

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методы исследования неорганических материалов
Методические указания по выполнению лабораторных работ
Направление подготовки 04.04.01 Химия

Ставрополь
2026

СОДЕРЖАНИЕ

№ п/п	Название задачи	стр.
1.	Дифракционные методы исследования	3
1.1.	Рентгенофазовый анализ	3
1.2	Кубическая сингония	7
2.	Электронная микроскопия	9
3.	Методы исследования свойств функциональных материалов.	15
4.	Расчет кинетических параметров по данным термогравиметрии	21
5.	Анализ состава поверхности методом оже-электронной спектроскопии	24
5.1.	Количественный анализ состава поверхности монокристаллов и пленок	24
5.2.	Распределение элементного состава по толщине тонких пленок и гетероструктур	27
6.	Количественный анализ содержания примесей методом атомно-флуоресцентной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	29
7.	Применение оптической микроскопии в неорганической химии	35
7.1	Исследование морфологии поверхности подложки, пленки, кристалла	35
7.2	Исследование микроструктуры поверхности поликристаллического образца.	36
7.3	Визуализация фазовых превращений при нагревании вещества.	36
8.	Метод высокотемпературной масс-спектрометрии в неорганической химии	39

Тема 1.

ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Шпанченко Р.В., Розова М.Г.

1.1. Рентгенофазовый анализ.

ЦЕЛЬ ЗАДАЧИ: определить состав неизвестной смеси по рентгенограмме, полученной в камере Гинье или на дифрактометре;
определить количественный состав смеси с использованием RIR.

ВВЕДЕНИЕ



44-258

SbSBr	d, Å	Int.	hkl	d, Å	Int.	hkl
Antimony Bromide Sulfide	6.296	26	110	1.9829	22	002
	4.876	3	020	1.8970	5	150,420
	4.195	27	120	1.8902	2	112
	4.119	9	200	1.8540	13	241,331
	3.794	16	210	1.8272	<1	401
Rad. CuKα1 λ 1.54056 Filter Mono. α-sp Dnt. Cut off 14.7 Int. Diffractometer I/I_{cor.} 3.02 Ref. Antipov, E., Putlin, S., Shpanchenko, R., Moscow State University, Moscow, Russia. <i>ICDD Grant-in-Aid</i> . (1993) Sys. Orthorhombic S.G. Pnam(62) a 8.2370(5) b 9.7491(6) c 3.9646(3) A 0.8449 C 0.4067 α β γ Z 4 mp 330d Ref. Ibid D_x 4.876 D_m SS/FOM F ₃₀ =158(.005,36) Color Orange Pattern taken at 26 C. The sample was provided by Shevelkov, A., Dikarev, E., Moscow State University, Moscow, Russia. CAS#: 14794-85-5. Prepared by heating of stoichiometric mixture of Sb, S and SbBr ₃ in sealed silica tube at 360 C for 10 hours followed by annealing at 310 C for 6 days. SbSBr melts with decomposition. Single crystal cell: a=8.212, b=9.720, c=3.963, S.G.=Pnam, Z=4, [Inushima, T., Uchinokura, K., <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 24 600 (1985)]. Silicon used as external standard. PSC: oP12.	3.673	6	011	1.7955	12	411
	3.334	4	111	1.7010	3	230
	3.143	3	220	1.7113	<1	131
	3.023	1	130	1.6774	1	222
	2.8818	100	121	1.6562	3	431
	2.8550	15	201	1.6246	2	060,510
	2.7413	12	211	1.5933	3	100,431
	2.6430	10	310	1.5000	4	312
	2.5307	3	230	1.5730	1	440
	2.5136	16	031	1.5656	<1	232
	2.4641	4	221	1.5380	3	042
	2.4303	7	040	1.5200	3	322
	2.4037	12	131	1.5110	1	142,200
	2.3919	3	320	1.4702	<1	331
	2.3366	2	140	1.4692	2	530
	2.1992	3	311	1.4408	2	242,332
	2.0972	8	330	1.4124	<1	201
	2.0334	1	400	1.3900	<1	300
	2.0477	1	321	1.3779	1	331
	2.0131	5	141	1.3713	2	152

Рис. 1. Карточка JCPDS PDF2.

Оценку количественного состава смеси проводят с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung). Эта величина равна отношению интенсивностей 100% линий I/I_c вещества и корунда (α-Al₂O₃) в смеси, содержащей по 50 вес.% компонентов.

Если все фазы в смеси идентифицированы и для них известны величины RIR, то $\sum X_k=1$, $k=1\dots n$, где n – число компонентов смеси, а X_k - соответствующие весовые доли. Тогда весовая доля компонента X_α из n присутствующих вычисляется по формуле:

$$X_\alpha = I_{i\alpha} / (RIR_\alpha * I_{i\alpha}^{rel}) * [\sum_k (I_{jk} / (RIR_{jk} * I_{jk}^{rel}))]^{-1}$$

где: $I_{i\alpha}$ – измеренная интенсивность для i рефлекса; $I_{i\alpha}^{rel}$ – относительная интенсивность этого рефлекса в PDF-2 базе; RIR_α - корундовое число для определяемой фазы. I_{jk} , I_{jk}^{rel} и RIR_k соответствующие величины для всех (включая α) компонентов смеси.

Значения интенсивностей необходимо определять с максимально возможной точностью, поэтому обычно используются интегральные интенсивности рефлексов. Проведение расчётов для нескольких рефлексов позволяет использовать статистические методы обработки и повысить точность количественного определения компонентов смеси. При выполнении задачи берут значения высот пиков. Присутствие неидентифицированных фаз или аморфных примесей делает использование данного метода невозможным.

ХОД ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАЧИ.

Для определения состава смеси использовать базу рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2. Общий вид карточки базы приведен на Рис.1. Для работы с базой существуют 3 указателя: алфавитный, Ганавальта (Hanawalt) и Финка (Fink). При выполнении задачи используются два последних.

Стандарты в указателе Ганавальта группируются по величинам первого характерного (имеющего максимальную интенсивность) межплоскостного расстояния. Внутри группы вещества располагаются в порядке уменьшения второго характерного межплоскостного расстояния. Третье значение d используется для предварительного отбора веществ. Иногда один и тот же стандарт бывает указан два или три раза - при перемене порядка межплоскостных расстояний. Например, если выбрана группа d : 3.58Å, 2.97Å и 2.43Å, то стандарт может находиться в группах 3.55-3.59Å, 2.95-2.99Å и 2.40-2.44Å. Такое дублирование необходимо, т.к. межплоскостные расстояния для различных компонентов смеси могут совпадать и могут быть ошибочно отнесены только к одному из них. Кроме того, проверка должна проводиться для всех групп, поскольку визуальное определение интенсивностей на рентгенограммах, полученных в камере Гинье, часто не позволяет однозначно выбрать наиболее яркие, а интенсивности на дифрактограммах сильно зависят

от способа приготовления образца и условий съёмки. Поэтому точность приводимых значений интенсивностей не следует преувеличивать.

Можно считать, что присутствие вещества в смеси установлено достаточно надёжно, если все яркие и большинство слабых линий, приведённых в карточке стандарта, присутствуют на рентгенограмме исследуемого образца. Если часть сильных (и средних) линий отсутствует, то совпадение остальных является случайным. Точность совпадения значений d должна быть не меньше $0.02-0.005\text{\AA}$ в зависимости от величины межплоскостного расстояния ($<0.05^\circ 2\theta$ для Си-излучения).

При проведении фазового анализа следует иметь в виду, что часть сильных линий на рентгенограмме может относиться к одной фазе, а часть к другой. В этом случае необходимо анализировать различные комбинации ярких линий с другими, менее яркими.

После определения одной из фаз, содержащихся в смеси, её линии вычитаются из рентгенограммы, а по оставшимся проводится аналогичный поиск.

Результаты выполнения задачи оформляются в виде следующей таблицы:

Исходная рентгенограмма		Стандарт №1 Карточка №		Стандарт №2 Карточка №	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
			RIR=		RIR=
		I_{jk}	I_{jk}^{rel}	I_{jk}	I_{jk}^{rel}

Количественный фазовый состав:

Вес. %:

Мол. %:

ЛИТЕРАТУРА

1 К задаче "Рентгенофазовый анализ"

1. Л.М.Ковба. "Рентгенография в неорганической химии". Изд.МГУ, 1991.
- 2 "International Tables for X-ray Crystallography. England. Birmingham: The Kynoch Press, 1974, v.1.
3. @Use of the Power Diffraction File@. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. Ed. by R.Jenkins, R.Anderson and G.J.McCarthy. 1991.
4. В.Л.Васильев, М.С.Нахмансон. "Качественный рентгенофазовый анализ"ю Новосибирск,1986.

1.2. Кубическая сингония.

ЦЕЛЬ ЗАДАЧИ: определить параметр кубической ячейки методом рентгеновской дифракции,
уточнить параметр ячейки методом МНК и определить качество индицирования.

ВВЕДЕНИЕ

Для кубической сингонии взаимосвязь межплоскостных расстояний с параметром a элементарной ячейки выражается формулой:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2).$$

Нетрудно видеть, что эту формулу можно записать как $Q_{hkl} = AN$, где $Q_{hkl} = 10^4/d_{hkl}^2$, $A = 10^4/a^2$

(определяемый параметр индицирования), N - сумма квадратов трёх простых чисел. Поэтому для индицирования достаточно найти величину A и умножить её на все возможные значения N , которые образуют ряд соответствующий $(h^2 + k^2 + l^2)$: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 и т.д. Некоторые члены ряда могут отсутствовать либо систематически, либо случайным образом. Систематические погасания указывают на наличие центрировки или других специфических элементов симметрии. Некоторые линии могут отсутствовать из-за их малой интенсивности. После того, как проиндицировано 10-15 линий на рентгенограмме, тип погасаний может быть достаточно легко установлен.

ХОД ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАЧИ

- Для начала индицирования определить первое значение $10^4/d_{\text{эксп.}}^2$, которое принять за $Q_{001} = A \cdot 1$.
- Рассчитать другие возможные значения $10^4/d_{\text{расч.}}^2$ и сравнить их с экспериментальными величинами. Если другие $Q_{\text{выч.}}$ не совпадают с $Q_{\text{эксп.}}$, то первое экспериментальное значение принять за $Q_{110} = A \cdot 2$ (затем $Q_{111} = A \cdot 3$ и т.д.) и повторить расчёт. Значение A , при котором всем (или почти всем) линиям на рентгенограмме могут быть приписаны индексы, можно принять за исходное значение. В процессе индицирования значение A должно периодически корректироваться по наиболее ярким линиям. Причём, чем больше Q_{hkl} , тем точнее определяется A . Поэтому первые линии на рентгенограмме

важны для правильного индцирования, тогда как параметр ячейки более точно определяется по дальним рефлексам.

- После того как для всех линий на рентгенограмме найдены индексы hkl , уточнить значение a методом МНК и определить стандартное отклонение.
- Данные занести в таблицу.

$d, \text{\AA}$	$I, \%$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	$10^4/d^2_{\text{расч.}}$	ΔQ	hkl	$(h^2+k^2+l^2)$

$a = \text{_____} (\text{____}) \text{\AA}$

Тип центрировки: _____

Погасания: _____

$F_{30} = \text{_____} (\overline{\Delta 2\theta}, N_{\text{poss.}})$

$M_{20} = \text{_____} (Q_{20}, \overline{\varepsilon}, N_{\text{poss.}})$

Литература

1. Л.М.Ковба. "Рентгенография в неорганической химии". Изд.МГУ, 1991.
2. А.Вест. "Химия твердого тела". т.т. 1,2. М., изд. Мир. 1988.
3. Г.Б.Бокий, М.А.Порай-Кошиц. Рентгеноструктурный анализ. т.т.1,2. Изд.МГУ, 1964.
4. Г.Липсон, Г.Стипл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., 1972.

Тема 2.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Путляев В.И., Кнотько А.В.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Определить кристаллическую структуру методом электронной дифракции.

ВВЕДЕНИЕ

Электронная дифракция в совокупности с традиционными методами исследования строения вещества позволяет провести более детальное структурное исследование кристаллической структуры. Метод обладает следующими особенностями:

1. Локальность - для получения необходимой структурной информации достаточно иметь образец с размерами порядка 1 мкм (и даже менее), что позволяет использовать поликристаллы (порошки);

2. Электронная микродифрактограмма* представляет собой почти плоское сечение обратной решетки (ОР) кристалла, здесь по сравнению с процессом получения изображения ОР в рентгеновском методе достигается явная экономия времени и усилий;

3. Из-за сильного рассеяния электронов в веществе часто наблюдаются дополнительные дифракционные эффекты (так называемые динамические эффекты), которые несут дополнительную информацию о структуре исследуемого кристалла; сильнее, чем в случае дифракции рентгеновских лучей выражены эффекты формы и размера кристалла и степени дефектности его структуры.

К недостаткам метода можно отнести:

1. Значительно меньшая точность определения межплоскостных расстояний (относительная точность порядка 2 – 5%);

2. Локальность метода – при получении интегральной информации об образце возможна некоторая степень произвола оператора.

В современном исследовании метод электронной дифракции реализуется чаще всего в просвечивающих электронных микроскопах, в которых электронный пучок разгоняется до энергий 100 - 400 кэВ. Электроны подвергаются фокусировке при помощи системы электромагнитных линз и проходят затем сквозь специальным образом приготовленный

тонкий образец, где и происходит процесс дифракции. Дифрагированные пучки и ослабленный первичный пучок регистрируются на фотопленке.

Геометрия электронной дифракции схематически представлена на рис. 1, она определяется известным законом Вульфа – Брегга: $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$ (λ - длина волны электрона, d – межплоскостное расстояние, θ - угол рассеяния). Величина длины волны электрона связана с его импульсом соотношением де Бройля: $\lambda = h / p$. А импульс задается ускоряющим

напряжением U : $p = \sqrt{2meU}$ для малых энергий и $p = \sqrt{\left(\frac{eU}{c}\right)^2 + 2meU}$ для больших

энергий (с учетом релятивистских поправок). Здесь c – скорость света в вакууме, e - заряд электрона, m – его масса. Отсюда для ускоряющего напряжения 200 кВ получаем длину волны 0.0025 нм (сравните длины волн электрона, рассчитанные по двум приведенным формулам для ускоряющих напряжений 5, 30, 100, 200 и 400 кВ). Сравнивая длины волн электрона с типичными параметрами кристаллических решеток, можно заключить, что радиус сферы Эвальда $1/\lambda$ велик по сравнению с параметром ОР, а сама сфера Эвальда с хорошей точностью может считаться плоскостью [1,2]. Так как при этом дифракция электронов наблюдается под малыми углами (порядка 1° , значит с определенной степенью точности можно полагать, что $2\sin \theta = \operatorname{tg} 2\theta$), закон Вульфа - Брегга, можно записать:

$$r = L (\lambda / d) \quad (1),$$

где r - расстояние от центра дифракционной картины (следа первичного пучка) до данного дифракционного пятна;

L - эффективная длина камеры (величина, определяющая масштаб дифракционной картины, может изменяться исследователем в достаточно широких пределах).

Соотношение (1) часто записывают в векторном виде с использованием вектора ОР кристалла** - $g_{hkl} = (1 / d_{hkl}) \mathbf{n}$, где $\mathbf{n}$ - единичный вектор направления в ОР:

$$r_{hkl} = (L \cdot \lambda) g_{hkl} \quad (2).$$

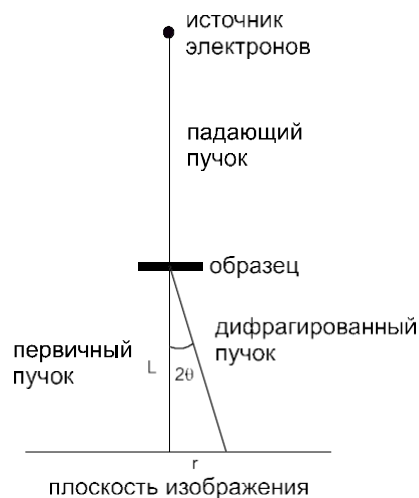


Рис. 1. Схема геометрии образования дифракционной картины.

Вид дифракционной картины будет зависеть от ориентации кристалла относительно электронного пучка. В частном случае, когда направление пучка совпадает с направлением в кристалле с целыми индексами h, k, l , микродифрактограмма будет иметь вид центросимметричной сетки дифракционных пятен.*** В принципе, имея набор таких проекций ОР кристалла, можно установить класс его дифракционной симметрии. Однако, чаще исследователь имеет альтернативные модели структур изучаемого кристалла и необходимо сделать выбор из них, т.е. подобрать модель подходящую под экспериментальную электронограмму. Один из существенных этапов этой работы индентификация микродифрактограммы. Это можно сделать следующими способами:

1. Сравнить экспериментальную электронограмму с одной из симметричных картин, приводимых в атласе электронограмм [1,2] или рентгенограмм [2,4].
2. Аналитическая процедура состоит из следующих шагов
 - 1.) Измеряются несколько векторов ОР не лежащих на одной прямой, находится отношение их длин и соответствующим рефлексам приписываются пробные индексы hkl ;
 - 2.) Измеряется угол между векторами ОР и приписываются этим векторам знаки и индексы в соответствии со значением угла;
 - 3.) Находится векторное произведение этих векторов, которое дает направление распространения электронного пучка (ось зоны);
 - 4.) В соответствии с индексами оси зоны и предполагаемой симметрией кристалла приписывают индексы hkl остальным пятнам на электронограмме.

Вышеприведенный метод имеет черты метода "проб и ошибок"; успех индентификации зависит от правильности выбора базисных векторов на шаге 1). Очень часто

(особенно в случае низкосимметричных кристаллов) приходится многократно повторять описанную процедуру.

Для облегчения расчетов используют компьютерные программы, реализующие подобный алгоритм индирования, например, пакет программ EMS, в версии для ОС MS DOS [3]

1. Построенный из совокупности самостоятельных программ, он позволяет, в частности:

- построить электронограмму кристалла с известной симметрией (программа DI);
- индировать электронограмму по схеме близкой к приведенной выше (программа IN);
- определять параметры кристаллической решетки (программа AJ),

для чего требует предварительно создать файл со структурными данными (программа BU).

ХОД ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАЧИ.

- В качестве образцов исследования целесообразно выбрать высокосимметричные кристаллы такие, как Si, MgO. Измельченный в агатовой ступке порошок поместить на пластиковую пленку-подложку, нанесенную на медную сетку.
- Сетку с препаратом поместить в держатель микроскопа JEM-2000FXH. Ввести держатель с образцом в колонну электронного микроскопа и откачать до остаточного давления $2 - 3 \times 10^{-5}$ Па.
- Включить напряжение на аноде 80 кВ и медленно поднять его до 200 кВ. Включить накал катода. Установить увеличение 30000х и выбрать участок с достаточным количеством мелких кристаллов исследуемого вещества. Подняв увеличение до 100000х, выбрать подходящий для электроннодифракционного исследования кристалл с прозрачным для электронного пучка участком не менее 0.1 мкм в поперечнике.
- Тщательно сфокусировать образец. Перейти в режим наблюдения дифракционной картины. Установить длину камеры 100 см (или чуть менее). Сфокусировать и сфотографировать дифракционную картину. Сравнить полученную дифрактограмму с одной из приведенных в атласе для кристаллов с данным типом симметрии.
- С помощью пакета EMS и аналитической процедуры, изложенной во введении, проиндицируйте полученную электронограмму и определите ориентацию образца относительно электронного пучка. Проиндицируйте полученную картину, оцените параметр решетки кристалла.
- В отчете о выполнении задачи должны быть отмечены:

- результаты индирования дифракционной картины;
- ориентация образца относительно электронного пучка;
- закон погасания и вывод о тесе дифракционной симметрии кристалла;
- результаты определения параметра(ов) решетки кристалла;
- построенная с помощью пакета EMS теоретическая дифрактограмма.

Примечания.

^ж В работе рассматривается только электронная микродифракция тонких кристаллических объектов (в зарубежной литературе данный метод носит название Selected Area Electron Diffraction - сокращенно SAED).

^{жж} Теория обратной решетки и ее применение при решении дифракционных задач см. монографии по электронной микроскопии [1] или по рентгенографии [5].

^{жжж} Соотношения между симметрией кристалла и его дифракционной симметрией (Лауэ-классом) приведены напр, в [4].

^{жжжж} Данная часть работы может быть проведена в виде ознакомительной беседы с демонстрацией под руководством преподавателя.

ЛИТЕРАТУРА

1. П-Хирш, А,Хови и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: "Мир", 1968, 574 с.
2. С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л-ШРасторгуев. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: МИСиС, 1994, 328 с.
3. P.A.Stadelmann. EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science, Ultramicroscopy, 1987, v.21, p.131-146.
4. Л.И.Миркин, Рентгеноструктурный анализ. Индирование рентгенограмм (Справочное руководство). М.: Наука, 1981, 496 с.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М,: ИЛ, 1961,

Контрольное задание.

На предложенном вам рисунке представлена электронограмма кристалла флюорита (CaF_2) или кремния, рассчитанная программой EMS для ускоряющего напряжения 200 кВ и длины камеры 70 см,

- проиндицируйте электронограмму

- постройте дифракционную картину от кристалла флюорита для направлений электронного пучка (100) и (111)
- для приведенной электронограммы определите индексы (uvw) направления электронного пучка
- определите параметр решетки по электронограмме
- каков был бы вид дифракционной картины, если бы вместо электронного пучка использовали $\text{Cu - K}\alpha$ рентгеновское излучение? В чем причина различий?
- Как используя рентгеновское излучение получить картину, подобную электронограмме?

Тема 3.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Решетова Л.Н., Бобылев А.П.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: приготовить образцы, снять спектр, провести отнесение полос в спектре.

ВВЕДЕНИЕ

Колебательная спектроскопия объединяет спектры поглощения в инфракрасной области и спектры комбинационного рассеяния. Оба вида спектров связаны с периодическими изменениями относительного расположения атомных ядер, т.е. с колебательным движением молекул или ионов.

Если подвергнуть какое-либо вещество воздействию непрерывной световой энергии инфракрасного диапазона ($10 - 5000\text{см}^{-1}$) и разложить прошедший через вещество световой поток по длинам волн, а затем измерить энергию светового потока в зависимости от длины волны, то получится спектр поглощения (пропускания) данного вещества (рис.1).

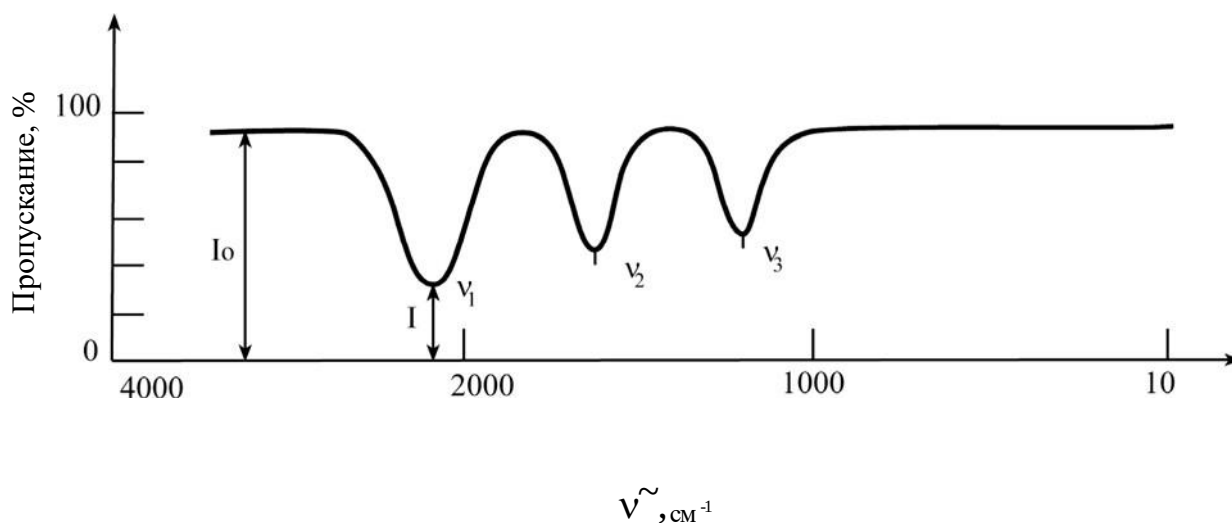


Рис. 1. Инфракрасный спектр

На фоне базовой линии с интенсивностью I_0 появляются полосы поглощения с волновыми числами ν_1, ν_2, ν_3 и т.д. (ν - величина, обратная длине волны (в см), измеренной в вакууме. В

прикладной спектроскопии волновое число обычно называют частотой). Интенсивности I этих полос различны и могут измеряться в % пропускания $T = I / I_0 \cdot 100$.

В зависимости от состава, строения и природы химической связи спектр вещества является индивидуальным по числу полос, их положению на шкале волновых чисел и интенсивности. Современные компьютерные базы данных колебательных спектров позволяют по спектру вещества провести его идентификацию и качественный анализ на наличие отдельных атомных группировок (например, OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , H_2O , NH_3 , CO_2 и т.д.).

Колебания, частоты которых сохраняют свое значение в спектрах разных веществ, называются характеристическими, а их частоты – характеристическими групповыми частотами.

ИК область спектра охватывает диапазон длин волн от 10 см^{-1} , что соответствует нижнему пределу колебательных частот молекул, до границы видимой области ($\sim 12000 \text{ см}^{-1}$). Вся ИК область условно делится на ближнюю, среднюю и дальнюю или длинноволновую. Длинноволновой областью ИК спектра обычно принято считать спектральный интервал $10 - 400 \text{ см}^{-1}$, хотя граница между средней и длинноволновой областью определена не строго и находится в районе $400 - 500 \text{ см}^{-1}$. Область спектра ниже 10 см^{-1} исследуется методами микроволновой и радиоспектроскопии.

Полосы поглощения, наблюдающиеся как в низкочастотной (от 10 до 400 см^{-1}), так и в других ИК областях (от 400 до 5000 см^{-1}) имеют единую природу и интерпретируются на основе теории колебаний многоатомных систем и электрооптической теории интенсивности. Длинноволновые ИК спектры могут быть уникальным источником информации о строении и свойствах неорганических, координационных, металлоорганических соединений, полимеров и биологических объектов. Спектры низкочастотной ИК области используются в конформационном анализе, при изучении межмолекулярных взаимодействий, для расчета термодинамических функций. Эти спектры находят широкое применение в химии, при изучении динамики кристаллических решеток, в исследованиях энергетических уровней в твердых телах. В дальней ИК области находятся частоты собственных колебаний водородной связи, колебаний связей между тяжелыми атомами, скелетных колебаний (особенно чувствительных к пространственному строению и межмолекулярной ассоциации), частоты колебаний кристаллических решеток. Эта область охватывает также валентные и деформационные колебания $\text{Me} - \text{O}$, $\text{Me} - \text{N}$, $\text{Me} - \text{Hal}$, $\text{Me} - \text{Chal}$, колебания лигандов. При изучении ИК спектров неорганических соединений

необходимо сочетать анализ низкочастотных полос с анализом полос в других областях, используя при интерпретации теорию колебаний. Низкочастотные полосы поглощения соответствуют, как правило, нехарактеристическим колебаниям, в которых принимают участие практически все атомы молекулы. Поэтому составление корреляционных таблиц между частотами и колебаниями определенных химических связей или групп не всегда возможно.

Техника и методика ИК спектроскопии

По общим принципам устройства ИК спектрометров их можно разделить на две основные группы. Первая включает приборы с последовательным сканированием и регистрацией спектра с помощью одноканального приемника, а вторая – спектрометры, в которых на приемник попадает излучение всего изучаемого спектрального диапазона, но сигналы преобразуются и расшифровываются так, что можно получить информацию о каждом отдельном участке с регистрацией полного спектра во всем диапазоне. Приборы этих групп могут быть диспергирующие и недиспергирующие. По схеме освещения ИК спектрометры бывают одно- и двухлучевые. При однолучевой схеме спектр поглощения исследуемого вещества регистрируется вместе с фоновым поглощением. Чтобы получить спектр (в процентах пропускания), нужно зарегистрировать также кривую интенсивности испускания источника (фоновый спектр). Принимая интенсивность при каждой λ в регистрируемом спектре и спектре испускания соответственно как I_λ и $I_{0\lambda}$, находят значение пропускания $T_\lambda = (I_\lambda / I_{0\lambda}) \cdot 100 \%$ и строят по точкам спектральную кривую зависимости от λ (или от ν). Обычно используется двухлучевая схема, которая позволяет выравнивать фон, т.е. линию полного пропускания, и компенсировать поглощение атмосферных паров H_2O и CO_2 .

Диспергирующие приборы первой группы – это сканирующие спектрометры. В качестве диспергирующего устройства (т.е. устройства для разложения спектра) используются призмы из монокристаллов KBr, NaCl, LiF (для средней ИК области $400 - 5000 \text{ см}^{-1}$), CsI (для $400 - 200 \text{ см}^{-1}$) и дифракционные решетки. Несмотря на высокое качество этих приборов, они все больше заменяются на Фурье-спектрометры, относящиеся к группе недиспергирующих приборов.

Недиспергирующие приборы. В основу конструкции Фурье- спектрометров положено явление интерференции волн электромагнитного излучения. Для изготовления этих приборов используются интерферометры нескольких типов. Однако, наибольшее распространение получил интерферометр Майкельсона (рис.2). Поток инфракрасного

излучения от источника преобразуется в параллельный пучок и затем разделяется на два луча приблизительно одинаковой интенсивности с помощью светоделителя. Один луч попадает на подвижное зеркало, другой – на неподвижное. Отраженные от зеркал лучи возвращаются тем же оптическим путем на светоделитель. Эти лучи интерферируют благодаря приобретенной разности хода, а, следовательно, и разности фаз. В результате интерференции получается сложная интерференционная картина, которая является наложением интерферограмм, отвечающих определенной разности хода и длине волны излучения. Объединенный световой поток проходит через образец и попадает на приемник излучения. Усиленный сигнал записывается и одновременно поступает на запись в компьютер. Кривые зависимости подаваемого сигнала от разности хода носят название интерферограммы, Фурье-преобразование которой дает спектр поглощения образца. Фурье- спектрометры имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с диспергирующими спектрометрами. Во-первых, это выигрыш в энергии, т.к. при сканировании в каждый момент времени на приемник попадает излучение всего исследуемого спектрального диапазона длин волн, а не узкий его участок после монохроматора.

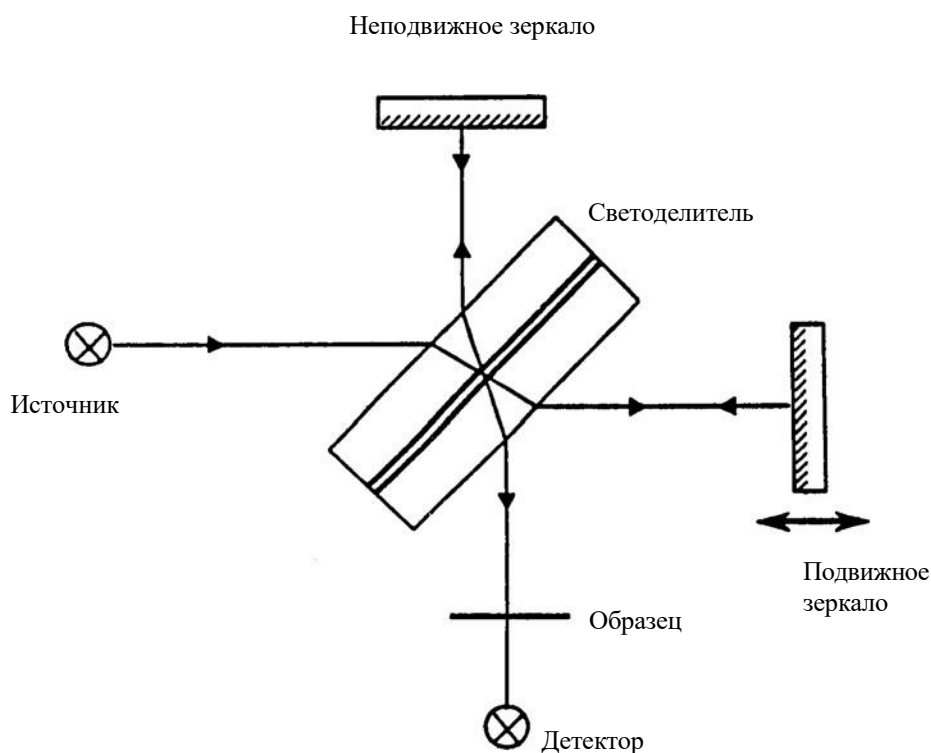


Рис.2. Интерферометр Майкельсона

Это преимущество интерферометров особенно важно в длинноволновой области, где интенсивность излучения источника мала и отношение сигнала к шуму является лимитирующим фактором. Во-вторых, высокая разрешающая способность Фурье-спектрометров, которая достигается увеличением длины перемещения зеркала. Кроме того, эти приборы обладают высокой чувствительностью, точностью определения волновых чисел и интенсивности излучения, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала, а также быстродействием (время сканирования для интервала в несколько сотен см⁻¹ составляет менее 1сек.). Эти достоинства и определяют большие, зачастую даже уникальные возможности Фурье-спектроскопии, которая находит широкое применение в различных направлениях науки и техники.

ХОД ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАДАЧИ

- Изучение устройства и техники работы на фурье-спектрометре фирмы Perkin – Elmer PE-FTIR – 1720.
- Подготовка прибора к работе.
- Градуировка прибора: получение спектра поглощения атмосферных паров воды. (По какой схеме освещения должен работать прибор при этом?)
- Подготовка образцов в виде суспензии в вазелиновом масле и таблетки в полиэтилене, съемка ИК спектров поглощения образцов в низкочастотной области (По какой схеме освещения должен работать прибор в этом случае?)
- Распечатка полученных спектров, таблицы частот и интенсивностей полученных полос поглощения на плоттере.
- Привести в таблице в порядке уменьшения частоты максимумов полос поглощения и их интенсивность (интенсивность оценивается либо в % пропускания, либо визуально: и – интенсивная, ср. – средняя, сл. - слабая, пл. – плечо).
- Сделать отнесение полос поглощения в полученных спектрах на основании имеющихся литературных данных, сравнить полученные значения частот с литературными и провести идентификацию исследованных соединений.

Полученные в ходе работы результаты привести в виде таблиц, например:

Таблица 1

ИК спектр поглощения $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$

Частоты, см^{-1} Экспериментальны е данные	I	Частоты, см^{-1} литературные данные [*]	I	Отнесение [*]

В отчете о проделанной работе привести краткую характеристику метода ИК спектроскопии, более подробно – фурье-спектроскопии и применение длинноволновой спектроскопии для исследования неорганических соединений; описать экспериментальную часть работы; сделать выводы на основании связи полученных результатов и строения исследованных соединений; привести список использованной литературы.

Литература

1. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир. 1966
2. К. Накамото. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир. 1991
3. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. М., Мир. 1981, С. 66-72
4. Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. Физические методы исследования в химии. М., Высшая школа. 1987, С. 264-271
5. А.И. Григорьев. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. М., МГУ. 1977
6. А. Уэллс. Структурная неорганическая химия. М., Мир. 1987
7. К. Бенуэлл. Основы молекулярной спектроскопии. М., Мир. 1985

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методы исследования неорганических материалов
Методические указания по организации самостоятельных работ
Направление подготовки 04.04.01 Химия

Ставрополь
2026

ВВЕДЕНИЕ

Под рентгенографическим анализом понимается совокупность разнообразных методов исследования, в которых используется рентгеновское излучение – поперечные электромагнитные колебания с длиной волны $10^{-2} - 10^2$ Å. Применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что его длина волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке кристаллов, которая для него является естественной дифракционной решеткой. Сущность рентгеновских методов анализа как раз и заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

Рентгенографические методы анализа широко используются для изучения структуры, состава и свойств различных материалов, и в том числе, строительных. Широкому распространению рентгенографического анализа способствовала его объективность, универсальность, быстрота многих методов, точность и возможность решать разнообразные задачи, часто не решаемых другими методами исследования. С помощью рентгенографического анализа исследуют: качественный и количественный минералогический и фазовый состав минералов (рентгенофазовый анализ); тонкую структуру кристаллических веществ – форму, размер и тип элементарной ячейки, симметрию кристалла, координаты атомов в пространстве (рентгеноструктурный анализ); степень совершенства кристаллов и наличия в них зональных напряжений; размер мозаичных блоков в монокристаллах; тип твердых растворов, степень их упорядоченности и границы растворимости; размер и ориентировку частиц в дисперсных системах; текстуру веществ и состояние поверхностных слоев различных минералов; плотность, коэффициент термического расширения, толщину листовых материалов и покрытий; внутренние микродефекты в изделиях (дефектоскопия) и т.д. [1].

В последние 20 лет внимание исследователей в разных областях науки стали привлекать объекты нанометрового размера. Можно утверждать, что наука и технологии 21 века будут иметь наноразмерный характер. Это связано с тем, что уменьшение размеров частиц до ~10 нм приводит к резкому изменению их свойств, а также свойств материалов, полученных на их основе. Таким образом, уменьшение размеров объектов является одним из способов получения материалов с новыми, зачастую уникальными, свойствами.

Прорыв в области нанотехнологии связан конечно же с появлением новых методов исследования. Изобретение сканирующего туннельного микроскопа (СТУ) и атомно-силового микроскопа (АСМ) дало новые средства наблюдения, изучения и манипулирования в нанобъектах. Однако, традиционные методы исследования не утратили своего значения и успешно применяются для получения новых данных в этой развивающейся области науки. К ним относится и метод рентгеновского исследования. Рассмотрим теоретические основы этого метода.

СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ ЛУЧЕЙ

Рентгеновское излучение возникает в результате столкновения электронов, летящих с большими скоростями, с материалом анода рентгеновской трубки. Спектры испускания рентгеновских лучей бывают двух типов: сплошные (белые) и линейчатые (характеристические). Сплошной (белый) и характеристический спектры рентгеновского излучения показаны на рис. 1. [2].

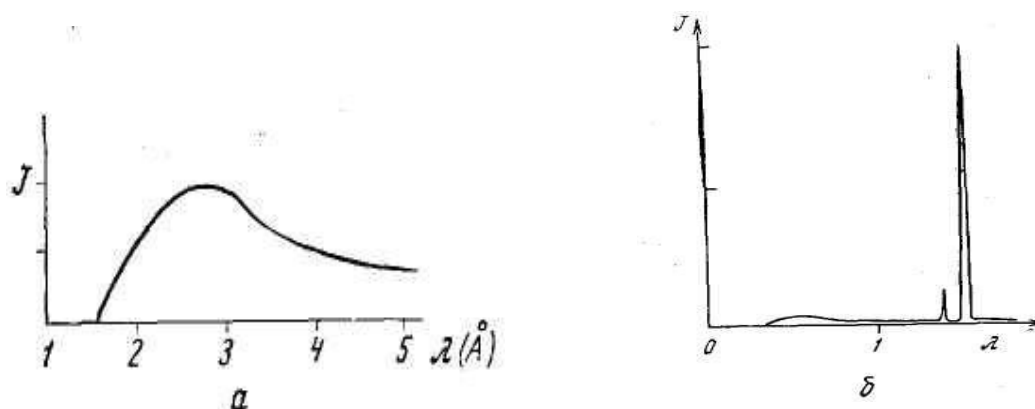


Рис. 1. Спектр испускания рентгеновских лучей:

a – при напряжении, меньшем напряжения возбуждения ($U = 8$ кВ),

б – при напряжении, большем напряжения возбуждения (Cu-анод, $U = 40$ кВ)

Электрон, летящий со скоростью v , при ударе об анод трубки тормозится, часть его энергии (p) расходуется на взаимодействие с материалом анода, а остальная энергия переходит в энергию электромагнитного излучения, зависимость длины волны которого от энергии электрона выражается уравнением Эйнштейна

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{mv^2}{2} - p \quad (1)$$

Если величина p мала по сравнению с энергией электрона и ею можно пренебречь, то образующееся излучение будет иметь максимальную энергию, т. е. минимальную длину волны. Если же величина p отлична от нуля, то образующееся излучение имеет большую длину волны. Множество тормозящихся электронов теряют различную часть своей энергии и испускают кванты, дающие в совокупности непрерывное по длине волны рентгеновское излучение, которое называют *тормозным* или *сплошным*.

Постепенное увеличение падения напряжения на рентгеновской трубке сначала не вызывает качественных изменений в спектре, но при определенном значении напряжения вид спектра резко изменится (рис. 1, *б*). Вместо плавного изменения интенсивности при определенных значениях длин волн появляются резкие максимумы интенсивности излучения, т. е. на сплошной спектр налагается линейчатый.

Напряжение, при котором появляются линии характеристического спектра, называется *напряжением возбуждения*. При этом напряжении энергия летящих электронов достаточна, чтобы при соударении выбить электроны с внутренних оболочек атомов за их пределы. Такие атомы находятся в возбужденном, не-

стабильном состоянии. Возвращение атома в стабильное состояние происходит при переходе электронов с заполненных оболочек на свободную с испусканием квантов рентгеновского излучения, которое называют *характеристическим* или *дискретным*. Если в атоме выбиты электроны K -оболочки, то при возвращении его в стабильное состояние на K -оболочку переходят электроны L -оболочки (этому переходу соответствуют K_{α_1} – и K_{α_2} – линии спектра) или M -оболочки (K_{β} линии спектра).

Наиболее яркими в K -серии являются α_1 -, α_2 - и β_1 - линии, их относительная интенсивность $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta_1} \approx 10 : 5 : 2$, однако это отношение может ме-

няться при разных способах регистрации излучения и условиях съемки из-за разного поглощения излучения с разной длиной волны. Все линии серии возникают одновременно: для появления любой линии серии необходимо выбить электрон с K -оболочки. Линейчатый спектр L -серии значительно сложнее, чем K -серии.

При изменении порядкового номера элемента меняются длины волн характеристического излучения. Закон изменения длины волны характеристического излучения в зависимости от порядкового номера элемента был открыт Мозли. Он выражается для K -серии уравнением

$$\frac{1}{\lambda} = R (Z - 1)^2 \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \text{ см}^{-1} \quad (2)$$

где R – постоянная Ридберга; Z – порядковый номер элемента; $n = 2, 3...$ Для одной и той же линии спектра, например K_{β} , длина волны обратно пропорциональна $(Z-1)^2$, т.е. с увеличением атомного номера вещества анода длина волны характеристического излучения в пределах одной серии уменьшается. Длинноволновое рентгеновское излучение называют мягким, коротковолновое – жестким. Граница между ними условна (~ 1 А). Для каждого анода $\lambda_{K\alpha} > \lambda_{K\beta}$, поскольку $E_L - E_K < E_M - E_K$, и интенсивность $J_{K\alpha} > J_{K\beta}$, поскольку вероятность перехода электрона на K -оболочку с соседней L -оболочки больше, чем с M -оболочки за счет экранирования в последнем случае.

Величина порога возбуждения характеристического излучения различна для разных серий. Она определяется прочностью связи электронов в атоме анода. Наиболее прочно связаны K -электроны. Для их выбивания из атома требуется наибольшая энергия, которой отвечает самый высокий порог возбуждения. Энергия всех K -электронов (максимум двух) одинакова, поэтому все линии K -серии данного анода имеют один порог возбуждения. Для медного анода он равен 9 кВ, для молибденового 20 кВ. Порог возбуждения других серий ниже, поэтому если присутствует K -серия, то присутствуют и другие возможные для данного анода серии характеристического излучения.

ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Рентгеновское излучение, проходя через вещество, рассеивается электронами (рассеяние ядрами пренебрежимо мало) или вызывает процессы типа фотоэффекта: выбиваются электроны с различных уровней облучаемого образца,

что вызывает появление вторичного рентгеновского излучения. По длине волны и интенсивности вторичного излучения можно определить содержание того или иного элемента в образце, что используется в рентгенофлуоресцентном анализе.

Рассеяние рентгеновских лучей электронами может быть когерентным (без изменения длины волны) и некогерентным. Во втором случае часть энергии рентгеновского кванта при упругом соударении передается электрону (эффект Комптона, который наблюдается в основном для жесткого рентгеновского излучения).

Когерентно рассеянные рентгеновские лучи могут интерферировать между собой, причем дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, так как межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения. Для нахождения условий возникновения дифракционных максимумов кристалл условно рассматривают как совокупность атомных плоскостей. Волны, «отраженные» разными плоскостями (рис.2), взаимодействуют между собой — интерферируют. Результирующая интерференции когерентных волн определяется их амплитудами и относительными фазами. Отраженные лучи будут усиливаться, если разность хода для лучей, отраженных от соседних плоскостей, окажется равной целому числу длин волн.

Из рисунка можно видеть, что это отвечает условию $n\lambda = 2d \sin \theta$. Действительно, разность хода лучей 1 и 2 равна:

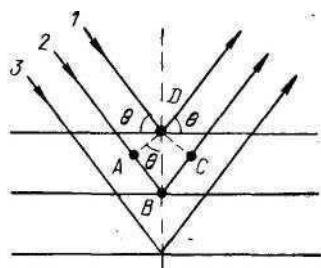


Рис. 2. Схема «отражения» рентгеновских лучей от атомных плоскостей.

$\Delta = AB + BC = 2d \sin \theta$, если расстояние между плоскостями d , а угол падения лучей θ . Раскрыв величину Δ , получим уравнение Брегга — Вульфа:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (3)$$

При «отражении» рентгеновского излучения с длиной волны λ от плоскостей с межплоскостным расстоянием $d_{(hkl)}$ дифракционные лучи возникают лишь под углами $\theta_n = \arcsin (n\lambda / 2d_{(hkl)})$. Целые числа $n = 1, 2, 3 \dots$, показывающие, сколько длин волн укладывается в разности хода лучей, «отраженных» соседними плоскостями, называют *порядком отражения*.

Задачи, решаемые с помощью уравнения Брегга — Вульфа, можно разделить на две группы.

1. *Рентгеноспектральный анализ* — измерение длины волны и изучение спектрального состава рентгеновского излучения по известным межплоскостным расстояниям $d_{(hkl)}$ кристалла и экспериментально измеренным значениям углов от-

ражения θ .

2. *Рентгеноструктурный анализ* — расчет межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и других структурных характеристик кристалла по известной длине волны излучения и экспериментально измеренным значениям углов отражения θ и интенсивностей дифракционных максимумов. Поскольку из эксперимента не всегда удается определить порядок отражения n , то рассчитывают отношение $d_{(hkl)}/n$. Если (hkl) — символ отражающей серии плоскостей, а hkl — символ рентгеновского отражения — символ интерференции, который включает и порядок отражения, т.е. hkl есть $n(hkl)$, то $d_{(hkl)}/n = d_{hkl}$ и уравнение Брегга — Вульфа принимает вид $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$.

Приведенный вывод условий дифракции основан на допущении, что рентгеновские лучи: 1) «отражаются» плоскостями из атомов, хотя реально они рассеиваются каждым электроном кристалла независимо; 2) не преломляются при переходе из воздуха в кристалл и из кристалла в воздух; 3) не ослабляются по мере проникновения в глубь кристалла и т. д.

Чтобы получить дифракционный луч, необходимо расположить отражающую серию плоскостей (hkl) под таким углом θ к первичному пучку рентгеновских лучей, который следует из уравнения Брегга — Вульфа для данного межплоскостного расстояния и используемой длины волны λ .

Возможно несколько способов вывода кристалла в отражающие положения.

1. *Полихроматический метод, или метод Лауэ*. Неподвижный монокристалл помещают в пучок полихроматического излучения, в непрерывном спектре длин волн которого найдутся и отвечающие условию дифракции. Непрерывным по длине волны является тормозное излучение, поэтому съемку по методу Лауэ ведут главным образом на тормозном излучении, и лишь отдельные дифракционные максимумы могут возникнуть на линиях характеристического излучения.

2. *Методы вращения кристалла*. Исследуемый монокристалл вращают, меняя его ориентацию относительно первичного пучка монохроматического излучения. При некоторых ориентациях выполняются условия дифракции.

3. *Метод порошка (Дебая — Шеррера)*. В пучок монохроматического излучения помещают тонкодисперсный поликристаллический агрегат, среди множества хаотически ориентированных частиц, которого имеются и отвечающие условию дифракции.

В двух последних методах необходимо монохроматическое рентгеновское излучение. Однако излучение рентгеновской трубки сложно по спектральному составу, поэтому реальная дифракционная картина от кристалла представляет собой множество наложенных друг на друга дифракционных картин, полученных на излучениях разной длины волны. Наиболее интенсивным является излучение K_α . Оно примерно в 7 раз ярче следующего по интенсивности K_β -излучения и на несколько порядков интенсивнее тормозного. Поэтому в методах монохроматического исследования кристаллов используют дифракционную картину K_α -излучения, а картины тормозного и K_β -излучений оказываются помехой. Тормозное излучение силу своей непрерывности создает на рентгенограмме вуаль. Для ее ослабления съемку ведут в режиме оптимального напряжения на трубке при котором отношение интенсивностей характеристического и тормозного излучений максимально. Оптималь-

ным для медного анода является напряжение 50, для молибденового — 80 кВ. Для устранения K_β - излучения используют свойство вещества селективно поглощать рентгеновские лучи в зависимости от их длины волны. Можно подобрать вещество - β -фильтр, при определенной толщине которого он полностью поглощает K_β излучение, ослабляя K_α -излучение лишь незначительно. Атомный номер вещества β -фильтра должен быть на единицу меньше номера вещества анода.

Регистрация рентгеновского излучения, отраженного от исследуемого образца, проводится либо фотографическим методом, либо ионизационным и сцинтилляционным. Фотографический метод основан на способности рентгеновского излучения (как и видимого света) разлагать бромид серебра фотоэмульсии. Способность же рентгеновского излучения ионизировать газы и вызывать люминесценцию некоторых кристаллов используется в ионизационном, сцинтилляционном и др. методах регистрации. В зависимости от способа регистрации излучения, назначения, а также конструктивных особенностей используются различные рентгеновские аппараты. В последнее время широкое распространение получили рентгеновские дифрактометры, в которых ионизационные счетчики Гейгера-Мюллера заменены на более совершенные пропорциональные и сцинтилляционные счетчики. Кроме того, они, как правило, снабжены управляющими и обрабатывающими компьютерами.

В данном методическом пособии мы рассмотрим, как обрабатываются рентгеновские дифрактограммы, полученные на современных дифрактометрах (Дрон-3, Дрон-4).

Типичный вид рентгеновской дифрактограммы приведен на рис.2.1. (практические работы). Она представляет собой набор пиков различной интенсивности при разных значениях угла отражения θ (2θ). Обработка рентгеновских дифрактограмм сводится к определению положения пика, т.е. 2θ , и его интенсивности. По значениям 2θ проводят расчеты межплоскостных расстояний по формуле Вульфа-Брегга. Интенсивность пика определяется его высотой или площадью. Измерения интенсивности пиков по высоте проводят при идентификации фаз. При этом под пиком проводят плавную линию фона, от которой ведут измерение. В пределах одного пика линию можно считать прямой и горизонтальной. Интенсивность самого яркого пика принимают за 100, интенсивность остальных пиков оценивают в долях от него, т.е. измеряют относительные интенсивности. При современной рентгеновской съемке на дифрактометрах, снабженных компьютером, идет компьютерная обработка результатов и к рентгенограмме компьютер «выдает» таблицу пиков спектра, в которой для каждого пика приводится значение 2θ , относительная интенсивность и межплоскостные расстояния.

Каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину, которая определяется положением пиков и их интенсивностью. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них.

Если съемка проводилась без фильтра и на рентгенограмме присутствуют не только α -, но и β -линии, то при расчете последние необходимо обнаружить и

исключить. Поступают таким образом. Сначала, принимая все линии за α -линии, находят для них значения d ; могут присутствовать только β -линии с такими d , которые соответствуют наиболее ярким α -линиям. Поэтому, взяв значение d_α для яркой линии, находят соответствующее значение d_β и угол, отвечающий этому значению d ; при отсутствии таблиц значение $\sin\theta$ яркой линии умножают на $\lambda_\beta / \lambda_\alpha$ и по найденному значению $\sin\theta_\beta$ находят угол θ_β . Если среди линий снимка есть линия с близким θ и значительно меньшей интенсивностью, чем соответствующая α -линия, то она приписывается β -излучению и исключается.

При проведении систематического исследования образцов, содержащих не большой набор известных компонентов, рекомендуется вести съемку на одном и том же излучении и приготовить стандартные рентгенограммы возможных компонентов. В этом случае фазовый анализ можно проводить, сопоставляя непосредственно углы θ различных фаз или даже рентгенограмму смеси с рентгенограммами возможных ее компонентов.

При рентгенографическом исследовании поликристаллических образцов, в том числе нанометрового размера, а также цементного камня, сложно структурированных бетонов проводятся:

1. идентификация вещества, т.е. определение его фазового состава;
2. определение количества фаз в образце (количественный фазовый анализ);
3. оценка размеров кристаллитов;
4. определение параметров элементарной ячейки фаз;
5. определение структуры.

Рассмотрим, как решаются некоторые из этих задач.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВА ПО МЕЖПЛОСКОСТНЫМ РАССТОЯНИЯМ

В большинстве случаев по известному набору межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей можно определить фазовый состав вещества, если известны аналогичные данные для компонентов смеси.

Значения межплоскостных расстояний для различных веществ приведены в справочниках. Наиболее полной является рентгенометрическая картотека ASTM, которая издавалась Американским обществом по испытанию материалов до 1970 г. Последующие выпуски издаются Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS), эти данные можно найти в электронном ресурсе JCPDS.

Рентгенометрическая картотека ASTM снабжена двумя указателями — предметным и «ключом». Если валовой химический состав известен, то задача сводится к сопоставлению рентгенометрических данных (I и d), полученных для исследуемого образца, с аналогичными данными для сравнительно не большого количества возможных химических соединений. В этом случае удобно пользоваться предметным указателем.

Более сложная задача — определение фазового состава при неизвестном химическом составе. Во многих случаях эта задача однозначно не решается, потому что изоструктурные вещества могут давать близкие рентгенограммы, мало различающиеся по величинам d и I . В этом случае желательно провести хотя бы качественный химический анализ.

Для облегчения идентификации веществ с помощью рентгенометрической картотеки она снабжена ключом. Для ключа отбираются три наиболее характерных межплоскостных расстояния (желательно в области сравнительно больших d (8—2 Å) с высокой интенсивностью соответствующих им линий.

Вещества в ключе группируются по величинам первого характерного межплоскостного расстояния (например, вещество с характерным $d=3,03$ Å помещается в группу от 3,00 до 3,04 Å). Внутри группы вещества располагаются в порядке уменьшения второго характерного межплоскостного расстояния. Третье значение необходимо для предварительного отбора веществ. Иногда одно и то же вещество помещается в ключе два-три раза — меняется порядок межплоскостных расстояний. Если, например, в качестве трех характерных межплоскостных расстояний выбраны 3,56, 2,95 и 2,43, то вещество может быть помещено в группах 3,55—3,59, 2,95—2,99 и 2,40—2,44. Такое дублирование необходимо из-за того, что одно из межплоскостных расстояний может совпадать с d другого вещества и может быть ошибочно отнесено только к этому веществу.

Предварительный отбор по ключу позволяет выбрать группу в 5—10 веществ. Более полные данные для этих веществ приведены в отдельных карточках (номера которых наряду с названием и формулой веществ приводятся в ключе).

Можно считать, что присутствие веществ в смеси установлено достаточно надежно, если все яркие и большинство слабых линий, приводимых в карточке для данного вещества, присутствуют на рентгенограмме исследуемого образца. Если же часть ярких линий отсутствует, то совпадение остальных линий является случайным. При идентификации следует иметь в виду, что часть ярких линий на рентгенограмме образца может относиться к одной фазе, а часть — к другой. Поэтому просматриваются различные комбинации наиболее интенсивной линии с другими.

Наиболее трудно однозначно идентифицировать вещества, кристаллизующиеся в кубической сингонии, особенно если такое вещество присутствует в небольшом количестве (большинство его немногочисленных линий может совпадать с линиями основных фаз смеси). Однозначный выбор такого вещества из серии изоструктурных проводится по величине параметра решетки. **Необходимо сопоставлять не только d , но и интенсивности**, т.к. при близости параметров решетки и одинаковом типе решетки значения межплоскостных расстояний также достаточно близки. Расхождения в значениях интенсивностей у разных авторов могут быть вызваны разными условиями съемки — различной толщиной образца и разной длиной волны используемого излучения. Очень сильно меняет интенсивность линий преимущественная ориентация кристаллитов (текстура) в образце.

Определение фазового состава смесей осложняется тем, что одна и та же линия на рентгенограмме может принадлежать одновременно нескольким фазам, причем наиболее четко проявляются линии тех компонентов смеси, которые составляют ее основную массу. Поэтому определение фазового состава смеси начинают с идентификации основной фазы. Для этого на рентгенограмме выделяют самую интенсивную линию и по значению d для нее в указателе находят соответствующую группу, в которой последовательно проводят поиск по этому d в сочетании с каждым из d для наиболее интенсивных линий рентгенограммы смеси. При совпадении выбранных по рентгенограмме значений d для самых интенсивных линий со значениями d , приведенными в указателе, детально сопоставляют d и J отобранных карточек и рентгенограммы и определяют один из компонентов смеси. Определив главную фазу, из оставшихся отражений выбирают самое интенсивное и проводят идентификацию аналогичным образом. При определении второй фазы целесообразно пересчитать интенсивности оставшихся отражений, приняв интенсивность самого сильного из них за 100. **Определение второстепенных компонентов смеси затрудняется тем, что на рентгенограмме проявляются иногда лишь 2—3 линии компонента с малым содержанием, что недостаточно для однозначной диагностики. Следует иметь в виду, что соотношение интенсивностей линий найденной фазы в смеси должно быть таким же, как для чистого вещества.** Если обнаружено совпадение сильной линии образца с сильной линией эталона, то такое же совпадение должно быть и для остальных линий образца. Если же слабая линия образца совпадает с сильной линией эталона, то это означает низкое содержание данной фазы в образце и некоторые ее более слабые линии могут вообще не присутствовать на рентгенограмме. Возможен случай наложения линий двух различных фаз, при этом на рентгенограмме исследуемого образца такая линия будет более сильной, чем на рентгенограмме эталона.

Рентгенофазовый анализ цементной сырьевой смеси

В качестве примера рассмотрим качественный рентгенофазовый анализ цементной сырьевой смеси. Съемка проводилась на дифрактометре ДРОН – 3. Полученная рентгенограмма приведена на рис. 3.

В табл. 1 даны результаты расшифровки рентгенограммы, т.е. определения углов Θ , значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей I по сто балльной шкале.

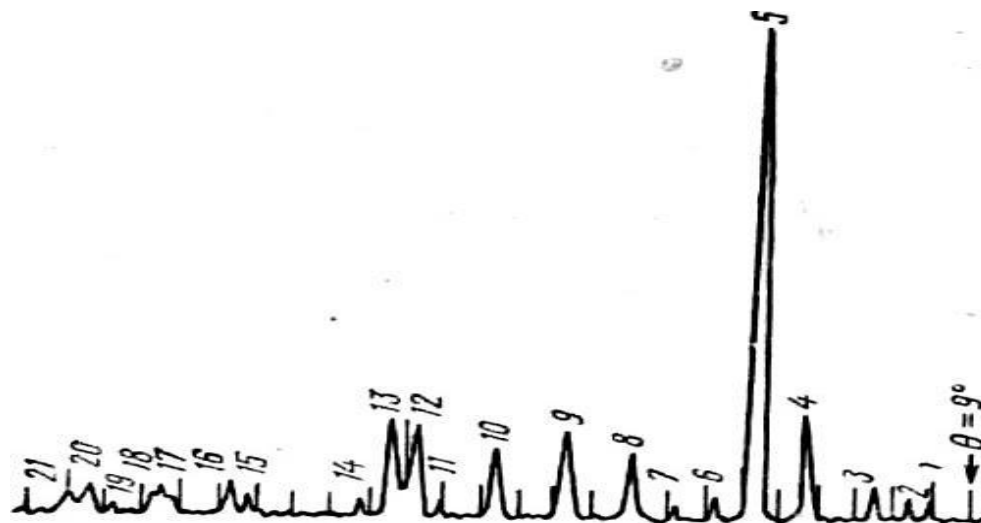


Рис. 3. Рентгенограмма цементной сырьевой смеси: цифры соответствуют номерам линий (табл. 1)

Таблица 1

**Рентгенометрические данные цементной сырьевой смеси,
полученные после обработки рентгенограммы**

№ линии	Угол, Θ	d, Å	I	Идентифицируемая фаза (в скобках – интенсивности на эталонных рентгенограммах)		
1	10°00'	4,44	1			Галлуазит (с.)
2	10°27'	4,25	3		Кварц (с.)	
3	11°33'	3,85	10	Кальцит (ср. с.)		
4	13°19'	3,35	20		Кварц (с.)	
5	14°42'	3,04	100	Кальцит (о. о. с.)		
6	15°45'	2,84	2	Кальцит (о. сл.)		
7	16°42'	2,68	1			Галлуазит (сл.)
8	18°00'	2,49	12	Кальцит (ср.)		
9	19°48'	2,28	18	Кальцит (с.)	Кварц (ср.)	
10	21°39'	2,09	14	Кальцит (с.)		
11	23°00'	1,97	1		Кварц (сл.)	
12	23°51'	1,93	18	Кальцит (с.)		Галлуазит (сл.)
13	24°18'	1,87	18	Кальцит (с.)		
14	25°09'	1,81	2		Кварц (с.)	
15	28°27'	1,62	3	Кальцит (о. сл.)		
16	28°48'	1,60	5,5	Кальцит (ср.)		
17	30°30'	1,52	5	Кальцит (ср.)		
18	30°45'	1,51	4,5			Галлуазит (о.с.)
19	31°42'	1,47	1		Кварц (сл.)	
20	32°25'	1,44	5	Кальцит (сл.)		
21	32°54'	1,42	4	Кальцит (о. о. сл.)		

Наиболее интенсивным на рентгенограмме был пик с $d = 3,04 \text{ \AA}$. Поскольку известно, что исследуемый материал принадлежит к цементной сырьевой смеси, отбираем эталонные рентгенограммы минералов, обычно встречающихся в таких смесях, с максимально интенсивной линией с указанным значением d (с учетом возможного расхождения в значениях величины d в пределах $\pm 1\%$). К таким минералам, в частности, относится (CaCO_3) с наиболее интенсивной линией $d = 3,035 \text{ \AA}$. Составление всех остальных линий кальцита эталонной рентгенограммы с линиями, присутствующими на полученной рентгенограмме (с учетом их относительных интенсивностей), показывает их полное совпадение. Отсюда можно сделать вывод, что одной из фаз смеси является кальцит. Исключаем его линии из общего набора линий на полученной рентгенограмме. Из оставшихся линий выбираем наиболее интенсивную с $d = 3,35 \text{ \AA}$, проводим аналогичную операцию и находим, что она принадлежит кварцу, так как остальные линии этого соединения на полученной и эталонной рентгенограммах хорошо совпадают. Оставшиеся линии с относительно небольшой интенсивностью характерны глинистому минералу галлузиту. Таким образом, анализируемая сырьевая смесь содержит CaCO_3 , SiO_2 и глину, причем сравнение интенсивностей линий этих фаз позволяет сделать вывод о преобладании в сырьевой смеси CaCO_3 , на основании чего можно предположить, что анализу подвергалась портландцементная сырьевая смесь.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Методы количественного фазового анализа основаны на том, что каждое вещество дает определенный набор интерференционных линий, который не зависит от других веществ. **Соотношение интенсивностей линий данной фазы не меняется, хотя интенсивность каждой линии пропорциональна содержанию фазы в веществе.** В общем случае эта зависимость не является линейной, так как помимо концентрации данной фазы на интенсивность дифракционного максимума влияет коэффициент поглощения образца, зависящий от концентрации всех фаз.

В основе всех методов количественного фазового анализа лежит следующее фундаментальное уравнение:

$$I_i = K_i \frac{x_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i} \quad (4)$$

где I_i – интенсивность некоторого выбранного рефлекса фазы i ; K_i – экспериментальная постоянная, зависящая от энергии первичного пучка, от структуры анализируемой фазы, индексов (hkl) и условий съемки; μ_i – массовый коэффициент поглощения фазы i ; x_i – содержание фазы i в пробе, %; ρ_i – плотность фазы i .

Уравнение (4) в представленной форме обычно не используется для определения концентраций фаз i в поликомпонентной системе (пробе). В каждом методе количественного фазового анализа используются аналитические зависимости, полученные при преобразовании формулы (4).

В зависимости от конкретной задачи, сложности пробы и резерва времени для получения результатов могут быть использованы различные методы количественного фазового анализа: 1) внутреннего стандарта (метод подмешивания); 2) внешнего стандарта (независимого эталона); 3) наложения и некоторые другие.

Метод внутреннего стандарта состоит в определении концентрации иско-мой фазы x_1 по отношению интенсивностей линий этой фазы и добавляемой в анализируемую пробу в постоянной концентрации фазы внутреннего эталона ($x_2 = const$). Интенсивность отражения фазы x_a в смеси с внутренним эталоном согласно уравнению (4)

$$I_a = K_1 \frac{x_1}{\rho_1 \mu} . \quad (5)$$

Для внутреннего эталона

$$I_2 = K_2 \frac{x_2}{\rho_2 \mu} . \quad (6)$$

Тогда для отношения интенсивностей получим

$$\frac{I_a}{I_2} = const \cdot x_1 , \quad (7)$$

где $const = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{1}{x_2}$.

$$\frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{1}{x_2}$$

Уравнение (7) означает, что при добавлении в пробу внутреннего эталона в постоянной концентрации x_2 , содержание фазы x_1 пропорционально отношению интенсивностей I_1/I_2 . Измерив соотношение I_1/I_2 для ряда смесей с известным содержанием анализируемой фазы, строят градуировочный график. Для сравнения интенсивностей выбирается пара линий с индексами $(h_1 k_1 l_1)$ исследуемой фазы и $(h_2 k_2 l_2)$ эталона. Для определения содержания анализируемой фазы определяют по градуировочному графику отношение x_1/x_2 и при известном x_2 определяют x_1 .

Вещества, используемые в качестве эталонов, должны удовлетворять ряду требований: 1) внутренний эталон должен давать небольшое количество интенсивных максимумов, без перекрытий с исследуемой фазой; этому требованию отвечают вещества высокой симметрии и сравнительно простого состава; 2) линии эталона должны располагаться достаточно близко к линиям анализируемой фазы, выбранным в качестве аналитических, **причем их интенсивности должны быть сопоставимы**; поэтому при анализе смеси двух компонентов A и B , из которых A присутствует в количестве нескольких процентов, сравнивают интенсивности самой яркой линии A и слабой линии B ; 3) массовый коэффициент поглощения внутреннего эталона должен быть сопоставим со средним массовым коэффициентом поглощения исследуемой пробы (исходя из сходства состава и структуры); 4) внутренний эталон должен допускать истирание до размеров < 5 мкм и свободное перемешивание с анализируемой пробой; 5) вещество эталона не должно разлагаться и вступать в химические реакции с компонентами пробы. В [3] приводится таблица наиболее простых по составу веществ, для которых даны дифракционные данные (I и d) и массовые коэффициенты поглощения, а также

номер карточки ASTM, что позволяет выбрать подходящий эталон. Точность данного метода составляет 2-7%, доходя в неблагоприятных условиях до 10%.

Метод добавления определяемой фазы. Когда подмешивание эталонного вещества нежелательно (например, при малом содержании определяемой фазы, когда разбавление приведет к снижению точности анализа), к исследуемому образцу можно подмешивать известное количество анализируемой фазы. При анализе сравнивают интенсивность одной из линий анализируемой фазы I_a с интенсивностью линии другой фазы I_l . Зная массовую долю y_a добавляемого вещества и измерив отношение интенсивностей линий до добавления фазы I_a/I_l и после $(I_a/I_l)'$ из соотношения

$$\left(\frac{I_a}{I_l}\right)' : \left(\frac{I_a}{I_l}\right) = 1 + \frac{y_a}{x_a} \quad (8)$$

можно определить x_a .

Метод внешнего эталона применяется, когда исследуемый образец нельзя превратить в порошок. В методе используется специальный держатель образца, представляющий собой круглое углубление в плексигласе, заполняемое порошком пробы, в центре которого запрессован металлический стержень. Его торцевая поверхность совпадает с плоскостью образца. При облучении пробы рентгеновским пучком этот стержень дает несколько интенсивных линий и таким образом является эталоном, внешним по отношению к пробе. Предварительная калибровка и получение графических зависимостей проводятся так же, как в методе внутреннего эталона. За счет исключения процедуры взвешивания и перемешивания веществ пробы и эталона сокращается время на анализ каждого образца.

К недостаткам метода относятся ограниченный выбор веществ эталонов, необходимость переделки держателя образца, возможность окисления эталона и изменение его отражающей способности. Абсолютная погрешность определения концентраций отдельных фаз данным методом 2-3%. Методы внутреннего и внешнего стандартов используются наиболее часто. С остальными методами можно ознакомиться в [3].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Неточность в определении d , обусловленная поглощением и другими причинами [3], уменьшается с увеличением θ . Кроме того, при одной и той же ошибке в определении угла θ точность определения межплоскостного расстояния также увеличивается с ростом θ . Это легко показать, продифференцировав уравнение Брега-Вульфа:

$$|\Delta d / d| = |\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta|. \quad (9)$$

Согласно (9), Δd стремится к 0, если $\theta \rightarrow 90^\circ$. Погрешность определения параметра a в случае кубического кристалла оценивают по формуле

$$|\Delta a| = |a \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta| \quad (10)$$

(здесь погрешность $\Delta \theta$ выражают в радианах). Таким образом, для получения более точных значений межплоскостных расстояний необходимо использовать линии с большими углами отражения. Большинство систематических от-

клонений также уменьшается с увеличением углов.

Расчет a ведут согласно формуле (11) по нескольким четким линиям с $\theta > 70^\circ$:

$$a = d \sqrt{N}, \quad (11)$$

где $N = h^2 + k^2 + l^2$ – целые числа.

При прецизионных определениях подбирают рентгеновское излучение таким образом, чтобы в области углов отражения $70-80^\circ$ оказалось необходимое число дифракционных линий для определения параметров; в этом случае дуб-леты α_1 и α_2 отчетливо разрешаются. Измеряют положение линий α_1 .

Абсолютная погрешность определения параметра некубической ячейки является функцией следующих переменных:

$$\Delta a' = f(\theta_i, \Delta \theta_i, a', h_i k_i l_i), \quad (12)$$

где a' – есть $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. Предельная абсолютная погрешность определения функции приближенно равна ее дифференциалу и для некубических ячеек принимает громоздкий вид (для кубических – см. формулу 10), который упрощается при замене погрешностей $\Delta \theta$ на $\Delta(1/d^2)$ и проведении операции по оценке погрешностей на несколько этапов. Эта процедура для кристаллов различных сингоний рассмотрена в [3]. Однако в настоящее время их, как и параметры ячейки, рассчитывают на компьютере с использованием специальных программ. Анализ формул для определения Δa позволяет [3] дать следующие рекомендации по выбору рефлексов для определения параметров ячейки.

Частный случай ($a \approx b \approx c, \alpha \approx \beta \approx \gamma$). Для точного определения длины a необходим рефлекс, удовлетворяющий условию $k \ll h \gg l$, для $b - h \ll k \gg l$, для $c - h \ll l \gg k$. Для точного определения угла α требуется рефлекс с соотношением индексов $kl \gg h$ при $k \approx l$,

для $\beta - hl \gg k$ при $h \approx l$, для $\gamma - hk \gg l$ при $h \approx k$.

При резком различии величины параметров рекомендации по выбору рефлексов усложняются.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ КРИСТАЛЛИТОВ

Известно, что механические и физико-химические свойства твердых тел зависят от размеров кристаллитов. Самый прямой метод определения размеров и формы кристаллитов и малых частиц – это рассмотрение их в микроскоп. Для наночастиц эту функцию выполняет просвечивающий электронный микроскоп. На практике широкое применение находят также рентгенографические методы определения размеров зерен. Дело в том, что при малых (меньше 100 нм) величинах кристаллитов (точнее, блоков когерентного рассеяния) начинает проявляться заметное расширение линий на рентгенограммах.

Шириной линии называется ширина линии прямоугольного профиля, у которой максимальная и интегральная величина интенсивности равны максимальной и интегральной интенсивности экспериментальной линии, т.е. $\beta = I_{\text{ист}}/I_{\text{макс}}$ – отношению площади дифракционной линии к ее высоте (в радианах) [2, 4].

Так как ширина пиков определяется не только размером зерна, но и внутренними напряжениями (связанными, например, с образованием твердых рас-

творов), наличием в кристаллитах дефектов упаковки (нарушений последовательности наложения плотноупакованных атомных плоскостей), а также инструментальным уширением линий, связанным с условиями съемки рентгенограммы, то для корректного определения размеров зерен по результатам рентгеновской дифракции необходимо учесть инструментальное уширение и вычесть вклад внутренних напряжений.

Для определения истинной ширины интерференционной линии β одновременно с исследуемым образцом снимают эталонный образец, ширина интерференционных линий которого определяется только геометрией съемки [5]. Такой образец изготавливается из того же материала, что и исследуемый, но его кристаллиты состоят из блоков с размером больше 10^{-5} см, и они не имеют искажений и дефектов упаковки, для чего его подвергают длительному отжигу выше температуры рекристаллизации с последующим медленным охлаждением.

Иногда истинную ширину линии β определяют как разность между шириной линии исследуемого образца B и эталона b :

$$\beta \approx B - b \quad (13)$$

Такой расчет возможен, когда $b \ll B$. Точное соотношение между β , B и b может быть выражено уравнением

$$\beta = \frac{bB}{1 + \frac{b^2}{B^2}} \quad (14)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x)h(x)dx$$

где $g(x)$ – функция, описывающая распределение интенсивности линии эталона; $h(x)$ – функция, описывающая распределение интенсивности линии образца.

Истинная ширина β может быть найдена довольно простым (но приближенным) методом аппроксимации или более сложным методом Стокса. Рассмотрим первый метод.

Для описания экспериментальных кривых $g(x)$ и $h(x)$ обычно используют одну из трех функций (распределение Гаусса, Коши и промежуточное распределение, соответственно):

$$e^{-\alpha x^2}, \quad \frac{1}{1+\alpha x^2} \quad \text{и} \quad \frac{1}{(1+\alpha x^2)^2}.$$

В табл.2 приведены формулы для расчета истинной ширины линий при различных видах аппроксимирующих функций.

Решения уравнения (14) лежат в пределах

$$\beta_1 = B - b \quad (15)$$

и

$$\beta_2 = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (16)$$

**Формулы расчета истинной ширины линии β
для различных аппроксимирующих функций**

№ п.п.	Эталон $g(x)$	Образец $h(x)$	Формула для вычисления β
1	$\frac{1}{1+\alpha x^2}$	$\frac{1}{1+\alpha x^2}$	$\beta = B - b$
2	$\ell^{-\alpha x^2}$	$\ell^{-\alpha x^2}$	$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$
3	$\frac{1}{(1+\alpha x^2)^2}$	$\frac{1}{1+\alpha x^2}$	$\beta = \sqrt{B - 2b + \frac{2bB + B^2}{4}}$
4	$\frac{1}{1+\alpha x^2}$	$\frac{1}{(1+\alpha x^2)^2}$	$\beta = \sqrt{B - b + \frac{B^2 - b^2}{4}}$

Остальные значения β лежат между β_1 и β_2 . Обычно функция $\ell^{-\alpha x^2}$ достаточно хорошо передает форму дифракционной кривой, т.е. для определения β целесообразно использовать формулу (16).

Для проверки пригодности аппроксимирующей функции по оси x откладывают в произвольных единицах равные отрезки (рис. 4), для каждого из которых измеряют ординаты y экспериментальной кривой. Затем строят

графики в координатах $\ln y = f(x^2)$ для функции $\ell^{-\alpha x^2}$, $\frac{1}{y} - 1 = f(x^2)$ для функции $\frac{1}{1+\alpha x^2}$ и $\frac{1}{\sqrt{y}} - 1 = f(x^2)$ для функции $\frac{1}{(1+\alpha x^2)^2}$. Лучшей аппроксимирующей функцией будет такая, для которой график, построенный в спрямленных координатах по экспериментальным точкам, будет располагаться ближе к прямой. Значение коэффициента α определяется из наклона соответствующей прямой.

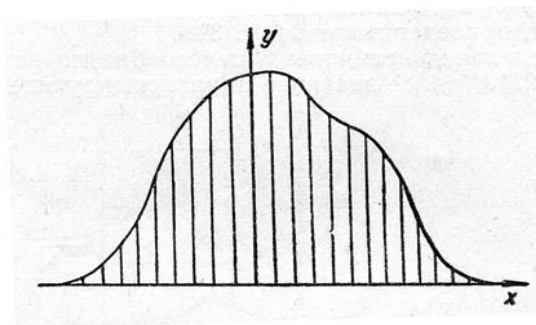


Рис. 4. Промер ординат интерференционной кривой для нахождения аппроксимирующей функции

Из визуальной оценки рентгенограммы очевидно, что при такой процедуре ошибки в определении ординат экспериментального пика будут достаточно велики. В настоящее время истинная ширина β определяется с использованием современной компьютерной программы (например, PDWin 4.0), которая по форме полу-

ченных пиков подбирает критерии (формы, размера) и функции аппроксимации для наилучшего описания этого пика, самостоятельно рассчитывает величину истинного дифракционного уширения β для каждого пика.

Величина истинного дифракционного уширения β , полученная методом аппроксимации, используется для определения величины кристаллитов или блоков когерентного рассеяния, если дифракционное уширение обусловлено только малым размером. Формулу, связывающую величину блоков с дифракционным уширением, получили независимо Н.Я.Селяков и П. Шеррер:

$$\Delta (2\theta)_{1/2} = \frac{\lambda}{L \cos \theta} , \quad (17)$$

откуда

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta \cdot \Delta(2\theta)_{\frac{1}{2}}} , \quad (18)$$

где L – размер кристаллита в направлении нормали к отражающей плоскости;
 $\Delta (2\theta)_{1/2}$ - полуширина линии ($\beta_{\frac{1}{2}}$), которая измеряется на половине высоты.

2

II. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа №1 Определение фазового состава цементного камня

Цель исследования

Используя экспериментальные и расчетные методы исследования, определить фазовый состав цементного камня, предложенный преподавателем (в качестве исследуемого образца можно взять цементный камень, система цемент – вода, время твердения от 2 до 10 часов).

Экспериментальные данные

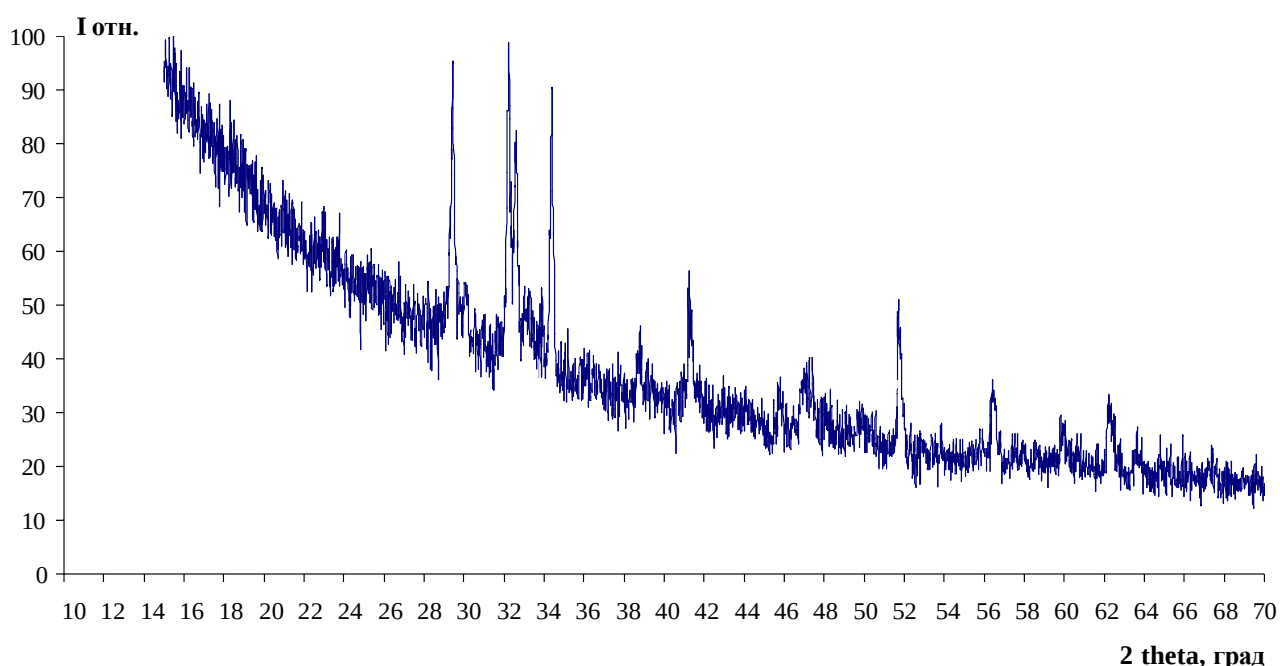


Рис. 1.1. Рентгенограмма образца цементного камня, система цемент – вода (водоцементное отношение 0.3 – 0.33 по массе), время твердения 5 часов.

Съемку рентгенограммы проводили на дифрактометре Дрон-3. Значения межплоскостных расстояний уже определены (по значениям θ) и сведены в таблицу 1.1, где

$2\theta_{\text{max}}$ – положение максимума пика, град.;

I_{max} – интенсивность максимума;

d – межплоскостное расстояние, Å

Таблица 1.1

**Рентгенометрические данные,
полученные после обработки рентгенограммы на рис. 1.1**
Длина волны – 1.54178 (Å)

2Tmax	I_{max}	d
29.2828	48.5	3.0475
29.429	154.6	3.0326
30.1211	53.7	2.9638
32.2323	181	2.775
32.5966	120.6	2.7448
33.3012	52.4	2.6876
33.9121	52.9	2.6406
34.3355	130.3	2.6097
34.396	82	2.6052
38.8251	46	2.3165
41.2635	81.4	2.1861
45.7812	36.7	1.9799
47.4311	40.3	1.9154
51.7165	109.2	1.7662
56.4315	46.3	1.6293
59.8210	29.6	1.5443
62.2378	42.9	1.4905
63.6425	27.3	1.4603

Проведение исследования

1. Если съемка проводилась без фильтра, то необходимо найти β -линии и вычеркнуть их.

2. Из значений d выбрать наиболее ярких линий с большими d (>2 Å) и составить комбинации этих линий по три, включая самую яркую линию рентгенограммы.

3. Пользуясь ключом к картотеке ASTM, выбрать несколько возможных веществ и найти для них карточки с набором межплоскостных расстояний. В случае анализа цементного камня можно пользоваться не ключом, а найти карточки веществ, которые предположительно могут образоваться при твердении цементного камня. Результаты анализа свести в таблицу:

Таблица 1.2

Результаты фазового анализа системы цементный камень – вода

Образец			Вещество 1		Вещество 2	
№	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>

Совпадение считается удовлетворительным, если все яркие и средние линии, приводимые в карточке, имеются на рентгенограмме, некоторые слабые линии могут отсутствовать. После того, как основное вещество системы найдено, по оставшимся линиям найти другие компоненты смеси. Необходимо помнить, что слабым линиям на рентгенограмме смеси могут соответствовать яркие линии чистого вещества, а слабые линии этого вещества на рентгенограмме смеси могут вовсе отсутствовать.

Работа № 2. Определение фазового состава, размера частиц и параметров решетки наноразмерных композиций на основе ZrO_2

Цель исследования

1. Определить фазовый состав наноразмерной композиции в системе $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$, полученной при различных режимах гидротермальной обработки (рентгенограмма предложена преподавателем)
2. Оценить размер исследуемых наночастиц
3. Определить параметры решетки нанокристаллов

Экспериментальные данные

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре Siemens D-500HS с фильтрованным CuK_α -излучением ($\lambda=1.54178\text{\AA}$). Обработку рентгенограмм проводили автоматически, используя программное обеспечение PDWin 4.0.

Рентгенограмма порошка системы 92 мол.% $\text{ZrO}_2 - 8$ мол.% In_2O_3 , полученного при $T=350^\circ\text{C}$, $p=70\text{МПа}$, $\tau=3\text{ч}$ в гидротермальных условиях, представлена на рис. 2.2.

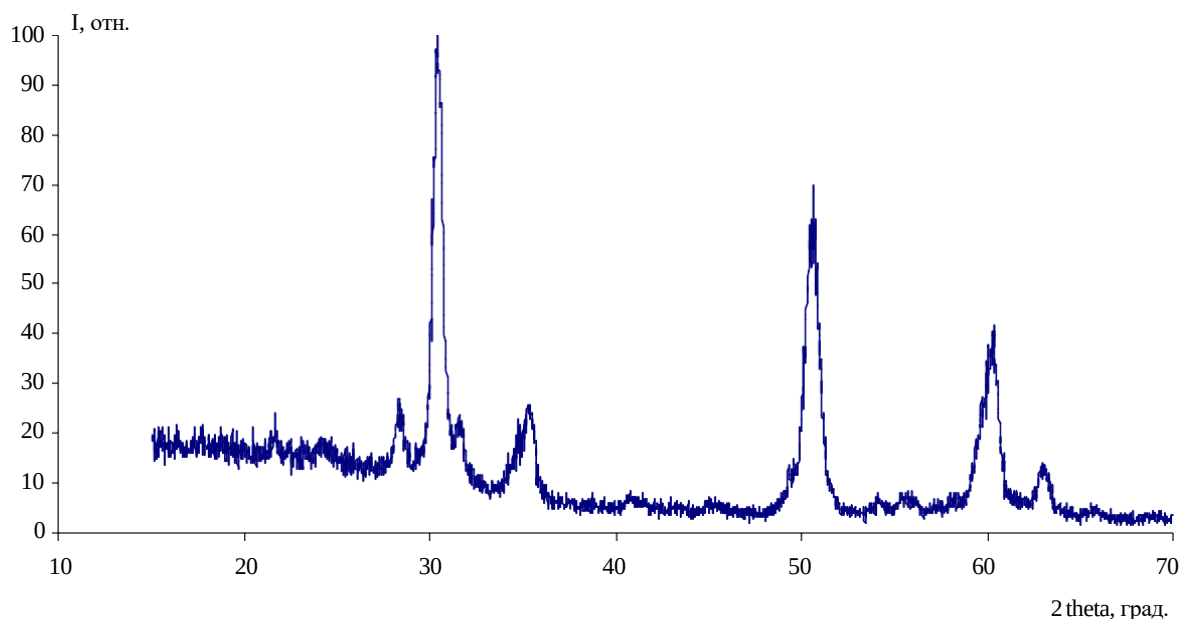


Рис. 2.2. Дифрактограмма композиции 92 мол.% $\text{ZrO}_2 - 8$ мол.% In_2O_3 , полученных при $T=350^\circ\text{C}$ и времени гидротермальной обработки 3 час.

Результаты обработки данной рентгенограммы представлены в виде таблицы

2.2, где **2Tmax** – положение максимума пика, град.;

I_{max} – интенсивность максимума;

d – межплоскостное расстояние, Å

2Tcg – центр тяжести дублета, (2Θ на полуширине), град.;

I_{int} – интегральная интенсивность дуплета;

w – полуширина, град.

В таблице представлены спектральные характеристики для каждой линии рентгенограммы, полученные после обработки.

Таблица 2.2

**Рентгенометрические данные,
полученные после обработки рентгенограммы на рис.2.2**

Эксперимент - 15_400_4,
Длина волны - 1.54178 (Ang.)

2Tmax	I_{max}	d	2Tcg	I_{int}	w
28.3064	156.8	3.1503	28.3743	2192.7	0.452
30.3724	456.5	2.9406	30.5396	22873.3	0.577
31.6075	108.4	2.8898	31.6852	2153.1	0.635
34.9529	26.8	2.565	34.9791	754.3	0.29
35.2458	164.3	2.5443	35.2549	1926.3	0.31
35.5233	62.2	2.5251	35.5046	2401.6	0.41
49.3852	33.4	1.8439	49.7604	2677.3	0.877
49.9992	70.4	1.8227	50.2159	2918.9	0.43
50.1412	104.2	1.8179	50.2664	1537	0.147
50.3629	218.7	1.8104	50.5116	5078.5	0.235
50.6547	234.2	1.8007	50.841	11123.5	0.511
59.1355	30	1.561	59.2057	717.3	0.24
59.4185	55.1	1.5543	59.4816	1321.5	0.24
59.6562	74.6	1.5487	59.7137	1790	0.24
59.8391	50.4	1.5444	59.8922	1209.2	0.24
60.0411	132	1.5396	60.0895	3166.4	0.24
60.2911	114.2	1.5339	60.3335	2736.9	0.24
60.3444	60.2	1.5326	60.3855	1441	0.24
60.583	93.5	1.5272	60.6179	2235.5	0.24
62.9809	108.5	1.4768	63.0981	2283.6	0.587

На дифрактограмме мы четко видим 7 пиков, однако компьютерная обработка выдает гораздо больше пиков (см. таблицу 2.2), это несоответствие связано с многокомпонентностью системы, т.е. с возможным наложением различных рентгеновских линий от разных фаз друг на друга. Компьютер распознает и рассматривает все возможные варианты и предлагает самостоятельно выбрать нужные для диагностики данного образца.

Проведение исследования

1. Определяем фазовый состав композиции

Данная система состоит из двух оксидов, каждый из которых образует несколько модификаций: кубическую, тетрагональную и моноклинную – диоксид циркония и кубическую, ромбоэдрическую – оксид индия. Выбираем наиболее интенсивные линии ($I_{\max} > 100$) на полученной рентгенограмме и сравниваем с эталонными значениями для различных модификаций компонентов системы (эталонные значения рентгенографических линий чистых компонентов представлены в приложении 1 [6]).

Из сравнения линий очевидно присутствие только кубической и моноклинной фаз диоксида циркония, т.к. они имеют пики $I_{\max} - 100$, тетрагональная фаза отсутствует, т.к. хотя на рентгенограмме и имеются полосы, относящиеся к этой фазе, но нет самой максимальной $I_{\max} - 100$ (см. таблицу 2.3).

Таблица 2.2

Экспериментальные данные			Эталонные данные			
2Tmax	d	I _{max}	2Tmax	d	I _{max}	Модификация ZrO ₂
28.30	3.150	156.8	28.19	3.165	100	Моноклинная
30.37	2.940	456.5	30.51	2.930	100	Кубическая
31.61	2.889	108.4	31.49	2.841	68	Моноклинная
35.25	2.544	164.3	35.19	2.550	25	Кубическая
50.14	1.818	104.2	50.15	1.819	22	Моноклинная
50.33	1.811	269.1	-	-	-	-
50.36	1.810	218.7	50.42	1.810	35	Тетрагональная
50.65	1.801	234.2	50.69	1.801	50	Кубическая
60.04	1.539	132	-	-	-	-
60.29	1.534	114.2	60.34	1.534	20	Кубическая
62.98	1.479	108.5	62.82	1.471	5	Кубическая

Таким образом, согласно данным РФА, в данных гидротермальных условиях образуется смесь моноклинной (m) и кубической (c) модификаций диоксида циркония. Следует отметить, что экспериментальные рентгеновские линии для данного образца не совпадают точно с эталонными данными, они все немного смещены, это может свидетельствовать об образовании твердых растворов в данной системе, преимущественно на основе кубической модификации диоксида циркония.

Содержание кубической и моноклинной модификаций диоксида циркония можно рассчитать по формуле, предложенной в работе [3]:

$$X_c = [I_{(111)c} / (I_{(111)m} + I_{(111)c} + I_{(1\bar{1})m})] \cdot 100\% \quad (2.1),$$

где $I_{(111)c}$ – интенсивность рентгенографического максимума кубической модификаций диоксида циркония; $I_{(111)m}$, $I_{(1\bar{1})m}$ – интенсивность рентгенографических максимумов моноклинной модификации диоксида циркония.

Из таблицы 2.2 и используя таблицы приложения 1, находим эти значения: $I_{(111)c} = 456.5$; $I_{(111)m} = 108.4$; $I_{(1\bar{1})m} = 156.8$; и подставляем в формулу (2.1), определяем содержание кубической и моноклинной модификаций диоксида циркония.

$$X_c = [456.5 / (108.4 + 456.5 + 156.8)] \cdot 100\% = 63.3\%$$

$$\text{Следовательно, } X_m = 100 - 63.3 = 36.7\%$$

2. Определяем размер частиц

Средний размер нанокристаллитов обычно оценивают из дифракционных линий на рентгенограмме по формуле Селякова–Шеррера (определяют размеры областей когерентного рассеяния). Для уменьшения погрешностей, связанных с инструментальным уширением дифракционных максимумов, расчет размеров частиц следует проводить (по возможности) по линиям при $2\Theta > 50$. Используя табличные данные (табл. 2.2) рассчитываем размер частиц, подставляя их в формулу Селякова – Шеррера.

$$D_{cp} = \frac{k \cdot \lambda \cdot 0.1}{w \cdot \cos \Theta}, \text{ нм} \quad (2.2),$$

где k – поправочный коэффициент, (в данном случае равен 1);

λ – длина волны рентгеновской трубки (для медной трубки, используемой в данной съемке $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$);

0.1 – поправочный коэффициент, для получения размера в нм;

w – полуширина, рад.;

$\cos \Theta$ – это величина равная $\cos(2T_{csg}/2)$, рад.

В нашем случае мы можем проводить расчет по линии $2\Theta = 62.98^\circ$, для данной линии находим в таблице 2.1 необходимые значения: $w = 0.587^\circ$ и $2T_{csg} = 63.09^\circ$. Так как расчет необходимо произвести в радианах, вносим в формулу 2.2 поправочный коэффициент ($2\pi/360$) для пересчета градусов в радианы, получаем:

$$D_{cp} = \frac{\pi}{360} \cdot \frac{1 \cdot 1.54178 \cdot 0.1}{0.587 \cdot \cos \left(\frac{63.09}{2} \cdot \frac{\pi}{360} \right)} = 25.65 \text{ (нм)}$$

3. Определяем параметры ячейки

Для определения параметров ячейки используется компьютерная программа Unit Cell (англоязычная). На первом этапе необходимо создать и сохранить файл с расширением **.dat** в блокноте, в этот файл записать в столбик межплоскостные расстояния и соответствующие им $h k l$ наиболее интенсивных линий на рентгенограмме (желательно выбирать линии на больших углах). Запись для данного образца для кубической сингонии выглядит следующим образом (запись hkl , необходимо осуществлять через пробел $h k l$):

```
8_350_3
111 2.9406
200 2.5898
220 1.8007
311 1.5396
```

На втором этапе, открыв программу Unit Cell, необходимо задать исходные параметры: выбрать данные (в нашем случае d) и симметрию кристалла (кубическая). Нажать путь, и найти свой записанный файл, выбрать его и нажать ОК. По-

лученные данные представляют собой значения параметров элементарной ячейки, объема и погрешностей расчета, и выглядят следующим образом:

parameter	value	sigma	95%conf
a	5.12	0.0038	0.0119
cell vol	134.35	0.2928	0.9261

Параметр элементарной ячейки для данного образца $a=5.12\text{\AA}$ несколько отличается от значения эталонного образца $a=5.0900\text{\AA}$ (см. приложение 1, карточку 27-997), что подтверждает наше предположение об образовании в данной системе твердого раствора на основе кубической модификации ZrO_2 .

Список использованной литературы

1. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
2. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
3. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого – Л.: Недра, 1975. – 399 с.
4. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии / Л.М. Ковба – М.: МГУ, 1991. – 255 с.
5. Русаков А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 479 с.
6. JCPDS – International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс].
© 1987 – 1995. JCPDS – ICDD. Newtown Square, PA. 19073. USA.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Карточка 1 - 1079 Ca(OH)₂

2theta	d	I	h	k	l
17.978	4.93	50	0	0	1
28.680	3.11	25	1	0	0
34.061	2.63	100	1	0	1
47.045	1.93	50	1	0	2
50.976	1.79	40	1	1	0
54.231	1.69	30	1	1	1
62.258	1.49	20	2	0	1
64.177	1.45	20	1	0	3
71.401	1.32	16	2	0	2
84.105	1.15	15	1	0	4
93.217	1.06	10	2	1	2

Карточка 24 - 27 - CaCO₃

2theta	d	I	h	k	l
23.070	3.852	29	0	1	2
29.454	3.030	100	1	0	4
35.965	2.497	7	1	1	0
39.419	2.284	18	1	1	3
43.166	2.094	27	2	0	2
47.645	1.9071	17	0	1	8
48.578	1.8726	34	1	1	6
57.400	1.604	15	1	2	2
64.651	1.4405	5	3	0	0

Карточка 23 - 1042 - 2CaO · SiO₂

2theta	d	I	h	k	l
22.783	3.9	20	1	0	1
31.796	2.812	80	1	0	2
33.026	2.71	100	1	1	0
40.528	2.224	40	2	0	1
46.534	1.95	60	2	0	2
58.194	1.584	40	2	1	2
59.094	1.562	20	3	0	0

Карточка 23 - 1045 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

2theta	d	I	h	k	l
22.206	4	18	1	0	1
24.366	3.65	45	0	0	2
30.763	2.904	100	1	0	2
32.375	2.763	85	1	1	0
37.554	2.393	14	2	0	0
39.599	2.274	55	2	0	1
45.257	2.002	65	2	0	2
49.872	1.827	35	0	0	4
53.648	1.707	14	2	0	3
56.743	1.621	45	2	1	2
57.754	1.595	20	3	0	0
66.870	1.398	18	1	0	5
67.748	1.382	16	2	2	0

Карточка 9 - 210 - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2theta	d	I	h	k	l
8.031	11	80	0	0	1
16.102	5.5	70	0	0	2
25.502	3.49	10	0	1	1
29.062	3.07	100	1	0	3
30.063	2.97	100	1	1	1
31.819	2.81	100	2	0	0
35.597	2.52	40	2	0	2
36.190	2.48	40	1	0	4
39.491	2.28	70			
40.605	2.22	20	2	1	0
43.692	2.07	70	2	1	2
45.305	2	70			
48.375	1.88	20	0	1	5
49.785	1.83	100	0	2	0
50.673	1.8	40	0	2	1
51.909	1.76	20	3	0	2
54.935	1.67	100	3	0	3
56.781	1.62	40			
57.557	1.6	20	3	1	2
59.597	1.55	50	3	0	4
65.082	1.432	50	3	0	5
66.440	1.406	50	0	2	5

Карточка 3 - 594 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2theta	d	I
21.034	4.22	40
29.355	3.04	100
31.474	2.84	60
33.152	2.70	80
36.342	2.47	60
38.268	2.35	80
47.834	1.90	60
49.211	1.85	40
50.673	1.80	60
52.878	1.73	40
55.294	1.66	60
60.024	1.54	40
75.372	1.26	60
82.350	1.17	40

Карточка 3 - 649 - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2theta	d	I
18.315	4.84	40
20.785	4.27	60
24.992	3.56	40
26.267	3.39	40
27.080	3.29	40
29.159	3.06	80
30.378	2.94	100
36.962	2.43	20
37.280	2.41	40
40.226	2.24	40
43.692	2.07	40
46.034	1.97	60
48.375	1.88	60
50.077	1.82	60
56.027	1.64	40

Карточка 2 - 83 - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

2theta	d	I
11.558	7.65	100
20.736	4.28	20
22.723	3.91	20
23.579	3.77	90
24.710	3.6	20
26.188	3.4	20
29.554	3.02	40
31.249	2.86	70
33.152	2.7	40
36.495	2.46	60
38.957	2.31	60
40.990	2.2	20
43.037	2.1	50
45.305	2	40
47.045	1.93	40
48.929	1.86	40
50.077	1.82	40
53.886	1.70	40
55.658	1.65	70
56.781	1.62	20
61.797	1.5	20
63.685	1.46	20
65.185	1.43	50
66.227	1.41	20
68.423	1.37	20
70.176	1.34	20
90.888	1.081	40
90.995	1.08	20
95.574	1.04	20
98.082	1.02	20

Карточка 16 - 407 - $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

2theta	d	I	h	k	l
14.752	6	12	2	0	1
22.606	3.93	12	1	1	5
29.062	3.07	95	2	2	1
29.159	3.06	60	4	0	1
29.756	3	35	4	0	2
31.634	2.826	95	0	0	9
32.172	2.78	100	2	2	4
32.220	2.776	55	4	0	4
33.928	2.64	100	2	2	5
38.234	2.355	25	2	2	7
40.700	2.215	70	3	1	9
41.166	2.191	20	5	1	4
45.257	2.002	12	3	3	3
46.183	1.964	18	2	2	1
49.183	1.851	10	6	0	6
51.099	1.786	35	0	4	0
51.191	1.783	60	6	2	0
55.439	1.656	25	2	4	4
55.549	1.653	16	7	1	4

Карточка 3 - 674 - $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2theta	d	I
10.043	8.8	60
26.831	3.32	60
29.454	3.03	60
30.698	2.91	100
31.589	2.83	60
36.342	2.47	40
41.583	2.17	20
43.037	2.1	60
44.599	2.03	20
45.305	2	40
48.375	1.88	80
51.594	1.77	80
53.886	1.7	60
54.935	1.67	20
56.402	1.63	40

Карточка 2 - 59 - $3\text{CaO} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$

2theta	d	I
9.016	9.8	100
15.533	5.7	80
18.089	4.9	60
18.988	4.67	70
20.446	4.34	20
22.962	3.87	80
24.71	3.6	30
25.802	3.45	60
27.334	3.26	40
29.554	3.02	30
32.053	2.79	90
33.536	2.67	30
34.882	2.57	80
36.962	2.43	30
38.1	2.36	10

Карточка 6 - 20 - $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

2theta	d	I	h	k	l
8.836	10	100	0	1	1
18.015	4.92	50	0	2	2
23.516	3.78	50	0	2	4
26.667	3.34	50	1	3	0
29.257	3.05	100	2	2	0
30.484	2.93	80	2	2	2
31.936	2.8	80	0	4	0
35.454	2.53	30	2	3	2
36.808	2.44	20	1	4	3
38.957	2.31	50	0	4	5
40.796	2.21	30	2	4	1
44.141	2.05	50	0	0	10
49.785	1.83	70	1	4	8
53.21	1.72	30	4	0	4
54.935	1.67	40	0	3	11
56.781	1.62	40	4	3	2
60.457	1.53	30	3	5	5
64.677	1.44	20	4	2	8
66.761	1.4	40	0	8	0

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

37-1484	*	C:\PROGR (33633)	d(Π)	Int	h	k	l	d(Π)	Int	h	k	l
			5.087	3	0	0	1	1.694	11	0	0	3
Baddeleyite, syn			3.698	14	1	1	0	1.661	11	1	2	2
Zr O2			3.639	10	0	1	1	1.657	11	3	1	0
			3.165	100	-1	1	1	1.652	9	-3	1	1
Rad.	Cu	1.54178	2.841	68	1	1	1	1.644	6	0	3	1
			2.623	21	2	0	0	1.610	7	-1	1	3
			2.606	11	0	2	0	1.592	4	-1	3	1
Sys. Monoclinic		S.G. P2 ¹ /b	2.540	13	0	0	2	1.582	3	-2	2	2
			2.499	2	-2	0	1	1.546	8	1	3	1
a	5.3129	b	5.2125	c	5.1471			1.539	7	-2	0	3
alp	90.00	bet	99.22	gam	90.00			1.510	5	3	1	1
			2.192	5	2	0	1	1.496	5	-3	1	2
I/Ic			2.181	5	-1	2	1	1.478	8	1	1	3
			2.020	7	2	1	1	1.449	2	2	3	0
			1.991	6	-2	0	2	1.426	2	-2	3	1
			1.859	2	-2	1	2	1.420	6	0	2	3
			1.848	18	2	2	0	1.417	4	-1	3	2
			1.819	22	0	2	2	1.325	2	-2	2	3
			1.804	13	-2	2	1	1.322	4	-4	0	1
			1.783	5	-1	2	2	1.265	4	1	4	0
27- 997	i	C:\PROGR (18800)	d(Π)	Int	h	k	l	d(Π)	Int	h	k	l
			2.930	100	1	1	1					
Zirconium Oxide			2.550	25	2	0	0					
Zr O2			1.801	50	2	2	0					
			1.534	20	3	1	1					
Rad.	Cu	1.54178	1.471	5	2	2	2					
			1.270	5	4	0	0					
			1.167	5	3	3	1					
Sys. Cubic		S.G. Fm3m	1.135	5	4	2	0					
			1.038	1	4	2	2					
a	5.0900	b	5.0900	c	5.0900			.980	1	5	1	1
alp	90.00	bet	90.00	gam	90.00			.900	1	4	4	0
								.860	1	5	3	1
I/Ic								.805	1	6	2	0
17- 923		C:\PROGR (6213)	d(Π)	Int	h	k	l	d(Π)	Int	h	k	l
			2.960	100	1	1	1	1.147	4	4	2	0
Zirconium Oxide			2.600	18	0	0	2	1.064	6	2	2	4
Zr O2			2.540	25	2	0	0	1.053	10	0	0	5
			2.120	6	1	1	2	1.018	4	3	1	4
Rad.	Cu	1.54178	1.830	65	2	0	2					
			1.810	35	2	2	0					
			1.710	2	2	2	1					
Sys. Tetragonal		S.G.	1.575	25	1	1	3					
			1.547	45	3	1	1					
a	5.1200	b	5.1200	c	5.2500			1.493	12	2	2	2
alp	90.00	bet	90.00	gam	90.00			1.377	2	3	1	2
								1.363	2	3	2	1
I/Ic								1.312	4	0	0	4
								1.281	8	4	0	0
								1.233	2	1	1	4
								1.204	2	3	3	0
								1.190	12	3	1	3
								1.179	8	3	3	1
								1.169	6	2	0	4
								1.161	4			

6- 416	* C:\PROGR (1103)	d(Π)	Int	h	k	l	d(Π)	Int	h	k	l
		5.060	1	2	0	0	1.431	2	5	4	3
Indium Oxide		4.130	14	2	1	1	1.403	2	6	4	0
In ₂ O ₃		2.921	100	2	2	2	1.377	4	7	2	1
		2.704	2	3	2	1	1.352	2	6	4	2
Rad. Cu 1.54178		2.529	30	4	0	0	1.285	4	6	5	1
		2.385	8	4	1	1	1.265	4	8	0	0
		2.262	2	4	2	0	1.246	4	7	4	1
Sys. Cubic	S.G. Ia ₃	2.157	6	3	3	2	1.227	2	8	2	0
		2.066	2	4	2	2	1.209	4	6	5	3
a 10.1180 b 10.1180 c 10.1180		1.984	10	4	3	1	1.192	2	8	2	2
alp 90.00 bet 90.00 gam 90.00		1.848	4	5	2	1	1.176	4	8	3	1
		1.788	35	4	4	0	1.161	6	6	6	2
I/Ic		1.735	4	4	3	3	1.146	1	7	5	2
		1.686	2	6	0	0	1.131	4	8	4	0
		1.641	6	6	1	1	1.117	2	8	3	3
		1.600	2	6	2	0	1.104	2	8	4	2
		1.561	4	5	4	1	1.091	2	7	6	1
		1.525	25	6	2	2	1.066	2	8	5	1
		1.492	6	6	3	1	1.044	2	9	3	2
		1.460	6	4	4	4	1.033	4	8	4	4

22- 336	* C:\PROGR (11478)	d(Π)	Int	h	k	l	d(Π)	Int	h	k	l
		3.970	40	0	1	2	1.431	2	5	4	3
Indium Oxide		2.883	100	1	0	4	1.403	2	6	4	0
In ₂ O ₃		2.743	95	1	1	0	1.377	4	7	2	1
		2.418	16	0	0	6	1.352	2	6	4	2
Rad. Cu 1.54178		2.387	16	1	1	3	1.285	4	6	5	1
		2.258	16	2	0	2	1.265	4	8	0	0
		1.987	70	0	2	4	1.246	4	7	4	1
Sys. Rhombohedral	S.G. R-3c	1.814	60	1	1	6	1.227	2	8	2	0
		1.743	8	1	2	2	1.209	4	6	5	3
a 5.4870 b 5.4870 c 14.5100		1.694	20	0	1	8	1.192	2	8	2	2
alp 90.00 bet 90.00 gam 90.00		1.609	40	2	1	4	1.176	4	8	3	1
		1.584	35	3	0	0	1.161	6	6	6	2
I/Ic		1.441	6	2	0	8	1.146	1	7	5	2
		1.371	18	2	2	0	1.131	4	8	4	0
		1.325	8	3	0	6	1.117	2	8	3	3
		1.296	2	3	1	2	1.104	2	8	4	2
		1.276	10	1	2	8	1.091	2	7	6	1
		1.525	25	6	2	2	1.066	2	8	5	1
		1.492	6	6	3	1	1.044	2	9	3	2
		1.460	6	4	4	4	1.033	4	8	4	4

17- 549	C:\PROGR (5928)	d(Π)	Int	h	k	l	d(Π)	Int	h	k	l
		3.440	100	1	1	0	1.178	25	4	1	1
Indium Oxide Hydroxide		2.776	85	1	0	1	1.065	30	6	4	2
In O O H		2.658	85	0	1	1	.997	5	8	0	0
		2.629	70	2	0	0	.967	30	8	2	0
Rad. Cu 1.54178		2.367	14	1	1	1	.938	30	6	6	0
		2.279	25	2	1	0	.915	25			
		1.869	80	2	1	1	.913	10	6	6	2
Sys. Orthorombic	S.G. Pnnm	1.762	55	1	2	1	.907	10	8	3	2
		1.721	30	2	2	0					
a 5.2600 b 4.5600 c 3.2700		1.635	65	0	0	2					
alp 90.00 bet 90.00 gam 90.00		1.545	65	3	0	1					
		1.477	50	1	1	2					
I/Ic		1.461	18	1	3	0					
		1.388	30	2	0	2					
		1.379	8	0	3	1					
		1.328	14	2	1	2					
		1.315	12	4	0	0					
		1.279	18	3	2	1					
		1.220	14	2	3	1					
		1.185	14	2	2	2					

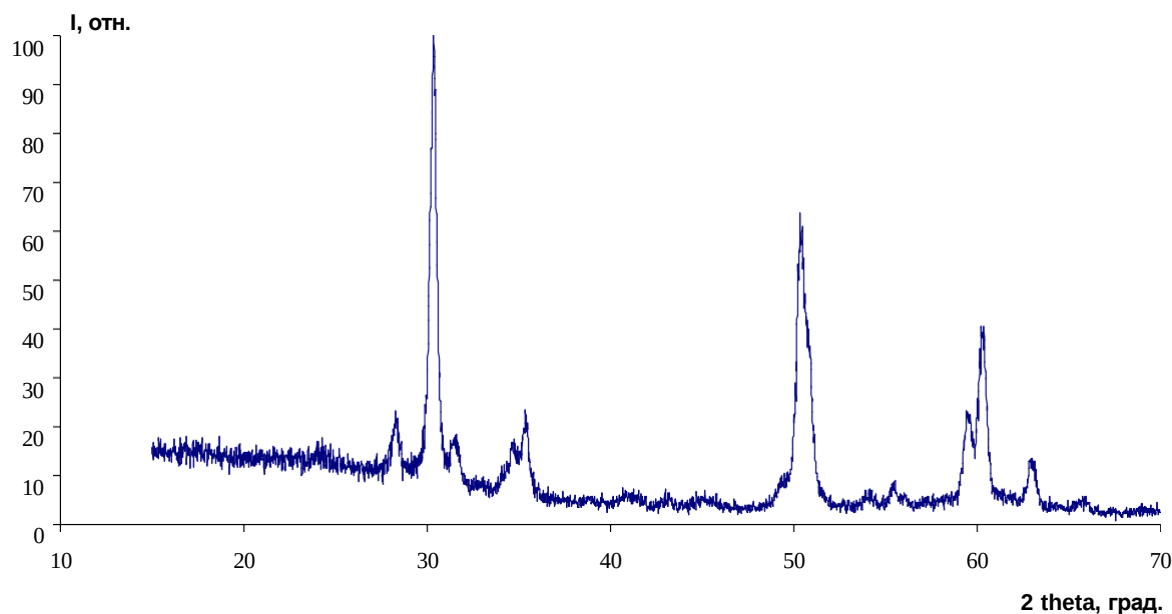


Рис. 1. Дифрактограмма композиции 98 мол.% ZrO_2 – 2 мол.% In_2O_3 , полученных при $T=350^\circ C$ и времени гидротермальной обработки 3 час.

Таблица 1

2Tmax	Imax	d	2Tcg	Iint	w
28.3062	119.2	3.1503	28.2672	2196.4	0.425
30.3396	508.8	2.9437	30.3588	19587.8	0.408
31.5573	101.6	2.5934	31.6779	2038.5	0.813
34.6965	100.2	2.5833	34.7558	1827.8	0.318
35.1887	29.2	2.5483	35.2121	1009.7	0.368
35.3679	166.9	2.5358	35.3768	2536.9	0.342
49.2082	32.4	1.8501	49.2955	622.1	0.2
49.5401	36.4	1.8385	49.6103	715.9	0.2
50.0993	169.9	1.8193	50.1512	3381.1	0.2
50.3268	364.8	1.8116	50.3723	7265.3	0.2
50.5811	221.5	1.8031	50.6196	4408.9	0.2
50.8398	202	1.7945	50.8708	4012	0.2
55.3505	27.5	1.6585	55.436	550.4	0.227
59.0959	32.2	1.562	59.173	420.3	0.133
59.2738	58.1	1.5577	59.3457	839.9	0.146
59.4259	101.6	1.5541	59.4957	1610.4	0.178
60.1116	40.6	1.538	60.1642	171.5	0.042
60.2552	206.8	1.5347	60.2873	6208.9	0.312

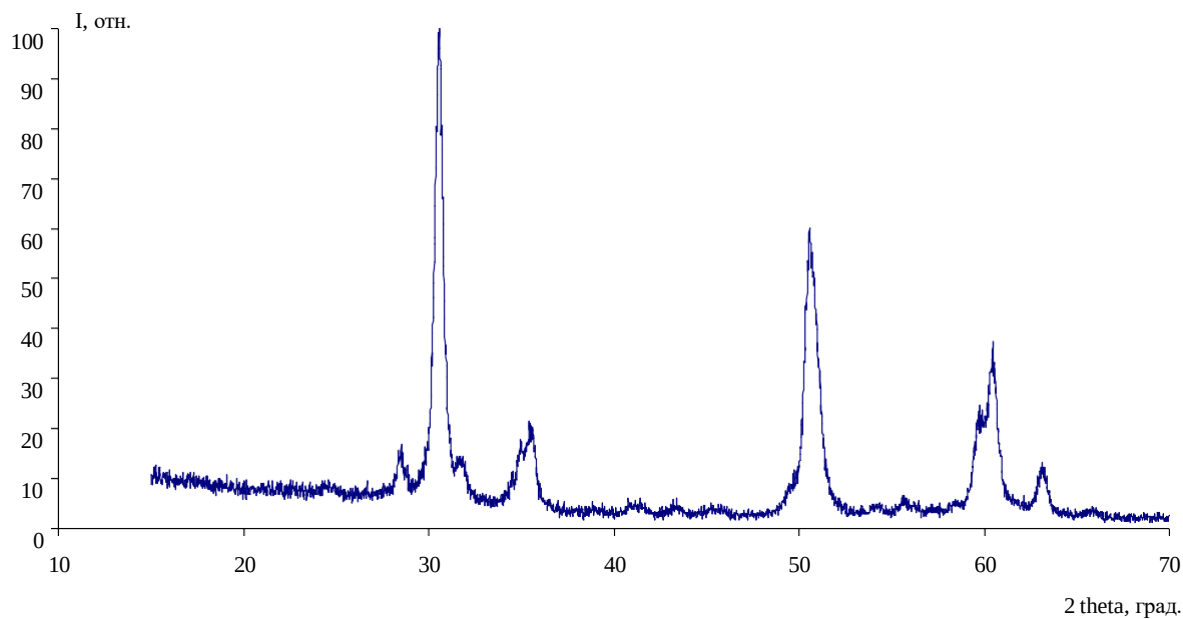


Рис. 2. Дифрактограмма композиции 96 мол.% ZrO_2 – 4 мол.% In_2O_3 , полученных при $T=350^\circ C$ и времени гидротермальной обработки 1 час.

Таблица 2

2Tmax	Imax	d	2Tcg	Iint	w
28.3442	134.7	3.1462	28.4463	1901.1	0.271
28.5561	38.2	3.1233	28.6552	1165	0.316
30.2951	245.2	2.9479	30.3294	7346.2	0.301
30.629	257	2.9165	30.6559	2878.5	0.111
30.499	499.6	2.9286	30.5276	11395.5	0.228
30.7671	229.8	2.9037	30.7868	7206.6	0.317
30.9061	34.5	2.891	30.6911	6885.6	2.726
31.4192	108.9	2.6035	31.6582	1064.4	0.284
34.9916	100.8	2.5622	35.1276	938	0.134
35.2134	89.3	2.5466	35.3686	1648.6	0.19
35.422	115.9	2.5321	35.5338	1288.1	0.112
35.6001	84.4	2.5198	35.7507	1927.8	0.246
49.1448	21.4	1.8524	49.2197	338.6	0.16
49.9063	38.7	1.8259	49.963	622.3	0.16
50.4052	284.9	1.809	50.4534	4590.6	0.16
50.5636	314.2	1.8037	50.6094	5064.5	0.16
50.6772	195.2	1.7999	50.7212	3146.6	0.16
50.8421	327.1	1.7945	50.8836	5271.2	0.16
51.0952	247.7	1.7862	51.1326	3990.1	0.16
59.7327	185.6	1.5469	59.8345	1932	0.228
59.9273	72.4	1.5423	60.015	1266.9	0.175
60.1179	281.7	1.5379	60.2059	3793.9	0.221
60.3386	105.9	1.5328	60.4215	2626.7	0.252
63.5102	149.1	1.5288	63.5915	6892.9	0.489

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Спектры испускания лучей	4
Дифракция рентгеновских лучей	6
Идентификация вещества по межплоскостным расстояниям	9
Рентгенофазовый анализ цементной сырьевой смеси	11
Количественный фазовый анализ	13
Методы количественного анализа	14
Определение параметров элементарной ячейки	15
Определение величины кристаллитов	16
Практические работы	20
Работа № 1. Определение фазового состава цементного камня	20
Работа № 2. Определение фазового состава, размера частиц и параметров решетки наноразмерных композиций на основе ZrO_2	22
Библиографический список рекомендуемой литературы	26
Приложение 1	27
Приложение 2	33