



УКРАЇНА

(19) UA (11) 78018 (13) C2
(51) МПК (2006)
G01N 23/20МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ ЗА ДОБРОВОЛЬСЬКИМ-ШВЕДОВИМ

1

2

(21) 20040907493

(22) 14.09.2004

(24) 15.02.2007

(46) 15.02.2007, Бюл. № 2, 2007 р.

(72) Шведов Леонід Костянтинівич, Новіков Микола Васильович, Добровольський Валентин Давидович

(73) Шведов Леонід Костянтинівич, Добровольський Валентин Давидович

(56) SU 1144040, 07.03.1985

SU 1793343, 07.02.1993

RU 2012872, 15.05.1994

RU 2114420, 27.06.1998

US 2805342, 03.09.1957

US 1292394, 11.10.1972

JP 4335147, 24.11.1992

(57) Спосіб рентгеноструктурного аналізу, за яким рентгенівську трубку розміщують на дифрактометрі, досліджуваний зразок встановлюють на столі гоніометра, опромінюють його пучком рентгенівських променів і реєструють інтенсивність дифрагованих променів за допомогою детектора, який відрізняється тим, що рентгенівську трубку розміщують на дифрактометрі із поворотом навколо своєї осі на 90°, отримують прямокутну проекцію фокальної плями та реєструють дефокусовані промені, які падають на щілину детектора.

Винахід відноситься до проведення фізико-хімічних експериментів з метою дослідження атомно-кристалічної структури та фізико-хімічних властивостей речовин за допомогою рентгенівського випромінювання, а саме до рентгеноструктурного аналізу речовин, і може бути використаний у наукових дослідженнях структури та властивостей зразків малих за розмірами (діаметром 0,1-0,5мм) при високих тисках і/або температурах. Особливістю рентгеноструктурних досліджень таких малих за розмірами зразків на стандартних дифрактометрах (типу ДРОН-3М) зі стандартними рентгенівськими трубками (типу БСВ) та сцинтиляційними детекторами є те, що отримувана дифракційна картина в цьому випадку має дуже низьку яскравість і тому потребує для її реєстрації досить значних витрат часу або взагалі не може бути зареєстрованою. Аби скоротити витрати часу на отримання дифракційного спектру від зразків таких малих розмірів використовують більш потужні джерела рентгенівського випромінювання (рентгенівські трубки з обертовим анодом) і зогнуті фокусуючі монохроматори [див. Shrt M.K.Ramamurthy Hight pressure x-ray diffraction in gunner geometry by a DAC. Convener, Technology offer Cell Indira Gandy Center for Atomic Recearch Kalpakkam 603102, Tamilwadu, India].

Відомий спосіб рентгеноструктурного аналізу [див. K.E.Brister, Y.K.Vohra, Ruoff A.L. Microcolli-

mated energy - dispersive x-ray diffraction apparatus for studies at megabar pressures with a synchrotron source. Rev.Sci.Instrum., (1986), v.57, №10, 2560-2563], який передбачає використання вельмишотвних синхротронних джерел рентгенівського випромінювання для скорочення часу випробувань до 15-20хв. і забезпечує непогану роздільну здатність отриманих дифракційних спектрів. Однак використання таких джерел в деяких випадках буває дуже незручним і не має сенсу з економічної точки зору, оскільки їх небагато і вони містяться лише у великих наукових центрах. Тому необхідно здійснювати тривалі відрядження з транспортуванням обладнання і достатньо великі фінансові витрати. Зазвичай при випробуваннях, особливо нових матеріалів, необхідно проводити велику кількість досліджень, тому такі поїздки на синхротронний випромінювач вкрай ускладнюють можливість їх проведення.

Відомий також найбільш близький за технічною суттю до винаходу спосіб рентгеноструктурного аналізу за схемою Бреґґа-Брентано, яку наведено на Фіг.1а [див. Русаков А.А. Рентгенография металлов. Учебник для вузов. М., Атомиздат, 1977, с.211-214], згідно з яким рентгенівську трубку розміщують на дифрактометрі так, що трубка і гоніометр утворюють жорстку систему, досліджуваний зразок CD (Фіг.1а) встановлюють на столі гоніометра, опромінюють його пучком рентгенівсь-

(13) C2

(11) 78018

(19) UA

ких променів і реєструють інтенсивність дифрагованих променів за допомогою детектора, при цьому рентгенівську трубку на дифрактометрі розміщують таким чином, щоб забезпечити фокусування дифрагованих променів, які падають на щілину детектора Е (Фіг.1а). Для виконання умов фокусування джерело випромінювання, в якості якого в цій схемі використовують точкову або лінійчасту проекцію F фокальної плями анода R рентгенівської трубки, повинно лежати разом з досліджуванним зразком CD і щілиною детектора Е на фокусуєму колі FGE. Цього досягають, як вказано вище, відповідною установкою рентгенівської трубки на дифрактометрі, тобто установкою її на відповідній відстані FG від зразка. Крім того відповідним обертанням рентгенівської трубки навколо своєї осі OO' встановлюють відповідний напрямок прямокутної фокальної плями - більший стороні прямокутника фокальної плями задають вертикальний напрямок (цей напрямок є перпендикулярним до горизонтальної площини фокусуємого кола FGE). Тому, якщо досліджуваний зразок має розмір CD (Фіг.1а), наприклад, 0,1мм, то у випадку застосування фокусуєчої схеми на стандартному дифрактометрі типу ДРОН-3М, на якому відстань FG від фокальної плями його рентгенівської трубки типу БСВ-27 до зразка складає 190мм, кут горизонтального розходження первинних променів β (який визначає вищевказаний телесний кут) складає всього 0,03 градуси.

Основним недоліком такої фокусуєчої схеми є те, що в разі значного зменшення розмірів досліджуваного зразка різко зменшується яскравість дифракційної картини внаслідок такого ж значного зменшення телесного кута, під яким випромінювання рентгенівської трубки падає на зразок (тобто внаслідок зменшення кута розходження первинного пучка β в площині фокусуємого кола FGE на Фіг.1а). Цей недолік - низька інтенсивність дифракційного спектру - робить недоцільним використання фокусуєчої схеми Брега-Брентано при рентгеноструктурних дослідженнях зразків малих розмірів (менше, ніж 0,5мм в діаметрі) на стандартних дифрактометрах.

В основу винаходу покладено завдання такого удосконалення способу рентгеноструктурного аналізу, при якому за рахунок проведення дефокусування дифрагованих променів внаслідок повороту рентгенівської трубки на 90 градусів і забезпечення прямокутної проекції фокальної плями стає можливим здійснювати процес на стандартному обладнанні з використанням стандартних лабораторних дифрактометрів без використання дорогого обладнання, більш, ніж на два порядки підвищити інтенсивність дифракційної картини від зразків малих за розмірами (менше 500мк), скоротити час реєстрації і, як наслідок, розширити технологічні можливості і підвищити продуктивність процесу проведення рентгеноструктурного аналізу досліджуваних зразків малих за розмірами, у тому числі при високому тиску і/або температурі.

Для вирішення цього завдання у способі рентгеноструктурного аналізу, згідно з яким рентгенівську трубку розміщують на дифрактометрі, досліджуваний зразок встановлюють на столі гоніометра, опромінюють його пучком рентгенівсь-

ких променів і реєструють інтенсивність дифрагованих променів за допомогою детектора, згідно винаходу рентгенівську трубку розміщують на дифрактометрі так, щоб забезпечити прямокутну проекцію фокальної плями і дефокусування дифрагованих променів, які падають на щілину детектора.

Перевагою пропонованого способу рентгеноструктурного аналізу є те, що його можна здійснювати на базі звичайних дифрактометрів, наприклад, ДРОН-3М без будь-яких змін їхньої конструкції. При розміщенні рентгенівської трубки на дифрактомері так, щоб забезпечити дефокусування дифрагованих променів, які падають на щілину детектора, більш, ніж на два порядки підвищується інтенсивність дифракційної картини при її достатньо високій контрастності і роздільній (дозволяючій) здатності. Таке значне підвищення інтенсивності дифракційної картини при застосуванні на стандартному дифрактометрі пропонованої дефокусуєчої схеми досягається за рахунок значного збільшення телесного кута, в якому рентгенівські промені виходять з усієї площі фокальної плями анода рентгенівської трубки і падають на досліджуваний зразок, дифрагують на ньому і потім реєструються детектором. У випадку застосування пропонованої дефокусуєчої схеми, приведеної на Фіг.1б, легко досягти на цьому ж дифрактометрі з цією ж рентгенівською трубкою кута горизонтального розходження дифрагованих променів β у 0,4 градуси шляхом повороту рентгенівської трубки навколо своєї осі OO' на 90 градусів. З фігури 1б видно, що вказаний кут розходження дифрагованих променів β дорівнює куту добору променів з фокальної плями аноду рентгенівської трубки АГВ, який визначається довжиною АВ фокальної плями та кутом її проекції α , що регулюється приблизно до величини 2-6°. Підбором α встановлюють необхідний найбільший кут β . З величиною кута β пов'язана не тільки яскравість дифракційної картини, а й її роздільність, яке погіршується із збільшенням β . Тому бажано, щоб величина β не перевищувала 0,3-0,4° для збереження розділення дифракційних спектрів на тому ж рівні, що у випадку застосування фокусуєчої схеми Брега-Брентано та великих розмірів зразків на стандартних дифрактометрах, тобто в разі проведення звичайного рентгеноструктурного аналізу речовин на звичайному дифрактометрі. При повороті рентгенівської трубки навколо осі OO' на 90° і переході завдяки цьому від фокусуєчої схеми до пропонованої дефокусуєчої змінюється геометрія проекції фокальної плями, тобто відбувається перехід від лінійчастої проекції фокальної плями до прямокутної (з шириною ВК в 1,26мм, якщо кут α вибрано в 6°, і висотою 2мм у випадку трубки БСВ-27, у якій довжина фокальної плями АВ становить 12мм) і збільшення телесного кута відбору випромінювання з усієї площі фокальної плями, що падає на зразок. Таким чином, зміна геометрії проекції фокальної плями при переході від фокусуєчої до пропонованої дефокусуєчої схеми дозволяє у випадку малих розмірів зразка (який можна вважати точкою) більш ефективно використати випромінювання рентгенівської трубки і залучити більшу кількість фотонів вказаного випромінювання, що

виходять з площини фокальної плями під різними кутами в більшому телесному куті до участі в утворенні дифракційної картини.

На кресленнях проілюстровано пропонований спосіб рентгеноструктурного аналізу, де на Фіг.1а представлено схему реалізації за способом-прототипом, а на Фіг.1б, в - за пропонованим способом: на відбивання 1б і проходження 1в, відповідно, а на Фіг.2а, б - дифрактограми, отримані за пропонованим способом рентгеноструктурного аналізу за схемою 1в: від зразка без навантаження 2а і з навантаженням 2б, відповідно.

Приклад конкретної реалізації пропонованого способу рентгеноструктурного аналізу.

Спосіб було здійснено на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М з використанням гострофокусної рентгенівської трубки потужністю 2,5кВт типу БСВ-27-Мо і сцинтиляційного детектора БДС-6. Рентгенівську трубку розміщували на дифрактометрі так, щоб забезпечити прямокутну проекцію фокальної плями, для цього повертали її навколо своєї осі на 90 градусів і таким чином забезпечували дефокусування дифрагованих променів, які падають на щілину детектора з малим кутом розходження, не більш $0,4^\circ$, досліджуваній зразок - порошок КС1 - розміщували в отворі сталевий гаскетки, яку встановлювали між алмазними ковадлами у апараті високого тиску і закріплювали останній нерухомо на столі гоніометра, опромінювали зразок пучком рентгенівських променів і реєстрували інтенсивність дифрагованих променів за допомогою детектора. На Фіг.2а приведено дифрактограму від досліджуваного зразка без прикладання навантаження, а на Фіг.2б - з прикладанням навантаження, що перевищує тиск поліморфного перетворення - 5ГПа. Дифракційна лінія в області подвійного кута Брега $13,1^\circ$ на дифракційному спектрі Фіг.2а належить вихідній фазі низького тиску порошку КС1 1 і обумовлена відбиттям від площини (200), а лінії в області $17,6^\circ$ та $19,9^\circ$ належать сталевій гаскетці. Про те, що відбулося фазове перетворення і з'явилась фаза високого тиску порошку КС1 11 із структурою CsCl після прикладання до зразка тиску у 5ГПа свідчить поява на дифрактограмі Фіг.2б лінії (110) при подвійному куті Брега в $15,6^\circ$. Умови отримання дифрактограм від зразка з порошку КС1, що наведені на Фіг.2, такі:

- час реєстрації кожної дифрактограми складав 18 хвилин
- пікова інтенсивність лінії (200) вихідної фази

порошку КС1 1-40імп./с

- ширина на полувисоті - $0,3^\circ$
- пікова інтенсивність лінії (110) фази високого тиску порошку КС1 11-20імп./с
- ширина на полувисоті лінії (ПО) - $0,32^\circ$
- режим роботи рентгенівської трубки БСВ-27 з Мо анодом - 40кВ, 25мА
- шаг сканування - $0,1$ градуса
- час рахунку в кожній точці дифракційного спектру - 10 секунд
- діаметр зразка з порошку КС1 - 200 мікрон.

Приведені дані дозволяють зробити наступні висновки: інтенсивності дифракційних ліній (200) та (110) обох фаз порошку КС1, враховуючи малі розміри зразка, мають достатньо високі значення, що дозволяє надійно фіксувати in situ як саме фазове перетворення, так і момент появи фази високого тиску при малій її кількості. Час реєстрації дифрактограм від зразків діаметром біля 0,2мм в кутовому діапазоні 10 градусів виявляється достатньо коротким і складає приблизно 20 хвилин. Пропонований спосіб рентгеноструктурного аналізу за дефокуруючою схемою Добровольського-Шведова, як видно із наведеного прикладу, виявився, таким чином, достатньо світлосильним, щоб забезпечити проведення рентгеноструктурних досліджень матеріалів від зразків малих розмірів (менше 0,5мм) на стандартному рентгенівському обладнанні типу ДРОН зі стандартними рентгенівськими трубками невеликої потужності 2,5кВт, в той час як на вказаному обладнанні отримання дифрактограм від зразків з порошку КС1 вказаного малого розміру за фокууючою схемою Брега-Брентано виявилось неможливим. З наведеного прикладу також видно, що пропонований спосіб дозволяє досягти суттєвого підвищення інтенсивності дифракційного спектру не за рахунок погіршення його кутового розділення (розрешення). Про це свідчить невелика кутова ширина дифракційних рефлексів (200) та (110) на їх напіввисоті - $0,3^\circ$ та $0,32^\circ$, відповідно. Наведені на Фіг.2 дифрактограми отримані при прикладанні до рентгенівської трубки напруги 40кВ при струмі 25мА, тобто з використанням лише 1кВт потужності з дозволених 2,5кВт. Якщо використати наявний резерв потужності в 1,5кВт і прикласти до рентгенівської трубки, наприклад напругу 50кВ при струмі 50мА, то за ті ж 20 хвилин можна отримувати дифрактограми аналогічні з наведеними але від зразків менших розмірів, ніж 0,2мм.

