

## МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СИНХРОТРОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ». ЧАСТЬ 3. ДИФРАКЦИЯ В ГЕОМЕТРИИ ДЕБАЯ–ШЕРРЕРА

*С. И. Тютюнников<sup>а</sup>, В. Н. Шаляпин<sup>а,1</sup>, А. Д. Беляев<sup>б</sup>,  
А. Н. Артемьев<sup>б</sup>, Н. А. Артемьев<sup>в</sup>, Б. Ф. Кириллов<sup>б</sup>,  
М. В. Ковальчук<sup>б,з</sup>, А. А. Демкив<sup>б</sup>, Г. А. Князев<sup>б</sup>*

<sup>а</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>б</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

<sup>в</sup> Национальная лаборатория им. Э. Лоуренса, Беркли, Калифорния, США

<sup>з</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Описываются рентгенооптическая схема и аппаратура многофункционального синхротронного спектрометра, доработанные для исследований дифракции в геометрии Дебая–Шеррера. Приведены технические характеристики спектрометра. Даны примеры картин дифракции на поликристаллах с регистрацией как в прямую, так и в обратную полусферы.

X-ray optical diagram and equipment of multifunctional synchrotron spectrometer, finished to study diffractions in Debye–Scherrer geometry, are described. The technical characteristics of spectrometer are given. The examples of diffraction patterns on the polycrystals with the registration both into the straight line and the reverse of hemisphere are presented.

PACS: 61.05 cp; 61.46-w

### ВВЕДЕНИЕ

Дифракционные методы исследования веществ в поликристаллическом состоянии весьма широко применяются на источниках СИ (см., например, [1]). Представлялось целесообразным дооборудовать для таких исследований обсуждаемый в настоящей работе спектрометр. Дооборудование спектрометра позволяет проводить регистрацию дифракционных картин как в переднюю, так и в заднюю полусферы. Практически все описанные в публикациях спектрометры обеспечивают регистрацию дифракционных картин в переднюю полусферу или при углах дифракции, не слишком приближающихся к углу  $2\theta = 180^\circ$ . Так, в работе [2] описан синхротронный дифрактометр в геометрии обратного рассеяния, в котором область углов дифракции была ограничена значением  $2\theta = 160^\circ$ .

---

<sup>1</sup>E-mail: shal@sunse.jinr.ru

В нашей предыдущей работе [3] мы детально рассчитали различные характеристики метода Дебая–Шеррера с регистрацией дифракционной картины при углах, близких к значению  $2\theta = 180^\circ$ . В таких условиях чувствительность метода к относительному изменению межплоскостных расстояний в кристаллах превышает соответствующую чувствительность метода с регистрацией излучения в переднюю полусферу в сотни раз.

В работе [4] мы провели первые пробные эксперименты по дифракции Дебая–Шеррера в обратную полусферу.

### СХЕМА И АППАРАТУРА

Основой для дооборудования с целью проведения дифракционных экспериментов служил ранее созданный и запущенный в Курчатовском институте EXAFS-спектрометр в дисперсионной моде с изгибным кристаллом-монохроматором [5, 6].

Рентгенооптическая схема многофункционального спектрометра, дооборудованного для исследований в геометрии Дебая–Шеррера, дана на рис. 1.

Белый пучок СИ (1) через щели (2) падает на плоский кристалл-монохроматор Si(111) (3). Отраженный от монохроматора пучок СИ (4) падает на плоское зеркало (5) и, отражаясь от него (6), попадает на исследуемый образец (9). При рассеянии образуются дифракционные конусы как «вперед» (10), так и «назад» (8). Экраны (7) и (11) регистрируют эти конусы.

В настоящем варианте рассматриваемого оборудования регистрирующий экран (7) располагается ниже падающего на образец пучка. Поэтому на схеме условно показана только часть дифракционного конуса «назад», которая попадает на этот экран. Размещение экрана (7) под падающим пучком позволят нам моделировать применение цифрового детектора вместо используемых в настоящее время пластин изображения (Image plate).

При использовании пластин изображения целесообразно сделать в регистрирующем экране (7) отверстие и пропустить через него падающий на образец пучок. Это даст

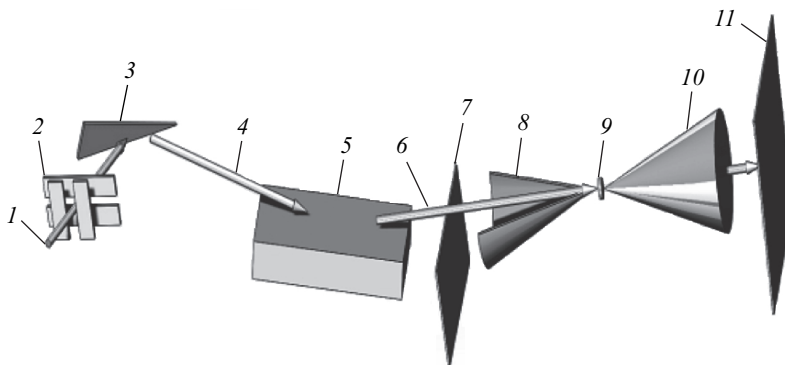


Рис. 1. Рентгенооптическая схема спектрометра для исследований в геометрии Дебая–Шеррера: 1 — белый пучок СИ; 2 — щели белого пучка; 3 — плоский кристалл-монохроматор; 4 — отраженный монохроматизированный пучок СИ; 5 — плоское зеркало; 6 — отраженный от зеркала пучок; 7 — экран для регистрации дифракции «назад»; 8 — конус дифракции «назад»; 9 — исследуемый образец; 10 — конус дифракции «вперед»; 11 — экран для регистрации дифракции «вперед»

полное замкнутое кольцо регистрируемого конуса, что позволит исключить влияние неизбежно появляющихся краевых условий «половинки» кольца и повысить точность математической обработки дифракционных картин.

На рис. 1 показан неизогнутый (плоский) кристалл-монохроматор. В такой геометрии эксперимента получается наилучшая (по сравнению с изогнутым кристаллом) монохроматичность отраженного от кристалла излучения. Кроме того, расходимость отраженного пучка также наименьшая и определяется только малой расходимостью падающего на кристалл «белого» пучка. Обе эти величины — монохроматичность и расходимость — влияют на разрешение дифракционных картин. Ниже приведен детальный анализ этих, а также других факторов, определяющих разрешение дифракционных картин, и получена аппаратная функция спектрометра. Пока мы ограничимся замечанием, что в некоторых случаях небольшой изгиб кристалла полезен, так как влияние изгиба на ухудшение разрешения может быть практически незаметным, а увеличение интенсивности сфокусированного пучка становится существенным.

### ЗЕРКАЛО

Кварцевое зеркало высотой 50 мм, шириной 100 мм и длиной 250 мм служит для очистки монохроматизированного пучка от высших гармоник с использованием эффекта полного внешнего отражения. Например, при  $\lambda_1 = 1,3 \text{ \AA}$  критический угол полного внешнего отражения от кварца  $\theta_c$  равен 3,1 мрад, в то время как при  $\lambda_3 = 0,43 \text{ \AA}$  критический угол полного внешнего отражения от кварца  $\theta_c$  равен 1 мрад. Заметим, что вторая гармоника в отраженном от монохроматора пучке отсутствует, так как отражение (222) является запрещенным в структуре кремния.

На рис. 2 приведен пример кривой отражения от зеркала. Здесь по оси абсцисс отложен угол падения монохроматизированного пучка на зеркало. Этот угол можно было менять юстировочными приводами зеркала (всего зеркало имеет 3 степени свободы).

Так как угол полного внешнего отражения зависит от энергии, то при сколь угодно значительном изменении энергии монохроматизированного излучения зеркало

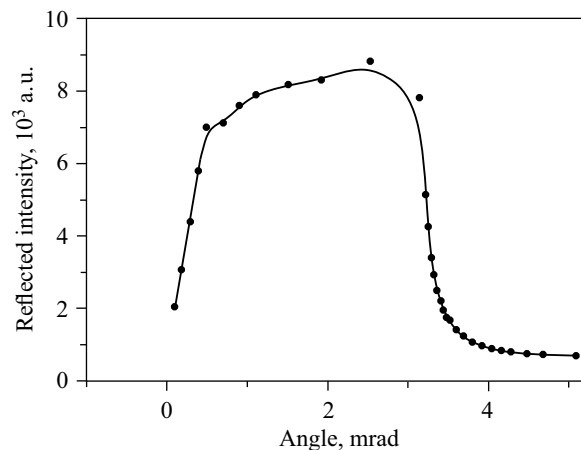


Рис. 2. Пример кривой отражения монохроматизированного пучка с энергией  $E = 9,5 \text{ кэВ}$  от кварцевого зеркала ( $\text{SiO}_2$ )

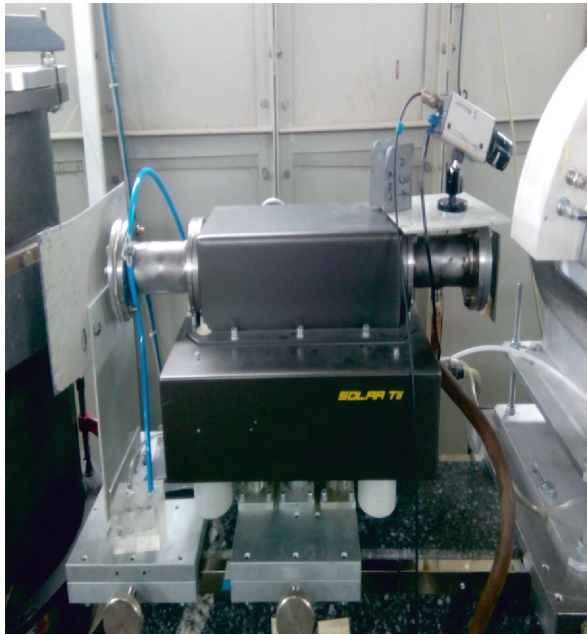


Рис. 3. Зеркало в вакуумном кожухе

желательно подстраивать, чтобы обеспечить максимальную интенсивность основной гармоники при достаточном подавлении высших гармоник.

Для дифракционных экспериментов отсутствие высших гармоник в пучке очень важно. Такие гармоники дают дополнительные дифракционные конусы, чем заметно затрудняют расшифровку дифрактограмм. Кроме того, они увеличивают фон за счет флуоресценции элементов, входящих в состав образца.

Следует отметить, что используемый диапазон энергии (около 10 кэВ) сильно поглощается в воздухе. При реально используемых расстояниях монохроматор–образец–экран порядка 1 м такое поглощение становится неприемлемо большим. Наоборот, высшие гармоники поглощаются в воздухе заметно меньше. Поэтому даже малая примесь таких гармоник в пучке после монохроматора очень вредна. На рис. 3 представлен вид блока зеркала в вакуумном объеме, установленного на плече спектрометра.

### АППАРАТНАЯ ФУНКЦИЯ СПЕКТРОМЕТРА

Рассмотрим поликристаллический образец, кристаллиты которого не слишком малы и не уширяют дифракционные линии. Примем также, что другие свойства образца не приводят к заметному уширению дифракционных линий.

Схема эксперимента и параметры расчета ширины линии при дифракции на поликристалле приведены на рис. 4, *а*. На рис. 4, *б* более подробно показана схема, а также параметры расчета для участка образец–экран.

В качестве монохроматора будем рассматривать плоский идеальный кристалл. Отметим, что плоское зеркало не меняет формы волнового фронта. Поэтому на рис. 4, *а* зеркало условно не показано.

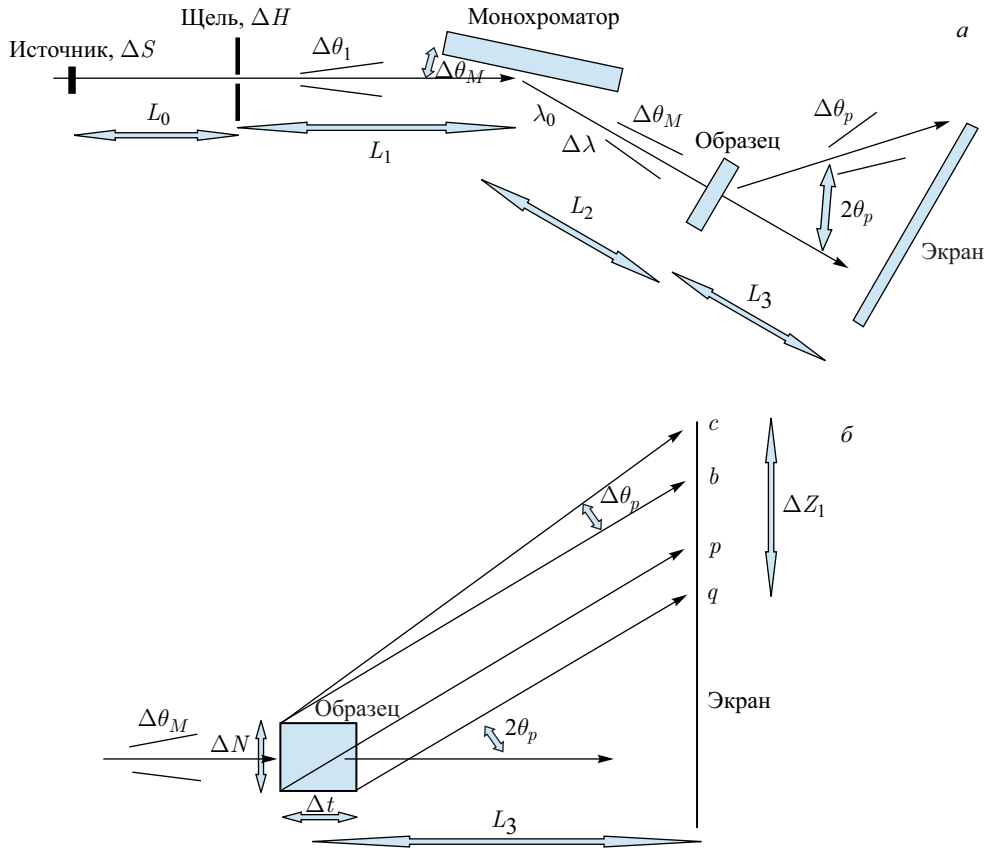


Рис. 4. а) Схема эксперимента и параметры расчета ширины линии при дифракции на поликристалле:  $\Delta S$  — размер источника;  $\Delta H$  — размер щели перед монохроматором;  $\Delta\theta_1$  — расходимость пучка перед монохроматором;  $\Delta\theta_M$  — расходимость пучка после монохроматора;  $\Delta\theta_p$  — расходимость пучка после образца;  $\lambda_0$  — выделяемая монохроматором длина волны;  $\Delta\lambda$  — спектральная ширина полосы монохроматора;  $L_0$  — расстояние от источника до щели;  $L_1$  — расстояние от щели до монохроматора;  $L_2$  — расстояние от монохроматора до образца;  $L_3$  — расстояние от образца до экрана. б) Подробное изображение части схемы рис. 4, а в месте исследуемого образца и регистрирующего экрана:  $\Delta N$  — размер пятна излучения на образце;  $\Delta t$  — толщина образца вдоль пучка;  $L_3$  — расстояние от образца до экрана

Расходимость белого пучка  $\Delta\theta_1$  перед монохроматором определяется выражением

$$\Delta\theta_1 = \frac{\Delta S + \Delta H}{L_0}. \quad (1)$$

Расходимость монохроматизированного пучка после монохроматора равна расходимости белого пучка перед монохроматором:

$$\Delta\theta_M = \Delta\theta_1. \quad (2)$$

Расходимость дифрагировавшего пучка после образца  $\Delta\theta_p$  выражается суммой:

$$\Delta\theta_p = \Delta\theta_M + \Delta\theta(\Delta\lambda), \quad (3)$$

где  $\Delta\theta(\Delta\lambda)$  — уширение, обусловленное дисперсией при дифракции излучения на поликристаллическом образце. Спектральную полосу, вырезаемую монохроматором, определим, дифференцируя закон Брэгга для монохроматора:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \Delta\theta_M \operatorname{ctg} \theta_M. \quad (4)$$

Используя такой же прием для дифракции на образце и выражение (4), получаем

$$\Delta\theta(\Delta\lambda) = \Delta\theta_M \frac{\operatorname{tg} \theta_p}{\operatorname{tg} \theta_M} \quad (5)$$

и для расходимости после поликристаллического образца  $\Delta\theta_p$  имеем

$$\Delta\theta_p = \Delta\theta_M \left( 1 + \frac{\operatorname{tg} \theta_p}{\operatorname{tg} \theta_M} \right). \quad (6)$$

Размер пятна пучка на образце

$$\Delta N = \Delta H + (L_1 + L_2)\Delta\theta_M. \quad (7)$$

Из рис. 4, б видно, что ширина дифракционной линии в плоскости экрана  $\Delta Z_1$  есть сумма трех слагаемых:

$$\Delta Z_1 = cb + bp + pq. \quad (8)$$

Здесь  $cb$  обусловлено расходимостью пучка  $\Delta\theta_p$  после образца:

$$cb = \frac{L_3 \Delta\theta_p}{(\cos 2\theta_p)^2}, \quad (9)$$

далее

$$bp = \Delta N, \quad (10)$$

$$pq = \Delta t \operatorname{tg} 2\theta_p. \quad (11)$$

Из выражений (8)–(11) получаем

$$\Delta Z_1 = \frac{L_3 \Delta\theta_p}{(\cos 2\theta_p)^2} + [\Delta H + (L_1 + L_2)\theta_M] + \Delta t \operatorname{tg} 2\theta_p. \quad (12)$$

Окончательно полная ширина дифракционной линии  $\Delta Z$  на экране определяется выражением

$$\Delta Z = (\Delta Z_1^2 + \Delta Z_2^2)^{1/2}, \quad (13)$$

где  $\Delta Z_2$  — разрешение регистрирующего экрана.

Оценка аппаратных вкладов в уширение позволяет выбирать оптимальные условия для проведения экспериментов. Так, численный анализ выражения (13) показывает, что для «прямого» и «обратного» рассеяния различные факторы вносят кардинально разные вклады. При дифракции «вперед» основной вклад в аппаратное уширение вносит ширина щели, в то время как при дифракции «назад» главную роль играет ширина спектральной полосы монохроматора.

### ПРИМЕРЫ ДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 5, *a* приведена дифрактограмма листовой меди при рассеянии «назад».

Вертикальный прямоугольник обозначает область дифрактограммы, которая использовалась при построении профиля интенсивности. На рис. 5, *б* показан профиль интенсивности.

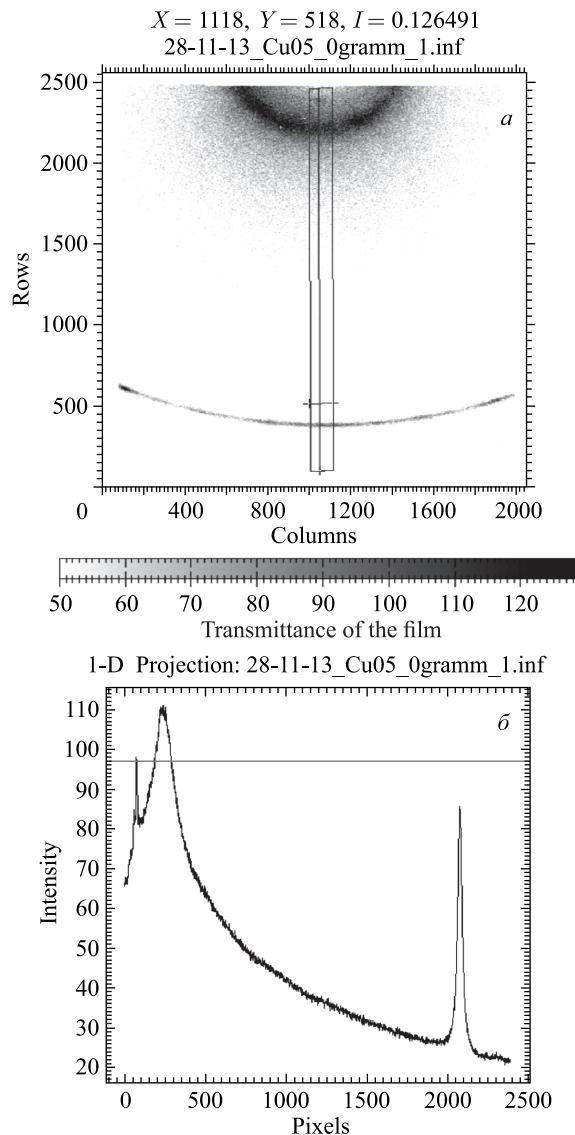


Рис. 5. *a*) Дифрактограмма листовой меди при рассеянии «назад». Детектор — Image Plate (IP) (Fujifilm BAS-IP MS 2025 and Fujifilm BAS-IP SR 2025 (20 × 25 cm)). Длина волны СИ — 1,397 Å; расстояние образец–детектор — 270 мм; экспозиция — 152 мА · мин. Вертикальный прямоугольник обозначает область дифрактограммы, которая использовалась при построении профиля интенсивности. *б*) Профиль дифрактограммы меди, приведенной на рис. 5, *a*. Горизонтальная линия использовалась при оценке ширины пика

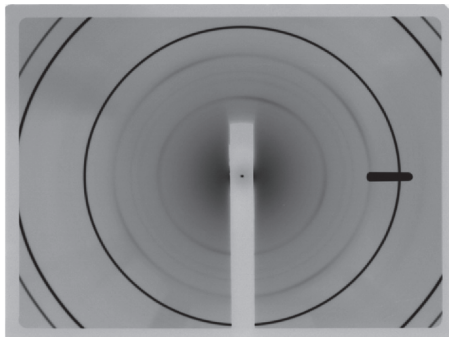


Рис. 6. Дифрактограмма корунда при рассеянии «вперед». Детектор — Image Plate (IP); размер пучка на образце —  $1 \times 1$  мм; длина волны СИ —  $1,30 \text{ \AA}$ ; экспозиция —  $640 \text{ мА} \cdot \text{мин}$ ; расстояние образец–детектор —  $225 \text{ мм}$



Рис. 7. Дифрактограмма корунда при рассеянии «назад». Детектор — Image Plate (IP); размер пучка на образце —  $1 \times 1$  мм; длина волны СИ —  $1,30 \text{ \AA}$ ; экспозиция —  $980 \text{ мА} \cdot \text{мин}$ ; расстояние образец–детектор —  $180 \text{ мм}$



Рис. 8. Дифрактограмма нержавеющей стали при рассеянии «назад». Детектор — Image Plate; размер пучка на образце —  $2 \times 2$  мм; длина волны СИ —  $1,29 \text{ \AA}$ ; экспозиция —  $580 \text{ мА} \cdot \text{мин}$ ; расстояние образец–детектор —  $130 \text{ мм}$

ности дифрактограммы меди, представленной на рис. 5, а. Профиль построен с помощью программы FIT2D [7]. Дифрактограммы рис. 5 носят качественный характер. Они ярко иллюстрируют особенность аппаратной функции спектрометра, заключающуюся в сильном уширении дифракционных линий при приближении угла рассеяния  $2\theta$  к  $180^\circ$ .

На рис. 6, 7 приведены дифрактограммы корундового стандарта и образца нержавеющей стали. Постоянные решеток и наборы межплоскостных расстояний для соответствующих индексов Миллера в пределах экспериментальных погрешностей согласуются с библиотекой дифракционных данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) [8].

Параметры колец образца из нержавеющей стали (рис. 8) позволили рассчитать межплоскостные расстояния:  $d_1 = 0,665 \text{ \AA}$  с  $hkl = 432$  и  $d_2 = 0,703 \text{ \AA}$  с  $hkl = 431$ . Постоянная гранецентрированной решетки кубической сингонии оценена как  $a = 3,58 \text{ \AA}$  [9].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные материалы подтверждают готовность станции EXAFS-D к выполнению заказов пользователей в исследованиях в дифракционной моде «прямого» рассеяния, что необходимо для рентгеноструктурного фазового анализа. На станции реализо-



вана разработанная авторами методика дифракционного «обратного» рассеяния, которая может найти применение в исследованиях материалов, подверженных различным воздействиям — температуры, облучения, легирования, остаточных напряжений. В настоящее время авторы с помощью этой методики проводят изучение поведения материалов в процессе механической нагрузки под пучком СИ.

**Благодарности.** Измерения проведены на оборудовании НИЦ «Курчатовский институт», частично финансируемом за счет средств Соглашения о предоставлении субсидии от 15 августа 2014 г. № 14.619.21.0002 (уникальный идентификатор RFMEFI61914X0002) между Министерством образования и науки Российской Федерации и НИЦ «Курчатовский институт».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/Beamlines/content/content/ID22.html>
2. Garrett R. et al. // Rev. Sci. Instr. 1995. V. 66. P. 1351.
3. Artemiev A. N. et al. Debye–Scherrer Diffraction in the Backscattering Geometry at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source. Part 1: Characterization of the Method // J. Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techn. 2013. V. 7, No. 5. P. 916–920.
4. Artemiev A. N. et al. Debye–Scherrer Diffraction in the Backscattering Geometry at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source. Part 2: Equipment, Pilot Experiments and Data Processing // J. Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techn. 2014. V. 8, No. 2. P. 374–379.
5. Aksenov V. L. et al. Universal Energy-Dispersive EXAFS Spectrometer on the SR Beam at the “Kurchatov Institute” National Center // Nucl. Instr. Meth. A. 2000. V. 448. P. 122–125.
6. Tyutyunnikov S. I. et al. Physical Startup of Energy Dispersive EXAFS Spectrometer at Kurchatov Center of Synchrotron Radiation and Nanotechnologies // Phys. Part. Nucl. Lett. 2009. V. 6, No. 6. P. 483–487.
7. <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/fit2d.abstract.html>
8. <http://www.icdd.com>
9. International Tables of X-Ray Crystallography. 1974. V. 3. P. 162–195.

Получено 30 марта 2016 г.