

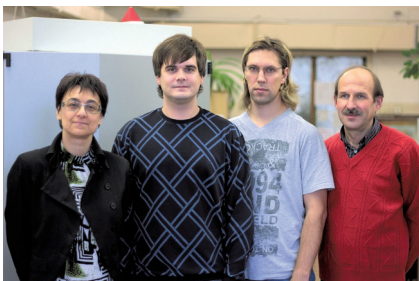
## Fast Detection System with the Mythen 1K Microstrip Linear Position Sensitive Detector Developed for the DRON-7 X-Ray Powder Diffractometer

**T. I. Ivanova,  
A. V. Kurskov,  
D. A. Dmitriev,  
A. G. Pchelnikov,  
M. F. Miklyaev**

The system for fast registration of X-ray diffraction patterns has been developed and integrated into the DRON-7 diffractometer to speed it up. The description of the set as well as technical and operational parameters of the system is given. The advantages and the limitations of the software for tuning, calibration and data collection are considered. The examples of the system applications to the X-ray diffraction studies of various polycrystalline samples are shown.

# СИСТЕМА БЫСТРОЙ РЕГИСТРАЦИИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО СТРИПОВОГО ПОЗИЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА МУТНЕН 1К ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА ДРОН-7

Сотрудники НПП «Буревестник», ОАО, Санкт-Петербург:



### Иванова Татьяна Ивановна

Зав. лаб. рентгеновских дифрактометров и методов, канд. геол.-мин. наук. 25 лет в рентгеновской дифрактометрии.

### Курсков Андрей Владимирович

Ведущий инженер, магистр физики.

### Дмитриев Дмитрий Алексеевич

Ведущий инженер-программист.

### Пчельников Александр Георгиевич

Начальник конструкторского бюро.



### Микляев Михаил Федорович

Зав. отделом исследования коллекторских и физических свойств ОАО «НПЦ Тверьгеофизика».

Хорошо известно, что быстродействие Аналитического прибора (иначе говоря, минимально возможное время получения надежного и воспроизводимого результата) является важной технической характеристикой наряду с точностью, воспроизводимостью, чувствительностью (пределом обнаружения), надежностью и безопасностью в эксплуатации. Быстродействие является критичным параметром для технологического контроля в промышленности.

Для рентгеновского дифрактометра увеличение быстродействия возможно, главным образом, за счет применения современных систем регистрации с большим числом регистрирующих элементов, высоким пространственным и энергетическим разрешением, а также значительными скоростями счета [1–11 и др.].

Известно, что метод порошковой рентгеновской дифрактометрии является наиболее экспрессным, информативным и точным для идентификации фазового (минералогического) состава различных кристаллических материалов [12–23 и др.], поэтому дифрактометры применяются в заводских, научно-исследовательских и испытательных лабораториях предприятий во многих отраслях промышленности.

Дифрактометр рентгеновский общего назначения ДРОН-7 серийно выпускается с 2004 г. [24]. За эти годы он заре-

комендовал себя надежным многофункциональным аппаратом, способным решать широкий круг задач. Для улучшения технических и эксплуатационных характеристик дифрактометра, а также для повышения его методических возможностей комплектация аппарата регулярно дополняется различными опционными приставками, рентгенооптическими элементами и системами регистрации. Параллельно совершенствуется программное обеспечение для интеграции новых устройств, их автоматизации и обработки измеренных данных.

Для увеличения быстродействия аппарата ДРОН-7 в 2012 г. была разработана система быстрой регистрации (СБР) на основе линейного стрипового позиционно-чувствительного детектора (ПЧД) Mythen 1K\* (производитель — фирма Dectris Ltd., Швейцария [25]). ПЧД имеет активное окно размером 64 × 8 мм<sup>2</sup>, состоящее из 1280 каналов (стрипов) шириной 50 мкм. При радиусе гониометра 200 мм сектор захвата окна детектора составляет примерно 17,5°, скорость счета на один канал превышает 10<sup>6</sup> имп/с, а угловая апертура одного стрипа составляет 0,013°.

Аналогами такого детектора являются (табл. 1\*) D-teX Ultra (производитель Rigaku), LynxEye (производитель Bruker AXS), X'Celerator (производитель Panalytical). При этом сектор захвата их окна составляет от 2 до 3°, количество

Табл. 1. Основные технические характеристики современных линейных стриповых ПЧД

Модель	D-teX Ultra	LynxEye	X'Celerator	Mythen 1K
Производитель	Rigaku, Япония	Bruker AXS, Германия-США	Panalytical, Голландия	Dectris, Швейцария
Размер окна, мм <sup>2</sup>	256	16 × 14	17 × 10	64 × 8
Размер стрипа, мкм	50	72	75	50
Число регистрирующих каналов	128 (512)	192	128	1280
Скорость счета на один канал, имп/с	—	—	—	>1·10 <sup>6</sup>
Интегральная скорость счета, имп/с	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>8</sup>	—
Энергетическое разрешение по линии CuKα, %	25	20 подавление РФ фона		20 подавление РФ фона

стрипов — от 127 до 192, интегральная скорость счета составляет порядка 10<sup>8</sup> имп/с, а ширина одного стрипа — от 50 до 75 мкм, что дает угловую апертуру от 0,01 до 0,02° при радиусе гониометра 185–250 мм. Все упомянутые детекторы успешно применяются в многофункциональных, портативных и промышленных дифрактометрах концернов Ригаку, Брукер и Паналитикал. Детектором Mythen 1K с 2011 г. комплектуются дифрактометры фирм STOE, GE&IT и GNR\*.

В некоторых портативных отечественных и зарубежных дифрактометрах, таких как «Промконтроль», EQUINOX, «Дифрей»

и «ЭФА» применяются линейные и изогнутые газовые пропорциональные ПЧД, которые также обеспечивают экспрессный рентгенофазовый анализ. Низкое пространственное разрешение (от 160 до 200 мкм) и невысокая интегральная скорость счета (от 2·10<sup>4</sup> до 10<sup>5</sup> имп/с) этих систем регистрации не позволяют их использовать в многофункциональных дифрактометрах и дифрактометрах высокого разрешения с гониометрами большого радиуса. Кроме того, газопроточные и газонаполненные детекторы требуют поддержания высокого давления газовой смеси, что является большим неудобством при их эксплуатации.

Система быстрой регистрации увеличивает быстродействие прибора на два порядка при сохранении углового разрешения. Высокое энергетическое разрешение детектора, подавляющее вторичный рентгенфлуоресцентный (РФ) фон, позволяет получать значительное улучшение отношения сигнал/шум, т.е. более высокую контрастность спектра и, как следствие, более низкий предел обнаружения фазы в смеси.

При этом необходимо отметить, что установка большего по габаритам ПЧД на дифрактометр вместо сцинтилляционного блока детектирования неизбежно ограничивает предельный угол регистрации дифрактограммы на несколько градусов. Для ДРОН-7 с СБР максимальный угол дифракции 2θ составляет 160°, т.е. на 5° меньше, чем со штатным детектором. Кроме того, известно [26–28 и др.], что применение линейного детектора с большим размером окна (64 мм) приводит к искажению профилей дифракционных максимумов на краях окна вследствие эффекта дефокусировки как в геометрии Брэгга-Брентано, так и в геометрии Дебая-Шеррера.

Для интеграции СБР в аппарат ДРОН-7 были разработаны:

1. Специальный комплект принадлежностей в составе (рис. 1):
  - ПЧД Mythen 1K;
  - держатель для блока детектирования;
  - ловушка первичного пучка с линейной подвижкой;

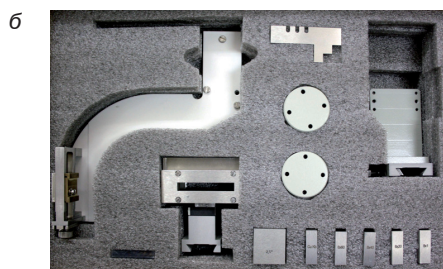
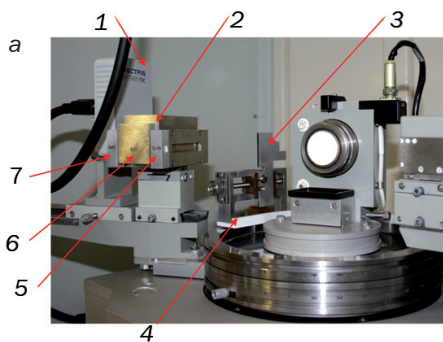


Рис. 1. Комплект принадлежностей СБР: а — установленный на дифрактометр ДРОН-7 (1 — блок детектирования; 2 — щелевое устройство; 3 — регулируемый флажок ловушки; 4 — ловушка первичного пучка; 5 — бета-фильтр; 6 — щель Соллера; 7 — сменная диффрагма); б — уложенный в приборный ящик

\* Приведенная информация представлена на сайтах фирм-производителей: www.dectris.com, www.rigaku.com, www.bruker.com, www.panalytical.com, www.stoe.de, www.ge&it.com, www.tnx-rx.com, www.kb-tp.ru, www.inel.fr, www.sinstr.ru, www.radicon.spb.ru.

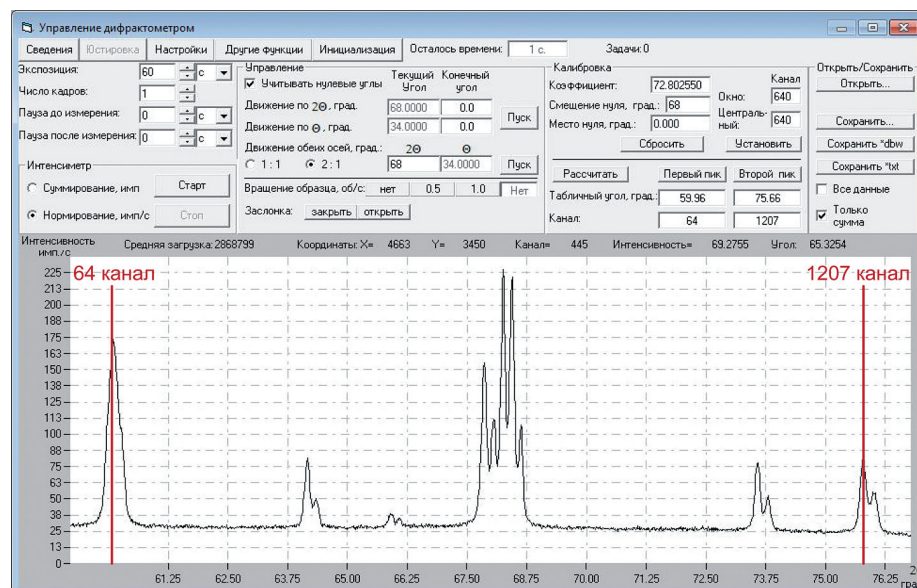


Рис. 2. Окно «Управление дифрактометром» программы DataCol

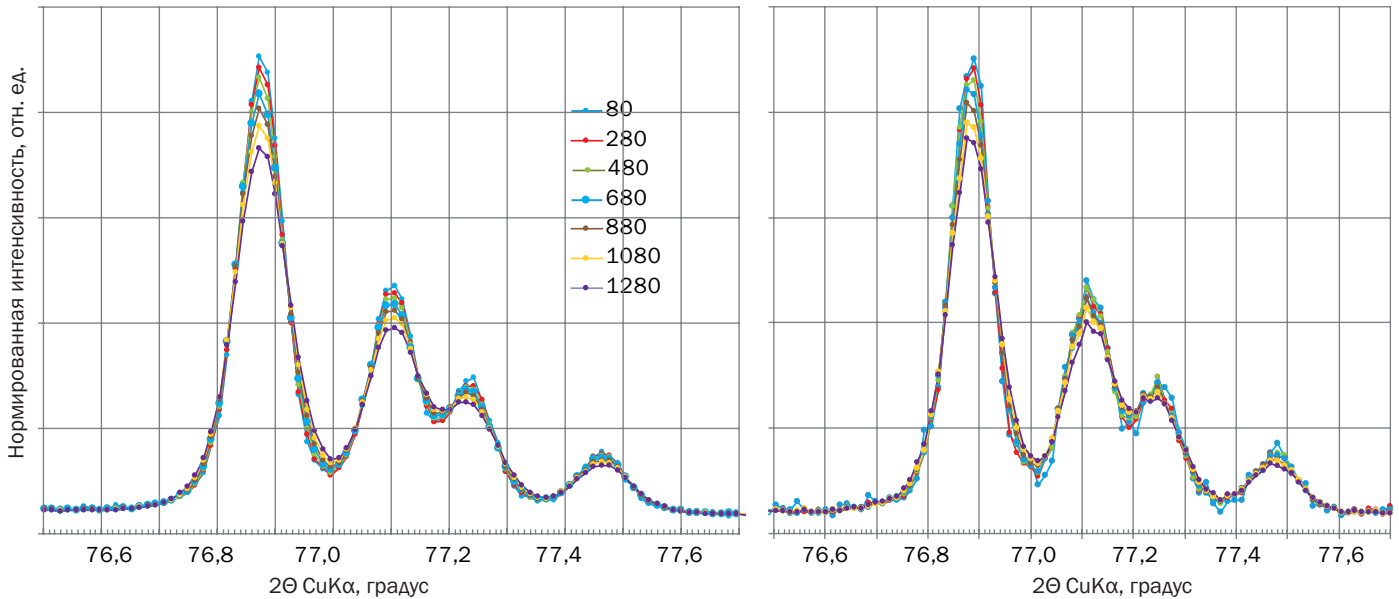


Рис. 3. Сравнение фрагментов рентгенограммы стандартного образца SRM 1976a, измеренных на дифрактометре ДРОН-7 с установленной СБР при различных условиях: а — шаг сканирования  $0,04^\circ$ , размер окна изменялся от 80 до 1280 стрипов; б — шаг сканирования  $0,5^\circ$ , размер окна изменялся от 80 до 1280 стрипов

- щелевое устройство (в том числе щель Соллера с расходимостью  $2,5^\circ$  ( $64 \times 8$  мм); коллимирующие диафрагмы (4 шт. с различным размером окна);  $\beta$ -фильтр  $64 \times 8$  мм).

2. Специальное дополнение для программы DataCol управления и сбора данных дифрактометра ДРОН-7 (рис. 2), позволяющее проводить настройку и калибровку СБР по контрольному образцу, а также сбор рентгенодифракционных данных в режимах независимого ( $2\theta$ ,  $\theta$ ) и согласованного ( $2\theta - \theta$ ) движения детектора и образца. Разработан алгоритм пошагового сканирования с возможностью изменения шага, экспозиции и числа регистрирующих каналов, а также алгоритм вычитания фона из измеренного спектра. Создан соответствующий графический интерфейс.

К ограничениям программного обеспечения для СБР отнесем отсутствие непрерывной регистрации спектра с высокими скоростями сканирования. В базовой конфигурации ДРОН-7 этот режим доступен со скоростью от 1 до 50 град/мин. Это связано с ограничениями системы управления по передаче и обработке больших массивов данных за короткий промежуток времени. Однако это ограничение компенсируется возможностью выбора размера окна (количества регистрирующих элементов) и шага сканирования. При установке максимально возможных значений (1280 каналов для регистрации при сканировании с шагом  $4^\circ$ ) время регистрации спектра во всем диапазоне углов (от 1 до  $160^\circ$ ) с экспозицией 1 с составляет не более 2 мин. Такого измерения доста-

точно для получения важной первичной информации об объекте исследования (кристалличность, расположение основных дифракционных максимумов).

Очевидно, что выбор условий регистрации (размер окна, шаг сканирования, экспозиция в точке) определяется объектом и задачей исследования. Чем меньше степень окристаллизованности объекта, тем шире его дифракционные максимумы и меньше их пиковая интенсивность. Для получения достаточной статистики данных при измерении таких объектов с минимальными временными затратами оптимальными решениями будут либо увеличение экспозиции в точке до 3–5 с, либо уменьшение ширины шага при максимальном размере окна. И наоборот, при рентгенодифракционных исследованиях совершенных кристаллических материалов с узкими интенсивными максимумами рекомендуется устанавливать неполный размер окна (300–500 каналов) для достижения максимального углового разрешения, а шаг сканирования устанавливать более  $0,5^\circ$  при экспозиции 1 с.

На рис. 3 приведены примеры измерения «квадруплета» корунда  $Al_2O_3$  при различных условиях регистрации. Обратим внимание, что размер окна и шаг

сканирования практически не влияет на угловое разрешение спектра (рис. 3а и 3б), которое определяется шириной стрипа при условии, что учтены краевые эффекты и обеспечена коррекция на дефокусировку [26–28]. Увеличение экспозиции в точке при прочих равных условиях увеличивает общее время измерения при улучшении статистики измерений. Такая же зависимость наблюдается при уменьшении шага сканирования. Так для примера, приведенного на рис. 3, при уменьшении шага на порядок от  $0,5$  до  $0,04^\circ$  время измерения спектра корунда в диапазоне углов от 1 до  $160^\circ$  увеличивается от 9 до 105 минут при экспозиции 1 с.

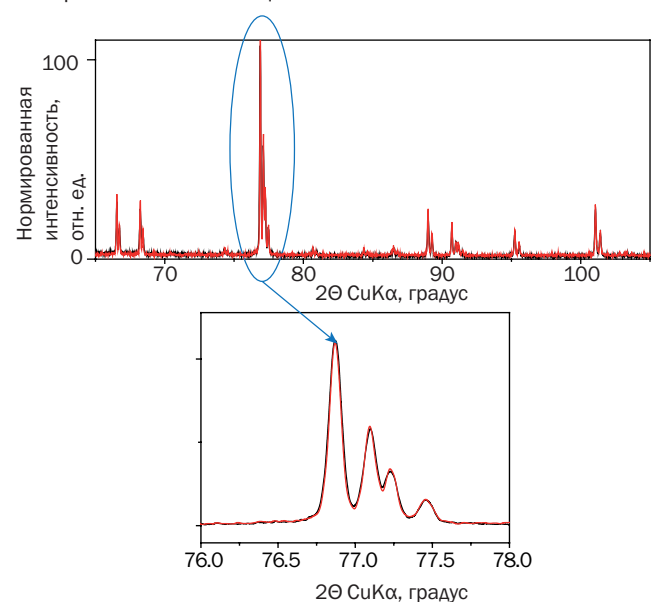


Рис. 4. Сравнение фрагментов рентгенограммы стандартного образца SRM 1976a, измеренных на дифрактометре ДРОН-7 со скintилляционным счетчиком (черная линия) и с ПЧД (красная линия)

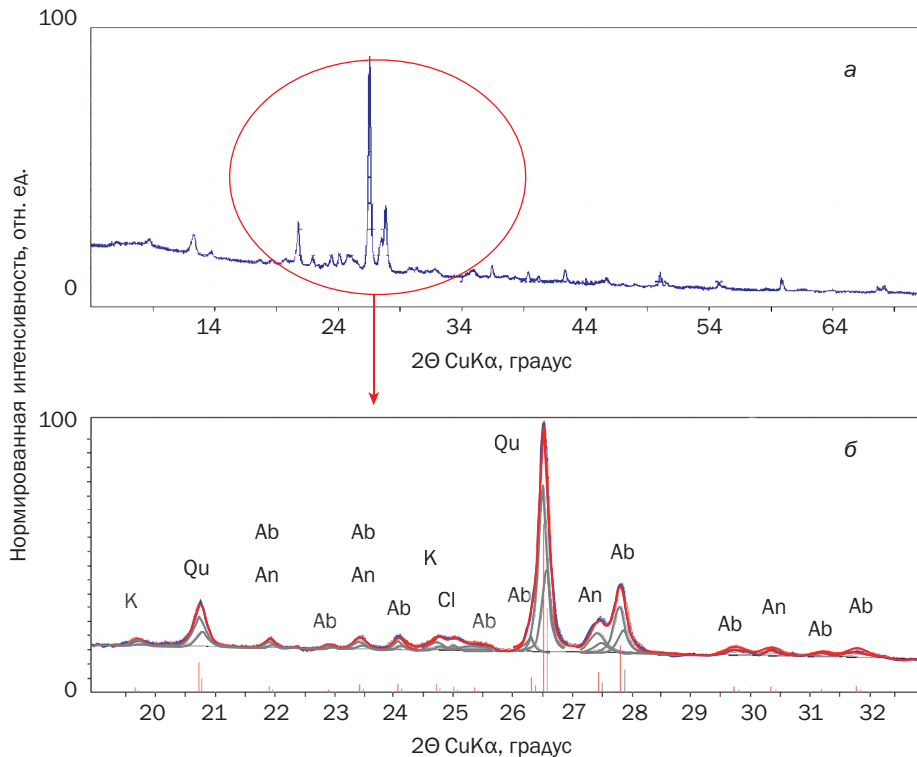


Рис. 5. Пример — рентгенограмма осадочной горной породы, измеренная на дифрактометре ДРОН-7, оснащённом СБР. Время измерения 5 мин: а — общий вид рентгенограммы; б — фрагмент рентгенограммы, обработанный программой DrWin

Кроме того, нами создан режим накопления интенсивности в заданном угловом диапазоне без сканирования. Этот режим является оптимальным решением при количественном фазовом анализе многокомпонентных систем и для иден-

тификации микропримесей. Также он может быть успешно применен при анализе фазовых превращений и химических реакций при изменении условий среды.

Для сравнения получаемого углового разрешения приведем нормированные

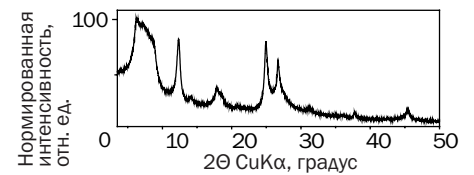


Рис. 6. Пример — рентгенограмма смешанослойной глинистой фракции, измеренная на дифрактометре ДРОН-7, оснащённом СБР. Время измерения 10 мин

по интенсивности фрагменты рентгенограмм стандартного образца SRM 1976a (пластины корунда  $Al_2O_3$ ), измеренных на дифрактометре ДРОН-7 в базовой конфигурации (со штатным сцинтилляционным счетчиком БДС-25-04Б) и с установленным ПЧД (рис. 4).

Дифрактометр ДРОН-7, оснащенный СБР, может быть успешно применен для решения тех задач [2,3 12–23, 29–31 и др.], где требуется быстро и качественно измерить дифракционные спектры:

- при измерениях большого числа образцов за ограниченное время (например, за рабочую смену) в производственном цикле;
- при качественном и количественном анализе многофазных образцов (например, полиминеральных горных пород, рис. 5);
- при исследованиях быстрорастворяющихся объектов или очень малых количеств вещества (например, в капиллярах);
- при измерении тонкодисперсных объектов, например, глинистых минералов, характеризующихся низкими интенсивностями дифракционных линий и их большим числом (рис. 6);
- при *in situ* анализе фазовых превращений и химических реакций (например, в сочетании с высоко- или низкотемпературными камерами);
- при анализе остаточных напряжений в объеме и расчете тензора деформаций;
- для идентификации микропримесей в пробах (рис. 7).

На рис. 5а приведен пример измерения осадочной горной породы, содержащей 5 минералов. При помощи СБР сбор данных в интервале от 3 до 70° был произведен в течение 5 мин. Аналогичный по качеству массив данных может быть получен со сцинтилляционным детектором примерно за 9 ч. На рис. 5б выделен фрагмент рентгенограммы с предварительной обработкой программой DrWin. При обработке осуществлены: аппроксимация фона (серая горизонтальная линия), определение положений рефлексов, разделение дуплетов (красные и серые штрихи), аппроксимация профилей (серые

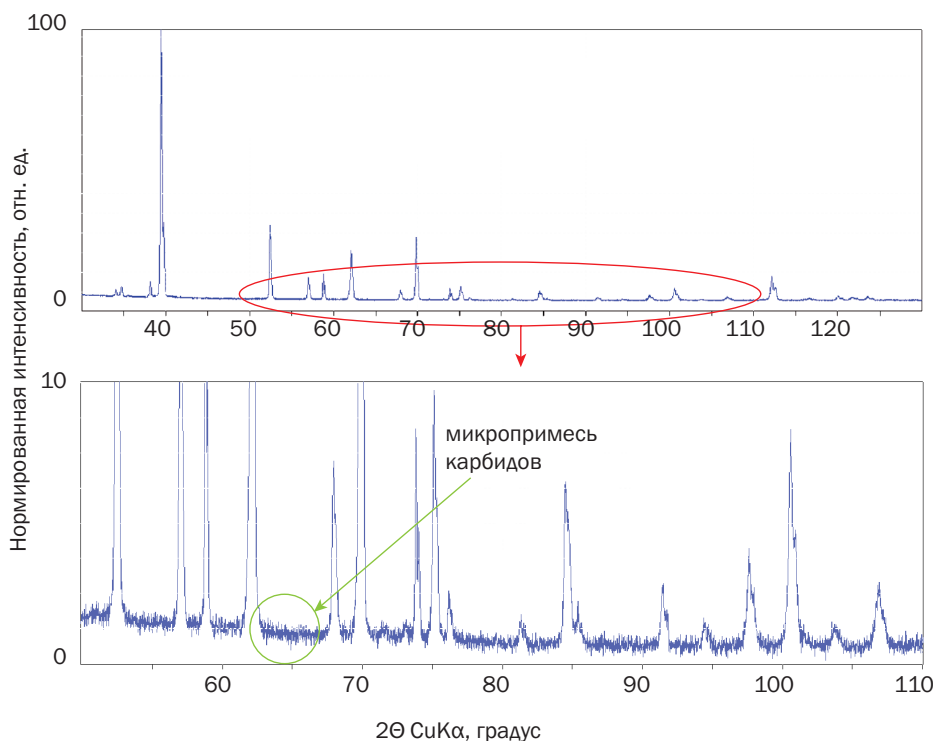


Рис. 7. Пример — рентгенограмма покрытия на основе ZrN на подложке из молибдена, измеренная на дифрактометре ДРОН-7, оснащённом СБР. Время измерения 12 мин

и красные линии), расчет линейных и интегральных интенсивностей. Подписаны диагностические линии минералов (К — каолинит, Сl — клинохлор, Qz — кварц, Ab — альбит, An — анортноклаз).

Отметим, что при качественном и количественном фазовом анализе различных полиминеральных горных пород часто требуется детализировать исследование, что неизбежно приводит к возрастанию экспозиции при проведении измерений для получения статистически достоверных рентгенодифракционных данных. Использование системы быстрой регистрации в составе дифрактометра позволяет осуществлять полное детальное исследование минералов, например, проводить разделение полевошпатной группы, гидрослюд и слюд, глин (рис. 5б).

На рис. 6 приведен пример измерения смешанослойной глинистой фракции. При помощи СБР сбор данных в интервале от 3 до 50° был произведен в течение 10 мин при экспозиции 12 с в точке в связи с очень низкими интенсивностями от таких структурно разупорядоченных объектов. Аналогичный по качеству массив данных может быть получен со сцинтилляционным детектором примерно за 15 ч. Кроме того, наличие железосодержащих компонентов приводит к повышенному рентгенофлуоресцентному фону при измерениях на медном излучении с регистрацией спектра сцинтилляционным детектором. Этого не происходит при измерениях с ПЧД, имеющем высокое энергетическое разрешение.

На рис. 7 приведен пример измерения текстурированного покрытия на основе ZrN на подложке из молибдена с микропримесями карбидов. При помощи СБР сбор данных в интервале от 20 до 130° был произведен в течение 12 мин. Чтобы идентифицировать микропримеси, требуется статистически достоверный массив данных, который может быть получен со сцинтилляционным детектором примерно за 18 ч.

## Литература

- Aslanov L. A., Fetisov G. V., Howard J. A. K. Crystallographic Instrumentation. — Oxford University Press/International Union of Crystallography, 1998. — 309 p.
- Modern powder diffraction/Reviews in mineralogy, V. 20. //Ed. by D. L. Bish and J. E. Post. — Washington, DC: The Mineralogical Soc. of America, 1990. — 369 p.
- Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. X-Ray Diffraction Crystallography. Introduction, Examples and Solved Problems. — Berlin: Springer-Verlag, 2011. — 310 p.
- Dinnebier R. E., Billinge S. J. L. Powder Diffraction: Theory and Practice. — The Royal Society of Chemistry, 2008. — 582 p.
- Cullity B. D., Stock S. R. Elements of X-Ray Diffraction. — Reading, Massachusetts: Addison Wesley, 2001. — 664 p.
- Jenkins R., Snyder R. L. X-ray Powder Diffraction. An Introduction. (Ser.: Chemical Analysis, V. 138.). — New York: John Wiley & Sons, 1996. — 391 p.
- Hammond C. The Basics of Crystallography and Diffraction. — New York: Oxford University Press Inc., 2009. — 432 p.
- Goebel H. A new method for fast XRPD using a position-sensitive detector. — Adv. X-Ray Anal. 1979. V. 22. P. 255–265.
- Gabriel A. Position sensitive x-ray detectors. — Rev. Sci. Instrum. 1977. V. 48. No. 10. P. 1303–1305.
- Gabriel A., Dauvergne F., Rosenbaum C. Linear, circular and two dimensional position sensitive detectors. — Nucl. Instr. Meth. 1978. V. 152. No. 1. P. 191–194.
- Baru S. E., Proviz G. I., Savinov G. A., et al. One-coordinate detector for rapid multispin recording of X-ray pictures. — Ibid. P. 195–197.
- Mittemeijer E. J., Scardi P. Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials. — Berlin: Springer-Verlag, 2004. — 549 p.
- Hasek J. Diffraction Methods in Materials Science. — New York: Nova Science Publishers, 1993. — 470 p.
- Klug H. P., Alexander L. E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. — New York: John Wiley & Sons, 1977. — 966 p.
- Brandon D. G., Kaplan W. D. Microstructural Characterization of Materials. — London: John Wiley & Sons, 1999 [Пер. с англ.: Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. — М.: Техносфера, 2004. — 377 с.]
- Пушаровский Д. Ю. Рентгенография минералов. — М.: Геоинформмарк, 2000. — 288 с.
- Pecharsky V. K., Zavalij P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. — Springer Science+Business Media, Inc., 2003. — 723 p.
- Cohen J. B. Diffraction Methods in Materials Science. — New York: MacMillan, 1966. — 357 p.
- Guinier A. X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. — Courier Dover Publications, 1994. — 378 p.
- Snyder R. L. Defect and Microstructure Analysis by Diffraction. — New York: Oxford University Press, 1999. — 785 p.
- Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: МИСИС, 1994. — 328 с.
- Русаков А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат, 1977. — 482 с.
- Noyan I. C., Cohen J. B. Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation. — New York: Springer-Verlag, 1987. — 276 p.
- Анисимов В. Н., Лифшиц В. А., Мальков А. В. и др. Рентгеновский дифрактометр нового поколения ДРОН-7. — Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. № 6. С. 32–34.
- Schmitt B., Broennimann Ch., Eikenberry E. F., et al. Mythen detector system. — Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2003. V. A 501. P. 267–272.
- Cheary R. W., Coelho A. A. Synthesizing and fitting linear position-sensitive detector step-scanned line profiles. — J. Appl. Cryst. 1994. V. 27. P. 673–681.
- Cheary R. W., Coelho A. A. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. — J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2004. V. 109. P. 1–25.
- Goebel H. E. The use and accuracy of continuously scanning position-sensitive detector data in X-ray powder diffraction. — Adv. X-Ray Anal. 1982. V. 24. P. 123–138.
- Zevin L. S., Kimmel G., Mureinik I. (Ed.) Quantitative X-Ray Diffraction. — New York: Springer-Verlag, 1995. — 372 p.
- Rassincux F., Beaufort D., Bouchet A., et al. Use of a linear localization detector for X-ray diffraction of very small quantities of clay minerals. — Clays & Clay Minerals. 1988. V. 36. P. 187–189.
- James M. R., Cohen J. B. The Application of a Position-Sensitive X-ray Detector to the Measurement of Residual Stresses./Tech. Rep. No. 11, Northwestern University, Dept. Mater. Sci. and Mater. Res. Cent. — Evanston, IL, 1975.

## References

- Pushcharovsky D. Yu. *Rentgenografiya mineralov* [X-ray diffraction studies of minerals]. Moscow, Geoinformmark, 2000. 288 p. (in Russ.).
- Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N. *Rentgenograficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz* [X-ray diffraction and electron microscopic analyses]. Moscow, MISIS, 1994, 328 p.
- Rusakov A. *Rentgenografiya metallov* [X-ray diffraction studies of metals]. Moscow, Atomizdat, 1977, 482 p.
- Anisimov V. N., Lifshits V. A., Malkov A. V., et al. *Zavodskaya laboratoriya* [Industrial Laboratory], 2004, no. 6, pp. 32–34.

Статья получена 9 августа 2013 г.,  
в окончательной редакции 6 ноября