

Рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновский дифрактометр
Shimadzu XRD-7000

Содержание

- Рентгеновское излучение
- Кристаллическая решётка. Дифракция.
- Устройство дифрактометра
- Подготовка образцов
- Качественный рентгенофазовый анализ
- Определение параметров элементарной ячейки кристаллов
- Количественный рентгенофазовый анализ
- Расчёт ОКР и микронапряжений

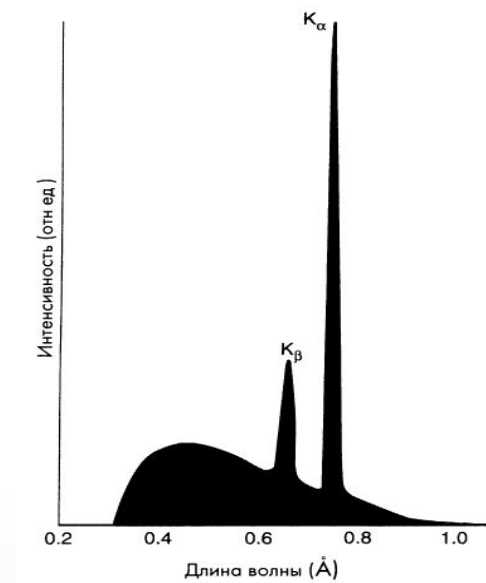
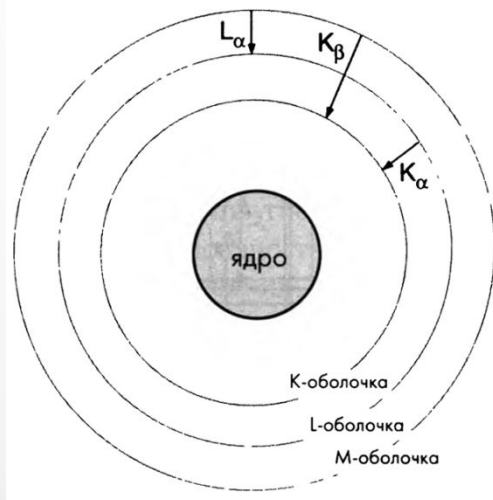
Применение

- **Фазовый анализ** - позволяет определять фазовый состав природных и искусственных материалов: керамики, металлов, сплавов, глин, цементов и т.п.
- **Структурный анализ** - нахождении точных позиций атомов в кристаллической решётке и её параметров.
- Определение **размеров частиц (ОКР)** и степени **микроискажений** кристаллической решётки.

Рентгеновское излучение (РИ)

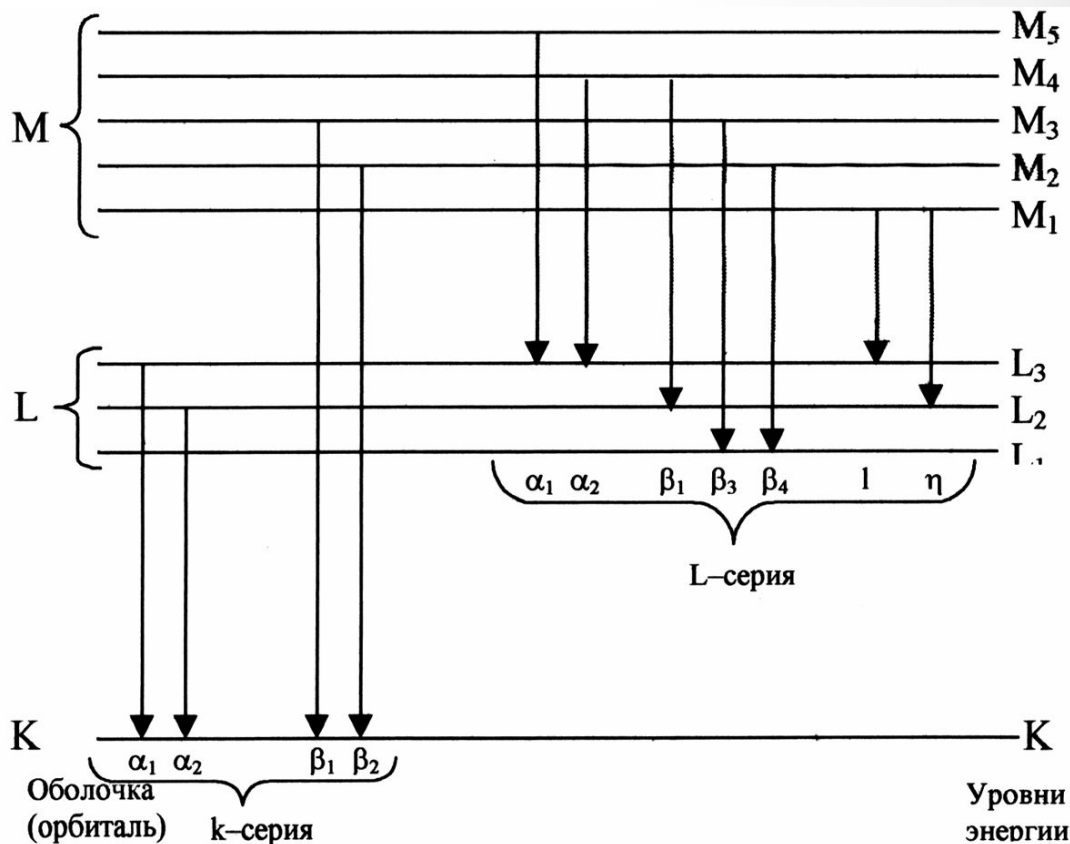
Рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны с энергией фотонов от 5×10^{-2} до $102 \text{ \AA}$ (250 КэВ – 100 эВ в шкале энергий), то есть находится между ультрафиолетовым и гамма-излучением

- Высокоэнергетичный электрон выбивает электрон с внутренней оболочки атома мишени, и появляется незанятое состояние. Рентгеновский квант испускается в результате перехода в это состояние электрона с более высокой оболочки.
- Реально рентгеновские трубки излучают широкий спектр волн. Интенсивность излучения возрастает при увеличении энергии и интенсивности первичного пучка электронов, а также атомного номера мишени. Непрерывный энергетический спектр излучаемого мишенью рентгена называют белой радиацией.
- На фоне непрерывного белого излучения наблюдается ряд узких и интенсивных пиков, именуемых характеристическими.



Рентгеновское излучение (РИ)

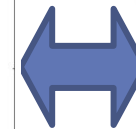
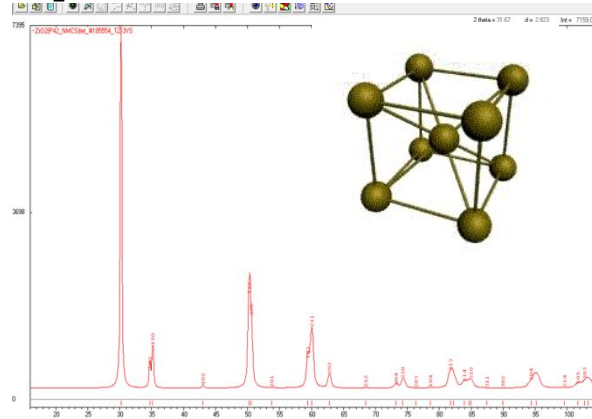
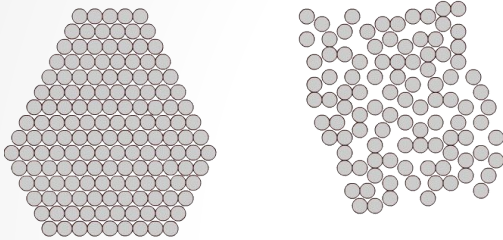
Характеристический рентгеновский фотон излучается при переходе электрона на незаполненную внутреннюю оболочку. При переходе электрона с L-оболочки на незаполненную K-оболочку излучается рентгеновский фотон соответствующий $K\alpha$ -линии характеристического спектра. Аналогично при переходе с M-на K-оболочку образуется $K\beta$ -линия



Кристаллическая решётка

Веществу в любом агрегатном состоянии свойственна та или иная степень упорядоченности.

Расположение атомов в кристаллическом и аморфном веществе



- Наибольшей упорядоченностью обладают твёрдые кристаллические тела: они характеризуются периодическим повторением в пространстве некоторой элементарной ячейки, узлами которой являются атомы, ионы или молекулы.
- Расстояния между узлами в элементарной ячейке (межатомные расстояния) составляют несколько ангстрем, т.е. имеют тот же порядок, что и длины волн рентгеновских лучей.
- Благодаря этому замечательному совпадению, при взаимодействии рентгеновских лучей с твердым телом возникает интерференция, а поскольку в кристалле атомы располагаются регулярно, возникает четкая дифракционная картина. **Таким образом, кристаллы могут служить дифракционной решеткой для рентгеновских лучей.** По виду дифракционной картины можно дать характеристику кристалла.

- При взаимодействии пучка
- рентгеновского излучения с
- поликристаллическим многофазным
- образцом (Рис. 6.1) протекает целый ряд
- процессов, среди которых можно выделить
- два основных – поглощение рентгеновского
- пучка в образце и его дифракция на
- упорядоченных участках вещества.

Условие Лауэ

Кристаллы представляют собой ряды атомов. Если направить рентгеновский пучок на такой ряд с периодом «а», то разность хода двух когерентных лучей можно записать:

$$A_1C - A_2B = a \cos \alpha - a \cos \alpha_0$$

Чтобы дифрагированные лучи были в фазе необходимо, чтобы эта разность была кратна целому числу длин волн, т.е.:

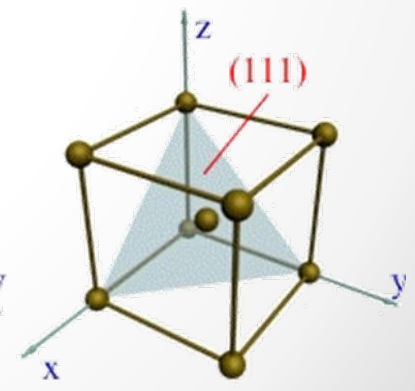
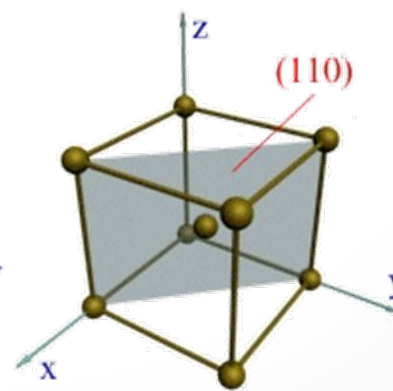
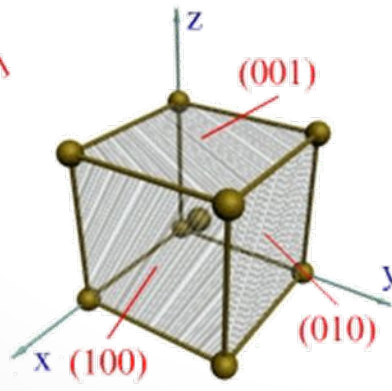
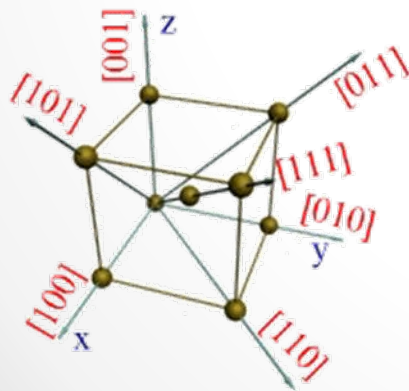
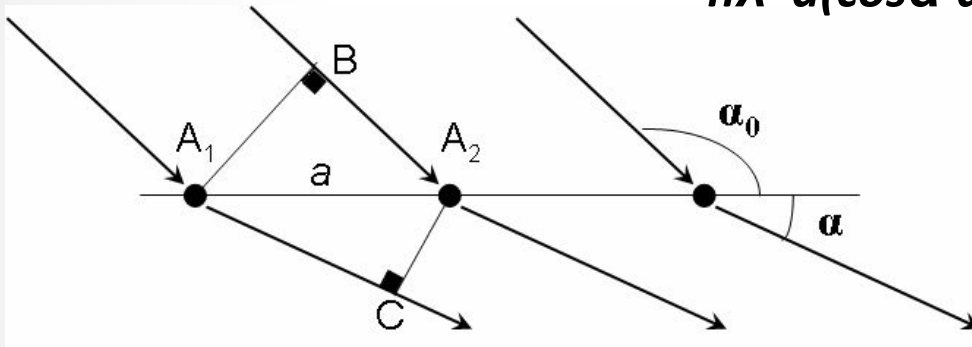
$$n\lambda = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0)$$

При дифракции на 3-х мерной решетке будет три аналогичных уравнения:

$$H\lambda = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0),$$

$$K\lambda = b(\cos \beta - \cos \beta_0),$$

$$L\lambda = c(\cos \gamma - \cos \gamma_0).$$

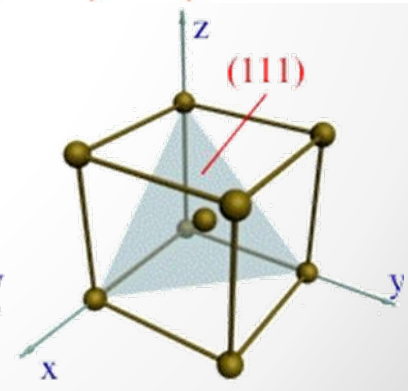
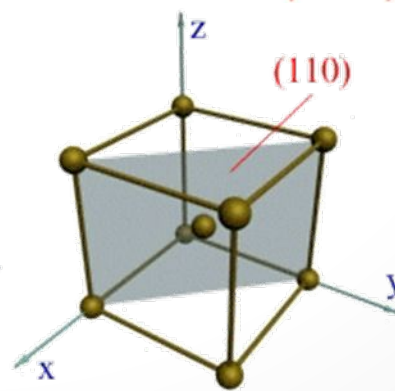
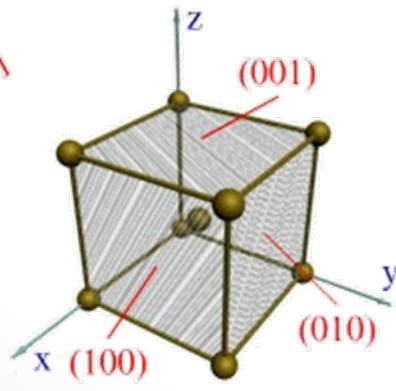
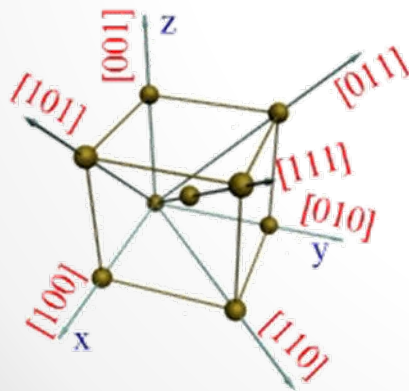
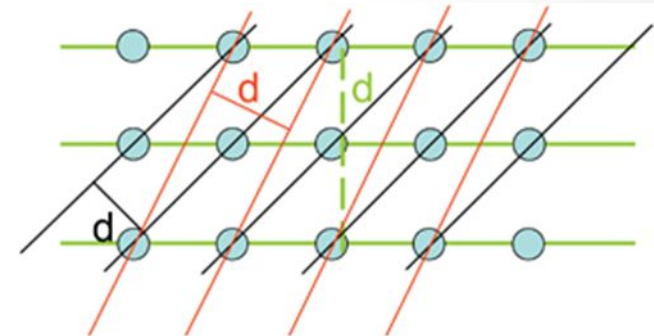
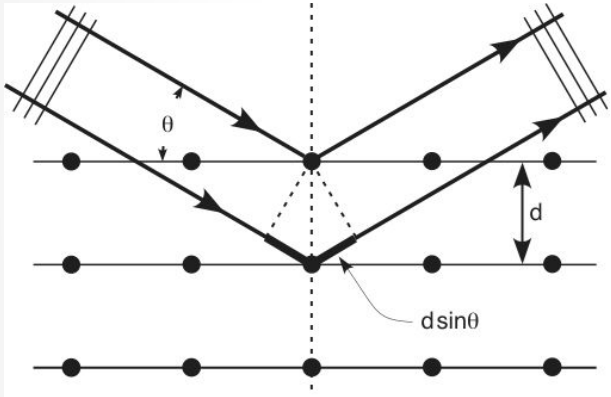


Условие Брэгга — Вульфа

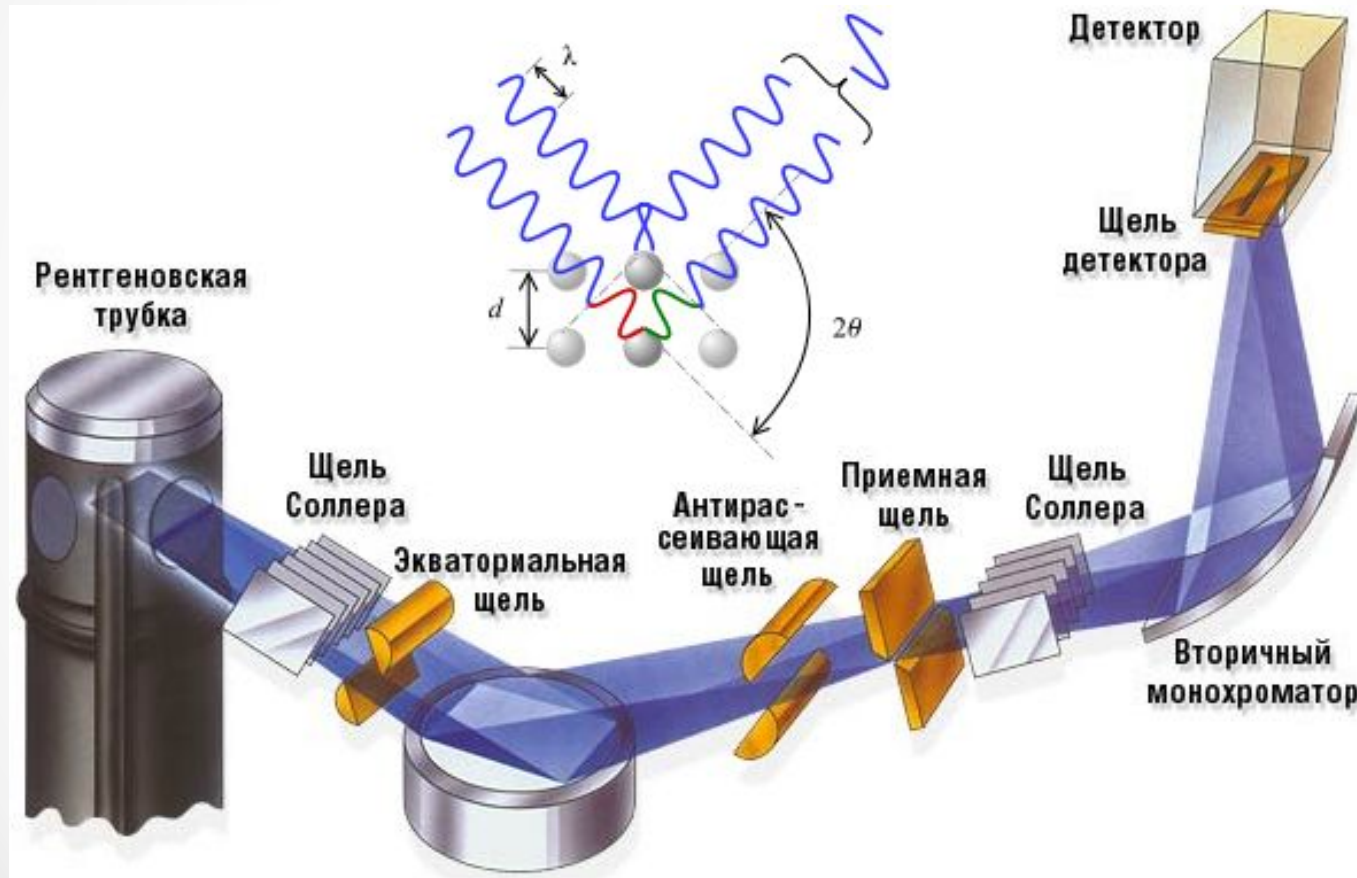
условие, определяющее положение интерференционных максимумов рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом без изменения длины волны. Согласно теории Брэгга - Вульфа, максимумы возникают при отражении рентгеновских лучей от системы параллельных кристаллографических плоскостей, когда лучи, отражённые разными плоскостями этой системы, имеют **разность хода, равную целому числу (n) длин волн.**

Условие Брегга - Вульфа можно записать в следующем виде:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$$



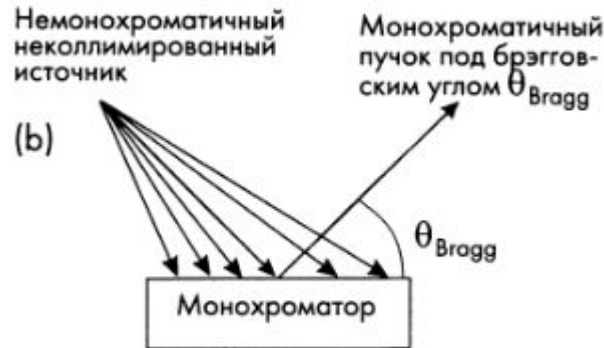
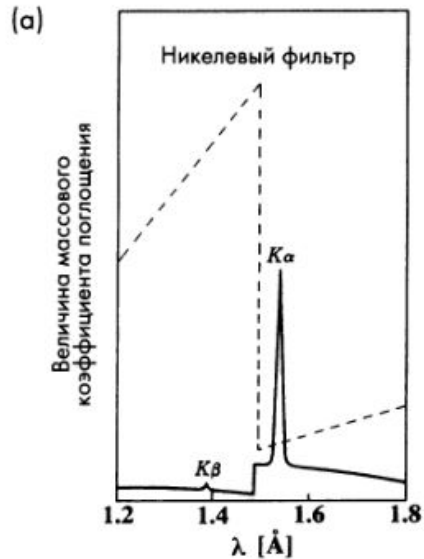
Принципиальная схема дифрактометра



Материалы анодов рентгеновских трубок

Материал	$\lambda(K\alpha_1), \text{\AA}$	Применение, достоинства, недостатки
«Основной выбор»		
Cu	1.5406	Наиболее часто используемый материал для анодов трубок для задач порошковой дифракции. Оптимальная для большинства задач длина волны. Недостатки – сильное рассеяние по механизму фотоэффекта на образцах, содержащих Co, Fe, Eu и (в меньшей степени) Mn.
Co	1.7890	Из-за более высокого поглощения $K\alpha_1$ излучения менее удобен, чем Cu. Используется при исследовании проб, содержащих Fe и Co.
Mo	0.7093	Стандарт для «коротковолновых» исследований. Широчайшим образом используется в монокристалльном структурном анализе. Для порошковой дифракции применяется при работе с простыми, с точки зрения структуры, фазами (металлы); для более сложных фаз наблюдается сильное перекрывание рефлексов.
«Альтернативный выбор»		
Fe	1.9360	Ранее использовали для исследования Fe-содержащих проб. В настоящее время не распространён.
Cr	2.2897	Самая большая длина волны среди материалов для серийных трубок. Сильное поглощение в воздухе/пробе. Применяют для работы со структурно сложными фазами, особенно органическими.
Ag	0.5594	Удобная короткая волна; используют в монокристалльном анализе, для задач порошковой дифракции практически не применяют.

Монохроматическое РИ



Монохроматическое К-излучение получают путем фильтрации фольгой, сильно поглощающей β -компоненту излучения и не поглощающей α -компоненту. Этого достигают с помощью фильтра, край поглощения которого лежит точно между $K\alpha$ и $K\beta$ линиями.

Еще более высокую степень монохроматичности рентгеновского луча можно получить с помощью монокристалла, ориентированного так, чтобы условия дифракционного максимума выполнялись лишь для характеристической $K\alpha$ -линии. Полученный монохроматичный луч можно использовать в качестве рентгеновского источника.

Кристалл монохроматора может быть изогнут в сектор окружности, чтобы для любого луча, идущего от линейного источника, выполнялись брэгговские условия, а дифрагированный луч фокусировался на образец или детекторе.

Основные рабочие характеристики детекторов РИ

Название	Принцип работы	Энергетическое разрешение в окрестности $CuK\alpha$, эВ	Применение
Точечные детекторы			
Пропорциональный счетчик	Ионизация и электрический разряд в инертном газе	~ 1000	Устаревшее решение
Сцинтилляционный счетчик	Выбивание фотоэлектрона с последующим усилением в фотоумножителе	~ 3000	Наиболее распространенный точечный детектор
Твердотельный полупроводниковый детектор	Образование электрон-дырочных пар в диоде	~ 150-250	Не требует применения монохроматоров; необходимо охлаждение!
Координатные детекторы			
Газонаполненный	Пропорциональный счетчик с пространственным разрешением	~ 1000. Пространственное разрешение среднее	Существует в 1D и 2D вариантах. Широко распространен. Невысокое пространственное (и угловое) разрешение.
Multi-Strip	Полупроводниковый детектор с разделением кристалла на области	~ 200 - 250. Высокое пространственное разрешение.	Один из наиболее современных типов. Существует в 1D и 2D вариантах. Обычно конструируется для небольших угловых диапазонов 2θ .
Image Plate (многоразовая фотопленка)	Изменение химического состояния РЗЭ под действием излучения	Зависит от фосфора. Пространственное разрешение высокое, зависит от системы сканирования.	Возможность создания больших 2D детекторов, высокое пространственное разрешение. Стандартное решение для синхротронных экспериментов. Обычно 2D.
CCD	Устройство с зарядовой связью	Невысокое. зависит от фосфора. Пространственное разрешение среднее (зависит от размера ячейки).	пространственное разрешение. Стандарт для монокристалльных экспериментов. Обычно 2D.

Подготовка образцов

- Пусть пучок монохроматических лучей освещает некоторый объем данного вещества, состоящего из отдельных кристалликов с разной ориентировкой. Тогда есть вероятность того, что какой-либо кристаллик попадет в «отражающее» положение, т.е. для определенного семейства плоскостей $\{hkl\}$ с межплоскостным расстоянием d_{hkl} в n -ом порядке выполняется условие Вульфа-Брэгга. Если вместо индексов плоскости (hkl) ввести индексы «отражения» (HKL) , где $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$, то это условие можно записать в виде $2d_{HKL} \sin \theta_{HKL} = \lambda$. (1.1)
- При выполнении условия (1.1) на рентгеновской пленке, расположенной за объектом, появится дифракционное пятно. Если в освещаемом объёме V окажется N_{HKL} кристалликов, попавших в «отражающее» положение, то на плоской пленке все они дадут пятна, расположенные на одном кольце (рис. 1.1). Число этих пятен можно сосчитать. Если увеличить число кристалликов в освещаемом объеме, т.е. уменьшить их размер, то увеличится число пятен n_{HKL} на дифракционном кольце. Число пятен может стать настолько большим, что они сольются в сплошное кольцо, и подсчет их числа станет невозможным. [А.К. Штольц, А.И.

Подготовка проб

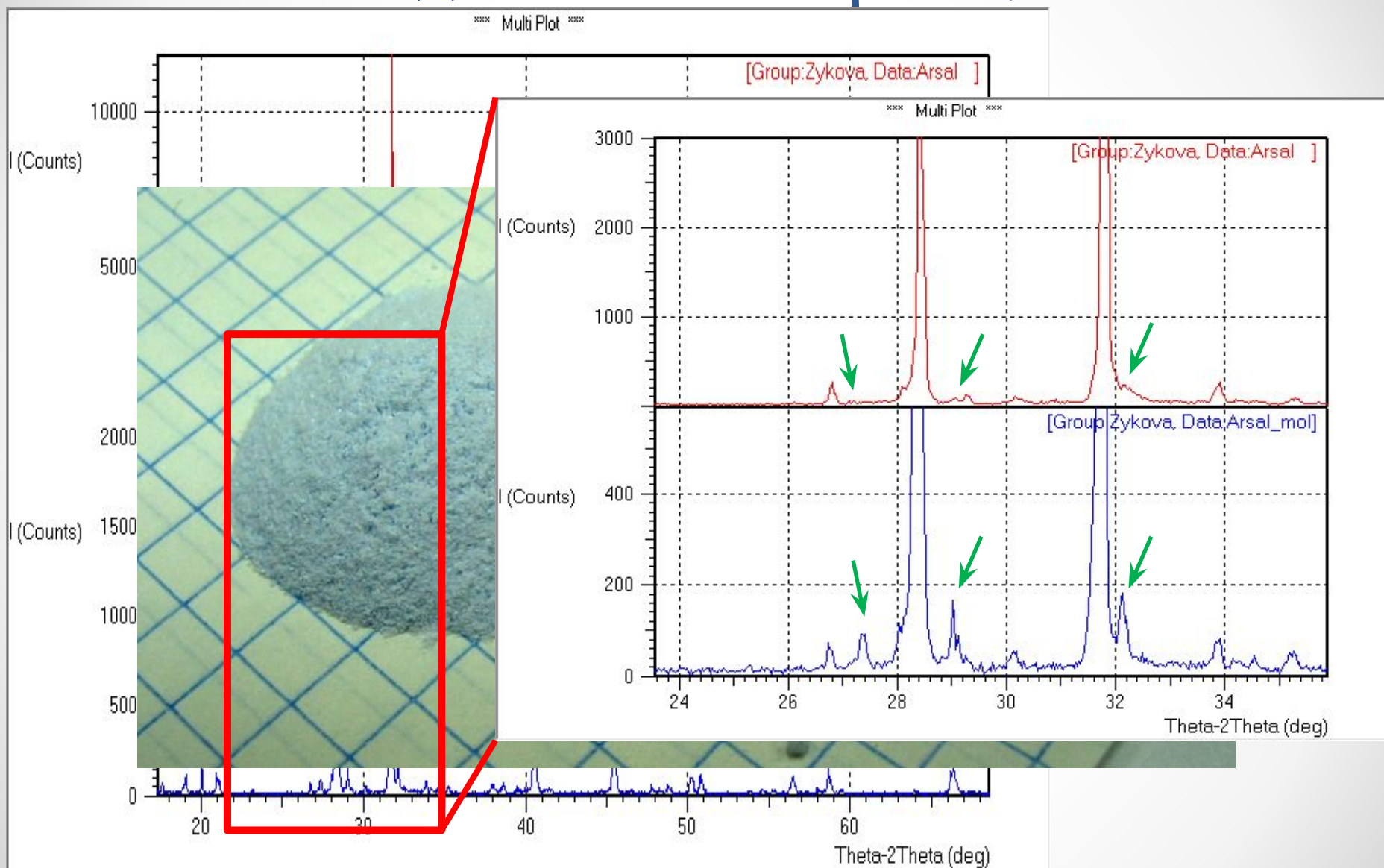
Порошок помещают в стандартные кюветы; если частицы порошка равноосны и порошок не склонен к образованию текстуры, поверхность образца можно выравнивать на плоском стекле. Если частицы не равноосны (пластины, волокна, иглы) и при изготовлении образца возможно образование текстуры (это неизбежно приведёт к искажению интенсивностей линий), излишки материала из кюветы следует убирать не уплотнением, а снимать их при помощи лезвия. Размеры кристаллов при этом должны быть возможно меньшими, а глубина кюветы — большей.

В качестве образцов в ряде случаев можно применять прессованные из порошка **таблетки**.

Монолитные образцы тщательно полируют химически или электролитически, наклеивают на пластилин в кюветы или стандартные держатели. Необходимо следить, чтобы пучок рентгеновских лучей не попадал на пластилин, который даёт собственную дифракционную картину, особенно интенсивную в области малых углов.

Тонкие плёнки должны быть нанесены на ровную поверхность. Толщина плёнки не менее 10 нм.

Подготовка образцов



Качественный рентгенофазовый анализ

Качественный рентгенофазовый анализ необходим для детектирования присутствия в смеси тех или иных соединений (фаз), без определения их количественного содержания.

Основы качественного рентгенофазового анализа можно кратко изложить в виде следующих утверждений:

- **Каждое кристаллическое соединение обладает некоторой уникальной структурой**, характеризующейся симметрией (т.н. группой симметрии – пространственной группой), метрикой элементарной ячейки (величинами параметров a , b , c и углов элементарной ячейки α , β , γ) и распределением атомов в ячейке.
- Поскольку вид порошковой дифрактограммы индивидуального соединения зависит от метрики элементарной ячейки (положения дифракционных максимумов - рефлексов) и распределения атомов в ячейке (интенсивности рефлексов), то **каждое соединение характеризуется собственной, уникальной дифрактограммой**.
- **Дифрактограмма смеси индивидуальных фаз является суперпозицией дифрактограмм этих соединений**, причём положение рефлексов, относящихся к отдельным фазам, не меняется, а относительная интенсивность зависит от содержания фаз в смеси.

- Сравнивая положения и интенсивности рефлексов на экспериментальной

Качественный РФА

Чувствительность метода

Под чувствительностью метода фазового анализа понимают минимальное количество фазы в смеси, которому соответствует достаточное для надежного её определения число линий на рентгенограмме.

Чувствительность методов фазового анализа зависит от многих факторов:

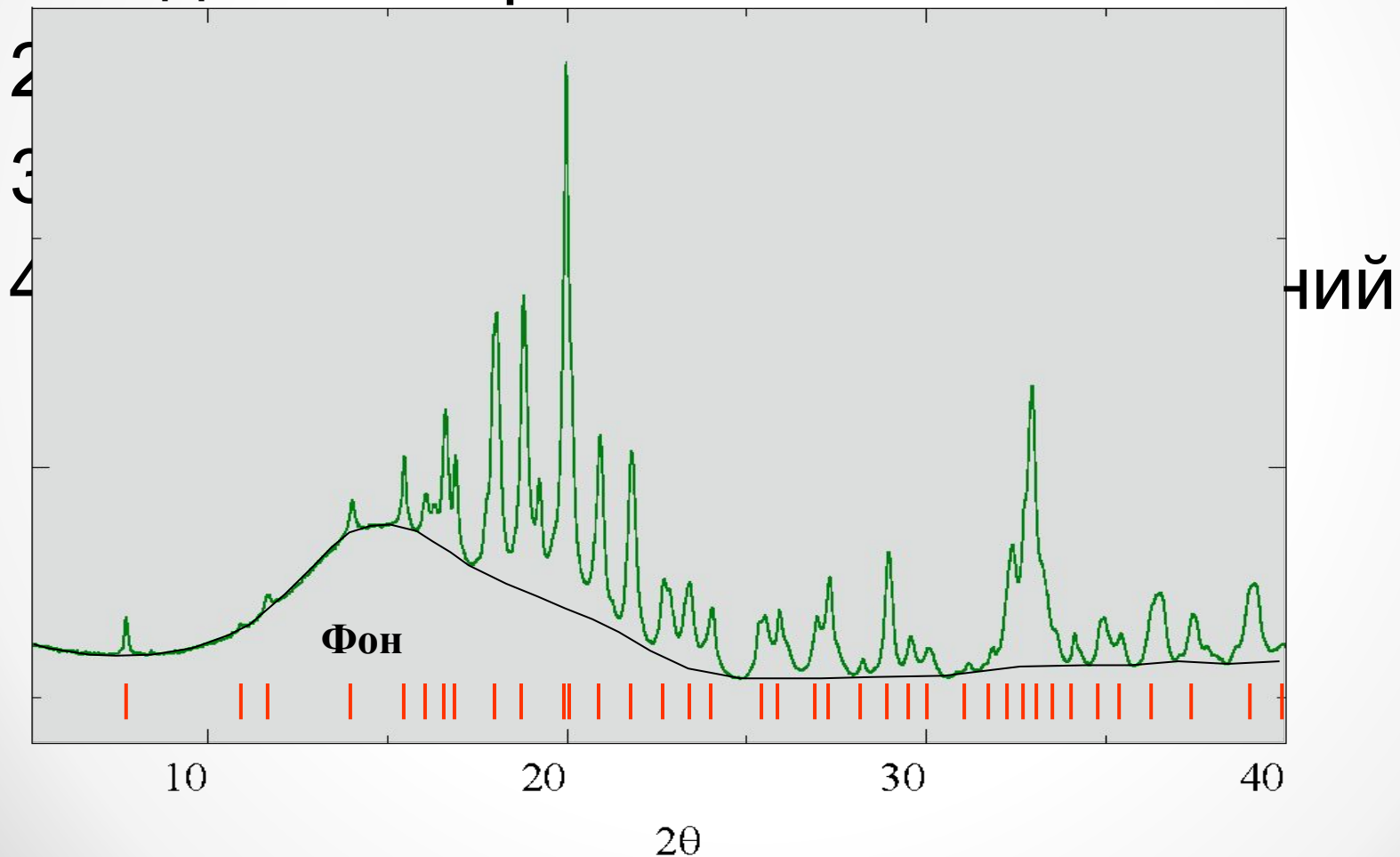
- отражательной способности атомных плоскостей (точнее, рассеивающей способности атомов, составляющих данные плоскости решетки);
- соотношения коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы; доли некогерентного рассеяния (фона) на рентгенограмме;
- величины искажений решетки искомой фазы;
- величины кристаллов.

Чем выше отражательная способность атомных плоскостей искомой фазы и чем слабее фон на рентгенограмме, тем выше чувствительность метода. Чувствительность ниже, чем выше коэффициент поглощения искомой фазы и при наличии в исследуемом объекте остаточных микронапряжений, а также в случае малых размеров кристаллитов (10^{-6} см).

Качественный РФА

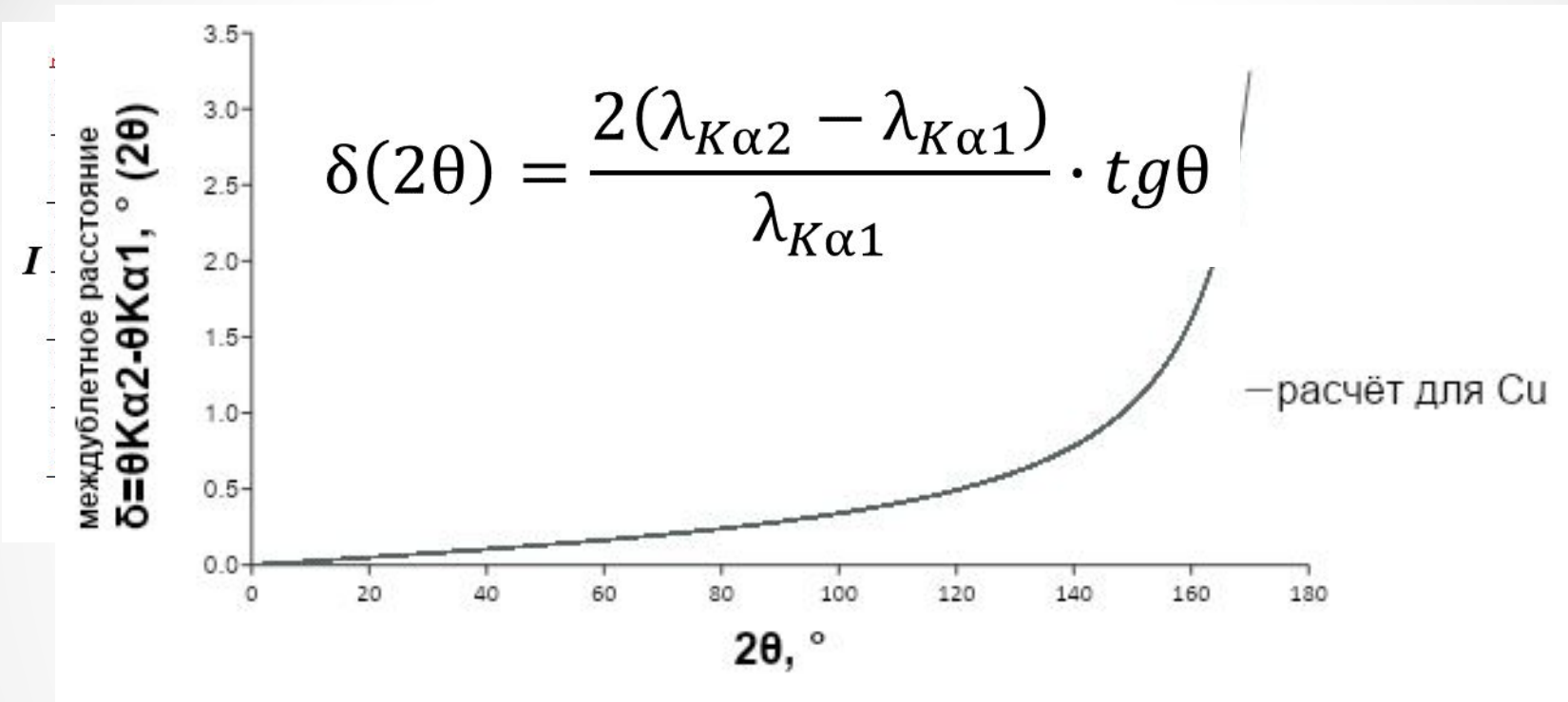
1. Определение положения и интенсивности рефлексов

1. Удаление фона



Качественный РФА

1. Определение положения и интенсивности рефлексов



- С увеличением угла растёт междублетное расстояние
- Положением пика считается величина $2\theta_i$ для излучения $K\alpha_1$.

Качественный РФА

1. Определение положения и интенсивности рефлексов

- Положение пика определяется по его центру тяжести

$$2\theta_i = \frac{\int_{2\theta_{\min}}^{2\theta_{\max}} I(2\theta) \times 2\theta \times d(2\theta)}{\int_{2\theta_{\min}}^{2\theta_{\max}} I(2\theta) \times d(2\theta)}$$

- Межплоскостное расстояние рассчитывается по формуле Вульфа- Брегга

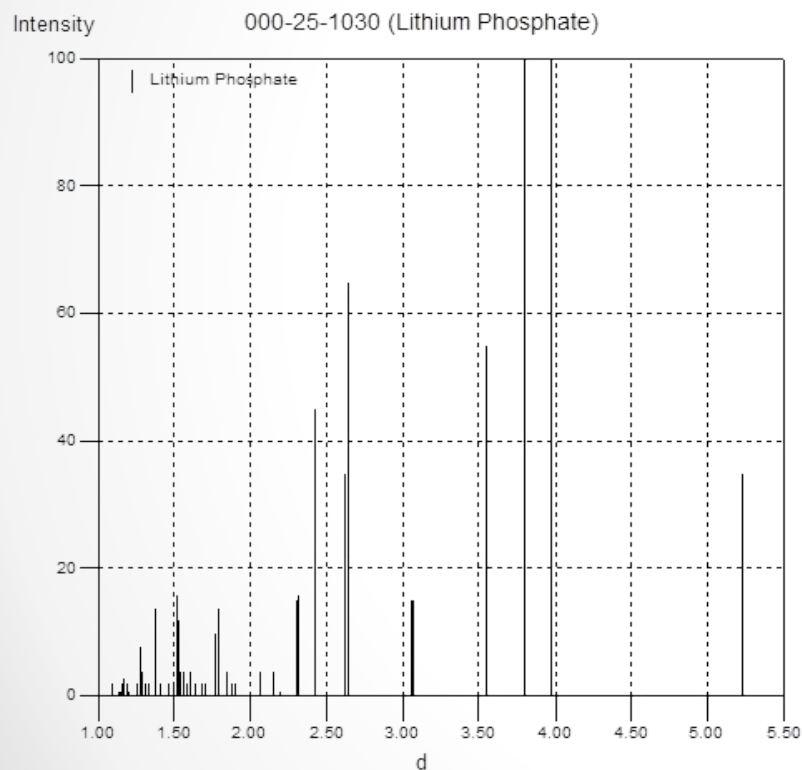
$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta}$$

- Интенсивность определяется после вычета фона и отделения $K\alpha_2$ составляющей по максимальной точке пика.
- Для качественного анализа не важно точное определение интенсивности, важно относительное распределение интенсивностей.

Качественный РФА

1. Определение положения и интенсивности рефлексов

Результат обработки рентгенограммы



PeakList

d	2theta	ИНТЕНСИВНОСТЬ
5.232	16.9323	35
3.973	22.3585	100
3.797	23.4091	100
3.554	25.0348	55
3.071	29.0525	15
3.059	29.169	15
2.64	33.9282	65
2.616	34.2491	35
2.423	37.0724	45
2.318	38.8173	16
2.303	39.0804	15
2.199	41.0097	1
2.155	41.8859	4
2.07	43.6923	4
1.899	47.8605	2
1.879	48.4023	2
1.839	49.525	4

Качественный РФА

- Определение фазового состава смесей фаз осложняется тем, что одна и та же линия на рентгенограмме может принадлежать одновременно нескольким фазам.
- Наиболее чётко проявляются линии тех компонентов смеси, которые составляют её основную массу. Поэтому определение фазового состава смеси начинают с идентификации основной фазы. Для этого на рентгенограмме выделяют самую интенсивную линию.

БД ICDD PDF-2 и PDF-4

В базе данных ICDD PDF-2/4 **хранится информация о дифрактограммах индивидуальных соединений**. Поскольку подобные данные могут незначительно отличаться для образцов, полученных разными способами, типов дифракционных инструментов и методов пробоподготовки, обычно для одного и того же соединения в БД присутствует несколько учетных записей (т.н. карточек).

В каждой карточке обязательно присутствуют следующие данные:

- 1) Номер карточки (состоит из трех групп цифр – «ящик», «том», «страница» – например **00-046-1045**; до 2003 года номер состоял из двух групп цифр – «том» и «страница», см., например, Рис. 4.1).
- 2) Формула соединения (для старых карточек – иногда приближенная) – например, **SiO₂**.
- 3) Систематическое название – например, **Silicon Dioxide**.
- 4) Авторы карточки (и/или ссылка на статью).
- 5) Список рефлексов: межплоскостное расстояние d – относительная интенсивность I (от 0 до 100 или от 0 до 999) – индексы Миллера h,k,l (если дифрактограмма проиндицирована).

БД ICDD PDF-2 и PDF-4

Также, в зависимости от качества карточки, в ней могут быть представлены:

- 6) Тривиальное название - например, *Silica*.
 - 7) Название минерала (если возможно и/или актуально) – например, *Quartz*.
 - 8) Кристаллографическая информация: пространственная группа, параметры элементарной ячейки, **Z** - число формульных единиц в ячейке, **координаты атомов в решётке**, кристаллографическая плотность ***D_x***, показатель качества индирования дифрактограммы ***F30***.
 - 9) Экспериментальная плотность ***D_m***.
 - 10) Цвет соединения.
 - 11) Корундовое число *I/I_{cor}* (используется для количественного фазового анализа).
 - 12) Комментарий авторов (метод синтеза, пробоподготовка, температура и давление в момент регистрации дифрактограммы, результаты химического анализа и т.п.).
- Составители PDF, основываясь на полноте данных, источнике и т.п., присваивают каждой карточке т.н. «**параметр качества**»:

* **или S – Star** - наилучшее качество

I – Indexed – среднее качество

O – Obsolete – сомнительные данные

B – Blank (пустое поле качества) – данные скорее неверны

D – Deleted – удаленные карточки

C – Calculated – дифрактограмма рассчитана по данным о кристаллической структуре соединения.

Качественный РФА

В ходе автоматизированного поиска анализируется соответствие набора рефлексов из карточек дифракционных стандартов набору экспериментальных рефлексов.

- В большинстве программных пакетов для автоматизированного поиска можно указать ряд параметров, влияющих на получаемые результаты, как-то:
 - 1) Окно совпадения (обычно в единицах 2θ) – для большинства задач составляет $0.05 - 0.1 \theta^2$. Рефлекс стандарта считается совпавшим с экспериментальным в том случае, если их положения находятся в рамках одного окна совпадения.
 - 2) Минимальное число рефлексов из карточки стандарта, которое должно совпасть с экспериментальными.
 - 3) Минимальная относительная интенсивность рефлекса (данная опция позволяет не учитывать малые рефлексы дифракционных стандартов и/или эксперимента в ходе автоматизированного поиска).
 - 4) Максимальное число рефлексов стандарта, отсутствующих (т. е. не совпавших с экспериментальными) на дифрактограмме.

Качественный РФА

Решение о присутствии той или иной фазы в смеси принимают на основании следующих критериев:

- На дифрактограмме должны присутствовать (полностью разрешёнными или в виде частично разрешённых рефлексов) **все(!)** рефлексы дифракционного стандарта. Если на экспериментальной дифрактограмме есть только часть рефлексов – вероятнее всего, эта фаза в смеси отсутствует.
- Соотношение интенсивностей рефлексов может меняться из-за текстурирования образца, но если рефлекс, интенсивность которого в карточке стандарта составляет 1-2% отн., становится наиболее интенсивным – присутствие фазы в смеси вызывает сомнения.
- Очевидно, что элементный состав образца и элементный состав определённой в ходе качественного анализа фазы должны коррелировать.

Результаты качественного РФА обычно записываются в виде набора фаз с указанием номеров карточек соответствующих дифракционных стандартов.

Определение параметров элементарной ячейки кристаллов

Решаемые задачи:

- определение содержания растворенного элемента в твердом растворе;
- определение структурного типа твёрдого раствора;
- измерение упругих напряжения в материале;
- нахождение коэффициентов термического расширения (измерения при разных температурах);
- и т.д.

Определение параметров элементарной ячейки кристаллов

Параметры ячейки определяются путем измерения межплоскостных расстояний для ряда линий с известными индексами отражения hkl . Число линий должно быть, по крайней мере, равно числу неизвестных параметров в квадратичных формах, связывающих d^2 и периоды решеток.

Сингония	Кристаллическая система	Межплоскостные расстояния d_{hkl}
Кубическая	Кубическая	
Тетрагональная	Тетрагональная	
Ромбическая	Ромбическая	
Ромбоэдрическая	Ромбоэдрическая	
Гексагональная	Гексагональная, Тригональная	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(H^2 + KH + K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}$
Моноклинная	Моноклинная	
Триклинная	Триклинная	

Определение параметров элементарной ячейки кристаллов

Для расчета параметров ячейки выбирают соответствующее число, наиболее четких, неперекрывающихся, достаточно интенсивных линий. Желательно выбирать линии в области больших углов, т.к. точность определения межплоскостных расстояний возрастает с увеличением угла отражения в соответствии с уравнением:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$$

Высокой точности определения периодов (погрешность 0,01- 0,001 %) можно достигнуть, применяя особые методы съемки и обработки результатов измерения рентгенограмм, так называемые прецизионные методы.

Достижение максимальной точности в определении периодов решетки возможно следующими методами:

- 1) использование значений межплоскостных расстояний, определенных из углов в прецизионной области;
- 2) уменьшение погрешности в результате применения точной экспериментальной техники;
- 3) использование методов графической или аналитической экстраполяции.

Определение параметров элементарной ячейки кристаллов

Экстраполяционные методы.

Эти методы применимы главным образом к высокосимметричным веществам, относящимся к кубической, гексагональной или тетрагональной сингониям. Для кубических кристаллов с параметром элементарной ячейки a можно записать:

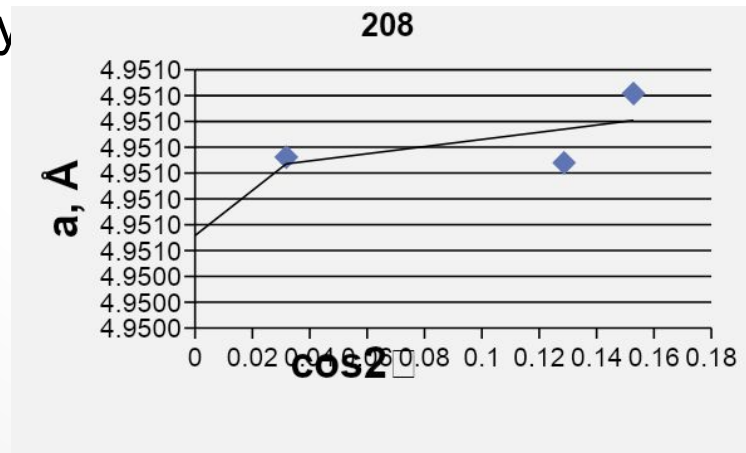
$$\Delta a/a_0 = -\operatorname{ctg}\theta \sum \Delta\theta_i = f(\theta),$$

где $\sum \Delta\theta_i$ - сумма инструментальных смещений дифракционной линии. Тогда величина параметра элементарной ячейки равна: $a = a_0[1+f(\theta)]$. При $\theta \rightarrow 90^\circ$, $\operatorname{ctg}\theta \rightarrow 0$ и, следовательно, $f(\theta) \rightarrow 0$. Кроме того, $f(\theta)$ можно представить в виде некоторой простой функции от угла θ . Например, для центров тяжести пиков под углами $\theta > 60^\circ$ с достаточной точностью можно положить $f(\theta) = \cos^2\theta$. Тогда величина параметра a является линейной функцией $\cos^2\theta$. Таким образом, нужно точно измерить положение нескольких пиков под углами $\theta > 60^\circ$ (последний из них должен иметь угол $\theta = 78-82^\circ$), для каждого из них определить значение параметра элементарной ячейки a и отложить эти значения в зависимости от $\cos^2\theta$. Пересечение прямой, соединяющей экспериментальные значения параметра a с осью $\theta = 90^\circ$, определит значение параметра $a_{\text{экстр}}$, свободное от всех систематических погрешностей, исключая погрешности из-за вертикальной расходимости.

Определение параметров элементарной ячейки кристаллов

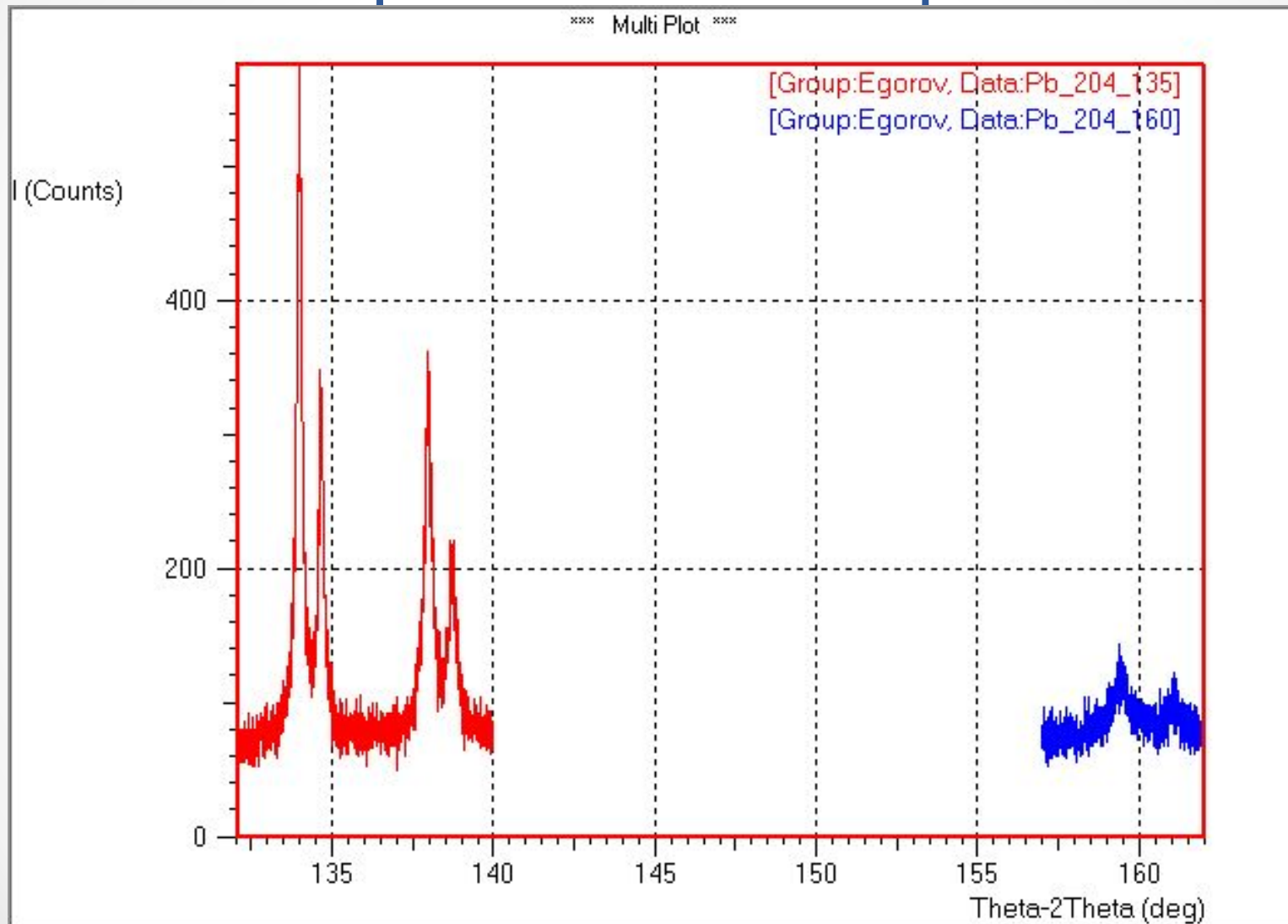
Порядок выполнения расчёта

- Прописать дифракционные пики в области больших углов.
- Рассчитать межплоскостное расстояние.
- Рассчитать параметры элементарной ячейки, используя квадратичные зависимости
- Построить зависимость a от $\cos^2\theta$ и определить точку пересечения с осью ($\theta=90^\circ$) тем самым определить параметр a при угле 90° .
- Произвести уточнение параметров элементарной ячейки методом наименьших квадратов с помощью программы UnitCell.
- Сравнить полу

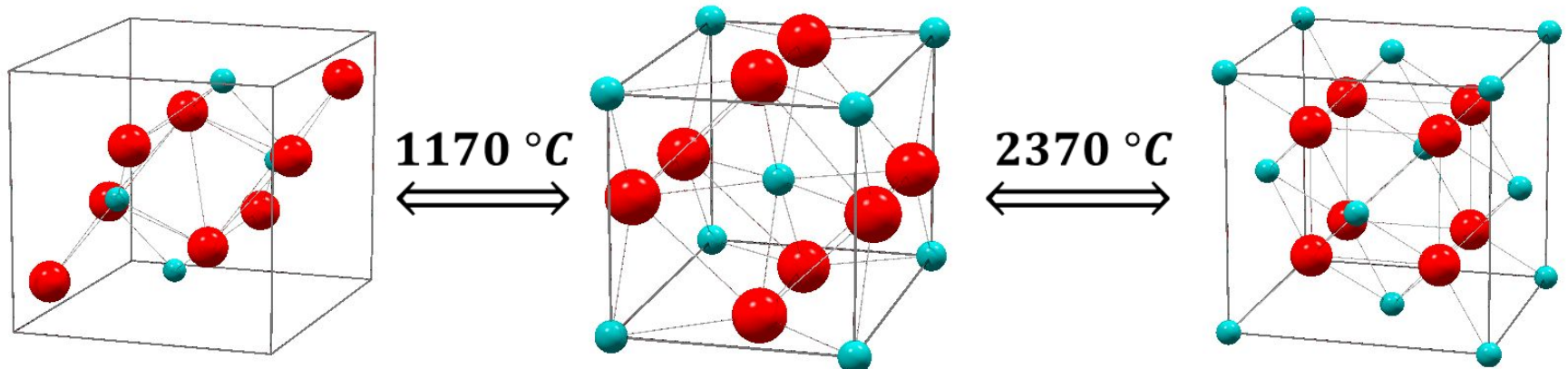


считанными без

Определение параметров элементарной ячейки кристаллов

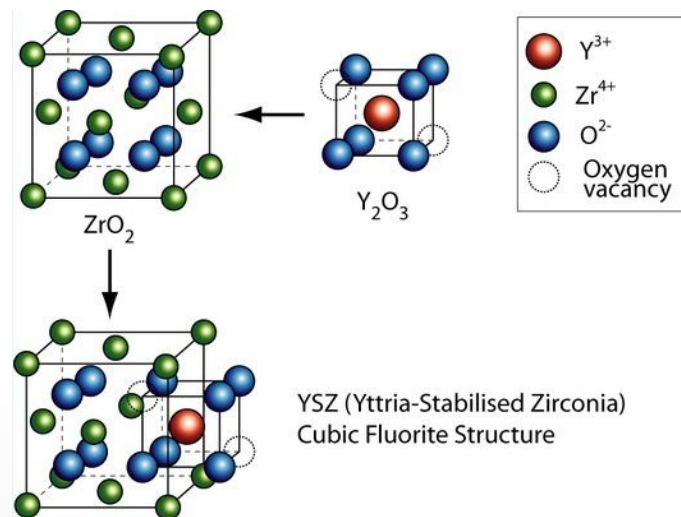


Фазовые превращения диоксида циркония



monoclinic ZrO_2

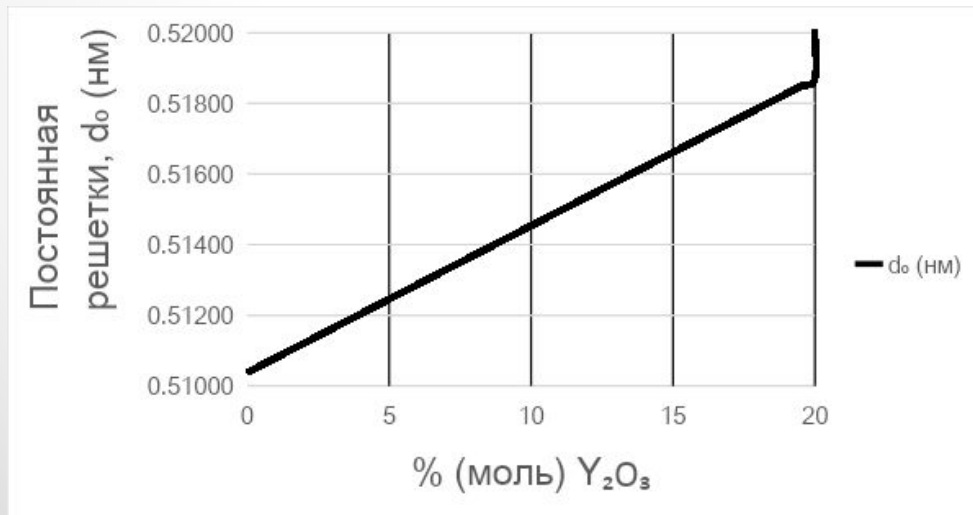
tetragonal ZrO_2



Модель Александрова

$$d_0 = 0.23094 \left(R_{Zr} + R_O + \frac{2M\Delta R}{100 + M} \right)$$

$$\rho = \left(\frac{A_{Zr} + 2A_O + \sum P_k M_k \{ \Delta A_k + [(P_{Ok}/P_k) - 2] A_O \}}{100 + \sum M_k (P_k - 1)} \right) \left(\frac{Z}{10^{-24} N d_0^3} \right),$$

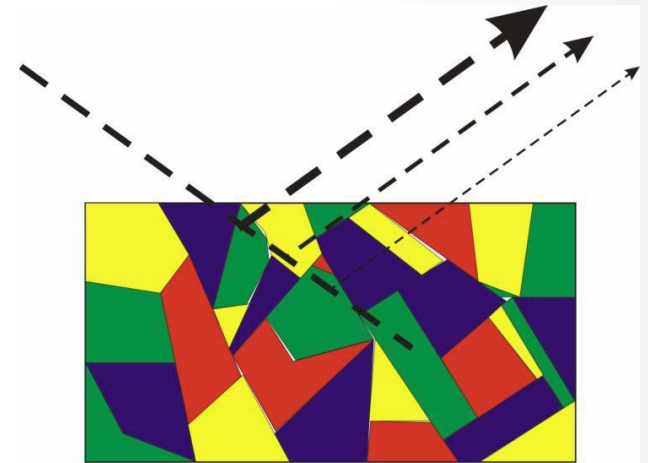


mol.,%	d ₀ (нм)	ρ, гр/см ³
0	0.51038	6.156
1	0.51079	6.131
2	0.51121	6.106
3	0.51162	6.081
4	0.51204	6.057
5	0.51246	6.033
6	0.51287	6.009
7	0.51329	5.986
8	0.51370	5.963
9	0.51412	5.939
10	0.51453	5.917
11	0.51495	5.894
12	0.51537	5.872
13	0.51578	5.850
14	0.51620	5.828
15	0.51661	5.806

Количественный РФА

Количественный фазовый анализ - определение количественного содержания фаз в многофазных композициях.

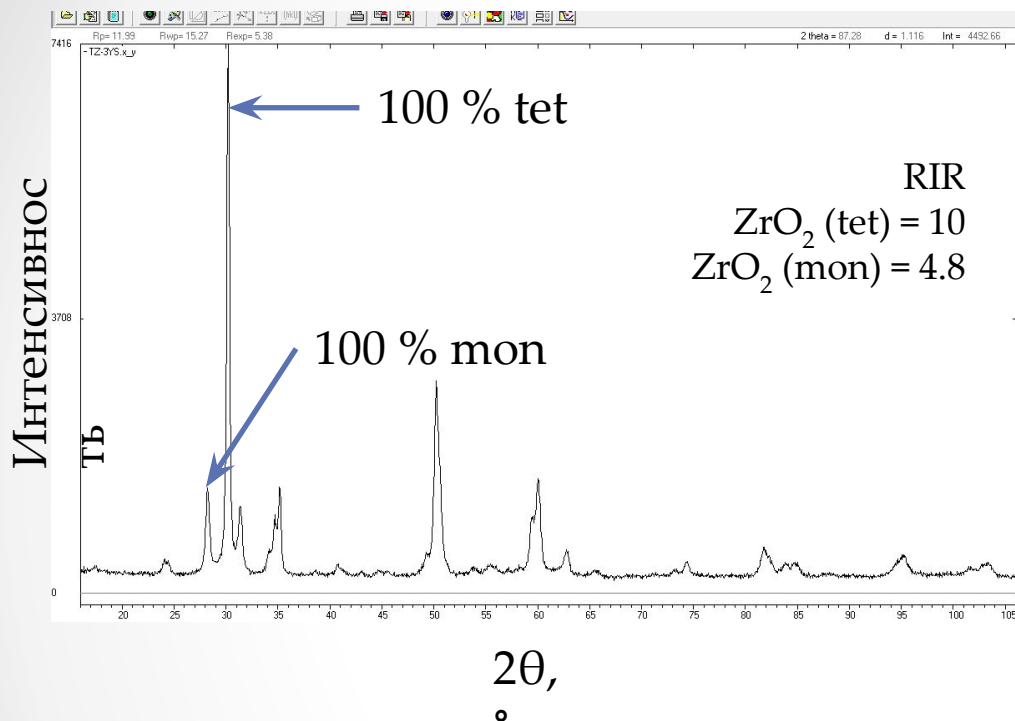
- **Метод внешнего стандарта – т.н. метод корундовых чисел.**
- **Профильный метод**
- **Метод Ритвельда**



Каждой фазе смеси соответствует специфическая система линий. Поэтому в общем случае при съёмке вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получается рентгенограмма, на которой присутствуют рефлексy всех фаз входящих в состав образца. ***Интенсивность которых зависит от её количества и от её отражающей способности.***

Количественный РФА

Метод корундовых чисел



Корундовое число

(Reference Intensity Ratio – RIR) равно отношению интенсивностей ($I_{\max}$) наиболее сильных рефлексов фазы и корунда в их смеси с массовыми долями 50 %.

$$RIR_k = \frac{I_k^{\max}}{I_{Al_2O_3}^{\max}} \Big|_{w_k=50\%},$$

Массовые доли кристаллических фаз в смеси рассчитываются по уравнению:

$$w_k = \frac{I_k^{\max} / RIR_k}{\sum_i I_i^{\max} / RIR_i}.$$

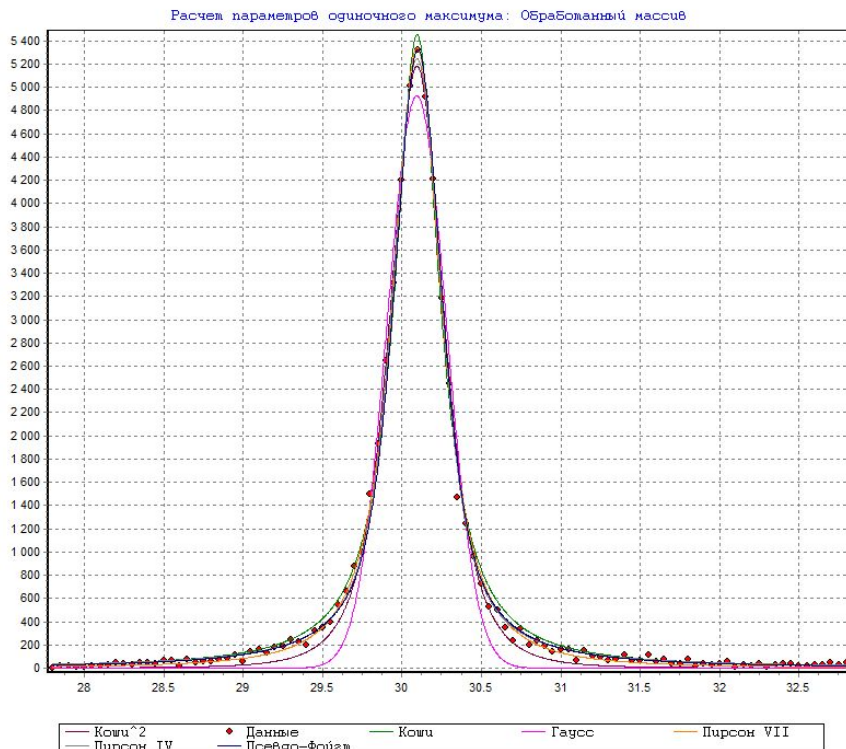
Анализ основан на количественном сравнении интенсивности линий разных фаз с интенсивностью линии эталона (Al_2O_3 - корунд). При этом интенсивность линий данной фазы пропорциональна объёмной доле данной фазы в смеси.

Количественный РФА

Профильный метод

Профильный количественный РФА основан на моделировании экспериментальной дифрактограммы с целью получения наилучшего приближения «теория-эксперимент».

Рефлекс на дифрактограмме обычно имеет вид размазанной дельта-функции, обычно моделируемой т.н. профильными функциями.



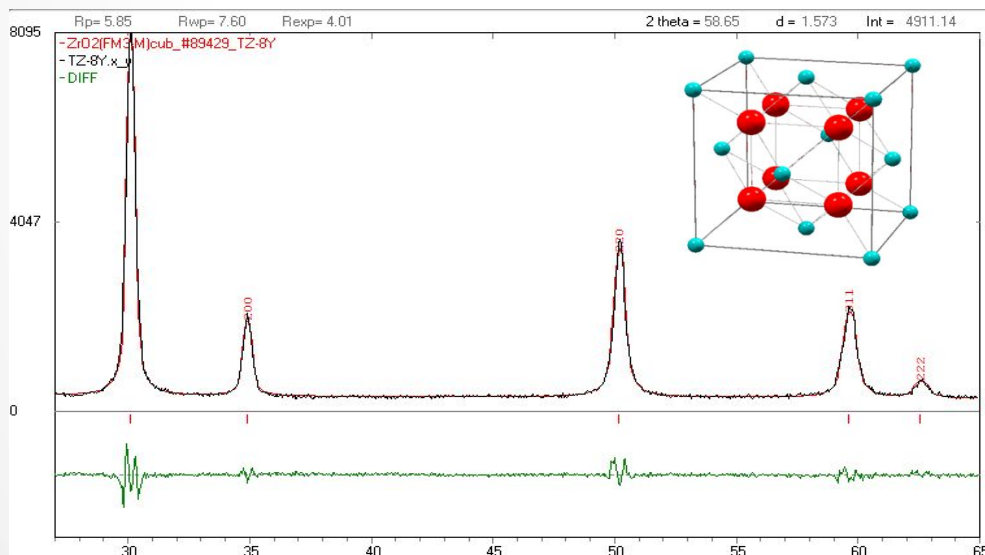
Минимизация отклонения «теория-эксперимент» проводится путем варьирования набора переменных (общих и индивидуальных для каждой фазы). К таким переменным относятся:

1. k_p , параметры фона
2. Параметры элементарной ячейки + профильные параметры
3. Текстура
4. Структурные параметры
5. Координат атомов

Количественный РФА

метод Ритвельда

Метод Ритвельда и профильный анализ совпадают с точки зрения «идеологии» создания вариационной задачи и отличаются пространством варьируемых переменных. Т.е. если в ходе профильного анализа все рефлексы анализируются независимо, то в методе Ритвельда анализ ведётся по полному профилю дифрактограммы. Параметры элементарной ячейки фазы (a , b , c , α , β , γ) задают положение соответствующих рефлексов, а профильные параметры – форму этих рефлексов.



Метод Ритвельда и его варианты являются на сегодняшний день самыми мощными инструментами для исследования структуры вещества с использованием порошковой рентгеновской дифракции.

Рентгено-структурный анализ

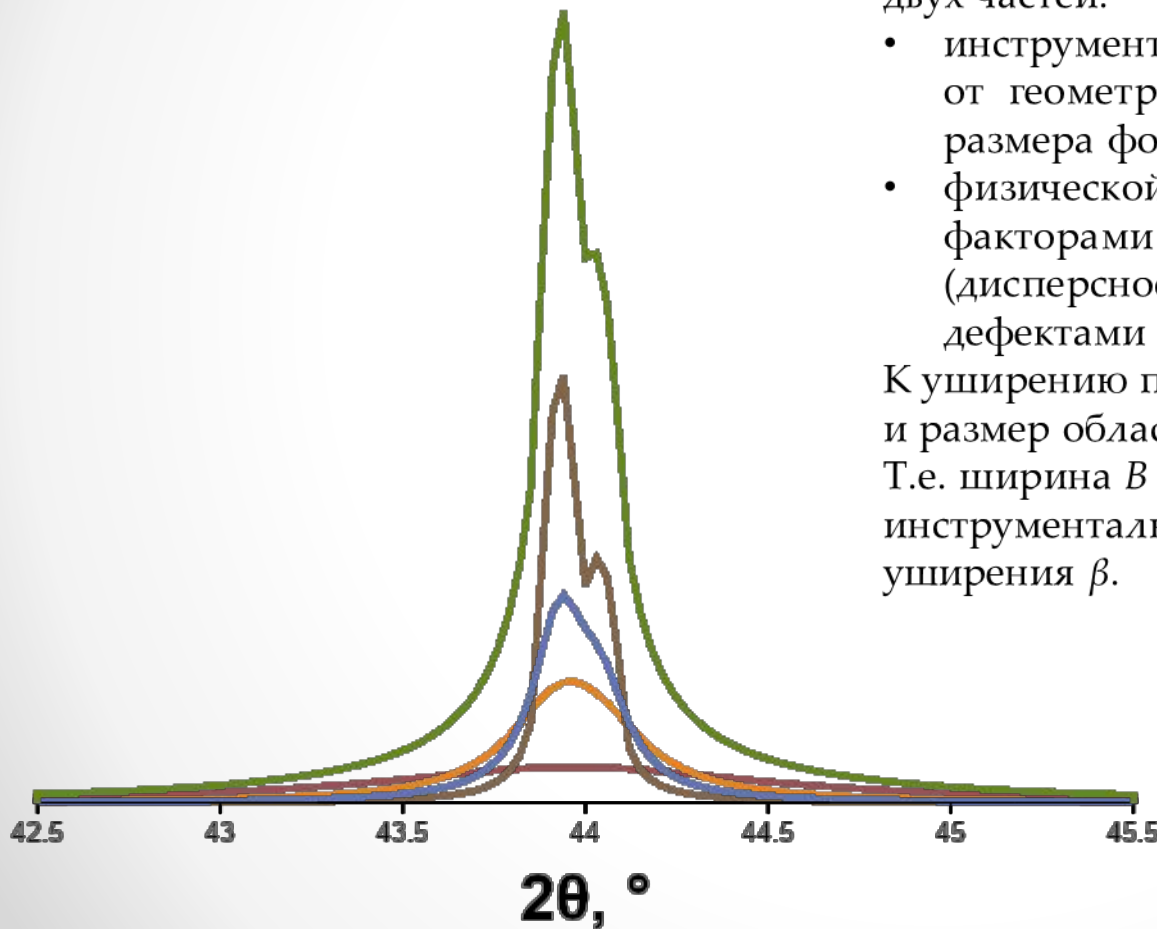
Форма пика

Каждый результирующий пик экспериментальной дифрактограммы состоит из двух частей:

- инструментальной составляющей, зависящей от геометрии съёмки, расходимости пучка, размера фокуса трубки и т.д.,
- физической составляющей, определяемой факторами несовершенства структуры (дисперсностью, микроискажениями, дефектами упаковки и т. д.).

К уширению пиков приводят микронапряжения и размер области когерентного рассеяния (ОКР). Т.е. ширина B результирующего пика состоит из инструментальной ширины b и физического уширения β .

$$B = b + \beta$$



Рентгено-структурный анализ

Форма пика

По классификации внутренние напряжения отличаются объёмом, в котором они уравниваются.

- 1. Под зональными (остаточными) напряжениями (**макронапряжениями** или **напряжениями I-рода**) понимают упругие искажения, уравнивающиеся в объеме всего изделия или в его значительной части. Макронапряжения вызывают **сдвиг** интерференционных линий, который становится особенно заметным под большими брэгговскими углами.*
- 2. Под **микронапряжениями (II-рода)** понимают напряжения, которые уравниваются в объеме отдельных кристаллитов или частей кристаллитов (мозаичных блоков). Они могут быть как неориентированными, так и ориентированными (в направлении усилия, производшего пластическую деформацию). Микронапряжения приводят к уширению линий. Наибольшее изменение ширины интерференционных линий наблюдают при больших брэгговских углах.*
- 3. Под статическими **искажениями решетки (III-рода)** понимают напряжения, которые уравниваются в пределах небольших групп атомов. При наличии статических искажений, связанных со смещением атомов из идеальных положений, уменьшается интенсивность интерференционных линий и возрастает диффузный фон.*

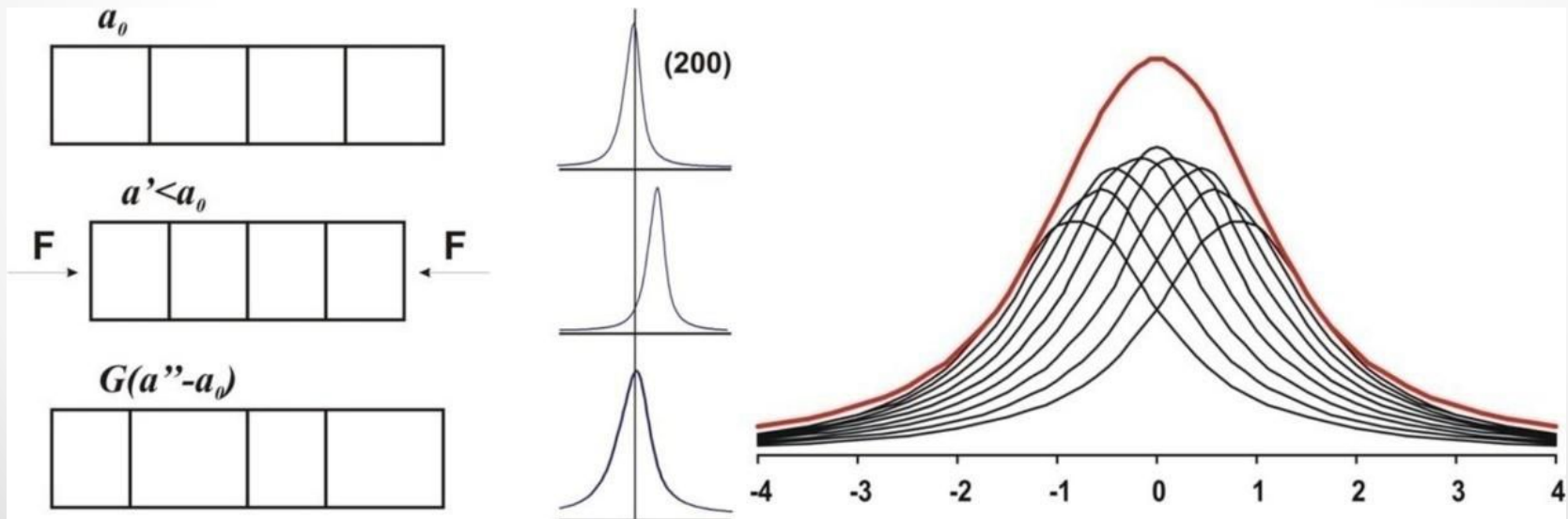
Рентгено-структурный анализ

Форма пика

Систематическое изменение параметров элементарных ячеек приводит к сдвигу рефлексов в ту или иную сторону. В случае же микронапряжений, сжатия-растяжения происходят хаотически, что приводит к эффективному уширению рефлексов. Уширение, связанное с наличием микронапряжений рассчитывается по формуле:

$$\beta_{\varepsilon} = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta$$

где Δd максимальное отклонение межплоскостного расстояния для данной интерференционной линии от среднего значения d



Рентгено-структурный анализ

Форма пика

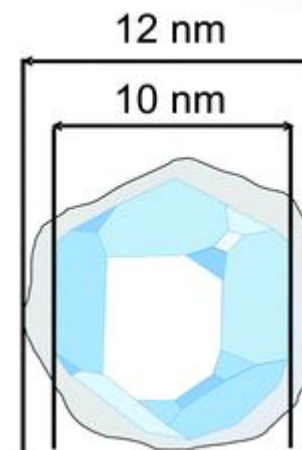
В рентгеновской дифракции ОКР это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновское излучение когерентно, то есть с постоянной разностью фаз и независимо от других таких же областей.

Для оценки размеров кристаллитов в поликристаллах (зёрен) или порошковых наноматериалах размер ОКР обычно, отождествляют со средним размером кристаллитов. Размер ОКР обычно на 10-15 % ниже реального размера кристаллита, поскольку область когерентного рассеяния соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искажённые и аморфные границы кристаллита.

В 1918 году Шеррером было показано, что кристаллиты малого размера вызывают уширение дифракционных линий и что их интегральная ширина обратно пропорциональна размеру кристаллитов в образце:

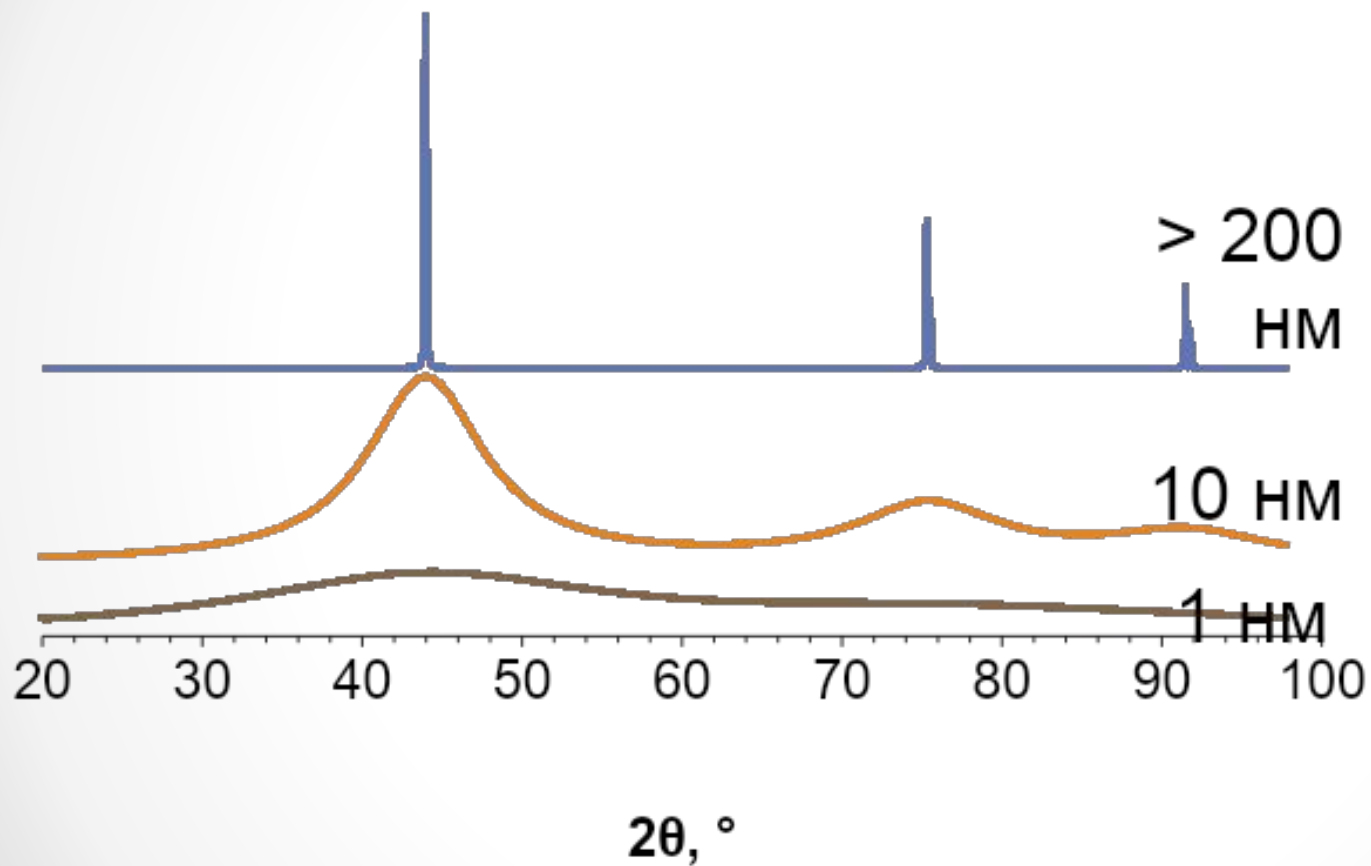
$$\beta_{\text{ОКР}} = \frac{k\lambda}{D \cdot \cos\theta}$$

где D – размер ОКР, λ –длина волны излучения, k – коэффициент, зависящий от формы частицы и близкий к 1.



Рентгено-структурный анализ

Форма пика



Расчётная дифрактограмма алмаза для разного
размера кристаллитов

Рентгено-структурный анализ

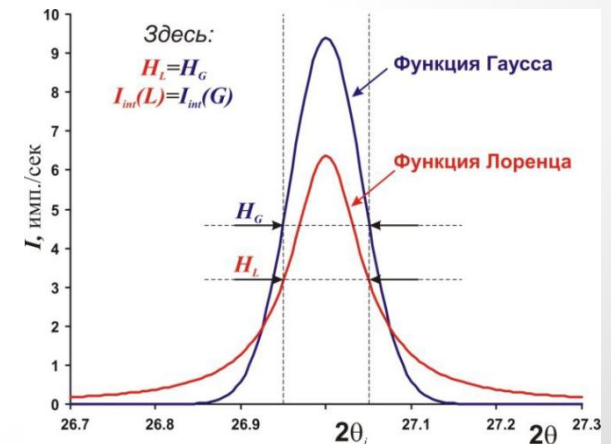
Форма пика

Ширина дифракционного максимума определяется на половине его высоты, или интегральная ширина «В» определяется по формуле:

$$B = \frac{\int_{\theta_0 - \Delta\theta}^{\theta_0 + \Delta\theta} h(x) dx}{I_{\max}}$$

, где $h(x)$ - кривая распределения интенсивности в области углов от $\theta_0 - \Delta\theta$ до $\theta_0 + \Delta\theta$, θ_0 - положение максимума, $I_{\max}$ - максимальная высота пика при θ_0 .

Расчёты в приближении аппроксимации по Лоренцу и по Гауссу дают крайние оценки (наибольшую и наименьшую величину, соответственно) искомых параметров.



Рентгено-структурный анализ

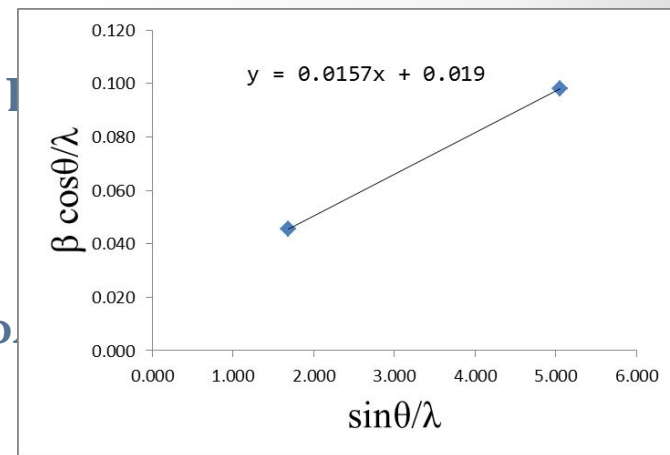
Форма пика

Размер ОКР

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)}$$

Уравнение Вильямсона - Холла

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2 + (4\epsilon \sin \theta)^2$$



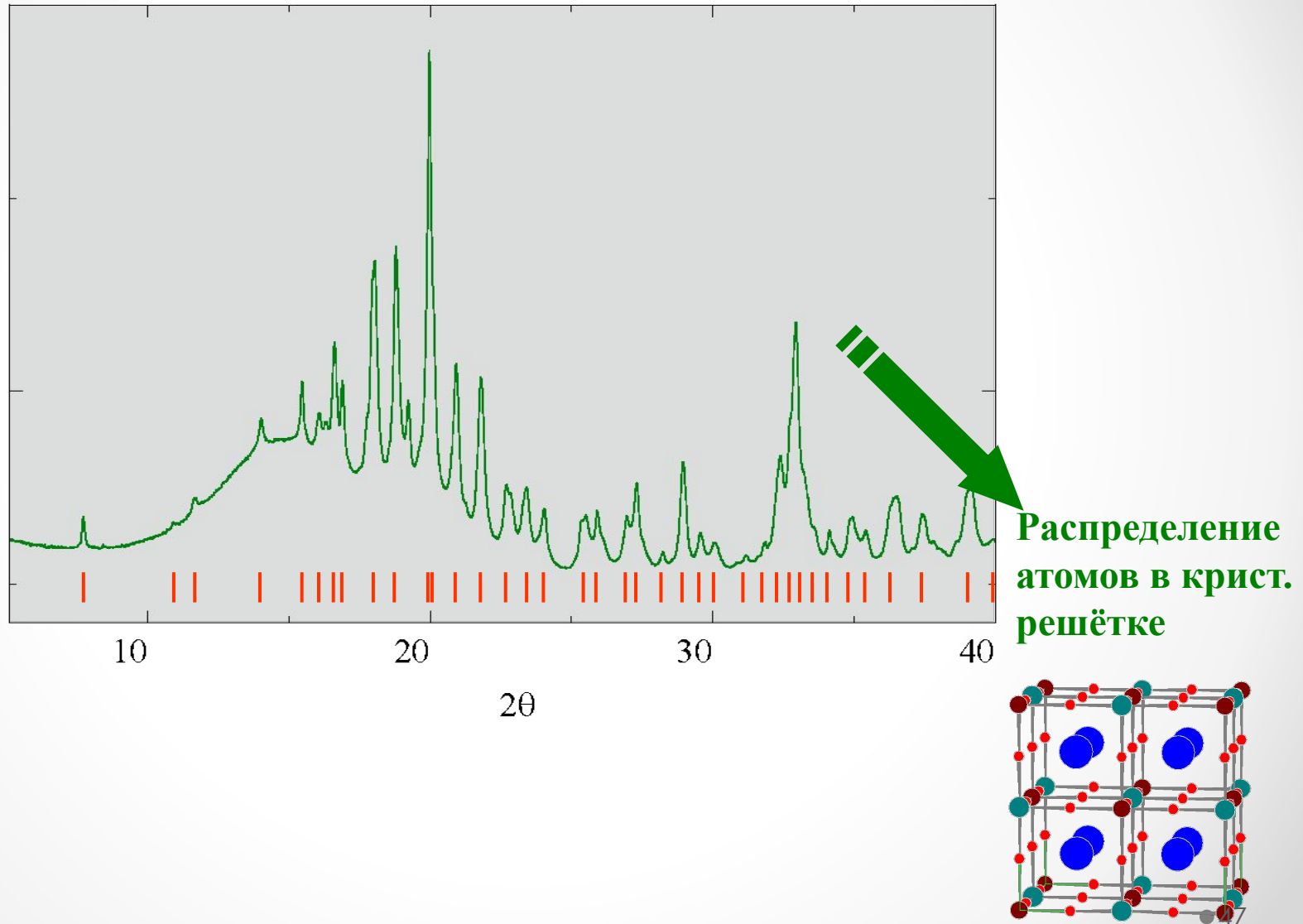
Для раздельного определения влияния обоих факторов по методу Вильямсона-Холла находят значения β для различных линий и наносят на график величины

$$\frac{1}{D^2} = \left(\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda}\right)^2$$

в зависимости от $(\sin \theta / \lambda)^2$. По нанесённым точкам проводят прямую до пересечения с осью ординат. Величина $1/D^2$ соответствующая $(\sin \theta / \lambda)^2 = 0$, даёт истинное значение $1/D^2$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс даст значение $(\Delta d/d)^2$.

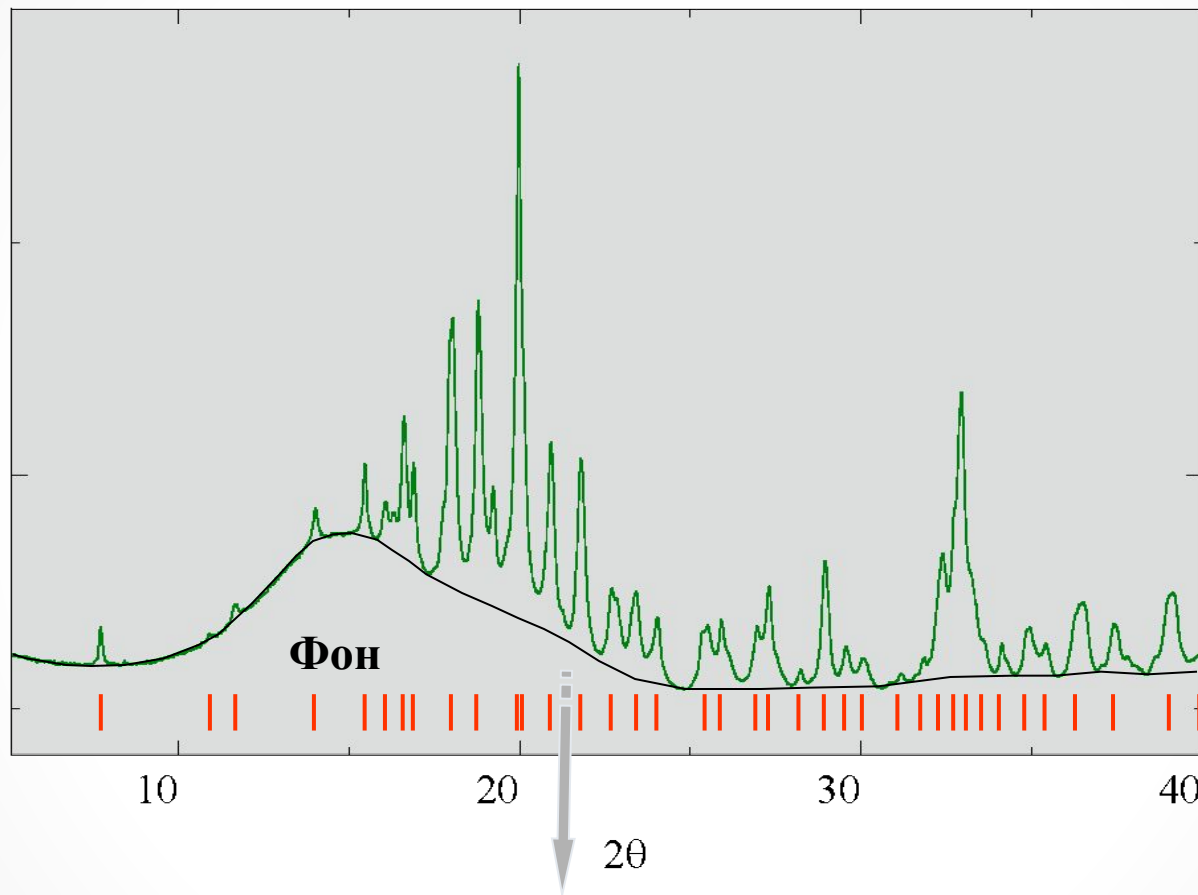
Рентгено-структурный анализ

Относительная интенсивность пика



Рентгено-структурный анализ

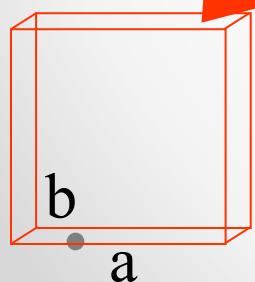
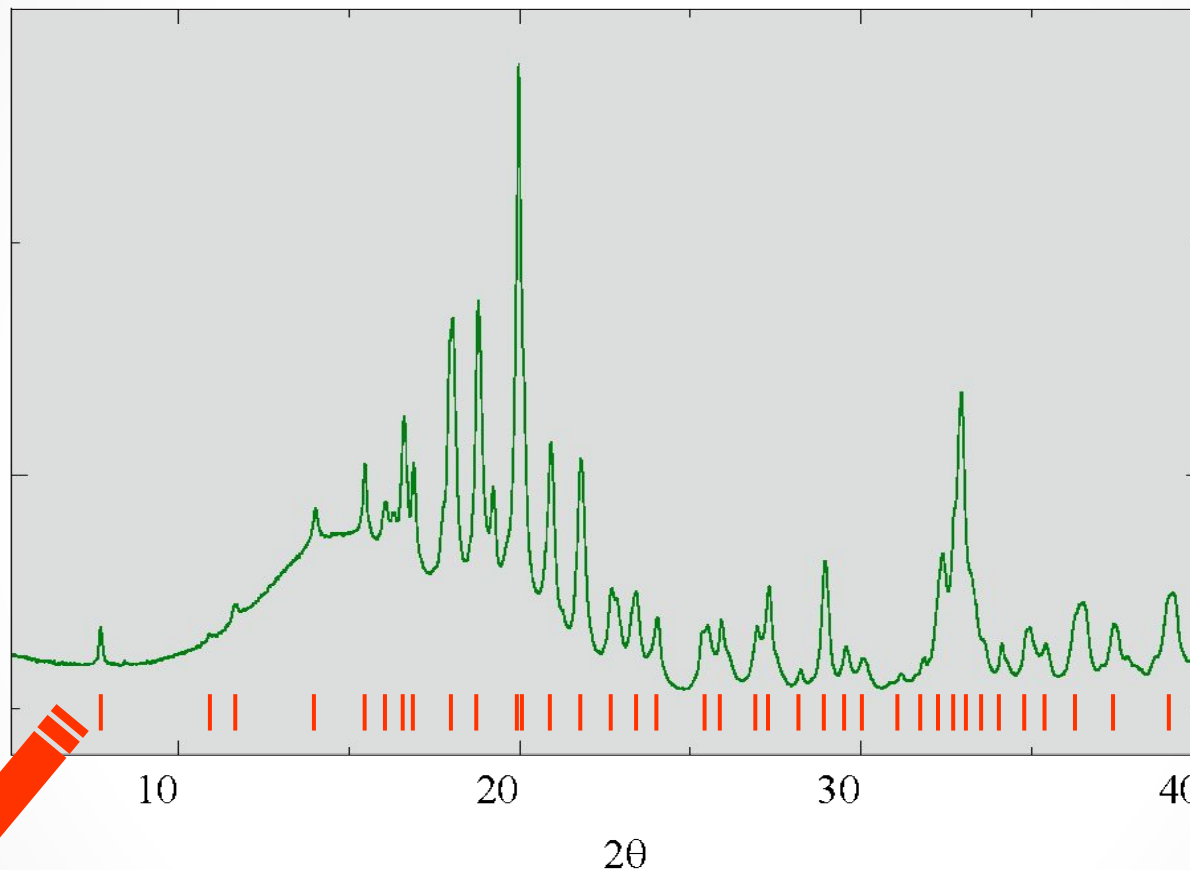
Фон



Содержание
кристаллической
фазы и пр.

Рентгено-структурный анализ

Положение пика



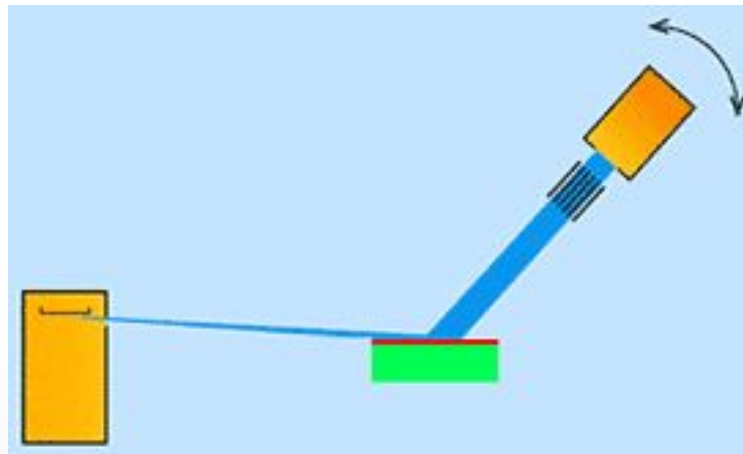
Параметры
крист.
решётки

PowderCell

- Пример входного файла с данными о структуре (кубическая элементарная ячейка, параметры ячейки: $a=b=c = 5 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, атом кислорода с координатами $[[0,0,0]]$ и температурным фактором 0.4, атом азота с координатами $[[0.5,0.5,0.5]]$ и температурным фактором 0.3, атом водорода с координатами $[[1/3,1/3,1/3]]$, пространственная группа 14):
- CELL 5.0 5.0 5.0 90 90 90
- O 8 0.0 0.0 0.0 1 0.4
- N 7 0.5 0.5 0.5 1 0.3
- H 1 0.333 0.333 0.333
- RGNR 14

Тонкие плёнки

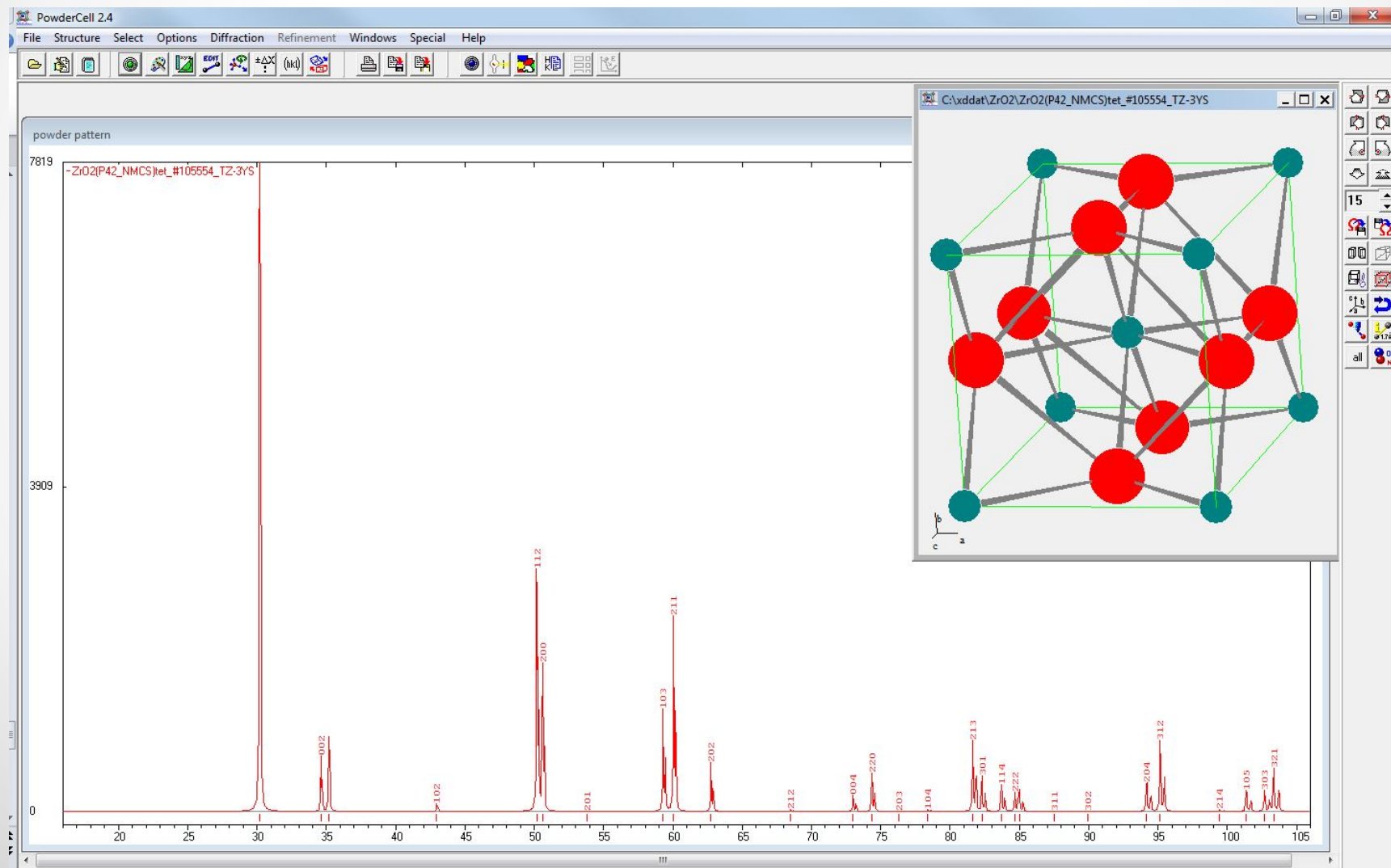
- Состав тонких пленок изучается с применением специальной оптики, обеспечивающей облучение образца под малым углом. При этом излучение проникает в образец не глубоко и взаимодействует, главным образом, с поверхностным слоем. В результате дифракционные пики от поверхности образца (пленки или тонкого покрытия) оказываются интенсивнее пиков от подложки.



Этапы

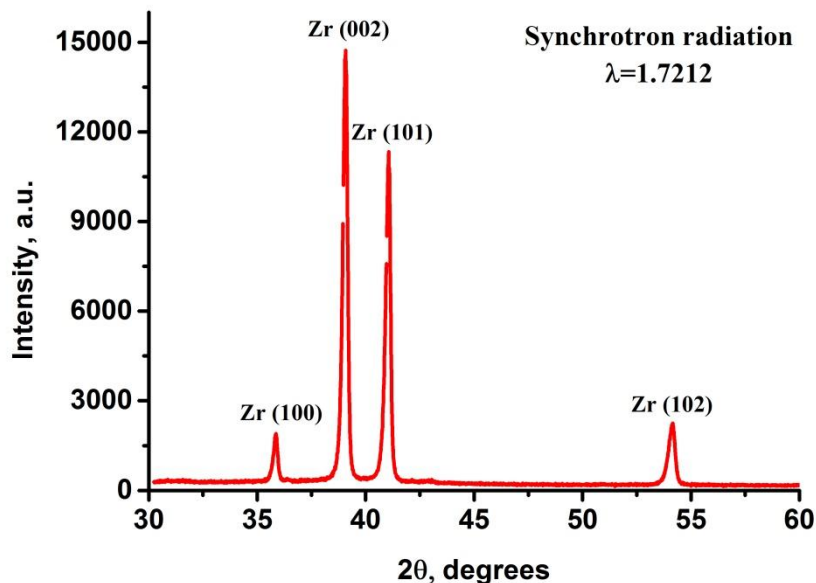


Программа - PowderCell

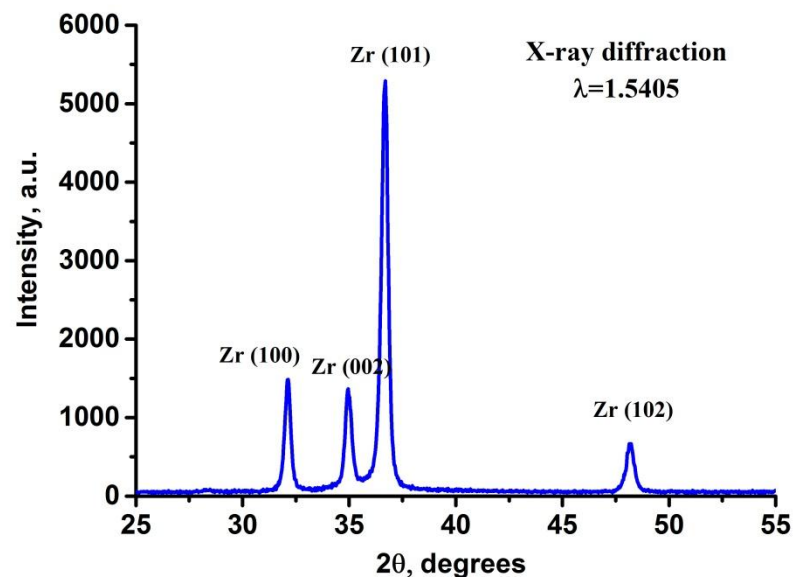


Экспериментальные спектры циркониевого сплава Э110

a

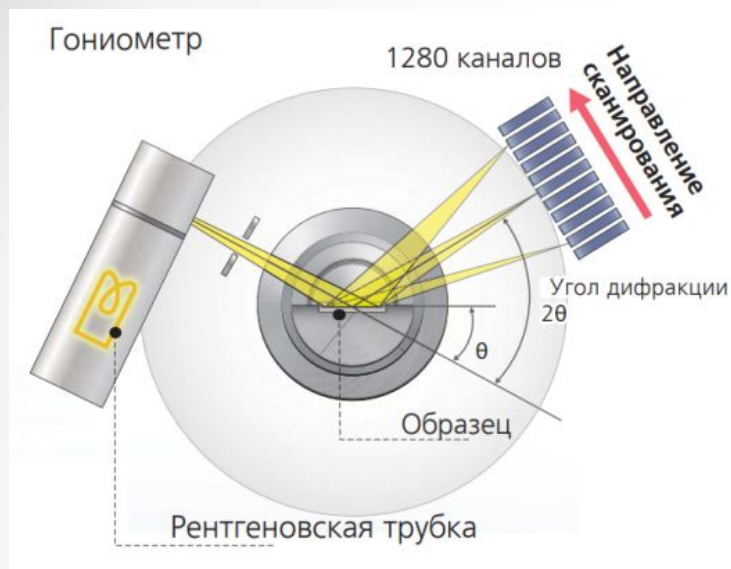


b



**Дифрактограммы полученные на источнике
синхротронного излучения ВЭПП-3 (a) и
рентгеновском дифрактометре Shimadzu
XRD-7000S(b).**

Рентгенодифракционный комплекс для *in situ* исследований структурно-фазовых изменений



Принцип работы высокоскоростного детектора

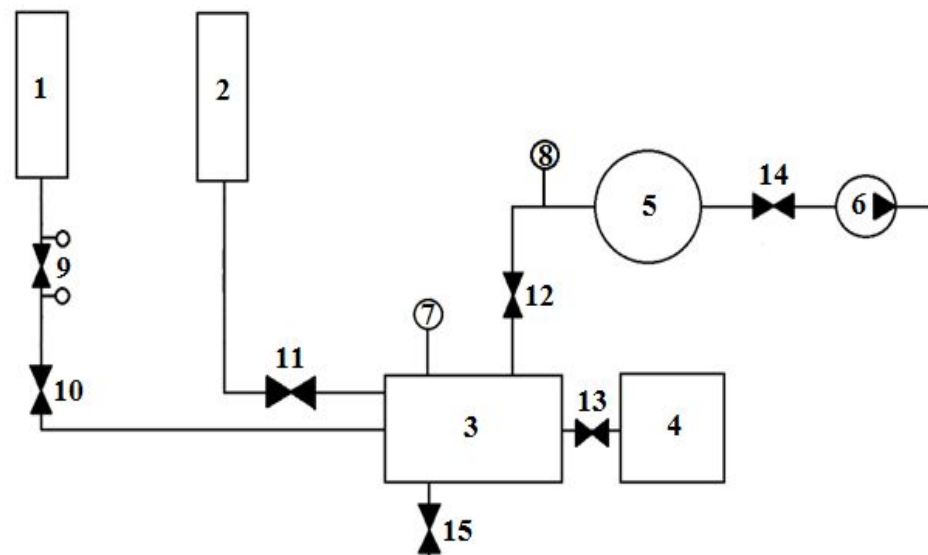
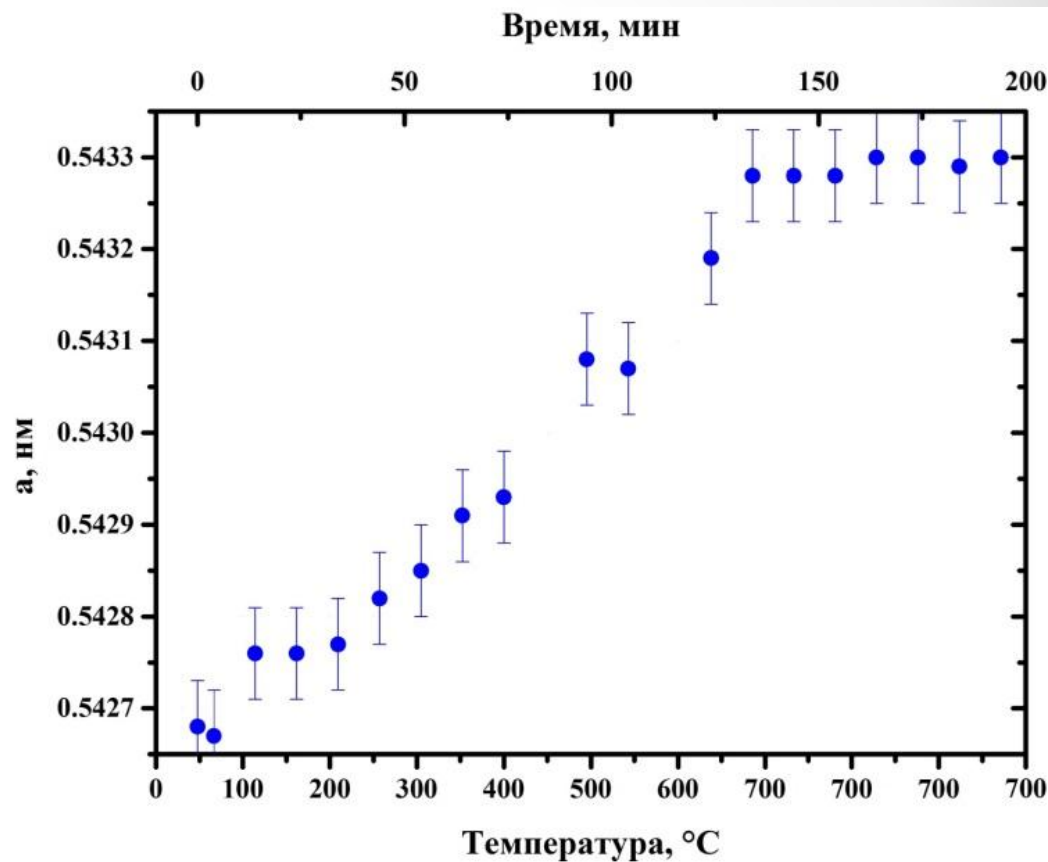
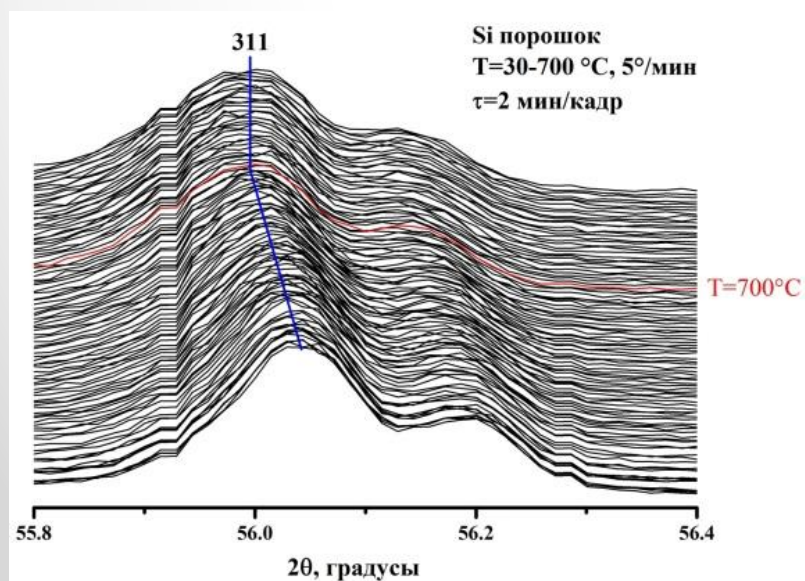
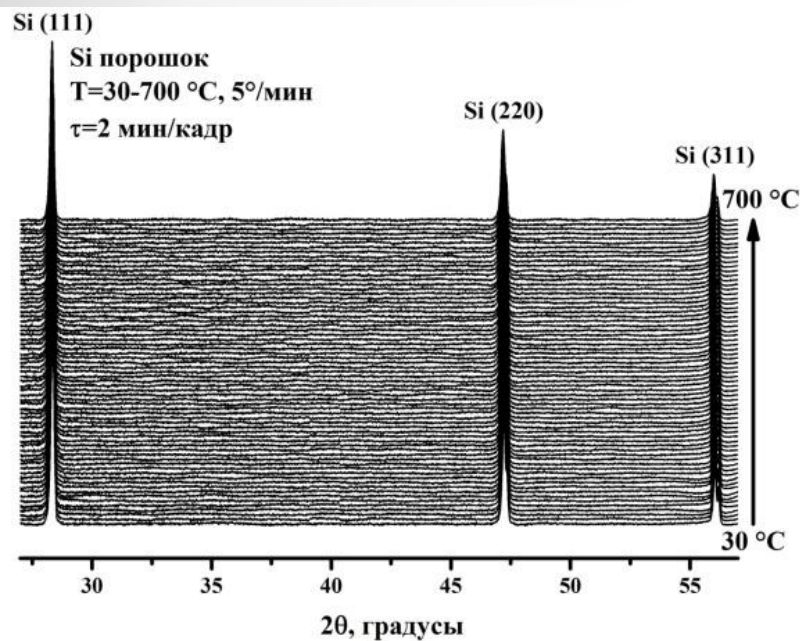


Схема газовой системы: 1 – баллон инертного газа (аргон, гелий); 2 – генератор водорода; 3 – газовый смеситель; 4 – камера временного хранения газа; 5 – высокотемпературная камера; 6 – вакуумный пост; 7, 8 – датчики давления; 9 – газовый редуктор; 10, 11, 12, 13, 14, 15 – краны ручного управления



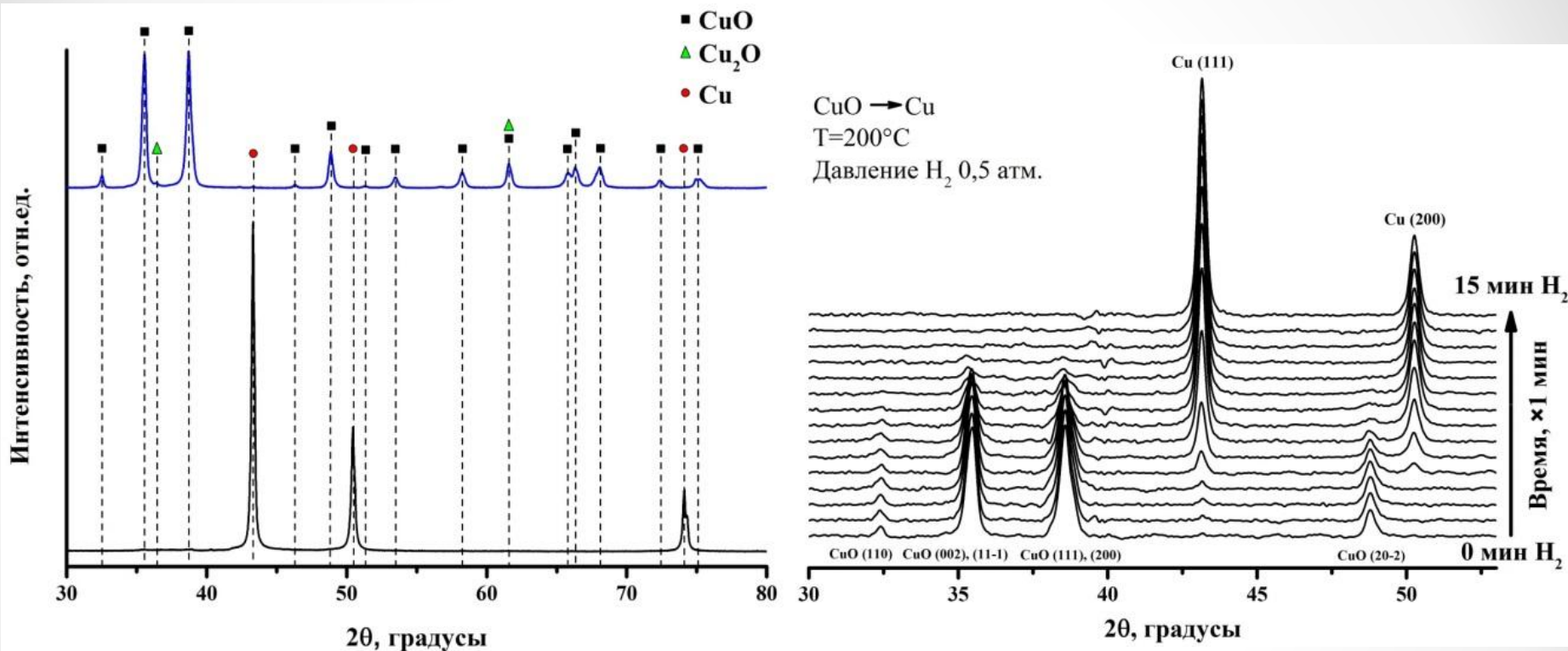
Высокотемпературная камера

Дифрактометрия с разрешением по времени



Зависимость параметра a элементарной ячейки кремния от температуры

Дифрактометрия с разрешением по времени

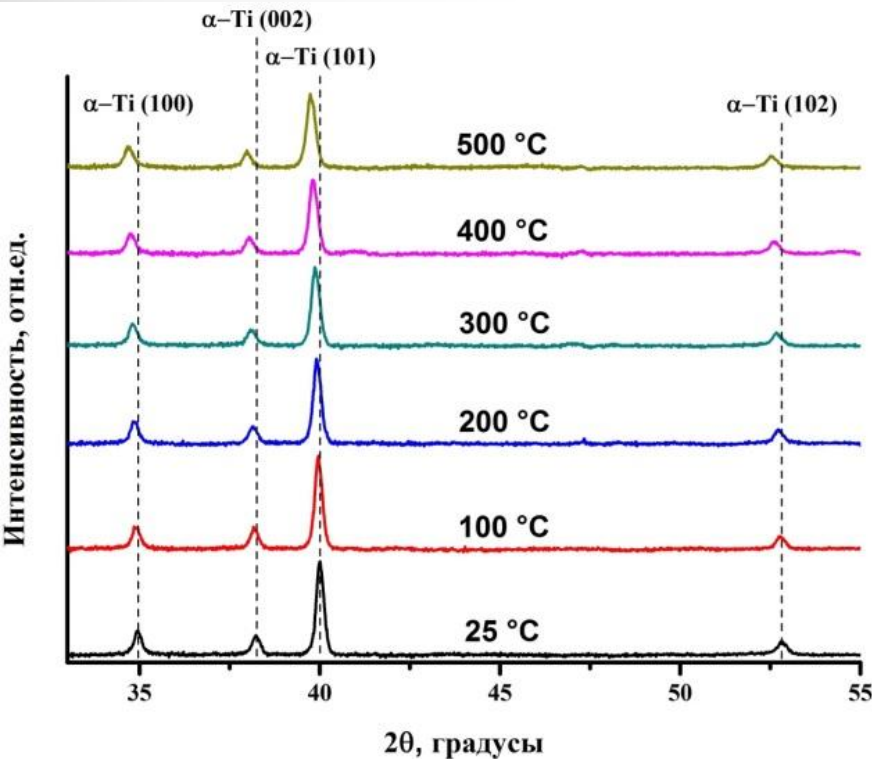


Дифрактограммы медного порошка (черная линия) и оксида меди (синяя линия) после отжига

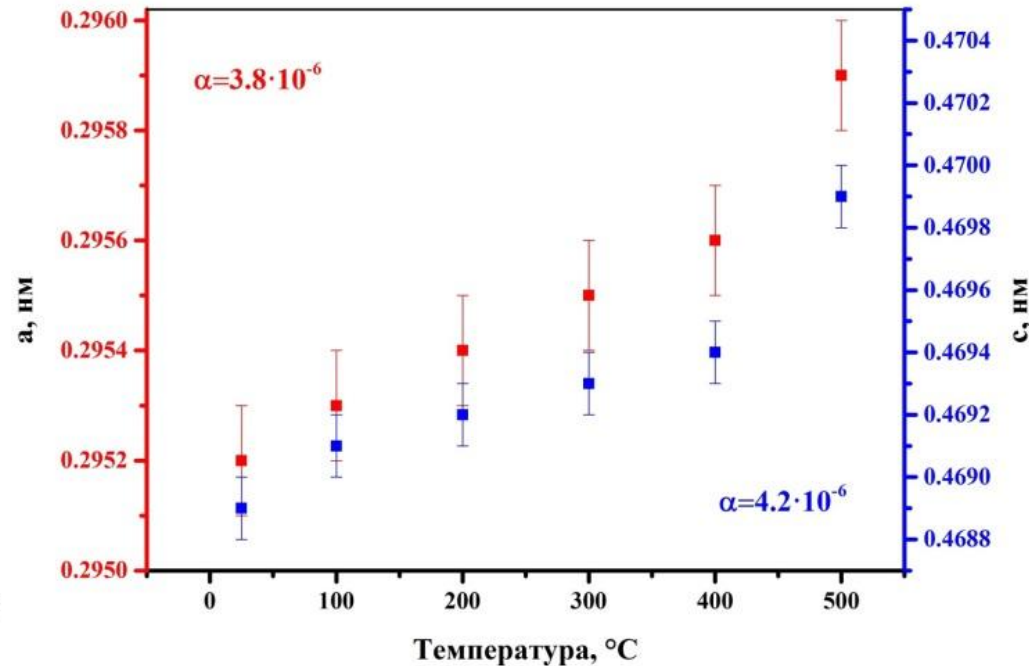
Серия дифрактограмм процесса восстановления меди из оксида меди под давлением водорода в изотермических условиях

Апробация дифракционного комплекса

Параметры эксперимента: остаточное давление в камере – $2 \cdot 10^{-2}$ Па; нагрев – линейный; скорость – $5^\circ/\text{мин}$, диапазон температур – $25\text{--}500^\circ\text{C}$.



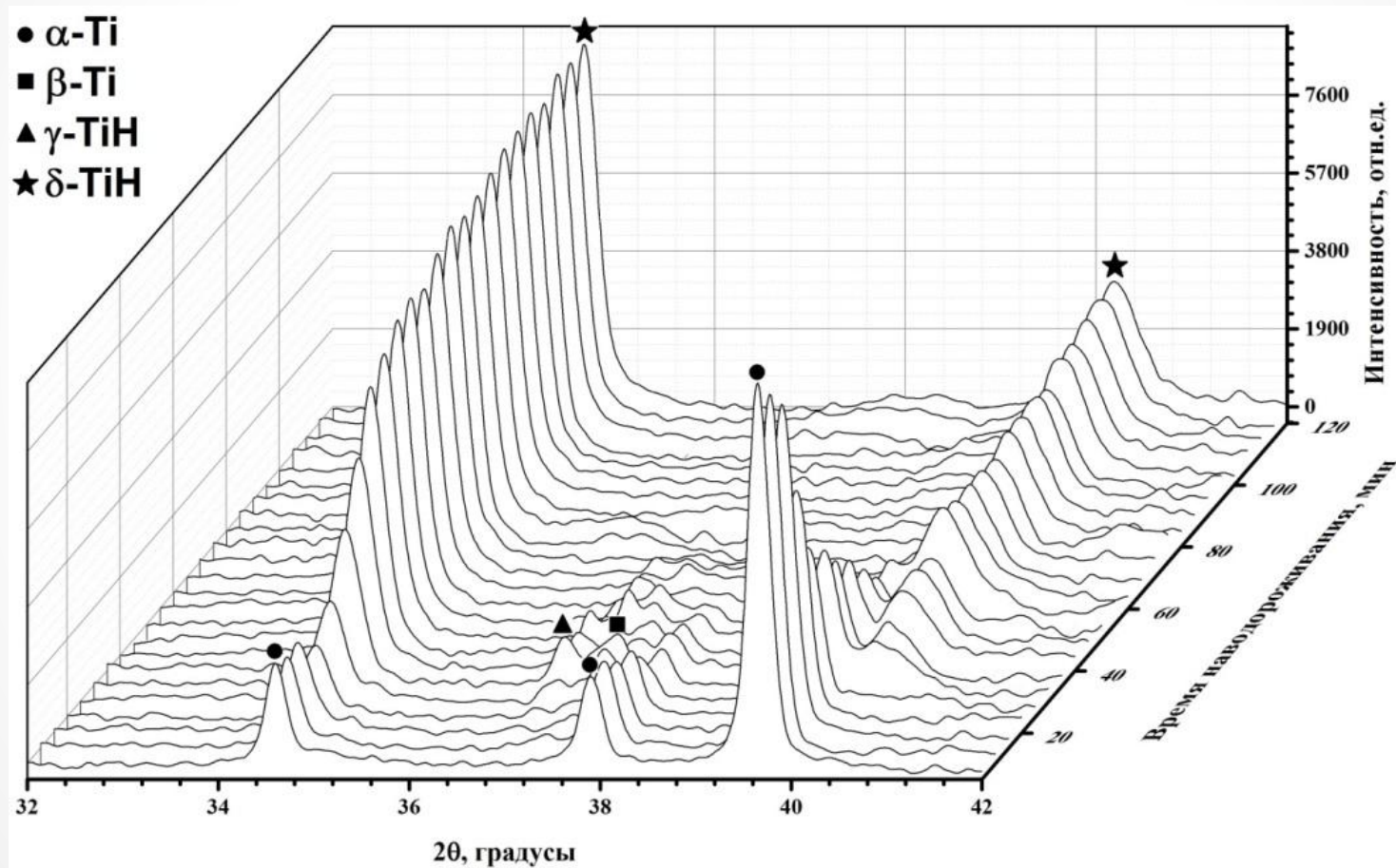
Дифрактограммы порошка
технически чистого титана марки
BT1-0 в процессе линейного нагрева
от комнатной температуры до 500°C



Зависимость параметров
элементарной ячейки порошка
технически чистого титана марки
BT1-0 от температуры

Апробация дифракционного комплекса

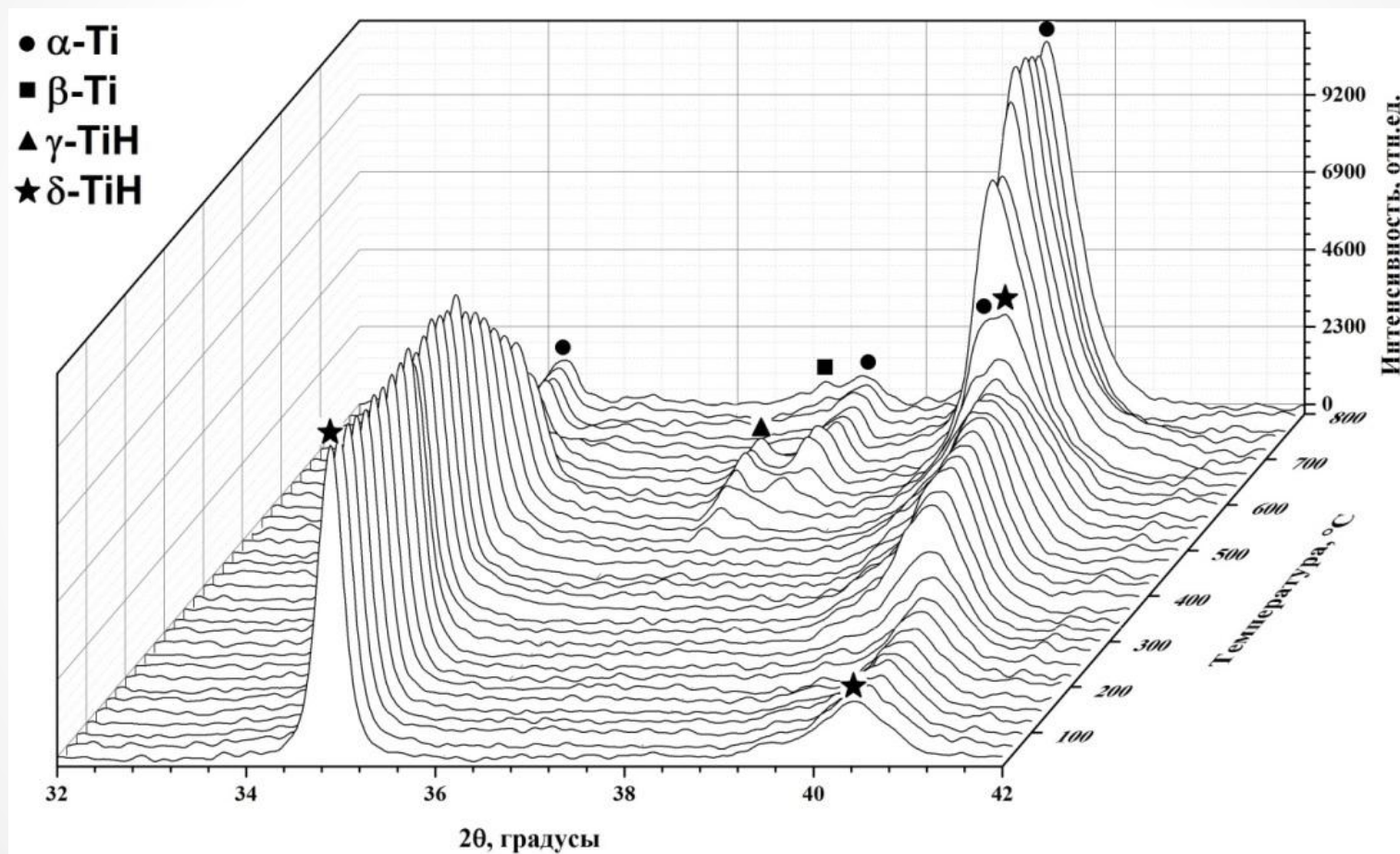
Параметры эксперимента: давление водорода в камере – 0,5 атм.; температура наводороживания – 500°C; время экспозиции – 5 мин/кадр, время наводороживания – 120 мин.



Фазовые переходы в порошке технически чистого титана марки ВТ1-0 в процессе газофазного наводороживания

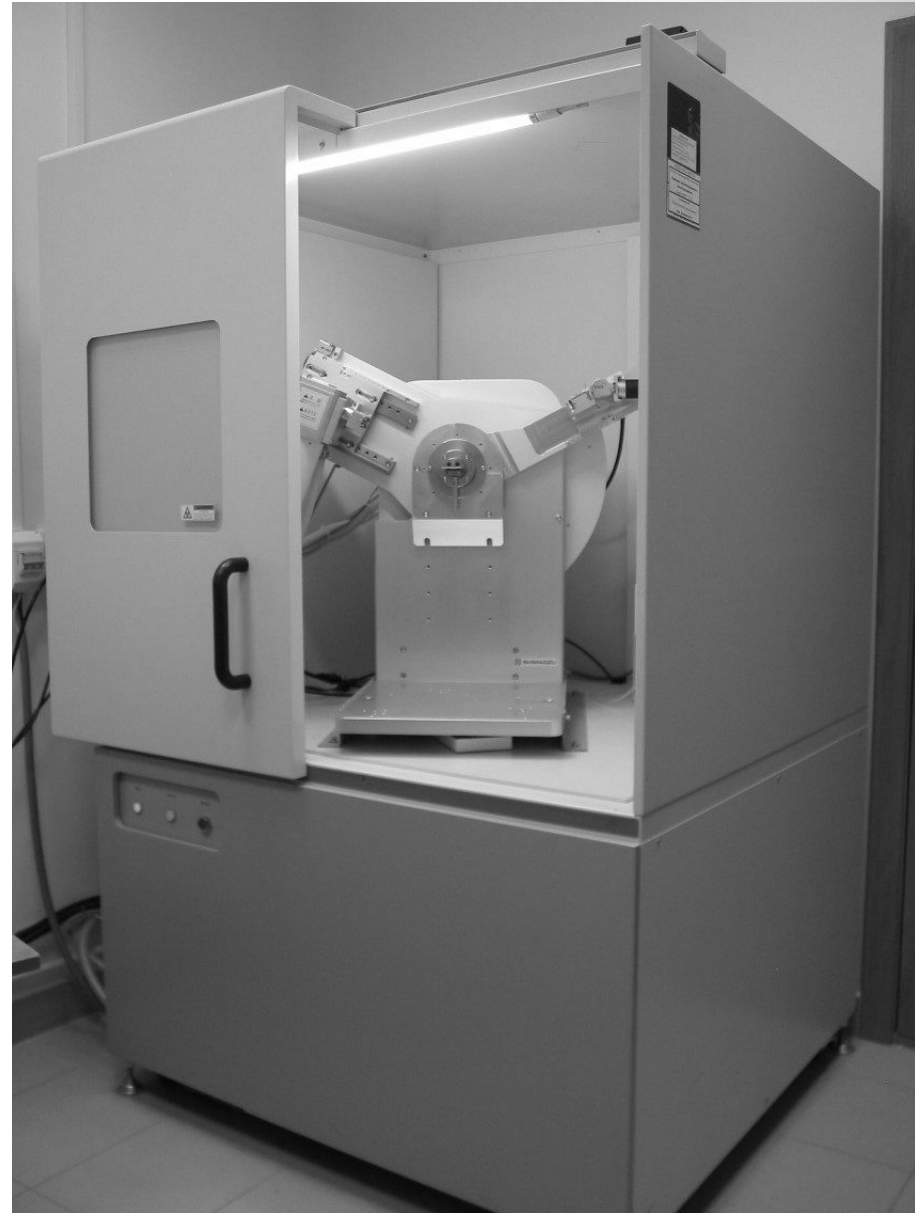
Апробация дифракционного комплекса

Параметры эксперимента: остаточное давление в камере – $2 \cdot 10^{-2}$ Па; нагрев – линейный; скорость – $5^\circ/\text{мин}$, диапазон температур – $25\text{-}800^\circ\text{C}$, время экспозиции – 5 мин/кадр.



Фазовые переходы в процессе десорбции водорода из технического чистого титана при нагреве

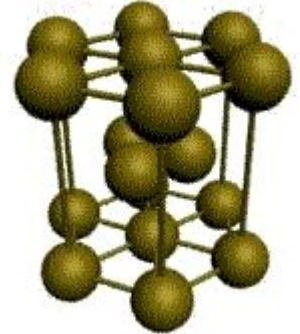
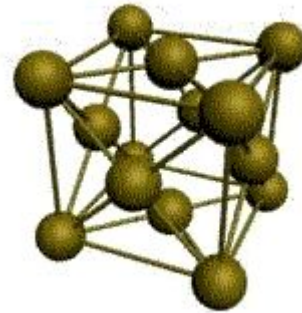
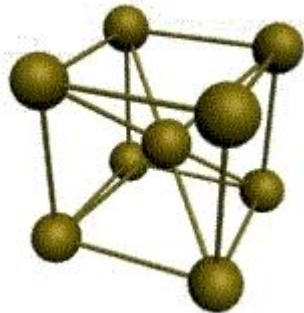
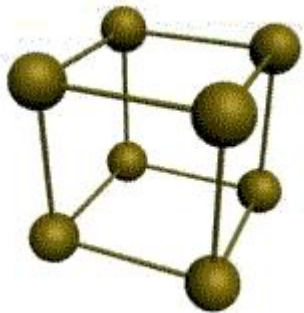
Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000



Этапы

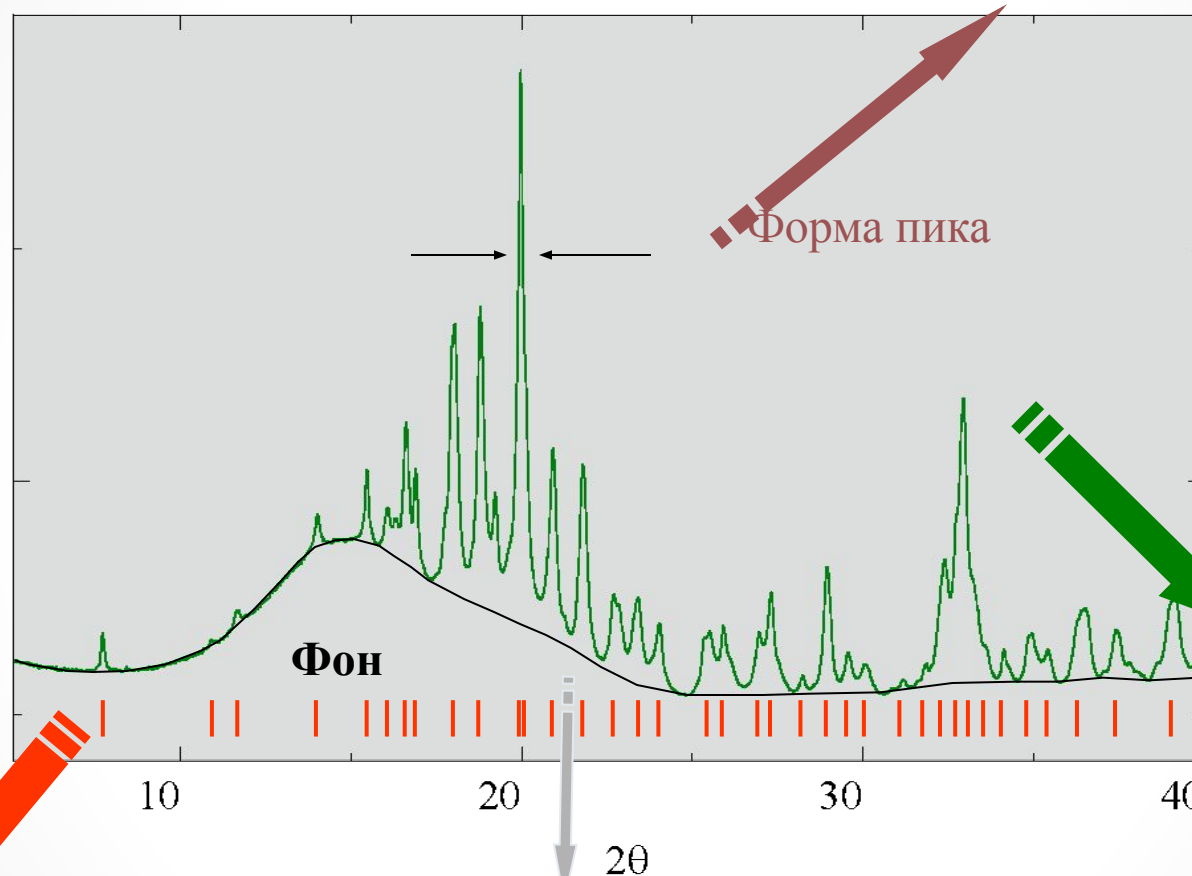
1. Определение диапазона съёмки.
2. Подготовка образца.
3. Съёмка.
4. Конвертация данных.
5. Качественный анализ.
6. Количественный анализ.
7. Определение параметров решётки.
8. Определение размеров ОКР и микронапряжений.

Основные типы кристаллических решёток

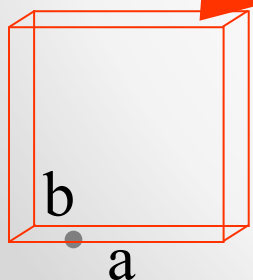


Кристалл является естественной трёхмерной дифракционной решёткой для рентгеновских лучей

Рентгено-структурный анализ



Положение
пика



Параметры
крист.
решётки

Содержание
кристаллической
фазы и пр.

