Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс "Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"

Основная образовательная программа

011200.62 – «Физика», профили «Кристаллофизика», «Физика конденсированного состояния вещества», квалификация (степень) бакалавр

Учебно-методический комплекс по дисциплине «Рентгенография кристаллов»

Трушин В.Н., Андреев П.В., Фаддеев М.А.

РЕНТГЕНОСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Электронное учебно-методическое пособие

<u>Мероприятие 1.2.</u> Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса

Нижний Новгород 2012 РЕНТГЕНОСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. Трушин В.Н., Андреев П.В., Фаддеев М.А.. Электронное учебнометодическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 89 с.

В учебно-методическом пособии рассматриваются процессы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. Представлены теоретические основы кинематической теории дифракции рентгеновских лучей в кристаллах. Приведено описание рентгеновской схемы съемки Брэгга-Брентано. Приведены подробные инструкции работы на приборе. Рассмотрены теоретические основы методов количественного анализа. Описана реализация методов обработки дифрактограмм на примере программного комплекса EVA. Учебно-методическое пособие содержит необходимый материал для успешного освоения фазового анализа поликристаллов.

Электронное учебно-методическое пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 011200.62 «Физика», изучающих курсы «Кристаллофизика», «Физика конденсированного состояния вещества».

оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ С ВЕЩЕСТВОМ
§1.1. Рассеяние рентгеновских лучей на электроне
§1.2. Упругое рассеяние рентгеновских лучей на атоме9
§1.3. Неупругое (комптоновское) рассеяние рентгеновских лучей 11
§1.4. Фотоэффект на атоме 14
§1.5. Вторичные процессы17
1.6. Коэффициент ослабления рентгеновских лучей в веществе
ГЛАВА 2. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА КРИСТАЛЛАХ 24
§2.1. Рентгеновская дифракция Фраунгофера24
§2.2. Интерференционная функция и уравнения Лауэ
§2.3. Уравнение Вульфа-Брэгга и сфера Эвальда 32
§2.4. Дифракция рентгеновских лучей на поликристалле
ГЛАВА 3. ОСНОВЫ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА
§3.1. Принципы регистрации дифракции рентгеновских лучей на поликристалле41
§3.2. Основные характеристики рентгеновского фазового анализа
§3.3 Методы количественного фазового анализа45
3.3.1. Определение массового коэффициента поглощения анализируемого образца
3.3.2. Полный анализ многофазной смеси 49
3.3.3. Анализ n-компонентной системы51
3.3.4. Анализ образца с известным МКП53
3.3.5. Метод внутреннего стандарта54
3.3.6. Метод корундовых чисел55
3.3.7. Метод добавок 57

3.3.8. Метод разбавления
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА ДИФРАКТОГРАММ 60
§4.1. Подготовка образцов для проведения анализа на порошковом дифрактометре
§4.2. Выполнения эксперимента на дифрактометре Shimadzu XRF-7000 60
4.2.1. Процедура нормального выключения61
4.2.2. Аварийное выключение
4.2.3. Выбор напряжения питания рентгеновской трубки
4.2.4. Выбор системы щелей62
4.2.5. Проведение измерений
§4.3. Работа с дифрактограммами66
4.3.1. Индицирование дифрактограммы поликристалла с кубической решеткой
4.3.2. Вычитание фона
4.3.3. Выполнение поиска пиков
4.3.4. Удаление Кα ₂ -линии74
4.3.5. Сглаживание дифрактограмм75
4.3.5. Сглаживание дифрактограмм
4.3.5. Сглаживание дифрактограмм 75 4.3.6. Коррекция смещения по углу рассеяния 77 4.3.7. Качественный анализ 78 4.3.8. Полуколичественный анализ 82 4.3.9. Анизотропное искажение элементарной ячейки 83 4.3.10. Подгонка экспериментальной дифрактограммы 84
4.3.5. Сглаживание дифрактограмм 75 4.3.6. Коррекция смещения по углу рассеяния 77 4.3.7. Качественный анализ 78 4.3.8. Полуколичественный анализ 82 4.3.9. Анизотропное искажение элементарной ячейки 83 4.3.10. Подгонка экспериментальной дифрактограммы 84 4.3.11. Определение параметров искажения образца (определение FPM) 86
4.3.5. Сглаживание дифрактограмм 75 4.3.6. Коррекция смещения по углу рассеяния 77 4.3.6. Коррекция смещения по углу рассеяния 77 4.3.7. Качественный анализ 78 4.3.8. Полуколичественный анализ 82 4.3.9. Анизотропное искажение элементарной ячейки 83 4.3.10. Подгонка экспериментальной дифрактограммы 84 4.3.11. Определение параметров искажения образца (определение FPM) 86 БЛАГОДАРНОСТИ 88

введение

Рентгеновские методы исследования атомной структуры вещества относятся к самым информативным, надежным и широко распространенным. Среди множества рентгеновских методов важное место занимает рентгеновский фазовый анализ (РФА).

Для практической реализации методик РФА используется специализированная аппаратура, включающая источники рентгеновского излучения, гониометры и детекторы. Как правило, современные установки снабжаются программными комплексами, предназначенными для управления режимом работы и обработки результатов экспериментов.

В последние годы Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ) получил по программе развития Национального исследовательского университета современных установок, ряд предназначенных для выполнения научно-исследовательских работ в области конденсированного состояния. физики В частности, для лаборатории рентгеноструктурного анализа кафедры кристаллографии и экспериментальной физики ННГУ был приобретен рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRDновая требует совершенствования 7000. Естественно, что аппаратура Кроме того, возникла необходимость экспериментальных методик. подготовке и изданию специальной литературы для обучения магистрантов, аспирантов и молодых сотрудников, которые планируют работать на данной установке.

Данное учебное пособие посвящено описанию методик качественного и количественного рентгеновского фазового анализа. Так как все методы РФА базируются на процессах взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, то первая глава содержит краткое изложение важнейших эффектов, производимых в атомах рентгеновскими лучами. Во второй главе описаны основы теории дифракции рентгеновского излучения на монокристаллах и поликристаллах. Третья глава посвящена описанию принципов экспериментального исследования фазового состава поликристаллических образцов. Последняя глава содержит подробные инструкции по получению и обработке экспериментальных данных.

В конце пособия приведен список литературы, рекомендуемой для дальнейшего повышения квалификации специалистов в области рентгеновских методов исследования вещества.

Данное учебное пособие предназначено для студентов физического факультета, осваивающих курс рентгеноструктурного анализа, аспирантов и молодых сотрудников, специализирующихся в области физики конденсированного состояния вещества, а также для всех интересующихся методами рентгеновского фазового анализа.

5

ГЛАВА 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ С ВЕЩЕСТВОМ

Процессы взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в физике описываются системой уравнений классической Максвелла С определенными граничными условиями. Если в этих процессах необходимо внутреннюю структуру атома. то требуется привлекать учитывать квантомеханические методы, базирующиеся на уравнении Шредингера. Олнако. оба подхода В важных практически залачах приводят к математическим сложностям, которые реально непреодолимы при современном уровне компьютерной техники. Как следствие, при анализе взаимодействия рентгеновского излучения С веществом используются приближенные физические модели, которые адекватно описывают частные случаи и различные исследуемого процесса. Достоинства моделей оценивается аспекты ПО согласию их выводов с результатами экспериментов.

§1.1. Рассеяние рентгеновских лучей на электроне

Физические эффекты, порождаемые рентгеновскими лучами, в первую очередь, обусловлены взаимодействием электромагнитных волн с электронами атомных оболочек.

Энергия рентгеновских фотонов много больше энергии связи внешних электронов атомов. По этой причине целесообразно рассмотреть свободный неподвижный электрон, на который падает монохроматическая линейно поляризованная волна с частотой ω . При этом на электрон действует периодическая сила $eE_0\cos(\omega t)$, где E_0 – амплитуда электрического поля падающей волны, e – элементарный электрический заряд. Уравнение движения электрона имеет вид:

$$m_e \, \mathbf{a} = e \mathbf{E}_0 \cos(\omega t), \tag{1.1}$$

где m_e –масса электрона. Уравнение имеет периодическое решение, следовательно, электрон приводится в колебательное движение с частотой ω , равной частоте первичной волны.

В классической электродинамике установлено, что осциллирующая заряженная частица является источником вторичных (рассеянных) волн. В первом (дипольном) приближении амплитуда рассеянной волны равна:

$$A_e = \frac{e}{Rc^2} \left| \mathbf{a} \right| \sin(\mathbf{\phi}) = \frac{r_e}{R} \left| \mathbf{E} \right| \sin(\mathbf{\phi}), \tag{1.2}$$

где R – расстояние от электрона до точки наблюдения, φ – угол между направлением распространения вторичной волны и вектором электрического поля падающей волны E. Параметр

$$r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} \approx 2,818 \cdot 10^{-6} \text{ HM}$$
(1.3)

имеет размерность длины и исторически называется классическим радиусом электрона.

Угловое распределение интенсивности рассеянного излучения выражается функцией:

$$dI = \frac{cE^2}{4\pi} r_e^2 \sin^2(\varphi) \, d\Omega, \qquad (1.4)$$

которая представляет собой поток электромагнитной энергии, распространяющейся в элемент телесного угла $d\Omega$. Поток (1.4) пропорционален квадрату электрического поля E падающей волны, т.е. пропорционален интенсивности первичного рентгеновских лучей.

Для характеристики физических особенностей рассеивающего объекта вводится элементарное сечение рассеяния $d\sigma_s$ как отношение усредненной по времени интенсивности (1.4) к средней плотности потока первичного излучения:

$$d\sigma_S = \frac{d\bar{I}}{\bar{S}},\tag{1.5}$$

где *S* – модуль вектора Пойнтинга плоской падающей волны

$$S = \frac{cE^2}{4\pi} \tag{1.6}$$

Усреднение по периоду колебаний электромагнитной волны дает соотношение $\overline{E^2} = \overline{E_0^2}/2$, что позволяет записать сечение рассеяния (1.5) в следующем виде:

$$d\sigma_s = r_e^2 \sin^2(\varphi) \, d\Omega \tag{1.7}$$

Интегрирование величины (1.7) по сфере дает интегральное сечение рассеяния электромагнитной волны на электроне:

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3} r_e^2 \approx 6,652 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2 \approx 0,7 \text{ барн},$$
(1.8)

которое называется сечением томсоновского рассеяния. Характерно, что это сечение не зависит от энергии фотонов первичного излучения.

Сечение (1.7) было рассчитано для линейно поляризованного первичного излучения произвольной ориентации плоскости поляризации. Если вектор электрического поля E падающей волны лежит в плоскости с вектором Пойнтинга падающей волны S и радиус-вектором точки наблюдения рассеянной волны R, то угол φ равен ($\pi/2 - 2\theta$), где 2θ – угол между волновыми векторами падающей и рассеянной волн. Угол 2θ в рентгеновской физике называется *углом рассеяния*, а плоскость, содержащая векторы S и R – *плоскостью рассеяния*. Когда вектор поля E расположен перпендикулярно плоскости рассеяния, то угол $\varphi = \pi/2$ (см. рис. 1.1).



Рис. 1.1. Взаиморасположение векторов, описывающих рассеяние электромагнитной волны на электроне.

S – вектор Пойнтинга падающей волны, *R* – радиус-вектор точки наблюдения, задающий направление рассеянной волны, *E* – вектор электрического поля падающей волны, *E*_{1/2/2} и *E*^{\wedge} – компоненты вектора *E*, параллельный и перпендикулярный плоскости рассеяния, φ_1 и φ_2 – углы между векторами (*R*, *E*_{1/2/2}) и (*R*, *E*^{\wedge}) соответственно, 2 θ – угол рассеяния.

В тех случаях, когда первичное излучение не поляризовано, для вычисления сечения рассеяния требуется усреднение величины (1.7) по всевозможным ориентациям вектора электрического поля Е падающей волны Вычисления относительно ee волнового вектора ko. дают $\sin^{2}(\phi) = (1 + \cos^{2}(2\theta))/2$, что позволяет выразить сечение рассеяния неполяризованного излучения в виде:

$$d\sigma_s = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} r_e^2 d\Omega. \qquad (1.9)$$

Естественно, рассеянного излучения ЧТО интенсивность Ι прямо первичного излучения точке пропорциональна интенсивности I_0 В местонахождения рассеивающего центра (электрона) и уменьшается при него. Угловое распределение интенсивности рассеянного удалении ОТ излучения выражается формулой:

$$I = \frac{I_0}{R^2} \frac{d\sigma_s}{d\Omega}.$$
 (1.10)

В случае неполяризованного первичного излучения с помощью выражения (1.9) получаем:

$$I = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}.$$
 (1.11)

§1.2. Упругое рассеяние рентгеновских лучей на атоме

Нейтральный атом содержит Z электронов, где Z – порядковый номер химического элемента. Первичная рентгеновская волна рассеивается на всех электронах атома. Рассеянием на атомном ядре можно пренебречь, так как, согласно (1.11) и (1.3), интенсивность рассеянного излучения обратно пропорциональна массе заряженной частицы, на которую воздействует первичная электромагнитная волна. Следовательно, атомное ядро дает вклад в поток рассеянного излучения, составляющий долю от потока излучения, рассеянного электроном, равную $\approx (m_e/Zm_p)^2$, где m_p – масса покоя протона. Величина $(m_e/Zm_p)^2$ составляет приблизительно 3.10⁻⁷ для атома водорода и 3,5.10⁻¹¹ для атома урана, т.е. является пренебрежимо малой.

При воздействии первичной электромагнитной волны каждый электрон атома становится источником вторичных волн. Так как длина рентгеновской волны по порядку величины сравнима с размером атома, то амплитуда суммарной рассеянной волны (сформированной всеми электронами атома) существенно зависит от разности фаз отдельных вторичных волн. При этом волны, рассеянные отдельными электронами атома, можно полагать когерентными с первичной волной. Квантомеханический характер движения электронов в атоме обусловливает сложность задачи расчета интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных атомом.

В физике рентгеновских лучей оказалось целесообразным использовать величину, названную *атомной амплитудой* (или функцией атомного рассеяния)

f. Эта величина равна отношению амплитуды волны, рассеянной одним атомом к амплитуде волны, рассеянной свободным электроном. Теоретические расчеты и экспериментальные исследования позволили установить характер зависимости атомной амплитуды от длины волны λ рентгеновского излучения и угла рассеяния 20. Оказалось удобно в качестве аргумента атомной амплитуды взять величину $\sin(\theta)/\lambda$, где θ – половина угла рассеяния 20 (см. рис. 1.1). Для атомов всех химических элементов зависимость $f(\sin(\theta)/\lambda)$ имеет монотонно убывающий вид, причем f(0) = Z. Типичный пример функции $f(\sin(\theta)/\lambda)$ приведен на рис. 1.2.

Математические трудности аналитического представления функции $f(\sin(\theta)/\lambda)$ провели к тому, что эти зависимости для практических нужд выражаются аппроксимантами. Например, широкое распространение получило представление функции атомной амплитуды следующей суммой:

$$f = \sum_{k=1}^{4} a_k \exp\left[-b_k \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right)^2\right] + c.$$
(1.12)

Численные значения коэффициентов a_k , b_k , (k = 1, ..., 4), c для различных химических элементов приведены в специальной литературе.



Рис. 1.2. Зависимость атомной амплитуды f от аргумента $\sin(\theta)/\lambda$ для атома углерода. Значения аргумента традиционно указаны в обратных ангстремах.

Угловое распределение интенсивности рентгеновского излучения рассеянного на атоме может быть выражено произведением:

$$I = I_0 \frac{f^2}{R^2} \frac{d\sigma_s}{d\Omega},$$
(1.13)

где дифференциальное сечение $d\sigma_s/d\Omega$ в случае неполяризованного первичного излучения представляется формулой (1.9). Квадрат атомной амплитуды f^2 принято называть *атомным фактором*.

Так как значения угла рассеяния 20 лежат в интервале [0, 2π], то всегда выполняются неравенства $0 \le \sin(\theta) \le 1$. Следовательно, диапазон возможных значений аргумента атомной амплитуды существенно определяется длиной волны λ рассеивающихся рентгеновских лучей. Расчеты показывают, а эксперименты подтверждают, что с ростом аргумента атомная амплитуда f монотонно убывает (см. рис. 1.2). Если аргумент $sin(\theta)/\lambda$ превышает 1,5, то величина f становится много меньше атомного номера Z. А так как интенсивность рассеянного излучения пропорциональна атомному фактору f^2 , то при $\sin(\theta)/\lambda > 1.5$ интенсивность упругого рассеянного излучения можно полагать пренебрежимо малой. При фиксированном угле рассеяния 20 с ростом длины волны λ аргумент sin(θ)/ λ убывает, а величина атомной амплитуды fрастет. Таким образом, интенсивность упругого рассеянных на атоме рентгеновских лучей резко убывает с увеличением угла рассеяния И уменьшением их длины волны λ.

Интегрирование выражения (1.13) по сфере дает полную интенсивность рентгеновского излучения, упруго рассеянного на атоме. Из-за наличия множителя f^2 эта интегральная интенсивность пропорциональна квадрату атомного номера Z.

§1.3. Неупругое (комптоновское) рассеяние рентгеновских лучей

При взаимодействии рентгеновских лучей с атомом, помимо вышерассмотренного упругого рассеяния, происходят неупругие процессы, которые целесообразно рассматривать с квантовой точки зрения. Согласно квантовой электродинамике, любое рассеяние электромагнитной волны на электрически заряженной частице рассматривается как поглощение фотона с последующим переизлучением. В предыдущем разделе рассматривался случай, когда переизлучается фотон с частотой равной частоте первичного фотона. При этом энергии первичного и переизлученного фотонов совпадают, поэтому данный тип рассеяния называется упругим.

Кроме этого, возможен процесс, когда электрон после поглощения первичного фотона с частотой ω испускает фотон с меньшей частотой $\omega' < \omega$, и следовательно, с меньшей энергией. При этом разность энергий первичного и рассеянного фотона $\hbar\omega - \hbar\omega'$ передается электрону. Таким образом, этот процесс является неупругим. Этот процесс называется *комптоновским* рассеянием по имени первооткрывателя.

Записав законы сохранения энергии и импульса системы «фотон+электрон» в релятивистской форме и решив эту систему уравнений, получим знаменитую *формулу Комптона*, дающую связь длин волны первичного λ и рассеянного λ' фотонов:

$$\lambda' = \lambda + \Lambda_{\rm C} \left[1 + \cos(2\theta) \right], \tag{1.14}$$

где соответственно, 20 – угол рассеяния. Постоянная величина

$$\Lambda_C = \frac{2\pi \mathbf{h}}{m_e c} \approx 2,43 \cdot 10^{-3} \text{ HM}$$
(1.15)

называется комптоновской длиной электрона.

Угловое распределение рассеянных фотонов неполяризованного рентгеновского излучения описывается формулой Клейна-Нишины-Тамма:

$$\frac{d\sigma_{SC}}{d\Omega} = Z \frac{r_e^2}{2} \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2 \left(\frac{\lambda'}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda'} - \sin^2(2\theta)\right).$$
(1.16)

Дифференциальное сечение (1.16) задает анизотропию углового распределения неупругого рассеянного рентгеновского излучения. На рис. 1.3 видно, что с уменьшением длины волны рассеяние рентгеновских лучей происходит в основном под малыми углами.



Рис. 1.3. Диаграммы углового распределения неупруго рассеянного излучения для различной длины волны λ первичного излучения.
а) λ = 0,124 нм, б) λ = 2,07·10⁻² нм, в) λ = 6,2·10⁻³ нм, г) λ = 2,48·10⁻³ нм, д) λ = 4,13·10⁻⁴ нм.

Интегрирование функции (1.16) по телесному углу 4π дает интегральное сечение неупругого рассеяния рентгеновских лучей на атоме σ_{SC} . В общем виде это выражение имеет громоздкий вид, мало удобный для практических приложений.

Для длинноволнового излучения, когда $\hbar \omega << m_e c^2$ интегральное сечение неупругого рассеяния приближенно представляется в виде следующего ряда:

$$\sigma_{SC} \approx Z \,\sigma_0 \,(1 - 2\alpha_e + 5, 2 \,\alpha_e^2 - 13, 3 \,\alpha_e^3 + ...),$$
 (1.17)

где σ_0 – сечение томсоновского рассеяния (1.8). Параметр α_e представляет собой энергию фотона, выраженную в единицах энергии покоя электрона $m_e c^2$

$$\alpha_e = \frac{\mathbf{h}\omega}{m_e c^2}.$$
 (1.18)

В случае жесткого рентгеновского излучения, когда ħω >> m_ec², для вычисления сечения неупругого рассеяния справедливой является другая приближенная формула:

$$\sigma_{SC} = Z \frac{\pi r_e^2}{\alpha_e} \left(\ln(2\alpha_e) + 1/2 \right). \tag{1.19}$$

Аппроксимирующие формулы (1.17) и (1.19) свидетельствуют, что сечение неупругого рассеяния постепенно убывает с ростом энергии фотонов, т.е. с уменьшением длины волны первичного излучения. Однако следует помнить, что формулы этого раздела пригодны для фотонов с энергией, значительно превышающей энергию связи электронов в атоме.

Для меньших энергией фотонов, т.е. для более мягкого (длинноволнового) рентгеновского излучения необходимо дополнительно проводить расчет неупругого рассеяния на электронах, связанных в атоме. Эти расчеты, требуют учета дискретной структуры стационарных состояний электронов в атоме и проводятся с помощью приближенных методов квантовой механики и электродинамики. Учет неупругого рассеяния на связанных электронах приводит уменьшению интегрального сечения σ_{SC} с ростом длины волны λ в длинноволновом диапазоне рентгеновских лучей. Таким образом, зависимость $\sigma_{SC}(\lambda)$ является, вообще говоря, немонотонной. С увеличением длины волны λ первичного излучения величина σ_{SC} для определенного химического элемента сначала возрастает, а затем убывает (см. рис. 1.4).

Выражения (1.16), (1.17) и (1.19) демонстрируют, что сечение неупругого рассеяния σ_{SC} пропорционально количеству электронов в атоме. Следовательно, интенсивность неупруго рассеянного излучения растет с ростом порядкового номера Z химического элемента вещества рассеивателя. Целесообразно сравнить, что, согласно разделу 1.2, сечение упругого рассеяния рентгеновских лучей на атоме σ_S пропорционально квадрату атомного номера Z.

§1.4. Фотоэффект на атоме

Взаимодействие рентгеновской волны С атомом сопровождается процессами поглощения электромагнитной энергии. Наиболее вероятным является фотоэффекта на электронных оболочках атома. В частности, характеристическое рентгеновское излучение возникает за счет ионизации внутренних электронных оболочек. Полное сечение фотопоглощения σ_{Ph} представляться суммой сечений должно фотоэффекта на отдельных электронных подоболочках атома

$$\sigma_{\rm Ph} = \sigma_{\rm Ph}(1s_{1/2}) + \sigma_{\rm Ph}(2s_{1/2}) + \sigma_{\rm Ph}(2p_{1/2}) + \sigma_{\rm Ph}(2p_{3/2}) + \dots$$
(1.20)

Расчет зависимостей сечений фотопоглощения от энергии фотона $\hbar\omega$ и химического номера атома Z в общем случае весьма сложен. В частном случае, когда выполняются два условия $\hbar\omega >> E_K$ (где E_K – энергия связи K-электронов в атоме) и $\hbar\omega << m_e c^2$ сечение фотопоглощения на электронной оболочке $1s_{1/2}$ выражается простой формулой:

$$\sigma_{Ph}(1s_{1/2}) = \sigma_0 \sqrt{2^5} \alpha^2 Z^5(\alpha_e)^{-7/2}. \qquad (1.21)$$

где σ_0 – сечение томсоновского рассеяния (1.8), величина α_e определена формулой (1.18), α – постоянная тонкой структуры, равная

$$\alpha = \frac{e^2}{\mathbf{h}c} \approx \frac{1}{137}.$$
 (1.22)

Если же энергия фотонов $\hbar\omega$ приобретает порядок энергии покоя электрона m_ec^2 , то зависимость сечения $\sigma_{Ph}(1s_{1/2})$ от энергии α_e становится менее резкой

$$\sigma_{\rm Ph}(1s_{1/2}) \sim (\alpha_e)^{-1}.$$
 (1.23)

Вблизи *К*-края поглощения, т.е. когда энергия фотона $\hbar\omega$, хотя и превышает энергия связи E_K , но близка к ней, то зависимость сечения фотопоглощения $\sigma_{Ph}(1s_{1/2})$ от энергии фотона выражается более сложной функцией. Но для любых энергий $\hbar\omega > E_K$ сечение фотопоглощения на *K*-слое резко убывает с ростом $\hbar\omega$. Ясно, что в противоположном случае, когда $\hbar\omega < E_K$, фотоэффект на оболочке $1s_{1/2}$ невозможен и сечение $\sigma_{Ph}(1s_{1/2})$ равно нулю.

При фиксированной длине волны λ рентгеновского излучения сечения фотопоглощения на различных оболочках резко уменьшаются с ростом

главного квантового числа. Это означает, что при условии $\hbar \omega > E_K$ фотоэффект происходит в основном на электронной оболочке $1s_{1/2}$. Первое слагаемое суммы (1.20) составляет около 80 % всей суммы.

Сечения фотопоглощения на оболочках электронного *L*-слоя почти на порядок меньше, чем на оболочке $1s_{1/2}$ (при той же длине волны). Аналогично, сечения фотопоглощения на подоболочках электронного *M*-слоя еще меньше и т.д. Грубо говоря, фотопоглощение на определенной электронной оболочке становится существенным, когда этот процесс становится невозможным на более низкоэнергетических электронных оболочках (см. рис. 1.4). При переходе через любой край поглощения суммарное сечение фотопоглощения изменяется скачком.

Квантомеханические расчеты, подтверждаемые экспериментами, позволяют выразить сечения фотопоглощения на различных оболочках эмпирическими формулами вида:

$$\sigma_{Ph} = CZ^{p}\lambda^{q}, \qquad (1.24)$$

где C – константа, а параметры p и q принимают различные числовые значения для различных диапазонов атомных номеров и длин волн рентгеновских лучей. Аппроксимация экспериментальных результатов позволяет обнаружить, что значения параметров располагаются внутри следующих интервалов: $4 \le p \le 5$ и $1 \le q \le 3,5$.

Из формулы (1.24) следует, что сечение фотопоглощения очень резко возрастает с увеличением атомного номера Z. Это означает, что тяжелые химические элементы являются эффективными поглотителями рентгеновских лучей.

Напротив, химические элементы С малым атомным номером Ζ характеризуются бериллий, =4) из-за (например, низкого сечения фотопоглощения используются в качестве материалов выходных окон рентгеновских трубок и других генераторов рентгеновского излучения.

Сравнение вероятностей рассеяния и поглощения рентгеновских лучей на атомах свинца проведено на рис. 1.4. Видно, что наиболее вероятным процессом взаимодействия рентгеновских лучей с тяжелыми атомами является фотопоглощение. Сечение упругого рассеяния σ_s монотонно убывает с уменьшением длины волны λ , но превалирует над сечением неупругого рассеяния (для свинца вплоть до ~100 кэВ, т.е. λ ~ 0,01 нм). Сечение неупругого рассеяния σ_{sc} является немонотонной функцией длины волны λ и при малых значениях λ становится сравнимым с сечением фотопоглощения σ_{Ph} .

Вероятности отдельных процессов определяются отношениями σ_{Ph}/σ_t , σ_S/σ_t , σ_{SC}/σ_t , где сумма

$$\sigma_{\rm t} = \sigma_{\rm Ph} + \sigma_{\rm S} + \sigma_{\rm SC} \tag{1.25}$$

называется полным интегральным сечением взаимодействия рентгеновских лучей с атомом.



Рис. 1.4. Зависимости интегральных сечений процессов взаимодействия рентгеновских лучей с атомом свинца (Z=82) от энергии фотонов.

Сплошная линия – фотопоглощение, штриховая – упругое рассеяние, штрих-пунктирная – неупругое рассеяние.

На рис. 1.5 приведено сравнение вероятностей различных типов взаимодействия от энергии фотонов для легкого (Z=6, углерод) и тяжелого (Z=82, свинец) химических элементов.

Выше уже было установлено превалирование процесса фотопоглощения для тяжелых химических элементов.

Для применения рентгеновских методов существенно, что у элементов с большим химическим номером Z вероятность упругого рассеяния значительно превышает вероятность неупругого рассеяния в рентгеновском диапазоне энергий фотонов.

Напротив, у легких химических элементов превалирует неупругое рассеяние над упругим особенно для жестких рентгеновских лучей, что обусловливает значительные неудобства в использование рентгенодифракционных методов исследования элементов с малым химическим номером Z.



Рис. 1.5. Зависимость относительных вкладов в интегральное сечение различных типов взаимодействия от энергии рентгеновских фотонов для элементов с низким (Z=6, углерод) и высоким (Z=82, свинец) атомными номерами. Сплошная линия – фотопоглощение, штриховая – неупругое (комптоновское) рассеяние, пунктирная – упругое рассеяние.

§1.5. Вторичные процессы

Три вышеперечисленных процесса взаимодействия с веществом являются основными для рентгеновского диапазона электромагнитных волн. Для практического использования рентгеновских методов необходимо учитывать то, что в результате этих процессов генерируется вторичное рентгеновское излучение.

Фотоэффект (фотопоглощение рентгеновских лучей) сопровождается ионизацией внутренних электронных оболочек атомов, при этом атомы переходят в возбужденные стационарные состояния. Снятие возбуждения происходит заполнением вакансий переходами электронов с более высоких энергетических уровней (т.е. из электронных оболочек с большими энергиями). Разность энергий начального и конечного состояний атома может излучиться в виде фотона рентгеновского диапазона. Образованное таким образом излучение имеет дискретный спектр и называется характеристическим рентгеновским излучением (ХРИ).

Структуру спектра ХРИ можно описать в первом приближении, полагая, что энергия электрона в атоме определяется только одним главным квантовым числом n. Тогда спектральные линии ХРИ подразделяются на серии по квантовому числу электронного состояния с заполняемой вакансией. В случаях, когда заполняется вакансия в самой внутренней электронной оболочке $1s_{1/2}$, генерируется *K*-серия ХРИ (см. рис. 1.6 *a*).



Рис. 1.6. Схема образования спектральных линий характеристического рентгеновского излучения *К*-серии (*a*) и *L*-серии (*б*). Сплошные горизонтальные линии обозначают средние энергии стационарных состояний электронов в атоме с определенным главным квантовым числом *n*.

Заполнение вакансий в оболочках с главным квантовым числом n = 2 приводит к генерированию *L*-серии ХРИ (см. рис. 1.6 *a*). Принцип образования и обозначения следующих серий ХРИ понятны по табл. 1.1.

Таблица 1.1.

Обозначения серий характеристического рентгеновского излучения.

Главное квантовое число электронной оболочки с заполняемой вакансией	1	2	3	4	5	6
Обозначение возникающей серии ХРИ	K	L	М	Ν	0	Р

В рассматриваемом приближении энергия стационарного состояния электрона выражается следующей формулой:

$$E_n = -Ry \frac{(Z - S_n)^2}{n^2}$$
, $n = 1, 2, ...,$ (1.26)

где $Ry \approx 13,6$ эВ – энергия Ридберга, параметры S_n называются постоянными экранирования.

Значение $S_1 = 1$ является хорошей оценкой для всех химических элементов таблицы Менделеева. Для электронного *L*-слоя разброс значений постоянных экранирования S_2 становится существенным. Для грубых оценок можно положить $S_2 \approx 3.5$.

Длина волны спектральной линии ХРИ выражается следующим соотношением:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_{n1} - E_{n2}}{2\pi \mathbf{h}c} = R \left[\frac{\left(Z - S_{n2}\right)^2}{n_2^2} - \frac{\left(Z - S_{n1}\right)^2}{n_1^2} \right],\tag{1.27}$$

где *R* – постоянная Ридберга, *n*₁ и *n*₂ – главные квантовые числа состояний, между которыми происходит переход электрона, заполняющего вакансию.

Следует иметь ввиду, что заполнение вакансии в электронной оболочке происходит не обязательно с испусканием фотона. Вышеописанный процесс образования ХРИ называется рентгеновской флуоресценцией и характеризуется определенной вероятностью. Зависимость вероятности рентгеновской флуоресценции для *К*-серии ХРИ от порядкового номера химического элемента Z представлена на рис. 1.7. Для следующих (более длинноволновых) серий ХРИ рентгеновская флуоресценция имеет ещё меньшую вероятность.





На рис.1.7 видно, что рентгеновская флуоресценция у легких химических элементов очень мала.

Альтернативой рентгеновской флуоресценции при заполнении вакансий во внутренних электронных оболочках является эффект Оже. В этом процессе избыток энергии атома передается одному из внешних электронов. Энергетическая схема типичного процесса Оже изображена на рис. 1.8.





Кинетическая энергия Оже-электрона выражается через энергии связи трех электронов

$$T_E = E_1 - E_2 - E_3, \tag{1.28}$$

где E_1 – энергия связи электрона в оболочке, содержащей первоначальную вакансию, E_2 – начальная энергия связи электрона, заполняющего вакансию, E_3 – энергия связи электрона в оболочке, из которой выбрасывается Оже-электрон.

Оже-процесс обычно записывают тремя символами из табл.1.1. Они последовательно обозначают оболочку, содержащую первоначальную вакансию; оболочку, из которой вышел электрон, заполняющий вакансию; оболочку, из которой вылетел Оже-электрон. Так процесс, изображенный на рис. 1.8, обозначается *KLL*.

В физических методах исследования наиболее часто используются Ожепроцессы *KLL*, *LMM*, *MNN*, *NOO* и *OOO*.

Результатом однократного процесса Оже является дважды ионизированный атом. Внутриатомные переходы электронов и последующая рекомбинация сопровождаются эмиссией фотонов. Так как при этом заполняются вакансии в высокоэнергетических электронных оболочках, возникающее излучение принадлежит ультрафиолетовому, видимому инфракрасному диапазонам, следовательно, не дает дополнительного вклада в рентгеновский фон.

1.6. Коэффициент ослабления рентгеновских лучей в веществе

Процессы взаимодействия фотонов высокой энергии с атомами, рассмотренные в предыдущих разделах данной главы, приводят к тому, что поток рентгеновских лучей, проходя через любую материальную среду, постепенно ослабляется. Экспериментальным путем было установлено, что интенсивность узкого пучка рентгеновского излучения, прошедшего расстояние *x* в однородном веществе подчиняется экспоненциальному закону:

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu x),$$
 (1.29)

где I_0 – интенсивность рентгеновских лучей, падающих на слой облучаемого материала. Параметр μ называется коэффициентом ослабления и зависит от массовой плотности материала ρ и его химического состава. Величина обратная коэффициенту μ представляет собой среднюю длину пробега $\overline{L} = 1/\mu$ рентгеновских лучей в данном веществе.

Если вещество состоит из атомов только одного химического элемента, то коэффициент ослабления µ выражается следующим образом:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{n}_A \, \boldsymbol{\sigma}_t \,, \tag{1.30}$$

где n_A - атомная концентрация (количество атомов в единице объема), σ_t – полное интегральное сечение взаимодействия рентгеновских лучей с атомом (1.25). Концентрация атомов n_A определяется формулой:

$$n_A = \rho N_A / A , \qquad (1.31)$$

где *N*_{*A*} – число Авогадро, *А* – молярная масса.

Для сложного вещества с известным химическим составом коэффициент ослабления может быть представлен суммой:

$$\mu = N_A \rho \sum_{j=1}^{n_Z} \frac{\delta_j \sigma_j}{A_j}, \qquad (1.32)$$

где δ_j – относительная доля атомов *j*-го химического элемента в данном веществе, A_j и σ_j – молярная масса и полное интегральное сечение для атомов *j*-го химического элемента соответственно, n_Z – количество различных химических элементов в данном веществе.

Формулы (1.30) и (1.32) демонстрируют, что коэффициент ослабления μ прямо пропорционален массовой плотности вещества ρ. По этой причине для

характеристики поглощающих свойств материала часто используют *массовый* коэффициент ослабления µ_m, равный

$$\mu_m = \mu/\rho. \tag{1.33}$$

Массовый коэффициент ослабления обычно выражают в единицах см²/г. Для отличия величину μ называют *линейным коэффициентом ослабления*.

Так как полное интегральное сечение выражается сумой сечений отдельных процессов (1.25), то массовый коэффициент ослабления может быть представлен суммой:

$$\mu_m = n_A \,\sigma_{\rm Ph} \,/\rho + n_A \,\sigma_{\rm S} \,/\rho + n_A \,\sigma_{\rm SC} \,/\rho, \qquad (1.34)$$

где слагаемые называются *парциальными* массовыми коэффициентами ослабления.

Энергетические зависимости сечений отдельных процессов взаимодействия рентгеновских лучей с атомами обусловливают сложный характер функции $\mu_m(\varepsilon)$. На рис. 1.9 приведен в пример зависимости массового коэффициента ослабления μ_m от энергии фотонов ε .



Рис. 1.9. Зависимость массового коэффициента ослабления μ_m от энергии фотонов ε для меди (Z=29). Штриховыми линиями обозначены парциальные составляющие коэффициента ослабления: $A - n_A \sigma_{Ph} / \rho, B - n_A \sigma_S / \rho,$ $C - n_A \sigma_{SC} / \rho.$

На рис. 1.9 видно, что при энергии $\varepsilon < 0,1$ МэВ, что соответствует длинам волн $\lambda > 0,01$ нм, величина коэффициента ослабления μ_m определяется, в основном, процессами фотопоглощения и упругого рассеяния рентгеновских

лучей. При уменьшении длины волны фотонов λ коэффициент ослабления μ_m уменьшается и в широкой области энергий ε обусловлен неупругим (комптоновским) рассеянием рентгеновских лучей.

Зависимости $\mu_m(\hbar\omega)$ для других простых веществ обладают качественным сходством с функцией, график которой изображен на рис. 1.9.

Заметим, что когда длина волн λ становится меньше 10^{-4} нм (т.е. энергии фотонов є превышают 10 МэВ), функция $\mu_m(\varepsilon)$ начинает возрастать из-за вклада в коэффициент ослабления релятивистских эффектов (в первую очередь, из-за образования электрон-позитронных пар). Однако этот диапазон традиционно относится к гамма-лучам и в практике рентгеноструктурного анализа практически не используется.

ГЛАВА 2. ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА КРИСТАЛЛАХ

§2.1. Рентгеновская дифракция Фраунгофера

Для описания методики рентгеновского фазового анализа возможно несколько идеализировать физическую картину взаимодействия рентгеновских лучей с кристаллической структурой.

Положим, что скорость рентгеновских волн в кристалле равна скоростью света в вакууме. Далее мы будем рассматривать кристаллические образцы малых размеров, поэтому можно пренебречь интерференцией между первичной и рассеянными рентгеновскими волнами.

Геометрия приборов для фазового анализа обычно такова, что исследуемый объект находится от источника рентгеновских лучей на расстоянии, значительно превышающем размер самого объекта. Тогда поток первичных монохроматических рентгеновских лучей можно описать как плоскую электромагнитную волну.

Волновое возмущение в точке рассеивающей среды с радиус-вектором *r* выражается комплексной функцией:

$$A = A_0 \exp[i(\omega t - \mathbf{k_0 r})], \qquad (2.1)$$

где A_0 – модуль амплитуды электрического вектора первичной рентгеновской волны, k_0 – волновой вектор, ω – частота колебаний, t – время. Волновой вектор можно представить как $k_0 = k_0 s_0$, где s_0 – единичный вектор, указывающий направление распространения волны, k_0 – модуль волнового вектора

$$k_0 = 2\pi / \lambda, \tag{2.2}$$

который обратно пропорционален длине волны λ рентгеновского излучения.

Метод фазового анализа базируется на процессах упругого рассеяния, рассмотренных в предыдущей главе. Вследствие действия первичной волны, каждый атом облучаемого образца является источником вторичных (упруго рассеянных) волн с длиной волны λ .

Целесообразно для дальнейшего изложения записать вторичную волну в следующем виде:

$$\frac{C_{AS}}{\rho_j} A_0 \exp(-i\mathbf{k_0} \mathbf{r_j}) \exp[i(\omega t - \mathbf{k_j} \mathbf{r_j})], \qquad (2.3)$$

где r_j – радиус-вектор *j*-го рассеивающего центра, r_j – вектор, соединяющий *j*ый центр рассеяния (источник *j*-ой вторичной волны) и точку наблюдения, k_j – волновой вектор вторичной волны, рассеянной *j*-ым центром, C_{AS} – коэффициент, характеризующий особенности рассеивающего объекта. Так как рассеяние является упругим, то модули всех волновых векторов k_j равны k_0 . Коэффициент C_{AS} зависит, вообще говоря, от угла между векторами k_0 и k_j .

Для расчета волнового поля рассеянного излучения совместим начало координат с одним из рассеивающих центром (атомом), который будем называть улевым. Обозначим $\mathbf{R} = Rs_1$ радиус-вектор точки наблюдения, где находится детектор и складываются колебания, вызванные пришедшими в эту точку рассеянными волнами. Вектор s_1 – единичный, задающий направление от рассеивающего объекта к детектору (см. рис. 2.1).



Рис. 2.1. Схема рассеяния плоской волны на атомах кристалла. **k**₀ – волновой вектор первичной волны, *D* – детектор рассеянных рентгеновских лучей, **R** – радиус-вектор детектора, **k** – волновой вектор рассеянной волны, попадающей в детектор.

Детектор рассеянных рентгеновских лучей обычно располагается от облучаемого образца на расстоянии *R* много большим чем размер образца, при этом размер входного окна детектора много меньше этого расстояния R. Тогда все рассеянные волны, попадающие в детектор, можно с хорошей точностью полагать плоскими. При этом волновые векторы всех волн, рассеянных атомами облучаемого образца и попадающих в окно детектора, можно считать параллельными. По аналогии оптикой данный вариант рассеяния С рентгеновского излучения называют дифракцией Фраунгофера, геометрическая схема которой показана на рис. 2.2.

В приближении Фраунгофера волновые векторы k_j всех вторичных волн, регистрируемых детектором, можно приблизительно считать равными параллельными вектору **R** и представить как $k = k_0 s_1$.

Из рис. 2.1 видно, что векторы г_і представляются разностями



Рис. 2.2. Геометрическая схема рассеяния рентгеновских лучей в приближении Фраунгофера.

1 – коллиматор, формирующий пучок первичных рентгеновских лучей, 2 – узкий пучок первичных рентгеновских лучей, 3 – облучаемый образец, 4 – пучок рассеянных рентгеновских лучей, 5 – детектор рентгеновских лучей, 6 – пучок рентгеновских лучей, прошедших сквозь облучаемый образец. 20 – угол рассеяния. Расстояние от образца до окна детектора равно *R*.

Подставим (2.4) в (2.3) и воспользуемся вышеприведенными приближениями дифракции Фраунгофера. В предэкспоненциальном множителе все величины ρ_j можно заменить на одинаковое расстояние *R*. В показателе экспоненты (2.3) различие векторов \mathbf{r}_j важно, так как межатомное расстояние имеет порядок длины волны λ , и поэтому разность фаз вторичных волн может варьировать от нуля до 2π . Следовательно, волна, рассеянная *j*-ым атомом, может представляться в следующем виде:

$$\frac{A_1}{R}f \exp(i\omega t) \exp(-i\mathbf{kR}) \exp[i k_0 \mathbf{Ds} \mathbf{r}_j], \qquad (2.5)$$

где A_1 — амплитуда, определяемая амплитудой первичной волны и дифференциальным сечением упругого рассеяния. Сомножитель f — атомная амплитуда, зависящая от угла рассеяния и длины волны рентгеновских лучей (см.раздел 1.2 главы 1). Вектор

$$\mathbf{D}\mathbf{s} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0 \tag{2.6}$$

по определению равен разности единичных векторов направления рассеянной и первичной волн соответственно. Угол между векторами s и s_0 равен 2 θ , т.е. углу рассеяния.

Регистрируемое рассеянное излучение является результатом интерференции вторичных волн. Суммирование комплексных величин (2.5) по всем рассеивающим центрам (атомам) дает комплексную амплитуду волны, регистрируемую детектором. Очевидно, что интенсивность рассеянного излучения зависит от взаиморасположения рассеивающих центров.

Так как все вторичные волны являются когерентными, амплитуда волнового поля, регистрируемого детектором, определяется, в первую очередь, разностями фаз отдельных вторичных волн.

Вычислим разность фаз вторичных волн, рассеянных нулевым и произвольным центром, координаты которого заданы радиус-вектором r_j . Для этого сначала рассчитаем разность хода этих волн Δr , пользуясь приближением дифракции Фраунгофера, волн, рассеянных двумя центрами. Опустив перпендикуляры из центров рассеяния на направления s_1 и s_0 , как показано на рис. 2.3, получим, что величина Δr выражается разностью двух скалярных произведений

$$\Delta \boldsymbol{r} = (\boldsymbol{s}_1 \, \boldsymbol{r}_j) - (\boldsymbol{s}_0 \, \boldsymbol{r}_j). \tag{2.7}$$

Соответствующая разность фаз вторичных волн равна:

$$\Delta \boldsymbol{\varphi} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \boldsymbol{r} = k_0 \, (\mathbf{D} \boldsymbol{s} \, \boldsymbol{r}_j). \tag{2.8}$$

Вторичная волна, испущенная рассеивающим центром *O*, достигнув детектора, создаст в нем возмущение (колебание), которое, согласно (2.5), можно записать в комплексной форме:

$$\frac{A_1}{R}f(\boldsymbol{\theta}) \exp[i\boldsymbol{\omega} t - i \, k_0 \, (\boldsymbol{s_1} \, \boldsymbol{R})]. \tag{2.9}$$

Аналогично, рассеянная волна, образованная центром *B*, создаст возмущение в детекторе, отстающее по фазе от (2.9) на величину (2.8), т.е.

$$\frac{A_1}{R} f(\boldsymbol{\theta}) \exp[i\omega t - ik_0 \left(\boldsymbol{s_1} \, \boldsymbol{R}\right) - i \, k_0 \left(\mathbf{D} \boldsymbol{s} \, \boldsymbol{r_j}\right)]. \tag{2.10}$$

Следовательно, чувствительный элемент детектора будет подвергнут суммарному возмущению, выражаемому суммой:

$$\sum_{j=1}^{N} \frac{A_1}{R} f(\boldsymbol{\theta}) \exp[i\omega t - i \ k_0 \left(\boldsymbol{s_1} \, \boldsymbol{R} \right) - i \ k_0 \left(\mathbf{D} \boldsymbol{s} \, \boldsymbol{r_j} \right)].$$
(2.11)

Суммирование в (2.11) проводится по всем N рассеивающим центрам кристаллического образца. Величина k_0 ($s_1 R$) задает постоянный сдвиг фазы, не зависящий от координат рассеивающих центров.

Регистрируемая детектором интенсивность равна квадрату амплитуды волнового возмущения (2.11):

$$I = \left(\frac{A_1}{R}\right)^2 \sum_{j=1}^{N} \sum_{m=1}^{N} f^2(\theta) \exp[i k_0 \operatorname{Ds} (\mathbf{r_m} - \mathbf{r_j})].$$
(2.12)

Очевидно, что величина интенсивности рассеянного излучения существенно определяется пространственным расположением рассеивающих центров в облучаемом веществе.



Рис. 2.3. К расчету разности хода двух рассеянных волн в приближении дифракции Фраунгофера. *О* и *В* – рассеивающие центры.

 s_0 – единичный вектор первичной волны, s_1 – единичный вектор рассеянной волны, 2θ – угол рассеяния.

§2.2. Интерференционная функция и уравнения Лауэ.

Пусть исследуемый объект представляет собой идеальный кристаллический образец, характеризуемый кристаллической решеткой, узлы которой описываются трансляционными векторами вида:

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{u}\,\boldsymbol{a} + \boldsymbol{v}\,\boldsymbol{b} + \boldsymbol{w}\,\boldsymbol{c}\;, \tag{2.13}$$

где *a*, *b*, *c* – базисные векторы, *u*, *v*, *w* – произвольные целые числа. Диапазон изменения чисел *u*, *v*, *w* определяется размерами облучаемого кристаллического

образца и даже для кристаллов миллиметровых размеров составляет несколько миллионов.

В рассматриваемой модели рассеяния рентгеновских лучей каждый рассеивающий центр связывается с узлом кристаллической решетки. При этом рассеивающими центрами могут являться как атомы, так и группы близко расположенных атомов. В случаях примитивной элементарной ячейки всегда можно совместить узлы кристаллической решетки с атомами. Тогда угловое распределение интенсивности излучения, рассеянного узлом, характеризуется атомной амплитудой *f*.

Для упрощения расчетов будем рассматривать облучаемый параллелепипеда. кристаллический образец форме Узловые В ряды. направленные вдоль базисных векторов a, b, c, содержат N_1, N_2, N_3 узлов соответственно. Следовательно, рассматриваемый кристаллический образец содержит $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ узлов.

Так как в данном приближении все рассеивающиеся центры совпадают с узлами кристаллической решетки (2.13), радиус-векторы центров выражаются формулой:

$$\boldsymbol{r_i} = \boldsymbol{u} \, \boldsymbol{a} + \boldsymbol{v} \, \boldsymbol{b} + \boldsymbol{w} \, \boldsymbol{c}, \tag{2.14}$$

где целые числа *u*, *v*, *w* независимо друг от друга принимают значения из следующих рядов:

$$u = 0, 1, ..., N_1 - 1; v = 0, 1, ..., N_2 - 1; w = 0, 1, ..., N_3 - 1.$$
 (2.15)

Подставив (2.14) в (2.11) получим выражение амплитуды регистрируемой волны в виде произведения трех сумм:

$$A_{S} = \frac{A_{1}}{R} f \exp[-i k_{0} (s_{1} R)] \sum_{u=0}^{N_{1}-1} \exp[-i k_{0} u (\mathbf{D} s a)] \times \sum_{v=0}^{N_{2}-1} \exp[-i k_{0} v (\mathbf{D} s b)] \sum_{w=0}^{N_{3}-1} \exp[-i k_{0} w (\mathbf{D} s c)]$$
(2.16)

Слагаемые каждой из этих сумм представляют собой геометрические прогрессии. Следовательно, первая сумма может быть записана в виде

$$\sum_{u=0}^{N_1-1} \exp[-i k_0 u (\mathbf{D} s \mathbf{a})] = \frac{1 - \exp[-i k_0 N_1(\Delta s \mathbf{a})]}{1 - \exp[-i k_0 (\Delta s \mathbf{a})]}$$
(2.17)

Аналогично можно выразить остальные суммы произведения (2.16).

Регистрируемая интенсивность рассеянного излучения получается умножением функции (2.16) на комплексно-сопряженную величину. В частности, квадрат модуля суммы (2.17) можно преобразовать к следующему виду:

$$\left|\sum_{u=0}^{N_1-1}\right|^2 = \frac{1-\cos[-k_0N_1(\Delta s \ a)]}{1-\cos[-k_0(\Delta s \ a)]} = \frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)},$$
(2.18)

где введено обозначение

$$\Psi_1 = \frac{\pi}{\lambda} (\text{Ds } a). \tag{2.19}$$

Проведя аналогичные операции с другими суммами в (2.16), получим выражения регистрируемой интенсивности в виде:

$$I = \left(\frac{A_1}{R}\right)^2 f^2 \mathfrak{t}, \qquad (2.20)$$

где квадрат атомной амплитуды, согласно разделу 2.2, представляет собой атомный фактор f^2 .

Величина £ в выражении (2.20) называется интерференционной функцией Лауэ:

$$\pounds = \frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)} \frac{\sin^2(N_2\Psi_2)}{\sin^2(\Psi_2)} \frac{\sin^2(N_3\Psi_3)}{\sin^2(\Psi_3)},$$
(2.21)

где аргументы Ψ_2 и Ψ_3 определены аналогично (2.19):

$$\Psi_2 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D} \boldsymbol{s} \, \boldsymbol{b}) \, \boldsymbol{\mu} \, \Psi_3 = \frac{\pi}{\lambda} (\mathbf{D} \boldsymbol{s} \, \boldsymbol{c}). \tag{2.22}$$

Свойства функций вида (2.21) были глубоко изучены ещё при описании многоволновой интерференции в оптическом диапазоне. Когда аргумент Ψ_1 принимает значения πh , где h – целое число или нуль, функция $\frac{\sin^2(N_1\Psi_1)}{\sin^2(\Psi_1)}$ достигает максимальных значений, равных N_1^2 . Эти максимумы называются

главными. Между соседними максимумами, положения которых заданы аргументами πh и $\pi(h \pm 1)$, располагаются $(N_1 - 1)$ нулей с координатами $\Psi_1 = \left(h \pm \frac{p}{N_1}\right)$, где $p = 1, 2, ..., N_1$. Между нулями расположены *побочные* максимумы в точках $\Psi_1 = \Psi_1 = \left(h \pm \frac{2p+1}{2N_1}\right)$, $p = 1, 2, ..., N_1$. При больших значениях N_1 интенсивности побочных максимумов гораздо слабее, чем главных. Интенсивности ближайших побочных максимумов (т.е. для $p << N_1$) выражаются формулой $\frac{4}{\pi^2(2p+1)^2}N_1^2$. Иначе говоря, если интенсивность главного максимума принять за единицу, то ближайшие к главному побочные

главного максимума принять за единицу, то олижаишие к главному пооочные максимумы имеют интенсивности 0,045; 0,016; 0,0083 и т.д. На рис. 2.4 видно, как резко возрастает различие главных и побочных величин максимумов при увеличении параметра N_1 .



Рис. 2.4. Графики функции $f(x) = \frac{\sin^2(Nx)}{\sin^2(x)}$ для a) N = 4 и б) N = 10.

Между главными максимумами находится N – 1 нулей и N – 2 побочных максимумов.

Аналогичными свойствами обладают остальные сомножители функции Лауэ (2.21).

В исследуемых кристаллических образцах числа N_1 , N_2 , N_3 составляют, по крайней мере, несколько тысяч. Это означает, что функция Лауэ достигает максимумов, равных

$$\pounds = N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2 = N^2, \qquad (2.23)$$

только когда аргументы Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 , определяемые формулами (2.19) и (2.22), принимают значения, кратные π . При всех других аргументах функция Лауэ имеет гораздо меньшие значения.

Следовательно, рентгеновские лучи, рассеянные на кристаллическом образце, имеют высокую интенсивность, равную

$$I = \left(\frac{A_1}{R}\right)^2 f^2 N^2, \qquad (2.24)$$

только при совместном выполнении следующих трех условий

$$(\mathbf{Ds} \ \boldsymbol{a}) = H\lambda, \ (\mathbf{Ds} \ \boldsymbol{b}) = K\lambda, \ (\mathbf{Ds} \ \boldsymbol{c}) = L\lambda, \qquad (2.25)$$

где *H*, *K*, *L* – произвольные целые числа.

Уравнения (2.25), называемые *условиями Лауэ*, при заданном векторе s_0 , определяют направления векторов s_1 , т.е. направления распространения интенсивных рассеянных пучков. Во всех остальных направлениях рассеянное рентгеновское излучение относительно слабо и составляет фон.

Иначе говоря, уравнения (2.25) являются условиями конструктивной интерференции, при которой фазы вторичных волн, отдельными рассеивающими центрами кристаллического образца, сдвинуты на целое число периодов гармонических функций. Узкие пучки рассеянных рентгеновских лучей, формируемые в результате интерференции когерентных вторичных волн, называются *рентгеновскими дифракционными пучками* (РДМ) или *рентгеновскими рефлексами*.

§2.3. Уравнение Вульфа-Брэгга и сфера Эвальда

Для практических применений рассеяния рентгеновских лучей на кристаллических структурах полезно рассмотреть более простую форму условий формирования РДМ, чем уравнения (2.25).

Плоскость, в которой лежат векторы s_1 и s_0 , называется *плоскостью отражения*. Пусть α , β , γ – углы, которые вектор $Ds = s_1 - s_0$ образует с базисными векторами (элементарными трансляциями) a, b, c. Тогда уравнения (2.25) можно записать в скалярном виде:

$$\Delta s \ a \cos(\alpha) = H\lambda, \ \Delta s \ b \cos(\beta) = K\lambda, \ \Delta s \ c \cos(\gamma) = L\lambda,$$
 (2.26)

где Δs – модуль вектора **D**s.

Очевидно, что уравнения (2.26) задают следующие соотношения для косинусов углов α, β, γ:

$$\cos(\alpha):\cos(\beta):\cos(\gamma) = \frac{H}{a}:\frac{K}{b}:\frac{L}{c} = \frac{h}{a}:\frac{k}{b}:\frac{l}{c},$$
(2.27)

где H=nh, K=nk, L=nl, причем h, k, l – взаимно простые целые числа, n – целочисленный общий множитель. Соотношения (2.27) означают, что косинусы $\cos(\alpha)$, $\cos(\beta)$, $\cos(\gamma)$ представляют собой проекции единичного вектора, параллельного **Ds**. С другой стороны, согласно первой основной теореме кристаллографии, узловые плоскости с индексами (*hkl*) делят стороны элементарного параллелепипеда на a/h, b/k, c/l частей соответственно. Отсюда следует, что вектор **Ds** перпендикулярен семейству узловых плоскостей с индексами (*hkl*). Тогда узловую плоскость с индексами (*hkl*) можно рассматривать как плоскость, отражающую плоскую волну с направляющим вектором **s**₀ в направлении вектора **s**₁ (см. рис. 2.5).



Рис. 2.5. Взаиморасположение направляющих векторов и отражающей узловой плоскости. Плоскость отражения совпадает с плоскостью рисунка. Угол рассеяния 20.

Кроме того, из рис. 2.5 следует, что модуль вектора **Ds** связан с углом рассеяния θ следующим уравнением:

$$\Delta s = 2 \sin(\theta). \tag{2.28}$$

Таким образом, каждому РДМ соответствует определенное семейство узловых плоскостей. Расстояние между соседними плоскостями семейства *d*(*hkl*) может быть выражено тремя разными способами:

$$d(hkl) = \frac{a}{h}\cos(\alpha) = \frac{b}{k}\cos(\beta) = \frac{c}{l}\cos(\gamma).$$
(2.29)

Скалярное произведение (Ds *a*), пользуясь соотношениями (2.27) и (2.28), можно переписать в следующем виде:

$$(\mathbf{Ds} \ \mathbf{a}) = 2a \sin(\theta) \cos(\alpha) = 2 \ d(hkl) \ h \sin(\theta). \tag{2.30}$$

Подставляя последнее выражение в первое условие Лауэ (2.25), получим:

$$2 d(hkl) \sin(\theta) = n \lambda, \qquad (2.31)$$

где *n* – целое положительное число, которое называется *порядком отражения*.

Уравнение (2.31) представляет собой хорошо известный закон Вульфа-Брэгга. Параметр *n* называется порядком отражения. Таким образом, формирование РДМ может быть интерпретировано как зеркальное отражение рентгеновских лучей от определенного семейства узловых плоскостей облучаемого кристалла (см. рис. 2.6).





Плоскость отражения совпадает с плоскостью рисунка. Угол между волновыми векторами k_0 и k равен 2 θ .

Угол θ, равный половине угла рассеяния и удовлетворяющий уравнению (2.31), называется *углом Брэгга*.

Направления волновых векторов заданы k_0 и k единичными векторами s_0 и s_1 соответственно, модули обоих волновых векторов равны $2\pi/\lambda$. Тогда, учитывая соотношеник (2.6), уравнения Лауэ (2.25) можно представить в эквивалентном виде:

$$(\mathbf{D}k \ a) = 2\pi H, \ (\mathbf{D}k \ b) = 2\pi K, \ (\mathbf{D}k \ c) = 2\pi L$$
, (2.32)

где введено обозначение:

$$\mathbf{D}\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \tag{2.33}$$

Нетрудно показать, что если в уравнениях (2.32) заменить вектор **D**k на $2\pi H_{hkl}$, где H_{hkl} – любой вектор обратной решетки, то уравнения (2.32) обратятся в тождества. Следовательно, условие дифракции рентгеновских лучей на кристалле можно записать в виде единственного векторного уравнения:

$$\mathbf{D}\mathbf{k} = 2\pi \mathbf{H}_{hkl} \tag{2.34}$$

Это означает, что дифрагированный пучок рентгеновских лучей формируется в направлениях, для которых разность волновых векторов рассеянной и первичной волн (2.33) совпадает с некоторым вектором обратной решетки, умноженным на 2π .

Учитывая, что направления волновых векторов k и k_0 задаются единичными векторами s_1 и s_0 соответственно, а модули обоих волновых векторов равны $2\pi/\lambda$, полезно переписать уравнение (2.34) в иной форме:

$$(\mathbf{s_1} - \mathbf{s_0}) / \lambda = \boldsymbol{H}_{hkl}, \tag{2.35}$$

Целесообразно рассмотреть геометрическую интерпретацию условий дифракции рентгеновских лучей на кристалле, используя уравнение (2.35). Для этого, прежде всего, в обратном пространстве совместим с концом вектора s_0/λ нулевой узел обратной решетки, который на рис. 2.7 обозначен символом *O*. Отложим от точки *O* в направлении, обратном вектору s_0 , отрезок *OP*, длина которого равна $1/\lambda$. Теперь вокруг точки *P* опишем сферу радиуса $1/\lambda$ (см. рис. 2.7). Так как модули векторов s_1 и s_0 равны, то конец вектора s_1/λ тоже принадлежит поверхности данной сферы. Построенная таким образом сфера называется *сферой Эвальда* (или сферой отражения).

Пусть на сферу попадет ещё один узел Q (кроме нулевого O). При этом вектор PQ представляет собой вектор s_1/λ , который обеспечивает выполнение уравнения (2.35). Иначе говоря, в этом случае существует определенный вектор обратной решетки H_{hkl} , который удовлетворяет условию (3.34).

Таким образом, если сфера Эвальда пересекает, кроме нулевого узла *O*, ещё хотя бы один узел обратной решетки *Q*, то формируется дифракционный пучок, распространяющийся в направлении вектора, проведенного из центра сферы Эвальда в узел обратной решетки *Q*. Вышеизложенная геометрическая процедура называется *построением Эвальда*. Из вышеизложенного следует, что построение Эвальда описывает дифракцию лишь для первого порядка отражений.

На рис. 2.7, строго говоря, изображено лишь сечение сферы Эвальда. Однако анализ схемы на рис. 2.7 позволяет сделать вывод, что, вообще говоря, с каждым узлом обратной решетки связан возможный акт дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, причем направление дифрагированной волны определяется условиями Лауэ с помощью построения Эвальда.



Рис. 2.7. Построение Эвальда.

Кружками изображены узлы обратной решетки. *О* - нулевой узел обратной решетки (начало координат обратного пространства), *P* - центр сферы, радиус которой равен 1/λ, *H* - вектор обратной решетки, удовлетворяющий уравнению (2.35), 2θ – угол рассеяния.

Заметим, что при некоторых направлениях первичной рентгеновской волны, которая задается вектором s_0 , на сфере Эвальда может находится только нулевой узел O. Это означает, что при данной ориентации кристаллического образца относительно вектора s_0 невозможно образование дифракционного пучка путем конструктивной интерференции всех вторичных волн, рассеянных атомами кристалла. В таких случаях для возникновения РДМ требуются изменения в геометрии эксперимента. Например, исследуемый кристаллический образец можно повернуть на некоторый угол вокруг направления, заданного вектором s_0 .

§2.4. Дифракция рентгеновских лучей на поликристалле

В данном учебном пособии в основном рассматривается рассеяние Поликристаллический рентгеновских лучей на поликристаллах. образец состоит из множества хаотически ориентированных кристаллитов (т.е. монокристаллов Обычно размеры кристаллитов малого размера). не превышают 10 мкм.

Кристаллиты с одинаковой атомной структурой описываются идентичными обратными решетками. Так как в обычном поликристалле кристаллиты расположены хаотически, то и соответствующие обратные решетки разориентированы.

Для описания дифракции рентгеновских лучей на поликристалле целесообразно совместить в обратном пространстве нулевые узлы обратных решеток всех кристаллитов. При этом узлы с определенной тройкой индексов
hkl обратных решеток кристаллитов располагаются в различных точках обратного пространства.

Сначала для наглядности рассмотрим двумерные аналоги кристаллов. Обратная решетка двумерного монокристалла изображена на рис. 2.8 *а*. Теперь построим обратные решетки хаотически разориентированных кристаллитов, совместив, как было указано выше, нулевые узлы и направляющий вектор первичной рентгеновской волны s_0 . В этой системе узлы обратных решеток кристаллитов расположатся по концентрическим окружностям, как показано на рис. 2.8 *б*.



Рис. 2.8. Узлы обратных решеток для монокристалла (а) и поликристалла (б).

Двумерным аналогом сферы Эвальда является окружность Эвальда с радиусом 1/λ. Геометрически выполнение условия дифракции соответствует пересечению окружности Эвальда с окружностями обратного пространства, на которых расположены узлы обратных решеток кристаллитов.

Очевидно, что окружность Эвальда совпадает для каждого из обратных пространств отдельных кристаллитов.

В рассматриваемом случае двумерного поликристалла каждый рефлекс формирует два дифрагированных рентгеновских пучка, расположенных зеркально-симметрично относительно первичного рентгеновского пучка, как показано схематично на рис. 2.9. Тонкие концентрические окружности проведены через узлы обратных решеток кристаллитов, изображенных на рис. 2.8 б. Совместим с концом вектора s_0/λ нулевой узел обратной решетки, как это было выполнено на рис. 2.7. Построение Эвальда дает пару векторов s_i/λ , концы которых, опираются на определенную окружность обратных узлов (см. рис. 2.9). Следовательно, определенный рефлекс, заданный некоторой окружностью обратных узлов, дает два дифракционных пучка, расположенных симметрично, относительно первичного пучка (см. рис. 2.9).



Рис. 2.9. Схема образование дифракционных рефлексов для модели двумерного поликристалла.

Узлы обратных решеток кристаллитов расположены на тонких концентрических окружностях. Одинаковой штриховкой обозначены направляющие векторы *s_i*/λ дифрагированных пучков, определенного брэгговского отражения. Сплошная стрелка – направляющий вектор *s*₀/λ первичного рентгеновского пучка.

Проведем аналогичное построение для трехмерного поликристалла. Совокупность узлов $\{hkl\}$ обратных решеток всех кристаллитов образуют сферу в обратном пространстве с центром в общем нулевом узле всех решеток. Радиус этой сферы равен длине соответствующего вектора обратной решетки **H**_{hkl}, т.е. 1/d(hkl), где d(hkl) – расстояния между узловыми плоскостями семейства (*hkl*). Различные семейства узловых плоскостей формируют концентрических сферах в обратном пространстве.

Построение Эвальда позволяет выразить условие дифракции геометрически в виде пересечения концентрических сфер с радиусом в нулевом узле O и радиусами 1/d(hkl) со сферой Эвальда. Согласно уравнению (2.35), рефлексы формируют только те узлы обратной решетки, которые лежат на сфере отражения. Пересечения сфер образуют окружности, которые задают конические поверхности с вершиной в центре сферы Эвальда (см. рис.2.10). Таким образом, узкий пучок монохроматического рентгеновского

излучения, рассеиваясь на поликристалле, формирует рефлексы, имеющие форму конусов в обратном пространстве. Раствор конуса определяется длиной волны и расстояниями между узловыми плоскостями (см. рис. 2.10).



Рис. 2.10. Образование дифракционных конусов пересечением сфер в обратном пространстве.

Используя построение Эвальда (см. рис. 2.9, 2.10), легко убедится, что рентгеновские лучи, дифрагированные на поликристалле, образуют конические поверхности с углом раствора 40.

Целесообразно рассмотреть дифракцию узкого пучка монохроматических рентгеновских лучей на поликристалле как брэгговское отражение от систем атомных плоскостей, подобно тому, как это было сделано выше для монокристалла (см. рис. 2.6). Среди огромного количества хаотически ориентированных кристаллитов в поликристалле некоторые из них находятся в отражающем положении, изображенном на рис. 2.6. Это означает. кристаллитах системы атомных плоскостей ЧТО В этих расположены под углом θ к первичному пучку рентгеновских лучей, где θ – брэгговский угол, удовлетворяющий уравнению (2.31).

Очевидно, что всевозможные положений кристаллитов можно получить, вращая монокристалл, находящийся в отражающем положении, вокруг оси первичного пучка.

Если некоторая система атомных плоскостей (*hkl*) в монокристалле удовлетворяет уравнению (2.31), то формируется узкий дифракционный пучок. Различные системы атомных плоскостей, находящихся в отражающих положениях, дают разные узкие дифракционные пучки (см. рис. 2.11 *a*).

В случае поликристалла узкие пучки, образованные кристаллитами, развернутыми вокруг оси первичного пучка, и дифрагированные плоскостями (*hkl*), складываясь, формируют рефлексы конической формы (см. рис. 2.11 б).

λ - длина волны рентгеновских лучей; *d*₁, *d*₂, *d*₃, - межплоскостные расстояния различных семейств узловых плоскостей.

Нетрудно доказать, что угол раствора конуса равен 40, где θ – брэгговский угол, соответствующий длине волны λ и межплоскостному расстоянию d(hkl).



Рис. 2.11. Схема образования дифракционных рефлексов при облучении узким пучком монохроматических рентгеновских лучей монокристалла (*a*) и поликристалла (*б*).

Если условия дифракции выполняются для нескольких систем атомных плоскостей, то формируются несколько дифракционных конусов с различными углами раствора (см. рис. 2.11 б).

Таким образом, атомная структура кристаллитов формирует определенное угловое распределение интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных на поликристалле.

Целью большинства рентгеновских методов исследования является регистрация дифракционных картин, образованных при рассеянии рентгеновского излучения на исследуемых образцах и вычисление различных параметров кристаллической структуры этих образцов.

ГЛАВА З. ОСНОВЫ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Под кристаллической фазой понимается пространственно однородное, равновесное состояние вещества, характеризуемое определенным элементным составом и атомной структурой.

Фазовым анализом называется установление наличия фаз в исследуемом идентификация (качественный анализ) образце, ИХ И определение относительных концентраций фаз (количественный анализ). В отличие от рентгеноспектрального ИК-спектроскопии, Оже-спектроскопии, анализа, которые позволяют установить лишь элементный состав исследуемых веществ, рентгеноструктурный анализ дает возможность определить, из каких фаз состоит образец.

§3.1. Принципы регистрации дифракции рентгеновских лучей на поликристалле

В соответствии с физической картиной, описанной в § 2.4 главы 2, экспериментальные исследования рентгеновской дифракции на поликристаллах заключаются в измерениях углов раствора конических дифракционных максимумов (см. рис. 2.11 б), а также их интенсивностей. На практике детектирование рассеянного рентгеновского излучения достаточно проводить по большому кругу сферы Эвальда, как показано на рис. 3.1.





Изогнутая стрелка показывает направление 20-сканирования.

Изложенная в §2.4 главы 2 физическая картина рассеяния рентгеновских лучей применима не только к естественным поликристаллам, но и к порошку, полученному измельчением монокристаллического образца. При измельчении маленькие монокристаллы ориентируются хаотично. Как следствие, полученный порошок рассеивает рентгеновские лучи аналогично поликристаллу, описанному В §2.4. Регистрацию дифрагированного рентгеновского излучения порошками измельченных монокристаллов называют методом порошка или методом Дебая-Шеррера по фамилиям основоположников. Получаемая при этом дифракционная картина называется порошковой рентгенограммой.

Перемещение детектора рассеянных рентгеновских лучей по большому кругу сферы Эвальда (см. рис. 3.1) называется 20-сканированием. При этом порошковая рентгенограмма представляет собой кривую зависимости интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения от угла 20. Очевидно, что дифрактограмма будет представлять собой фоновый сигнал и набор узких пиков различной высоты.

Расположение пиков на рентгенограмме, их количество и интенсивность индивидуальны для атомной структуры каждого кристалла. Рентгенограмма многофазного образца представляет собой наложение рентгенограмм отдельных фаз, поэтому по набору пиков можно судить о наличии конкретных фаз в исследуемом образце.

Для получения порошковых рентгенограмм используются специализированные рентгеновские дифрактометры. На дифрактометрах, предназначенных для фазового анализа, обычно используется схема съемки Брэгга-Брентано (см. рис. 3.2) и схема параллельного пучка.



Рис. 3.2. Съемка поликристаллического образца по схеме Брэгга-Брентано.

В схеме Брэгга-Брентано образец располагается таким образом, чтобы исследуемая поверхность находилась на оси гониометра O. Расстояние $FO = R_{\Gamma}$ от фокуса рентгеновской трубки до оси гониометра равно расстоянию $OS = R_{\Gamma}$

от оси гониометра до приемной щели SS. Равенство расстояний $FO = OS = R_{\Gamma}$ должно соблюдаться при любых углах 2 θ , для чего используются специальные методики юстировки гониометра.

На рис. 3.3 представлен вариант схемы Брэгга-Брентано, реализованный на дифрактометре Shimadzu XRD-7000.



Рис. 3.3. Реализация схемы Брэгга-Брентано на приборе Shimadzu XRD-7000.

Расходимость первичного пучка в экваториальной плоскости задают щелью *DS* (Divergence Slit). Изменяя ее ширину можно регулировать площадь освещаемой поверхности образца. Аксиальную расходимость рентгеновского пучка ограничивают щелями Соллера (см. рис. 3.3). Таким образом, на образец падает расходящийся первичный пучок.

На дифрагированном пучке стоит щель *SS* (Scattering Slit), которая пропускает дифрагированное на образце рентгеновское излучение и отсекает другое рассеянное излучение. Далее следует вторая щель Coллера и приемная щель *RS* (Receiving Slit), которая ограничивает ширину рентгеновского пучка, попадающего на сцинтиляционный детектор.

§3.2. Основные характеристики рентгеновского фазового анализа

Практическая реализация рентгеновского фазового анализа (РФА) проводится с помощью ряда методик, некоторые из которых описаны ниже в данной главе. В этом параграфе кратко изложены специфические понятия и характеристики РФА, общие для всех методик.

Под *чувствительностью* методов рентгеновского фазового анализа (РФА) понимают минимальное количество фазы в смеси, которому соответствует достаточное для надежного её определения число линий на рентгенограмме. Чувствительность метода зависит от интенсивности интерференционных линий, которые дает на рентгенограмме исследуемое вещество.

Очевидно, что чувствительность метода зависит от соотношения коэффициентов поглощения определяемой фазы и всей смеси. Фаза с большим коэффициентом µ (т.е. фаза, состоящая из тяжелых элементов) в смеси со слабопоглощающими фазами выявляется при меньших количествах.

При сравнении чувствительности метода для двух фаз с одинаковой решеткой, например кубической, следует учитывать значение структурного фактора. Так, для ОЦК-кристалла он равен $4f^2$, а для ГЦК-кристалла $16f^2$, где f – атомная амплитуда. Следовательно, одно и то же вещество, имеющее ОЦК- и ГЦК-модификации (например, α -Fe и β -Fe), выявляется в случае ГЦК-структуры при содержании в 4 раза меньшем, чем при наличии ОЦК-решетки.

Чувствительность метода зависит от наличия структурных искажений и дефектов в кристалле и от размера кристаллитов. Эти факторы могут приводить к уширению интерференционных максимумов и, следовательно, к снижению чувствительности метода, поскольку размытые линии выявлять труднее, чем резкие. Чувствительность РФА может быть повышена улучшением техники рентгеновской съемки и соответствующей подготовкой исследуемых образцов. Применение монохроматоров уменьшает общий фон рентгенограммы, благодаря чему выявляются слабые линии.

При рентгенографировании объектов с размером кристалликов более $10^{-4} - 10^{-3}$ см образец необходимо вращать. При этом увеличивается количество зерен вещества, участвующих в отражении, и интенсивность линий возрастает. Однако при анализе двух- и многофазных систем целесообразно получить рентгенограмму без вращения. В этом случае при разном размере частиц фаз, входящих в смесь, характер линий на рентгенограмме от каждой фазы различен. Этот факт может облегчить разделение рефлексов, принадлежащих каждой фазе. При съемке крупнокристаллических образцов чувствительность метода снижается из-за экстинкции.

Для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, нет необходимости в определении ее кристаллической структуры. Достаточно определить межплоскостные расстояния d_{hkl} по рентгенограмме или дифрактограмме и сравнить полученные ряд значения с табличными. Совпадение (в пределах погрешностей эксперимента) опытных и табличных значений d_{hkl} позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу.

Сравнение с табличными результатами начинают с наиболее интенсивных линий. Сравниваются межплоскостные расстояния d_{hkl} и относительные интенсивности (отнормированные на самый высокий пик).

44

Для определения индексов *hkl* дифракционных отражений от исследуемых образцов используется база данных ICDD: International Centre of Diffraction Data (порошковая база данных PDF2 или PDF4).

Все погрешности РФА метода можно условно разделить на три группы:

1. Погрешности метода (систематические ошибки).

2. Погрешности, связанные с приготовлением образцов (случайные).

3. Аппаратурные погрешности (систематические и случайные).

Погрешности метода обусловлены:

• неточным учетом коэффициента поглощения;

• некорректным учетом наложения интерференционных линий;

• кристаллохимическим различием анализируемых фаз в исследуемых пробах и эталонных смесях;

Погрешности, связанные с приготовлением образцов, обусловлены:

• отбором пробы – проба должна содержать все фазы

• невоспроизводимостью состояния образца из-за наличия текстуры, микроискажений, экстинкции и т.д.

• флуктуациями числа кристаллитов – необходимо рентгенографирование образца производить с вращением его вокруг нормали к поверхности

• неравномерностью распределения введенного стандарта в образец

Аппаратурные погрешности связаны со случайными ошибками счета и нестабильностью работы установки.

К достоинствам РФА должны быть отнесены высокая чувствительность и экспрессность метода. Метод не требует большого количества анализируемого вещества; фазовый анализ можно проводить без разрушения образца. Кроме того, метод позволяет оценить количество фаз в смеси.

§3.3 Методы количественного фазового анализа

Количественные методы РФА, реализуемые на основе порошковой рентгенограммы можно разделить на две большие группы.

1) Методы, основанные лишь на измерении высоты пиков, наиболее интенсивных для данной фазы. Кроме того, рассматриваемые пики не должны иметь перекрытий и наложений с другими пиками, а также не должны зависеть от ориентации образца (при наличии текстуры).

2) Остальные методы, использующие дополнительную информацию о структуре. Это может быть информация, полученная с помощью эталонов, или информация о кристаллической структуре фазы.

В основе всех методов количественного анализа лежит зависимость интенсивности дифракционных максимумов $I_{i\ hkl}$ определяемой i фазы от ее объемной доли v_i в образце.

Интегральная интенсивность дифракционного максимума определяется соотношением:

$$I_{i} = \frac{e^{4}}{m^{2}c^{4}} \cdot \frac{I_{0}\lambda^{3}}{32\pi R} \cdot \frac{1 + \cos^{2}2\theta_{i}}{\cos\theta_{i}\sin^{2}\theta_{i}} \cdot P_{hkl} |F_{hkl}|^{2} TN_{i}^{2}Av_{i}\Delta V, \qquad (3.1)$$

где *е* – элементарный заряд, *m* – масса электрона, *c* – скорость света, I_0 – интенсивность первичного пучка, λ – длина волны рентгеновского излучения, *R* – радиус гониометра, θ_i – брэгговский угол, P_{hkl} – множитель повторяемости, $|F_{hkl}|^2$ – структурный фактор, *T* – температурный множитель, N_i – число элементарных ячеек в единице объема, *A* – фактор поглощения, v_i – объемная концентрация *i*-й фазы, ΔV – элемент объема образца.

Для схемы съемки по Брэггу-Брентано при очень большой толщине образца множитель поглощения равен:

$$A = \int_{0}^{\infty} e^{-2S\mu} dS = \frac{1}{2\mu},$$
(3.2)

где μ – линейный коэффициент поглощения образца, $2S=2\tau/\sin\theta$ – пройденный путь падающего и отраженного лучей в образце, τ – толщина образца.

Линейный коэффициент поглощения µ для образца определяется его химическим составом.

Пусть исследуемый образец содержит *N* различных химических элементов. Тогда линейный коэффициент ослабления выражается следующей суммой:

$$\mu = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \sigma_i^{(t)}, \qquad (3.3)$$

где v_i – объемная концентрация *i*-го химического элемента в исследуемом веществе (i = 1, ..., N), $\sigma^{(i)}$ – полное сечение взаимодействия рентгеновского фотона с атомом *i*-го химического элемента.

Полное сечение $\sigma^{(t)}$ представляется суммой сечений отдельных процессов взаимодействия. Для фотонов рентгеновского диапазона основными слагаемыми являются сечения фотопоглощения σ_{ph} , комптоновского рассеяния σ_{com} и упругого рассеяния σ_{sc} .

$$\sigma^{(t)} = \sigma_{ph} + \sigma_{com} + \sigma_{sc} \tag{3.4}$$

Другие процессы взаимодействия рентгеновских фотонов с атомами дают пренебрежимо малый вклад в полное сечение $\sigma^{(t)}$.

Сечение фотопоглощения складывается из сечений ионизации отдельных электронных оболочек:

$$\boldsymbol{\sigma}_{ph} = \boldsymbol{\sigma}_{K} + \boldsymbol{\sigma}_{L1} + \boldsymbol{\sigma}_{L2} + \boldsymbol{\sigma}_{L3} + \boldsymbol{\sigma}_{M1} + \dots$$
(3.5)

Переход от объемной концентрации v_i к массовой x_i осуществляется следующим образом:

$$x_i = v_i \frac{\rho_i}{\rho}, \qquad (3.6)$$

где ρ_{*i*} и ρ плотность *i*-той фазы и средняя плотность образца соответственно. Подставив уравнение (3.2) и (3.6) в соотношение (3.1), получим:

$$I_i = k_i x_i \frac{\rho}{\rho_i} \cdot \frac{1}{\mu}, \qquad (3.7)$$

где k_i – коэффициент, постоянный для данной фазы и данных экспериментальных условий.

В рентгеноструктурном анализе обычно используют другую величину – массовый коэффициент поглощения (МКП) рентгеновских лучей. МКП связан с линейным коэффициентом поглощения образца следующим образом:

$$\mu^* = \mu / \rho. \tag{3.8}$$

Тогда уравнение (3.1) будет иметь вид:

$$I_i = k_i \frac{x_i}{\rho_i \mu^*}.$$
(3.9)

Вследствие аддитивности МКП справедливо выражение:

$$I_{i} = k_{i} \frac{x_{i}}{\rho_{i} \sum_{j=1}^{n} \mu_{j}^{*} x_{j}},$$
(3.10)

где μ^*_{j} – массовый коэффициент поглощения *j*-й фазы исследуемого образца.

3.3.1. Определение массового коэффициента поглощения анализируемого образца

Если массовый коэффициент поглощения (МКП) образца неизвестен, а при определении количественного состава образца приходится использовать методику, в которой его знание необходимо, следует произвести экспериментальное измерение этого коэффициента.

Существуют два способа такого измерения: «на просвет» и «на отражение».

В способе «на просвет» (иначе «на прохождение») МКП определяется по ослаблению интенсивности первичного пучка, падающего перпендикулярно к поверхности образца:

$$I = I_0 e^{-\mu^* \rho \tau}, \qquad (3.11)$$

где I_0 - интенсивность первичного пучка, μ^* - массовый коэффициент поглощения образца, ρ - плотность образца, τ - толщина образца.

Отсюда:

$$\mu^* = \frac{1}{\rho \tau} \ln \frac{I_0}{I}$$
или $\mu^* = \frac{S}{M} \ln \frac{I_0}{I},$ (3.12)

где *М* – масса образца, *S* – площадь поверхности, освещаемая первичным пучком.

Чтобы исключить измерение I_0 , можно использовать измерение какоголибо эталонного вещества с известным МКП. Условимся, что площадь, освещаемая первичным пучком *S* одна и та же для исследуемого и эталонного образца, и запишем выражение для МКП эталона (3.12):

$$\mu_{3}^{*} = \frac{S}{M_{3}} \ln \frac{I_{0}}{I_{3}} . \qquad (3.13)$$

Распишем логарифм в правой части (3.10):

$$\ln I_0 = \ln I_3 + \mu_3 \frac{M_3}{S}.$$
 (3.14)

Затем подстановкой выражения (3.14) в соотношение (3.12) исключаем интенсивность I_0 :

$$\mu^{*} = \frac{S}{M} \ln \frac{I_{0}}{I} = \frac{S}{M} \left(\ln I_{3} + \mu_{3} \frac{M_{3}}{S} - \ln I \right).$$
(3.15)

Преобразуя правую часть выражения (3.15), получаем:

$$\mu^{*} = \frac{M_{2}}{M} \mu_{2}^{*} + \frac{S}{M} \ln \frac{I_{2}}{I}.$$
 (3.16)

В способе «на отражение» МКП определяется по изменению интенсивности дифракционного максимума от вещества подложки (дна кюветы) до и после заполнения кюветы исследуемым веществом. В этом случае измерения МКП и аналитических максимумов образца проводятся в одной и той же кювете. Расчет МКП производится по формуле (3.13), где вместо эталонного вещества используется вещество подложки.

Далее рассматриваются более подробно теоретические основы часто используемых методов количественного фазового анализа.

3.3.2. Полный анализ многофазной смеси

Этот метод РФА был разработан Карлаком и Бурнеттом в 1966 году.

В *n*-фазной смеси имеют место наложения дифракционных максимумов. Вклад, вносимый *i*-ой фазой в каждый *j*-ый пик на дифрактограмме, можно выразить следующей формулой:

$$I_{ij} = a_{ij} I_{i0}, (3.17)$$

где a_{ij} - коэффициент пропорциональности, I_{i0} - интенсивность основного пика *i*-ой фазы.

Полная интенсивность *j*-го пика, согласно (3.9), равна сумме вкладов всех фаз:

$$I_{j} = \frac{1}{\mu^{*}} \sum_{i=1}^{n} \frac{k_{i}}{\rho_{i}} x_{i} a_{ij}.$$
 (3.18)

Разделим левую и правую часть уравнения (17) на интенсивность одного из пиков I_m , где m – индекс выбранного пика. Обозначим $I_j/I_m = S_{jm}$. Отношение интенсивностей максимумов *j*-го и *m*-го удобно привести к следующему виду:

$$S_{jm} \sum_{i=1}^{n} a_{im} \beta_i x_i = \sum_{i=1}^{n} a_{ij} \beta_i x_i, \qquad (3.19)$$

где $\beta_i = k_i / \rho_i$.

Мы получили систему (m - 1) уравнений для каждого *j*-го пика. Еще одно уравнение имеем из условия $\sum x_i = 1$, что следует из соотношения (3.3). Чтобы

система уравнений имела единственное решение, число уравнений (равное числу выбранных пиков) должно быть равно числу неизвестных фаз (m = n).

Запишем эту систему уравнений:

$$\begin{cases} x_{1}\beta_{1}(S_{1n}a_{1n} - a_{11}) + x_{2}\beta_{2}(S_{1n}a_{2n} - a_{21}) + \dots + x_{n}\beta_{n}(S_{1n}a_{nn} - a_{n1}) = 0, \\ x_{1}\beta_{1}(S_{2n}a_{1n} - a_{12}) + x_{2}\beta_{2}(S_{2n}a_{2n} - a_{22}) + \dots + x_{n}\beta_{n}(S_{2n}a_{nn} - a_{n2}) = 0, \\ \dots \\ x_{1}\beta_{1}(S_{n-1,n}a_{1n} - a_{1,n-1}) + x_{2}\beta_{2}(S_{m-1,n}a_{2n} - a_{2,n-1}) + \dots + \\ x_{n}\beta_{n}(S_{n-1,n}a_{nn} - a_{n,n-1}) = 0, \\ \sum_{i=1}^{n} x_{i} = 1. \end{cases}$$

$$(3.20)$$

Решением системы уравнений (3.20) являются концентрации фаз x_i в исследуемом образце.

Постоянные a_{ij} и β_i определяются по рентгенограммам чистых фаз, где a_{ij} представляют собой относительные интенсивности и $\beta_i = I_{i0}\mu^*_i$, что следует из основного уравнения количественного анализа (3.9).

Значения *a_{ij}* и β_{*i*} можно рассчитать теоретическими методами при известной кристаллической структуре соответствующих фаз:

$$a_{ij} = \frac{I_{ij}^{e_{bi} u}}{I_{i0}^{e_{bi} u}}; \qquad \beta_i = I_{i0}^{e_{bi} u} \mu_i^*.$$
(3.21)

Интенсивности дифракционных линий исследуемых веществ вычисляются по известной формуле:

$$I^{_{\theta b l^{4}}} = \frac{p |F|^{2}}{V^{2}} \cdot \frac{1 + \cos^{2}(2\theta)}{\sin^{2}(\theta)\cos(\theta)},$$
(3.22)

где $|F|^2$ – квадрат модуля структурной амплитуды, p – поляризационный фактор, V – объем элементарной ячейки, θ – брэгговский угол.

Квадрат модуля структурной амплитуды выражается следующим образом:

$$|F|^{2} = \left[\sum_{r=1}^{n} f_{r} \cos 2\pi (hx_{r} + ky_{r} + lz_{r})\right]^{2} + \left[\sum_{r=1}^{n} f_{r} \sin 2\pi (hx_{r} + ky_{r} + lz_{r})\right]^{2}, \quad (3.23)$$

где (hkl) – индексы отражающей плоскости, x_r , y_r , z_r и f_r – относительные координаты и атомный фактор *r*-го атома, *a*, *b*, *c* – линейные параметры элементарной ячейки, α , β , γ – угловые параметры элементарной ячейки, *n* – число атомов в элементарной ячейке.

После проведения калибровки по чистым фазам или по расчетным данным неизвестные концентрации системы уравнений (3.20) решаются методом Крамера:

$$x_i = \frac{|D_i|}{|D|},\tag{3.24}$$

где в знаменателе стоит определитель:

$$|D| = \begin{vmatrix} v_{11} & v_{21} & \mathbf{K} & v_{n1} \\ v_{12} & v_{22} & \mathbf{K} & v_{n2} \\ \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} \\ v_{1,n-1} & v_{2,n-1} & \mathbf{K} & v_{n,n-1} \\ 1 & 1 & \mathbf{K} & 1 \end{vmatrix} .$$
 (3.25)

Параметры v_{ij} выражаются следующим образом:

$$\mathbf{v}_{ij} = \beta_i (S_{jn} a_{in} - a_{ij}). \tag{3.26}$$

Определитель $|D_i|$ получается из определителя |D| заменой столбца с индексом *i* на столбец из свободных членов:

$$D_{i} = \begin{vmatrix} \mathbf{v}_{11} & \mathbf{K} & \mathbf{v}_{i-1,1} & 0 & \mathbf{v}_{i+1,1} & \mathbf{K} & \mathbf{v}_{n1} \\ \mathbf{v}_{12} & \mathbf{K} & \mathbf{v}_{i-1,2} & 0 & \mathbf{v}_{i+1,2} & \mathbf{K} & \mathbf{v}_{n2} \\ \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} & \mathbf{K} \\ \mathbf{v}_{1,n-1} & \mathbf{K} & \mathbf{v}_{i-1,n-1} & 0 & \mathbf{v}_{i+1,n-1} & \mathbf{K} & \mathbf{v}_{n,n-1} \\ 1 & \mathbf{K} & 1 & 1 & 1 & \mathbf{K} & 1 \end{vmatrix} .$$
(3.27)

Метод используется для образцов, с наложениями аналитических (используемых для количественного фазового анализа) пиков. Иначе говоря, метод применим, когда каждый выбранный пик является комбинацией пиков нескольких фаз исследуемой многокомпонентной системы.

3.3.3. Анализ n-компонентной системы

Положим, что анализируется m образцов с n-ым числом фаз. Для каждого образца можно записать (n+1) уравнение относительно неизвестных концентраций фаз x_i в исследуемом образце. Для каждого образца такая система состоит из n уравнений вида (3.9), записанных для n пиков, каждый из

которых соответствует определенной фазе. Ещё одно уравнение представляет собой нормировку концентраций фаз образца:

$$I_{ip} = k_i \frac{x_{ip}}{\rho_i \sum_{j=1}^n \mu_j^* x_{jp}}; i = 1, \dots n; \qquad \sum_{i=1}^n x_{ip} = 1,$$
(3.28)

где i – номер фазы, p – номер образца.

Полученная система уравнений может быть сведена к линейной. Разберем это на примере двух образцов с двумя неизвестными фазами. Исходная система уравнений записывается следующим образом:

$$\begin{cases} I_{11} = k_1 \frac{x_{11}}{\rho_1(\mu_1^* x_{11} + \mu_2^* x_{21})}; \ I_{21} = k_2 \frac{x_{21}}{\rho_2(\mu_1^* x_{11} + \mu_2^* x_{21})}; \ x_{11} + x_{21} = 1 \\ I_{12} = k_1 \frac{x_{12}}{\rho_1(\mu_1^* x_{12} + \mu_2^* x_{22})}; \ I_{22} = k_2 \frac{x_{22}}{\rho_2(\mu_1^* x_{12} + \mu_2^* x_{22})}; \ x_{12} + x_{22} = 1. \end{cases}$$
(3.29)

Из системы (29) следует:

$$\frac{I_{11}I_{22}}{I_{12}I_{21}} = \frac{x_{11}x_{22}}{x_{12}x_{21}}; \qquad \frac{I_{11}}{I_{12}} = \frac{x_{11}}{x_{12}} \cdot \frac{\mu_1^* x_{12} + \mu_2^* x_{22}}{\mu_1^* x_{11} + \mu_2^* x_{21}}.$$
(3.30)

Далее, путем некоторых преобразований получаем систему линейных уравнений для определения неизвестных концентраций в первом образце:

$$\begin{cases} \mu_1^* \left(1 - \frac{I_{12}}{I_{11}} \right) x_{11} + \mu_2^* \left(1 - \frac{I_{22}}{I_{21}} \right) x_{21} = 0 \\ x_{11} + x_{21} = 1. \end{cases}$$
(3.31)

Для *п*-фазного образца эта система уравнений будет иметь вид:

$$\begin{cases} \mu_1^* \left(1 - \frac{I_{1s}}{I_{1p}} \right) x_{1p} + \mu_2^* \left(1 - \frac{I_{2s}}{I_{2p}} \right) x_{2p} + \mathbf{K} + \mu_n^* \left(1 - \frac{I_{ns}}{I_{np}} \right) x_{np} = 0. \\ x_{1p} + x_{2p} + \mathbf{K} + x_{np} = 1, \end{cases}$$
(3.32)

где *s* – номер фазы для данного образца. При количестве фаз равном количеству образцов (s = n = m) *n*-е уравнение в системе (3.32) исключается, так как $I_{ln}/I_{ln} = 1$, и левая часть тождественно равна 0. Таким образом, система (3.32) состоит из *m* уравнений.

Обычно решение систем большого числа линейных уравнений проводят численными методами. При использовании таких методик решение системы тем ближе к истинным значениям, чем больше экспериментальных данных. При этом количество уравнений больше количества неизвестных, т.е. система является переопределенной. Однако, единственное решение можно получить и аналитически в случае, когда число уравнений равно числу неизвестных. Таким образом, для проведения анализа (поиска значений концентраций фаз в исследуемых образцах) необходимо, чтобы число образцов было не меньше, чем число фаз в каждом из образцов ($m {}^3 n$).

Существенным преимуществом этого метода является отсутствие необходимости использования чистых фаз исследуемых веществ, а также возможность проведения количественного рентгенофазового анализа нескольких образцов с одинаковым фазовым составом одновременно.

3.3.4. Анализ образца с известным МКП

Предположим, что МПК исследуемых проб µ* определяется каким-либо независимым методом – экспериментальным или расчетным, по известному химическому составу. Тогда для решения уравнения

$$x_i = \frac{1}{k_i} \cdot I_i \mu^* \tag{3.33}$$

требуется определить постоянный коэффициент k_i для *i*-той фазы.

Постоянный коэффициент k_i можно получить путем съемки одного или нескольких стандартных образцов с известным содержанием исследуемых фаз и рассчитать по формуле:

$$k_{i} = \frac{1}{x_{i}^{cm}} \cdot I_{i}^{cm} \mu^{*}{}_{cm}, \qquad (3.34)$$

где μ^*_{cm} – массовый коэффициент поглощения стандартного образца, который можно вычислить, исходя из известных концентраций фаз $\mu^*_{cm} = \sum \mu^*_i x_i$.

Коэффициент k_i можно рассчитать другим способом, сняв образец, состоящий на 100% из определяемой фазы:

$$k_i = I_i^{100} \mu_i^*. \tag{3.35}$$

В случае если массовые коэффициенты анализируемого образца и стандартных образцов близки $\mu^* = const$, тогда основное уравнение количественного анализа (3.9) сведется к прямой зависимости интенсивности дифракционного отражения от концентрации фазы

$$I_i = k_i x_i. \tag{3.36}$$

Постоянный коэффициент k_i определяется путем съемки одного стандартного образца с известным содержанием исследуемой фазы и постоянным коэффициентом поглощения, что эквивалентно построению линейной зависимости по двум точкам: ноль интенсивности при нуле фазы $(x_i = 0)$ и I_i^{100} при концентрации $x_i = 1$.

Можно построить линейный график и по нескольким точкам, получая значения интенсивности рассматриваемого пика для нескольких стандартных образцов с разным содержанием анализируемой пробы.

К достоинствам метода следует отнести то, что он исключает введение в пробу посторонней фазы и позволяет количественно оценить содержание одной или нескольких фаз в смеси. Правильность количественных определений зависит от точности измерения интенсивностей.

3.3.5. Метод внутреннего стандарта

Сущность метода внутреннего стандарта заключается в отсутствии необходимости получения значения МКП.

В исследуемую пробу вводится определенное количество эталонного (стандартного) вещества x_c , и интенсивность пика определяемой фазы I_i сопоставляется с интенсивностью пика стандарта I_c .

Измеряя интенсивности дифракционных максимумов от определяемой фазы и стандарта, получим:

$$I_{i} = k_{i} \frac{x_{i}}{\rho_{i}\mu^{*}}; \ i = 1,...n; \quad I_{c} = k_{c} \frac{x_{c}}{\rho_{c}\mu^{*}}.$$
(3.37)

МКП исключается делением одного из равенств (3.37) на другое. При этом учитывается, что МКП образца с внутренним стандартом слабо отличается от исследуемого образца. Для этого добавочная фаза должна иметь малый МКП по сравнению с другими фазами исследуемой системы.

Концентрация любой *i*-й фазы прямо пропорциональна отношению интенсивности дифракционных пиков

$$\frac{I_i}{I_c} = \frac{k_i \rho_c}{k_c \rho_i x_c} \cdot x_i = k_i x_i.$$
(3.38)

Имея несколько эталонов с известными концентрациями исследуемых фаз можно определить величину k_i . Концентрацию одной или нескольких фаз в многофазном образце можно вычислить при условии, что в анализируемый

образец и в стандартные образцы внутренний стандарт будет добавлен в одной концентрации.

Постоянный коэффициент k_i можно вычислить и путем съемки чистых фаз (подробнее определение коэффициента k_i описано в методе 3).

Если наложения пиков отсутствуют, то в каждый из пиков анализируемого образца вносит вклад только одна фаза. Поэтому коэффициенты $a_{ij} = 0$ при $i \neq j$ и $a_{ij} = 1$ при i = j (см. метод 1). Соответственно система уравнений (3.20) для двухфазной смеси, одна из которых внутренний стандарт, запишется как:

$$\begin{cases} x_c \beta_c S_{ic} - x'_i \beta_i = 0\\ x'_i \beta_c S_{cc} - x_c \beta_c = 0. \end{cases}$$
(3.39)

Из уравнения (3.39) можно получить *х*'_{*i*} – содержание определяемой фазы в весовых процентах после добавления в пробу стандарта:

$$x_i' = x_c \cdot S_{ic} \cdot \frac{\beta_c}{\beta_i}, \qquad (3.40)$$

где $S_{ic} = I_i/I_c$ определяется из дифрактограммы анализируемого образца, а $\beta_i = I_{i0}\mu^*_i$, $\beta_c = I_{c0}\mu^*_c$ – из съемки чистых фаз, одна из которых внутренний стандарт.

Содержание определяемой фазы в весовых процентах после добавления в пробу стандарта *x*'_{*i*} следующим образом связано с содержанием этой фазы до введения стандарта:

$$x_i = \frac{x_i'}{1 - x_c}.$$
 (3.41)

Таким образом, окончательное уравнение для определения любой *i*-й фазы имеет следующий вид:

$$x_{i} = \frac{x_{c}}{1 - x_{c}} \cdot \frac{I_{i}}{I_{c}} \cdot \frac{I_{c0}\mu_{c}^{*}}{I_{i0}\mu_{i}^{*}}.$$
(3.42)

Метод внутреннего стандарта целесообразно использовать как контрольный при отработке методик количественного анализа.

3.3.6. Метод корундовых чисел

Это метод предназначен для полуколичественного рентгеновского анализа смесей, когда необходимо быстро оценить состав исследуемого образца с невысокой, но приемлемой точностью.

Согласно (3.9) для *n*-компонентной смеси существует (n+1) уравнение относительно неизвестных концентраций x_i :

$$\begin{cases} I_i = k_i x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i = 1 \end{cases}, \text{ где } i = 1, 2, ..., n.$$
(3.43)

Это уравнение удобно представить в символах матричной алгебры:

$$\begin{pmatrix} k_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & k_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \mathbf{M} \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \mathbf{M} \\ I_n \\ 1 \end{pmatrix}$$
(3.44)

Единственное решение уравнения (3.43) запишется следующим образом:

$$x_{i} = \left(\frac{k_{i}}{I_{i}}\sum_{i=1}^{n}\frac{I_{i}}{k_{i}}\right)^{-1}.$$
(3.45)

Для двухфазной смеси решение системы (3.42) будет иметь вид:

$$x_{1} = \frac{\frac{I_{1}}{k_{2}}}{\frac{I_{1}}{k_{1}} + \frac{I_{2}}{k_{2}}}.$$
(3.46)

Постоянные коэффициенты k_i находятся из уравнений системы (3.43). Если весовое отношение внутреннего стандарта к анализируемой фазе будет 1:1, тогда $x_i = 1$ и выражение (3.43) примет следующий вид:

$$\frac{I_i}{I_c} = k_i. \tag{3.47}$$

Объединенный комитет порошковых стандартов (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, позднее переименован в International Centre for Diffraction Data) предложил использовать в качестве внутреннего стандарта синтетический корунд (α-Al₂O₃), как наиболее чистый, стабильный и доступный материал, и в 1979 году опубликовал первые вычисленные

относительные интенсивности (I / I_c), или корундовые числа k для некоторых веществ.

3.3.7. Метод добавок

Метод добавок можно рассматривать как один из вариантов метода внутреннего стандарта. Сущность его заключается в том, что к исследуемому образцу подмешивается известное количество определяемой фазы x_{∂} .

Измеряя интенсивности дифракционных максимумов от определяемой фазы *i* и какого-либо другого компонента *r*, присутствующего в образце, из соотношения (3.9) получим:

$$I_i = k_i \frac{x_i}{\rho_i \mu^*}; \ i=1,...n; \quad I_r = k_r \frac{x_r}{\rho_r \mu^*}.$$
 (4.48)

Поделим первое уравнение из (3.48) на второе, и отношение интенсивностей обозначим $I_i / I_r = S_{ir}$:

$$S_{ir} = \frac{I_i}{I_r} = \frac{k_i \rho_r}{k_r \rho_i} \cdot \frac{x_i}{x_r}.$$
(3.49)

После добавления *i*-той фазы в количестве x_{∂} величина отношения тех же рефлексов запишется в виде:

$$S'_{ir} = \frac{I_i}{I'_r} = \frac{k_i \rho_r}{k_r \rho_i} \cdot \frac{x_i + x_o}{x_r}.$$
(3.50)

Разделив уравнение (3.50) на (3.49), получим:

$$\frac{S'_{ir}}{S_{ir}} = 1 + \frac{x_{\partial}}{x_i} , \qquad (3.51)$$

откуда следует:

$$x_i = x_o \cdot \frac{S_{ir}}{S'_{ir} - S_{ir}}.$$
(3.52)

Одна добавка и два измерения отношений интенсивностей до и после нее решают проблему определения концентрации фазы *i*. Эта методика может быть использована при выборочном анализе отдельных фаз, содержание которых мало.

В рамках данного метода может быть предложен и другой путь расчета неизвестной концентрации, изложенный ниже.

Согласно (3.9), интенсивность аналитического пика *i*-ой фазы в исходной смеси равна:

$$I_i = k_i \frac{x_i}{\rho_i \mu^*}$$
; $i = 1, ..., n.$ (3.53)

После введения добавки изменится массовый коэффициент поглощения образца:

$$(\mu_i^*)' = \mu^* (1 - x_o) + \mu_i^* x_o.$$
 (3.54)

Интенсивность аналитического пика после введения добавки:

$$I_{i\partial} = \frac{k_i}{\rho_i} \cdot \frac{x_i(1 - x_{\partial}) + x_{\partial}}{\mu^*(1 - x_{\partial}) + \mu_i^* x_{\partial}}.$$
(3.55)

Интенсивность пика для чистой фазы:

$$I_{io} = \frac{k_i}{\rho} \cdot \frac{1}{\mu^*}.$$
(3.56)

Решая систему уравнений (3.51), (3.53), (3.54) относительно концентрации определяемой фазы x_i получим:

$$x_{i} = \frac{x_{\partial}}{1 - x_{\partial}} \cdot \frac{I_{i}(I_{io} - I_{i\partial})}{I_{io}(I_{i\partial} - I_{i})} = a \cdot \frac{I_{i}(I_{io} - I_{i\partial})}{I_{io}(I_{i\partial} - I_{i})},$$
(3.57)

где a – отношение величины добавки определяемой фазы к массе образца. Экспериментально определяются величины I_{io} ; I_i ; $I_{i\partial}$. Точность данного метода зависит от точности измерения этих интенсивностей.

Оптимальное значение добавки а рассчитывается из выражения:

$$a_{onm} = \frac{\mu^*}{\mu_i^*} + \left(1 - \frac{\mu^*}{\mu_i^*}\right) x_i.$$
(3.58)

Зная ориентировочно концентрации определяемой фазы, можно рассчитать необходимую добавку. Некоторые вариации оптимальной добавки (в сторону уменьшения) существенно не повлияет на точность количественных определений.

Использование в качестве стандарта определяемой фазы имеет некоторые преимущества, так как при этом не появляются дополнительные наложения дифракционных линий. К недостаткам метода относится увеличение объема измерений вследствие необходимости съемки исходной пробы, пробы с добавкой и чистой фазы анализируемого вещества.

3.3.8. Метод разбавления

Метод основан на разбавлении пробы в определенное число раз (N) веществом с известным массовым коэффициентом поглощения μ^*_p , не вступающим в химическое взаимодействие с анализируемой смесью.

В результате разбавления изменяется:

- концентрация искомой фазы, которая после разбавления будет равна *x_i*/*N*;
- массовый коэффициент поглощения пробы, который после разбавления будет равен μ*/N + (1 1/N) μ*_p;
- интенсивность аналитического пика:

$$I_{ip} = k_i \frac{x_i / N}{\rho_i [\mu^* / N + (1 - 1 / N) \mu_p^*]}.$$
(3.58)

Используя выражения (3.58), а также выражения (3.53), (3.55) можно вычислить концентрацию *i*-той фазы:

$$x_{i} = (N-1)\frac{\mu_{p}^{*}}{\mu_{i}^{*}} \cdot \frac{I_{ip}I_{i}}{I_{i0}(I_{i}-I_{ip})}.$$
(3.59)

Погрешность в определении концентрации зависит, прежде всего, от точности измерения аналитического максимума.

Введение в исследуемый образец постороннего разбавителя снижает интенсивность аналитических пиков, поэтому метод разбавления применим только для определения больших концентраций.

Оптимальное разбавление определяется следующим выражением:

$$N_{onm} = \left(\frac{\mu_{cp}^*}{\mu_p^*} + \frac{\mu_i^* - \mu_{cp}^*}{\mu_p^*} x_i\right) + 1, \qquad (3.60)$$

где μ^*_{cp} – массовый коэффициент поглощения исходной смеси.

В качестве разбавителя рекомендуется использовать такое вещество и такую степень разбавления, чтобы массовые коэффициенты поглощения исходной и разбавленной пробы были близки.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА ДИФРАКТОГРАММ

§4.1. Подготовка образцов для проведения анализа на порошковом дифрактометре

Количество порошка, необходимое для исследования на дифрактометре, 3-5 г, размер частиц не должен превышать 1–5 мкм. Измельчение порошка следует производить в агатовой или чугунной ступке.

В рассматриваемом методе используют образец с плоской поверхностью. Это может быть:

— порошок, помещенный в кювету;

— таблетка, спрессованная из порошка;

шлиф массивного поликристалла;

— коллоидная суспензия, содержащая кристаллические частицы.

Поверхность образца должна быть плоской и строго параллельной каемке кюветы. Образец может быть произвольной формы, но размером не менее 8×8 мм, должен вписываться в окружность диаметром 25 мм, толщина образца не должна превышать 25 мм.

Порошковый образец насыпают в рентгеновскую кювету и уплотняют плоской пластиной. За счет прессования в препарате может возникнуть нежелательная текстура по граням кристаллитов, которая является помехой при измерении положения пиков.

Если образец твердый, обладает плоской гранью и размер его не превышает размер кюветы, то его прикрепляют минимальным количеством пластилина по центру кюветы.

Для совмещения поверхности образца с плоскостью фокусировки рентгеновской трубки кювету с образцом закрепляют в держателе. В используемой конфигурации прибора образец неподвижен, что, с одной стороны, приводит к уменьшению эффективного объема, участвующего в формировании дифракционной картины и увеличению влияния текстуры. Но, с другой стороны, это позволят накладывать меньше требований на исследуемый образец.

§4.2. Выполнения эксперимента на дифрактометре Shimadzu XRF-7000

Перед началом работы на дифрактометре следует выполнить следующие действия.

- 1. Включить источники бесперебойного питания.
- 2. Включить циркуляцию и охлаждение воды.
- 3. Включить дифрактометр (выключатель POWER на левой стороне).
- 4. Включить компьютер и запустите оболочку программы XRD-7000.

5. Нажать кнопку Display & Setup интерфейса программы.

6. Появится сообщение с просьбой открыть и закрыть дверь дифрактометра.

7. Нажать кнопку Close интерфейса. Откалибровать прибор, нажав кнопку ОК в следующем окне интерфейса.

8. Подождать некоторое время, пока гониометр не остановится в начальном положении.

4.2.1. Процедура нормального выключения

- 1. Закрыть все окна на экране компьютера, подключенного к прибору.
- 2. Выключить компьютер.
- 3. Выключить питание на дифрактометре.
- 4. Подождать 15 минут.
- 5. Выключить водяной охладитель.
- 6. Выключить источники бесперебойного питания.

4.2.2. Аварийное выключение

Процедуру аварийного выключения следует использовать:

• Если возник пожар или другая авария, требующая эвакуации персонала.

• Проведение процедуры может угрожать безопасности людей.

1. Перевести выключатель электропитания на левой стенке XRD-7000 в положение OFF (ВЫКЛ).

2. Выключить все электропитание из сети.

4.2.3. Выбор напряжения питания рентгеновской трубки

Анодное напряжение трубки обычно выбирается в три-четыре раза превышающее напряжение возбуждения соответствующей серии характеристического рентгеновского излучения. При таких значениях напряжения интенсивность характеристического рентгеновского излучения значительно превышает интенсивность непрерывного (тормозного) излучения. Для трубки с медным анодом выбирается напряжение 40-50 КВ.

Выбор силы тока трубки производится в соответствии с интенсивностью дифракции на образце. Во время проведения измерения имеют место статистические погрешности при работе счетчика. Соотношение между величиной погрешности и измеренной величиной обратно пропорционально квадратному корню интенсивности генерируемого рентгеновского излучения. Относительное отклонение уменьшается с увеличением интенсивности

рентгеновского излучения. При измерении интенсивного дифрагированного излучения порошковых образцов, приемлемая точность может быть получена при величине тока около 20 мА.

Для осуществления точного измерения интенсивности слабого дифрагированного излучения, напряжение питания трубки можно увеличить. Однако, необходимо не превысить максимально допустимых значений для трубки. Допустимые значения тока и напряжения меняются в зависимости от типа рентгеновской трубки. Допустимые величины для 2 КВт трубки с медным анодом следующие: максимальное напряжение 60 КВ, максимальный ток 50 мА, а максимальная входная мощность 2 КВт. Допустимые величины для 2,7 КВт трубки с медным анодом следующие: максимальное напряжение 60 КВ, максимальный ток 60 мА, а максимальная входная мощность 2,7 КВт.

4.2.4. Выбор системы щелей

Для проведения обычных измерений угловой размер отклоняющей щели DS (см. рис. 3.3) устанавливается равным 1°. Размер рассеивающей щели SS устанавливается равным размеру отклоняющей щели отклоняющей щели DS. Приемная щель RS располагается в точке фокусировки рентгеновского пучка (см. рис. 3.2).

щели RS Ширина приемной влияет на разрешение пиков В дифракционной картине. Во время анализа высоко кристаллических образцов, дающих острые пики, ширину щели уменьшают. Для образцов, дающих широкие пики, можно поставить щель большего размера. При уменьшении ширины щели интенсивность рентгеновского излучения, попадающего на детектор, также будет уменьшаться. В случае с хорошим образцом и размерами щелей DS и SS равным 1° ширина приемной щели RS устанавливается равной 0,15 мм. Если при использовании такой приемной щели интенсивность оказывается недостаточной, можно выбрать больший размер щели RS (до 0,3 мм).

4.2.5. Проведение измерений

Весь процесс проведения измерений на приборе Shimadzu XRF-7000 полностью контролируется компьютером. В зависимости от целей исследований можно выбрать различные условия проведения анализа.

Пример стандартных условий анализа приведен в табл. 4.1.

Таблица 4.1.

Пример условий проведения рентгеновского эксперимента для последующего фазового анализа.

	Рентгеновская	Напряжение	Ток	Скорость	Щели		
	трубка	трубки, КВ	трубки,	сканирования,	DS,	SS,	RS,
			MA	трад/мин	град	град	град
Идентификация							
неизвестного	Cu	40	30	2	1	1	0.15
образца							
Идентификация	Cr. Eq. Co	40	20	2	1	1	0.15
сплавов железа	CI, Fe, CO	40	50	2	1		0.15
Идентификация							
следовых	Cu	40	30	0.5	1	1	0.15
компонентов							
Измерение							
постоянных	Cu	40	30	0.5	1	1	0.15
решетки							
Анализ	Cu Co	40	30	2	1	1	0.15
полимеров	Cu, CO					1	

1. Подготовить и поместить порошок исследуемого вещества в кювету. Кювету вставить в держатель гониометра.

2. Нажать кнопку Right Gonio Condition (см. рис. 4.1) в оболочке программы XRD-7000. Запустится программа настройки условий эксперимента.



Рис. 4.1. Главное окно программы и кнопка Right Gonio Condition.

3. В окне редактора сценариев съемки можно:

• создать новый сценарий, дважды кликнув на синем поле или на элементе New (1 на рис. 4.2);

• открыть существующий пользовательский шаблон (2 на рис. 4.2).

🔝 Untitled - Right Gonio System : Analysis Condition	Edit Program
<u>Eile E</u> dit <u>V</u> iew <u>H</u> elp	
<u>C</u> 2 . KBC <u>8</u> %	
Edit Inalysis Condition	
Analysis20ode : Standard	Number : 0
	K

Рис. 4.2. Окно редактора сценариев съемки.

4. В окне изменений параметров съемки следует задать режим съемки, угловой диапазон, скорость сканирования, подаваемый ток и напряжение, а также информацию об установленных щелях.

Рекомендуемые параметры, подходящие для большинства экспериментов представлены в табл. 2

Таблица. 4.2.

Конфигурация параметров эксперимента для прибора Shimadzu XRD-7000 «по умолчанию»

Scan Mode	Continuous
Scan Range	1090
Scan Speed	2.00 deg/min
KV	40 kV
mA	30 mA
DS	1.0 deg
SS	1.0 deg
RS	0.3 mm

5. После внесения изменений нажмите ОК. Вам необходимо присвоить имя группы (Group name), имя файла (File name), имя образца (Sample Name) (см рис. 4.3). По желанию можно добавить комментарии. В полях ввода следует избегать пробелов и знаков ".,/-()'. Нажмите New.

Можно использовать уже созданную группу. В таком случае нажмите Modify после внесения изменений.

Чтобы добавить задания в очередь, следует выделить нужное задание и нажать кнопку Append в окне редактора сценариев съемки. Вы можете создать серию последовательных экспериментов.

àroup name :	GROUP	
file name :	DATA	
Comment :		
Sample Name:	1	
	- <u>6</u> 0	

Рис. 4.3. Окно задания параметров файла результатов.

6. Выберите Right Gonio Analysis в оболочке программы XRD-7000. Появится окно программы съемки 6. Нажмите Start в окне программы Right Gonio Condition.

7. Данные об эксперименте будут переданы в окно Right Gonio System (см. рис. 6). Для запуска нажмите Start. Начнется процесс съемки. В реальном времени будет появляться профиль пиков.

Group name File name Comment	Sample Name	
Kensa Si28443 Si 28.443	standard	
After Analysis Option		

Рис. 4.4 Окно Right Gonio System.

8. По окончании всех измерений индикатор рентгеновского излучения (X-Ray ON) на приборе погаснет. После этого можно открыть дверь прибора. Для съемки следующего образца не требуется перезапускать открытые программы. Продолжить работу с новым образцом можно, повторяя действия настоящей инструкции с пункта 3.

§4.3. Работа с дифрактограммами

Для корректного проведения качественного количественного фазового анализа целесообразно использовать программный комплекс "EVA". Однако, некоторые простые задачи РФА успешно решаются без использования специализированных программных комплексов. Например, для кристаллов кубической сингонии можно провести индицирование пиков дифрактограммы – каждому рентгеновскому пику поставить в соответствие определенную тройку индексов *hkl*.

4.3.1. Индицирование дифрактограммы поликристалла с кубической решеткой

Данный метод позволяет определить индексы отражения для каждого пика порошковой дифрактограммы поликристалла кубической сингонии и вычислить параметр ячейки кристалла.

Для решения этой задачи обратное межплоскостное расстояние семейства узловых плоскостей (*hkl*) выразим через тройку индексов *hkl* и размер кубической кристаллической ячейки *a*:

$$\frac{1}{d(hkl)} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$
(4.1)

а затем подставим межплоскостное расстояние d(hkl) в уравнение Вульфа-Брэгга (2.31):

$$\sin\theta = \frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}.$$
(4.2)

Отсюда следует, что отношение квадрата синуса любого брэгговского угла к квадрату синуса угла первого пика дифрактограммы равно

$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}.$$
(4.3)

Так как суммы квадратов индексов отражений могут принимать натуральные значения, то из формулы (3.3) следует, что квадраты синусов углов брэгговских пиков соотносятся как натуральные числа. Наличие систематических погасаний некоторых пиков позволяет определить типы решеток Бравэ кристаллических фаз образца.

В случае примитивной кубической решетки погасания характерны для отражений с суммой квадратов индексов равной $h_i^2 + k_i^2 + l_i^2 = 4^p (8n+7)$ где *p* и *n* – натуральные числа. Сумма квадратов индексов первого отражения (100) равна $h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 = 1$. Поэтому для такой решетки таблица отношений квадратов синусов брэгговских углов будет содержать все натуральные числа, кроме удовлетворяющих выражению $4^p (8n+7)$, что показано в табл. 4.3.

Рассмотрим объемно-центрированную кубическую решетку (ОЦК). Значения индексов погасаний должны удовлетворять равенству $h_i + k_i + l_i = 2n$, где n – натуральное. Сумма квадратов индексов первого отражения (110) равна $h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 = 2$. Для такой решетки набор отношений сумм квадратов индексов будет содержать все натуральные числа без исключения (см. табл. 4.3).

В случае гранецентрированной решетки (ГЦК) гаснут все отражения, кроме тех, у которых все три индекса одной четности. Сумма квадратов индексов первого отражения (111) равна $h_1^2 + k_1^2 + l_1^2 = 3$. Как видно из табл. 4.3, набор отношений сумм квадратов индексов отражений будет содержать как целые, так и дробные числа.

Таблица 4.3

$\sum H_t^2$	hkl	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}$			
		ПК	ОЦК	ГЦК	
1	100	1	—	—	
2	110	2	1	—	
3	111	3	—	1	
4	200	4	2	4/3	
5	210	5	_	_	
6	211	6	3	_	
8	220	8	4	8/3	
9	221	9	_	_	
10	310	10	5	_	
11	311	11	—	11/3	
12	222	12	6	4	
13	320	13	_	_	
14	321	14	7	_	
16	400	16	8	16/3	

Таблица индексов отражений для различных типов кубических решеток и соответствующие значения отношения вида (4.3)

При анализе многофазной системы следует, прежде всего, записать таблицу углов найденных пиков, затем вычислить отношения квадратов синусов этих углов. Из столбца $\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$ можно выделить те пики, которые соответствуют фазе первого пика. Затем идентифицированные пики следует исключить и работать с оставшимися, пересчитывая отношения квадратов синусов для нового первого пика.

4.3.2. Вычитание фона

В комплексе EVA существует 3 метода вычитания фона.

- Традиционный DIFFRAC метод (рекомендуется для подготовки данных в ходе процедуры поиска/совпадения) в качестве результата дает набор дуг парабол, описывающих фон.
- Усовершенствованный метод, представляющий фон в виде сглаженной кривой (предназначен, для кристаллографических исследований).
- Метод Безье, позволяющий пользователю задать специальную форму кривой фона в случае, когда фон имеет особенный известный профиль (например, если нужно определить аморфную диффузию фона).

Если используется логарифмическая шкала интенсивностей, вычитание фона производится так же в логарифмическом масштабе.

Традиционный DIFFRAC метод

Для описания фона традиционным методом требуется задание двух безразмерных параметров n и m. Величина n используется при корректировке уровня отсчета по шкале интенсивности. По умолчанию n=1 и в большинстве экспериментов изменять это значение не требуется. Вторая величина m равна наибольшему значению кривизны линии фона. По умолчанию функция фона задается константой (m=0), при этом линия фона – прямая, пересекающая дифрактограмму в точке с наименьшей интенсивностью. Для значений m > 0 линия фона является кривой касающейся дифрактограммы в точке контакта, а концы кривой изгибаются до кривизны, равной m. При этом кривая фона касается дифрактограммы, образуя новые точки контакта. В результате кривая фона представляется набором парабол (см. рис. 4.5).



Рис. 4.5. Моделирование фона в методе DIFFRAC.

Найденные точки контакта кривой фона с дифрактограммой при необходимости корректируются по шкале интенсивности умножением параметра *n* на статистическую погрешность соответствующей интенсивности в точке контакта. Величина *n* должна быть скорректирована, если до вычитания фона было выполнено сглаживание, или данные не были получены с помощью порошковой рентгеновской дифракцией (например, данные нейтронной дифракции или синхротронного излучения).

Преимущество DIFFRAC метода – это гарантия того, что ни один пик на дифрактограмме, даже очень слабый, не попадет под кривую фона. Это полностью удовлетворяет подготовке данных для выполнения процедуры DIFFRACplus поиска/совпадения пиков.

Существует три основных недостатка данного метода.

- Интенсивность широких линий иногда несколько занижается.
- Расчетная кривая фона состоит из дуг параболы, узлы между которыми не являются физически верным описанием, поскольку часто присутствуют локальные неточности.
- Алгоритм поиска второй производной пика иногда находит ложный пик в точках контакта. Чтобы решить эту проблему, производится поиск пиков до вычета фона. Найденные пики оставляются на дифрактограмме с вычтенным фоном. Также для решения данной проблемы можно увеличить пороговое значение интенсивности для поиска пика. Однако, при исключении ложных пиков могут быть удалены некоторые слабые реальные пики.

Усовершенствованный метод

Усовершенствованный метод был разработан для построения гладкого фона с допущением, что существует только один широкий горб на всей дифрактограмме. Например, это случай описания фона, возникающего при диффузном рассеянии от аморфной фазы.

В отдельных случаях некоторые пики могут оказаться под расчетной кривой фона, поэтому усовершенствованный метод вычитания фона не рекомендуется использовать при подготовке данных для процедуры поиска/совпадения пиков. В других случаях метод усовершенствованной кривой фона является наиболее целесообразным.

Метод Безье

Если полученная традиционным методом кривая недостаточно точно описывает фон в рамках поставленной задачи, следует использовать этот метод в совокупности с усовершенствованным методом, так называемым методом Безье. Метод Безье использует те же самые точки контакта между кривой фона и дифрактограммой, как и DIFFRAC метод. Пороговое значение кривизны *m* не используется, так как фильтрация обеспечивает расчетной кривой фона пересечение с каждой локальной областью фона.

Поиск линии фона, с использованием описанных выше методов, осуществляется автоматически, поэтому результаты могут не совпадать с желаниями пользователя, если характер кривой фона известен пользователю заранее. Единственный способ получить кривую фона желаемой формы – нарисовать его. Это возможно сделать, используя метод Безье.

Инструкция по использованию кривых Безье представлена ниже.

1. Инициализация. Для первоначального расчета фона используются функции DIFFRAC или усовершенствованный метод. В обоих случаях пользователь должен сам выбирать кривизну *m* для получения максимального совпадения с желаемой формой фона.

2. Подгонка начального фона с помощью кривых Безье. Целью на этом этапе не является наилучшее соответствие (для этого, возможно, потребовалось бы много кривых Безье), а наличие приемлемого соответствия с малым числом кривых Безье. Это число кривых *b* задается пользователем.

3. Поправка кривых Безье вручную, перемещая точки контроля кривой на экране компьютера с помощью мыши. Для ввода поправок используются два вида точек контроля: «проходящие» и «тангенциальные». Проходящими называются точки, лежащие на кривой (см. точки P_1 и P_2 на рис. 4.6). Тангенциальные точки находятся на концах векторов, касательных к кривой Безье (см. точки P'_1 и P'_2 на рис. 4.6).



Рис. 4.6. Контрольные точки кривых Безье и соответствующие им тангенциальные вектора.

Практическая процедура вычисления фона

Memod DIFFRAC или усовершенствованный метод

Для вычитания фона из текущей рентгенограммы с помощью DIFFRAC или усовершенствованного метода пользователь должен выполнить следующие шаги.

1. Нажать на кнопку Scan (скан) в панели Object (объект) главного набора инструментов.

2. Нажать кнопку Backgnd (фон) в меню Data Treatment (обработка данных). Вы увидите фантом, соответствующий кривой фона в обзорной и рабочей панели.

3. Решить, использовать ли опцию Enhanced (усовершенствованный). Как правило, эта опция не выбирается при подготовке данных для поиска/соответствия пиков и выбирается для остальных целей.

4. Настроить максимальную кривизну *m*, используя ползунок.

5. Выбрать одно из четырех различных действий, представленных ниже.

- Добавить данные рентгенограммы с вычтенным фоном в документ. Выберите окно метки Subtract from Scan (вычесть из дифрактограммы) и нажмите кнопку Append (добавить).
- Заменить оригинальную рентгенограмму рентгенограммой с вычтенным фоном. Выберите окно метки Subtract from Scan (вычесть из дифрактограммы) и нажмите кнопку Replace (заменить).
- Добавить кривую фона в документ. Очистите окно метки Subtract from Scan (вычесть из дифрактограммы) и нажмите кнопку Append (добавить).
- Заменить оригинальную рентгенограмму кривой фона. Очистите окно метки Subtract from Scan (вычесть из дифрактограммы) и нажмите кнопку Replace (заменить).

Метод Безье

Для вычета фона из текущей рентгенограммы с помощью метода Безье следует выполнить следующие шаги.

1. Изобразить вычисленный фон с помощью метода, описанного выше (шаги 1 – 4 DIFFRAC или усовершенствованного метода) и получить максимально приближенный к желаемому фон.

2. Выделить окно Bezier (Безье) для преобразования фона в кривые Безье. С помощью ползунка настроить параметр b (число кривых Безье) для лучшего соответствия кривой фона с желаемой. С увеличением числа кривых Безье bкривая фона будет становиться сложнее. Число проходящих точек равно b+1; число точек контроля равно 3b+1. Во время перемещения курсора проходящие точки показываются в виде выделенных жирным дисков.

3. Нажать кнопку Edit (редактирование). EVA показывает все точки контроля: проходящие точки в виде дисков, тангенциальные точки в виде квадратов, тангенциальные векторы в виде пунктирных линий. Если цвета не читаются, Вы можете их изменить в меню Settings | Colors (Установки | Цвета).

4. Щелкнуть на Append (добавить) для создания кривой нарисованного фона. В этом случае сохранятся две дифрактограммы: старая, без вычитания фона и новая, с вычтенным фоном. Если нажать на Replace (заменить), исходная дифрактограмма заменится на новую.

Также возможно получить рентгенограмму с вычтенным фоном вместо самого фона: отметить окно Subtract (вычесть) до того, как была нажата кнопка Replace или Append. Опция Subtract неактивна по умолчанию, что является отличием от других методов (DIFFRAC или усовершенствованный).

4.3.3. Выполнение поиска пиков

Этот набор инструментов комплекса EVA производит автоматическое детектирование пиков на дифрактограмме. Алгоритмом поиска пиков является метод второй производной, работающий с данными, подготовленным сглаживающим фильтром Савицкого-Голея (Savitzky-Golay). Из-за того, что алгоритм поиска пиков включает в себя собственный сглаживающий фильтр, не обязательно (и не рекомендуется) сглаживать данные перед процедурой поиска пиков.

При поиска пика используются два его параметра:

- ширина;
- интенсивность.

Ширина пика

Ширина пика – это длина перемещающегося интервала, на котором применяется фильтр Савицкого-Голея (Savitzky-Golay). Длина интервала
составляет от 4 до 56 шагов (алгоритм использует от 5 до 57 точек с центром в интересующей точке). В идеальном случае ширина пика должна быть близка к двойному значению FWHM (полная ширина на половине высоты). Как правило, приемлемыми значениями для данных нормального качества являются величины от FWHM до FWHM×4 (фактический диапазон приемлемых значений ширины пика зависит от качества данных). FWHM пика может быть вычислена с помощью инструментов Area (участок).

Поиск пиков и вычитание фона

Обычно интересующей величиной является чистая высота пика (т.е. высота, скорректированная на значение фона). Однако вычитание фона не желательно проводить до поиска пиков. Рекомендуется проводить поиск пиков до вычитания фона, а затем использовать функцию Drop Selection on Scan (оставить отмеченное на дифрактограмме) по следующим причинам:

- вычитание часто создает много артефактов, даже при использовании усовершенствованного EVA или Безье алгоритмов описания фона;
- обрабатывая дифрактограмму с вычтенным фоном, EVA автоматически исключает статистически незначительные пики.

Практическая процедура вычисления фона

Чтобы произвести поиск пиков на дифрактограмме, следует выполнить следующие шаги.

- 1. Нажать кнопку Scan (дифрактограмма) на панели объектов главного набора инструментов.
- 2. Нажать кнопку Peak Search (поиск пиков) в панели Data Treatment (обработка данных).
- 3. Переместить ползунок так, чтобы на дифрактограмме появились вертикальные линии (фантомы), соответствующие пикам.
- 4. При работе с ползунком можно использовать кнопку Expand Interval (увеличить интервал) или кнопку Reduce Interval (уменьшить интервал).
- 5. Когда результаты являются достаточно точными для автоматической процедуры, существует различные возможности возможности.
 - Если не требуется ручного редактирования, нажать Make DIF (сделать DIF) для переноса найденных пиков в стандарте DIF.
 - Если требуется ручное редактирование, нажать Append To List (добавить к списку). Затем можно редактировать список, используя инструменты для пиков в меню Edition (редактирование) на панели управления.

В некоторых случаях может потребоваться ввести пики вручную вместо автоматического поиска или в дополнение к нему. В этом случае доступ к панели управления Peak/Edition производится нажатием кнопки Peak (пик) в

верхней части главной панели инструментов, после чего необходимо нажать кнопку Edition (редактирование).

Чтобы создать новый пик, нажмите на символ пика в главной панели инструментов и, удерживая левую кнопку мыши, переместите его в нужное положение. Если необходимо, чтобы новый пик точно попал на максимум, удерживайте клавишу CTRL при выполнении данной операции. Аналогичный результат можно получить, нажав Drop Selection on Scan (оставить выбранные объекты на дифрактограмме).

4.3.4. Удаление Ка₂-линии

В основном, рентгеновская дифракция выполняется на излучении дублета характеристической линии $K\alpha_1/K\alpha_2$. Извлечение сигнала, обусловленного характеристической рентгеновской линии $K\alpha_1$ из дифрактограммы является очень полезной функцией. Существуют два метода: профильный анализ при помощи DIFFRACplus TOPAS и метод удаления $K\alpha_2$ в EVA. Последний основан на методе Paxuнгера (Rachinger), который был впервые предложен в 1948 г.

Метод удаления Ка₂ в EVA

Этот метод предполагает, что профили К α_1 и К α_2 линий идентичны по форме, и оба профиля связаны фиксированным отношением интенсивностей *r*. Если $\Delta\lambda$ – разница в длинах волн между К α_1 и К α_2 излучением, сдвиг угла рассеяния $\Delta(2\theta)$ между К α_1 и К α_2 профилями при текущем угле 2 θ может быть рассчитана по закону Брэгга (при выполнении условия $\Delta\lambda \ll \lambda$):

$$\Delta(2\theta) = 2 \operatorname{tg} \theta \, \Delta \lambda / \lambda. \tag{4.4}$$

Таким образом, можно рассчитать интенсивность К α_1 из измеренной интенсивности, вычитая интенсивность другой точки, находящейся на расстоянии $2\theta - \Delta(2\theta)$ и умноженной на *r*. Для начала вычислений предполагается, что съемка стартовала с углов, соответствующих области фона, где интенсивность практически постоянна. Даже если это предположение ошибочно (измерение началось с пика), то ошибки ограничены самым началом диаграммы, т.е. не превышают пяти $\Delta(2\theta)$.

Эта ошибка возникает из-за отсутствия информации о форме пика. Из-за накопления статистических ошибок вычитание слишком малого или слишком большого вклада линии $K\alpha_2$ может создать положительные или отрицательные артефакты. Использование сглаживающего фильтра Савицкого–Голея (Savitzky–Golay) и разложения в ряд Фурье может существенно уменьшить величины артефактов. Несмотря на наличие артефактов, метод Рахингера является очень полезным для проведения количественного анализа диаграммы.

Данный метол успешно применяется для проверки, обусловлено ли плечо $K\alpha_2$ или другой линией. Метод Рахингера также может быть полезным до использования профильного анализа, чтобы помочь задать начальные условия, но не проводить профильный анализ на данных с уже вычтенным вкладом $K\alpha_2$, потому что это может создать артефакты.

Практическая процедура удаления Ка2-линии

Для удаления K_{α2} из текущей дифрактограммы следует выполнить следующие шаги.

- 1. Нажать кнопку Scan (дифрактограмма) на панели объектов в главном наборе инструментов.
- 2. Нажать кнопку Strip KA2 (удалить KA2) на панели Data Treatment (обработка данных).
- 3. Значение по умолчанию Intensity Ratio (отношение интенсивностей) берется из данных дифрактограммы и должно быть правильным (если оно равно нулю, дифрактограмма была получена на монохроматическом излучении и не требует подобной обработки).
- 4. Использовать ползунок для корректировки соотношения интенсивностей. При необходимости использовать кнопку Expand Interval (увеличить интервал) или кнопку Reduce Interval (уменьшить интервал).
- 5. Далее можно выполнять различные действия.
 - Нажать Append (добавить), чтобы добавить дифрактограмму с удаленным Кα₂ вкладом в документ.
 - Нажать Replace (заменить), чтобы заменить исходную дифрактограмму на дифрактограмму с удаленным вкладом Kα₂.

4.3.5. Сглаживание дифрактограмм

Сглаживание дифрактограмм является весьма тривиальной операцией; однако, ее следует использовать только для двух целей:

1. помощь выявления скрытых деталей дифрактограммы;

2. визуальная подготовка дифрактограммы для публикации.

Процедура сглаживания должна выполняться после проведения анализа дифрактограммы.

Сглаживающий фильтр в EVA использует алгоритм Савицкого-Голея (Savitzky-Golay). Он контролируется одним параметром – шириной перемещающегося интервала, на котором применяется фильтр. Интервал вокруг интересующей точки, аппроксимируется полиномом третьей степени, используя метод наименьших квадратов. Величина интенсивности в данной точке заменяется значением полинома при той же абсциссе.

Практическая процедура сглаживания рентгенограммы

Для сглаживания текущей рентгенограммы следует выполнить следующие шаги.

- 1. Нажать кнопку Scan (дифрактограмма) на панели объектов в главном наборе инструментов.
- 2. Нажать кнопку Smooth (сгладить) на панели Data Treatment (обработка данных).
- 3. Использовать ползунок для корректировки Smooth factor (фактор сглаживания). При этом в обзорной и рабочей панелях появятся фантомы сглаженного скана. При необходимости следует использовать кнопку Expand Interval (увеличить интервал) или кнопку Reduce Interval (уменьшить интервал).
- 4. Далее можно выполнить различные действия.
 - Добавить сглаженную дифрактограмму в документ (нажмите Append (добавить)).
 - Заменить исходную дифрактограмму на сглаженную (нажмите Replace (заменить)).

Значение сглаживающего фактора в EVA по умолчанию составляет 0.3° или равно величине эквивалентной 7 шагам, выраженной в градусах. Если значение 0.3° попадает в диапазон числа шагов от 1 до 30, то величина 0.3° сохраняется как значение по умолчанию. В противном случае (если значение 0.3° не попадает в диапазон числа шагов от 1 до 30), значение по умолчанию для сглаживающего фактора принимается равным 7 шагам.

Сглаживание и разложение в ряд Фурье

Для сглаживания дифрактограммы в EVA сначала рассчитывается её спектр прямым преобразованием Фурье. Затем отсекается высокочастотная часть спектра и выполняется обратное преобразование Фурье. Результатом данной процедуры является сглаживание, похожее на полиноминальное, описанное выше. Комбинация интерполяции с преобразованием Фурье существенно улучшает внешний вид непрерывных кривых данных.

На панели управления методом сглаживания Фурье отображается кривая спектральной плотности дифрактограммы. По оси абсцисс отложена величина, называемая шириной зоны и выраженная в обратных градусах. По оси ординат откладывается спектральная плотность нормированная на максимум и выраженная в децибелах (dB).

Ползунок позволяет выбрать отсечку (пороговое значение) для частот затухающих осцилляций.

Кривая спектральной плотности дифрактограммы обычно демонстрирует изгиб характерной формы, так называемый «локоть» (см. рис. 3). Левый участок данных (низкочастотный диапазон) характеризуется высокими значениями спектральной плотности. Правая часть кривой спектральной

плотности является плоской и представляет собой нежелательный высокочастотный шум. Ордината точки излома на кривой спектральной плотности связана с шириной самого узкого пика на дифрактограмме. Значение частоты этой точки зависит от данного образца и от конфигурации прибора.



Рис. 4.7. Панель управления Фурье.

Когда «локоть» ясно заметен на кривой спектральной плотности, отсечку фильтра помещают справа от излома (см. рис. 4.7). Сглаживание будет проведено без потери информации.

Практическое использование метода Фурье

Для использования метода Фурье необходимо следовать нижеприведенной инструкции.

- 1. Нажать кнопку Scan (дифрактограмма) на панели объектов в главном наборе инструментов.
- 2. Нажать кнопку Fourier (Фурье) на панели Data Treatment (обработка данных) для вывода панели управления Фурье-обработки.
- 3. Использовать ползунок для настройки отсечки. В обзорной и рабочей панелях появится фантом улучшенной дифрактограммы.
- 4. Далее можно выполнить различные действия.
 - Добавить сглаженную дифрактограмму в документ EVA. Для этого следует нажать Append (добавить).
 - Заменить исходную дифрактограмму на сглаженную. Для этого следует нажать Replace (заменить).

4.3.6. Коррекция смещения по углу рассеяния

Эта функция используется для коррекции дифрактограммы на систематический сдвиг нуля. Например, систематический сдвиг угла рассеяния

в 2θ-скане может быть скорректирован при помощи внутреннего стандарта в образце.

Панель управления смещения по углу рассеяния отображается нажатием кнопки X-Offset (смещение по X) в панели Data Treatment (обработка данных).

Коррекция систематической погрешности сдвига образца

Избежать смещения образца во время проведения эксперимента трудно. Для 20- и 0-сканов комплекс EVA позволяет корректировать систематические погрешности сдвига, связанные с радиусом гониометра. Этот радиус может быть скорректирован в диалоговом окне Properties (свойства) дифрактограммы. Для смещения по углу рассеяния корректировка 20-скана обычно осуществляется с помощью эталона.

Панель управления Displacement (сдвиг) активируется нажатием кнопки Displacem в панели Data Treatment (обработки данных).

Погрешности смещения по углу рассеяния и сдвига образца трудно различить одну от другой, особенно для рентгенограмм, измеренных до 90° по углу 20. В фазовом анализе использование корректировки смещения по углу 20 для исправления систематических погрешностей, вызванной сдвигом образца, как правило, проблем не вызывает.

4.3.7. Качественный анализ

Для качественного фазового анализа в приложении EVA применяется функция Search/match (поиск/соответствие). Пример окна функции представелен на рис. 4.8.

Операция Search/match (поиск/соответствие)

Обычно поиск адресуется к неизвестной дифрактограмме, из которой уже вычтен фон (в противном случае результаты не имеют смысла, кроме случаев, когда фон пренебрежимо мал). Причина поиска – идентификация образцов, описывающих дифрактограмму. Когда поиск нацелен на образец, целью является поиск других образцов с высокой степенью сходства (называемых изотипами), если таковые существуют. Знать, имеются ли такие образцы в базе данных, важно, поскольку функция Search/Match, по определению, не делает между ними различий, поскольку их дифракционные картины очень схожи между собой. Эти образцы могут быть либо не быть изоструктурными. Если стандарт хорошо соответствует неизвестной дифрактограмме и не имеет изотипа в базе данных, возможно, он присутствует в неизвестном образце. Если один и тот же образец имеет изотипы с высокой степенью соответствия, может потребоваться совместное использование функции Search/Match и других способов выяснения того, какой изотип может присутствовать.

Search/Match	×							
Criterion : 2: Neutral Quality Marks Quality Marks	Subfiles 0 2-theta offset Inorganic Image: Comparison of the set 0. 0. Organic Image: Comparison of the set 0. 0. Dual Image: Comparison of the set 0. 0. Mineral Image: Comparison of the set 0. 0.							
Display as a list	Exp. + Struct. 💌 🗹 Skip Non Ambient							
Chemical Filter								
H D	He							
K Calsol Til V Crimole								
R Calse II V Criwin I Rb Sr Y Zr Nb Mo Te B	Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sh Te I Xe							
Cs Ba La Hf Ta W Re C	Os Ir Pt Au Hq TI Pb Bi Po At Rn							
Fr Ra Ac								
🗖 Lanthanides Ce Pr Nd P	Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu							
Toggle All Th Pa U N	Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Ln							
Scan 🔳 ALREFHT (Alrefht.RAW)								
Pattern								
String								
Main Database Max Besults:								
MASTER Eliminate duplicates 48								
add User Database to search Insert in Current Document 🔽								
Read Save Defau	ult XRF Filter Search							

Рис. 4.8. Диалоговое окно Search/Match (поиск/соответствие).

Химический фильтр

Химический фильтр для операции Search/match (поиск/соответствие) выглядит как периодическая таблица Менделеева. Каждый элемент таблицы является кнопкой, меняющей цвет при нажатии. Это позволяет установить химический фильтр, присваивая элементам 3 различных статуса.

- 1) Отмеченные (должны присутствовать); цвет кнопки зеленый.
- 2) Исключенные (должны отсутствовать); цвет кнопки красный.
- 3) Не отмеченные (могут присутствовать или отсутствовать); цвет кнопки серый.

Чтобы изменить цвет элемента, нажмите на его символ, пока не появится красный цвет или кликните на элемент правой кнопкой мыши, чтобы открыть меню выбора.

В таблице для химического фильтра доступны два необычных символа: D – дейтерий и Ln – неопределенные лантаниды и актиниды. Как следствие, таблица не полностью соответствует настоящей периодической таблице, но воспринимает все химические символы, которые могут быть найдены в PDF.

Для удобства работы с химическим фильтрам реализована функция Toggle All (переключить все). Задачей данного окна является выделение большого количества родственных элементов как Discard (исключенный, красный) или No Check (не отмеченный, серый). Отмечая окно Toggle All и нажимая на один элемент, можно устанавливать один и тот же статус для всех элементов от конца таблицы до выделенного элемента. Если выделенный элемент отмечен Select (выбранный, зеленый) или No Check (не отмеченный, серый), конец таблицы будет установлен как Discard (исключенный, красный). Если выделенный элемент отмечен Discard (исключенный, красный), конец таблицы будет установлен как No Check (не отмеченный, красный).

Таким образом, можно исключить всю таблицу (отметьте окно Toggle All, затем выберите H), а потом выбрать несколько элементов.

Для установки фильтра можно использовать результаты внешнего химического анализа (например, SRF или ICP).

Включение в базу данных PDF структурных стандартов (Structure patterns), ранее называемых MAP, внесло большое количество дубликатов, т.е. различных стандартов, соответствующих той же самой фазе. EVA предлагает исключать дубликаты; таким образом, список результатов будет содержать больше различных фаз, которые могут помочь в процессе идентификации. Для удаления дубликатов можно использовать кнопку Eliminate duplicates (удалить дубликаты) в окне Search/Match до нажатия кнопки Search (поиск), см. рис. 4.9. Когда функция Eliminate duplicates (удалить дубликаты) активирована, то:

• EVA сохраняет список лучших кандидатов, который в пять раз больше, чем параметр Max Results (максимальное количество результатов);

• EVA проверяет образцы, которые имеют очень похожие рентгенограммы, и тот же химический состав или то же название минерала (проверяется только первая часть названия, т.е. до точки, тире или пробела); такие образцы отмечаются как Duplicate (дубликаты), за исключением первого или первого, имеющего параметр I/Icor, если он не указан в первом стандарте.

•

	Scan		
<u> </u>	D u	p ==============================	
	Pattern		
-/	String		
Main D)atabase		Max Results:
MAST	ER	💌 🛛 Eliminate	eduplicates 49 📑
🔲 adı	d User Da	itabase to search I	nsert in Current Document 🔽

Рис. 4.9. Кнопка Eliminate duplicates (удалить дубликаты) в окне Search/Match.

Практическое проведение качественного анализа с помощью функции Search/match (поиск/соответствие)

Для практического проведения качественного анализа следует руководствоваться следующими инструкциями.

1. Нажать кнопку Search/match (поиск/соответствие) на панели инструментов либо клавишу F2, чтобы отобразить диалоговое окно Search/Match, в котором можно задать критерии поиска и начать поиск.

Можно связать поиск с текущей дифрактограммой или текущим образцом, их названия и цвета отображаются в панели Global Controls (общий контроль) и дублируются в диалоговом окне Search/Match с обозначением стрелкой. Чтобы изменить выбор, следует кликнуть на серую стрелку или наименование напротив нее. Стрелка станет зеленой – это означает, что данный пункт выбран.

2. Нажать кнопку Search (поиск) для старта. Продолжительность поиска зависит от числа сканируемых стандартов (обычно несколько секунд). После завершения результаты записываются в окно Search Results (результаты поиска) и могут быть включены в текущий документ. Если необходимо, можно использовать функцию исключения дубликатов.

3. Если окно результатов поиска (Search Results) еще не показано, нажмите на кнопку Search results (результаты поиска) панели инструментов или клавишу F4, чтобы вывести его на экран.

Окно результатов поиска (Search Results) состоит из 2 частей (см. рис. 4.10):

1) список результатов поиска;

2) статистика поиска.

Для работы со списком результатов можно использовать следующие опции.

- 1) Для удаления всех выделенных объектов следует нажать Delete Selection (удалить выбранное).
- 2) Для удаления всех стандартов из окна результаты поиска (Search Results) следует нажать Reset List (восстановить список).
- 3) Для копирования выбранных линий и статистики в буфер следует нажать кнопку Сору (копировать). Чтобы напечатать список результатов поиска (Search Results), вставьте содержание буфера в текстовый процессор или электронную таблицу.
- 4) Для включения файла со списком результатов поиска (SEA или MTC) в текущее окно следует нажать кнопку Read (читать). Эти файлы могут быть созданы EVA или предыдущими версиями DIFFRAC-AT. Например, SEA файлы могут быть созданы EVA или DIFFRACplus SEARCH (пользовательская программа, которая выполняет операцию поиска без диалогового окна).
- 5) Чтобы записать выбранные результаты в МТС или SEA файл следует нажать Save (сохранить). В DIFFRAC-AT SEA файл содержит все

результаты поиска, а МТС файл содержит выбранные пользователем стандарты.

Search Results					×		
SS-WW-PPPP	Compound Name	Formula	Mto	nM	FOM 🔺		
00-021-1095	Sodium Alumin	beta'	21	0	0.47		
🖲 00-039-0050	Potassium Alum	K1.5A	31	0	0.57		
300-031-0960	Potassium Alum	K2Al2	42	1	0.58		
300-021-1096	Diaoyudaoite, syn	NaAl1	38	2	0.59		
300-022-0615	Gallium Aluminu	Ga2AI	36	3	0.64		
300-023-0457	Nitrosyl Aluminu	(NO)2	35	1	0.69		
🙂 00-044-1009	Potassium Alum	beta	26	0	0.72		
300-031-1263	Sodium Alumin	Na2AI	39	5	0.74		
300-036-0154	Sodium Alumin	Na2AI	31	2	0.76		
00-019-1173	Sodium Alumin	NaAl5	27	2	0.93		
300-010-0173	Corundum, syn	Al203	13	0	0.96		
ዿ 00-046-1212	Corundum, syn	Al203	13	0	0.94		
03k0 000 00 (*	Libonito BLL for	C-(A)	40	Б	n os 👗		
Dece & Dece the colorities in a window							
Drag & Drop the selection in a window							
Search On : Scan: ALREFHT (Alrefht.RAW)							
d multiplied by : 1. 2-theta offset : 0.000							
Displacement : 0.							
2-theta window :							
Criterion : 3: Favor Complex Patterns							
Total number : 157048							
Match Chem./Subfile : 76994							
Matching Intensity : 76889							
Elapsed Time: 26.1							
🗈 Read	Save D	elete Selec	tion	Re	set List		

Рис. 4.10. Окно результатов поиска (Search Results).

4.3.8. Полуколичественный анализ

Проведение полуколичественного анализа

Полуколичественный анализ в EVA выполняется автоматически. Для каждой из найденных фаз должны быть определены соотношения интенсивностей пиков в PDF-карточке банка данных и на экспериментальной дифрактограмме. Изменять соотношение интенсивностей можно, используя ползунок. При этом на дифрактограмме будет изменяться высота красных вертикальных отрезков (обозначающих табличные данные положения и

интенсивности пиков данной фазы). Для полуколичественного метода нет необходимости добиваться полного совпадения.

Соответствующие значения относительных интенсивностей отображаются в колонке Scale Y (Шкала Y). Как только эти значения будут заданы, приблизительные значения концентрации фаз автоматически будут рассчитаны и отобразятся в столбце S-Q, при условии, что доступно значение корундового числа I/I_{cor} для каждой фазы. Полуколичественный анализ проводится на основе относительных интенсивностей образцов и их корундовых чисел I/I_{cor} (см. §3.3, метод ФА №5).

Подчеркнем, что все структурные эталоны - рассчитанные из структурных данных - имеют значения I/I_{cor} , которые, в целом, надежнее экспериментальных. Таким образом, для полуколичественного анализа целесообразно использовать структурные эталоны.

В EVA допускается введение пользователем значения I/I_{cor} . Эти данные хранятся в файле RIR (Reference Intensity Ratio – отношение стандартных интенсивностей), таким образом, ввести их нужно только один раз. При расчетах пользовательские данные имеют приоритет над значениями из базы данных PDF, если доступны оба типа данных. Имя RIR-файла и путь к нему прописаны в текстовом поле RIR File, находящемся во вкладке Databases (базы данных) меню Settings (установки). Окно метки под текстовым полем RIR File позволяет пользователю установить неизвестные значения I/I_{cor} равными 1. Такие значения индицируются синим цветом в главном наборе инструментов.

Полуколичественный анализ основан на двух предположениях, следующих ниже.

- Все фазы являются кристаллическими и идентифицируемыми, это означает, что сумма концентраций полагается равной 100 %.
- Концентрация одной фазы известна. Эта концентрация установлена в листе свойств образца в текстовом поле Concentration of added reference (концентрация добавленного стандарта). По определению, только одна фаза может выступать в качестве добавленного стандарта. В результате, если пользователь вводит значение концентрации для некоторой фазы, в то время как другая фаза уже имеет его, программа удаляет предыдущее значение.

4.3.9. Анизотропное искажение элементарной ячейки

Анизотропная деформация образца требует знания неискаженных параметров ячейки исследуемой кристаллической фазы. Они считываются из базы данных, если исследуемая фаза там присутствует. При использовании Tune Cell (настройка ячейки) целью является инструментов точное дифрактограммы, которая показывает наличие соответствие искажения структуры, с дифрактограммой, которая представляет ту же фазу без искажения. Чем ниже симметрия кристалла, тем больше параметров используется для подгонки, и тем более трудной является операция. Если известно влияние эффекта на параметры кристаллической структуры, это может упростить операцию (например, пользователь может знать, что существует сжатие в направлении *a* и расширение в направлениях *b* и *c* для данной орторомбической фазы).

Чтобы изменить параметр ячейки, следует выбрать его в раскрывающемся списке, затем настроить его значение с помощью ползунка. Новое значение параметра будет показано в соответствующем поле, а также в соответствующем столбце данных образца (a, b, и c в ангстремах, α , β и γ в градусах). Пиктограмма качества образца заменяется изображением куба, чтобы выделить тот факт, что пики относятся к модифицированному образцу.

Далее описана последовательность действий, предназначенных для упрощения графической коррекции модельной дифрактограммы.

1. Вероятно, что удаление линий Кα₂ сделает коррекцию проще.

- 2. Раскрывающийся список Show (показать) позволяет показывать фантомы небольшого ряда линий вместо всех линий. Подсистема состоит из линий, соответствующих индексам Миллера из множества *h00*, *0k0*, *00l*, *hk0*, *h0l*, *0kl*. Таким образом, во время уточнения параметра становится возможным показывать только подсистему линий, на которую повлиял конкретный параметр элементарной ячейки (например, индексы *h00* для размера *a*).
- 3. Использование опции Extended view (расширенный вид) помогает увидеть смещения линий, для этого следует выбрать Extended (расширенный) в раскрывающемся списке Screen (экран).

4.3.10. Подгонка экспериментальной дифрактограммы

Подгонка экспериментальной дифрактограммы (функция FPM) обеспечивает количественный анализ без стандарта. Это полная подгонка измеренной дифрактограммы под дифрактограмму, смоделированной с помощью эмпирической модели формы пика из базы стандартов PDF. Для использования данного метода необходимо следующее:

- известное значение корундового числа I/I_{cor} ;
- подгонка дифрактограммы с помощью функции псевдо-Войта (pseudo-Voigt);
- один из фактов: или сумма всех концентраций равна 100 %, или известна концентрация добавленного стандарта.

Функция псевдо-Войта представляет собой сочетание аналитических функций Гаусса и Лоренца. Её форма определяется коэффициентом смешения. Для данного метода требуется предварительное определение фаз, например, с помощью процедуры поиск/соответствие.

Затем проводится моделирование дифрактограммы для каждого PDF образца, при этом факторы ширины и формы пика берутся из теоретической

модели, а положение и высота пиков - из экспериментальной рентгенограммы. Масштабные факторы интенсивности и ширины пиков уточняются для каждого образца, чтобы минимизировать расхождение между моделированной и измеренной дифрактограммами. Смещение образца тоже уточняется. Также возможно уточнить позиции пиков, предполагая изменение параметров ячейки. Для этого параметры ячейки и индексы *hkl* должны быть заданы с помощью опций Tune Cell (настройка ячейки).

Моделирование дифрактограмм

Форма пика

Для моделирования пиков в программном комплексе EVA используется функция псевдо-Войта «split pseudo-Voigt function» (PV), которая задается для правой и левой частей пика:

$$PV_{left}(2\theta) = \eta \cdot L_{left}(2\theta) + (1-\eta) \cdot G_{left}(2\theta)$$
для $2\theta < 2\theta_0$,

$$PV_{right}(2\theta) = \eta \cdot L_{right}(2\theta) + (1-\eta) \cdot G_{right}(2\theta)$$
для $2\theta > 2\theta_0$, (4.5)

где 2 θ – позиция линии (вершина пика); $L_i(2\theta)$ – функция Лоренца; $G_i(2\theta)$ – функция Гаусса; η - смешивающий фактор (фактор Лоренца). Индекс *i* принимает значения *right* или *left*.

Высота пика

Высота пика I определяется относительной интенсивностью I_{hkl} линии с индексами Миллера hkl или структурными факторами, если они доступны. Применяется поправка на поляризацию Лоренца (Lorentz-Polarization).

Когда используются относительные интенсивности, высота каждого пика задается равной $I^*_{hkl} = S \cdot I_{hkl}$, где S – нормировочный множитель.

Положение пика

Во время подготовки данных возможен сдвиг положения дифрактограммы. Для этого используются инструменты X-Offset (смещение по X) или Displacem. (смещение) на панели Scan (дифрактограмма). Возможно изменение положений пиков рентгенограммы, как при изотропном, так и анизотропном искажении ячейки. Для этого используются инструменты Tune Cell (настройка ячейки) на панели Pattern (рентгенограммы).

Смещение образца всегда выполняется в ходе уточнения. Значение смещения может быть представлено двумя способами:

• дополнительное смещение – относительно дифрактограммы до начала уточнения, опция "Delta displacement" ("Дельта смещение");

• общее смещение – относительно исходных данных, опция "Displacement" ("Смещение").

Оба значения равны, если до уточнения к дифрактограмме не применялись функции смещения. Параметры ячейки также можно уточнить по запросу во время процесса подгонки. Когда параметры ячейки уточнены, их значения обновляются нажатием кнопок Create (создать) или Update (обновить).

4.3.11. Определение параметров искажения образца (определение FPM)

Для определения параметров искажения образца необходимо иметь экспериментальную дифрактограмму и соответствующий PDF-стандарт в документе EVA.

Убедитесь, что используются оригинальные измеренные данные; особенно важно не работать с данными после вычитания фона. Если уточнение производится после выполнения процедуры поиска/соответствия, используйте кнопку Append (добавить) для вычитания фона и не забывайте выбирать исходную дифрактограмму для уточнения. Для каждой выбранной дифрактограммы комплекс EVA уточняет масштабный множитель и параметры ширины пиков с помощью выше описанной процедуры подгонки. Результат переводится в концентрации с использованием корундовых чисел *I*/*I*_{cor}.

Очень важно проверять, указано ли значение *I*/*I*_{cor} в стандарте PDF. Если нет, то программа, либо использует пользовательское значение для этого образца, либо значение по умолчанию равное единице, но тогда значения концентраций будут некорректными.

Предпочтительно выбирать стандарты, которые рассчитаны по структурным параметрам из базы данных. Они всегда имеют более достоверное значение корундовых чисел *I*/*I*_{cor}, чем экспериментальные значения.

Практическое применение подгонки параметров искаженной ячейки

Когда рассматриваемая фаза подозревается в наличии искажения параметров ячейки (например, вследствие эффекта твердого раствора), параметры ячейки необходимо уточнить. Эта процедура выполняется в несколько шагов, описанных ниже.

- 1. Выбрать рассматриваемый образец в главном наборе инструментов.
- 2. Нажать на кнопку Properties (свойства).
- 3. В появляющемся диалоговом окне Pattern Properties (свойства образца), отметить опции Adjust (уточнить) для каждого из уточняемых параметров.
- 4. Подтвердить нажатием клавиши ОК.

Запуск уточнения параметров искаженной ячейки

Чтобы запустить уточнение следует выполнить следующие действия.

- 1. В главном наборе инструментов, панель Patterns (рентгенограммы) выбрать инструменты FPM Eval (расчет FPM).
- 2. В списке объектов выбрать интересующие нас рентгенограммы; по желанию используйте множественный выбор Windows (удерживайте кнопки CTRL или SHIFT при щелчке мышью). Только выбранные рентгенограммы будут использованы для моделирования дифрактограммы.
- 3. Если документ включает несколько дифрактограмм, то необходимо выбрать интересующую нас дифрактограмму из раскрывающегося списка.
- 4. Нажать Reset (восстановить), если необходимо вернуть параметры к их значениям по умолчанию (опция не работает для первого вычисления).
- 5. Чтобы изменить интервал углов 20, использованный для уточнения, следует выбрать опцию Limit from (предел от) и изменить значения в текстовых полях.
- 6. Чтобы изменить степень полинома (см. методы вычитания фона), использованного для моделирования фона, следует выбрать новое значение в раскрывающемся списке Background (фон).
- 7. Нажать Evaluate (расчет). Будет запущено уточнение, откроется диалоговое окно Progress (прогресс), по окончании уточнения появляется отчет в диалоговом окне FPM Fit Results (результаты уточнения FPM).

Отчет об уточнении

Итог процесса уточнения будет показан в диалоговом окне FPM Fit Results (результаты уточнения FPM). Параметрами, которые показывают совпадение между измеренной и моделированной дифрактограммами, являются R/R_0 и RWP: чем они меньше, тем более достоверны результаты. Величина R/R_0 стремится к единице при идеальном уточнении. Предела для значения RWP не существует.

Отчет об уточнении может быть скопирован в буфер при помощи кнопки Clipboard Copy (копировать в буфер) и может быть вставлен в другой документ Windows (в текстовый или в электронную таблицу).

Подтверждение правильности результата и графическая проверка

Для подтверждения результатов следует нажать кнопку Create (создать) или Update (обновить). Надо иметь в виду, что до тех пор, пока не была нажата эта кнопка, параметры не сохраняются. Важно не производить любых других операций (особенно не изменять выбор рентгенограммы или не выбирать другие инструменты), если результат не сохранен.

Кнопка Create/Update (создать/обновить) создает моделированную дифрактограмму, которая идентифицируется в списке дифрактограмм главного набора инструментов пиктограммой, в виде синей буквы Е ("evaluation"), в то время как у экспериментальных дифрактограмм на пиктограмме отображается номер.

Чтобы точно уловить расхождения между измеренной и моделированной дифрактограммами следует:

• в раскрывающемся окне Screen (экран) выбрать Extended (расширенный);

• произвести вычитание дифрактограммы.

Для вывода результатов количественного анализа следует выбрать моделированную дифрактограмму, нажать на кнопку Properties (свойства).

Полученные результаты также могут быть скопированы в буфер.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне благодарят доцентов Марычева М.О., Иванова В.А. и старшего преподавателя Сомова Н.В. за помощь в подготовке данного методического пособия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander L., Klug H. P. Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures. // Anal.Chem., 1948. V.20. №10. P.886-889.

2. Bezjak A. X-ray quantitative analysis of multiphase systems. – Groat. Chem. Acta, 1961. V.33. №4. P.197-200.

3. Chung F.H. A new X-ray diffraction method for quantitative multicomponent analysis. // Advances in X-ray Analysis, 1973. V.17. p.106-115.

4. Copeland L.E., Bragg R.H. Quantitative X-ray diffraction analysis. – Anal. Chem., 1958. V.30. №2. P.196-201.

5. Driz V.A., Salin A.L. On the quantitative phase analysis of clays. // Intern. Clay Confer. Preprints. Madrid, 1972. P.577-588.

6. Hubbard C.R., Evans E.H. The reference intensity ratio, I/I_c , for computer simulated powder patterns. // J. Appl. Cryst. 1976. V.9. P.169.

7. EVA 15 User Manual Release 2009. Karlsruhe, 2009. 258 p.

8. Karlak R.F., Burnett D.S. Quantitative phase analysis X-ray diffraction. // Anal. Chem. 1966. V.38. №12. P.183-187.

9. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Springer, 2005. – 713 p.

10. Robert E. Dinnebier, Simon J.L. Billinge. Powder Diffraction: Theory and Practice. Cambridge: RSCPublishing. 2008. 605 p.

11. Savitzky A., Golay M.J.E. // Analytical Chemistry, 1964. Vol. 36. P. 1627-1639.

12. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. Т.2. М.: Изд-во МГУ, 1964. 489 с.

13. Васильев Е.К., Нахмансон М.С. Качественный ретгенофазовый анализ. – Новосибирск: Наука, 1986. – 200 с.

14. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Металлургиздат, 1970. – 352 с.

15. Громилов С.А. Введение в рентгенографию поликристаллов. Учеб.-метод. пособие. – Новосибирск: НГУ, 2009. – 54 с.

16. Завьялова Л.Л., Ивойлов А.С. Использование способов добавок и разбавлений в рентгеновском количественном фазовом анализе. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 1970. Вып. VI. С. 56-61.

17. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. М.: Недра, 1974. 183 с.

18. Нахмансон М.С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгендифракционными и спектральными методами. – Л.: Машиностроение, 1990. – 356 с.

19. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.

20. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. – М.: Физматгиз, 1954. – 380 с.