

МИНИДИФРАКТОМЕТР МД-10 «ЭФА» – НОВЫЙ АППАРАТ ДЛЯ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Назипов Р.А.

1. Введение

Рентгенодифракционные методы являются одними из самых мощных в исследовании конденсированного состояния материи. В настоящее время рентгенодифракционные методы широко используются в химии, геологии, при синтезе новых материалов, в микроэлектронике и во многих других областях науки и техники. До недавнего времени наиболее распространенными аппаратами для рентгенодифракционных исследований служили рентгеновские фотокамеры и дифрактометры, но сравнительно недавно появился новый класс аппаратов, использующих для регистрации дифракционной картины позиционно чувствительные газоразрядные детекторы (ПЧГД) с резистивным анодом [1-3]. Дифрактометры использующие ПЧГД, как правило, имеют небольшие размеры, малый вес, потребляют меньшее количество энергии и безопаснее в отношении ионизирующих излучений. Подготовка грамотных специалистов в области рентгеноструктурного анализа немыслима без экспериментальной базы и освоения нового и современного оборудования. На наш взгляд малые дифрактометры с ПЧГД предпочтительнее для образовательного процесса. И даже, несмотря на некоторые ограничения этих аппаратов, они с успехом могут применяться и для решения многих прикладных научно-исследовательских задач.

2. Основные принципы рентгеновской дифракции

К настоящему времени существует большое количество монографий и учебных пособий по рентгенодифракционному исследованию веществ и материалов [4-7]. Тем не менее, напомним основные принципы рентгеновской дифракции. Любое вещество в конденсированном состоянии имеет то или иное атомарное упорядочение. Это либо ближний порядок – в случае жидкостей и аморфных тел, или же дальний порядок – в случае поликристаллов и монокристаллов. В последнем случае атомы вещества образуют естественную трехмерную (рис. 1) дифракционную решетку для рентгеновских лучей, поскольку размер атомов имеет порядок длины волны рентгеновского излучения (около 1 Å).

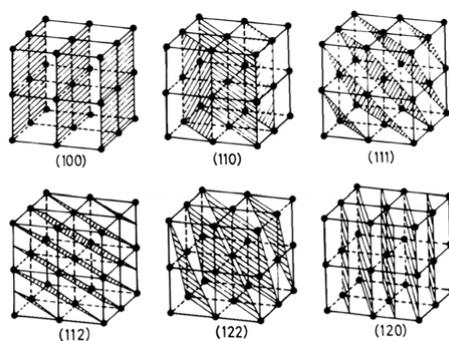


Рис. 1. Некоторые плоскости решетки кубической сингонии [8].

Существуют дифракционные условия, при которых, в случае упругого рассеяния рентгеновского излучения, возникают интерференционные максимумы при определенных углах рассеяния в зависимости от длины волны λ и расстояния между плоскостями трехмерной атомарной решетки d . Эти условия носят имя Лауэ и Вульфа-Брегга. Наиболее

просто выводится условие Вульфа-Брегга – $2d \cdot \sin \theta = n \lambda$ (рис. 2). На кристалл, под углом θ к атомной плоскости, падает монохроматическое рентгеновское излучение, с длиной волны λ . Длина волны определяется материалом анода рентгеновской трубки и обычно соответствует характеристической K_{α} линии анода. Монохроматизация излучения осуществляется либо K_{β} -фильтром, либо кристаллическим монохроматором.

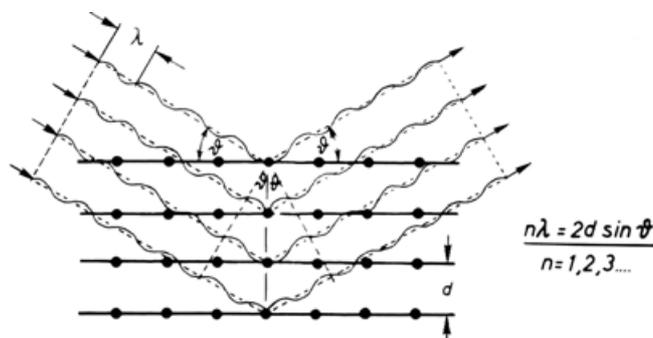


Рис. 2. Условие дифракции по Вульфу-Бреггу [8].

В зависимости от задачи анализа и вида образца различают несколько методов рентгенодифракционного исследования веществ. Наиболее широко используемый метод Дебая-Шерера или метод порошка (рис. 3), который позволяет в частности проводить рентгенофазовый анализ, то есть определять *соединения* присутствующие в пробе. Сущность его заключается в том, что исследуемый образец берется в виде порошка, в котором мелкие кристаллы имеют равновероятное направление кристаллографических плоскостей, поэтому получаемую с образца дифракционную картину можно считать полной.

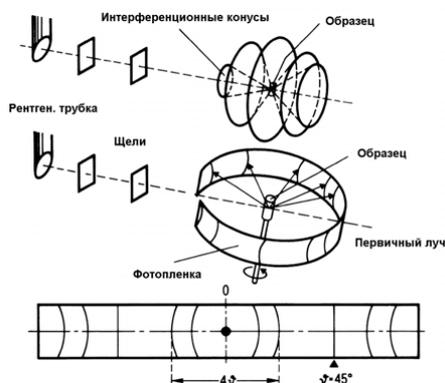


Рис. 3. Принцип получения дифрактограммы методом Дебая-Шерера [8].

По способу получения дифракционной картины различают фотографический метод и дифрактометрию. С появлением позиционно-чувствительных газоразрядных детекторов стало возможным совместить достоинства обоих методов регистрации – одновременность, точность и простоту получения дифракционной картины. Следует отметить, что во многих учебниках, даже относительно новых не отражены методы регистрации дифракционной картины с помощью ПЧГД [4-5].

3. Устройство и характеристики минидифрактометра МД-10 «ЭФА»

В настоящее время дифрактометры с позиционно-чувствительным газоразрядным детектором применяются сравнительно широко за рубежом (Bruker). Однако и в России существует несколько фирм, которые довольно успешно работают в сфере разработки и производства малых дифрактометров с ПЧГД (ООО «ИТЦ Радикон», ЗАО «НТЦ Экспертцентр», ОАО «Научные приборы», ООО «НПФ Промтест», Институт рентгеновской

оптики и др.) [9-11]. В 2006 году в Казанском государственном университете появился малый рентгеновский дифрактометр с ПЧГД, производства ООО «ИТЦ Радикон» – МД-10 «ЭФА». Его размеры и вес сравнимы с бытовой микроволновой печью. Потребляемая мощность прибора 80 Вт – мизерная по сравнению с аппаратами типа ДРОН и УРС. Рассеянное рентгеновское излучение вокруг аппарата практически отсутствует, поскольку при ускоряющем напряжении 25 кВ и мощности трубки всего в 10 Вт не генерируются рентгеновские кванты с большой энергией и интенсивностью. Необходимо отметить, что при работе рентгеновская трубка не требует водяного охлаждения.

Блок детектирования рентгеновского излучения и получения дифракционной картины состоит из ПЧГД и двух предусилителей, с большим входным сопротивлением. Сам ПЧГД представляет собой изогнутый пропорциональный детектор с дюралюминиевым корпусом, внутри которого размещается катод прямоугольного сечения и круглая высокоомная нить-анод. Координата поглощения кванта на нить-аноде определяется методом анализа длительностей передних фронтов сигналов, снимаемых с двух концов резистивного анода. Скорость счета ПЧГД ограничена величиной порядка 10^4 имп/сек (выше этого значения детектор может выйти из строя), но разрешение по положению достигает несколько десятков микрометров. Размеры окна изогнутого детектора позволяют одновременно регистрировать участок дифрактограммы до 55 градусов.

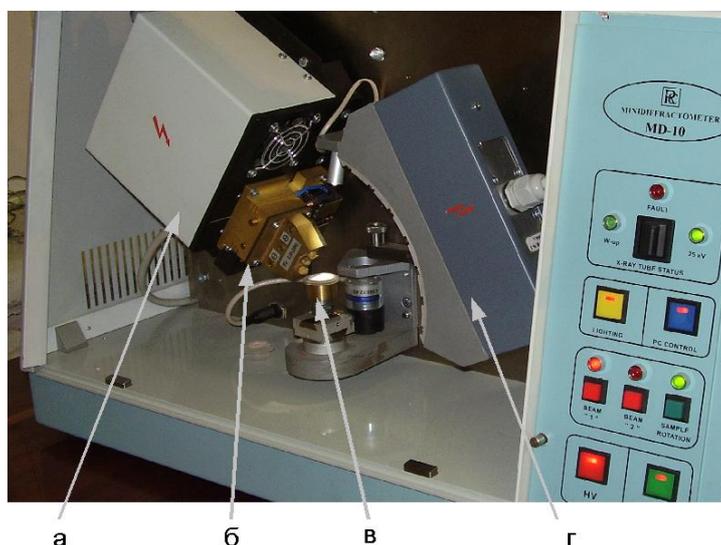


Рис. 4. Рабочая камера минидифрактометра: а) высоковольтный блок с рентгеновской трубкой; б) блок монохроматоров с автоматическими заслонками излучения; в) держатель образцов; г) ПЧГД.

Внешний вид рабочей камеры минидифрактометра приведен на рис. 4. Основное отличие прибора в том, что впервые используется оригинальная трехлучевая рентгенооптическая схема, которая приведена на рис. 5. Такая схема позволяет полностью отказаться от использования узлов, которые в процессе измерения дифрактограммы меняют свое положение. По типу измерения прибор ближе всего к схеме Дебая – Шерера, однако, все же, сильно отличается от фотографического и классического дифрактометрического метода с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Главное отличие в том, что дифрактограмма может регистрироваться в двух диапазонах углов по 2θ . Переключение между диапазонами осуществляется путем выбора первичного пучка (В1 или В2, см. рис. 5). Угол между первичным пучком и плоскостью образца является фиксированным, причем угол между первичными пучками отличаются на 50° . При этом пучок первого диапазона (В1) является по сути скользящим, что позволяет в принципе осуществлять измерения тонких пленок в скользящих лучах.

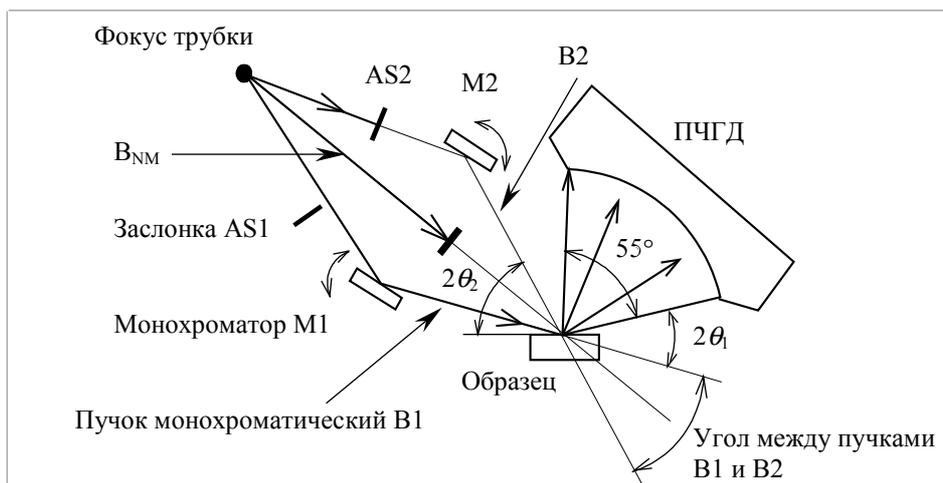


Рис. 5. Рентгенооптическая схема минидифрактометра МД10 ЭФА.

То, что такие исследования тонких пленок могут быть осуществлены, подтверждаются дифрактограммой тонкой непрозрачной пленки серебра на стеклянной подложке, полученной методом термического испарения в вакууме. На рис. 6 представлены дифрактограммы тонкой пленки серебра на стеклянной подложке и стекла из которого изготовлена подложка, при одинаковой экспозиции (1000 секунд).

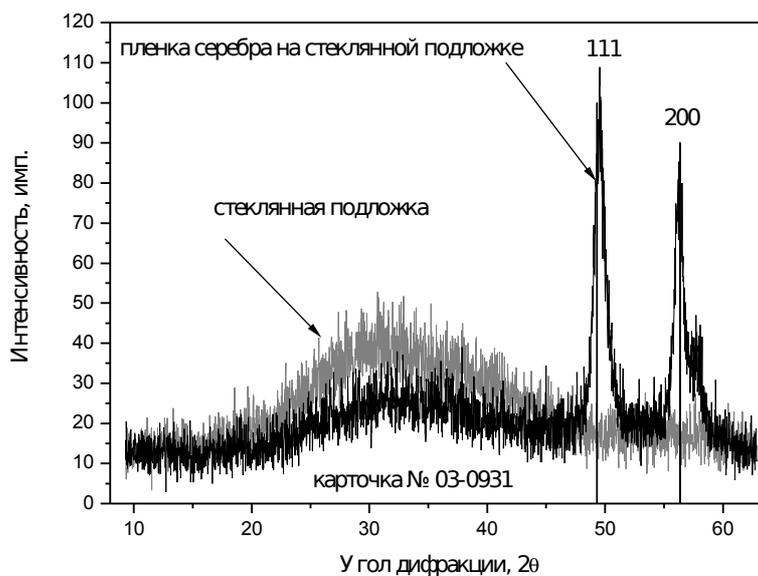


Рис. 6. Дифрактограммы тонкой серебряной пленки на стеклянной подложке и стекла, из которой изготовлена подложка. Излучение Fe-K α , экспозиция 1000 сек.

На дифрактограмме пленки хорошо видны дифракционные пики серебра, отраженные от плоскостей 111 и 200. Положение линий на нашей дифрактограмме соответствуют положению линий серебра, взятых из базы данных International Center for Diffraction Data (ICDD) [12], карточка №03-0931.

По умолчанию МД10 ЭФА поставляется с установленными диапазонами от 16° до 70° и от 65° до 120° по 2θ . Но в исследовательской практике бывают случаи, когда необходимо сдвинуть диапазоны по 2θ в стороны больших или меньших углов. Блок детектирования (ПЧГД) в МД10 может быть смещен и жестко зафиксирован по специальной направляющей в область больших или меньших углов. Однако начальный угол 2θ конструктивно ограничен

до 8-9 градусов. За исключением особых случаев, например при исследовании низкоразмерных объектов и органики, это ограничение не особо критично.

Приведем пример исследования органических соединений в области малых углов 2θ . На рис. 7 представлены дифрактограммы стеариновой, олеиновой кислот и их смеси.

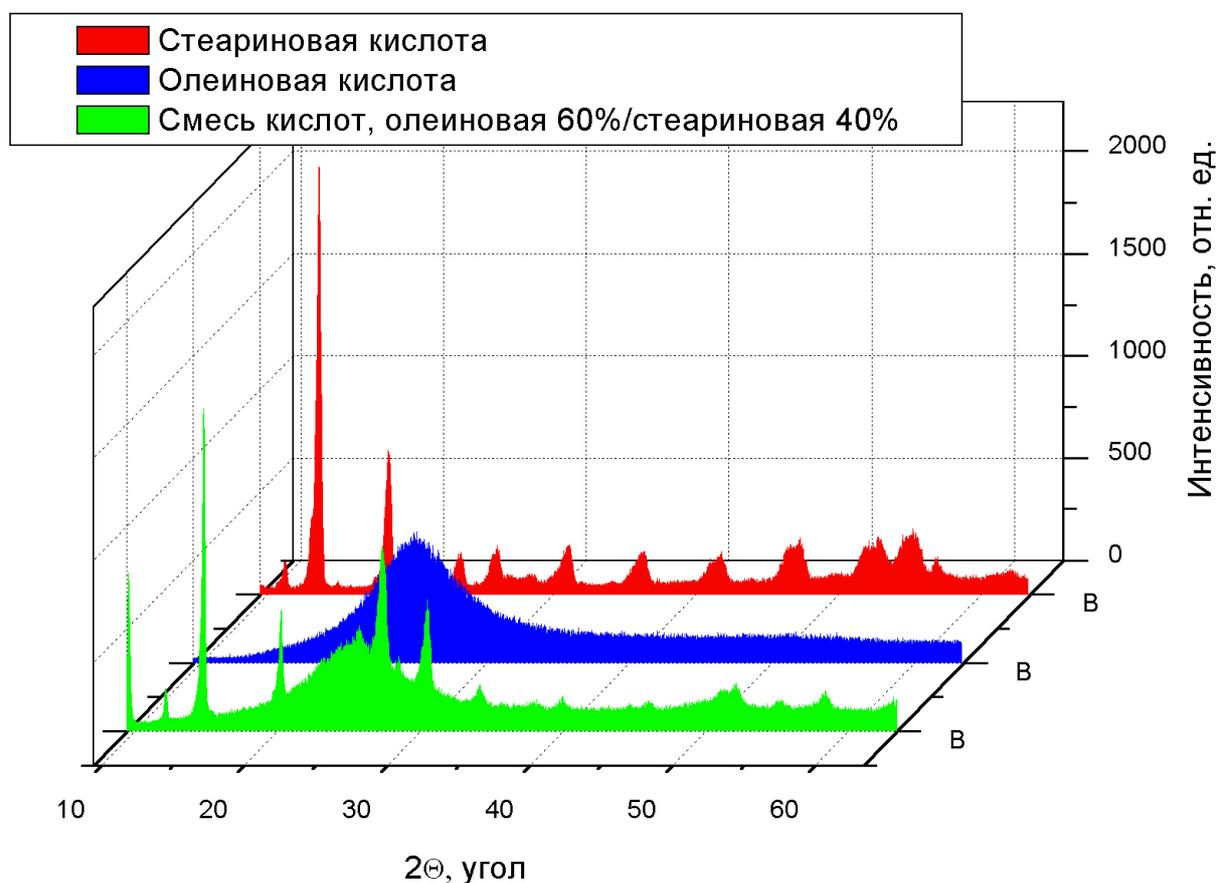


Рис. 7. Дифрактограммы карбоновых кислот (Fe-K α): красная — стеариновая кислота поставляемая Sigma-Aldrich; синяя — олеиновая кислота (в жидком состоянии); желтая — смесь кислот Ол.60%/Ст.40%, стеариновая кислота после расплавления и повторной кристаллизации.

Хорошо видно, что исходная стеариновая кислота, поставляемая фирмой Sigma-Aldrich имеет структуру отличную, от той же стеариновой кислоты, но подвергнутой расплавлению и повторной кристаллизации. Рентгеноструктурные данные исходной стеариновой кислоты, до плавления, не совпадают ни с одной из карточек ICDD. Кислота, подвергнутая расплавлению и повторной кристаллизации, по своим рентгеноструктурным данным совпадает с карточками ICDD 04-0364, 09-0618, 38-1923, 09-0622 (Stearic acid, моноклинная сингония, пространственная группа P21/c, параметры решетки близки к значениям $a=40$, $b=4.95$, $c=9.38$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=94.8^\circ$). Смеси стеариновой и олеиновой кислот дают дифрактограммы обычной смеси веществ, без образования новых структурных соединений, на что указывает постоянство положений линий по 2θ , меняются лишь интенсивности линий. Первая линия стеариновой кислоты лежит на границе малоуглового диапазона дифрактограммы, в области углов менее 9° также присутствуют линии (2θ 2.4929 и 7.6033). Тем не менее, ограничение по малым углам не является препятствием для фазового анализа органических соединений. В случае же исследования неорганических соединений ограничение начальных углов по 2θ практически не влияет на рентгенофазовые исследования.

Управление минидифрактометром и сбор информации осуществляется через IBM-совместимый компьютер, работающий под операционной системой WindowsXP. Программно-вычислительный комплекс позволяет полностью управлять аппаратом и контролировать его в процессе измерений, а также проводить калибровку прибора и проводить предварительную обработку результатов измерений. Последующий анализ результатов можно проводить специализированным пакетом программ LookPDF и PDWin (фирмы «Буревестник»). Кроме того, существует конвертор данных в ASCII формат, что позволяет использовать практически любые современные программы для работы с дифракционными данными, например Powder Cell.

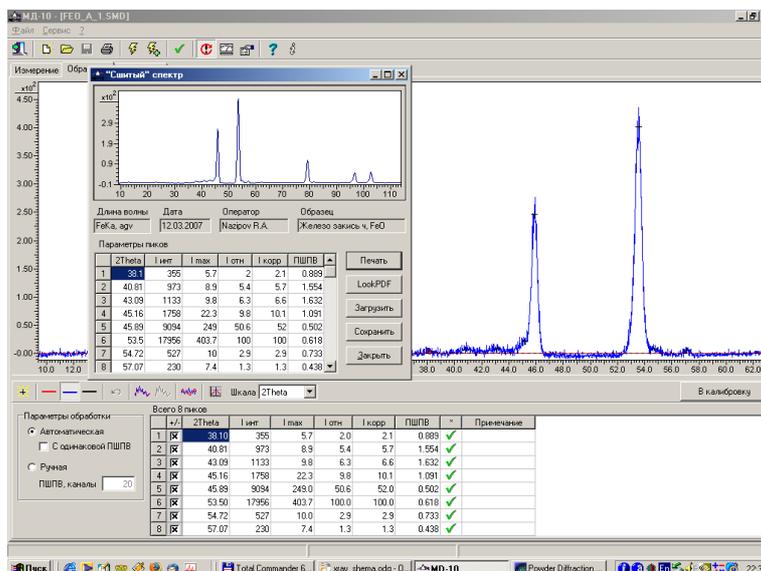


Рис.8. Рабочее окно программы МД-10.

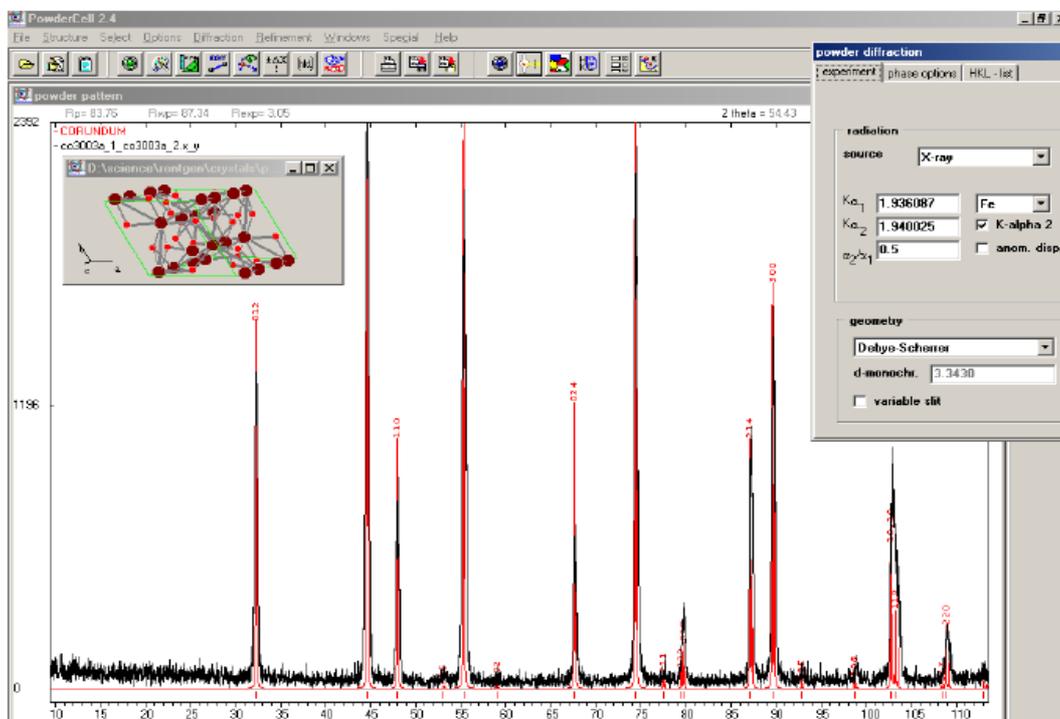


Рис.9. Экспериментальная (черная) дифрактограмма корунда (Fe-Kα) и теоретическая (красная) дифрактограмма корунда построенная в PowderCell for Windows 2.4.

Отдельно коснемся калибровки прибора и определения углового положения дифракционных линий. В случае рентгеновских фотографических камер и дифрактометров

не требуется применения специального эталона, поскольку угол дифракции можно определить абсолютным методом, из геометрии съемки или используя специальный угломерный датчик. В случае же МД-10 ЭФА, для связывания каналов детектора и углов 2θ (или d) необходимо использовать стандартное вещество, с известными рентгенодифракционными данными. Как правило, используется корунд, но можно использовать любой другой образец, дифрактограмма для которого заранее получена на аттестованном прецизионном дифрактометре, либо на который имеются достоверные дифрактометрические данные. У нас есть опыт использования в качестве такого стандарта, при работе в малых углах, нитропрусида натрия ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который используется в качестве стандарта в мессбауэровской спектроскопии. Поскольку ПЧГД по пространственному интервалу обладает некоторой нелинейностью, при калибровке по стандарту желательно иметь несколько опорных линий. Угловое разрешение ПЧГД используемого в МД-10 порядка $0,02^\circ$ по 2θ . Погрешность определения угловой координаты зависит от точности выставления уровня поверхности образца, от выбора пучка (В1 или В2) и от угла 2θ , и может иметь значения от $0,02^\circ$ до $0,2^\circ$ по 2θ . Также на точность измерений влияет временной дрейф электронной аппаратуры минидифрактометра, который не превышает $\pm 0,03^\circ$ за 8 часов работы, при колебаниях температуры не более $\pm 1^\circ\text{C}$. Для большинства задач рентгенофазового анализа и идентификации соединений эта погрешность является допустимой. Например, в области углов 2θ около 30° даже при самом большом отклонении при определении углового положения ($\pm 0,2^\circ$), отклонение при вычислении межплоскостного расстояния (измеряемого в Å) будет только во втором знаке ($\Delta d \approx 0,01$).

Опыт работы на минидифрактометре МД-10 ЭФА показал, что данный тип аппаратов обладает некоторыми преимуществами по сравнению с классическими рентгеновскими дифрактометрами. Но не стоит забывать, что все же этот тип приборов не обладает высокой точностью измерений, хотя многие научные задачи можно решать с помощью МД-10. Наиболее подходящая область применения этого прибора заключается в рутинных и типовых рентгенодифракционных исследованиях различных материалов. Аппарат очень удобен в небольших материаловедческих, химических и технологических лабораториях, к тому же на него не требуется специальной лицензии для работы с ионизирующим излучением. Также на нем удобно проводить обучение специалистов, поскольку конструкция прибора очень проста, а программный комплекс сбора и управления обладает большой наглядностью и интуитивно понятен.

В заключение опишем основные на наш взгляд достоинства и недостатки минидифрактометра МД-10 ЭФА. Достоинства прибора: малый размер; малый вес; простота работы и обслуживания; нет водяного охлаждения; можно быстро получать результат, при условии, что образец обладает хорошей отражательной способностью и узкими дифракционными линиями; удобен для фазового анализа, результат обработки дифрактограмм совместим с LookPDF (в комплект входит демо версия LookPDF); используется интерфейс USB, нет встраиваемых плат в управляющий компьютер; модульная компоновка прибора, это позволяет в большинстве случаев делать ремонт самостоятельно по инструкции и с компонентами производителя; малая потребляемая мощность электрического тока (можно работать от аккумуляторов); благодаря тому, что плоскость образца лежит горизонтально, можно легко работать с сыпучими и жидкими образцами; есть опция вращения образца, для усреднения текстуры; для исследования нужно малое количество образца; возможен режим работы в скользящих лучах. Недостатки прибора: получать дифрактограммы с 2θ менее $7-9$ градусов нельзя; из-за особой рентгенооптической схемы, интенсивность линий на дифрактограммах МД-10 отличается от дифрактограмм полученных в геометрии Брегга-Брентано (положение по 2θ , при правильной калибровке, всегда совпадают); сложно правильно "сшивать" два диапазона дифрактограмм, необходимо для разных образцов правильно подбирать множитель интенсивности.

Литература

1. Агеев О.И. и др., *Зав. Лаб.*, №3, (1985) 42.
2. Агеев О.И. и др., *Зав. Лаб.*, №9, (1987) 55.
3. И.В. Париллов, А.Ф. Сидохин, Е.Ф. Сидохин, В.П. Сиротинкин., *Зав. лаб.*, №7, (2006).
4. А.А. Русаков, *Рентгенография металлов*, Атомиздат, Москва (1977).
5. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*, МИСИС, Москва (2002).
6. Д.К. Боуэн, Б.К. Таннер. *Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография*, Наука, СПб (2002).
7. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. *Рентгеновская дифрактометрия*, Физматгиз, Москва (1963).
8. Ганс Нефф. *Прогнозирование технологических характеристик портланд-цемента методом рентгеновского анализа*. Bruker advanced x-ray solutions. 2005.
9. Агеев О.И. и др. *Рентгеновский дифрактометр с координатным детектором для исследования поликристаллов*. *Зав. Лаб.* 1985, №3, с.42 – 45.
10. Агеев О.И. и др. *Портативный радионуклидный анализатор напряжений на основе координатного детектора*. *Зав. Лаб.* 1987, №9, с.55 – 57.
11. И.В. Париллов, А.Ф. Сидохин, Е.Ф. Сидохин, В.П. Сиротинкин. *Рентгеновский дифрактометр с координатным детектором*. *Зав. лаб.* №7 2006.
12. <http://www.icdd.com/>