

УДК 548.73

**ПРОВЕДЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА
НА МОНОКРИСТАЛЬНОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ, ОСНАЩЕННОМ
ПЛОСКИМ ДВУХКООРДИНАТНЫМ ДЕТЕКТОРОМ**

© 2010 А.В. Алексеев*, С.А. Громилов

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск**Статья поступила 2 февраля 2009 г.*

В работе описана процедура проведения количественного рентгенофазового анализа в схеме Дебая—Шеррера на монокристалльном дифрактометре, оснащённом плоским двухкоординатным детектором. Проведено исследование специально приготовленных смесей поликристаллических фаз (α -Al₂O₃, Si, α -SiO₂ и W), с существенно отличными коэффициентами линейного поглощения. Показано, что даже при большой склонности кристаллитов к преимущественной ориентации, можно проводить измерения с точностью не хуже традиционных 5 вес%.

Ключевые слова: количественный рентгенофазовый анализ, полнопрофильное уточнение, CCD-детектор, метод Дебая—Шеррера.

ВВЕДЕНИЕ

Метод дифрактометрии поликристаллов идеально подходит для количественного анализа поликристаллических смесей, так как каждый компонент этой смеси имеет свой уникальный набор 2θ - I/I_0 и при этом интенсивность, с учетом поглощения, пропорциональна количеству данного компонента в смеси [1]. Такие возможности метода были показаны еще в 1919 г. [2], но вплоть до середины 30-х годов прошлого века особого прогресса в этой области не наблюдалось. Ситуация изменилась с появлением работы [3], которая дала толчок для развития метода количественного рентгенофазового анализа (РФА) и показала его потенциальные возможности. Однако использование фотопленки в качестве регистрирующего устройства накладывало определенные ограничения на точность измерений в наиболее распространенной схеме регистрации Дебая—Шеррера. Эта проблема была решена с появлением сначала пропорциональных, а затем сцинтилляционных счетчиков и переходом на схему Брэгга—Брентано. Совершенствование детекторов рентгеновского излучения и появление двухкоординатных детекторов привело к невиданной ранее чувствительности, полноте и точности регистрации дифракционной картины.

Наряду с изменением регистрирующей аппаратуры эволюционировал и сам метод количественного РФА. Произошел переход от достаточно простых, но трудоемких традиционных методов (добавок и разбавления, относительных интенсивностей и др.) к безэталонному методу, основанному на полнопрофильном анализе (ППА) [4]. Этот подход в последнее время стал наиболее востребованным в количественном РФА [5—9]. Не последнюю роль в этом сыграл тот факт, что данный метод является основным при уточнении кристаллической структуры из рентгенографических данных поликристаллов, а количественные определения являются "побочным" продуктом этого уточнения для смесей. Также широкому распространению метода способствовало развитие вычислительной техники, что существенно уменьшило время расчетов.

* E-mail: alexeyev@niic.nsc.ru

Несмотря на значительный прогресс количественного РФА, на данный момент остается ряд нерешенных проблем, связанных с микроабсорбцией (поглощением) и преимущественной ориентацией кристаллитов (текстурой). Также среди факторов, затрудняющих использование метода, авторы [10, 11] указывают отсутствие единообразной, стандартизированной методики вычисления погрешности количественного РФА, проведенного методом ППА. Величины, которые выдаются по завершении уточнения соответствующими программами ППА в качестве погрешности измерений, не вызывают доверия, потому что зачастую основаны на математическом соответствии модели и экспериментальных данных и, очевидно, сильно занижены. Таким образом, несмотря на многочисленные работы в этой области, например [6—16], вопрос о реальной точности количественного РФА до сих пор остается открытым. Считается, что средняя погрешность метода составляет ~5 вес%. Такое значение обычно указывают с оговоркой на специальные способы приготовления образца, исключая преимущественную ориентацию кристаллитов.

Целью данной работы стало определение погрешности количественного РФА (метод ППА), проводимого по методике, использующей плоский двухкоординатный CCD-детектор (геометрия Дебая—Шеррера). Также было интересно сопоставить результаты количественного РФА, полученные с помощью разных программ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов. Для оценки правильности и воспроизводимости результатов количественного анализа поликристаллических материалов были использованы специально приготовленные смеси порошков α - Al_2O_3 (NIST SRM-1976) и Si, взятые в весовых соотношениях 1:2, 1:1 и 2:1, а также смесь α - SiO_2 (кварц) и W 1:1. Выбор составов данных смесей обусловлен следующими причинами: 1) α - Al_2O_3 и Si имеют близкие коэффициенты линейного поглощения μ для MoK_α -излучения (11,43 и 14,76 см^{-1} соответственно); 2) α - SiO_2 и W имеют заметно отличные μ (8,82 и 1656,15 см^{-1} соответственно). Исследования [10] показали, что именно поглощение является главным, хотя и не единственным, источником ошибок при количественном определении фаз. Порошки, использованные для приготовления смесей, имели размеры частиц <20 мкм. Отметим, что первоначально взятые порошки Si и кварца, прилагаемого к дифрактометрам типа ДРОН, состояли из более грубых частиц. Так, на дифракционной картине смеси Al_2O_3 —Si 1:1 (рис. 1, а) хорошо видно неравномерное заполнение окружностей (точечные линии), относящихся именно к Si. Дополнительное истирание всей смеси в течение 20 мин позволило устранить этот эффект. В следующем разделе будет описано решение этой же проблемы, если измельчение образца по каким-то причинам невозможно.

Приготовление искусственных смесей выполняли с учетом рекомендаций, приведенных в [17]. Взвешивание индивидуальных веществ было проведено на аналитических весах Sartorius с точностью 0,0001 г. Массы навесок приведены в табл. 1. После взвешивания порош-

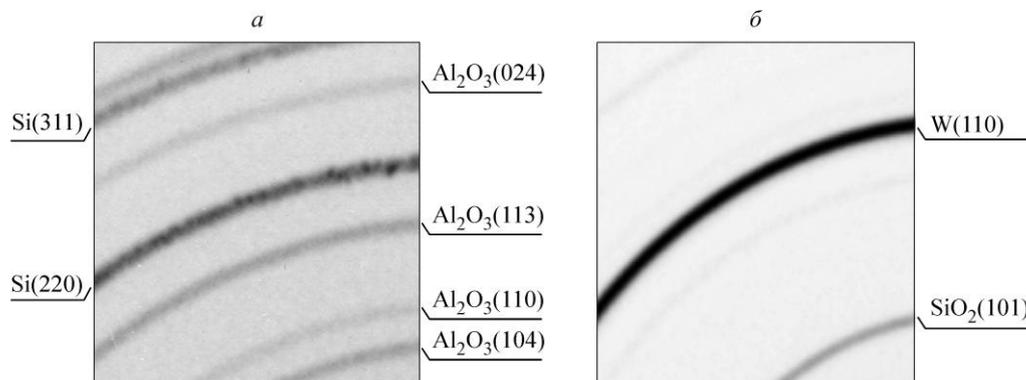


Рис. 1. Фрагменты 2D-дебаеграмм: а — смесь α - Al_2O_3 —Si (1:1); б — смесь α - SiO_2 —W (1:1)

Массы навесок исследуемых смесей, г

Соотношение	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Si	Всего	Соотношение	W	$\alpha\text{-SiO}_2$	Всего
1:2	0,0998 (33,80 %)	0,1955 (66,20 %)	0,2953	1:1	0,0600 (49,34 %)	0,0616 (50,66 %)	0,1216
1:1	0,4110 (49,76 %)	0,4153 (51,24 %)	0,8263				
2:1	0,0665 (66,77 %)	0,0331 (33,23 %)	0,0996				

ки переносили в агатовую ступку и дополнительно тщательно перетирали. Из полученной смеси путем квартования выделяли 5—10 проб, из которых и готовили образцы для рентгенографического эксперимента.

Для изучения влияния преимущественной ориентации на значения относительных интенсивностей отражений был использован MoO_3 (пр. гр. $Pbnm$, $a = 3,9628$, $b = 13,855$, $c = 3,6964$ Å, [18, № 35076]). Даже в мелкокристаллическом виде (размер частиц <40 мкм) кристаллиты MoO_3 сохраняют ярко выраженную пластинчатую форму. Кристаллическая структура этого вещества хорошо известна, что позволяет рассчитывать теоретические значения относительных интенсивностей дифракционных отражений программы ППА.

Описание рентгенографического эксперимента. Количественный РФА был проведен на дифрактометре X8 APEX Bruker (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, коллиматор 0,3 мм, четырехкружный гониометр). Прибор оснащен плоским CCD-детектором (Charge Coupled Device) с разрешением 1024×1024 пикселей (размер пикселя 60×60 мкм). Практически во всех экспериментах расстояние от образца до детектора (L) составляло 50 мм, а время накопления 2D-дебаеграммы — 15 мин. За это время образец совершал один полный оборот вокруг оси φ .

Образцы готовили традиционным для метода Дебая—Шеррера способом. Исходный порошок, после истирания в агатовой ступке, замешивали с эпоксидной смолой до образования плотной, эластичной массы, из которой формировали шарообразную частичку размером $\leq 0,3$ мм. Затем эту частичку наклеивали на острие стеклянной иглы, которую крепили на стандартной гониометрической головке. Головку устанавливали на гониометр и проводили тщательную центрировку так, чтобы образец при всех положениях находился внутри первичного пучка.

Правильная центрировка образца позволяет проводить суммирование 2D-дебаеграмм, полученных при разных угловых положениях. В результате увеличивается число возможных ориентаций кристаллитов и уменьшается преимущественная ориентация. Особенно это важно в случае крупнозернистых образцов, измельчение которых невозможно.

Обработка дифракционных данных. Конвертирование 2D дебаеграмм к одномерному виду $I(2\theta)$ осуществляли с помощью программы FIT2D [19]. На первом этапе, рассматривая корунд (или кварц) как внутренний эталон, уточняли расстояние от образца до детектора L . Для этого по одной из наиболее ярких дифракционных окружностей определяли центр 2D-дебаеграммы и проводили трансформацию $2D \Rightarrow I(2\theta)$. После определения (с помощью одной из программ ППА) значения $2\theta_{\text{экс}}$ контрольного дифракционного отражения — интенсивное отражение под большим углом 2θ — находили $\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{экс}} - 2\theta_{\text{выч}}$ и вычисляли ΔL . С учетом этой поправки проводили окончательный переход $2D \Rightarrow I(2\theta)$. Введение поправки на наклон детектора в нашем случае не требовалось.

Количественный РФА проводили с помощью трех программ ППА — FullProf [20], GSAS [21] (графическая оболочка EXPGUI [22]) и Powder Cell for Windows 2.5 (далее PCW) [23]. Выбор данных программ обусловлен двумя причинами: их популярностью среди пользователей и доступностью для некоммерческого использования [24]. Первые две программы наиболее известны и признаны широким кругом исследователей всего мира, PCW — менее распростра-

Т а б л и ц а 2

Результаты количественного анализа смесей α -Al₂O₃ и Si (вес.%)

Результаты для α -Al ₂ O ₃	FullProf	PCW	GSAS
α -Al ₂ O ₃ :Si = 49,8:50,2			
Среднее содержание (для 10 измерений)	52,5(2,8)*	50,3(2,3)	49,1(3,0)
Разница между заданным и вычисленным средним	-2,7	-0,5	+0,7
Интервал	48,2—57,0	48,0—54,7	45,7—54,7
Максимальное отличие	-7,2	-4,9	-4,9
α -Al ₂ O ₃ :Si = 33,8:66,2			
Среднее содержание (для 5 измерений)	38,5(2,4)	35,8(1,8)	34,9(1,7)
Разница между заданным и вычисленным средним	-4,7	-2,0	-1,1
Интервал	35,2—41,8	33,9—37,8	33,0—37,5
Максимальное отличие	-8,0	-4,0	-3,7
α -Al ₂ O ₃ :Si = 66,8:33,2			
Среднее содержание (для 5 измерений)	67,1(2,5)	64,9(1,9)	66,3(0,4)
Разница между заданным и вычисленным средним	-1,3	1,9	0,5
Интервал	63,7—71,2	60,2—68,4	63,4—71,9
Максимальное отличие	-4,4	-1,6	-5,1

* В скобках приведено стандартное отклонение.

Т а б л и ц а 3

Результаты рентгенографического исследования пяти смесей α -SiO₂ и W (1:1)

Характеристика	1	2	3	4	5
<i>a</i> (W), Å	3,167(2)	3,167(2)	3,166(2)	3,167(2)	3,167(2)
<i>u</i> , <i>v</i> , <i>w</i> (W)	0,83, 0,28, 0,17	2,27, -0,90, 0,22	3,05, 1,11, 0,23	0,48, 0,13, 0,16	2,54, -0,99, 0,24
<i>a</i> (SiO ₂), Å	4,913(3)	4,909(3)	4,914(3)	4,912(3)	4,914(3)
<i>c</i> (SiO ₂), Å	5,413(3)	5,422(3)	5,406(3)	5,415(3)	5,406(3)
<i>u</i> , <i>v</i> , <i>w</i> (SiO ₂)	3,14, 1,22, 0,25	3,89, 1,63, 0,29	4,00, 1,79, 0,29	5,00, 1,97, 0,32	5,00, -1,80, 0,29
W, %	44	43	45	43	45
SiO ₂ , %	56	56	54	56	54
<i>R</i> _p , %	2,24	2,07	2,07	2,03	1,88
<i>R</i> _{wp} , %	3,22	2,78	2,84	2,81	2,73
<i>R</i> _{exp} , %	3,74	3,86	4,01	3,53	5,17

нена, однако пользуется большой популярностью в России. Результаты исследований с помощью указанных программ сведены в табл. 2 и 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Очевидным и неотъемлемым достоинством метода Дебая—Шеррера является наглядность дифракционной картины. По одному виду 2D-дебаграммы можно судить о таких экспериментальных факторах, влияющих на точность анализа, как преимущественная ориентация, статистика счета и статистика числа кристаллитов, участвующих в дифракции. Как уже отмечалось, именно преимущественная ориентация является основным источником систематической ошибки при проведении количественного РФА.

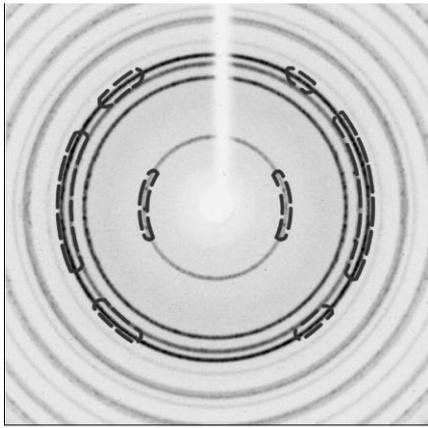


Рис. 2. 2D-дебаеграмма MoO_3 (MoK_α -излучение, $L = 100$ мм). Штрихами показан гипотетический вид 2D-дебаеграммы при наличии преимущественной ориентации

На рис. 2 приведена 2D-дебаеграмма MoO_3 , которая представляет собой систему непрерывных концентрических окружностей. Это указывает на полное отсутствие преимущественной ориентации кристаллитов. Иначе вместо окружностей наблюдались бы симметрично расположенные дуги [1, 25] (на рисунке это показано штриховыми линиями), так как условие дифракции выполнялось бы только под определенными углами поворота образца вокруг оси φ (оси образца) гониометра. Сравнение экспериментальных ($I_{\text{эксп}}$) и теоретических ($I_{\text{выч}}$) относительных интенсивностей отражений на дифрактограмме (рис. 3, а)

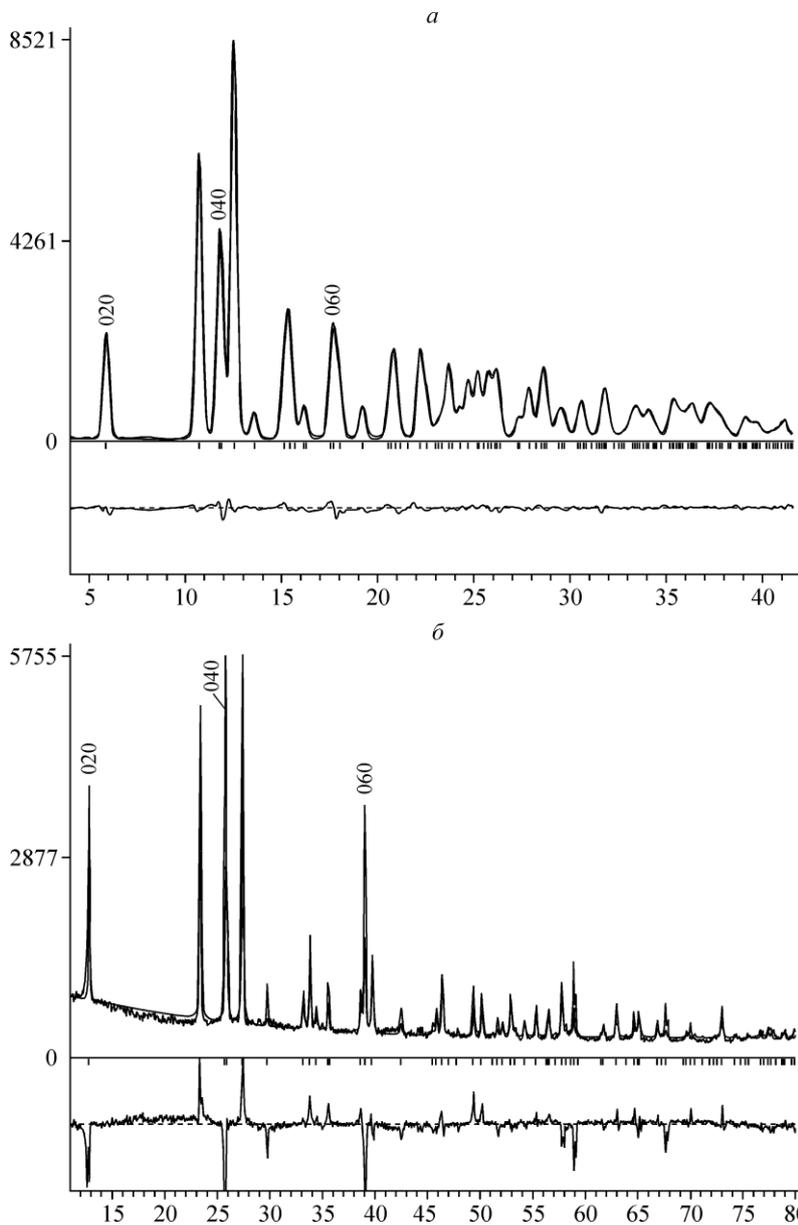


Рис. 3. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы образцов MoO_3 : а — X8 APX, MoK_α -излучение, $L = 50$ мм, 1024×1024 пикселей, б — ДРОН-3М, CuK_α -излучение. Внизу даны разностные кривые

показало, что разности значений $I_{\text{эксп}} - I_{\text{выч}}$ находятся в интервале 3—5 %, даже интенсивности пиков с индексами $0k0$ — направление преимущественной ориентации кристаллитов MoO_3 — близки к расчетным. Отметим, что в данном случае проведение эксперимента в геометрии Дебая—Шеррера имеет существенное преимущество перед более распространенными методиками, ориентированными на использование схемы Брэгга—Брентано. Так, на рис. 3, б показана дифрактограмма MoO_3 , полученная за сравнимое время на серийном дифрактометре ДРОН-3М. Образец был приготовлен наиболее распространенным способом уменьшения преимущественной ориентации кристаллитов — насаиванием порошка на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы, смазанную тонким слоем вазелина. Результаты полнопрофильного уточнения свидетельствуют, что ошибки измерения относительных интенсивностей отражений достигают 60 %. Для получения лучших результатов в [26] описан ряд способов, нацеленных на полное устранение преимущественной ориентации, но все они достаточно трудоемкие и требуют большого количества порошка.

На рис. 1, б приведен фрагмент 2D-дебаеграммы смеси $\alpha\text{-SiO}_2\text{—W}$ 1:1. Наблюдаются сплошные контрастные кольца, что говорит о наличии достаточно большого количества хаотично разориентированных кристаллитов и отсутствии какой-либо их преимущественной ориентации.

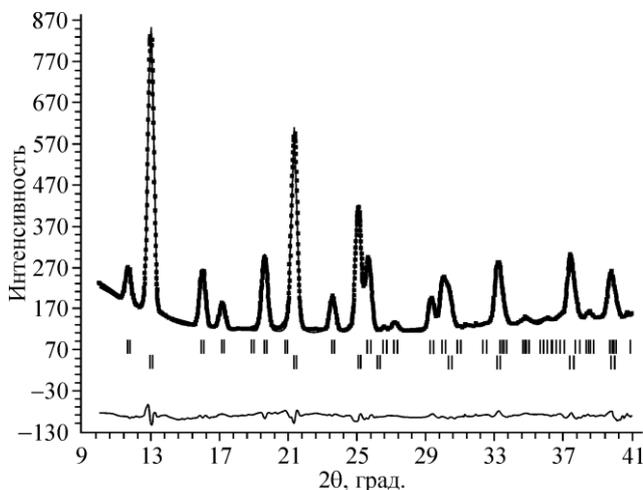
Можно сформулировать основные требования к получению качественной (т.е. обеспечивающей высокую точность измерения относительных интенсивностей отражений) 2D-дебаеграммы на дифрактометре, оснащенный плоским двухкоординатным детектором:

- 1) тщательное измельчение кристаллитов;
- 2) приготовление образца шаровидной формы, при которой практически всегда кристаллиты хаотично разориентированы относительно друг друга;
- 3) точная центрировка образца при установке на гониометр;
- 4) применение съемки, во время которой образец совершает полный оборот вокруг одной из осей;
- 5) выбор времени накопления 2D-дебаеграмм, которое обеспечивает набор удовлетворительной статистики счета;
- 6) суммирование 2D-дебаеграмм, полученных при разных угловых положениях.

Точность количественного РФА также зависит от алгоритмов и функций, используемых в программах ППА для уточнения фона и особенностей профилей пиков [27]. Итог зависит от опыта и мастерства специалиста, проводящего анализ. Так, большую роль играет стратегия поиска глобального минимума, процесс можно продолжать до бесконечности и только сам исследователь может определить, когда следует остановиться. Поэтому считаем целесообразным привести краткое описание использованной стратегии уточнения и анализ возможностей, а также достоинств и недостатков каждой из программ ППА, чтобы дать читателю возможность самому оценить качество проведенного уточнения. Дополнительно к этому приведены графические результаты уточнения (экспериментальная дифрактограмма и разностная кривая) одного и того же образца с указанием значений R -факторов (см. рис. 4—6).

GSAS. Работа в данной программе осуществлялась с помощью графической оболочки EXPGUI. Импорт эксперимен-

Рис. 4. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—Si}$ 1:1. Внизу показана разностная кривая, вертикальными линиями отмечены положения пиков (дублеты). Уточнение проведено с использованием программы FullProf ($R_p = 8,28$, $R_{wp} = 7,22$ %)



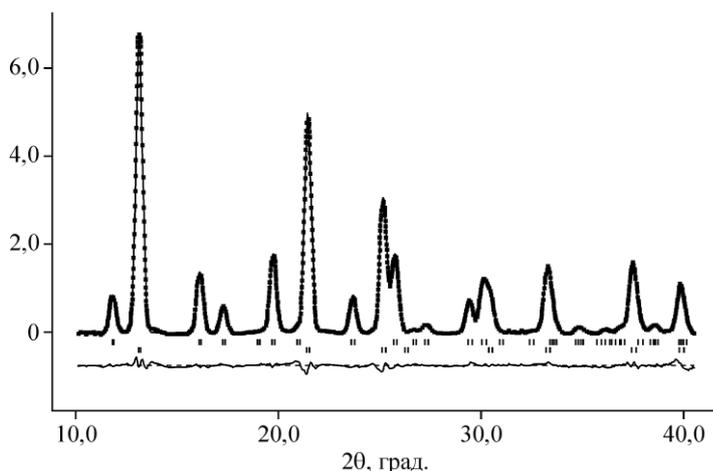


Рис. 5. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—Si}$ 1:1. Внизу показана разностная кривая, вертикальными линиями отмечены положения пиков (дублеты).

Уточнение проведено с использованием программы GSAS, $R_p = 1,87$, $R_{wp} = 1,43$ %

тальных данных в данную программу возможен только в формате *.gsas, стандартный формат "угол—интенсивность" (*.dat) не поддерживается. Конвертацию данных в подходящий формат осуществляли с помощью конвертера CONVX [28]. Кристаллоструктурные данные были взяты из банка данных ICSD. В качестве аппроксимирующей функции использовали функцию псевдо-Войта. Первым этапом при полнопрофильном уточнении было определение фона полиномом Чебышева 8-й степени. После этого уточняли шкальные факторы обеих фаз, ПЭЯ, затем профильные параметры (U , V , W , Lx , Ly , $Assym$). Данные действия проводили итерациями до достижения $R_p \approx 3\text{—}4$ %. Затем проводили уточнение тепловых колебаний атомов. На заключительном этапе провели одновременное уточнение всех значимых параметров, в результате $R_p \approx 1\text{—}2$ %.

FullProf. Импорт экспериментальных данных возможен в нескольких форматах (в том числе формат GSAS). Мы использовали стандартный формат (*.dat). Импорт кристаллоструктурных данных осуществляли в формате *.cif. В качестве аппроксимирующей функции выбрали модифицированную функцию псевдо-Войта. При полнопрофильном уточнении использовали следующую стратегию. На первом этапе проводили уточнение только фона, ПЭЯ и профильных параметров с постоянным шкальным фактором. После достижения R_{BRAGG}/R_F значений меньше 0,5 для каждой из уточняемых фаз эти значения фиксировали. После этого проводили уточнение шкальных факторов и тепловых колебаний с постепенным добавлением дополнительных параметров (фон, ПЭЯ, профильные U , V , W). Эту процедуру повторяли до тех пор, пока при одновременном уточнении всех указанных параметров не достигалась сходимость системы. Отметим, что при этом R_p , учитывающий суммарный вклад обеих фаз, не опускался ниже 5 %, а на разностной кривой наблюдали симметричный провал в области перегиба макси-

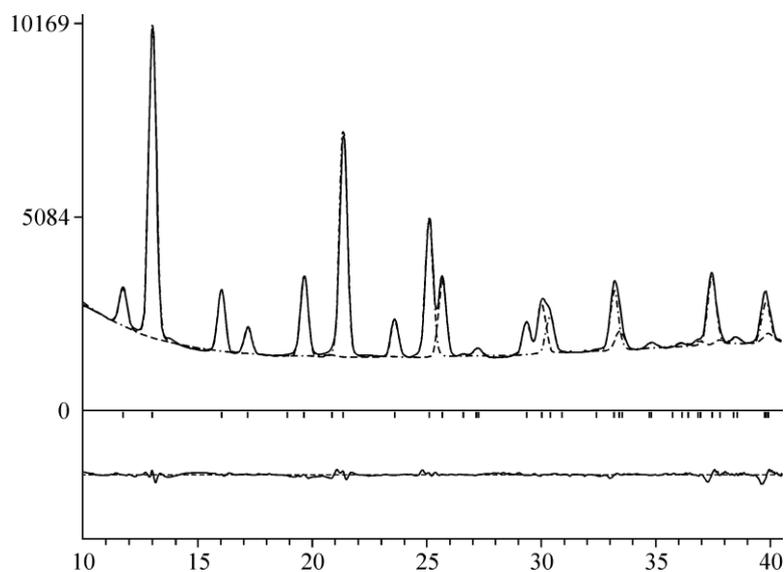


Рис. 6. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—Si}$ 1:1. Внизу показана разностная кривая, вертикальными линиями отмечены положения пиков.

Уточнение проведено с использованием программы PCW ($R_p = 1,35$, $R_{wp} = 1,89$ %)

мумов отражений, что свидетельствовало о неудовлетворительном уточнении тепловых факторов. Попытка такого уточнения неизменно приводила к отрицательным значениям, которые не имеют физического смысла.

PCW. Импорт экспериментальных данных возможен в нескольких форматах (в том числе *.raw и *.x_y). Импорт кристаллографических данных осуществляли в формате *.cel. Для описания профилей отражений выбрали функцию псевдо-Войта. При уточнении использовали следующую стратегию (последовательно, при фиксированных других параметрах уточнения): уточнение фона, ПЭЯ, шкальных факторов, теплового параметра, профильных параметров. На заключительном этапе уточнения задействовали все параметры с одновременным проведением процедуры декомпозиции. Отметим, что применение декомпозиции приводило к заметному уменьшению R -факторов, но при этом это никак не сказывалось на значениях относительного массового содержания фаз. Такая стратегия позволила провести уточнение до $R_p \sim 1\%$.

Отметим, что ни в одной из трех программ уточнение или какой-либо учет микроабсорбции не проводили. С одной стороны, это связано с тем, что, например, в PCW это в принципе невозможно. С другой стороны, в программах GSAS и FullProf есть необходимая опция, но ее использование приводило к резкому ухудшению результатов уточнения, что также отмечено в работе [10].

α -Al₂O₃—Si. Рассмотрим результаты количественного РФА, проведенного по трем программам ППА на примере смеси 1:1 (рис. 7, а). Так как смесь состоит только из двух фаз, то содержание кремния и корунда являются взаимосвязанными величинами и в рассмотрении достаточно использовать одно из них. Отметим, что между результатами анализа, проведенного тремя различными программами, наблюдается определенная корреляция. Более ожидаемым был бы результат, когда полученные значения случайным образом колебались бы относительно пунктирной линии (истинного значения).

Перейдем к обсуждению статистической обработки экспериментальных данных, представленных в табл. 2. Сопоставляя результаты, сложно отдать предпочтение какой-либо из трех программ, так как для разных навесок не прослеживается четкой корреляции между используемой программой и правильностью (разность между введено и найдено) и воспроизводимостью

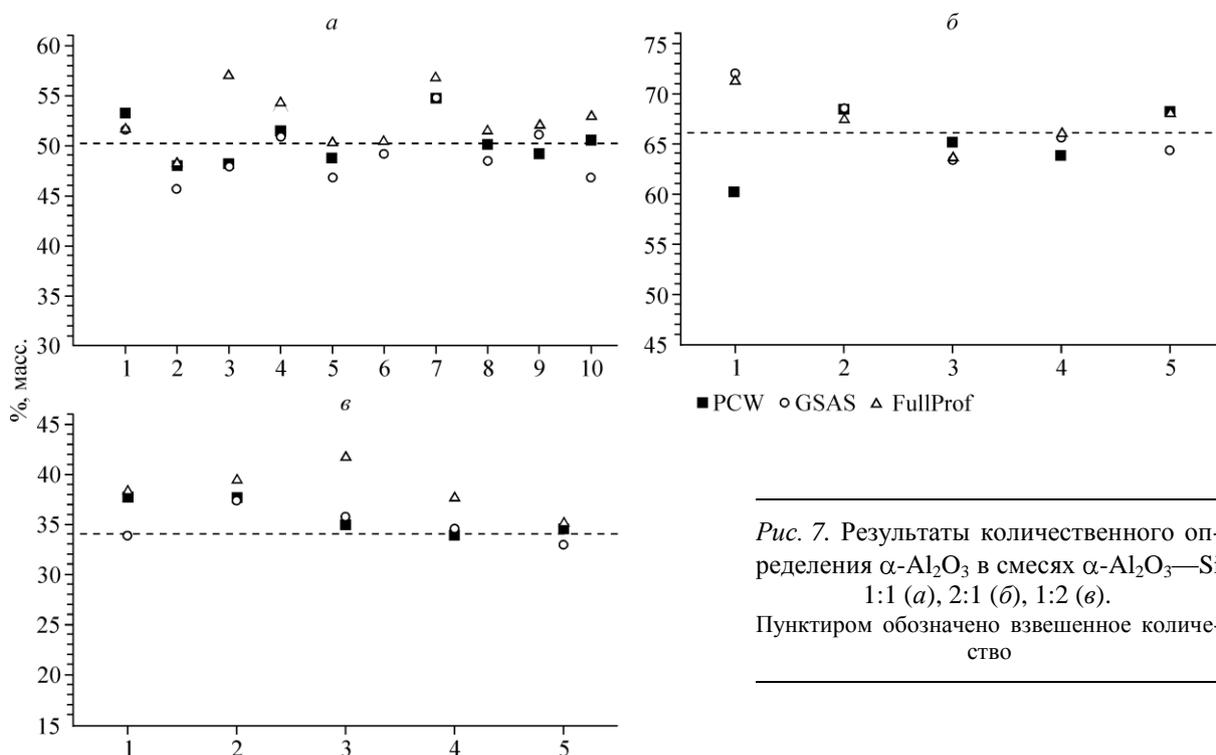


Рис. 7. Результаты количественного определения α -Al₂O₃ в смесях α -Al₂O₃—Si 1:1 (а), 2:1 (б), 1:2 (в). Пунктиром обозначено взвешенное количество

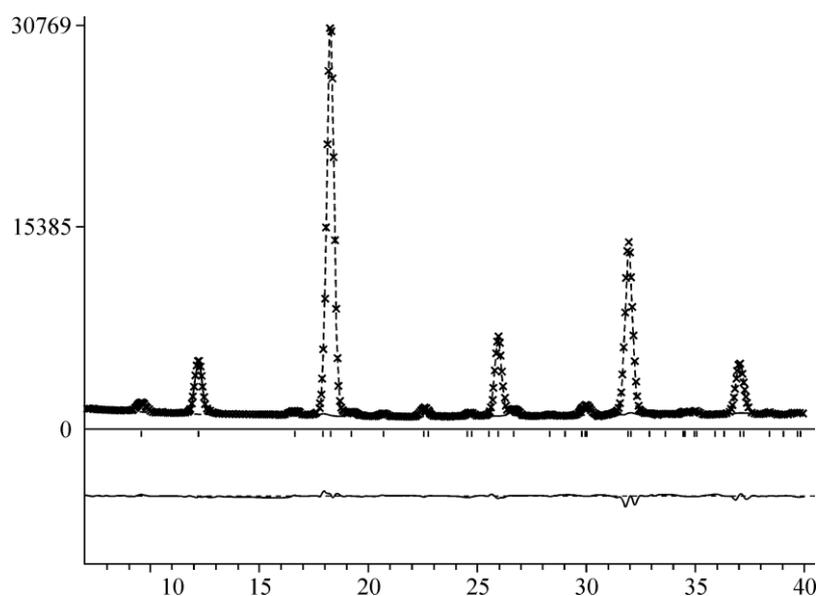


Рис. 8. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы образца $\alpha\text{-SiO}_2\text{—W}$ 1:1. Внизу показана разностная кривая, вертикальными линиями отмечены положения пиков. Уточнение проведено с использованием программы PCW

(стандартное отклонение), полученных с ее помощью данных. Чтобы определить, какая из программ наиболее пригодна для количественного анализа по таким критериям, как правильность и воспроизводимость, мы применяли метод ранжирования. Для лучшего значения использовали значение "1", для наихудшего — "3". Таким образом, для программ FullProf, PCW, GSAS значения правильность/воспроизводимость равны 7/6, 6/5 и 5/7 соответственно. То есть результаты, полученные с помощью GSAS, оказались наиболее близки к истинному значению, однако при этом наименее воспроизводимы. Программа FullProf выдала воспроизводимые значения, но с заметным завышением содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наиболее оптимальные результаты показала PCW — с наилучшей воспроизводимостью и, в целом, удовлетворительной правильностью.

Для оценки общей воспроизводимости анализа можно использовать результаты многократного анализа проб различного содержания [29]. И из их частных среднеквадратичных ошибок s_j путем усреднения вычислить общую среднеквадратичную ошибку по формуле

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_j} (x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{n - m}},$$

где m — число независимых проб; n — общее число параллельных измерений. При этом общие s для FullProf, PCW, GSAS равны 2,65, 2,43 и 2,85 вес%. соответственно. Как мы видим, эти значения довольно близкие.

Смесь $\alpha\text{-SiO}_2$ и W (1:1). Как было показано выше, программа PCW показала лучшие результаты, поэтому исследование этой смеси выполняли с использованием только ее. И хотя уточнение было проведено с высокой степенью достоверности, о чем свидетельствуют R -факторы, приведенные в табл. 3, и вид разностной кривой на рис. 8, результаты свидетельствуют о систематической ошибке при определении содержания W. Но вместо ожидаемого завышения [1] мы наблюдаем обратное — занижение относительного содержания сильнопоглощающей фазы. Для надежности проведено контрольное уточнение с помощью FullProf и GSAS, однако были получены аналогичные результаты.

ВЫВОДЫ

Данное исследование показало, что точность количественного РФА, проведенного по методике Дебая—Шеррера с использованием дифрактометра, оснащенного плоским двухкоординатным CCD-детектором, лежит на уровне $\pm 2\text{—}3$ вес%. Эта величина во многом зависит от опыта и добросовестности экспериментатора и менее зависима от выбора программы полнопрофильного уточнения. Используемая процедура позволила практически полностью избежать ошибок, связанных с наличием преимущественной ориентации в образце, плохой статистикой счета и числа ориентаций кристаллитов участвующих в дифракции. При всем этом

предложенная методика достаточно экспрессна (время подготовки образца и съемка не превышает 30 мин), а также не требует большого количества образца.

СПИСОК ИТЕРАТУРЫ

1. Klug H.P., Alexander L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. – N. Y.: Wiley, 1954.
2. Hull A. W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1919. – **41**. – P. 1168 – 1175.
3. Clark G.L., Reynolds D.H. // Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. – 1936. – **8**. – P. 36 – 40.
4. Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr. – 1969. – **2**. – P. 65 – 71.
5. Bish D.L., Howard S.A. // Ibid. – 1988. – **21**. – P. 86 – 91.
6. Hill R.J. // Powder Diffr. – 1991. – **6**. – P. 74 – 77.
7. Zevin L.S., Kimmel G. Quantitative X-ray diffractometry. – N. Y.: Springer, 1995.
8. Gualtieri A. // J. Appl. Crystallogr. – 2000. – **33**. – P. 267 – 278.
9. Giannini C., Guagliardi A. et al. // Ibid. – 2002. – **35**. – P. 481 – 490.
10. Scarlett N.V.Y., Madsen I.C. et al. // Ibid. – P. 383 – 400.
11. Madsen I.C., Scarlett N.V.Y. et al. // Ibid. – 2001. – **34**. – P. 409 – 426.
12. Toraya H. // Ibid. – 2000. – **33**. – P. 1324 – 1328.
13. Toraya H. // Ibid. – 1999. – **34**. – P. 401 – 715.
14. Hayashi S., Toraya H. // Advances in X-Ray Analysis. – **41**. – P. 601 – 605.
15. Bish D.L., Chipera S.J. // Ibid. – **38**. – P. 47 – 57.
16. Chung F.H., Smith D.K. Industrial applications of X-ray diffraction. – N. Y.: Marcel Dekker, 2000.
17. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. – М.: Недра, 1974.
18. Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldschafen, Germany, 2001.
19. Hammersley A.P. et al. // High Pressure Research. – 1996. – **14**. – P. 235 – 248.
20. Rodríguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France (1990).
21. Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report No. LAUR 86-748 (1994).
22. Toby B.H. // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – **34**. – P. 210 – 213.
23. Kraus W., Nolze G. // Ibid. – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
24. http://www.ccp14.ac.uk/solution/rietveld_software/index.html
25. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961.
26. Лисойван В.И., Громилов С.А. Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов. – Новосибирск: Наука, 1989.
27. McCusker L.B., Von Dreele R.B. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – **32**. – P. 36 – 50.
28. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/convx/>
29. Doerffel K. Statistik in der analytische Chemie. – Leipzig: Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, 1990.