

## ОБЗОРЫ

УДК 548.734:548.735.4:548.735.6

**РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ  
В МИКРОКОЛИЧЕСТВАХ**© 2010 А.В. Алексеев<sup>1\*</sup>, С.А. Громилов<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 16 июня 2009 г.

С помощью эталонных поликристаллических образцов  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (керамика NIST SRM-1976) и MoO<sub>3</sub> рассмотрены наиболее значимые геометрические и физические факторы, влияющие на точность рентгенографических данных, полученных на дифрактометре, оснащенный плоским двухкоординатным детектором (схема Дебая—Шеррера). Предложена общая стратегия съемки поликристаллических образцов, представленных в количествах 20—30 мкг. На примере SRM-1976 показано, что при корректной обработке двумерных дифракционных картин и введении определенных поправок углы  $2\theta$  могут быть измерены с точностью не хуже  $\pm 0,01^\circ$ . Показано, что даже при сильной склонности частиц к преимущественной ориентации относительные интенсивности дифракционных отражений могут быть получены с точностью не хуже  $\pm 10\%$ .

**Ключевые слова:** метод Дебая—Шеррера, CCD-детектор, эталон, точность, параметры элементарной ячейки, преимущественная ориентация.

**ВВЕДЕНИЕ**

Появление и широкое распространение позиционно-чувствительных детекторов привело к возрождению метода Дебая—Шеррера на более высоком техническом уровне. Благодаря возможности регистрации большей области обратного пространства по сравнению с точечными детекторами и, соответственно, меньшему времени съемки, они идеально подошли для рентгенографического исследования органических молекул и белков [1, 2]. Постепенно область применения таких детекторов существенно расширилась, и уже с середины 90-х годов появились работы по исследованию жидких кристаллов [3], определению кристаллической структуры под давлением [4—6], анализу текстуры [7] и микродифракции [8, 9].

Если первые позиционно-чувствительные детекторы были одномерными (линейными [10, 11] или изогнутыми по определенному радиусу [12]), то сейчас активно используются плоские двухкоординатные детекторы (ПДКД). На сегодняшний момент существует несколько основных типов ПДКД: IP (Image Plate), MWD (Multi Wire Detector), CCD (Charge Coupled Devise). При этом процесс совершенствования существующих и создания новых типов детекторов продолжается, о чем свидетельствует растущее число публикаций на эту тему [13—19].

Наряду с совершенствованием аппаратной части развивается соответствующее программное обеспечение для обработки двумерных дифракционных картин (2D-дебаеграмм). На данный момент известно около десятка таких программ, созданных как отдельными энтузиастами [20—22], так и производителями детекторов (фирмы MAR, Bruker, Rigaku, Oxford Diffraction и др.).

---

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

Различия в геометрии детекторов (плоские — изогнутые, координатные — двухкоординатные) и особенности гониометрических устройств, на которых они установлены, определяют разнообразие стратегий проведения съемки и обработки двумерных дифракционных картин. В доступной литературе мы не нашли единого руководства по исследованию поликристаллических материалов с использованием ПДКД. Известные на данный момент работы [ 23, 24 ] были выполнены в довольно специфичных областях и описаны лишь в общих чертах для того, чтобы можно было использовать эти методики без существенной доработки.

При исследованиях реальных объектов [ 25—28 ] с использованием четырехкружного монокристалльного дифрактометра Bruker X8 APEX, оснащенного плоским CCD-детектором, перед нами в первую очередь встал вопрос о степени достоверности измеренных положений максимумов дифракционных пиков и их относительных интенсивностей. В данной работе, опираясь на уже известные постулаты фотометода [ 29—33 ], а также работы, посвященные качеству дифракционных данных [ 34—36 ], мы постарались рассмотреть наиболее значимые геометрические и физические факторы, влияющие на точность экспериментальных данных, полученных по методу Дебая—Шеррера с использованием ПДКД.

### ИСТОЧНИКИ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ОШИБОК ПРИ ИЗМЕРЕНИИ УГЛОВ $2\theta$

Точность рентгенографических данных (угол  $2\theta$  и относительная интенсивность  $I/I_0$ ) зависит от множества значимых факторов. Влияние всех факторов приводит к систематическим погрешностям измерений, которые можно учесть, приняв во внимание некоторые общие соображения.

Рассмотрим факторы, вносящие наибольший вклад в систематическую погрешность при определении углов  $2\theta$ , которые можно устранить либо на самых ранних этапах эксперимента, например, путем надлежащей юстировки гониометра и приготовления образца, либо в процессе обработки экспериментальных данных. Грубо их можно разделить на четыре категории: ошибки измерений, ошибки обработки данных, ошибки калибровки и ошибки, связанные с ограничениями метода. Ниже приводим некоторые из них.

**Ошибки измерений** связаны с геометрическими и физическими факторами рентгенографического эксперимента. К геометрическим факторам можно отнести: смещение образца с оси (или осей) гониометра при повороте (эксцентриситет), неточность определения расстояния от образца до детектора ( $L$ ), наклон (неортогональность) плоскости ПДКД относительно первичного пучка, шаг сканирования. Из наиболее существенных физических факторов отметим поглощение (микроабсорбция) рентгеновского излучения образцом. Ниже приводим детальное рассмотрение каждого из обозначенных факторов, включая такой параметр съемки, как шаг сканирования углов.

**Эксцентриситет образца.** На всех  $n$ -кружных гониометрах установка, крепление и центрировка образца (в том числе и поликристаллического) осуществляются вручную. При неправильной (т.е. нешарообразной) форме образца трудно избежать некоторой децентрировки относительно осей вращения. Таким образом, в определенных положениях образец может частично выходить за пределы первичного пучка. Влияние эксцентриситета образца на дифракционную картину показано на рис. 1. Видно, что линии, образующиеся при азимутальной свертке дифракционных окружностей, имеют изгиб и утолщения. Это приводит, во-первых, к некоторому уширению пиков, о чем более подробно будет сказано ниже; во-вторых, к смещению их центров тяжести, т.е. положения. Кроме этого, за счет уменьшения количества кристаллитов, участвующих в отражении, изменяются соотношения интенсивностей пиков.

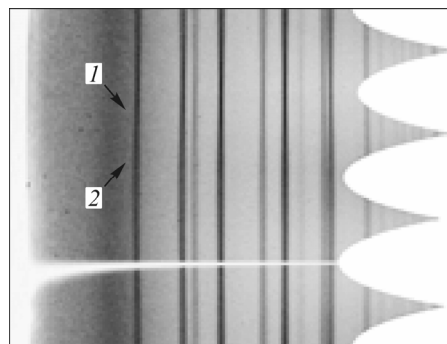


Рис. 1. Радиальная свертка 2D-дебаеграммы образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выполненная по программе Fit2D.

Стрелками показаны области сужения (1) и уширения (2) дифракционной линии

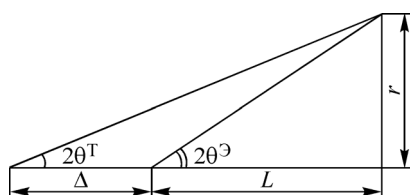


Рис. 2. Геометрическая схема для оценки погрешности определения расстояния от образца до детектора ( $L$ )

**Расстояние от образца до детектора.** К смещению дифракционных максимумов приводит также неточное определение расстояния от образца до детектора. Ошибку установки детектора ( $\Delta$ ) легко выразить, если рассмотреть геометрическое построение, показанное на рис. 2, где  $r$  — расстояние от центра детектора до дифракционного кольца;  $L$  — расстояние от образца до детектора;  $2\theta^3$  — угол дифракции, рассчитанный исходя из того, что расстояние от образца до детектора равно  $L$ ;  $2\theta^T$  — истинное (эталонное, табличное) значение брэгговского угла;  $\Delta$  — поправка, необходимая для того, чтобы привести в соответствие  $2\theta^3$  и  $2\theta^T$ . Выразив  $r$  через тригонометрическую функцию, получим

$$\Delta = L \left( \frac{\operatorname{tg} 2\theta^3}{\operatorname{tg} 2\theta^T} - 1 \right). \quad (1)$$

Подробное обсуждение характера этого влияния и способов его устранения приведено в обсуждении экспериментальных результатов.

**Поглощение.** Поглощение рентгеновских лучей самим образцом приводит к смещению дифракционных пиков. Данное явление впервые было описано в работе [37]. Предложенное авторами аналитическое выражение для учета этой ошибки при расчете межплоскостных расстояний имеет вид:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\cos^2 \theta}{\theta}. \quad (2)$$

Дальнейшее изучение влияния микропоглощения на точность определения межплоскостных расстояний представлено в работах [38—40]. Авторы этих исследований дают собственные определения для учета этой погрешности, но при этом все они сходятся в одном: с увеличением угла дифракции поглощение уменьшается. Однако, как справедливо отмечено в [33], данные формулы выведены из предположения, что образец практически не прозрачен для рентгеновского излучения. В действительности образец может пропускать часть рентгеновских лучей, поэтому смещение линий будет происходить на некоторое промежуточное значение. Зная геометрические характеристики и коэффициент массового поглощения образца ( $\mu_{\text{обр}}$ ), можно оценить поправку. Так,  $\mu$  корунда для  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$  равно  $11,15 \text{ см}^{-1}$ , при насыпной плотности 70 %  $\mu_{\text{обр}} = 7,8 \text{ см}^{-1}$ . Толщина исследованного образца  $x = 0,02 \text{ см}$ , тогда согласно известной формуле

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (3)$$

имеем  $I/I_0 \sim 0,8$ , т.е. образец поглотит только 20 % интенсивности первичного пучка. Поэтому выражение (2) в этом случае не применимо. В доступной нам литературе мы не нашли работ, в которых бы рассматривался случай неполного поглощения и связанных с ним поправок  $\Delta d/d$ . Поэтому наиболее оптимальной стратегией, на наш взгляд, является минимизация эффекта от поглощения еще на стадии приготовления образца и подготовки эксперимента. Это можно сделать несколькими способами: уменьшить длину волны излучения, тем самым увеличив его проникающую способность, либо уменьшить размер образца. Однако зачастую это трудно реализуемо, так как менять рентгеновскую трубку ради одной съемки нерационально, а изготовление образца диаметром меньше 0,1 мм затруднительно. Как было сказано выше, выходом из ситуации (в случае измерения ПЭЯ) является измерение рефлексов в дальней области углов.

Для увеличения области регистрируемых углов можно предложить несколько подходов: можно увеличить линейные размеры детектора или создать детектор в виде полусферы, что требует материальных затрат и соответствующих разработок. Гораздо более простой путь заключается в развороте детектора на определенный угол вокруг оси вращения детектора  $2\theta$  совместно с соответствующей обработкой сканов.

**Поворот/наклон детектора.** Поворот детектора вокруг оси  $2\theta$  (так же как и его наклон в аксиальной плоскости) приводит к искажению дифракционных кривых – дифракционные окружности трансформируются в эллипсы и параболы. Очевидно, что без соответствующего анализа и учета этого фактора невозможно точно определить их центр и, соответственно, корректно провести конвертирование 2D-дебаграмм в одномерные дифрактограммы. Производители двухкоординатных детекторов опционально предоставляют программный пакет (или программный модуль), специально предназначенный для обработки 2D-дебаграмм, например, AreaMax (Rigaku), Phase ID (Bruker). Программные пакеты являются коммерческими продуктами и из-за высокой стоимости практически недоступны. Из свободно распространяемых программ отметим FIT2D [ 21 ] и XRD2DScan [ 22 ]. Хотя фундаментальная зависимость угла дифракции и угла разворота детектора известна и подробно рассмотрена в [ 41 ], но только XRD2DScan позволяет проводить обработку 2D-дебаграмм, полученных при неортогональном положении ПДКД.

Таким образом, на данный момент наиболее простой и эффективный способ устранения влияния наклона заключается в корректной установке детектора и точной юстировке всей системы.

**Шаг сканирования углов.** Этот параметр съемки непосредственным образом влияет на точность измерения углов  $2\theta$ , так как чем меньше этот шаг, тем лучше можно описать профиль линии и точнее определить положение максимума. Влияние шага сканирования углов ( $\Delta 2\theta$ ) на точность определения положения дифракционного максимума подробно рассмотрено в работе [ 42 ]. Авторы этой работы утверждают, что ошибка измерения центрального положения пика пренебрежимо мала в том случае, если шаг сканирования углов подобран так, что делит полуширину на пять и более интервалов. Для того чтобы увеличить  $\Delta 2\theta$ , существует несколько принципиальных возможностей: можно увеличить разрешение детектора, или увеличить расстояние от образца до детектора ( $L$ ), или использовать и то, и другое одновременно. Но при этом следует учитывать, что увеличение  $L$  ведет к сокращению регистрируемой области углов, что в общем случае требует последовательного сканирования областей углов  $10\text{--}20^\circ 2\theta$  с их последующим сложением (например, такая процедура описана в [ 24 ]). Но ее проведение требует использования специального программного обеспечения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Эталон.** Для определения погрешности измерения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ), а также для определения инструментального уширения дифракционных линий был использован поликристаллический образец корунда —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (керамика SRM-1976). Этот же образец использовали для оценки погрешности измерения интенсивности по предложенной методике. Дополнительно к этому был исследован оксид молибдена — вещество с ярко выраженной склонностью к преимущественной ориентации. Его выбор обусловлен следующими факторами:  $\text{MoO}_3$  имеет ярко выраженную пластинчатую форму кристаллитов (пр. гр.  $Pbnm$ ,  $a = 3,9628$ ,  $b = 13,855$ ,  $c = 3,6964 \text{ \AA}$  [ 43 ]), он доступен, стабилен и безопасен в обращении. Кристаллическая структура этого вещества хорошо известна, что позволяет рассчитать теоретические значения относительных интенсивностей дифракционных отражений и сравнить их с экспериментальными данными. Недостатком этого соединения как эталона для определения интенсивности является наличие близкорасположенных пиков, что при использовании молибденового излучения приводит к их перекрыванию.

**Приготовление образцов.** Для проведения рентгенографического эксперимента образцы готовили традиционным для метода Дебая—Шеррера способом. Исходное вещество истирали в агатовой ступке до исчезновения характерного для крупных кристаллов хруста. После этого порошок замешивали с эпоксидной смолой до образования плотной эластичной массы, из которой затем формировали шарообразную частичку размером  $\leq 0,2$  мм (размер выбран исходя из диаметра выходного отверстия коллиматора). Эту частицу наклеивали на острие стеклянной иглы, которую крепили на стандартной гониометрической головке. Головку устанавливали на

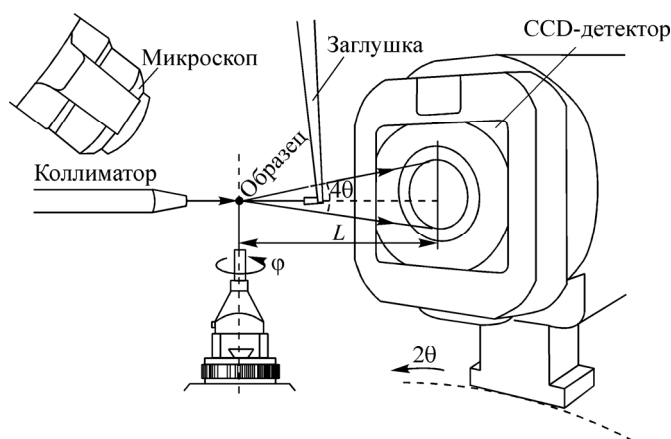


Рис. 3. Схема дифракционного эксперимента по методу Дебая—Шеррера, реализованного на базе монокристалльного дифрактометра Bruker X8 APEX

гонометр, и с помощью микроскопа проводили тщательную центровку с тем, чтобы образец всегда находился внутри первичного пучка.

**Описание рентгенографического эксперимента.** Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Bruker X8 APEX, оснащённом четырёх-к-гонометром и плоским

CCD-детектором. Данный детектор имеет матрицу, размер которой составляет  $62 \times 62$  мм, размеры пикселя  $15 \times 15$  мкм, максимальное разрешение  $4096 \times 4096$  пикселей. Конструкция прибора позволяет изменять расстояние от образца до детектора ( $L$ ) в пределах  $32,5$ — $165$  мм. Дифрактометр снабжен рентгеновской трубкой KFF-Mo-2K\90 ( $\lambda_{\text{ср}} = 0,71073 \text{ \AA}$ , размер фокуса  $0,04 \times 8$  мм— $0,4 \times 0,8$  мм), графитовым монохроматором и коллиматором с выходным отверстием диаметром  $0,35$  мм. Расходимость первичного пучка составляет  $0,14^\circ$ . Общая схема эксперимента показана на рис. 3. Паспортная точность установки углов поворота вокруг осей гониометра  $\chi, \omega \pm 0,010^\circ$ , положения детектора  $\pm 0,5$  мм. Центр детектора определяют в ходе юстировки гониометра, которую проводят с использованием эталонного монокристалла рубина.

Рентгенографическое исследование образцов, изученных в данной работе, было проведено в одинаковых условиях (за исключением случаев, описанных отдельно): разрешение детектора  $1024 \times 1024$  пикселей (т.е. размер пикселя  $60 \times 60$  мкм), расстояние от образца до детектора  $L = 50$  мм. Время накопления 2D-дебаграммы — 15 мин, за это время образец совершал полный оборот вокруг оси  $\phi$ .

**Обработка дифракционных данных.** Для конвертирования двумерных дифракционных картин к одномерному виду  $I(2\theta)$  использовали программу Fit2D [21]. При этом общий центр окружностей 2D-дебаграммы определяли по координатам точек, лежащих на одной из окружностей. Все остальные характеристики эксперимента задавали вручную. Надо отметить, что данная программа позволяет проводить калибровку геометрических установок эксперимента (расстояние от образца до детектора, центр дифракционных колец, неортогональность положения детектора) по данным эталона. Однако мы сознательно не использовали эти возможности, так как процедура калибровки зачастую приводила к неадекватным результатам.

Полнопрофильное уточнение одномерных спектров проводили с помощью программы FullProf [44]. Для аппроксимации профилей дифракционных отражений применяли асимметричную функцию псевдо-Войта [45]. Для описания фона использовали полиномиальную функцию 6-й степени. Было проведено уточнение фона, профильных характеристик ( $u$ ,  $v$ ,  $w$ ), а также ПЭЯ. В качестве стартовых моделей использовали кристаллоструктурные данные, известные в литературе [43]. Дополнительно к этому, для более точного определения положения отдельных пиков, их интегральной интенсивности и полуширины (ширина дифракционного отражения на середине высоты пика  $FWHM$ ), использовали программу Fityk [46]. Определение ПЭЯ в этом случае было выполнено с помощью программы CelRef [47].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Полуширина дифракционного отражения.** Ширина дифракционного отражения на половине высоты ( $FWHM$ ) — одна из важнейших характеристик дифрактограммы; в литературе ее часть называют полушириной. Отражения с малыми значениями  $FWHM$  обеспечивают точное определение положений их максимумов. Это повышает шансы на успешное индентифика-

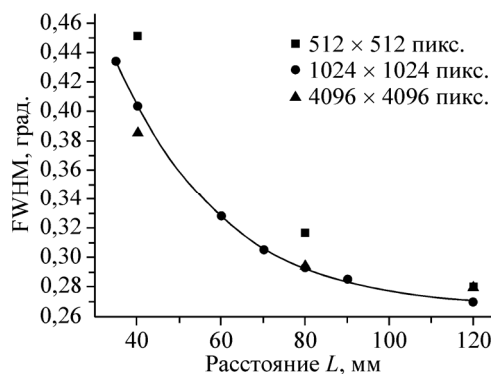


Рис. 4. Зависимость полуширины линии 1 1 3  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от расстояния  $L$  и разрешения детектора

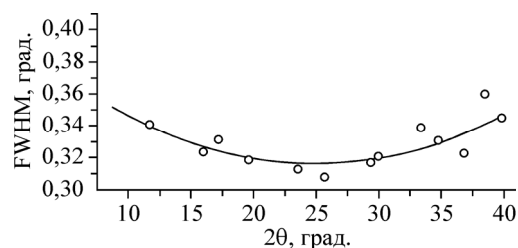


Рис. 5. Зависимость полуширины линий от угла  $2\theta$  для образца  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $L = 50$  мм, разрешение детектора  $1024 \times 1024$  пикс.)

ние, полнопрофильное уточнение и др. Величина  $FWHM$  зависит от двух факторов: во-первых, от размера кристаллитов и наличия в них микронапряжений, т.е. от особенностей микроструктуры исследуемого вещества; во-вторых, от особенностей прибора, на котором проводится исследование (инструментальное/приборное уширение) [48]. Если уширение пика, вызванное микроструктурой образца, вообще говоря, неизвестно, то инструментальное уширение можно определить с помощью эталонов. Для этих целей JCPDS-ICDD рекомендован LaB<sub>6</sub> (*NIST SRM-660*) [49], но из-за его отсутствия мы использовали менее подходящий, но более доступный эталон *SRM-1976* — керамика  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Были изучены такие факторы, влияющие на  $FWHM$ , как размер образца, разрешение детектора, расстояние от образца до детектора. Так же было проведено исследование угловой зависимости  $FWHM$  от угла дифракции  $2\theta$ . При этом было отмечено, что на больших углах  $2\theta$  происходит неполное расщепление дублетов  $K_{\alpha_{1,2}}$ , что обуславливает асимметрию пиков и их уширение. В связи с этим при уточнении профиля учитывался вклад  $K_{\alpha_2}$ -составляющей.

На рис. 4 представлена зависимость  $FWHM$  *SRM-1976* с индексами 113 от разрешения детектора и расстояния  $L$ . Видно, что величина уменьшается как с увеличением  $L$ , так и с увеличением разрешения. На графике также наблюдается еще одна особенность: при достаточно больших  $L > 120$  мм полуширина практически перестает зависеть от разрешения детектора и сходится к значению  $\sim 0,27^\circ$ . В целом такие результаты согласуются с данными [50]. Авторы этой работы приводят также гипотетическую зависимость  $FWHM$  от расстояния до детектора и угла  $2\theta$ . Согласно этому,  $FWHM$  имеет обратную зависимость не только от  $L$ , но и от  $2\theta$ , т.е. самые широкие пики наблюдаются в ближней области углов. Это коррелирует с нашими наблюдениями. Так, на рис. 5 представлена экспериментально полученная угловая зависимость полуширины от угла  $2\theta$ . Видно, что действительно в ближней области углов  $FWHM$  пиков больше, чем в средней части дифрактограммы. Однако в дальней области углов ширина пиков снова начинает расти, что закономерно и является следствием диффузного уширения пиков.

Изучение влияния размера образца на величину  $FWHM$  показало, что между этими величинами существует прямая пропорциональная зависимость. Так, при увеличении диаметра образца  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 0,2 до 0,6 мм полуширина линии 1 1 3 увеличивается с  $0,33$  до  $0,51^\circ 2\theta$ .

Как уже указывалось ранее, плохая центрировка и выход образца за границы первичного пучка приводят к смещению и уширению дифракционных линий. Чтобы понять причину этого явления, вернемся к рис. 1. Видно, что линии имеют изгиб, т.е. положение пиков незначительно изменяется в зависимости от азимутального угла свертки двумерной картины. При интегрировании это приводит к уширению линий, их асимметрии и смещению центра.

**Определение ПЭЯ.** Существуют два заметных геометрических фактора, которые в наибольшей степени влияют на правильность обработки 2D-дебаграммы: правильное определение центра дифракционных колец и расстояние от образца до детектора. Оценка влияния этих факторов была проведена с помощью образца *SRM-1976*.

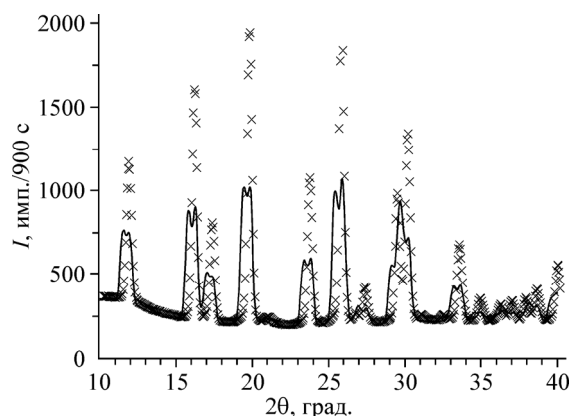


Рис. 6. 1D-дифрактограммы образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , восстановленные из 2D-дебаграммы. Сплошной линией показана дифрактограмма с неправильной установкой центра окружностей,  $\times$  — с уточненным центром

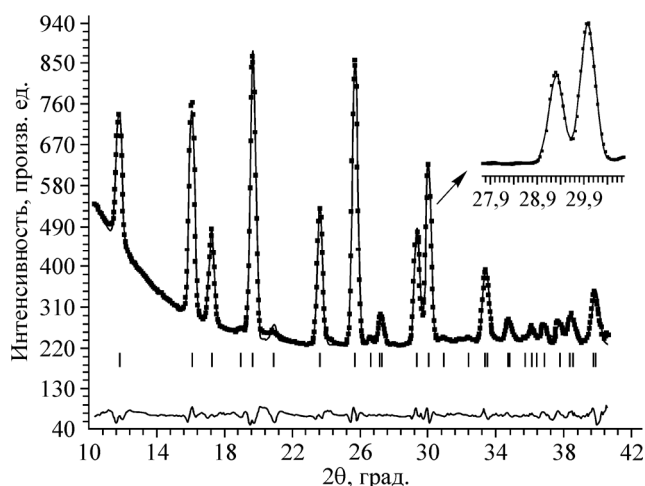


Рис. 7. Результаты полнопрофильного уточнения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , выполненного с помощью программы FullProf

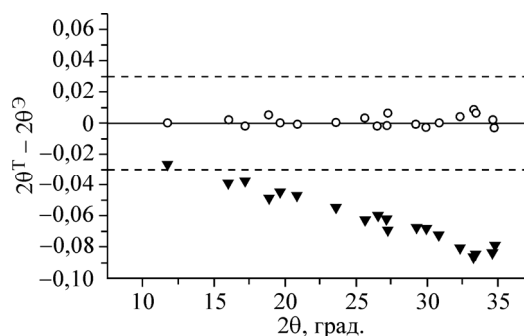
Обработка экспериментальных данных, полученных при положении детектора  $2\theta = 0$ , показала, что вычисленный центр дифракционных окружностей не совпадает с центром детектора, который вычисляется в ходе юстировки по результатам съемки эталонного монокристалла. Разница значений приводит к ошибкам при обработке 2D-дебаграммы, при этом профили дифракционных отражений оказываются значительно искаженными. Они раздваиваются, как показано на рис. 6. Очевидно, что любая асимметрия пика, а тем более его расщепление, приводит к неправильному определению максимума, что в конечном итоге сказывается на точности определения ПЭЯ. Таким образом, было сделано заключение, что после каждой юстировки прибора и перед проведением каждого нового эксперимента необходимо проводить съемку внешнего эталона и после этого не менять  $L$ .

Чтобы выработать рекомендации для процедуры определения центра дебаграммы в программе Fit2D, была проведена серия экспериментов, направленных на изучение воспроизводимости этих результатов. Было выполнено 10-кратное определение центра дебаграммы SRM-1976 по пяти, десяти и двадцати точкам на дифракционной окружности с индексами 1 1 6 (6-е отражение от центра). Было установлено, что для проведения этой процедуры достаточно 10—20 точек, взятых равномерно по всей длине окружности. Корректное определение центра 2D-дебаграммы дает в конечном итоге острые пики, пригодные для дальнейшей обработки и вычисления углов дифракции  $2\theta$ .

Как известно, существует два основных подхода к измерению ПЭЯ поликристаллических материалов. Один из них основан на определении положений максимумов индивидуальных дифракционных пиков в дальней области углов  $2\theta$  с последующим уточнением ПЭЯ методом наименьших квадратов. Второй подход заключается в использовании полнопрофильного уточнения (метод Ритвельда) и наилучшим образом подходит для уточнения ПЭЯ в случае сильно перекрывающихся дифракционных пиков.

Определение ПЭЯ SRM-1976 было выполнено обоими указанными способами: уточнение по одиночным линиям было проведено в программе CelRef, полнопрофильное уточнение было выполнено с помощью программы FullProf, его результаты приведены на рис. 7. Видно, что хотя разностная кривая и отличается от прямой линии, но имеющиеся на ней провалы под пиками имеют симметричную форму, что говорит о правильном определении положений пиков. Но, как показано на рис. 8, измеренные таким образом экспериментальные положения рефлексов отличаются от табличных значений и сдвинуты в дальнюю область углов, т.е. ПЭЯ, полу-

Рис. 8. Угловая зависимость смещения дифракционных линий  $\Delta 2\theta$  для образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\blacktriangledown$  — без введения поправки,  $\circ$  — с поправкой  $\Delta L$ )



ченные без учета погрешности установки расстояния  $L$ , заметно отличаются от литературных и требуют соответствующей коррекции. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае определения ПЭЯ по одиночным пикам (табл. 1). Таким образом, очевидно наличие систематических погрешностей. Для их устранения использовали поправку  $\Delta L$ , вычисленную по формуле (1). Найденное значение использовали при повторной процедуре приведения 2D-дебаеграммы к одномерному виду с помощью программы Fit2D. Отметим, что данную процедуру можно проводить итерациями до тех пор, пока отличие экспериментальных и теоретических углов  $2\theta$  не станет сколь угодно малой величиной. Однако уже дважды введенная поправка  $\Delta L$  (вторая итерация) приводит к тому, что значения  $|\Delta 2\theta| \leq 0,01^\circ$ . Очевидно, что на такую точность при определении углов  $2\theta$  можно рассчитывать при дальнейшем исследовании реальных образцов, если детектор при этом оставался неподвижен. Следует отметить, что согласно требованиям международной картотеки ICDD, качество дифракционных данных считается наивысшим, если  $|\Delta 2\theta|_{\text{cp}} \leq 0,03^\circ$ .

Вычисленные по экспериментальным данным ПЭЯ  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в пределах погрешности совпадают с известными в литературе. Как видно, с учетом введенной  $\Delta L$  систематическая погрешность определения ПЭЯ уменьшилась в 2—3 раза.

Измерения после нескольких юстировок, связанных с заменами рентгеновских трубок, показали, что значения  $\Delta L$  не превышают  $\pm 0,1$  мм. Воспроизводимость установки детектора при определении  $L$  для серии из пяти измерений составляет 0,002 мм (стандартное отклонение). Однако если рассматривать большой временной промежуток, например, за несколько лет наблюдений, то эта величина увеличится на 1—2 порядка.

Отдельно остановимся на таких параметрах качества дифракционных данных, как статистика счета, шаг изменения угла. На рис. 7 (см. вставку) показан участок дифрактограммы образца SRM-1976. Видно, что дифрактограмма имеет почти идеально ровный профиль, без колебаний и шумов. Это позволяет определять положение даже самых слабых линий, например, отражения 202 с относительной интенсивностью 2 %. Шаг сканирования углов для данных геометрических условий ( $L = 50$ ,  $1024 \times 1024$  пикс.) достаточно велик и равен  $0,05^\circ 2\theta$ , но с учетом средней полуширины линий  $0,25\text{—}0,30^\circ 2\theta$  эта величина является приемлемой, так как в результате на профиль пика приходится 15—20 точек.

Другим варьируемым параметром съемки является диапазон регистрируемых углов. Как было сказано ранее, эта величина лимитируется размером детектора. Используя детектор с размерами  $62 \times 62$  мм и установив его перпендикулярно направлению первичного пучка ( $2\theta = 0$ ) на минимальном расстоянии от образца, можно зарегистрировать область углов  $0,5\text{—}57^\circ 2\theta$ . Чтобы увеличить этот диапазон, необходимо повернуть детектор на определенный угол  $2\theta$  в горизонтальной плоскости. Такая 2D-дебаеграмма образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  показана на рис. 9, а. Соответствующая одномерная дифрактограмма, полученная с помощью уже упомянутой программы XRD2DScan (с учетом предусмотренной в данной программе процедуры введения поправки), приведена на рис. 9, б. При такой установке детектора удалось

Т а б л и ц а 1

Результаты измерения ПЭЯ SRM-1976

ПЭЯ	CelRef		FullProf	
	$a$ , Å	$c$ , Å	$a$ , Å	$c$ , Å
Без поправки $\Delta L$	4,766(2)	13,029(2)	4,767(2)	13,012(6)
С поправкой $\Delta L$	4,759(1)	12,990(4)	4,758(2)	12,988(5)
NIST	4,759(1)	12,993(2)	4,759(1)	12,993(2)



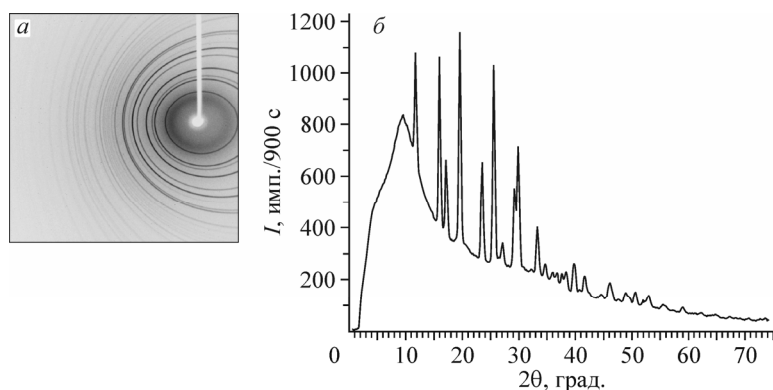


Рис. 9. 2D-дебаеграмма (а) и соответствующая одномерная дифрактограмма (б) образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 25^\circ$ ,  $L = 35$  мм)

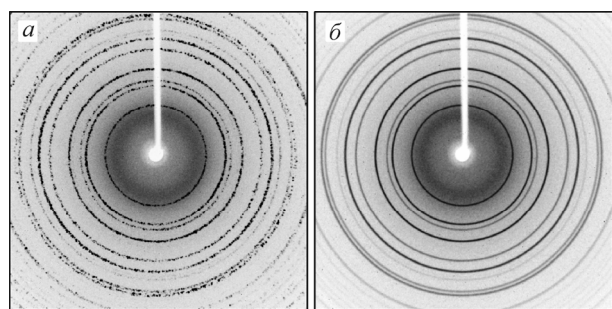
существенно увеличить область зарегистрированных углов (вплоть до  $75^\circ 2\theta$ ). Однако уточненные в программе CelRef параметры элементарной ячейки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$   $a = 4,775(5)$  и  $c = 13,019(3)$  Å все же заметно отличаются от эталонных значений. Причина этого, по всей видимости, кроется в несовершенстве алгоритмов обработки данных и введения соответствующих поправок. Таким образом, можно сделать вывод, что съемки с детектором, развернутым относительно направления первичного пучка, в большей степени подходят для качественного рентгенофазового анализа, но в представленном виде не годятся для прецизионных измерений ПЭЯ.

**Относительные интенсивности отражений.** Относительные интенсивности отражений  $I/I_0$  (где  $I_0$  — интенсивность самого сильного отражения) совместно с набором межплоскостных расстояний  $d$  являются основными рентгенографическими характеристиками образца. От точности определения  $I/I_0$  зависит успешность практически всех процедур: качественный и количественный рентгенофазовый анализ, индентификация, уточнение и определение структуры.

Интенсивность дифракционных линий можно измерять несколькими способами: по абсолютной высоте в точке перегиба, по интегральной площади пика (интегральная интенсивность). Способ измерения высоты пиков имеет очень ограниченное применение, так как имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, затруднительно измерить высоту пиков в случае, если они сильно перекрывают друг друга. Во-вторых, в области дальних углов  $2\theta$  полуширина пиков увеличивается, а высота, соответственно, уменьшается. Более разумным подходом является измерение интегральной интенсивности. Для уточнения профиля отдельно стоящего пика существует ряд соответствующих программ, например, упомянутая выше Fituk. В случае, если линии лежат близко друг к другу, имеет смысл использовать более изоцированные способы, например, метод декомпозиции Ле—Бэйла (FullProf, GSAS и др.). Но для проведения такого анализа необходимо знать пространственную группу и ПЭЯ.

После определения интенсивностей отдельных отражений вычисляют относительные интенсивности  $I/I_0$ . Принципиально важным моментом является отсутствие критериев, по которым можно судить о точности полученных  $I/I_0$  в случае фаз с неизвестной структурой. Единственной приемлемой характеристикой является воспроизводимость результатов, полученных при использовании разных способов приготовления образца.

Для оценки точности определения  $I/I_0$  мы использовали образец SRM-1976. Воспользоваться значениями относительных интенсивностей, указанных в его паспорте, не удалось, так как



он изначально предназначен для использования на дифрактометрах с геометрией Брэгга—Брентано. А как известно, в указанной схеме на значения  $I/I_0$  большое влияние оказывают расходимость пучка в экваториаль-

Рис. 10. 2D-дебаеграммы, полученные от неподвижного образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а) и этого же образца, совершившего полный оборот вокруг оси  $\varphi$  (б)

Т а б л и ц а 2

Сравнение теоретических и экспериментально полученных на дифрактометре X8 APX относительных интенсивностей для  $\text{MoO}_3$

Индекс <i>hkl</i>	$I/I_0$ (теор.), %*	$I/I_0$ (эксперимент.), %				Индекс <i>hkl</i>	$I/I_0$ (теор.), %*	$I/I_0$ (эксперимент.), %			
		1	2	3	Среднее			1	2	3	Среднее
020	29	25	26	27	26	200	9	11	5	12	10
110	72	69	73	71	71	210	9	11	18	9	12
040	35	28	36	39	34	061	9	5	4	8	6
120	25	25	19	17	20	151	1	2	1	1	1
021	100	100	100	100	100	220	1	0	2	0	1
130	7	6	6	6	6	002	20	21	26	22	23
101	16	14	15	15	15	230	12	11	12	11	11
111	28	27	30	28	28	022	2	2	4	1	2
140	3	3	2	3	2	170	2	2	2	3	2
041	8	8	7	7	7	161	5	5	5	4	5
121	1	0	0	1	1	211	18	15	17	16	16
131	10	5	9	10	8	080	0	3	3	3	3
060	23	22	21	22	22	240	2	2	2	1	2
150	15	14	14	14	14	221	7	7	9	8	8
141	9	7	9	8	8	112	14	14	17	15	15
160	2	0	6	1	2		$R_i$	4,3	4,1	3,3	2,9

\* Расчет выполнен с помощью программы ATOMS.

ной плоскости и вид образца (таблетка, тонкий слой и др.). Поэтому в экспериментах в геометрии Дебая—Шеррера мы ориентировались на теоретическую дифрактограмму корунда.

Имея информацию о пространственной группе, ПЭЯ и координатах атомов, расчет можно провести самостоятельно или воспользоваться соответствующими программами (например, ATOMS-6 [51] или Powder Cell [52]). Но как показывает практика, разные программы дают разные значения  $I/I_0$ . Это связано с тем, что не все они позволяют корректно учитывать геометрический и поляризационный фактор для конкретной геометрической схемы. В своих исследованиях при расчете теоретических интенсивностей мы руководствовались рекомендациями, представленными в работе [53], краткая суть которых такова: для расчета относительных интенсивностей необходимо использовать: 1) соответствующую программу (список таких программ приведен в [54]); 2)  $K_{\alpha_1}$ -составляющую; 3) индивидуальные анизотропные/изотропные термические параметры. Соответственно этому теоретические значения интенсивностей пиков были рассчитаны по программе ATOMS-6 (табл. 2).

**Исследование SRM-1976.** Рентгенографическое исследование кусочка керамики SRM-1976 показало (см. рис. 10, а), что дифракционные кольца, полученные при облучении неподвижного образца, не сплошные, а состоят из отдельных точек, расположенных близко друг к другу. Это свидетельствует о том, что данный образец имеет средний размер составляющих его кристаллитов  $\sim 40$ — $80$  мкм [55]. И в этом случае говорят, что образец имеет "плохую" статистику числа кристаллитов. Съемка с вращением образца с одновременным использованием двухкоординатного детектора компенсировала недостаток ориентаций кристаллитов. Как это показано на рис. 10, б, отражения кристаллитов слились в сплошную линию. Однако не смотря на это результаты измерения  $I/I_0$  заметно отличаются от теоретически рассчитанных. Например, для линии 0 1 2 (первая от центра) это расхождение достигает 10 %, и при этом экспериментально на-

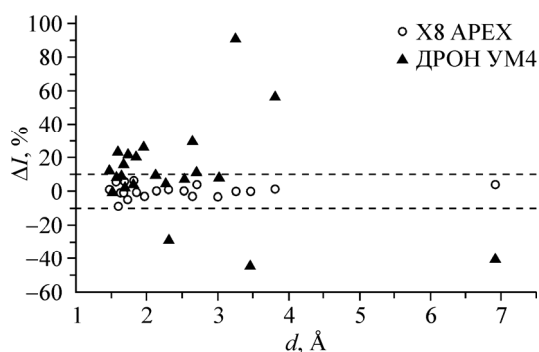


Рис. 11. Сравнение относительных интенсивностей  $\text{MoO}_3$ , измеренных в геометрии Брега—Брентано (дифрактометр ДРОН-УМ4) и Дебая—Шеррера (Bruker X8 APEX), с теоретическими

блюдаемая линия менее интенсивна, чем ожидалось. По всей видимости, это также связано с достаточно большим размером кристаллов и их микропоглощением, что, как известно, приводит к уменьшению интенсивности линий в малых углах [41].

**Исследование  $\text{MoO}_3$ .** Другим фактором, влияющим на распределение интенсивности, является способ приготовления образца и связанная с ним преимущественная ориентация. Если вещество склонно к образованию текстуры, то при его исследовании на дифрактометрах со схемой Брега—Брентано необходимо прибегать к некоторым ухищрениям [56]. В описываемой схеме Дебая—Шеррера этот фактор практически нивелируется приготовлением шаровидного образца с достаточной степенью разориентированности кристаллитов. Число ориентаций заметно увеличивается, если образец вращается во время экспозиции вокруг оси  $\varphi$ .

Для наглядной демонстрации достоинств описываемого здесь метода при изучении веществ, склонных к преимущественной ориентации, мы использовали  $\text{MoO}_3$ . Полученные на дифрактометре Bruker X8 APEX результаты в сравнении данными эксперимента, проведенного на серийном дифрактометре ДРОН-УМ4, представлены на рис. 11. Для удобства соотнесения дифракционных данных, полученных на разных длинах волн, углы  $2\theta$  пересчитаны в межплоскостные расстояния. По оси ординат отложена разность экспериментальных и теоретических  $I/I_0$ . Видно, что эта величина для эксперимента на X8 APEX укладывается в интервал  $\pm 10\%$ , во втором случае ошибки значительно больше и достигают 100%. Это сравнение иллюстрирует достоинства методики, при использовании которой практически невозможно получить истинные соотношения интенсивностей дифракционных отражений.

Обратимся теперь к более подробному рассмотрению точности определения интенсивности на X8 APEX. Для этого используем критерий, предложенный в работе [57]:

$$R = \frac{\sum |I_i^{\text{э}} - I_i^{\text{т}}| I_i^{\text{т}}}{\sum (I_i^{\text{т}})^2} 100\%, \quad (4)$$

где  $I_i^{\text{э}}$  — экспериментальная интенсивность;  $I_i^{\text{т}}$  — теоретическая интенсивность. Суммирование идет по всем отражениям, и для полностью разориентированных образцов величина  $R$  не превышает 3—5%.

В табл. 2 представлены рентгенографические данные трех параллельных съемок  $\text{MoO}_3$  (условия экспериментов на X8 APEX аналогичны описанным выше), а также теоретические значения  $I/I_0$ . Видно, что величина  $R$  для всех трех случаев находится в интервале 3—5%, а экспериментальные интенсивности пиков с индексами  $0k0$  (направление текстуры) близки к расчетным значениям, т.е. кристаллиты в данном образце можно считать полностью разориентированными относительно друг друга.

## ВЫВОДЫ

Исследование эталонов показало, что качество рентгенографических данных, полученных по описанной методике, не уступает качеству данных, полученных на стандартных дифрактометрах (например, ДРОН). Однако при проведении эксперимента и последующей обработке 2D-дебаграмм необходимо учитывать такие факторы, влияющие на точность определения углов  $2\theta$  и интенсивностей  $I/I_0$ , как эксцентриситет образца, наклон детектора, ошибка в определении центра дифракционных окружностей, ошибка измерения расстояния от образца до детектора. Учет и устранение этих ошибок возможны при использовании внешних и внутренних

эталонов. В этом случае углы  $2\theta$  могут быть измерены с точностью  $\pm 0,01^\circ$ . На данный момент основные затруднения для дальнейшего повышения точности методики связаны с отсутствием совершенного программного обеспечения, которое бы позволило проводить корректную процедуру суммирования серии последовательно полученных фреймов с детектором, установленным под разными углами  $2\theta$ .

Для получения правильных (близких к расчетным) значений  $I/I_0$  необходимо: проводить тщательное измельчение кристаллитов; готовить образец шаровидной формы; проводить съемку с вращением образца. Если эти усилия не привели к образованию сплошных колец, то можно использовать возможности многокружного гониометра и провести суммирование нескольких 2D-дебаграмм, полученных в разных угловых положениях. На примере  $\text{MoO}_3$  показано, что при выполнении данных рекомендаций результаты измерений  $I/I_0$  лежат в пределах  $\pm 10\%$ . Здесь повышения точности измерений можно достичь только исследованием нескольких независимых приготовленных образцов и увеличением времени экспозиции (статистики счета).

Кроме точности определения  $2\theta$  и  $I/I_0$  использование ПДКД дает, по сравнению точечным детектором, существенное преимущество в скорости съемки и полноте сбора данных. При этом для выполнения качественного рентгенографического эксперимента достаточно  $\sim 20$ – $30$  мкг вещества. Таким образом, не вызывает сомнений дальнейшее широкое распространение двухкоординатных детекторов для исследования поликристаллических материалов с целью определения микроструктуры, проведения качественного и количественного РФА, уточнения структуры и др. Однако для достижения надежных результатов при использовании схемы Дебая—Шеррера необходимо принимать во внимание некоторое ограничение, связанное с недостаточным угловым разрешением. Как было показано на примере эталонного образца  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  размером  $0,2$  мм, полуширина линий лежит в диапазоне  $0,25$ – $0,35^\circ$   $2\theta$ . При исследовании реальных образцов с низкой симметрией и большими ПЭЯ это может вызвать определенные трудности из-за сильного перекрытия соседних линий. Выходом из данной ситуации является использование острофокусных рентгеновских трубок, фокусирующей рентгеновской оптики и переход на образцы меньшего размера. В этом направлении идет развитие особого класса лабораторных дифрактометров, например ДИФРЕЙ-100μ [58], Bruker D8 DISCOVER с детектором GADDS [59]. Параллельно с этим развиваются методики, использующие преимущества синхротронного излучения [например, 59–62].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cork C., Fehr D., Hamlin R. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 1974. – 7, N 3. – P. 319.
2. Hamlin R., Cork C., Howard A. et al. // Ibid. – 1981. – 14, N 2. – P. 85.
3. Sulyanov S.N., Popov A.N., Kheiker D.M. // Ibid. – 1994. – 27, N 6. – P. 934.
4. Nelmes R.J., McMahon M.I. // J. Synchrotron Radiat. – 1994. – 1, N 1. – P. 69.
5. Dawson A., Allan D.R., Parsons S. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2004. – 37, N 3. – P. 410.
6. McMahon M. // J. Synchrotron Radiat. – 2005. – 12, N 5. – P. 549.
7. Wenk H.R., Grigull S. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – 36, N 4. – P. 1040.
8. Eatough M., Rodriguez M.A., Blanton T.N. et al. // Advances in X-ray Analysis. – 1997. – 41. – P. 319.
9. He B.B. // Powder Diffraction. – 2004. – 19. – P. 9.
10. Arndt U.W., Phillips D.C. // Acta Crystallogr. – 1961. – 14, N 8. – P. 807.
11. Prince E., Wlodawer A., Santoro A. // J. Appl. Crystallogr. – 1978. – 11, N 3. – P. 173.
12. Masson O., Guinebretiere R., Dauter A. // Ibid. – 1996. – 29, N 5. – P. 540.
13. Fujiwara A., Ishii K., Watanuki T. et al. // Ibid. – 2000. – 33, N 5. – P. 1241.
14. Phillips W.C., Stewart A., Stanton M. et al. // J. Synchrotron Radiat. – 2002. – 9, N 1. – P. 36.
15. Broennimann C., Eikenberry E.F., Henrich B. et al. // Ibid. – 2006. – 13, N 2. – P. 120.
16. Ercan A., Tate M.W., Gruner S.M. // Ibid. – P. 110.
17. Friedrich S. // Ibid. – P. 159.
18. Smith G. // Ibid. – P. 172.
19. Ito K., Gaponov Y., Sakabe N. et al. // Ibid. – 2007. – 14, N 1. – P. 144.
20. Heiney P.A. Datasqueeze. Department of Physics and Astronomy. – University of Pennsylvania, 2006.
21. Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M. et al. // High Press. Res. – 1996. – 14. – P. 235.
22. Rodriguez-Navarro A. // J. Appl. Crystallogr. – 2006. – 39, N 6. – P. 905.

23. Bergese P., Bontempi E., Colombo I. et al. // *Ibid.* – 2001. – **34**, N 5. – P. 663.
24. Ning G., Flemming R.L. // *Ibid.* – 2005. – **38**, N 5. – P. 757.
25. Reznichenko M.F., Kuchumov B.M., Koretskaya T.P. et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – **69**. – P. 680.
26. Алексеев А.В., Громилов С.А., Киреев И.Б. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 3. – С. 495.
27. Демидова М.Г., Булавченко А.И., Алексеев А.В. // *Журн. неорган. химии.* – 2008. – **53**, № 9. – С. 1545.
28. Киселев А.П., Шмурак С.З., Сеницын В.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2008. – **72**, № 9. – С. 1367.
29. *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials* / Eds. H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.J.C. Wilson. – London: The Institute of physics, 1955.
30. Azaroff L.V., Buerger M.J. *The powder method in X-ray crystallography.* – New York: McGraw-Hill, 1958.
31. Buerger M.J. *The precession method in X-ray crystallography.* – New York: Wiley, 1964.
32. Klug H.P., Alexander L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.* – New York: Wiley, 1974.
33. *Руководство по рентгеновскому исследованию минералов* / А.В. Франк-Каменецкий. – Л.: Недра, 1975.
34. David W.I.F., Shankland K., L.B. McCusker L.B. *Structure Determination from Powder Diffraction Data.* – Oxford University Press, 2006.
35. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – **32**, N 1. – P. 36.
36. *Accuracy in powder diffraction II: proceedings of the international conference, May 26–29, 1992* / Eds. E. Prince, J.K. Stalick. – Gaithersburg, MD.
37. Bradley A.J., Jay A.H. // *Proc. Phys. Soc.* – 1932. – N 5. – P. 563.
38. Taylor A., Sinclair H. // *Ibid.* – 1945. – N 2. – P. 126.
39. Warren B.E. // *J. Appl. Phys.* – 1945. – **16**, N 10. – P. 614.
40. Buerger M.J. *X-ray Crystallography.* – New York: Wiley, 1942.
41. *Powder diffraction: theory and practice* / Eds. R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
42. Perkin E. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2001. – **34**, N 4. – P. 538.
43. *Inorganic Crystal Structure Database.* – Fachinformationszentrum, Karlsruhe, Germany.
44. Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, in *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth IUCr Congress.* 1990. Toulouse, France. – P. 127.
45. Finger L.W., Cox D.E., Jephcoat A.P. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1994. – **27**, N 6. – P. 892.
46. Wojdyr M. Fityk — a curve fitting and data analysis program, v. 0.8.6. – Institute of High Pressure Physics, Warsaw, Poland.
47. Laugier J., Bochu B. LMGP Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Gernie Physique, France.
48. Mittemeijer E.J., Scardi P. *Diffraction analysis of the microstructure of materials.* – Berlin: Springer, 2004.
49. Parrish W., Wilson A.J.C., Langford J.I. In: *International Tables for Crystallography* / Eds. E. Prince. – 2006. – P. 491 – 504.
50. Hinrichsen B., Dinnebier R.E., Jansen M. In: *Powder Diffraction. Theory and Practice* / Eds. R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge. – 2008. – P. 414 – 438.
51. *Shape Software. ATOMS for Windows, 6.* – 2005.
52. Kraus W., Nolze G. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – **29**, N 3. – P. 301.
53. Loweillal C.K., Cline J.P., Crowderj C.E. et al. // *Advances in X-ray Analysis.* – 1997. – **40**. – P. 390.
54. Cranswick L.M.D. In: *Powder diffraction: theory and practice* / Eds. R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008. – P. 494 – 562.
55. Азаров Л., Бургер М. *Метод порошка в рентгенографии.* – М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
56. Лисойван В.И., Громилов С.А. *Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов.* – Новосибирск: Наука, 1989.
57. Smith S.T., Snyder R.L., Brownell W.E. // *Adv. X-ray Anal.* – 1979. – **22**. – P. 77.
58. ЗАО Научные приборы, подробнее на сайте <http://www.sinstr.ru>.
59. Bruker AXS, подробнее на сайте <http://www.bruker-axs.de>.
60. Болдырев В.В., Ляхов Н.З., Толочко Б.П. *Дифрактометрия с использованием синхротронного излучения.* – Новосибирск: Наука, 1989.
61. Шмаков А.Н., Мытиченко С.В., Цыбуля С.В. и др. // *Журн. структур. химии.* – 1994. – **35**, № 2. – С. 85.
62. Aulchenko V.M., Baru S.E., Shekhtman L.I. et al. // *J. Synchrotron Radiat.* – 1998. – **5**. – P. 263.
63. Фетисов Г.В. *Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ.* – М.: Физматлит, 2007.