

УДК 548.734

**МЕТОДИКА РЕНТГЕНДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ  
СРОСТКОВ КРИСТАЛЛОВ****А.В. Панченко<sup>1,2</sup>, Н.Д. Толстых<sup>3</sup>, С.А. Громилов<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

E-mail: grom@niic.nsc.ru

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет*

E-mail: anton.physnsu@gmail.com

<sup>3</sup> *Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 31 января 2014 г.*

Представлен ряд методик проведения рентгенографического исследования сростков кристаллов на современных дифрактометрах, оснащенных плоскими CCD-детекторами. В основе методик лежит получение серии дифракционных картин в схеме Дебая—Шеррера. Обсуждается точность измерения межплоскостных расстояний и параметров элементарных ячеек с использованием внешних и внутренних эталонов.

**Ключевые слова:** рентгеновская дифрактометрия, метод Дебая—Шеррера, CCD-детектор, рентгеновская дифрактометрия, минералы.

При исследованиях рентгенодифрактометрическими методами приходится сталкиваться с образцами, которые являются сростками небольшого числа кристаллов. Часто при работе с ними не существует возможности их истереть (в силу уникальности, высокой твердости или малого количества) для исследования поликристаллическими методами или улучшить условия синтеза, чтобы работать как с монокристаллами. Поэтому имеется острая необходимость в разработке методик неразрушающего контроля состава различных кристаллических образцов, в том числе представленных в микроколичествах. При этом желательно получать такие данные, точность которых не зависит от кристаллического совершенства фаз, содержащихся в образце. Пояснить сформулированную выше проблему можно на примере минералов системы Ir—Os—Ru, представляющих собой природные сплавы. Согласно имеющимся представлениям, эти минералы образовались при давлениях и температурах более 40 ГПа и 3000 °С соответственно [1]. Фазовая диаграмма допускает образование фаз на основе гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ) осмия (или рутения) и гранецентрированной кубической решетки иридия. До настоящего времени систематическое изучение параметров элементарных ячеек тройных твердых растворов не проводилось по причине отсутствия методики. Исследователи ограничивались изучением составов и визуальными (металлографическими) характеристиками. Высокая твердость минералов и малые размеры частиц не позволяют провести измельчение и использовать стандартный метод Брэгга—Брентано.

Минералы Ir—Os—Ru представляют собой частицы с размерами до 1 мм, а их дифракционные картины, полученные от неподвижных образцов, иногда представлены классическими дугами, что указывает на их поликристаллическую природу, а иногда — отдельными хорошо локализованными дифракционными пятнами, что характерно для совершенных монокристаллов. Но чаще всего характер дифракционных картин промежуточный (рис. 1, а). Таким образом, состояние минералов Ir—Os—Ru можно охарактеризовать как ассоциации (сростки)

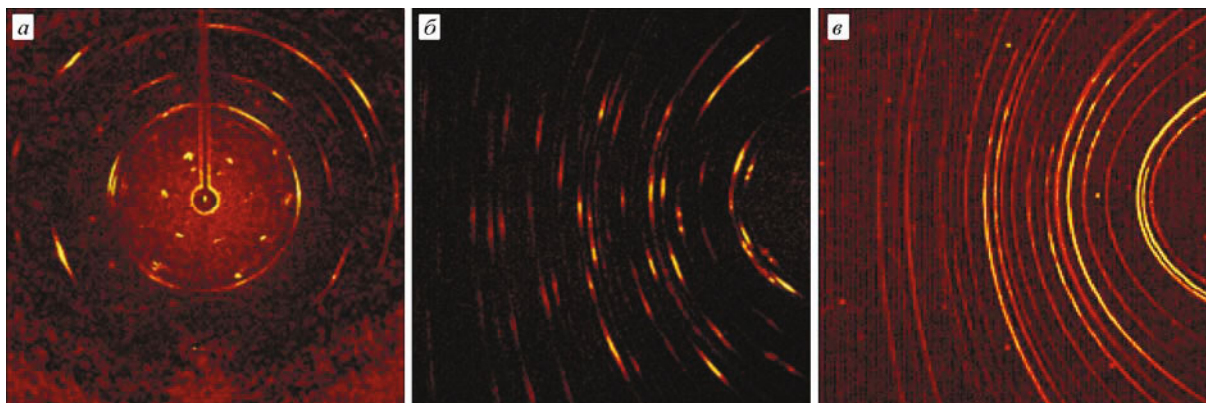


Рис. 1. Дифракционные картины минерала Ir—Os—Ru, полученные на дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK $\alpha$ -излучение, двухкоординатный CCD-детектор, температура 25 °С): неподвижный образец ( $2\theta_d = 0^\circ$ ) (а); полный оборот вокруг оси  $\varphi$  ( $2\theta_d = 45^\circ$ ) (б); суммарная дебаеграмма (в)

нескольких кристаллических блоков разного размера и ориентации. Съемка дебаеграмм по схеме Дебая—Шеррера (рис. 2, а), т.е. при полном обороте образца вокруг оси одной из осей, в большинстве случаев не позволила получить сплошные дифракционные дуги (см. рис. 1, б). Для достижения полной разориентации кристаллитов, что требуется, например, при проведении количественного рентгенофазового анализа (РФА), требуется проведение дополнительных съемок при других ориентациях образца. В истории рентгеновской аппаратуры предлагались различные схемы для получения подобия дебаеграмм от монокристаллов. Так, рентгеновская камера Гандольфи (см. рис. 2, б) позволяла в процессе накопления дифракционной картины проводить вращение образца вокруг двух осей, что явно недостаточно. Из-за сложности изготовления эта камера широкого распространения не получила.

Наиболее распространенные в настоящее время дифрактометры, ориентированные на исследования монокристаллов (например, Bruker DUO и X8 APEX), оснащены четырехкружными гониометрами (рис. 3). Такое устройство позволяет располагать исследуемый образец практически под любым углом относительно первичного пучка. Однако программное обеспечение указанных приборов не позволяет проводить интегрирование полной дифракционной картины. Исследователю доступна лишь операция получения стандартной дебаеграммы, когда в процессе съемки образец может совершить некоторый поворот вокруг оси  $\varphi$ . Даже в случае поликристаллического образца с большим числом кристаллитов эта операция не позволяет получить истинные соотношения интенсивностей отражений и провести количественный РФА, в лучшем случае можно рассчитывать на идентификацию фазы. В работах [2, 3] был описан ряд методик, позволяющих при использовании соответствующих эталонов провести уточнение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) и оценить размеры областей когерентного рассеяния.

Очевидный выход из ситуации, когда образец представляет собой сrostок небольшого числа кристаллов, — получение интегральной дифракционной картины при максимально возможном числе разных ориентаций образца относительно первичного пучка. В нашем случае

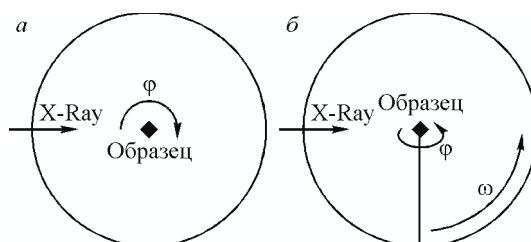


Рис. 2. Реализация метода порошка: схема камеры Дебая—Шеррера (а); схема камеры Гандольфи (б)

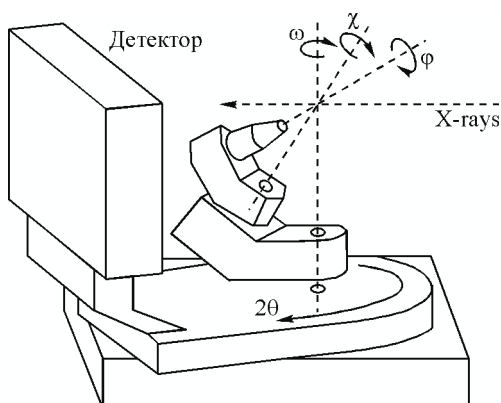


Рис. 3. Схема четырехкружного гониометра с плоским двухкоординатным CCD-детектором

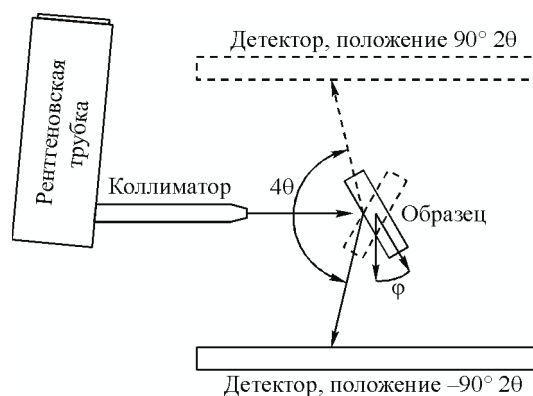


Рис. 4. Схема проведения экспериментов в геометрии "на отражение"

возможно лишь суммирование серии дебаграмм, полученных, например, с полным оборотом вокруг оси  $\phi$ . В работе [4] для исследования частиц фторированного графита было использовано суммирование пяти таких дебаграмм с изменением углов  $\omega$  и  $\chi$ .

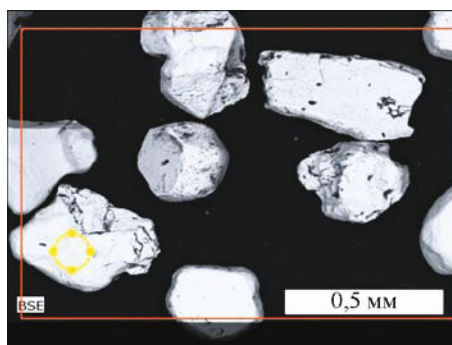
Другой аспект проблемы исследования минералов Ir—Os—Ru связан с необходимостью прецизионного определения ПЭЯ при рекордно большом коэффициенте поглощения рентгеновских лучей. Этот фактор приводит к сдвигу дифракционных линий [5 – С. 281; 6 – С. 238] и, таким образом, существенно понижает точность определения ПЭЯ. Для решения этой проблемы в работе [7] нами была предложена методика, в основе которой лежит получение дифракционных картин при симметричных положениях детектора под максимально большими углами  $2\theta$ , т.е. съемка на отражение. Методика является своеобразным гибридом схем Брэгга—Брентано и Дебая—Шеррера (рис. 4). 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  $2\theta$ . Вместе с использованием внешнего эталона с близким коэффициентом поглощения (использована частица Au) такой подход позволяет добиться требуемой точности определения ПЭЯ за относительно короткое время.

Как показала практика использования перечисленных подходов, требуется дополнительная доработка метода для исследования минералов Ir—Os—Ru. Кроме непосредственно сбора рентгенографических данных очень важным моментом является соотнесение их с данными электронномикроскопического энергодисперсионного анализа (ЭДС).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Среди общей массы минералов Ir—Os—Ru (аллювий р. Хатырка в Корякии) была отобрана частица с линейными размерами около 0,5 мм (рис. 5). Рентгенографические измерения проводили на монокристалльных дифрактометрах Bruker X8 APEX ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, коллиматор 0,3 мм, двухкоординатный CCD-детектор с разрешением  $1024 \times 1024$ , температура 25 °С) и Bruker DUO (микрофокусная трубка с медным анодом, коллиматор 0,3 мм, двухкоординатный CCD-детектор с разрешением  $1024 \times 1024$ , температура 25 °С). В модуле управления гониометром стратегия эксперимента была спланирована таким образом, чтобы образец последовательно располагался в различных положениях относительно первичного пучка (углы  $\chi$  и  $\omega$ ) и за время накопления дифракционной картины (дебаграммы) совершал полный оборот вокруг оси  $\phi$ . Такая процедура ограничена получением 100 дебаграмм за один цикл. После суммирования этих дебаграмм с помощью программы XRD2DScan [8] по заполнению дифракционных колец рефлексами можно ответить на вопрос, удалось ли достичь цели, и при необходимости повторить эксперимент для другого набора значений  $\chi$  и  $\omega$ . Так как точность установки углов в сов-

Рис. 5. Минералы Os—Ir—Ru. Отмечена частица, исследованная в настоящей работе



ременных гониометрах высокая, суммирование полученных в каждом цикле дебаеграмм практически не приводит к уширению дифракционных отражений, связанному со смещениями центра образца.

Поясним методику на примере идеального монокристалла Si размером 0,2 мм. При неподвижном образце была получена дифракционная картина, представленная всего несколькими пятнами (рис. 6, а). Для захвата большего числа рефлексов детектор был установлен на расстоянии  $L_d = 40$  мм и под углом  $2\theta_d = 45^\circ$ . На рис. 6, б видно, что на дебаеграмме (получена при полном обороте кристалла вокруг оси  $\varphi$ ) хорошо проявились дуги, но они не заполнены. При заданном положении детектора ( $L_d$ ,  $2\theta_d$ ) и изменении угла  $\chi$  от 0 до  $80^\circ$  доступен интервал изменения угла  $\omega$  от  $-35$  до  $+45^\circ$ . В результате серии съемок было установлено, что для приемлемого заполнения дифракционных дуг оптимальный шаг изменения углов  $\omega$  и  $\chi$  составляет  $10^\circ$ . Дебаеграмму, полученную в результате суммирования 100 дебаеграмм, каждая из которых получена при различных  $\chi$  и  $\omega$ , можно считать вполне приемлемой (см. рис. 6, в).

Описанная методика была применена к изучению минерала Ir—Os—Ru (см. рис. 5). Установлено, что состав на поверхности частицы по данным энергодисперсионной спектроскопии (электронный микроскоп Hitachi 3000, напряжение 15 кВ): Ir — 41, Os — 34, Ru — 25 % ат. Для проведения рентгенографического эксперимента частица была наклеена на тонкую стеклянную палочку. Суммарная дебаеграмма приведена на рис. 1, в. РФА показал, что образец является однофазным, а его структура построена на основе ГПУ решетки осмия. Для уточнения ПЭА необходимо было учесть возможные приборные ошибки и ошибки, связанные с поглощением.

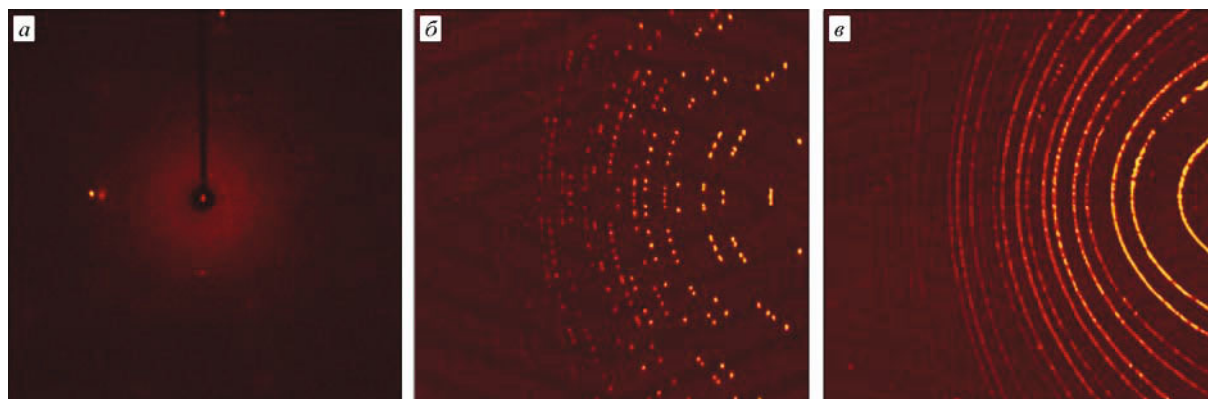


Рис. 6. Дифракционные картины монокристалла Si, полученные на дифрактометре Bruker X8 APEX: неподвижный образец ( $2\theta_d = 0^\circ$ ) (а); полный оборот образца вокруг оси  $\varphi$  ( $2\theta_d = 45^\circ$ ) (б); суммарная дебаеграмма (в)

Данные энергодисперсионного анализа

№	Pt	Ir	Os	Ru	Rh	Fe
1	0,70	26,42	49,06	21,48	0,91	1,43
2	0,81	27,95	44,21	24,48	0,94	1,60
3	0,58	28,84	42,77	25,19	0,87	1,76
4	0,77	30,04	39,49	26,80	0,91	2,01
5	0,52	30,25	39,13	27,02	0,94	2,14



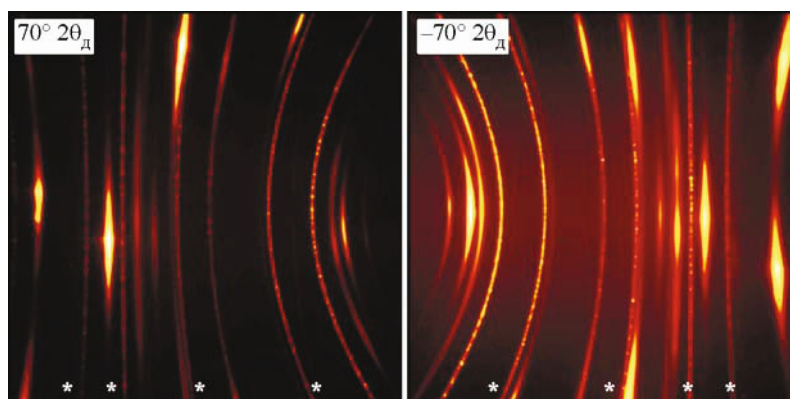


Рис. 7. Дебаеграммы минерала Ir—Os—Ru (дифрактометр Bruker APEX DUO,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, двухкоординатный CCD-детектор, расстояние  $L_d = 40$  мм, температура  $25^\circ\text{C}$ ), полученные при симметричных положениях детектора  $2\theta_d = 70^\circ$  (а) и  $2\theta_d = -70^\circ$  (б). Звездочками обозначены линии внутреннего эталона Si

Для этого в тех же самых геометрических условиях ( $L_d$ ,  $2\theta_d$ ) было проведено исследование внешнего эталона — частицы золота. В результате уточнения методом наименьших квадратов шести дифракционных отражений были получены следующие значения ПЭЯ:  $a = 2,722(1)$ ,  $c = 4,326(2)$  Å, в скобках указаны среднеквадратичные отклонения.

Для изучения однородности исследуемую частицу залили эпоксидной смолой, отшлифовали до появления металла и отполировали. В первую очередь представлялось интересным, насколько отличаются данные элементного анализа внутри и на поверхности частицы. По данным ЭДС (электронный микроскоп LEO 1413, анализатор "OXFORD"), проведенного в пяти точках (от центра частицы к краю) на полированном участке (см. таблицу) наибольшее содержание Os наблюдается в центре частицы. Исследование полированной части провели по методике [7] (Bruker DUO, микрофокусная трубка с медным анодом), т.е. в двух симметричных позициях плоскости образца, как показано на рис. 4. Изучение воспроизводимости результатов измерений ПЭЯ с использованием внешнего эталона показали значительный разброс значений. Очевидно, что такой результат связан с неидентичными установками образца и эталона на оси гониометра. В такой ситуации можно было пойти по пути изготовления внешнего эталона тоже в виде пластинки. Другой возможный способ — нанести эталон на поверхность исследуемого образца. В нашем эксперименте мы для этой цели использовали поликристаллический кремний. Эксперимент проводили при  $2\theta_d = \pm 70^\circ$ ,  $L_d = 40$  мм и сканировании вокруг оси  $\varphi$  на  $20^\circ$ . Такая процедура позволила существенно увеличить число ориентаций кристаллитов. В результате были получены две дебаеграммы удовлетворительного качества (рис. 7), которые затем с помощью программы XRD2DScan [9] были преобразованы в дифрактограммы (рис. 8). По линиям Si, обозначенным на рис. 7 звездочками, были вычислены поправки к положениям дифракционных линий. По скорректированным положениям дифракционных отражений образца методом наименьших квадратов для  $2\theta_d = 70^\circ$  были получены следующие значения ПЭЯ:  $a = 2,727(2)$ ,  $c = 4,328(2)$  Å. В случае  $2\theta_d = -70^\circ$   $a = 2,730(3)$ ,  $c = 4,325(3)$  Å. В обоих случаях в скобках приведены среднеквадратичные отклонения. Средние значения ПЭЯ по двум измерениям составили:  $a_{\text{ср}} = 2,729$ ,  $c_{\text{ср}} = 4,326$  Å.

Как показало проведенное исследование, величина поправок на внутренний эталон существенно зависит от положения дифракционной линии на детекторе, при этом наименьшие поправки наблюдаются для линий, находящихся в центральной зоне детектора. Так, для повышения точности измерений параметров  $a$  и  $c$  по положениям одиночных отражений 200 и 004 следует располагать детектор под углами  $82$  и  $91^\circ$   $2\theta_d$  соответственно. Для повышения разрешения целесообразно увеличить расстояние  $L_d$ . На вставках рис. 8 показан профиль отражения 004, полученного при расстоянии  $L_d = 120$  мм. Хорошо видно, что излучение микрофокусной трубки нельзя считать монохроматическим. Проводя полнопрофильное уточнение рефлексов Si (использована программа PCW [9]), мы установили, что соотношение интенсивностей  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$

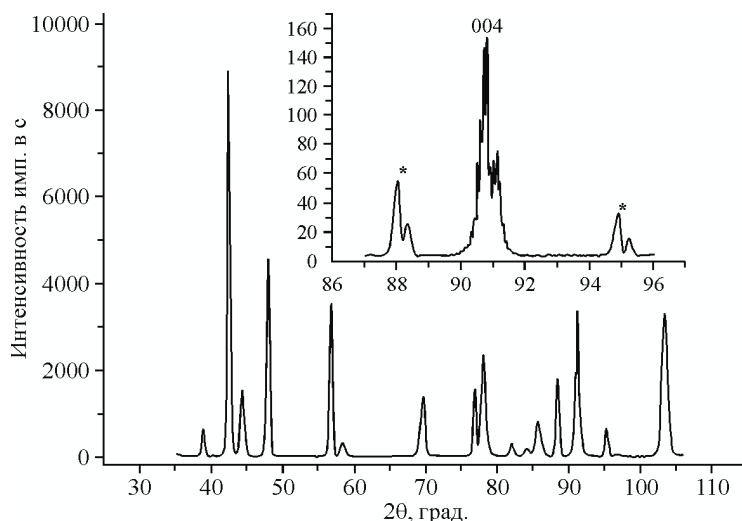


Рис. 8. Дифрактограмма минерала Ir—Os—Ru (дифрактометр Bruker APEX DUO,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, двухкоординатный CCD-детектор, расстояние  $L_d = 40$  мм,  $2\theta_d = -70^\circ$ ).

Звездочками помечены отражения внутреннего эталона Si.

На вставке показан участок дифрактограммы, полученной при  $L_d = 120$  мм,  $2\theta_d = 91^\circ$

в нашем случае равно 100/40. Используя это соотношение для описания отражений минерала и вводя угловые поправки, были получены значения  $a = 2,7287(5)$ ,  $c = 4,3278(7)$  Å, в скобках показана абсолютная погрешность измерений, вычисленная исходя из точности определения углов  $2\theta$ , равная 0,01. Таким образом, параметры элементарной ячейки, полученные от целой частицы и от ее полированной поверхности, не совпадают в пределах погрешности. Мы связываем данное расхождение с неоднородностью состава. На это указывает и мультиплетный характер  $K_{\alpha 1}$  составляющей отражения 004. Аналогичной мультиплетности при исследовании профиля отражения 200 не было выявлено. Такую картину можно связывать с наличием нескольких кристаллитов, отличающихся по параметру  $c$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящей работе разработана методика рентгенографического исследования сростков кристаллов на современных дифрактометрах, оснащенных плоскими CCD-детекторами. Основу методики составляет суммирование серии дифракционных картин, полученных в схеме Дебая—Шеррера. Полученная дифрактограмма позволяет проводить качественный и количественный рентгенофазовый анализ. Для уточнения параметров элементарной ячейки сильнопоглощающих образцов предложена методика съемки полированной поверхности образца с нанесением на нее внутреннего эталона. Методики опробованы при исследовании частицы (размером 0,5 мм) природного Ir—Os—Ru сплава, показана разница состава и параметров элементарной ячейки на поверхности и внутри.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 12-05-00112.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris D.C., Carbri L.J. // *Canad. Miner.* – 1991. – 29. – P. 231 – 237.
2. Алексеев А.В., Громилов С.А. // *Журн. структур. химии.* – 2010. – 51, № 1. – С. 162 – 171.
3. Алексеев А.В., Громилов С.А. // *Журн. структур. химии.* – 2010. – 51, № 4. – С. 772 – 784.
4. Алексеев А.В., Даниленко, Черепанова, Громилов С.А. // *Журн. структур. химии.* – 2012. – 53, Прилож. – С. S50 – S57.
5. Азаров Л., Бургер М. *Метод порошка в рентгенографии.* – М.: Иностран. лит., 1961.
6. *Руководство по рентгеновскому исследованию минералов* / Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1975.
7. Панченко А.В., Громилов С.А. // *Вестник НГУ. Сер. Физика.* – 2012. – 7, № 2. – С. 93 – 97.
8. Rodriguez-Navarro A. // *J. Appl. Crystallogr.* – 2006. – 39, № 6. – P. 905.
9. Kraus W., Nolze G. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – 29, № 3. – P. 301.