

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ
НА ПРИБОРЕ Rigaku D/MAX – 2500**

А.В. Кнотько, О.А. Ляпина

Москва 2011

Оглавление

1. РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ	3
1.1. Особенности рентгеновского излучения	3
1.2. Уравнения Лауэ	5
1.3. Брэгговская дифракция	6
1.4. Сфера Эвальда	7
1.5. Рентгенограммы порошков	8
2. ИНСТРУКЦИЯ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА С ВРАЩАЮЩИМСЯ АНОДОМ RIGAKU D/MAX – 2500 (ЯПОНИЯ)	14
2.1. Условия эксплуатации прибора	14
2.2. Общие характеристики прибора	14
2.3. Устройство прибора	14
2.3.1. Основные кнопки ручного управления	14
2.3.2. Гониометр	16
2.3.3. Геометрия съёмки	17
2.3.4. Использование различных типов приставок и кювет	19
2.4. Порядок работы на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX – 2500, оборудованном системой управления от ЭВМ	22
2.4.1. Включение прибора	22
2.4.2. Подготовка образцов	22
2.4.3. Процедура запуска программы	23
2.4.4. Съёмка полного спектра образца	24
2.4.5. Процедура завершения программы	27
2.4.6. Перевод файлов в текстовый формат	28
3. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ОБРАЗЦОВ	29
3.1. Съёмка плёнок	29
3.2. Съёмка порошков	31
3.3. Съёмка порошков	33
Приложение 1	35
Приложение 2	37
Приложение 3	38

1. Рентгенодифракционные методы исследования материалов

Дифракционные методы широко используются в химии, физике и материаловедении для исследования фазового состава, структуры и анализа несовершенств кристаллов. Они основаны на дифракции различных типов волн на периодической решетке кристалла. Выбор природы волновых пучков ограничивается возможностью достижения длин волн, меньших характерных размеров элементарных ячеек кристалла и технической возможностью их получения и проведения дифракционного эксперимента. Исходя из этих факторов, наибольшее распространение в практике исследований получили дифракция на кристалле рентгеновских лучей (как характеристического излучения ряда металлических атомов, так и синхротронного излучения), электронов и тепловых нейтронов.

Рентгеновская дифракция

Рентгенография — дифракция рентгеновских лучей — наиболее важный и широко распространенный метод исследования в химии твердого тела. С начала XX в. этот метод применяется для идентификации кристаллических веществ и определения кристаллической структуры.

1.1. Особенности рентгеновского излучения

Рентгеновские лучи — один из видов электромагнитного излучения, длина волны которого составляет $\sim 1 \div 1000 \text{ \AA}$. В спектре электромагнитных волн область рентгеновского излучения расположена между областью γ -лучей и УФ-излучения. Рентгеновские лучи возникают под действием бомбардировки материала заряженными частицами высокой энергии, например электронами, ускоренными в поле напряжением несколько десятков кВ.

Практически во всех дифракционных экспериментах используется монохроматическое рентгеновское излучение. Для его получения поток электронов, ускоренных в поле напряжением, например 30 кВ, бомбардирует металлическую мишень - анод рентгеновской трубки. (Часто в качестве анода используют металлическую медь.) Энергия первичных электронов достаточна для выбивания 1s-электронов (K-оболочка) меди (рис.1). Электроны с внешних орбиталей (2p или 3p) немедленно переходят на освободившиеся внутренние 1s-уровни. Выделяющаяся при этом энергия испускается в виде рентгеновского излучения. Энергия такого перехода - строго фиксированная величина. Отвечающий этим переходам спектр называется характеристическим (линейчатым) спектром испускания рентгеновских лучей (рис.2).

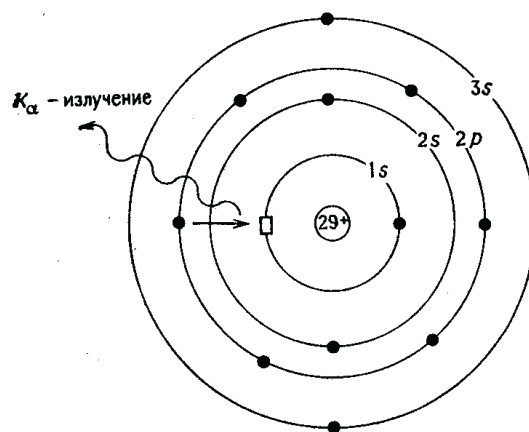


Рис.1. Возникновение CuK_α-рентгеновского излучения - 2p-электрон переходит на незанятую 1s-орбиталь (обозначена прямоугольничком). Освободившаяся при этом энергия испускается в виде рентгеновских лучей.



Рис.2. Спектр испускания рентгеновских лучей металла (например, меди).

Эти спектры характеризуются наличием непрерывного (“белого”) излучения, возникающего при торможении высокоэнергетических электронов и набора интенсивных линий соответствующих электронным переходам при релаксации возбуждений, вызванных взаимодействием падающих высокоэнергетических электронов с электронными оболочками атомов. Обычно для рентгеновской дифракции используют K_α (K_{α2} и K_{α1}) излучение (связанное с переходом электрона с 2p_{1/2} и 2p_{3/2} оболочек соответственно на 1s оболочку атома анодного материала). “Белое” излучение при использовании для регистрации излучения сцинтилляционных или газоразрядных пропорциональных счетчиков отфильтровывается электронным анализатором амплитуды (дискриминатором), а K_β излучение (вызванное переходом на 1s оболочку электронов с 3p оболочки) поглощается специально подобранным фильтром, материал которого, в силу положения края поглощения рентгеновского излучения, сильно поглощает K_β излучение и слабо - K_α. K_{α2} и K_{α1} излучение в ряде случаев разделяют, используя отражение от фокусирующего кристалла - монохроматора, но часто регистрируют

совместно, рассчитывая эффективную длину волны “среднего излучения” по формуле

$$\lambda_{K\alpha p} = \frac{2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{3}.$$

Целесообразно заметить, что исследование материалов, содержащих ряд элементов, с применением того или иного характеристического излучения может быть затруднено возбуждением флуоресцентного рентгеновского излучения, которое, накладываясь на дифракционную картину, увеличивает уровень фона и, следовательно, шум (поскольку генерация характеристического излучения подчиняется статистике Пуассона). Некоторые характеристики наиболее употребляемых анодных материалов (длины волн K излучения, материалы фильтров и сильнофлуоресцирующие элементы) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Некоторые сравнительные характеристики материалов анодов рентгеновских трубок.

Материал анода	Длины волн K - излучения (А)			Материал β - фильтра	Флуоресцирующие элементы
	α_1	α_2	β		
Cu	1.54051	1.54433	1.39217	Ni	Fe, Co, Sm - Gd
Co	1.78892	1.79278	1.62075	Fe	Cr, Mn, La - Sm
Fe	1.93597	1.93991	1.75653	Mn	V, Cr, Ba - Nd
Cr	2.28962	2.29351	2.08480	V	Ti, I - Ba
Mo	0.70926	0.71354	0.63225	Zr	Sr, Y

Согласно закону *Мозли*, длина волны испускаемых рентгеновских лучей связана с атомным номером элемента Z :

$$f^{1/2} = (c/\lambda)^{1/2} I^2 aZ, \quad (1)$$

где f — частота $K\alpha$ -излучения. Следовательно, длина волны $K\alpha$ -излучения уменьшается с ростом атомного номера.

1.2. Уравнения Лауэ

Дифракцию на гипотетическом одномерном кристалле, состоящем из одного ряда равноудаленных атомов, можно свести к случаю дифракции света на дифракционной решетке, поскольку проекция дифракционной решетки представляет собой ряд равноудаленных точек. Уравнение, связывающее расстояние a между атомами, длину волны рентгеновского излучения λ и угол дифракции φ , имеет вид:

$$a \sin \varphi = n \lambda$$

Реальный кристалл представляет собой трехмерную периодическую структуру, поэтому для него можно записать три уравнения Лауэ:

$$a_1 \sin \varphi_1 = n \lambda$$

$$a_2 \sin \varphi_2 = n \lambda$$

$$a_3 \sin \varphi_3 = n \lambda$$

Каждое из уравнений отвечает условию дифракции на одном ряду атомов вдоль одного из направлений. Чтобы описать дифракцию в трехмерном кристалле, необходимо рассмотреть рассеяние рентгеновских лучей в трех направлениях или вдоль трех осей. Поэтому все три записанные выше условия дифракции должны выполняться одновременно.

Уравнения Лауэ представляют собой строгие и математически коррективные выражения, описывающие дифракцию рентгеновских лучей на кристалле. Недостаток их состоит в чрезмерной громоздкости для практических расчетов. Другой теоретический подход, описывающий дифракцию рентгеновских лучей на кристалле, базируется на законе Брэгга. Он более прост и имеет практически универсальное применение в различных областях химии твердого тела.

1.3. Брэгговская дифракция

В Брэгговском подходе описания дифракционной картины принимается, что кристалл состоит из плоских атомных слоев. Часть рентгеновских лучей отражается от определённой плоскости, причем угол отражения равен углу падения. Остальные лучи проходят сквозь плоскость и отражаются от следующей плоскости (рис. 3). Отражение будет наблюдаться для волн, длина которых подчиняется закону Брегга - Вульфа:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl}, \quad (2)$$

где n - порядок рассеяния, d_{hkl} - расстояние между параллельными атомными плоскостями с индексами Миллера h , k и l (однозначно определяемое симметрией и размерами элементарной ячейки), θ_{hkl} - угол между падающим лучом и нормалью к плоскостям (1/2 угла между падающим и отраженным лучами).

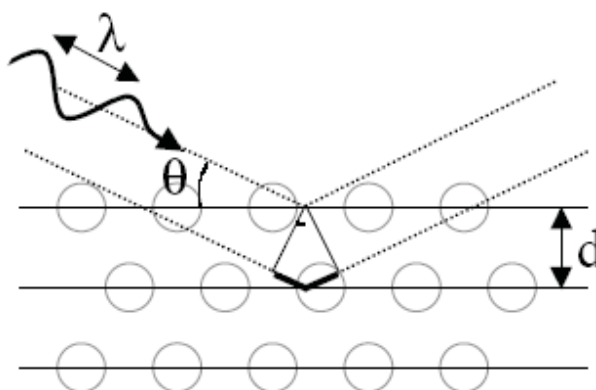


Рис.3. Брэгговская дифракция, возникающая при интерференции света, отраженного от набора кристаллографических плоскостей.

Уравнение (2) не дает полного описания геометрии съемки в случае монокристаллов, однако, если объектом является мелкий порошок, для которого можно считать реализующимся набор всех возможных ориентаций частиц, уравнение (2) дает полное описание геометрии рассеяния.

1.4. Сфера Эвальда

Более общее описание дифракции на кристаллической решетке может быть получено из векторного рассмотрения пучков излучения и решетки. Обозначим падающий луч вектором \vec{S}_0 с длиной $2\pi/\lambda$, отраженный - вектором \vec{S} той же длины. Обобщая уравнение (5) и учитывая определение обратной решетки можно получить соотношение

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = \vec{H}_{hkl}, \quad (3)$$

называемое интерференционным уравнением. \vec{H}_{hkl} здесь - вектор обратной решетки с индексами Миллера h, k, l . Описание дифракции с помощью уравнения (3) можно сделать более наглядным, введя вспомогательное построение, называемое сферой Эвальда (рис. 4). Это сфера с радиусом $2\pi/\lambda$ и центром в начале вектора \vec{S}_0 . Выполнению условия (3) соответствует случай нахождения на сфере начала координат и конца одного из векторов (\vec{H}_{hkl}) обратной решетки (центр сферы с этими точками соединяют вектора \vec{S}_0 и \vec{S} соответственно).

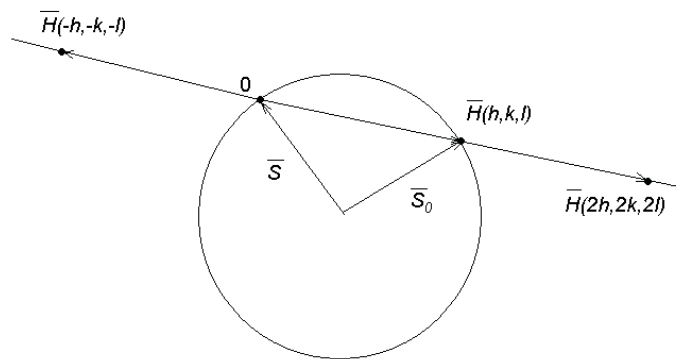


Рис. 4. К построению сферы Эвальда.

Таким образом, можно сказать, что направление дифрагированных лучей позволяет определить размеры элементарной ячейки и ее симметрию (в случае исследования монокристалла с варьированием по трем или четырем степеням свободы - однозначно, в случае исследования порошка с одной степенью свободы однозначности удается добиться не во всех случаях).

Профиль (ширина) дифракционного максимума определяется (кроме характеристик аппаратуры) степенью дефектности кристалла - размерами малых областей, в которых кристалл может считаться идеальным (области когерентного рассеяния, ОКР) и микронапряжениями (т.е. такими отклонениями от среднего значения межплоскостного расстояния от среднего значения, усреднение которых по наблюдаемой детектором освещенной падающим лучем части образца дает 0).

Интенсивность дифрагированных лучей определяется наложением волн, рассеянных различными атомами одной элементарной ячейки и, таким образом, несет информацию о

кристаллической структуре объекта (расположении атомов в элементарной ячейке). В общем случае интенсивность дифрагированного луча может быть записана как

$$I(\theta) = A(\theta) \cdot \left| \sum_j \sigma_j(H_{hkl}) \cdot \exp(i2\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)) \right|^2, \quad (4)$$

где $A(\theta)$ - угловая функция прибора, j - номер атома в элементарной ячейке, x_j, y_j, z_j - его относительные координаты, $\sigma_j(H_{hkl})$ - сечение рассеяния излучения j -м атомом в направлении, соответствующем вектору обратной решетки H_{hkl} , которое определяется типом дифрагирующего излучения. Для определения структуры кристаллических твердых тел обычно применяют съемку монокристаллов в связи большим количеством получаемой при этом геометрической информации, в то время как съемку поликристаллических образцов применяется для определения их фазового состава, параметров элементарной ячейки и уточнения кристаллической структуры (из-за большего углового разрешения, достижимого при одномерном сканировании).

1.5. Рентгенограммы порошков

Рентгенограммы порошкообразных материалов представляют собой набор линий различной интенсивности на фотопленке или пиков различной высоты на диаграммной бумаге; положение этих рефлексов определяется межплоскостными расстояниями или брэгговскими углами рассеяния. Для данного вещества положение рентгеновских линий строго фиксировано и характерно только этому соединению. Интенсивность же линий может несколько меняться от образца к образцу в зависимости от способа получения образца и условий съемки рентгенограмм. При идентификации веществ наиболее существенно именно положение рентгеновских линий с учетом их относительной интенсивности. Рассмотрим некоторые области применения методов рентгеновского анализа порошков.

Фазовый анализ. Каждое кристаллическое вещество имеет индивидуальную, лишь ему присущую порошкограмму, которую можно использовать для его идентификации. Как уже говорилось, рентгенограммы химических соединений собраны в картотеке порошкограмм. Наиболее полной и регулярно пополняемой из них до недавнего времени являлась база дифракционных стандартов PDF2 ICDD (ранее - PDF JCPDS, еще ранее - ASTM), содержащая информацию о почти сотне тысяч неорганических и органических кристаллических фаз. Карточки базы, например рис. 5, (обновляемые по мере проведения более прецизионных съемок) содержат информацию о химическом составе вещества, размерах и симметрии элементарной ячейки кристалла, условиях съемки и получения вещества, некоторых его физических свойствах (оптических, температурах фазовых переходов и т.д.), степени достоверности данных (“*” - высокая, “i” - средняя, “O” - низкая, “C” - расчетные данные) и

положении дифракционных максимумов в координатах межплоскостное расстояние (d) - интенсивность (I) в процентах от максимальной, а также соответствующие значения h , k , l . Обязательными (присутствующими во всех карточках) являются название, химический состав, указатель достоверности и положения максимумов в координатах $d - I$.

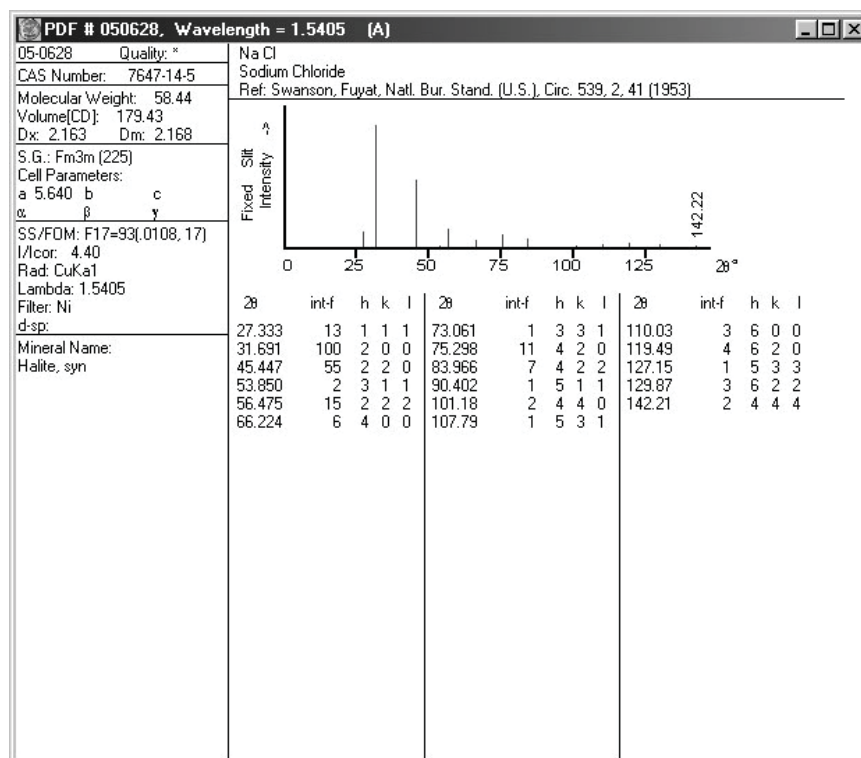


Рис. 5. Пример карточки PDF2 ICDD.

Фазовый анализ ранее, когда база распространялась в печатном виде, проводился с использованием специального указателя (ключа Ханавальта). Все вещества систематизировались в соответствии с характерными особенностями рентгенограмм: по восьми наиболее интенсивным линиям порошкограмм, а в указателе Финка - по восьми первым линиям, т. е. по линиям с наибольшими межплоскостными расстояниями.

Качественный анализ смеси веществ может быть проведен при условии, что в картотеке имеются рентгенограммы компонентов смеси, с которыми необходимо проводить сравнение.

Анализ несовершенств кристаллической структуры. Как уже упоминалось выше, ширины дифракционных линий могут дать информацию о таких отклонениях кристалла от идеальности, как размеры (в соответствующем рассматриваемой дифракционной линии направлении) малых (менее 100 нм) областей, в которых он может считаться идеально упорядоченным (т.н. областей когерентного рассеяния, ОКР) и отклонения от среднего значения соответствующего межплоскостного расстояния (т.н. микронапряжения), вызванные присутствием в кристалле дефектов различного рода. Численная связь первого из упомянутых факторов с шириной

дифракционной линии может быть получена с использованием формул, описывающих дифракцию излучения на периодической решетке конечного размера. Расстояние между ближайшими минимумами, расположенными вокруг одного из главных максимумов в этом случае определяется числом периодов решетки, откуда, с учетом размера периода, может быть получен и ее размер. Для рассматриваемого случая дифракции рентгеновского излучения на несовершенном кристалле это дает формулу Шерера

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cdot \cos \theta_{hkl}}, \quad (5)$$

где β - собственная интегральная ширина линии по шкале 2θ , выраженная в радианах, L - размер ОКР в направлении нормали к плоскости (hkl) . Связь с шириной линии дисперсии межплоскостного расстояния может быть получена дифференцированием формулы Брегга - Вульфа (2) и выглядит как

$$\beta = \frac{2\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta_{hkl}. \quad (6)$$

Определение величин L и $\Delta d/d$ для линий с различными некратными h , k и l позволяет анализировать анизотропию ОКР и микронапряжений в образующих материал частицах.

Уточнение структуры кристаллов. Возникающие в материаловедческой работе рентгеноструктурные задачи, как правило, связаны с уточнением параметров уже известной кристаллической структуры, например, при анализе образования твердых растворов на основе образующих материал фаз в условиях его получения/эксплуатации или при анализе количества точечных дефектов.

Уточнение параметров элементарной ячейки производится методом наименьших квадратов после индцирования всех линий на дифрактограмме, относящихся к рассматриваемой фазе. Из уравнения $\mathbf{H}_{h,k,l} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3$ следует, что длина вектора обратной решетки (однозначно связанная с межплоскостным расстоянием) может быть выражена как:

$$H_{hkl}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^* + 2hla^* c^* \cos \beta^*, \quad (7)$$

где звездочкой отмечены параметры элементарной ячейки обратной решетки. Выражение (7) можно переписать

$$Q_{hkl} \equiv \frac{1}{d_{hkl}^2} = A \cdot h^2 + B \cdot k^2 + C \cdot l^2 + D \cdot hk + E \cdot kl + F \cdot hl. \quad (8)$$

Целью расчета является нахождение коэффициентов $A - F$ (а по ним - параметров элементарной ячейки), соответствующих минимальному значению суммы (по всем проиндцированным линиям) разностей (ε) рассчитанных и экспериментальных величин Q_{hkl} :

$$\varepsilon = \sum_i \left(A \cdot h_i^2 + B \cdot k_i^2 + C \cdot l_i^2 + D \cdot h_i k_i + E \cdot k_i l_i + F \cdot h_i l_i - Q_i^{\text{эксн}} \right)^2. \quad (9)$$

Условие минимума ε соответствует равенству нулю производных $\partial\varepsilon/\partial A$, $\partial\varepsilon/\partial B$, $\partial\varepsilon/\partial C$, $\partial\varepsilon/\partial D$, $\partial\varepsilon/\partial E$ и $\partial\varepsilon/\partial F$, что дает систему уравнений:

$$\begin{cases} A\sum h^4 + B\sum h^2 k^2 + C\sum h^2 l^2 + D\sum h^3 k + E\sum h^2 kl + F\sum h^3 l = \sum Q_{hkl}^{\text{эксн.}} h^2 \\ A\sum h^2 k^2 + B\sum k^4 + C\sum k^2 l^2 + D\sum hk^3 + E\sum k^3 l + F\sum k^2 hl = \sum Q_{hkl}^{\text{эксн.}} k^2 \\ A\sum h^2 l^2 + B\sum k^2 l^2 + C\sum l^4 + D\sum hkl^2 + E\sum kl^3 + F\sum hl^3 = \sum Q_{hkl}^{\text{эксн.}} l^2 \\ A\sum h^3 k + B\sum hk^3 + C\sum hkl^2 + D\sum h^2 k^2 + E\sum hk^2 l + F\sum h^2 kl = \sum Q_{hkl}^{\text{эксн.}} hk \\ A\sum h^2 kl + B\sum k^3 l + C\sum kl^3 + D\sum hk^2 l + E\sum k^2 l^2 + F\sum hkl^3 = \sum Q_{hkl}^{\text{эксн.}} kl \\ A\sum h^3 l + B\sum hk^2 l + C\sum hl^3 + D\sum h^2 kl + E\sum hkl^2 + F\sum h^2 l^2 = \sum Q_{hkl}^{\text{эксн.}} hl \end{cases} \quad (10)$$

Дисперсия Q рассчитывается из значения ε , соответствующего определенным по уравнениям (10) параметрам A , B , C , D , E и F : $\sigma_Q = \sqrt{\varepsilon/n}$, где n - число проиндексированных линий, а из σ_Q с использованием (10) рассчитываются дисперсии параметров элементарной ячейки.

Поскольку даже для триклинной сингонии уточнение параметров элементарной ячейки сводится к решению системы 6-и линейных уравнений, требования к производительности ЭВМ при решении данной задачи минимальны.

Описанная схема уточнения параметров элементарной ячейки дает правильные результаты только при правильном индексировании линий экспериментальной дифрактограммы. Это индексирование не представляет трудности в случае изоструктурности исследуемой фазы (параметры которой уточняются) и некоторой фазы с известной кристаллической структурой, но отличающейся размерами элементарной ячейки.

Автоматическое индексирование экспериментальной дифрактограммы проводится по заданным исследователем приближенным значениям параметров элементарной ячейки (например, рассчитанным по нескольким экспериментально полученным линиям), решетке Браве и максимально допустимой ошибке по Q путем перебора значений h , k и l , расчета по ним Q и сравнения с $Q^{\text{эксн.}}$. Если в программе предусмотрено только указание сингонии, экспериментатор должен проверить (и, при необходимости, исправить) результаты автоматического индексирования для соответствия их систематическим погасаниям, связанным с наличием дополнительных (центрующих) трансляций. Наличие таких погасаний прямо вытекает из формулы (4) для тех случаев, когда излучение, рассеянное на атомах, сдвинутых друг относительно друга на центрующую трансляцию, находится в противофазе и гасится. Так на дифрактограммах соединений с базо- и гранецентрированной решетками присутствуют только линии с четной суммой соответствующих пар индексов, в случае объемцентрированной решетки - линии с четной суммой $h + k + l$, в случае ромбоэдрически центрированной гексагональной - удовлетворяющие условию: $-h + k + l = 3N$. Дополнительные погасания могут соответствовать также винтовым осям и плоскостям скользящего отражения. Участие экспериментатора в процессе автоматического индексирования экспериментальной

дифрактограммы требуется и для контроля индцирования близкорасположенных линий: очевидно, что если случай приписания программой одной линии разных наборов (hkl) физически осмыслен и может соответствовать случайному совпадению положений нескольких различных линий, то приписание одного и того же набора (hkl) различным близкорасположенным линиям смысла не имеет и должно быть исправлено вручную.

Несколько более сложным оказывается индцирование экспериментальной дифрактограммы в случае вызванного изменением элементного состава или дефектности изменения симметрии исследуемого вещества по сравнению с используемым в качестве стандарта. В этом случае на дифрактограмме исследуемого вещества линии стандарта будет соответствовать несколько близкорасположенных (при малом искажении структуры) линий при понижении симметрии по сравнению со стандартом и наоборот, нескольким линиям стандарта будет соответствовать одна линия исследуемого вещества при снятии малого искажения высокосимметричной структуры. Такое расщепление или слияние линий происходит из-за изменения факторов повторяемости, обусловленных симметрией решетки. Так, например, линия (100) кубической примитивной решетки при тетрагональном искажении переходит в пару линий (100) и (001) , а при орторомбическом, моноклинном и триклинном искажениях - в тройку линий (100) , (010) и (001) (при условии сохранения примитивности решетки). Линия (110) той же кубической примитивной решетки при тех же типах искажений перейдет в линии (110) и (101) тетрагональной; (110) , (101) и (011) орторомбической; (110) , (011) , $(10-1)$ и (101) моноклинной; $(1-10)$, (110) , $(01-1)$, (011) , $(10-1)$ и (101) триклинной решеток. Переход от векторов \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 , \mathbf{c}_0 исходной решетки к векторам \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} измененной решетки происходит в соответствии с уравнениями

$$\mathbf{a} = m_{11}\mathbf{a}_0 + m_{12}\mathbf{b}_0 + m_{13}\mathbf{c}_0;$$

$$\mathbf{b} = m_{21}\mathbf{a}_0 + m_{22}\mathbf{b}_0 + m_{23}\mathbf{c}_0;$$

$$\mathbf{c} = m_{31}\mathbf{a}_0 + m_{32}\mathbf{b}_0 + m_{33}\mathbf{c}_0;$$

аналогично можно записать для индексов $(h_0k_0l_0)$ и (hkl) соответствующих плоскостей:

$$h = m_{11}h_0 + m_{12}k_0 + m_{13}l_0;$$

$$k = m_{21}h_0 + m_{22}k_0 + m_{23}l_0;$$

$$l = m_{31}h_0 + m_{32}k_0 + m_{33}l_0;$$

или, сокращенно:

$$\begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{vmatrix} \equiv A \times \begin{vmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{vmatrix}. \quad (11)$$

Для искажений с сохранением типа центровки матрица перехода $A = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$, в другом случае

вид матрицы будет другим, причем значения коэффициентов m_{ij} могут быть и дробными. Уравнение (11) при этом будет давать дробные значения h, k, l , что соответствует присутствию двух линий с ближайшими целыми значениями индексов (например, для $1/2$ это 0 и 1). Матрицы перехода для различных типов искажений можно найти в справочной литературе (например, справочнике Л.И. Миркина или учебнике Л.М. Ковбы).

Поскольку метод полнопрофильного анализа включает в себя оптимизацию по нескольким десяткам параметров функции, заданной несколькими тысячами точек, первоначально (Ритвельд, 1967) он мог быть реализован только на больших ЭВМ, однако с прогрессом вычислительной техники сейчас даже относительно слабые машины выполняют необходимые вычисления за вполне приемлемое время (несколько минут и менее). Поэтому в настоящее время этот метод довольно часто используется и для расчета параметров элементарной ячейки кристаллов, и определением положений близкорасположенных и частично или полностью перекрывающихся линий.

При подготовке обзора использовалась литература:

1. А. Вест. Химия твёрдого тела, часть 1, Москва, 1988.
2. В.А. Лиопо, В.В. Война, Рентгеновская дифрактометрия, Гродно, 2003
3. А.В. Кнотько, В.И. Путляев, Методическое пособие “Рентгенодифракционные методы исследования для решения материаловедческих задач”.
4. Л.М. Ковба, Рентгенография в неорганической химии, М.: МГУ, 1991.
5. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, Рентгенографический и электронно-оптический анализ, М.: изд-во МИСИС, 1994.

2. Инструкция по эксплуатации рентгеновского дифрактометра с вращающимся анодом Rigaku D/MAX – 2500 (Япония)

2.1. Условия эксплуатации прибора

- Температура: 10÷25 °С
- Флуктуации температуры во время измерений: ±5°С
- Влажность: 70%
- Предел флуктуаций влажности: 10% и менее (в течение более чем одного месяца)

Замечание: резкие изменения в температуре и влажности влияют на технические характеристики и срок службы прибора. Также следует удалить прибор от прямых солнечных лучей и от источников тепла. Не должно быть присутствия коррозирующих газов или частиц (излучаемых, например, другими приборами или каким-либо заводом в окрестности). Пыль и другие загрязняющие объекты следует устранять. В помещении не должно быть вибраций.

2.2. Общие характеристики прибора

- рентгеновская трубка с вращающимся анодом;
- максимальная мощность рентгеновской трубки 18 кВт;
- материал анода – медь;
- сечение рентгеновского пучка на выходе трубки 5x10мм;
- вертикальный гониометр с возможностью Theta, 2Theta, Theta/2Theta сканирования от 0.7 до 145 градусов по 2Theta;
- плоский графитовый монохроматор на отраженном пучке;
- сцинтилляционный детектор;
- автоматический сменщик на 6 образцов с возможностью вращения по Phi;
- высокотемпературная камера для анализа фазового состава образцов от комнатной температуры до 1350С в атмосферах различных газов от 10 Па до атмосферного давления.

2.3. Устройство прибора

2.3.1. Основные кнопки ручного управления

Общий вид Rigaku D/MAX – 2500 представлен на рис.6. На вкладке рисунка крупным планом изображена панель кнопок ручного управления прибором, схема которой показана на рис. 7.

Включение/выключение прибора - *POWER ON/OFF* – кнопки 3 и 4 (рис. 7). Нажатие этих кнопок связано также с включением/выключением подачи воды. При нажатии *POWER ON* на дисплее *C* появляется надпись *POWER ON NOW* или *READY NOW*. Так же как и при нажатии *POWER OFF*, на дисплее появляется *POWER OFF NOW*.



Рис. 6. Внешний вид Rigaku D/MAX – 2500. На вкладке представлена панель кнопок ручного управления.

Включение/выключение рентгеновского излучения – *X-RAY ON/OFF* – кнопки 5 и 6. При нажатии кнопки 5 одновременно загорается лампочка *D* и главная лампа на корпусе прибора, что свидетельствует о том, что рентгеновское излучение в данный момент есть.

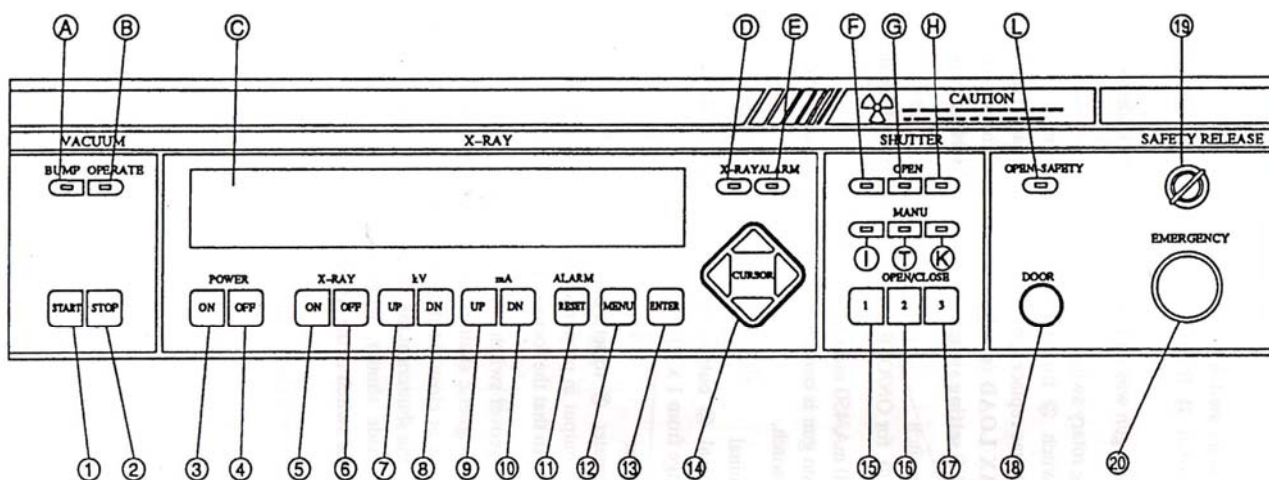


Рис. 7. Схема панели ручного управления.

На дисплее *C* при этом появляется *X-RAY ON NOW* и *20 kV 10 mA*. При нажатии кнопки 6 лампочки перестают гореть, что говорит о прекращении рентгеновского излучения.

Изменение значений напряжения и тока – *kV UP/DN* и *mA UP/DN* – кнопки 7, 8, 9 и 10 соответственно. Они позволяют установить нужное значение напряжения и тока на трубке, используя кнопки *UP* или *DOWN*. На дисплее *C* при этом автоматически показываются устанавливаемые значения.

Приведение в исполнение функции, показанной на дисплее *C* - *ENTER* – кнопка 13.

Открытие дверцы прибора – *DOOR* – кнопка 18. Для того, чтобы открыть дверцу прибора во время действующего рентгеновского излучения, необходимо нажать кнопку *DOOR*. В это время загорится жёлтая лампочка *L (OPEN SAFETY)*. Компьютер работает на эту команду закрытием затвора, если в это время протекает измерение. После того, как будет слышен сигнал гудка, тогда можно будет открывать дверцу прибора. При закрытии дверцы система автоматически возвращается в исходное состояние.

2.3.2. Гониометр

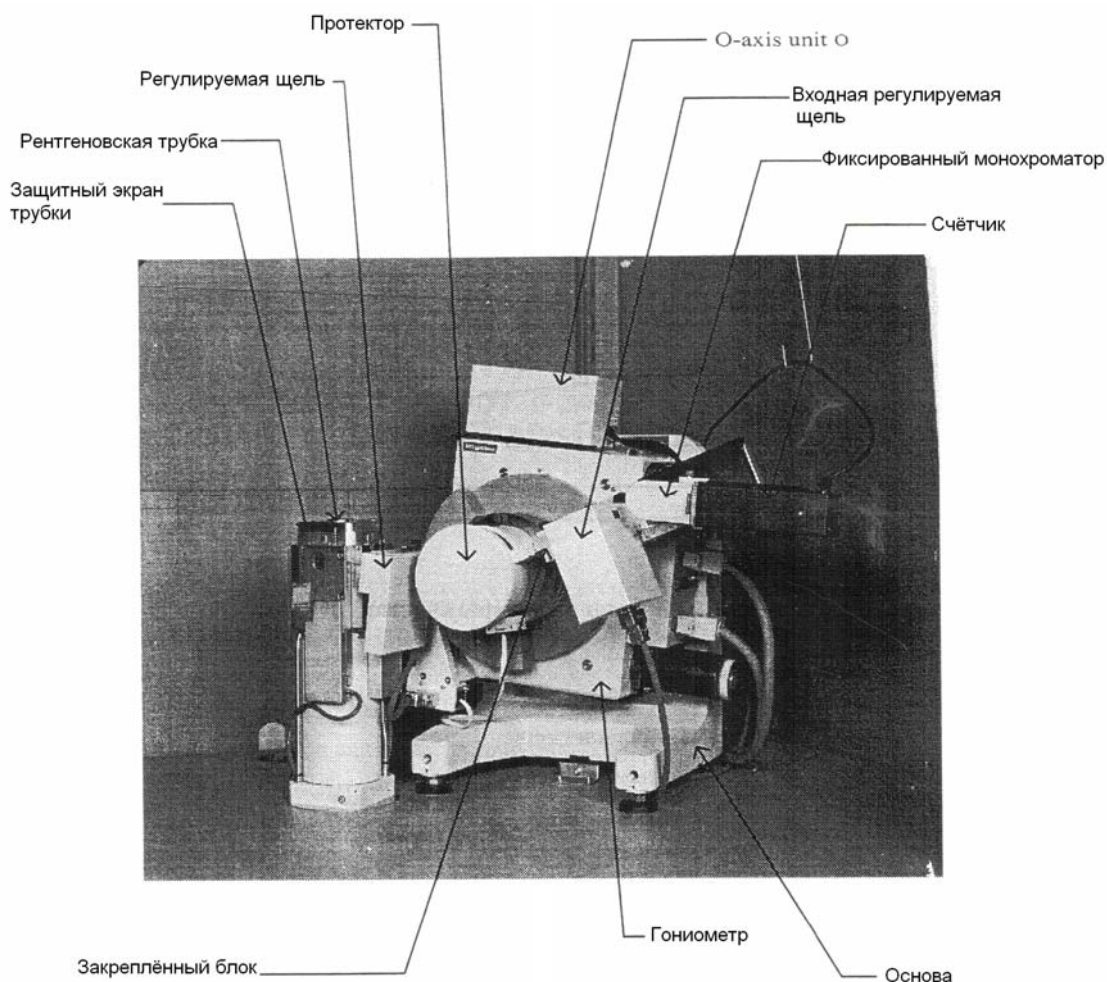


Рис.8. Схема прибора.

Главными составляющими рентгеновского дифрактометра являются гониометр и детектор. На рис. 8 обозначены функциональные части прибора Rigaku D/MAX – 2500.

Возможности гониометра

- полная автоматическая регулировка
- угол отбора от 6°
- геометрия Брегга-Брентано
- счётчик и образец вращаются при соотношении скоростей от 2 до 1. Можно также вращать либо только счётчик, либо образец, в зависимости от требований.
- функция быстрого позиционирования, которая позволяет установить гониометр под нужным углом в момент времени
- θ -ось (ось, идущая через центр гониометра, на ней находится приставка и образец) выдерживает нагрузку ≈ 20 кг.

Особенности

Радиус гониометра: 185 мм

Способ сканирования: 2θ - θ связанное вращение счётчика/образца,

и θ , 2θ – индивидуальное вращение счётчика/образца

Измерение 2θ – угла: $-10 - 158^{\circ}$ (используется в случае запаянной рентгеновской трубки)

$-10 - 154^{\circ}$ (вращающийся анод вертикального типа 1)

$-10 - 146^{\circ}$ (вращающийся анод вертикального типа 2)

Воспроизводимость установки угла: $1/1000^{\circ}$

Скорость позиционирования: $1000^{\circ}/\text{мин}$ ($300^{\circ}/\text{мин}$ – модель высокого разрешения)

Скорость сканирования: $2\theta/\theta$ $0,002$ до $100^{\circ}/\text{мин}$ (2θ) ($0,001$ до $50^{\circ}/\text{мин}$ – выс. разреш.)

2θ $0,001$ до $100^{\circ}/\text{мин}$ (2θ) ($0,0005$ до $50^{\circ}/\text{мин}$ – выс. разреш.)

θ $0,001$ до $100^{\circ}/\text{мин}$ (2θ) ($0,0005$ до $50^{\circ}/\text{мин}$ – выс. разреш.)

Шаг сканирования: $2\theta/\theta$ $0,002$ до $90^{\circ}/\text{мин}$ (2θ) ($0,001$ до $45^{\circ}/\text{мин}$ – выс. разреш.)

2θ $0,001$ до $90^{\circ}/\text{мин}$ (2θ) ($0,0005$ до $45^{\circ}/\text{мин}$ – выс. разреш.)

θ $0,001$ до $90^{\circ}/\text{мин}$ (2θ) ($0,0005$ до $45^{\circ}/\text{мин}$ – выс. разреш.)

Автоматические настройки: полная автоматическая регулировка для устройств

(включая монохроматор)

2.3.3. Геометрия съёмки

Съёмка образцов на приборе происходит по геометрии Брегга-Брентано (рис. 9). Она подразумевает наличие двойного отражения, которое обеспечивается отражением сначала от образца, затем от монокристалла. Гониометр и монохроматор сконструированы так, чтобы удовлетворять геометрическим условиям съёмки. Гониометр предоставляет свою фокальную

окружность в качестве первичной фокальной окружности. Она лежит в той же плоскости, что и вторичная фокальная окружность, на которой расположены входная щель гониометра, монокристалл и входная щель монохроматора (рис. 9).

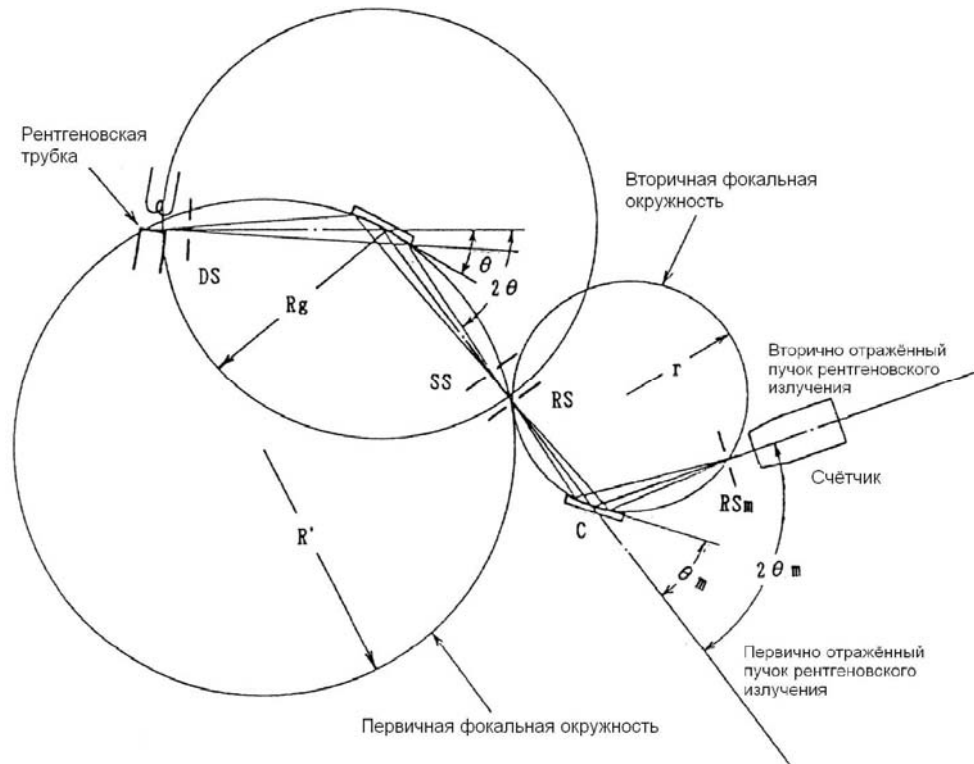


Рис.9. Геометрия съёмки.

Обозначения

- θ – угол вращения образца
- θ_m - угол вращения кристалла
- Rg- радиус гониометра
- R' - радиус первичной фокальной окружности
- r- радиус вторичной фокальной окружности
- DS - щель расходимости пучка гониометра
- RS - входная щель гониометра
- SS- отсеивающая щель гониометра
- RSm- входная щель монохроматора
- C- монокристалл (в данном случае плоский графитовый)

Наложение геометрии съёмки на расположение составных частей прибора представлена на рис. 10. Как видно фокусная окружность содержит по периметру фокус рентгеновских лучей А, центр гониометра В и центр входной щели С. Фокусный радиус гониометра - есть функция угла θ (между прямым пучком и линией, продолжающей поверхность образца).

Для того чтобы соответствовать требованиям геометрии, гониометр должен удовлетворять следующим условиям:

- фокусная ось А, ось поворота В и ось С должны быть параллельны;
- образец располагается по касательной к фокусной окружности;
- центр образца должен располагаться на оси вращения В гониометра;

- расстояния между фокусом А и центром образца должно быть равно расстоянию между центром образца и входной щелью С;
- центры фокуса рентгеновских лучей А, центр образца и входной щели должны находиться на одной плоскости.

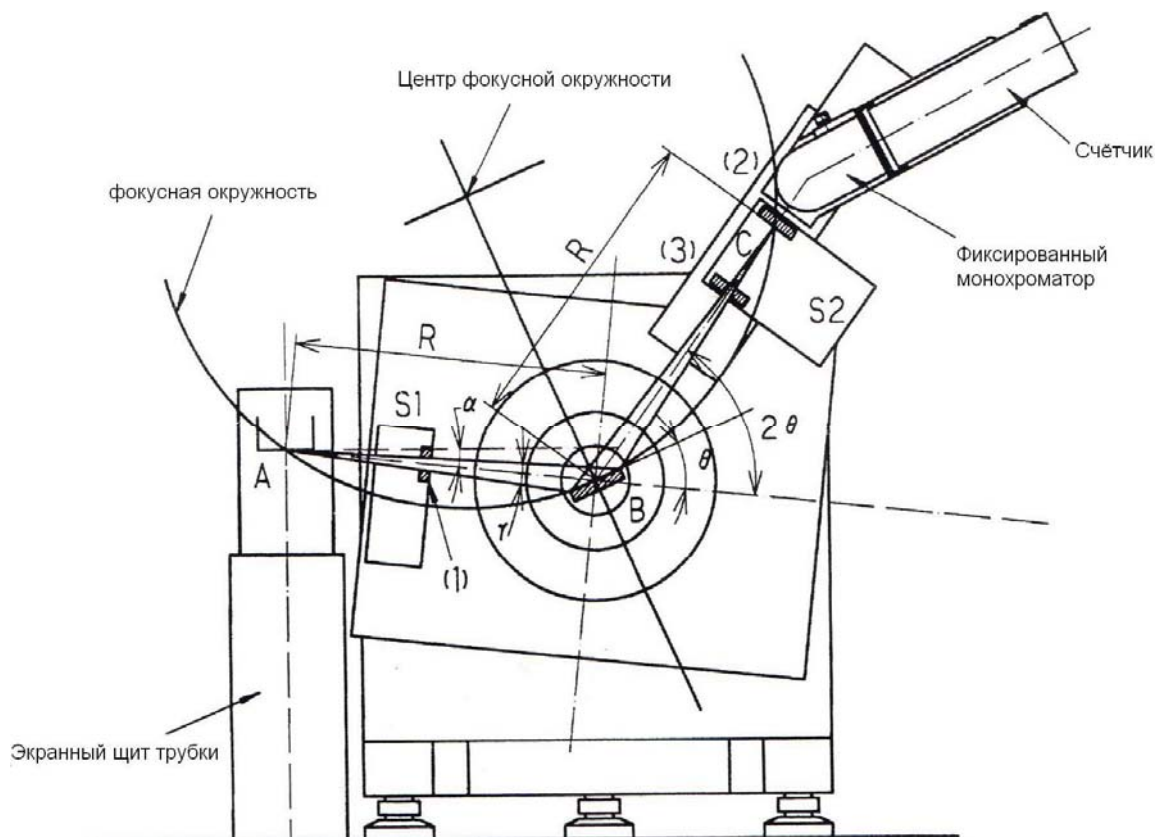


Рис.10. Принцип устройства гониометра.

Обозначения

- A- фокусировка рентгеновских лучей
- B- центр гониометра
- C- центр входной щели
- 1- щель расходящегося пучка(DS)
- 2- входная щель (RS)
- 3- отсеивающая щель (SS)
- S1- держатель DS
- S2- держатель RS
- R- радиус гониометра
- α - угол отбора
- γ - горизонтальный угол расходимости
- θ - брегговский угол

2.3.4. Использование различных типов приставок и кювет

Для смены приставки необходимо открутить три закрепляющих болта (см. рис. 11) одной приставки, отключить ее электрические соединения, и аналогичным образом установить другую. Затем на компьютере нужно запустить программу **Rigaku control panel** (Start - Programs - Rigaku - Control - Rigaku control panel), далее выбрать в появившемся окне иконку **RINT 2500 Right system**, и в этом меню (рис. 12) установить настройки для нужной приставки.

После этого необходимо провести инициализацию приставки, выбрав пункт «инициализация» (иконка **Rigaku measurement server** на рабочем столе), и провести её юстировку.



Рис. 11. Гониометр с приставкой для 6ти образцов.

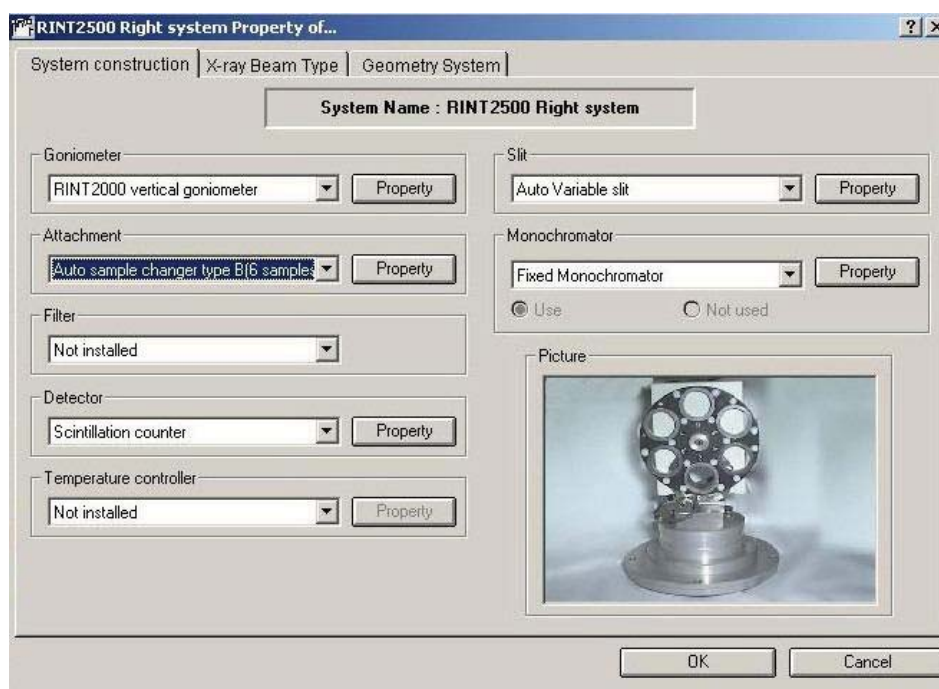


Рис. 12. Окно RINT 2500 Right system.

Для юстировки держателя нужно запустить программу **Automatic Alignment** и следовать указаниям данной программы, после чего в той же программе сохранить результаты юстировки.

В комплекте прибора имеется 3 типа приставок:

- 1) приставка для съемки в обычном режиме для 1 образца (рис. 13а)
- 2) приставка для съемки в обычном режиме для 6 образцов (рис. 11, рис. 13б)
- 3) приставка-высокотемпературная печь для съемки 1 образца в интервале $T: 25-1500^{\circ}\text{C}$.

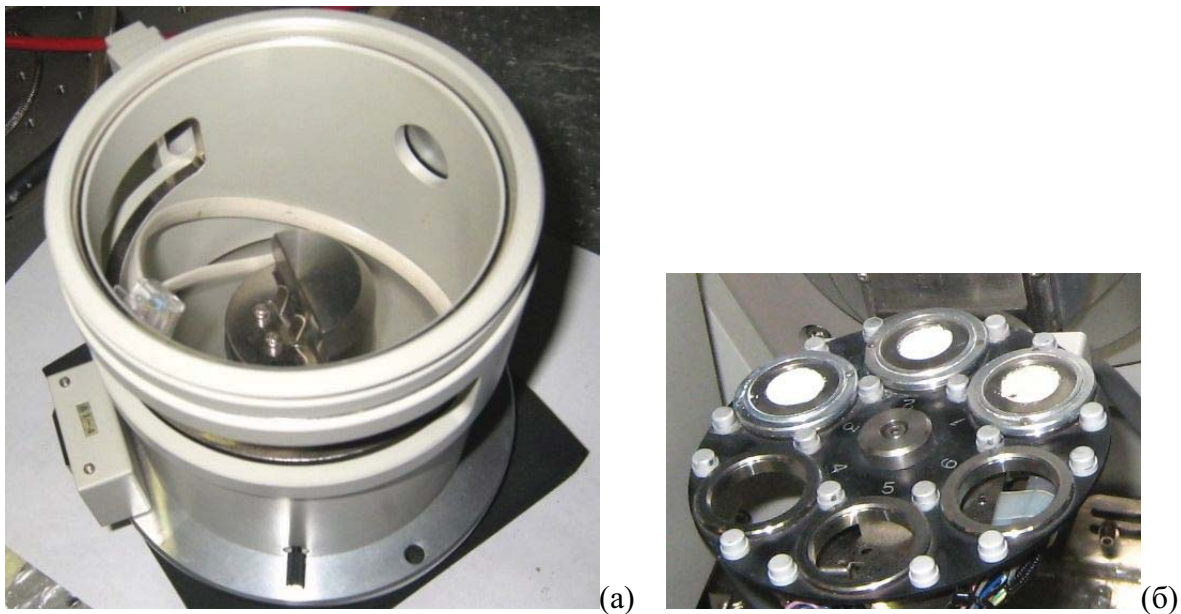


Рис. 13. Приставки: а- для съёмки одного образца, б- для шести.

Для различных типов материалов и режимов съёмки используются 5 видов кювет (см. рис. 14):

1) пара прямоугольных алюминиевых пластин с окном 18*20мм для непорошковых материалов с плоской поверхностью (например, ткань). Ткань зажимается между пластинами и устанавливается в держатель для одного образца.

2) прямоугольная стеклянная пластина с окном 18*20мм для малого количества порошка и малоугловой съёмки. Порошок распределяется равномерным тонким слоем по кювете с каплей невзаимодействующей быстроиспаряющейся жидкостью (например, ацетон или этанол). Используется приставка для 1 образца.

3) круглая алюминиевая кювета для съёмки пленок и большого количества порошка. Подложки с пленками крепятся на кюветы при помощи пластилина, поверхность пленки устанавливается параллельно плоскости кюветы при помощи предметного стекла. Используется приставка для 6-ти образцов.

4) круглая стеклянная кювета для съёмки порошков. Используется приставка для 6-ти образцов.

5) прямоугольная платиновая кювета для съёмки образца с использованием высокотемпературной печи.



Рис. 14. Используемые кюветы (слева направо, в порядке упоминания в тексте).

Стандартные типы снимаемых образцов

1) Порошки.

Подходящий для съемки порошок не должен содержать крупные кристаллиты (более 10 мкм). Так как это может привести к нарушению соотношению интенсивностей рефлексов на дифрактограмме в результате чего наблюдаемое соотношение будет отличаться от соотношения интенсивностей рефлексов информация о которых содержится в базе данных. В тоже время слишком малый размер частиц порошка (менее 100нм) приводит к значительному уширению рефлексов увеличению фона и снижению интенсивностей рефлексов.

2) Пленки, выращенные на подложках.

3) Другие непорошковые материалы (например, ткани).

2.4. Порядок работы на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX – 2500, оборудованном системой управления от ЭВМ

2.4.1. Включение прибора

Обычно прибор не отключается на ночь, что облегчает работу с ним и экономит время оператора. На рентгеновской трубке напряжение понижают до минимума (20 кВ, 10 мА) в панели XR Control RINT 2500. О включенном состоянии прибора свидетельствует горящая большая лампочка, находящаяся на верхней крышке прибора (рис.15).



Рис.15. Rigaku D/MAX – 2500 во включенном состоянии.

2.4.2. Подготовка образцов

Для съёмки порошков подходит использование кювет 2, 3 и 4 (рис. 14). При этом если снимается малое количество порошка (или требуется малоугловая съёмка), то лучше использовать кювету 2. О том, какую приставку использовать в зависимости от вида кюветы,

см. пункт 2.3.4. Образец насыпьте (около 1/2 шпателя) в кювету, добавьте несколько капель легко испаряемой и химически не реагирующей с образцом жидкости (например, ацетона, гексана или гептана) и постучите кюветой по твердой поверхности для компактирования насыпанного порошка, дождитесь испарения добавленной жидкости.

Для съёмки твердых образцов (кристалл, таблетка, фольга, плёнка на подложке и т.д.) используйте кювету 3 (рис. 14), в этом случае подходит приставка для 6-ти образцов. Образец приклейте пластилином ко дну кюветы и выровняйте его поверхность параллельно плоскости кюветы предметным стеклом.

После подготовки образцов, установите кюветы в подходящую приставку. О смене и установке приставок см. пункт 2.3.4.

2.4.3. Процедура запуска программы

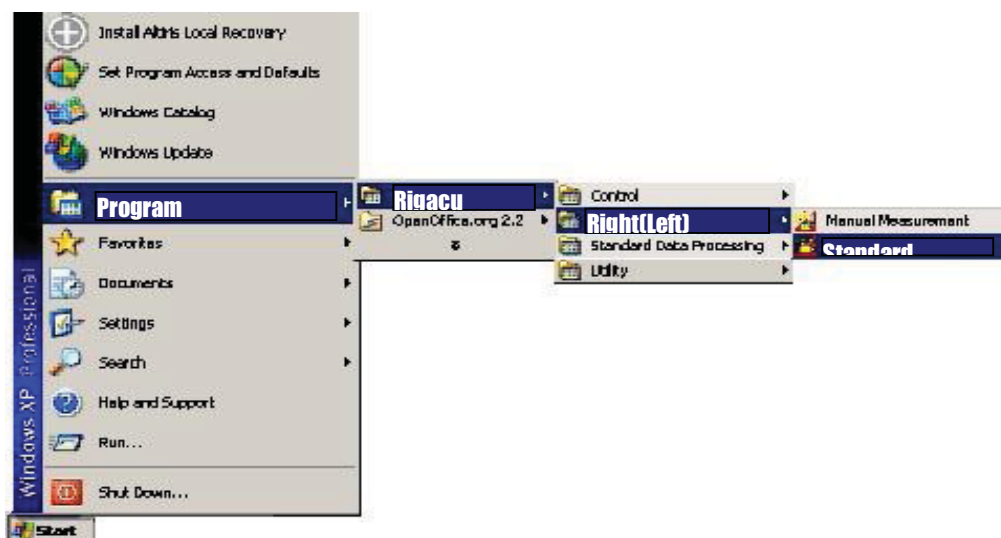


Рис.16. Запуск программы Standard Measurement.

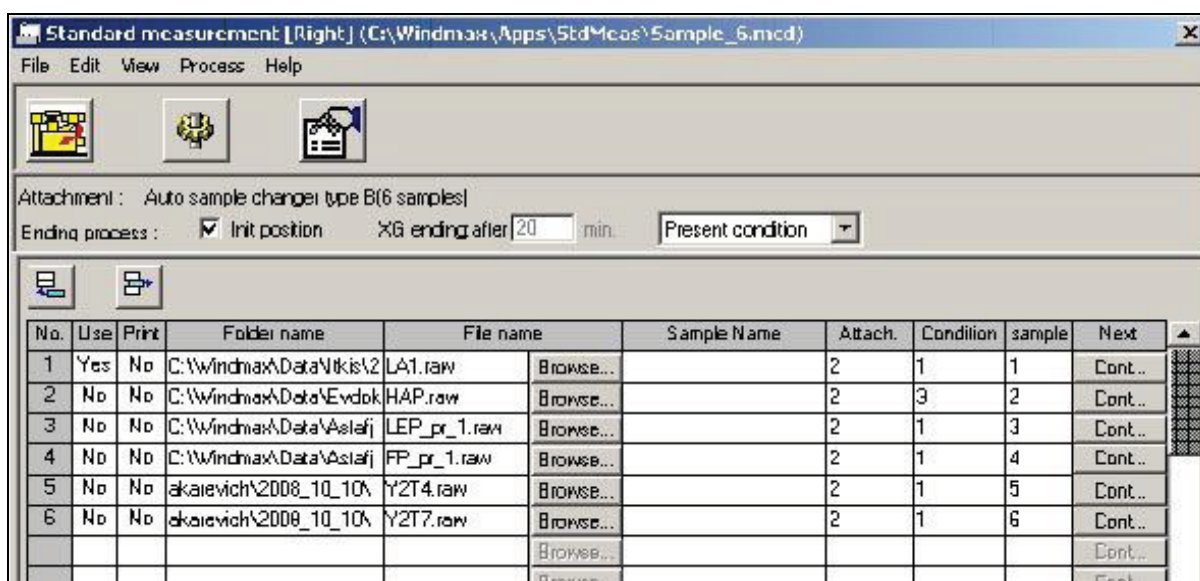


Рис.17. Окно Standard Measurement.

На управляющей прибором ЭВМ запустите программу **Standard Measurement** (Start->Program->Rigaku->Right (Left) Measurement->Standard Measurement) (рис. 16). Появляется окно для создания входного файла стандартных измерений (рис. 17).

2.4.4. Съёмка полного спектра образца

После установки кювет с образцами в приставку и запуска программы **Standard Measurement** необходимо задать условия съёмки образцов в главном окне программы (рис.17).

- В колонке **Use** необходимо указать Yes или No, что будет соответствовать наличию или отсутствию съёмки образца в соответствующей ячейке держателя (для держателя для одного образца только одна строка).
- В колонке **Print** необходимо указать Yes или No в зависимости от того, нужно или нет печатать графический результат съёмки образца в соответствующей ячейке держателя.
- В колонках **Folder name** и **File Name** необходимо указать директорию и название файла, в которую будут сохраняться данные (это можно сделать вручную или выбрать необходимую директорию при помощи кнопки **Browse**).
- В колонке **Sample Name** можно указать дополнительную информацию.
- В колонке **Attach** вводится номер устройства (приставки), которое будет использоваться для съёмки.
- В колонке **Condition** необходимо выбрать номер записи, описывающей требуемые параметры съёмки.

Кнопка для отображения условий измерений (рис.18) позволяет вручную задать параметры съёмки – открывается окно **Measurement Condition** (рис.19,а-б).

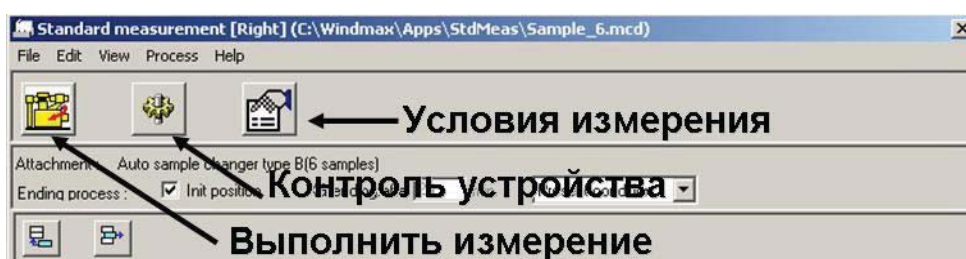


Рис. 18. Кнопки в главном окне программы Standard Measurement.

- В колонке **Use** обычно указано Yes, что отвечает выполнению заданных условий при выборе этого номера условий в главном меню.
- В колонке **Comment** можно указать поясняющие комментарии.
- В колонках **Start angle** и **Stop angle** необходимо указать начальное и конечное значения углов, при которых необходимо снять спектр образца.
- В колонке **Sampling W** нужно указать шаг съёмки (градус).
- В колонке **Scan speed** указывается скорость съёмки образца (градус/мин). 5⁰/мин -

если целью съёмки является определение фазового состава образца, $3^{\circ}/\text{мин}$ – определение параметров решётки, $0,5 - 1^{\circ}/\text{мин}$ – уточнение структуры. При съёмке по геометрии $2\theta/\theta$ пределами сканирования являются от $0,002$ до $100^{\circ}/\text{мин}$ по 2θ (см. пункт 2.3.2).

- В колонках **kV** и **mA** необходимо указать напряжение и ток, при которых будет производиться съёмка (обычно 50 kV и 250mA для порошков, 40 kV и 200 mA для пленок).
- В колонках **DivSlit**, **Div.L.Slit**, **SctSlit** и **RecSlit** нужно задать параметры щелей. Обычно **DivSlit** – $1/2\text{deg}$, **Div.L.Slit** – 5 мм для пленок и 10 мм для порошков (щель соответствующего размера устанавливается вручную), **RecSlit** – 0,3мм.
- В оставшихся колонках ничего менять не нужно.

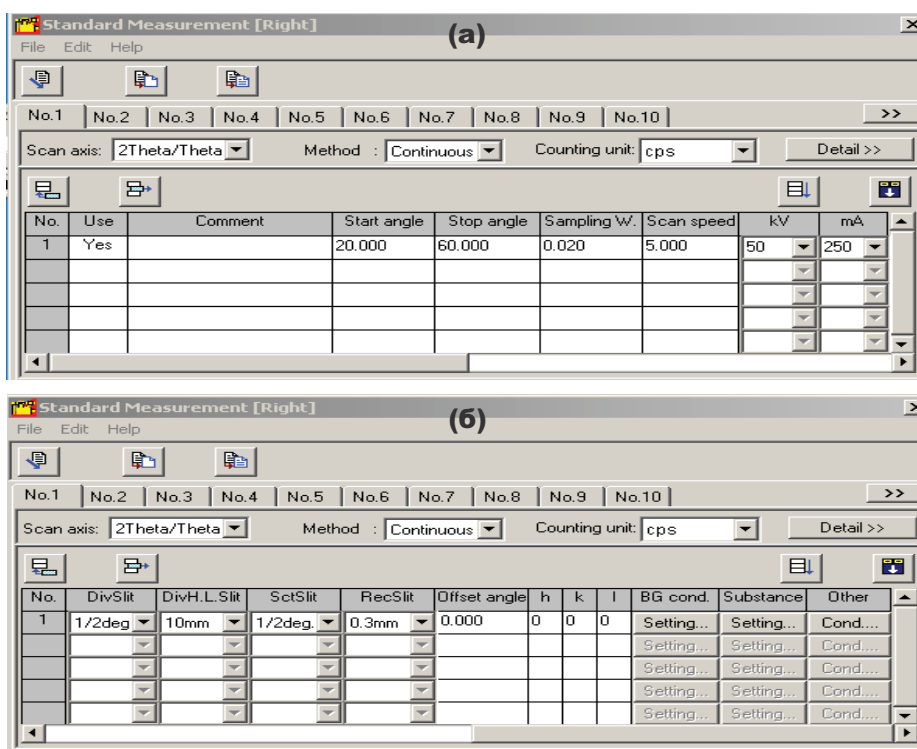


Рис.19. Окно Measurement Condition.

Съёмка порошков

Для съёмки порошков достаточно основных заданных параметров измерений. Не стоит забывать, что оптимальными считаются напряжение 50kV и ток 250mA, размер щели DS 10 мм. Если все параметры заданы, можно приступить к измерениям, нажав кнопку **Execute Measurement** в окне **Standard Measurement**.

Съёмка плёнок

- Для пленок, выращенных на сильнотекстурированных, неэпитаксиальных (например, металлических) подложках параметры съёмки практически не отличаются от параметров для порошка. Не стоит забывать, что оптимальные задаваемые напряжение и ток равны 40kV и 200mA соответственно, используется щель 5 мм.
- Для пленок, выращенных на эпитаксиальных подложках, съёмку необходимо проводить

по одному образцу, и после установки всех основных условий отрегулировать ориентацию относительно поворота вокруг нормали к поверхности каждого образца в ручном режиме.

Установка условий съемки вручную производится в программе **Manual Measurement** (иконка на рабочем столе компьютера).

1. Выбор угла, соответствующего срезу монокристаллической подложки, из базы данных JCPDS PDF2 для подложек. В основном окне **Manual Measurement** необходимо выбрать **Control-axis** – *2Theta/Theta*, **Control** – *Move*, в графе **Position** задать значение угла (обычно, значение угла указывается вместе с основными условиями съемки). Нажать **Execute** (выполнить). Рис.20.1.
2. Выбор нужной позиции ячейки с пленкой (для приставки с 6 ячейками). В основном окне **Manual Measurement** необходимо выбрать кнопку **Контроля устройства** (“шестерёнка”), в отрывшемся окне **Attachment Control** нужно выбрать: **Control-axis** – *Sample-Magazine*, **Control** – *Move*, в графе **Target** выбрать номер ячейки, в которой установлена пленка для съемки. Нажать **Execute**. Рис.20.2.

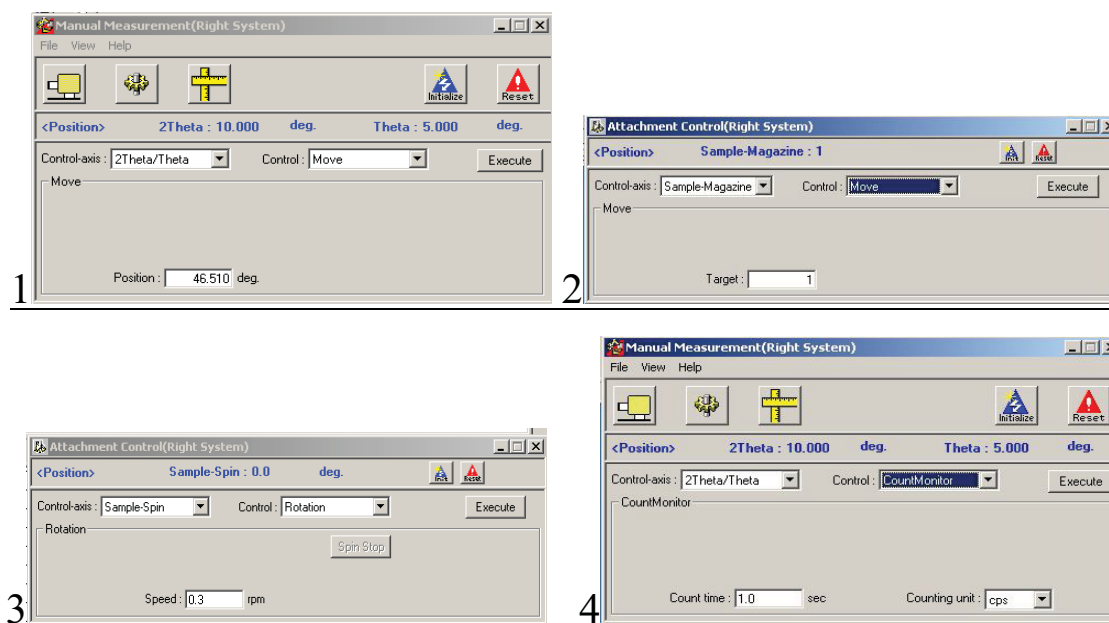


Рис. 20. Окна Manual Measurement и Attachment Control.

3. Выбор оптимального угла поворота ячейки. В окне **Attachment Control** нужно выбрать: **Control-axis** – *Sample-Spin*, **Control** – *Rotation*, **Speed** – обычно *0,3rpm*, нажать **Execute**. Начнется поворот ячейки. Рис.20.3.

Далее в основном окне **Manual Measurement** необходимо выбрать **Control-axis** – *2Theta/Theta*, **Control** – *Count Monitor*, обычно задано: **Count time**- *1,0sec* и в **Counting unit** - *cps*. нажать **Execute**. Рис.20.4. После этого появятся два окна: окно с графической зависимостью **Standard Measurement** и окно **Right Console**.

Для оптимальной съемки необходимо остановить поворот ячейки (нажать **Stop** в окне **Right Console**) в тот момент, когда интенсивность на спектре, показанная в графическом режиме в окне **Standard Measurement** будет в интервале 50000-100000.

Подготовка к съемке пленки завершена. Можно закрывать окна ручной настройки параметров и запускать съемку образца – кнопка **Execute Measurement** в главном окне **Standard Measurement**.

Если в условиях съемки изменился (по сравнению с предыдущим) размер щели, необходимо вручную поменять щель в приборе и подтвердить это в программе, нажав **OK** в соответствующем появляющемся окне.

После нажатия кнопки **Execute Measurement**, появляется окно, отображающее графическую зависимость интенсивности излучения от угла съёмки в данный момент времени (рис.21).

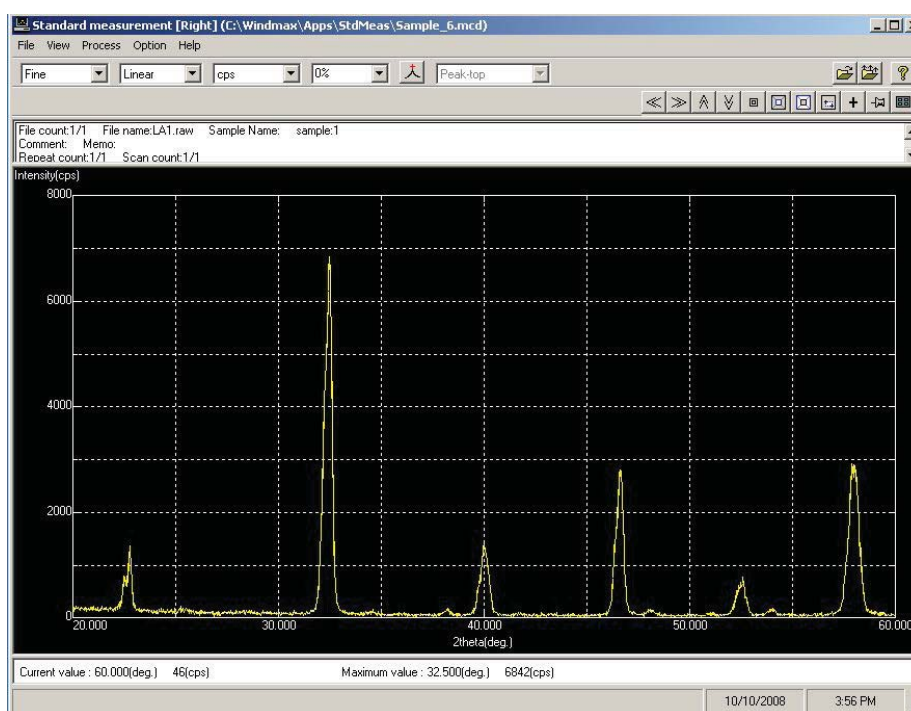


Рис.21. Окно графической зависимости I/2Theta.

2.4.5. Процедура завершения программы

Выход из программы

File->Exit.

2.4.6. Перевод файлов в текстовый формат

После окончания съемки файлы сохраняются с расширением raw в указанную директорию. Для перевода в текстовый формат нужно открыть иконку **Binary-Ascll conversion** на рабочем столе, откроется окно **Binary - ASCII Conversion**, в котором нужно выбрать **General ASCII Type** в пункте Conversion (рис. 22а). Далее нужно нажать кнопку в этом окне **Input File Name** и в появившемся окне **Specify input file name**, которое показывает путь сохранения, выбрать необходимые файлы и нажать ОК в этом окне. Далее в окне **Binary - ASCII Conversion** нажать 4 крестика в пункте Conversion Contents и нажать ОК (рис.22б).

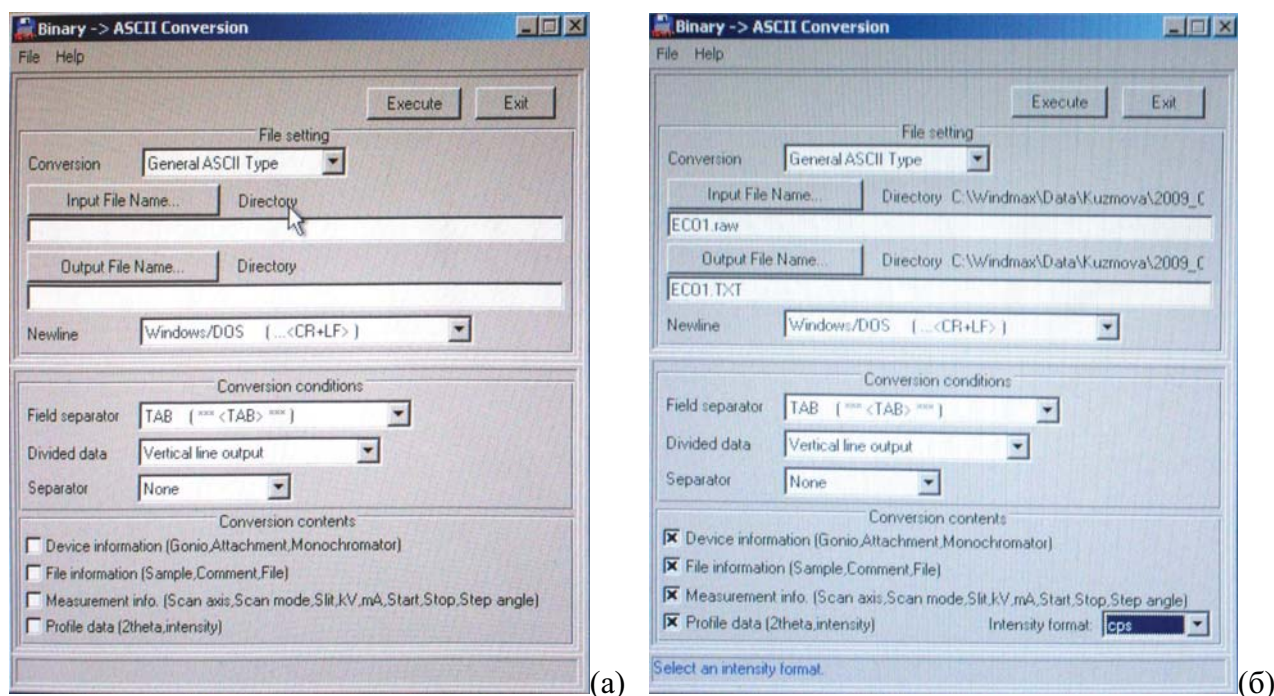


Рис.22. Окно Binary - ASCII Conversion.

3. Проведение измерений образцов

3.1. Съёмка плёнок

В приложении 1 находится скан из лабораторного журнала с условиями съёмки данных плёнок (CdSe и CdTe).

Плёнки CdSe и CdTe получались нанесением растворов на подложки монокристаллического кремния и последующей сушкой. Результаты съёмки представлены на рисунках 23-25.

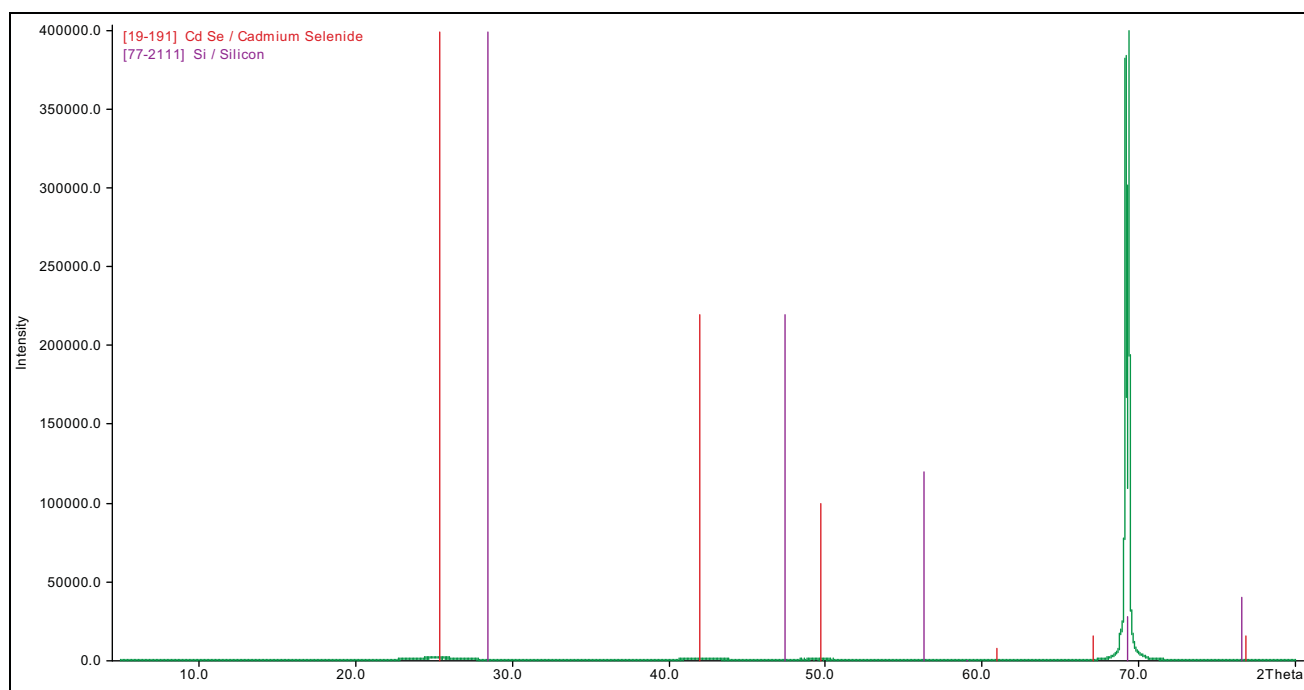


Рис. 23. Общий вид рентгенограммы плёнки CdSe. Разным цветом обозначены рефлексы фаз CdSe и Si, взятых из базы PCPDF.

Видно, что пики фазы плёнки имеют очень малую интенсивность и почти что не заметны на общем виде рентгенограммы (рис.23). Это можно объяснить малой толщиной плёнки ($1 \div 10$ мкм). Однако присутствует пик \approx при 70° , который, по всей видимости, принадлежит фазе подложки, и он гораздо более интенсивный. То, что 100%-ного пика подложки нет, возможно, связано плоскостью среза монокристаллической подложки.

На рис. 24 приведена часть этой рентгенограммы при малых значениях интенсивности для наглядного наблюдения пиков фазы плёнки.

На рис. 25 представлена рентгенограмма плёнки CdTe. На ней также присутствуют пики плёнки и один пик подложки. В этом случае пики плёнки CdTe имеют меньшую интенсивность в отличие от первого случая (CdSe), что возможно связано с разными толщинами плёнок, так как условия съёмки были одинаковыми.

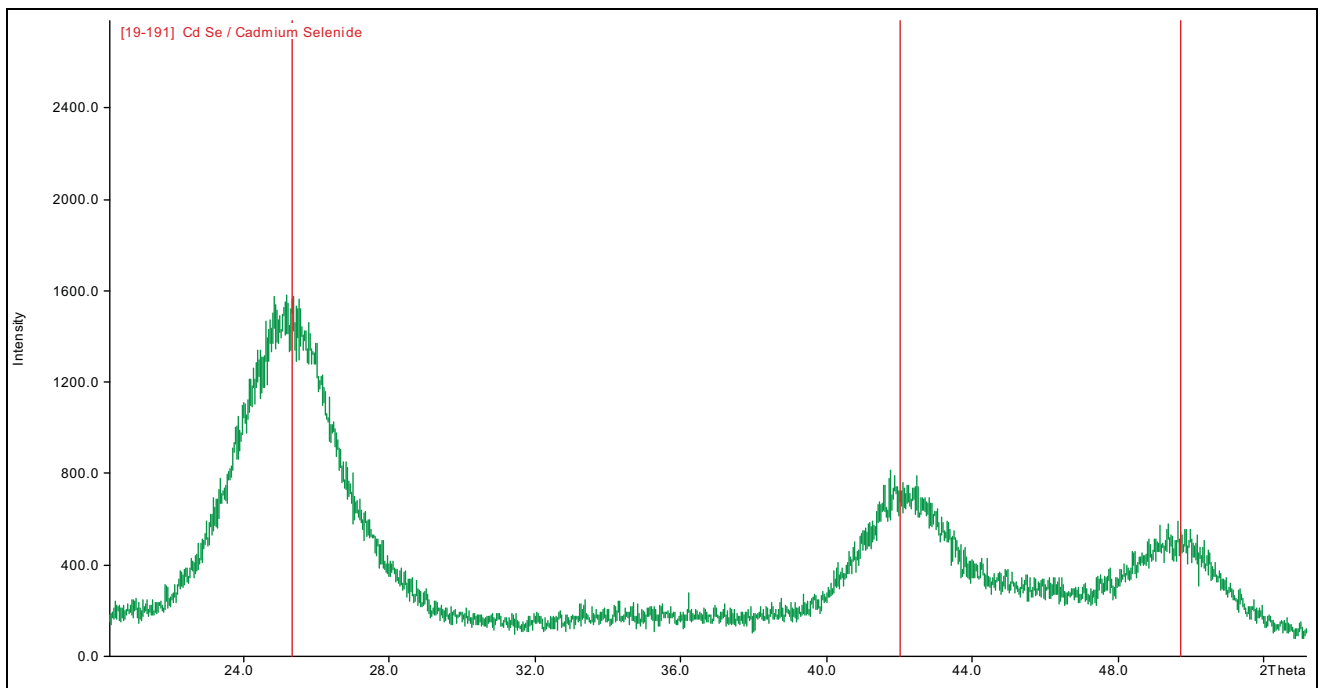


Рис. 24. Участок рентгенограммы плёнки CdSe.

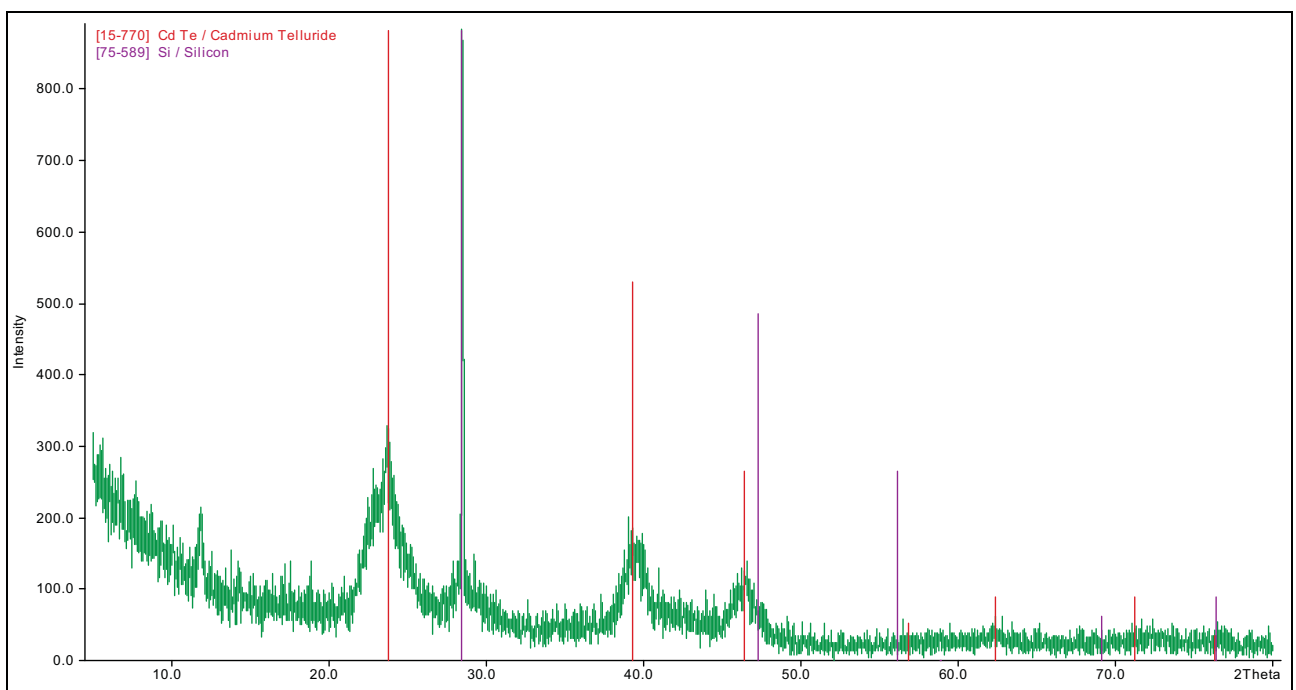


Рис. 25. Общий вид рентгенограммы плёнки CdTe. Разным цветом обозначены рефлексы фаз CdTe и Si, взятых из базы PCPDF.

3.2. Съёмка порошков

В приложении 2 находится скан из лабораторного журнала с условиями съёмки данных порошков.

Был проведён рентгенофазовый анализ порошков состава $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$, где $x = 0; 0,5; 0,7; 0,9$. Для приготовления порошка заданного состава проводилось перемешивание исходных порошков, взятых в нужных соотношениях, в планетарной мельнице, затем получившаяся смесь подвергалась отжигу при 1700°C . Исходные порошки MoSi_2 и WSi_2 готовились методом СВС.

Рентгенограммы порошков всех составов представлены на рис.27. Из картотеки PCPDF видно, что положения пиков чистых фаз MoSi_2 и WSi_2 очень близки (рис. 26), поэтому для порошков трудно определить количество присутствующих фаз. Все пики принадлежат фазам $\text{MoSi}_2/\text{WSi}_2$, за исключением всплесков интенсивности при $42-43^\circ$, которые можно отнести к фазам W_5Si_3 и Mo_5Si_3 (у всех, кроме образца WSi_2). Наличие твёрдого раствора ожидалось только после приготовления керамики.

Также отдельно представлены рентгенограммы порошков $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$ и WSi_2 из этой серии (рис.28 -29). По длинным узким пикам можно судить о хорошей закристаллизованности образцов.

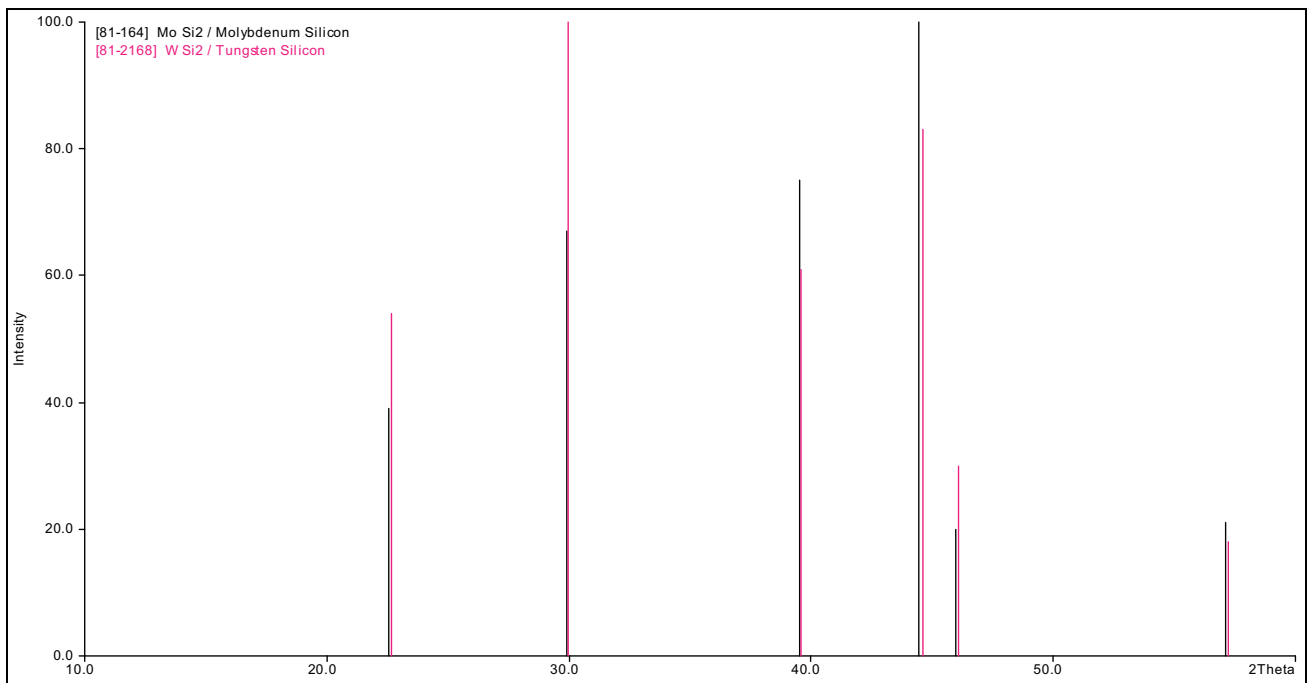


Рис. 26. Положения рефлексов MoSi_2 и WSi_2 (база PCPDF).

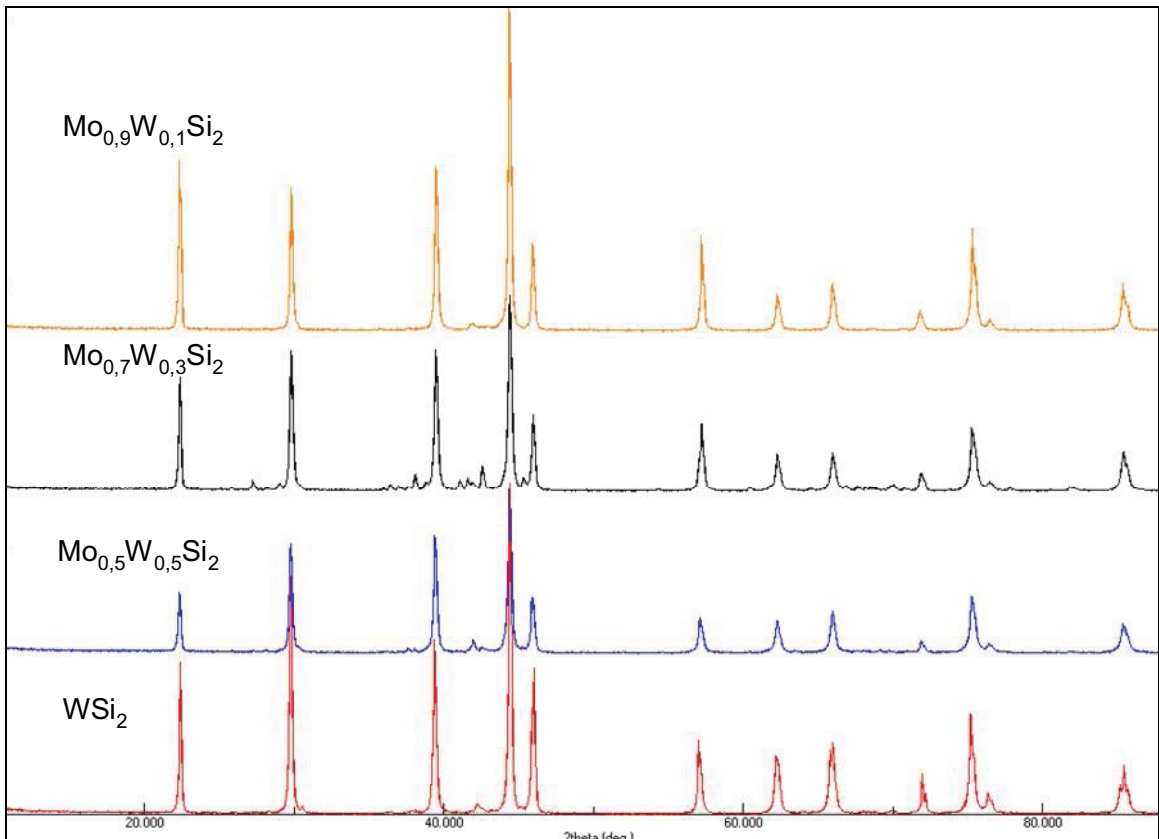


Рис. 27. Рентгенограммы порошков $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{Si}_2$, где $x = 0; 0,5; 0,7; 0,9$.

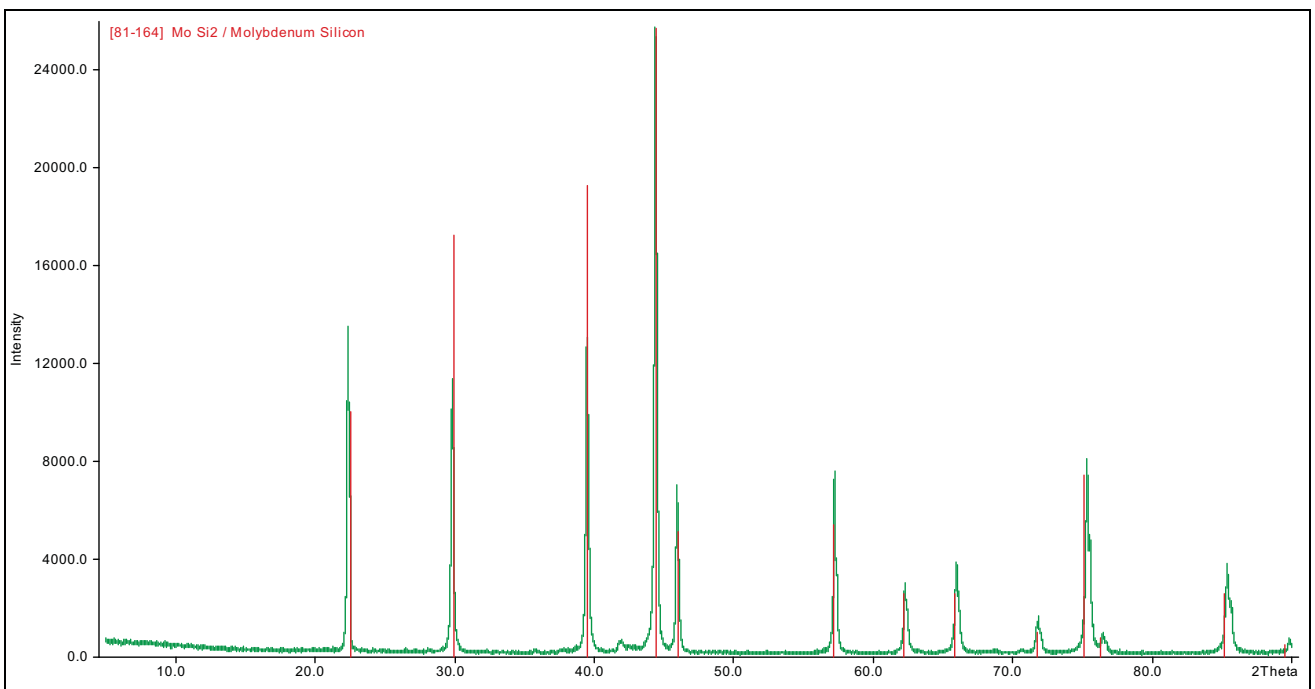


Рис. 28. Рентгенограмма порошка $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$. Показаны рефлексы фазы MoSi_2 (база PCPDF).

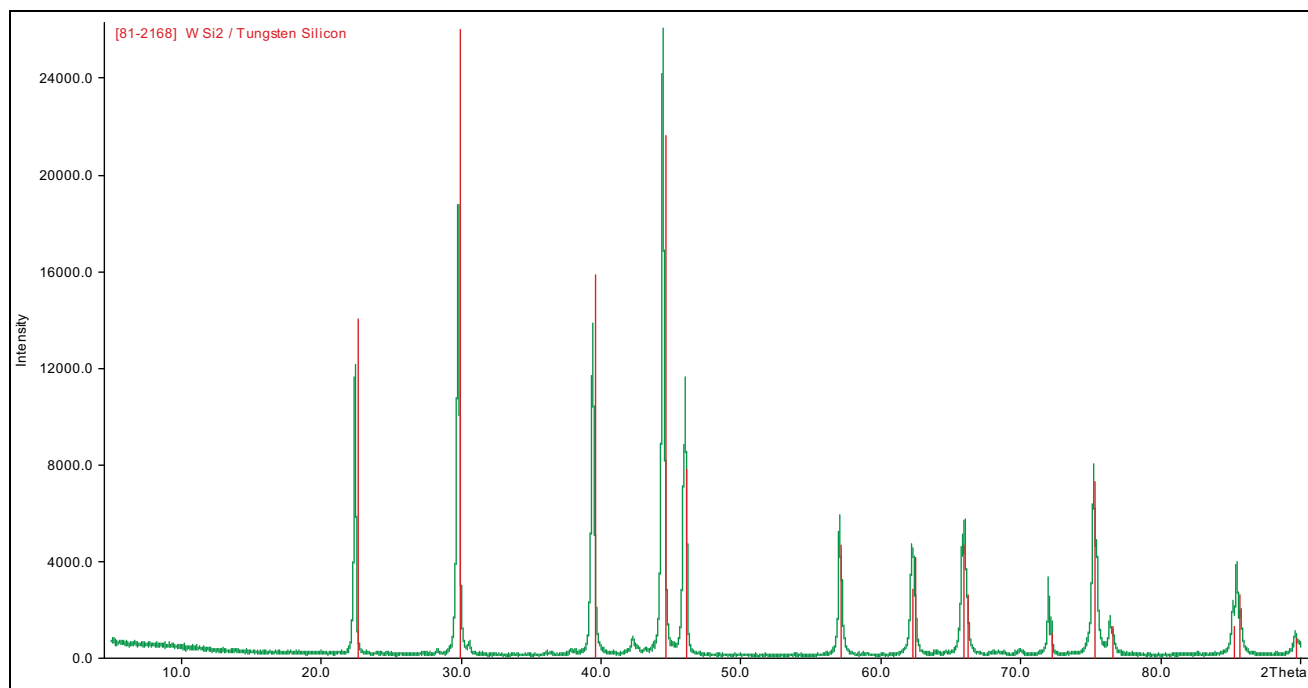


Рис. 29. Рентгенограмма порошка WSi_2 . Показаны рефлексы фазы WSi_2 (база PCPDF).

3.3. Съёмка порошков

В приложении 3 находится скан из лабораторного журнала с условиями съёмки данных порошков.

Проведён рентгенофазовый анализ порошков состава ZnS_xO_{1-x} , где $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,2; 0,25$. Порошки получены осаждением из раствора, отличаются содержанием допирующей серы. В формуле указано изначальное количество серы, которое, как предполагалось, целиком войдёт в структуру. На рис. 30 представлена рентгенограмма порошка $ZnS_{0,05}O_{0,95}$, по которой видно, что образец однофазный, все пики принадлежат гексагональной структуре вюрцита ZnO . Для состава $ZnS_{0,25}O_{0,75}$ (рис. 31) все пики идентифицируются как фаза сфалерита ZnS . Фаза ZnO не присутствует. По словам автора образцов, кислород не был найден также после проведения рентгеноспектрального анализа. То есть эксперимент не подтвердился теоретическим расчётом.

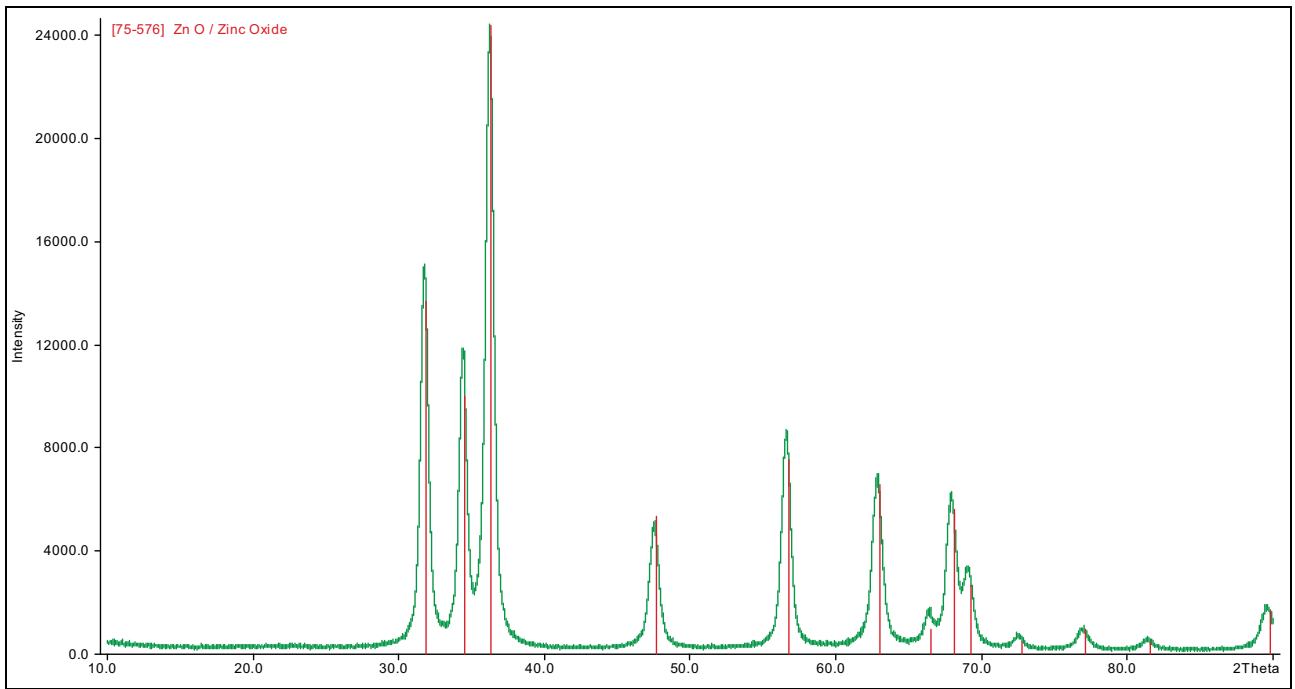


Рис. 30. Рентгенограмма порошка $ZnS_{0.05}O_{0.95}$.

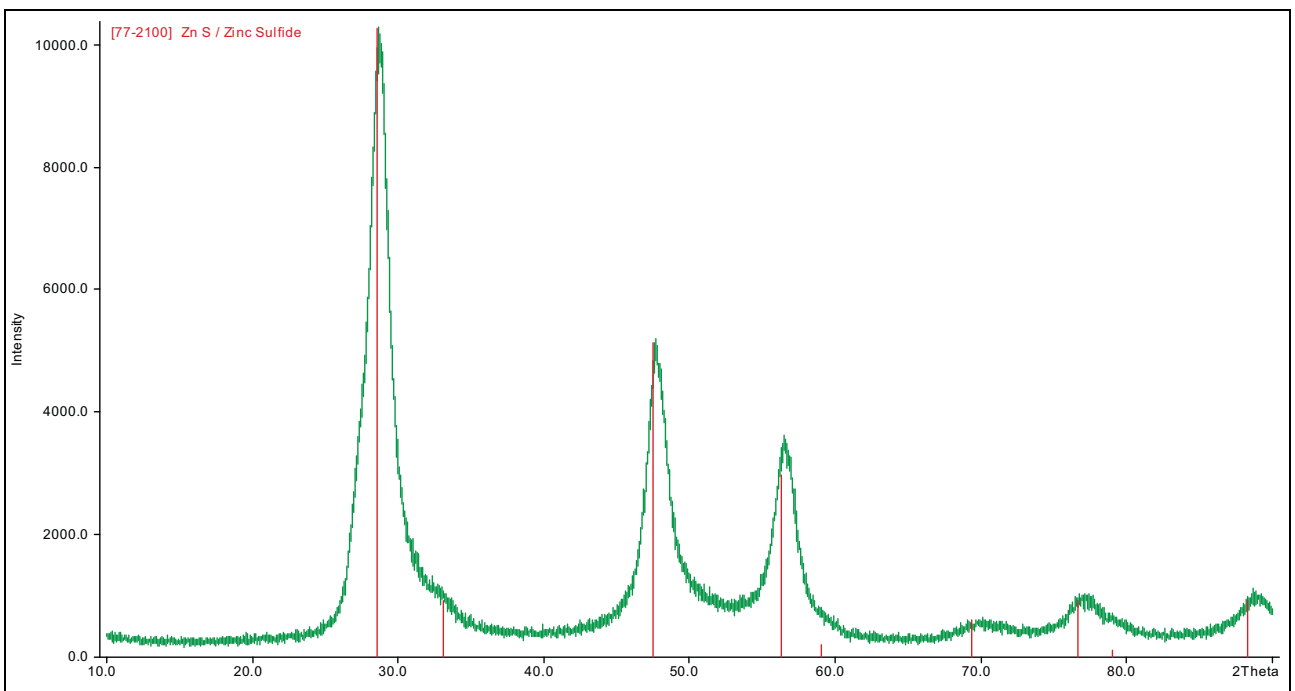


Рис. 31. Рентгенограмма порошка $ZnS_{0.25}O_{0.75}$.