

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 14.08.2017
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabd73e945014a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий и инженерной физики



РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Методические рекомендации к выполнению лабораторных работ для студентов направления подготовки 28.03.01. «Нанотехнологии и микросистемная техника»

Курск 2017

УДК 53

Составители: А.В.Кузько, А.Е.Кузько, П.В. Абакумов, А.В.Куценко

Рецензент

Доктор физико-математических наук,
директор РИЦ, профессор *А.П. Кузьменко*

Рентгеноструктурный анализ наноматериалов: методические рекомендации к выполнению лабораторных работ для студентов направления подготовки 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Кузько А.В., Кузько А.Е., Абакумов П.В., Куценко А.В. – Курск, 2017. – 52 с.

Излагаются методические рекомендации по выполнению лабораторных работ, в которых изучаются основы работы с рентгеновским дифрактометром ЕММА (GBC Scientific Equipment), интенсивность рассеяния рентгеновского излучения в заданном направлении, структурный фактор базиса, температурная зависимость интенсивности линий отражения при дифракции рентгеновских лучей на кристалле алюминия, элементный анализ посредством характеристического рентгеновского излучения.

Методические рекомендации соответствуют требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования и учебного плана направления подготовки 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника, степень (квалификация) – магистр. Материал предназначен для студентов направления подготовки всех форм обучения, а также будет полезен студентам всех других направлений подготовки, изучающих дисциплины нанотехнологического профиля.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать

Формат 60 x 84 1/16.

Усл. печ. л. 3,25. Уч.- изд. л. 3,25. Тираж экз. Заказ Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.
305040, Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Основы работы с рентгеновским дифрактометром ЕММА (GBC Scientific Equipment)

Цель работы: овладение навыком работы с рентгеновским дифрактометром, получение дифрактограммы монокристалла кремния и ее сопоставление со структурой алмаза.

Принадлежности: кремниевый образец, рентгеновским дифрактометром.

Теоретическое введение

Теоретические основы метода (РДА, РФА, РСА, общепринятое обозначение - XRD)

Рентгеноструктурный анализ (рентгенодифракционный анализ) — один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трехмерной кристаллической решетке.

Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки,

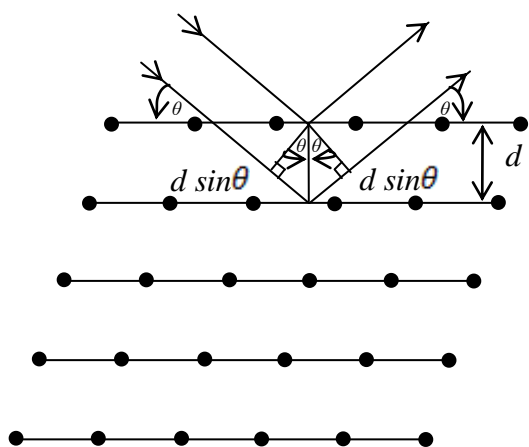


Рис. 1. Брэгговское отражение от определенного семейства атомных плоскостей, отстоящих на расстоянии d . Показаны падающий и отраженный лучи для двух соседних плоскостей. Разность хода двух лучей равна $2d \sin\theta$.

ее размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла. Рентгеноструктурный анализ и по сей день является самым распространенным методом определения структуры вещества в силу его простоты и относительной дешевизны.

Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах была открыта Максом Теодором Феликсом фон Лауэ (1879–1960) в 1912 году вместе с двумя его студентами В. Фридрихом и П. Книппингом. Под влиянием этого открытия английский физик Уильям Генри Брэгг изобрел инструмент, названный

рентгеновским спектрометром и предназначенный для регистрации и измерения длины волн дифрагированных рентгеновских лучей. Его старший сын Уильям Лоренс Брэгг, обсудив с ним проблему дифракции рентгеновских лучей, пришел к убеждению, что волновая картина этих лучей, описанная Лауэ, верна, однако он чувствовал, что в своих объяснениях Лауэ излишне усложнил детали дифракции. Одновременно с У. Л. Брэггом в Англии в 1913 Георгий (Юрий) Викторович Вульф в России вывел ту же формулу, которая известна под названием формулы Вульфа-Брэгга. В том же году Вульф поставил первые в России рентгеноструктурные исследования.

Формулировка Брэгга условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле

В 1913 г. независимо друг от друга английский учёный У. Л. Брэгг и русский учёный Г.В.Вульф показали, что явление можно объяснить, считая кристалл состоящим из параллельных плоскостей ионов, отстоящих друг от друга на расстояние d . Условия возникновения острого максимума в интенсивности рассеянного излучения заключаются в следующем:

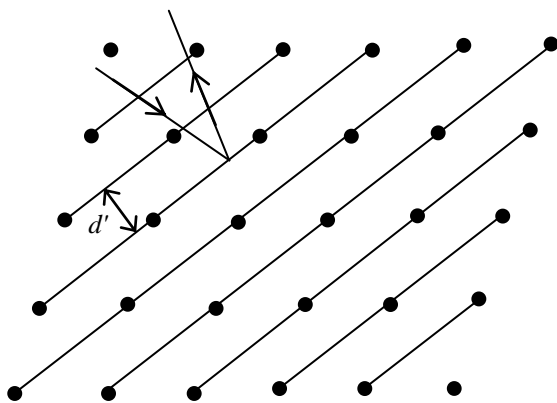


Рис. 3. Иное разбиение на атомные плоскости части решетки Бравэ, показанной на рис.1. Отражения возможны для любого из бесконечного числа всевозможных способов разбиения решетки на плоскости.

1) рентгеновские лучи должны испытывать зеркальное отражение от ионов каждой из плоскостей, 2) лучи, отраженные от соседних плоскостей, должны интерферировать с взаимным усилением. На рис. 1 показаны лучи, испытавшие зеркальное отражение от двух соседних плоскостей.

Разность хода двух лучей равна $2d \sin \theta$, где θ – угол падения (в рентгеновской кристаллографии угол падения принято отсчитывать от плоскости отражения, а не от нормали к этой плоскости, заметим, что угол θ

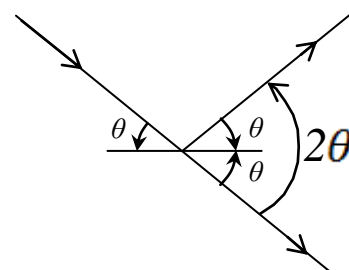


Рис. 2. Брэгговский угол θ , равный половине полного угла отклонения падающего луча.

равен половине угла отклонения падающего луча (рис. 2)). Чтобы лучи интерферировали с усилением, разность хода должна составлять целое число длин волн, что приводит к знаменитому условию Брэгга – Вульфа:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1)$$

Целое число n называют порядком соответствующего отражения. Для пучка рентгеновских лучей, содержащего широкий диапазон различных длин волн («белое излучение»), наблюдается много различных отражений. Наряду с отражениями более высокого порядка от заданного множества атомных плоскостей необходимо учитывать также, что существует большое число различных способов разбиения кристалла на плоскости решетки и каждый из них в свою очередь приводит к новым отражениям (см. рис. 3).

Формулировка Лауэ условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле

Подход Лауэ отличается от подхода Брэгга тем, что в нем не выделяется никакой конкретный способ разбиения кристалла на атомные плоскости и не используется специальное предположение относительно зеркального характера отражения. Вместо этого Лауэ считал, что кристалл состоит из тождественных микроскопических объектов (групп атомов или ионов), размещенных в узлах \vec{R}_n решетки Бравэ, причем каждый из них может рассеивать во всех направлениях падающее на него излучение. Острые максимумы наблюдаются только в тех направлениях и для тех длин волн, для которых лучи, рассеянные всеми точками решетки, испытывают конструктивную интерференцию.

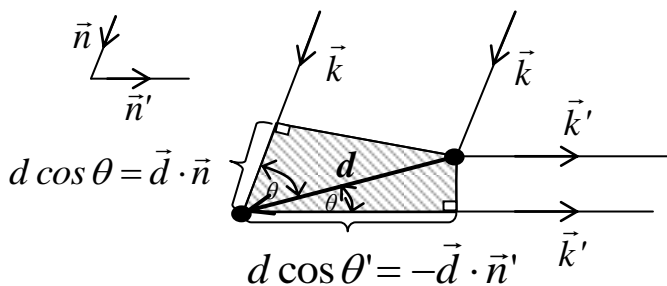


Рис. 4. Построение, показывающее, что разность хода лучей, рассеянных на двух точках, находящихся на расстоянии d друг от друга, определяется выражением (3) или (4).

ференцию.

Чтобы найти условие конструктивной интерференции, рассмотрим вначале два рассеивающих центра, смещенных относительно друг друга на вектор \vec{d} (рис. 4). Пусть от бесконечно удаленного рентгеновского источника вдоль направления \vec{n} (единичный вектор) падает луч с длиной волны λ и волновым

вектором $\vec{k} = 2\pi\vec{n}/\lambda$. Тогда рассеянный луч с длиной волны λ будет наблюдаться в направлении \vec{n}' и иметь волновой вектор $\vec{k}' = 2\pi\vec{n}'/\lambda$ при условии, что разность хода двух лучей, рассеянных двумя ионами, равна целому числу длин волн. Из рис. 4 видно, что эту разность хода можно записать следующим образом:

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}'). \quad (2)$$

Условие конструктивной интерференции поэтому имеет вид

$$\vec{d} \cdot (\vec{n} - \vec{n}') = m\lambda, \quad (3)$$

где m — целое число. Умножая обе стороны соотношения (3) на $2\pi/\lambda$, получаем условие для волновых векторов падающего и рассеянного лучей

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m, \quad (4)$$

где m — целое число.

Теперь рассмотрим бесконечное число рассеивающих центров, расположенных в узлах решетки Бравэ. Поскольку узлы решетки смещены один от другого на векторы решетки Бравэ \vec{R} , условие конструктивной интерференции всех рассеянных лучей заключается в одновременном выполнении условия (3) для всех значений \vec{d} , представляющих собой векторы решетки Бравэ:

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \text{ для целых } m \text{ и всех векторов } \vec{R} \text{ решетки Бравэ.} \quad (5)$$

Его можно переписать в эквивалентной форме

$$e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{R}} = 1 \quad \text{для всех векторов } \vec{R} \text{ решетки Бравэ.} \quad (6)$$

Сравнивая это условие с определением обратной решетки, мы приходим к полученному Лауэ выводу, согласно которому для конструктивной интерференции необходимо, чтобы изменение волнового вектора $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ было равно одному из векторов обратной решетки.

Иногда удобно иметь другую формулировку условия Лауэ, в которой используется лишь волновой вектор \vec{k} падающего луча. Для этого заметим, что обратная решетка является решеткой Бравэ, а поэтому, если $\vec{k}' - \vec{k}$ — вектор обратной решетки, то таким вектором является и $\vec{k} - \vec{k}'$. Обозначая последний как \vec{K} , мы можем записать условие равенства длины векторов \vec{k} и \vec{k}' в виде

$$k' = k = |\vec{k} - \vec{K}|. \quad (7)$$

Возводя обе части выражения (7) в квадрат, получаем

$$\begin{aligned} k^2 &= k^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{K} + K^2, \\ 2\vec{k} \cdot \vec{K} &= K^2 \\ \vec{k} \cdot \frac{\vec{K}}{K} &= \frac{1}{2}K, \end{aligned} \quad (8)$$

которое означает, что проекция волнового вектора \vec{k} падающего луча на направление вектора \vec{K} обратной решетки должна составлять половину от длины вектора \vec{K} .

Поэтому волновой вектор \vec{k} падающего луча удовлетворяет условию Лауэ в том и только в том случае, если конец этого вектора лежит в плоскости, которая перпендикулярна отрезку прямой, соединяющему начальную точку в k -пространстве с точкой \vec{K} обратной решетки, и делит этот отрезок пополам (рис. 5). Такие плоскости в k -пространстве называют *брегговскими плоскостями*.

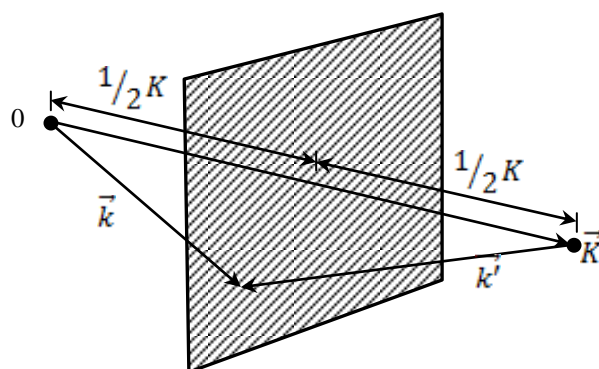


Рис.5. Условие Лауэ.

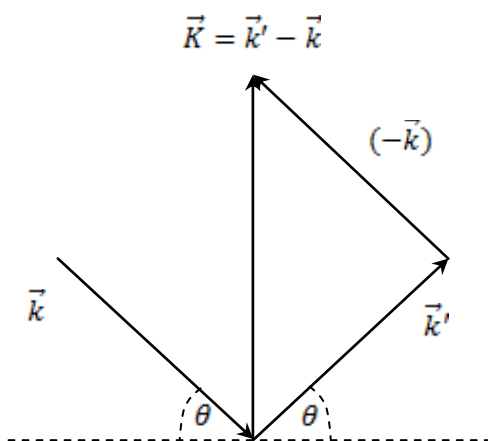


Рис.6. Волновой вектор \vec{k} падающего луча, волновой вектор \vec{k}' отраженного луча и вектор их разности $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$, удовлетворяющий условию Лауэ.

Эквивалентность формулировок Брэгга и Лауэ

Эквивалентность двух критериев конструктивной интерференции рентгеновских лучей на кристалле следует из соотношения между векторами обратной решетки и семействами атомных плоскостей. Предположим, что волновые векторы \vec{k} и \vec{k}' падающего и рассеянного лучей удовлетворяют условию Лауэ, согласно которому вектор $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ должен принадлежать обратной решетке. Поскольку падающая и рассеянная волна имеют равные длины волн, длина векторов \vec{k} и \vec{k}' одинакова. Следовательно (рис. 6), \vec{k} и \vec{k}' образуют равные углы θ с

плоскостью, перпендикулярной вектору \vec{K} . Поэтому рассеяние можно рассматривать как брэгговское отражение с брэгговским углом θ от семейства атомных плоскостей, перпендикулярных вектору \vec{K} обратной решетки. Чтобы показать, что такое отражение удовлетворяет условию Брэгга (1), заметим, что вектор \vec{K} в целое число раз больше вектора \vec{K}_0 — наименьшего из векторов обратной решетки, параллельных \vec{K} . В соответствии с теоремой о том, что длина вектора \vec{K}_0 равна $2\pi/d$, где d — расстояние между соседними плоскостями, перпендикулярными \vec{K}_0 или \vec{K} . Поэтому

$$K = \frac{2\pi n}{d}. \quad (9)$$

С другой стороны, из рис. 6 следует, что $K = 2k \sin \theta$ и, таким образом,

$$k \sin \theta = \frac{\pi n}{d}. \quad (10)$$

Поскольку $k = 2\pi/\lambda$, формула (10) означает, что длина волны удовлетворяет условию Вульфа-Брэгга (1).

Итак, *дифракционный максимум Лауэ, соответствующий изменению волнового вектора на вектор \vec{K} обратной решетки, соответствует брэгговскому отражению от семейства атомных плоскостей прямой решетки, перпендикулярного вектору \vec{K} . Порядок n брэгговского отражения равен длине вектора \vec{K} , деленной на длину наименьшего вектора обратной решетки, параллельного вектору \vec{K} .*

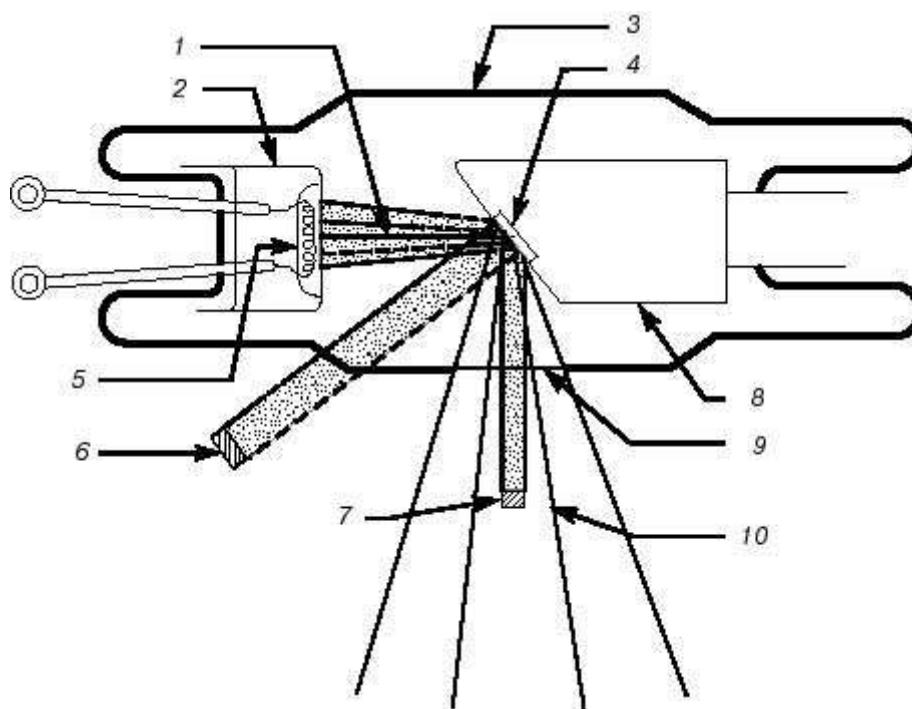
Поскольку обратную решетку, соответствующую данной решетке Бравэ, гораздо легче и нагляднее представлять, чем множество всевозможных плоскостей, на которые можно разбить решетку Бравэ, на практике для нахождения дифракционных максимумов гораздо проще пользоваться условием Лауэ, а не условием Брэгга.

Рентгеновские трубки.

Чтобы получать рентгеновское излучение за счет взаимодействия электронов с веществом, нужно иметь источник электронов, средства их ускорения до больших скоростей и мишень, способную выдерживать электронную бомбардировку и давать рентгеновское излучение нужной интенсивности. Устройство, в котором все это есть, называется рентгеновской трубкой. Ранние исследователи пользовались "глубоко вакуумированными" трубками типа современных газоразрядных. Вакуум в них был не очень высоким. В газоразрядных

трубках содержится небольшое количество газа, и когда на электроды трубки подается большая разность потенциалов, атомы газа превращаются в положительные и отрицательные ионы. Положительные движутся к отрицательному электроду (катоде) и, падая на него, выбивают из него электроны, а они, в свою очередь, движутся к положительному электроду (аноду) и, бомбардируя его, создают поток рентгеновских фотонов. В современной рентгеновской трубке, разработанной Кулиджем (рис. 7), источником электронов является вольфрамовый катод, нагреваемый до высокой температуры. Электроны ускоряются до больших скоростей высокой разностью потенциалов между анодом (или антикатодом) и катодом. Поскольку электроны должны достичь анода без столкновений с атомами, необходим очень высокий вакуум, для чего нужно хорошо откачать трубку. Этим также снижаются вероятность ионизации оставшихся атомов газа и обусловленные ею побочные токи.

Рису-
Рентге-
трубка
линджа.



нок 7 –
новская
Ку-

При бомбардировке электронами вольфрамовой антикатод испускает характеристическое рентгеновское излучение. Поперечное сечение рентгеновского пучка меньше реально облучаемой площади. 1 - электронный пучок; 2 - катод с фокусирующим электродом; 3 - стеклянная оболочка (трубка); 4 - вольфрамовая мишень (антикатод); 5 - нить накала катода; 6 - реально облучаемая площадь; 7 - эффек-

тивное фокальное пятно; 8 - медный анод; 9 - окно; 10 - рассеянное рентгеновское излучение.

Электроны фокусируются на аноде с помощью электрода особой формы, окружающего катод. Этот электрод называется фокусирующим и вместе с катодом образует "электронный прожектор" трубки. Подвергаемый электронной бомбардировке анод должен быть изготовлен из тугоплавкого материала, поскольку большая часть кинетической энергии бомбардирующих электронов превращается в тепло. Кроме того, желательно, чтобы анод был из материала с большим атомным номером, т.к. выход рентгеновского излучения растет с увеличением атомного номера. В качестве материала анода чаще всего выбирается вольфрам, атомный номер которого равен 74. Конструкция рентгеновских трубок может быть разной в зависимости от условий применения и предъявляемых требований.

Устройство рентгеновского дифрактометра

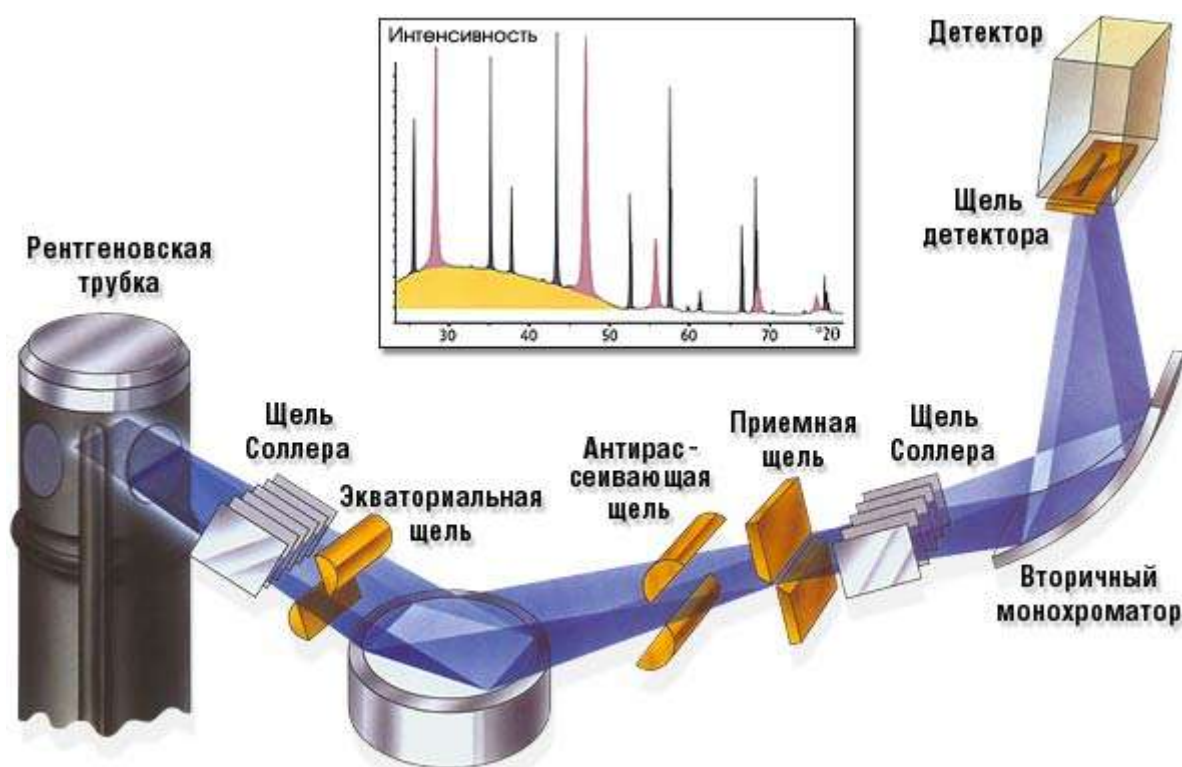


Рисунок 8 – Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра Брегга-Брентано.

При изменении угла θ закон Вульфа-Брэгга (1) выполняется поочередно для различных систем плоскостей в поликристаллическом материале, в результате чего, на дифрактограмме исследуемого веще-

ства последовательно, с изменением угла, появляются рентгеновские рефлексы - пики (линии дифрактограммы) с явным максимумом. Координаты и высота пиков характеризуют исследуемое вещество. Эти данные передаются в программное обеспечение, где обрабатываются в зависимости от вида исследований.

Принципиальная схема рентгеновского дифрактометра Брега-Брентано показана на рисунке 8.

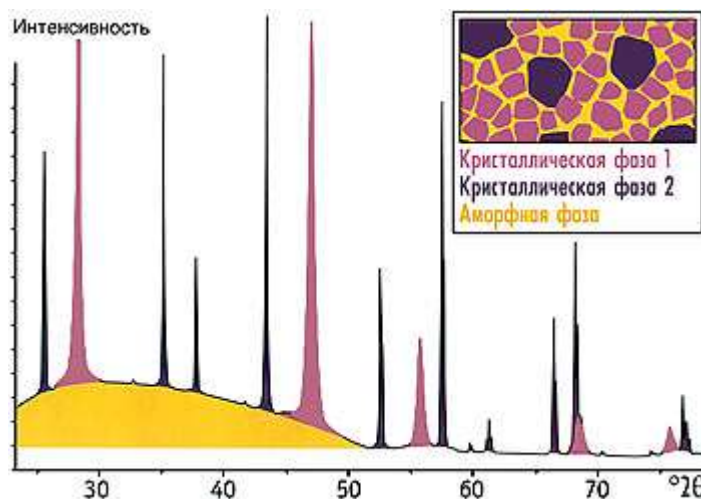
Главные компоненты дифрактометра: рентгеновская трубка и детектор.

Они размещаются на гониометре (система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца). Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (т.е. детектируемый сигнал). Детектор во время движения (при изменении угла θ) непрерывно регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Остальные части оптической схемы дифрактометра придают излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения тех или иных задач дифрактометрических исследований.

Идентификация и количественное определение фаз (фазовый анализ)

Наиболее распространенный вид дифрактометрических исследований - идентификация фаз и количественный анализ фазового состава образца. На рисунке показана типичная дифрактограмма образца: состоит из двух кристаллических фаз с разными размерами кристаллитов и аморфной фазы.

Каждой фазе образца соответствуют свои пики дифракции рентгеновского излучения (показаны различными цветами). Остроконечные пики получены от кристаллических фаз образца, а нелинейный фон - от аморфной фазы.



Дифрактограмма содержит пики от всех фаз образца независимо от их числа. По положению пиков дифрактограммы определяют, какие кристаллические фазы присутствуют в образце, т.е. происходит идентификация фаз.

Идентификация достигается путем нахождения в базе данных таких же рентгеновских пиков, как на дифрактограмме исследуемого образца. По высоте (интенсивности) пиков производят количественный анализ кристаллических фаз, то есть определяют концентрацию каждой кристаллической фазы образца. По интенсивности нелинейного фона определяют суммарное содержание аморфных фаз.

Все дифрактометры оснащены специализированным программным обеспечением для автоматического измерения, записи, интерпретации дифракционных пиков и подготовки аналитических отчетов.

Электронные базы данных (PDF2 и PDF4), интегрированные в программное обеспечение дифрактометров, содержат информацию о дифракционных пиках десятков тысяч кристаллических веществ, что позволяет уверенно идентифицировать фазы и выполнять расчет их концентраций в любых, даже достаточно сложных порошковых смесях и твердых образцах.

Базы данных собраны и хранятся в центре ICDD (The International Centre for Diffraction Data, www.icdd.com)

Порошковый рентгеновский дифрактометр ЕММА (GBC Scientific Equipment) с камерой для высокотемпературных исследований до 1600°С (Anton PAAR)



Рентгеновский дифрактометр ЕММА (Enhanced Mini-Materials Analyzer - улучшенный анализатор мини-материалов) имеет компактные размеры и программное обеспечение Visual XRD с базами данных PDF-2 и PDF-4+, содержащие последние обновления ICDD для автоматической идентификации получаемых дифрактограмм. Дифрактометр ЕММА имеет IP адрес в сети и им можно управлять с любого компьютера, подключенного к сети или интернету.

Основными компонентами рентгеновского дифрактометра ЕММА являются: пучок из параллельных рентгеновских лучей, фокусирующая схема, переменный радиус, блок детектирования, высококачественная оптика и много различных держателей образцов.

Качественный и количественный фазовый анализ проводится в фокусирующей геометрии Брэгга-Брентано, с использованием Хегазонаполненного детектора и графитового вторичного монохроматора. Минимальный объем исследуемого образца в порошковом виде – 80 мл.

Аппаратная часть

Высоковольтный генератор	Типа IGBT, среднечастотный, мощность 3кВт (60кВ/80 мА), стабильность 0,005% при изменении внешнего напряжения на10%
Рентгеновская трубка	Керамическая или стеклянная трубка, материал анода: Си, размер фокального пятна – 0.4'; 12 мм мощность: 2.2 кВт
Гониометр	Тwin со-axial Harmonic gearbox, независимые оси, минимальный шаг по каждой оси – 0,002° воспроизводимость: менее 0,0001° отсутствует гистерезис положения, радиус гониометра: 180-250мм диапазон 2θ : -30-160°
Системы установки образцов	Стандартный комплект (для держателей): приставка вращения образца, гониометрическая приставка, комплект для длинномерных образцов (до 150мм×20мм, максимальный вес 3 кг), комплект для образцов большого размера (до 50мм×150мм), комплект для капилляров, с вращением, высокотемпературная камера PAAR НТК-16 (Anton PAAR)
Оптика	Щели, детектор параллельного пучка, изогнутый графитовый монохроматор

Наличие высокотемпературной приставки (камеры) «РААР НТК-16» с возможностью нагрева до 1600°C в вакууме позволят изучать фазовые превращения (изменение кристаллической структуры) в объектах исследования.

Техника безопасности

Дифрактометр εММА является источником непрерывного рентгеновского излучения!!! Как и при работе с любым иным источником излучения, при работе с анализатором необходимо принять все возможные меры во избежание облучения рентгеновскими лучами!!! Категорически запрещается обходить защитные блокировки!!!

Для предотвращения случайного облучения оператора рентгеновскими лучами затвор рентгеновской трубки и генератор снабжены несколькими защитными блокировками.

Защитные блокировки:

- Передняя правая дверца: при открытии дверцы затвор закрывается.
- Передняя левая дверца: при открытии дверцы затвор закрывается.
- Оптические элементы: если оптические элементы не установлены, затвор не открывается.
- Неисправность затвора: если затвор не закрыт, вышеперечисленные блокировки приведут к отключению генератора.

Питание рентгеновской трубки осуществляется при помощи генератора, представляющего собой независимый модуль с водяным охлаждением. Для охлаждения необходима вода, подаваемая с расходом 4 л/мин при температуре от 18 до 22°C, что позволяет избежать конденсации. При недостаточном расходе индикатор состояния генератора отобразит сообщение “INTLK OPEN”.

На передней панели генератора расположены элементы управления, позволяющие задать ток и напряжение на рентгеновской трубке, а также предельную мощность и предельный ток накала спирали трубки. Кроме элементов управления, передняя панель генератора содержит индикаторы состояний, перечень возможных состояний приведен в таблице 1:

Таблица 1.

Отображаемое сообщение	Значение
INTLK CLOSED	Внешние блокировки замкнуты.

INTLK OPEN	Внешние блокировки разомкнуты.
OVER VOLTAGE	Питание отключено цепью защиты от перенапряжения.
OVER CURRENT	Выходной ток превысил номинальный выходной ток.
OVER POWER	Мощность превысила уровень срабатывания передней панели.
ARC	Произошел высоковольтный разряд (электрическая дуга).
KV RGLT ERROR	Невозможно отрегулировать выход высокого напряжения. Слишком низкое напряжение питания.
MA RGLT ERROR	Невозможно отрегулировать ток трубки. Возможно, неисправна нить накаливания.
FILAMENT CURRENT LIMIT	Ток накала превысил уровень срабатывания передней панели.
KV MIN	Указывает на то, что не запрограммирован минимальный уровень кВ. Индикатор горит около 10 секунд, затем отключается. Это обеспечивает защиту нити накаливания трубки. Схема kV min сбрасывает значения цепей повышения кВ и мА / нити накаливания. Если запрограммированное напряжение больше минимального уровня кВ, выходы начнут цикл линейного изменения.
LEAKAGE LIMIT/TEMP	Ток утечки превышает 10 мА.
OPEN FILAMENT	Отсутствует соединение с нитью накаливания или с нитью накаливания рентгеновской трубки.

Блокировки генератора. При опасных рабочих условиях генератор блокируется. При срабатывании одной из внутренних блокировок индикаторы состояния генератора отображают сообщение “INTLK OPEN”. Если генератор готов к работе, отображается сообщение “INTLK CLOSED”.

Блокировка потока воды. Вода используется для охлаждения рентгеновской трубки. На приборе установлен расходомер, контролирующий подачу достаточного количества воды. Чтобы замкнуть контакт блокировки, необходимо, чтобы расход воды превышал 3,5 л/мин.

Сигнальная лампа переключателя включения рентгеновского луча. За переключателем X-ray On («Рентгеновский луч включен») установлены две лампы, указывающие, что на генератор подается питание. Отказ любой из этих ламп приводит к размыканию контакта внутренней блокировки.

Отказоустойчивая сигнальная лампа включения рентгеновского луча. Важное требование: визуальный индикатор источника рентгеновских лучей должен быть видимым со всех сторон устройства, а в случае отказа визуального индикатора источник рентгеновских лучей должен отключаться.

На данном приборе установлены две сигнальные лампы. При отказе одной из них прибор продолжит работать. При отказе обеих ламп контакт блокировки генератора будет разомкнут. Поэтому необходимо выяснить причину отказа одной лампы и предусмотреть запасные лампы до отказа второй лампы.

Блокировка затвора. В маловероятном случае, при котором затвор экрана рентгеновской трубки не был закрыт полностью, дополнительная блокировка управления разомкнет контакт блокировки генератора, то есть отключит генератор.

Порядок выполнения работы

I. Изучить техническое описание и инструкцию по эксплуатации порошкового рентгеновского дифрактометра eMMA

II. Изучить основные элементы управляющей программы **Visual XRD eMMA**

Подготовка к работе

1. Включение дифрактометра

1.1 Включить питание дифрактометра, выключателем расположенным на задней стенке.

1.2 Включить чиллер, необходимый для охлаждения рентгеновской трубки.

1.3 Включить питание генератора переключателем **Control Power On** («Управляющее напряжение включено»).

1.4 Нажать и удерживать переключатель **X-ray On** («Рентгеновский луч включен»), убедившись в том, что все виды рабочего напряжения настроены на безопасные пределы.

<i>Номинальные значения:</i>	
Миллиамперметр трубки	10 мА
Киловольтметр трубки	20 кВ
Питание	макс. 2.0 кВт
Сила тока нити накаливания	макс. 4.0 А

1.5 Включить переключатель **X-ray On** («Рентгеновский луч включен») и дождаться, когда генератор достигнет предварительно заданных значений предыдущего шага.

1.6 Плавно увеличить ток и напряжение трубки до требуемых условий работы

2. Выключение дифрактометра

2.1. Плавно уменьшить напряжение на рентгеновской трубке и ток до 20.0кВ, и 10.0мА соответственно.

2.2 Нажать на переключатель **X-ray Off** («Рентгеновский луч выключен»).

2.3 Нажать на переключатель **Control Power On** («Управляющее напряжение включено»).

2.4 Отключить чиллер

2.5 Отключить питание дифрактометра

3. Подготовка образца и проведение анализа

3.1. Измельчить анализируемый образец в агатовой ступке



Рисунок 9 – Пример правильной (А) и неправильной (В) пробоподготовки

3.2. Насыпать порошок в кювету выше краев, излишки срезать при помощи покровного стекла, при этом важно не уплотнять порошок, т.к. это может вызвать преимущественную ориентацию кристаллов (текстурирование). На рисунке 9 показаны правильно (А) и неправильно (В) подготовленные пробы

3.3. Запустить программу **Visual XRD εMMA**

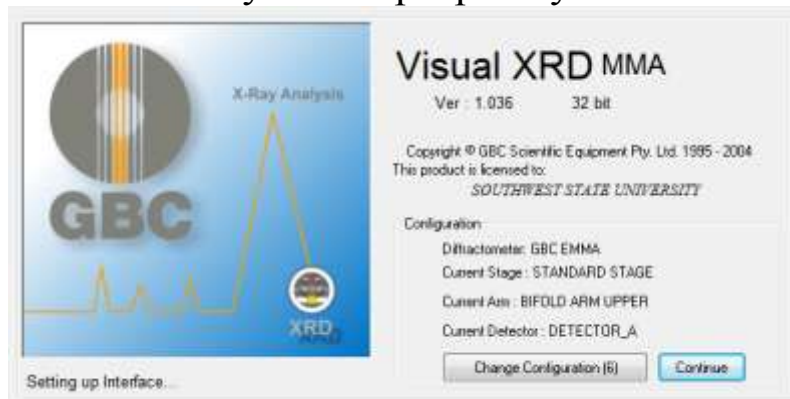


Рисунок 10 – Окно конфигурации аппаратной части дифрактометра.

Если для работы необходим стандартный детектор (Хегазонаполненного детектора) (**DETECTOR_A**) и стандартный держатель образцов (**STANDARD STAGE**), то, нажав на кнопку **Change Configuration**, задать необходимые параметры. После того, как произойдет инициализация аппаратной части дифрактометра, появится окно, представленное на рисунке 11.

3.4. Для получения рентгенограммы необходимо в полях **Start** и **End** ввести диапазон углов сканирования, в поле **Step size** задать величину шага, а в поле **Speed** задать скорость сканирования.

3.5. Задать имя файла в поле **Result Scan** и нажать кнопку **Start Scan**

4 Идентификация твердой фазы

4.1. Включить дифрактометр и запустить программу «**Visual XRD εMMA**»

4.2. Поместить исследуемый образец в кювету.

4.3. Установить стандартный кремниевый образец из комплекта прибора в стандартный держатель (рис. 12).

4.4. Запустить сканирование в требуемом диапазоне углов. Если примерный фазовый состав изначально не ясен, то следует задать диапазон углов от 5 до 80 градусов.

4.5. После завершения сканирования запустить программу «**Crystallographica Search-match**».

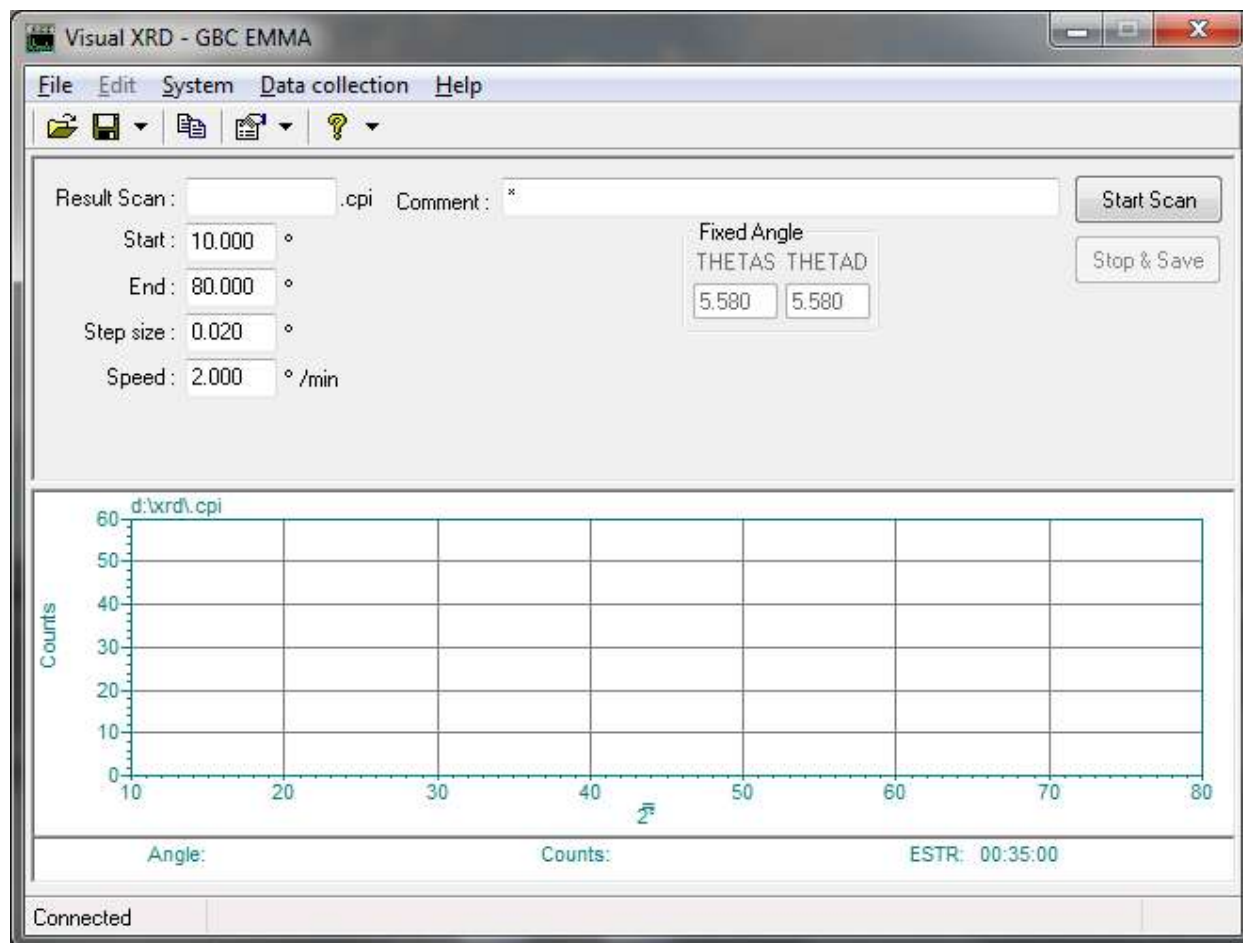


Рисунок 11 – Окно программы Visual XRD после инициализации дифрактометра

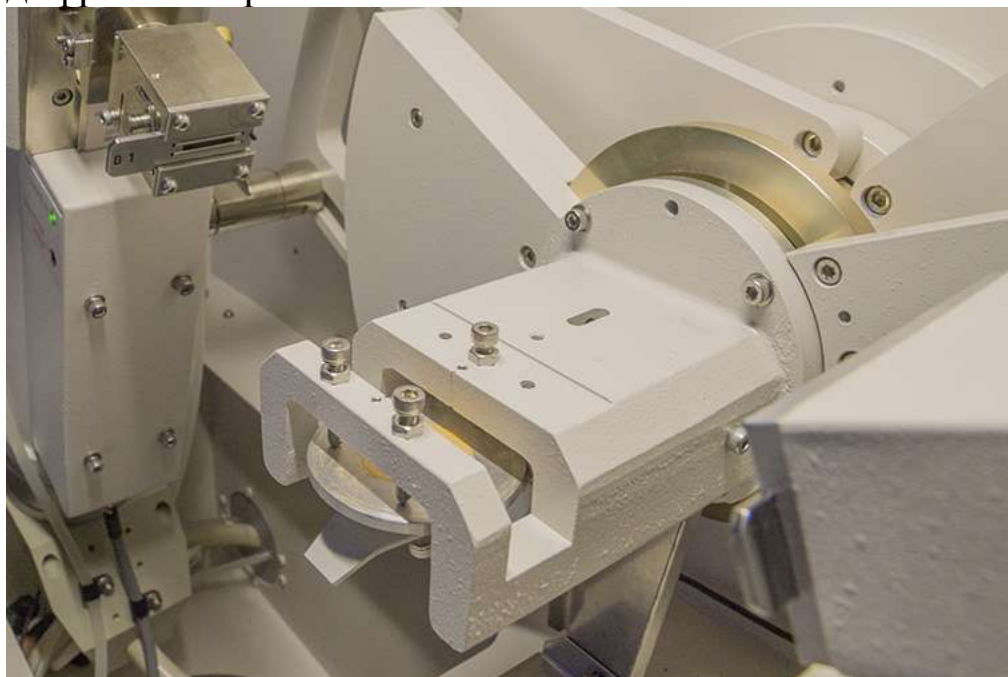


Рисунок 12 – Стандартный держатель образцов (Standart Stage)

4.6. Импортировать файл рентгенограммы. Для этого в меню «**File**» выбрать «**Import → Profile Data**» и выбрать импортируемый файл.

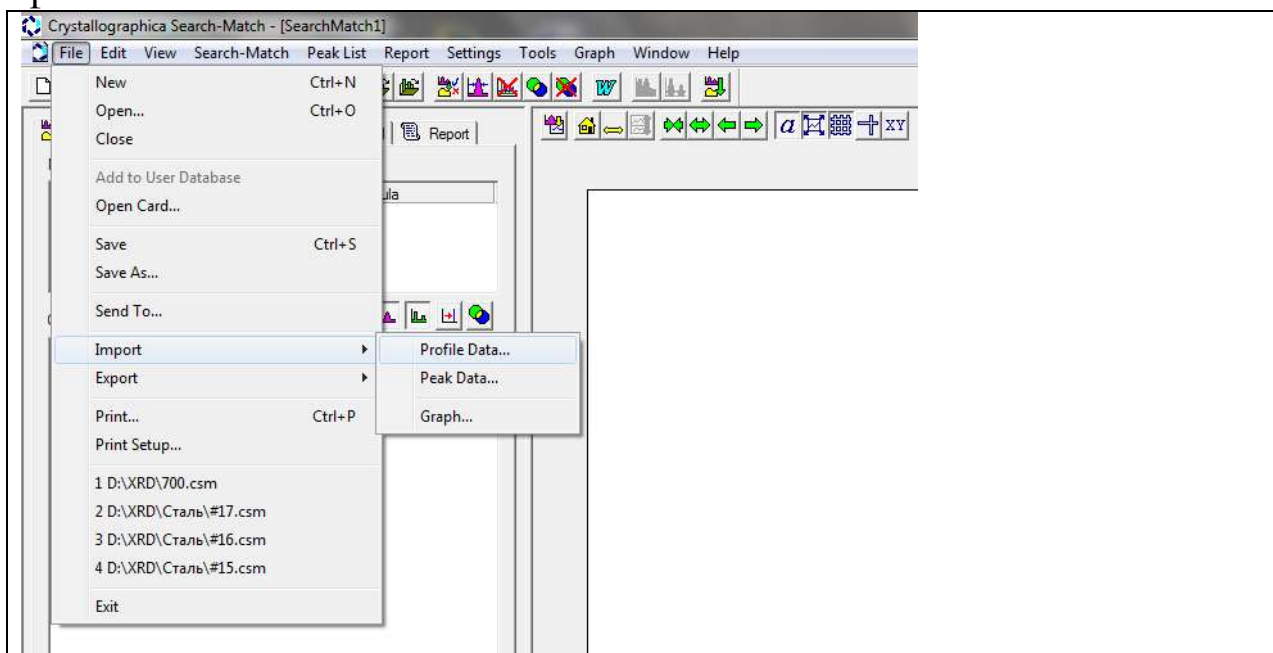
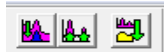


Рисунок 13 – Окно программы **Crystallographica Search-match**

4.7. Произвести последовательно вычитание фона (**Subtract Back-ground**), поиск пиков (**Peak Search**) и поиск соответствия по базе данных (**Search Match**), нажав соответствующие кнопки.



4.8. Выбрать из результатов поиска вещества, имеющие наибольшее соответствие полученной рентгенограмме (учитывая данные элементного анализа).

4.9. Для формирования отчета воспользоваться кнопкой: 

4.10. Завершить работу с прибором и отключить его питание.

4.11. Выбрать из базы данных дифрактограмму для алмаза и сравнить ее с полученной дифрактограммой для кремниевого образца.

4.12. Сделать вывод о сходстве и различии дифрактограмм.

Стандартный кремниевый образец из комплекта прибора является необходимым компонентом рентгеновского дифрактометра, так как с его помощью осуществляется процедура регламентной калибровки.

Примечание. Процедура регламентной калибровки

Данная процедура должна выполняться оператором регулярно через определенные периоды времени.

1. Установить кремниевый стандартный образец на стандартный столик или вращающийся столик, в зависимости от того, какой используется.

2. Задать обычную мощность и обычные настройки щелей (1 градус), запустить сканирование от 28.00 – 29.00 градусов.

3. Определить положение пика, удерживая нажатой правую кнопку мыши и перемещая курсор в верхнюю точку пика. Найденное значение записать.

4. Закрывать программу *Visual XRD εMMA*, открыть файл «MMA.INS» текстовым редактором и отредактировать значение «Arm Home»

5. Вновь запустить программу *Visual XRD εMMA* и произвести повторное сканирование в диапазоне углов 28.00 – 29.00 градусов. Убедиться что пик Si(111) имеет угол 28.46 градусов. При необходимости процедуру калибровки повторить, введя новое значение.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте закон Вульфа- Брэгга для дифракции рентгеновских лучей на кристалле.
3. Приведите доказательство эквивалентности формулировок Вульфа-Брэгга и Лауэ для конструктивной интерференции рентгеновских лучей.
2. Сформулируйте определение брегговской плоскости.
3. Что является источником рентгеновского излучения? Расскажите об устройстве рентгеновской трубки. Из какого материала сделан ее анод (антикатод)?
4. Из чего состоит, и как работает рентгеновский дифрактометр?
5. Как с помощью рентгеновского дифрактометра провести фазовый анализ порошка?
6. Перечислите последовательность действий при подготовке дифрактометра к работе.
7. Какова длина волны рентгеновского излучения используемого в дифрактометре? (1.54056 Å)
8. На что следует обратить внимание при подготовке пробы к анализу? Что такое текстурирование, и каким способом можно устранить

текстуру? (Не уплотнять порошок при заполнении кюветы и использовать столик с приводов вращения)

9. Что такое фокусирующая геометрия Брэгга - Brentano? (Изучить самостоятельно).

ИНТЕНСИВНОСТЬ РАССЕЯНИЯ РЕНГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЗАДАННОМ НАПРАВЛЕНИИ. СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР БАЗИСА

Цель работы: овладение навыком работы с рентгеновским дифрактометром, расшифровка дифрактограмм порошков KCl и KBr и их сравнительный анализ.

Принадлежности: образец с порошком KCl , образец с порошком KBr , рентгеновский дифрактометр.

Теоретическое введение

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ЛАУЭ ДЛЯ АМПЛИТУДЫ РАССЕЯННОЙ ВОЛНЫ

Вывод брэгговского условия дифракции содержит краткое и ясное изложение условия интерференции с взаимным усилением для волн, рассеянных точечными зарядами, расположенными в узлах пространственной решетки. Однако если нас интересует интенсивность излучения, рассеянного пространственным распределением электронов внутри каждой элементарной ячейки, то следует произвести более подробный анализ. Наиболее простой метод, предложенный Лауэ, состоит в суммировании вкладов от элементарных волн, рассеянных от каждого элемента кристалла.

В задаче, предложенной Лауэ, нужно найти направления распространения волн, выходящих из кристалла, относительно заданного направления распространения падающей волны (рис. 1).

Предположим, что ответная реакция (отклик) кристалла является линейной, так что частота ω' отраженной волны, порожденной ответной реакцией кристалла, равна частоте ω падающей волны. Величина волнового вектора волны, распространяющейся в вакууме, связана с частотой соотношением $\omega = ck$, а так как $\omega' = ck'$, то $\vec{k}' = \vec{k}$, где \vec{k}' – величина волнового вектора отраженной волны в вакууме. Таким образом, в итоге имеем:

$$\omega' = \omega, \quad \vec{k}' = \vec{k}. \quad (1)$$

Мы хотим выразить направление отраженной волны (направление вектора \vec{k}') через волновой вектор \vec{k} падающей волны и векторы примитивных трансляций \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} кристаллической решетки.

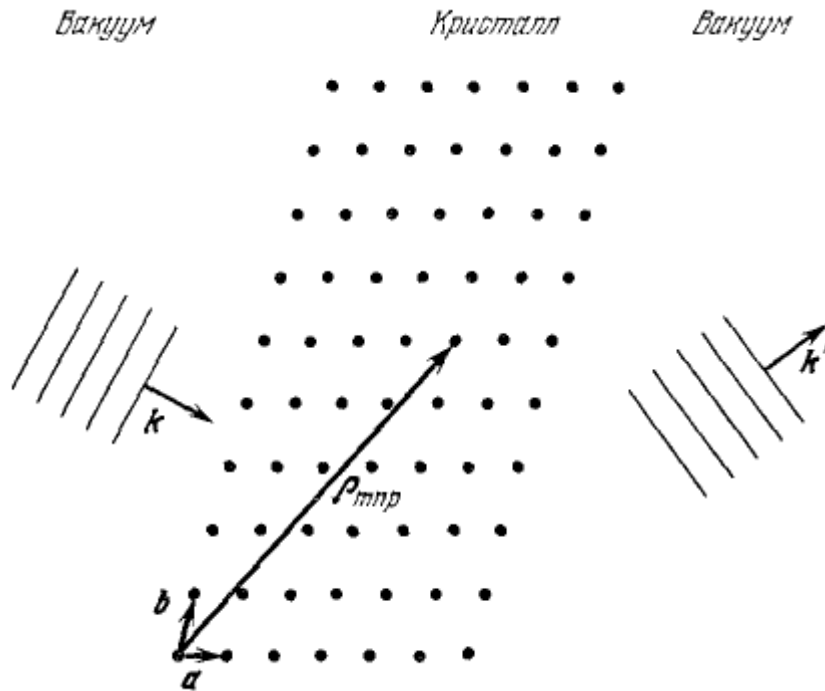


Рисунок - 1. На кристалл падает электромагнитная волна с волновым вектором \vec{k} . Мы хотим найти волновые векторы \vec{k}' выходящих из кристалла волн, которые образовались в результате дифракции на атомах кристалла.

Для x -компоненты электрического поля падающей волны в свободном пространстве имеем:

$$E(x) = E_0 e^{i(k_x x - \omega t)}. \quad (2)$$

Эта волна взаимодействует с рассеивающим центром, находящимся в точке $\vec{\rho}$, в результате чего образуется рассеянная волна, выражение для которой можно записать в виде:

$$E_{сф} = CE(\vec{\rho}) \frac{e^{ikr}}{r} = CE_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} \frac{e^{ikr - \omega t}}{r}, \quad (3)$$

Здесь пропущен угловой множитель, не имеющий существенного значения. Амплитуда рассеянной волны в точке $\vec{\rho}$ пропорциональна амплитуде падающей волны (2): это обуславливает появление множителя $E(\vec{\rho})$ в (3); C – коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от особенностей рассеивающего центра. Мно-

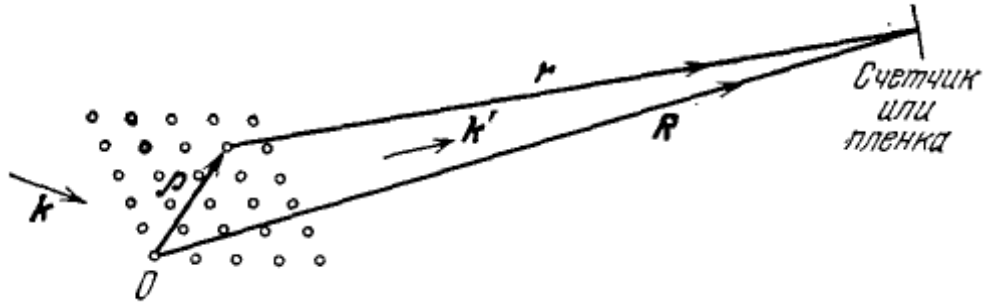


Рисунок 2. Для вектора \vec{r} можно записать: $\vec{\rho} + \vec{r} = \vec{R}$, или $\vec{r} = \vec{R} - \vec{\rho}$. Возведя обе части последнего выражения в квадрат, получим:

$$r^2 = (\vec{R} - \vec{\rho})^2 = R^2 - 2R\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) + \rho^2 \text{ ю}$$

Извлечем квадратный корень и, пренебрегая членами порядка $(\rho/R)^2$ и выше, получим:

$$r = R \left[1 - \frac{2\rho}{R} \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) + \left(\frac{\rho}{R} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \approx R \left(1 - \frac{\rho}{R} \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) + \dots \right)$$

Фазовый множитель в точке O: 1 (падающая волна).

Фазовый множитель в точке $\vec{\rho}$: $e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}}$ (падающая волна).

Фазовый множитель на пленке в точке \vec{R} : $e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} e^{ikr}$ (рассеянная волна).

житель $1/r$ необходим для сохранения энергии в потоке рассеянной волны, а все выражение является решением радиального волнового уравнения

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) E_{сф}(r) = 0, \quad (4)$$

имеющего форму классического электромагнитного волнового уравнения в вакууме:

$$\Delta E = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (5)$$

Наша задача заключается в суммировании элементарных волн, рассеянных всеми центрами рассеяния в кристалле, в результате чего мы получим амплитуду суммарной рассеянной волны в точке с

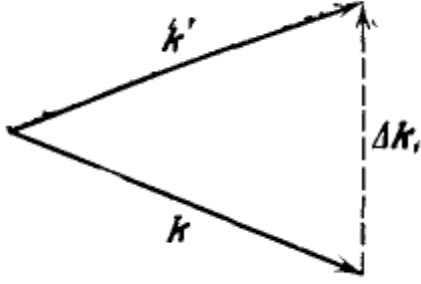


Рисунок – 3 К определению вектора рассеяния $\Delta\vec{k}$, равного $\vec{k}' - \vec{k}$. При упругом рассеянии модули векторов \vec{k}' и \vec{k} равны, $k' = k$.

радиус–вектором \vec{R} , проведенным из начала координат O внутри кристалла. В этой точке расположен счетчик фотонов.

Из рис. 2 мы видим, что расстояние между рассеивающим центром и точкой наблюдения равно

$$r = R \left[1 - \frac{2\rho}{R} \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) + \left(\frac{\rho}{R} \right)^2 \right]^{1/2} \approx R - \rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) \quad (6)$$

при условии, что пленка находится от кристалла на расстоянии, значительно превышающем его размеры.

Полный пространственный фазовый множитель рассеянной волны с учетом выражений (3) и (6) можно записать так:

$$e^{i(\vec{k} \cdot \vec{\rho} + kr)} = e^{ikR} \exp \left\{ i \left[\vec{k} \cdot \vec{\rho} - k\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) \right] \right\}. \quad (7)$$

Так как величина волнового вектора рассеянной волны \vec{k}' равна величине волнового вектора падающей волны \vec{k} , а направление вектора \vec{k}' совпадает с направлением \vec{R} , то

$$k\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{R}) = k'\rho \cos(\vec{\rho}, \vec{k}') = \vec{k}' \cdot \vec{\rho}. \quad (8)$$

Это есть скалярное произведение. Отсюда следует, что фазовый множитель (7) можно записать так:

$$e^{i(\vec{k} \cdot \vec{\rho} + kr)} = e^{ikR} \exp \left[i(\vec{k} \cdot \vec{\rho} - \vec{k}' \cdot \vec{\rho}) \right] = e^{ikR} \exp(-i\vec{\rho} \cdot \Delta\vec{k}), \quad (9)$$

где через $\Delta\vec{k}$ обозначено изменение волнового вектора в результате рассеяния (рис. 3):

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}, \quad \vec{k}' = \vec{k} + \Delta\vec{k}. \quad (10)$$

Вектор рассеяния $\Delta\vec{k}$ играет важную роль в теории рассеяния. С учетом вышеизложенного для волны, рассеянной центром рассеяния в точке $\vec{\rho}_{\text{ттр}}$, выражение (3) можно записать так:

$$E_{c\phi} = \left(\frac{CE_0 e^{ik \cdot R} e^{-i\omega t}}{R} \right) \exp(-i\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k}), \quad (11)$$

где с достаточной степенью точности в знаменателе r заменено на R . Выражение для суммарного рассеяния в данном направлении от решетки точечных атомов можно получить с помощью суммирования выражения (11) для $E_{c\phi}$ по всем точкам решетки. Интересующая нас величина является суммой фазовых множителей:

$$A = \sum_{mnp} \exp(-i\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k}). \quad (12)$$

Для этой суммы определяются разрешенные направления рассеяния, как показано ниже. Наиболее типичным случаем рассеяния является рассеяние на распределении электронной плотности по всему кристаллу. Если рассеяние на элементе объема кристалла dV пропорционально локальной концентрации электронов $n(\rho)$, то амплитуда рассеяния пропорциональна интегралу

$$\int dV n(\rho) \exp(-i\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k}). \quad (13)$$

Рассеяние решеткой точечных атомов. Пусть в кристалле конечных размеров, имеющем форму параллелепипеда, одинаковые точечные центры рассеяния расположены в каждом узле

Решетки

$$\rho_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}, \quad (14)$$

где m, n, p – целые числа, значения которых лежат в пределах от 0 до M . В этом случае кристалл содержит M^3 примитивных ячеек. Из (12) видно, что величина суммарного рассеянного излучения пропорциональна

$$A = \sum_{mnp} \exp(-i(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) \cdot \Delta\vec{k}), \quad (15)$$

Величину A называют амплитудой рассеяния.

Сумма, взятая по узлам решетки, максимальна, когда

$$\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k} = (m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi \cdot (\text{целое число}) \quad (16)$$

для всех узлов решетки, так как каждый член, имеющий форму $\exp(-i\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k})$, равен единице. Когда $\Delta\vec{k}$ удовлетворяет выражению (16), сумма для амплитуды рассеяния в пределах кристалла, имеющего M^3 узлов решетки, дает:

$$A_{\max} = M^3. \quad (17)$$

Отклонение значения $\Delta\vec{k}$ от величины, удовлетворяющей соотношению (16), будет значительно уменьшать величину суммы в (15).

Условия дифракции. Величина $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ удовлетворяет условию дифракции (16), если следующие три уравнения одновременно удовлетворяются для целых чисел h, k, l :

$$\vec{a} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi h, \quad \vec{b} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi k, \quad \vec{c} \cdot \Delta\vec{k} = 2\pi l \quad (18)$$

Эти уравнения называются уравнениями дифракции Лауэ. Они могут быть решены относительно вектора $\Delta\vec{k}$. Если $\Delta\vec{k}$ удовлетворяет уравнениям (18), то амплитуда рассеянной волны, выражаемая соотношением (15), может быть записана следующим образом:

$$A = \sum_{mnp} \exp[-2\pi i (mh + nk + pl)] , \quad (19)$$

где сумма $mh + nk + pl$ принимает только целые значения, поскольку h, k, l, m, n, p — целые числа. Для кристаллического образца в форме параллелепипеда с ребрами $M\vec{a}, M\vec{b}, M\vec{c}$ получаем:

$$A = \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{M-1} \sum_{p=0}^{M-1} (1) = M^3, \quad (20)$$

где $\Delta\vec{k}$ удовлетворяет уравнениям дифракции Лауэ.

Решение уравнений Лауэ особенно просто, если кристаллографические оси $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ взаимно перпендикулярны.

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР БАЗИСА

Уравнения (18) определяют все возможные отражения для данной кристаллической решетки. Эти отражения можно описать с помощью узлов обратной решетки, задаваемых векторами обратной решетки $\vec{G}(hkl) = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$, и обозначить отражения как (hkl) . Интенсивности различных отражений зависят от состава элементарной ячейки, т. е. от числа и расположения атомов в ячейке и от распределения их электронной плотности. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Этот узел жестко связан с рассматриваемой ячейкой, так что последнюю можно обозначить mnp . Выберем начало координат в узле

$$\vec{\rho}_{000} = 0.$$

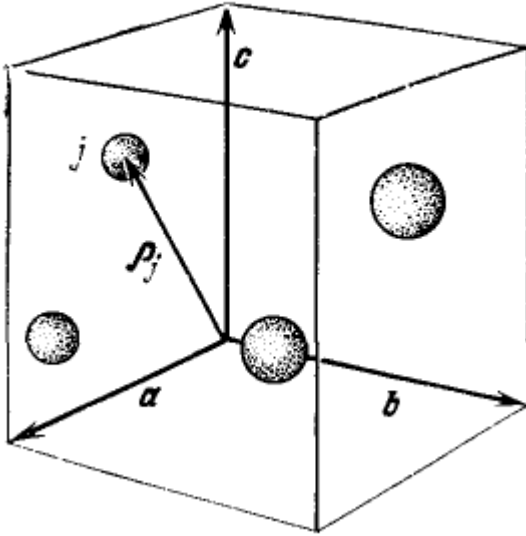


Рисунок 4 – Положение j -го атома в элементарной ячейке задано вектором $\vec{\rho}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$, где x_j, y_j, z_j – константы

Допустим, что каждая ячейка состоит из s атомов и положение ядра j -го атома ячейки (рис. 4) определяется вектором

$$\vec{\rho}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}, \quad (21)$$

который проведен из узла решетки

$$\vec{\rho}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}.$$

Относительно этого начала координат положение j -го атома в ячейке mnp определяется вектором

$$\vec{\rho}_j + \vec{\rho}_{mnp}.$$

Как известно, электроны в атоме не концентрируются вблизи ядра, а располагаются в его окрестности. Распределение электронов в кристалле можно описать с помощью суперпозиции функций электронной плотности c_j , каждая из которых связана с отдельным атомом. Так, функция

$$c_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{mnp}) \quad (22)$$

определяет концентрацию электронов в точке $\vec{\rho}$ вблизи j -го атома ячейки mnp . Таким образом, полная электронная плотность $n(\rho)$ в кристалле может быть записана в виде суммы

$$n(\rho) = \sum_{mnp} \sum_{j=1}^s c_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{mnp}), \quad (23)$$

где первое суммирование ($j=1, \dots, s$) производится по всем атомам базиса, а второе – по всем узлам решетки, число которых, определенное выше, равно M^3 . Выражение (23) для $n(\rho)$ не является однозначным, если распределения зарядов различных ионов перекрываются: в этом случае мы не всегда можем определить долю заряда, связанную с каждым атомом, но это не является существенным затруднением.

В соответствии с (13) общую амплитуду рассеяния в кристалле для вектора рассеяния $\Delta\vec{k}$ можно записать так:

$$\begin{aligned} A_{\Delta\vec{k}} &= \int dV n(\rho) \exp(-i\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k}) = \\ &= \sum_{mnp} \sum_j \int dV c_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{mnp}) \exp(-i\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k}). \end{aligned} \quad (24)$$

Вклад в A единичного члена $c_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{mnp})$ в выражении (24) равен

$$\begin{aligned} \int dV c_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{mnp}) \exp(-i\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k}) &= \\ = \int dV c_j(\vec{\rho}') \exp(-i\vec{\rho}' \cdot \Delta\vec{k}) \exp[-i(\vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{mnp}) \cdot \Delta\vec{k}] &= \\ = f_j \exp[-i(\vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{mnp}) \cdot \Delta\vec{k}] \end{aligned} \quad (25)$$

При записи выражения (25) мы сделали подстановку

$$\vec{\rho}' = \vec{\rho} - \vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{mnp}$$

и ввели величину

$$f_j = \int dV c_j(\vec{\rho}') \exp(-i\vec{\rho}' \cdot \Delta\vec{k}), \quad (26)$$

которая называется *атомным фактором рассеяния* или *форм-фактором*.

Выражение для амплитуды рассеяния можно теперь записать так:

$$\begin{aligned} A_{\Delta\vec{k}} &= \sum_{mnp} \sum_j f_j \exp[-i(\vec{\rho}_j - \vec{\rho}_{mnp}) \cdot \Delta\vec{k}] = \\ &= \left(\sum_{mnp} \exp[-i\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k}] \right) \left(\sum_j f_j \exp[-i\vec{\rho}_j \cdot \Delta\vec{k}] \right) \end{aligned}$$

или

$$A_{\vec{G}} = M^3 J_{\vec{G}}. \quad (27)$$

При записи последнего выражения мы использовали полученный выше результат [см. формулу (17)], что

$$\sum_{mnp} \exp[-i\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k}]$$

не равно нулю только тогда, когда $\Delta\vec{k}$ равен вектору обратной решетки. Сумма

$$J_{\vec{G}} = \sum_j f_j \exp[-i\vec{\rho}_j \cdot \vec{G}] \quad (28)$$

называется *структурным фактором* базиса.

Мы называем некоторое произвольное отражение отражением (hkl) , когда вектор обратной решетки равен $\vec{G}(hkl) = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$. Для этого отражения, используя выражение (21) для $\vec{\rho}_j$, имеем:

$$\vec{\rho}_j \cdot \vec{G} = (x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}) \cdot (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) = 2\pi(x_jh + y_jk + z_jl), \quad (29)$$

так что структурный фактор для указанного отражения можно записать так:

$$J(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_jh + y_jk + z_jl)]. \quad (30)$$

Структурный фактор не обязательно должен быть вещественной величиной; в значение интенсивности рассеянной волны входит J^*J , где J^* – величина, комплексно сопряженная J . Нас прежде всего интересуют нулевые значения величины J : при нуле J интенсивность отражения, определяемого вектором \vec{G} и разрешенного пространственной решеткой, равна нулю. Структурный фактор может уничтожать некоторые отражения, которые разрешены пространственной решеткой, и эти недостающие отражения помогают нам в определении структуры.

Структурный фактор ОЦК решетки. Базис ОЦК решетки состоит из двух одинаковых атомов. Их координаты в обычной элементарной кубической ячейке равны 000 и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, т. е. для одного из атомов $x_1 = y_1 = z_1 = 0$, а для другого $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$. Тогда (30) принимает вид

$$J(hkl) = f \{1 + \exp[-i\pi(h+k+l)]\}, \quad (31)$$

где f — рассеивающая способность отдельного атома. Величина J равна нулю в тех случаях, когда значение экспоненты равно -1, т. е.

во всех тех случаях, когда ее показатель есть нечетное число, помноженное на $-i\pi$. Тогда имеем:

$J = 0$, если сумма $h + k + l$ равна нечетному целому числу;

$J = 2f$, если эта сумма равна четному целому числу.

В дифракционной картине металлического натрия, имеющего ОЦК решетку, отсутствуют отражения, обусловленные плоскостями (100), (300), (111), (221), однако отражения, определяемые плоскостями (200), (110) и (222), будут присутствовать; указанные индексы плоскостей (hkl) соответствуют кубической ячейке.

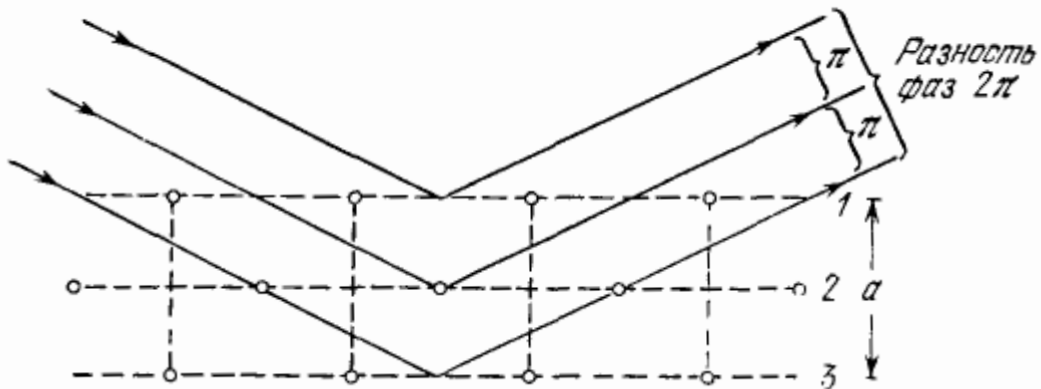


Рисунок 5 – Схема, поясняющая отсутствие отражения (100) на дифракционной картине ОЦК решетки. 1,2,3 – рассеивающие атомные плоскости. Разность фаз для лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, равна π , так что амплитуда отражения от двух соседних плоскостей равна $1 - e^{-i\pi} = 1 - 1 = 0$.

Каков же физический смысл того, что в дифракционной картине для ОЦК решетки отсутствует отражение (100)? Отражение (100) обычно имеется тогда, когда лучи, отраженные от первой и третьей плоскостей на рис. 5, имеют разность фаз 2π . Эти плоскости ограничивают элементарный куб. В объемно-центрированной кубической решетке имеется дополнительная промежуточная атомная плоскость, обозначенная на рисунке цифрой 2, рассеивающая способность которой такая же, как и у плоскостей 1 и 3. Но так как эта плоскость расположена посередине между ними, отраженный от нее луч сдвинут по фазе относительно луча, отраженного первой плоскостью, на π радианов, вследствие чего отражение от нее гасит отражение от первой

плоскости. Гашение отражения (100) в ОЦК решетке происходит потому, что плоскости (100) состоят из одинаковых атомов. В структуре CsCl такого гашения не будет: плоскости ионов Cs и Cl чередуются, но рассеивающая способность ионов Cs значительно больше рассеивающей способности ионов Cl, так как Cs^+ имеет 55 электронов, а Cl — только 17.

Структурный фактор ГЦК решетки. Базис ГЦК решетки состоит из четырех одинаковых атомов. Их координаты в обычной элементарной кубической ячейке: 000 ; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Тогда (30) принимает вид

$$J(hkl) = f \{1 + \exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(h+k)]\}. \quad (32)$$

Если все индексы — четные целые числа, то $J = 4f$; то же самое получается, если все индексы нечетные. Однако если только один из индексов четный, то в показателе двух экспонент будет произведение нечетного числа на $-i\pi$ и J будет равно нулю. Точно так же, если только одно из целых чисел будет нечетным, то по той же причине J будет равно нулю. Таким образом, в ГЦК решетке не могут иметь место отражения от плоскостей, для которых часть индексов — четные числа, а часть — нечетные.

Техника безопасности

Дифрактометр εММА является источником непрерывного рентгеновского излучения!!! Как и при работе с любым иным источником излучения, при работе с анализатором необходимо принять все возможные меры во избежание облучения рентгеновскими лучами!!! Категорически запрещается обходить защитные блокировки!!!

Для предотвращения случайного облучения оператора рентгеновскими лучами затвор рентгеновской трубки и генератор снабжены несколькими защитными блокировками.

Защитные блокировки:

- Передняя правая дверца: при открытии дверцы затвор закрывается.
- Передняя левая дверца: при открытии дверцы затвор закрывается.
- Оптические элементы: если оптические элементы не установлены, затвор не открывается.

- Неисправность затвора: если затвор не закрыт, вышеперечисленные блокировки приведут к отключению генератора.

Питание рентгеновской трубки осуществляется при помощи генератора, представляющего собой независимый модуль с водяным охлаждением. Для охлаждения необходима вода, подаваемая с расходом 4 л/мин при температуре от 18 до 22°C, что позволяет избежать конденсации. При недостаточном расходе индикатор состояния генератора отобразит сообщение “INTLK OPEN”.

На передней панели генератора расположены элементы управления, позволяющие задать ток и напряжение на рентгеновской трубке, а также предельную мощность и предельный ток накала спирали трубки. Кроме элементов управления, передняя панель генератора содержит индикаторы состояний, перечень возможных состояний приведен в таблице 1:

Таблица 1.

Отображаемое сообщение	Значение
INTLK CLOSED	Внешние блокировки замкнуты.
INTLK OPEN	Внешние блокировки разомкнуты.
OVER VOLTAGE	Питание отключено цепью защиты от перенапряжения.
OVER CURRENT	Выходной ток превысил номинальный выходной ток.
OVER POWER	Мощность превысила уровень срабатывания передней панели.
ARC	Произошел высоковольтный разряд (электрическая дуга).
KV RGLT ERROR	Невозможно отрегулировать выход высокого напряжения. Слишком низкое напряжение питания.
MA RGLT ERROR	Невозможно отрегулировать ток трубки. Возможно, неисправна нить накаливания.
FILAMENT CURRENT LIMIT	Ток накала превысил уровень срабатывания передней панели.

KV MIN	Указывает на то, что не запрограммирован минимальный уровень кВ. Индикатор горит около 10 секунд, затем отключается. Это обеспечивает защиту нити накаливания трубки. Схема kV min сбрасывает значения цепей повышения кВ и мА / нити накаливания. Если запрограммированное напряжение больше минимального уровня кВ, выходы начнут цикл линейного изменения.
LEAKAGE LIMIT/TEMP	Ток утечки превышает 10 мА.
OPEN FILAMENT	Отсутствует соединение с нитью накаливания или с нитью накаливания рентгеновской трубки.

Блокировки генератора. При опасных рабочих условиях генератор блокируется. При срабатывании одной из внутренних блокировок индикаторы состояния генератора отображают сообщение “INTLK OPEN”. Если генератор готов к работе, отображается сообщение “INTLK CLOSED”.

Блокировка потока воды. Вода используется для охлаждения рентгеновской трубки. На приборе установлен расходомер, контролирующий подачу достаточного количества воды. Чтобы замкнуть контакт блокировки, необходимо, чтобы расход воды превышал 3,5 л/мин.

Сигнальная лампа переключателя включения рентгеновского луча. За переключателем X-ray On («Рентгеновский луч включен») установлены две лампы, указывающие, что на генератор подается питание. Отказ любой из этих ламп приводит к размыканию контакта внутренней блокировки.

Отказоустойчивая сигнальная лампа включения рентгеновского луча. Важное требование: визуальный индикатор источника рентгеновских лучей должен быть видимым со всех сторон устройства, а в случае отказа визуального индикатора источник рентгеновских лучей должен отключаться.

На данном приборе установлены две сигнальные лампы. При отказе одной из них прибор продолжит работать. При отказе обеих

ламп контакт блокировки генератора будет разомкнут. Поэтому необходимо выяснить причину отказа одной лампы и предусмотреть запасные лампы до отказа второй лампы.

Блокировка затвора. В маловероятном случае, при котором затвор экрана рентгеновской трубки не был закрыт полностью, дополнительная блокировка управления разомкнет контакт блокировки генератора, то есть отключит генератор.

Подготовка к работе

1. Включение дифрактометра

1.1 Включить питание дифрактометра, выключателем расположенным на задней стенке

1.2 Включить чиллер, необходимый для охлаждения рентгеновской трубки.

1.3 Включить питание генератора переключателем **Control Power On** («Управляющее напряжение включено»).

1.4 Нажать и удерживать переключатель **X-ray On** («Рентгеновский луч включен»), убедившись в том, что все виды рабочего напряжения настроены на безопасные пределы.

Номинальные значения:

Миллиамперметр трубки = 10 мА,

Киловольтметр трубки = 20 кВ,

Питание = макс. 2.0 кВт,

Ток нити накаливания, А = макс. 4.0 А.

1.5 Включить переключатель **X-ray On** («Рентгеновский луч включен») и дождаться, когда генератор достигнет предварительно заданных значений предыдущего шага

1.6 Плавно увеличить ток и напряжение трубки до требуемых условий работы

2. Выключение дифрактометра

2.1. Плавно уменьшить напряжение на рентгеновской трубке и ток до 20.0кВ, и 10.0мА соответственно.

2.2 Нажать на переключатель **X-ray Off** («Рентгеновский луч выключен»).

2.3 Нажать на переключатель **Control Power On** («Управляющее напряжение включено»).

2.4 Отключить чиллер

2.5 Отключить питание дифрактометра

3 Подготовка образца и проведение анализа

3.1. Измельчить анализируемый образец в агатовой ступке

3.2. Насыпать порошок в кювету выше краев, излишки срезать при помощи покровного стекла, при этом важно не уплотнять порошок, т.к. это может вызвать преимущественную ориентацию кристаллов (текстурирование). На рисунке 6 показаны правильно (А) и неправильно (В) подготовленные пробы

3.3. Запустить программу **Visual XRD εMMA**

Если для работы необходим стандартный детектор (**DETECTOR_A**) и стандартный держатель образцов (**STANDARD STAGE**), то нажав на кнопку **Change Configuration** задать необходимые параметры. После того, как произойдет инициализация аппаратной части дифрактометра, появится окно, представленное на рисунке 8:

3.4. Для получения рентгенограммы необходимо в полях **Start** и **End** ввести диапазон углов сканирования, в поле **Step size** задать величину шага, а в поле **Speed** задать скорость сканирования.

3.5. Задать имя файла в поле **Result Scan** и нажать кнопку **Start Scan**

4 Идентификация твердой фазы

4.1. Включить дифрактометр и запустить программу «**Visual XRD εMMA**»

4.2. Поместить исследуемый образец в кювету

4.3. Установить кювету в стандартный держатель:

или в держатель с приводом вращения.


4.4. Запустить сканирование в требуемом диапазоне углов. Если примерный фазовый состав изначально не ясен, то следует задать диапазон углов от 5 до 80 градусов.

4.5. После завершения сканирования запустить программу «**Crystallographica Search-match**».

4.6. Импортировать файл рентгенограммы. Для этого в меню «**File**» выбрать «**Import → Profile Data**» и выбрать импортируемый файл.

4.7. Произвести последовательно вычитание фона (**Subtract Back-ground**), поиск пиков (**Peak Search**) и поиск соответствия по базе данных (**Search Match**), нажав соответствующие кнопки.

4.8. Выбрать из результатов поиска вещества, имеющие наибольшее соответствие полученной рентгенограмме (учитывая данные элементного анализа).

4.9. Для формирования отчета воспользоваться кнопкой: 

4.10. Завершить работу с прибором и отключить его питание.

Порядок выполнения работы

I. Изучить техническое описание и инструкцию по эксплуатации порошкового рентгеновского дифрактометра eMMA

II. Изучить основные элементы управляющей программы **Visual XRD eMMA**

III. Прodelайте пункты 3.1-4.9 для порошка *KCl*.

IV. Прodelайте пункты 3.1-4.9 для порошка *KBr*.

V. Сравните интенсивности отражений при дифракции рентгеновских лучей на порошках *KCl* и *KBr*. Есть ли на дифрактограмме порошка *KCl* все пики, присущие ГЦК решетке (такие как для *KBr*).

Если расположить дифрактограммы *KCl*, и *KBr* строго одну под другой (при одинаковом масштабе по углам), то будет заметно отсутствие некоторых пиков для *KCl*. Обе они обладают гранецентрированной кубической решеткой, однако решетка *KCl* аналогична **простой кубической решетке**, потому что ионы K^+ и Cl^- имеют одинаковое число электронов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что является источником рентгеновского излучения? Расскажите об устройстве рентгеновской трубки. Из какого материала сделан ее анод (антикатод)?
2. Из чего состоит, и как работает рентгеновский дифрактометр?
3. Как с помощью рентгеновского дифрактометра провести фазовый анализ порошка?

4. Перечислите последовательность действий при подготовке дифрактометра к работе.
5. Какова длина волны рентгеновского излучения используемого в дифрактометре? (1.54056 Å)
6. На что следует обратить внимание при подготовке пробы к анализу? Что такое текстурирование, и каким способом можно устранить текстуру? (Не уплотнять порошок при заполнении кюветы и использовать столик с приводов вращения)
7. Напишите формулу Эйлера. Почему плоскую волну $E(x) = E_0 \cos i(k_x x - \omega t)$ можно представить в виде $E(x) = E_0 e^{i(k_x x - \omega t)}$? (Исходя из знаменитой формулы Эйлера

$$\cos \varphi + i \sin \varphi = e^{i\varphi}, \text{ откуда } \cos \varphi = \operatorname{Re} [e^{i\varphi}],$$

можно любую гармоническую функцию, например: $\dot{A} = \dot{A}_0 \cos(\omega t - k_x x - k_y y - k_z z + \alpha)$ представить в виде

$$\begin{aligned} \dot{A} &= \operatorname{Re} \left[\dot{A}_0 \cos(\omega t - k_x x - k_y y - k_z z + \alpha) + i \sin(\omega t - k_x x - k_y y - k_z z + \alpha) \right] = \\ &= \operatorname{Re} \left[\dot{A}_0 e^{i(\omega t - k_x x - k_y y - k_z z + \alpha)} \right] \end{aligned}$$

где $\dot{A}_0 e^{i(\omega t - k_x x - k_y y - k_z z + \alpha)}$ - представление гармонической функции \dot{A} в экспоненциальной форме.

При таком экспоненциальном представлении можно производить сложение, дифференцирование, интегрирование и не писать при расчетах знак действительной части $\operatorname{Re}[\dots]$. Лишь в конце вычислений, следует взять действительную часть полученного результата. Переходя к экспоненциальной форме, мы по существу добавляем ко всем функциям вида $\dot{A}_0 \cos(\omega t - k_x x - k_y y - k_z z + \alpha)$ слагаемые $i \dot{A}_0 \sin(\omega t - k_x x - k_y y - k_z z + \alpha)$. Целесообразность этого приема объясняется тем, что расчеты с экспонентами значительно проще вычислений, осуществляемых над тригонометрическими функциями.)

8. Что такое амплитуда рассеяния?
9. Что такое атомный фактор рассеяния или форм-фактор.
10. Что называется структурным фактором базиса
11. Каков же физический смысл того, что в дифракционной картине для ОЦК решетки отсутствует отражение (100)?
12. В каком случае в дифракционной картине для ОЦК решетки отражение (100) не будет погашено?

13. Отражения от каких плоскостей в ГЦК решетке не могут иметь место?

Лабораторная работа №3

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ ОТРАЖЕНИЯ ПРИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА КРИСТАЛЛЕ АЛЮМИНИЯ

Цель работы: овладение навыком работы с рентгеновским дифрактометром, получение дифрактограмм Al при различных температурах и их анализ, экспериментальная проверка уменьшения интенсивности и неизменности угловой ширины пиков дифрактограммы при повышении температуры.

Принадлежности: образец с порошком Al , рентгеновский дифрактометр.

Теоретическое введение**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЛИНИЙ ОТРАЖЕНИЯ**

«...Я пришел к заключению, что четкость интерференционных линий не должна изменяться, а их интенсивность должна уменьшаться с увеличением угла рассеяния; причем, чем выше температура, тем этот процесс должен быть заметнее».

П. Дебай

По мере повышения температуры кристалла интенсивность лучей, испытавших брэгговское отражение, уменьшается, однако угловая ширина линии отражения (дифракционной линии) не изменяется. На рис. 1 приведен экспериментальный график температурной зависимости интенсивности линии отражения кристалла меди. Удивительно, что можно получить четкое отражение при дифракции рентгеновских лучей на кристалле, атомы которого совершают неупорядоченные тепловые колебания относительно своих положений равновесия; амплитуда этих колебаний достаточно велика, в результате чего при комнатной температуре мгновенные значения расстояний между ближайшими соседними атомами могут отличаться на 10 %.

Можно высказать возражение: ведь мгновенное расположение атомов в кристалле при комнатной температуре сильно отличается от правильного периодического расположения вследствие больших теп-

ловых флуктуации. Поэтому, как можно ожидать появления явно выраженного дифракционного максимума?

Но четко выраженный дифракционный максимум существует! Важное доказательство необходимости его существования было сделано Дебаем в 1912 г. Рассмотрим выражение для амплитуды излучения, рассеянного кристаллом

$$A = \sum_{mnp} \exp(-i\vec{\rho}_{mnp} \cdot \Delta\vec{k}). \quad (1)$$

Пусть положение атома в момент времени t задано выражением

$$\vec{\rho}(t) = \rho_0 + u(t), \quad (2)$$

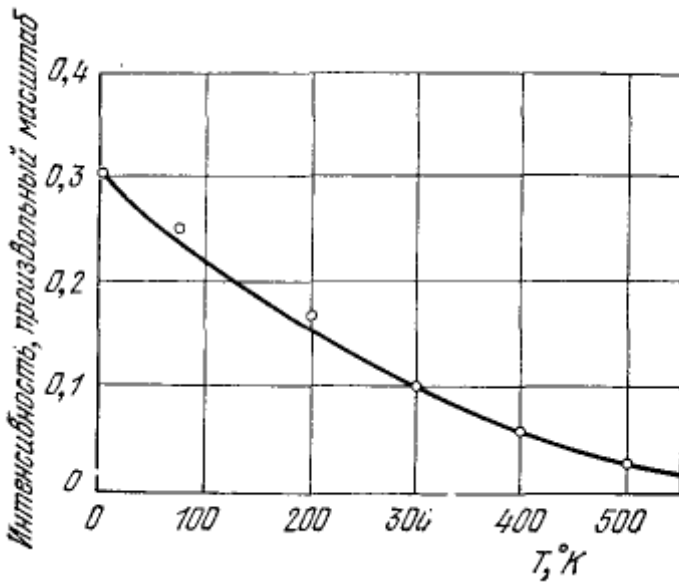


Рисунок 1 — Температурная зависимость интегральной интенсивности рентгеновского излучения MoK_α , отраженного от плоскостей (800) меди.

где ρ_0 отвечает равно-весному положению атома, а $u(t)$ — величина, изменяющаяся во времени. Мы предполагаем, что колебания каждого атома около своего положения равновесия происходят независимо. Тогда среднее значение амплитуды рассеянной волны в направлении дифракционного максимума можно записать так:

$$\langle A \rangle = A_0 \langle \exp(-i\vec{u} \cdot \vec{G}) \rangle, \quad (3)$$

где \vec{G} — вектор, равный изменению волнового вектора при отражении,

и $\langle \dots \rangle$ означает среднее значение при тепловом равновесии. Наличие множителя A_0 обуславливает то, что все дифракционные линии будут четкими.

Экспоненциальный множитель в (3) уменьшает интенсивность. Разложим экспоненциальный множитель в ряд:

$$\langle \exp(-i\vec{u} \cdot \vec{G}) \rangle = 1 - i\langle \vec{u} \cdot \vec{G} \rangle - \frac{1}{2} \langle (\vec{u} \cdot \vec{G})^2 \rangle + \dots \quad (4)$$

Но $\langle \vec{u} \cdot \vec{G} \rangle = 0$, так как \vec{u} и соответствует хаотическому тепловому движению, не скоррелированному с направлением \vec{G} . Далее,

$$\langle \langle \vec{u} \cdot \vec{G} \rangle^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2. \quad (5)$$

Множитель $1/3$ появляется в результате геометрического усреднения по трем направлениям, так как нас интересует только компонента \vec{u} вдоль направления \vec{G} . Мы можем ограничиться выражением (4) для того, чтобы выяснить физический смысл рассматриваемого явления, но полезно заметить, что функция

$$\exp \left[-\frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2 \right] = 1 - \frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2 + \dots \quad (6)$$

для первых двух членов имеет то же самое разложение в ряд, как и (4). Для гармонического осциллятора фактически все члены в рядах (4) и (6), как можно показать, одинаковы. Таким образом, интенсивность рассеянной волны, равная квадрату амплитуды, есть

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2 \right], \quad (7)$$

где I_0 – интенсивность излучения, рассеянного неподвижной решеткой. Экспоненциальный множитель называется *множителем Дебая – Уоллера*.

Здесь $\langle u^2 \rangle$ – среднеквадратичное смещение атома. Среднее значение потенциальной энергии $\langle U \rangle$ классического гармонического осциллятора в трех измерениях при тепловом равновесии равно $\frac{3}{2} k_B T$,

откуда

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad (8)$$

где C – силовая постоянная, M – масса атома и ω – частота осциллятора. Мы использовали здесь равенство $\omega^2 = C/M$. Таким образом, интенсивность рассеянного излучения равна

$$I(hkl) = I_0 \exp \left[-\frac{k_B T G^2}{M \omega^2} \right], \quad (9)$$

где h, k, l – индексы в выражении $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$. Этот классический результат является хорошим приближением при высоких температурах.

Для квантовых осцилляторов $\langle u^2 \rangle$ не равно нулю даже при $T = 0$, вследствие нулевых колебаний. Мы продолжаем использовать модель независимого гармонического осциллятора для характеристики движения (колебания) атома: при температуре абсолютного нуля это движение можно описать через нулевую энергию $\frac{3}{2}\hbar\omega$. Это энергия трехмерного квантового гармонического осциллятора в его основном состоянии, отнесенная к величине классической энергии того же осциллятора, находящегося в покое. Половина энергии осциллятора есть потенциальная энергия, так что выражение (8) дает для средней потенциальной энергии в основном состоянии:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2}M\omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{4}\hbar\omega, \quad (10)$$

или

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar}{2M\omega} \quad (11)$$

откуда, используя (7), получаем при $T = 0$:

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{\hbar G^2}{2M\omega}\right], \quad (12)$$

Если $G = 10^9 \text{ см}^{-1}$, $\omega = 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и $M = 10^{-22} \text{ г}$, то показатель экспоненты равен приблизительно 0,1, так что $I/I_0 \approx 0,9$. В этом случае при абсолютном нуле 90% пучка испытывает упругое рассеяние, а 10% – неупругое рассеяние. Энергия, потерянная при неупругом рассеянии рентгеновского пучка, переходит к атому, который переходит при этом в возбужденное излучательное состояние.

Из выражения (9) и из рис. 1 видно, что интенсивность дифракционной линии уменьшается (хотя и не очень резко) с ростом температуры. На отражениях, соответствующих малым значениям G , это уменьшение менее заметно, чем на отражениях, которым соответствуют большие значения G .

При данной температуре множитель Дебая – Уоллера дифракционной линии уменьшается с увеличением величины вектора обрат-

ной решетки \vec{G} , связанного с отражением. Чем больше $|\vec{G}|$, тем слабее будет отражение при высоких температурах.

Техника безопасности

Дифрактометр εММА является источником непрерывного рентгеновского излучения!!! Как и при работе с любым иным источником излучения, при работе с анализатором необходимо принять все возможные меры во избежание облучения рентгеновскими лучами!!! Категорически запрещается обходить защитные блокировки!!!

Для предотвращения случайного облучения оператора рентгеновскими лучами **затвор рентгеновской трубки и генератор** снабжены несколькими защитными блокировками.

Защитные блокировки:

- Передняя правая дверца: при открытии дверцы затвор закрывается.
- Передняя левая дверца: при открытии дверцы затвор закрывается.
- Оптические элементы: если оптические элементы не установлены, затвор не открывается.
- Неисправность затвора: если затвор не закрыт, вышеперечисленные блокировки приведут к отключению генератора.

Питание рентгеновской трубки осуществляется при помощи генератора, представляющего собой независимый модуль с водяным охлаждением. Для охлаждения необходима вода, подаваемая с расходом 4 л/мин при температуре от 18 до 22°C, что позволяет избежать конденсации. При недостаточном расходе индикатор состояния генератора отобразит сообщение “INTLK OPEN”.

На передней панели генератора расположены элементы управления, позволяющие задать ток и напряжение на рентгеновской трубке, а также предельную мощность и предельный ток накала спирали трубки. Кроме элементов управления, передняя панель генератора содержит индикаторы состояний, перечень возможных состояний приведен в таблице 1:

Таблица 1.

Отображаемое сообщение	Значение
------------------------	----------

INTLK CLOSED	Внешние блокировки замкнуты.
INTLK OPEN	Внешние блокировки разомкнуты.
OVER VOLTAGE	Питание отключено цепью защиты от перенапряжения.
OVER CURRENT	Выходной ток превысил номинальный выходной ток.
OVER POWER	Мощность превысила уровень срабатывания передней панели.
ARC	Произошел высоковольтный разряд (электрическая дуга).
KV RGLT ERROR	Невозможно отрегулировать выход высокого напряжения. Слишком низкое напряжение питания.
MA RGLT ERROR	Невозможно отрегулировать ток трубки. Возможно, неисправна нить накаливания.
FILAMENT CURRENT LIMIT	Ток накала превысил уровень срабатывания передней панели.
KV MIN	Указывает на то, что не запрограммирован минимальный уровень кВ. Индикатор горит около 10 секунд, затем отключается. Это обеспечивает защиту нити накаливания трубки. Схема kV min сбрасывает значения цепей повышения кВ и mA / нити накаливания. Если запрограммированное напряжение больше минимального уровня кВ, выходы начнут цикл линейного изменения.
LEAKAGE LIMIT/TEMP	Ток утечки превышает 10 mA.
OPEN FILAMENT	Отсутствует соединение с нитью накаливания или с нитью накаливания рентгеновской трубки.

Блокировки генератора. При опасных рабочих условиях генератор блокируется. При срабатывании одной из внутренних блокировок индикаторы состояния генератора отображают сообщение “INTLK OPEN”. Если генератор готов к работе, отображается сообщение “INTLK CLOSED”.

Блокировка потока воды. Вода используется для охлаждения рентгеновской трубки. На приборе установлен расходомер, контролирующий подачу достаточного количества воды. Чтобы замкнуть контакт блокировки, необходимо, чтобы расход воды превышал 3,5 л/мин.

Сигнальная лампа переключателя включения рентгеновского луча. За переключателем X-ray On («Рентгеновский луч включен») установлены две лампы, указывающие, что на генератор подается питание. Отказ любой из этих ламп приводит к размыканию контакта внутренней блокировки.

Отказоустойчивая сигнальная лампа включения рентгеновского луча. Важное требование: визуальный индикатор источника рентгеновских лучей должен быть видимым со всех сторон устройства, а в случае отказа визуального индикатора источник рентгеновских лучей должен отключаться.

На данном приборе установлены две сигнальные лампы. При отказе одной из них прибор продолжит работать. При отказе обеих ламп контакт блокировки генератора будет разомкнут. Поэтому необходимо выяснить причину отказа одной лампы и предусмотреть запасные лампы до отказа второй лампы.

Блокировка затвора. В маловероятном случае, при котором затвор экрана рентгеновской трубки не был закрыт полностью, дополнительная блокировка управления разомкнет контакт блокировки генератора, то есть отключит генератор.

Порядок выполнения работы

I. Изучить техническое описание и инструкцию по эксплуатации порошкового рентгеновского дифрактометра eMMA

II. Изучить основные элементы управляющей программы **Visual XRD eMMA**

III. Установить камеру для высокотемпературных исследований до 1600°C (Anton PAAR) в рентгеновский дифрактометр.

IV. Подготовить образец из порошка алюминия.

V. Сделать дифрактограмму при комнатной температуре.

VI. Включить камеру для высокотемпературных исследований и сделать еще 7 дифрактограмм при повышении температуры с ша-

гом 20°C (т.е. последняя дифрактограмма должна быть снята при температуре «комнатная+ 140°C », всего 8 дифрактограмм).

Важно помнить: температура плавления алюминия 660 C или $933,5\text{ K}$, после проведения измерений отключите нагрев.

VII. Построить график зависимости интенсивности (в усл.ед.) от температуры (в $^{\circ}\text{C}$) для пика плоскости отражения (400), расположенного в интервале углов 55° - 60° (четвертый пик по счету от первого самого интенсивного (200)).

VIII. Сделайте выводы об изменении интенсивности и угловой ширины пиков при повышении температуры.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Запишите формулу для интенсивности излучения, рассеянного подвижной решеткой.
2. Как выглядит экспоненциальный множитель Дебая – Уоллера.
3. Верно ли утверждение: на отражениях, соответствующих малым значениям модуля вектора обратной решетки, уменьшение интенсивности дифракционной линии при повышении температуры более заметно, чем на отражениях, которым соответствуют большие модуля вектора обратной решетки. Почему?
4. Что является источником рентгеновского излучения? Расскажите об устройстве рентгеновской трубки. Из какого материала сделан ее анод (антикатод)?
5. Из чего состоит, и как работает рентгеновский дифрактометр?
6. Как с помощью рентгеновского дифрактометра провести фазовый анализ порошка?
7. Перечислите последовательность действий при подготовке дифрактометра к работе.
8. Какова длина волны рентгеновского излучения используемого в дифрактометре? (1.54056 \AA)
9. На что следует обратить внимание при подготовке пробы к анализу? Что такое текстурирование, и каким способом можно устранить текстуру? (Не уплотнять порошок при заполнении кюветы и использовать столик с приводов вращения)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОСРЕДСТВОМ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Цель работы: неразрушающий анализ химического состава.

Приборы и принадлежности: рентгеновский аппарат, базовый набор для опыта по отражению Брэгга, чувствительный элемент, реагирующий на энергию рентгеновского излучения, комплект образцов для опытов по люминесценции, монеты.

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Химические элементы можно однозначно определить на основании их характеристического рентгеновского излучения. Это обусловлено тем, что энергия этого излучения зависит от атомного номера данного элемента в периодической таблице элементов. Это, в свою очередь, означает, что химический состав материала можно определить, измеряя это характеристическое рентгеновское излучение. Химические связи между элементами не имеют значения, поскольку они не обусловлены внутренними энергетическими оболочками атомов, которые ответственны за рентгеновское излучение.

Рентгеновский люминесцентный анализ предполагает возбуждение этого характеристического рентгеновского излучения путем бомбардировки исследуемого материала квантами рентгеновского излучения, обладающими высокой энергией. Энергия возбуждения должна быть выше ожидаемого характеристического излучения, то есть невозможно возбудить переходы с высокого порядка в элементах К-серии. Поэтому при анализе следует сосредоточить внимание на переходах L-серии, см. Рис. 1.

Для постановки этого опыта предусмотрен чувствительный элемент, реагирующий на энергию рентгеновского излучения, чтобы записывать энергетические спектры. Падающее рентгеновское излучение вызывает взаимодействие между парами электронов/дырок в атомах кристаллов, образующих кремниевый PIN-фотодиод. Общий связанный с этим заряд пропорционален энергии рентгеновского из-

лучения. Этот заряд преобразуется в импульс напряжения, пропорциональный энергии рентгеновского излучения, который затем можно отправить в компьютер в виде цифрового значения. Программное обеспечение оценочного расчета используется для построения графика распределения импульсов определенной амплитуды. Если энергия калибрована, это распределение эквивалентно искомому энергетическому спектру.

В этом опыте в качестве источника излучения используется рентгеновская трубка с медным анодом. Определяется химический состав образцов различных материалов и проводится сравнение между кованным железом и нержавеющей сталью, медью, латунью и бронзой, а также различными монетами.

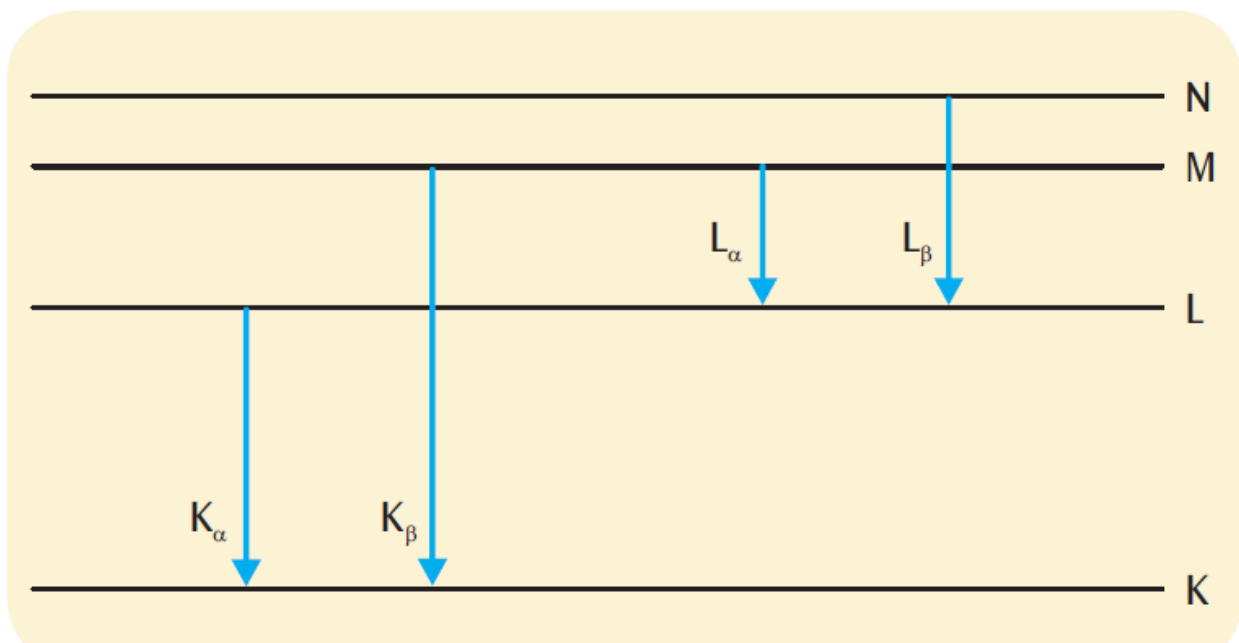


Рисунок 1 – Упрощенная диаграмма энергетических уровней атома с линиями характеристического рентгеновского спектра.

Задания и порядок выполнения работы

1. Запишите спектры рентгеновского излучения образцов различных материалов.
2. Установите химические элементы на основании линий характеристических рентгеновских спектров.

Программное обеспечение оценочного расчета позволяет сравнивать измеряемые уровни энергии со значениями, указанными в ли-

тературе для длин волн характеристического излучения исследуемых материалов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Шкала электромагнитных волн. Свойства электромагнитных волн в различных диапазонах.
2. Устройство рентгеновской трубки.
3. Каков механизм возникновения тормозного рентгеновского излучения? Почему спектр тормозного излучения сплошной. Как определить его коротковолновую границу?
4. Как осуществляется регулировка интенсивности и жесткости рентгеновского излучения в рентгеновских аппаратах? Как и от чего зависит поток тормозного рентгеновского излучения?
5. Объясните механизм возникновения характеристического рентгеновского излучения. Какую информацию можно получить на основании изучения характеристических рентгеновских спектров?

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Байков Ю. А., Кузнецов В. М., Физика конденсированного состояния. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011, 294 с.
2. В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук, Физика конденсированного состояния. «Беларуская Навука», 2009, 658 с.
3. В. Л. Матухин, В. Л. Ермаков, Физика твердого тела. «Лань», 2010, 224 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Василевский А.С., Физика твердого тела – Москва, «Дрофа», 2010, 206 с.
2. Гуртов В. А., Осауленко Р. Н., Физика твердого тела для инженеров, Москва: «Техносфера», 2007, 520 с.
3. А. И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. «Лань», Санкт-Петербург, 2008, 624 с.

4. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. т. 2, Москва, Мир, 1983, 422 с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Москва, «Наука», 1978. 792 с.
6. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 416 с.