



Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ

Guns don't kill people. People do.
Приписывается полковнику Кольту

Дифракционный эксперимент: оборудование, пробоподготовка, условия съемки

Содержание

1. Оборудование для регистрации дифрактограмм

1.1 Источники излучения

1.2 Детекторы

1.3 Рентгеновская оптика

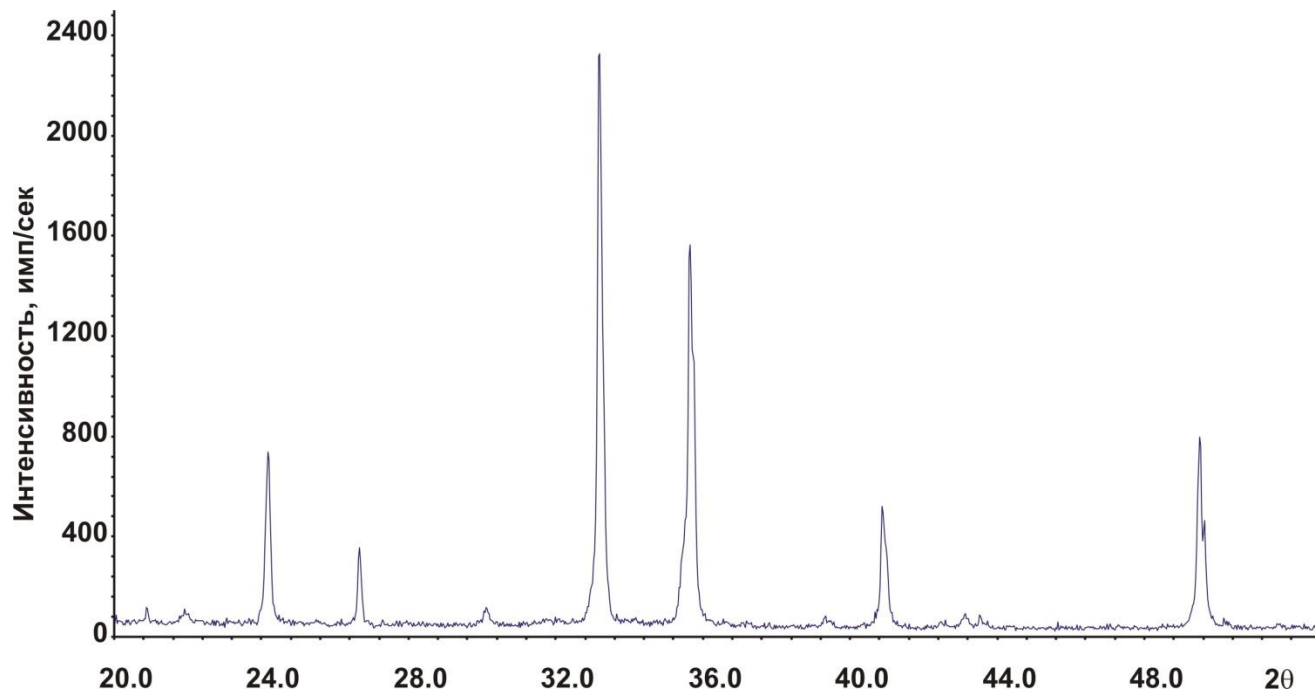
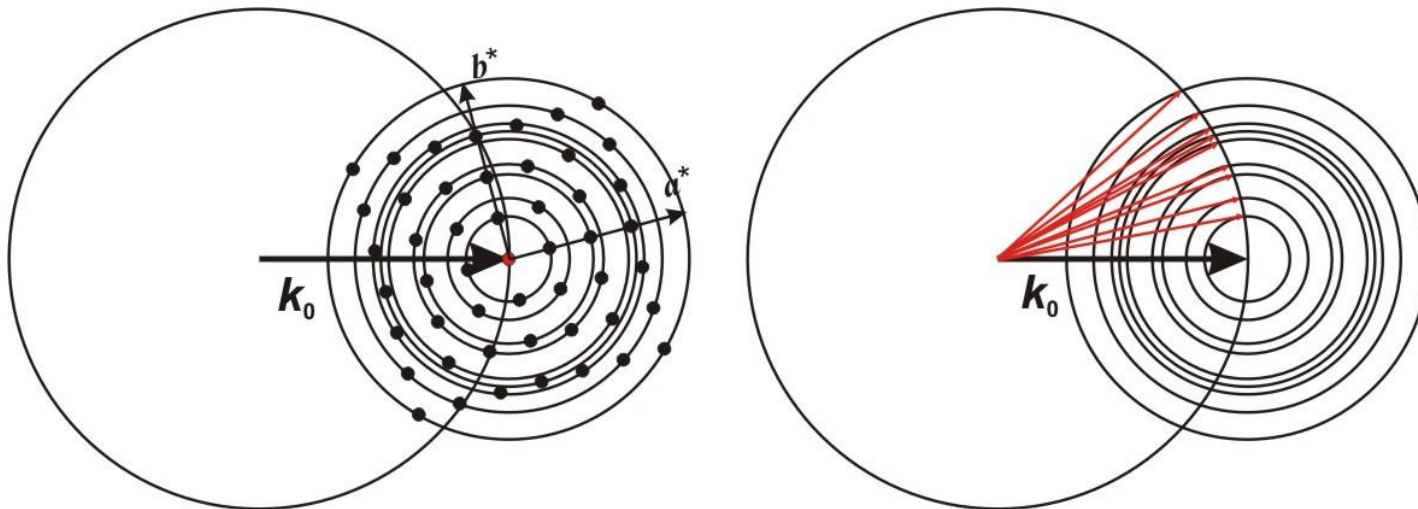
1.4 Геометрии съемки

2. Пробоподготовка

3. Условия съемки

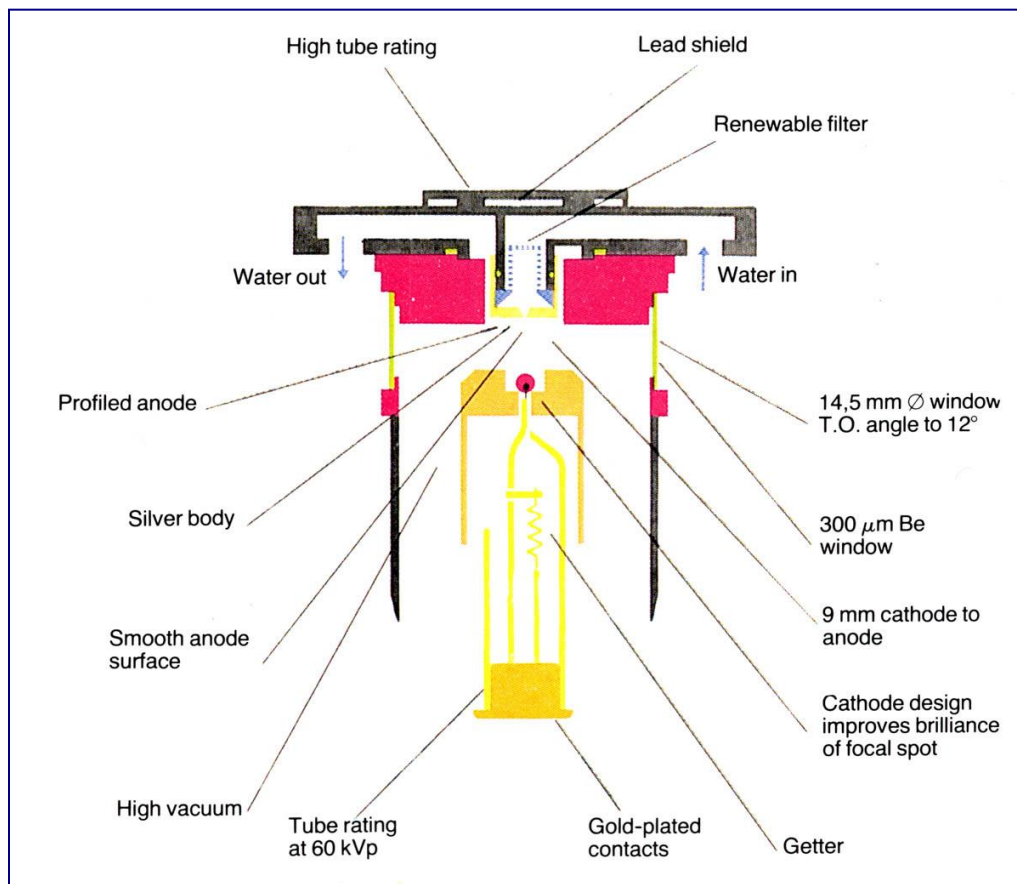
4. Систематические погрешности в эксперименте

Задача регистрации дифрактограмм



1.1 Источники излучения

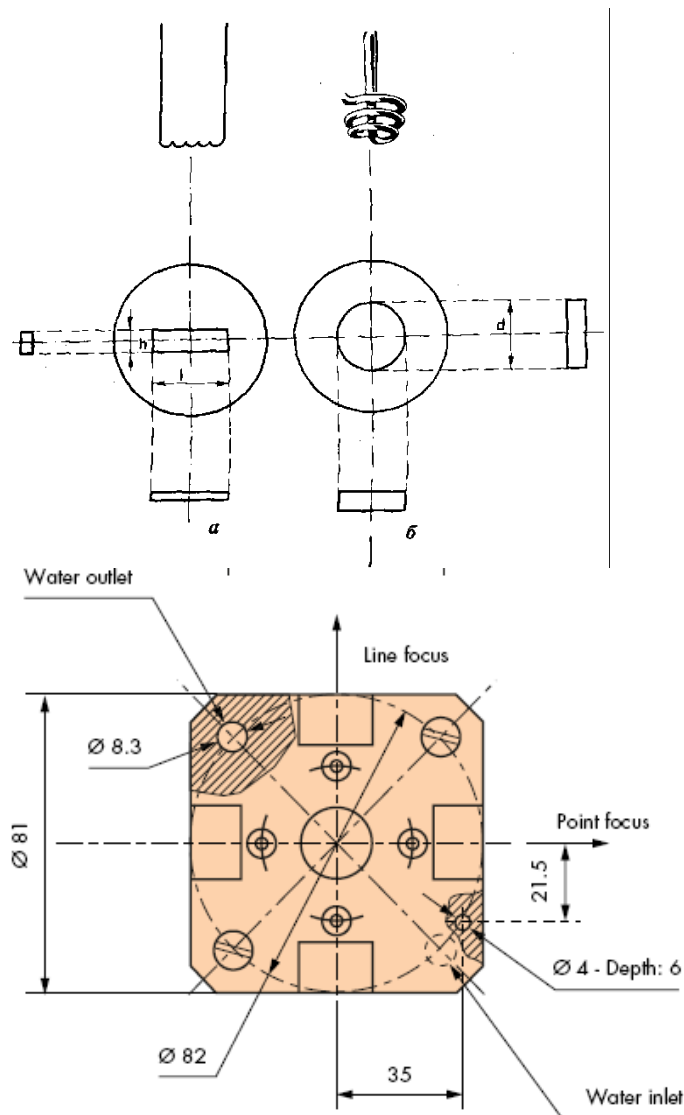
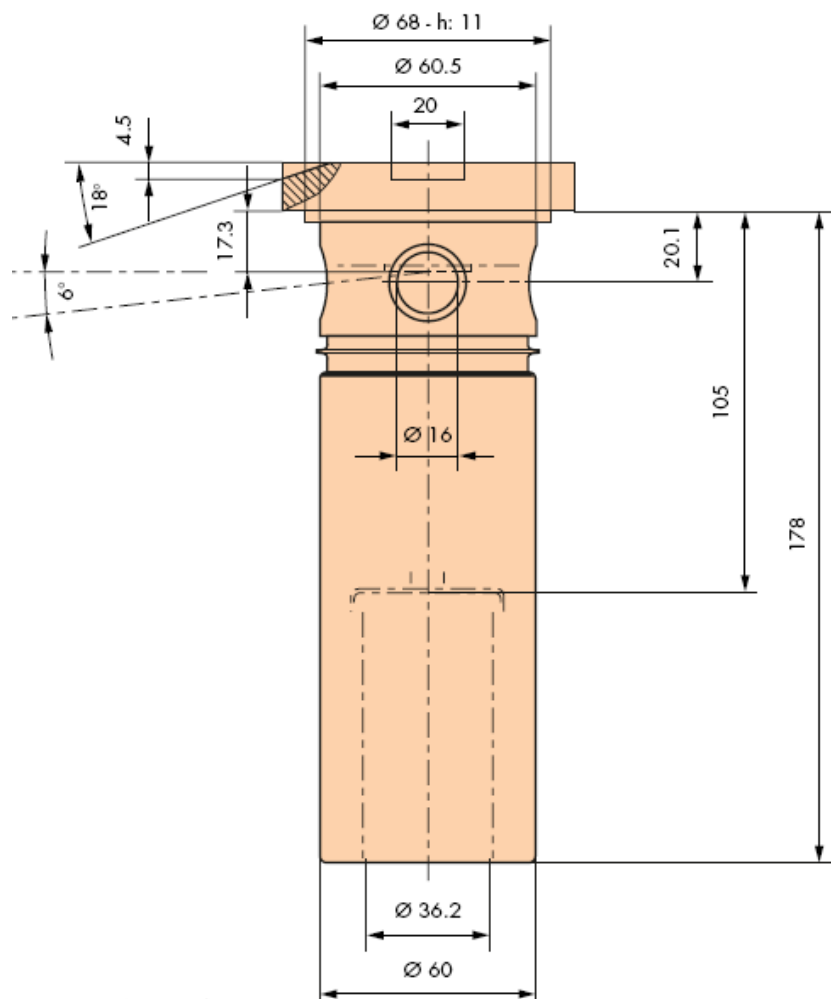
Отпаянная рентгеновская трубка (до 3 kW)



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

1.1 Источники излучения

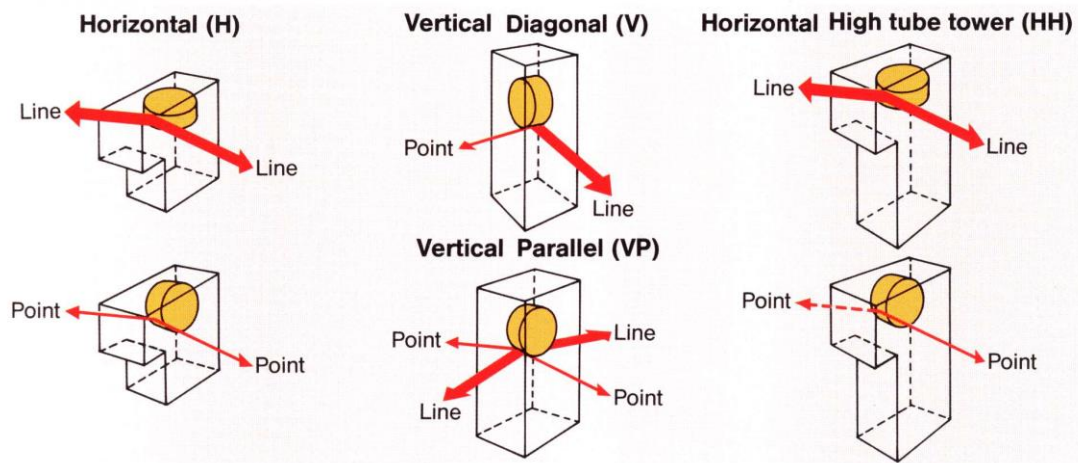
Размер фокального пятна 0.4×12 мм (LFF)



1.1 Источники излучения

Рентгеновские трубки с вращающимся анодом

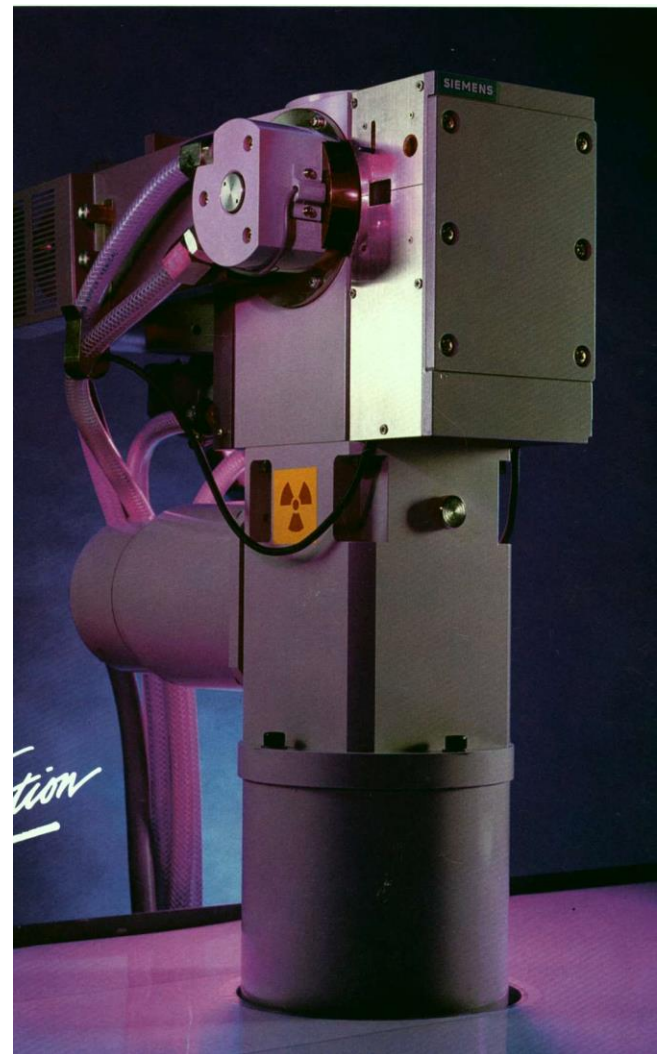
■ TUBE HOUSING DESIGNS



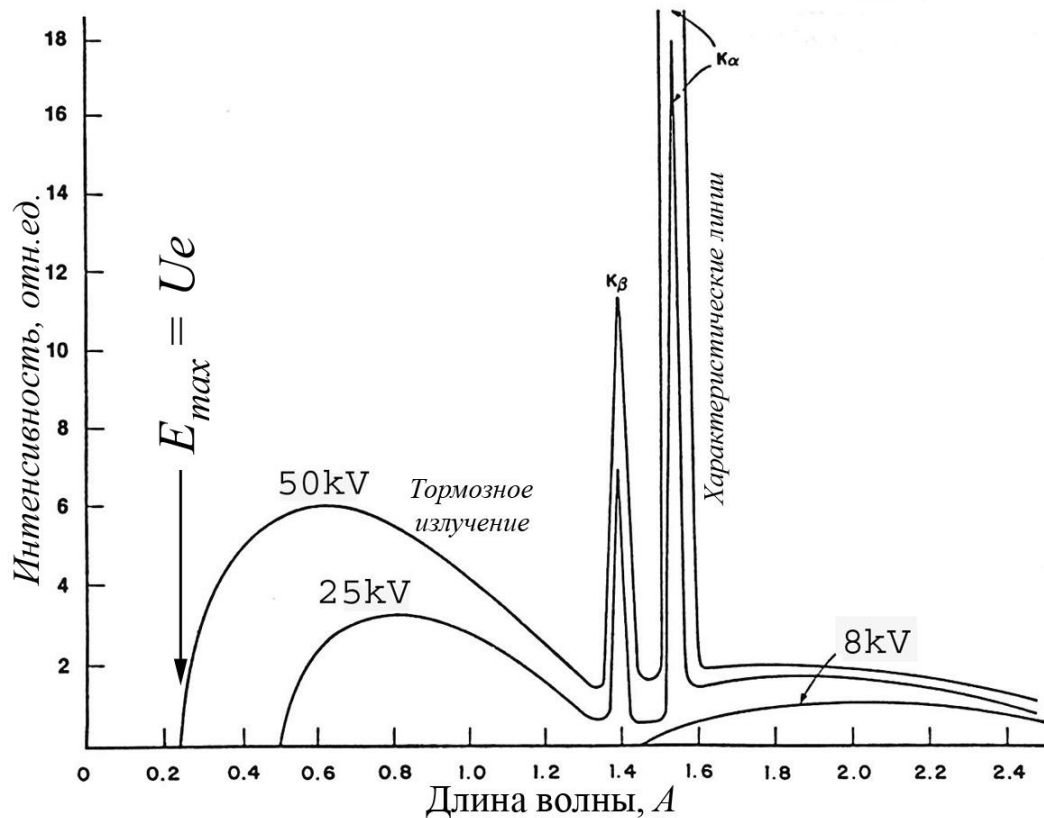
**Мощность до 30-35 kW
(в серийных устройствах – 18 kW)**

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):

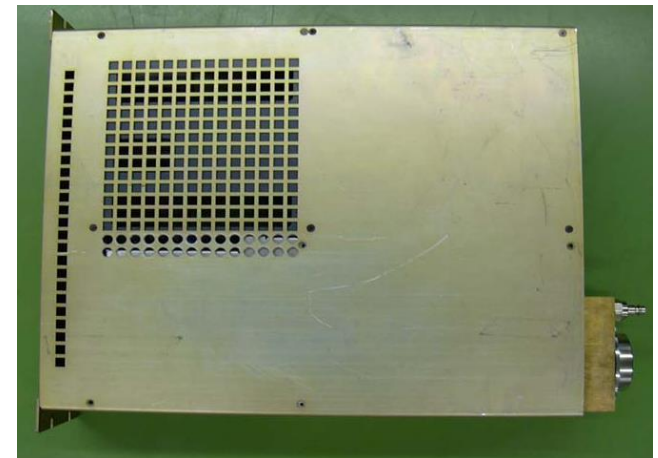
$$I \sim i \times U^2 Z, Z - \text{ атомный номер материала анода}$$

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

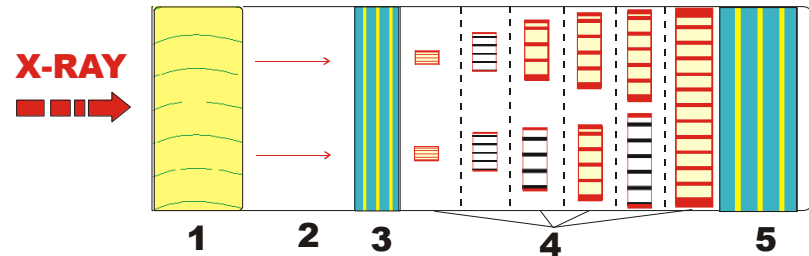
Эффективность для $\text{CuK}\alpha \approx 60\%$

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. Диноды

5. Анод ФЭУ

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

временное разрешение 10^{-9} с

мёртвое время 10^{-8} с

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

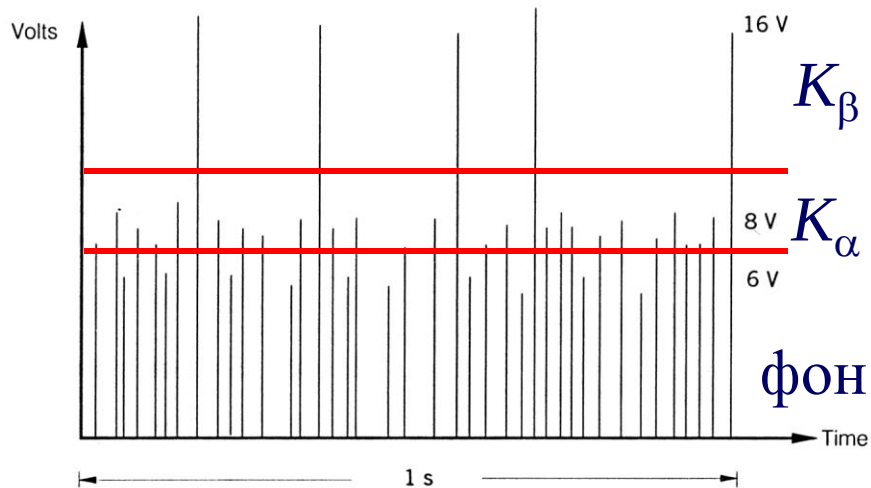
Динамический диапазон 0 - 2-2.5 Мимп/с

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

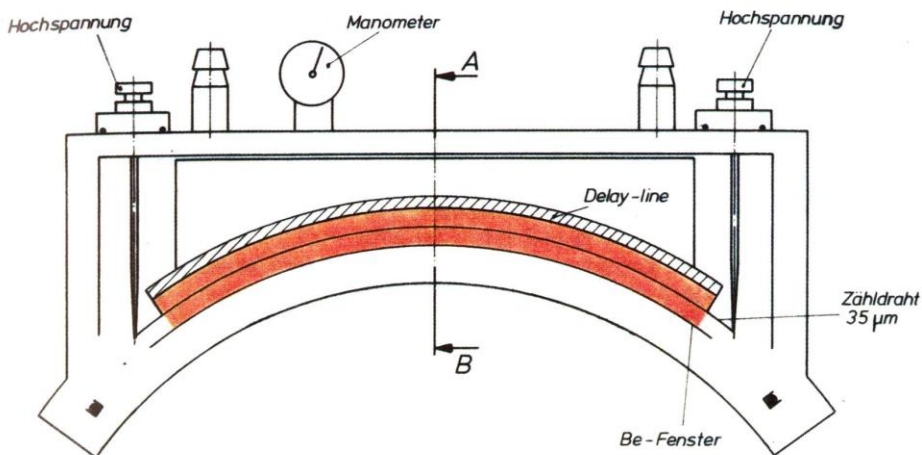
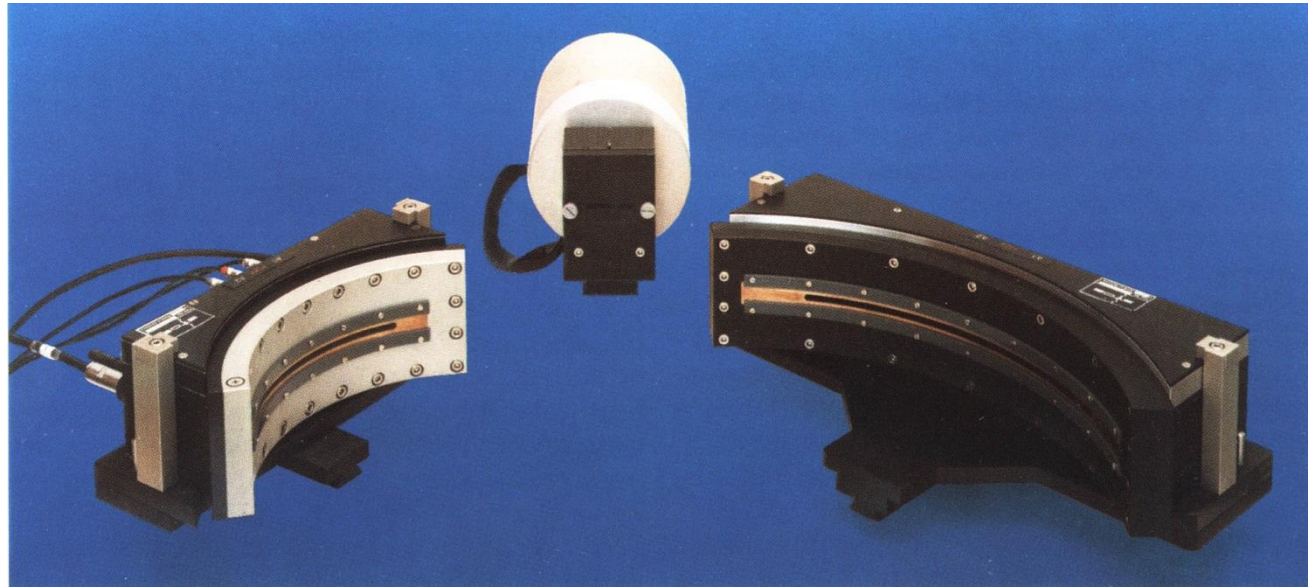
Недостатки:

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

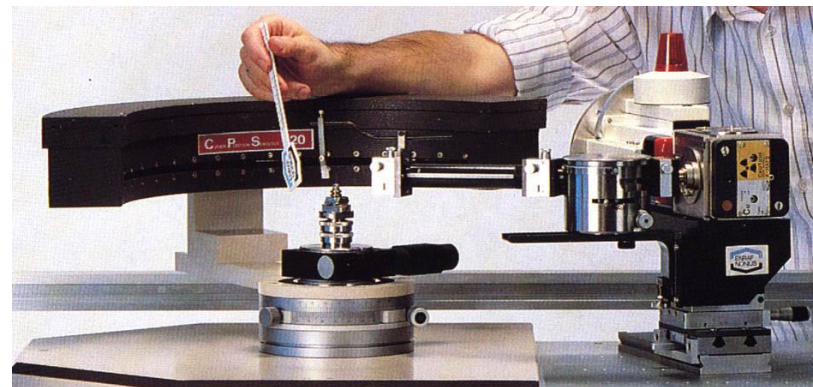
1.2 Детекторы (координатные)

PSD
(**P**ositional
Sensitive
Detector)

**Газонаполненные
PSD**

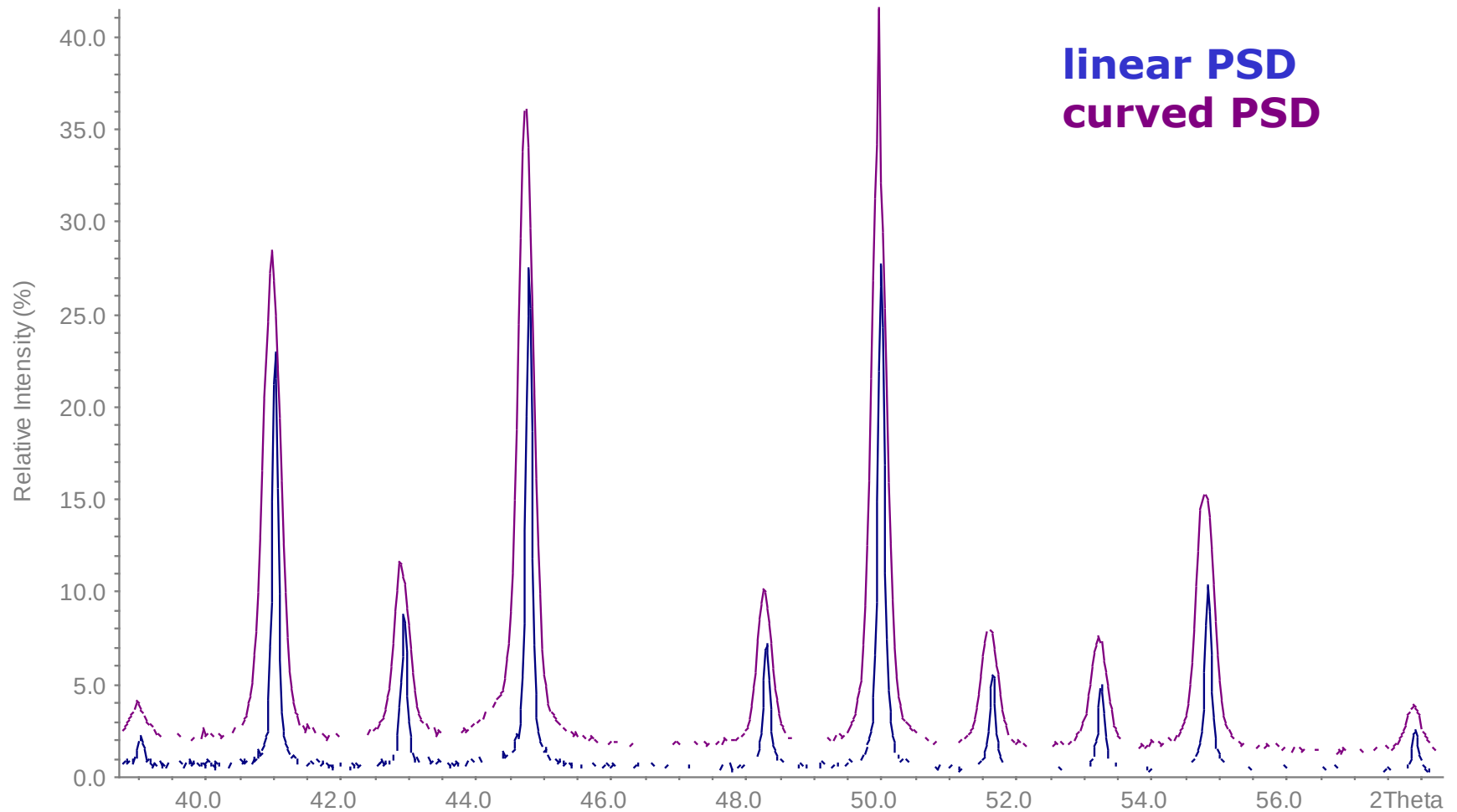


линейный PSD 4-7 °2θ
изогнутый PSD 40-120 °2θ



1.2 Детекторы (координатные)

Разрешение PSD-детекторов двух типов:



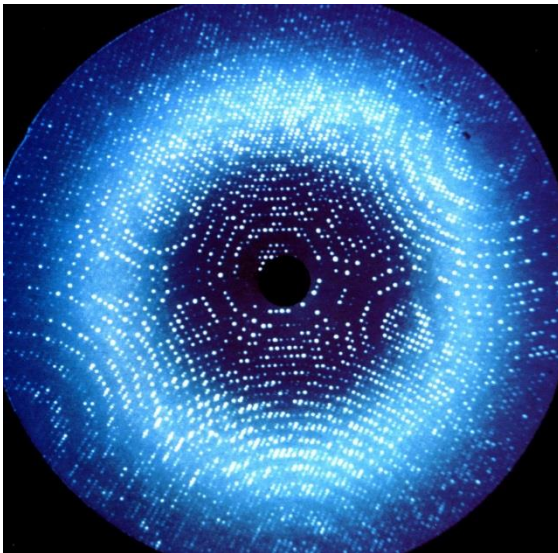
1.2 Детекторы (координатные)

IPD Systems
Imaging
Plate
Detector

Детекторы типа Image Plate
(«многоцветная фотопленка»)

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

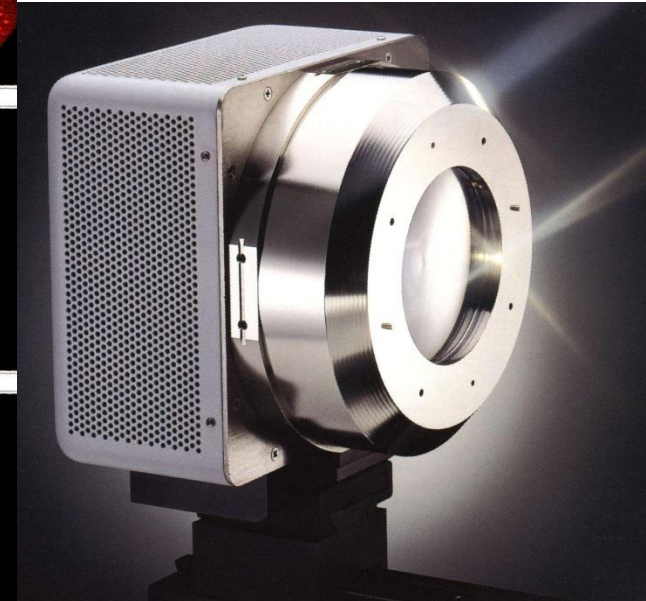
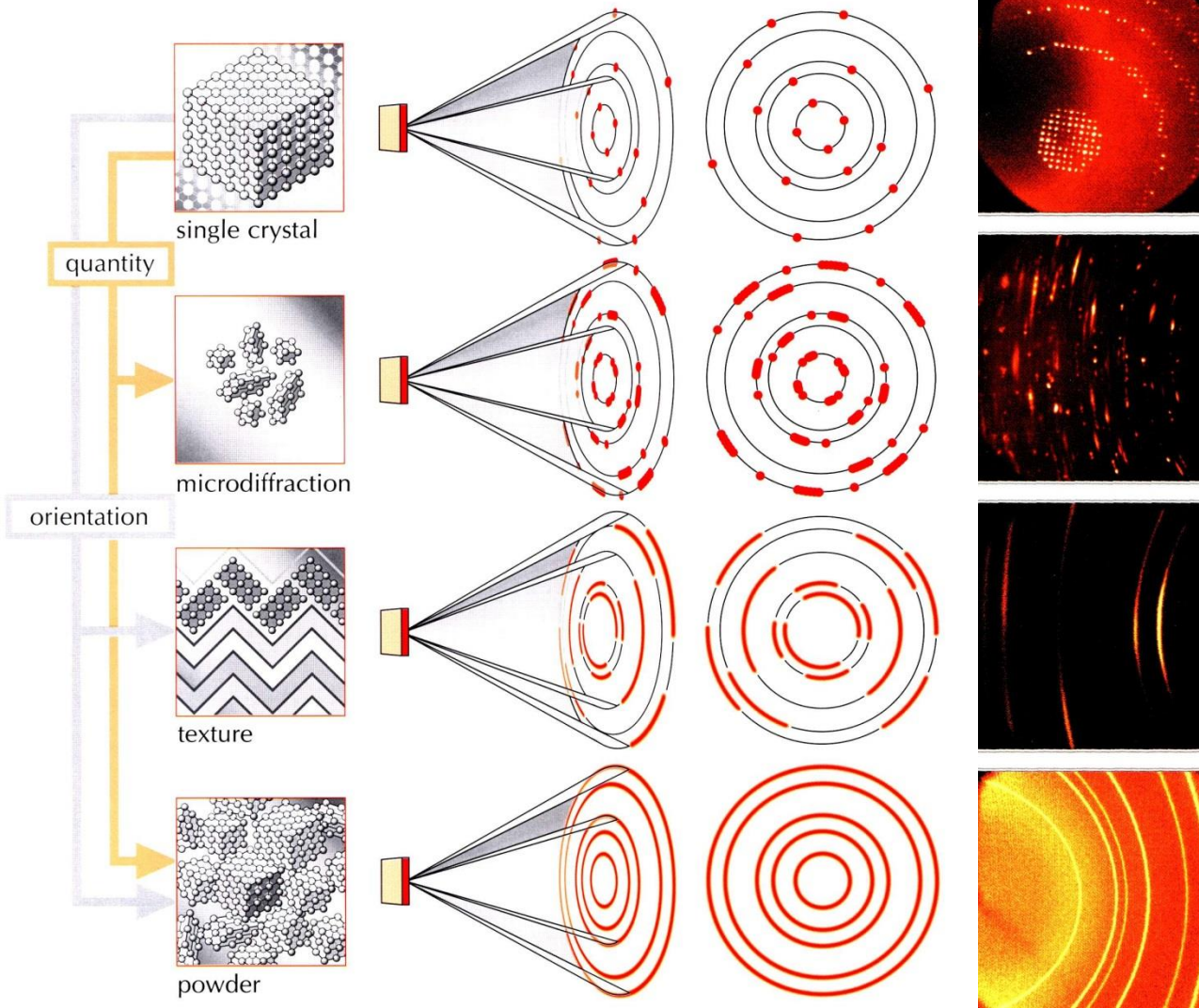
1. Засветка $\text{PETF|BaFBr:Eu}^{2+}$ рентгеновским излучением
2. Проявление: синяя люминесценция при облучении красным лазером
3. Стирание: 10 секунд под светом галогеновой лампы.



1.2 Детекторы (координатные)

Детекторы ПЗС

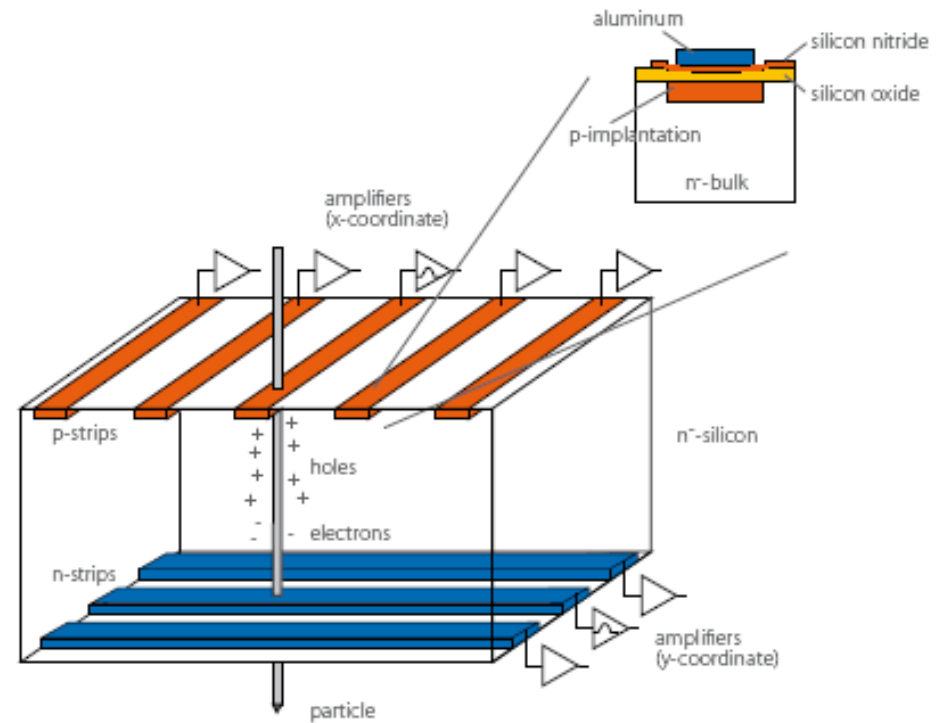
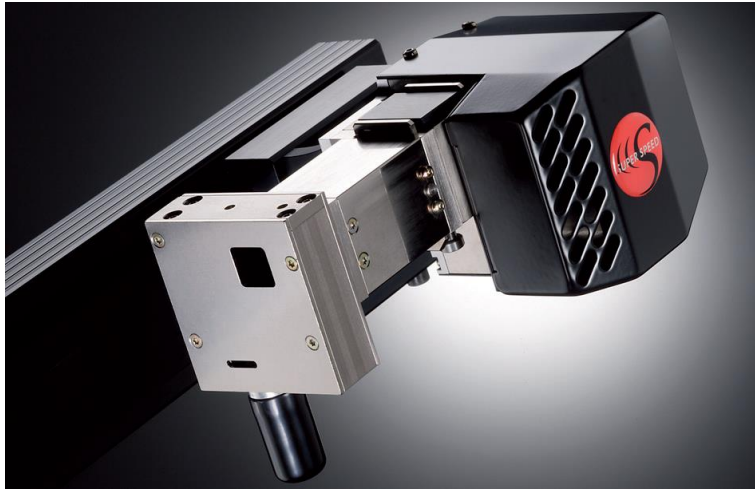
CCD
Charge
Coupling
Device



Редкий выбор
для порошковой
дифракции!

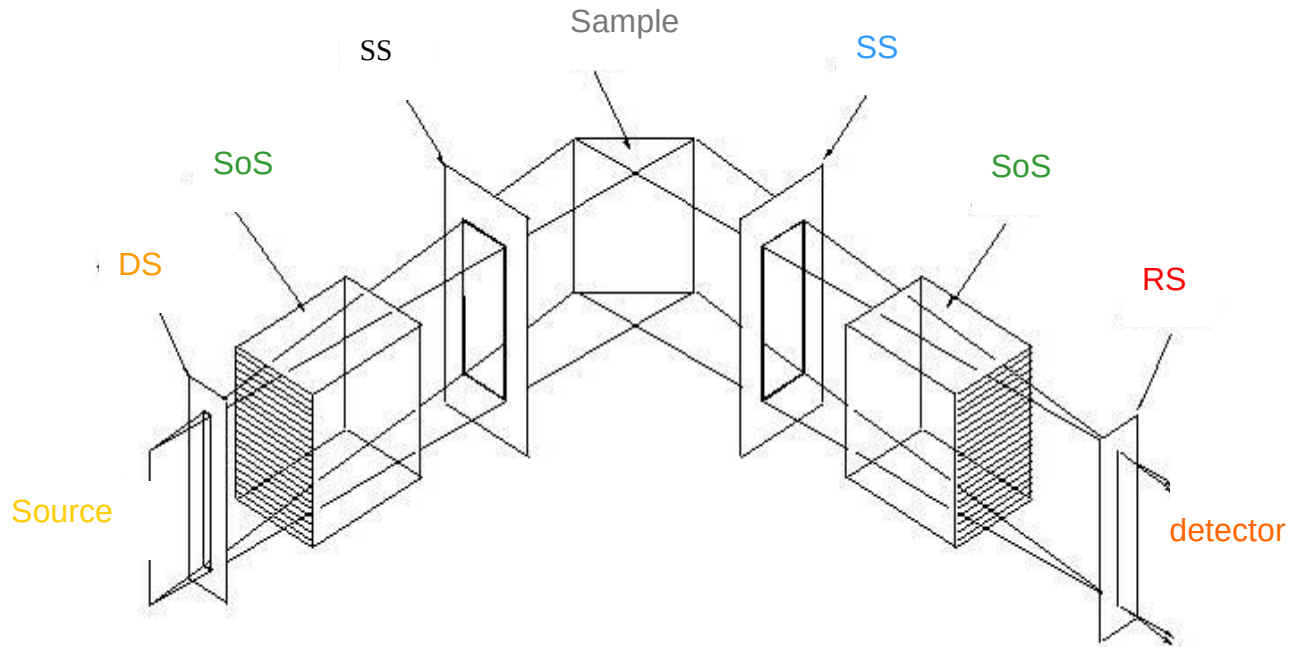
1.2 Детекторы (координатные)

Детекторы типа Multi-Strip (многоканальные полупроводниковые)



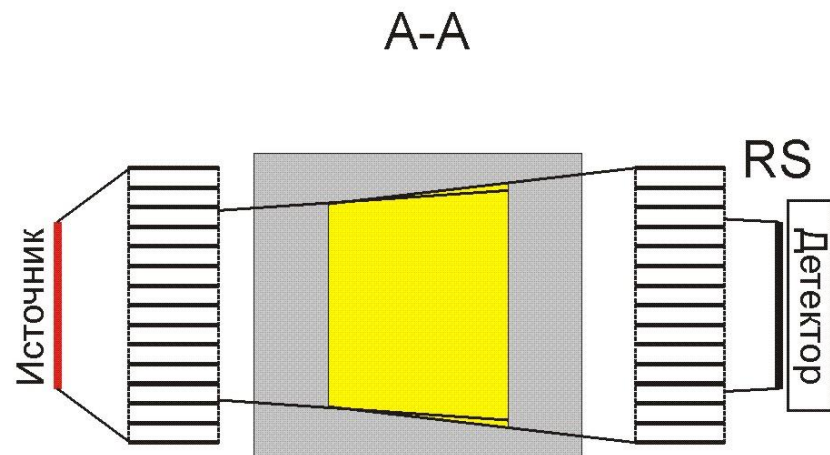
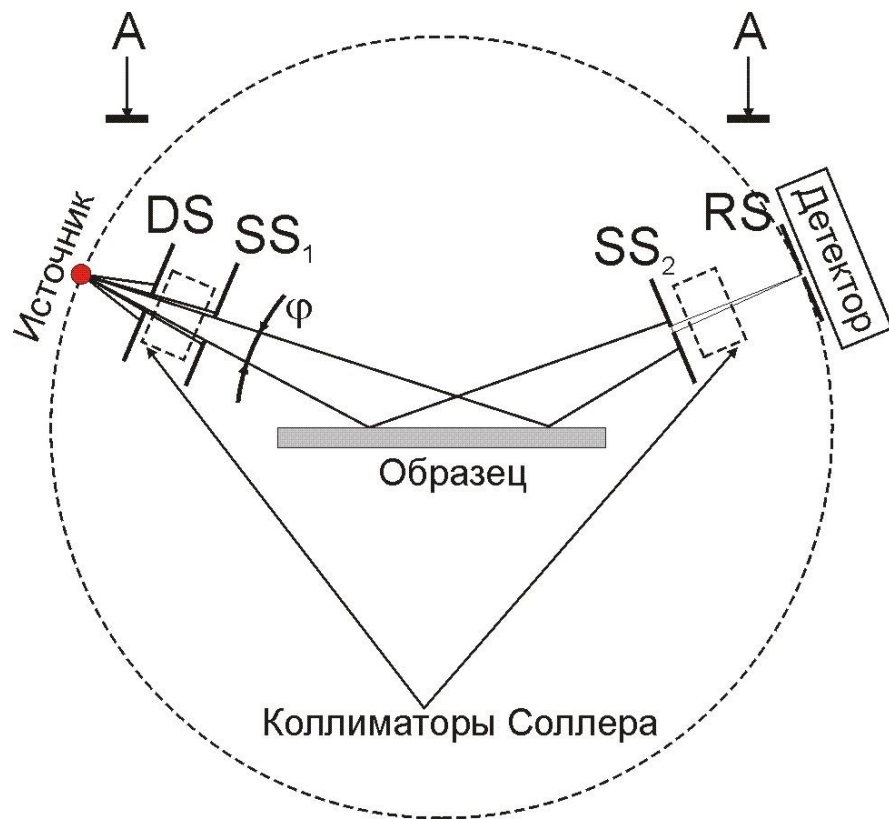
1.3 Рентгеновская оптика

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



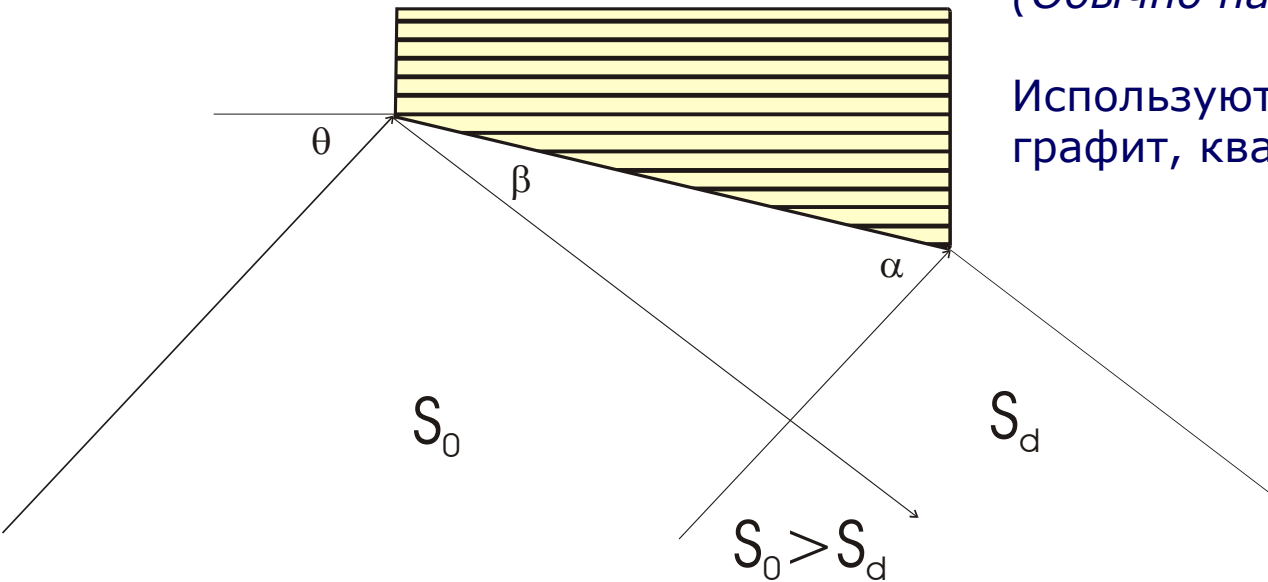
1.3 Рентгеновская оптика

Принцип работы основных пассивных оптических элементов



1.3 Рентгеновская оптика

Плоский монохроматор



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

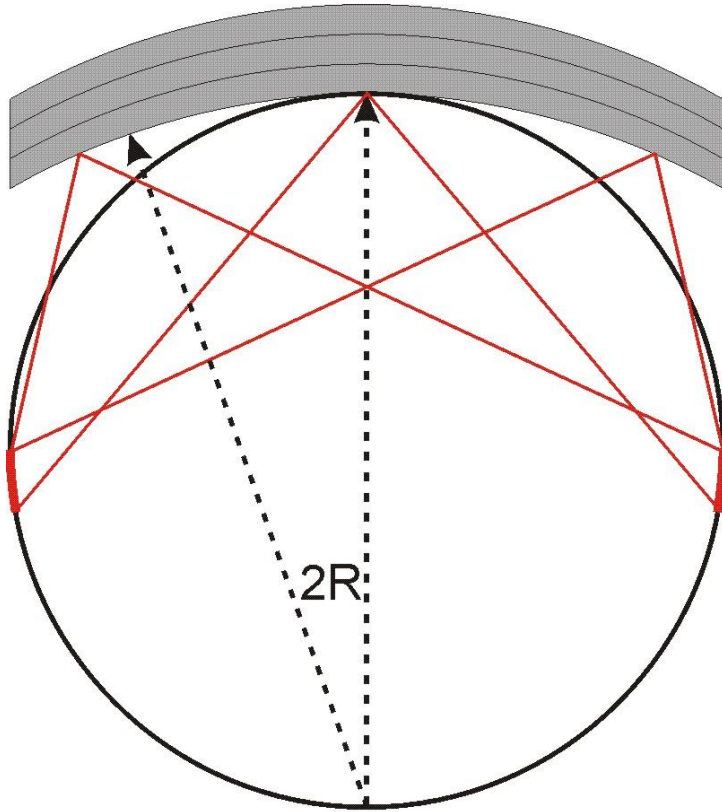
Используют:
графит, кварц (кальцит, гипс)

плоский параллельный монохроматор - параллельный пучок

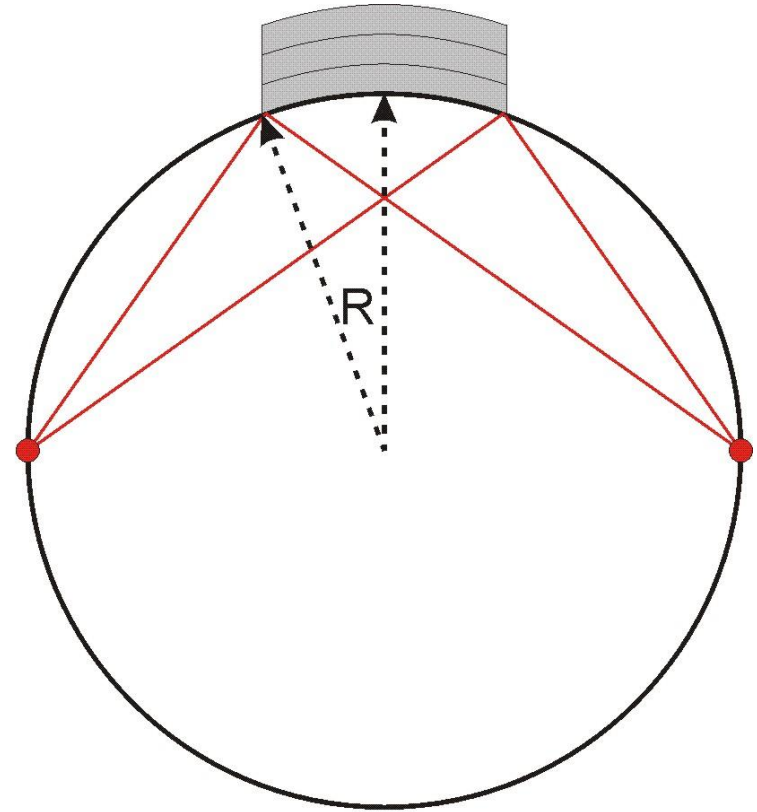
плоский астигматичный монохроматор (по Фанкухену) - сужение пучка

1.3 Рентгеновская оптика

Изогнутый монохроматор – формирует сходящийся пучок



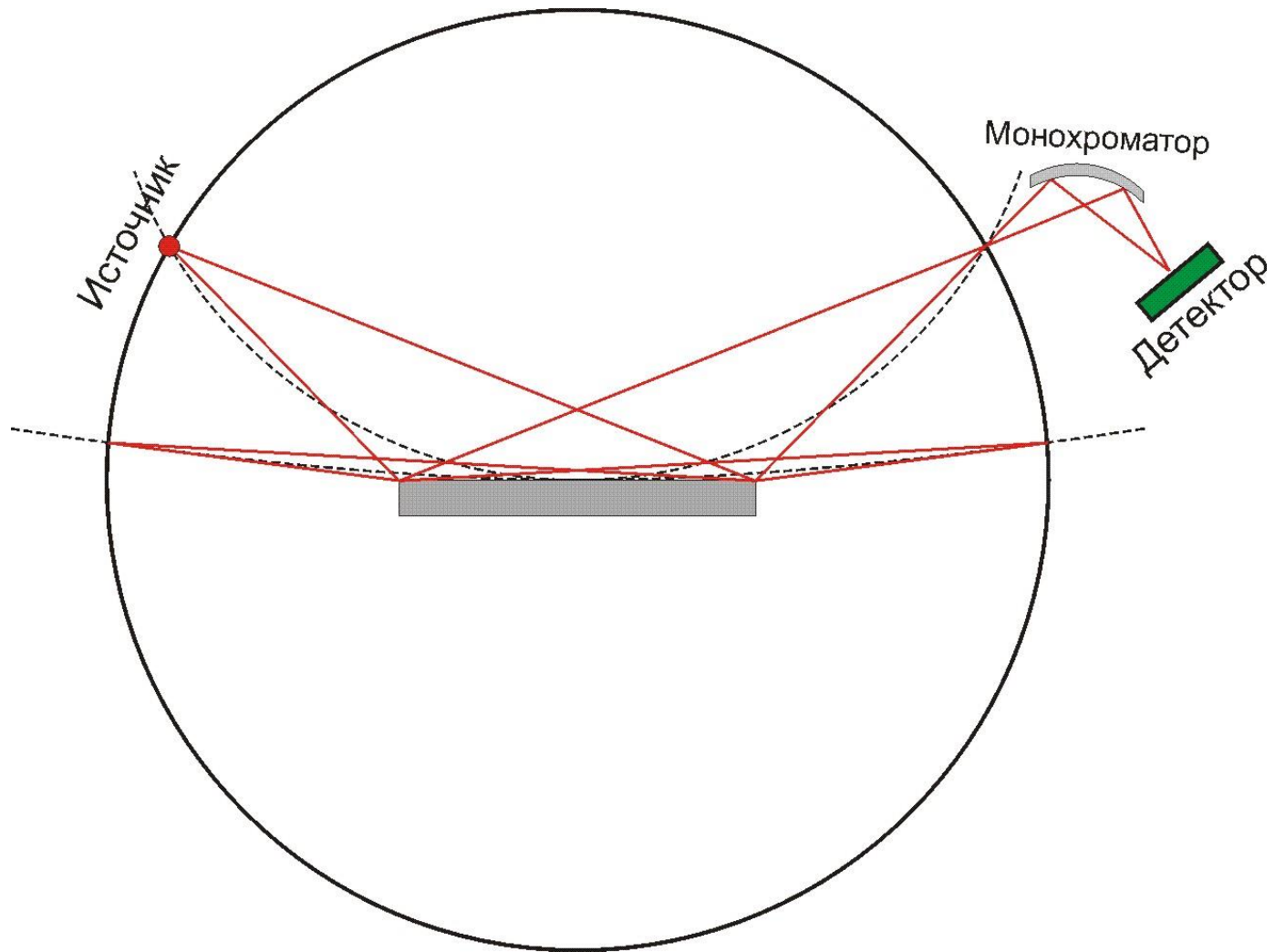
по Иоганну:
фокусировка в линию
Излучение: $K\alpha_{\text{средн}}$



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

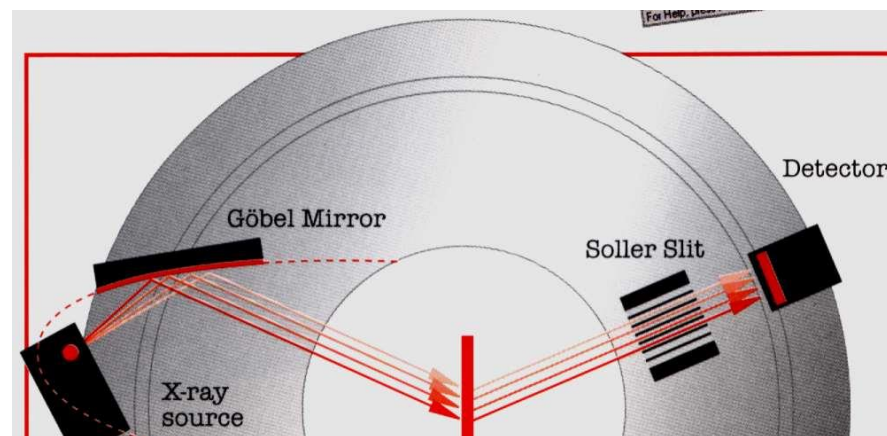
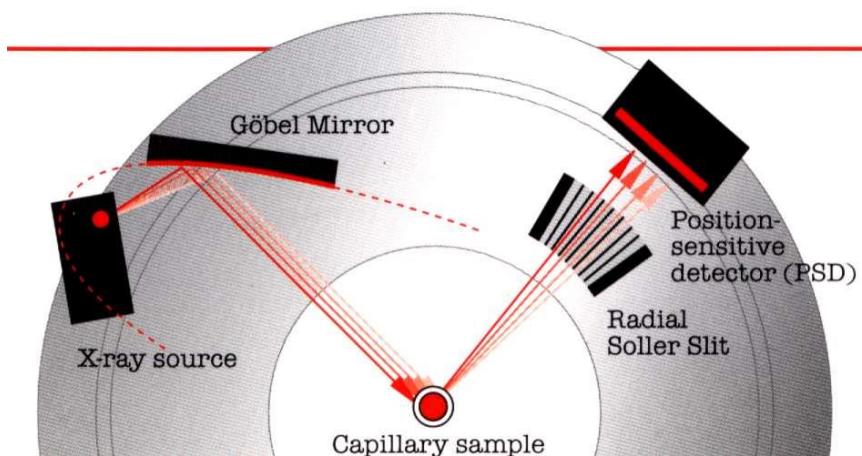
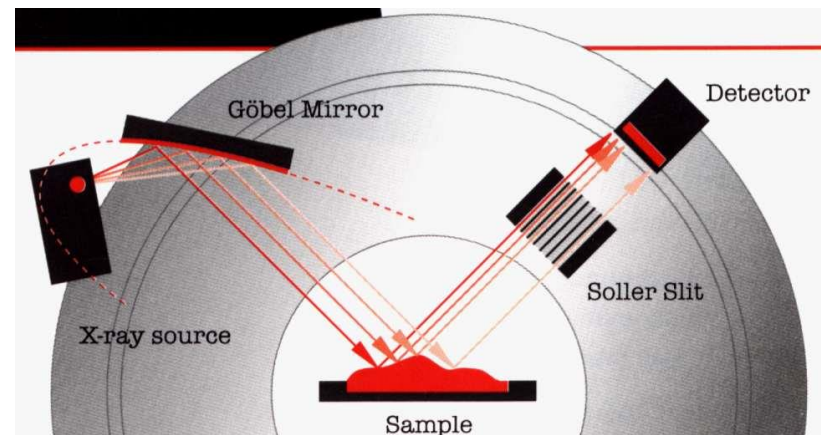
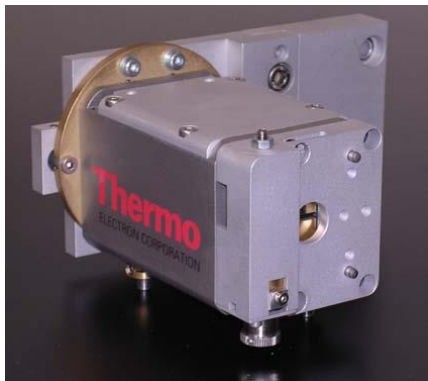
1.3 Рентгеновская оптика

Принцип действия вторичного монохроматора



1.3 Рентгеновская оптика

Оптика параллельного пучка (многослойные зеркала)

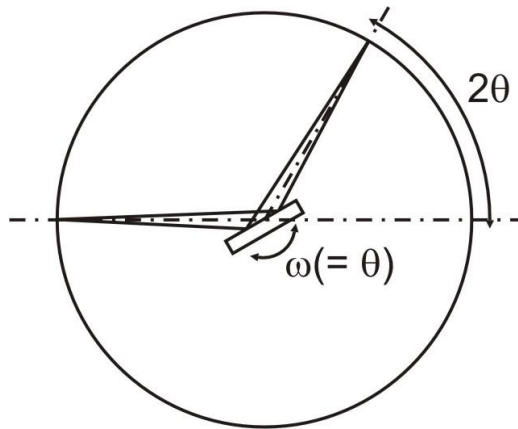


1.3 Геометрии съемки

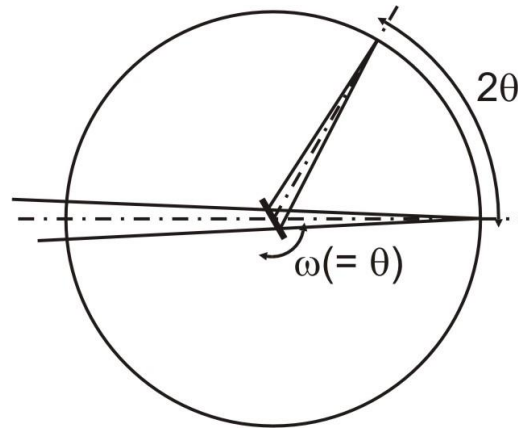
1. Геометрия Брегга-Брентано

Образец в центре главной фокусирующей окружности

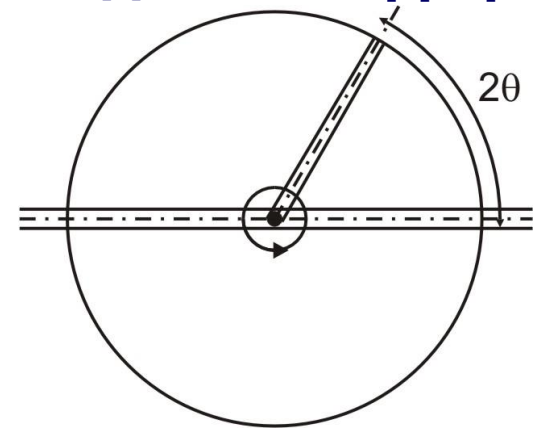
На отражение



На просвет



Дебая-Шеррера



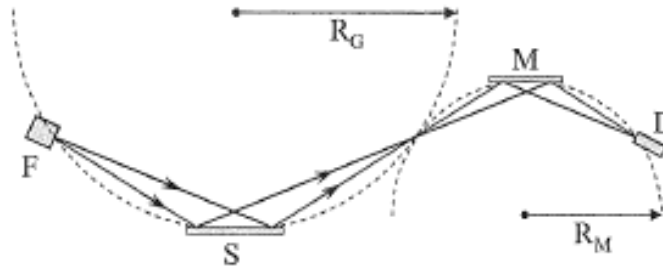
Наиболее употребимые в дифрактометрии геометрии!

1.3 Геометрии съемки



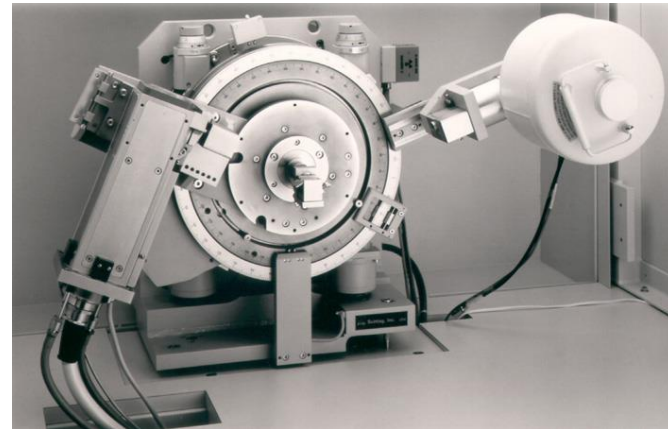
Scintag Pad V

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



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

упрощена пробоподготовка,
облегчена установка
дополнительного оборудования



Scintag Pad X

1.3 Геометрии съемки

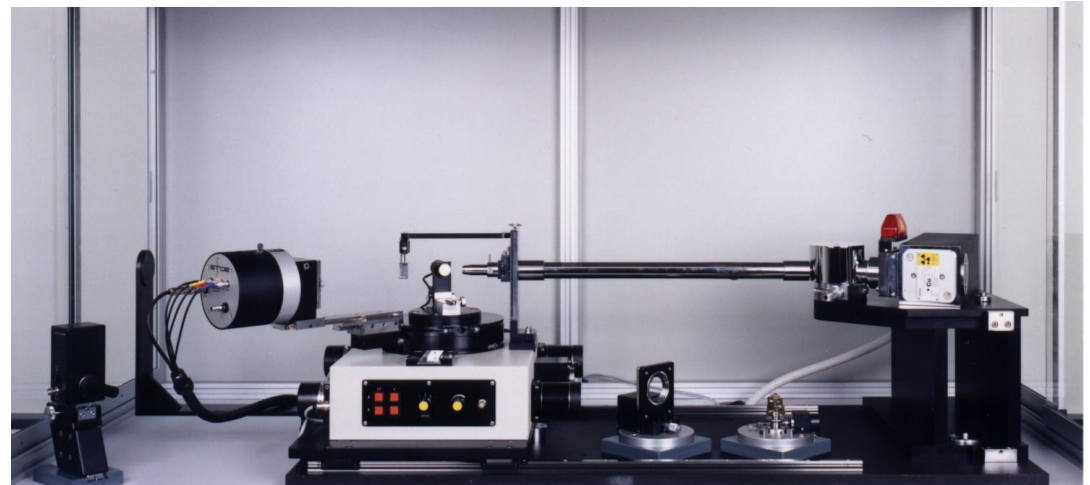
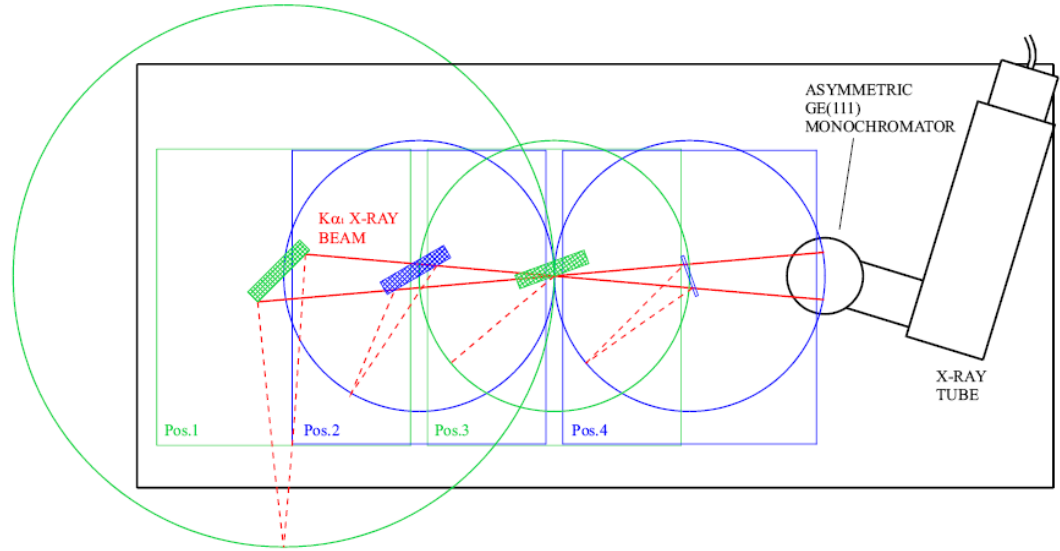


- **Вертикальная θ - θ геометрия**
 - Одинаково легко выполнять анализ порошков и массивных образцов
 - Упрощена пробоподготовка
 - Лучшая геометрия для модернизации / расширения возможностей прибора
 - Plug & play изменение конфигурации прибора

1.3 Геометрии съемки

Дифрактометры с изменяемой геометрией

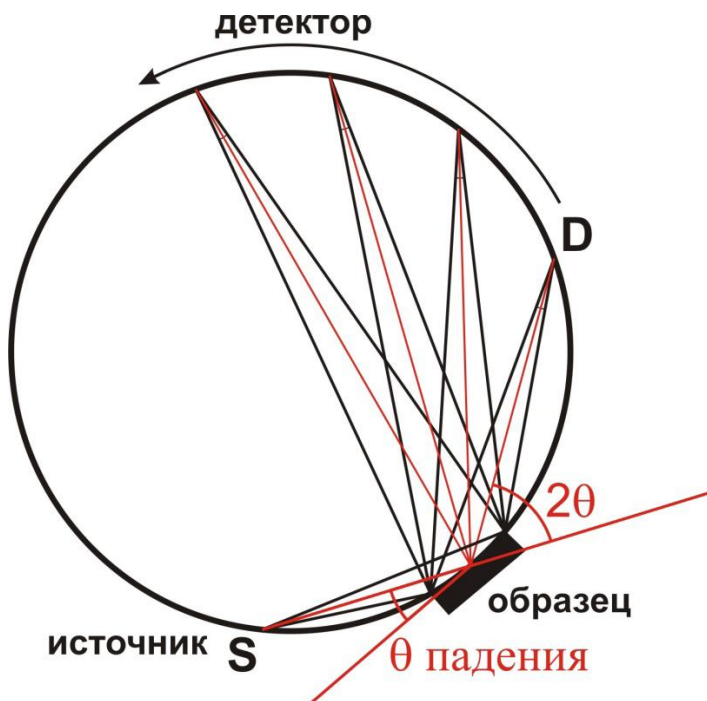
- Четыре геометрии в одном приборе
- PSD детектор
- Быстрая перенастройка
- $K\alpha_1$ во всех конфигурациях
- Прецизионное исследование текстуры
- Высоко-/низкотемпературные эксперименты



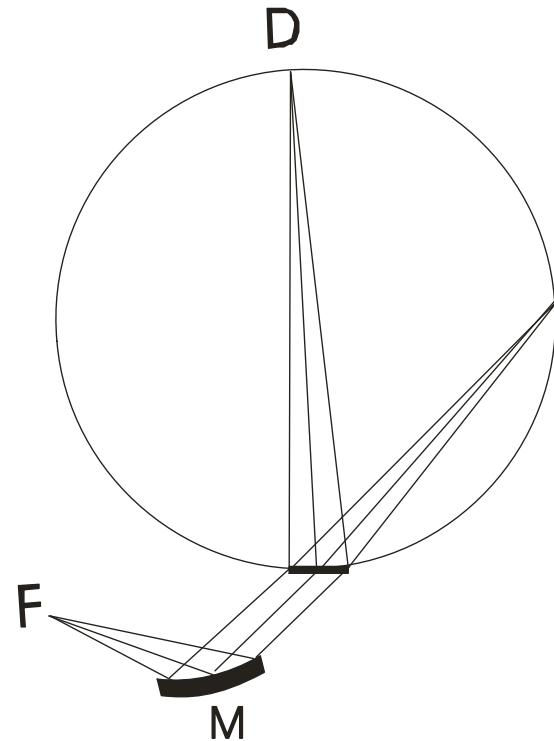
1.3 Геометрии съемки

1. Геометрия Зеемана-Болина

Образец на главной фокусирующей окружности



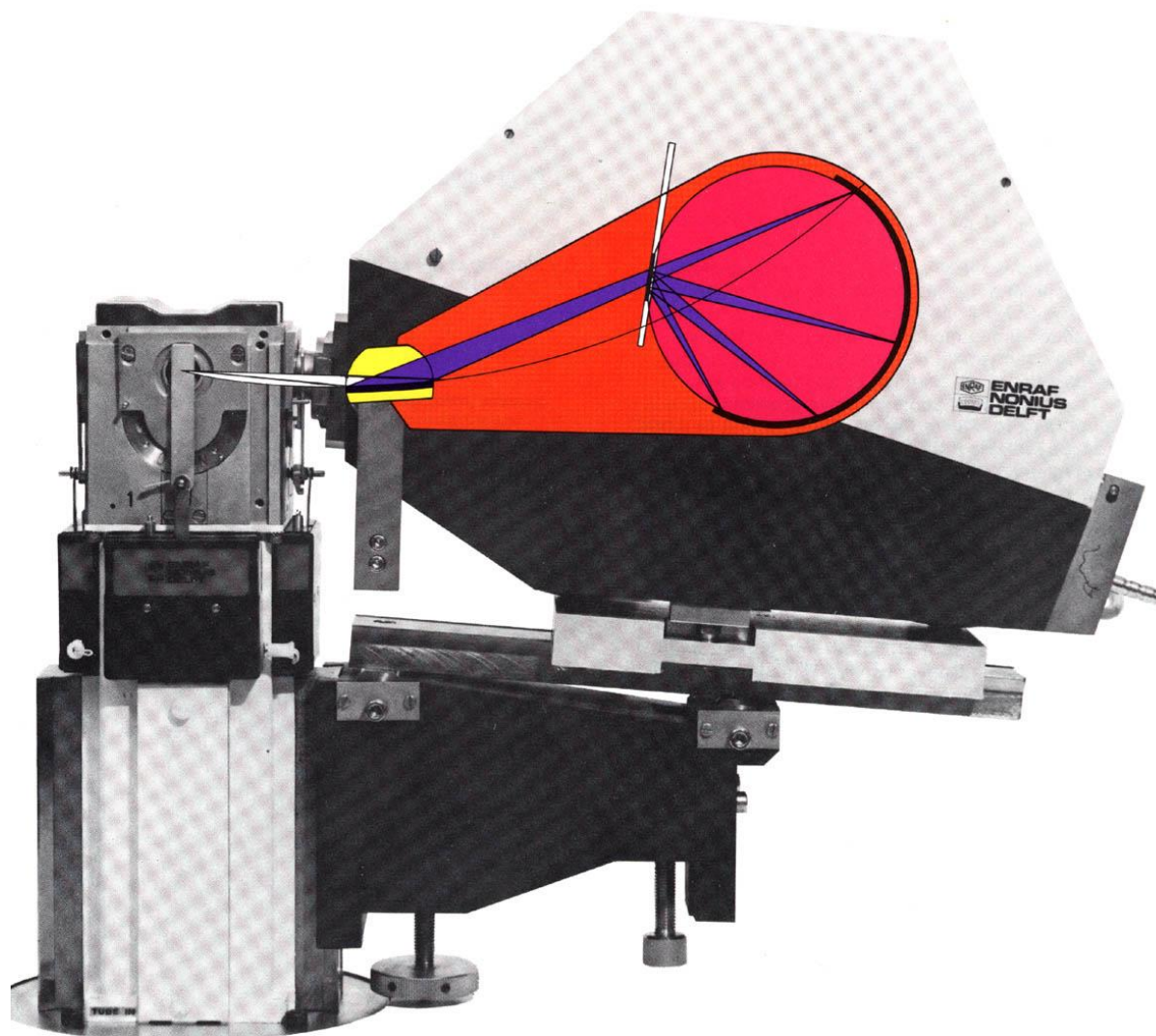
«На отражение»



«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»

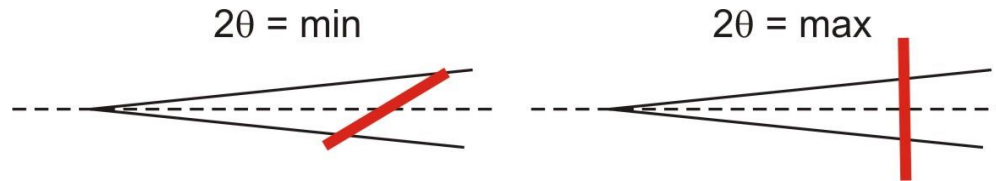
- Ровная поверхность (кроме параллельного пучка)
- Размер частиц порошка: $\mu d < 1$
- Аморфная пленка
- Аморфное связующее (цапон-лак)
- Тонкий слой для оптимальной интенсивности сигнала

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



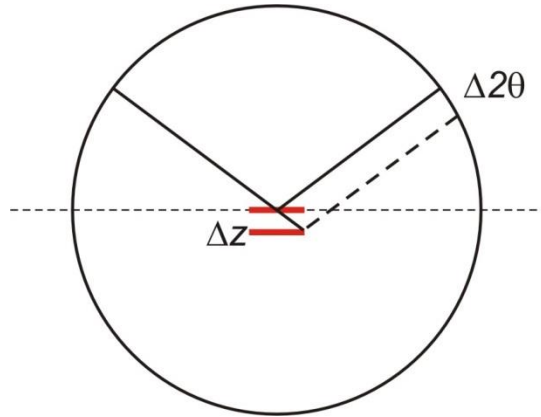
- Скорость сканирования – по СКО сигнала
(N – число импульсов, Q – скорость счета, t – время регистрации в точке)

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

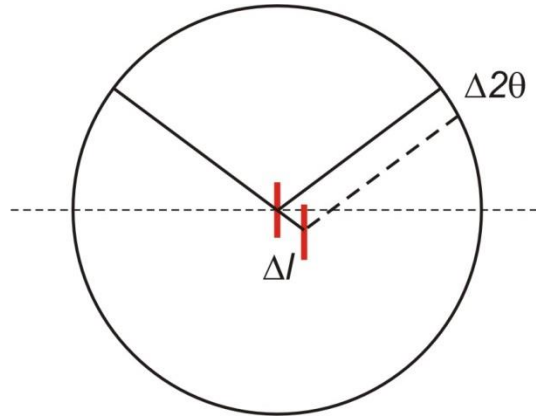
- Режим работы источника – оптимальный для источника, а затем уже для Вас
(80% мощности трубки – это максимум для рутинной работы!)

4. 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:

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

