

УДК 548.734; 548.735.4; 548.735.6

А. В. Панченко, А. В. Алексеев, С. А. Громилов

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: anton.physnsu@gmail.com

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ДЕБАЯ – ШЕРРЕРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ*

Предложена экспресс-методика уточнения параметров элементарной ячейки поликристаллических образцов с большим коэффициентом поглощения (в том числе массивных). В основу положена схема Дебая – Шеррера, реализованная на дифрактометре Bruker X8APEX (MoK α -излучение, положения плоского двухкоординатного CCD-детектора $\pm 90^\circ 2\theta$, разрешение $1\,024 \times 1\,024$, время накопления 15 мин). Внешние эталоны – α -Al $_2$ O $_3$ и Au. Изучен шлиф металлической таблетки Ir $_{0,85}$ Re $_{0,15}$. Точность измерения параметра элементарной ячейки $a_{ГЦК} = 3,8470(4)$ Å подтверждена результатами исследования образца в геометрии Брэгга – Брентано.

Ключевые слова: метод Дебая – Шеррера, CCD-детектор, эталон, точность, параметры элементарной ячейки.

В настоящее время схема рентгенодифрактометрических исследований поликристаллов Дебая – Шеррера переживает второе рождение, связанное с использованием двухкоординатных CCD-детекторов. Даже в случае малых количеств вещества такая схема позволяет экспрессно проводить качественный и количественный рентгенофазовый анализ (РФА). В работах [1–3] была описана методика съемки поликристаллов на дифрактометре Bruker X8APEX, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором. Было показано, что, используя методику, можно получить достаточно точные рентгенографические характеристики (межплоскостные расстояния и относительные интенсивности отражений), но требуется учесть ряд факторов, таких как эксцентриситет образца, наклон детектора, ошибку в определении центра дифракционных

окружностей, ошибку измерения расстояния от образца до детектора.

Основная, до сих пор нерешенная, проблема схемы Дебая – Шеррера заключается в невозможности точного расчета значения коэффициента поглощения реального образца. Этот фактор приводит к сдвигу дифракционных линий [4. С. 281; 5. С. 238] и таким образом понижает точность определения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ). Влияние этого эффекта демонстрирует профиль дифракционного отражения (1 1 1), полученного от кусочка золотой проволоки диаметром 0,1 мм (рис. 1). Хорошо видно расщепление, которое не является дублетом α_1/α_2 .

Для уменьшения влияния поглощения в настоящей работе разработана методика съемки «на отражение», когда детектор располагается под углами $2\theta \geq 90^\circ$. Использо-

* Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Т. В. Дьячковой (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург) за получение образца и старшему научному сотруднику Г. Г. Гартвичу (НГУ, Научно-образовательный комплекс «Наносистемы и современные материалы», Новосибирск) за помощь при проведении экспериментов на ARL X'TRA. Работа выполнена при частичной поддержке Интеграционного проекта УрО РАН – СО РАН.

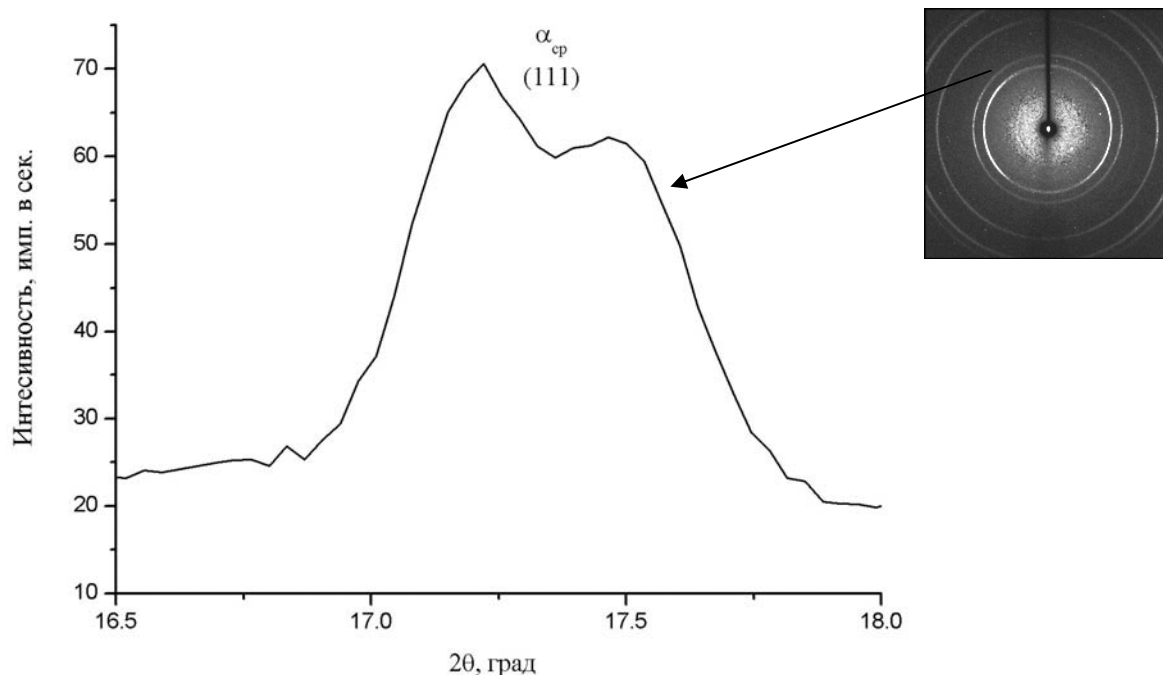


Рис. 1. Дифракционный пик Au (111). На вставке показана исходная дебаграмма (Bruker X8APEX, MoK α -излучение, двухкоординатный CCD-детектор, $2\theta = 0^\circ$)

вание такой схемы дается в сравнении с обычной съемкой на дифрактометре с геометрией Брэгга – Брентано.

Получение исходных нанокристаллических порошков Re и Ir описано в работах [6; 7], их готовили термическим восстановлением $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и NH_4ReO_4 в атмосфере водорода. По окончании реактор продували током гелия в течение десяти минут и быстро охлаждали в той же атмосфере. Размеры областей когерентного рассеяния для Ir – 96 нм, для Re – 25 нм. Затем готовили смесь с молярным соотношением Ir/Re = 0,85/0,15.

Термобарическая обработка полученной смеси проведена в ИХТТ УрО РАН на гидравлическом прессе ДО-137А со стандартной камерой высокого давления (КВД, 2 000 °С, 4 ГПа, выдерживание 10 мин) типа «тороид» (аналог наковален Бриджмена [8]). В результате была получена прочная металлическая таблетка (королек) диаметром около 3 мм.

Рентгенофазовый анализ полученного образца был выполнен на приборе ARL X'TRA (CuK α -излучение, схема Брэгга – Брентано, радиус гониометра $R = 260$ мм, приемная щель – 0,1 мм, полупроводнико-

вый детектор, комнатная температура). Исследуемую таблетку крепили в отверстии специальной кюветы, изготовленной из плавленого кварца. Эксперимент проведен в области углов 2θ 30–162° с шагом 0,05° и временем накопления 4 с. Можно отметить, что, несмотря на большое время эксперимента, нам не удалось достичь требуемой статистики счета. Все пики проиндцированы в ГЦК ячейке по аналогии с дифрактограммой металлического иридия: $a = 3,8394$, пр. гр. Fm-3m [9]. Это указывает на однофазность полученного твердого раствора $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$, и согласуется с фазовой диаграммой [10]. При уточнении ПЭЯ $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$ использовали три наиболее интенсивные дифракционные отражения: (331), (420), (422). В качестве внешнего эталона использовали поликристаллический Si ($a = 5,4309$, $\lambda\text{CuK}\alpha_1 = 1,54059$ Å). Среднее значение параметра a по трем пикам равно $3,8429(7)$ Å.

Предлагаемая методика уточнения ПЭЯ на приборе Bruker X8APEX (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор, внешний эталон – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, температура 23 °С) заключается в

следующем. На первом этапе мы использовали процедуру нахождения центра двухкоординатного детектора, описанную в работах [1–3]. В качестве внешнего эталона использован образец корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (керамика *NIST SRM-1976*, $a = 4,758846 \text{ \AA}$, $c = 12,99306 \text{ \AA}$). Однако оказалось, что интенсивность отражений в углах 2θ больше 80° очень слабая и за приемлемое время качественную дебаграмму получить не удастся, поэтому был использован второй внешний эталон – проволока Au диаметром 0,1 мм. С ее помощью удалось получить приемлемые по интенсивности дифракционные снимки в углах 2θ больше 80° . Таким образом, в данной работе мы использовали два эталона: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для углов 2θ до 40° и Au для углов больше 70° .

Так как ошибка определения межплоскостного расстояния уменьшается с увеличением угла 2θ , необходимо было расположить детектор под наибольшими углами. В схеме гониометра Bruker X8APEX значения этих углов разные в зависимости от знака угла (рис. 2). Исследование золотой проволоочки, используемой в качестве внешнего эталона, проводили следующим образом. Проволочку центрировали с помощью микроскопа и для устранения возможных систематических ошибок получали два дифракционных снимка при симметричных

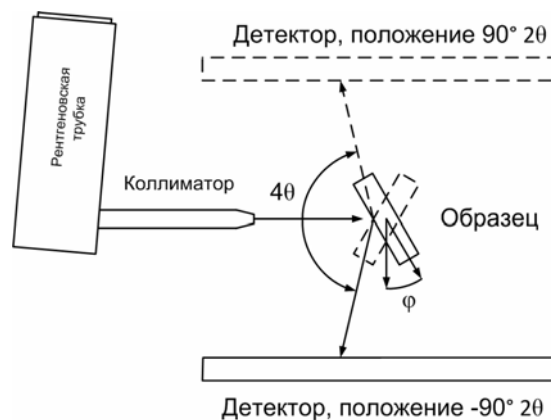


Рис. 2. Схема эксперимента

положениях детектора $\pm 90^\circ 2\theta$, в обоих случаях расстояние от образца до детектора – 50 мм (паспортная точность установки 0,5 мм). При обработке дебаграмм по программе XRD2DScan [11] учитывали положение центра детектора, определенное с помощью внешнего эталона $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В результате были получены две дифрактограммы и определены положения максимумов трех дифракционных пиков (711), (642), (733) по формуле $(2\theta_{hkl}^+ + 2\theta_{hkl}^-)/2$. При переходе к межплоскостным расстояниям была использована длина волны $\lambda_{\text{MoK}\alpha_1} = 0,7093165 \text{ \AA}$.

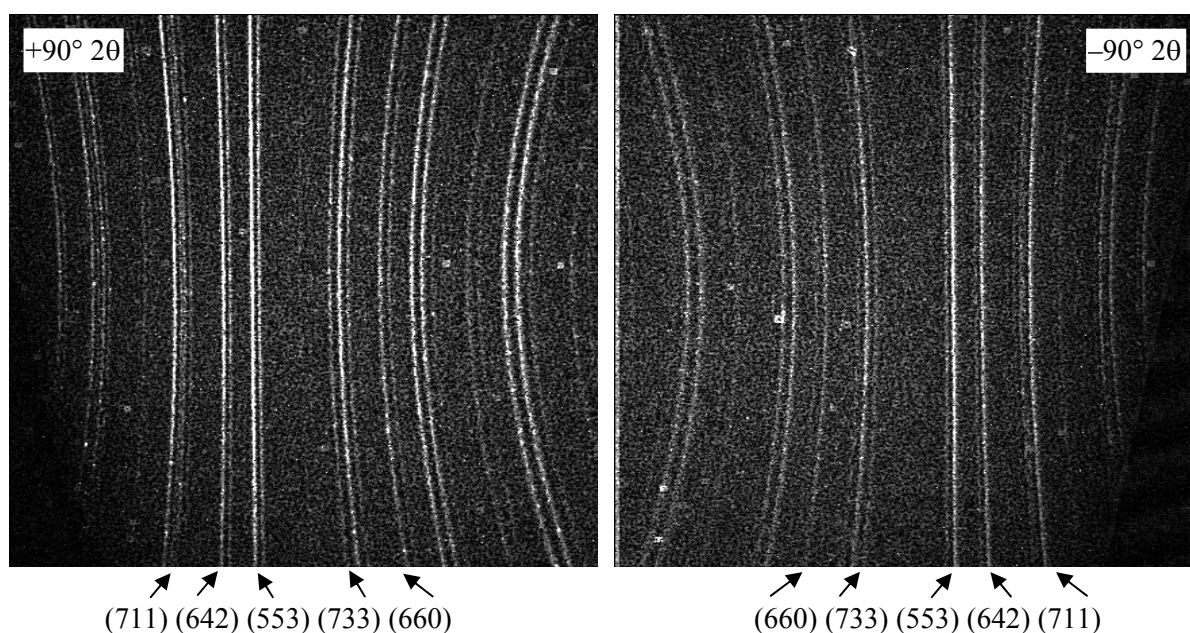


Рис. 3. Дебаграммы образца $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$ (Bruker X8APEX, $\text{MoK}\alpha$ -излучение, двухкоординатный CCD-детектор). Левая картина получена при положении детектора $2\theta = +90^\circ$, правая – при $2\theta = -90^\circ$. Показаны индексы дифракционных отражений, использованных при уточнении параметра элементарной ГЦК-ячейки

Результаты обработки дебаеграмм $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$

$2\theta^*$, град	h	k	l	d , Å	a , Å
82,335	7	1	1	0,5388	3,8477
87,260	6	4	2	0,5140	3,8464
90,195	5	5	3	0,5007	3,8460
98,000	7	3	3	0,4699	3,8465
102,900	6	6	0	0,4535	3,8480

$$* (2\theta_{hkl}^+ + 2\theta_{hkl}^-)/2.$$

Среднее значение параметра $a = 4,0762(9)$ Å. В скобках приведена погрешность измерения вычисленная исходя из того, что точность установки угла $\Delta 2\theta$ составляет $0,01^\circ$. Эталонное значение $a_{\text{Au}} = 4,0781$ Å.

Исследуемую таблетку $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$ крепили в специальном держателе и с помощью микроскопа проводили центровку. Для увеличения рабочей площади детектора образец разворачивали относительно первичного пучка на $\pm 20^\circ$ ф. Индицирование наиболее интенсивных пиков проведено исходя из значения $a = 3,8429(7)$ Å, полученного на ARL X'TRA (рис. 3). Рентгенографические данные приведены в таблице. Положение отражения (711) $82,335^\circ 2\theta$ было скорректировано на данные для внешнего эталона Au, в результате получено значение $a = 3,8480(8)$ Å. В скобках дана погрешность измерения, вычисленная исходя из $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$. Среднее значение параметра a по пяти отражениям равно $3,8469(4)$ Å, при уточнении методом наименьших квадратов по указанным линиям получено значение $a = 3,8470(4)$ Å. Таким образом, разница в значениях параметра a , полученных в двух экспериментах (ARL X'TRA и Bruker X8APEX) составляет $0,004$ Å. Погрешность измерения, вычисленная исходя из $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$, составляет $0,0007$ Å. Это вполне удовлетворительный результат, лучшую точность можно достичь при использовании внутренних эталонов. В случае прочной металлической таблетки это не представляется возможным.

Выводы

На примере исследования металлической частицы $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$ описана экспресс-методика исследования компактных сильнопоглощающих (в том числе массивных) поли-

кристаллических образцов на монокристалльном дифрактометре, оснащённом двухкоординатным детектором. Методика является своеобразным гибридом схем Брэгга – Brentano и Дебая – Шеррера. От первой взято использование образца, размер которого превышает размер первичного рентгеновского пучка, и регистрация рефлексов «на отражение». От второй – узкий коллимированный пучок и одновременная регистрация большого интервала углов 2θ .

Список литературы

1. Алексеев А. В., Громилов С. А. Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллических образцов, представленных в микроколичестве // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, №4. С. 772–784.
2. Алексеев А. В., Громилов С. А. Проведение количественного рентгенофазового анализа на монокристалльном дифрактометре, оснащённом плоским двухкоординатным детектором // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51, №1. С. 162–171.
3. Алексеев А. В. Развитие метода Дебая – Шеррера для характеристики кристаллических фаз, представленных в микроколичествах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2010. 19 с.
4. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М.: Иностран. лит., 1961. 363 с.
5. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. 399с.
6. Громилов С. А., Корнев С. В., Корольков И. В., Юсенко К. В., Байдина И. А. Синтез неравновесных твердых растворов $\text{Ir}_x\text{Re}_{1-x}$. Кристаллическая структура $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45, №3. С. 508–515.

7. Громилов С. А., Корольков И. В., Юсенко К. В., Корнев С. В., Дьячкова Т. В., Зайнулин Ю. Г., Тютюнник А. П. Фазовые превращения твердого раствора $\text{Re}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}$ // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46, № 3. С. 487–491.
8. Брэдди К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. М.: Мир, 1972. 231 с.
9. Powder Diffraction File. PDF-2/Release 2009. International Centre for Diffraction Data. USA. 2009.
10. Савицкий Е. М., Тылкина М. А., Поварова К. Б. Сплавы рения. М.: Наука. 1965. 335 с.
11. Rodriguez-Navarro A. XRD2D Scan: New Software for Polycrystalline Materials Characterization Using Two-Dimensional X-Ray Diffraction // J. of Applied Crystallography. 2006. Vol. 39. No. 6. P. 905.

Материал поступил в редколлегию 04.08.2011

A. V. Panchenko, A. V. Alekseev, S. A. Gromilov

DEVELOPMENT OF DEBYE – SCHERRER METHOD FOR STUDY OF POLYCRYSTALLINE SAMPLES

A quick test has been proposed for the refinement of the unit cell parameters of polycrystalline samples including massive those with a large absorption coefficient. The Debye – Scherrer scheme used as the basis was realized on a Bruker X8APEX diffractometer (MoK_α radiation, the plate two-coordinate CCD detector position $2\theta \pm 90^\circ$, the resolution 1024×1024 , accumulation time 15 min). External standards were $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Au. A polished section of the $\text{Ir}_{0,85}\text{Re}_{0,15}$ metal tablet was studied. The measurement precision of the unit cell parameter, $a_{\text{fcc}} = 3.8470(4)$ Å, was confirmed by studying the sample in the Bragg-Brentano geometry.

Keywords: Debye – Scherrer method, CCD detector, standard, precision, unit cell parameters.