	Федеральное агентство
по техничесь	кому регулированию и метрологии
ФЕДЕРАЛЬНОЕ І	ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
	«ВНИИМС»
СВИ	ДЕТЕЛЬСТВО
	об аттестации МВИ
	Nº 702/06-09
Методика измерений	СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ
разработанная <u>Учреждением</u>	Российской Академии Наук Институтом физики твердого
mana DAH	
наимено	ование организации (предприятия) разработавшей МВИ
и регламентированная в док	ументе методика измерений структурных характеристи
материалов методом рентген	аструктурного анализа» Шифр методики Gemini
обозна	ачение и наименование документа
•	
Аттестована в соответствии	с ТОСТ Р 8.563 «ГСИ. Методики выполнения измерений»
аттестация осуществлена по	результатам <u>Метрологической экспертизы материалов по</u> вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
разработке МВИ в соответся	<i>твии с п. 6.4 ГОСТ Р 8.563</i>
теорети теское или элеперияеттельное неолед	
В результате аттестации МВ	И установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к
	-
ней метрологическим требов	заниям и обладает следующими основными метрологиче-
скими характеристиками	, приведенными в Приложении настоящего свидетельства
Ди	апазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений)
и (или) характеристики сс	ставляющих погрешности (при необходимости нормативы контроля)
and Court A and Linns of Exception operations	a d
	TO TEXHIMTECKOA
Зам. директора ФГУП «ВНИИ	1MC» В.Н. Яншин
Начальник отлела 702 ФГУП («ВНИИМО» Л.В. Корнеев
	«10» ноября 2009 г

приложение

к свидетельству об аттестации № 702/06-09

Измеряемая величина	Пределы измерений	Погрешности измерений
Параметры кристаллической решетки {a _i }, монокристальная дифракция <i>на Gemini-R</i>	(0.2 ÷ 10) нм	Относительная погрешность измерений δa/a = 10 ⁻³
Параметры кристаллической решетки {a _i }, порошковая дифракция <i>на Siemens D500</i>	(0.2 ÷3) нм	Относительная погрешность измерений ба/а = 10 ⁻⁴
Координаты атомов в кристал- лической решетке, монокристальная дифракция <i>на Gemini-R</i>	(0÷10) нм	Абсолютная погрешность измерений 0.0003 нм
Межатомные расстояния в кри- сталлической структуре, монокристальная дифракция <i>на Gemini-R</i>	(0÷10) нм	Абсолютная погрешность измерений 0.0005 нм
Относительное количество кристаллической фазы, порошковая дифракция на Siemens D500	(0.05 ÷ 0.95) весовых долей	Абсолютная погрешность измерений 0.025 весовых долей
Размеры кристаллических зе- рен, порошковая дифракция на Siemens D500	(2÷200) нм	Относительная погрешность измерений δL/L = 5.10 ⁻²

Начальник отдела 702 ФГУП «ВНИИМС»

Д.В. Корнеев

«10» ноября 2009 г.

Российская Академия Наук

Учреждение Российской Академии Наук Институт физики твердого тела РАН



Методика измерений структурных характеристик материалов методом рентгеноструктурного анализа

Шифр методики Gemini

РАЗРАБОТЧИКИ:

С. н. с. ЛСИ, к. ф.-м. н. должность, научное звание

Н.с. ЛСИ, к. ф.-м. н. должность, научное звание

Н.с. ЛСИ, к. ф.-м. н. должность, научное звание

alles

подпись

Cra

подпись

Хасанов С.С. ф.и.о.

Симонов С.В. ф.и.о.

Hax

подпись

Сахаров М.К. ф.и.о.

Сведения о документе

Разработан:

Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН

Старший научный сотрудник Лаборатории структурных исследований,

к.ф.-м.н. С.С.Хасанов

Научный сотрудник Лаборатории структурных исследований, к.ф.-м.н. С.В. Симонов Научный сотрудник Лаборатории структурных исследований, к.ф.-м.н. М.К. Сахаров «05» ноября 2009 г.

Методика измерений структурных характеристик материалов методом рентгеноструктурного анализа (Рентгеновские дифрактометры Oxford diffraction Gemini-R и Siemens D500) аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и МИ 2336-95, ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002.

Настоящий документ не может быть тиражирован и распространен без разрешения Учреждения Российской Академии Наук Института физики твердого тела РАН

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	4
2. Назначение методики измерений	4
3. Средства измерения, вспомогательные средства	5
3.1. Приборы для измерения	5
3.2. Показатели точности приборов	7
4. Метод измерений	8
4.1. Принцип работы метода	9
4.2. Диапазон измерений, точность метода	9
5. Условия выполнения измерений	12
5.1. Требования к помещению	12
5.2. Требования к образцам	12
5.3. Требования к ходу выполнению измерений	13
6. Требования к безопасности	13
7. Требования к квалификации персонала	13
8. Подготовка и выполнение измерений	14
8.1 Монокристальный структурный анализ	14
8.2. Поликристаллический структурный анализ	15
9. Обработка результатов	15
10. Оформление результатов измерений	18
11. Общиебщие замечания по методике измерений	19
ПРИЛОЖЕНИЕ	19

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) применяется для структурной характеризации материалов: для определения строения кристаллов на атомном уровне, для измерения параметров, характеризующих субструктуру твердого тела, таких как размеры блоков или зерна, неоднородность по составу или микронапряжения, мозаичность или текстура. Метод основан на измерении интенсивностей всевозможных дифракционных отражений внутри сферы ограничения, радиус которой определяется волновым вектором используемого рентгеновского излучения. Рентгеноструктурный анализ может осуществляться как на монокристаллических образцах, так и на поликристаллических образцах. Размер когерентных областей дифракции в образце не имеет принципиального значения, и метод рентгеноструктурного анализа может быть успешно применен для исследования наноматериалов, т.е. мозаичных монокристаллов с наноразмерными блоками и поликристаллических материалов с наноразмерными зернами. Монокристальный структурный анализ обладает рядом преимуществ: регулярное распределение дифракционных максимумов в трехмерном **k**-пространстве позволяет проводить измерения интенсивностей большого количества независимых отражений с относительно низким разрешением по волновому вектору. В случае поликристаллических материалов существенно возрастают требования к образцам и спектральному разрешению дифрактометра: проецирование дифракционных максимумов в одномерное к-пространство существенно снижает количество независимых отражений, которые могут быть разрешены и измерены на порошковом дифрактометре. Рентгеноструктурный анализ, основанный на полнопрофильном анализе порошковых дифракционных спектров, давно и успешно применяется для исследования неорганических материалов, в последнее время появляется в публикациях все больше сообщений об успешном применении метода для решения и уточнения структур и органических материалов, в том числе биологических структур.

2. НАЗНАЧЕНИЕ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика (метод) предназначена для структурной характеризации кристаллических материалов – для определения *кристаллической структуры, субструктуры* и фазового состава материалов – по получаемым с помощью рентгеновских дифрактометров Охford diffraction Gemini – R и Siemens – D500 – BRAUN дифракционным спектрам. *Кристаллическая структура* материала характеризуется параметрами кристаллической решетки и пространственными координатами составляющих материал атомов в кристаллической решетке; дополнительными параметрами, характеризующими кристаллическую структуру, являются заселенность и фактор Дебая-Валлера атомных позиций. *Субструктура* материала характеризуется размерами блоков или зерен, неоднородностью по составу и/или микронапряжениями, мозаичностью или текстурой. *Фазовый состав* материала характеризуется кристаллическими соединениями, входящими в состав материала, и их относительным количеством.

Объектами исследований являются монокристаллические и поликристаллические (объемные или порошковые) образцы материалов и/или изделия из них.

Данная методика может применяться как на указанном оборудовании, так и на аналогичных дифрактометрах, с учётом особенностей работы на конкретном оборудовании.

Данная методика может использоваться не только в РКЦП ИФТТ РАН, но и в других научных центрах, оснащённых подходящим для этого оборудованием.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ

Для реализации данной методики необходимы рентгеновские монокристальные и порошковые дифрактометры. В РЦКП ИФТТ РАН для этих целей используется приборы Gemini – R фирмы Oxford diffraction (Великобритания) и Siemens – D500 – BRAUN (Германия).

3.1. Приборы для измерения

3.1.1. Рентгеновский монокристальный дифрактометр Gemini – R снабжен двумя источниками рентгеновского излучения: излучение Mo – анода (длина волны λ =0.7093Å) и излучение Cu – анода (длина волны λ =1.5406Å). Усиленная оптическая система включает графитовые монохроматоры и коллиматоры с внутренним отражением. Двумерный детектор дифрактометра, основанный на CCD-технологиях, работает одинаково эффективно с обоими излучениями за счет оптимизации характеристик рентгеночувствительного экрана. Вся система регистрации сигналов обладает относительно низким уровнем шумов и позволяет проводить исследования образцов малого объема (около 10¹⁶ электронов) и непериодических систем (диффузное рассеяние). Открытая к-геометрия гониометра позволяет использовать различные приставки для исследования материалов при низких и высоких температурах, при высоких давлениях.

Рентгеновский дифрактометр Gemini – R позволяет проводить анализ атомнокристаллической структуры материалов с разрешением до 0.37 Å. Таблица 1. Рентгеновский дифрактометр для дифракционных и монокристальных структурных исследований Oxford diffraction Gemini-R

Функциональные узлы	Характеристики	Описание/назначение
Рентгеновский генератор с трубкой	Ускоряющее напряжение 20 – 50кВ, ток анодный 5 – 40мА	Источник рентгеновского излучения
4-х-осный гониометр к- геометрии	Точность сведения осей 10мкм, шаг (угловые гра- дусы) - 0.00125 по осям θ и ω , 0.0025 по оси к и 0.005 по оси φ , скорость враще- ния 0.005 – 3.0 градус/сек, расстояние до образца 40 – 150 мм	4-х кружный гониометр для различных типов угло- вого сканирования и полу- чения всевозможных от- ражений от кристалла
CCD детектор Ruby	2048х2048 пикселей, АЦП - 10 ¹⁷ , рабочая температура -40С, охлаждение двух- контурное холодильником Пельтье, размер чувстви- тельного экрана <i>ø</i> = 160мм	2-х координатный детек- тор для регистрации ди- фрагированного излучения
Температурная приставка	Рабочий диапазон температур 90 – 450К, точность поддержания заданной температуры – 0.1К	Криостат открытого типа для поддержания заданной температуры на образце во время рентгендифракци- онного эксперимента, для контроля температуры ис- пользуется регулируемый поток паров жидкого азо- та, диаметр потока - 8мм

3.1.2. Рентгеновский дифрактометр Siemens – D500 – BRAUN работает в режиме фокусировки по Бреггу – Брентано и предназначен для исследования, в основном, поликристаллических материалов. Дифрактометр снабжен первичным асимметричным фокусирующим монохроматором по Иоганнсону для выделения $K_{\alpha 1}$ линии излучения Cu – анода, что существенно улучшает спектральное разрешение прибора на дальних дифракционных углах. Для регистрации дифракционного спектра используется позиционно-чувствительный детектор (ПЧД) BRAUN с линейным разрешением 0.07 мм (соответствует угловому разрешению 0.02°). Стандартная схема съемок – Θ -2 Θ сканирование, при котором неоднородности детектора нивелируются. Использование ПЧД увеличивает эффективность регистрации спектра, позволяя проводить съемки малых количеств образца, на стандартных образцах время съемки может быть уменьшена в 10 – 100 раз. Съемный стандартный держатель образца может быть заменен на другой держатель, позволяющий устанавливать нестандартные образцы, в том числе, различные изделия и конструкционные детали.

Функциональные узлы	Характеристики	Описание/назначение
Рентгеновский генератор с трубкой	Ускоряющее напряжение 20 – 50кВ, ток анодный 5 – 40мА	Источник рентгеновского излучения
Первичный монохроматор по Иоганнсону	SiO ₂ (10-1) – отражение, длины фокусов А = 120мм, В = 210мм, чистота спек- тра - 98%, после коллима- ции – 100%	Монохроматор на первич- ном пучке для выделения CuKα1 - характеристиче- ской линии
2-х – осный гониометр	Шаг(угловые градусы) - 0.002 по оси в и 0.001 по оси ω, радиус измеритель- ного круга 201 мм	2-х – кружный гониометр вертикальной геометрии для исследования дифрак- ции от поликристалличе- ских материалов и изде- лий, монокристальных кристаллографических срезов
Позиционно- чувствительный детектор	Апертура – 8°, максималь- ное угловое разрешение АЦП – 0.01°, динамиче- ская предельная нагрузка 10 ⁴ имп./сек., используется в режиме сканирования	Детектор для регистрации дифрагированных от об- разца рентгеновских лучей
Температурная приставка	Азотный криостат замкну- того типа, рабочий диапа- зон: 90 – 300К, точность поддержания заданной температуры – 0.1К	Для исследования мета- стабильных закаленных кристаллических фаз и структурных фазовых пе- реходов. Устанавливается на стандартный столик го- ниометра, допускает хо- лодную загрузку образцов,

Таблица 2. Рентгеновский дифрактометр для порошковых исследований Siemens D500 – BRAUN

3.2. Показатели точности приборов

3.2.1. В Gemini – R при инициализации прибора загружаются файлы с техническими параметрами прибора, данные в которых уточняются с использованием тестового кристалла 1 раз в год квалифицированным специалистом. Эти параметры описывают так называемую модель прибора, обеспечивают корректность проведения экспериментов, выступают как стартовые значения при обработке экспериментальных данных и не влияют на погрешности определяемых искомых величин.

3.2.2. Процедура настройки параметров Gemini– R: тестовый кристалл 2-Dimethylsulfuranylidene-1,3-indandione ($C_{11}H_{10}SO_2$) с известной структурной формулой и параметрами решетки (орторомбические параметры – a = 0.5947(1)нм, b = 0.9026(2)нм, c = 1.8399(3)нм) используется для калибровки установочных параметров прибора. Процедура заключается в проведении измерений положения и интенсивностей контрольной группы сильных рефлексов при различных комбинациях углов поворотов осей гониометра. Полученные данные используются для уточнения параметров прибора. Показателем корректности параметров прибора является совпадение измеренных параметров решетки тестового кристалла с паспортными в пределах относительной дисперсии в 0.001 и дисперсия интенсивности контрольного рефлекса при измерении на разных участках ССD детектора ниже контрольной величины (0.04).

3.2.3. При измерениях Siemens – D500 – BRAUN предусмотрена короткая процедура проверки настройки прибора перед каждым экспериментом. Полная проверка характеристик прибора осуществляется по тестовому эксперименту с использованием стандартного образца SRM1976, рекомендованного Международным центром по порошковым данным (ICDD), 1 раз в 6 месяцев квалифицированным специалистом.

3.2.4. Процедура проверки настройки Siemens – D500 – BRAUN: В качестве тестового образца используется керамическая пластинка корунда, Al₂O₃, рекомендованная в качестве стандартного материала Международным центром по порошковым данным (ICDD). Процедура калибровки заключается в измерении дифракционного спектра образца в интервале 20 – 152 угловых градусов и сравнении полученных значений интенсивности и положения рефлексов с паспортными значениями для этого образца. Критерием корректности настройки прибора является совпадение интенсивностей положений дифракционных максимумов в заданном интервале (расхождение относительное не более 0.07 по интенсивности и абсолютное расхождение не более 0.01 углового градуса по положению).

(b k1)	Ι		20
	Интегральная интенсивность	Пиковая интенсивность	20
(012)	32.34	33.31	25.577
(104)	100.0	100.0	35.150
(113)	51.06	49.87	43.355
(024)	26.69	25.17	52.552
(116)	92.13	83.6	57.499
(300)	19.13	16.89	68.213
(1.0.10)	55.57	34.61	76.871
(0.2.10)	11.76	8.99	88.995

Таблица 3. Тестовый образец SRM1976 для калибровки рентгеновского дифрактометра для порошковых исследований Siemens D500 – BRAUN, Al₂O₃, R-3c, a=0.4758846 nm σ = 0.0000109, c=1.299306 nm σ = 0.0000238, λ (CuK α ₁) = 0.1540629 nm

(226)	10.14	7.25	95.252
(2.1.10)	16.13	10.94	101.074
(324)	20.86	10.09	116.106
(1.3.10)	15.58	7.56	127.685
(146)	15.47	6.55	136.086
(4.0.10)	11.29	4.06	145.178

Общая относительная ошибка в интегральных интенсивностях = 6.12 % Общая относительная ошибка в пиковых интенсивностях = 7.85 %

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. Принцип работы метода

Метод основан на измерении дифракционных спектров (угловых координат и интенсивностей всевозможных дифракционных отражений) материалов с помощью рентгеновских дифрактометров и последующем анализе полученных спектров I(k) с помощью пакета вычислительных программ, входящего в комплект прибора, и/или специальных вычислительных программ, общепринятых для соответствующего анализа.

Рентгеноструктурный анализ может осуществляться как на монокристаллических образцах, так и на поликристаллических образцах. Монокристальный структурный анализ обладает рядом преимуществ: регулярное распределение дифракционных максимумов в трехмерном **k**-пространстве позволяет проводить измерения интенсивностей большого количества независимых отражений с относительно низким разрешением по волновому вектору. В случае поликристаллических материалов существенно возрастают требования к образцам и спектральному разрешению дифрактометра: проецирование дифракционных максимумов в одномерное **k**-пространство существенно снижает количество независимых отражений, которые могут быть разрешены и измерены на порошковых спектрах I(k).

4.2. Диапазон измерений, точность метода.

Диапазон величин, измеряемых по данной методике, и погрешности измерений приведены в Таблице 3:

Измеряемая величина	Пределы измере- ний	Погрешности измерений
Параметры кристаллической решетки {a _i }, монокристальная дифракция	(0.2 ÷ 10) нм	Относительная погрешность измерений δа/а = 10 ⁻³
на Gemini-R		
Параметры кристаллической		Относительная
решетки {a _i },		погрешность измерений
порошковая дифракция	(0.2 ÷3) нм	$\delta a/a = 10^{-4}$
на Siemens D500		

Координаты атомов в кристал-	0÷10 нм	Абсолютная погрешность
лической решетке,	0.10111	измерений
монокристальная дифракция		0.0003 нм
на Gemini-R		
Межатомные расстояния в кри-	$(0.0 \div 1.0)$ IIM	Абсолютная погрешность
сталлической структуре, моно-	(0.0 · 10) HM	измерений
кристальная дифракция		0.0005 нм
на Gemini-R		
Относительное количество кри-	$(0.05 \div 0.05)$ poop	Абсолютная погрешность
сталлической фазы, порошко-	$(0.03 \div 0.93)$ Beco-	измерений
вая дифракция	вых долеи	0.025 весовых долей
на Siemens D500		
Размеры кристаллических зе-	$(2 \div 200)$ m/	Относительная
рен, порошковая дифракция	$(2 \div 200)$ HM	погрешность измерений
на Siemens D500		$\delta L/L = 5.10^{-2}$

При проведении измерений для монокристального структурного анализа одним из главных критериев оценки его качества служит отношение средней интенсивности отражений к средней ошибке измерения интенсивности (<I>/< σ (I)>). В данной методике это соотношение должен быть не менее 10, для достижения параметров погрешностей, приведенных в Таблице 3, необходимо превышение значения 20. Другая характеристика, отвечающая за качество экспериментальных данных, является предельное разрешение d = $\lambda/2\sin(\theta)$, с которым можно вычислять детали электронной плотности в кристалле. По соглашению, принятому в Международном союзе кристаллографов, данное значение должно быть не более 0.081нм, что определяется длинами водородных связей в органических молекулах. Обе эти величины используются при выборе стратегии выполнения измерений: общее время проведения измерений и угловые интервалы измерений.

Погрешности в определении параметров кристаллической решетки по данным монокристальной дифракции, полученным на Gemini-R, в основном обусловлены техническими параметрами прибора и при измерениях с разрешением d > 0.081нм составляют относительную величину 0.001.

При решении и уточнении кристаллической структуры в качестве оценки используются так называемый R-фактор – относительная средняя величина отклонения структурных амплитуд, рассчитанных из модели структуры, от экспериментальных значений:

$$R1 = \Sigma ||Fo| - |Fc|| / \Sigma |Fo|. (4.1)$$

Допустимым является значение R-фактора менее 5%, что обеспечивает погрешность определяемых параметров в пределах, указанных в Таблице 3. При этом главной характеристикой выступает точность определения длин связей (межатомных расстояний) в кристаллической структуре. Для кристаллической структуры содержащей молекулы с легкими атомами, Z (атомный номер) < 20, ошибка в определении межатомных связей по соглашению Международного союза кристаллографов не должна превышать 0.0005 нм. Для структур, содержащих тяжелые атомы, Z > 20, требования могут быть более строгие.

Теоретическая структурная амплитуда дается формулой

$$Fc = \sum f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], (4.2)$$

где f_j – атомные функции рассеяния, значения которых табулированы и содержатся в программном пакете CrysAlisPro, поставляемом с дифрактометром Gemini-R; h,k и l – индексы дифракционных максимумов; а x_j, y_j и z_j – атомные координаты в кристаллической решетке, суммирование производится по всем атомам, входящим в элементарную ячейку. Минимизация функционала (4.1) производится полноматричным методом наименьших квадратов, при этом автоматически вычисляются средние значения уточняемых координат и их среднеквадратичные отклонения.

При проведении измерений по порошковой дифракции время измерений оценивается исходя из средней интенсивности пиков спектра: 1/ √ N должно быть не более 0.01, этот критерий примерно согласуется с требованием набора интенсивности для самой сильной линии спектра в 100000 импульсов. При такой статистике измерений дальнейший полнопрофильный анализ спектра методом Ритвельда становится надежным.

Метод Ритвельда – это метод уточнения параметров образца (соотношение фаз, параметры решётки каждой фазы, текстуры, координаты атомов, заселённость и др.), основанный на подгонке рассчитанного спектра к экспериментальному с помощью вариации этих параметров. Количество счётов в точке измерения:

$$y_i = \sum_{\mathbf{H}} I_{\mathbf{H}} \Omega \left(2\theta_i - 2\theta_{\mathbf{H}} \right) + D_i + B_i \qquad (4.3)$$

-Н соответствует Брэгговским пикам, дающим вклад в канал *i*..

 $I_{\rm H}$ – интенсивность Брэгговского пика **H**, $I_{\rm H}$ ~ Fc, (см. формулу (2))

 $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\rm H})$ – величина нормализованной профильной функции Брэгговского рефлекса при $2\theta_i$ обусловленной рефлексом **H** при $2\theta_{\rm H}$.

 D_i – диффузное рассеяние, B_i – фон.

Информация об усреднённой кристаллической структуре содержится в *I*_H и 2*θ*_H. Форма и размеры областей когерентного рассеяния, а также информация о напряжениях вызванных дефектами содержится в профильной функции.

Качество подгонки определяется с помощью расчёта специальных коэффициентов:

 $R_I = \Sigma$ |Io-Ic|/ΣIo, $R_p = \Sigma$ |Yo-Yc|/ΣYo, $R_{wp} = (\Sigma w|Yo-Yc|^2/\Sigma wYo^2)^{1/2}$, $S = R_{wp}/R_{exp}$, где Yc – теоретические значения интенсивностей спектра (4.3). Заявленные погрешности в определяемых параметрах обеспечиваются при R_{wp} не более 0.07. Общим критерием достоверности полученного результата является степень близости к идеальной подгонке (рассчитанный спектр соответствует экспериментальному спектру в пределах статистической ошибки измерения интенсивности, S →1.0), физическая оправданность значений подгоночных параметров и реальность модели образца, построенной с помощью этих параметров.

Погрешности в определении параметров кристаллической решетки по данным поликристальной дифракции, полученным на Siemens D500, в основном обусловлены техническими параметрами прибора и при измерениях с разрешением d > 0.081нм составляют относительную величину 0.0001.

Минимизация функционала $R_p = \Sigma |Yo-Yc|/\Sigma Yo$ или $R_{wp} = (\Sigma w |Yo-Yc|^2/\Sigma w Yo^2)^{1/2}$ для всего спектра производится полноматричным методом наименьших квадратов, при этом автоматически вычисляются средние значения уточняемых координат и их среднеквадратичные от-клонения.

5. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ.

5.1. Требования к помещению.

Помещение должно быть сухим и отапливаемым с искусственным освещением в соответствии с действующими нормами для лабораторных помещений.

Помещение должно иметь заземляющий контур, электрическое сопротивление которого должно быть не более 4 Ом.

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха 22±3°С; важно соблюдать стабильность температуры в ходе проведения экспериментов;
- атмосферное давление 84-106,7 кПа (690-800 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 23°С;
- стабильность электрического напряжения в сети не хуже 5%
 - 5.2. Требования к образцам

Стандартный образец должен быть подготовлен в соответствии с общими требованиями к образцам для исследований на рентгеновских дифрактометрах. Для проведения съемок на дифрактометре Siemens D500 стандартными являются порошковые образцы материала объемом не менее 1 см³ или твердые пластины материала с плоской поверхностью (отклонения от плоскости не более 0.03мм) и размерами 40х40х5мм³. Стандартными образцами монокри-

сталлов неорганического материала для проведения съемок на дифрактометре Gemini-R являются шарики диаметром 0.1 – 0.3 мм или кристаллиты с естественной огранкой таких же размеров. В случае органических кристаллов размеры образца составляют 0.2 – 0.6 мм.

5.3. Требования к ходу выполнению измерений

Необходимым условием проведения анализа является рабочее состояние прибора, т.е. соответствие параметров настройки прибора указанным в прилагающейся нормативнотехнической документации Acceptance Specifications Oxford diffraction - Gemini R, Specifications SIEMENS D-500 – BRAUN. Измерения выполняются персоналом соответствующей квалификации.

6. ТРЕБОВАНИЯ К БЕЗОПАСНОСТИ

Требования по безопасности при проведении анализа на приборе

Gemini – R и Siemens – D500 – BRAUN соответствуют изложенным в инструкциях:

– №1 Инструкция по технике безопасности для сотрудников ИФТТ РАН;

№2 Инструкция по технике безопасности при работе на электрических установках в научных подразделениях;

– №145. Инструкция по охране труда при работе на рентгеновских аппаратах.

 №221. Инструкция по технике безопасности при работе с легковоспламеняющимися и огнеопасными жидкостями.

7. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПЕРСОНАЛА.

К работе на дифрактометрах Gemini – R и Siemens – D500 – BRAUN допускаются лица, прошедшие соответствующее обучение, годные по состоянию здоровья к работе с ИИИ, сдавшие соответствующие экзамены по охране туда и технике безопасности.

К уровню подготовки пользователей дифрактометров предъявляются следующие требования:

- Оператор должен знать основные принципы работы рентгеновского порошкового дифрактометра, назначение и режимы работы основных узлов прибора, правила включения и выключения прибора, уметь готовить образцы для стандартных измерений на дифрактометре и проводить стандартные измерения.
- Авторизованный пользователь должен досконально знать устройство и режимы работы узлов прибора, уметь настраивать параметры прибора, проводить юстировку оптической схемы дифрактометра. Он должен знать физическую основу проводимых из-

мерений, кристаллографию и структурный анализ, должен понимать физику дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, совершенных и дефектных, и неупорядоченных объектах. В конечном счете, должен уметь находить адекватные решения поставленных задач.

К работе на дифрактометре Gemini – R допускаются только авторизованные пользователи.

8. ПОДГОТОВКА И ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Монокристальный структурный анализ, Gemini – R:

8.1.1. Предполагается, что прибор находится в рабочем состоянии, в ином случае необходимо осуществить запуск прибора в соответствии с Правилами эксплуатации прибора.

8.1.2. Производится визуальный отбор нескольких кристаллов, предположительно пригодных для анализа. Предпочтительны образцы с размерами не более 0.3 мм, с развитой естественной огранкой. Выбранный для исследования образец устанавливается с помощью клея на кончике иглы из аморфного стекла, вмонтированной в стандартный держатель, крепится на гониометрической головке (ГГ) и вместе с ГГ устанавливается на дифрактометр. С помощью микрометрических подвижек ГГ производится центрирование образца на точку пересечения осей гониометра, положение образца контролируется через микроскоп гониометра, отъюстированный на центр гониометра.

8.1.3. Производится предварительная съемка кристалла: записывается картина дифракции при вращении кристалла в интервале 15 – 30° за 30 – 60 секунд (рентгенограмма качания неориентированного кристалла). Оценивается качество дифракционной картины в целом, острота дифракционных максимумов, блочность кристалла, принимается решение о дальнейшей работе с данным образцом.

8.1.4. Для выбранного образца производится стандартная предварительная съемка с общим временем 5-10 минут для определения параметров решетки кристалла и для оценки параметров основного эксперимента: исследуемая область дифракции (разрешение), время экспозиции (статистика интенсивностей), области сканирования.

8.1.5. С помощью программного интерфейса задаются для дифрактометра параметры эксперимента: температура, общее время или требуемая статистика (средняя ошибка измерения интенсивностей). Запускается процесс измерений, который проходит в автоматическом режиме. Система контроля прибора ведет запись всех важных параметров прибора в ходе эксперимента, производит запись контрольных дифракционных картин и измеряет интен-

сивности контрольных рефлексов для нормировки интенсивностей, измеренных в разные временные интервалы.

8.1.6. По окончании эксперимента производится автоматическая обработка полученных данных с выдачей файлов, необходимых для дальнейшего структурного анализа, в которых содержатся: параметры решетки кристалла со стандартными отклонениями, уточненные по всему массиву дифракционных отражений, симметрия кристалла, редуцированные интенсивности отражений, F^{2}_{hkl} , и ошибки их измерений $\sigma(F^{2}_{hkl})$.

8.2. Поликристаллический структурный анализ, Siemens – D500 – BRAUN:

8.2.1. Предполагается, что прибор находится в рабочем состоянии, в ином случае необходимо осуществить запуск прибора в соответствии с Правилами эксплуатации прибора.

8.2.2. Стандартной считается съемка порошковых образцов в количестве не менее 0.1см³ в уплотненном состоянии.

8.2.3. В соответствии с целями исследования определяются режимы съемки: интервал дифракционных углов, время экспозиции. Стандартной считается съемка в интервале углов 20 – 60° с общим временем съемки 40 минут. Запись спектров для полнопрофильного анализа производится после предварительной стандартной съемки с укороченным временем экспозиции (общее время 15 минут) и оценки времени экспозиции для получения требуемой точности измерения интенсивности спектра.

8.2.4. Для съемки нестандартных образцов применяется специальный держатель образца с возможностью юстировки положения образца относительно оси гониометра. Процедура выведения поверхности образца в режим фокусировки по Бреггу – Брентано описана в приложениях к методической разработке.

8.2.5. Первичным и стандартным результатом является файл со спектром, записанным в текстовом формате, читаемым большинством обрабатывающих программ.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Монокристальный структурный анализ основывается на массиве экспериментальных данных, измеренных на дифрактометре Gemini – R и сведенных после предварительной обработки к массиву $\{F^{2}_{hkl}\}$. Получение и уточнение параметров структурной модели осуществляется с помощью программного пакета SHELXL'97. Критерием достоверности результатов является достижение значений факторов расходимости ниже 0.05 для R1 (см. (1)).

9.2. Поликристаллический структурный анализ основывается на экспериментальном дискретном спектре Y(θ_i), интенсивности в зависимости от угла дифракции. Уточнение модели структуры (когда необходимо) совместно с параметрами спектра осуществляется с помощью программного пакета RIETAN2000 (метод Ритвельда).

Анализ полученных с помощью метода Ритвельда параметров образца позволяет уточнить следующее:

параметры решётки;

- координаты атомов и амплитуду тепловых колебаний атомов;
- заселённость атомных позиций;
- соотношение фаз;
- текстуру;
- параметры профиля линий;

Дальнейший анализ параметров профиля линий позволяет определить наличие микронапряжений и неоднородностей в образце и средний размер области когерентного рассеяния.

9.2.1. Анализ профиля линий.

Модель профиля линий для CW (Constant Wavelength) спектра, которая используется во всех основных программах уточнения методом Ритвельда – это обобщение приближения Томпсона [Thompson et al. 1987]. В ней неявно предполагается, что экспериментальный профиль и составной рассчитанный профиль Брэгговских пиков являются функциями Войта (W. Voigt) [Balzar & Ledbetter, 1995]. Т.к. свёртка любого количества функций Войта тоже является функцией Войта, то можно написать следующие выражения для ширин Гауссиана и Лоренциана:

$$\Gamma_{G}^{2} = U \tan^{2} \theta + V \tan \theta + W + P/\cos^{2} \theta$$
(9.1a)
$$\Gamma_{L} = X/\cos \theta + Y \tan \theta + Z$$
(9.1b)

Здесь Γ – это ширина на половине высоты (FWHM) профиля линий, *U*, *V*, *W*, *X*, *Y* и *Z* – уточняемые параметры, L и G – профили Лоренциана и Гауссиана, соответственно. Выражение (1а) основано на статье Каглиоти [Caglioti et al. 1985], в которой производилось моделирование формы дифракционных пиков в Гауссовом приближении при дифракции нейтронов. Последний член в выражении (1а) был добавлен Юнгом и Десаи (Young & Desai 1989) и описывает вклад Гауссиана в уширение Шеррера, вызванное размерами кристаллитов (Scherrer 1918):

$$\beta_{\rm S} = \lambda / \mathcal{D}_{\rm V} \cos\theta, \tag{9.2}$$

18

где λ – длина волны, D_V – взвешенный по объёму размер домена. Здесь не нужно вводить поправку Шеррера *K* для учёта формы кристаллитов, поскольку D_V – взвешенная по объёму толщина перпендикулярная плоскостям отражения [Wilson 1962]. Выражение (1b) – это ширина Лоренциана включающая вклады от уширения Лоренциана, обусловленного размером кристаллитов *X* и напряжениями *Y*; *Z* приравнивается к нулю во многих программах для уточнения методом Ритвельда. Член, изменяющийся как tan θ , происходит от определенного Стоксом и Вилсоном [Stokes & Wilson 1944] максимума (верхнего предела) напряжений:

$e = \beta_{\rm D}/4 \tan\theta$

(9.3)

Из выражений (1) легко понять, что параметры X и P относятся к уширению, вызванному размером кристаллитов, а Y и U – к уширению, вызванному напряжениями. Однако некоторые инструментальные вклады имеют подобную зависимость от угла дифракции и поэтому, чтобы получить точную информацию о размерах кристаллитов и напряжениях в образце, эти вклады должны быть аккуратно разделены.

Каждый прибор вносит некоторое уширение, которое должно быть правильно учтено, чтобы получить надёжную и точную информацию об изучаемом образце. Между различными типами излучения и различными приборами в этом отношении существует значительная разница.

В лабораторных рентгеновских аппаратах основной вклад в уширение вносят дисперсия излучения и щели, соответственно [Klug & Alexander 1974]:

 $\beta_{\rm L} = 2(\Delta \lambda / \lambda) \tan \theta; \quad \beta_{\rm G} = const.$ (9.4)

Поэтому в первом приближении инструментальное уширение может быть промоделировано уточнением только двух параметров – *Y* и *W* [Balzar & Ledbetter 1995].

Чтобы получить физический вклад в уширение, важно уточнить четыре параметра в выражениях (1). Перед тем как вычислять физическое уширение линий исследуемого образца эти уточнённые параметры должны быть откорректированы с учётом инструментального уширения, которое определяется с помощью уточнения профилей линий стандарта.

$\Gamma_{\rm eff} = \Gamma_{\rm sam} - \Gamma_{\rm stand}$

(9.5)

где Г – это *X*, *P*, *U* и *Y*... Эффективные значения (eff) являются параметрами чисто физического уширения.

Поскольку параметры в выражениях (1) являются FWHM, они должны быть переведены в интегральные ширины "размерно"-уширенных и "напряжённо"-уширенных профилей перед вычислением связанных с ними размером кристаллитов и значения напряжений. Коэффициенты перевода [Langford 1978]:

$$\beta_{\rm L}/\Gamma_{\rm L} = \pi/2$$
 и $\beta_{\rm G}/\Gamma_{\rm G} = (1/2)(\pi/\ln 2)^{1/2}$ (9.6)

где Γ_L и Γ_G – вычислены из эффективных параметров, определённых с помощью выражения (5).

Затем интегральные ширины Лоренцианов и Гауссианов объединяются для обоих частей, вызванных размерами кристаллитов и напряжениями, с помощью следующих выражений [Langford 1978]:

$$\beta_i = (\beta_{\rm G})_i \exp(-k^2) / [1 - \operatorname{erf}(k)]; \quad k = \beta_{\rm L} / \pi^{1/2} \beta_{\rm G}$$
(9.7)

где *i* обозначает *S* или *D*. Только после этого β_{S} и β_{D} могут быть связаны с соответствующими величинами D_{V} и *e*, в соответствии с выражениями (2) и (3).

Коэффициенты перевода (6) эквивалентны альтернативным численным выражениям, связывающим интегральную ширину β и FWHM Γ профиля псевдо-Войта, который может быть использован (по выбору пользователя) в программах для уточнения методом Ритвельда [Thompson et al. 1987].

Ссылки:

Balzar, D. & Ledbetter, H. (1995). Adv. X-ray Analysis, 38, 397–404.
Caglioti, G., Paoletti, A. & Ricci, F. P. (1985). Nucl. Instrum. Methods, 3, 223–228.
Klug, H. P. & Alexander, L. E. (1974). X-ray Diffraction Procedures, 2nd ed. New York: John Wiley.
Langford, J. I. (1978). J. Appl. Cryst. 11, 10–14.
Scherrer, P. (1918). Gött. Nachr... 2, 98–100.
Stokes, A. R. & Wilson, A. J. C. (1944). Proc. Phys. Soc. (London), 56, 174–181.
Thompson, P., Cox, D. E. & Hastings, J. B. (1987). J. Appl. Cryst. 20, 79–83.
Wilson, A. J. C. (1962). X-ray Optics, 2nd ed., p. 40. London: Methuen.
Young, R. A. & Desai, P. (1989). Arch. Nauk Mater. 10, 71–90.

10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1.Результаты монокристального анализа, включая определяемые параметры и погрешности, приведенные в Таблице 3, оформляются в виде строго форматированного текстового файла: CIF-файла (CIF – Crystal Information File – стандарт, рекомендованный Международным союзом кристаллографов, IUCr). СІF-файл содержит всю информацию об условиях выполнения измерений, о статистических погрешностях в величинах прямого измерения и определяемых параметрах. Формат СІF-файла воспринимается всеми кристаллографическими программами и позволяет третьей стороне производить независимый экспертный анализ всей информации о проведенных измерениях и определяемых параметрах. 10.2. Результаты поликристаллического анализа, включающие параметры кристаллической структуры и профильные характеристики спектра, оформляются в виде СІF файла, который содержит всю информацию об условиях выполнения измерений, о статистических погрешностях в величинах прямого измерения и определяемых параметрах. Определяемые параметры профильной функции спектральных линий могут использоваться для вычисления тех или иных характеристик субструктуры материала. СІF-файл позволяет третьей стороне производить независимый экспертный анализ всей информации о проведенных измерениях и определяемых параметрах.

11. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ПО МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Определение значений параметров, характеризующих структуру материала, является случаем косвенного измерения. При этом нет прямой функции (функционала), позволяющей вычислять значения параметров (см. Таблицу 2) из данных прямых измерений, I_{hkl} . Есть процедура статистической обработки большого количества (~10⁵) дискретных значений интенсивности дифракционного спектра { I_{hkl} }(этап нахождения модели структуры) и процедура подгонки модельных (число параметров модели ~ 10^3 , см. (4.2)) и измеренных величин методом наименьших квадратов (см. (4.1)).

Определяемые средние значения параметров и их среднеквадратичные отклонения являются результатом минимизации функционала (4.1) полноматричным методом наименьших квадратов и вычисляются при реализации МНК. Получаемые средние значения и погрешности содержат в себе и оценку систематических и случайных ошибок, связанных с конкретным экспериментом. Поэтому метод не предполагает повторные измерения для получения среднестатистических значений.

приложение

Протокол выполнения измерений Приложение:

1. Изображение кристаллической структуры

2. CIF-файл: name.cif

Измерения выполнил

Результаты проверил