

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»

Физико-технический факультет
Кафедра № 9 «Физические проблемы материаловедения»

М.Г. Исаенкова, О.А. Крымская, Ю.А. Перлович

**РАСШИФРОВКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
МАТЕРИАЛА ПО ДИФРАКЦИОННОМУ СПЕКТРУ
МЕТОДОМ РИТВЕЛЬДА**

Лабораторная работа

Рекомендовано к изданию
ФУМО «Ядерные физика и технологии»

Москва 2019

УДК 539.26 (076.5)
ББК 22.346я7
И 85

Исаенкова М.Г., Крымская О.А., Перлович Ю.А. **Расшифровка кристаллической структуры материала по дифракционному спектру методом Ритвельда. Лабораторная работа:** Учебное пособие [Электронный ресурс]. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. – 32 с.

Учебное пособие «Расшифровка кристаллической структуры материала по дифракционному спектру методом Ритвельда» по дисциплинам «Структура и свойства наноматериалов и сложных соединений», «Современные представления о структуре материалов», «Физические основы дифракционных методов и структура материалов» знакомит студентов с методом восстановления структуры исследуемого вещества, широко используемым мировым научным сообществом при расшифровке дифракционных спектров порошковых материалов, и способами описания структурного состояния поликристаллического материала, определяемого профилем рентгеновской линии. В ходе выполнения работы и подготовки к защите полученных результатов студенты знакомятся с основными понятиями, физическими принципами методов рентгеноструктурного анализа, этапами определения характеристик структуры поликристаллических материалов; выполняют необходимые экспериментальные процедуры на рентгеновском дифрактометре, определяют характеристики рентгеновских линий, рассчитывают параметры элементарных ячеек, размеры блоков когерентного рассеяния и величину упругих микродеформаций для различных материалов.

Учебное пособие содержит практические указания по выполнению лабораторной работы и контрольные вопросы для ее сдачи.

Предназначено для студентов НИЯУ МИФИ, обучающихся по направлениям «Технологии разделения изотопов и ядерное топливо», «Материаловедение и технологии материалов» и «Ядерные физика и технологии».

Рецензент д-р физ.-мат. наук, проф. В.Ф. Шамрай

ISBN 978-5-7262-2376-6

© Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», 2019

Редактор М.В. Макарова

Подписано в печать 21.02.2019. Формат 60 х 84 1/16.
Уч.-изд.л. 2,0. Печ. л. 2,0. Изд. № 006-1.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».
115409, Москва Каширское ш., 31.

Содержание

Введение	4
1. Основы анализа полного профиля дифракционного спектра...	5
2. Анализ структурного состояния по дифракционному спектру	6
3. Расшифровка кристаллической структуры материала по дифракционному спектру методом Ритвельда.....	11
4. Описание используемого оборудования и программного обеспечения	14
4.1. Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Discover	14
4.2. Программный комплекс DIFFRAC.TOPAS	17
5. Порядок выполнения лабораторной работы	22
5.1. Запись спектра порошкового образца	22
5.2. Обработка экспериментальных данных	22
Содержание отчета.....	29
Входной контроль	29
Выходной контроль	30
Рекомендуемая литература	32

Цель работы: освоить принципы расшифровки кристаллической структуры материала с расчетом координат атомов в элементарной ячейке, его структурного состояния и количественного фазового анализа методом Ритвельда на основе рентгеновского дифракционного спектра материала.

Введение

Рентгеновский дифракционный спектр содержит в себе полную информацию о структурном состоянии исследуемого материала (рис. 1). Для определения конкретных характеристик структуры можно проводить либо анализ профиля нескольких рентгеновских линий, либо всего дифракционного спектра (дифрактограммы). Каждая рентгеновская дифрактограмма характеризуется своим собственным уникальным распределением положений и интенсивностей брэгговских пиков. При этом положение определяется размером элементарной ячейки материала, а интенсивность отражений обуславливается распределением атомов в ячейке всех кристаллических фаз, присутствующих в исследуемом образце, а также преимущественной ориентацией зерен в поликристалле.

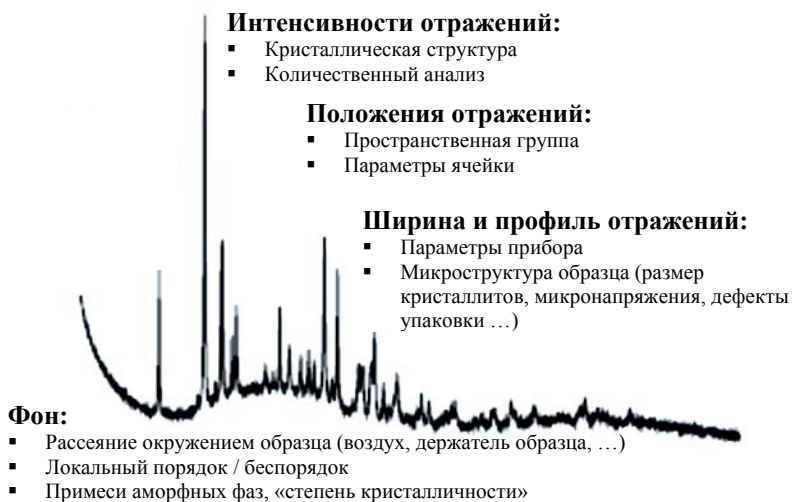


Рис. 1. Информация, содержащаяся в дифракционном спектре

Решение большинства задач порошковой дифрактометрии сводится к точному определению таких характеристик дифракционного спектра, как интегральная интенсивность линий, их угловые положения и полуширины, с последующим определением параметров кристаллической структуры на основе этих данных. Вид дифрактограмм и их анализ существенно усложняется при наличии в исследуемом образце двух и более фаз, линии которых частично или полностью перекрываются. Кроме того, в процессе обработки дифрактограмм необходимо учитывать инструментальные причины искажения их профиля. Все это приводит к необходимости использования сложного математического аппарата для обработки данных с большим количеством неизвестных. В настоящее время регистрация дифракционной картины в цифровом формате и применение для обработки данных мощных вычислительных программных комплексов позволяют преодолеть указанные сложности.

1. Основы анализа полного профиля дифракционного спектра

Основные этапы процесса расшифровки кристаллической структуры материала представлены на рис. 2. Обычно он начинается с анализа систематических невязок для определения симметрии пространственной группы исследуемого материала или, по крайней мере, выявления набора возможных групп в случае, если соответствующий дифракционный класс объединяет несколько групп. Этот процесс называется индизированием. Следующий шаг предполагает определение состава элементарной ячейки, т.е. установления количества и типа атомов, молекул или групп атомов. После этого и создается модель кристаллической структуры в прямом или обратном пространстве, либо их комбинации, которая затем уточняется минимизацией отклонения рассчитанного и экспериментального спектров. Последняя операция сводится к решению системы зачастую нелинейных уравнений с достаточно большим количеством неизвестных, поэтому существует большое количество методик для ее выполнения.

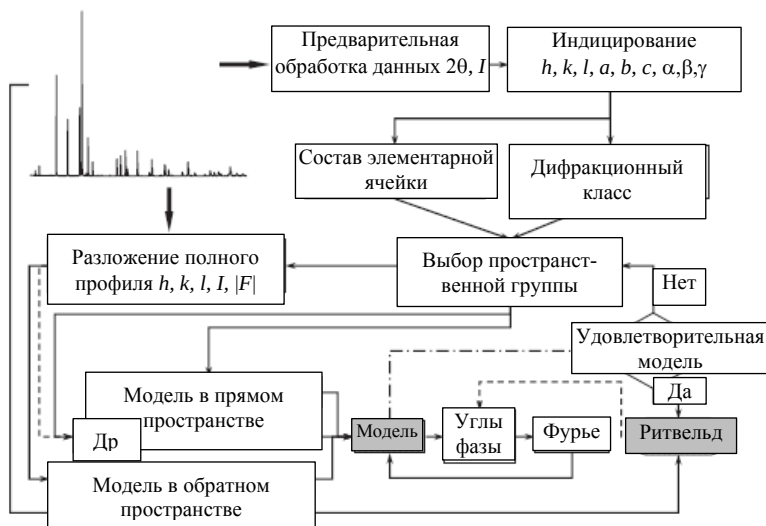


Рис. 2. Этапы обработки дифракционного спектра для расшифровки структуры

2. Анализ структурного состояния по дифракционному спектру

Рентгеновский дифракционный спектр содержит в себе полную информацию о структурном состоянии исследуемого материала. При этом для определения конкретных характеристик структуры проводится анализ профиля нескольких рентгеновских отражений (линий), либо всего дифракционного спектра. Каждая рентгеновская линия дифракционного спектра состоит из двух близко расположенных $K_{\alpha 1}$ - и $K_{\alpha 2}$ -линий (так называемый дублет), определяющихся природой рентгеновского излучения (предполагается, что β -излучение подавляется селективно поглощающим фильтром). Для описания профиля рентгеновского отражения, например $K_{\alpha 1}$ -излучения, используются следующие параметры: максимальное значение интенсивности $K_{\alpha 1}$ -линии, ее интегральная интенсивность ($Int. I$), угловое положение $2\theta_{hkl}$ и угловая ширина на половине высоты $B_{1/2}$ (полуширина) или интегральная полуширина H ($FWHM$ - Full Width of Half Maximum) (рис. 3).

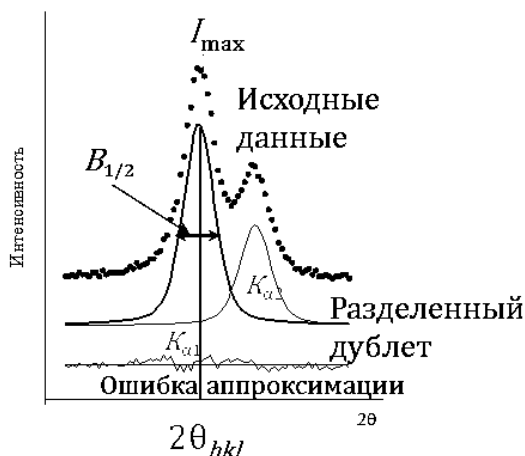


Рис. 3. Параметры рентгеновской линии: угловое положение 2θ , максимальная интенсивность $I_{\max}$ и ширина на половине $B_{1/2}$

Интегральная интенсивность рентгеновского отражения зависит от большого числа множителей и определяется как атомной структурой материала, т.е. конкретным расположением атомов в кристаллической решетке, их колебаниями вблизи своих устойчивых положений, физическими характеристиками образца, так и геометрией съемки (инструментальными параметрами):

$$I_{hkl} = K \cdot p_{hkl} \cdot V \cdot L_{\theta} \cdot P_{\theta} \cdot A_{\theta} \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 + BG(\theta),$$

где $K = I_0 n^2 \lambda^3 \frac{e^4}{m^2 c^4}$ – масштабный фактор (n – число элементарных ячеек в единице отражающего объема кристалла; λ – длина волны излучения; $\frac{e^4}{m^2 c^4}$ – сечение рассеяния электроном или коэффициент Томсона, e и m – заряд и масса электрона, c – скорость света); p_{hkl} – множитель повторяемости; V – отражающий объем кристаллов; L_{θ} – множитель Лоренца, который определяется геометрией дифракции; P_{θ} – поляризационный фактор; A_{θ} – абсорбционный множитель; T_{hkl} – текстурный множитель; E_{hkl} – экстинкционный множитель; F_{hkl} – обобщенная структурная амплитуда, в которую входит температурная зависимость e^{-2M} ; $BG(2\theta)$ – функция фона.

Угловое положение рентгеновских отражений определяется параметрами кристаллической решетки. Величина параметров является важной характеристикой материала и, в свою очередь, зависит от ряда факторов: температуры, концентрации примесей, макронапряжений, а также от типа и количества содержащихся в решетке дефектов. Измеряя с высокой точностью параметры решетки при постоянной температуре, можно определить содержание растворенного элемента в твердом растворе; структурный тип; измерить упругие напряжения в материале; оценить степень упорядоченности атомов разного сорта в кристаллической решетке и т.п. Сопоставляя параметры решетки одного и того же вещества, измеренные при разных температурах, можно определить коэффициенты термического расширения, что особенно важно для поликристаллических веществ, расширение которых по разным кристаллографическим направлениям различно, так как дилатометрические измерения дают в этих случаях некоторые усредненные значения коэффициентов расширения и не позволяют выявить анизотропию этого свойства. Расчет параметров кристаллической решетки проводится по угловым положениям рентгеновских линий, расположенных в прецизионной области рентгеновского спектра, т.е. при больших значениях брэгговских углов. Величины $2\theta_{hkl}$ для нескольких линий пересчитываются в межплоскостные расстояния по формуле Брэгга-Вульфа, по которым затем определяются параметры кристаллической решетки.

Физическое уширение β рентгеновских линий за вычетом геометрического или инструментального уширения характеризует субструктурное состояние материала, под которым понимается совокупность следующих факторов:

- распределение совершенных областей кристаллической решетки (так называемые блоки когерентного рассеяния (БКР) или области когерентного рассеяния (ОКР) D) по размерам;
- искаженность решетки или ее упругая деформация, уравнивающаяся в пределах отдельных зерен и оцениваемая величиной $\varepsilon_{\text{micro}} = \Delta d/d$, где d – межплоскостное расстояние, а Δd – среднее отклонение от него.

Экспериментально регистрируемый профиль рентгеновского отражения наилучшим образом описывается так называемой

функцией профиля отражения (*peak-shape function* – *PSF*), которая является сверткой (convolution) трех различных функций: инструментального уширения Ω , дисперсии длины волны рентгеновского излучения Λ и функцией образца Ψ . Таким образом, эту функцию можно представить следующим образом:

$$PSF(\theta) = \Omega(\theta) \otimes \Lambda(\theta) \otimes \Psi(\theta) + BG(\theta),$$

где $BG(\theta)$ является функцией фона.

Инструментальная функция Ω зависит от большого числа геометрических параметров съемки: расположения и геометрии источника, наличия монохроматора(ов), щелей, формирующих рентгеновский пучок, и образца. Дисперсия длины волны излучения или спектральная дисперсия Λ связана с распределением длин волн источника и изменяется в зависимости от его природы и способа монохроматизации пучка. Наконец, функция образца Ψ определяется несколькими эффектами, прежде всего динамическим рассеянием или отклонением от кинематической модели рассеяния. Это дает малый, но весьма заметный вклад в уширение рентгеновского отражения. Другой эффект обусловлен физическими свойствами образца.

Содержание большого количества дефектов в кристаллической решетке зерна обуславливает ее искаженность или микродеформацию $\varepsilon_{\text{micro}}$ и уменьшение размера совершенных областей (D), что приводит к увеличению полуширины рентгеновской линии. Интегральная ширина дифракционного максимума $\beta(2\theta)$ (в радианах), размытого за счет мелкодисперсности материала, определяется формулой Шеррера:

$$\beta(2\theta) = k\lambda/D\cos\theta,$$

где λ – длина волны используемого излучения; D – размер блока когерентного рассеяния; θ – брэгговский угол регистрируемого отражения. Выражение для интегральной ширины линии, размытие которой обусловлено наличием микроискажений, выглядит следующим образом:

$$\beta(2\theta) = 4 \cdot \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \cdot \tan\theta = 4 \cdot \langle \varepsilon_{\text{micro}} \rangle \cdot \tan\theta.$$

Таким образом, имея значения экспериментальной полуширины нескольких рентгеновских линий можно определить размер БКР D и величину микродеформаций $\varepsilon_{\text{micro}}$. При этом следует учитывать,

что ширина линий ($B_{1/2}$) на дифрактограмме включает в себя помимо физического уширения за счет дефектной структуры материала еще и инструментальную полуширину $b_{1/2}$, зависящую от расходимости первичного пучка, глубины проникновения рентгеновских лучей в образец, естественной ширины линии излучения и т.п., которую необходимо учитывать при определении истинного физического уширения линий β . Кроме того, линии на дифрактограмме размываются как за счет мелкодисперсности образца, так и за счет наличия в нем микродеформаций, что приводит к необходимости нахождения метода разделения этих эффектов.

Одним из распространенных методов разделения эффектов мелкодисперсности и искаженности кристаллической решетки является *метод аппроксимаций*, основанный на первоначальном выборе вида функций, вносящих вклад в профиль линии от искаженности и от мелкодисперсности материала. Если обе они являются функциями Лоренца первой степени (Коши), то выражение для полуширины линий будет выглядеть следующим образом:

$$\beta \cdot \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4 < \frac{\Delta d}{d} > \sin \theta.$$

Если обе функции являются функциями Гаусса, то выражение будет иметь иной вид:

$$(\beta \cdot \cos \theta)^2 = \left(\frac{\lambda}{D} \right)^2 + 16 \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta.$$

В зарубежной литературе последнее выражение называют методом Вильямсона-Холла.

Имея полуширины β_1 и β_2 , полученные для двух линий под разными углами θ_1 и θ_2 , можно построить график зависимости $\beta \cdot \cos \theta = \varphi(\sin \theta)$ (в случае функций Лоренца) для отражений разных порядков (а для кристаллов с близким значением модуля упругости по различным кристаллографическим направлениям и для линий с любыми индексами). Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, определяет величину $\frac{\lambda}{D}$, а наклон прямой – $< \frac{\Delta d}{d} >$.

Другим распространенным методом оценки величин D и ϵ_{micro} является *гармонический анализ* формы рентгеновской линии, который базируется на разложении функции профиля линии в ряд Фурье с последующим анализом коэффициентов этого ряда для

отражений двух порядков. Для его применения необходимо иметь в дифракционном спектре два порядка отражения от плоскостей одного типа $\{hkl\}$ с высокой интенсивностью, которые будут отделены от других отражений, что не всегда выполняется для материалов со сложной структурой.

3. Расшифровка кристаллической структуры материала по дифракционному спектру методом Ритвельда

В настоящее время для определения структурных характеристик материалов широко используется метод анализа полного профиля рентгеновского спектра, изначально предложенный **Ритвельдом** и заключающийся в сравнении экспериментальной дифрактограммы с теоретически рассчитанным дифракционным спектром исследуемого материала. При этом критерием достоверности служит наилучшее совпадение теоретической и экспериментальной дифрактограмм после вычисления (уточнения) заданных параметров структуры с помощью процедуры минимизации ошибки методом наименьших квадратов по всем точкам спектра. Кроме того, полнопрофильный подход описания дифрактограммы позволяет использовать метод Ритвельда для прямого нестандартного количественного фазового анализа.

Входными данными для расчета теоретической дифрактограммы служат параметры фона, геометрия съемки, тип функции (Гаусса, Лоренца, Пирсона, Фойгта, псевдо-Фойгта), с помощью которой аппроксимируются профили линий, и характер изменения их полуширины от брэгговского угла. Уточняемыми (вычисляемыми) параметрами при этом являются параметр кристаллической решетки и другие структурные характеристики материала (размер ОКР, микродеформация, модулированность структуры, упорядочение и т.п.).

Основная минимизируемая функция имеет вид

$$\Phi = \sum_i^N w_i \left[(y_i - bg_i) - \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k G_{ik} \right]^2,$$

где N – число экспериментальных точек дифрактограммы; y_i – значения интенсивности в i -й точке спектра; w_i – вес в i -й

экспериментальной точке; bg_i – фон в точке i ; I_k – интегральная интенсивность рефлекса k ; $G_{ik} = G(x_{i,k})$ – значение функции, описывающей форму отражения k в точке i .

Так как метод Ритвельда предполагает вычисление профилей на основе уточняемых параметров, то в наиболее широко используемых программах для описания профилей, как правило, используются аналитические функции:

$$\text{Гаусса: } G(x_{i,k}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H_k} \exp \left\{ -4 \ln 2 \frac{x_{i,k}^2}{H_k^2} \right\};$$

$$\text{Лоренца: } L_n(x_{i,k}) = N_{n,k} [1 + \frac{C_n^2}{H_k^2} x_{i,k}^2]^{-n}; \text{ где } N_{n,k} = \frac{C_n}{\sqrt{\pi} H_k} \cdot \frac{\Gamma(n)}{\Gamma(n-1/2)};$$

$\Gamma(n)$ – гамма-функция; для $n = 1$ $N_{1,k} = \frac{C_1}{\pi H_k}$; для $n = 3/2$ $N_{3/2,k} = \frac{C_{3/2}}{2 H_k}$;

$$\text{Пирсона-VII: } P^{VII} = \frac{C_n}{\sqrt{\pi} H_k} \cdot \frac{\Gamma(n)}{\Gamma(n-1/2)} \cdot [1 + \frac{C_n^2}{H_k^2} x_{i,k}^2]^{-n}.$$

Функция Фойгта представляет собой свертку функций Лоренца первой степени и Гаусса, а функция псевдо-Фойгта – их сумму. Для всех функций: $x_{i,k} = 2\theta_i - 2\theta_k$; $C_n^2 = 4 \left(2^{\frac{1}{n}} - 1 \right)$, H_k – интегральная ширина на половине высоты максимума k -ого рентгеновского отражения.

Еще одно возможное приближение при аппроксимации рентгеновских отражений порошковых дифрактограмм состоит в использовании численных функций. Это неаналитические функции, которые содержат симметричную и асимметричную части, представленные в численной варьируемой форме. Эта функция легко считается, может учесть асимметрию отражения и описать практически любую форму профиля. К сожалению, обязательное условие применения такой техники, наличие полностью разрешенного отражения, трудно выполнимо для подавляющего числа задач, решаемых методом Ритвельда.

Полуширина брэгговского пика H в рентгеновском варианте ритвельдовского уточнения представляется в виде следующей функции от тангенса угла дифракции:

$$H^2 = U \cdot \operatorname{tg}^2 \theta + V \cdot \operatorname{tg} \theta + W,$$

где H – полная (интегральная) ширина на половине высоты максимума рентгеновского отражения; U , V и W – уточняемые параметры. Значения U , V и W для исследуемого образца зависят от

инструментальных параметров и функции, выбранной для аппроксимации профилей отражений. Это выражение, однако, не полностью учитывает факторы, приводящие к уширению отражений, в частности вклад, вносимый анизотропией формы кристаллитов (пластины, иголки).

Программы ритвельдовского уточнения структур используют способ наименьших квадратов при уточнении формы профилей в интервале углов 2θ , простирающемся по обе стороны от брэгговского отражения и одинаковом для отражений с близкими значениями полуширины и интенсивности. При этом рекомендуется, чтобы ширина этого интервала превосходила в 10 раз полуширину анализируемых линий. Игнорирование этой рекомендации приводит к неоправданному завышению фона, увеличению тепловых параметров и, в конечном счете, ошибкам в определении геометрических параметров.

Большинство функций, используемых для аппроксимации рентгеновских профилей, симметрично относительно номинального положения брэгговских рефлексов. Совокупность инструментальных факторов и факторов, определяемых образцом (таких, как расходимость пучка, состояние структуры образца), приводят к выраженной асимметрии отражений, проявляющейся наиболее отчетливо при малых углах дифракции. В связи с этим в большинстве ритвельдовских программ введены дополнительные коэффициенты, осуществляющие полуэмпирическую корректировку рентгеновской линии на асимметрию. Эти коэффициенты исправляют асимметрию отражений, не изменяя их интегральной интенсивности. При этом возможно смещение положения рентгеновской линии. Использование щелей Соллера на первичном и отраженном пучках значительно ослабляет асимметрию. Чтобы избежать эффектов, связанных с асимметрией, наиболее отчетливо проявляющейся на малых углах, уточнение структурных параметров проводят часто только с использованием отражений, расположенных под большими углами дифракции.

Одной из сильных сторон метода Ритвельда является возможность точного определения периодов элементарной ячейки материалов, дающих сложный дифракционный спектр с сильно перекрывающимися отражениями. Другое важное преимущество

ритвельдовского анализа состоит в том, что при исследовании многофазных образцов вклад каждой составляющей может быть смоделирован, и для всех фаз определены периоды элементарных ячеек. В дополнение к этому сравнение экспериментальных и рассчитанных дифрактограмм после процедуры уточнения позволяет выявить присутствие ранее не обнаруженных примесных фаз.

Оценка весовой фракции i -й фазы w_i в смеси K фаз может быть проведена по следующей формуле:

$$w_i = \frac{S_i Z_i M_i V_i}{\sum_{k=1}^K S_k Z_k M_k V_k},$$

где S , Z , M и V – общий масштабный фактор, число формульных единиц в элементарной ячейке, масса формульной единицы и объем элементарной ячейки соответственно.

4. Описание используемого оборудования и программного обеспечения

4.1. Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Discover

Наиболее распространенная схема фокусировки гониометрического устройства дифрактометров, используемая в рентгеновском анализе, это фокусировка по Брэггу-Брентано, при которой фокус рентгеновской трубки и приемная щель детектора находятся на одной фокусирующей окружности. Схема представлена на рис. 4.

Расходимость в экваториальной плоскости первичного пучка, формируемого анодом рентгеновской трубки (называемого также ее фокусом), задается первичной щелью DS (Divergence Slit). Изменяя ее ширину, можно регулировать площадь освещаемой поверхности образца. Аксиальную расходимость рентгеновского пучка ограничивают щелями Соллера. Таким образом, на образец падает первичный пучок, расходящийся как в экваториальном, так и в аксиальном направлениях. Перед детектором установлена вторичная щель SS (Scattering Slit) и приемная щель RS (Receiving Slit), которые ограничивают рассеяние дифрагированного пучка в экваториальной плоскости; щели Соллера препятствуют попаданию в детектор рассеянных в аксиальном направлении рентгеновских лучей.

Регистрация дифракционной картины осуществляется при синхронном повороте рентгеновской трубки и детектора вокруг общей оси гониометра с требуемыми угловыми скоростями. Для обеспечения высокой точности отсчета угла в дифрактомерах используются специальные оптические кодовые датчики. В современных дифрактометрах для регистрации квантов рентгеновского излучения установлен позиционно-чувствительный детектор, позволяющий одновременно регистрировать дифрагированный пучок в интервале брэгговских углов до $2,26^\circ$, что значительно сокращает время съемки.

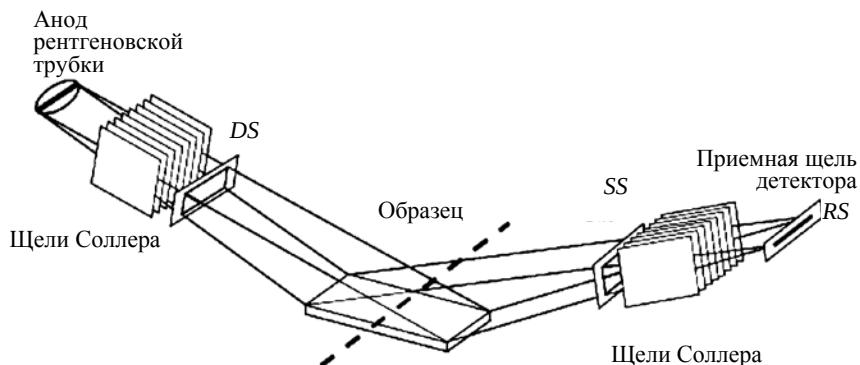


Рис. 4. Реализация схемы Брэгга-Брентано на дифрактометре Bruker D8 Discover

Регистрация дифракционной картины осуществляется при синхронном повороте рентгеновской трубки и детектора вокруг общей оси гониометра с требуемыми угловыми скоростями. Для обеспечения высокой точности отсчета угла в дифрактомерах используются специальные оптические кодовые датчики. В современных дифрактометрах для регистрации квантов рентгеновского излучения установлен позиционно-чувствительный детектор, позволяющий одновременно регистрировать дифрагированный пучок в интервале брэгговских углов до $2,26^\circ$, что значительно сокращает время съемки.

В данной работе запись дифракционного спектра осуществляется на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover с

фокусировкой по Брэггу-Брентано и вертикальным расположением гониометра, внешний вид которого представлен на рис. 5.

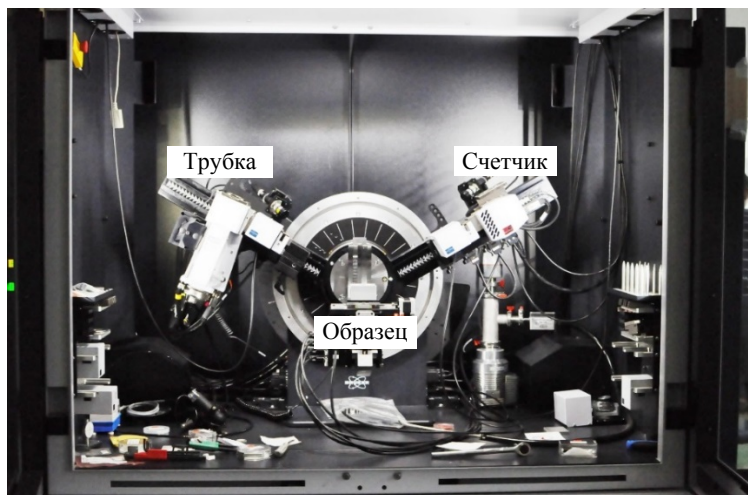


Рис. 5. Общий вид гониометрического устройства дифрактометра Bruker D8 Discover

Управление дифрактометром осуществляется с помощью специализированного программного обеспечения фирмы Bruker. В состав дифрактометров входят источник рентгеновского излучения с анодами из меди, кобальта, хрома, молибдена, железа, вольфрама, титана или серебра; гониометр; блоки детектирования и система управления, сбора и обработки данных. Дифрактометр построен по оптической схеме Брэгга-Брентано, в которой образец пробы, фокус рентгеновской трубки и приемная щель детектора находятся на фокусирующей окружности. Регистрация дифракционной картины осуществляется при синхронном повороте рентгеновской трубки и блока детектирования вокруг общей оси гониометра с требуемыми угловыми скоростями. Для обеспечения высокой точности отсчета угла в дифрактомерах используются специальные оптические кодовые датчики. В данном дифрактометре для регистрации квантов рентгеновского излучения установлен позиционно-чувствительный детектор, позволяющий одновременно регистрировать дифрагированный пучок в угловом интервале до $2,26^\circ$.

Конструктивно дифрактометр выполнен в виде отдельных модулей, функционально связанных между собой и управляемых по заданной программе от компьютера. В случае замены одного из модулей дифрактометра программное обеспечение автоматически фиксирует изменения, произошедшие в конфигурации оптической схемы аппарата.

Ниже приведены основные технические характеристики используемого в работе дифрактометра.

На рис. 4 представлен вариант схемы Брэгга-Брентано, реализованный на дифрактометре Bruker D8 Discover.

Основные технические характеристики дифрактометра D8 Discover

Диапазон углового перемещения образца, град.	360
Диапазон углового перемещения блока детектирования (2 θ), град.	$-110 \leq 2\theta \leq 168$
Дискретность отсчета датчика угла, град.	$\pm 0,0001$
Воспроизводимость результатов измерений угла, град. ...	$\pm 0,0001$
Сходимость результатов измерений угла, град.	0,0005
СКО случайной составляющей погрешности дифрактометра при измерении углов (2 θ), град.	0,001
Предел допустимой абсолютной погрешности дифрактометра при измерении углов (2 θ), град.	0,01
Максимальная угловая скорость сканирования блока детектирования, град/мин	200
Максимальная установочная угловая скорость перемещения блока детектирования, град/мин	1500
Радиус сферы расхождения осей, мкм	10
Напряжение питания, В	220 (+ 10 / – 15 %)
Потребляемая мощность, В · А	6000
Габаритные размеры, мм	2035×1400×1255
Масса, кг	550
Диапазон рабочих температур, °С	+14 ... +34
Скорость изменения температуры не более град/ч	0,5
Относительная влажность воздуха, %	20 – 80
Максимальное значение амплитуды вибраций в полосе частот 10 – 55 Гц не более, мкм	15

4.2. Программный комплекс DIFFRAC.TOPAS

DIFFRAC.TOPAS – программа, основанная на анализе профиля рентгеновской линии. Данная программа представляет собой обобщенную систему подгонки формы линии к исходной по методу

нелинейных наименьших квадратов. TOPAS объединяет различные виды рентгеновского и нейтронного дифракционного анализа благодаря поддержке всех методов сглаживания профиля рентгеновской линии, применяемых в настоящее время в порошковой дифрактометрии.

Экран TOPAS состоит из элементов, представленных на рис. 6.

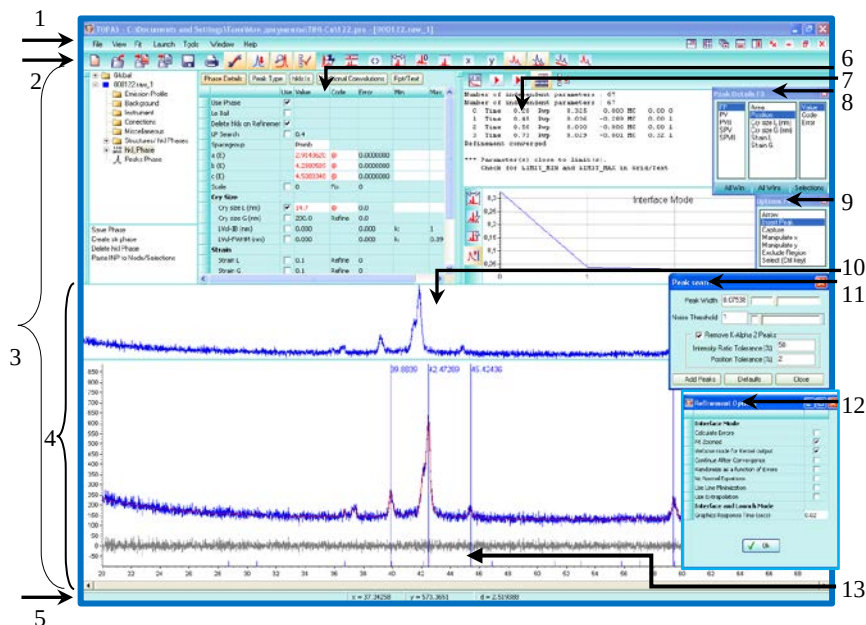


Рис. 6. Вид экрана:

- | | | |
|--------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 1 – строка меню; | 6 – окно параметров; | 10 – окно быстрого |
| 2 – панель инструментов; | 7 – режим интерфейса; | увеличения; |
| 3 – рабочая зона; | 8 – окно описания | 11 – окно поиска пика; |
| 4 – окно сканирования; | пиков; | 12 – окно параметров |
| 5 – строка состояния; | 9 – окно опций; | уточнения; |
| | | 13 – указатель <i>hkl</i> |

Рабочая зона служит в качестве области демонстрации следующих видов:

Окно сканирования (Scan Window) – фактическое поле деятельности. К нему относятся следующие виды операций (в

скобках указаны иконки быстрого доступа на панели инструментов):

окно быстрого увеличения (*Quick Zoom Window* );

окно поиска пика (*Peak Search Dialog* );

окно описания пиков (*Peak Details Dialog* );

окно опций (*Options Dialog* );

режим интерфейса (*Fit Window* );

окно параметров уточнения (*Refinement Options Dialog*).

Окно параметров (*Parameters Window* ) представляет все доступные параметры, которые можно уточнить (пересчитать), и организовано в виде иерархического древовидного меню. Расположение окна параметров определяется самим пользователем.

Просмотр структуры (*Structure Viewer*) / Окно редактора твердого тела (*Rigid Body Editor Window*) позволяет визуализировать кристаллические структуры и 3D электронные плотности, предусматривает создание и редактирование структуры твердых тел.

Рассмотрим подробнее элементы древовидного меню и связанные с ним страницы сетки данных (рис. 6).

Глобальный раздел позволяет просматривать и управлять глобальными настройками уточнения (пересчета). При загрузке более одного файла данных глобальный раздел осуществляет управление настройками серии, в которых все параметры уточнения, общие для всех диапазонов, можно просматривать и управлять ими как индивидуально, так и одновременно для всех серий.

Подуровнями глобального раздела являются (рис. 7):

уровень фона (*Background*);

оборудование (*Instrument*);

поправки – Свертки функций (*Corrections - Convolutions*);

разное (*Miscellaneous*);

вывод данных (*Display*), который обеспечивает дифференциацию свойств вывода на экран, включая цвет, размер символов и ширину линии для каждой серии данных.

Кроме того, могут отображаться следующие пункты:
 все пики (*All Peaks*);
 все структуры / *hkl* фазы (*All Structures / hkl Phases*).

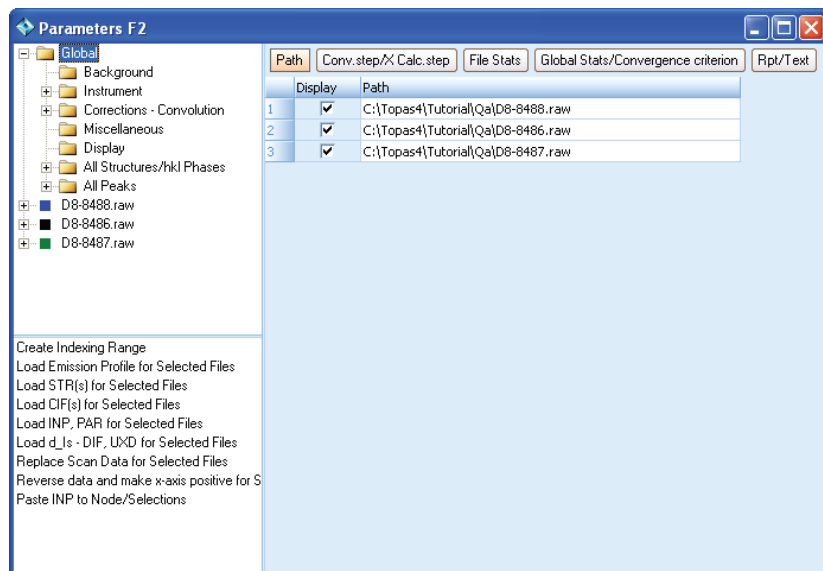


Рис. 7. Глобальный раздел и связанная с ним сетка данных

При загрузке серии данных (файл .RAW) создается дополнительная вкладка серии (*Range*), которая имеет имя, совпадающее с именем исходного файла данных. Серии данных могут быть включены/выключены при помощи флажка (рис. 8, Global, вкладка Path).

Подуровнями раздела *Range* являются (рис. 7) следующие.

1. Профиль эмиссии (*Emission Profile*) дает возможность добавлять или удалять линии эмиссии, которые формируют эмиссионный профиль рентгеновского источника. Для лабораторного дифрактометра выбор заранее определенного профиля эмиссии доступен в директории LAM, в которой представлены наиболее распространенные материалы анода рентгеновской трубки.

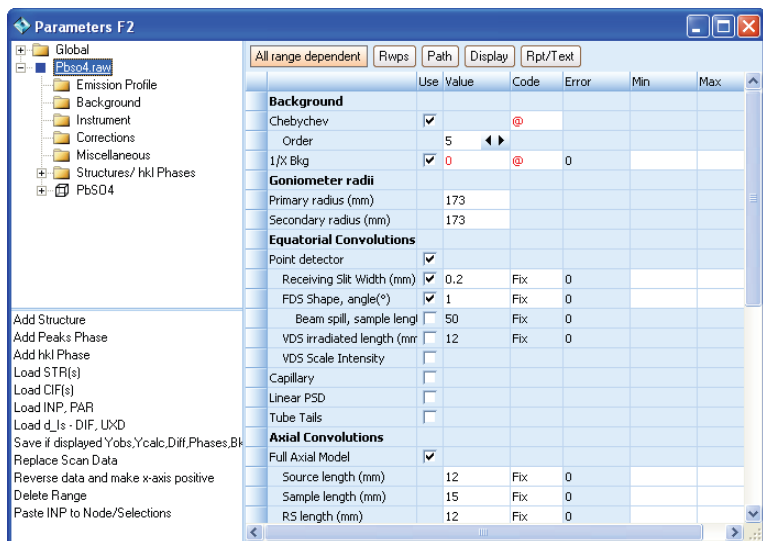


Рис. 8. Раздел *Range* и связанная с ним сетка данных. Все указанные параметры значений и коды сетки данных могут быть отображены и изменены

2. Уровень фона (*Background*). Для задания уровня фона доступны две функции: полином Чебышева любого порядка и функция $1/X$.

3. Оборудование (*Instrument*) обеспечивает описание инструментальной функции. Для приборов, работающих в геометрии расходящегося пучка, такие фундаментальные параметры метода, как радиус первичного и вторичного круга гониометра, ширина щелей и т.д., доступны во вкладке параметров расходящегося пучка (*Divergent beam*).

4. Поправки (*Corrections*) обеспечивают такие функции корректировки, как сдвиг максимума, корректировка интенсивности, изгиб образца.

5. Разное (*Miscellaneous*) – вкладка, содержащая прочие опции, среди которых есть функция расчета степени кристалличности (*Degree of crystallinity*).

Кроме того, могут отображаться следующие пункты.

1. Отражения фазы (*Peak Phase*) – вкладка, обеспечивающая все параметры, необходимые для описания как единичной линии, так и

всего спектра образца. Первая вкладка «Отражения фазы» будет создана автоматически в том случае, когда одна из линий была выставлена вручную или был выполнен поиск положения линий. Профиль линий может описываться разными функциями: *FP*, *PV*, *PVII*, *SPV* и *SPVII*. Также имеются вкладки с некоторыми характеристиками профиля линий, использование которых будет рассмотрено в процессе описания лабораторной работы.

2. *hkl*-фаза (*hkl Phase*) – вкладка, которая обеспечивает все параметры, необходимые для описания разложения спектра всего образца на фазы.

3. Структура (*Structure*) обеспечивает все параметры, необходимые для уточнения структуры методом Ритвельда, а также для количественного анализа Ритвельда.

4. Структуры / *hkl*-фазы (*Structures / hkl Phases*).

5. Порядок выполнения лабораторной работы

5.1. Запись спектра порошкового образца

При расшифровке кристаллической структуры материала важна точность экспериментальных данных, поэтому запись спектра необходимо проводить с маленьким шагом по углу 2θ и большим временем накопления. Запись дифракционного спектра порошкового материала осуществляется на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ при следующих параметрах сканирования:

- угол расходимости первичной щели – $0,3^\circ$;
- угол расходимости вторичной щели – 3° ;
- угол раскрытия счетчика – $2,26^\circ$;
- первичные и вторичные аксиальные щели Соллера – $2,5^\circ$;
- шаг сканирования – $0,1^\circ$;
- экспозиция – 1 с.

5.2. Обработка экспериментальных данных

Анализ спектра проводится в программной среде DIFFRAC.TOPAS v.4.2.

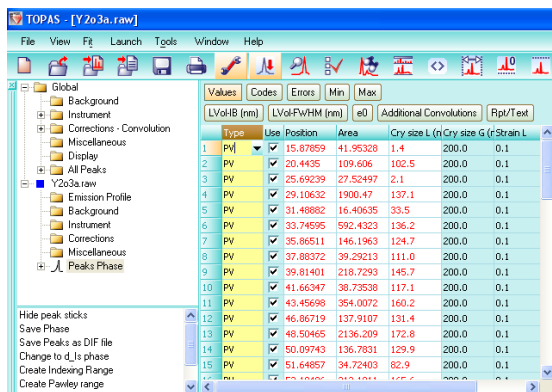
Шаг 1. Импорт данных.

В открытом окне TOPAS нажмите *File* → *Load Scan File*. Из директории, предложенной преподавателем, выберите файл .RAW с записанным рентгеновским спектром. Нажмите в области спектра правой кнопкой мыши Unzoom (уменьшение). На экране появится уменьшенный вид всего спектра.

Шаг 2. Поиск отражений.

На панели инструментов нажмите иконку  (Search Peaks – поиск отражений или пиков). В появившемся окне в качестве инструментальной ширины рентгеновского отражения (*Peak Width*) укажите 0,14 и порогового шума (*Noise Threshold*) – 2. После нажатия на кнопку добавить отражения (*Add Peaks*), на экране отобразится спектр с указанием углового положения каждого из отражений. В соответствии с этим в древовидном меню появится вкладка со значком  Peaks Phase. При нажатии на эту иконку открывается окно, в котором необходимо определить вид аппроксимирующей функции отражений. Для этого мышкой выделите столбец «тип» (*Type*), как показано на рис. 9, затем выберите из предложенных видов аппроксимации функцию псевдо-Фойгта (PV) (с помощью кнопки ) и нажмите *Run*.

Рис. 9. Определение аппроксимирующей функции



Шаг 3. Описание параметров эксперимента.

При раскрытии в древовидном меню вкладки .RAW отобразится ряд подвкладок, которые необходимо заполнить в соответствии с параметрами съемки конкретного спектра (рис. 10).

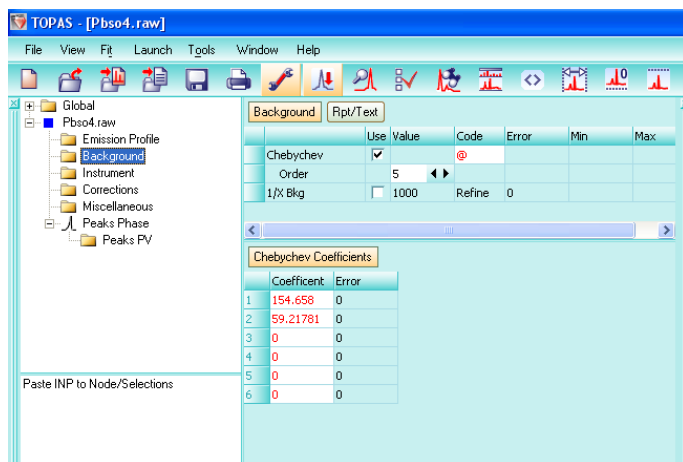


Рис. 10. Описание фона

Таблица 1

Данные о параметрах съемки спектра

Оборудование	Отметка	Значение
Goniometer Radius (радиус гониометра)	Primary (Первичный)	360
	Secondary (Вторичный)	360
Point detector (точечный детектор)	☒	
Receiving Slit Width (мм) (ширина принимающей щели)		
FDS Shape, angle (°)		
Full Axial Model	☒	
Primary Soller (°)	☒	
Secondary Soller (°)	☒	

Шаг 4. Определение параметров линий.

При раскрытии вкладок *Peaks Phase* → *Peaks PV* → *Values* получаем таблицу со следующими параметрами (рис. 12):

- положение отражения (*Position*);
- интегральная интенсивность (*Area*);
- ширина линии на половине высоте (*FWHM*).

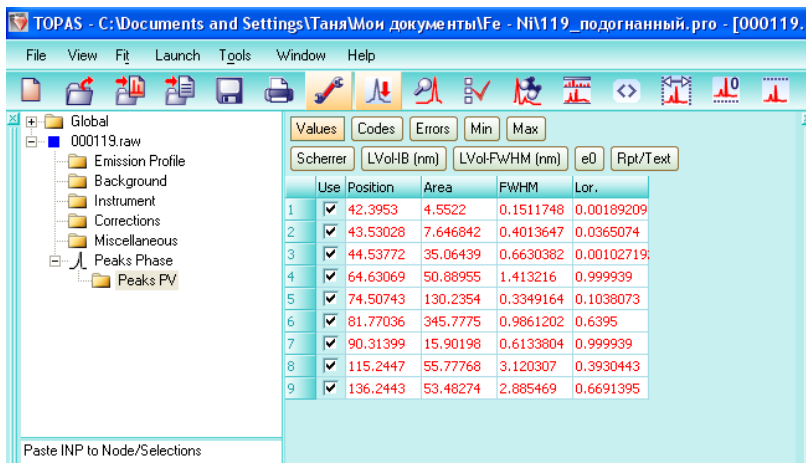


Рис. 11. Вид части экрана монитора при определении параметров рентгеновских отражений

Шаг 5. Определение структурных характеристик.

Для описания таких структурных характеристик образца, как блоки когерентного рассеяния, микронапряжения и параметры кристаллической решетки, используют функцию *hkl Phases*. Данную функцию можно добавить при нажатии на правую кнопку мыши в области иконки .RAW древовидного меню и выбрать *Add hkl Phases*.

При этом появится иконка $\begin{smallmatrix} + \\ \hline 110 \\ \hline 200 \end{smallmatrix}$ *hkl_Phase* (рис. 13). При нажатии на эту иконку открывается таблица, которую необходимо заполнить данными о пространственной группе и параметрах решетки, полученными из EVA. Для определения блоков когерентного рассеяния необходимо отметить *Cry Size L* и установить начальное значение 200,0 нм, а также отметить *Strain G* с начальным значением 0,1. Для уточнения введенных параметров отметить *Refine* рядом с каждым данным и нажать *Run*. При необходимости процесс можно повторить. Если фаз несколько, то необходимо создать *hkl Phases* для каждой из них.

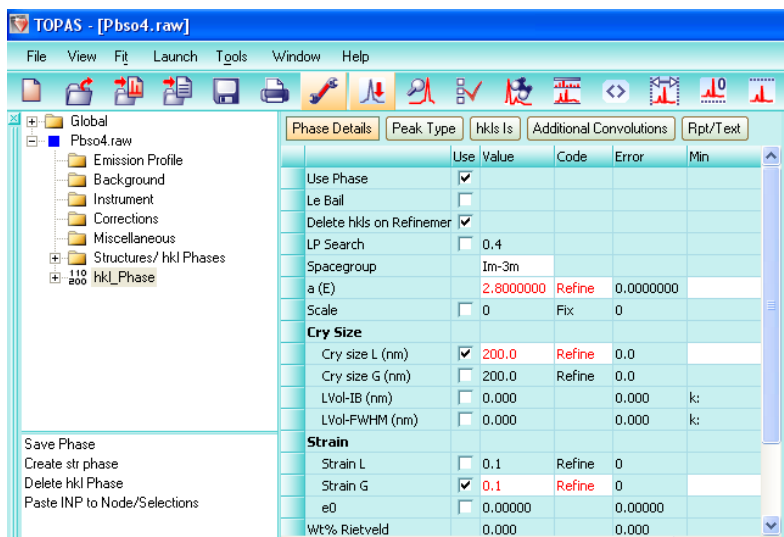


Рис. 12. Вид экрана при определении блоков когерентного рассеяния и макронапряжений

Определим структурные характеристики порошкового образца методом полнопрофильного анализа дифракционного спектра (метод Ритвельда) в программной среде DIFFRAC.TOPAS v.4.2.

Для полного описания программного пакета DIFFRAC.TOPAS v.4.2 необходимо рассмотреть одну из важных функций – *Structure*. Данную функцию можно добавить при нажатии на правую кнопку мыши в области иконки .RAW древовидного меню и выбрать *Add Structure*. При этом появится иконка . В данном случае, как и в предыдущем, необходимо раскрыть вкладку *Structure* и ввести данные о кристаллической решетке (параметры решетки) и о пространственной группе (*Space group*), полученные из EVA, в таблицу и уточнить их (*Refine*) (рис. 14). Также отметить *Cry Size L* и *Strain L* и указать начальные значения 100 и 0,01 соответственно и отправить значения на уточнение.

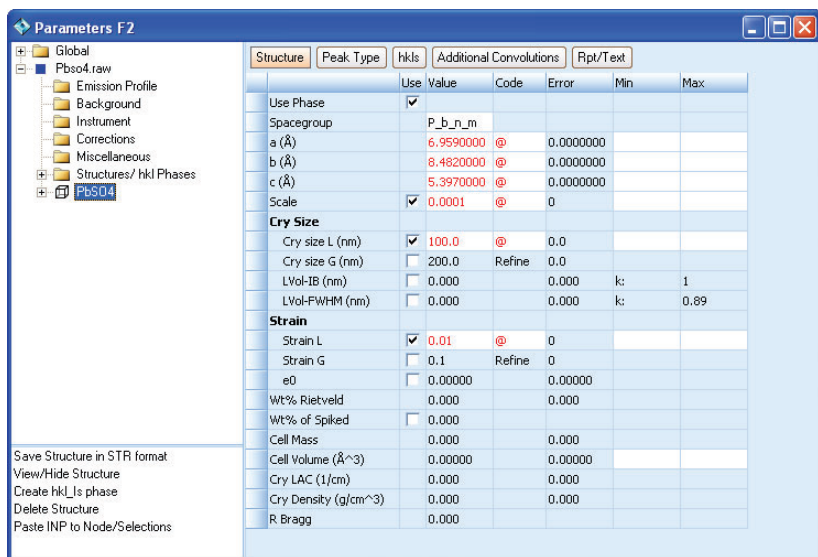


Рис. 13. Описание структуры

При раскрытии вкладки *Structure* открывается ряд подвкладок. Остановим внимание на подвкладке *Site*.

Необходимо вставить пять строк, указанных в табл. 2, путем выбора *Add site at bottom*. Эти данные определяют координаты каждого атома кристаллической решетки, его валентность и занимаемую позицию.

Таблица 2

Данные о кристаллической структуре вещества

Site	x	y	z	Atom	Occ	B [Å ²]
Pb	0,1667	0,1879	0,2500	Pb+2	1	1,5
S	0,1842	0,4367	0,7500	S	1	0,7
O1	0,0960	0,5920	0,7500	O-2	1	1,9
O2	0,0430	0,3060	0,7500	O-2	1	1,8
O3	0,3090	0,4180	0,9740	O-2	1	1,3

Переключиться на страницу коды (*Codes*) (рис. 15) и изменить все уточняемые координаты, кроме координаты *z*, на *Refine*. Запустить уточнение при помощи кнопки *Run*.

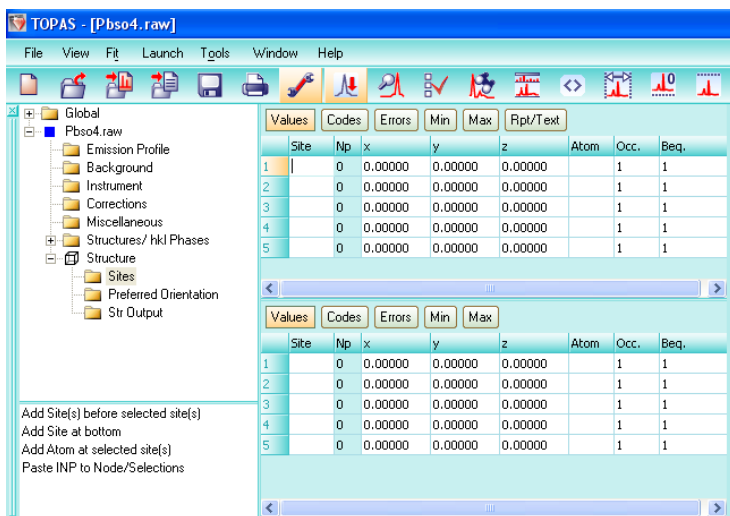


Рис. 14. Вид окна параметров при внесении параметров, определяющих координаты атомов кристаллической решетки

При нажатии на иконку *Structure* открывается таблица, из которой необходимо выписать уточненные данные.

Содержание отчета

Отчет должен содержать: результаты расчета дифрактограммы, представленной в виде таблицы и спектра $I(2\theta)$, в заключении необходимо привести параметры элементарной ячейки расшифрованной структуры, описать структурное состояние кристаллической решетки исследованного материала с указанием размера БКР, микроискажений, степени кристалличности.

Входной контроль

1. Выведите формулу Вульфа-Брегга.
2. Расскажите о рентгеновских дифрактометрах с фокусировкой по Брэггу-Брентано и по Зеemannу-Болину.

3. Нарисуйте принципиальную геометрическую схему дифракционной съемки.

4. Опишите особенности регистрации дифракционной картины в методе дифрактометра.

Выходной контроль

1. Каковы особенности фокусировки по Брэггу–Брентано и по Зеemannу–Болину?

2. Перечислите множители интенсивности дифрагированного излучения.

3. Каким образом инструментальные факторы сказываются на профиле дифракционной линии?

4. Какие физические явления определяют выбор оптимальных режимов съемки?

5. От каких физических характеристик исследуемого образца зависит профиль рентгеновского отражения?

6. Какие упрощающие предположения делают при выводе интерференционной функции?

7. Приведите примеры функций, сохраняющих свой вид после преобразования Фурье.

8. Покажите, что свертка двух гауссовых функций является тоже гауссовой с дисперсией, равной сумме дисперсий исходных функций.

9. Напишите соотношение, отвечающее закону сохранения интегральной интенсивности.

10. Получите выражение для амплитуды рассеяния рентгеновских лучей $\Phi(S)$ на неограниченном кристалле.

11. Получите выражение для структурной амплитуды $F(H)$.

12. Запишите выражение для интерференционной функции Лауэ.

13. Проведите анализ интерференционной функции Лауэ: найдите положение и значения главных максимумов интерференционной функции.

14. Запишите интерференционное уравнение и рассмотрите геометрическую интерпретацию с использованием сферы Эвальда.

15. Выведите соотношения, описывающие уширение дифракционной линии $\Delta(2\theta)$ из-за мелкодисперсности и микронапряжений.

16. Вычислите структурный множитель $|F_{HKL}|^2$ для кристаллов с ОЦК-, ГЦК-решеткой и с ГПУ-структурой.

17. Какие дифракционные максимумы присутствуют на рентгенограммах структуры типа алмаза?

18. Вычислите структурный множитель $|F_{HKL}|^2$ для кристаллов со структурой типа сфалерита ZnS.

19. Вычислите множитель Лоренца $L(\theta)$ для монокристалла.

20. В чем заключается кинематическая интерпретация множителя Лоренца для монокристалла?

21. Вычислите комбинированный угловой множитель $L(\theta)P(\theta)$ для поликристалла.

22. Выведите температурный множитель e^{-2M} в соответствии с принципом эргодичности.

23. Вычислите множитель поглощения $A(\mu, \theta)$ для случая симметричного отражения от бесконечно толстого плоского образца.

24. Дайте физическую интерпретацию первичной и вторичной экстинкции.

25. Дайте геометрическую интерпретацию интерференционного уравнения для метода порошков (поликристаллов).

26. Объясните правило выбора излучения в методе порошков.

27. Как провести индентирование рентгенограмм кристаллов кубической сингонии?

28. Рассмотрите рентгенооптическую схему дифрактометра для исследования радиоактивных материалов.

29. Какие особенности размытия дифракционных линий изучаются при ω -сканировании и при $(\theta - 2\theta)$ -сканировании?

30. Рассмотрите статистические погрешности при регистрации дифракционных линий.

31. Дайте геометрическую интерпретацию интерференционного уравнения в энергодисперсионной дифрактометрии.

32. Каковы особенности порошковой дифрактометрии на синхротронном излучении?

33. Рассмотрите понятия прецизионности и точности в дифракционных методах.

34. Проведите сравнительное рассмотрение графических и аналитических методов определения параметров решетки.

35. Что такое рентгеновская характеристика вещества?

36. От чего зависит чувствительность рентгеновского качественного фазового анализа?

37. Какие существуют методы рентгеновского количественного фазового анализа?

38. В чем заключается рентгенографический метод определения типа твердого раствора?

Рекомендуемая литература

1. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Second Edition. Springer, 2009. 741 p.

2. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977, гл. 19.

3. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994, раб. 15, 16, 17 и 18.

4. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Р. Иванов, Л.М. Расторгуев. М.: Металлургия, 1982, гл. 10.

5. Физическое материаловедение. Т. 3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 802 с.

6. Шамрай В.Ф. Использование метода Ритвельда при исследовании материалов на основе неорганических соединений. М.: НИЯУ МИФИ, 2000. 48 с.