

# Письма в редакцию

---

УДК 558.21

Н. В. Новиков, Ю. Н. Кривошея, Л. К. Шведов (г. Киев)

## **Точность дифрактограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре по методу Добровольского-Шведова в ячейке с алмазными наковальнями**

*Проведен анализ точности дифрактограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-3 по методу Добровольского-Шведова в ячейке с алмазными наковальнями. В качестве образцов были использованы общепринятые эталонные материалы – поликристаллический кремний и NaCl, а долговременную стабильность проверяли на стальном образце.*

**Ключевые слова:** рентгеноструктурный анализ, дифрактометр, дифрактограмма, ячейка с алмазными наковальнями.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) является мощным инструментом по определению структурных и фазовых изменений различных материалов под действием высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций. При этом большое значение имеет точность определения этих изменений для достижения требуемых характеристик исследуемых материалов.

Наиболее удобно проводить такие исследования с помощью ячейки с алмазными наковальнями *in situ* совместно с рентгеновским дифрактометром или синхротронным источником излучения [1, 2]. Эта методика получила широкое распространение в мире благодаря следующим преимуществам:

- возможности достижения в образце давлений более 100 ГПа и температур до 4500 К (при лазерном нагреве) и до 1300 К (при резистивном нагреве);
- создания в образце сдвиговых деформаций, гидростатического и негидростатического сжатия;
- проведения оптических, спектроскопических и рентгеновских исследований образца *in situ*;
- возможности количественного измерения толщины, размера фаз, величины сжатия, сдвиговой деформации и перемещения материала образца за счет пластического течения.

Однако малые (диаметром не более 0,5 мм) размеры образца представляют определенные трудности при проведении РСА, особенно при использова-

нии рентгеновского дифрактометра. Например, в [1] представлена дифрактограмма кристаллического йода при давлении 20,6 ГПа, полученная в ячейке с алмазными наковальнями *in situ* на дифрактометре с обычной рентгеновской трубкой мощностью около 3 кВт. Интенсивность самой максимальной дифракционной линии (112) составляет всего 0,14 импульсов в секунду при контрастности этой линии равной 4. Такая дифрактограмма позволяет регистрировать ее или очень дорогостоящим охлаждаемым позиционно-чувствительным детектором, или на чувствительную фотопленку с большим временем экспозиции (около 10 ч). Обычным сцинтилляционным детектором этого сделать нельзя.

Для сокращения времени регистрации используют дорогостоящие дифрактометры, имеющие рентгеновскую трубку с вращающимся анодом мощностью до 18 кВт [2], или синхротронные источники рентгеновского излучения [3, 4]. Это приводит к значительному увеличению стоимости проведения экспериментов.

Авторами в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля Нан Украины (ИСМ) разработана новая оригинальная светосильная схема проведения PCA *in situ* по методу Добровольского-Шведова в сдвиговом аппарате высокого давления с алмазными наковальнями (shear diamond anvil cell – SDAC), которая может применяться в обычном дифрактометре ДРОН-3 без значительной его переделки [5]. Используются обычные стандартные сцинтилляционный детектор и молибденовая рентгеновская трубка с характеристическим излучением с длиной волны  $\sim 0,7 \text{ \AA}$  типа БСВ-27-Мо мощностью не более 2,5 кВт. Время регистрации от нескольких минут и более в зависимости от материала, шага сканирования и диапазона дифракционных углов. [6]. Также были разработаны новые системы управления работой дифрактометра и регистрации полученных дифрактограмм для полной автоматизации процесса измерения с использованием современного компьютера типа РС IBM с соответствующим программным обеспечением, работающим под управлением операционной системы Windows XP.

Целью настоящей работы был анализ точности дифрактограмм, полученных в SDAC *in situ* на рентгеновском дифрактометре по схеме Добровольского-Шведова, и их сравнение с полученными по общепринятой для дифрактометров ДРОН схеме Брегга-Брентано. Как образец использовали поликристаллический кремний высокой чистоты, который является общепринятым эталонным материалом для дифракционных исследований.

Аналогичные измерения без SDAC таких же образцов из поликристаллического кремния проводили на дифрактометре ДРОН-3 в Киевском национальном университете им. Тараса Шевченко (КНУ) по общепринятой схеме измерения Брегга-Брентано.

Анализ полученных дифрактограмм проводили в ручном режиме с использованием программы PowderCell 2.4 for Windows, разработанной W. Kraus и G. Nolze в 2000 году.

Образец из поликристаллического кремния устанавливали между алмазными наковальнями в SDAC, закрепляли на гониометрическом устройстве ГУР-8 дифрактометра ДРОН-3, работающего по схеме Добровольского-Шведова, и проводился его PCA. Такие же измерения без SDAC этого же образца проводили на дифрактометре ДРОН-3 в КНУ по схеме Брегга-Брентано. Полученные дифрактограммы показаны на рис. 1, а их анализ представлен в таблице. Максимальная погрешность положения дифракционных линий не превышала 0,052 град.

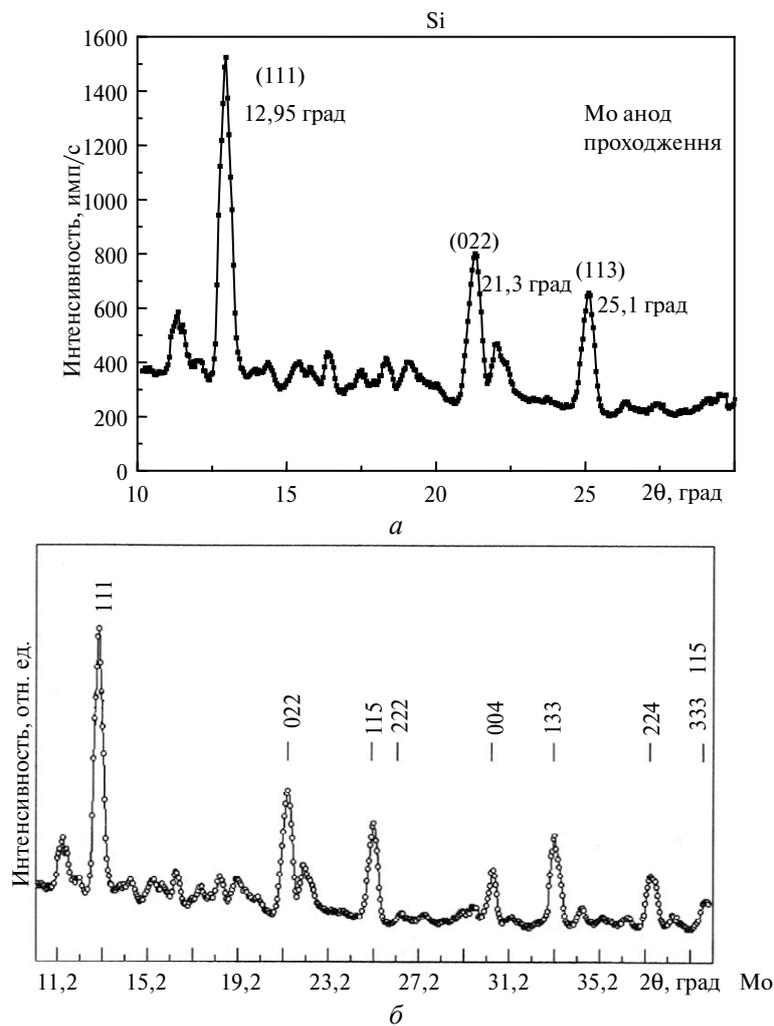


Рис. 1. Дифрактограммы эталонного образца из кремния, полученные на дифрактометре ДРОН-3 в ИСМ по схеме Добровольского-Шведова (а) и в КНУ по схеме Брэгга-Брентано (б).

**Параметры дифракционных спектров эталонного образца из кремния, полученных на дифрактометре ДРОН-3 в ИСМ по схеме Добровольского-Шведова и в КНУ по схеме Брэгга-Брентано**

(hkl)	2θ, град		Абсолютная погрешность Δ2θ, град
	КНУ	ИСМ	
(111)	12,926	12,95	0,024
(022)	21,262	21,3	0,038
(113)	25,048	25,1	0,052

Кроме того, оценку абсолютной погрешности рентгеновского дифрактометра, работающего по схеме Добровольского-Шведова, проводили по дифрактограмме поликристаллического NaCl с последующим сравнением результатов с табличными значениями. Использовали химически чистый порошок NaCl, отожженный в течение 30 мин при 400 °С для удаления из него

влага. С ростом угла дифракции погрешность увеличивается, но не превышает 0,35 град (рис. 2).

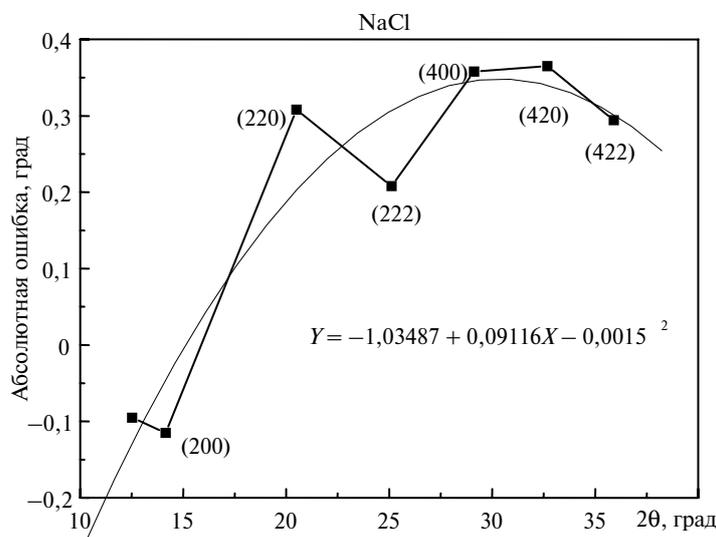


Рис. 2. Абсолютная погрешность положения дифракционных линий эталонного образца из поликристаллического NaCl, полученных на автоматическом рентгеновском дифрактометре по схеме Добровольского-Шведова.

Долговременную стабильность проверяли на стальном образце в виде пластины толщиной 100 мкм и диаметром около 3 мм. Снятие дифрактограмм проводили в течение двух недель приблизительно через каждые два-три дня на одном образце, установленном в SDAC между алмазными наковальнями. Максимальное отклонение в положении дифракционных линий составляет 0,12 град для линии (220) при больших (около 28 град) значениях углов дифракции. Для малых углов дифракции дифракционные линии практически совпадают.

Таким образом, наибольшую погрешность получили при исследовании NaCl, она составляет 0,35 град, что не превышает инструментальной ширины дифракционного максимума дифрактометра (0,4 град). Вероятно, это связано с тем, что имеющиеся табличные данные получены для образца с несколько иными свойствами.

Наиболее близкими оказались результаты прямых измерений одного и того же поликристаллического образца кремния на дифрактометре в ИСМ по схеме Добровольского-Шведова и в КНУ по схеме Брэгга-Брентано. Максимальная погрешность не превышает 0,052 град, что намного меньше инструментальной ширины используемых дифрактометров.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Белявиной за проведенные измерения поликристаллического образца кремния на дифрактометре ДРОН-3.

*Проведено аналіз точності дифрактограм, отриманих на рентгенівському дифрактометрі типу ДРОН-3 за методом Добровольського-Шведова в комірці з алмазними ковадлами. Як зразки було використано загальноприйняті еталонні матеріали – полікристалічний кремній і NaCl, а довготривалу стабільність перевіряли на сталевому зразку.*

**Ключові слова:** рентгеноструктурний аналіз, дифрактометр, дифрактограма, комірکا з алмазними ковадлами.

*There was analyzed of the accuracy of the diffraction patterns obtained on the X-ray diffractometer type as DRON-3 by Dobrowolski-Shvedov's method at a diamond anvil cell. There were used the common reference materials polycrystalline silicon and NaCl as the samples and for the long-term stability was used a steel sample.*

**Keywords:** X-ray analysis, diffractometer, diffraction pattern, diamond anvil cell.

1. Takemura K., Shimomura O., Tsuji K., Minomura S. Diamond-anvil pressure cell for X-ray diffraction studies with a solid-state detector or a position-sensitive proportional counter // High Temp.-High Press. – 1979. – **11**. – P. 311–316.
2. Sahu P. Ch., Takemura K., Yusa H. Synthesis experiments on B-Sb, Ge-Sb, and Xe-Pd systems using a laser heated diamond anvil cell // High Press. Res. – 2001. – **21**. – P. 41–50.
3. Yanzhang Ma, Ho-kwang Mao, Russell J. Hemley *et al.* Two-dimensional energy dispersive X-ray diffraction at high pressures and temperatures // Rev. Sci. Instrum. – 2001. – **72**, N 2. – P. 1302–1305.
4. Brister K. E., Vohra Y. K., Ruoff A. L. Microcollimated energy-dispersive X-ray diffraction apparatus for studies at megabar pressures with a synchrotron source // *Ibid.* – 1986. – **57**, N 10. – P. 2560–2563.
5. Пат. 78018 Україна, МПК G01N23/20. Спосіб рентгеноструктурного аналізу за Добровольським-Шведовим / В. Д. Добровольський, Л. К. Шведов, М. В. Новіков. – Заявл. 14.09.2004; Опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.
6. Novikov N. V., Shvedov L. K., Dobrovolsky V. D. *et al.* The apparatus for carrying out of X-ray diffraction analysis of different materials at high pressures in DAC *in situ* // Radiation Phys. Chem. – 2004. – **71**, N 3–4. – P. 741–742.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 19.12.12