

## **ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА В УНИВЕРСИТЕТСКОМ ФИЗИЧЕСКОМ ПРАКТИКУМЕ**

**ВИНТАЙКИН БОРИС ЕВГЕНЬЕВИЧ**

д.ф.-м.н., профессор кафедры физик Московский Государственный технический университет им. Н.Э.Баумана. Москва/Россия. e-mail: vintaikb@mail.ru

**САИДАХМЕТОВ ПУЛАТ АБЛАТЫЕВИЧ**

к.ф.-м.н., старший преподаватель, Южно-Казахстанский университет им. М.Ауезова. Шымкент/Казахстан. e-mail: timpf\_ukgu@mail.ru

***Аннотация.** Разработаны методики поточного проведения лабораторной работы, посвященной как качественному, так и количественному рентгеновскому фазовому анализу - важной для материаловедения и физики задачи. Описан алгоритм проведения этой лабораторной работы, показана возможность использования современных математических программ для ее выполнения. Отмечено, что проведение работы не требует использования рентгеновской аппаратуры, для выполнения заданий используются только цифровые экспериментальные данные. Рассмотренные методики успешно применяются нами в ряде университетов при изучении курсов «Физика твердого тела», «Рентгеновские методы исследования материалов», «Материаловедение». Рассмотренные методики можно применять в университетах при обработке результатов выполнения лабораторных работ по темам «Анализ спектров испускания атомов», «Количественный рентгеновский спектральный анализ» и «Количественный рентгеновский фазовый анализ».*

**Ключевые слова:** *рентгеновский спектральный анализ; рентгеновский фазовый анализ; методика проведения лабораторных работ; лабораторный практикум; обработка результатов эксперимента.*

### **Введение**

При изучении в университетах курсов «Физика твердого тела», «Рентгеновские методы исследования материалов», «Материаловедение» большое внимание уделяется методикам проведения фазового анализа многофазных материалов – решения важнейшей задачи: «как определить из каких фаз и в каком процентном соотношении состоит проба материала» (Zhdanov, 1980, 230; Vasiliev, 1981: 248). Это связано с тем, что свойства современных материалов очень сильно зависят от их фазового состава, а разработка новых материалов требует точного знания фазового состава будущего материала (Kittel, 1978: 781; Vintaykin, 2006: 350).

Цель данной работы – разработка методики поточного проведения лабораторной работы, связанной с выполнением количественного рентгеновского фазового анализа, в рамках лабораторного практикума Университетов.

### **Материал и методы работы.**

Метод рентгеновского фазового анализа основан на определении по рентгенограммам межплоскостных расстояний, далее по ним проводится поиск соответствующих фаз в базах данных (Zhdanov, 1980: 230; Gorelik, 1970: 341). Количественный рентгеновский фазовый анализ выполняется после определения присутствия фаз, он основан на определении по рентгенограммам интенсивностей линий соответствующих фаз (Gorelik, 1970: 341).

Определение межплоскостных расстояний в рентгеновском фазовом анализе основано на применении формулы Брегга-Вульфа. В ней измеряемым параметром является положение дифракционного максимума по углу на рентгенограмме (Gorelik, 1970: 341). Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на определении интенсивностей через вычисление площадей под дифракционными максимумами и затем вычислении через эти площади отношения количества фаз.

Эти задачи можно решать с помощью математических широко распространенных программ “Excel” и “Origin” (Potemkin, 1998: 312) причем непосредственно при проведении работы в аудитории.

Важно отметить, что для выполнения лабораторной работы по изложенной ниже схеме не требуется применять рентгеновские дифрактометры и другое рентгеновское оборудование, установка которого связана с ограничениями органов технического надзора.

В случае рентгеновского фазового анализа (и рентгеновского спектрального анализа) типичный вид зависимости интенсивности от угла дифракции имеет вид как на рис. 1. Функциональная зависимость может быть представлена как несколько максимумов интенсивности 1-7, расположенных на плавно меняющемся фоне. Между максимумами 1-7 могут встречаться слабые максимумы (8 и другие максимумы, расположенные между максимумами 2-3), происхождение которых связано с присутствием в образце малых количеств примесных фаз.

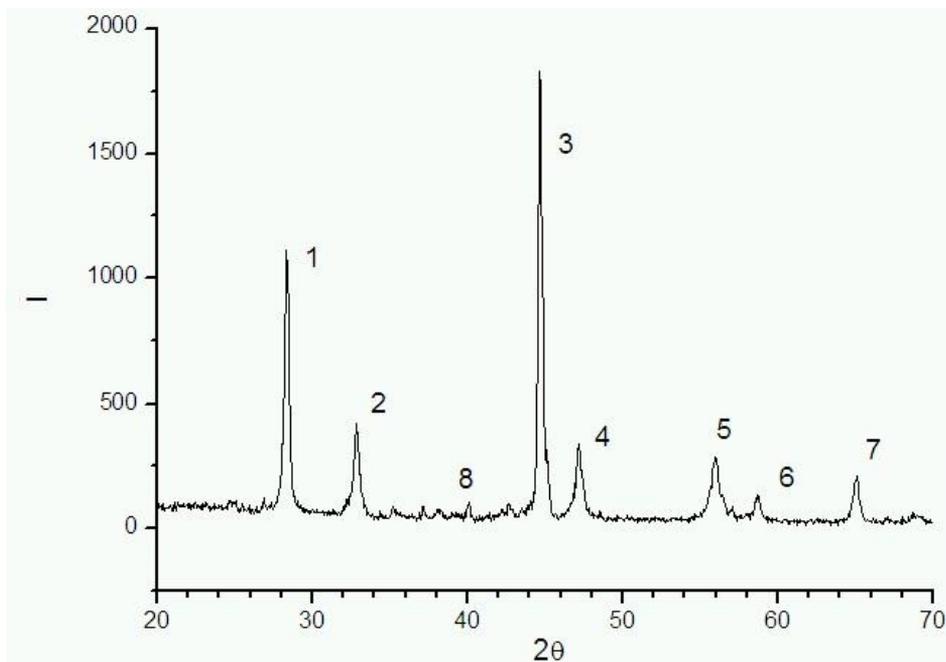


Рис. 1. Типичная зависимость интенсивности дифракции от угла для случая фазового анализа поликристаллического образца.

Если максимумы расположены без перекрытия (это максимумы 1, 2, 4-7 на рисунке 1), то необходимо на первом этапе определить положение линий по оси абсцисс. Можно приближенно найти положение вершины каждого максимума, а для большей точности целесообразно вычислять положение центра тяжести фигуры, ограниченной линией фона и графиком в области максимума. При таком расчете можно сразу найти и интегральную интенсивность как площадь этой фигуры.

В случае взаимного наложения линий как на рис. 1 (3-я линия), а также и для улучшения точности определения параметров изолированных линий можно использовать разложение сложной линии на составляющие, используя метод наименьших квадратов (Potemkin, 1998:312). Этот метод требует, однако, отвлечения внимания студентов от основной задачи фазового анализа, поэтому мы его рассматриваем отдельно, в рамках математического практикума.

### Обзор литературы

Для определения положения по углу линий в программе “Origin” имеется возможность полуавтоматического решения этой задачи с помощью команд меню и указания числа пиков, их приблизительной ширины и маркировки вершин

каждого пика (Isakova, 2007: 50) после чего программа выдает табличку с положениями и другими параметрами пиков, приведенную на рис. 2.

Выполнение фазового анализа – проводится по следующей схеме под руководством преподавателя, причем целесообразно организовать параллельное выполнение работы несколькими парами студентов.

Peak	Area	Center	Width	Height
1	598,81	28,350	0,36151	1054,5
2	602,98	32,812	1,5178	252,92

Рис. 2. Результаты определения параметров максимумов 1-2 рентгенограммы (см рис. 1).

Перед выполнением работы раздается описание работы, рентгенограмма (см. рис. 1) и карточки (4-10 шт), распечатанные из базы данных, содержащие информацию о фазах, которые можно ожидать в изучаемой пробе материала.

На данной рентгенограмме видны максимумы с большой (1-7) и малой интенсивностью (8), целесообразно, анализировать эту зависимость через рассмотрение двух сортов максимумов: больших и малых. Для удобства составим таблицу, приведенную на рис. 3.

Таблица 1. Фазовый анализ

№	$2\theta$ , град	$\theta$ , рад	$d_{hkl}$ , Å	Фаза $hkl$	Комментарии
1	28,3	0,2473	3,1491	$NdH_2$ , [111]	Много фазы
2	32,8	0,2866	2,7267	$NdH_2$ , [200]	Много фазы
3	44,9	0,3924	2,0160	$Fe_a$ , [110]	Много фазы
4	47,1	0,4116	1,9269	$NdH_2$ , [220]	Много фазы
5	56	0,4894	1,6399	$NdH_2$ , [311]	Много фазы
6	65	0,5680	1,4330	$Fe_a$ , [200]	Много фазы
7	68,9	0,6021	1,3611	$NdH_2$ , [400]	Много фазы

Рис. 3. Результаты обработки данных в таблице о дифракционных максимумах 1-7 (см. рис. 1).

Обработка проводится по схеме, причем организовано вычисление соответствующих столбцов в таблице с помощью математических программ.

1. Определить положение всех интенсивных четких пиков на рентгенограмме по шкале углов с точностью до 0,1 градуса.

2. Вычислить до 4 значащих цифр отвечающие пикам значения межплоскостного расстояния по формуле:

$$d = ((2 \cdot \lambda_{\kappa a1} + \lambda_{\kappa a2}) / 3) / (2 \sin(\Theta))$$

Здесь использовано излучение – Медь К-альфа с длиной волны  $\lambda_{\kappa a1} = 0,154050$  nm;  $\lambda_{\kappa a2} = 0,154433$  nm). Применение такой формулы обосновано в (Zhdanov G.S.,1980, 230; Gorelik S.S.,1970:341) и связано с дублетным характером излучения и соотношением интенсивности его компонент 1 и 2 как 2:1.

3. Сопоставить вычисленные значения  $d$  с приведенными на карточках для веществ, которые могут присутствовать в анализируемой смеси веществ.

4. Отобрать вещества, присутствующие в смеси. Оценить их относительные количества (сопоставимые количества или одного из веществ много меньше, чем других).

Далее, можно выполнить дополнительное задание с целью поиска фаз с очень малой объемной долей. Выполнять его следует в полной аналогии с п.п. 1-4. Оно связано с определением положения особо слабых пиков (между пиками 1-3 и около них на рентгенограмме, на рис. 1). Для этих пиков необходимо вычислить (до 4 значащих цифр) отвечающие им значения межплоскостного расстояния  $d$ . Затем следует сопоставить вычисленные значения с приведенными значениями  $d$  на дополнительных карточках для веществ, которые, по дополнительным сведениям, могут присутствовать в анализируемой смеси веществ в очень малом количестве. Отобрать вещества, присутствующие в смеси в очень малом количестве. Результаты такого отбора представлены на рис. 4.

№	$2\theta$ , град	$\theta$ , рад	$d_{hkl}$ , Å	Фаза $hkl$	Комментарии
1	24,7	0,2158	3,5993	$Fe_2B$ , [110]	Мало фазы
2	26,9	0,2351	3,3098	$Nd_2Fe_{14}B$ , [212]	Мало фазы
3	35,2	0,3076	2,5461	$Fe_2B$ , [200]	Мало фазы
4	37,1	0,3242	2,4199	$Nd_2Fe_{14}B$ , [320]	Мало фазы
5	38,3	0,3347	2,3468	$Nd_2Fe_{14}B$ , [105]	Мало фазы
6	40	0,3495	2,2509	$Nd_2Fe_{14}B$ , [310]	Мало фазы
7	42,8	0,3740	2,1099	$Nd_2Fe_{14}B$ , [400]	Мало фазы
8	45	0,3932	2,0118	$Fe_2B$ , [212]	Мало фазы
9	57	0,4981	1,6135	$Fe_2B$ , [310]	Мало фазы

Рис. 4. Результаты табличной обработки данных в таблице о слабых дифракционных максимумах (см. рис. 1).

По результатам анализа можно сделать выводы о присутствии примесных фаз, полноте протекания твердотельной реакции. Слабые максимумы фазы

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  в нашем случае как раз свидетельствуют о неполном протекании реакции.

На этом заканчивается этап работы, связанный с так называемым качественным, предварительным фазовым анализом, цель которого - «определить из каких фаз и в каком процентном соотношении состоит проба материала». Следует отметить, что эта задача полностью решена за 1 2-часовое занятие.

*Вторая часть лабораторной работы* посвящена упрощенному решению задачи количественного фазового анализа: «как определить, в каком процентном соотношении фазы содержатся в пробе материала». Эту часть следует выполнять для 4-часовых лабораторных работ, можно ее выполнять на следующем 2-часовом занятии.

### **Результаты и обсуждение.**

Студентам необходимо оценить отношение количества элементарных ячеек двух фаз (отобранных в п. 3-4, присутствующих в большом количестве). Для этого нужно определить площади под близко расположенными максимумами, принадлежащими первой и второй фазе. Удобно выбрать по 1 максимуму для каждого вещества – максимумы 2 и 3 на рис. 1; затем найти значения площадей  $S_1$  и  $S_2$  максимумов и через пропорцию найти отношение их интегральных интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$ .

$$I_1 / I_2 = S_1 / S_2$$

Затем надо вычислить структурные факторы (Zhdanov, 1980: 230; Gorelik, 1970: 341) для этих веществ  $F_{200}^{(1)}$  и  $F_{200}^{(2)}$ , взяв из справочных данных (у преподавателя) необходимые атомные факторы рассеяния  $f$ , отвечающие вычисленному вектору рассеяния ( $G = (4\pi / \lambda) \sin(\theta)$ ) (Vintaykin, 2006: 350) для отражений каждой из фаз.

Можно считать (это данные таблиц в [5]), что  $f_{\text{Fe}} = 16$  электронных единиц для вектора  $G$ , отвечающему (110) оцк-железа, а  $f_{\text{Nd}} = 40$  электронных единиц для вектора  $G$ , отвечающему (200) гидрида неодима  $\text{NdH}_2$ .

Можно напомнить, ссылаясь на (Zhdanov, 1980: 230; Gorelik, 1970: 341), что структурный фактор равен:

– для ОЦК решетки  $2f$  для отражений с четной суммой индексов и нулю для нечетной суммы индексов (эта фаза – оцк-железо встретилась в работе, см. рис. 3),

– для ГЦК решетки  $4f$  для отражений с индексами одной четности и нулю для других индексов,

– для структуры  $\text{NdH}_2$  структурный фактор вычислять по правилам как для ГЦК решетки, считая ее узлы занятыми атомами неодима, а атомами водорода пренебречь (в нашем первом учебном приближении; у неодима 60 электронов, а у

водорода – максимум два); эта - вторая фаза, которая встретилась в работе (см . рис. 3).

Затем необходимо определить доли  $V_1$  и  $V_2$  элементарных ячеек фаз 1 и 2 по формулам:  $R = I_1 / I_2 = (v_1 / v_2)(F_{200}^{(1)} / F_{200}^{(2)})^2$ ;  $v_1 + v_2 = 1$ .

Необходимо сказать студентам, что для более точного определения относительных количеств фаз необходим учет многих дополнительных существенных поправок, связанных: с поляризацией рентгеновского излучения, его поглощением в образце, колебаниями атомов в образце, повторяемостью кристаллографических плоскостей и с геометрией съемки. Эти поправки обычно изучаются на 4-6-м курсах университетских программ.

Таким образом, на 4 – часовом занятии можно, не применяя вредное для здоровья рентгеновское оборудование, научить студентов выполнять рентгеновский фазовый анализ – важнейшую задачу физики и материаловедения.

### **Заключение, выводы**

Разработаны методики поточного проведения лабораторной работы, связанной с выполнением качественного и количественного рентгеновского фазового анализа, в рамках лабораторного практикума Университетов. Эти методики можно применять при обработке результатов выполнения лабораторных работ по темам «Анализ спектров испускания атомов», «Количественный рентгеновский спектральный анализ» и «Количественный рентгеновский фазовый анализ». Рассмотрены методики возможного точного определения углового положения, интегральных интенсивностей и угловой ширины линий с помощью метода наименьших квадратов с помощью программы “Origin”.

### **Список литературы**

- Васильев Д.М. (1981). Физическая кристаллография. Москва: Металлургия. 248 с.
- Винтайкин Б.Е. (2006). Физика твердого тела. Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 360 с.
- Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. (1970). Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Москва: Металлургия, 360 с.
7. Ефремов А.С., Кондаков О.В., Сипягин Ю.В. (2003). Описание пакета ORIGIN. Елец. Изд-во ЕГУ им. И.А.Бунина. 130 С.
- Жданов Г.С., Илюшин А.С., Никитина С.В. (1980). Дифракционный и резонансный структурный анализ. – Москва: Наука, 256 с.
- Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю., Юзюк Ю.И. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin. Ростов на Дону. Изд-во Южного Федерального университета. 2007. 76 С.
- Киттель Ч. (1978). Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 790 с.

Потемкин В.Г. (1998). Система инженерных и научных расчетов Matlab5.x. В 2-х т. Москва: Диалог МИФИ. Т. 1. 366 с.

### References

Efremov A.S., Kondakov O.V., Sipyagin Yu.V. (2003). Description of the ORIGIN package. Dace. YSU Publishing House I.A. Bunina. 130 p.

Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Skakov Yu.A. (1970). X-ray and electron-optical analysis. Moscow: Metallurgy, 360 p.

Isakova O.P., Tarasevich Yu.Yu., Yuzyuk Yu.I. (2007). Processing and visualization of physical experiment data using the Origin package. Rostov-on-Don. Publishing House of the Southern Federal University.. 76 p.

Kittel C. (1978). Introduction to solid state physics. Moscow: Nauka, 790 p.

Potemkin V.G., (1998). System of engineering and scientific calculations Matlab5.x. In 2 vols. M.: MEPhI Dialogue. Т. 1. 366 p.

Vasiliev D.M. (1981). Physical crystallography. Moscow: Metallurgy. 248 p.

Vintaykin B.E. (2006). Solid state physics. M.: Publishing house of MSTU im. N.E. Bauman, 360 p.

Zhdanov G.S., Ylyushin A.S., Nikitina S.V. (1980). Difrakcyonniy i rezonansniy strukturniy analiz [Diffraction and resonance structural analysis]. Moskva: Nauka. P. 256.

### **ВИНТАЙКИН БОРИС ЕВГЕНЬЕВИЧ**

Физика-математика ғылымдарының докторы, Мәскеу мемлекеттік техникалық университетінің физика кафедрасының профессоры. Н.Е.Бауман. Мәскеу, Ресей.  
e-mail: vintaikb@mail.ru

### **САИДАХМЕТОВ ПУЛАТ АБЛАТЫЕВИЧ**

физика-математика ғылымдарының кандидаты, Оңтүстік Қазақстан университетінің аға оқытушысы  
олар. М.Әуезов. Шымкент/Қазақстан. e-mail: timpf\_ukgu@mail.ru

### **Университеттік физикалық семинарда фазалық рентгенділік талдау әдісін оқыту**

**Андатпа.** Материалтану және Физика үшін маңызды міндет – сапалық және сандық рентгендік фазалық талдауға арналған зертханалық жұмысты үздіксіз жүргізу әдістері жасалды. Бұл зертханалық жұмыстың алгоритмі сипатталған, оны орындау үшін заманауи математикалық бағдарламаларды қолдану мүмкіндігі көрсетілген. Зертханалық жұмысты жүргізу рентген аппаратурасын пайдалануды талап етпейтіні, тапсырмаларды орындау үшін тек цифрлық эксперименттік деректер ғана пайдаланылатыны атап өтілді. «Origin»

бағдарламасын қолдана отырып, ең аз квадраттар әдісін қолдана отырып, бұрыштық позицияны, интегралдық қарқындылықты және сызықтардың бұрыштық енін дәл анықтау әдістері қарастырылған. Қарастырылған әдістерді біз бірқатар университеттерде «Қатты дене физикасы», «Материалдарды зерттеудің рентгендік әдістері», «Материалтану» курстарын зерттеуде сәтті қолданамыз. Қарастырылған әдістерді университеттерде «Атомдардың шығарылу спектрлерін талдау», «Сандық рентгендік спектрлік талдау» және «Сандық рентгендік фазалық талдау» тақырыптары бойынша зертханалық жұмыстардың нәтижелерін өңдеуде қолдануға болады.

**Кілт сөздер:** рентгендік спектрлік талдау, рентгендік фазалық талдау, зертханалық жұмыстарды жүргізу әдістемесі, зертханалық практикум, эксперимент нәтижелерін өңдеу.

**VINTAYKIN BORIS EVGENIEVICH**

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Physics,  
Moscow State Technical University. N.E. Bauman.  
Moscow, Russia. e-mail: vintaikb@mail.ru

**SAIDAKHMETOV PULAT ABLATIEVICH.**

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Lecturer, South Kazakhstan  
University them. M. Auezov. Shymkent/Kazakhstan. e-mail: timpf\_ukgu@mail.ru

**Studying the method of phase x-ray analysis in the university physical  
workshop**

**Abstract.** Methods of in – line laboratory work devoted to both qualitative and quantitative X-ray phase analysis-an important task for materials science and physics-have been developed. The algorithm of this laboratory work is described, and the possibility of using modern mathematical programs for its implementation is shown. It is noted that the work does not require the use of X-ray equipment; only digital experimental data are used to perform tasks. The considered methods are successfully used by us in a number of universities in the study of courses “Solid state Physics”, “X-ray methods of materials research”, “Materials Science”. The considered methods can be used in universities when processing the results of laboratory work on the topics “Analysis of atomic emission spectra”, “Quantitative X-ray spectral analysis” and “Quantitative X-ray phase analysis”.

**Keywords:** X-ray spectral analysis, X-ray phase analysis, methods of laboratory work, laboratory practice, processing of experimental results.