



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии  
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

---

**Дифракционный эксперимент:  
оборудование, пробоподготовка, условия  
съемки**

---

**Москва 2011. Курс для МФТИ.**

# Содержание

---

## **1. Оборудование для регистрации дифрактограмм**

1.2 Источники излучения

1.2 Детекторы

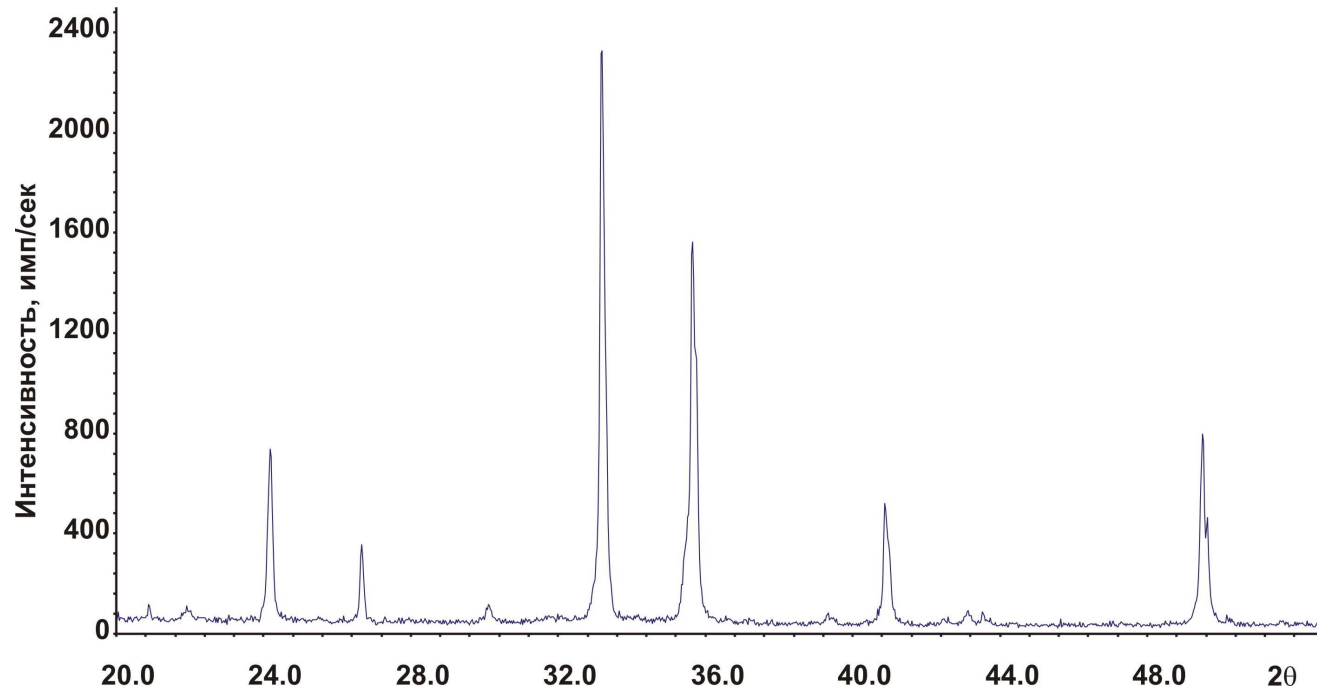
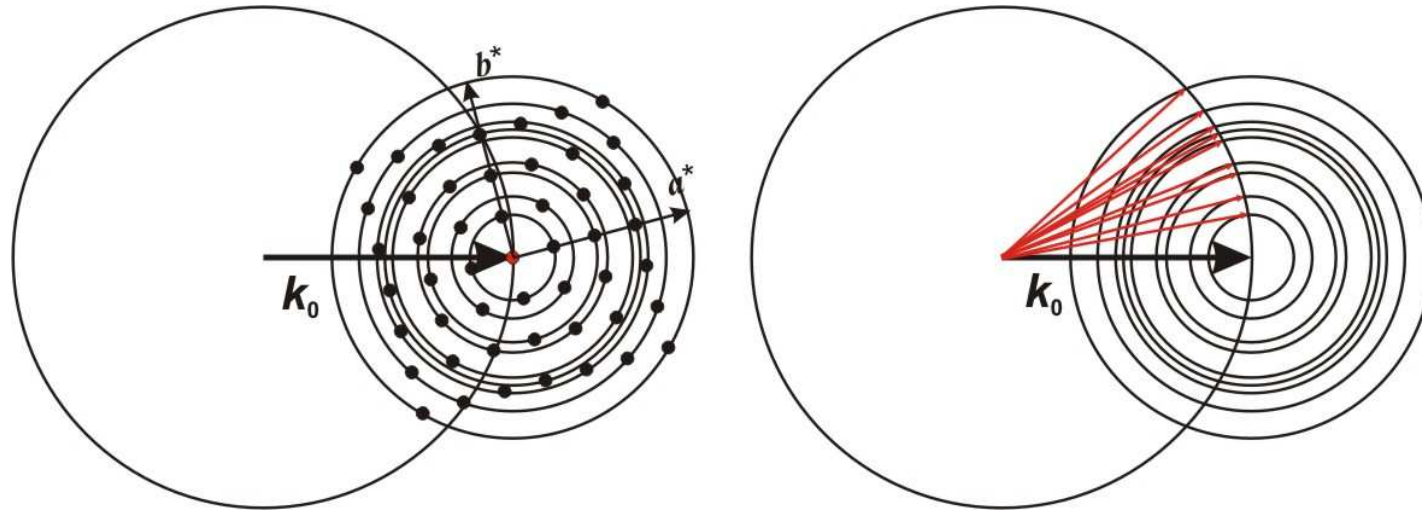
1.3 Рентгеновская оптика

1.4 Геометрии съемки

## **2. Пробоподготовка**

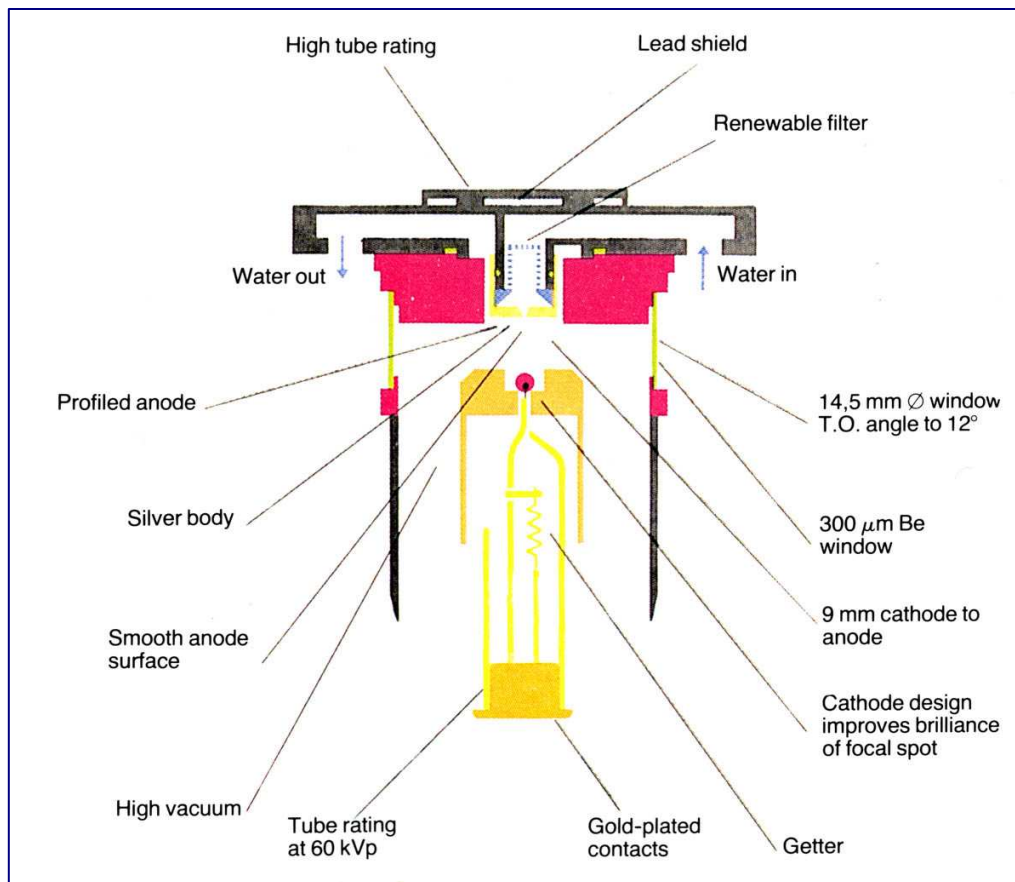
## **3. Условия съемки**

# Задача регистрации дифрактограмм



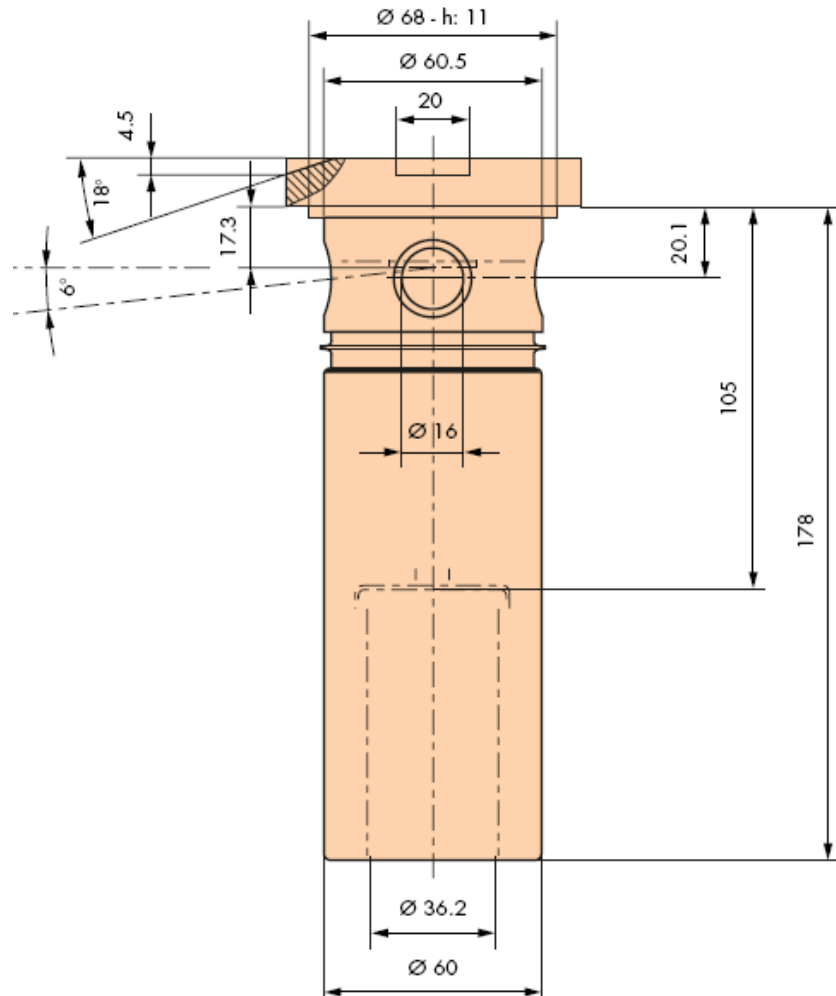
# 1.1 Источники излучения

## Отпаянная рентгеновская трубка (до 3 kW)

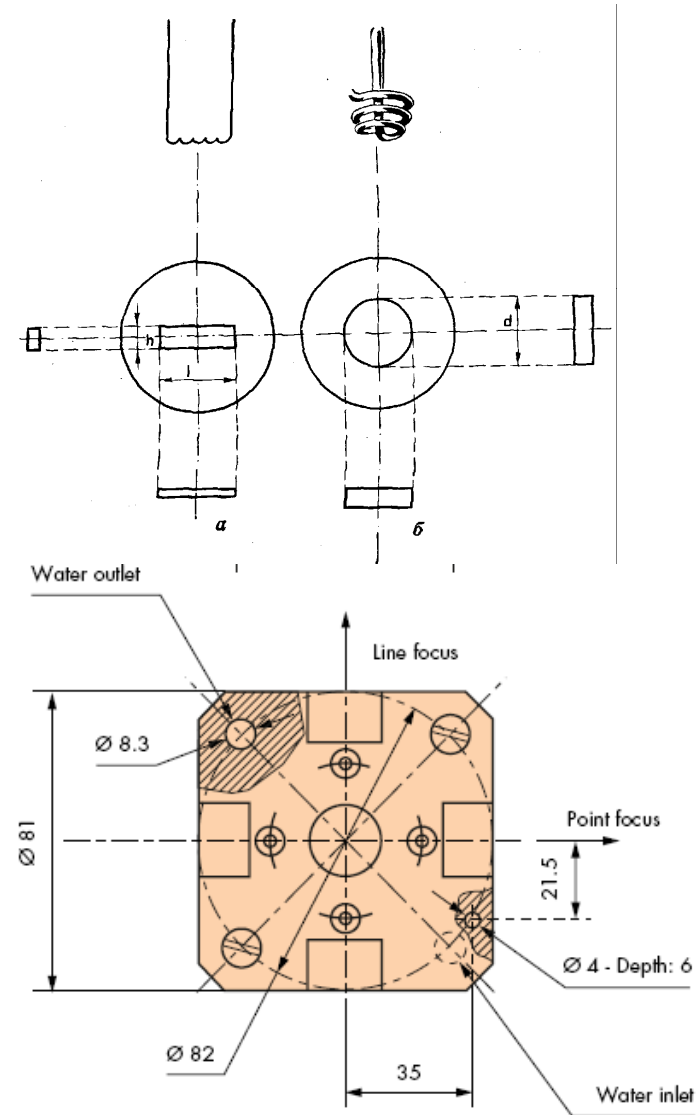


**90% современных порошковых дифрактометров оборудовано такими трубками**

# 1.1 Источники излучения



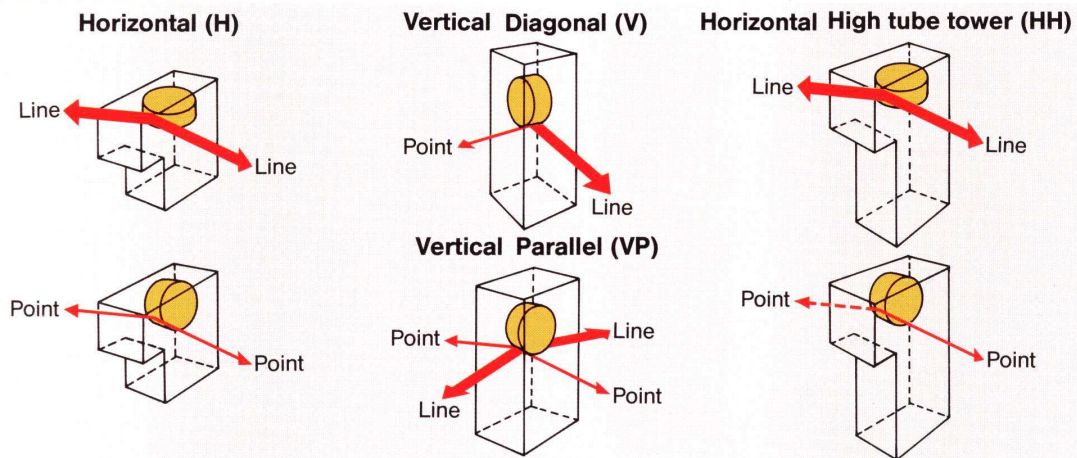
Размер фокального пятна 0.4×12 мм (LFF)



# 1.1 Источники излучения

## Рентгеновские трубки с вращающимся анодом

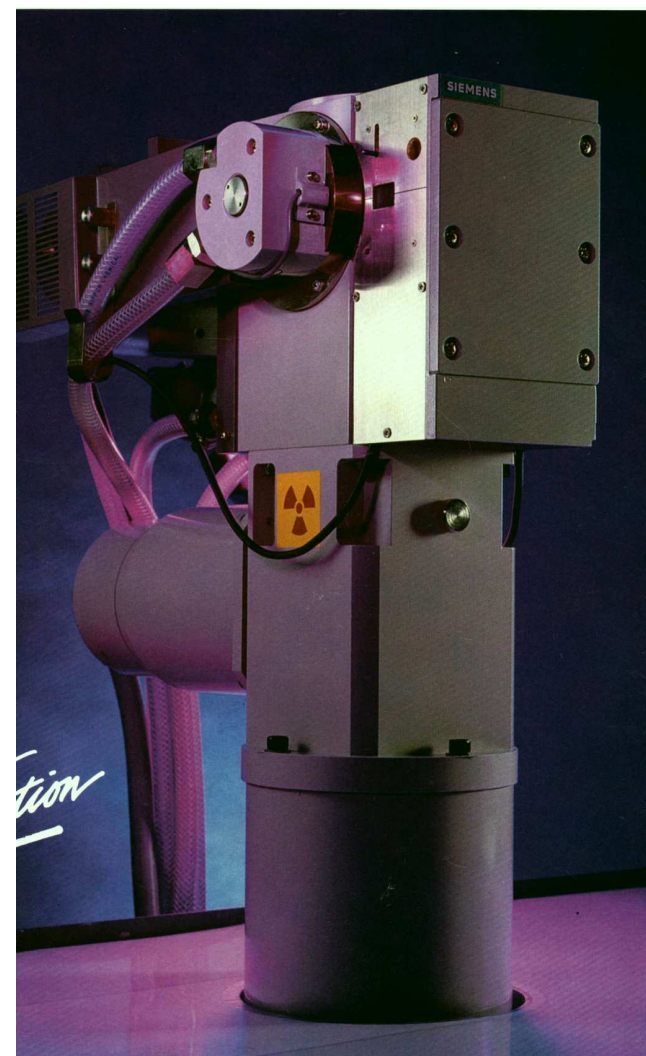
### ■ TUBE HOUSING DESIGNS



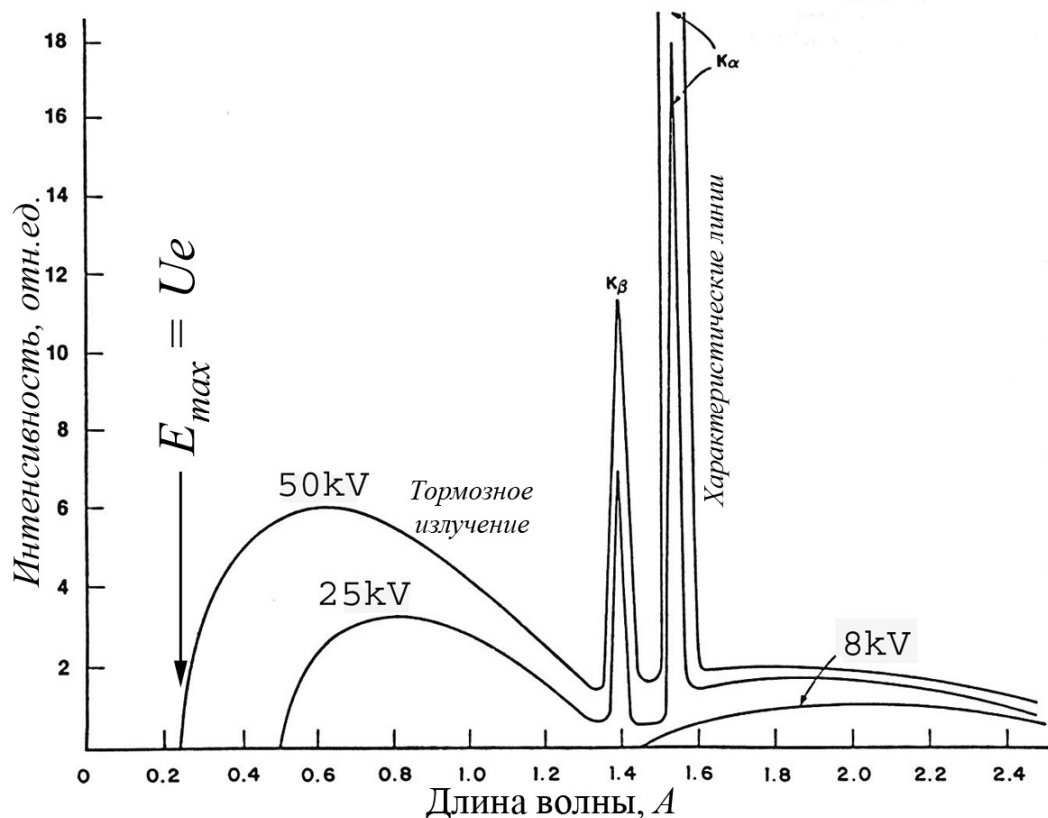
**Мощность до 30-35 kW  
(в серийных устройствах – 18 kW)**

Основная проблема - поддержание вакуума.

При недостаточном вакууме выгорают анод и нить катода!



# 1.1 Источники излучения



Характеристическое излучение:

$$I \sim i \times (U - U_0)^n, 1.6 < n < 2 \quad U_0(\text{Cu}) \sim 9 \text{ кВ}$$

Тормозное излучение (белый спектр):

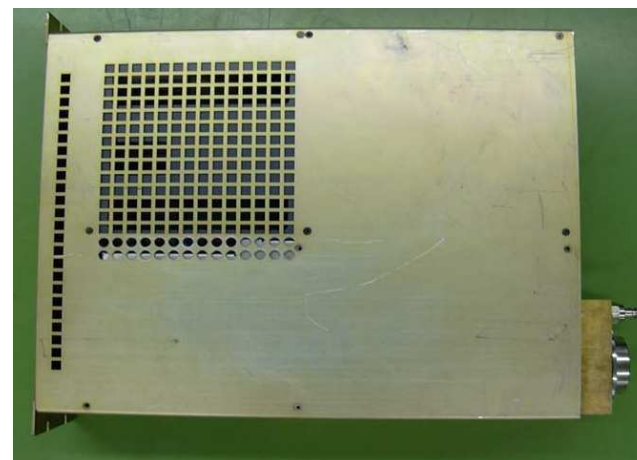
$$I \sim i \times U^2 Z, Z - \text{ атомный номер материала анода}$$

Обычный режим работы  
трубки с Cu-анодом:

$$U = 40-45 \text{ кВ}$$

$$I = 30-45 \text{ мА}$$

**Высоковольтный генератор**



Современные генераторы –  
импульсные источники  
питания + высоковольтный  
трансформатор + диодный  
умножитель

## 1.2 Детекторы (точечные)

### Пропорциональный



$$\lambda = 0.7 - 3.5 \text{ \AA}$$

временное разрешение  $10^{-7}$  с

мёртвое время  $10^{-5}$  с

Наполнение  $\text{Ar}(\text{Xe}) + 10\% \text{CH}_4$

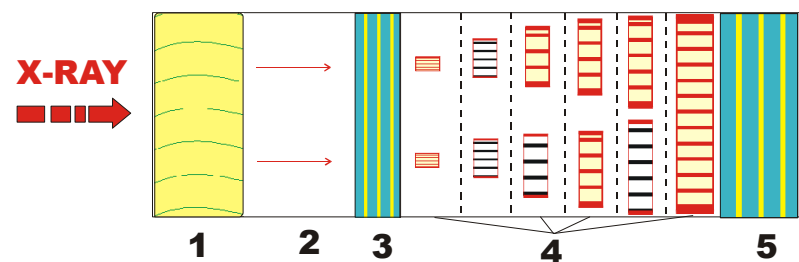
Эффективность для  $\text{CuK}\alpha \approx 60\%$

Динамический диапазон 0 - 1.5-2 Мимп/с

#### Недостатки:

- амплитуда импульса зависит от состава газовой смеси
- невысокое временное разрешение

### Сцинтилляционный



1. Кристалл-сцинтиллятор

2. Световод

3. Фотокатод ФЭУ

4. Динады

5. Анод ФЭУ

$$\lambda = 0.5 - 2.5 \text{ \AA}$$

временное разрешение  $10^{-9}$  с

мёртвое время  $10^{-8}$  с

Эффективность для  $\text{CuK}\alpha \approx 95\%$

Динамический диапазон 0 - 2-2.5 Мимп/с

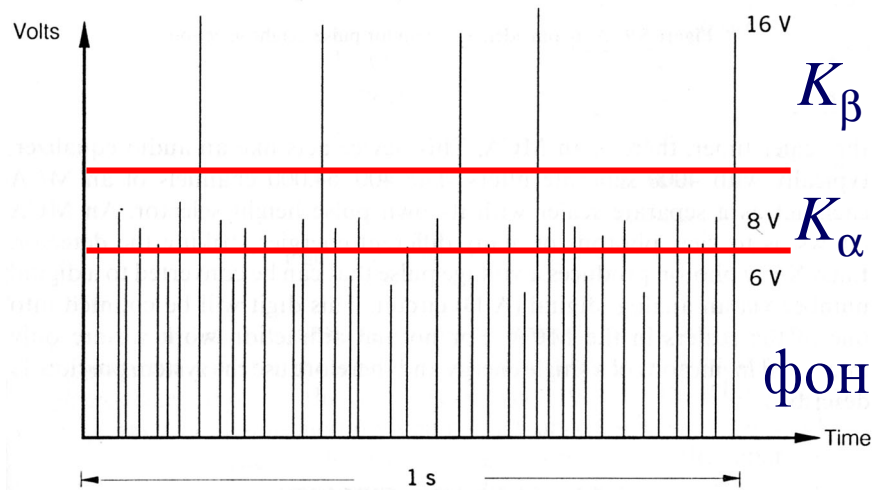
#### Кристаллы:

$\text{NaI}(\text{TI})$   $\text{ZnS}(\text{Ag})$   $\text{CsI}(\text{TI})$



## 1.2 Детекторы (точечные)

### Твердотельные полупроводниковые детекторы Si(Li)



Детектор	Разрешение (eV)	Разрешение (%) для $\text{CuK}\alpha$
Сцинтилляционный	3638	45.3
Пропорциональный	1086	13.5
Si(Li)	160	2.0

#### **Достоинства:**

Высокое энергетическое разрешение

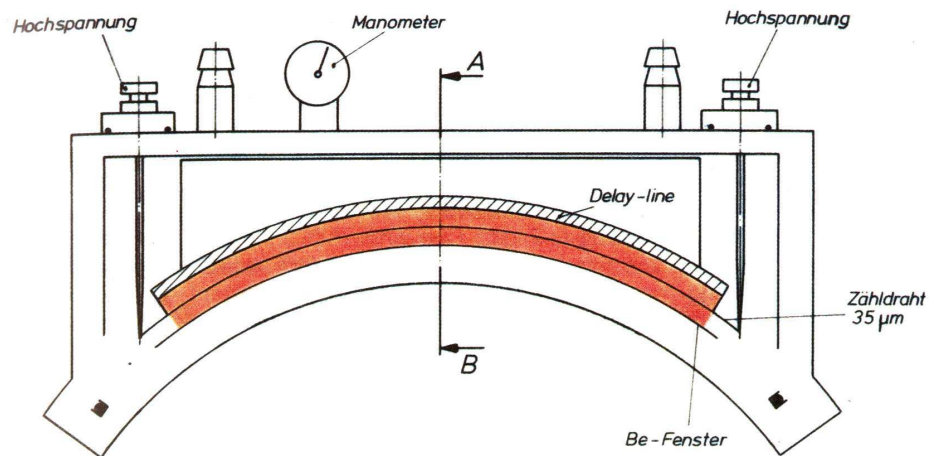
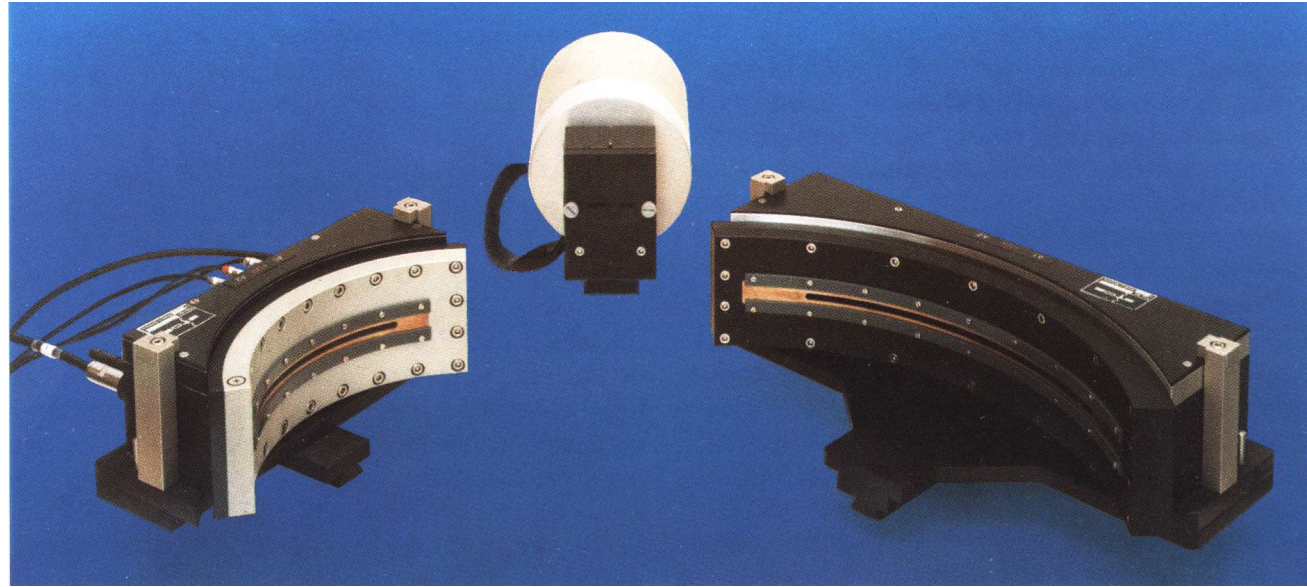
#### **Недостатки:**

Малый динамический диапазон (обычно до  $10^5$  имп/сек)

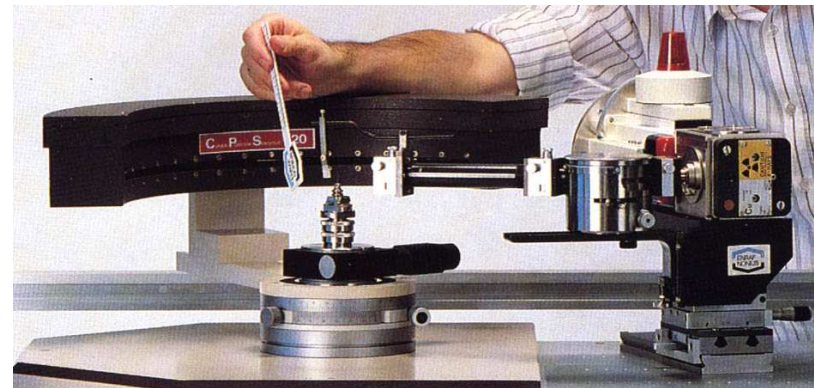
## 1.2 Детекторы (координатные)

**PSD**  
(Positional  
Sensitive  
Detector)

**Газонаполненные  
PSD**



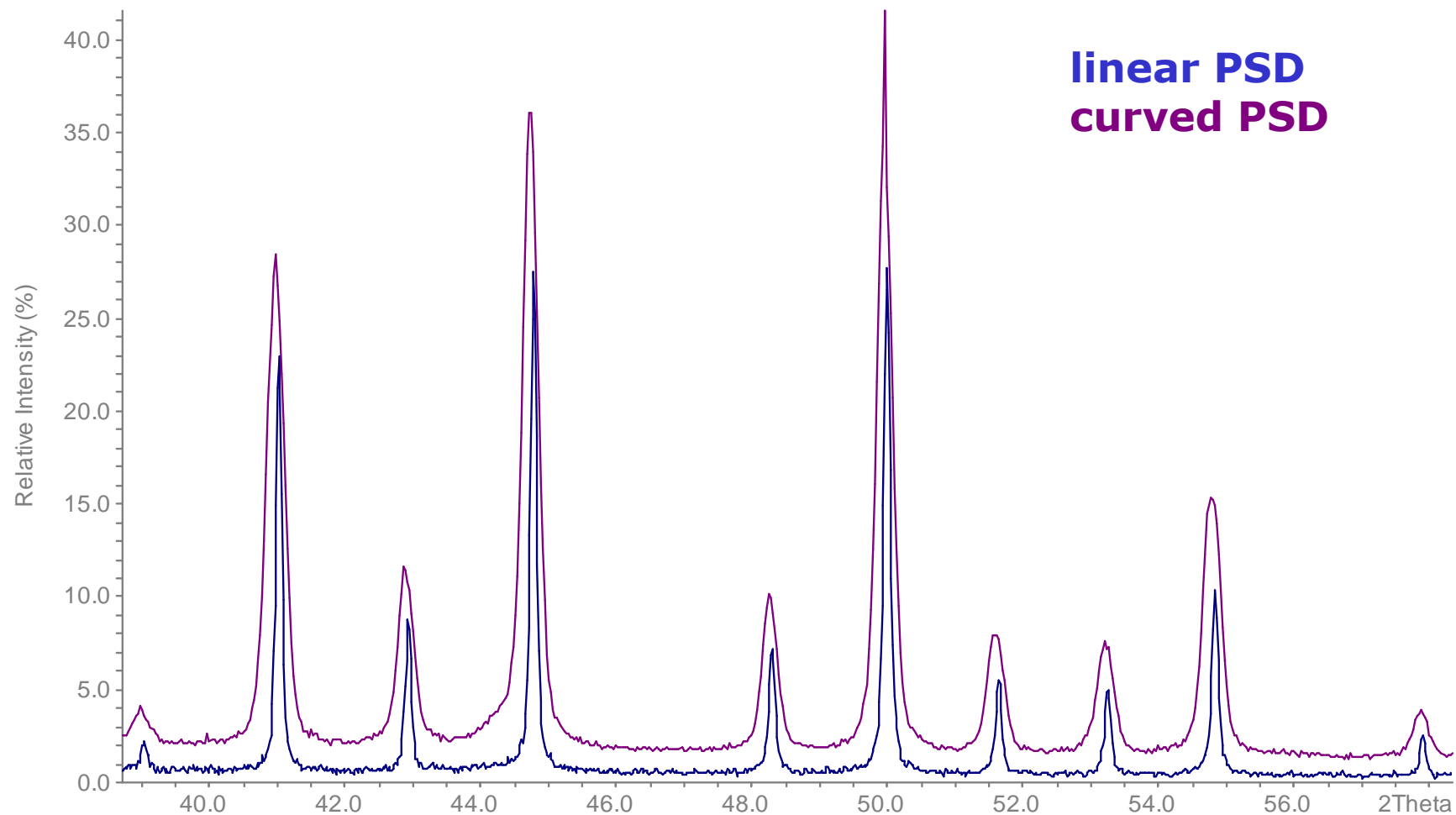
линейный PSD 4-7 °2θ  
изогнутый PSD 40-120 °2θ



## 1.2 Детекторы (координатные)

---

Разрешение PSD-детекторов двух типов:



## 1.2 Детекторы (координатные)

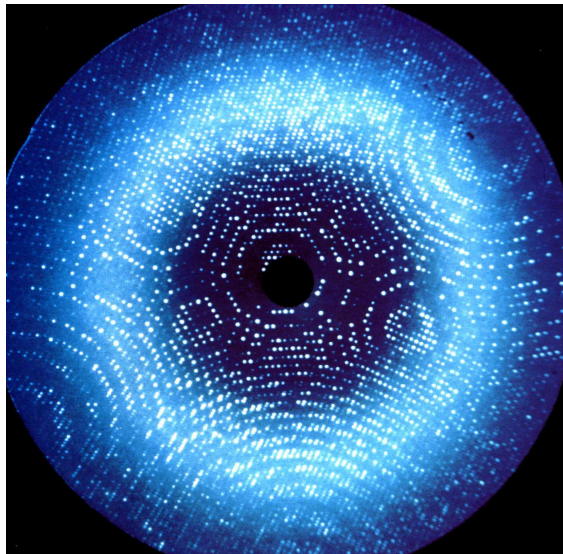
---

**IPD Systems**  
**Imaging**  
**Plate**  
**Detector**

**Детекторы типа Image Plate**  
**(«многократная фотоэмульсия»)**

+ высокий динамический диапазон ( $>10^6$ )  
- низкая скорость сканирования

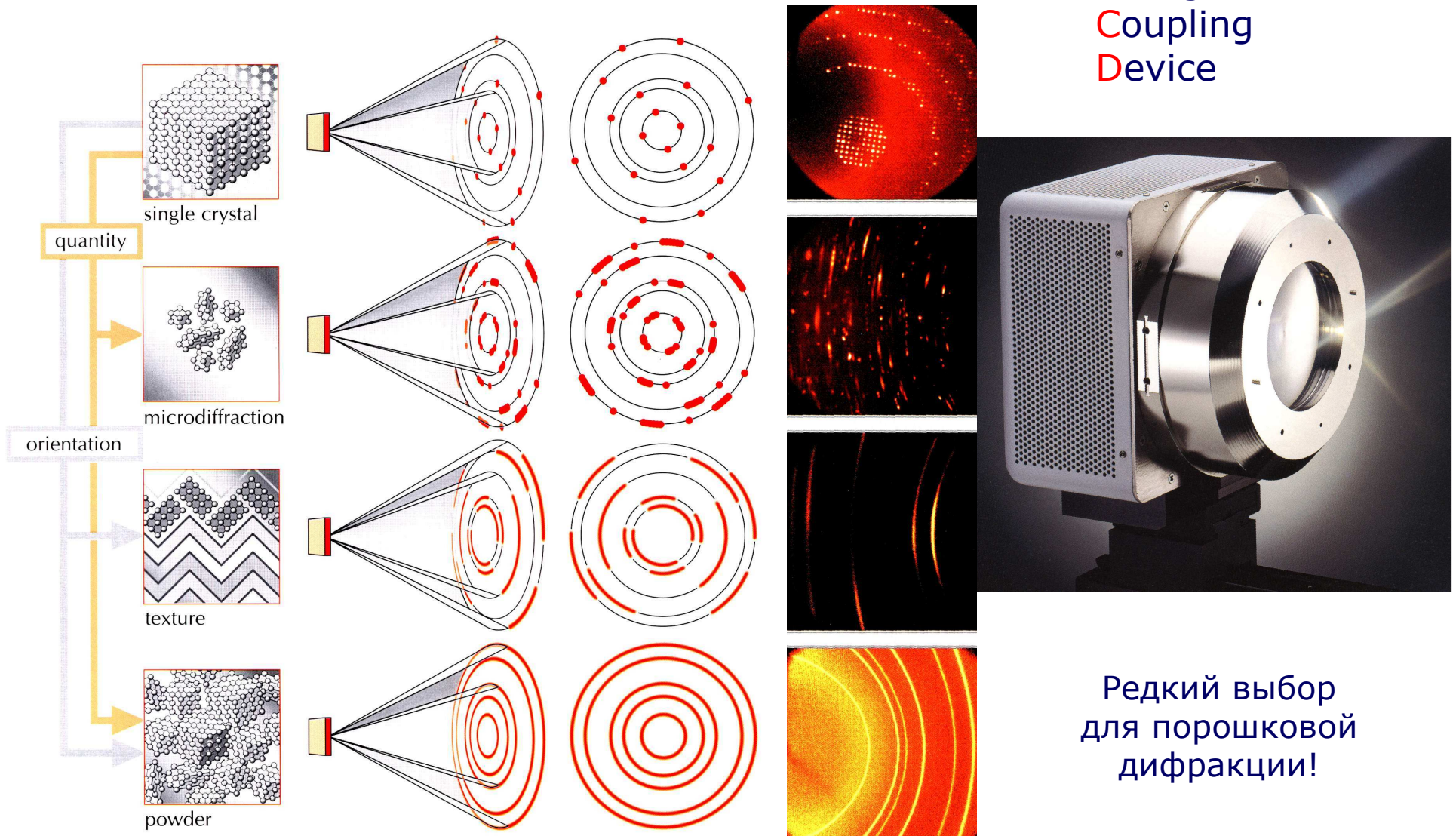
- 1. Засветка  $\text{PETF|BaFBr:Eu}^{2+}$  рентгеновским излучением**
- 2. Проявление: синяя люминесценция при облучении красным лазером**
- 3. Стирание: 10 секунд под светом галогеновой лампы.**



# 1.2 Детекторы (координатные)

## Детекторы ПЗС

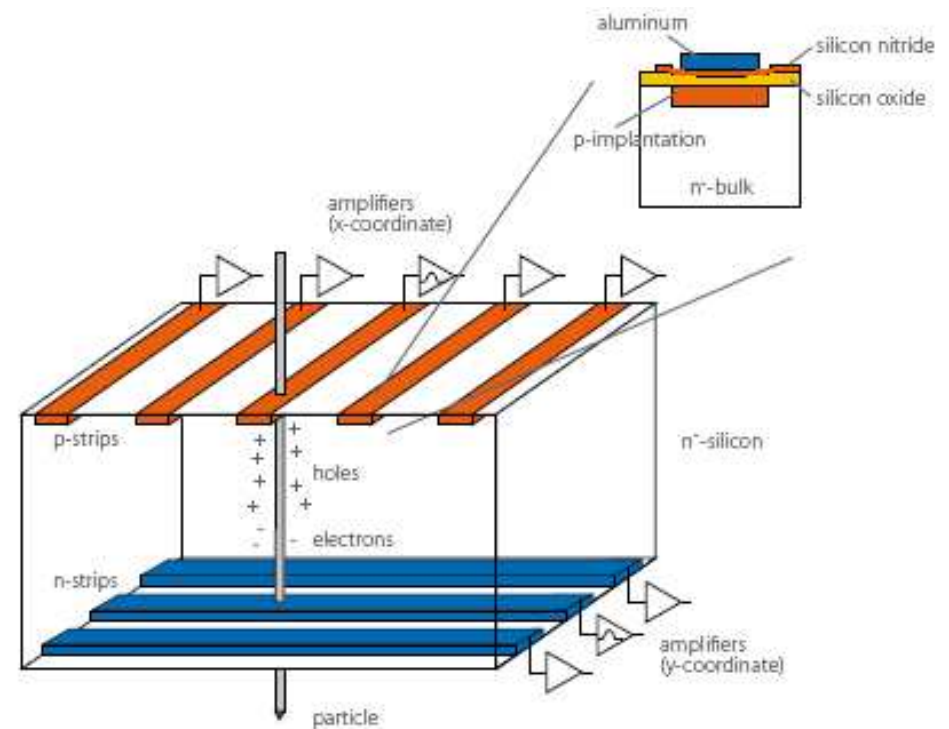
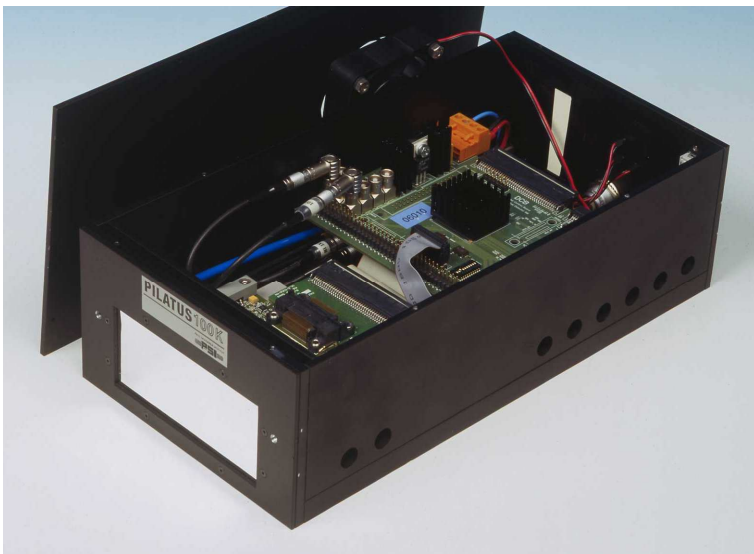
CCD  
Charge  
Coupling  
Device



Редкий выбор  
для порошковой  
дифракции!

## 1.2 Детекторы (координатные)

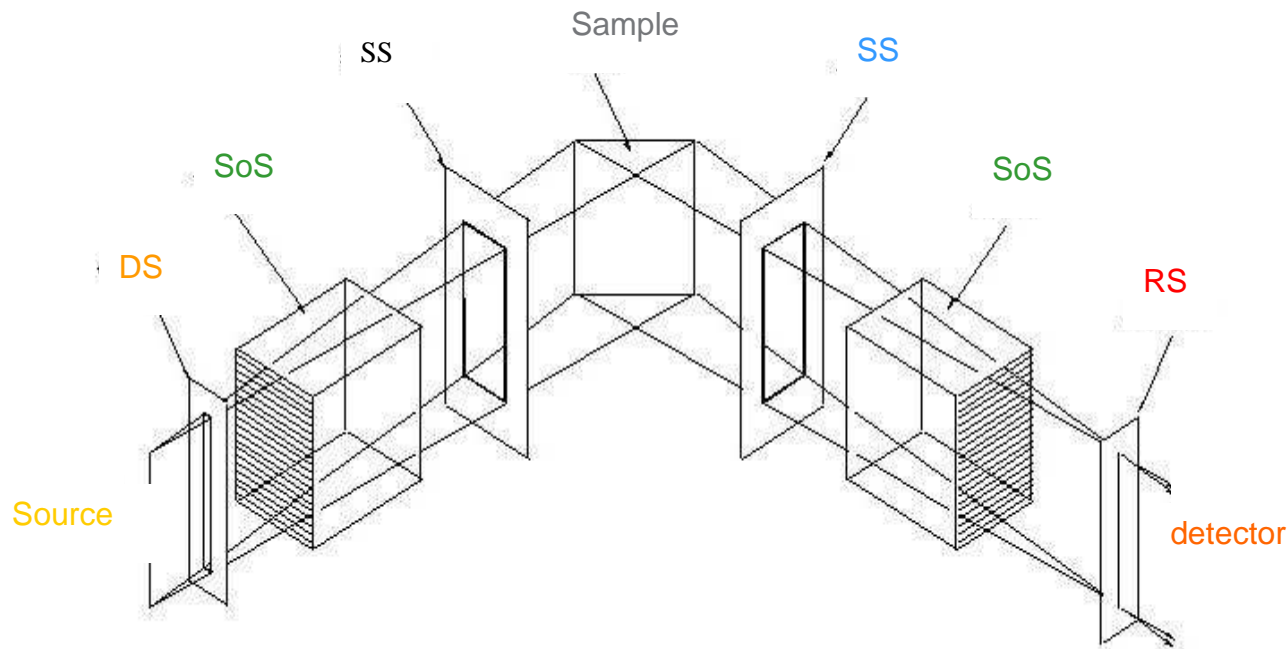
### Детекторы типа Multi-Strip (многоканальные полупроводниковые)



## 1.3 Рентгеновская оптика

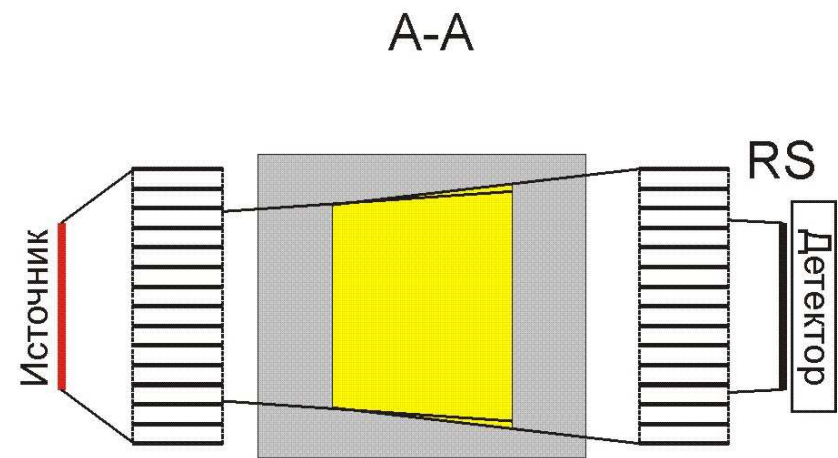
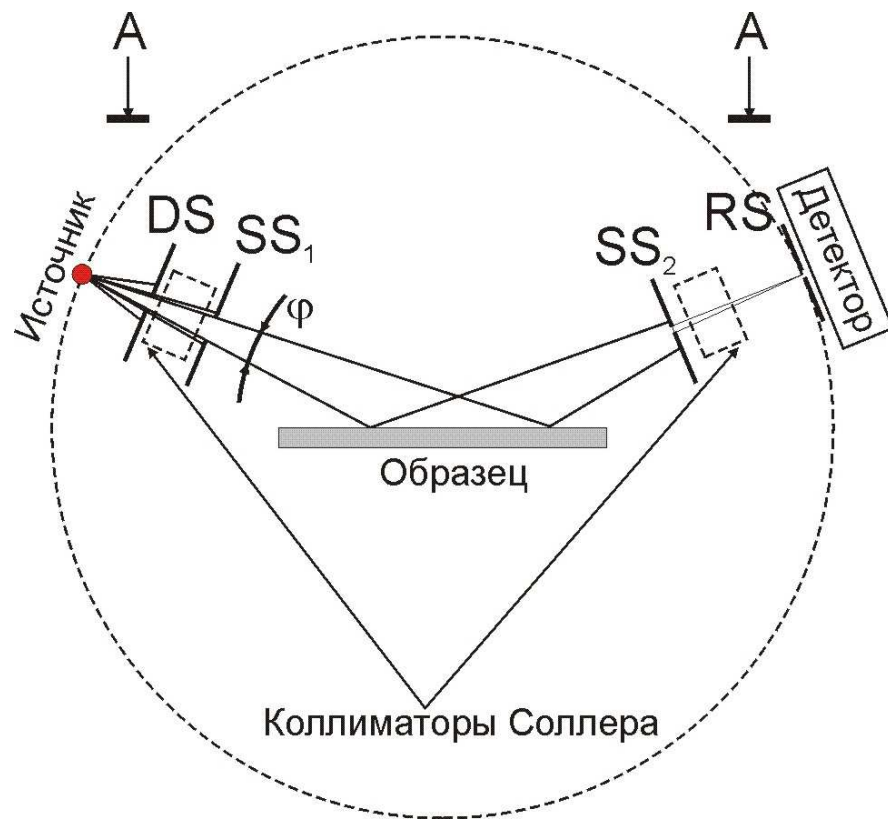
---

1. Ограничение расходимости пучка в двух плоскостях (коллимация)
2. Монохроматизация излучения
3. Преобразование расходимости пучка (расходящийся/сходящийся/параллельный)
4. Уменьшение потерь излучения



# 1.3 Рентгеновская оптика

Принцип работы основных пассивных оптических элементов

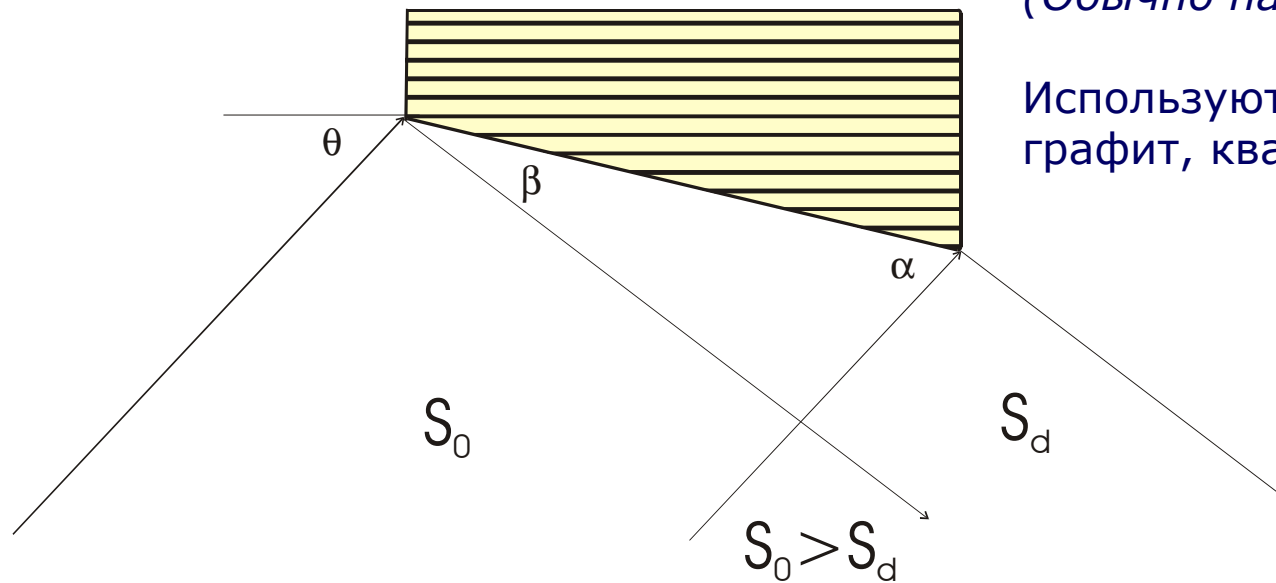




## 1.3 Рентгеновская оптика

---

Плоский монохроматор



- удаление  $K\beta$  излучения
- получение параллельного пучка  
(Обычно на дифрагированном пучке)

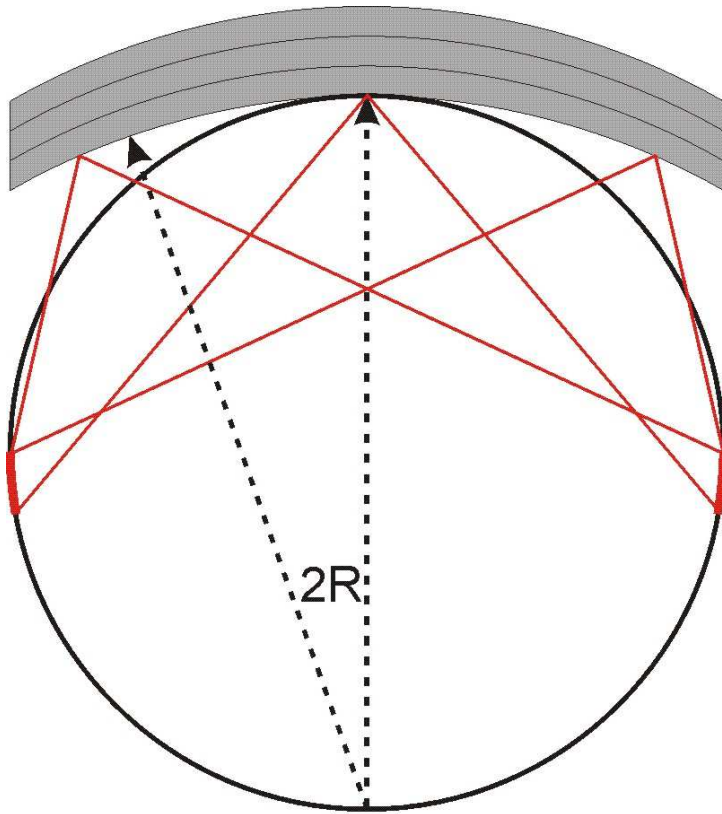
Используют:  
графит, кварц (кальцит, гипс)

плоский параллельный монохроматор - параллельный пучок

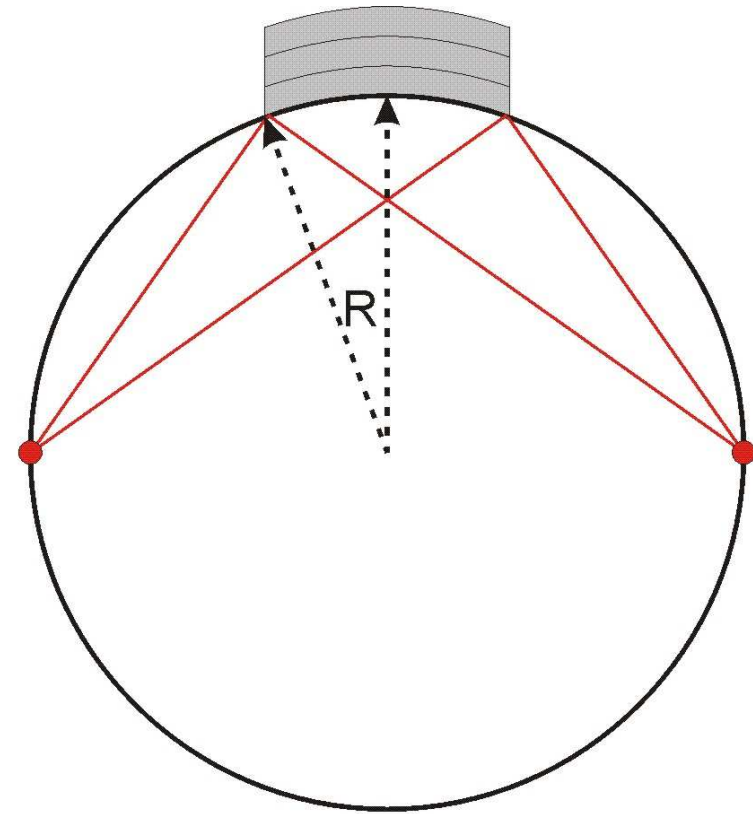
плоский астигматичный монохроматор (по Фанкухену) - сужение пучка

## 1.3 Рентгеновская оптика

Изогнутый монохроматор – формирует сходящийся пучок



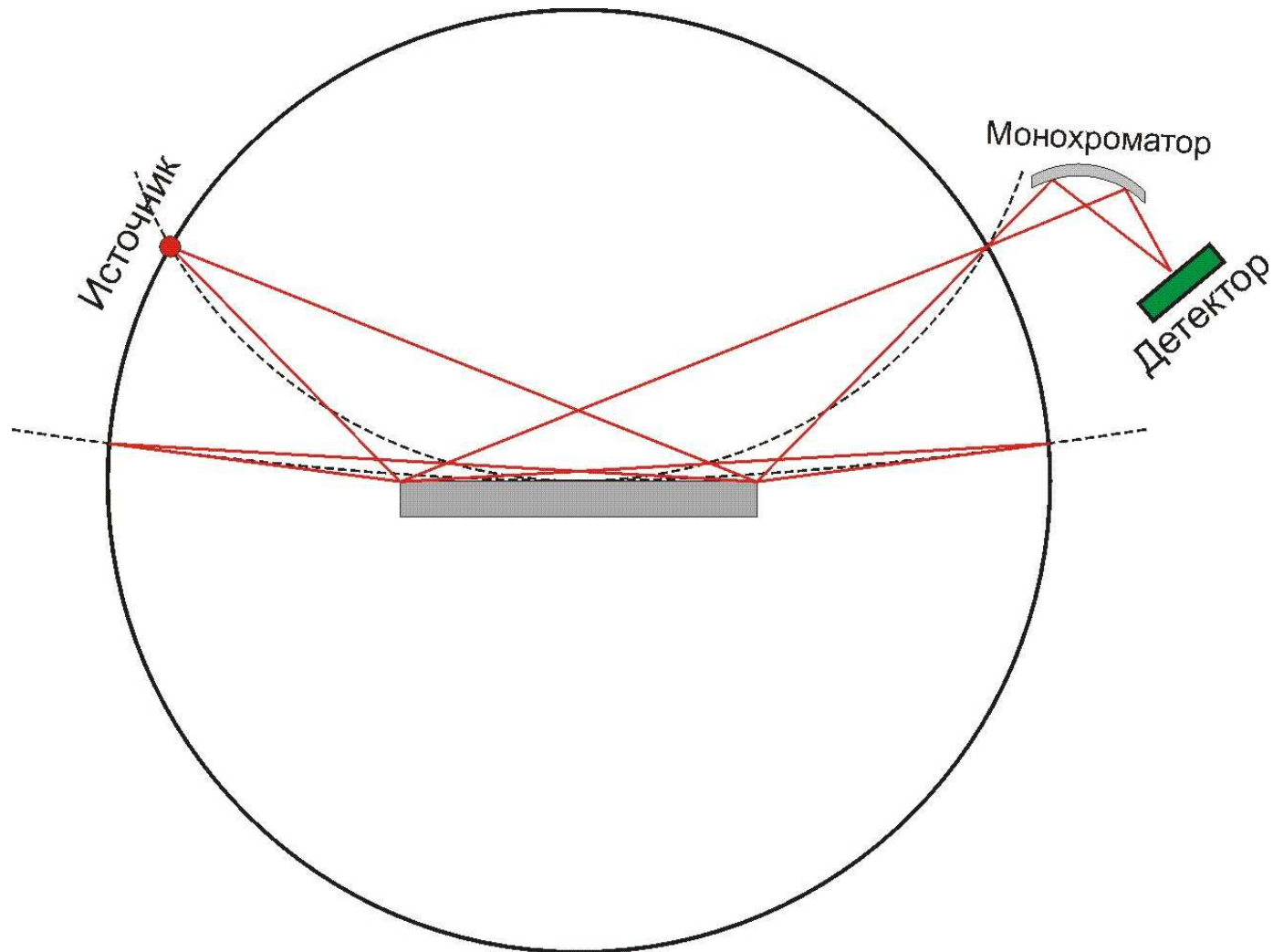
по Иоганну:  
фокусировка в линию  
Излучение:  $K\alpha_{\text{средн}}$



по Иогансону:  
фокусировка в точку  
Излучение:  $K\alpha_1$

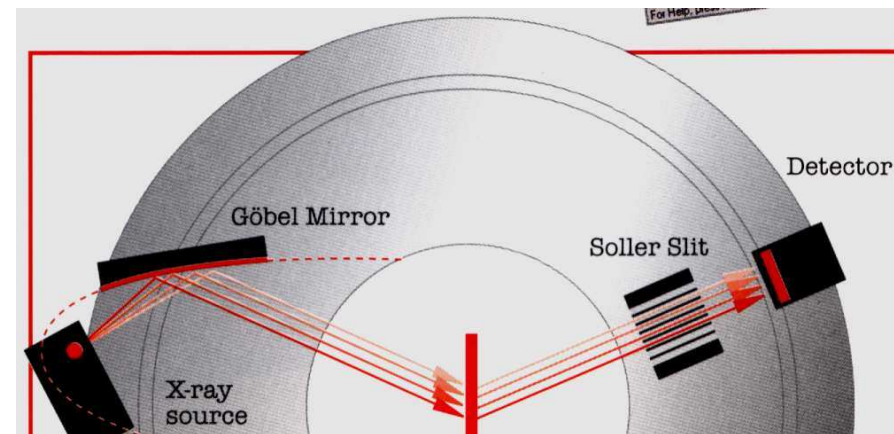
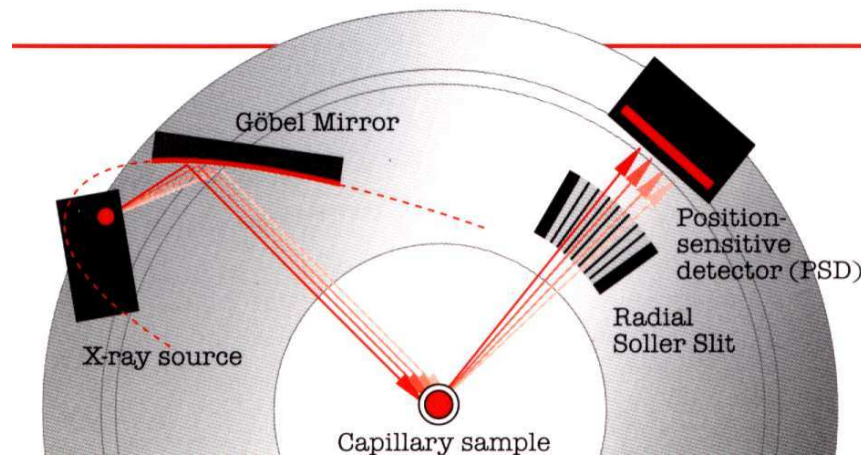
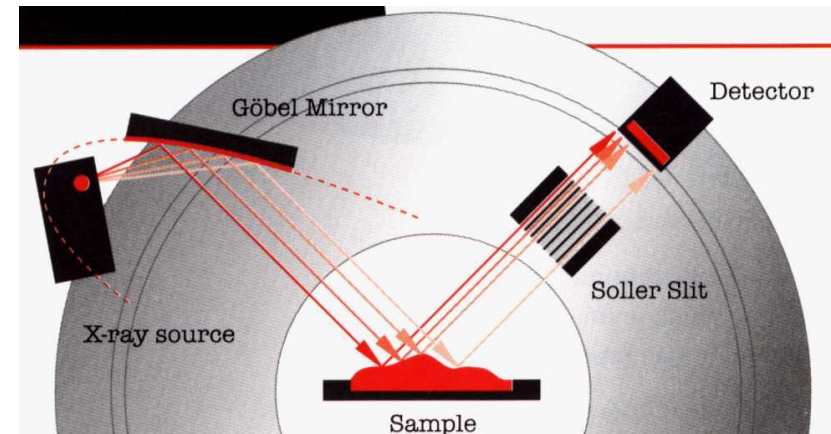
## 1.3 Рентгеновская оптика

Принцип действия вторичного монохроматора



# 1.3 Рентгеновская оптика

## Оптика параллельного пучка (многослойные зеркала)



## 1.3 Геометрии съемки

---

### 1. Геометрия Брегга-Брентано

Образец в центре главной фокусирующей окружности



Наиболее употребимые в дифрактометрии геометрии!

## 1.3 Геометрии съемки

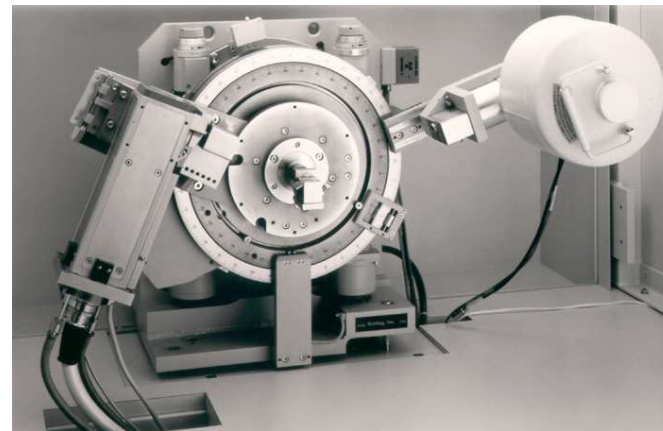
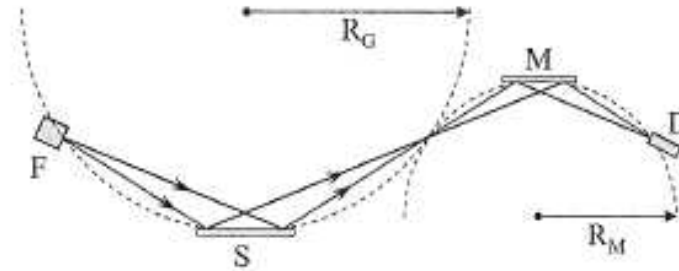


*Scintag Pad V*

**Вертикальные  $\theta$ - $2\theta$   
гониометры  
(вторичный монохроматор,  
первые энергодисперсионные  
детекторы):**

упрощена пробоподготовка,  
облегчена установка  
дополнительного оборудования

**Горизонтальные гониометры  $\omega$ - $2\theta$   
(вторичный монохроматор)**



*Scintag Pad X*

## 1.3 Геометрии съемки

---

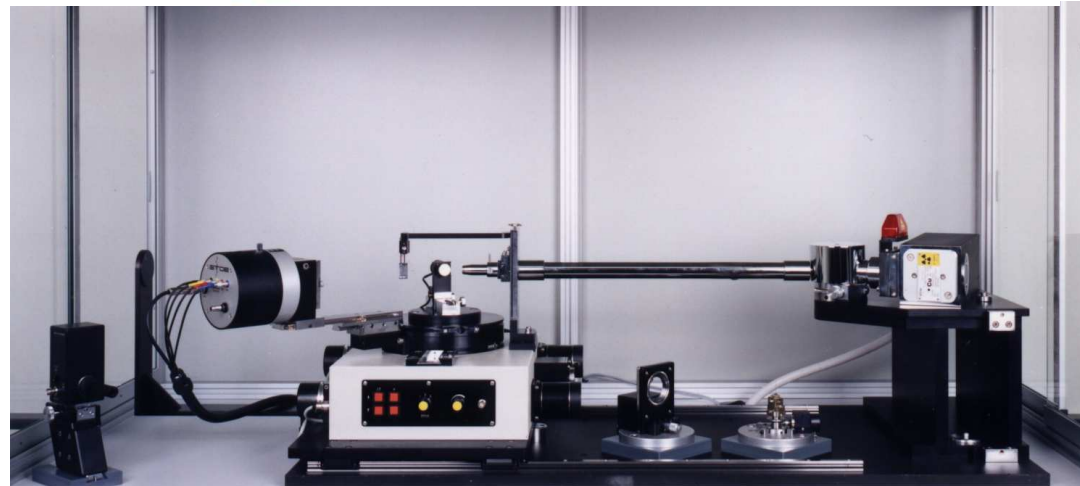
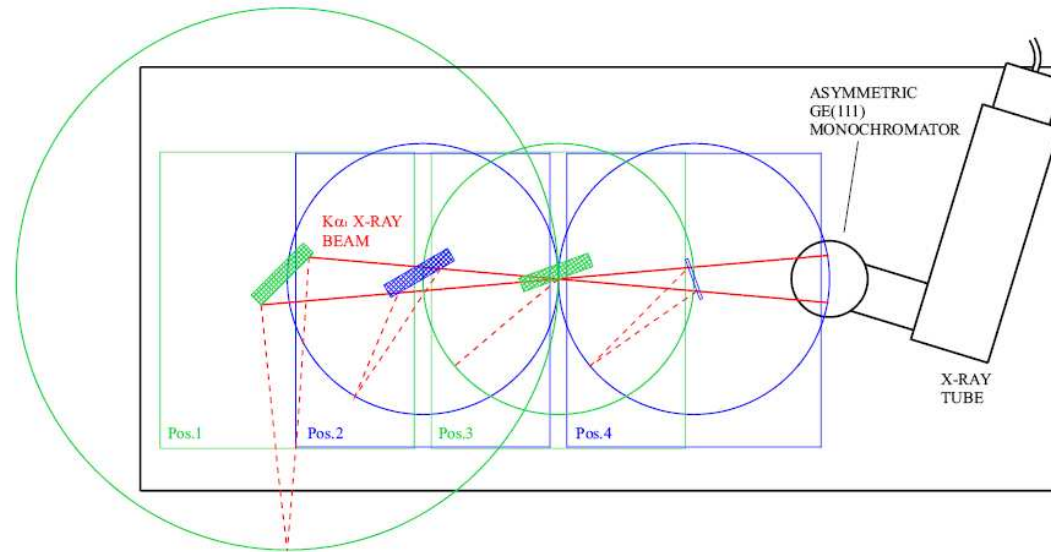


- **Вертикальная  $\theta$ - $\theta$  геометрия**
  - Одинаково легко выполнять анализ порошков и массивных образцов
  - Упрощена пробоподготовка
  - Лучшая геометрия для модернизации / расширения возможностей прибора
  - Plug & play изменение конфигурации прибора

# 1.3 Геометрии съемки

## Дифрактометры с изменяемой геометрией

- Четыре геометрии в одном приборе
- PSD детектор
- Быстрая перенастройка
- $K\alpha_1$  во всех конфигурациях
- Прецизионное исследование текстуры
- Высоко-/низкотемпературные эксперименты

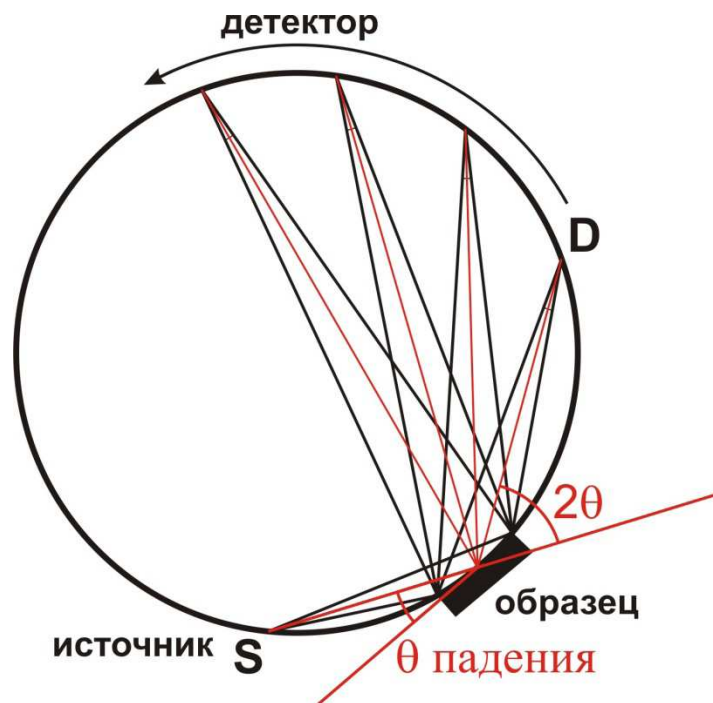




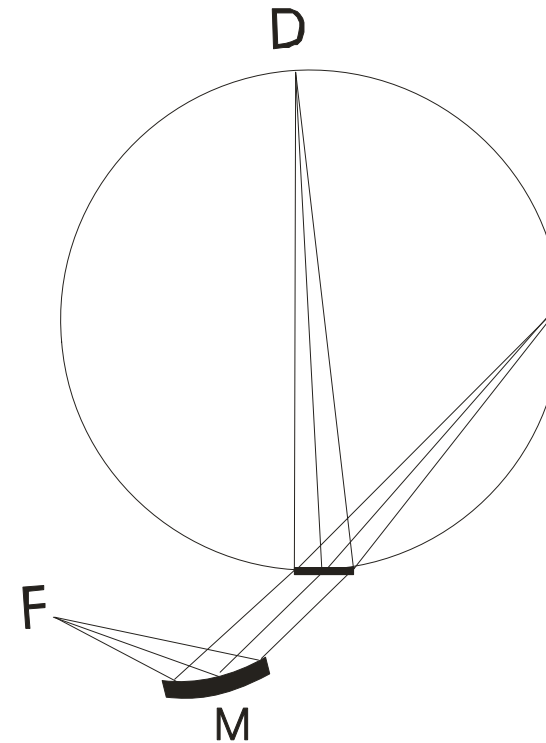
# 1.3 Геометрии съемки

## 1. Геометрия Зеемана-Болина

Образец на главной фокусирующей окружности



«На отражение»

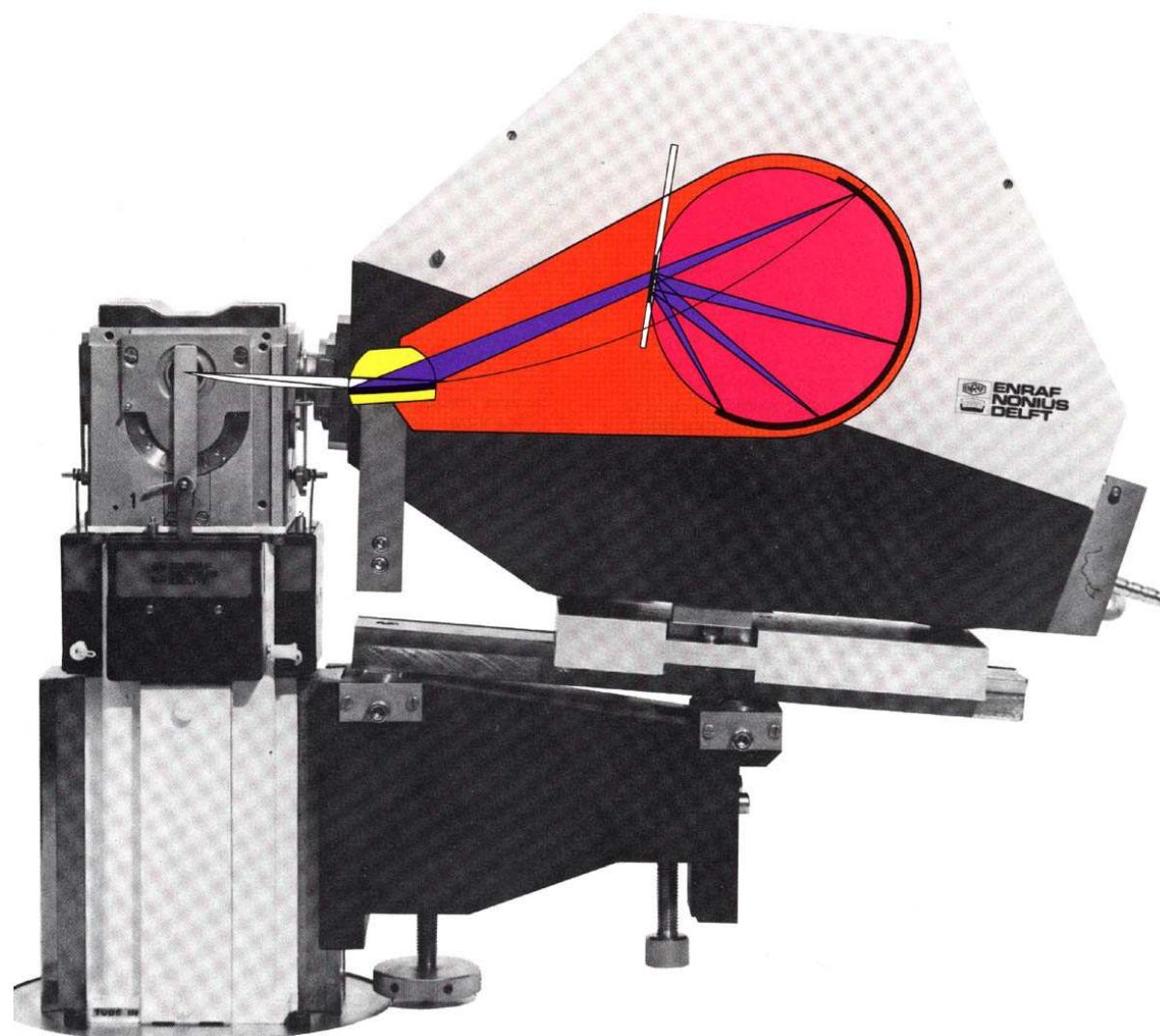


«На просвет»  
(Гинье)

## 1.3 Геометрии съемки

---

### Камера Гинье



## 2. Пробоподготовка

---

### 1. «На отражение»

- Ровная поверхность (кроме параллельного пучка)
- Размер частиц порошка:  $\mu d < 1$
- Для кристаллитов правильной формы – разбавитель (?)
- Малошумящая подложка
- При необходимости – аморфное связующее (цапон-лак)

### 2. «На просвет»

- Ровная поверхность (кроме параллельного пучка)
- Размер частиц порошка:  $\mu d < 1$
- Аморфная пленка
- Аморфное связующее (цапон-лак)
- Тонкий слой для оптимальной интенсивности сигнала

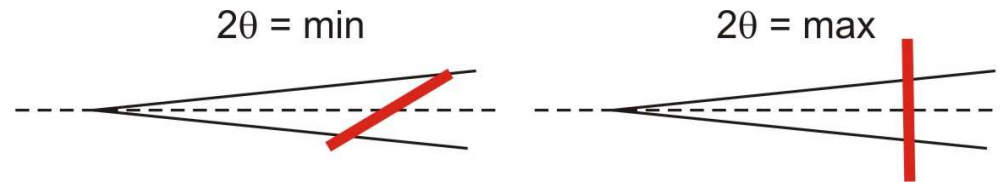
### 3. «Дебая-Шеррера»

- Размер частиц порошка:  $\mu d < 1$
- Капилляр 0.5 - 0.1 мм
- Контроль интенсивности сигнала!
- Запаяйте(заклейте) капилляр!

### 3. Выбор условий съемки

---

- Оптимальный шаг сканирования  $\sim 0.1$  FWHM
- Расходимость пучка – по размеру площади засветки ( $S_{\text{beam}} < S_{\text{sample}}$ )



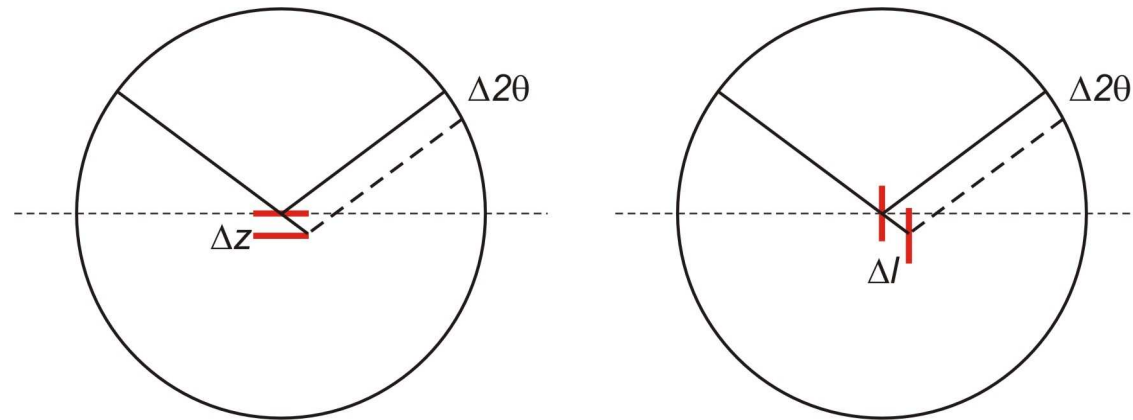
- Скорость сканирования – по СКО сигнала  
( $N$  – число импульсов,  $Q$  – скорость счета,  $t$  – время регистрации в точке)

$$\sigma = \sqrt{N} = \sqrt{Qt}; \quad \sigma_{\text{отн}} = \frac{\sigma}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{Qt}}$$

- Режим работы источника – оптимальный для источника, а затем уже для Вас  
(80% мощности трубки – это максимум для рутинной работы!)

### 3. Погрешности измерений

Сдвиг образца из центра фокусирующей окружности



$$\Delta 2\theta \propto \cos \theta = \arcsin \left[ \frac{2\Delta z \cos \theta}{R} \right]$$

$$\Delta 2\theta \propto \sin \theta$$

**Помните, для reflection:**

$$\Delta z = l_{eff} = \frac{1}{2\mu}$$

