



**В.С. Русаков,
А.М. Гапочка, Т.В. Губайдулина**

РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

УЧЕБНАЯ (ОЗНАКОМИТЕЛЬНАЯ) ПРАКТИКА



Москва

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

2026

Рентгеновский дифракционный анализ. Учебная (ознакомительная) практика: Учебное пособие / В.С. Русаков, А.М. Гапочка, Т.В. Губайдулина – М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2026. 92 с.

ISBN 978-5-8279-0376-5

Настоящее учебное пособие имеет целью ознакомить студентов с основными понятиями и элементами структурной кристаллографии, а также помочь овладеть основными методами рентгеновского дифракционного анализа. Учебное пособие написано в соответствии с Рабочей программой дисциплины «Учебная (ознакомительная) практика» по специальности 03.05.02 «Фундаментальная и прикладная физика» на физическом факультете МГУ. Профиль/специализация образовательной программы: Экспериментальная и теоретическая физика конденсированных сред, наноструктур и биосистем.

Экспериментальная часть учебной практики проходит на кафедре общей физики физического факультета на примере работы с современным рентгеновским дифрактометром MiniFlex600, входящим в состав Центра коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова "Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование" (istina.msu.ru). Полнофункциональный рентгеновский дифрактометр общего назначения MiniFlex600 предназначен для анализа поликристаллических материалов. С помощью дифрактометра возможно проведение качественного и количественного фазового анализа, определение кристаллической структуры и уточнение ее параметров, определение размеров кристаллитов и степени искажений кристаллической решетки.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов старших курсов высших учебных заведений.

Рецензенты:

доктор физ.-мат. наук, профессор Н.С. Перов,
доктор физ.-мат. наук, доцент А.П. Орешко

Подписано в печать 1.06.2026 г.
Формат А5. Объем 5,75 п.л. Тираж 50 экз.
Заказ №

Отпечатано в отделе оперативной печати
физического факультета МГУ

ISBN 978-5-8279-0376-5

© Русаков В.С., Гапочка М.Г., Губайдулина Т.В., 2026 г.

© Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. 2026 г.

Оглавление

I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ	5
1. Пространственная решетка, узлы и атомный базис кристалла..	5
1.1 Трансляции и элементарная ячейка	5
1.2 Кристаллографическая система координат и кристаллографические индексы	6
2. Основные понятия симметрии кристаллической решетки.....	6
2.1 Операции и элементы симметрии	6
2.2 Понятие группы операций симметрии	7
2.3 Операции и элементы точечных групп симметрии	7
2.4 Операции симметрии пространственных групп.....	8
2.5 Пространственные группы симметрии.....	9
2.6 Классификация пространственных групп.....	10
2.7 Обозначения кристаллографических классов	12
2.8 Группа и решетка Браве	12
2.9 Обозначение пространственных групп	14
II. РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ	16
1. Источник рентгеновского излучения – рентгеновская трубка	16
2. Спектр рентгеновского излучения	17
2.1 Свойства тормозного излучения	18
2.2 Свойства характеристического излучения.....	19
3. Когерентное рассеяние (дифракция) рентгеновского излучения, условие Лауэ и закон Вульфа-Брэгга.....	23
4. Общая формула структурного анализа когерентно рассеянного рентгеновского излучения	24
III. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ.....	26
1. Общая информация о MiniFlex600.....	26
2. Оптическая схема дифрактометра	28
3. Блок-схема дифрактометра и его компоненты	30
3.1 Основной блок дифрактометра	31
3.2 Система водяного охлаждения.....	32
3.3 Устройство для вращения и круглая кювета для образца.	33
4. Описание характеристик составляющих элементов прибора..	35
5. Инструкция по безопасной эксплуатации дифрактометра.....	36
IV. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА	41
1. Подготовка образцов к измерениям.....	41
2. Включение дифрактометра MiniFlex600	42

3.	Запуск измерений.....	46
4.	Выключение дифрактометра MiniFlex600	47
V.	ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ.....	53
1.	Метод наименьших квадратов.....	53
2.	Функции и задачи анализа дифрактограмм	55
2.1	Основные функции и задачи анализа порошковых дифрактограмм	55
2.2	Общие для всех задач операции.....	56
3.	Полнопрофильный анализ рентгеновских порошковых дифрактограмм.....	67
3.1	Метод WPPD (Пауля).....	67
3.2	Метод WPPF (Ритвельда).....	67
4.	Оценка размеров кристаллитов и микронапряжений	74
4.1	Методы Уильямсона-Холла, Гальдера-Вагнера и Шеррера	74
4.2	Реализация методов	75
VI.	ВЫПОЛНЕНИЕ УЧЕБНОЙ ПРАКТИКИ.....	81
1.	Тема 1. Подготовительный этап практики с использованием рентгеновских методов исследования	81
1.1	Типовые рассматриваемые по теме вопросы.....	81
1.2	Порядок выполнения работы.....	82
2.	Тема 2. Определение кристаллической структуры и уточнение ее параметров, рентгеновский фазовый анализ.....	82
2.1	Типовые рассматриваемые по теме вопросы.....	82
2.2	Порядок выполнения работы.....	83
	Задача 1. Получение параметров дифрактограммы калибровочного образца SRM650f для юстировки дифрактометра.....	83
	Задача 2. Уточнение параметров кристаллической структуры однофазного образца с известным элементным составом.....	85
	Задача 3. Рентгеновский фазовый анализ многофазного образца с известным элементным составом.	86
	Задача 4. Определить размеры кристаллитов и микродеформаций образца с известным элементным составом.....	88
3.	Аттестация обучающихся	90
VII.	Литература и ресурсы информационно-коммуникационной сети «Интернет».....	92

I. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Кристаллы – твердые тела, обладающие трансляционной симметрией атомной структуры и при равновесных условиях образования, имеющие форму правильных симметричных многогранников.

1. Пространственная решетка, узлы и атомный базис кристалла

Кристаллическая структура (структура кристалла) – это конкретное расположение конкретных атомов (молекул) в пространстве; а также элементы симметрии, законы или мотивы этого расположения.

Узлы кристалла – это идентичные, физически эквивалентные (гомологические), точки кристалла (необязательно совпадающие с атомом).

Атомный базис кристалла – одинаковая группа конкретных атомов (молекул) с конкретным взаимным расположением, связанная с каждым узлом кристалла.

Пространственная решетка кристалла – это бесконечная трехмерная совокупность всех узлов кристалла, которая отображает симметрию структуры кристалла.

Узловая прямая (ряд) – совокупность узлов кристалла, лежащих на одной прямой.

Узловая плоскость – совокупность узлов кристалла, лежащих в одной плоскости.

1.1 Трансляции и элементарная ячейка

Трансляция – это параллельный перенос узла вместе с атомным базисом кристалла, который задается вектором трансляции R .

Период трансляции – модуль вектора трансляции $R = |R|$.

Векторный базис пространственной решетки – это совокупность элементарных трансляций: a , b и c – трех векторов некомпланарных трансляций с наименьшими периодами трансляций, наилучшим образом отражающая симметрию пространственной решетки.

Элементарные трансляции a , b и c (наряду с типом элементарной ячейки) полностью определяют пространственную решетку.

Элементарная ячейка – параллелепипед, сторонами которого являются три элементарные трансляции a , b и c .

Параметры (метрика) **элементарной ячейки** – периоды (длины) элементарных трансляций – a , b , c и углы между ними – α , β , γ .

Объем элементарной ячейки равен смешанному произведению базисных векторов:

$$v = (a[bc]) = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)^{1/2}..$$

1.2 Кристаллографическая система координат и кристаллографические индексы

Кристаллографическая система координат – правовинтовая прямолинейная (в общем случае косоугольная) система координат с началом координат (центром системы координат) в узле пространственной решетки и кристаллографическими осями в виде узловых прямых пространственной решетки. При наличии элементов симметрии кристаллографические оси выбираются по осям симметрии или по нормальям к плоскостям симметрии!

Узел кристаллической решетки. Положение любого узла решетки определяется вектором пространственной решетки: $R = ta + nb + pc$, где m, n, p – целые (для узлов на кристаллографических осях) или дробные числа (в случае дополнительного параллельного переноса), которые называются индексами узла и записываются обычно без скобок или заключаются в двойные квадратные скобки: mnp , $[[mnp]]$.

Узловые ряды. За индексы семейства параллельных узловых рядов (кристаллографического направления) выбираются индексы $[[mnp]]$ ближайшего к началу координат узла прямой этого семейства, проходящей через начало координат. Все узлы этой узловой прямой имеют пропорциональные индексы $[[km kn kp]]$, где k – общий целый множитель (номер узла, считая начальный нулевым).

Индексы семейства идентичных параллельных узловых рядов (кристаллографического направления) записываются в виде: $[mnp]$.

Узловая плоскость. Индексы Миллера. Пусть узловая плоскость пересекает оси кристаллографической системы координат в (произвольных) узлах $[[m00]]$, $[[0n0]]$, $[[00p]]$. Умножим обратные величины индексов этих узлов – $1/m$, $1/n$, $1/p$ на наименьшее общее кратное r для m, n, p . В результате получим индексы Миллера (h, k, l) – наименьшие целые значения: $h = r/m$, $k = r/n$, $l = r/p$. Индексы Миллера задают семейство идентичных параллельных равноотстоящих узловых плоскостей и записываются в виде: (hkl) .

2. Основные понятия симметрии кристаллической решетки

Симметрия – свойство бесконечного пространства или его конечной области (объекта) (например, полей физических величин, кристаллического пространства и т.д.) совмещаться самим с собой после выполнения так называемых операций (преобразований) симметрии.

2.1 Операции и элементы симметрии

Операция симметрии – это преобразование объекта, при котором он совмещается сам с собой, – повороты, отражения, инверсии, параллельные переносы, либо комбинации этих операций.

Элемент симметрии – геометрический образ, с помощью которого можно осуществить операцию симметрии – ось поворота, плоскость отражения, центр инверсии, вектор параллельного переноса).

2.2 Понятие группы операций симметрии

Множество (совокупность) элементов $\{\hat{g}_1, \hat{g}_2, \dots, \hat{g}_n\}$ (в том числе операций симметрии) называется **группой** (G), если выполняются групповые аксиомы (правила):

1) в группе определено групповое действие – закон умножения (композиции) так, что произведение любой пары элементов группы G есть элемент, принадлежащий той же группе (замкнутость группы):

$$\hat{g}_i \hat{g}_j = \hat{g}_k \in G \text{ (в общем случае } \hat{g}_i \hat{g}_j \neq \hat{g}_j \hat{g}_i \text{);} \quad (1)$$

2) для любых элементов группы умножение ассоциативно:

$$\hat{g}_i (\hat{g}_j \hat{g}_k) = (\hat{g}_i \hat{g}_j) \hat{g}_k; \quad (2)$$

3) существует единичный элемент $\hat{e} \in G$ такой, что для любого $\hat{g}_i \in G$:

$$\hat{e} \hat{g}_i = \hat{g}_i \hat{e} = \hat{g}_i; \quad (3)$$

4) для любого элемента $\hat{g}_i \in G$ существует обратный ему элемент $\hat{g}_i^{-1}$, такой что

$$\hat{g}_i \hat{g}_i^{-1} = \hat{g}_i^{-1} \hat{g}_i = \hat{e}. \quad (4)$$

Число элементов n в группе G , называется порядком группы.

Генераторы группы – минимальный набор элементов группы, из которых можно при помощи умножения получить все остальные элементы.

2.3 Операции и элементы точечных групп симметрии

Точечная группа симметрии – группа операций симметрии, которые оставляют на месте по крайней мере одну точку объекта (описывает внешнюю форму конечных тел – огранку кристаллов, определяет симметрию макроскопических свойств тела и описывает симметрию пространства в точке). Всего существуют 32 точечные группы симметрии (кристаллографические классы симметрии).

Операции симметрии точечных групп:

- повороты на $360^\circ/n$ вокруг осей симметрии порядка $n = 1, 2, 3, 4, 6$ ($\hat{n}$),
- зеркальное отражение в плоскости симметрии ($\hat{m}$),
- инверсия (отражение в точке – симметрия относительно точки) ($\hat{1}$), инверсионные повороты (сочетание поворота и инверсии) ($\hat{\bar{n}}$).

Элементы симметрии точечных групп:

- поворотные оси симметрии (n),
- зеркальная плоскость симметрии (m),
- центр симметрии (инверсии) ($\bar{1}$),
- инверсионные ($\bar{n}$) оси симметрии.

Точечная группа симметрии определяется группой элементов симметрии, проходящих через точку.

Точечные группы симметрии называются также кристаллографическими классами симметрии (всего существует 32 класса).

Инверсионный поворот – сочетание поворота и инверсии: $\hat{n} = \hat{1}\hat{n} = \hat{n}\hat{1}$.

Обозначения основных и составных элементов точечной симметрии в Международной системе (Германа-Могена) приводятся в таблицах ниже (Таблица 1 и Таблица 2).

Таблица 1. Международная система (Германа-Могена) обозначений основных элементов точечной симметрии.

Основные элементы точечной симметрии						
Поворотные оси симметрии n – порядок оси симметрии					Центр симметрии	Зеркальная плоскость
n					$\bar{1}$	m
1	2	3	4	6		

Таблица 2. Международная система (Германа-Могена) обозначений составных элементов инверсионных поворотов.

Составные элементы точечной симметрии				
Инверсионные оси симметрии n – порядок оси симметрии				
$\bar{n}$				
$\bar{1}$	$\bar{2} = m$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$

2.4 Операции симметрии пространственных групп

Составные части пространственных групп (операции и элементы симметрии):

1. Трансляции и параллельные переносы пространственной решетки:

- трансляции (координатные) – P ,
- трансляции + параллельные переносы на доли трансляций (координатные + «наклонные») – $C(A, B)$, I , F , R .

2. Операции и элементы точечной симметрии (закрытые операции и элементы симметрии):

- поворотные оси – 1, 2, 3, 4, 6,
- инверсионные оси – $\bar{1}$, $\bar{2} = m$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ («поворот + инверсия в точке»).

3. Комбинированные (открытые) операции и элементы симметрии:

- винтовые оси («поворот + параллельный перенос вдоль оси») – $2_1(2_{-1})$; $3_1, 3_2(3_{-1})$; $4_1, 4_2(4_{-2})$, $4_3(4_{-1})$; $6_1, 6_2, 6_3(6_{-3})$, $6_4(6_{-2})$, $6_5(6_{-1})$;
- плоскости скользящего отражения («отражение + параллельный перенос на доли трансляций вдоль плоскости») – a , b , c , e , n , d .

Основные операции симметрии пространственных групп:

1. Поворот вокруг оси симметрии n ($\alpha_n = 360^\circ/n$),
2. Отражение в точке (инверсия – $\bar{1}$)
3. Зеркальное отражение в плоскости ($m = \bar{2}$)
4. Трансляция и параллельный перенос на доли трансляции (вектор параллельного переноса): $T = ma + nb + pc$, где m, n, p – произвольные целые (координатные трансляции), а также дробные («наклонные» переносы) числа: $1/2, 1/3, 1/4$ и $1/6$.

Комбинированные операции симметрии пространственных групп:

1. Сочетание операций поворота и переноса: поворот вокруг оси на элементарный угол поворота $\alpha_n = 360^\circ/n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6$) и параллельный перенос вдоль оси на m/n ($m = 1, 2, \dots, n$) периода τ ; τ/n – элементарная трансляция винтовой оси (ход, шаг) при правовинтовом согласовании направления поворота и переноса.

Элемент операции симметрии – винтовая ось. Обозначение – n_m :

$2_1 (2_{-1}); 3_1, 3_2 (3_{-1}); 4_1, 4_2 (4_{-2}), 4_3 (4_{-1}); 6_1, 6_2, 6_3 (6_{-3}), 6_4 (6_{-2}), 6_5 (6_{-1})$.

2. Сочетание операций зеркального отражения и переноса: зеркальное отражение в плоскости и параллельный перенос вдоль плоскости на доли трансляций (скользящее отражение):

- a, b, c – на $1/2a, 1/2b, 1/2c$ соответственно;
- e – наложение двух независимых плоскостей скользящего отражения: a и b или a и c или b и c ;
- n – на $1/2(a + b)$ или $1/2(a + c)$ или $1/2(b + c)$;
- d – на $1/4(a + b)$ или $1/4(a + c)$ или $1/4(b + c)$.

Элемент операции симметрии – **плоскость скользящего отражения**. Обозначение – a, b, c, e, n, d .

2.5 Пространственные группы симметрии

Пространственные (Федоровские) группы симметрии описывают симметрию атомную структуру кристаллов; всего существует 230 групп.

Подгруппой группы G называется множество элементов из группы G , образующее группу относительно того же закона композиции, что и в группе G .

В пространственной группе G можно выделить подгруппу трансляций $G_t \subseteq G$ и подгруппу вращений $G_r \subseteq G$, при этом: $G = G_t \cup G_r$ и $G_t \cap G_r = \emptyset$.

Трансляционная подгруппа $G_t \subseteq G$ – совокупность трансляций и параллельных переносов на доли трансляций, присущих данной пространственной группе;

Решетка Браве – пространственная решетка, соответствующая трансляционной подгруппе G_t ; всего таких решёток 14.

Подгруппа вращений $G_r \subseteq G$ включает собственно повороты n , зеркальное отражение m и их сочетания с параллельным переносом (винтовые оси n_m и плоскости скользящего отражения a, b, c, e, n, d).

Каждая из 230 групп макроскопически соответствует одной из 32 точечных групп (кристаллографических классов симметрии).

Для описания пространственной группы достаточно указать решетку Браве и элементы симметрии в одной элементарной ячейке.

Все узлы пространственной решетки описываются одной точечной группой (точечной группой кристалла).

Не идентичные (не гомологические) точки элементарной ячейки (в которых могут располагаться атомы) описываются разными точечными группами.

Точки, не лежащие на элементах симметрии точечных групп, имеют наиниžшую симметрию ($L_1, C_1, 1$) и называются точками общего положения.

Точки, лежащие на элементах симметрии, имеют симметрию не ниже симметрии соответствующего элемента и называются точками частного положения.

Точки, лежащие на пересечении нескольких элементов симметрии, имеют симметрию точечной группы, определяемой сочетанием этих элементов.

Точечная группа кристалла (узлов в кристалле) однозначно связана с его пространственной группой и получается из последней приравниванием нулю всех трансляций и параллельных переносов.

Все элементы симметрии пространственной группы, содержащие трансляции (и параллельные переносы), превращаются при этом в соответствующие элементы симметрии точечной группы – винтовые оси симметрии и плоскости скользящего отражения переходят в поворотные оси и в плоскости зеркального отражения соответственно.

2.6 Классификация пространственных групп

Классификация пространственных групп по порядку симметрии (см. Рисунок 1):

- Категории – по особым направлениям в кристалле.
- Сингонии – по характерной точечной симметрии узлов в кристалле.
- Классы – по точечной группе симметрии узлов.

Классификация пространственных групп по метрике трансляционной группы (см. Рисунок 1):

- Координатные системы решеток – по векторному базису (a, b, c).
- Типы решеток Браве – по группе трансляций параллельных переносов.

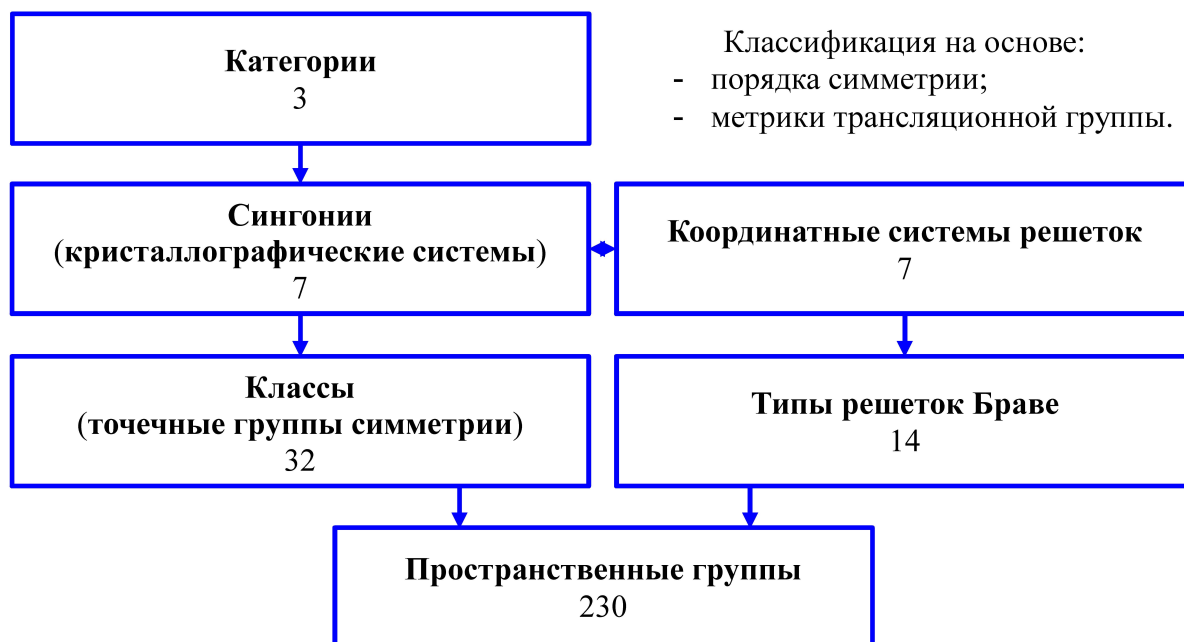


Рисунок 1. Классификация пространственных групп.

Особенное (единичное) направление в кристалле – единственное, не повторяющееся в кристалле направление.

Симметрически эквивалентные направления в кристалле – повторяющиеся направления, связанные между собой элементами симметрии.

Кристаллы делятся на три категории в зависимости от числа особенных направлений и от имеющихся осей симметрии:

1. Низшая категория – несколько особенных направлений, нет осей симметрии 3-, 4- или 6-го порядка (пример – прямоугольный параллелепипед, имеющий три оси 2-го порядка).

2. Средняя категория – одно особенное направление, совпадающее с единственной осью симметрии 3-, 4- или 6-го порядка (пример – трех-, четырех- и шестигранная правильные призмы).

3. Высшая категория – нет особенных направлений, есть несколько осей симметрии 3-, 4- или 6-го порядка (пример – куб).

Три категории разделяются на семь сингоний по признаку характерной точечной симметрии узлов решетки.

Низшая категория (несколько особенных направлений):

1. Триклинная (трижды наклонная) сингония (tr) – нет осей и плоскостей симметрии.

2. Моноклинная (одна наклонная) сингония (m) – есть одна ось симметрии 2-го порядка, или одна плоскость симметрии, или и ось и плоскость.

3. Ромбическая (орторомбическая) сингония (o) – есть более одной оси 2-го порядка или более одной плоскости симметрии.

Средняя категория (одно особенное направление):

1. Тетрагональная сингония (t) – есть одна основная ось 4 или $\bar{4}$.

2. Тригональная (ромбоэдрическая) сингония (rh) – есть одна основная ось 3 или $\bar{3}$.

3. Гексагональная сингония (h) – есть одна основная ось 6 или $\bar{6}$.

Высшая категория (нет особенных направлений):

1. Кубическая сингония (c) – есть четыре оси 3-го порядка.

Разделение на сингонии определяет выбор кристаллографической системы координат и определяющей ее тройки базисных векторов a, b, c , или, иначе говоря, метрики: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$.

2.7 Обозначения кристаллографических классов

Международные (Германа–Могена) символы (акцент на расположении элементов симметрии относительно осей координат):

n – ось симметрии n -го порядка,

$\bar{n}$ – инверсионная ось симметрии n -го порядка,

m – плоскость симметрии,

nm – ось симметрии n -го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль неё (содержащих её),

n/m – ось симметрии порядка n и плоскость симметрии, перпендикулярная к ней,

$n2$ – ось симметрии порядка n и n осей второго порядка, перпендикулярных к ней,

n/mmm – ось симметрии n -го порядка и плоскости, параллельные и перпендикулярные к ней,

$\bar{n}m2$ или $\bar{n}2m$ – инверсионная ось симметрии n -го порядка (n – чётное), $n/2$ плоскостей симметрии, проходящих вдоль неё и $n/2$ осей второго порядка, к ней перпендикулярных,

$\bar{n}m$ (n – нечётное) – инверсионная ось симметрии n -го порядка, n плоскостей симметрии, проходящих вдоль неё и n осей второго порядка, к ней перпендикулярных.

Символ пространственной группы содержит символ типа центрировки решетки Браве ($P, C (A, B), I, R, F$) и международный символ точечной группы симметрии. При этом символы осей и плоскостей симметрии в символе могут изменяться на символы винтовых осей и скользящих плоскостей в соответствии с их наличием в данной конкретной кристаллической решетке.

2.8 Группа и решетка Браве

Три последовательно выполняемые правила выбора элементарной ячейки в кристаллической структуре (правило Браве):

1. Симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии (сингонии) кристалла (точечной симметрии узла).

2. Элементарная ячейка должна иметь максимальное число равных ребер и равных углов.

3. При условии выполнения двух первых правил элементарная ячейка должна иметь минимальный объем (содержать минимальное число узлов).

Все узлы пространственной решетки обладают одинаковой точечной симметрией, относящейся к одной из 7 сингоний (кристаллографических систем).

Пространственная решетка преобразуется в себя также и группой трансляций (собственно трансляций и параллельных переносов на доли трансляций).

Группа Браве – трансляционная группа (набор элементарных трансляций и параллельных переносов на доли трансляций), учитывающая точечную симметрию (узлов) пространственной решетки.

Решетка Браве – бесконечная пространственная решетка, получаемая из одного узла группой Браве (классификация пространственных решеток).

Все кристаллические структуры описываются 14 решётками Браве, число которых определяется симметрией:

- Триклинная (tr): примитивная (P);
- Моноклинная (m): примитивная (P) и базоцентрированная (A, B, C);
- Ромбическая (орторомбическая) (o): примитивная (P), базо- (A, B, C), гране- (F) и объемно-центрированная (I);
- Тетрагональная (t): примитивная (P) и объемно-центрированная (I);
- Тригональная (ромбоэдрическая) (rh): примитивная (P);
- Гексагональная (h): базоцентрированная (A, B, C) и вместо Тригональной примитивной (P) – гексагональная дважды объемно-центрированная (R);
- Кубическая (c): примитивная (P), гране- (F) и объемно-центрированная (I).

Координатный базис – совокупность координат всех узлов в элементарной ячейке.

В зависимости от числа и расположения узлов различают различные типы центрировки элементарных ячеек (решеток Браве) (см. Рисунок 2):

- P – примитивные с координатным базисом (000) (1 узел);
- A, B, C – базоцентрированные с координатным базисом $(000 + 0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $(000 + \frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, $(000 + \frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ (2 узла);
- F – гранецентрированные с координатным базисом $(000 + \frac{1}{2}\frac{1}{2}0 + \frac{1}{2}0\frac{1}{2} + 0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ (4 узла);
- I – объемно-центрированные с координатным базисом $(000 + \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ (2 узла);
- R – дважды объемно-центрированные с координатным базисом $(000 + \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3} + \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3})$ (3 узла).

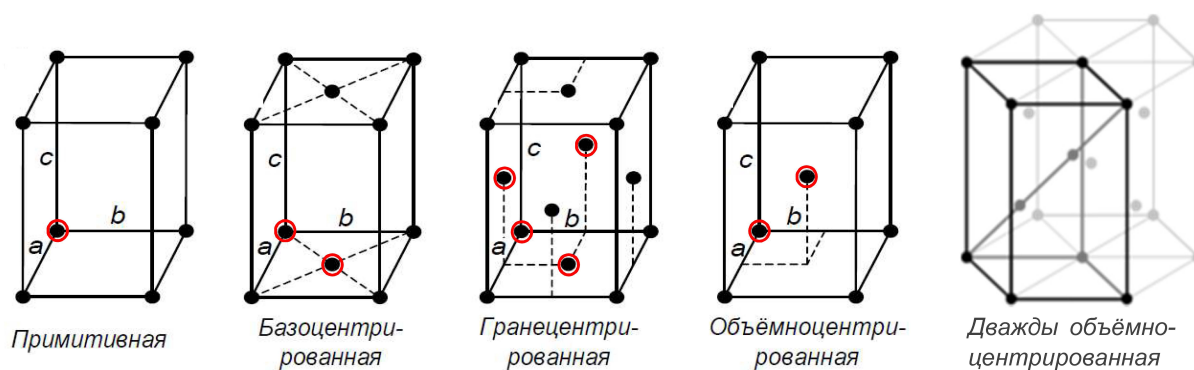
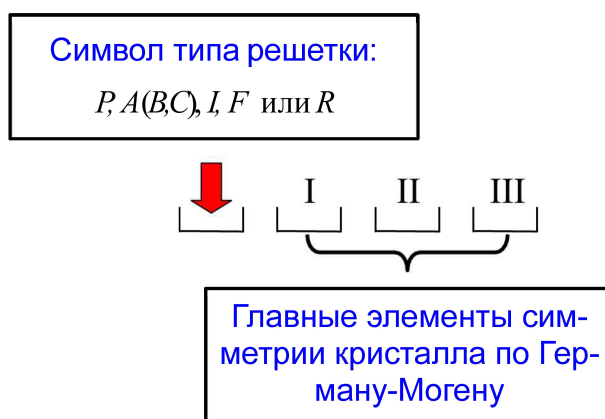


Рисунок 2. Элементарные ячейки с различным типом центрировки.

2.9 Обозначение пространственных групп

Международный (Германа – Могена) символ для пространственной группы строится по тем же принципам, что и символ кристаллографической точечной группы, плюс символы комбинированных элементов симметрии (точечных и трансляционных) и в начало символа добавляется тип центрировки элементарной ячейки (Рисунок 3).



	Позиция символа		
Категория	I	II	III
Особые направления			
Низшая: $a \neq b \neq c$	X	Y	Z
Средняя: $a = b \neq c$	Z	$X = Y (=U)$	Диагональное направление
Высшая: $a = b = c$	$X = Y = Z$	3	Диагональное направление

Рисунок 3. Схема построения международных символов.

Символы комбинированных элементов симметрии:

- a, b или c – плоскости скользящего отражения при скольжении вдоль одной из осей кристаллической ячейки на половину трансляции;
- n или d – плоскости скользящего отражения при скольжении вдоль диагонали грани или пространственной диагонали ячейки (клиноплоскости) на половину диагонали или четверти диагонали соответственно.

Типы центрировки элементарной ячейки:

- P – примитивная;
- C , A или B – базоцентрированная (дополнительный узел в центре грани C , A или B), A и B ячейки называют также боцентрированными;
- I – объёмно-центрированная (дополнительный узел в центре ячейки);
- F – гранецентрированная (дополнительные узлы в центрах трех граней);
- R – дважды объёмно-центрированная (два дополнительных эквидистантных узла на большой диагонали гексагональной ячейки).

II. РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Рентгеновское излучение (Х-лучи) – коротковолновые электромагнитные волны в спектральной области между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением в пределах длин волн от $\sim 10^{-2}$ Å до $\sim 10^3$ Å, с энергией фотонов от ~ 10 эВ до ~ 1 МэВ (Рисунок 4) ($\lambda \sim 1$ Å $\Rightarrow T = \lambda/c \sim 3 \cdot 10^{-19}$ с, $\nu = c/\lambda \sim 3 \cdot 10^{18}$ с $^{-1}$, $E_\gamma = h\nu/1\text{эВ} \sim 12$ кэВ).

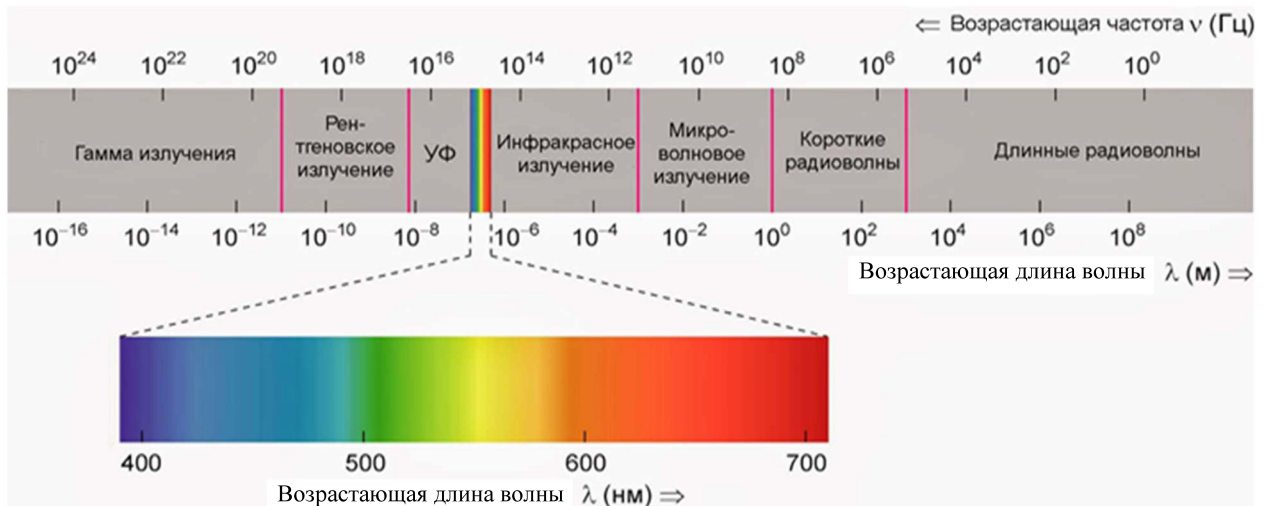


Рисунок 4. Шкала электромагнитных волн.

1. Источник рентгеновского излучения – рентгеновская трубка

Источником рентгеновских лучей обычно являются рентгеновские трубки, представляющие собой двухэлектродные электровакуумные приборы (Рисунок 5). Рентгеновские лучи возникают при бомбардировке анода быстрыми электронами.

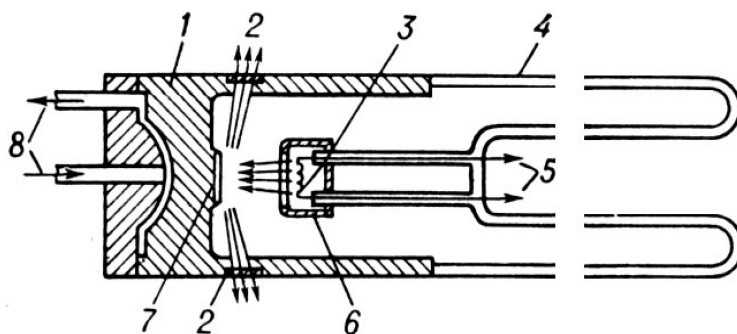


Рисунок 5. Схема рентгеновской трубки:

- 1 – металлический стакан анода (заземляется);
- 2 – бериллиевые вакуумно-плотные окна;
- 3 – термоэмиссионный катод (вольфрамовая нить);
- 4 – стеклянная колба (давление $P < 10^{-9}$ мбар $\approx 10^{-12}$ атм) (1 бар ≈ 0.987 атм. ≈ 750 мм рт. ст. (торр));
- 5 – выводы катода с напряжением накала и высоким напряжением;
- 6 – электростатическая система фокусировки электронов;
- 7 – анод (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Rh или Ag);
- 8 – патрубki для подсоединения системы водяного охлаждения.

Основные характеристики рентгеновской трубки:

- ускоряющее напряжение 1 – 500 кВ,
- электронный ток (0.01 мА – 1 А),
- мощность (2 Вт – 60 кВт),
- удельная мощность, рассеиваемая анодом (10 – 104 Вт/мм²).

Рентгеновские трубки различаются по:

- материалу анода,
- мощности,
- форме и размерам области излучения анода (фокуса),
- способу получения пучка электронов и его фокусировки,
- степени вакуумирования,
- способу охлаждения анода.

На приведенном ниже рисунке (Рисунок 6) представлен внешний вид некоторых из современных рентгеновских трубок.



Рисунок 6. Внешний вид современных рентгеновских трубок.

2. Спектр рентгеновского излучения

Спектр рентгеновского излучения состоит из двух парциальных спектров (см. Рисунок 7):

- тормозного (непрерывного, сплошного, "белого") спектра излучения с широкой полосой различных длин волн,
- характеристического (линейчатого) спектра излучения, состоящего из отдельных узких линий определенных длин волн.

Особенности тормозного спектра определяются в основном режимом работы (ускоряющим напряжением и силой тока) и конструктивными особенностями (материалом и толщиной окна) трубки.

Длины волн линий характеристического спектра зависят только от материала анода рентгеновской трубки.

При низком напряжении существует только тормозной спектр. При превышении порогового значения – напряжения возбуждения $U_{\text{возб.}}$, определяемого материалом анода, к тормозному спектру добавляется характеристический спектр излучения (см. Рисунок 8).

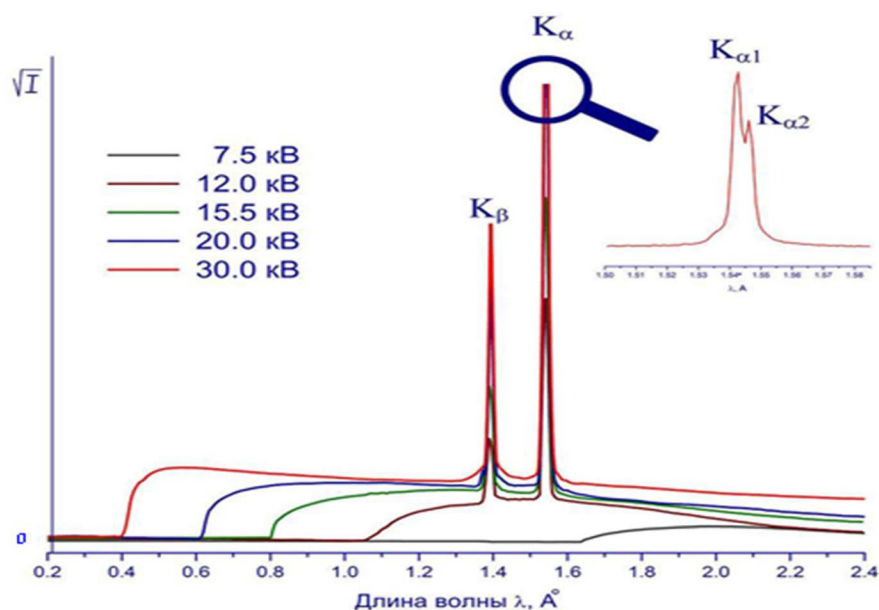


Рисунок 7. Спектр рентгеновской трубки с медным анодом при разных ускоряющих напряжениях

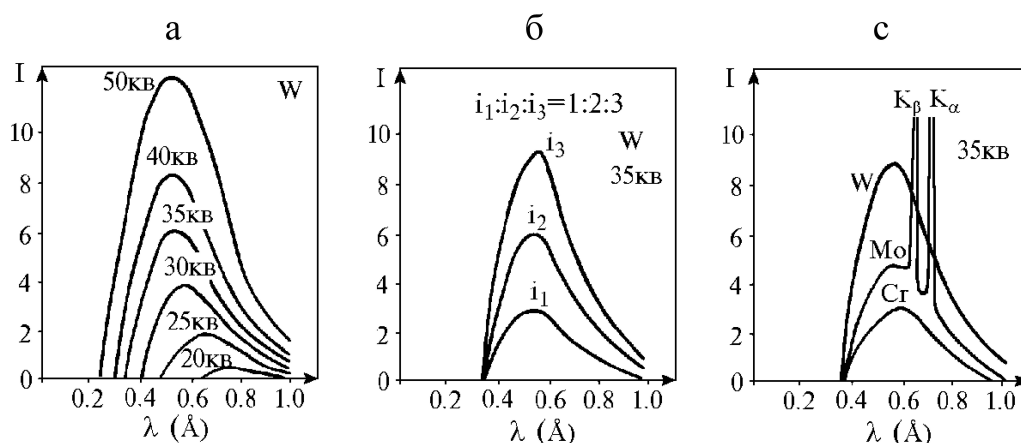


Рисунок 8. Изменение тормозного спектра с ростом ускоряющего напряжения (а), с ростом силы тока (б) и при изменении материала анода (с).

2.1 Свойства тормозного излучения

Тормозное рентгеновское излучение – это электромагнитное излучение электрона при его торможении в электростатическом поле ядра и электронов атома (см. Рисунок 9).

Интенсивность излучения тем больше, чем больше напряжение U , сила тока i и атомный номер Z вещества анода ($I_{\text{торм.}} \propto i \cdot Z \cdot U^2$).

При падении электрона с энергией eU на анод, часть его энергии излучается в виде фотона с энергией $\hbar\omega$, а часть A передается атомам вещества анода:

$$eU = \hbar\omega + A \text{ (уравнение Эйнштейна).} \quad (5)$$

Коротковолновая граница λ_0 тормозного спектра (при $A = 0$ и $eU_0 = \hbar\omega_0$) (граница Дуана-Ханта):

$$\lambda_0(\text{\AA}) = cT = \frac{c}{\nu_0} = \frac{2\pi c}{\omega_0} = \frac{2\pi\hbar c}{\hbar\omega_0} = \frac{2\pi\hbar c}{eU_0} \cong \frac{12.35}{U_0(\text{кВ})}.$$

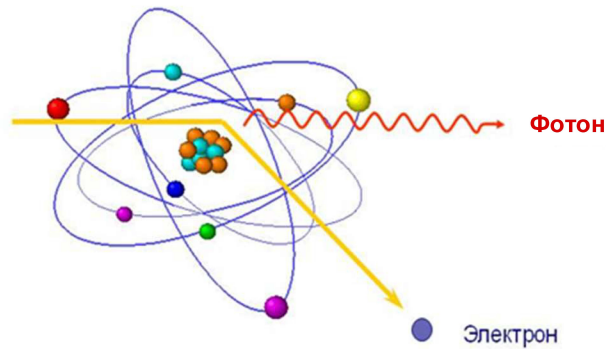


Рисунок 9. Схема возникновения тормозного рентгеновского излучения.

Распределение энергии по спектру имеет максимум при длине волны $\lambda_{\max} \cong (3/2)\lambda_0$. В сторону длинных волн интенсивность асимптотически стремится к нулю (Рисунок 10) и ограничено поглощением окном трубки.

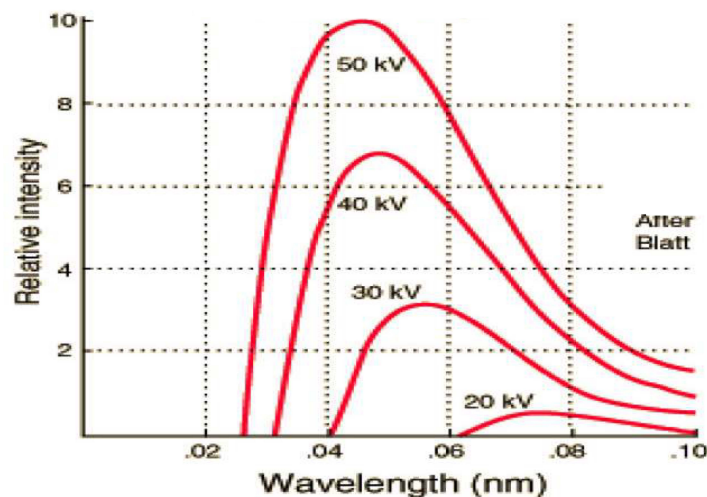


Рисунок 10. Распределение интенсивности $I(\lambda)$ тормозного излучения при различных напряжениях U на рентгеновской трубке.

2.2 Свойства характеристического излучения

При превышении ускоряющим напряжением трубки U порогового значения ($U_{\text{возб.}}$) происходит внутренняя ионизация атома (Рисунок 11), и на фоне тормозного излучения возникает линейчатое характеристическое рентгеновское излучение (флуоресценция) (Рисунок 12), обусловленное электронными переходами во внутренних оболочках атомов.

Ширина линии характеристического спектра рентгеновского излучения равна сумме ширин верхнего и нижнего уровней атома (~ 1 эВ). Полная ширина уровня определяется радиационными и безрадиационными (эффект Оже) переходами.

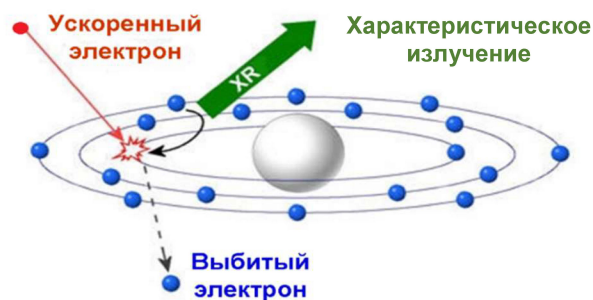


Рисунок 11. Схема возникновения характеристического рентгеновского излучения.

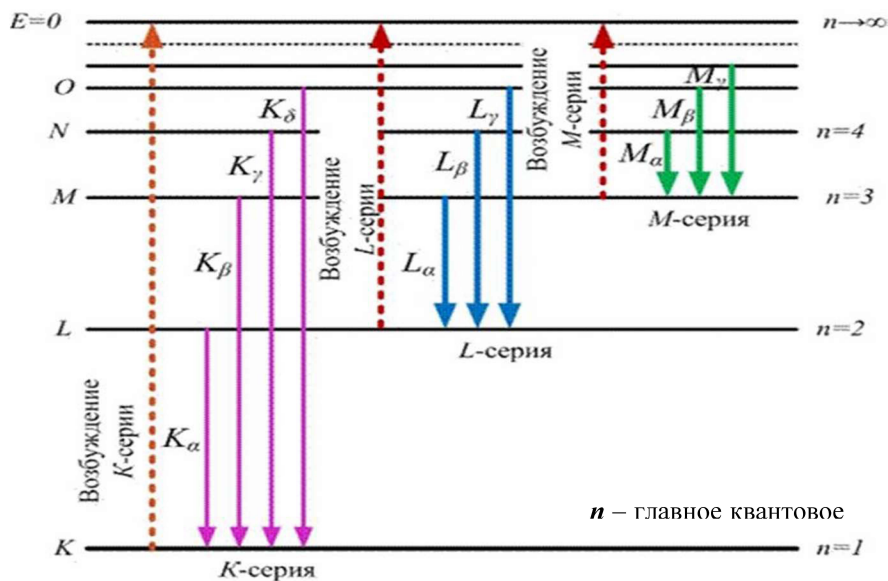


Рисунок 12. Схема возникновения линейчатого спектра характеристического рентгеновского излучения.

Спектр характеристического излучения представляется в виде К-, L-, М-, ... серий линий. Серии определяются переходами электронов с более удаленных от ядра электронных оболочек (слоев) на К-, L-, М-, ... оболочку (слой).

Все электроны с заданным n , но разными l , m и m_s образуют электронный слой (К-, L-, М-слой и т.д.).

Все электроны с заданными n и l , но разными m и m_s образуют электронную оболочку (напр., 2р-, 3d-, 4f-оболочка).

Всего в заполненной электронном слое (с заданным главным квантовым числом n) $2n^2$ электронов.

Всего в заполненной электронной оболочке (с заданным орбитальным моментом l) $2(2l+1)$ электронов.

Состояние электрона, описываемое волновой функцией $\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ при конкретных значениях квантовых чисел n , l , и m , – атомная орбиталь.

Линии характеристического излучения расположены в спектре в соответствии с законом Мозли.

Закон Мозли – экспериментально установленная зависимость частоты ν (длины волны λ) спектральной линии характеристического рентгеновского излучения от атомного номера Z излучающего элемента (Рисунок 13; в системе СГС).

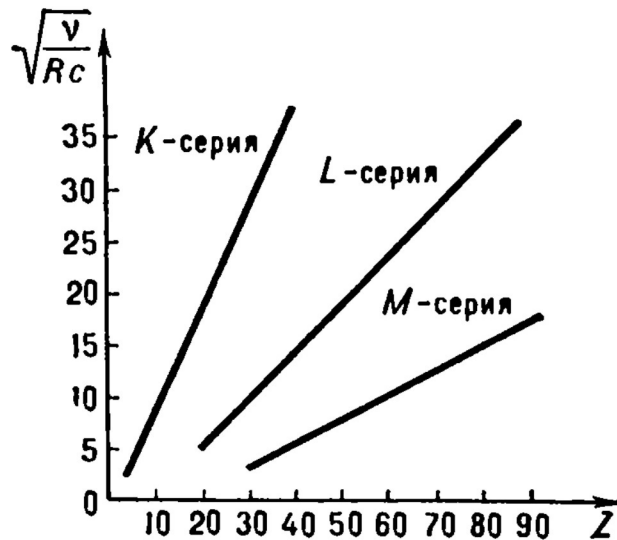


Рисунок 13. Закон Мозли для характеристических линий $K\alpha_1$, $L\alpha_1$, $M\alpha_1$.

В настоящее время в более общем виде:

$$\nu = RcZ_{\text{eff}}^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (6)$$

Здесь:

$$R = \frac{me^4}{4\pi c \hbar^3} \cong 1.097 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} - \text{постоянная Ридберга,}$$

m , e – масса и заряд электрона,

c – скорость света,

$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$ – постоянная Дирака,

$n, m = 1, 2, 3, \dots$ – главные квантовые числа ($n < m$, им соответствуют К-, L-, M-, ... электронные оболочки (слои)),

$Z_{\text{eff}} = Z - C_n$ – эффективный заряд ядра,

C_n – постоянная экранирования ($n \uparrow \rightarrow C_n \uparrow$).

Характеристический рентгеновский спектр атома (характеристическая флуоресценция) не зависит от химического соединения, в которое этот атом входит. На этом свойстве характеристического излучения основан рентгеновский флуоресцентный элементный анализ. Каждый элемент вещества анода дает определенный, только ему присущий спектр характеристического излучения атома, независимо от его вхождения в химическое соединение.

Характеристический спектр обладает тонкой, мультиплетной, структурой, обусловленной зависимостью энергии электронов не только от главного квантового числа n , но и от орбитального L и полного J моментов, возникающей из-за корреляционного электростатического взаимодействия электронов в атоме (Рисунок 14).

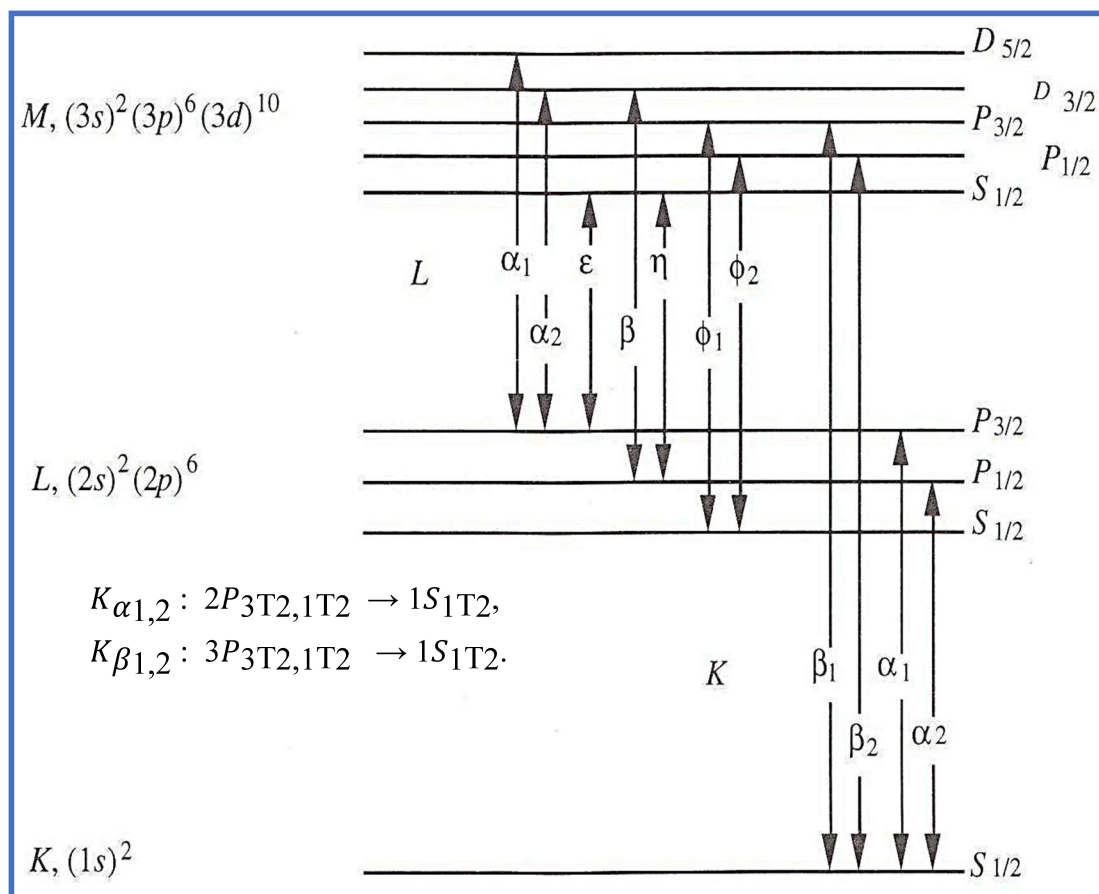


Рисунок 14. Схема возникновения тонкой структуры рентгеновского характеристического излучения

Вероятность перехода тем больше, чем ближе выше расположенная оболочка (слой), и чем меньше **мультипольность** (угловой момент) **излучения**.

Схема переходов между рентгеновскими уровнями К-, L- и М-оболочек ($n = 1, 2, 3$) атома, допускаемые правилами отбора.

Для дипольных переходов:

$$\Delta L = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1;$$

(7)

где L, J – квантовые числа орбитального и полного моментов атома.

Символ терма (τ, L, S, J): nL_J или $2S+1L_J$,

где τ – электронная конфигурация.

Значения длин волн К-серий элементов, используемых в качестве анодов в рентгеноструктурном анализе, приведены ниже в таблице (Таблица 3).

Таблица 3. Длины волн К-серий элементов, используемых в качестве анодов в рентгеноструктурном анализе.

Антикатод (Анод)		Длина волны λ , Å			Порог возбуждения $U_{\text{возб.}}$, В
Элементы	Атомный номер, символ	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1-2}$	
Хром	24 Cr	2,28962	2,29351	2,08480	5950
Железо	26 Fe	1,93597	1,93991	1,75653	7150
Кобальт	27 Co	1,78892	1,79278	1,62075	7700
Никель	28 Ni	1,65784	1,66169	1,50010	8300
Медь	29 Cu	1,54050	1,54433	1,39229	9000
Молибден	42 Mo	0,70926	0,71354	0,63244	20000
Родий	45 Rh	0,61300	0,61720	0,5456	23400
Палладий	46 Pd	0,58050	0,58540	0,5205	24500
Серебро	47 Ag	0,55936	0,56377	0,49722	25600
Вольфрам*)	74 W	0,20899	0,21381	0,1844	69300

*) Линии К-серии W (вольфрама) не используются в качестве монохроматического излучения, используются L-линии с $\lambda(L_{\alpha 1}) = 1.47641 \text{ Å}$ и $\lambda(L_{\alpha 2}) = 1.48745 \text{ Å}$ ($U_{\text{возб.}} = 8400 \text{ В}$).

3. Когерентное рассеяние (дифракция) рентгеновского излучения, условие Лауэ и закон Вульфа-Брэгга

Условия когерентного рассеяния (дифракции) рентгеновских волн с произвольной длиной волны λ на произвольной трехмерной периодической структуре – условия Лауэ:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha_a - \cos \alpha_{0a}) &= H\lambda, \\ b(\cos \alpha_b - \cos \alpha_{0b}) &= K\lambda, \end{aligned} \quad (8)$$

$$c(\cos \alpha_c - \cos \alpha_{0c}) = L\lambda.$$

Здесь a, b, c – модули (периоды, длины) элементарных трансляций $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (см. п. 1.1); $\{\cos \alpha_{0a}, \cos \alpha_{0b}, \cos \alpha_{0c}\}$ и $\{\cos \alpha_a, \cos \alpha_b, \cos \alpha_c\}$ – направляющие косинусы падающей и рассеянной волн соответственно; $H, K, L \in 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Из трех углов $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ или $\alpha_{0a}, \alpha_{0b}, \alpha_{0c}$, задающих направления рассеянной или падающей волн в пространстве, только два являются независимыми!!!

Система полученных трех уравнений для двух независимых переменных имеет решение лишь для некоторых определенных значений длины волны излучения λ или некоторых определенных значений углов

α_{0a} , α_{0b} и α_{0c} , задающих ориентацию кристалла относительно падающей волны.

Для получения дифракционных картин на практике используют два основных метода получения дифракционных картин:

- рентгеновское излучение с широким частотным спектром ($\Delta\lambda$) (тормозное излучение рентгеновской трубки) и произвольно ориентированный кристалл – метод Лауэ (1912 г.);
- рентгеновское мономатическое излучение (характеристическое излучение рентгеновской трубки) и поликристаллический образец с сильно разориентированными кристалликами ($\Delta\alpha_{0a}$, $\Delta\alpha_{0b}$, $\Delta\alpha_{0c}$) – метод Дебая-Шеррера (1916 г.).

Метод Дебая-Шеррера – это метод, позволяющий определить структуру порошкообразных или мелкокристаллических материалов, размеры элементарных ячеек, симметрию кристалла и размер кристаллитов. Он использует тот факт, что множество мелких кристаллитов в образце ориентированы случайно, и дифрагированные лучи формируют конусы, которые на дифрактограмме, зависимости интенсивности дифрагированного луча от угла сканирования (дифракции) 2ϑ , проявляются в виде совокупности пиков (рефлексов) при сканировании угла дифракции 2ϑ .

В случае использования метода Дебая-Шеррера при анализе дифрактограмм удобно пользоваться законом (уравнением, формулой) Вульфа-Брэгга:

$$2d_{(hkl)} \sin \vartheta = n\lambda, \quad (9)$$

где $d_{(hkl)}$ – межплоскостное расстояние для семейства узловых (как правило атомных) плоскостей с индексами Миллера (hkl) (см. Раздел I, п. 1.2.), ϑ – угол скольжения падающей волны к поверхности семейства узловых поверхностей (угол Брэгга), равный половине угла дифракции, n – целое число, порядок отражения.

Рентгеновские рефлексы (дифракционные максимумы) – это максимумы интенсивности рентгеновского излучения, возникающие при рассеянии рентгеновских лучей кристаллической решеткой образца в случае выполнения закона Вульфа-Брэгга.

4. Общая формула структурного анализа когерентно рассеянного рентгеновского излучения

Общая формула структурного анализа когерентно рассеянного рентгеновского излучения:

1. Для интегральной интенсивности рефлекса HKL :

$$J_{HKL} = B(\vartheta_{HKL}) +$$

$$+KL(\vartheta_{HKL})P(\vartheta_{HKL})G(\vartheta_{HKL})A(\vartheta_{HKL})E_{HKL}T_{HKL}p_{HKL}|F_{HKL}|^2e^{-2W(\vartheta_{HKL})}.$$

(10)

2. Для интенсивностей в точках $\{2\vartheta_i\}$ дифрактограммы:

$$J(2\vartheta_i) = B(\vartheta_i) + \\ +K \sum_{HKL} L(\vartheta_i)P(\vartheta_i)G(\vartheta_i)A(\vartheta_i)E_{HKL}T_{HKL}p_{HKL}|F_{HKL}|^2e^{-2W(\vartheta_i)}P_{HKL}(2\vartheta_i - \\ 2\vartheta_{HKL}).$$

(11)

Здесь: $B(\vartheta)$ — интенсивность фона (некогерентного, в т.ч. диффузного рассеяния);

K — масштабный фактор;

$L(\vartheta)$ — геометрический фактор Лоренца, который определяется взаимной ориентацией (поли-) кристалла и детектора;

$P(\vartheta)$ — фактор поляризации (в т. ч. учет кристалл-монохроматора);

$G(\vartheta)$ — геометрический фактор;

$A(\vartheta)$ — фактор поглощения; E_{HKL} — экстинкция;

$T_{HKL} = T_{hkl}$ — текстурный фактор ($\mathbf{H}(H, K, L) = n\mathbf{H}(h, k, l)$);

$p_{HKL} = p_{hkl}$ — фактор повторяемости семейства плоскостей (hkl);

$|F_{HKL}|^2$ — структурный фактор (интерференционная функция элементарной ячейки) для рефлекса HKL ;

$e^{-2W(\vartheta)}$ — тепловой фактор Дебая-Валлера;

$P_{HKL}(2\vartheta_i - 2\vartheta_{HKL})$ — профильная функция для рефлекса HKL .

III. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Принцип действия дифрактометра (аппарата для рентгеновского дифракционного анализа) основан на явлении дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества. Направляемый из источника излучения пучок рентгеновских лучей взаимодействует со скоплениями электронов в различных атомных плоскостях, когерентно отражается (дифрагирует) в соответствующих кристаллографических направлениях и фокусируется на приемной щели (поверхности) детектора – счетчика числа регистрируемых импульсов. В результате дифракционная картина – зависимость зарегистрированных импульсов от угла дифракции – представляет собой совокупность возникающих брэгговских отражений (рефлексов) от систем различных атомных плоскостей.

Анализ угловых положений, интегральных интенсивностей и профилей брэгговских отражений позволяет провести качественный и количественный фазовый анализ анализируемого вещества, определить кристаллическую структуру, уточнить ее параметры, определить размеры кристаллитов и степень искажений кристаллической решетки фаз. Прямые расчеты проводятся на основе обработки результатов измерений дифрактограммы методом полнопрофильного анализа – методом Ритвельда.

Расчеты фазового состава могут осуществляться также методами с использованием существующих электронных баз данных – набора файлов порошковой дифракции (PDF). Каждая база данных содержит дифракционные, кристаллографические и библиографические сведения наряду с информацией об инструменте, условиях эксперимента и приготовления образца, а также приводимые в общем стандартизированном формате отдельные физические свойства вещества. Все базы данных предназначены для быстрой идентификации материалов. Устройство баз данных включает специальные указатели для быстрого поиска, а также поиска по известному химическому составу и структуре вещества. Базы данных собраны и хранятся в центре ICDD (The International Centre for Diffraction Data, www.icdd.com).

1. Общая информация о MiniFlex600

Дифрактометр MiniFlex600 представляет собой настольный автоматизированный аппарат для рентгеноструктурного анализа (установку с набором компонентов в комплектации, предназначенной для определения фазового состава кристаллических веществ), использующим комплекс программ для управления измерениями и для расчетов по определению состава элементарной ячейки кристаллических веществ и состава фаз с различными элементарными ячейками.

Конструктивно дифрактометр MiniFlex600 выполнен в виде отдельных модулей, связанных между собой согласно выбранной схеме фокусировки

рентгеновских лучей и управляемых от персонального компьютера. Дифрактометр состоит из источника рентгеновского излучения (рентгеновской трубки), базовой платформы, гониометра и системы щелей для ограничения пучка, детектора, блока электроники и компьютера для управления дифрактометром и для последующей обработки данных. Управление дифрактометром, юстировка, сбор первичных данных, их обработка и вычисление состава анализируемых образцов осуществляются с помощью программного обеспечения SmartLab Studio II, входящего в комплект поставки дифрактометра. Общий вид дифрактометра MiniFlex600 показан на рисунке ниже (Рисунок 15).

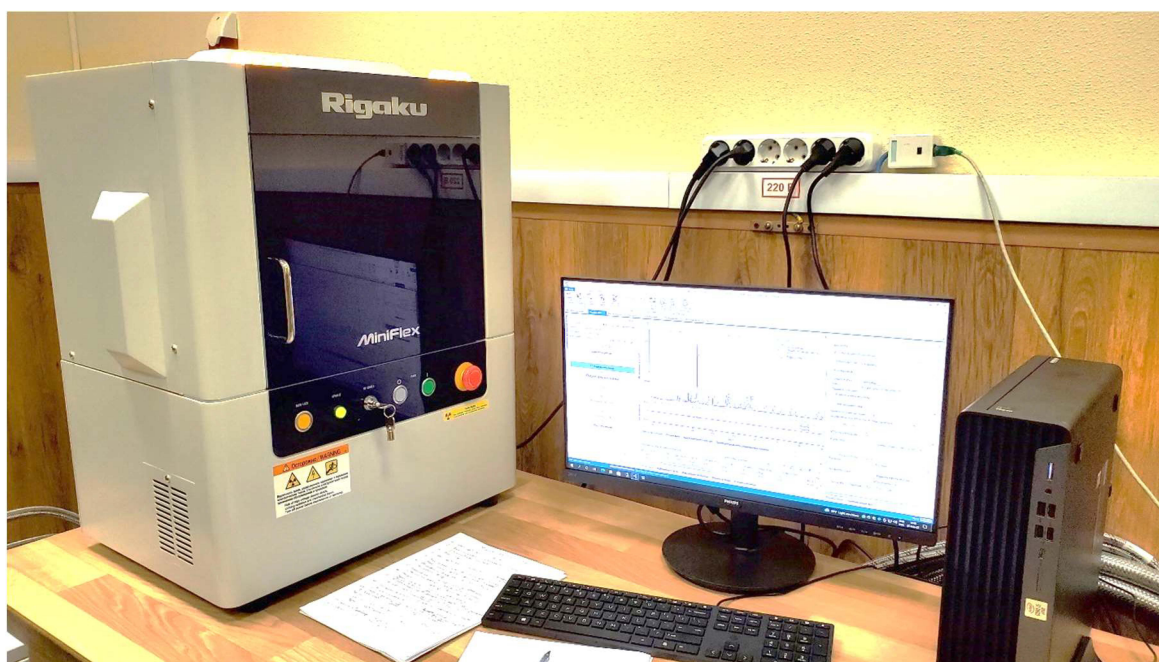


Рисунок 15. Общий вид дифрактометра MiniFlex600 (Rigaku)

MiniFlex600 позволяет получать точные значения таких параметров, как угловое положение и интенсивность рефлексов, соотношение сигнал/шум, благодаря использованию встроенной онлайн-системе коррекции значения угла, наличию компактного одномерного высокоскоростного детектора D/teX Ultra с широкой апертурой. Все это позволяет регистрировать данные высокого качества при использовании компактной дифрактометрической системы.

Рентгеновский генератор имеет мощность 600 Вт (40 кВ – 15 мА). На держатель образца может быть установлена приставка вращения, что позволяет избежать влияния неоднородной текстуры на качество получаемой дифрактограммы.

При работе дифрактометра обеспечиваются безопасные условия труда оператора (см. п. 5). При максимальных значениях напряжения и тока на рентгеновской трубке мощность эквивалентной дозы рентгеновского излу-

чения в любой доступной точке на расстоянии 10 см от поверхности дифрактометра не превышает 1 мкЗв\ч. Дифрактометр оснащен системой безопасности, препятствующей проникновению оператора внутрь прибора при работающем источнике: датчиком безопасности верхней крышки кожуха и механизмом блокировки передней дверью.

2. Оптическая схема дифрактометра

Оптическая схема дифрактометра MiniFlex600 представлена на рисунке ниже (Рисунок 16). В приборе используется фокусирующая геометрия по Брэггу-Брентано, характерная для порошковой рентгеновской дифракции. Образец облучается расходящимся пучком, ограниченным фиксированной щелью DS (щель расходимости падающего пучка). Дифрагированное излучение концентрируется на щели RS (приемная щель). Рентгеновский пучок выходит из трубки (точка фокуса F) под углом 6° относительно горизонтальной оси. При повороте образца S на угол θ , счетчик поворачивается на угол 2θ . Дифрагированное излучение $I(2\theta)$ регистрируется в процессе $\theta/2\theta$ связанного сканирования.

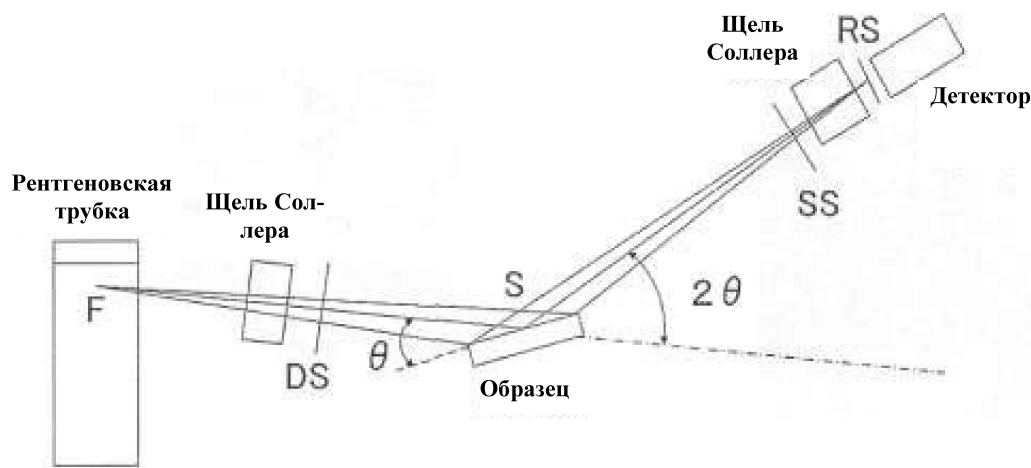


Рисунок 16. Оптическая схема дифрактометра.

Характеристики используемых в дифрактометре MiniFlex600 щелей приведена в таблице ниже (Таблица 4). Фиксированная щель DS на падающем пучке задает угол расходимости первичного пучка и задает площадь освещения пучком образца. Щель фиксирована по размерам и имеет два стандартных значения угла расходимости – 1.25° и 0.625° . Щель 0.625° используется для проведения измерений в малых углах ($2\theta < 20^\circ$), для образцов, имеющих рефлексы в малоугловой области, в частности, при съемке органических материалов.

В гониометре используются также приемная щель RS, и антирассеивающая щель SS, отсекающая паразитное рассеяние в воздухе и образце. Антирассеивающая щель SS используется для удаления вклада рассеянного излучения от освещаемых областей вне образца. Щель SS фиксированная и, как правило, имеет то же значение, что и щель DS.

Таблица 4. Характеристики щелей и фильтра.

IHS (щель по высоте падающего пучка)	2, 5, 10 мм
DS (щель по ширине падающего пучка)	0.625°, 1.25°; 0.1 мм
SS (антирассеивающая щель по ширине регистрируемого пучка)	6, 8, 13 мм
RS (щель по ширине дифрагированного пучка)	0.3, 6, 13 мм
Щели Соллера на падающем пучке (расходимость по вертикали)	5° или 2.5°
Щели Соллера на дифрагированном пучке (расходимость по вертикали)	5° или 2.5°
K _β фильтр для трубки с медным анодом	Ni, 0.015 мм

В режиме переменной ширины щелей в схеме используется варьируемая щель IHS (не указана на схеме), которая устанавливается между фиксированной щелью DS и щелью Соллера. Эта щель ограничивает также площадь освещения пучком образца при его повороте на угол θ , что позволяет избегать освещения областей вне образца, и, в результате, улучшает соотношение сигнал/фон при малых углах.

Щели Соллера ограничивают вертикальную расходимость падающего и дифрагированного пучков, уменьшая асимметрию рефлексов со стороны меньших углов, что предотвращает ухудшение разрешения пиков.

Используемые в дифрактометре MiniFlex600 щели (Таблица 4) позволяют варьировать условия измерений, в зависимости от требуемых параметров измерений, обеспечивая либо высокую интенсивность, либо высокое разрешение.

Для снижения уровня фона рассеянного рентгеновского излучения на малых углах при использовании высокоскоростного одномерного детектора, с целью получения дифрактограмм с высоким соотношением сигнал/шум, над держателем образца устанавливается нож-ограничитель, который имеет настройку по высоте. Установленный нож не создает «слепых» зон при измерениях на больших углах.

В гониометре дифрактометра MiniFlex600, схема которого представлена на рисунке ниже (Рисунок 17 (слева)), используется высокоскоростной полупроводниковый (кремниевый) ленточный детектор D/teX Ultra (Рисунок 17 (справа) с возможностью сбора данных в режимах 0Д и 1Д, который не требует охлаждения.

Детектор D/teX Ultra выполняет измерения быстрее (до сотни раз), чем традиционный сцинтилляционный счетчик, поскольку он может одновременно измерять интенсивность дифрагированного пучка в широком диапазоне углов дифракции 2θ и при этом давать высокое угловое разрешение.

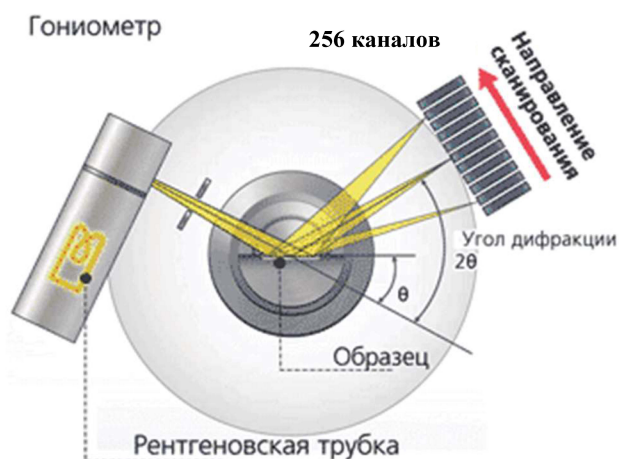


Рисунок 17. Схема гониометра MiniFlex600 (слева) и ленточный детектор D/teX Ultra (справа).

3. Блок-схема дифрактометра и его компоненты

Блок-схема дифрактометра MiniFlex600 представлена на рисунке ниже (Рисунок 18).

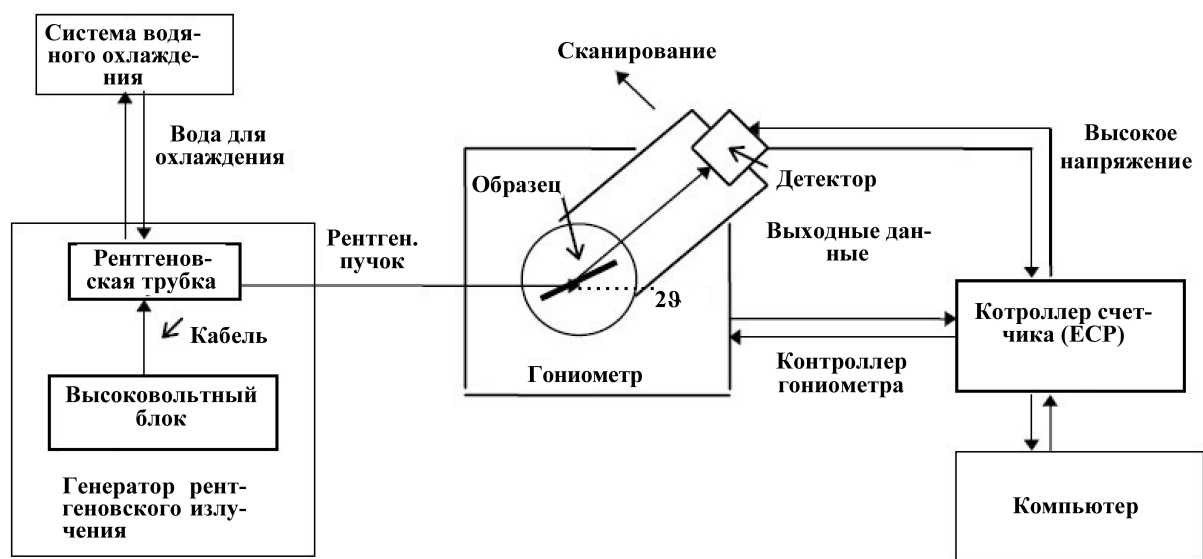


Рисунок 18. Блок-схема дифрактометра MiniFlex600 (включая опции).

Дифрактометр MiniFlex600 состоит из следующих основных компонент:

- узла генератора рентгеновского излучения, состоящего из рентгеновской трубки и высоковольтного блока;
- системы водяного охлаждения, состоящего из холодильного компрессора (теплообменника) замкнутого цикла, использующего очищенную воду, и устройства контроля и регулировки потока воды;
- узла гониометра, состоящего из устройства сканирования по углу 2θ и держателя образца;
- детектора – счетчика ленточного типа с контроллером;
- персонального компьютера.

3.1 Основной блок дифрактометра

Внешний вид основного блока дифрактометра MiniFlex600 (Рисунок 19), а также схематические изображения спереди, справа, слева и сверху основного блока с основными компонентами показаны на трех следующих рисунках (Рисунок 20, Рисунок 21 и Рисунок 22).



Рисунок 19. Основной блок дифрактометра MiniFlex600.

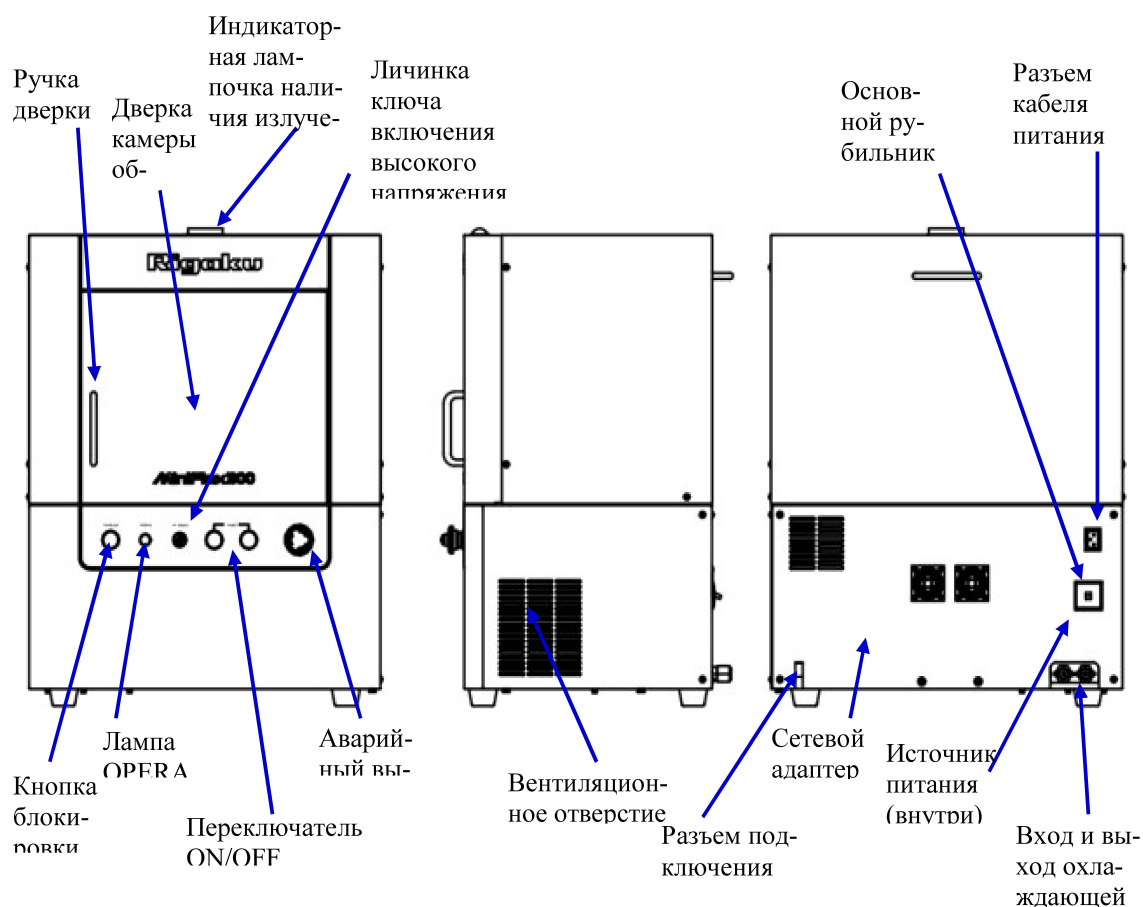


Рисунок 20. Общий вид основного блока и наименование его основных компонентов.

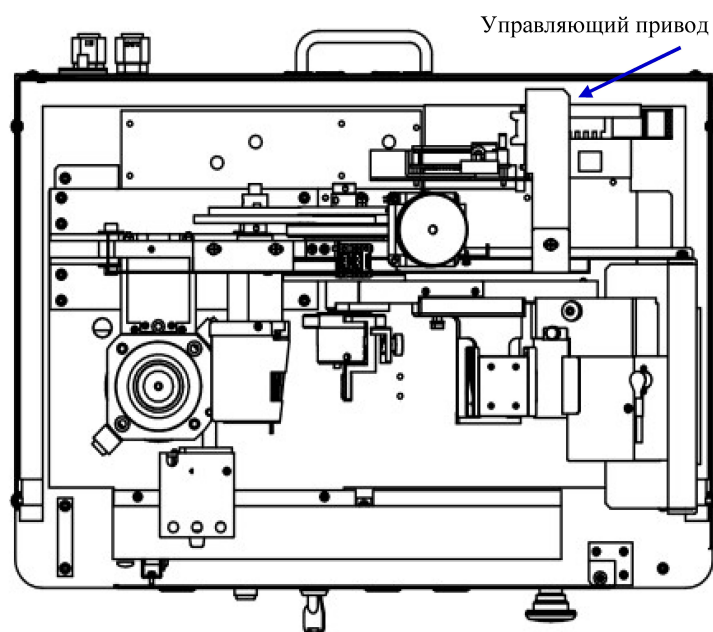


Рисунок 21. Вид сверху (схема в перспективе).

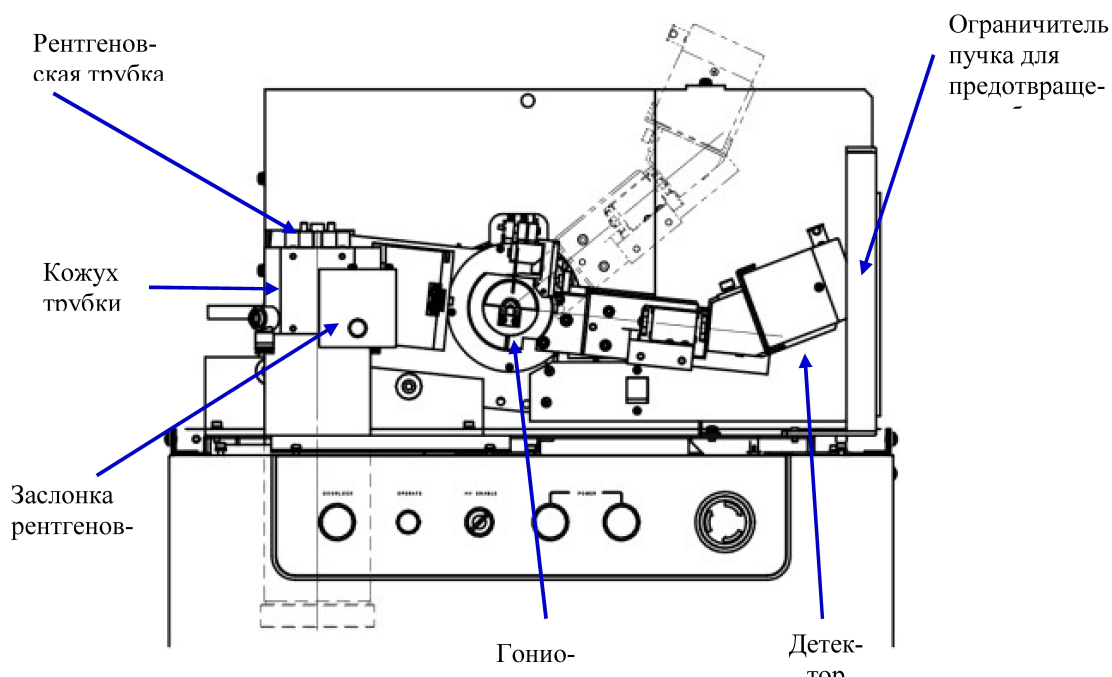


Рисунок 22. Вид спереди (схема в перспективе).

3.2 Система водяного охлаждения

Система водяного охлаждения рентгеновской трубки состоит из холодильного компрессора (внешнего теплообменника) замкнутого цикла (Рисунок 23) и совокупности соединительных армированных шлангов (Рисунок 24).



Рисунок 23. Холодильный компрессор (теплообменник).

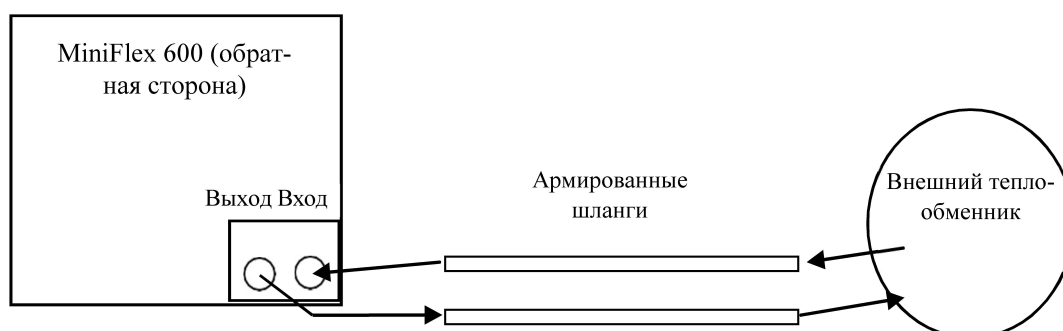


Рисунок 24. Схема подсоединение шлангов водяного охлаждения.

Функция теплообменника – охлаждение и прокачка дистиллированной воды через рабочую рентгеновскую трубку. По умолчанию на холодильном компрессоре установлена температура охлаждающей воды 23°C .

3.3 Устройство для вращения и круглая кювета для образца

Известно, что при наличии в образце частиц большого размера точность результатов количественного анализа ухудшается, поскольку интенсивность рентгеновского излучения от разных участков образца не одинакова дифрагированное излучение рассеивается неравномерно. В результате, получаемая дифрактограмма не имеет достаточной представительности. Если осуществлять вращение образца, в процессе регистрации дифрактограммы будет происходить усреднение неравномерности интенсивности, что приведет к подавлению негативного влияния размера зерен и улучшению воспроизводимости значений интенсивности получаемых рентгеновских дифрактограмм.

В дифрактометре MiniFlex600 предусмотрена установка устройства для вращения образца в отражающей плоскости (Рисунок 25).



Рисунок 25. Устройство для вращения образца

Для работы с приставкой используются плоские круглые кюветы с углублением, которые удерживаются держателем с помощью магнитов. В качестве измеряемой стороны используется верхняя сторона кюветы. На рисунке, приведенном ниже (Рисунок 26), показана круглая кювета с углублением (слева) и ее конструкция (справа).

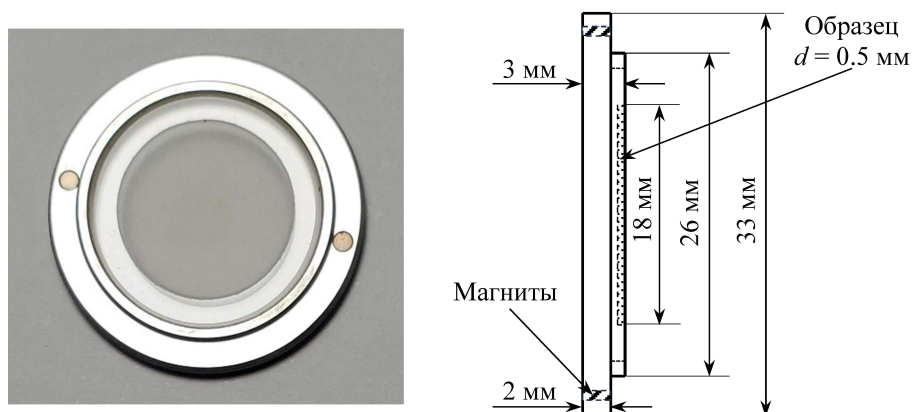


Рисунок 26. Вид стеклянной кюветы с углублением (слева) и ее конструкция (справа).

Технические характеристики кюветы и устройства для вращения образца представлены в таблице (Таблица 5).

Таблица 5. Технические характеристики кюветы и устройства для вращения образца.

Внешний диаметр кюветы	33 мм,
Толщина кюветы	3.2 мм
Внешний диаметр образца	24 мм
Толщина образца	2 мм и менее
Скорость вращения	~80 оборотов в минуту

4. Описание характеристик составляющих элементов прибора

Основные технические и метрологические характеристики дифрактометра MiniFlex 600 представлены в ниже приведенных таблицах (Таблица 6, Таблица 7, Таблица 8, Таблица 9 и Таблица 10).

Таблица 6. Рентгеновская трубка.

Материал анода	Cu
Напряжение на аноде	20 – 40 кВ (регулируемое с шагом 1 кВ).
Анодный ток	от 2 до 15 мА (с шагом 1 мА)
Размер фокуса	1×10 мм
Максимальная мощность	600 Вт.
Время установления рабочего режима	<1 мин
Угол выхода пучка	6°, фиксированный
Стабильность для тока и напряжения	±0.05% для тока и напряжения при колебаниях сети в пределах ±10%

Таблица 7. Гониометр и устройство измерения угла.

Тип	Вертикальный $\theta/2\theta$
Радиус гониометра	150 мм
Сканирование по осям	Связанное $\theta/2\theta$
Метод сканирования	Равных интервалов с шаговым двигателем, непрерывное
Диапазон сканирования по углу 2θ	+2° до +140°
Минимальный угол сканирования (позиционирования)	0.005° (2θ)
Минимальный шаг сканирования счетно-регистрирующего устройства	0.01°/ 2θ
Скорость сканирования	0.01 до 100°/мин
Установочный угол 2θ	10°
Скорость позиционирования (максимальная скорость вращения)	500°/мин (2θ)

Таблица 8. Детектор D/teX Ultra.

Тип	Полупроводниковый (кремниевый) ленточный (1D)
Материал окна	Be
Эффективный размер окна	12.8 мм × 20 мм
Размер стрипа (канала)	50 мкм
Число регистрирующих каналов	256
Эффективность счета	>95% ($Cu_{K\alpha}$)
Интегральная скорость счета	10 ⁸ имп/с
Энергетическое разрешение	<25% ($Cu_{K\alpha}$)

Таблица 9. Внешний теплообменник.

Тип	Холодильный компрессор замкнутого цикла
Охлаждающая мощность	1000 Вт (при комнатной температуре 20°C)
Диапазон рабочих температур	от 15 до 30°C
Скорость потока циркуляции	4 литра/мин (0.25 МПа или более)
Датчик скорости потока:	Срабатывает при потоке охлаждающей воды 3.0 л/мин или меньше

Таблица 10. Метрологические характеристики.

Среднеквадратичное отклонение случайной погрешности определения угловых позиций брэгговских отражений^ - в диапазоне от 20 до 100°, - в диапазоне от 100 до 145°	$\pm 0.01^\circ$ $\pm 0.01^\circ$
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой (атомной) доли	$\pm 3\%$
Среднеквадратичное отклонение случайной погрешности измерений массовой (атомной) доли	$\pm 1\%$
Пределы допускаемой абсолютной погрешности определения параметров кристаллической решетки (размеров элементарной ячейки) в диапазоне от 0,01 до 0,20 нм	± 0.00004 нм
Среднеквадратичное отклонение случайной погрешности определения параметров кристаллической решетки	± 0.00001 нм
Пределы допускаемой абсолютной погрешности определения отношения интегральных интенсивностей в диапазоне от 12 до 100 %	$\pm 4\%$
Среднеквадратичное отклонение случайной составляющей (СКО) погрешности определения отношения интегральных интенсивностей	$\pm 1\%$

5. Инструкция по безопасной эксплуатации дифрактометра

Прежде чем приступать к эксплуатации прибора MiniFlex внимательно прочтите эту инструкцию. Следуйте всем указаниям настоящей инструкции.

При работе дифрактометра MiniFlex600 генерируется интенсивное рентгеновское излучение. Рентгеновское излучение опасно для человеческого тела и длительное облучение может причинить вред здоровью. В рентгеновской трубке используется металлический бериллий, который также опасен для человеческого тела и легких. В приборе используется высокое напряжение, поэтому имеется опасность поражения электрическим током. Неправильное использование прибора может привести к серьезным последствиям.

Указания настоящей инструкции и системы оповещения обеспечивают высокую степень безопасности при работе. Степень опасности подразделяется на три уровня (см. Таблица 11). На приборе имеются предупреждающие надписи, соответствующие этим трем уровням.

Таблица 11. Классификация опасности.

Символ	Уровень опасности	Описание
	DANGER	Предупреждает об опасности, которую нельзя избежать и которая приводит к серьезной травме.
	WARNING	Предупреждает о потенциальной опасности, которая может привести к физическому повреждению или серьезной травме.
	CAUTION	Предупреждает о потенциальной опасности, которая может привести к физическому повреждению, легкой травме или травме средней тяжести.

Термин "серьезная травма" означает облучение рентгеновскими лучами, потерю зрения, травмы, ожоги (как высокотемпературные, так и низкотемпературные), удар электрическим током, переломы, отравления или другие виды травм, требующие госпитализации или долгого лечения.

Термин "средняя травма" относится к повреждениям, ожогам, ударам током и другим травмам, которые не требуют госпитализации или длительного лечения.

Термин "физическое повреждение" означает повреждение рентгеновского дифрактометра, нанесение ущерба сопутствующему оборудованию или получаемым данным.

Графические символы, встречающиеся в тексте инструкции и описания работы с дифрактометром, представлены в таблице (Таблица 12).

Таблица 12. Значения графических символов.

	Символ означает запрещенные действия (которые нельзя делать).		Символ означает обязательные действия.		Символ обозначает информацию, которой необходимо уделить особое внимание.
---	---	---	--	---	---

Меры безопасности в приборе MiniFlex600:

1. Прибор снабжен автоматическим пакетным выключателем. Питание не может поступать в прибор, пока не включен пакетный выключатель. При коротком замыкании или ненормальной работе прибора, пакетный выключатель отключается автоматически.

2. Наиболее важные узлы прибора, за исключением компьютера размещены в защитном кожухе основного блока прибора. Удаление крышки защитного кожуха приведет к автоматическому отключению питания.

3. Для подачи высокого напряжения на трубку (генерации рентгеновского излучения), требуется вставить ключ HV Enable в скважину на передней панели прибора.

4. При наличии рентгеновского излучения горит индикаторная лампочка X-Ray. При неисправности индикаторной лампочки высокое напряжение включить невозможно.

5. Для генерации рентгеновского излучения используется напряжение 40 кВ и ток 15 мА. При превышении или понижении заданного значения напряжения срабатывает защита, лампочка OPERATE на передней панели прибора начинает мигать, и генерация рентгеновского излучения прекращается.

6. При превышении или понижении заданного значения силы тока срабатывает защита, лампочка OPERATE на передней панели прибора начинает мигать, и генерация рентгеновского излучения прекращается.

7. Если во время генерации рентгеновского излучения необходимо открыть дверцу камеры образцов нажмите кнопку DOOR LOCK. При открытии дверцы заслонка закрывается, дверца разблокируется, но при этом высокое напряжение не отключается. Кнопка DOOR LOCK мигает, когда дверца разблокирована.

Данные меры безопасности позволяют снизить риск облучения рентгеновским излучением и опасность поражения электрическим током

Гарантией безопасности при работе на приборе является выполнение следующих требований:

1. Перед использованием рентгеновского дифрактометра произведите осмотр прибора и обратите внимание на следующее:

- провод заземления дифрактометра подсоединен к источнику заземления;
- в приборе не должны присутствовать капли воды, как на внешних стенках, так и внутри;
- в приборе не должны присутствовать посторонние запахи со стороны основной части, кабельных соединений, водяного насоса и других узлов;
- лампочки OPERATE аварийной сигнализации при включении должна гореть желтым цветом;
- не должно быть других внешних признаков нарушения работы.

2. Оборудование разработано таким образом, чтобы персонал не задумывался об опасности. Однако нельзя вносить изменения в конструкцию прибора и использовать его не по назначению.

3. Не срывайте наклейки с предупреждающими надписями.

4. Не прикасайтесь пальцами к зубчатым шестерням гониометра во время углового сканирования.

5. Не пытайтесь осуществлять генерацию рентгеновского излучения не предусмотренным инструкцией способом, или использовать прибор в целях, не предусмотренных в настоящей инструкции.

6. Сразу после отключения высокого напряжения цоколь рентгеновской трубки имеет высокую температуру. Чтобы избежать ожогов при прикосании к нему, не выключайте систему охлаждения трубки в течение 30 мин.

7. При удалении крышки кожуха, имеющей вращающиеся детали, такие как вентилятор охлаждения, – выключите питание прибора.

8. При обнаружении каких-либо отклонений от нормальной работы, немедленно прекратите работу, постарайтесь устранить неисправность или примите соответствующие меры, чтобы она не появилась вновь.

Областью для проведения радиационного контроля является внешняя сторона защитного кожуха основного блока. Допустимая доза, установленная Международной Комиссией Радиологического Комитета (ICRP), составляет 1.3 мЗв за 3 месяца. Для дифрактометра MiniFlex600 допустимой дозой принята доза 2 мкЗв в час, которая базируется на проектно-конструкторском стандарте корпорации Rigaku (в пересчете на международный стандарт, это значение эквивалентно 1.3 мЗв за 13 месяцев 6 дней и 8 часов).

При закрытой заслонке генерируемое рентгеновское излучение поглощается кожухом трубки. При открытой заслонке рентгеновский пучок распространяется внутри шкафа, попадает на образец, поэтому там присутствует рассеянное излучение. Прямой пучок поглощается специально установленным экраном, а рассеянное излучение – защитными кожухами основного блока.

Для срочного отключения прибора при аварийной ситуации нажмите на аварийный выключатель (Рисунок 27), расположенный справа с лицевой стороны. Кнопка OPERATE установки при этом погаснет, а питание будет поступать только на пакетный выключатель.

Чтобы возобновить работу прибора, поверните аварийный выключатель по часовой стрелке, чтобы отпустить блокировку для включения. Питание можно включить, используя кнопку ON на передней панели прибора.



Рисунок 27. Основной блок MiniFlex600.

Дифрактометр MiniFlex600 удовлетворяет нормативным и техническим документам, устанавливающим требования к рентгеновским дифрактометрам:

Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности СП 2.6.1.2612-10

Нормы радиационной безопасности НРБ –99/2009

Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523 – 09;

Техническая документация фирмы «Rigaku Corporation», Япония.

IV. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Подготовка образцов к измерениям

Поверхность образца, на которую падает рентгеновский пучок, должна быть плоской, при этом образец устанавливается так, чтобы его середина совпадала с осью вращения гониометра. Поскольку поверхность держателя образца является абсолютно плоской, то только установка кюветы в держатель образца устанавливает плоскость кюветы точно на центр вращения гониометра. Если поверхность держателя образца или кюветы загрязнена, поцарапана или повреждена, это может вызвать смещение и отклонение результатов измерений. Очень важно, чтобы поверхность образца совпадала с поверхностью кюветы. Если образец имеет вогнутую поверхность, то это приведет к смещению дифракционных линий в сторону меньших углов, наоборот, при выпуклой поверхности образца произойдет смещение линий в сторону больших углов.

При работе на дифрактометре MiniFlex600 для порошковых образцов используются плоские и круглые стеклянные кюветы с углублением (см. Рисунок 28 и Рисунок 29).



Рисунок 28. Подготовка порошкового образца в плоской стеклянной кювете.

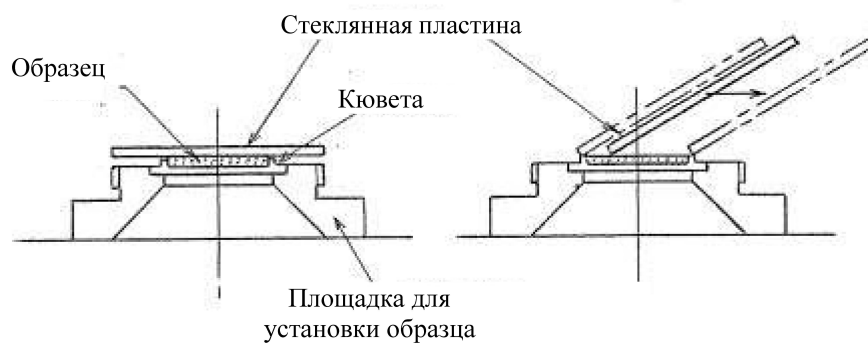


Рисунок 29. Подготовка порошкового образца в круглой стеклянной кювете.

Если количество образца достаточно, заполните порошок углубление в стеклянной кювете и с помощью другой стеклянной кюветы или стеклянной пластины распределите, разровняйте и уплотните порошок так, чтобы его поверхность совпадала с плоскостью держателя.

Если полученная поверхность образца выше, чем верхний край кюветы, снимите избыток образца с помощью другой стеклянной кюветы (см. Рисунок 28) или наклоненной стеклянной пластины (Рисунок 29).

Верхняя сторона уплотненного порошка используется как заданная измеряемая поверхность. Важно подготовить образец так, чтобы верхняя сторона была плоской и находилась вровень с верхним уровнем кюветы.

Другим распространенным методом приготовления порошкового образца неорганических веществ является метод влажного нанесения. При использовании данного метода образец смешивается с летучим растворителем, таким как ацетон или спирт, затем тщательно перетирается в агатовой ступке. Влажный перетертый порошок помещается в углубление кюветы и с помощью стеклянной пластины выравнивается и уплотняется, при этом между образцом и пластиной можно помещать листок копирки, которая предотвращает налипание образца к пластинке после высыхания.

Часто образец готовят в виде коллоидной смеси с раствором связующего, используя органические растворители, такие как изоамилацетат или толуол. Однако при высыхании образца связующее может давать пики или диффузное гало.

При недостаточном количестве порошка или высыпании его из углубления кюветы в процессе съемки дифрактограммы, нанесите тонкий слой вязкой смазки, например вакуумной, на обратную сторону плоской кюветы, насыпьте на эту смазку порошок и стряхните остатки. При таких измерениях необходимо помнить, что толщина образца очень мала, в результате чего интенсивности рефлексов на больших углах занижены, что снижает достоверность результатов. Следует отметить, что при такой упаковке на дифрактограмме будет присутствовать гало диффузного рассеяния от стеклянной кюветы или от смазки. При малых количествах порошка для проведения прецизионных измерений в качестве опции нужно использовать специальную низкофоновую кювету, которая не приводит к возникновению диффузного рассеяния.

Для улавливания просыпающегося порошка в процессе углового сканирования при работе дифрактометра, и чтобы не загрязнять камеру, под держателем образцов устанавливается пластиковая коробка. Это позволяет облегчить уборку прибора при просыпаниях образца. При просыпании порошка мимо пластиковой коробки или попадании его в другие места, используйте пылесос с узкой насадкой. Для удаления грязи используйте также ткань или бумажные салфетки.

2. Включение дифрактометра MiniFlex600

Последовательность действий при включении дифрактометра MiniFlex600:

1. Включить рубильник №2 (220 В) пакетного выключателя (Рисунок 30), расположенного на левой задней стенке при входе в помещение, где расположен дифрактометр.

2. Включить холодильный компрессор (теплообменник) замкнутого цикла (зеленый переключатель; см. Рисунок 23) и проверить установку температуры воды, которая должна равняться 23°C.



Рисунок 30. Пакетный выключатель.

3. Включить основной рубильник питания на задней стенке дифрактометра (см. Рисунок 20).

4. Нажатием зеленой кнопки включения питания «OPERATE» на передней панели прибора (Рисунок 31) включить питание дифрактометра. Дождаться зеленого цвета индикатора кнопки.



Рисунок 31. Наименование кнопок на передней панели прибора.

5. Открыть дверцу дифрактометра и установить кювету с образцом на устройство вращения образца, к которому кювета крепится на магнитах. Заккрыть дверцу.

6. Нажать на мигающую кнопку DOOR LOOK. Она закрывает дверцу прибора на замок. Мигание кнопки гаснет. Дверь заблокирована.

7. Убедитесь, что лампочка «OPERATE» на передней панели прибора MiniFlex600 горит желтым цветом. Если лампочка OPERATE горит желтым цветом, оборудование находится в нормальном состоянии.

8. Убедитесь, что ключ HV ENABLE вставлен в разъем. Если ключ HV ENABLE не вставлен, рентгеновское излучение генерироваться не будет.

Рисунок 32. Окно программы SmartLab Studio II с активной вкладкой XRD Measurement.

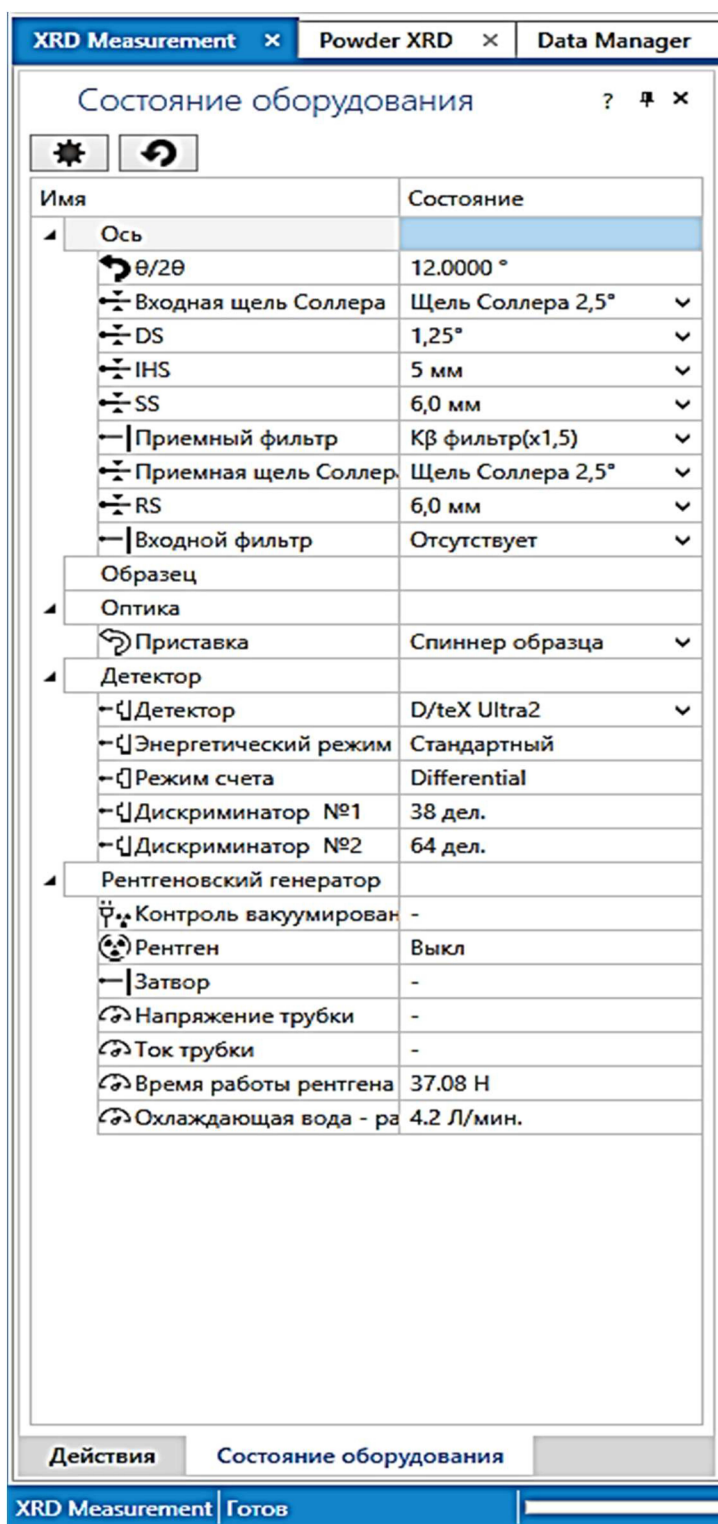


Рисунок 33. Вкладка «Состояние оборудования».

9. Включить персональный компьютер.

Запустить программу SmartLab Studio II, через 30–60 секунд появится окно программы (Рисунок 32). После запуска программы автоматически начнется инициализация гониометра, детектора и приставок. Ждем завершение инициализации. На вкладке «Состояние оборудования» (Рисунок 33) проверяем поток охлаждающей воды через трубопроводы рентгеновской

трубки, который должен быть не менее 4.0 л/мин, и состояние прибора «Готов».

После завершения вышеуказанных процедур дифрактометр MiniFlex600 полностью включен и готов к работе.

3. Запуск измерений

При запуске измерений на дифрактометре MiniFlex600 надо выполнить следующее:

1. В окне программы SmartLab Studio II на панели «Редактор потока» во вкладке «**XRD Measurement**» (Рисунок 32) создать пакет (последовательность) действий. Для этого необходимо либо воспользоваться готовым, ранее созданным пакетом, выбрав (дважды щелкнув мышью) его на панели «Пакетные действия» с определенным названием, например «Practicum» (Рисунок 34), либо создать свой пакет действий.

Для создания своего пакета на панели «Частные действия» в нужной последовательности выбрать и перенести в окно «Последовательность» на панели «Редактор потока» частные действия. При этом в потоке должно быть действие «Общие измерения» и в конце потока – действие «Выключение», при выполнении которого высокое напряжение на рентгеновской трубке будет выключено без участия оператора.

2. В окне «Последовательность» (или в окне с названием выбранного готового пакета) на панели «Редактор потока» щелкнуть на «Общие измерения». Появится диалоговое окно «Общие измерения» (Рисунок 35).

3. В диалоговом окне «Общие измерения» задать условия измерения:

- Путь к файлу (C:\XRD_Spectra\...),
- Имя файла с расширением .rasx,
- Имя образца,
- Памятку (название серии измеряемых образцов),
- Начальный угол сканирования ($2\theta^\circ$),
- Конечный угол сканирования ($2\theta^\circ$),
- Шаг сканирования ($^\circ$),
- Скорость сканирования ($^\circ$),
- Комментарий.

4. Нажать кнопку «Запустить поток» на ленте панели «Редактор потока». Начинается выполнение потока, окно «Общие измерения» закрывается и открывается информационное окно «Управление оборудованием» (Рисунок 36), где отображается выполняемое в данный момент действие. Включается Рентгеновский генератор, загораются желтые сигнальные лампы рентгеновского излучения на крышке корпуса дифрактометра.

5. При выполнении действия «Общие измерения» на графической вкладке « $\theta/2\theta$ » панели «Область отображения» появляется снимаемая дифрактограмма (Рисунок 37).

6. По окончании выполнения потока действий появляется окно «**XRD Measurement**» с сообщением «Последовательность потока завершена» (Рисунок 38). Если в конце потока было выбрано действие «Выключение», то по окончании измерений высокое напряжение на трубке будет выключено автоматически и желтые индикаторные лампы наличия рентгеновского излучения на крыше основного блока дифрактометра также выключатся.

Если в конце потока действий нет действия «Выключение», то высокое напряжение на трубке надо выключить, выбрав на ленте вкладки «Главное» «Запуск/выключение» и выполнить действие «Отключить рентгеновскую трубку». Выключение желтых сигнальных ламп на крышке корпуса дифрактометра будет сигнализировать о выключении рентгеновского генератора.

При необходимости замены образца действовать в следующей последовательности:

1. При выключенном высоком напряжении на рентгеновской трубке разблокировать дверцу нажатием кнопки DOOR LOOK.

Открыть дверцу дифрактометра и установить кювету с образцом. Закрыть дверцу.

Нажать на мигающую кнопку DOOR LOOK. Мигание кнопки гаснет. Дверь заблокирована.

4. Выключение дифрактометра MiniFlex600

Последовательность действий при выключении дифрактометра MiniFlex600:

1. Убедиться в том, что рентгеновский генератор выключен (желтые сигнальные лампы рентгеновского излучения на крыше корпуса дифрактометра выключены).

2. После выключения рентгеновского генератора подождите не менее 3-х минут, затем нажмите белую кнопку выключения питания дифрактометра на передней панели прибора (см. Рисунок 27).

3. Выключите основной пакетный выключатель установки, расположенный на обратной стороне основного блока прибора (см. Рисунок 20).

4. Закрыть программу SmartLab Studio II, убедившись, что все данные и все действия сохранены.

5. Выключить персональный компьютер.

6. Подождать не менее 10 минут, чтобы дать время остыть рентгеновской трубке. Затем выключить холодильный компрессор (теплообменник) замкнутого цикла (зеленый переключатель) (см. Рисунок 23).

7. Выключить рубильник №2 (220 В) пакетного выключателя (см. Рисунок 30), расположенного на левой задней стенке при входе в помещение, где расположен дифрактометр.

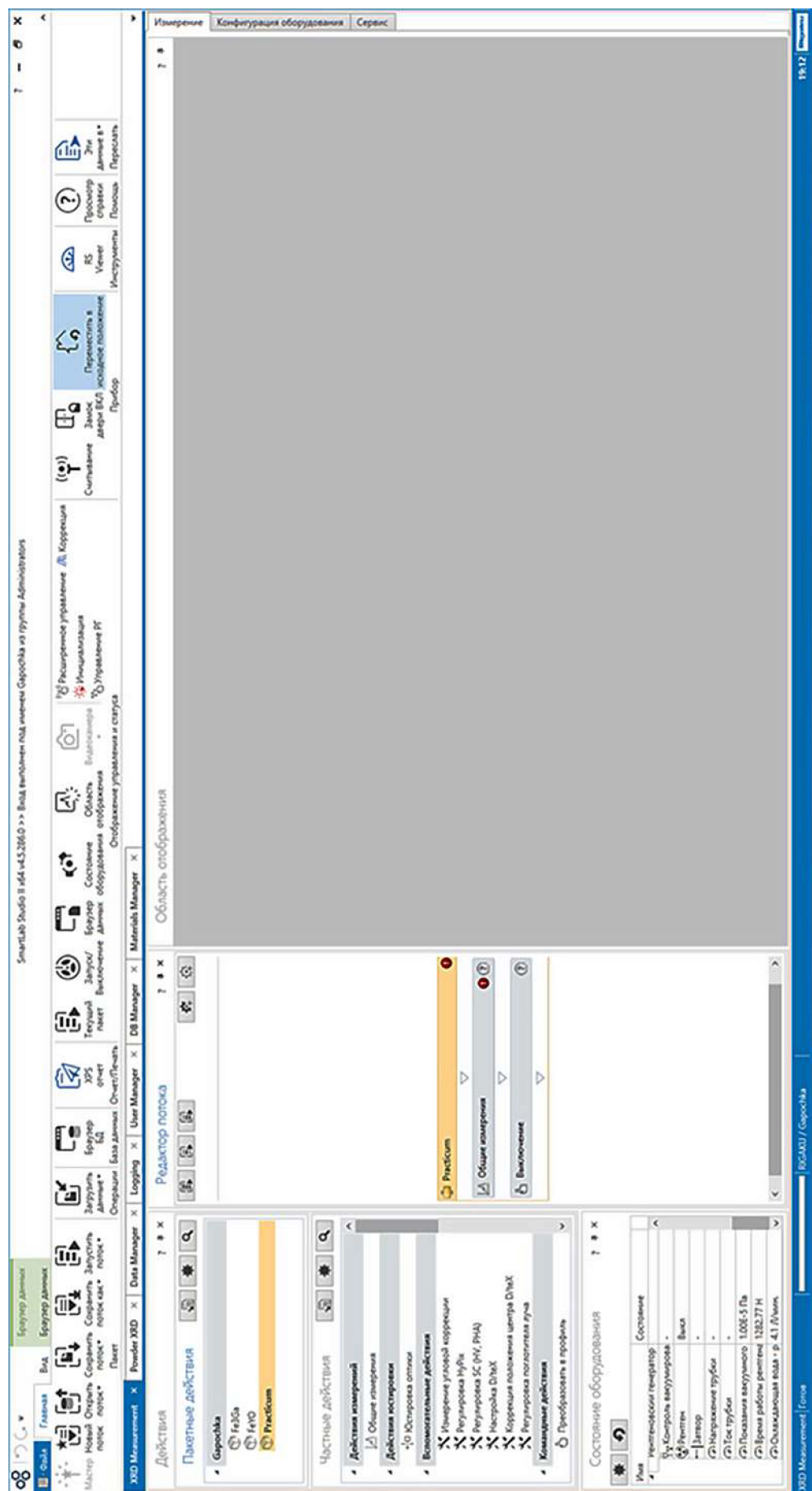


Рисунок 34. Результат выбора пакета действий Practicum.

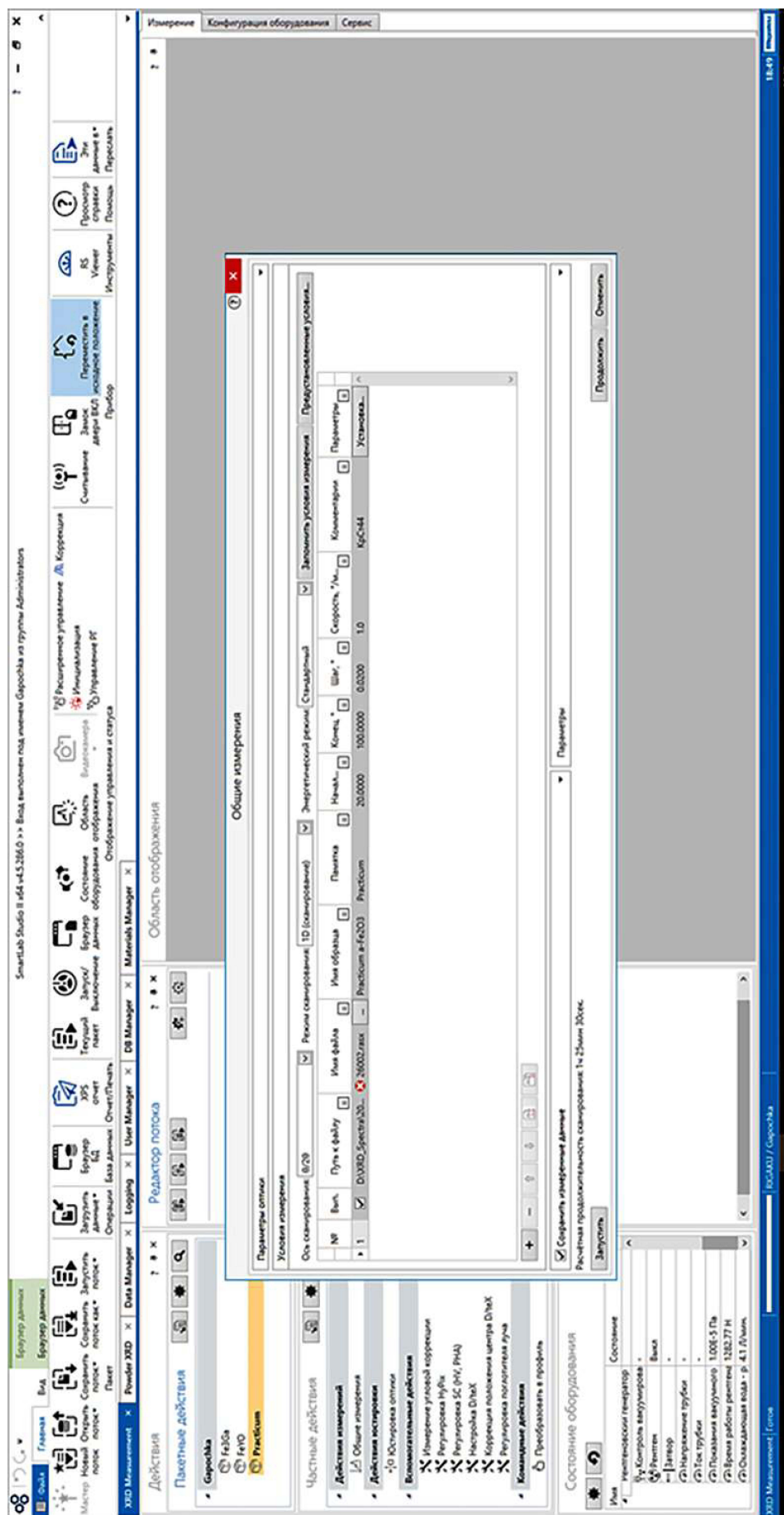


Рисунок 35. Диалоговое окно «Общие измерения» программы SmartLab Studio II.

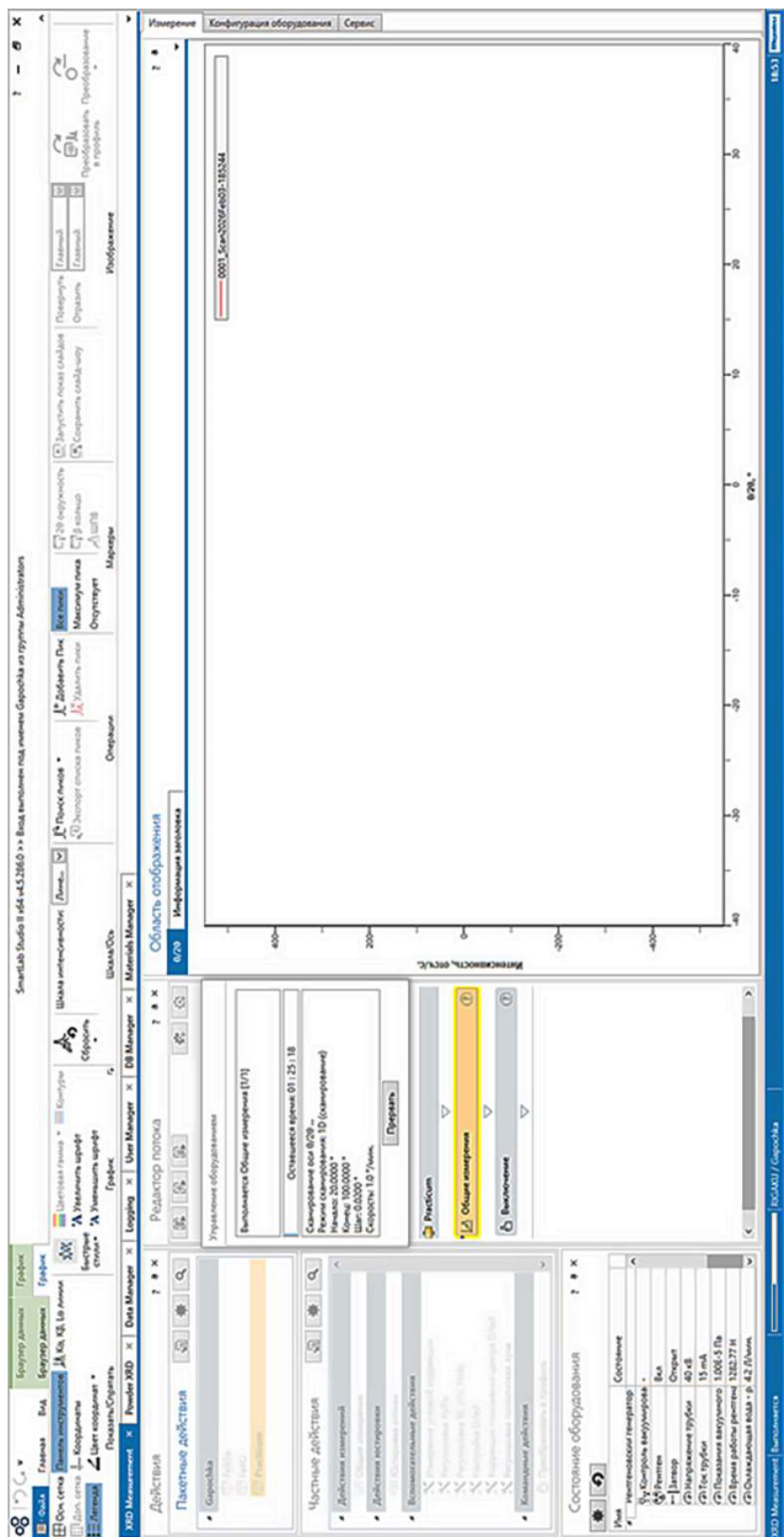


Рисунок 36. Информационное окно «Управление оборудованием».

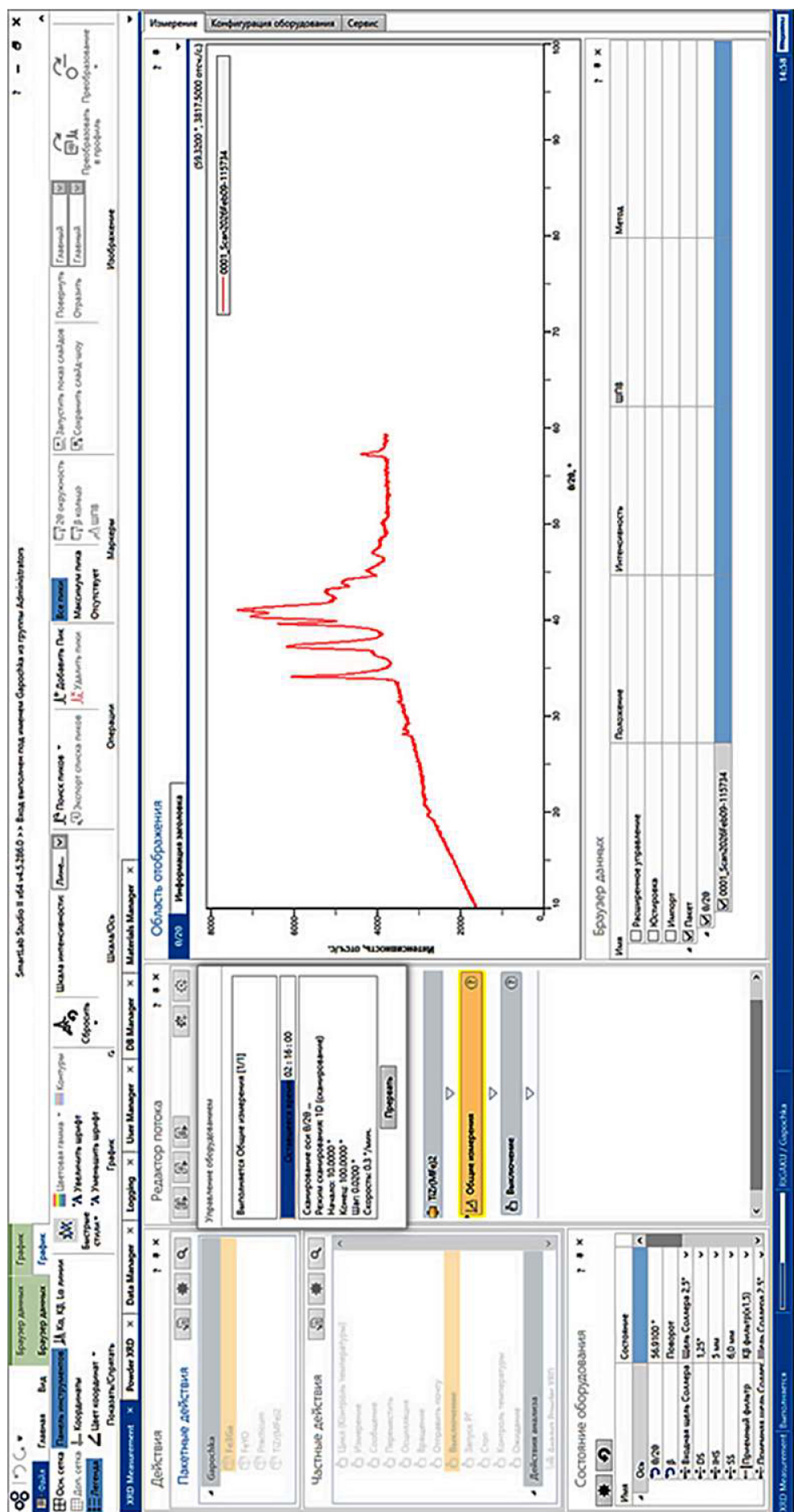


Рисунок 37. Пример окна программы SmartLab Studio II в процессе выполнения действия «Общие измерения».

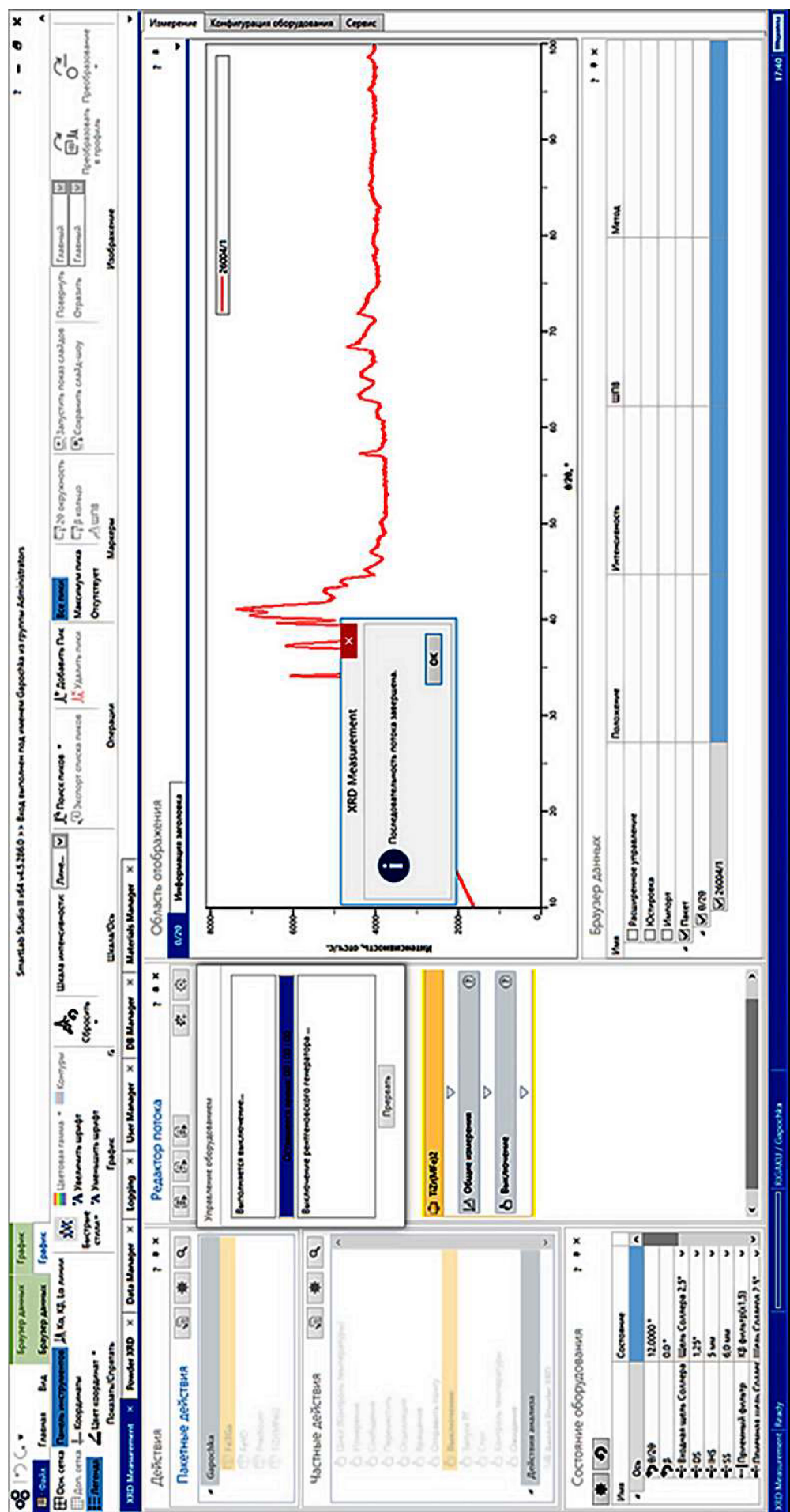


Рисунок 38. Окно программы SmartLab Studio II после выполнения действия «Общие измерения».

V. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Рентгеновский дифракционный анализ материалов является стандартным методом идентификации фаз и анализа кристаллической структуры поликристаллических образцов на основе данных порошковой дифракции. При этом наряду с фазовым анализом и изучением кристаллической структуры решаются такие вопросы, как определение размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов) и величины микронапряжений, возникающих из-за наличия дефектов, исследование кристаллической текстуры – преимущественной ориентировки кристаллитов в образце.

Для обработки и анализа рентгеновских дифрактограмм в рамках учебной практики используется программа SmartLab Studio II. С помощью данной программы можно провести идентификацию пиков рентгеновской дифрактограммы и фазовый анализ образца, оценить размеры элементарной ячейки, размер кристаллитов, микродеформацию и др.

В программе SmartLab Studio II при поиске оптимальных значений всех варьируемых параметров используется метод наименьших квадратов. Для обеспечения высокой стабильности сходимости процедуры минимизации функционала хи-квадрат в программе используется модифицированный метод Марквардта.

1. Метод наименьших квадратов

Оптимальные значения параметров модели ($\mathbf{p}$) в случае полнопрофильного анализа дифрактограммы (при определении пиков, применении методов Ритвельда и комплексном анализе) определяются в результате минимизации функционала хи-квадрат (ожидаемого взвешенного фактора расходимости/достоверности R):

$$R \equiv \chi^2(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y_i^{\text{cal}}(\mathbf{p}))^2}{\sigma^2(y_i)} = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_i^{\text{cal}}(\mathbf{p}))^2. \quad (12)$$

Здесь N – число экспериментальных точек в дифрактограмме; y_i и $y_i^{\text{cal}}(\mathbf{p})$ – экспериментальная и рассчитанная интенсивности дифрактограммы y_i при угле дифракции $2\theta_i^\circ$, $\sigma(y_i) = \sqrt{y_i}$ и $\sigma^2(y_i) = y_i$ – стандартное отклонение и дисперсия интенсивности; $w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_i)}$ – вес.

Качество результата расшифровки дифрактограммы и определения оптимальных значений варьируемых параметров модели $\mathbf{p}$ оценивается с помощью общепринятого в рентгеновской дифрактометрии параметра – показателя хорошей подгонки $S(\mathbf{p})$ (goodness of fit indicator, GoF) – корню квадратному от нормированного на число степеней свободы функционала хи-квадрат $\chi^2(\mathbf{p})$:

$$S(\mathbf{p}) = \sqrt{\frac{\chi^2(\mathbf{p})}{N-M}} = \sqrt{\frac{1}{N-M} \sum_{i=1}^N w_i \left(y_i - y_i^{\text{cal}}(\mathbf{p}) \right)^2}, \quad (13)$$

где M – число варьируемых параметров и $(N - M)$ – число степеней свободы. Значение $S(\mathbf{p})$, близкое к 1 (желательно < 1.5), указывает на хорошее соответствие рассчитанной и экспериментальной дифрактограмм.

В рентгеновской дифрактометрии для оценки результатов расшифровки помимо значения $S(\mathbf{p})$ используются также факторы различия/достоверности:

- фактор различия/достоверности (R – pattern; the profile R_p value)

$$R_p(\mathbf{p}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n |y_i - y_i^{\text{cal}}(\mathbf{p})|}{\sum_{i=1}^n |y_i|}}, \quad (14)$$

- взвешенный фактор различия/достоверности (weighted profile R_{wp} value)

$$R_{wp}(\mathbf{p}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i \left(y_i - y_i^{\text{cal}}(\mathbf{p}) \right)^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2}}; \quad (15)$$

- ожидаемый взвешенный фактор различия/достоверности (expected factor; statistically expected R value)

$$R_{\text{exp}} = \frac{R_{wp}(\mathbf{p})}{S}. \quad (16)$$

При этом стандартное отклонение найденных значений параметров равны

$$\sigma(p_j) = S \sqrt{(M^{-1})_{jj}}, \quad (17)$$

где $\{M_{ij}\}$ – матрица коэффициентов, определяемых формулой:

$$M_{ij} = \frac{\partial^2 (\chi^2(\mathbf{p}))}{\partial p_i \partial p_j}. \quad (18)$$

SmartLab Studio II оценивает расчетное стандартное отклонение $\sigma(p_j)$ для каждого значения p_j , полученного путем уточнения методом наименьших квадратов. Расчетное стандартное отклонение заключено в круглые скобки и прикреплено к каждому значению в окнах и диалоговых окнах SmartLab Studio II. Число в скобках, прикрепленное к уточненному значению параметра, указывает, на то, что последние цифры уточненного значения имеют отклонение. Например: 12.345(6) означает 12.345 ± 0.006 , а 98.7(12) – 98.7 ± 1.2 .

2. Функции и задачи анализа дифрактограмм

2.1 Основные функции и задачи анализа порошковых дифрактограмм

Программа SmartLab Studio II обеспечивает различные функции анализа, основанные на порошковых дифрактограммах, включая качественный (идентификация фаз) и количественный анализ образцов. Эти функции перечислены в таблице (Таблица 13).

Таблица 13. Основные функции и задачи анализа.

Функция	Описание	Задача
Качественный фазовый анализ (идентификация фаз)	Определяет фазы, содержащиеся в образце, с помощью механизма поиска соответствия положения и интенсивностей пиков на основе баз данных ^{*)}	Базовая
Количественный фазовый анализ	Подгонка по всей порошковой дифрактограмме на основе параметров кристаллической структуры идентифицированных фаз	Анализ Ритвельда
Уточнение параметров кристаллической структуры	Уточняет параметры кристаллической структуры (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, температурные коэффициенты и т. д.) на основе анализа всей порошковой дифрактограммы	
Анализ размеров кристаллитов и деформаций	Метод Шеррера, который использует полную ширину на половине максимума пика, а также методы Гальдера-Вагнера и Уильямсона-Холла, которые используют совокупность пиков при разных углах дифракции	Комплексный анализ
Уточнение параметров решетки	Уточняет параметры решетки, основываясь на положениях пиков	
Анализ кристалличности	Вычисляет отношение кристаллических и аморфных компонентов в образце	

^{*)}В программе SmartLab Studio II используются базы данных, представленные в таблице (Таблица 14).

Таблица 14. Базы данных для поиска фаз.

PDF2 (Powder Diffraction File)	База данных предоставлена Международным центром дифракционных данных ICDD (International Centre for Diffraction Data); http://www.icdd.com
COD (Crystallography Open Database)	Открытая база данных кристаллографии; http://www.crystallography.net/

Основные функции анализа порошковых дифрактограмм реализованы в программе SmartLab Studio II в виде трех задач: «Базовая», «Анализ Ритвельда» и «Комплексный анализ». После запуска программы выбрать

вкладку «**Powder XRD**», в которой появится панель «Мастер операций». На панели «Мастер операций» из выпадающего списка «Задача» можно выбрать каждую из задач, а также осуществить последовательное выполнение соответствующих операций, изображенных на панели «Мастер операций» сверху вниз. Вид панели для этих трех задач представлен на рисунке (Рисунок 39).

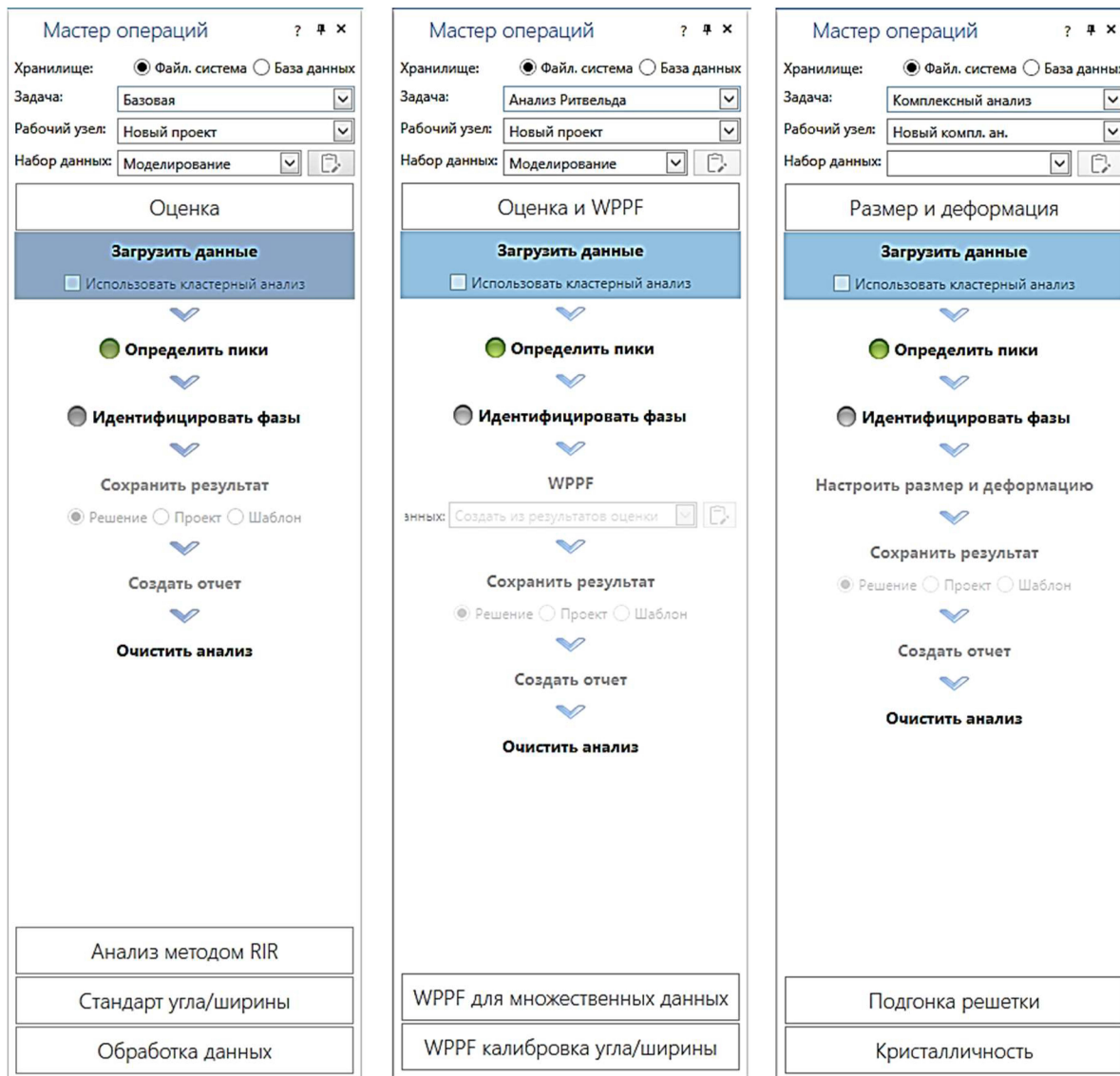


Рисунок 39. Панель **Мастер операций** для различных задач в программе SmartLab Studio II.

2.2 Общие для всех задач операции

Как видим на рисунке (Рисунок 39), для всех трех задач характерны общие операции, определяющие состав задачи «Базовая», это: **Загрузить данные**, **Определить пики**, **Идентифицировать фазы**, **Сохранить результат**, **Создать отчет** и **Очистить анализ**.

Операции **Загрузить данные** и **Определить пики**.

Чтобы загрузить измеренные данные выберете операцию **Загрузить данные** на панели «Мастер операций», либо значок «Загрузка данных» и «Файл. система» на ленте в верхней части окна программы. Откроется

диалоговое окно «Загрузить экспериментальные данные», в котором появится информация о выбираемом файле с расширением .rasx и содержащаяся в нем дифрактограмма (Рисунок 40).

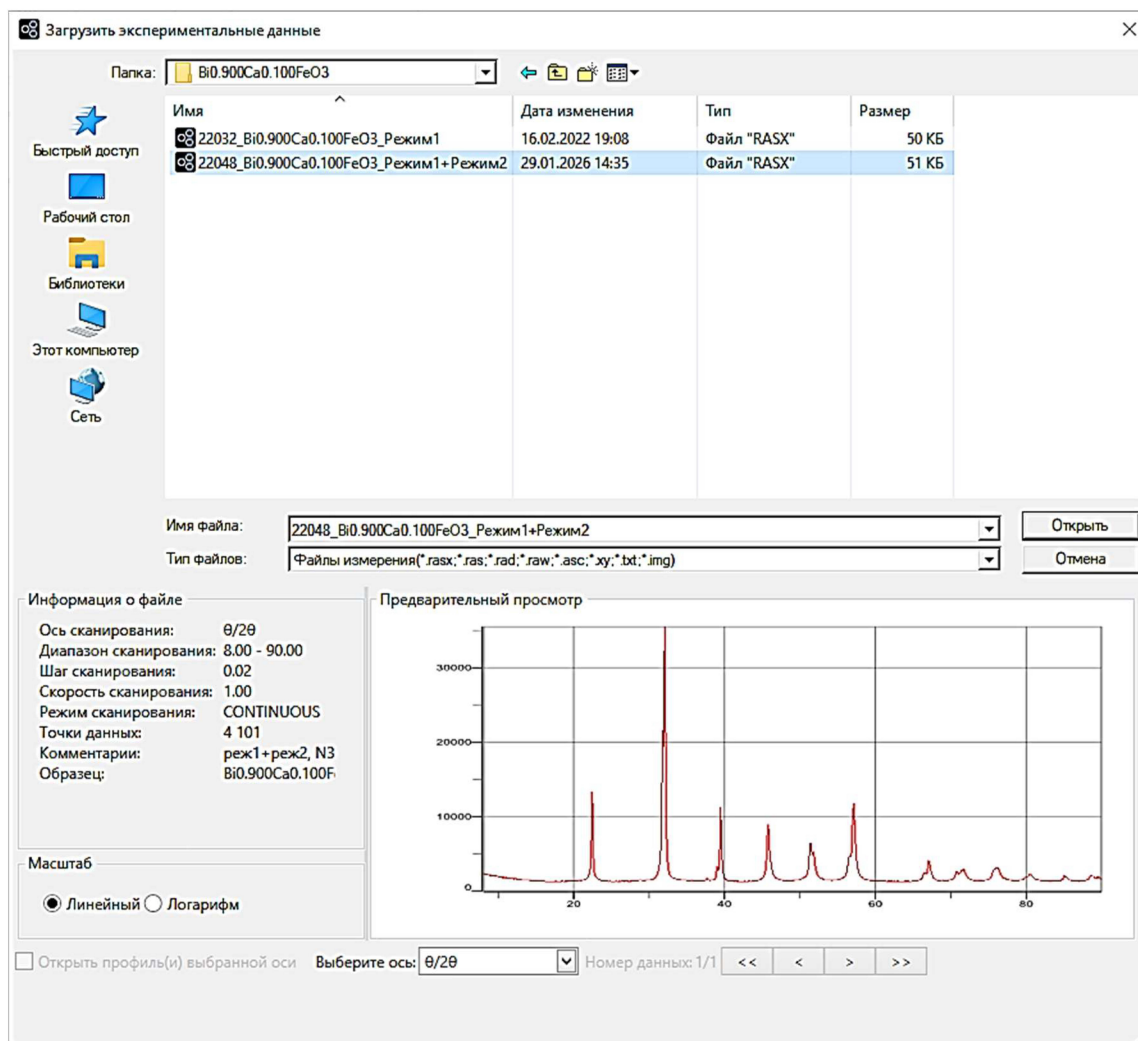


Рисунок 40. Диалоговое окно «Загрузить экспериментальные данные».

После загрузки выбранного для обработки и анализа файла данных программа автоматически выполнит операцию **Определить пики**. В этом режиме она осуществит поиск оптимальных значений параметров, определяющих базовую линию (фон), а также форму, положение и интенсивность найденных пиков методом WPPD (Паули) (см. Раздел V, п. 3). На графической вкладке «График профиля пиков» (см. Рисунок 41) наряду с экспериментальной дифрактограммой появится расчетная дифрактограмма и штрих-диаграмма – совокупность вертикальных линий, положение и высота которых соответствует положению и интенсивности найденных пиков. При этом информация об уточненных пиках, в том числе значения углов дифракции 2θ (положение), интенсивность и ширина пиков, отобразится на вкладке «Список пиков» (Рисунок 41). В случае необходимости информация об уточненных пиках может быть сохранена в CSV формате при нажатии на кнопку **Экспорт** в верхней строке на вкладке «Список пиков».

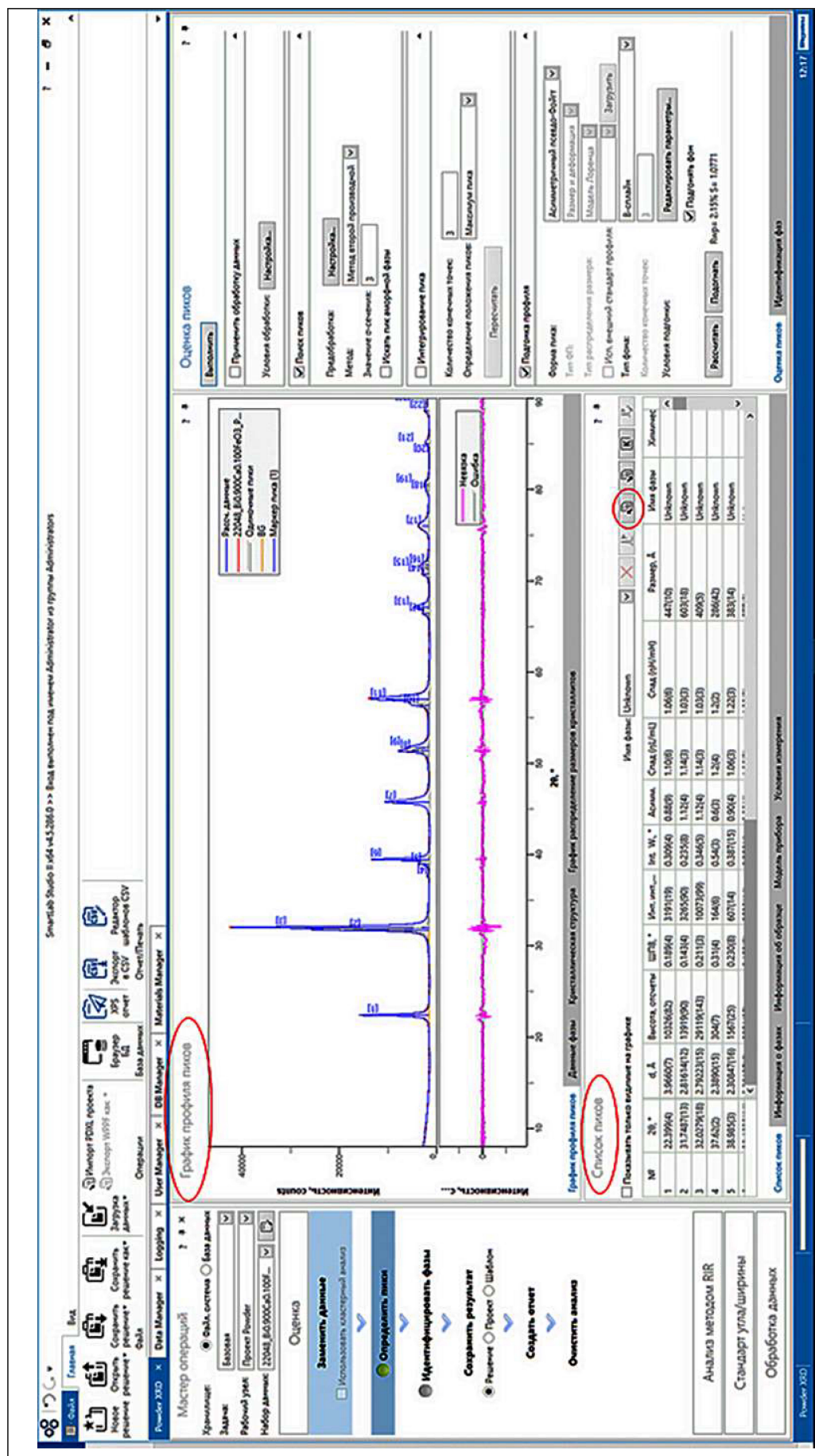


Рисунок 41. Результат автоматического поиска базовой линии и определения пиков.

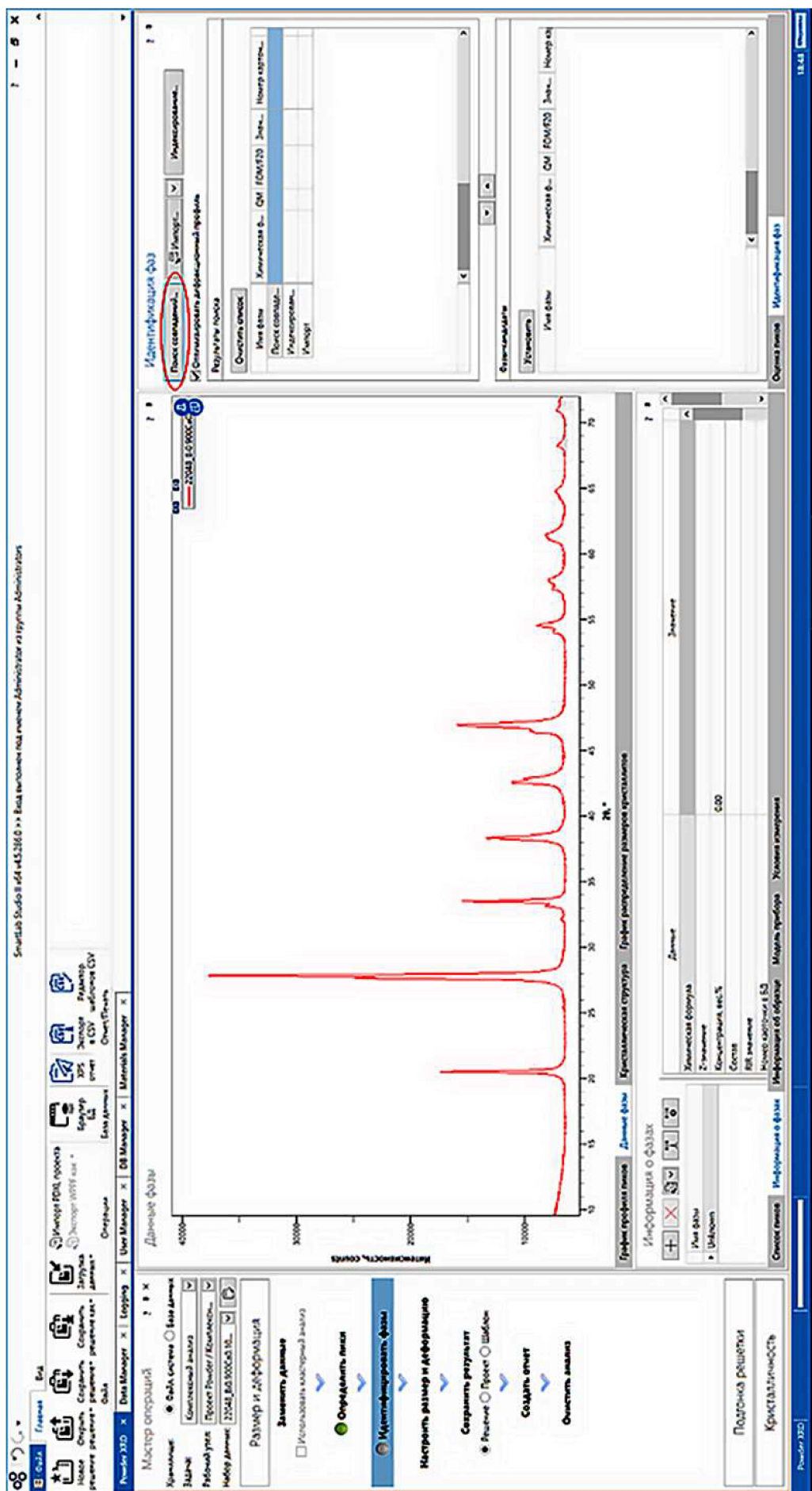


Рисунок 42. Окно программы после перехода к операции Идентифицировать фазы.

По умолчанию поиск пиков осуществляется методом второй производной при превышении амплитуды пика значения утроенного стандартного отклонения статистической погрешности 3σ в дифрактограмме, при этом используется форма пика – асимметричный псевдо-Фойгт и тип фона – В-сплайн. При изменении этих параметров во вкладке «Оценка пиков», расположенной в правой части окна программы (Рисунок 41), нажать кнопку «Выполнить». При необходимости для лучшего описания фона подобрать другой его тип: «Полином», «Обратный полином» или «Линия, соединяющая конечные точки».

Для удобства восприятия результата определения пиков на вкладке «График профиля пиков» в верхней части окна программы, кликнув в область графика, можно выбрать режим изображения «Спрятать фон».

Операция **Идентифицировать фазы**.

Суть операции **Идентифицировать фазы** заключается в автоматическом поиске совпадений положений пиков экспериментальной дифрактограммы со штрих-диаграммами известных соединений из базы данных, имеющейся в программе (Таблица 14). После выбора операции **Идентифицировать фазы** на вкладке «Мастер операций» появятся: внизу окна программы – вкладка «Информация о фазах», вверху – графическая вкладка «Данные фазы» и в правой части окна – вкладка «Идентификация фаз» (Рисунок 42). На вкладке «Идентификация фаз» нажать кнопку «Поиск совпадений» для вызова соответствующего диалогового окна (Рисунок 43). В этом окне выбираем вкладку «Фильтр элементов», после чего откроется таблица химических элементов, и, исходя из априорной информации об исследуемом образце, выбираем элементы, которые содержатся или могут содержаться в образце.

Для удобства имеет смысл вначале указать все элементы как «не содержащиеся» (при этом все элементы будут выделены красным цветом), а затем уже выбрать нужные элементы. Последовательное нажатие на выбранный элемент в таблице меняет его «состояние»: «Содержит», «Содержит хотя бы один», «Неизвестно»), «Не содержит». При этом данный элемент выделяется соответствующим цветом в таблице. По завершении выбора элементов в окне «Поиск совпадений» нажать кнопку «Выполнить» (см. Рисунок 43).

В результате поиска в базах данных PDF2 и COD (Таблица 14) на панели «Результаты поиска» вкладки «Идентификация фаз» появится список записей о найденных фазах, рентгеновские штрих-диаграммы которых наиболее близко соответствуют штрих-диаграмме для измеренного образца (Рисунок 44). Этот список содержит в себе информацию о фазах, такую, например, как: номер карточки, химическая формула, пространственная группа, параметры решетки, координаты атомов и т.д.). Кроме этого, в них содержится символ качества дифракционных данных QM (Quality Mark), который может принимать следующие значения:

- S (Star Patterns): превосходное качество данных;

- I (Indexed Patterns): индексированные данные хорошего качества;
- O (Low-Precisions): данные плохого качества (многофазные или не индексированные);
- B (Blank Patterns): данные, кроме указанных выше;
- C (Calculated Patterns): рассчитанные данные.

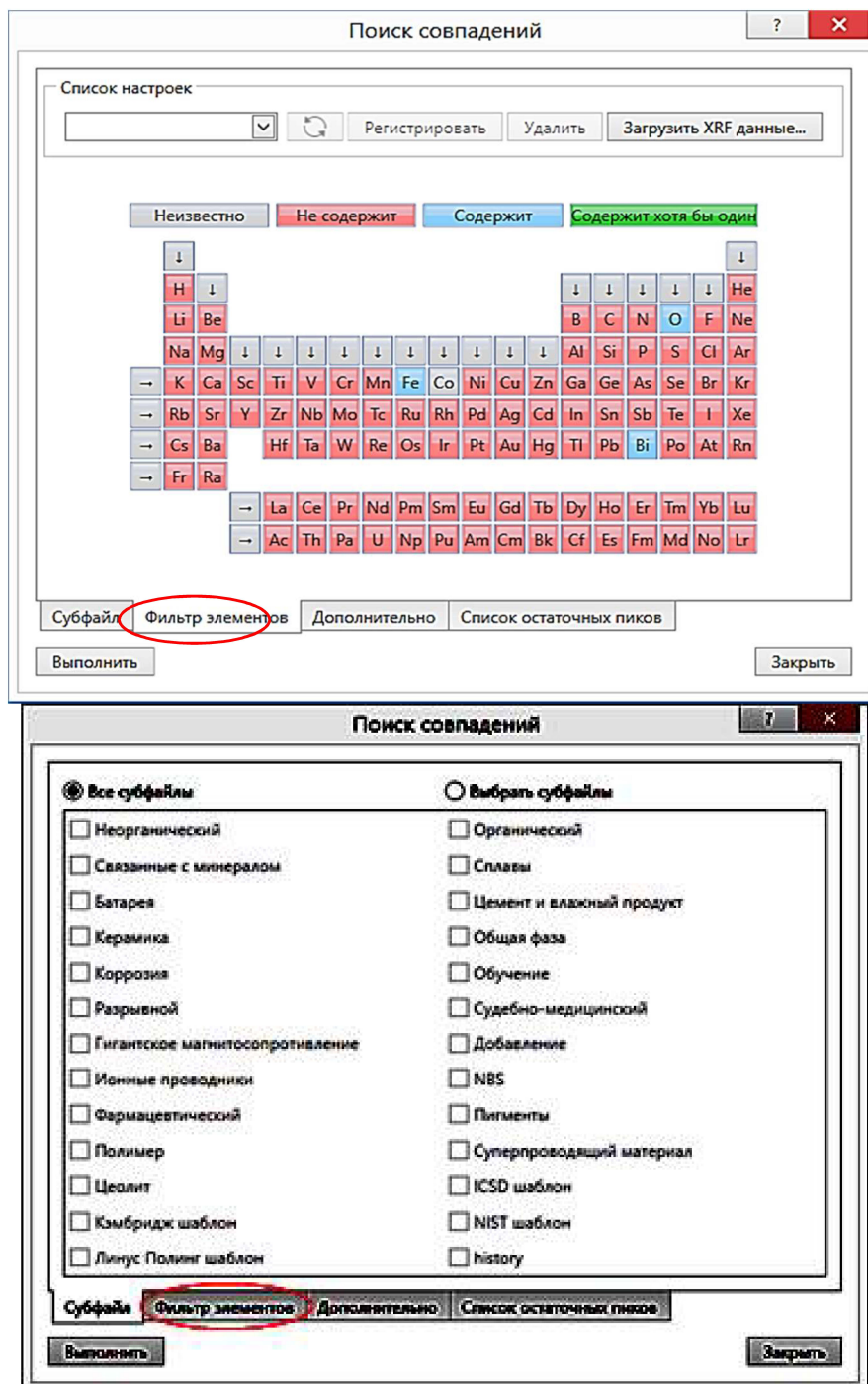


Рисунок 43. Диалоговое окно «Поиск совпадений» в процессе задания элементов, предположительно содержащихся в фазах.

Двукратное нажатие на название любой фазы из списка открывает информационное окно «Информация карточки» с полной, содержащейся в карточке информацией (наряду с информацией, выведенной в списке

найденных фаз, такая, например, как координаты атомов, углы дифракции, индексы Миллера и интенсивности рефлексов и др.). Отмечая каждую конкретную фазу в списке, на графической вкладке «Данные фазы» можно увидеть, насколько совпадает ее штрих-диаграмма с положением рефлексов экспериментальной дифрактограммы.

В списке фаз очень важным является индекс FOM/F20 (Figure of Merit), который показывает, насколько хорошо соответствуют измеренные данные и данные карточки вещества. Чем меньше это значение, тем лучше совпадение. Записи фаз с наилучшими результатами поиска из списка на панели «Результаты поиска» перемещаются в список на панель «Фазы-кандидаты» (Рисунок 44). Перемещение записей фаз между этими панелями осуществляются кнопками вверх  и вниз .

В программе предусмотрена также возможность непосредственно импортировать данные из баз данных PDF2 и COD, выбрав «d-I база данных» в выпадающем меню «Импорт» во вкладке «Идентификация фаз» (Рисунок 44). В результате появится диалоговое окно «d-I база данных» (

Рисунок 45), в котором можно осуществить поиск и выбор фаз, например, по номеру карточки, имени, химической формуле, элементам и/или пространственной группе.

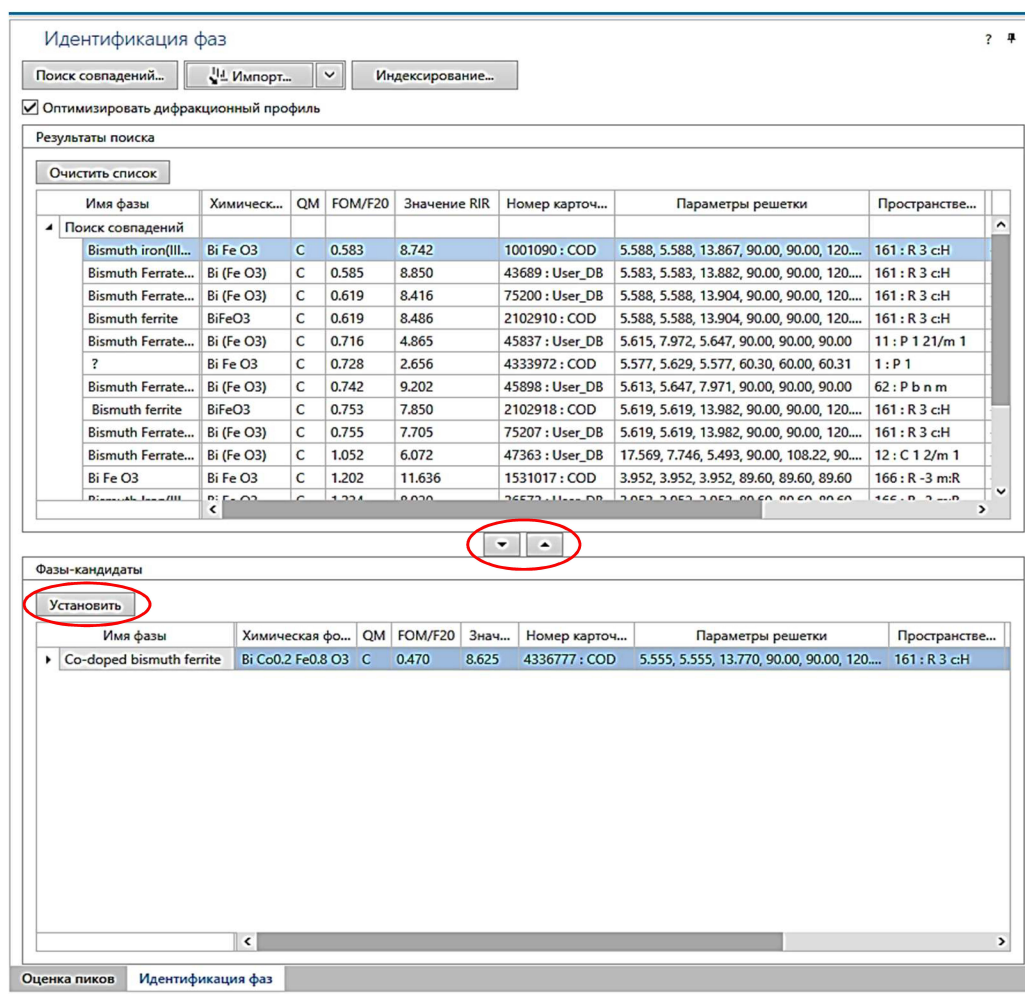


Рисунок 44. Результат поиска фаз в базах данных PDF2 и COD.

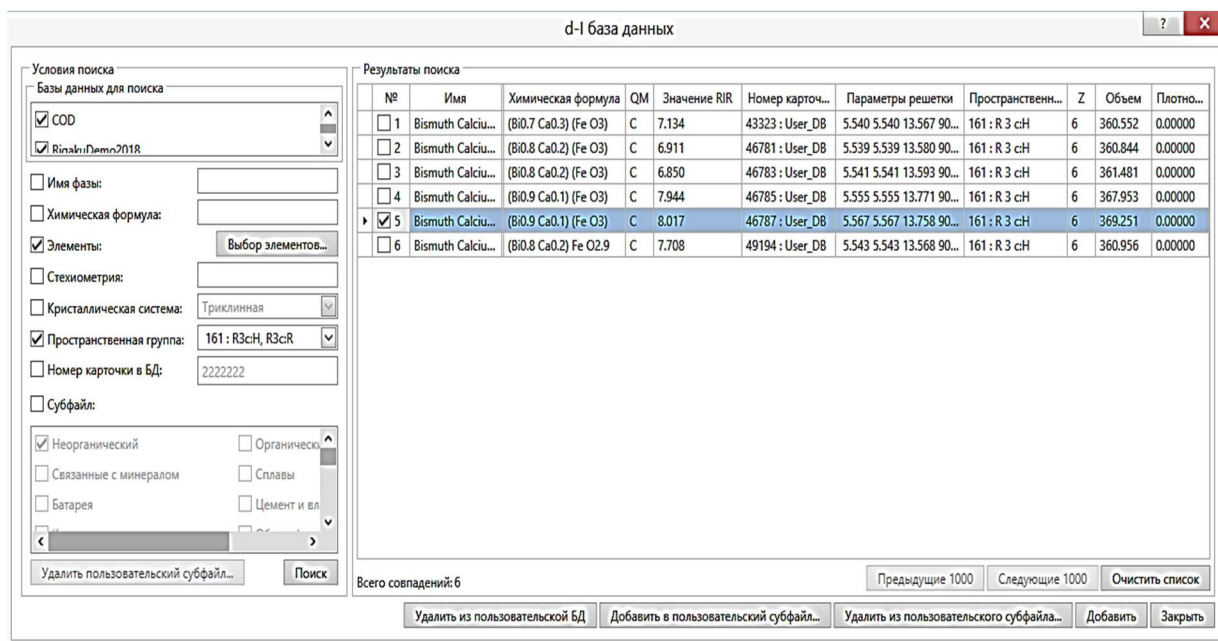


Рисунок 45. Диалоговое окно «d-I база данных».

В конце операции **Идентифицировать фазы** нажмите кнопку «Установить» на панели «Фазы-кандидаты» вкладки «Идентификация фаз» (см. Рисунок 44), чтобы принять найденные фазы в качестве идентифицированных фаз, записи которых появятся на вкладке «Информация о фазах» в списке «Имя фазы» (Рисунок 422).

Перейдя с вкладки «График профиля пиков» на графическую вкладку «Кристаллическая структура» можно посмотреть структуру выбранной фазы из списка «Имя фазы» (см. Рисунок 46). С помощью мышки с нажатой левой клавишей можно управлять представлением кристаллической структуры выбранной фазы.

Операции **Сохранить результат**, **Создать отчет** и **Очистить анализ**.

Для сохранения результата выполненной задачи на панели «Мастер операций» выбрать операцию **Сохранить результат** и установить флажок «Решение», появится диалоговое окно «Сохранить решение Powder XRD» (Рисунок 47). Задайте место сохранения и имя файла, а затем нажмите кнопку «Сохранить». Решение, полученное в результате выполнения задачи будет сохранен в файле с расширением .rmrsln. В последствии появляется возможность загрузить файл сохраненного решения в программу SmartLab Studio II.

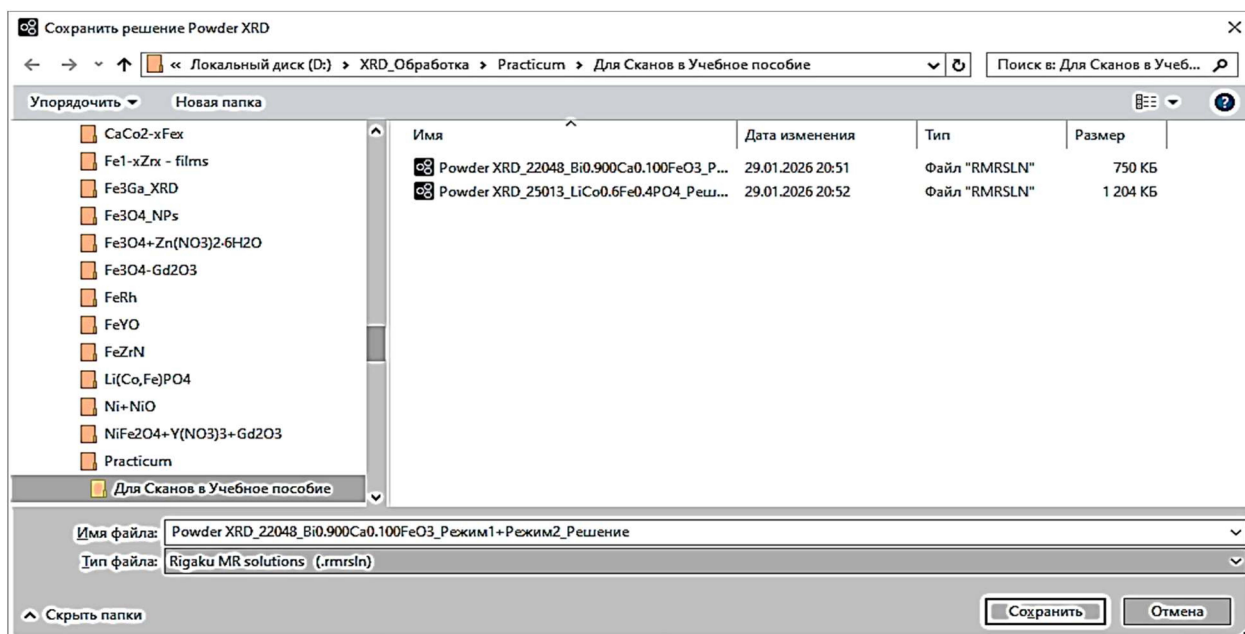


Рисунок 47. Диалоговое окно «Сохранить решение Powder XRD».

Для создания отчета по выполненной задаче выбрать операцию **Создать отчет** на панели «Мастер операций». Откроется диалоговое окно «Параметры отчета» (Рисунок 48).

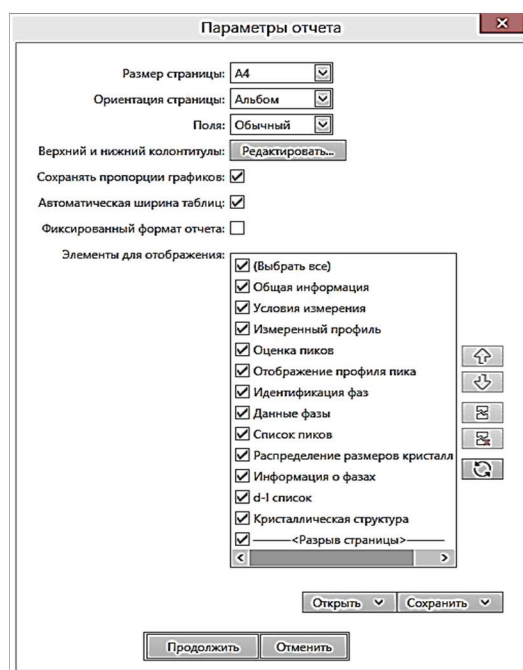


Рисунок 48. Диалоговое окно «Параметры отчета».

Установите размер и ориентацию страницы, выберите элементы для отображения и нажмите кнопку «Продолжить». Далее произойдет формирование файла отчета, который откроется в диалоговом окне «XPS отчет» (Рисунок 49). В этом окне на верхней ленте кликнуть значок принтера и в открывшемся диалоговом окне «Печать» выбрать принтер «Microsoft Print to PDF» (См. Рисунок 50) и нажать кнопку «Печать».

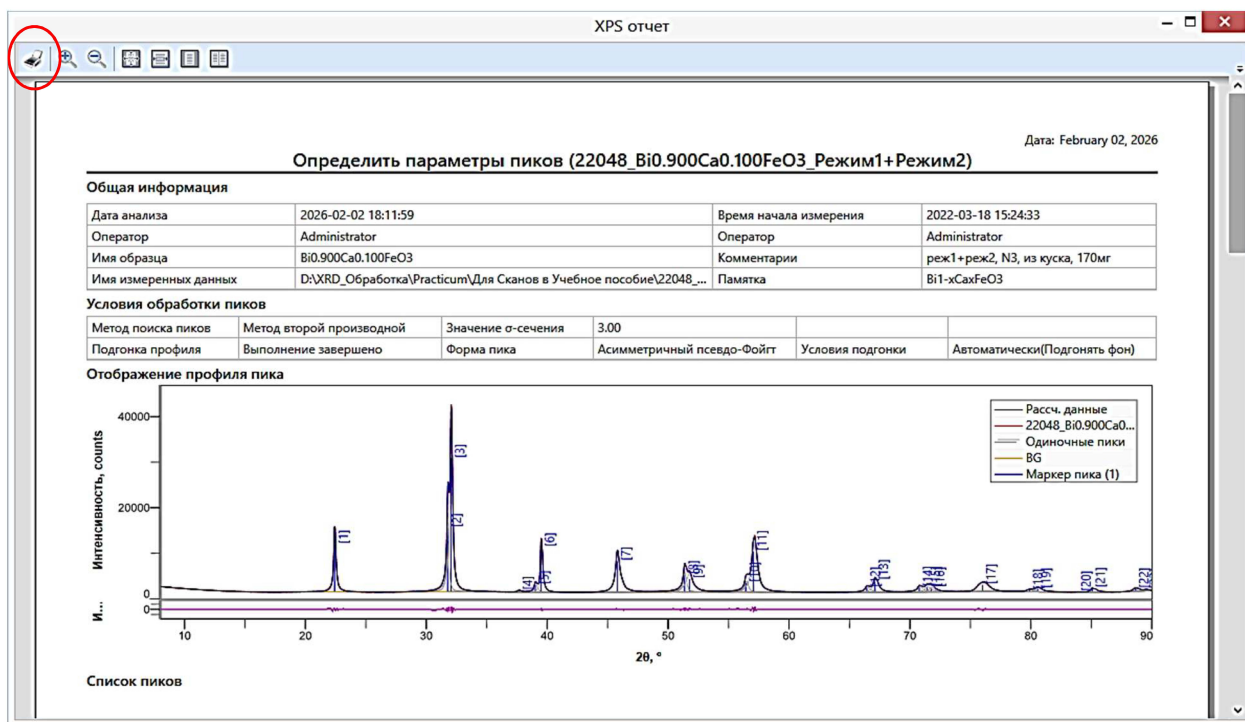


Рисунок 49. Диалоговое окно «XPS отчет».

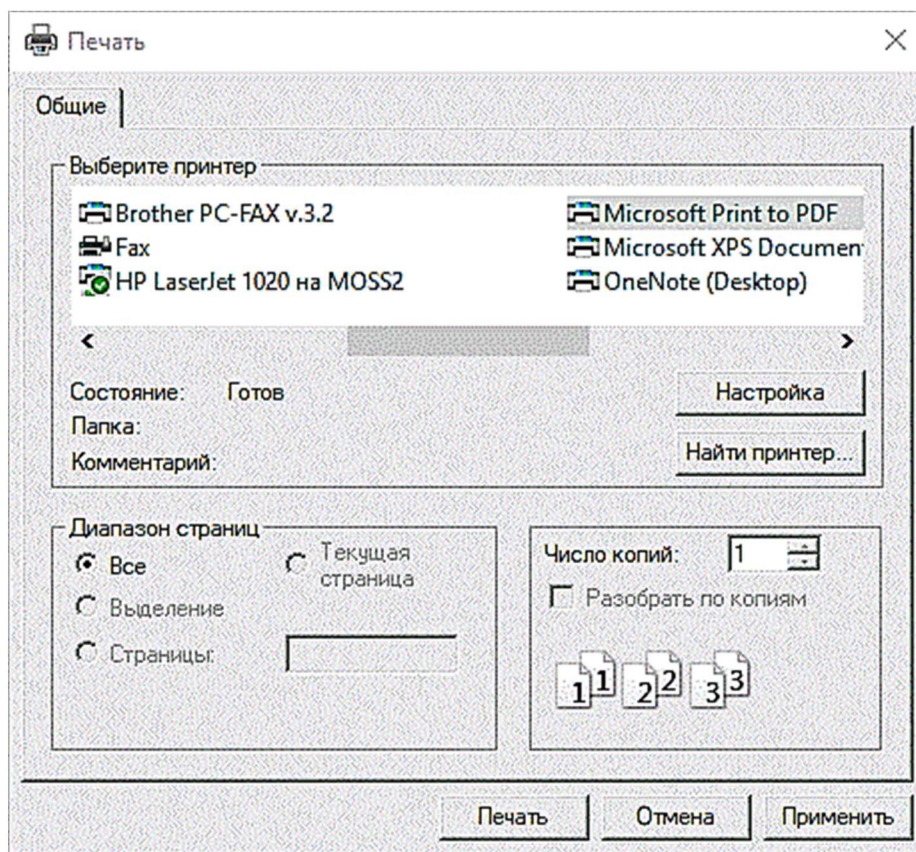


Рисунок 50. Диалоговое окно **Печать**.

Для очистки исходных данных и результатов анализа в рамках выбранной задачи выбрать операцию **Очистить анализ** на панели «Мастер операций», текущий результат анализа будет очищен и создано новое решение.

3. Полнопрофильный анализ рентгеновских порошковых дифрактограмм

В программе SmartLab Studio II для полнопрофильного анализа рентгеновских порошковых дифрактограмм используются два метода: Метод WPPD (Пауля) и Метод WPPF (Ритвельда).

3.1 Метод WPPD (Пауля)

WPPD (Whole Powder Pattern Decomposition – разложение полной дифракционной картины) – это метод (метод Пауля) полнопрофильного анализа рентгеновских порошковых дифрактограмм, который не требует априорной модели кристаллической структуры, теоретическая дифрактограмма рассчитывается как сумма независимых пиков (рефлексов) и фона, тип которого задается (например, В-сплайн, Полином и Обратный полином). Результат анализа – оптимальные значения положения и параметров профилей пиков (формы, ширины, интенсивности), найденных методом наименьших квадратов.

Основная цель метода WPPD – уточнить положения и интегральные интенсивности всех дифракционных пиков и использовать их для поиска фаз в базах данных порошковой дифракции. В программе SmartLab Studio II на панели «Мастер операций» это операции **Определить пики** и **Идентифицировать фазы** соответственно (см. Раздел V, п. 2.2).

Оценочные значения показателей различия/достоверности $S(p)$, $R_p(p)$ и $R_{wp}(p)$ (см. Раздел V, п. 1), полученные с помощью WPPD, могут использоваться в качестве целей анализа Ритвельда, поскольку они обычно обеспечивают лучшие значения, чем значения, полученные с помощью анализа Ритвельда и шаблонов баз данных.

3.2 Метод WPPF (Ритвельда)

WPPF (Whole Powder Pattern Fitting – подгонка всей порошковой дифрактограммы) (метод Ритвельда) – это метод полнопрофильного анализа рентгеновских порошковых дифрактограмм, при котором теоретическая дифрактограмма рассчитывается на основе заданной модели кристаллической структуры, заданной форме профилей дифракционных линий и типа фона. Необходимыми условиями использования метода являются первоначальные данные (априорная информация) об исследуемом веществе, такие как фазовый состав, а также химический (в т.ч. элементный) состав, кристаллическая структура (пространственная группа, параметры элементарной ячейки, распределение атомов по позициям в структуре и данные о их заселенности) для каждой из фаз.

Методом Ритвельда в рамках заданной модели анализируются положения и профили пиков (форма, ширина, интенсивность), методом наименьших квадратов количественно оценивается фазовый состав, а также уточняются параметры элементарной ячейки, позиции атомов и их заселенности, определяются степень кристалличности, размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и микродеформаций

(микронапряжений) решетки с учетом преимущественной ориентации кристаллитов для каждой из фаз.

При использовании метода Ритвельда следует проводить анализ так, чтобы максимально приблизиться к целевым оценочным значениям показателей различия/достоверности, полученным методом WPPD (Пауля) (см. п. 3.1).

В программе SmartLab Studio II при обработке дифрактограмм метод Ритвельда реализуется следующим образом. На панели «Мастер операций» из выпадающего списка «Задача» выбирается «Анализ Ритвельда» и последовательно выполняются три операции: **Загрузить данные**, **Определить пики** и **Идентифицировать фазы**, подробно описанные в п. 2.2 Раздела V. После выполнения операции **Идентифицировать фазы** необходимо нажать кнопку «Установить» на панели «Фазы-кандидаты», чтобы принять найденные фазы в качестве идентифицированных фаз, записи которых появятся на вкладке «Информация о фазах» в списке «Имя фазы» (Рисунок 42). Далее на панели «Мастер операций» запускаем операцию **WPPF**. В результате в окне программы справа появляется вкладка «WPPF», а в центре – графическая вкладка «WPPF профиль» (см. Рисунок 51). На вкладке «WPPF» сверху расположены кнопки «Рассчитать» и «Подогнать», а ниже – диалоговые панели «Настройка параметров подгонки» и «Фон». На графической вкладке «WPPF профиль» изображены базовая линия (BG), обрабатываемая дифрактограмма, рассчитанные дифрактограммы совокупности идентифицированных фаз и каждой фазы в отдельности, а также со своей осью ординат так называемая «Невязка», то есть разностная дифрактограмма.

По умолчанию в программе для каждой из идентифицированных фаз разрешено подгонять «Масштаб», «Решетку» и «Профиль» (Рисунок 51). Теперь можно запустить программу на счет, нажав кнопку «Подогнать», после чего начнется процесс подгонки, при этом появится информационное окно «Rwp», в котором будет графически изображен процесс изменения взвешенного фактора различия/достоверности $R_{wp}(p)$ в процессе выполнения итераций. Программа сделает установленное по умолчанию 20 итераций и остановится. Число итераций можно изменить на панели «Настройка параметров подгонки» в строке «Количество циклов подгонки», поставив галочку и введя необходимое число итераций. На той же панели расположена кнопка «Установка диапазона», нажав которую появляется окно с тем же названием, в котором можно установить диапазоны изменения угла дифракции 2θ , в которых будет осуществляться подгонка.

Качество и точность обработки экспериментальной дифрактограммы оценивается, во-первых, визуально, по разностной дифрактограмме – на ней не должно быть значительных систематических отклонений от нуля, во-вторых, по значению показателя хорошей подгонки $S(p)$ – корню квадратному от нормированного функционала хи-квадрат $\chi^2(p)$ – оно должно быть близко к единице, при этом значение взвешенного фактора различия/достоверности $R_{wp}(p)$ (см. Раздел V, п. 1) в процессе выполнения итераций должно оставаться практически неизменным.

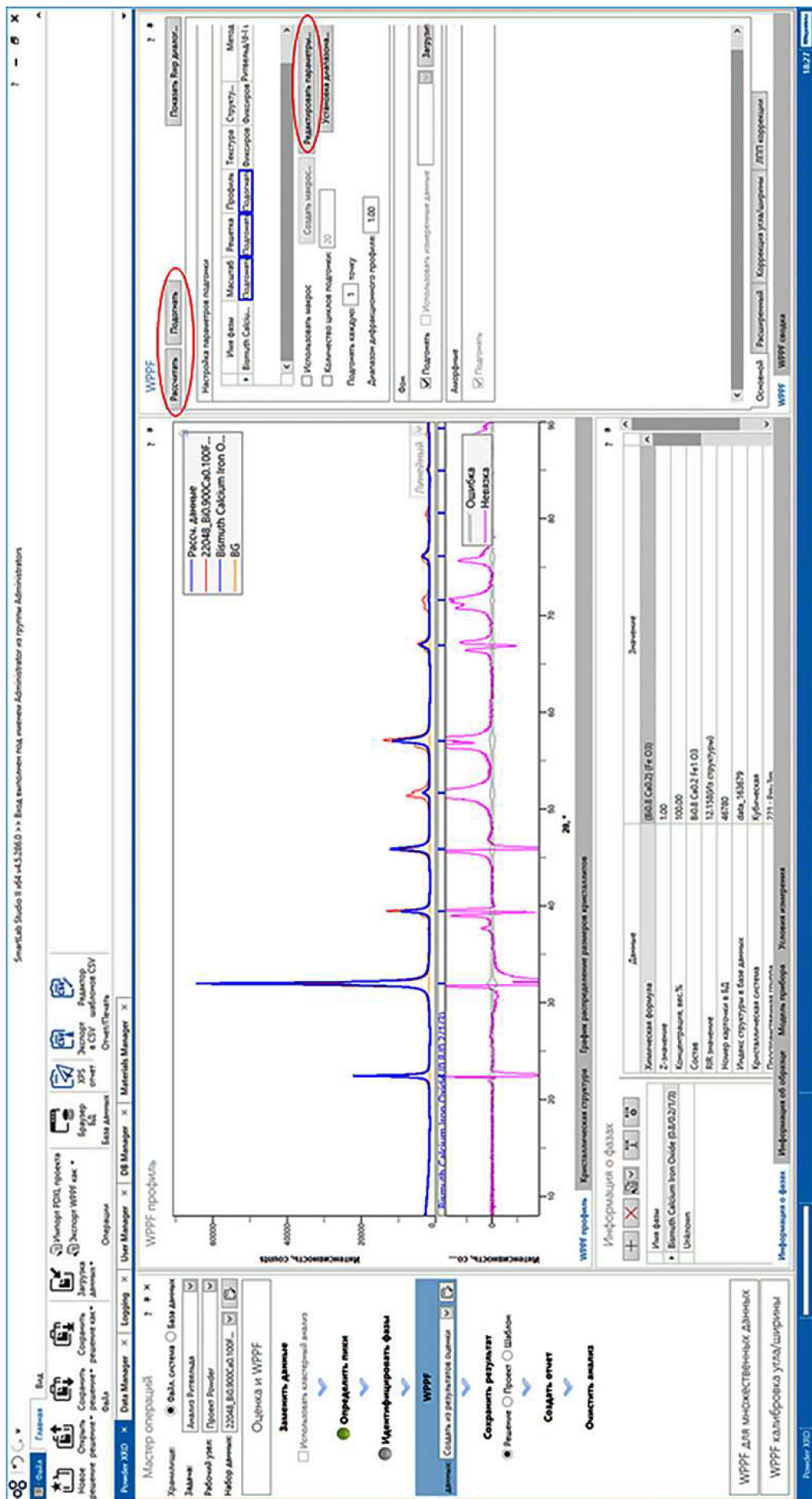


Рисунок 51. Вид окна программы SmartLab Studio II после запуска операции WPPF.

В случае неудовлетворительной обработки в программе предусмотрена возможность редактировать параметры. Для этого на вкладке «WPPF» нажать кнопку «Редактировать параметры» (Рисунок 51). При этом откроется соответствующее диалоговое окно с рядом вкладок, среди которых наиболее важными для наших целей являются «Параметры решетки» (Рисунок 52), «Профиль» (Рисунок 53), «Параметры ориентации» (Рисунок 54) и «Кристаллическая структура» (Рисунок 55). Параметры, варьируемые при расчете, в диалоговом окне отмечены галочкой, фиксированные параметры – не отмечены.

Сводка настроек параметров подгонки

☒ S ☒ TF ☒ a ☒ b ☒ c ☒ α ☒ β ☒ γ

Имя фазы/параметра	Значение	Мин.	Макс.
Bismuth Calcium Iron Oxide (0.8/0.2/1/3)			
Масштабный коэффициент, s	142.9(16)		
B, TF	-6.91(19)		
Параметры решетки			
a, Å	3.9509(5)		
b, Å	3.9509(5)		
c, Å	3.9509(5)		
α , °	90.000		
β , °	90.000		
γ , °	90.000		

Параметры решетки | Профиль | Параметры ориентации | Кристаллическая структура | Сдвиг пика | Фон

Рассчитать | Загрузить XRF данные... | Продолжить | Отменить

Рисунок 52. Вид окна «Редактирование параметров» с вкладкой «Параметры решетки».

как правило для улучшения качества обработки экспериментальной дифрактограммы возникает необходимость варьировать параметры кристаллической текстуры (которые по умолчанию фиксированы). Для этого на вкладке «WPPF» под названием колонки «Текстура» для соответствующей идентифицированной фазы правой кнопкой мыши нажать на кнопку «Фиксировать» и заменить на «Подогнать». Далее на вкладке «WPPF» нажать кнопку «Редактировать параметры» (Рисунок 51) с целью изменить форму кристаллитов и модель учета текстуры. Для этого во вкладке «Профиль» выбрать форму кристаллита «Эллипсоидальную», а во вкладке «Параметры ориентации» – модель «Сферические гармоники». После чего в диалоговом окне «Редактирование параметров» нажать кнопку «Рассчитать» и затем – «Продолжить».

Редактирование параметров

Имя функции: Асимметричный псевдо-Фойгт

Сводка настроек параметров подгонки

☒ U ☒ V ☒ W ☒ a0 ☒ a1 ☒ ηL0/mL0 ☒ ηL1/mL1
☐ ηL2/mL2 ☒ ηH0/mH0 ☒ ηH1/mH1 ☐ ηH2/mH2

Имя фазы/параметра	Значение	Мин.	Макс.
Bismuth Calcium Iron Oxide (0.8/0.2/1/3)			
U	0.57(6)		
V	0.066(19)		
W	0.000(10)		
a0	-0.18(5)		
a1	1.18(15)		
ηL0/mL0	1.55(6)		
ηL1/mL1	0.45(3)		
ηL2/mL2	0.000 [Фиксировать]		
ηH0/mH0	0.84(8)		
ηH1/mH1	-0.19(11)		
ηH2/mH2	0.000 [Фиксировать]		
Кристаллит			
Форма	Эллипсоидальная		
P0	0.0000E+000		
P1	0.0000E+000		
P2	0.0000E+000		
P3	0.0000E+000		

Параметры решетки **Профиль** Параметры ориентации Кристаллическая структура Сдвиг пика Фон

Рассчитать Продолжить Отменить

Рисунок 53. Вид окна «Редактирование параметров» с вкладкой «Профиль».

Редактирование параметров

Имя фазы/параметра	Значение	Мин.	Макс.
Bismuth Calcium Iron Oxide (0.8/0.2/1/3)			
Модель	Сферические гармоники		
Порядок	6		
(l,m)=(4,1)	0.0000		
(l,m)=(6,1)	0.0000		

Параметры решетки Профиль **Параметры ориентации** Кристаллическая структура Сдвиг пика Фон

Рассчитать Продолжить Отменить

Рисунок 54. Вид окна «Редактирование параметров» с вкладкой «Параметры ориентации».

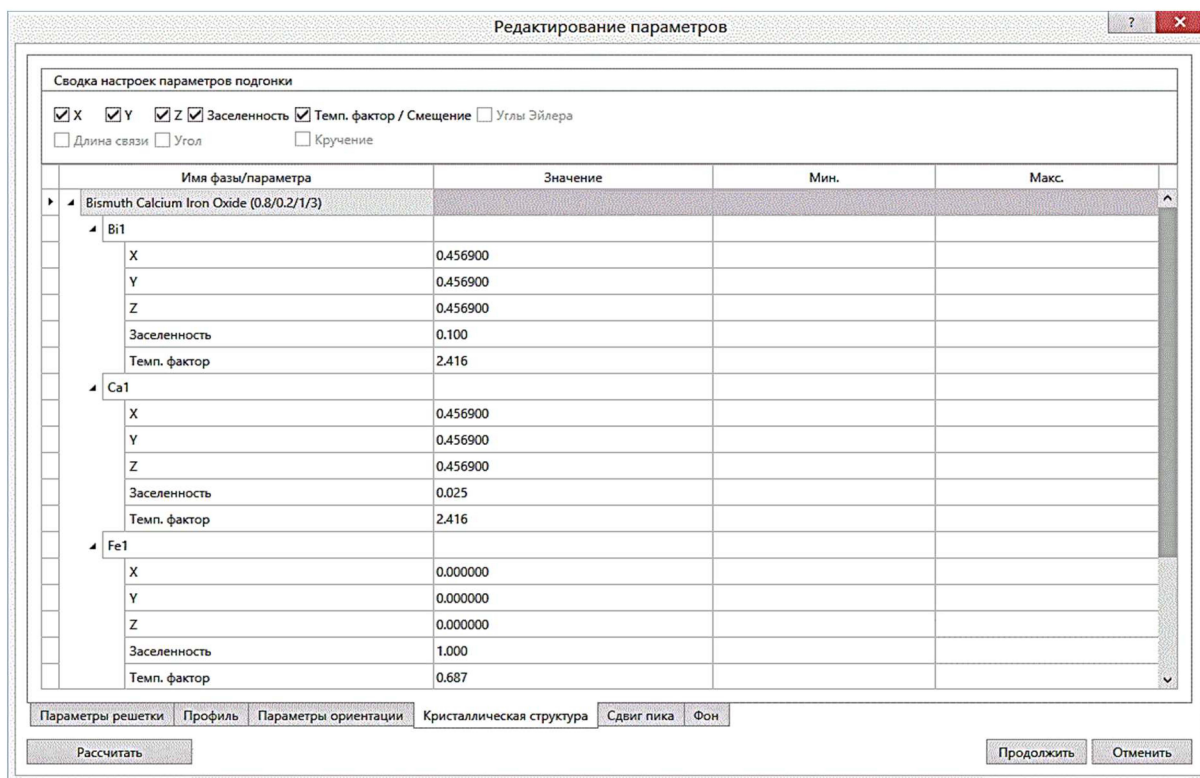


Рисунок 55. Вид окна «Редактирование параметров» с вкладкой «Кристаллическая структура».

В случае удовлетворительной обработки следует сохранить полученные результаты и отчет. Эти операции подробно описаны в Разделе V, п. 2.2. Для сохранения результата выполненной задачи на панели «Мастер операций» выбрать операцию **Сохранить результат** и установить флажок «Решение», появится диалоговое окно «Сохранить решение Powder XRD» (Рисунок 47). Далее задать место сохранения и имя файла, а затем нажать кнопку «Сохранить». Решение, полученное в результате выполнения задачи будет сохранен в файле с расширением .gmrsln. В последствии появляется возможность загрузить файл сохраненного решения в программу SmartLab Studio II.

При необходимости сохранения изображения на на графической вкладке «График профиля пиков» (см. Рисунок 41) нажать правой кнопкой мыши и выбрать «Экспортировать изображение». Выбрать разрешение рисунка и экспортировать его в файловую систему в одном из предлагаемых форматах: JPEG, PNG, GIF или TIFF. Этот рисунок с результатом обработки экспериментальной дифрактограммы можно затем использовать в отчете.

Для создания отчета по выполненной задаче выбрать операцию **Создать отчет** на панели «Мастер операций». Откроется диалоговое окно «Параметры отчета» (Рисунок 48). Установите размер и ориентацию страницы, выберите элементы для отображения и нажмите кнопку «Продолжить». Далее произойдет формирование файла отчета, который откроется в диалоговом окне «XPS отчет» (Рисунок 49). В этом окне на верхней ленте

кликнуть значок принтера и в открывшемся диалоговом окне «Печать» выбрать принтер «Microsoft Print to PDF» (См. Рисунок 50) и нажать кнопку «Печать».

Для очистки исходных данных и результатов анализа в рамках выбранной задачи выбрать операцию **Очистить анализ** на панели «Мастер операций», текущий результат анализа будет очищен и создано новое решение.

4. Оценка размеров кристаллитов и микронапряжений

Для определения среднего размера области когерентности L (размера кристаллитов поликристаллического образца), а также средней микродеформации решетки в программе SmartLab Studio II могут быть использованы методы Гальдера-Вагнера (Halder-Wagner method), Уильямсона-Холла (Williamson-Hall method) и Шеррера (Scherrer method).

4.1 Методы Уильямсона-Холла, Гальдера-Вагнера и Шеррера

Дифракционные пики имеют заметное искажение (в первую очередь уширение), если размер кристаллитов (области когерентного рассеяния) не превышает ~ 100 нм (0.1 мкм) или если присутствуют микродеформации в кристаллической решетке. Такое искажение дифракционных пиков используется для анализа среднего размера кристаллитов L и изотропной относительной микродеформации решетки $e = \frac{\Delta d}{d}$ (d – межплоскостное расстояние в пространственной решетке).

Профиль дифракционного пика считается сверткой независимых профилей, на форму которых влияет размер кристаллитов, микродеформация решетки и рентгеновский дифрактометр. По этой причине до начала анализа исключается искажение пиков, вызванное дифрактометром – проводится коррекция пиков. Профиль скорректированного дифракционного пика для образца с малым размером кристаллитов и микродеформацией решетки будет представлять собой свертку двух профилей, порожденных каждым из этих двух факторов. Соответственно, для разделения профилей необходимо задать их функции.

Согласно Холлу, если форма общего профиля, связанное только с микродеформацией решетки и размером кристаллитов, описывается функцией Лоренца, то ее интегральная ширина β выражается как:

$$\beta = \beta_S + \beta_D, \quad (19)$$

где β_S – интегральная ширина функции Лоренца, отражающего размер кристаллитов; β_D – интегральная ширина функции Лоренца, отражающего деформацию решетки. В этом случае для оценки размера кристаллитов и (микро)деформации решетки используется метод Уильямсона-Холла

(Williamson-Hall method), основанный на анализе зависимости интегральной ширины β от угла рассеяния (дифракции) 2ϑ :

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos \vartheta} + 4e \tan \vartheta \quad (20)$$

и

$$\frac{\beta \cos \vartheta}{\lambda} = \frac{K}{L} + 4e \frac{\sin \vartheta}{\lambda}. \quad (21)$$

Здесь постоянная Шеррера K берется равной 1). Аппроксимируя зависимость $\frac{\beta \cos \vartheta}{\lambda}$ от $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ прямой, можно получить относительную микродеформацию решетки e из её тангенса угла наклона, а размер кристаллитов L – из точки пересечения ею оси ординат.

Если предположить, что функция Лоренца дает близкую аппроксимацию искажения профиля дифракционных пиков, связанного с малым размером кристаллитов, а функция Гаусса дает хорошее приближение искажения профиля дифракционных пиков, связанного с деформацией решетки, то согласно Гальдеру и Вагнеру существует следующая приблизительная зависимость между интегральной шириной функции Лоренца β_L , интегральной шириной функции Гаусса β_G и общей интегральной шириной β :

$$\beta^2 = \beta \beta_L + \beta_G^2. \quad (22)$$

В этом случае используется метод Гальдера-Вагнера (Halder-Wagner method). Этот метод заключается в линейной аппроксимации зависимости $\frac{\beta^2}{\tan^2 \vartheta}$ от $\frac{\beta}{\tan \vartheta \sin \vartheta}$:

$$\frac{\beta^2}{\tan^2 \vartheta} = \frac{K\lambda}{L} \cdot \frac{\beta}{\tan \vartheta \sin \vartheta} + 16e^2. \quad (23)$$

Как следует из формулы, тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой позволяет получить размер кристаллитов L , а точка пересечения этой прямой оси ординат – относительную микродеформацию решетки e .

Для определения среднего размера области когерентности L (размера кристаллитов поликристаллического образца) без учета микродеформации решетки в программе SmartLab Studio II используется метод Шеррера.

В соответствии с этим методом средний размер кристаллитов может быть оценен по формуле

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \vartheta}, \quad (24)$$

где K – постоянная Шеррера определяется конфигурацией кристаллитов (рассчитанная для сферических кристаллитов $K = 0.8488$), λ – длина волны

используемого рентгеновского пучка (1.54 Å), β – полная ширина пика при половинном максимуме (FWHM) и ϑ – угол Брэгга.

4.2 Реализация методов

Для оценки размеров кристаллитов и микродеформаций (микронапряжений) в исследуемых образцах на панели «Мастер операций» из выпадающего списка «Задача» выбирается «Комплексный анализ». Далее последовательно выполняются три операции: **Загрузить данные**, **Определить пики** и **Идентифицировать фазы**, подробно описанные в п. 2.2 Раздела V. В конце операции **Идентифицировать фазы** нажмите кнопку «Установить» на панели «Фазы-кандидаты», чтобы принять найденную фазу в качестве идентифицированной фазы.

Далее вновь перейти к операции **Определить пики**, в результате в окне программы на вкладке «Список пиков» появится таблица, в которой для каждого отдельного пика будут указаны, кроме прочего, значения углов дифракции 2θ и оценки размеров кристаллитов, определенных по каждому из пиков в рамках метода Шеррера (см. Рисунок 56).

Для сохранения таблицы параметров пиков в формате CSV нажать значок «Экспорт» над таблицей.

После того, как была выполнена операция **Идентифицировать фазы** (Рисунок 51), можно оценить размер кристаллитов и величину микродеформаций методами Уильямсона–Холла и Гальдера–Вагнера, физические и математические основы которых изложены в п. 4.1. Для этого на панели «Мастер операций» переходим к операции **Настроить размер и деформацию**. При этом справа открывается вкладка «Размер и деформация кристаллитов» (см. Рисунок 57). На этой вкладке представлена таблица с порядковыми номерами рефлексов на экспериментальной дифрактограмме, соответствующие им углы дифракции, интегральные ширины и индексы Миллера. Помечая любую строку в этой таблице, на графической вкладке «Множественные профили» можно видеть соответствующий рефлекс, выделенный зеленым цветом. В процессе расчета размера кристаллитов и величины микродеформаций можно игнорировать любой рефлекс, например, если его интенсивность пренебрежимо мала по сравнению с остальными или рефлекс плохо определен. Для игнорирования конкретного рефлекса в таблице снимается флажок («галочка») в соответствующей ему строке.

Для наглядной интерпретации результатов оценки размера кристаллитов и микродеформаций в вкладке «Размер и деформация кристаллитов» представлен график зависимости $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ – для метода Уильямсона–Холла или график зависимости $\frac{\beta^2}{\tan^2 \theta}$ от $\frac{\beta}{\tan \theta \sin \theta}$ – для метода Гальдера–Вагнера (см. п. 4.1). При выделении любой помеченной «галочкой» строки в таблице рефлексов определенная точка на графике становится зеленой. Переключение между различными методами

The screenshot displays the SmartLab Studio 8.604 software interface for X-ray diffraction (XRD) analysis. The main window shows a plot of Intensity (counts) versus 2θ (°). The plot includes experimental data points (blue circles), a fitted curve (red line), and identified peaks (green vertical lines). The left sidebar contains a 'Master operations' panel with buttons for 'Data Manager', 'Logbook', 'User Manager', 'DB Manager', 'Materials Manager', and 'Шаблоны'. The right sidebar shows 'Оценка пиков' (Peak evaluation) and 'Подгонка профиля' (Profile fitting) sections. The bottom status bar indicates 'Кристаллическость' (Crystallinity).

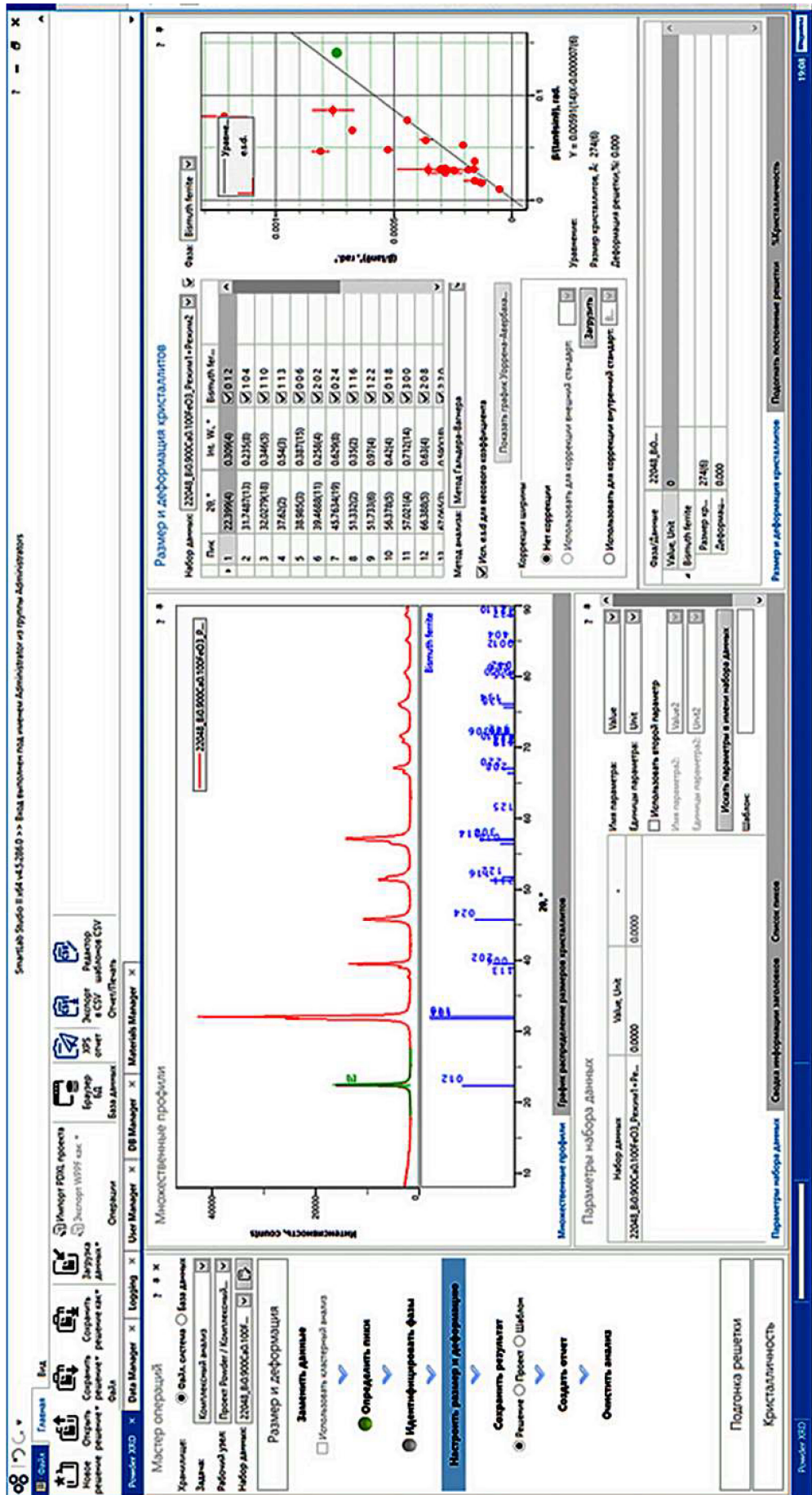


Рисунок 57. Вкладка «Размер и деформация кристаллитов» в окне программы SmartLab Studio II.

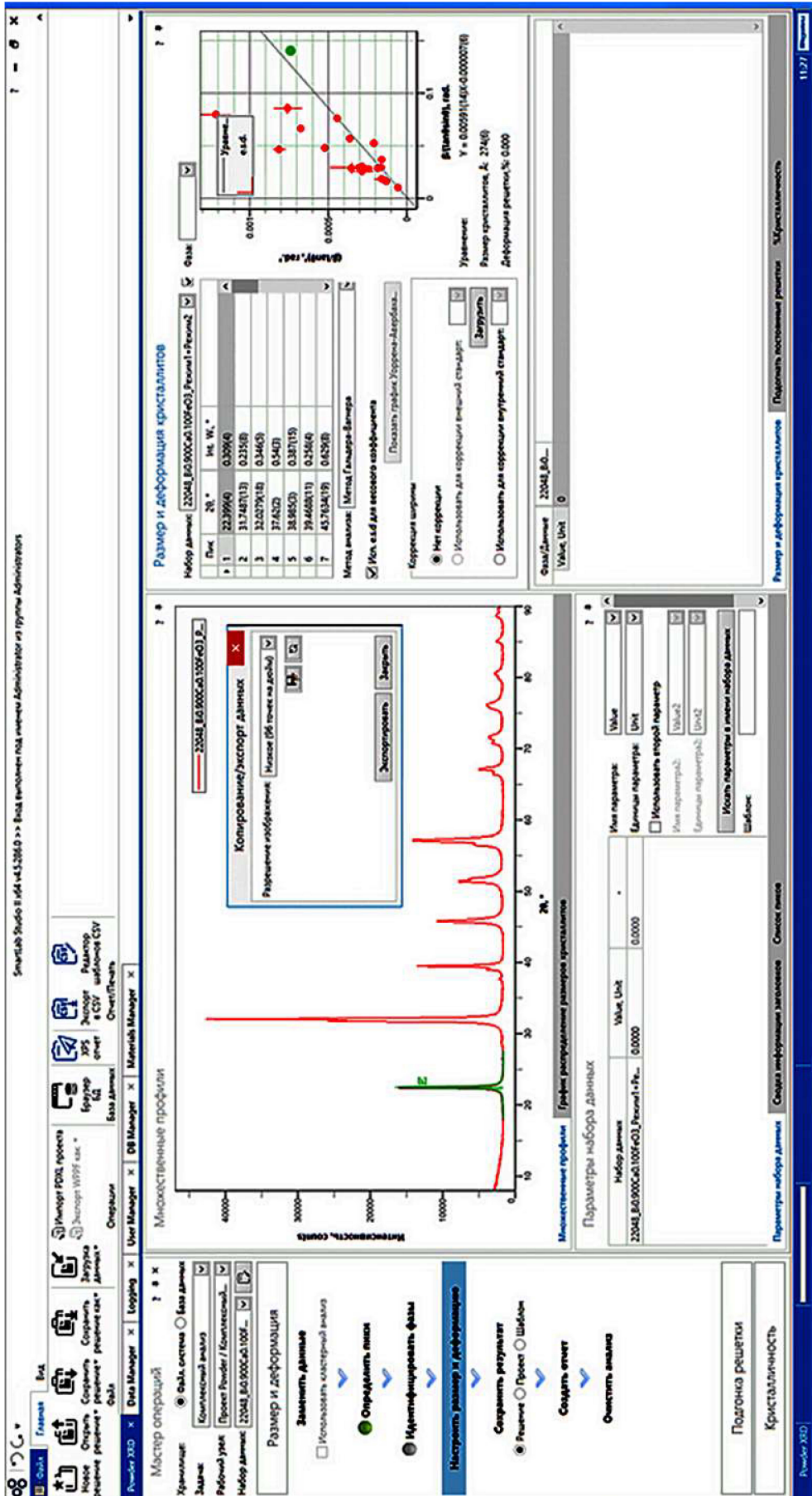


Рисунок 58. Диалоговое окно «Копирование/экспорт данных» для экспорта изображения результата аппроксимации прямой.

В программе осуществляется анализ зависимостей $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ и $\frac{\beta^2}{\tan^2 \theta} \left(\frac{\beta}{\tan \theta \sin \theta} \right)$ методом наименьших квадратов, и результат обработки представляется значениями размера кристаллитов (в Å) и величиной микродеформаций (в %), которые оцениваются по тангенсу угла наклона и пересечению с осью ординат соответствующих аппроксимирующих прямых (п. 4.1). Эти значения указаны под графиком на вкладке «Размер и деформация кристаллитов» (Рисунок 57).

Стоит обратить внимание, что при расчетах рекомендуется использовать значения стандартных отклонений погрешностей определения положений рефлексов. Для этого должен быть поставлена «галочка» в строке «Исп. e.s.d. для весового коэффициента» (Рисунок 57).

При необходимости сохранения графического изображения результата аппроксимации прямой на поле графики нажать правой кнопкой мыши и выбрать «Экспортировать изображение» (см. Рисунок 58). Выбрать разрешение рисунка и экспортировать его в файловую систему в одном из предлагаемых форматах: JPEG, PNG, GIF или TIFF.

VI. ВЫПОЛНЕНИЕ УЧЕБНОЙ ПРАКТИКИ

Учебная (ознакомительная) практика "Рентгеновский дифракционный анализ" призвана познакомить обучающихся студентов с научными исследованиями с помощью методов рентгеновской дифрактометрии, получить первичные профессиональные умения и навыки, освоить базовые понятия научно-исследовательской работы.

В рамках учебной практики предусмотрено для лабораторных занятий 36 и для самостоятельной работы обучающихся 12 академических часов по двум темам:

1. Подготовительный этап практики с использованием рентгеновских методов исследования.
2. Определение кристаллической структуры и уточнение ее параметров, рентгеновский качественный и количественный фазовый анализ.

1. Тема 1. Подготовительный этап практики с использованием рентгеновских методов исследования

На тему 1 отводятся 12 академических часов лабораторных занятий и 4 часа для самостоятельной работы обучающихся студентов. Лабораторные занятия проводятся в экспериментальной лаборатории кафедры общей физики, комн. 1-40.

1.1 Типовые рассматриваемые по теме вопросы

В течении лабораторных занятий рассматриваются следующие типовые вопросы.

1. Основные правила по технике безопасности и методы защиты при работе с высоким напряжением (см. Раздел III, п. 5).
2. Основные правила по технике безопасности и методы защиты при работе с рентгеновским излучением (см. Раздел III, п. 5).
3. Как реализована защита от действия ионизирующего излучения на дифрактометре MiniFlex600? (см. Раздел III, п. 5)
4. Какие задачи и как они решаются методами рентгеновской дифрактометрии?
5. Как готовится образец для исследований на дифрактометре MiniFlex600? (см. Раздел IV, п.1)
6. Основные функциональные возможности программы управления дифрактометром MiniFlex600 (см. Раздел IV, пп. 2-4).

7. Основные функциональные возможности программы обработки и анализа дифрактограмм с помощью программы SmartLab Studio II (см. Раздел V).

1.2 Порядок выполнения работы

Обучающиеся студенты знакомятся с основными правилами по технике безопасности и методами защиты при работе с высоким напряжением и рентгеновским излучением. С руководителем практики обсуждаются задачи и их решения с помощью методов рентгеновской дифрактометрии. Обучающиеся знакомятся с методами приготовления образцов для рентгеновских исследований, а также с функциональными возможностями программы управления дифрактометром MiniFlex600 и программы обработки и анализа дифрактограмм с помощью программы SmartLab Studio II.

2. Тема 2. Определение кристаллической структуры и уточнение ее параметров, рентгеновский фазовый анализ

На тему 2 отводится 24 академических часа лабораторных занятий и 8 часов для самостоятельной работы обучающихся студентов. Лабораторные занятия проводятся в экспериментальной лаборатории кафедры общей физики, комн. 1-38 и 1-40.

2.1 Типовые рассматриваемые по теме вопросы

1. Физические основы метода рентгеновского дифракционного анализа для определения фазового состава образца и параметров кристаллической структуры (Раздел II).
2. Что такое рентгеновская дифрактограмма (Раздел II, п. 3)?
3. Устройство и принцип работы рентгеновского дифрактометра (Раздел III, п. 1,2,3).
4. Схема регистрации рентгеновских дифрактограмм на примере настольного универсального порошкового дифрактометра MiniFlex600 (Раздел III, п. 2).
5. Основные элементы рентгеновского дифрактометра MiniFlex600 (Раздел III, п. 3)).
6. Основные характеристики дифрактометра MiniFlex600 (Раздел III, п. 4).
7. Порядок работы на дифрактометре MiniFlex600 для регистрации рентгеновской дифрактограммы (Раздел IV, пп. 2,3,4).
8. Последовательность действий при обработке и анализе дифрактограммы с помощью программы SmartLab Studio II с целью

определения кристаллической структуры фазы и уточнения ее параметров методом Ритвельда (Радел V, п. 3).

9. Последовательность действий при обработке и анализе дифрактограммы с помощью программы SmartLab Studio II с целью фазового анализа образца методом Ритвельда (Радел V, п. 3).

10. Требования к оформлению результатов работы по теме 2 (Раздел VI, п. 2.2).

2.2 Порядок выполнения работы

Перед началом выполнения задач студенту предоставляется информация об элементном составе или названии образца, а также об условиях сканирования и измерения при работе спектрометра в форме таблицы.

В рамках выполнения каждой из задач необходимо на дифрактометре MiniFlex600 получить рентгеновскую дифрактограмму образца (см. Раздел IV) и в соответствии с поставленной задачей провести ее обработку и анализ с помощью программы SmartLab Studio II (см. Раздел V).

Студенты получают одну из четырех описанных ниже различных задач.

Задача 1. Получение параметров дифрактограммы калибровочного образца SRM650f для юстировки дифрактометра.

Юстировка дифрактометра – это процесс корректировки значений положений рефлексов дифрагированного излучения $I(2\theta)$ в геометрии Брэгга-Брентано (см. Раздел II, п. 2). Для юстировки дифрактометра MiniFlex600 используется стандартный порошковый образец SRM650f с интенсивными четкими дифракционными рефлексами (пиками) с высокой точностью определенными углами дифракции 2θ , который упакован в прямоугольную стеклянную кювету с углублением (см. Рисунок 28 в Разделе IV, п. 1). Начало измерений дифрактограммы полностью соответствует описанию в Разделе IV, п. 3. Создать или воспользоваться готовым пакетом действий во вкладке «XRD Measurement», который должен содержать частные действия «Общие измерения» и «Выключение». Далее на панели «Редактор потока» щелкнуть на «Общие измерения». Появится диалоговое окно «Общие измерения» (Рисунок 35), в котором надо задать условия измерения, представленные в Таблица 15.

Таблица 15. Условия измерения к задаче 1.

Имя файла	Имя образца	Памятка	Начало (°)	Конец (°)	Шаг (°)	Скорость (°/мин)	Комментарий
№	Task 1 (SRM650f)	Practicum	20	100	0.02	1	ФИО

По окончании измерений выключите дифрактометр, как это описано в Разделе IV, п. 4, и сохраните полученную дифрактограмму в виде файла с расширением .rasx.

Далее необходимо провести обработку полученной дифрактограммы стандартного образца SRM650f с помощью программы SmartLab Studio II. На вкладке «**Powder XRD**» выбрать задачу «Базовая» и последовательно выполнить операции **Загрузить данные**, **Определить пики**, **Идентифицировать фазы**, **Сохранить результат** и **Создать отчет**, как это описано в Разделе V, п. 2.2. В результате чего будет проведена фазовая идентификация образца SRM650f и будут сохранены файлы с решением (расширение .rmrsln) и отчетом (расширение .pdf) о выполненной задаче «Базовая».

Для экспорта экспериментально определенных значений углов дифракции 2θ для уточненных пиков необходимо вернуться к операции **Определить пики**, выбрать кнопку «Экспорт» вверху в правой части вкладки «Список пиков» (см. Рисунок 56) и записать файл с расширением CSV. Этот файл прочитать программой для работы с электронными таблицами Excel, как файл данных с символом-разделителем «запятая», и перенести из файла столбцы с интересующими нас экспериментально определенными положениями рефлексов $2\theta_{\text{exp}}$ с стандартными отклонениями их погрешностей $S(2\theta_{\text{exp}})$ в заранее подготовленный файл в виде электронной таблицы со стандартными значениями углов $2\theta_{\text{st}}$ (см. Таблица 16).

Таблица 16. Таблица результатов сравнения полученных значений углов дифракции с стандартными значениями

№	$2\theta_{\text{st}}, ^\circ$	$2\theta_{\text{exp}}, ^\circ$	$S(2\theta_{\text{exp}})$	$\Delta(2\theta), ^\circ$
1	28.4007			
2	47.2638			
3	56.0829			
4	69.0897			
5	76.3356			
6	87.9897			
7	94.9125			
8	106.6699			
9	114.0549			
10	127.5103			
11	136.8612			

Для анализа отклонения полученных значений углов от стандартных $\Delta(2\theta) = 2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{st}}$, необходимо воспользоваться любой программой обработки данных методом наименьших квадратов (МНК), например Origin или программой МНК, которая доступна на сайте кафедры общей физики genphys.phys.msu.ru в разделе «Общий физический практикум».

В качестве отчёта студента о выполненной задаче 1 учебной практики необходимо предоставить файлы с решением (расширение .rmrsln) и с отчетом (расширение .pdf) о выполненной задаче «Базовая», результат проведенного анализа зависимости отклонений от стандартных значений найденных углов дифракции методом наименьших квадратов в виде графика и таблицы а также рекомендации по угловой корректировке дифрактометра MiniFlex600.

Задача 2. Уточнение параметров кристаллической структуры однофазного образца с известным элементным составом.

Исследуемый образец упакован в прямоугольную стеклянную кювету с углублением (см. Рисунок 28 в Разделе IV, п.1). Элементный состав образца задается преподавателем.

Проведение эксперимента описано в Разделе IV, пп.2, 3 и 4. Необходимо четко следовать всем указаниям этого раздела. Начало измерений дифрактограммы полностью соответствует описанию в Разделе IV, п.3. В окне **Последовательность** (или в окне с названием выбранного готового пакета действий) на панели **Редактор потока** щелкнуть на «Общие измерения». Появится диалоговое окно **Общие измерения** (Рисунок 35), в котором надо задать условия измерения, представленные в Таблица 17.

Таблица 17. Условия измерения к задаче 2.

Имя файла	Имя образца	Памятка	Начало (°)	Конец (°)	Шаг (°)	Скорость (°/мин)	Комментарий
№	Task 2 (Эл. состав)	Practicum	20	100	0.02	1	ФИО

По окончании измерений выключите дифрактометр (см. Раздел IV, п. 4) и сохраните полученную дифрактограмму в виде файла с расширением *.rasx.

Обработку полученной дифрактограммы образца провести с помощью программы SmartLab Studio II, действуя как описано в Разделе V, пп. 4.2 и 2.2: выбрав задачу «Анализ Ритвельда», последовательно выполнить операции: **Загрузить данные**, **Определить пики** и **Идентифицировать фазы**.

После того, как была выполнена операция **Идентифицировать фазы**, на панели «Мастер операций» перейти к операции **WPPF** и провести уточнение параметров кристаллической структуры. Уточнение параметров кристаллической структуры проводится в соответствии с описанной в Разделе V, п. 3.2 последовательностью действий.

Для сохранения файлов полученного решения (файл с расширением .rmrsln) и отчета (файл с расширением .pdf) по результатам применения метода Ритвельда, на панели «Мастер операций» выполнить операции

Сохранить результат и Создать отчет (Раздел V, п. 2.2), с указанием в названии файлов использованного метода.

Имя файла решения предлагается в программе по умолчанию в виде: «Powder XRD_имя файла дифрактограммы_Решение». Здесь рекомендуется скопировать в буфер обмена полное предлагаемое название сохраняемого файла решения. При сохранении файла отчета имя файла можно использовать скопированное название файла решения, заменив в нем слово «Решение» на слово «Отчет».

Итоговый отчет студента по выполненной задаче 2 учебной практики состоит из файлов решения и отчета по использованному методу уточнения параметров кристаллической структуры, файл с расширением .csv, а также в виде файла для текстового редактора Word с расширением .docs, который должен содержать следующую информацию:

- ФИО студента;
- название задачи;
- цель работы;
- таблица результатов обработки экспериментальной дифрактограммы (см. Таблица 18);
- ответы на контрольные теоретические вопросы (конкретные вопросы будут сформулированы для каждого студента индивидуально).

Таблица 18. Таблица результатов выполнения задач 2.

Фаза	
$S(p)$	
$\chi^2(p)$	
a	
b	
c	
α	
β	
γ	
Объем, Å ³	
Размер (X), Å	
Размер (Y), Å	
Размер (Z), Å	
Деформация, %	

Задача 3. Рентгеновский фазовый анализ многофазного образца с известным элементным составом.

Фазовый состав вещества во многом обуславливает его физические свойства. Поэтому фазовый анализ является неотъемлемой частью научных исследований, проводимых при изучении фазового равновесия и фазовых превращений. Различные фазы в кристаллах часто обладают не только разными свойствами, но и разной кристаллической структурой. Идентификация таких фаз и определение их концентрации в однофазных и многофазных системах возможна с помощью рентгеновского дифракционного анализа.

В задаче проводится идентификация фаз и вычисление относительного содержания кристаллических фаз, входящих в состав многофазных образцов.

Элементный состав многофазного образца задается преподавателем.

Проведение эксперимента описано в Разделе IV, пп.2, 3 и 4. Необходимо четко следовать всем указаниям этого раздела. Начало измерений дифрактограммы полностью соответствует описанию в Разделе IV, п.3. В окне **Последовательность** (или в окне с названием выбранного готового пакета действий) на панели **Редактор потока** щелкнуть на «Общие измерения». Появится диалоговое окно **Общие измерения** (Рисунок 35), в котором надо задать условия измерения, представленные в Таблица 19.

Таблица 19. Условия измерения к задаче 3.

Имя файла	Имя образца	Памятка	Начало (°)	Конец (°)	Шаг (°)	Скорость (°/мин)	Комментарий
№	Task 3 (Эл. состав)	Practicum	20	100	0.02	1	ФИО

По окончании измерений выключите дифрактометр (Раздел IV, п. 4) и сохраните полученную дифрактограмму в виде файла с расширением *.gasx.

Обработку полученной дифрактограммы образца провести с помощью программы SmartLab Studio II, действуя как описано в Разделе V, пп. 4.2 и 2.2: выбрав задачу «Анализ Ритвельда», последовательно выполнить операции: **Загрузить данные**, **Определить пики** и **Идентифицировать фазы**. Результат операции **Идентифицировать фазы** – это качественный фазовый анализ исследуемого многофазного образца.

Количественный фазовый анализ проводится в соответствии с описанной в Разделе V, п. 3.2 последовательностью действий. После того, как была выполнена операция **Идентифицировать фазы**, на панели «Мастер операций» перейти к операции **WPPF**, провести уточнение параметров кристаллической структуры и количественный фазовый анализ.

Для сохранения файлов полученного решения (файл с расширением .rmrsln) и отчета (файл с расширением .pdf) по результатам применения

метода Ритвельда, на панели «Мастер операций» выполнить операции **Сохранить результат** и **Создать отчет** (Раздел V, п. 2.2), с указанием в названии файлов использованного метода.

Имя файла решения предлагается в программе по умолчанию в виде: «Powder XRD_имя файла дифрактограммы_Решение». Здесь рекомендуется скопировать в буфер обмена полное предлагаемое название сохраняемого файла решения. При сохранении файла отчета имя файла можно использовать скопированное название файла решения, заменив в нем слово «Решение» на слово «Отчет».

Итоговый отчет студента по выполненной задаче 3 учебной практики состоит из файлов решения и отчета по использованному методу уточнения параметров кристаллической структуры, файл с расширением .csv, а также в виде файла для текстового редактора Word с расширением .docs, который должен содержать следующую информацию:

- ФИО студента;
- название задачи;
- цель работы;
- таблица результатов обработки экспериментальной дифрактограммы (см. Таблица 20);
- ответы на контрольные теоретические вопросы (конкретные вопросы будут сформулированы для каждого студента индивидуально).

Таблица 20. Таблица результатов выполнения задач 2.

Фаза		
Массовая доля, вес. %		
$S(p)$		
$\chi^2(p)$		
a		
b		
c		
α		
β		
γ		
Объем, Å ³		
Размер (X), Å		
Размер (Y), Å		
Размер (Z), Å		
Деформация, %		

Задача 4. Определить размеры кристаллитов и микродеформаций образца с известным элементным составом.

Для оценки размеров кристаллитов и микродеформаций (микронапряжений) методами Уильямсона-Холла, Гальдера-Вагнера и Шеррера (см. Раздел V, п. 4.1) используется порошкообразный образец с известным элементным составом, который упакован в круглую стеклянную кювету с углублением (см. Рисунок 29 в Разделе IV, п.1).

Начало измерений дифрактограммы полностью соответствует описанию в Разделе IV, п.3. В окне «Последовательность» (или в окне с названием выбранного готового пакета действий) на панели «Редактор потока» щелкнуть на «Общие измерения». Появится диалоговое окно «Общие измерения» (Рисунок 35), в котором надо ввести условия измерения с учетом заданного преподавателем элементного состава, представленные в Таблица 21.

Таблица 21. Условия измерения к задаче 4.

Имя файла	Имя образца	Памятка	Начало (°)	Конец (°)	Шаг (°)	Скорость (°/мин)	Комментарий
№	Task 4 (Эл. состав)	Practicum	20	100	0.02	1	ФИО

По окончании измерений выключите дифрактометр (см. Раздел IV, п. 4) и сохраните полученную дифрактограмму в виде файла с расширением *.rasx.

Обработку полученной дифрактограммы образца провести с помощью программы SmartLab Studio II, действуя как описано в Разделе V, пп. 4.2 и 2.2: выбрав задачу «Комплексный анализ», последовательно выполнить операции: **Загрузить данные**, **Определить пики** и **Идентифицировать фазы**.

После возврата к операции **Определить пики** сохранить таблицу параметров пиков в формате CSV, которая содержит результаты оценки размера кристаллитов для каждого из пиков дифрактограммы методом Шеррера. Далее необходимо методом наименьших квадратов (МНК) провести анализ полученных данных о размере кристаллитов для каждого из пиков дифрактограммы и определить средний размер кристаллитов в образце. Для этого можно воспользоваться любой программой обработки данных методом наименьших квадратов, например Origin или программой МНК, которая доступна на сайте кафедры общей физики genphys.phys.msu.ru в разделе «Общий физический практикум». Результат такого анализа в графическом и табличном виде необходимо представить в отчете студента о выполненной задаче 4 учебной практики.

Оценка размера кристаллитов и величины микродеформаций методами Уильямсона-Холла и Гальдера-Вагнера проводится в соответствии с

описанной в Разделе V, п. 4.2 последовательностью действий. После того, как была выполнена операция **Идентифицировать фазы**, на панели «Мастер операций» перейти к операции **Настроить размер и деформацию**. На вкладке «Размер и деформация кристаллитов» в строке «Метод анализа» выбираем необходимый нам метод: «Метод Гальдера-Вагнера» или «Метод Холла». Далее, воспользовавшись возможностями, описанными в Разделе V, п. 4.2, провести критический анализ и при необходимости фильтрацию полученных данных по каждому из пиков.

Для сохранения файлов полученного решения (файл с расширением .rmrsln) и отчета (файл с расширением .pdf) по результатам применения каждого из методов оценки размеров кристаллитов и микродеформаций, на панели «Мастер операций» выполнить операции **Сохранить результат** и **Создать отчет** (Раздел V, п. 2.2), с указанием в названии файлов использованного метода.

Имя файла решения предлагается в программе по умолчанию в виде: «Powder XRD_имя файла дифрактограммы_Решение». Здесь рекомендуется скопировать в буфер обмена полное предлагаемое название сохраняемого файла решения. При сохранении файла отчета имя файла можно использовать скопированное название файла решения, заменив в нем слово «Решение» на слово «Отчет».

Итоговый отчет студента по выполненной задаче 4 учебной практики состоит из файлов решения и отчета по каждому использованному методу оценки размеров кристаллитов и микродеформаций, файл с расширением .csv, содержащий таблицу параметров определенных пиков в методе Шеррера, а также в виде файла для текстового редактора Word с расширением .docs, который должен содержать следующую информацию:

- ФИО студента;
- название задачи;
- цель работы;
- результат анализа параметров пиков, определенных в методе Шеррера, методом наименьших квадратов в табличном и графическом виде;
- таблица значений среднего размера кристаллитов и микродеформаций, полученных в рамках различных методов обработки (см. Таблица 22);
- ответы на контрольные теоретические вопросы (конкретные вопросы будут сформулированы для каждого студента индивидуально).

Таблица 22. Таблица результатов выполнения задач 4.

	Метод Холла	Метод Гальдера-Вагнера	Метод Шеррера
Размер кристаллитов, Å			
Микродеформация, %			

3. Аттестация обучающихся

При аттестации обучающийся студентов представляет итоговый отчет по выполненной задаче. Типовой отчет должен содержать сведения о выполненной студентом работе по теме 2: описание цели работы, методы исследования, полученные самостоятельно экспериментальные данные, обработанные согласно установленным требованиям, а также письменные ответы на контрольные вопросы. Конкретная структура и объем отчета устанавливаются руководителем практики. В конце практики по результатам выполнения конкретной задачи, изложенной в итоговом отчете, обучающийся проходит собеседование (в форме беседы, дискуссии по теме) с руководителем практики и защищает свой отчет.

По окончании практики студент по предметам теоретического обучения сдает зачет комиссии преподавателей.

1. Определение рентгеновского излучения (природа, спектральная область) (см. Раздел II).

2. Источники рентгеновского излучения (см. Раздел II, п. 1).

3. Конструкция рентгеновской трубки. (схема, материал анода, характерные значения основных характеристик) (см. Раздел II, п. 1).

4. Свойства тормозного спектра рентгеновского излучения: коротковолновая граница, длина волны максимума интенсивности излучения (утверждения, рисунки, характерные значения) (см. Раздел II, п. 2.1).

5. Свойства характеристического спектра рентгеновского излучения: условие и схема возникновения, К-, L-, M-, ... серии линий, мультиплетная структура (утверждения, графики, уравнения, характерные значения) (см. Раздел II, п. 2.2).

6. Рентгеновская флуоресценция как метод элементного анализа вещества (объяснение) (см. Раздел II, п.2.2).

7. Условия Лауэ и закон Вульфа–Брэгга (формулы, пояснения) (см. Раздел II, п. 3).

8. Рентгеновская дифрактометрия, как метод фазового и структурного анализа вещества (объяснение) (см. Раздел II, пп. 2.2 и 4).

9. Основные понятия кристаллографии: структура и узлы кристалла, пространственная решетка, атомный и векторный базисы решетки, трансляция, вектор и период трансляции, элементарная ячейка и ее параметры (метрика). Правила выбора элементарной ячейки (правила Браве) (см. Раздел I, п. 1).

10. Кристаллографические индексы узла, узловой прямой и узловой плоскости (определения, обозначения, рисунки) (см. Раздел I, п. 1).

11. Общая формула структурного анализа для интегральных интенсивностей рефлексов рассеянного рентгеновского излучения (формула, пояснения) (см. Раздел II, п. 4).

12. Общая формула структурного анализа для интенсивностей в точках дифрактограммы рассеянного рентгеновского излучения (формула, пояснения) (см. Раздел II, п. 4).

VII. Литература и ресурсы информационно-коммуникационной сети «Интернет»

Основная литература

1. Илюшин А.С., Орешко А.П. Дифракционный структурный анализ. – М.: физический факультет МГУ, ООО Издательский дом «Крепостновъ», 2013. – 616 с.
2. Суворов Э.В. Методы исследования структуры и состава материалов. – Москва, Юрайт, 2019. – 180 с.
3. Суворов Э.В. Дифракционный структурный анализ – Москва, Юрайт, 2019. – 273 с.
4. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 292 с.
5. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений: Учебное пособие. – М.: Высш. Школа, 1989. – 192 с.
6. Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. Дифракционный и резонансный структурный анализ. – М.: Наука, 1980. – 256 с.

Дополнительная литература

1. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т.1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
2. Вайнштейн Б.К. Фридкин В.М., Инденбом. Современная кристаллография. Т.2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. – 360 с.
3. Сиротин Ю.А., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. – М.: Наука, 1979. – 640 с.
4. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М. Изд-во Моск. Ун-та, 1978. – 278 с.
5. Ковба Л.М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 231 с.
6. Русаков В.С., Лукьянова Е.Н. Специальный физический практикум. Рентгеновский флуоресцентный анализ. Учебное пособие – М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2009. – 59 с.
7. Русаков В.С., Лукьянова Е.Н. Специальный физический практикум. Рентгеновский фазовый анализ. Учебное пособие – М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2007. – 48 с.

Ресурсы информационно-коммуникационной сети «Интернет»

1. Сайт научной группы профессора Русакова В.С.: <http://moss.phys.msu.ru>.
2. Открытая кристаллографическая база данных: <http://crystallography.net/>.
3. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов Института экспериментальной минералогии РАН: <http://database.iem.ac.ru/mincryst>.
4. Сайт Springer Matetials: <http://materials.springer.com>.