

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-34-37

УДК (UDC) 543.426

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КЮВЕТ СО СВОЙСТВАМИ ОПТИЧЕСКОГО ЗАТВОРА НА РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКТОМЕТРАХ

© Галина Евгеньевна Абросимова, Иван Михайлович Шмытько

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия; e-mail: shim@issp.ac.ru

Статья поступила 24 октября 2017 г.

Атомную структуру веществ можно исследовать с помощью дифракционных рентгеновских методов. Для этого используют рентгеновские дифрактометры, конструкция которых включает два главных компонента: источник рентгеновского излучения и гониометр, содержащий детектор рассеянного излучения. В центре гониометра помещают держатель образца (кювету) с исследуемым материалом. В процессе углового сканирования образца и детектора регистрируют так называемый дифракционный спектр, отражающий структуру изучаемого вещества. Исследование, объектами которого могут быть кристаллические порошки, аморфные, нанокристаллические и частично кристаллические образцы, основано на так называемой схеме Брегга – Брентано ($\theta - 2\theta$ -сканирование), использующей расходящиеся рентгеновские пучки, падающие на поверхность образца. Это приводит к тому, что часто вместе с отражением от исследуемого объекта в детектор попадает и рассеянное излучение от кюветы. При исследовании поликристаллов рассеяние от кюветы не сильно искажает дифракционный спектр образца в силу значительной интенсивности кристаллических рефлексов. В случае аморфных веществ, нанокристаллических и частично кристаллических объектов такое рассеянное излучение может быть сравнимо с излучением от исследуемого объекта, что значительно затрудняет изучение структуры образца. Приведены результаты использования стандартных кювет, прилагаемых к широко применяемым рентгеновским дифрактометрам (D500, D5000 (Германия), D8 ADVANCE (Германия) и ДРОН (Россия)). Особое внимание уделено искажению рентгеновских спектров кюветами из пластика или аморфного кварца в случае изучения аморфных, частично кристаллических и нанокристаллических образцов. Предложены специальные кюветы, не дающие собственных отражений и не искажающие дифракционные спектры изучаемых объектов, — своего рода оптические затворы для фонового рассеяния. Такие кюветы представляют собой монокристаллические пластинки особой ориентации с цилиндрическими углублениями для образцов. Оценены преимущества монокристаллической кюветы из кремния в сравнении с пластиковой, поставляемой для дифрактометра D500, при исследовании аморфного образца.

Ключевые слова: методы контроля структуры; рентгеновские методы исследования; дифрактометрия; аморфные структуры, нанокристаллы; частично кристаллические структуры.

THE USE OF SINGLE-CRYSTAL CUVETTES WITH THE PROPERTIES OF AN OPTICAL SHUTTER IN X-RAY DIFFRACTOMETERS

© Galina E. Abrosimova, Ivan M. Shmytko

Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia; e-mail: shim@issp.ac.ru

Submitted October 24, 2017.

The atomic structure of substances can be studied using X-ray diffraction methods. X-ray diffractometers contains X-ray source and goniometer with a detector of scattered radiation. A sample holder (a cuvette) with the material under study is placed in the center of the goniometer. The diffraction spectrum which represents the structure of the sample under study is recorded upon angular scanning of the sample and detector. Study of crystalline powders, amorphous substances, nanocrystalline and partially crystalline objects is often based on the Bragg-Brentano scheme ($\theta - 2\theta$ -scanning) with divergent X-ray beams irradiating the entire sample surface. Scattered radiation from the cuvette can also enter the detector and affect the recorded diffraction spectrum. The aforementioned distortion is rather weak for polycrystalline samples due to strong intensity of crystalline reflections. However, when studying amorphous substances, nanocrystalline and partially crystalline objects, contribution of the scattered radiation can be compared with the radiation from the sample and thus interfere with an

unambiguous determination of the sample structure. The results of using standard cuvettes for X-ray diffractometers D500, D5000 (Siemens), D8 ADVANCE (Bruker) and DRON are analyzed with a special attention paid to distortion of X-ray spectra attributed to the use of cuvettes made of plastic or amorphous quartz when studying amorphous, nanocrystalline and partially crystalline samples. Special cuvettes, being a kind of optical shutters for background scattering, which do not distort the diffraction spectra of the objects under study are developed: single crystal plates of a special orientation with cylindrical cavities for the samples. The advantages of a single-crystal silicon cuvette compared to plastic cuvette usually supplied for D500 diffractometer are estimated when studying an amorphous sample.

Keywords: structure control methods; x-ray analysis; diffraction analysis; amorphous structure; nanocrystals; partially crystalline structure.

Разработка и создание новых материалов (аморфных, нанокристаллических, частично кристаллических и др.) требуют развития и совершенствования методов их исследования.

Как известно при рентгеноструктурном анализе существует проблема разделения вкладов в рассеяние рентгеновских лучей от образца и держателя (кюветы). В аморфных и частично кристаллических материалах велика доля диффузного рассеяния; в нанокристаллических образцах, особенно при размере нанокристаллов в несколько нанометров, дифракционная картина может быть чрезвычайно похожа на соответствующий спектр от аморфной фазы [1]. Даже при большем размере нанокристаллов (5 – 10 нм) на рентгенограммах присутствуют широкие отражения, в ряде случаев представляющие собой суперпозицию нескольких пиков [2], интерпретация которых требует знание положения, формы и полуширины каждого из рефлексов.

В настоящее время в дифрактометрах типа D500, D5000 (ФРГ), D8 ADVANCE (ФРГ) и серии ДРОН (Россия) используются кюветы из пластика или плавленого кварца — аморфного материала. Поэтому на рентгенограммах присутствуют диффузные максимумы, соответствующие кювете. В зависимости от исследуемого образца присутствие таких максимумов затрудняет (при частичном наложении на отражения от образца) или полностью исключает возможность корректной интерпретации результатов.

Цель работы — разработка специальных держателей (кювет), не дающих собственных отражений и не искажающих дифракционные картины.

На рис. 1 показаны стандартные кюветы, используемые в рентгеновских дифрактометрах типа D500 и ДРОН 4-7.

Кюветы для дифрактометров типа D500 сделаны из прочного пластика и имеют размеры 50 × 50 мм. Диаметр центральной углубленной части — 25, глубина — 2 мм. Кювета для дифрактометров ДРОН изготовлена из плавленого кварца, ее внешний диаметр составляет 36, внутренний — 28 мм, глубина меняется в зависимости от

держателя в пределах 1 – 2,5 мм. Недостатком является присутствие на рентгенограммах диффузных отражений от кювет. Кроме того, стандартные кюветы требуют большого объема исследуемого материала, что затрудняет анализ небольших образцов.

Для разработки кювет, лишенных отмеченных недостатков, использовали монокристаллы кремния и пластинчатого сапфира большого диаметра. Сначала исходный монокристалл ориентировали методом Лауэ так, чтобы срез, перпендикулярный выведенной оси (параллельно ему потом вырезали пластинки для кювет), обеспечивал наибольшую площадь поверхности и имел ориентацию, максимально отстоящую от других рациональных кристаллографических направлений. В этом случае исключается попадание в детектор излучения собственных монокристалльных отражений и «крыльев» от боковых отражений. При выборе ориентации подложки учитывали также расходимость падающего на образец пучка (обычно максимальная расходимость для обоих типов дифрактометров составляет 3°). Затем с помощью сетки Вульфа и стереографической проекции (рис. 2) выбирали необходимое направление среза и рассчитывали величину отклонения от имеющейся ориентации монокристалла.

На стереографической проекции с осью, соответствующей ориентации монокристалла, определяли «свободную» область, не содержащую других рациональных кристаллографических на-

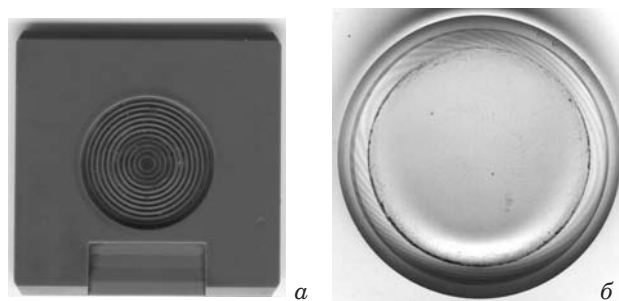


Рис. 1. Стандартные кюветы рентгеновских дифрактометров типа D500 (а) и ДРОН 4-7 (б)

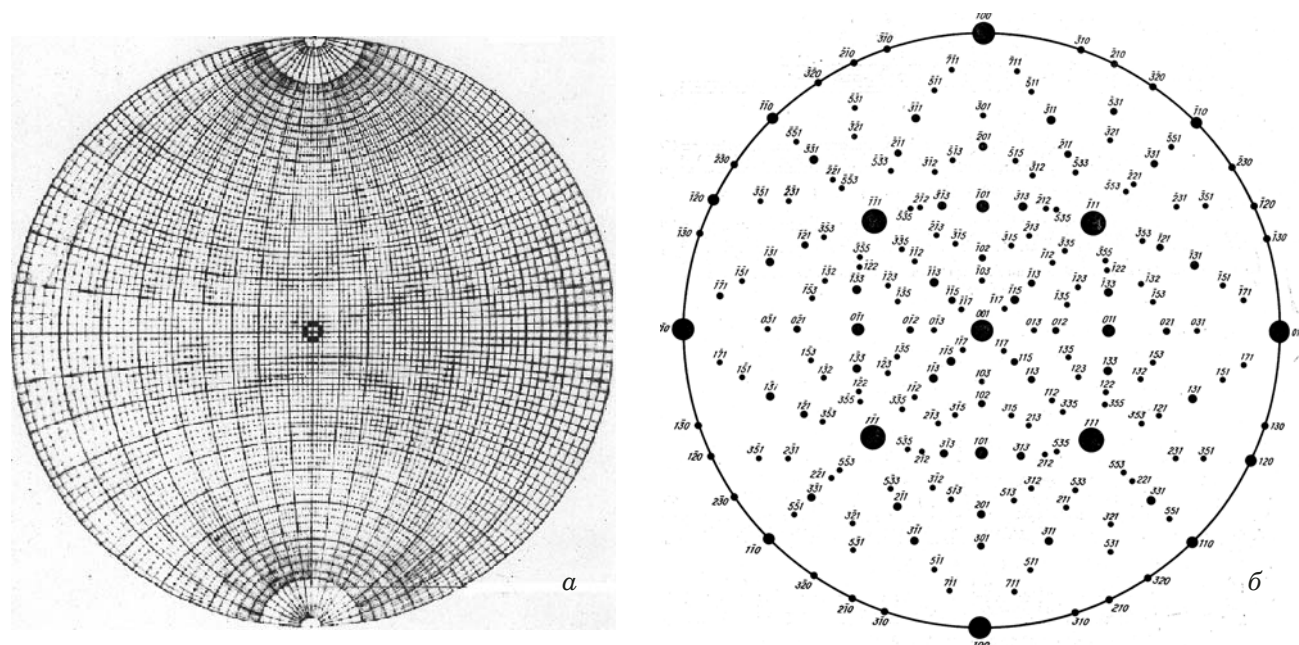


Рис. 2. Сетка Вульфа (а) и пример стереографической проекции (б) для кубической системы (ось проекции [001])

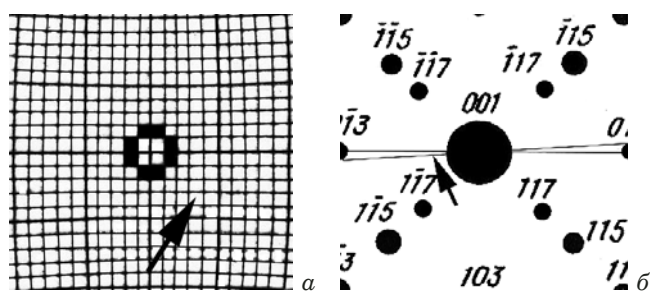


Рис. 3. Пример выбора ориентации верхней поверхности кюветы на сетке Вульфа (а) и стереографической проекции (б)

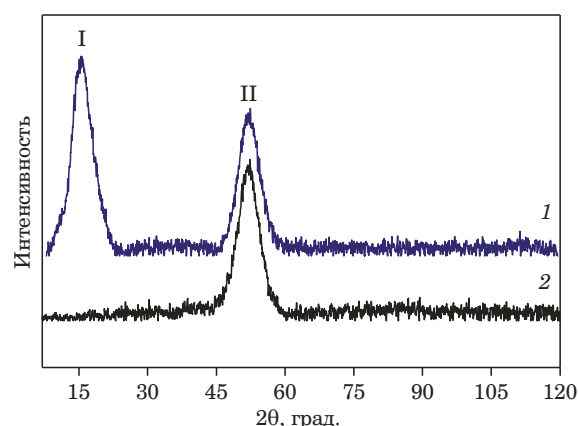


Рис. 5. Рентгенограмма аморфного образца $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$ на подложках из плавленого кварца (1) и монокристаллического кремния (2)



Рис. 4. Монокристаллическая кювета с углублением

правлений. После этого с помощью метода Лауэ выводили нужную ориентацию в монокристалле и перпендикулярно ей из образца вырезали пластинки нужной формы и размера для изготовления кювет.

На рис. 3 показан пример выбора ориентации кюветы на сетке Вульфа и стереографической

проекции (стрелками обозначены точки ориентации кюветы при наклоне оси [001] в направлениях [0 – 10] и [100] и с учетом доворота граней в собственной плоскости на 7° соответственно. Естественно, возможны и другие аналогичные отклонения и ориентации.

Чтобы получить кюветы для различного объема исследуемого вещества, в них высверливали цилиндрические углубления разного диаметра и глубины. На рис. 4 показана монокристаллическая кювета с углублением в центральной части (кювета наклеена на кварцевую подложку, размер которой обеспечивал правильное положение кюветы на столике гониометра).

С помощью таких кювет далее исследовали структуру ряда аморфных и частично кристаллических материалов. На рис. 5 представлена ди-

фрактограмма образца $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{13}\text{B}_9$. Диффузный максимум II ($2\theta = 52^\circ$) соответствует аморфной фазе указанного состава, а диффузный максимум I ($2\theta = 15,5^\circ$) — отражение от кюветы — не связан с образцом. Видно, что в случае кюветы из монокристаллического кремния (кривая 2) на рентгенограммах присутствуют отражения только от образца.

Таким образом, в результате исследования применения кювет разного типа для аморфных, нанокристаллических, частично кристаллических и полностью кристаллических образцов установили, что при анализе структуры кристаллических образцов с размером кристаллов более 500 нм возможно использование кювет любого типа, поставляемых с рентгеновскими дифрактомерами (за исключением случаев, когда параметр решетки присутствующей в образце кристаллической фазы, или фаз, достаточно велик, чтобы часть отражений оказалась в угловой области, соответствующей отражению от кюветы из плавного кварца или пластика). При исследовании структуры аморфных, нанокристаллических или

частично кристаллических образцов необходимо применять монокристаллические кюветы, не дающие собственных отражений и не искажающих дифракционную картину. Представленные подложки и кюветы из монокристаллов специальной ориентации позволяют полностью устранить фоновое излучение (кроме некогерентного излучения, свойственного всем материалам), выступая в роли оптических затворов [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Aronin A. S., Abrosimova G. E., Gurov A. F., Kir'yanov Yu. V., Molokanov V. V.** Nanocrystallization of bulk Zr – Cu – Ti metallic glass / *Mater. Sci. Eng.* 2001. Vol. A304 – 306. P. 375 – 379.
2. **Abrosimova G. E., Aronin A. S., Matveev D. V., Molorfionov V. V.** Formation and structure of bulk metallic glass $\text{Zr}_{50}\text{Ti}_{16}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{19}$. / *FTT*. 2004. Vol. 46. № 12. P. 2119 – 2123.
3. **Abrosimova G., Aronin A.** On decomposition of amorphous phase in metallic glasses / *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2017. Vol. 50. P. 55 – 61.
4. **Pershina E., Matveev D., Abrosimova G., Aronin A.** Formation of nanocrystals in an amorphous Al90Y10 alloy / *Materials Characterization*. 2017. Vol. 133. P. 87 – 93.