

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ У МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

для студентів та аспірантів геологічного, фізичного,
хімічного факультетів і факультету електроніки

Навчально-методичний посібник

Львів
ЛНУ імені Івана Франка
2017

УДК
ББК

Уклали:

Степан Іванович Мудрий
Юрій Орестович Кулик
Андрій Стефанович Якимович

Рецензенти:

д-р фіз.-мат. наук, проф. *В. Т. Швець*
(Одеська державна академія холоду);

канд. фіз.-мат. наук, проф. *В. М. Кланічка*
(Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника);

д-р фіз.-мат. наук *Л. І. Степанович*
(Донецький фізико-технічний інститут імені О.О. Галкіна НАН України).

Рекомендувала до друку кафедра фізики металів
Протокол № ____ від _____

Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві: навч.-метод.
посіб.: [для вищ. навч. закл.] / С. І. Мудрий, Ю. О. Кулик, А.С. Яки-
мович. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2017. – с.

ISBN

У посібнику викладено основи рентгеноструктурного аналізу мате-
ріалів, зокрема розглянуто класичні та сучасні методи дифракційних дос-
ліджень. Ґрунтовно описано фізичні основи методу малокутового розсія-
ння рентгенівських променів та методів дослідження ближнього упорядку-
вання в рідких та аморфних речовинах. Для глибшого засвоєння матеріалу
до кожного з розділів посібника подано контрольні запитання.

Для студентів, аспірантів та наукових працівників.

УДК

©

© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2017

ISBN

ЗМІСТ

Передмова.....

Розділ 1. Кінематична теорія розсіяння

рентгенівського випромінювання.....

- 1.1. Основи кінематичної теорії розсіяння.
Формула Вульфа-Брегга.....
- 1.2. Розсіяння рентгенівських променів вільним електроном.....
- 1.3. Поляризація рентгенівського випромінювання.
Поляризаційний множник.....
- 1.4. Розсіяння рентгенівських променів атомами речовини.
Атомний множник розсіяння.....
- 1.5. Розсіяння рентгенівських променів в кристалах.
Структурна амплітуда. Інтерференційна функція Лауе.....
- 1.6. Сфера Евальда.....
- 1.7. Температурний множник інтенсивності розсіяння.
Фактор Дебая – Валера.....
- 1.8. Інтегральна інтенсивність. Множник Лоренца.....
- 1.9. Геометричний множник розсіяння.....
- 1.10. Множник поглинання.....
- 1.11. Множник повторюваності.....
- 1.12. Правила погасання.....

Питання до розділу 1.....

Розділ 2. Апаратура та методи рентгеноструктурних досліджень...

- 2.1. Генерування рентгенівського випромінювання.....
- 2.2. Неперервний та характеристичний спектр
рентгенівського випромінювання.....
- 2.3. Використання дифрактометрів у рентгенодифракційних
дослідженнях.....
- 2.4. Рентгенооптичні схеми вимірювання дифракційних спектрів..
- 2.5. Особливості реєстрації дифракційної картини
дифрактометричним методом.....
 - 2.5.1. Статистична похибка вимірювання інтенсивності
розсіяння в режимі покрокового сканування.....
 - 2.5.2. Фактори, що впливають на профіль
дифракційного максимуму.....
 - 2.5.3. Вибір оптимального режиму вимірювання
дифракційних спектрів.....

Питання до розділу 2.....

Розділ 3. Рентгенівський фазовий аналіз.....	
3.1. Якісний фазовий аналіз.....	
3.2. Кількісний фазовий аналіз.....	
Питання до розділу 3.....	
Розділ 4. Прецизійне визначення параметрів елементарної комірки полікристалів.....	
Питання до розділу 4.....	
Розділ 5. Рентгенодифракційний аналіз текстур.....	
5.1. Класифікація текстур.....	
5.2. Аналіз текстур за допомогою полюсних фігур.....	
5.2.1. Аналіз аксіальної текстури методом рентгенівської дифрактометрії.....	
5.2.2. Аналіз обмеженої текстури за допомогою прямих полюсних фігур.....	
5.2.3. Аналіз текстур за допомогою обернених полюсних фігур.....	
Питання до розділу 5.....	
Розділ. 6. Визначення макронапруг методом рентгенівської дифрактометрії.....	
Питання до розділу 6.....	
Розділ 7. Дифракційний аналіз мікроструктури матеріалів.....	
7.1. Визначення розмірів областей когерентного розсіяння та мікродеформації кристалічної ґратки методом апроксимації профілю дифракційних максимумів.....	
7.2. Метод гармонічного аналізу.....	
Питання до розділу 7.....	
Розділ. 8. Динамічні зміщення атомів кристалічної ґратки. Визначення температури Дебая.....	
Питання до розділу 8.....	
Розділ. 9. Дифракційний аналіз ближнього атомного упорядкування в неупорядкованих системах.....	
9.1. Розсіювання рентгенівських променів в рідинах та аморфних сплавах.....	
9.2. Нормування кривих інтенсивності розсіяння.....	
9.3. Рентгеноструктурний аналіз ближнього упорядкування в твердих розчинах.....	
9.4. Експериментальне вимірювання спектрів дифузного розсіяння.....	
Питання до розділу 9.....	

Розділ 10. Малокутове розсіяння рентгенівських променів.....	
10.1. Малокутове рентгенівське розсіяння в монодисперсних системах.....	
10.1.1. Малокутове розсіяння в об'єктах із неупорядкованою структурою.....	
10.1.2. Інтенсивність розсіяння ізольованою частинкою.....	
10.1.3. Методи визначення інтегральних параметрів розсіяння.....	
10.2. Полідисперсні системи, розрахунок функції розподілу за розмірами.....	
10.2.1. Двохпараметричне наближення.....	
10.2.2. Функції розподілу полідисперсної системи твердих сфер.....	
10.2.3. Метод дотичних для розрахунку функції розподілу...	
10.3. Малокутове розсіяння в рідинах та аморфних тілах.....	
10.3.1. Однофазні системи.....	
10.3.2. Багатофазні системи.....	
10.4. Малокутове розсіяння рентгенівських променів фрактальними структурами.....	
10.4.1. Об'ємні фрактальні кластери.....	
10.4.2. Поверхневі фрактальні кластери.....	
10.5. Експериментальні методи малокутового дослідження.....	
10.5.1. Принципи побудови експериментальних установок.....	
10.5.2. Методи обробки експериментальних даних.....	
Питання до розділу 10.....	
Розділ 11. Рентгенівський аналіз структурних змін під час нагрівання деформованих металів.....	
11.1. Структурний аналіз процесу повернення.....	
11.2. Структурний аналіз процесів рекристалізації.....	
11.3. Рентгеноструктурні дослідження процесів старіння металевих сплавів.....	
Питання до розділу 11.....	
Розділ. 12. Квазікристали. Індексуювання дифрактограм ікосаедричних квазікристалів.....	
Питання до розділу 12.....	
Список літератури.....	
Предметний покажчик.....	

ПЕРЕДМОВА

Рентгенівські методи дослідження матеріалів уже тривалий час залишаються основними у вивченні внутрішньої будови речовини. Окрім класичних, сьогодні застосовуються новітні методи для глибшого вивчення атомної і молекулярної структури, аналізу дефектів різного типу, динаміки атомних коливань тощо. Науково-технічний прогрес посприяв автоматизації процесів отримання дифракційних даних та кількісній інтерпретації результатів вимірювань. Методами рентгеноструктурного аналізу досліджуються тверді тіла та рідини у широкому інтервалі температур. Ефективній роботі сучасних рентгенівських дифрактометрів значною мірою посприяло модернізоване програмне забезпечення та можливість використання різних структурних моделей для інтерпретації дифракційних спектрів багатокомпонентних систем.

Отже, сучасний фахівець, який займається дослідженням структури та фізико-хімічних властивостей матеріалів, повинен володіти всім комплексом методів рентгеноструктурного дослідження. Однак, у класичній навчальній літературі майже не розглянуто такий метод малокутового рентгенівського розсіювання для вивчення структури нанокристалічних матеріалів, аморфних речовин, полімерів та біологічних макромолекул.

Автори передусім ставили за мету підготувати навчальний посібник, у якому були б викладені як класичні, так і новітні методи рентгеноструктурного аналізу, які використовують у розв'язанні фундаментальних і прикладних проблем сучасного матеріалознавства. Посібник адресовано студентам фізичних, хімічних та інших природничих факультетів університетів, а також технічних вищих навчальних закладів, які готують матеріалознавців інженерного профілю.

Розділ 1

КІНЕМАТИЧНА ТЕОРІЯ РОЗСІЯННЯ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

1.1. Основи кінематичної теорії розсіювання. Формула Вульфа-Брегга

Розподіл інтенсивності дифрагованого кристалом рентгенівського випромінювання в оберненому просторі визначається структурою кристала. Встановлення кристалічної будови речовини передбачає вимірювання інтенсивності дифракційних максимумів, врахувавши всі можливі чинники, що впливають на інтенсивність розсіювання.

Щоб отримати вираз для розподілу інтенсивності розсіювання в оберненому просторі, слід дотримуватися відповідних наближень, а саме:

- 1) розсіювальні центри в кристалах розміщені строго періодично;
- 2) амплітуди хвиль, що падають на розсіювальні центри є однаковими;
- 3) розміри кристалітів є достатньо великими;
- 4) на кристал падає паралельний пучок променів.

За результатами аналізу, ідеальним кристалом відповідає *кінематична теорія розсіювання*, в якій врахована взаємодія первинного та розсіяного випромінювання. Однак, для речовин, що складаються з порівняно малих бездефектних кристалітів (10^4 Å) з незначною розорієнтацією, ефектами, викликаними взаємодією первинних та розсіяних променів можна знехтувати. Теорія, що не враховує цієї взаємодії отримала назву *кінематична теорія розсіювання*.

З огляду на скінченні розміри кристалів, що розсіюють рентгенівські промені, дифракційні максимуми набуватимуть визначеної ширини, а інтенсивність в будь-якій точці оберненого простору виявиться випадковою величиною, яка визначатиметься інтерференційною функцією Лауе і конкретним розміщенням кристала відносно первинного пучка. В такому разі об'єктивною характеристикою розсіювання стає не інтенсивність розсіювання в окремій точці, а інтегральна інтенсивність дифракційних максимумів. У цьому розділі розглядатимемо множники, що впливають на інтенсивність розсіювання: поляризаційний, температурний, абсорбційний, інтегральний (Лоренца) та геометричний, який пов'язаний з імовірністю потрапляння кристала у відбивальне положення. Аналізуючи кристали з вибраною структурною моделлю, зазначені множники можуть бути розраховані заздалегідь, що дасть змогу обчислити інтегральні інтенсивності максимумів, порівняти результати розрахунку з експериментальними та уточнити структурну модель кристала.

Вивчаючи кристали з невідомою структурою, на основі експериментальних даних можна визначити структурний множник кристала, врахувавши перед цим усі інші множники. Аналіз структурних множників дозволяє визначити і саму структуру кристала. Отримані в рамках кінематичної теорії формули множників інтенсивності розсіювання можна використовувати у дифракційному аналізі кристалів із відомою структурою. Порівнюючи теоретичні та експериментальні дані, ми зможемо, наприклад, визначити ступінь мозаїчності кристала чи уточнити температурні множники розсіювання.

Дифракцію рентгенівських променів в кристалах дуже просто пояснили російський фізик Г. Вульф та англійські фізики Брегги. Зокрема, розсіювання рентгенівських променів атомами кристала вони розглядали як результат відбивання від атомних площин. Такі площини можна провести через центри атомів, які при цьому вважають нерухомими. Кристал вони розглядають, як групу паралельних атомних площин, рівновіддалених одна від одної на відстань d , кількість площин є достатньо великою і в кристалах не відбувається заломлення рентгенівських променів.

Розглянемо пучок паралельних монохроматичних променів падає під кутом ϑ відносно атомної площини (рис. 1.1). Промені паралельного пучка відбиваються від площин під тим самим кутом ϑ . Різниця ходу променів, відбитих одною площиною (наприклад, I та II) дорівнює нулю, оскільки $AG - FE = 0$. Водночас, промені, що відбиті від сусідніх площин (наприклад, I та III) мають здатність до інтерференції, тобто можуть послаблювати чи підсилювати один одного, залежно від різниці ходу променів D . Як видно з рис. 1.1, різниця ходу променів дорівнює різниці довжин відрізків AB та AC .

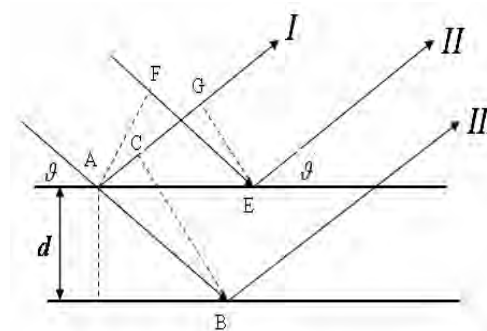


Рис. 1.1. Ілюстрація для виведення формули Вульфа-Брегга

Враховуючи, що $AB = \frac{d}{\sin(\vartheta)}$, $AC = AB \cdot \cos(2\vartheta)$, отримаємо:

$$D = \frac{d}{\sin(\vartheta)} - \frac{d \cdot \cos(2\vartheta)}{\sin(\vartheta)} = \frac{d(1 - \cos(2\vartheta))}{\sin(\vartheta)} = 2d \sin(\vartheta).$$

Умову максимуму можна отримати, розглядаючи векторні схеми, що зображені на рис. 1.2.

Якщо знехтувати поглинанням рентгенівських променів, то хвилі, відбиті атомними площинами в одному напрямку характеризуються однаковими амплітудами. Крім того, залишається постійною різниця фаз хвиль, відбитих сусідніми площинами. Враховуючи, що рівняння поширення монохроматичної хвилі має вигляд:

$$E(x,t) = E_0 \sin(\omega t - kx), \quad \omega = \frac{2\pi}{T}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

то різниця фаз хвиль пов'язана з різницею ходу променів таким співвідношенням:

$$\Delta\varphi = k \cdot (x_1 - x_2) = \frac{2\pi}{\lambda}(x_1 - x_2) = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot D, \quad D = x_1 - x_2.$$

У такому разі, промені, що відбиті групою паралельних площин, можна зобразити векторами $\vec{A}_i$, повернутими один до одного на кут $\Delta\varphi$, який відповідає різниці фаз променів, відбитих сусідніми площинами (рис. 1.2). Модулі векторів відповідають амплітудам хвиль, відбитих i -ю площиною. Результуючу амплітуду коливань визначатиме сума векторів $\vec{A}_i$. При цьому можливі три випадки.

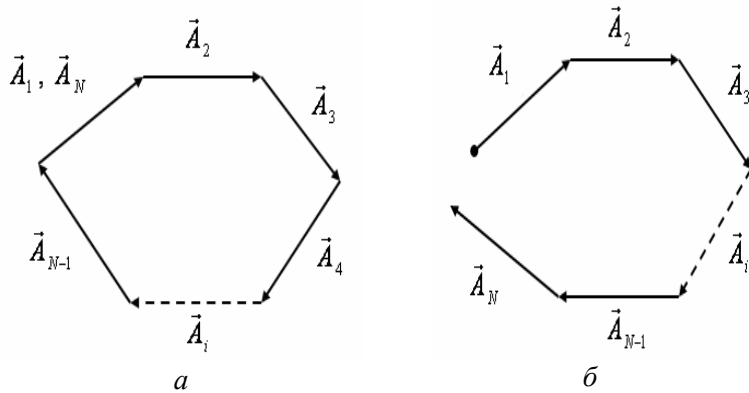


Рис. 1.2. Векторні схеми

1. Різниця фаз $\Delta\varphi$ має таке значення, що N -й вектор збігається з першим, $(N+1)$ -й з другим і так далі. В такому разі $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{N}$, сукупність векторів становитиме правильний багатокутник, а їх сума буде дорівнювати нулю (рис. 1.2, а).

2. Різниця фаз $\Delta\varphi$ така, що N -й вектор не збігається з першим, а отже, не збігаються між собою інші вектори. Якщо кількість векторів є необмежено великою, то завжди можна знайти вектор протилежний даному, тому результуюча амплітуда відбитих хвиль також дорівнюватиме нулю. Однак, слід зауважити, що в реальних кристалах кількість відбивальних площин має обмежене значення, тому результуюча амплітуда не дорівнюватиме нулю, а приблизно відповідатиме амплітуді хвилі, відбитої одною площиною (рис. 1.2, б).

3. Різниця фаз променів, відбитих сусідніми площинами, кратна числу 2π , тобто $\Delta\varphi = 2\pi n$. Враховуючи, що $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} D$, отримаємо:

$$\frac{2\pi}{\lambda} D = 2\pi n, \quad D = n\lambda.$$

В такому разі результуюча амплітуда відбитих хвиль буде відмінною від нуля та дорівнюватиме сумі амплітуд хвиль відбитих від цієї групи площин. Таким чином, можна стверджувати, що інтерференційний максимум відбитих хвиль спостерігатиметься за умови:

$$2d \sin(\vartheta) = n\lambda, \quad (1.1)$$

яку називають формулою Вульфа-Брегга.

Як показали численні експерименти, формула Вульфа-Брегга виконується з великою точністю, хоча була виведена за неправильної фізичної передумови про відбивання рентгенівських променів фіктивними атомними площинами. Відхилення від формули Вульфа-Брегга спостерігається в особливо прецизійних експериментах, що пов'язано із заломленням рентгенівських променів. Використання формули Вульфа-Брегга дозволяє на основі експериментально встановлених кутів дифракційних максимумів визначити:

1) міжплощинні відстані (за відомій довжині хвилі випромінювання), $d = \frac{\lambda}{2\sin(\vartheta)}$, що уможливило якісний фазовий аналіз матеріалів;

2) визначати довжину хвилі рентгенівських променів за формулою $\lambda = 2d \sin(\vartheta)$, коли відомі значення міжплощинних відстаней в кристалах. Цю формулу широко використовують рентгеноспектральному аналізу.

1.2. Розсіяння рентгенівських променів вільним електроном

Явище розсіяння рентгенівських променів полягає в зміні їх напрямку поширення під час потрапляння на речовину. Розрізняють когерентне та некогерентне (комptonівське) розсіяння.

1) когерентне розсіяння.

Когерентне розсіяння виникає, коли первинне рентгенівське випромінювання змушує коливатись електрони атома, які при цьому стають джерелами вторинного випромінювання з тією ж довжиною хвилі. Згідно з законами класичної електродинаміки повна енергія розсіяння одним електроном рівна:

$$W = I_o \left(\frac{8\pi}{3} \right) \frac{e^4 m^2}{c^2}, \quad (1.2)$$

де I_o - інтенсивність первинного пучка.

Таким чином, можна отримати вираз для коефіцієнта розсіяння одним електроном:

$$\sigma = \frac{W}{I_o} = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \frac{e^4 m^2}{c^4} \quad (1.3)$$

Якщо атом містить Z електронів, кожен з яких розсіює незалежно один від одного, можна записати вираз для коефіцієнта атомного розсіяння:

$$\sigma_a = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \frac{e^4 m^2}{c^4} Z \quad (1.4)$$

Припустимо, що в 1 см^3 розсіювальної речовини міститься n атомів. У такому разі лінійний коефіцієнт розсіяння речовини набуде такого вигляду:

$$\sigma_L = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \frac{e^4 m^2}{c^4} Z n, \quad (1.5)$$

тоді як масовий коефіцієнт розсіяння визначатиметься за такою формулою:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_L}{\rho} = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \frac{e^4 m^2}{c^4} \frac{Zn}{\rho}, \quad (1.6)$$

де $\frac{n}{\rho} = \frac{N_a}{A}$, A - відносна атомна вага, $N_a = 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ - число Авогадро.

Формулу (1.6) можна переписати наступним чином:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_L}{\rho} = \left(\frac{8\pi}{3} \right) \frac{e^4 m^2}{c^4} N_a \frac{Z}{A} \approx 0.402 \cdot \left(\frac{Z}{A} \right) \quad (1.7)$$

Для складних речовин, зокрема хімічних сполук, масовий коефіцієнт розсіяння:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_L}{\rho} \approx 0.402 \cdot \frac{\sum Z_i}{M}, \quad (1.8)$$

де M - відносна молекулярна маса речовини.

Згідно з висновками класичної електродинаміки коефіцієнт розсіяння не залежить ні від довжини хвилі випромінювання, ні від типу розсіювальної речовини. Однак, експериментальні дані засвідчили незначну залежність цієї величини від атомного номера елемента. Якщо для легких елементів ($Z = 2 \div 15$) коефіцієнт розсіяння $\sigma_m < 0.22$, то для важких елементів ($Z = 55 \div 92$) $\sigma_m > 0.70$.

Крім того, коефіцієнт розсіяння залежить і від довжини хвилі випромінювання. Експериментально доведено збільшення коефіцієнта розсіяння для довжин хвиль сумірних з атомними розмірами елементів ($\lambda > 0.3 \text{ Å}$). Очевидно, у цьому разі розсіяння не можна вважати повністю незалежним, оскільки простежується від-

повідна когерентність у розсіянні електронів. Водночас, для короткохвильового випромінювання ($\lambda < 0.01 \text{ \AA}$), коефіцієнт розсіяння не перевищує $\sigma_m \approx 0.2$.

2) некогерентне розсіяння

Отримані закономірності перестають бути справедливими у разі розсіяння короткохвильового випромінювання ($\lambda < 0.3 \text{ \AA}$) на атомах легких елементів. В цьому випадку коефіцієнт розсіяння зменшується зі зменшенням довжини хвилі та виникає випромінювання з більшою довжиною хвилі. Класична теорія розсіяння не змогла ґрунтовно пояснити це явище. Явище некогерентного розсіяння рентгенівських променів відкрив у 1923 році американський фізик А. Комптон. Згодом це явище назвали комптонівським розсіянням. За квантовою теорією, ефект Комптона зумовлений непружним розсіянням квантів первинного випромінювання (фотонів) на вільних електронах атома. Відповідно до законів збереження енергії та імпульсу, внаслідок зіткнення падаючого фотона з електроном змінюється імпульс електрона та виникає розсіяний фотон з меншою енергією та більшою довжиною хвилі (рис. 1.3).

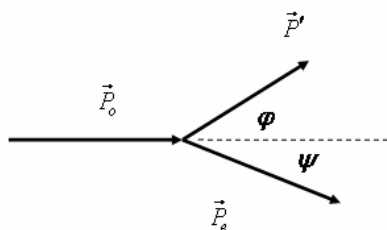


Рис. 1.3 Схема ефекту Комптона $\vec{P}_0$ - імпульс падаючого фотона, $\vec{P}'$ - імпульс розсіяного фотона, $\vec{P}_e$ - імпульс електрона)

Відповідно до закону збереження імпульсу, напрям поширення розсіяного фотона утворює кут φ з напрямком первинного променя. Аналогічно, імпульс електрона утворюватиме кут ψ з напрямком руху первинного фотона. Як показали проведені розрахунки, зміна довжини хвилі фотона приблизно дорівнює:

$$\Delta\lambda \approx \{1 - \cos(\varphi)\} \quad (1.9)$$

Некогерентне розсіяння переважно спостерігається, коли легкі атоми, в яких енергія зв'язку електронів з ядрами є сумірною з енергією падаючих фотонів, розсіюють короткохвильове випромінювання. Зі збільшенням атомного номера збільшується енергія зв'язку електронів і в спектрі розсіяння починає переважати когерентне розсіяння. При цьому частка некогерентного розсіяння зменшується. Зокрема, некогерентна складова повністю домінує в спектрі розсіяння атома літію ($Z = 3$), в той же час розсіяння атомами міді ($Z = 29$) переважно містить когерентну складову.

1.3. Поляризація рентгенівського випромінювання. Поляризаційний множник

Під поляризацією розуміють залежність інтенсивності розсіяного випромінювання від напрямку поширення, внаслідок чого спостерігається її нерівномірний розподіл у просторі. Визначимо залежність інтенсивності розсіяння від напрямку для поляризованого та неполяризованого випромінювання.

1) поляризоване випромінювання

Для визначення інтенсивності розсіяння в довільному напрямку під кутом φ до напрямку первинного променя $\vec{s}_0$, розкладемо вектор електричного поля падаючої хвилі на дві компоненти E_1 та E_2 , перпендикулярну та паралельну вектору $\vec{s}_0$. В даному випадку інтенсивність розсіяння буде пропорційна квадрату перпендикулярної складової E_1 , оскільки електрон не випромінює електромагнітних хвиль у напрямку прискорення:

$$I_\varphi = E_1^2 = E_p^2 \cos^2(\varphi) \quad (1.10)$$

2) неполяризоване випромінювання

Припустимо, що напрям первинного променя $\vec{s}_0$ та напрям розсіяного випромінювання лежать у площині рис. 1.4 та утворюють кут φ . Будь-яке неполяризоване випромінювання (вектор

$\vec{E}_p$) можна розкласти на дві взаємно перпендикулярні компоненти $\vec{E}_z$ та $\vec{E}_x$. В такому разі для напруженості електричного поля падаючої хвилі E_p отримаємо:

$$E_p^2 = E_x^2 + E_z^2$$

Шляхом усереднення за усіма можливими напрямками $\vec{E}_p$ і враховуючи їх рівноправність можна записати:

$$\bar{E}_x^2 = \bar{E}_z^2 \text{ та } \bar{E}_p^2 = 2\bar{E}_x^2 = 2\bar{E}_z^2$$

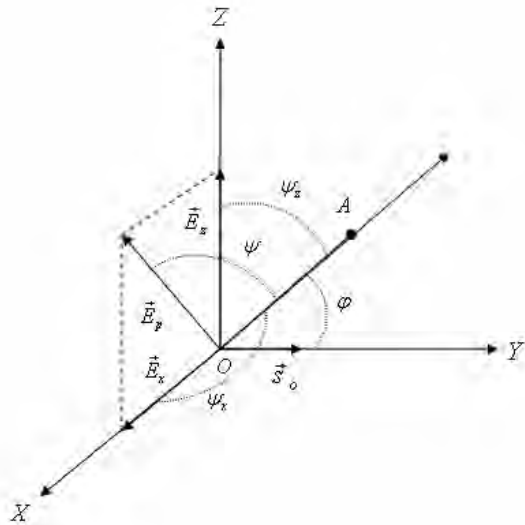


Рис. 1.4. Ілюстрація для виведення поляризаційного множника

Таким чином, інтенсивність I_φ розсіяння в напрямку φ можна представити як суму інтенсивності I_{ψ_x} та I_{ψ_z} , обумовлених компонентами I_x та I_z вектора Умова - Пойтінга падаючої хвилі:

$$I_\varphi = I_{\psi_x} + I_{\psi_z}.$$

Врахуємо, що

$$I_{\psi_x} = I_x \sin^2(\psi_x) \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{R^2},$$

де R – відстань від точки O до точки A .

Аналогічно,

$$I_{\psi_z} = I_z \sin^2(\psi_z) \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{R^2}.$$

Як видно з рис. 1.4

$$\psi_x = \frac{\pi}{2}, \quad \psi_z = \frac{\pi}{2} - \varphi, \quad I_x = I_z = \frac{I_o}{2}.$$

Отже, для інтенсивності розсіяння в точці A отримаємо такий вираз:

$$I(\varphi) = I_o \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{R^2} \frac{(1 + \cos^2 \varphi)}{2}. \quad (1.11)$$

Множник

$$P(\varphi) = \frac{(1 + \cos^2 \varphi)}{2}, \quad (1.12)$$

що визначає залежність інтенсивності розсіяння від напрямку, отримав назву поляризаційний множник. Як видно з графіка на рис. 1.5, максимальна інтенсивність розсіяння спостерігається в напрямку поширення хвилі, мінімальна – у перпендикулярному напрямку.

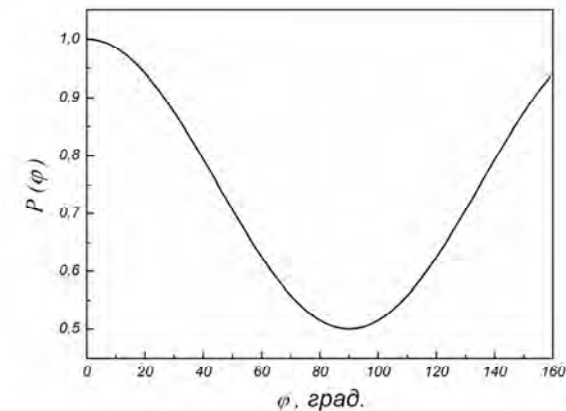


Рис. 1.5. Кутова залежність поляризаційного множника

У дифрактометричних дослідженнях неупорядкованих систем, вивченні ближнього упорядкування твердих розчинів та прецизійних дослідженнях атомної структури кристалів слід обов'язково враховувати вплив поляризаційного множника на інтенсивність розсіяння. У пропонованій формулі (1.12) множник $P(\varphi)$ використовують у разі неполяризованого первинного випромінювання. Використовуючи в дифрактометрах кристали-монохроматори (на первинному чи дифрагованому пучкові), падаюче (дифраговане) випромінювання додатково поляризується, відбиваючись від кристалографічних площин кристалів - монохроматорів. Тому в цих випадках вираз для поляризаційного множника дещо ускладнюється. Зокрема, за одинарної монохроматизації (один монокристал на первинному чи дифрагованому пучку) запропоновано наступну формулу поляризаційного множника:

$$P(\varphi) = \frac{(1 + \cos^2 \varphi \cdot \cos^2(2\vartheta_m))}{1 + \cos^2(2\vartheta_m)}, \quad (1.13)$$

де ϑ_m – брегівський кут відбивання кристала-монохроматора.

За подвійної монохроматизації (два монокристали на первинному та дифрагованому пучках) отримаємо такий вираз для $P(\varphi)$:

$$P(\varphi) = \frac{(1 + \cos^2 \varphi \cdot \cos^2(2\vartheta_{m1}) \cos^2(2\vartheta_{m2}))}{1 + \cos^2(2\vartheta_{m1}) \cos^2(2\vartheta_{m2})}, \quad (1.14)$$

$\vartheta_{m1}, \vartheta_{m2}$ – брегівські кути дифракції першого та другого кристала.

1.4. Розсіяння рентгенівських променів атомами речовини. Атомний множник розсіяння

Введемо поняття атомної амплітуди розсіяння f , як відношення амплітуд хвиль розсіяних атомом та вільним електроном:

$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad (1.15)$$

Оскільки розміри атома сумірні з довжиною хвилі рентгенівських променів, між хвилями, розсіяними різними електронами, виникає різниця фаз, яка змінюється залежно від напрямку поширення розсіяних променів. Різниця фаз дорівнює нулю лише в напрямку первинного променя, коли $2\vartheta = 0$, де 2ϑ – кут між напрямками первинного та розсіяного променів.

У розрахунку атомної амплітуди розсіяння використовують такі наближення:

а) електрони атома розсіюють як вільні електрони, тобто вважаються слабо зв'язаними з ядрами або виконується умова $\omega \ll \omega_o$, де ω – частота первинного випромінювання, ω_o – власна частота коливання електронів.

б) період руху електрона вздовж орбіти є значно більший аніж період падаючої хвилі, що дозволяє вважати електрони нерухомими в процесі розсіяння і тим самим знехтувати ефектом Доплера.

Розглянемо розсіяння рентгенівських променів системою з двох електронів (рис. 1.6), один з яких помістимо на початок координат (точка O), розміщення іншого визначається радіус-вектором $\vec{r}_i$ (точка C). Нехай $\vec{s}_o, \vec{s}$ – одиничні вектори первинного та розсіяного променів.

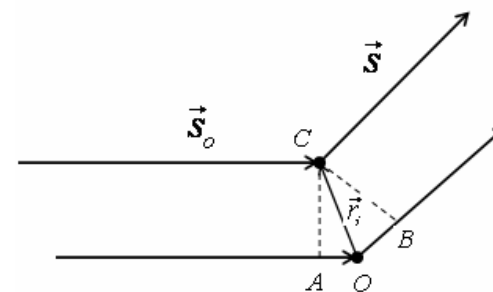


Рис. 1.6. Розсіяння променів системою двох електронів

Як видно з рис. 1.6, різниця ходу хвиль розсіяних електронами рівна:

$$\Delta = OB - OA = (\vec{r}_i, \vec{s}) - (\vec{r}_i, \vec{s}_o) = (\vec{r}_i, \vec{S}),$$

де $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_o$ – дифракційний вектор, що відповідає різниці фаз хвиль $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{r}_i, \vec{S})$.

Амплітуда хвилі, розсіяна i -м електроном дорівнює:

$$E_i = E_o \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{r}_i, \vec{S})\right\},$$

де E_o – амплітуда розсіювання електроном в точці O .

Якщо атом містить Z -електронів, то сумарна амплітуда розсіяної хвилі:

$$E_a = \sum_{i=1}^Z E_o \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{r}_i, \vec{S})\right\}. \quad (1.16)$$

Таким чином, отримаємо вираз для амплітуди розсіювання дискретної системи розсіювальних центрів (електронів):

$$f = \frac{E_a}{E_o} = \sum_{i=1}^Z \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{r}_i, \vec{S})\right\}. \quad (1.17)$$

Оскільки електрони формують навколо ядра електронну хмару, їх розподіл в атомі можна вважати неперервним. Число електронів, що міститься в елементі об'єму dV дорівнює $dN = \rho(\vec{r})dV$, де $\rho(\vec{r})$ – функція розподілу електронної густини атома. Відповідно, амплітуда атомного розсіювання у разі неперервного розподілу електронної густини буде рівна:

$$f = \int_V \rho(\vec{r}) \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{r}, \vec{S})\right\} dV \quad (1.18)$$

Для сферично-симетричного розподілу електронної густини, $\rho(\vec{r})$ залежить лише від величини вектора $\vec{r}$, що дозволяє перейти до сферичної системи координат. В даному випадку елемент об'єму можна виразити, як об'єм сферичного прошарку радіуса $r \sin \alpha$, ширини $r \cdot d\alpha$, товщини dr (рис. 1.7):

$$dV = 2\pi r^2 \sin \alpha \cdot dr \cdot d\alpha, \quad \alpha = [0, \pi].$$

Крім того, модуль дифракційного вектора $|\vec{S}| = 2 \sin \vartheta$, тому скалярний добуток $(\vec{r}, \vec{S}) = 2r \sin \vartheta \cdot \cos \alpha$.

Внаслідок інтегрування виразу (1.18) отримаємо:

$$f(k) = \int_0^\infty u(r) \cdot \frac{\sin(kr)}{kr} dr, \quad (1.19)$$

де $k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta$ – хвильове число.

Радіальна функція розподілу електронної густини $u(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ визначає імовірність розміщення електрона у сферичному шарі $(r, r + dr)$. Легко переконатись, що $\int_0^\infty u(r) dr = Z$,

а отже, коли $2\vartheta \rightarrow 0$ амплітуда розсіювання $f \rightarrow Z$. Крім того, як впливає з виразу (1.19), величина $f(s)$ монотонно спадає зі збільшенням кута розсіювання, типовий графік цієї залежності наведений на рис. 1.8. За великих значень k важливу роль в атомному розсіянні відіграють електрони внутрішніх оболонок атома (малі значення r). Віддалені від ядра зовнішні (валентні) електрони розсіюють лише в ділянці малих кутів розсіювання. Власне цей факт дозволяє припустити наявність сферично-симетричного розподілу електронної густини. Однак, цей висновок не справджується для легких елементів. Тому в теоретичних розрахунках методами квантової механіки (Хартрі-Фока, Томаса-Фермі) насамперед розраховують функцію радіального розподілу електронів $u(r)$, після чого за формулою (1.19) визначають атомні амплітуди розсіювання.

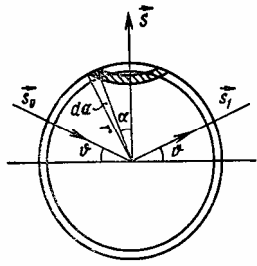


Рис. 1.7. Ілюстрація до виведення формули атомної амплітуди розсіяння

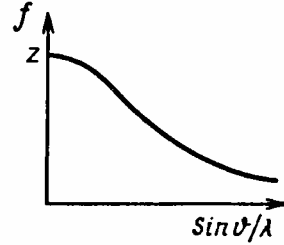


Рис. 1.8. Типовий вигляд кутової залежності атомної амплітуди розсіяння

Таким чином, вираз для інтенсивності атомного розсіяння можна записати у вигляді:

$$I_a = f^2 \cdot I_e = I_e \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{R^2} \frac{(1 + \cos^2 2\vartheta)}{2} \cdot f^2(\vartheta), \quad (1.20)$$

де $f^2(\vartheta)$ – атомний множник розсіяння.

У загальному випадку кутову залежність інтенсивності атомного розсіяння описують формулою:

$$I_a = I_e \cdot P(\vartheta) \cdot f^2(\vartheta) \quad (1.21)$$

1.5. Розсіяння рентгенівських променів в кристалах. Структурна амплітуда. Інтерференційна функція Лауе

Кристали можна розглядати як системи з періодичним розміщенням у просторі однакових елементарних комірок, тому для визначення амплітуди розсіяння кристалом слід визначити амплітуду розсіяння однією коміркою і просумувати цю величину, врахувавши різницю ходу розсіяних променів.

Амплітуду розсіяння елементарною коміркою можна визначити як суму амплітуд розсіянь окремими атомами:

$$F(S) = \sum_i f_i(S) \exp\{2\pi i(\vec{S} \vec{r}_i)\}, \quad (1.22)$$

де $f_i, \vec{r}_i$ – амплітуда розсіяння та радіус-вектор i -го атома, $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ – дифракційний вектор.

Індекс i пробігає значення за усіма атомами комірки. Величина $F(S)$, що виражена в тих же одиницях, що й $f_i(S)$, отримала назву *структурна амплітуда*. Для визначення амплітуди розсіяння кристалом потрібно просумувати амплітуди розсіяння всіма елементарними комірками:

$$A = \sum_i F_i(S) \exp\{2\pi i(\vec{S} \vec{r}_i)\}.$$

Оскільки значення структурної амплітуди однакове для усіх комірок, можна записати:

$$A = F(S) \sum_i \exp\{2\pi i(\vec{S} \vec{r}_i)\}. \quad (1.23)$$

Для обчислення суми (1.23) зручно представити радіус-вектор $\vec{r}_i$ у вигляді суми:

$$\vec{r}_i = m_{1i} \vec{a}_1 + m_{2i} \vec{a}_2 + m_{3i} \vec{a}_3,$$

де $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ – модулі векторів елементарної комірки, m_1, m_2, m_3 – символи вузла елементарної комірки (цілі числа для примітивної комірки, раціональні для комірок, що містять більш як два вузли).

В результаті сумування отримаємо:

$$\begin{aligned} A &= F(S) \sum_{i=0}^{N_1 N_2 N_3} \exp\{2\pi i S(m_{1i} \vec{a}_1 + m_{2i} \vec{a}_2 + m_{3i} \vec{a}_3)\} = \\ &= F(S) \left\{ \frac{\sin(\pi N_1 S a_1)}{\sin(\pi S a_1)} \cdot \frac{\sin(\pi N_2 S a_2)}{\sin(\pi S a_2)} \cdot \frac{\sin(\pi N_3 S a_3)}{\sin(\pi S a_3)} \right\} = F(S) \Psi(S), \end{aligned} \quad (1.24)$$

де N_1, N_2, N_3 – кількість елементарних комірок в напрямках векторів $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$.

Таким чином, амплітуда розсіяння кристалом визначається як добуток структурної амплітуди $F(S)$ та функції $\Psi(S)$, квадрат модуля якої $|\Psi(S)|^2$ отримав назву *інтерференційна функція Лауе*:

$$|\Psi(S)|^2 = \frac{\sin^2(\pi N_1 S a_1)}{\sin^2(\pi S a_1)} \cdot \frac{\sin^2(\pi N_2 S a_2)}{\sin^2(\pi S a_2)} \cdot \frac{\sin^2(\pi N_3 S a_3)}{\sin^2(\pi S a_3)} \quad (1.25)$$

Якщо структурна амплітуда $F(S)$ змінюється в оберненому просторі достатньо повільно, то функція Лауе - достатньо швидко і немонотонно. На рис. 1.9 зображено одновимірну функцію Лауе, розраховану для різних значень N . Функція Лауе досягає максимального значення за умови, коли максимального значення досягають усі три співмножники. Отже, умову виникнення головного дифракційного максимуму можна записати наступним чином:

$$S a_1 = H_1, S a_2 = H_2, S a_3 = H_3, \quad (1.26)$$

де H_1, H_2, H_3 - цілі числа.

Рівняння (1.26) називають рівняннями Лауе. Вони визначають умову максимуму функції $|\Psi(S)|^2$. Розглянемо геометричний зміст рівнянь Лауе. Будемо вважати, що вектор $\vec{H}(H_1, H_2, H_3)$ утворює кути α, β, γ з векторами a_1, a_2, a_3 . Тоді з рівнянь Лауе випливає:

$$\cos(\alpha) : \cos(\beta) : \cos(\gamma) = \frac{H_1}{a_1} : \frac{H_2}{a_2} : \frac{H_3}{a_3}.$$

Це означає, що вектор $\vec{H}$ є перпендикулярним до площини, що відтинає на координатних осях відрізки $\frac{a_1}{H_1}, \frac{a_2}{H_2}, \frac{a_3}{H_3}$. Оскільки H_1, H_2, H_3 є цілими числами, цю площину можна вважати кристалграфічною площиною з індексами $(H_1 H_2 H_3)$ або (hkl) . Міжплощинна відстань для цієї групи паралельних площин визначається так:

$$d = \frac{a_1}{H_1} \cos(\alpha) = \frac{a_2}{H_2} \cos(\beta) = \frac{a_3}{H_3} \cos(\gamma),$$

звідки випливає:

$$d = \frac{a_1}{H_1} \cos(\alpha) = \frac{a_1 H}{H H_1} \cos(\alpha) = \frac{(a_1 H)}{H_1 H} = \frac{H_1}{H_1 H} = \frac{1}{H}. \quad (1.27)$$

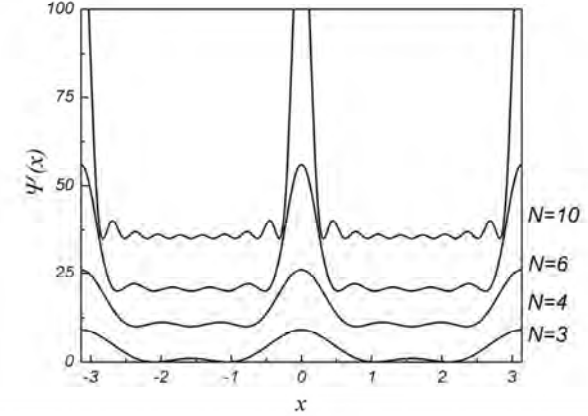


Рис. 1.9. Інтерференційна функція Лауе

Отже, дифрагований промінь максимальної інтенсивності виникає в тому разі, якщо дифракційний вектор $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ буде перпендикулярним до групи площин $\{H_1 H_2 H_3\}$, а його довжина кратна $\frac{1}{d}$. Враховуючи, що вектори $\vec{S}, \vec{s}_0$ однакові за модулем, площина, якій паралельний вектор $\vec{H}$, ділить навпіл кут між падаючим та дифрагованим променем. Якщо кут дифракції дорівнює 2ϑ , модуль вектора $S = \frac{2 \sin(\vartheta)}{\lambda}$, то умову дифракції можна записати у вигляді $2d \sin(\vartheta) = n\lambda$ (рівняння Вульфа-Брегга).

1.6. Сфера Евальда

Для визначення напрямку дифрагованих променів використовують побудову, що отримала назву *сфера Евальда*. Сфера радіусом $\frac{1}{\lambda}$ проходить через початковий вузол (000) оберненої ґратки (рис. 1.10). Вузли оберненої ґратки зображені точками. З нульового вузла (точка O) відкладемо відрізок OA величиною $\frac{1}{\lambda}$ в напрямку, що відповідає взаємній орієнтації кристалографічних осей і первинного пучка.

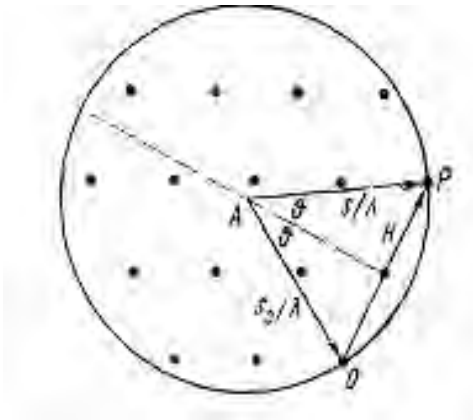


Рис. 1.10. Сфера Евальда

Навколо точки A проведемо сферу радіуса $\frac{1}{\lambda}$. З умов Лауе випливає, що дифракційний максимум виникне тоді, коли сфера Евальда перетинатиме окремий вузол оберненої ґратки. Припустимо, що цим вузлом є точка P на рис. 1.10. В такому разі вектор AP визначатиме напрям дифрагованого променя, а вектор OP , рівний $\frac{1}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0)$ буде вектором оберненої ґратки $\vec{H} (H_1, H_2, H_3)$

проведеним з нульового вузла в точку P . Штриховою лінією на рис. 1.10 зображено слід площини, до якої перпендикулярний вектор $\vec{H} (H_1, H_2, H_3)$.

1.7. Температурний множник інтенсивності розсіяння. Фактор Дебая – Валлера

Електрони атомів перебувають у стані теплового руху разом з атомами (молекулами) речовини. Збільшення температури спричинює розмивання електронної хмари, що призводить до збільшення різниці ходу променів, розсіяних різними ділянками атома. Як наслідок, спостерігається додаткове послаблення розсіяного випромінювання. Щоб врахувати вплив теплових коливань атомів на амплітуду розсіяння введемо температурний множник M у вигляді:

$$f_T = f_0 \exp(-2M) \quad (1.28)$$

Для розрахунку температурного множника припускають такі наближення:

- 1) теплові коливання атомів вважають незалежними один від одного; середня енергія атомів при цьому однакова у всіх атомів;
- 2) теплові коливання мають ізотропний характер;

Перше наближення переважно не практикують, оскільки між атомами діють сили зв'язку та їх коливання мають взаємопов'язаний характер. Однак цей факт не впливає на інтенсивність дифракційних максимумів. Друге наближення характерне для кристалів з кубічною структурою.

Нехай u_n - миттєве зміщення атома зі стану рівноваги в елементарній комірці кристала. Тоді справжнє розміщення атома визначатиметься сумою векторів $r_n = r_n^o + u_n$, причому $r_n^o = \sum_i m_i a_i$.

Врахувавши теплові зміщення атомів, вираз для амплітуди розсіяння набуде такого вигляду:

$$f = \frac{E_a}{E_o} = \sum_{i=1}^N \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{r}_n^o + u_n, \bar{s} - \bar{s}_o)\right\} \quad (1.29)$$

Сумування проводиться за усіма N - вузлами елементарної комірки. Помноживши вираз на комплексно спряжений, отримаємо вираз для атомного фактора розсіювання:

$$f^2 = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{r}_n^o - \bar{r}_m^o, \bar{s} - \bar{s}_o)\right\} \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(u_m - u_n, \bar{s} - \bar{s}_o)\right\} \quad (1.30)$$

Оскільки в останньому виразі всі члени з $m = n$ рівні одиниці, можна записати:

$$f^2 = f_o^2 \left(N + \sum_{n=1}^N \sum_{m \neq n}^N \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{r}_n^o - \bar{r}_m^o, \bar{s} - \bar{s}_o)\right\} \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(u_m - u_n, \bar{s} - \bar{s}_o)\right\} \right)$$

Для обчислення суми доданків проводиться усереднення за часом, враховуючи, що час зміщення атома зі стану рівноваги (10^{-13} с) на декілька порядків менший від періоду електромагнітних коливань. Отже можна положення атомів можна вважати постійним протягом одного періоду коливань. При цьому миттєві зміщення ансамблю частинок можна замінити середнім зміщенням однієї частинки. Введемо середні величини:

$$P_{nm} = \frac{2\pi i}{\lambda}(u_m - u_n, \bar{s} - \bar{s}_o)$$

Розглядаючи теплові зміщення як малі величини, один із членів суми розкладемо в ряд:

$$\exp(-iP_{mn}) = 1 - iP_{mn} - \frac{1}{2}P_{mn}^2 + \frac{1}{3}iP_{mn}^3$$

Оскільки як додатні, так і від'ємні різниці зміщень $(u_m - u_n)$ є однаково ймовірними, доданки ряду з непарними степенями дорівнюють нулю, отже:

$$\exp(-iP_{mn}) = 1 - \frac{1}{2}P_{mn}^2 \approx \exp\left(-\frac{1}{2}P_{mn}^2\right)$$

Враховуючи, що $(s - s_o) / \lambda = H$, де H - вектор оберненої ґратки, отримаємо:

$$\exp\left(-\frac{1}{2}P_{mn}^2\right) = \exp\{-8\pi^2(u_n^H - u_m^H)^2\},$$

де u_n^H, u_m^H - проекції векторів u_n, u_m на вектор оберненої ґратки.

Квадрат різниці $(u_n^H - u_m^H)^2 = (u_n^H)^2 - 2u_n^H u_m^H + (u_m^H)^2$. Під час розрахунків зміщення атомів розглядались як незалежні, тому $(u_n^H \cdot u_m^H) = 0$

Крім того, з рівності енергій теплових коливань атомів випливає:

$$(u_n^H)^2 = (u_m^H)^2 = \frac{1}{3}u^2$$

Отже, отримаємо:

$$f^2 = f_o^2 \left(N + \exp(-2M) \sum_{n=1}^N \sum_{m \neq n}^N \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{r}_n^o - \bar{r}_m^o, \bar{s} - \bar{s}_o)\right\} \right), \quad (1.31)$$

$$\text{де } M = \frac{16}{3}\pi^2 \left(\frac{\sin(\vartheta)}{\lambda}\right)^2 u^2$$

Множник $\exp(-2M)$, що отримав назву фактор Дебая-Валлера описує вплив температури на інтенсивність дифракційних максимумів. Враховуючи, що

$$\sum_{n=1}^N \sum_{m \neq n}^N \exp\left\{\frac{2\pi i}{\lambda}(\bar{r}_n^o - \bar{r}_m^o, \bar{s} - \bar{s}_o)\right\} = \psi(S) - N,$$

для атомного фактора розсіювання отримаємо вираз:

$$f^2(s) = f_o^2(s)N(1 - \exp(-2M)) + f_o^2(s)\psi(s)\exp(-2M) \quad (1.32)$$

Перший доданок формули описує внесок теплового дифузного розсіювання, який монотонно збільшується зі збільшенням кута розсіювання. Другий доданок описує інтенсивність дифракційних максимумів, що зменшується в міру підвищення температури та збіль-

шення кута розсіяння. Дебай і Валлер розраховували температурний фактор для кристалів із примітивною кубічною ґраткою, розглядаючи теплові коливання атомів як суперпозицію пружних хвиль, що поширюються в кристалі:

$$M(T) = \frac{6h^2}{mk\theta} \left(\frac{D(\frac{\theta}{T})}{(\frac{\theta}{T})} - \frac{1}{4} \right) \left(\frac{\sin(\vartheta)}{\lambda} \right)^2, \quad (1.33)$$

де θ – характеристична температура Дебая, $D(\frac{\theta}{T})$ – функція Дебая.

1.8. Інтегральна інтенсивність. Множник Лоренца

Вираз для інтерференційної функції Лауе є справедливим для кристалітів розміром порядку 10^{-5} см. У реальних рентгеноструктурних експериментах розміри кристалітів є значно більшими. Однак реальні кристали складаються з блоків, повернутих один до одного під конкретним кутом (від часток хвилин до часток градусів). Якщо розміри блоків є малими, а їх відхилення від середньої орієнтації описується гаусовою кривою, такі кристали називають ідеально-мозаїчними.

Вивчення мозаїчної будови кристалів проводиться методом двохкристальної спектrometerії. Такого типу спектрометр складається з двох кристалів – ідеального кристала (1) та досліджуваного мозаїчного кристала (2). На нерухомий кристал (1) під кутом Брегга ϑ_1 падає рентгенівський пучок, який відбиваючись від нього падає під кутом Брегга ϑ_2 потрапляє на кристал (2), що повертається навколо відбивального положення з кутовою швидкістю ω . Розсіяне випромінювання реєструють детектором, що переміщується зі швидкістю 2ω (рис. 1.11).

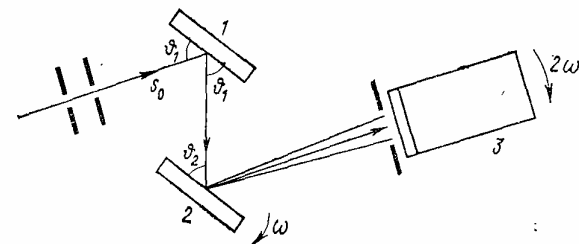


Рис. 1.11. Схема двохкристального спектрометра

Як показують результати аналізу розподілу інтенсивності розсіяння, мозаїчний кристал відбиває не тільки під кутом Брегга ϑ , а у визначеному кутовому інтервалі від $\vartheta - \varepsilon$ до $\vartheta + \varepsilon$. Відхилення від закону Вульфа-Брегга в цьому випадку зумовлене як скінченністю розмірів кристала, так і непаралельністю, а також немонохроматичністю первинного пучка. Отже, інтенсивність відбивання під кутом Брегга не здатна характеризувати відбивальну здатність кристала, оскільки у відбиванні приймає участь лише частина блоків мозаїки. Тому роль величини, яка не залежить від непаралельності пучка та мозаїчної структури кристала, відіграє *інтегральна інтенсивність*. Ця величина визначається, як площа обмежена кривою розподілу інтенсивності (рис. 1.12), і може бути обчислена за формулою:

$$I = \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} I(\vartheta) d\vartheta, \quad (1.34)$$

де $\vartheta' = 2(\vartheta - \varepsilon)$, $\vartheta'' = 2(\vartheta + \varepsilon)$.

Повну енергію розсіяного випромінювання, що потрапляє в детектор під час проходження відбивального положення за умови рівномірного обертання кристала зі швидкістю ω , можна записати у вигляді:

$$E = I_0 \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} I(\vartheta) dt = \left(\frac{I_0}{\omega} \right) \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} I(\vartheta) d\vartheta, \quad (1.35)$$

де $\omega = \frac{d\vartheta}{dt}$, I_0 – інтенсивність первинного випромінювання.

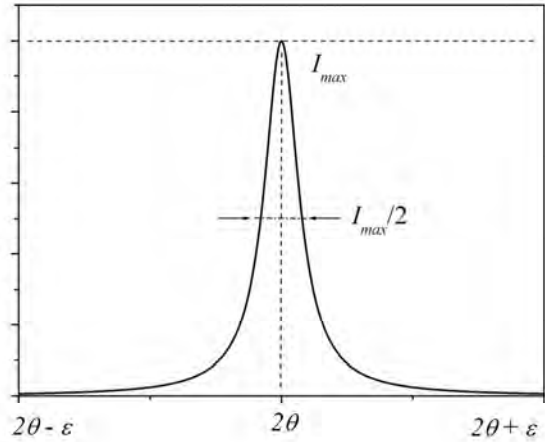


Рис. 1.12. Крива розподілу інтенсивності дифрагованих променів у мозаїчних кристалах

Отже інтегральна інтенсивність рівна:

$$I = \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} I(\vartheta) d\vartheta = \frac{EI_0}{\omega} = QV, \quad (1.36)$$

де Q – відбивальна здатність одиниці об'єму кристала, V - об'єм кристала.

За скінченних розмірів кристала, вузли оберненої ґратки не є геометричними точками, і хоча розмивання вузлів при $L > 1000 \text{ \AA}$ є незначним, все ж воно суттєво впливає на залежність інтегральної інтенсивності дифракційних максимумів від кута Брегга. Припустимо, що Ω - тілесний кут, під яким з центра сфери Евальда видно переріз сферою вузла оберненої ґратки (рис. 1.13) Загальну енергію розсіяного випромінювання, зареєстрованого детектором за одиницю часу, можна обчислити так:

$$I = I_0 \int f^2 \psi(s) d\Omega,$$

де f - атомна амплітуда розсіяння, $\psi(s)$ - інтерференційна функція Лауе.

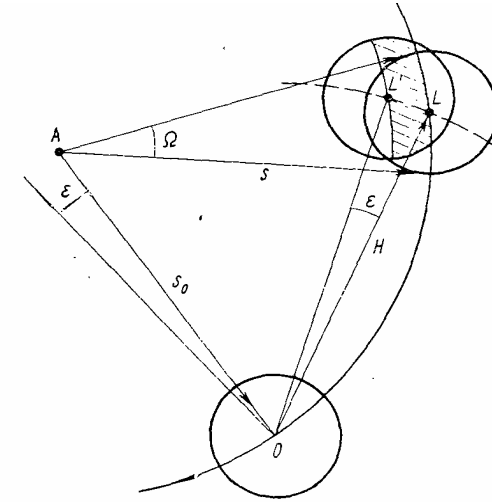


Рис. 1.13. Переріз сферою Евальда вузла оберненої ґратки.

Поворот кристала на певний кут еквівалентний до переміщення вузла оберненої ґратки, як це показано на рис. 1.13. Поворот на кут $d\varepsilon$ здійснюється за час $dt = \frac{d\varepsilon}{\omega}$. Тому, енергія випромінювання, що потрапляє в лічильник за час dt дорівнює $I \frac{d\varepsilon}{\omega}$.

Повна енергія розсіяння, зареєстрована детектором після проходження кристалом відбивального положення матиме такий вигляд:

$$I = I_0 f^2 \int_{\vartheta'}^{\vartheta''} \left(\frac{d\varepsilon}{\omega} \right) \int_{\Omega} \psi d\Omega = \frac{I_0 f^2}{\omega} \iint \psi d\varepsilon d\Omega, \quad (1.37)$$

Тілесний кут вирізає на поверхні сфери ділянку площею $dS = \frac{d\Omega}{\lambda^2}$. Під час повороту сфери відбивання на кут $d\varepsilon$ ця ділянка відокремлює об'єм $dV^* = dS \cdot |H| \cos(\vartheta) d\varepsilon$, величина $|H| \cos(\vartheta) d\varepsilon$ рівна переміщенню вузла оберненої ґратки з положення L у положення L паралельно відбивальній площині. Враховуючи, що

$$|H| = \frac{2\sin(\vartheta)}{\lambda}, \text{ відокремлений об'єм рівний } dV^* = \frac{\sin(2\vartheta)}{\lambda^3} d\Omega d\varepsilon,$$

$$\text{то } d\Omega d\varepsilon = \frac{\lambda^3 dV^*}{\sin(2\vartheta)}.$$

Таким чином повна енергія розсіяного випромінювання рівна:

$$I = \frac{I_o f^2}{\omega} \frac{\lambda^3}{\sin(2\vartheta)} \int_V \Psi dV^* \quad (1.38)$$

Водночас, об'єм dV^* оберненого простору можна зобразити у вигляді:

$$dV^* = d\phi_1 \bar{b}_1 \cdot [d\phi_2 \bar{b}_2 \cdot d\phi_3 \bar{b}_3] = d\phi_1 d\phi_2 d\phi_3 \cdot v^* = \frac{d\phi_1 d\phi_2 d\phi_3}{v},$$

де v^* , v - об'єми оберненої та прямої елементарної комірки.

Відповідно, повна енергія розсіяного випромінювання:

$$I = \frac{I_o f^2}{\omega} \frac{\lambda^3}{v \cdot \sin(2\vartheta)} \int_V \Psi(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 \quad (1.39)$$

Відомо, що інтерференційну функцію Лауе виражають такою формулою:

$$\Psi(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = \prod_{i=1,2,3} \frac{\sin^2(\pi \varphi_i N_i)}{\sin^2(\pi \varphi_i)} \quad (1.40)$$

При достатньо великих значеннях N_i справедливим є таке наближення:

$\sin^2(\pi \varphi_i) \approx (\pi \varphi_i)^2$. Введемо змінну $u = \pi N_i \varphi_i$ та обчислимо значення інтеграла:

$$\int \frac{\sin^2(\pi \varphi_i N_i)}{\sin^2(\pi \varphi_i)} d\varphi_i = \frac{N_i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(u)}{u^2} du = N_i.$$

Внаслідок інтегрування виразу (1.39) отримаємо:

$$I = \frac{I_o f^2}{\omega} \frac{\lambda^3}{v \cdot \sin(2\vartheta)} N_1 N_2 N_3 \quad (1.41)$$

Якщо відбивальний об'єм кристала дорівнює V , а число елементарних комірок рівне $N = N_1 N_2 N_3$, тоді випливає, що $nV = N_1 N_2 N_3$, де n – число елементарних комірок в одиниці об'єму кристала.

Отже, $\frac{N_1 N_2 N_3}{v} = n^2 V$, відповідно відбивальна здатність кристала рівна:

$$\rho = \frac{E\omega}{I_o} = \left(\frac{e^4}{m^2 c^4}\right) \cdot \frac{n^2 \lambda^3 F^2(\vartheta) P(\vartheta)}{\sin(2\vartheta)} V, \quad (1.42)$$

де $F(\vartheta)$, $P(\vartheta)$ - структурний та поляризаційний множники відповідно.

Аналогічно, відбивальна здатність одиниці об'єму кристала рівна:

$$Q = \left(\frac{e^4}{m^2 c^4}\right) \cdot \frac{n^2 \lambda^3 F^2(\vartheta) P(\vartheta)}{\sin(2\vartheta)}, \quad (1.43)$$

Множник $L(\vartheta) = \frac{1}{\sin(2\vartheta)}$ отримав назву *множник Лоренца*

для монокристала. Цей параметр характеризується великими значеннями при малих та великих кутах розсіяння порівняно з проміжними кутами розсіяння (рис. 1.14).

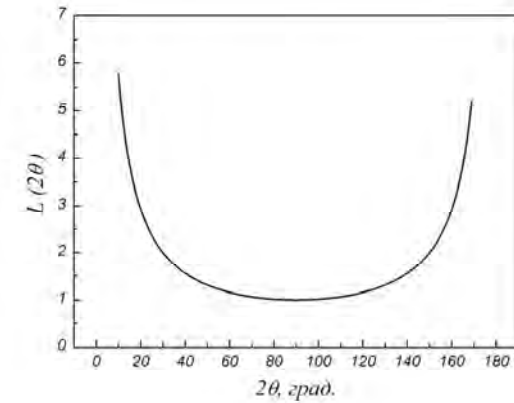


Рис. 1.14. Кутова залежність множника Лоренца

1.9. Геометричний множник розсіяння

У разі порошкового методу аналізу фактор Лоренца справджується для кожного окремого кристаліта. Однак, для полікристалічних речовин слід враховувати другий геометричний фактор, згідно з яким інтегральна інтенсивність розсіяного випромінювання під кутом Вульфа -Брегга також залежить від кількості кристалітів, орієнтованих щодо падаючого пучка під кутами близькими ϑ . Слід відзначити, що у разі цілковитої хаотичної орієнтації кристалітів, дане число буде різним для різних кутів ϑ . Отже, виникає потреба у визначенні ймовірного розміщення кристаліта у відбивальному положенні залежно від кута дифракції.

Для цього помістимо кристал у центр сфери О (рис. 1.15). Якщо група площин (hkl) відбиває рентгенівські промені в кутовому інтервалі $(\vartheta, \vartheta + \Delta\vartheta)$, то у відбивальне положення потраплять ті кристаліти, у яких нормалі до площин (hkl) опиняться у сферичному прошарку завтовшки $h = R \cdot \Delta\vartheta$. Оскільки у цьому випадку переважаюча орієнтація кристалітів не спостерігається, кінці нормалей рівномірно розподілені на поверхні сфери відбивання.

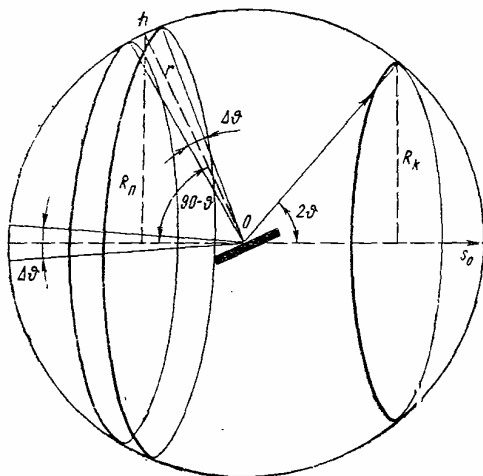


Рис. 1.15. Ілюстрація до виведення геометричного множника

Нехай ΔN - число кристалітів, сприятливо орієнтованих у відбивальному положенні, N - повне число кристалітів. У такому разі ймовірність потрапляння ΔN кристалітів у відбивальне положення дорівнює $w = \frac{\Delta N}{N}$ або відношенню площі сферичного прошарку до площі поверхні сфери:

$$w = \frac{2\pi R_n h}{4\pi R^2} = \frac{2\pi R \sin(90 - \vartheta) \cdot R \Delta\vartheta}{4\pi R^2} = \frac{\cos(\vartheta) \Delta\vartheta}{2},$$

де R_n - радіус сферичного прошарку, R - радіус сфери.

Таким чином, $w \propto \cos(\vartheta)$, а отже, частка кристалітів, що потрапляють у відбивальне положення зменшується зі збільшенням кута дифракції.

Реалізація порошкового методу передбачає вимірювання інтенсивності дифракційних максимумів за допомогою лічильника з прийнятною щільною заданої висоти H . Тому, вимірювання інтенсивності проводять на одиницю довжини дифракційного кільця, оскільки в щілину лічильника потрапляє лише частина кільця, що передусім залежить від кута ϑ . Враховуючи, що радіус дифракційного кільця $R_k = R \sin(2\vartheta)$, його довжина $l = 2\pi R_k = 2\pi R \sin(2\vartheta)$ (рис. 1.15). Отже, інтенсивність, що припадає на

одиницю довжини кільця, пропорційна величині $\frac{1}{2\pi R \sin(2\vartheta)}$. Та-

ким чином, кінцевий вираз для геометричного множника розсіяння полікристала матиме вигляд:

$$G(\vartheta) = \frac{\cos(\vartheta)}{\sin(2\vartheta)} = \frac{1}{\sin(\vartheta)} \quad (1.44)$$

Отже, для добутку поляризаційного, геометричного та множника Лоренца отримаємо такий вираз:

$$LPG = \frac{1 + \cos^2(2\vartheta)}{\sin(2\vartheta) \sin(\vartheta)} = \frac{1 + \cos^2(2\vartheta)}{\sin^2(\vartheta) \cos(\vartheta)} \quad (1.45)$$

1.10. Множник повторюваності

Інтенсивність дифракційних максимумів полікристалічного зразка залежить від ймовірності розміщення кристалітів у відбивальному положенні. Однак, ця ймовірність також залежить від числа еквівалентних площин (hkl), що відповідають одному й тому ж значенню квадратичної форми $\frac{1}{d_{hkl}^2}$, де d_{hkl} - міжплощинна відстань для групи площин (hkl). Число еквівалентних площин p , що залежить від кута дифракції ϑ і яке визначає лише симетрія кристала отримало назву *множник повторюваності*.

Наприклад, для кристалів кубічної сингонії квадратична форма має вигляд:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2},$$

де a – параметр кубічної елементарної комірки.

Для кристалографічних площин типу $\{100\}$ $p = 6$, оскільки містить еквівалентні площини (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$. Для площин типу $\{111\}$ множник повторюваності $p = 8$, оскільки існує група площини (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$ з однаковими значеннями міжплощинних відстаней. В загальному випадку кристалів кубічної сингонії, значення множників повторюваності наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Множники повторюваності кристалів кубічної сингонії

Серія площин	Множник повторюваності
$\{hhh\}$	$p = 8$
$\{h00\}$	$p = 6$
$\{hh0\}$	$p = 12$
$\{hk0\}$	$p = 24$
$\{hhl\}$	$p = 24$
$\{hkl\}$	$p = 48$

У випадку кристалів нижчих сингоній множник повторюваності зменшується. Наприклад, для кристалів тетрагональної сингонії квадратична форма має вигляд:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

де a, c – параметри тетрагональної комірки. Відповідно для площин типу $\{h00\}$ множник повторюваності рівний $p = 4$, для площин $\{00h\}$ $p = 2$, площин $\{hkl\}$ $p = 16$.

1.11. Множник поглинання

Довгохвильове рентгенівське випромінювання зазнає значного поглинання в досліджуваних речовинах. Тому, отримані в попередніх розділах вирази інтенсивності дифрагованих променів будуть справедливими для випадку мікроскопічних кристалітів або речовин із малим лінійним коефіцієнтом поглинання. Для врахування зменшення інтенсивності розсіяного випромінювання доцільно ввести множник поглинання $A(\mu, \vartheta)$ (μ - лінійний коефіцієнт поглинання, ϑ - дифракційний кут). Розрахуємо множника поглинання для кристала довільної форми. Для цього розглянемо спершу кристал, на який падає пучок рентгенівських променів (рис. 1.16).

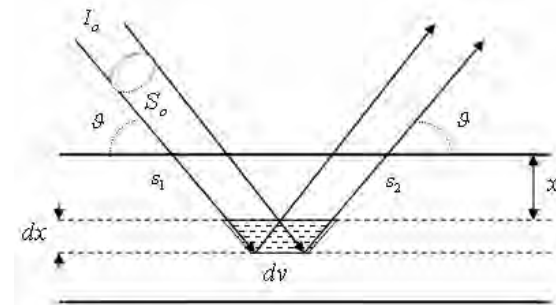


Рис. 1.16. Ілюстрація до виведення множника поглинання

Після проходження в зразку шляху s_1 до досягнення об'єму dv , інтенсивність променів зменшиться у $\exp(-\mu s_1)$ разів. Аналогічно, промінь дифрагований під кутом ϑ , пройшовши шлях s_2 , зменшить інтенсивність у $\exp(-\mu s_2)$ разів. Таким чином, інтенсивність дифрагованого випромінювання буде рівна:

$$I = I_o Q \int \exp\{-\mu(s_1 + s_2)\} dv,$$

де Q – відбивальна здатність одиниці об'єму кристала.

З отриманого виразу випливає, що множник поглинання може бути розрахований для певної геометрії кристала. Розгляньмо, як приклад, розрахунок множника $A(\mu, \vartheta)$ для кристала у формі плоскопаралельної пластини завтовшки d . Вважатимемо, що відбивальна площа є паралельною до зовнішньої поверхні пластинки. Розгляньмо паралельний пучок променів інтенсивністю I_o , площею поперечного перерізу S , що падає під кутом ϑ на поверхню кристала. Виділимо на глибині x під поверхнею зразка тонкий шар завтовшки dx , знехтувавши в ньому поглинанням. Як видно з рис. 1.16, падаючий та відбитий пучки проходять у зразку однаковий шлях, тобто $s_1 = s_2 = \frac{x}{\sin(\vartheta)}$. Повне зменшення інтенсивності

ді дифрагованих променів дорівнюватиме $\exp(-\frac{2\mu x}{\sin(\vartheta)})$. Інтегральну інтенсивність розсіяного елементом об'єму dv можна визначити за такою формулою:

$$dI = I_o Q \exp(-\frac{2\mu x}{\sin(\vartheta)}) dv$$

Для пучка округлого перерізу об'єм dv становить собою нахилений циліндр площею основи S , твірна якого $dl = \frac{dx}{\sin(\vartheta)}$.

Отже, $dv = \frac{S \cdot dx}{\sin(\vartheta)}$, і для інтегральної інтенсивності розсіяння елементом об'єму dv отримаємо наступний вираз :

$$dI = I_o Q \exp(-\frac{2\mu x}{\sin(\vartheta)}) \frac{dx}{\sin(\vartheta)}$$

Інтегральна інтенсивність розсіяння всього кристала дорівнює:

$$I = I_o Q \int_0^d \exp(-\frac{2\mu x}{\sin(\vartheta)}) \frac{dx}{\sin(\vartheta)} = \frac{I_o Q S}{2\mu} [1 - \exp(-\frac{2\mu d}{\sin(\vartheta)})] \quad (1.46)$$

У наближенні “безмежно товстого” зразка ($d \rightarrow \infty$) вираз $\exp(-\frac{2\mu d}{\sin(\vartheta)}) \rightarrow 0$, і за умови $S=1$, отримаємо такий вираз для інтенсивності розсіяння та множника поглинання $A(\mu)$:

$$I = \frac{I_o Q}{2\mu} = I_o Q A(\mu), \quad A(\mu) = \frac{1}{2\mu} \quad (1.47)$$

Як ми могли переконатись, використовуючи метод фокусування Брегга-Брентано, множник поглинання не залежить від кута розсіяння, а визначається лише коефіцієнтом поглинання рентгівського розсіяння у матеріалі зразка.

Підсумовуючи вплив усіх наведених факторів на інтенсивність дифрагованого випромінювання, отримаємо кінцевий вираз для відбивальної здатності кристала в межах кінематичної теорії розсіяння:

$$Q = (\frac{e^4}{m^2 c^4}) \cdot n^2 \lambda^3 F^2(\vartheta) L(\vartheta) P(\vartheta) G(\vartheta) A(\mu, \vartheta) p. \quad (1.48)$$

1.12. Правила погасання

Аналіз інтенсивності, розсіяного кристалом випромінювання в оберненому просторі, показав, що помітна інтенсивність розсіяння спостерігається в напрямках, що відповідають рівнянню Лауе:

$$\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_o = \vec{H},$$

де $\vec{H}$ – вектор оберненої ґратки.

Тому вираз для структурної амплітуди розсіяння доцільно переписати у вигляді:

$$F(H) = \sum_i f_i \exp\{2\pi i(\vec{H}\vec{r}_i)\} \quad (1.49)$$

Структурний множник матиме вигляд:

$$|F(H)|^2 = \left| \sum_i f_i \exp\{2\pi i(\vec{H}\vec{r}_i)\} \right|^2 \quad (1.50)$$

Для примітивної елементарної комірки модуль вектора r_i є цілим числом, тому $\exp(2\pi i H r_i) = 1$, відповідно $F(H) = f(H)$ є дійсною величиною. Для непримітивних комірок модулі векторів r_i можуть бути як цілими, так і нецілими числами, тому $\exp(2\pi i H r_i)$ та $F(H)$ можуть бути як дійсними так і комплексними величинами. Загалом, вираз для структурної амплітуди матиме вигляд:

$$F(H) = |F(H)| \exp(i\alpha) \quad (1.51)$$

де α - фаза структурної амплітуди.

Внаслідок симетричного розміщення атомів в елементарній комірці, структурна амплітуда $F(H)$ набуває нульового значення для певних вузлів оберненої ґратки (*погасання*). Правила погасання дозволяють визначити просторову групу кристала без спеціального вимірювання інтенсивності розсіяння. Найбільш суттєві з цих правил пов'язані з центруванням комірок Браве. Зокрема, для ОЦК- комірки, координати базових атомів якої (000) та (1/2 1/2 1/2), добуток $(\vec{H}\vec{r}_i) = (hx + ky + lz)$ може набути значення:

$$\begin{cases} (\vec{H}\vec{r}_i) = 0 & \text{при } x = 0, y = 0, z = 0 \\ (\vec{H}\vec{r}_i) = \frac{1}{2}(h + k + l) & \text{при } x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2}, z = \frac{1}{2} \end{cases}$$

Відповідно, структурна амплітуда кристала з ОЦК-коміркою має вигляд:

$$F(hkl) = f(hkl) + f(hkl) \cdot \exp \pi i(h + k + l) \text{ або:}$$

$$\begin{cases} F(hkl) = 2f(hkl), & \text{при } h + k + l = 2n \\ F(hkl) = 0, & \text{при } h + k + l = 2n + 1 \end{cases}, \quad (1.52)$$

де n - цілі числа.

Отже в цьому випадку на дифрактограмах кристалів спостерігатимуться дифракційні максимуми від площин, сума індексів Міллера яких є парним числом: (110), (200), (211), (310), (220), (222)...

Для кристалів з ГЦК-кубічною коміркою, координати базисних атомів якої (000), (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2), отримаємо:

$$\begin{cases} (\vec{H}\vec{r}_i) = 0 & \text{при } x = 0, y = 0, z = 0 \\ (\vec{H}\vec{r}_i) = \frac{1}{2}(h + k) & \text{при } x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2}, z = 0 \\ (\vec{H}\vec{r}_i) = \frac{1}{2}(h + l) & \text{при } x = \frac{1}{2}, y = 0, z = \frac{1}{2} \\ (\vec{H}\vec{r}_i) = \frac{1}{2}(k + l) & \text{при } x = 0, y = \frac{1}{2}, z = \frac{1}{2} \end{cases}$$

Відповідно, вираз для структурної амплітуди кристала з ГЦК-коміркою буде мати вигляд:

$$F(hkl) = f(hkl) + f(hkl) \cdot \{\exp \pi i(h + k) + \exp \pi i(h + l) + \exp \pi i(k + l)\}$$

Звідси впливає наступний результат:

$$\begin{cases} F(hkl) = 4f(hkl) & \text{при } (h+k)=2n, (h+l)=2m, (k+l)=2p \\ F(hkl) = 0 & \text{в решти випадках} \end{cases},$$

де n, m, p - цілі числа.

Отже, на дифрактограмах ГЦК- кристалів спостерігатимуться відбивання від площин, індекси Міллера яких виражаються або парними або непарними числами, наприклад: (111), (200), (220), (311), (400), (420), (331).

Питання до розділу 1

1. Запишіть формулу Вульфа-Брегга.
2. В чому відмінність між когерентним та некогерентним розсіюванням?
3. Що таке атомна амплітуда розсіювання? Запишіть вираз для атомної амплітуди.
4. Як змінюється вигляд інтерференційної функції Лауе залежно від розмірів кристалітів?
5. Що таке поляризаційний множник розсіювання? Як поляризаційний множник залежить від кута розсіювання?
6. Які кристали називають мозаїчними? Запишіть вираз для визначення інтегральної інтенсивності дифракційних максимумів.
7. Подайте означення множника Лоренца та геометричного множника розсіювання.
8. Запишіть вираз для множника поглинання рентгенівських променів.
9. Чому рівний множник повторюваності групи площин $\{111\}$ кристалів кубічної сингонії?
10. Визначте правила погасання дифракційних максимумів в кристалах з гранецентрованою кубічною ґраткою.

Розділ 2

АПАРАТУРА ТА МЕТОДИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Генерування рентгенівського випромінювання

Для отримання рентгенівського випромінювання використовують спеціальні пристрої - рентгенівські трубки, принципову схему яких показано на рис. 2.1. Рентгенівська трубка – електровакуумний пристрій (діод), що складається з катодної частини для отримання та фокусування пучка (1, 5) та водоохолоджуваного анода (4). Вольфрамову спіраль (5) використовують як катод, що виступає джерелом пучка електронів. Корпус трубки складається зі скляної ізолюючої частини з виводами розжарювання катода (1) і металеві анодні частини (3, 4) для забезпечення надійного кріплення трубки в рентгенівському апараті та автоматичного з'єднання з системою водоохолодження. Анод повинен бути надійно заземленим, що передбачає з'єднання з корпусом апарата. Для випускання рентгенівського випромінювання в анодній частині передбачені вікна, які закриті вакуум-щільною берилієвою фольгою (2, 6).

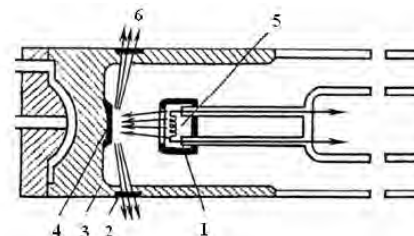


Рис. 2.1. Принципова схема рентгенівської трубки

Робочу точку на вольт – амперній характеристиці трубки (рис. 2.2) вибирають на ділянці насичення анодного струму, що дозволяє стабілізувавши розжарювання катода, стабілізувати анодний струм та робочу потужність трубки.

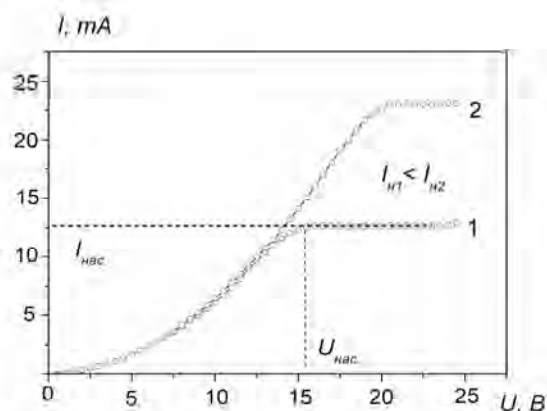


Рис. 2.2. Вольт - амперна характеристика рентгенівської трубки

Пучок електронів, прискорений різницею потенціалів, прикладеною між катодом та анодом і сформований електростатичною системою трубки, потрапляє на визначену ділянку анода -фокус, що є безпосереднім джерелом рентгенівського випромінювання. Розміри фокуса визначають інтенсивність та геометрію дифракційної картини. В структурних дослідженнях використовують дві повністю відмінні схеми експерименту:

а) спостереження дифракційної картини в широкій ділянці кутів розсіяння для визначення інтегральних характеристик дифракційних максимумів для вивчення правильної структури кристала;

б) спостереження дифракційної картини у порівняно вузькій кутовій ділянці для визначення диференціальних характеристик дифракційних максимумів (дифракційний контраст, тонка структура дифракційних максимумів). Цей метод використовують для вивчення дефектної структури речовини.

У першому випадку використовуються паралельні або розбіжні пучки променів розміром 0,1-0,5 мм, що після дифракції фоку-

суються в лінію, розмір якої приблизно дорівнює ефективному розміру фокусної плями. Оптимальні розміри фокуса трубки становлять від (0,4 x 0,4) мм до (1 x 1) мм залежно від розмірів зразка. Для методів, що використовують фокусування розсіяного випромінювання розмір фокуса змінюється в межах (0,05-0,1) x (10-12) мм.

В другому випадку ефективний розмір фокусної плями повинен бути значно меншим, зокрема в методах визначення субструктурних характеристик кристалів він не має перевищувати розміру досліджуваних ділянок речовини (0,001-0,1) мм.

2.2. Неперервний та характеристичний спектр рентгенівського випромінювання

Спектр випромінювання рентгенівських трубок для структурного аналізу містить у собі дві компоненти:

1) *неперервний спектр* гальмівного випромінювання, що виникає внаслідок гальмування високоенергетичних електронів на аноді трубки. Спектр характеризується неперервним розподілом енергій рентгенівських променів (рис. 2.3). Слід звернути увагу на наявність у спектрі короткохвильової межі, що відповідає максимальній енергії електронів:

$$\lambda_{\min} = \frac{ch}{eV} = \frac{12,39}{V},$$

де V – прискорювальна напруга, прикладена між катодом і анодом.

Зі збільшенням напруги, короткохвильова межа спектра зміщується в напрямку менших довжин хвиль. У напрямку більших довжин хвиль спектр обмежується прозорістю матеріалу вихідних вікон трубки (берилієва фольга завтовшки з 0,2 мм) та поглинанням у повітрі. Інтенсивність неперервного спектру визначаємо формулою:

$$J_{\text{неп.}} = k_1 i V^2 Z, \quad (2.1)$$

де, i - величина анодного струму, V - анодна напруга, Z – порядковий номер матеріалу анода, k_1 - коефіцієнт пропорційності.

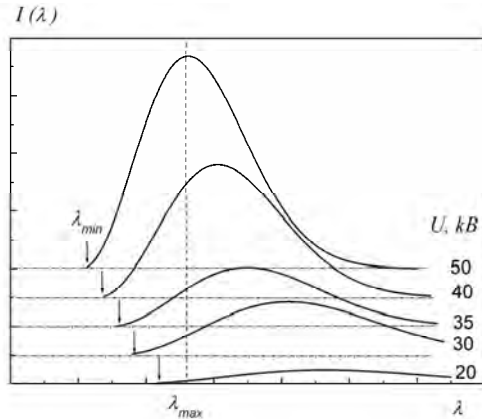


Рис. 2.3. Неперервний спектр рентгенівського випромінювання

2) *характеристичний спектр* випромінювання виникає, якщо енергія електронів перевищує потенціал збудження внутрішніх електронних оболонок атомів матеріалу анода. В цьому випадку спостерігається збудження атомів, оскільки електрони переходять на вищі оболонки. Із поверненням атома до початкового стану випромінюється квант, енергія якого дорівнює різниці енергій оболонок атома. Найінтенсивнішими в характеристичному спектрі є лінії K_α та K_β . Лінія K_α виникає внаслідок переходу електронів з L на K -оболонку. Лінія містить дві компоненти ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$), обумовлені переходами $2p_{1/2} - 1s_{1/2}$, $2p_{3/2} - 1s_{1/2}$ (рис. 2.4).

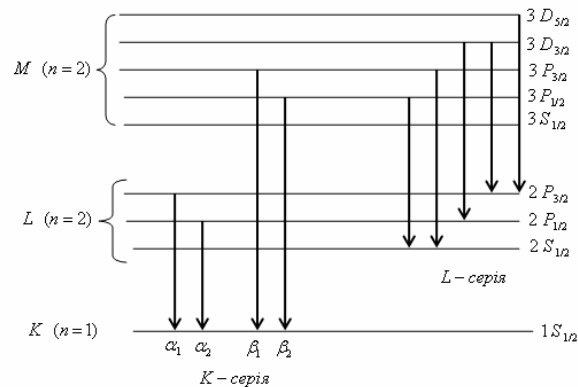


Рис. 2.4. Схема енергетичних рівнів атома

Лінія K_β виникає під час переходу електронів з M на K -оболонку (переходи $3p_{3/2} - 1s_{1/2}$, $3p_{1/2} - 1s_{1/2}$). Інтенсивність ліній характеристичного спектру визначаємо таким способом:

$$J_{\text{хар.}} = k_2 i (V - V_3)^n, \quad (2.2)$$

де $n \approx 1.7$, i - величина анодного струму, V - анодна напруга, V_3 - потенціал збудження K -оболонки. Як видно з рис. 2.5, лінії K_α , K_β характеристичного випромінювання накладаються на неперервний спектр рентгенівської трубки.

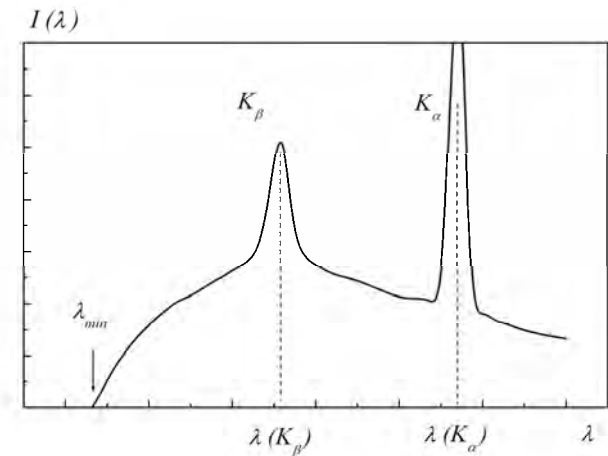


Рис. 2.5. Повний спектр випромінювання рентгенівської трубки

На дифракційних спектрах компоненти дублету лінії K_α розділяються лише на великих кутах дифракції, тому здебільшого їх приймають за одну лінію з довжиною хвилі:

$$\lambda_c = \frac{\lambda_{K\alpha 1} + 2\lambda_{K\alpha 2}}{3} \quad (2.3)$$

Довжини хвиль ліній K_α для різних матеріалів анода трубки наведено в таблиці 2.1.

Таблиця. 2.1

Довжини хвиль ліній характеристичного спектра

Випромінювання	Довжина хвилі, Å
Cu K α	1,5418
Co K α	1,7902
Ni K α	1,6578
Mo K α	0,7093
Cr K α	2,2896
Fe K α	1,9360

ККД рентгенівської трубки, здебільшого не перевищує 0,5-1%. Тому, вибираючи оптимальні режими роботи, враховують такі показники, як термічна стійкість анода трубки (температура плавлення, характер відводу тепла) та гранично допустимий струм розжарювання катоду. Анодну напругу вибирають залежно від досягнення оптимального співвідношення інтенсивності характеристичного та неперервного випромінювання. За відсутності монохроматизації первинного випромінювання, оптимальна робоча напруга приблизно у три рази перевищує потенціал збудження K – оболонки ($V \approx 3V_s$). В цьому випадку частка характеристичного випромінювання в загальному спектрі рентгенівської трубки досягає 80%.

Виділимо основні процеси взаємодії рентгенівського випромінювання з атомами речовини:

- 1) когерентне (пружне) розсіювання без зміни довжини хвилі випромінювання
- 2) некогерентне (комptonівське) розсіювання супроводжується зміною енергії фотона
- 3) флуоресцентне випромінювання виникає внаслідок поглинання фотонів що супроводжується фотоефектом або повторним випромінюванням фотонів з енергією близькою характеристичному спектрові.

Для легких елементів (C, B, N) інтенсивність некогерентного розсіювання у 5–6 разів перевищує пружне, тоді як для важких елементів його частка у повній інтенсивності розсіювання є незначною. Флуоресцентне випромінювання спостерігається у разі близькості довжини хвилі первинного випромінювання до одного з країв поглинання атомів речовини. Наявність флуоресцентного розсіювання

суттєво спотворює дифракційну картину. Для його усунення необхідно вибирати матеріал аноду трубки таким, що його атомний номер не перевищував атомний номер досліджуваної речовини був або значно більшим ніж останній останнього. В цьому випадку флуоресценція збуджується більш слабким K_β -випромінюванням.

Зазначені процеси призводять до зменшення інтенсивності згідно з законом:

$$I = I_0 \exp(-\mu x),$$

де μ – лінійний коефіцієнт поглинання, x – відстань, пройдена променем.

Для характеристики поглинальної здатності речовини здебільшого використовують масовий коефіцієнт поглинання ($\frac{\mu}{\rho}$). Ця величина не залежить від структурного стану і для складної за хімічним складом речовини може бути розрахована за такою формулою:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^n c_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i,$$

де c_i – масова частка i -го компонента речовини.

Як видно з рис. 2.6, спостерігається немонотонна зміна коефіцієнта поглинання зі зміною довжини хвилі випромінювання. Для енергій, що відповідають за збудження електронних оболонок, спостерігається стрибок поглинання, у проміжних інтервалах енергій зміна коефіцієнта $\mu(\lambda)$ є пропорційна до λ^3 . Характер залежності $\mu(\lambda)$ використовують для зміни спектрального складу випромінювання (фільтрація). Фільтри широко використовують для монохроматизації випромінювання. Зокрема, фільтри, виготовлені з легких елементів, таких як Al, використовують для поглинання довгохвильового випромінювання.

Якщо речовина фільтра є такою, що стрибок поглинання лежить між K_α та K_β – лініями первинного випромінювання, то такий фільтр ефективно поглинатиме K_β - випромінювання і значно менше K_α , тому може бути використаний як селективно поглинальний

фільтр. В таблиці 2.2 наведено основні характеристики фільтрів, які забезпечують поглинання K_{β} -випромінювання.

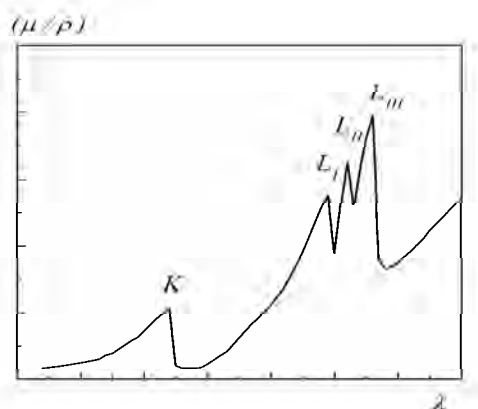


Рис. 2.6. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі випромінювання

Таблиця 2.2

Фільтри для поглинання K_{β} -випромінювання

Матеріал		$I(K_{\alpha}) / I(K_{\beta})$ (первинний пучок)	Товщина фільтра для $I(K_{\alpha}) / I(K_{\beta}) = 500$, мм (дифрагований пучок)
Анод	Фільтр		
Mo	Zr	3,9	0,114
Cu	Ni	5,6	0,020
Ni	Co	5,6	0,019
Co	Fe	5,7	0,018
Fe	Mn	5,7	0,018
Cr	V	5,1	0,018

Щоб отримати дифракційну картини у порівняно вузькому спектральному інтервалі довжин хвиль, використовують метод диференціальних фільтрів (фільтри Росса). В цьому випадку отримують дифракційний спектр зразка, використовуючи послідовно два фільтри із краями поглинання λ_{K1} та λ_{K2} . Товщини фільтрів підбирають таким чином, щоб поглинання для кожного з них було

однаковим, коли $\lambda < \lambda_{K1}$ та $\lambda > \lambda_{K2}$. Різниця дифракційних спектрів визначатиметься випромінюванням в спектральному інтервалі $\lambda_{K1} < \lambda < \lambda_{K2}$.

2.3. Використання дифрактометрів у рентгенодифракційних дослідженнях

Для рентгенодифракційних досліджень використовують спеціальні пристрої - дифрактометри. Типову структурну схему рентгенівського дифрактометра наведено на рис. 2.7. Розгляньмо роботу основних вузлів дифрактометра. Високовольтний блок живлення, що містить генераторний пристрій (1), блоки стабілізації анодного струму та анодної напруги (2) використовують для живлення рентгенівської трубки (3).

Гоніометричний пристрій (4) забезпечує сумісний (або роздільний) рух зразка і детектора відносно напрямку первинного променя. Гоніометр призначений для фіксації зразка, коліматорів первинного та розсіяного променів, а також для обертання зразка (детектора). Зокрема, гоніометри, що використовуються в дифрактометрах типу ДРОН, забезпечують кутове переміщення зразка (детектора) з швидкостями $1/32, 1/16, \dots, 8, 16^{\circ}/\text{хв}$. Під час експерименту зразок обертається із двічі меншою швидкістю ніж детектор. Для задавання швидкості переміщення використовують редуктор гоніометра. Кутові положення зразка та детектора визначають за лімбами, зображення яких проектується на шкалу гоніометра. Крім того, є можливою автоматична реєстрація кутів за допомогою пристроїв автоматичного керування. Точність визначення кутів дифракції в гоніометрах не перевищує $0,005^{\circ}$.

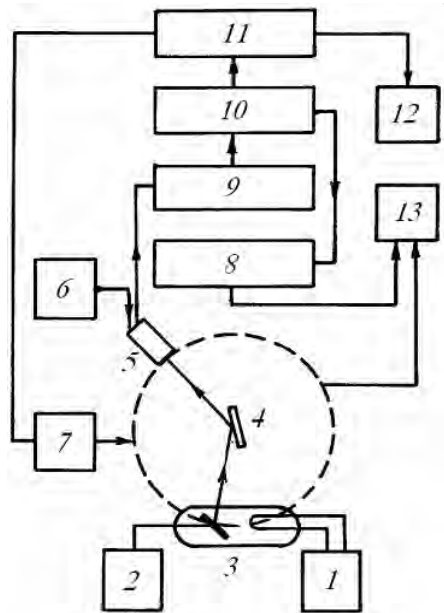


Рис. 2.7. Структурна схема рентгенівського дифрактометра:

- 1 - генераторний пристрій; 2 - блок стабілізації анодного струму та напруги;
- 3 - рентгенівська трубка; 4 - гоніометричний пристрій; 5 - детектор розсіяного випромінювання; 6 - високовольтний блок живлення детектора; 7 - блок автоматичного керування гоніометром; 8 - інтенсиметр; 9 - широкосмуговий підсилювач імпульсів; 10 - диференціальний дискримінатор імпульсів;
- 11 - перераховувальний пристрій; 12 - дискретний реєстратор імпульсів;
- 13 - аналоговий реєстратор імпульсів.

Перш ніж проводити дифрактометричні вимірювання, гоніометр слід ґрунтовно від'юстувати. Юстування гоніометра передбачає, що:

- фокус рентгенівської трубки та приймальна щілина детектора розміщуються на колі, центр якого знаходиться на осі гоніометра (гоніометричне коло);
- у нульовому положенні детектора лінія, що з'єднує середину фокуса трубки та вісь обертання детектора (нульова лінія), повинна проходити через середину аналітичної щілини детектора;
- нульовому положенні детектора поверхня зразка суміщена з нульовою лінією та віссю обертання гоніометра;

- розбіжний первинний пучок повинен однаково омивати вісь обертання праворуч і ліворуч. Для цього в нульовому положенні детектора поверхня зразка повинна навіпіл ділити первинний пучок у положеннях зразка $\vartheta_{zp} = 0^\circ$ та $\vartheta_{zp} = 180^\circ$.

Детектор рентгенівського випромінювання (5), оснащений високовольтним блоком живлення (6), використовують для реєстрації квантів розсіяного рентгенівського випромінювання. У більшості дифрактометрів в детекторі розсіяного випромінювання виступає сцинтиляційний лічильник, який поєднує люмінесцентний кристал NaJ(Ta) та фотоелектронний помножувач (ФЕП, рис. 2.8). Кванти рентгенівського випромінювання викликають сцинтиляції, коли потрапляють у кристал. Світлові кванти на виході з кристала фотокатод помножувача перетворює на пучок електронів. Прискорені електричним полем, електрони, потрапляючи на перший динод помножувача, збуджують вторинні електрони. Внаслідок такого помноження числа електронів на наступних динодах-емітерах, на виході пристрою формується імпульс напруги з амплітудою, що пропорційна енергії квантів. Оскільки амплітуда імпульсу змінюється в межах від 2 до 300 мВ, виникає необхідність підсилення сигналу в 10^3 - 10^4 разів. Для підсилення імпульсів з виходу детектора використовують широкосмуговий підсилювач (9). Підсилювач призначений для збільшення амплітуди імпульсів до величин, необхідних для роботи наступних вузлів електронно-обчислювальної системи. У дифрактометрах передбачена можливість дискретної зміни коефіцієнту підсилення в межах 10^2 - 10^4 . Рівень шумів на виході підсилювача не перевищує 150 мкВ.

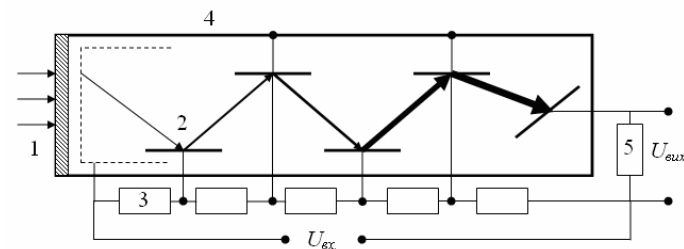


Рис. 2.8. Принципова схема фотоелектронного помножувача
1 – вхідне вікно детектора; 2 - диноди ФЕУ; 3 - обмежувальні опори;
4 - корпус детектора, 5 - навантажувальний опір

Розгляньмо основні характеристики детекторів розсіяного випромінювання.

1) Лінійність.

Амплітуда імпульсів на виході лічильника є пропорційною енергії квантів у широкому діапазоні енергій від 1 до 100 кеВ. Така властивість сцинтиляційного детектора дозволяє використовувати диференціальну дискримінацію імпульсів, тобто реєстрацію імпульсів, енергія яких відповідає конкретному інтервалу. Отже, з повного спектру розсіяного випромінювання можна виокремити імпульси, що відповідають монохроматичному випромінюванню. Для цього в дифрактометрах використовують автоматичні диференціальні дискримінатори (10). Одноканальний дискримінатор імпульсів призначений для амплітудного аналізу спектра вихідного сигналу. Енергетичний спектр рентгенівського випромінювання можна розділити на короткохвильову, характеристичну та довгохвильову частини неперервного та флуоресцентного випромінювання. Відповідно, сигнали на виході детектора характеризуються різними значеннями амплітуди. Потрібно зауважити, що шумові сигнали здебільшого мають незначну амплітуду порівняно з робочими. Дискримінатор обмежує проходження імпульсів знизу та зверху, тим самим пропускаючи імпульси, енергія яких відповідає характеристичному випромінюванню. Цей діапазон регулюється величиною вікна дискримінатора (a) та положенням нижнього рівня дискримінації (U_n). Параметри дискримінатора добирають експериментально, вимірюючи криву амплітудного розподілу імпульсів (рис. 2.9). Така крива показує залежність інтенсивності розсіяння від значення амплітуди (енергії) імпульсів на виході дискримінатора. Змінюючи коефіцієнт підсилення та напругу на вході ФЕП, встановлюють максимум кривої на середину енергетичної шкали. Для цього вимірюють залежність інтенсивності первинного випромінювання від значення нижнього рівня дискримінатора. Півширина кривої розподілу відповідає величині вікна дискримінатора ΔU , а положення максимуму дозволяє визначити

амплітуду вихідного сигналу $U_{\max} = \frac{U_n^{\max}}{K}$, де K - коефіцієнт підсилення. Здебільшого ширину вікна вибирають дещо більшою

($\Delta U \approx 1,5 a$), тоді абсциса точки A відповідатиме нижньому рівню дискримінації, а ділянка ($U_n, U_n + \Delta U$) визначатиме діапазон енергій вихідних сигналів. Для збільшення роздільної здатності дифракційної картини рекомендується зменшити ширину вікна, однак тоді інтенсивність максимумів зменшиться. В дискримінаторах імпульсів передбачено як двостороннє обмеження діапазону енергій імпульсів (диференціальний режим), так і їх одностороннє обмеження (інтегральний режим, при якому реєструються сигнали з амплітудою, що перевищує U_n).

2) Амплітудне розділення сцинтиляційного детектора.

Особливістю реєстрації розсіяного випромінювання детектором є розкид амплітуд імпульсів, що виникають у лічильнику від потоку квантів з однаковою енергією. Навіть за умови використання в дифрактометрах монохроматизованого випромінювання, спостерігатиметься близький до гаусового амплітудний розподіл імпульсів (рис. 2.10). Під амплітудним розділенням детектора розуміють відношення півширини кривої розподілу a до абсциси максимуму ϵ кривої $w = \frac{a}{\epsilon}$. Як видно, з рис. 2.10 ця величина змінюється від 36% для Мо Ка до 64% V Ка- випромінювання.

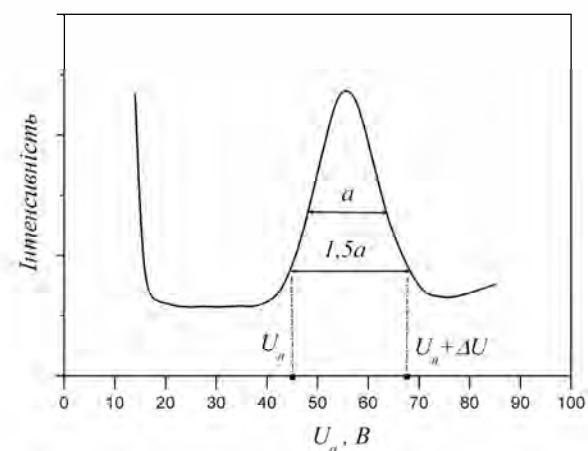


Рис. 2.9. Крива амплітудного розподілу імпульсів

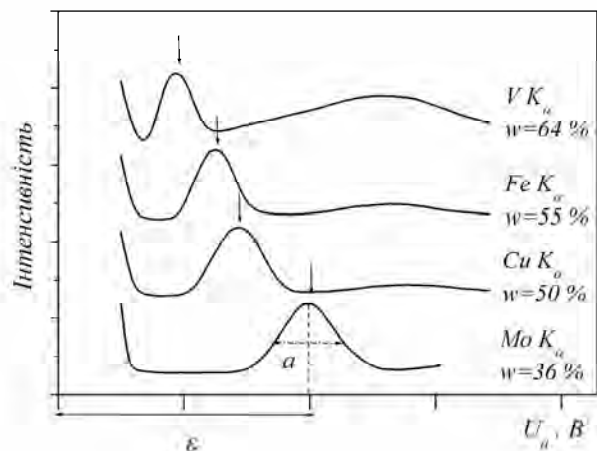


Рис. 2.10. Амплітудний розподіл імпульсів для різних довжин хвиль випромінювання

3) ефективність

Ефективність детектора визначається відношенням числа зареєстрованих квантів до повного числа квантів. Для сцинтиляційних детекторів ефективність досягає 90-98% залежно від довжини хвилі випромінювання. Зменшення ефективності з боку коротких хвиль зумовлене збільшенням проникності рентгенівського випромінювання, тоді як з боку довгих хвиль ця величина зменшується через поглинання входних променів входним вікном лічильника. Щоб зменшити поглинання в довгохвильовій ділянці спектра, використовують такі слабко поглинальні речовини як слюда (завтовшки 10 мкм), алюміній (20 мкм) або вакуумно щільний берилію (0,1 мм).

Перераховувальний пристрій (11), оснащений дискретним реєстратором імпульсів (12), та блок автоматичного керування гоніометра (7) забезпечують роботу дифрактометра в режимі дискретного переміщення зразка та детектора з фіксованим кутовим кроком та часом вимірювання інтенсивності в кожній точці кутового інтервалу. Здебільшого, в сучасних дифрактометрах роль пристроїв керування та реєстрації інформації виконують комп'ютери із спеціальним програмним забезпеченням.

Іншим методом реєстрації дифракційної картини є неперервне переміщення зразка та детектора з фіксованою кутовою швидкістю та вимірювання швидкості рахунку імпульсів. Для цього, в дифрактометрах використовують спеціальні пристрої - інтенсиметри (8). Інтенсиметр є реостатно-ємнісною інтегрувальною ланкою (рис. 2.11). Цей пристрій усереднює значення входного сигналу за час, який близький до постійної часу $\tau = RC$. Середнє значення напруги зарядки конденсатора залежить від частоти слідування імпульсів і вимірюється вольтметром до виходу якого підключено аналоговий або цифровий реєструвальний пристрій (13). Постійна RC визначає час усереднення, а отже, і спотворення форми дифракційного максимуму. В дифрактометрах величину RC змінюють у широких межах (0,5-20 с) в залежності від характеру роботи.

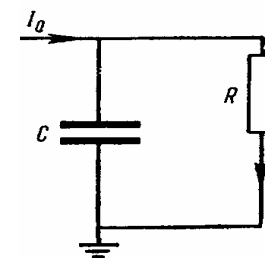


Рис. 2.11. Принципова схема інтенсиметра (I_0, I – входний та вихідний сигнали)

2.4. Рентгенооптичні схеми вимірювання дифракційних спектрів

Використання дифрактометричного методу передбачає фокусування розсіяного на приймальній щілині детектора. В дифрактометрах передбачено різні способи фокусування, які дозволяють отримувати достатню роздільну здатність дифракційної картини при значній світлосилі дифрагованого випромінювання.

У дифрактометричному аналізі плоских полікристалічних зразків найбільшого поширення набула схема фокусування Бреґа - Брентано (рис. 2.12). Ця схема ґрунтується на рівності вписаних кутів, що опираються на одну і ту ж дугу. В цьому випадку фокус трубки (F), приймальна щілина (S) та поверхня зразка (P)

розташовані на одному колі (коло фокусування). Зразок розміщується в центрі кола, що проходить через фокус та приймальну щілину детектора (гоніометричне коло). Після повороту детектора на кут 2ϑ , зразок слід повернути на кут ϑ , таким чином площина зразка залишається дотичною до кола фокусування, радіус якого змінюється в залежності від кута дифракції $r_f = \frac{R_f}{2\sin(\vartheta)}$, де

R_f - радіус гоніометричного кола.

Оскільки у реальних експериментах поверхня зразка відхиляється від фокального кола, тому фокусування не є ідеальним. Щоб досягнути задовільного фокусування, слід обмежити розбіжність первинного пучка в площині фокального кола. Для цього використовують щілину D_1 (рис. 2.13).

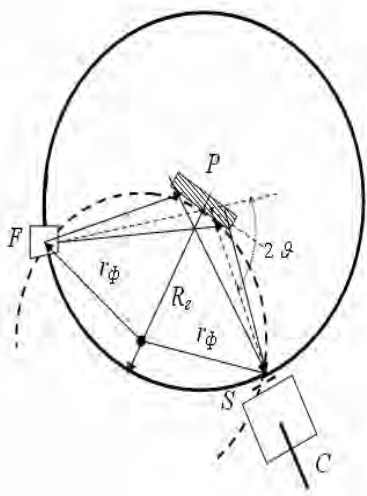


Рис. 2.12. Схема фокусування Брега-Брентано

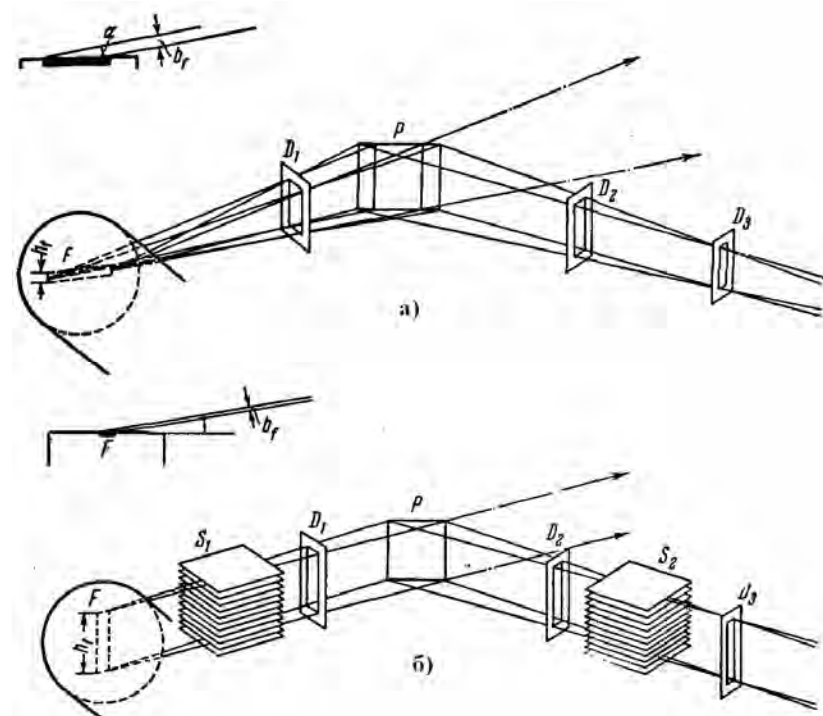


Рис. 2.13. Рентгенооптичні схеми дифрактометра

Щоб досягнути високої роздільної здатності, використовують точкове джерело, яке розміщують на фокальному колі (рис. 2.13, а). Таким джерелом виступають проекція фокальної плями на аноді трубки, вузька щілина або фокус монохроматора. Для збільшення світлосили первинного пучка раціональніше використовувати проекцію фокальної плями. З цього огляду метою збільшують розміри фокальної плями h_f в напрямку, перпендикулярному площині фокального кола (рис. 2.13, б). Розбіжність первинного пучка у вертикальному напрямку призводить до зміщення та спотворення форми дифракційного максимуму. Щоб уникнути цього ефекту використовують щілини Соллера (S_1 , S_2) на первинному та розсіяному пучках. Щілина Соллера - це складка плоско-

паралельних пластинок, розміщених на невеликій відстані одна до одної. Використання щілин Соллера дозволяє зменшити вертикальну розбіжність пучка до $1-2^\circ$.

Отже, можливі дві схеми фокусування, які передбачають:

1) вертикальні розміри проекції фокальної плями $h_f \approx 1-3 \text{ mm}$, звичайна щілина для обмеження вертикальної розбіжності, розміри проекції в площині фокального кола $b_f \approx 0,2-0,3 \text{ mm}$ (рис. 2.13, а);

2). вертикальні розміри проекції фокальної плями $h_f \approx 10-12 \text{ mm}$, система щілин Соллера, розміри проекції в площині фокального кола $b_f \approx 0,05 \text{ mm}$. Кут проекції фокальної плями відносно площини анода становить $\alpha \approx 3-6^\circ$. (рис. 2.13, б). Щілина D_2 , встановлена перед щілиною Соллера S_2 , призначена для зменшення фонового розсіяння. Приймальна щілина детектора D_3 може змінюватись за шириною і висотою. Ширина щілини Δx визначає кутову роздільну здатність детектора:

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta x}{R_c} \quad (2.4)$$

де R_c – радіус гоніометра.

Зміною висоти щілини регулюється рівень спотворень форми дифракційного максимуму та величина інтенсивності дифрагованого випромінювання. Крім того, для досягнення максимальної світлосили передбачено переміщення детектора перпендикулярно до осі гоніометра. Для встановлення плоских зразків використовують тримачі різного типу, конструкція яких передбачає механізм суміщення поверхні зразка з віссю гоніометра. Як видно з формули (2.4), із збільшенням радіусу гоніометра зростає роздільна здатність детектора. На практиці використовують гоніометри з радіусами в межах 185 -240 мм. Використовувати гоніометри із більшими радіусами просто недоцільно через значне поглинання та розсіяння рентгенівських променів в повітрі.

Схема фокусування Брега-Брентано передбачає відбивання рентгенівського пучка від поверхні зразка. В цьому методі кут $\pi - 2\vartheta$ між напрямками первинного та розсіяного променів ді-

литься навпіл нормалю до поверхні зразка (рис. 2.14). Як випливає з інтерференційного рівняння Лауе $\vec{H}_{(hkl)} \perp (\vec{s} - \vec{s}_o)$, вектор оберненої ґратки $\vec{H}_{(hkl)}$ для максимуму (hkl) повинен бути паралельним нормалі $\vec{N}_{(hkl)}$ до поверхні зразка. Звідси випливає, що дифракційний спектр формуватимуть відбивання від тих площин (hkl) , які є паралельними площині поверхні зразка.

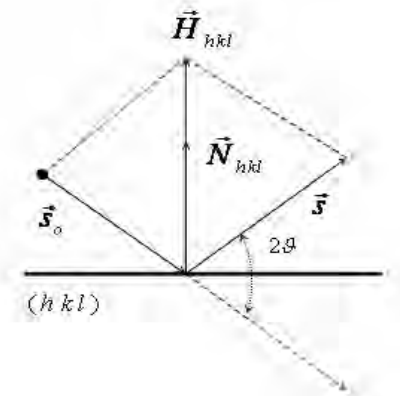


Рис. 2.14. Схема фокусування в режимі відбивання променів від поверхні зразка

Відзначимо, що в структурному аналізі органічних речовин, текстурованих матеріалів і т.п., часто виникає необхідність вимірювання дифракційних спектрів у режимі проходження рентгенівських променів через зразок. Найбільшого поширення набув метод, який запропонував Ленг. Цей метод дозволяє отримати як значну світлосилу, так і достатню роздільну здатність дифракційної картини. Як видно з рис. 2.15, нормаль до поверхні зразка ділить пополам кут між падаючим та дифрагованим пучком. Однак, в цьому випадку вектор $\vec{H}_{(hkl)}$ виявиться перпендикулярним до нормалі $\vec{N}_{(hkl)}$, а отже дифракційний спектр зразка формуватимуть відбивання від кристалографічних площин, які є перпендикулярними до площини поверхні зразка.

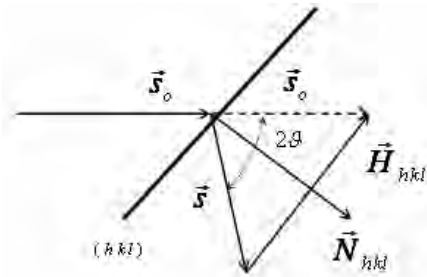


Рис. 2.15. Схема фокусування в методі проходження пучка променів

Одна зі схем методу Ленга зображена на рис. 2.16, а. Промені відбиті від площин зразка P формують розбіжний пучок з уявним фокусом F' , що розміщений на гоніометричному колі. Якщо перед детектором розмістити систему щілин Соллера, осі яких збігаються на гоніометричному колі, можна отримати кутове розділення, що визначається апертурою окремої щілини, в той час як світлосила залежатиме від кутового розходження системи. Останній, до речі, обмежується величиною вхідного вікна детектора. Можливі також інші варіанти реалізації методу Ленга, які передбачають:

- 1) використання вузьких паралельних пучків, обмежених діафрагмами D_1, D_2, D_3, D_4 (рис. 2.16, б);
- 2) використання широких паралельних пучків, горизонтальна розбіжність яких обмежується щілинами Соллера (рис. 2.16, в).

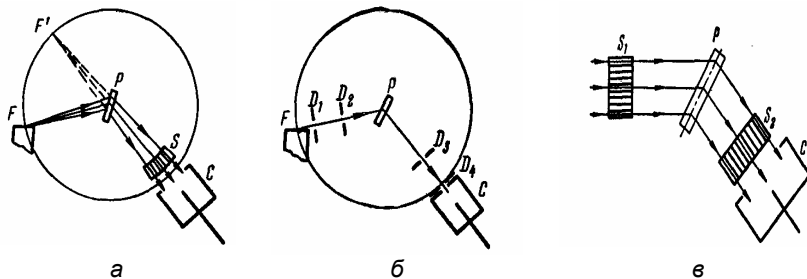


Рис. 2.16. Рентгенооптичні схеми, які реалізують метод Ленга

У структурному аналізі використовують монохроматичне K_α - випромінювання. Проте, спектр рентгенівської трубки містить як неперервний складник, так і лінію характеристичного K_β - випромінювання. Тому, для виокремлення зі спектра характеристичного K_α -випромінювання використовують різного типу монохроматори. Монохроматизація із відбиванням від кристала ґрунтується на використанні рівняння Вульфа-Брегга. Відбитий пучок променів використовуються у подальшому як первинний монохроматичний пучок. Монокристал встановлюють відносно до падаючого пучка під кутом, що визначається формулою Вульфа-Брегга:

$$\sin(\vartheta_m) = \frac{\lambda(K_\alpha)}{2d},$$

де d – міжплощинна відстань, що відповідає найінтенсивнішому максимуму кристала. Однак, слід врахувати, що в тому ж напрямку кристал відбиватиме вищі гармоніки з довжиною хвилі $\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3}, \dots$.

Для усунення цього ефекту доцільно використовувати такі кристали, в яких інтенсивність другої гармоніки невелика, наприклад (111) (CaF_2), (111) алмазу, (200) LiF і т.п. Оптимальним варіантом усунення вищих гармонік також є диференціальна дискримінація вихідних сигналів детектора.

Монохроматизація із відбиванням від кристала унеможливає неперервне та K_β - випромінювання. Основною вадою їх використання є суттєве зменшення інтенсивності. Тому, поряд зі структурною досконалістю, інтегральна інтенсивність є важливою характеристикою кристалу. Структурні характеристики (мозаїчність, розмір областей когерентного розсіяння) визначають як ступінь паралельності пучка (плоский монокристал) так і досконалість фокусування із використанням зігнутих монокристалів. Крім того, важливе значення мають радіаційна, хімічна та механічна стійкість кристала. Зокрема, методи фокусування передбачають пружну та пластичну деформацію кристалів. Важливу роль відіграє можливість отримання кристалів відповідного розміру та їх механічна обробка. Розгляньмо використання конкретних типів монохроматорів у задачах структурного аналізу.

Плоскі монохроматори, встановлені на первинному пучку, використовують для отримання вузького та паралельного пучка променів. Ступінь паралельності залежить від досконалості кристала. Зокрема, кристали алмазу, кальциту, кварцу дозволяють отримати дуже вузькі пучки, однак характеризуються слабкою світлосилою. Монокристали графіту, флюориту, фтористого літію чи кам'яної солі характеризуються меншою досконалістю мозаїчної будови, однак їх відбивна здатність значно більша. Одним із способів збільшення інтенсивності відбивання є зріз поверхні кристала на певний кут відносно відбивальних площин (рис. 2.17).

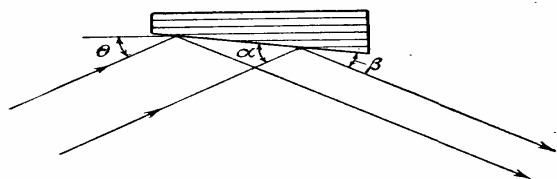


Рис. 2.17. Асиметричний плоский монохроматор
 α , β – кути між поверхнею кристала та падаючим (відбитим) пучками

Як видно з рис. 2.17 переріз відбитого пучка зменшується у відношенні $\frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)}$, а інтенсивність відбивання збільшується порівняно з симетричним випадком:

$$\frac{I_{asym}}{I_{sym}} = \frac{2 \sin(\alpha)}{\sin(\alpha) + \sin(\beta)} \quad (2.5)$$

Зменшення кута β мало б приводити до збільшення інтенсивності відбивання, однак простежується суттєве поглинання пучка дефектним поверхневим шаром. Оптимальну величину кута β можна обчислити наступним чином:

$$\beta_{opt} = \sqrt{\mu d \sin(2\vartheta)}$$

Встановлено, що значення кута зрізу $5-10^\circ$ забезпечує збільшення інтенсивності приблизно у півтора раза.

Рентгенооптичну схему дифрактометра з плоским кристалом на первинному пучку зображено на рис. 2.18. Вузол монохроматора, в центрі якого розміщений монокристал, встановлюють у спеціальне гніздо гоніометричного пристрою, при цьому центральна вісь кристала-монохроматора повинна проходити через гоніометричне коло.

Особливу цінність становить схема монохроматизації з плоским кристалом на дифрагованому пучку (Рис. 2.19). Такий варіант розміщення кристала дозволяє досягнути монохроматизації випромінювання і повністю усунути флуоресцентне та радіоактивне випромінювання зразка. В сучасних дифрактометрах широко використовують схему з розміщенням на дифрагованому пучкові плоского кристалу піролітичного графіту з площиною відбивання (002). Використовуючи графіт як кристал-монохроматор, можемо отримати значну світлосилу і достатнє кутове розділення дифракційної картини. В цій схемі, вхідна щілина монохроматора та фокус трубки розміщуються на гоніометричному колі. Вісь кристалу проходить через центр кола, яке містить вхідну щілину монохроматора та приймальну щілину детектора.

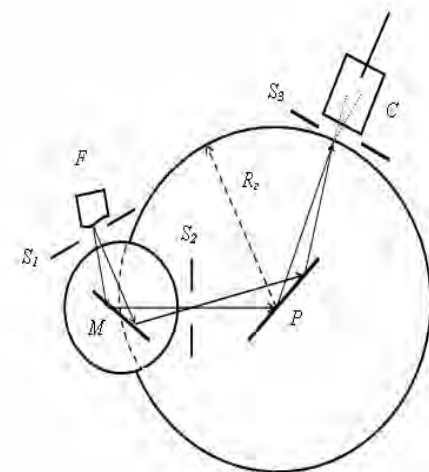


Рис. 2.18. Рентгенооптична схема дифрактометра з плоским кристалом на первинному пучку, F - фокус трубки, S_1 - вхідна щілина монохроматора, M - кристал, S_2, S_3 - обмежувальні щілини, P - зразок, C - детектор

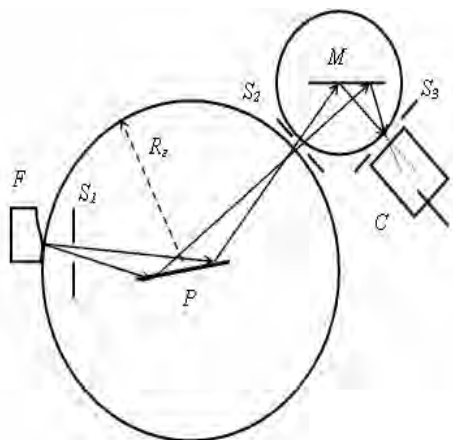


Рис. 2.19. Рентгенооптична схема дифрактометра з плоским кристалом на дифрагованому пучку (F – фокус трубки, S_1 – вхідна щілина первинного пучка, S_2 – вхідна щілина монохроматора, M – кристал, S_3 – приймальна щілина, C – детектор)

Завдяки *фокусувальним монохроматорам* можна суттєво збільшити світлосилу рентгеновського пучка. В дифрактограметрах зі схемою фокусування Брегга –Брентано передбачено використання фокусувальних монохроматорів, як на первинному так і розсіяному пучках. Рентгенооптичні схеми застосування цього способу монохроматизації наведені на рис. 2.20. Найбільшого поширення набув варіант з розміщенням монохроматора Йоганна на первинному пучку для режиму відбивання (рис. 2.20, а). Використовується цей варіант і для режиму на проходження (Рис. 2.20, в).

Можна простежити, що кутова роздільна здатність монохроматора визначає ширина щілини D_1 , або ж ширина фокуса монохроматора, що залежить від ширини фокуса трубки та ступеня мозаїчності кристала. Ці параметри, а також відстані FM та D_1M визначають і спектральний інтервал довжин хвиль. Використовуючи монохроматор Йоганна, можна суттєво зменшити рівень фону, а також виключити компоненту $K_{\alpha 2}$ лінії K_{α} , якщо ширина проєкції фокусу та щілини D_1 є досить невеликого розміру. Вадою цього способу монохроматизації є зменшення інтенсивності характеристичного випромінювання у 5–6 разів.

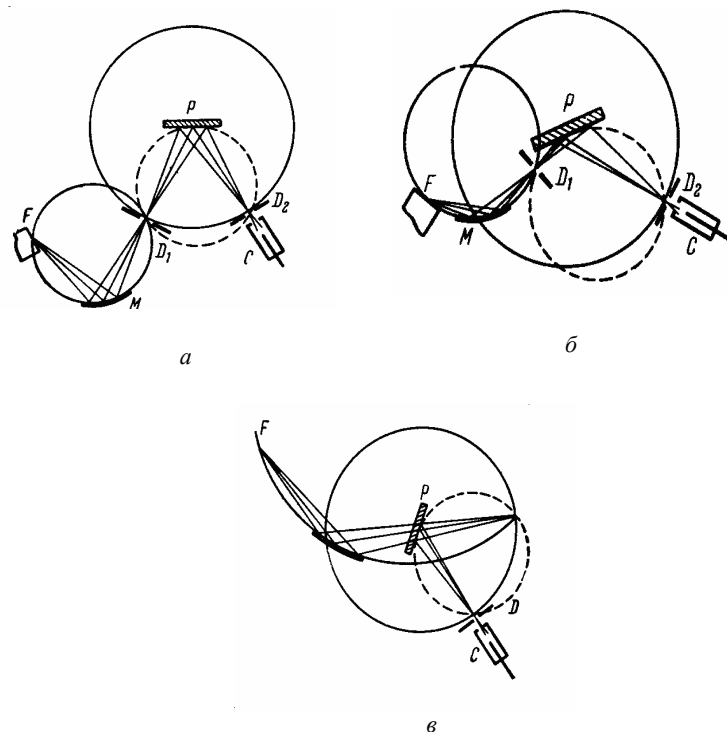


Рис. 2.20. Рентгенооптичні схеми з фокусувальним монохроматором на первинному пучку: а - симетричний; б - асиметричний варіант в режимі відбивання; в - асиметричний варіант в режимі проходження

Становить інтерес також асиметричний варіант монохроматизації (рис. 2.20, б). В цьому випадку вісь кристала розміщена на гоніометричному колі, а фокальне коло проходить через вихідну щілину монохроматора D_1 , приймальну щілину D_2 та вісь зразка P . Перевагою цього способу є зменшення оптичного шляху та збільшення світлосили пучка, однак слід врахувати порушення співвідношення швидкостей обертання зразка і детектора.

Застосовуючи фокусувальні монохроматори на дифрагованому пучку, можна повністю усунути флуоресцентне випромінювання, а також за вузького спектрального інтервалу позбутись фону, зумовленого некогерентним розсіянням. Можна виокремити два

найпоширеніші варіанти використання фокусувального монохроматора на відбитому пучку:

1) режим на відбивання з монохроматором Йоганна. В цьому випадку роздільну здатність визначають ширини щілин D_1 , D_2 , відстані D_1M , D_2M (рис. 2.21, а). Треба відзначити, що роздільна здатність методу практично не залежить від ступеня досконалості кристала.

2) режим на просвіт з монохроматором Йоганна. Розсіяне зразком випромінювання фокусується монохроматором на приймальній щілині детектора (рис. 2.21, б). Зазначений спосіб монохроматизації доцільно використовувати для речовин, що слабо поглинають рентгенівські промені.

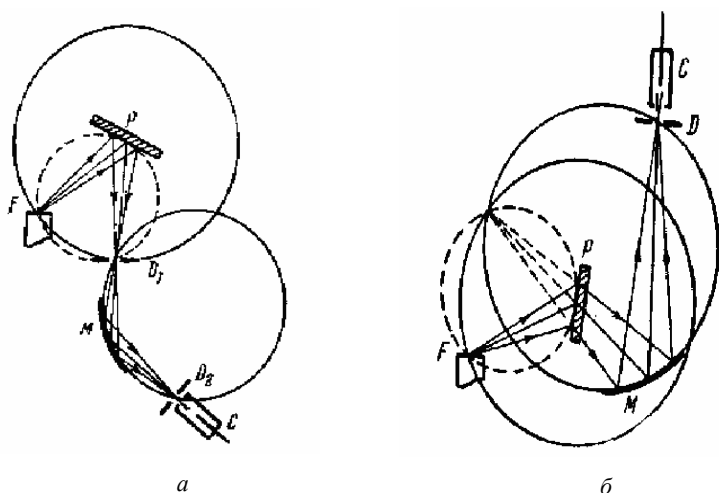


Рис. 2.21. Рентгенооптична схема з фокусувальним монохроматором на дифрагованому пучку, а – режим відбивання, б – режим проходження

2.5. Особливості реєстрації дифракційної картини дифрактометричним методом

2.5.1. Статистична похибка вимірювання інтенсивності розсіяння в режимі покровового сканування

Розподіл квантів рентгенівського випромінювання в часі описується розподілом Пуассона. В цьому випадку інтенсивність у довільній точці в серії з n вимірювань оцінюватиметься, як середня величина $\langle N \rangle$, середньоквадратичне відхилення якої визначають за формулою:

$$\sigma = \pm \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\langle N \rangle - N_i)^2}}{\sqrt{n-1}} \quad (2.6)$$

У випадку одноразового вимірювання, середньоквадратичне відхилення від істинного значення:

$$\sigma = \sqrt{N},$$

а відносна похибка вимірювання інтенсивності:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Під час вимірювання інтенсивності дифрагованого випромінювання за наявності фонового розсіяння, число квантів, зареєстрованих за одиницю часу $n_d = n - n_f$, а абсолютна та відносна похибка вимірювання інтенсивності рівні:

$$\sigma = \sqrt{(n + n_f)T}, \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{(n_d + 2n_f)}}{n_d \sqrt{T}} = \sqrt{\frac{(1 + 2k_f)}{n_d T}}, \quad (2.7)$$

де T – час експозиції, n_f – число квантів фонового розсіяння,

$k_f = \frac{n_d}{n_f}$ – відносний рівень фону на дифрактограмі.

Отже, якщо $k_f = 1$, то для досягнення тієї ж точності вимірювання інтенсивності, що й без фонового розсіювання, час експозиції T потрібно збільшити втричі. За потреби окремих вимірювань n та n_f час експозиції збільшується у 6 разів. Таким чином, наявність фонового розсіювання суттєво впливає на точність вимірювання. Для характеристики якості дифракційного спектра вводиться параметр $\alpha = \sqrt{\frac{n_d}{k_f}}$, який показує, що точність визначення слабких ліній на дифрактограмі є пропорційна параметру α , коли $k_f \ll 1$.

За неперервної реєстрації дифракційного спектра похибку вимірювання інтенсивності лінії можна визначити за наведеними вище формулами, замінивши час експозиції T на постійну часу інтегрування $2RC$. Слід зауважити, що цей результат справедливий за умови $RC \leq t$, де t – час реєстрації дифракційної лінії. У випадку $RC \geq t$, похибку вимірювання можна обчислити за формулою:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{(1 + RC / (2t(1 - 2RC \ln 2/t)))}{2nRC}} \quad (2.8)$$

2.5.2. Фактори, що впливають на профіль дифракційного максимуму

У дифрактометрах, що використовують схему фокусування Бреґа - Брентано, розсіяні промені фокусуються в горизонтальній площині. Розбіжність променів у вертикальній площині призводить до асиметричного розширення лінії та зміщення центра ваги дифракційного максимуму. Аналогічний ефект спостерігається через розбіжність пучка в горизонтальній площині через відхилення поверхні плоского зразка відносно фокусувального кола. Як наслідок, дифракційні лінії розмиваються в сторону менших кутів дифракції пропорційно до кута горизонтальної розбіжності. Крім того, проникнення рентгенівських променів у зразок також призводить до розмивання лінії та зміщення її максимуму до менших

кутів дифракції ϑ . Кінцева ширина фокуса та приймальної щілини детектора призводять до симетричного розмивання дифракційної лінії.

Вплив різноманітних факторів на дифракційний спектр зразка зручно аналізувати, якщо розглянути спотворення нескінченно вузького δ -подібного пучка під дією геометричних (інструментальних) факторів. При цьому вихідний максимум перетворюється у відповідну інструментальну функцію, яка описує характер і величину спотворень у кожному випадку.

На рис. 2.22 представлено вигляд інструментальних функцій, які визначає:

1) ширина щілини лічильника G_1 ; 2) розподіл інтенсивності у фокусі G_2 ; 3) горизонтальною розбіжністю пучка G_3 ; 4) вертикальною розбіжністю пучка G_4 ; 5) проникненням променів у зразок G_5 ; 6) сумарна інструментальна функція G .

Кінцевий спотворений дифракційний максимум $h(\delta)$ може бути представлений у вигляді згортки функції, що описує вихідний максимум $f(\delta)$ з усіма інструментальними функціями $G_i(\delta)$ або сумарною функцією $G(\delta)$:

$$h(\delta) = \int f(\delta - x)G(x) dx,$$

де $\delta = \vartheta - \vartheta_{\max}$, $\vartheta_{\max}$ – положення дифракційного максимуму.

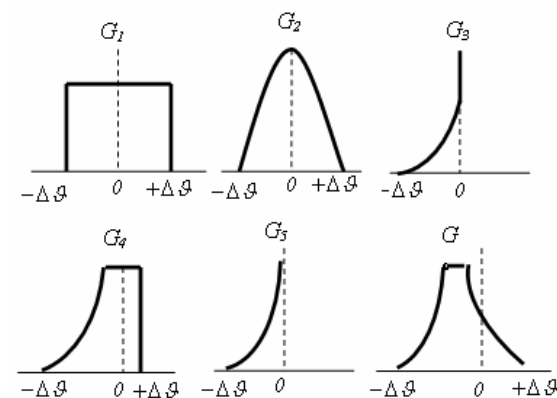


Рис. 2.22. Профіль інструментальних функцій.

З отриманого виразу випливає, що загальне зміщення дифракційного максимуму рівне сумі зміщень, викликаних кожною з інструментальних функцій:

$$\delta_c = \delta_c(G_3) + \delta_c(G_4) + \delta_c(G_5)$$

Розмивання профілю дифракційного максимуму характеризується дисперсією або квадратом стандартного відхилення:

$$\delta_c^2 = \delta_c^2(G_1) + \delta_c^2(G_2) + \delta_c^2(G_3) + \delta_c^2(G_4) + \delta_c^2(G_5)$$

Розглянемо особливості кожної з інструментальних функцій:

1) ширина приймальної щілини призводить до інструментальної функції прямокутної форми:

$$G_1(\delta) = 1 \quad -\frac{b_c}{4R_z} \leq \delta \leq \frac{b_c}{4R_z}$$

$$G_1(\delta) = 0 \quad -\frac{b_c}{4R_z} > \delta > \frac{b_c}{4R_z}$$

де b_c - ширина приймальної щілини, R_z - радіус гоніометра.

2) профіль проекції фокальної плями $G_2(\delta)$ задовільно екстраполюється кривою нормального розподілу:

$$G_2(\delta) = \exp(-k^2 \delta^2)$$

Якщо виразити постійну k через b_f ширину проекції фокальної плями b_f , то отримаємо наступний вираз:

$$G_2(\delta) = \exp\left(-\frac{(\ln 2 \cdot \delta)^2}{b_f^2}\right)$$

3) розфокусування, зумовлене горизонтальною розбіжністю пучка описується інструментальною функцією $G_3(\delta)$:

$$G_3(\delta) = \sqrt{\frac{R_z^2}{2\delta \cdot \sin(2\vartheta)}}$$

Зміщення максимуму дифракційної лінії:

$$\delta_3 = -\frac{\gamma^2 \operatorname{ctg}(\vartheta)}{12},$$

де γ – горизонтальна розбіжність пучка.

4) розфокусування, зумовлене вертикальною розбіжністю пучка описується інструментальною функцією $G_4(\delta)$:

$$G_4(\delta) = \sqrt{\frac{2R_z^2}{\delta \cdot \operatorname{ctg}(\vartheta)}}$$

Зміщення максимуму дифракційної лінії:

$$\delta_4 = -\left[\frac{H_p^2}{24R_z^2} \operatorname{ctg}(\vartheta) + (H_c^2 + H_f^2) \frac{\operatorname{ctg}(2\vartheta)}{48R_z^2}\right],$$

де H_f - висота проекції фокуса, H_c - висота щілини детектора, H_p - висота проекції пучка в площині зразка.

5) кінцева глибина проникнення променів в зразок призводить до зміщення максимуму дифракційної лінії на величину:

$$\delta = -\frac{x_p \cos(\vartheta)}{R_z},$$

де x_p – глибина проникнення, R_z - радіус гоніометра.

Відповідна інструментальна функція виражається формулою:

$$G_5(\vartheta) = \exp\left[-\frac{4\mu R_z \delta}{\sin(2\vartheta)}\right],$$

За неперервної реєстрації дифрактограми імпульси з виходу дискримінатора потрапляють в інтегрувальну схему, що складається з RC-ланок. Залежно від характеру завдання, можна змінювати значення RC, тобто постійної інтегрування. Зі збільшенням часу інтегрування спостерігається спотворення профілю дифракційного максимуму та його зміщення в напрямку більших кутів дифракції (рис. 2.23).

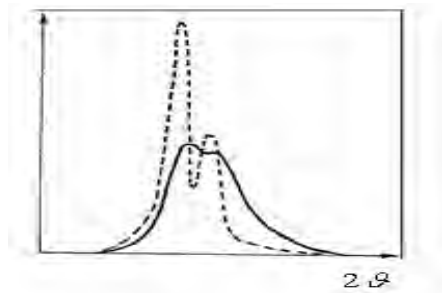


Рис. 2.22. Спотворення форми максимуму під час неперервної реєстрації

Крім того, величина зміщення залежить від швидкості обертання детектора. Тому зміщення дифракційного максимуму дорівнюватиме $\delta = \omega RC$, де ω – кутова швидкість переміщення детектора. Також, збільшення RC призводить до зменшення висоти максимуму. Зокрема при $\delta < 4'$, висота максимуму зменшується на 8 %. Отже, щоб усунути спотворення дифракційної картини за неперервної реєстрації слід зменшувати постійну часу інтегрування під час збільшення швидкості обертання детектора.

2.5.3. Вибір оптимального режиму вимірювання дифракційних спектрів

Інтегральна інтенсивність дифракційного максимуму є пропорційною до інтенсивності первинного пучка I_o , висоти та ширини проекції фокусної плями H_f , b_f , висоти та ширини приймальної щілини детектора H_c , b_c , розмірів опроміненої частини зразка, які залежать від горизонтальної розбіжності α та висоти пучка в площині зразка H_p :

$$I \propto I_o H_f H_c H_p b_f b_c.$$

Якщо в експерименті використовуються щілини Соллера, інтенсивність розсіяння визначається формулою:

$$I = I_o H_f H_c H_p b_f b_c \alpha \gamma^2,$$

де γ – вертикальна розбіжність щілин Соллера.

Як показує проведений аналіз, за умови збереження світлосили потрібно дотримуватись оптимальних співвідношень між геометричними параметрами:

$$b_c \propto 2b_f, H_c \propto H_f, H_p \propto \frac{H_c}{2}, H_p \propto \alpha R_c.$$

Відхилення від оптимальних співвідношень призводить до суттєвого погіршення якості дифракційної картини. Для отримання точних значень кутів дифракції та досягнення максимальної світлосили дифрактометр має бути ґрунтовно від'юстованим. Якість юстування перевіряють періодичним вимірюванням ділянки дифрактограми еталонної речовини, зокрема α -кварцу.

За великих швидкостей рахунку квантів існує висока імовірність потрапляння в детектор квантів у той час, коли остаточно не відбулися процеси відновлення аналітичного каналу. В цьому випадку частина квантів розсіяного випромінювання може бути незареєстрованими. Вказані процеси призводять до прорахунку квантів, тому, вимірюючи інтенсивність розсіяння, потрібно вводити деякі корективи. Істинне число квантів, зареєстрованих за одиницю часу визначається так:

$$N_{\text{ист.}} = \frac{N_{\text{вим.}}}{(1 - \tau N_{\text{вим.}})},$$

де $N_{\text{вим.}}$ - виміряне число квантів, τ - так званий “мертвий час” детектора, що визначає часову роздільну здатність аналітичного каналу, $\tau \approx (1 \div 1,5) \cdot 10^{-6}$ с.

Питання до розділу 2

1. З чого складається рентгенівська трубка?
2. Перерахуйте основні вузли рентгенівського дифрактометра.

3. В чому полягає відмінність між неперервним та характеристичним спектром випромінювання?
4. Як визначити короткохвильову межу спектра випромінювання?
5. Як змінюється масовий коефіцієнт поглинання залежно від довжини хвилі рентгенівського випромінювання?
6. Що таке крива амплітудного розподілу імпульсів та з якою метою використовують диференціальну дискримінацію імпульсів?
7. Які особливості має схема фокусування Бреґга –Брентано?
8. Для чого в структурному аналізі використовують кристали-монокроматори?
9. Які чинники впливають на точність вимірювання профілю дифракційного максимуму?

Розділ 3

РЕНТГЕНІВСЬКИЙ ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ

3.1. Якісний фазовий аналіз

Фазою прийнято називати однорідну частину термодинамічної системи, фізичні властивості якої однакові у всіх точках. У стані термодинамічної рівноваги можуть перебувати як одна, так і декілька фаз. У кристалах різні фази характеризуються відмінними властивостями і кристалічною структурою. Застосувавши рентгенодифракційний аналіз можна здійснити ідентифікацію фаз в одно - та багатофазних речовинах. Перевагами цього методу є його висока чутливість та експресність. Крім того, дифракційний метод належить до неруйнівних методів аналізу. Поряд з якісним, в практиці поширений метод кількісного аналізу, завдяки якому можна визначити об'ємний вміст фаз у багатофазному зразку.

Визначення фазового складу речовини є одним з найважливіших завдань фізико-хімічного аналізу, оскільки від фазового складу суттєво залежать фізичні властивості речовин. Рентгенівський фазовий аналіз широко використовують для дослідження фазової рівноваги та фазових переходів у композитних матеріалах. Важливою сферою застосування методу в практичній діяльності є неруйнівний контроль технологічних процесів обробки матеріалів. Відзначимо, рентгенофазовий аналіз є не надто чутливим до просторових неоднорідностей, зумовлених флуктуацією хімічного складу фази. Наявність неоднорідностей практично не впливає на положення та інтенсивність дифракційних максимумів і тому не зменшує достовірності результатів фазового аналізу.

Дифракційний спектр однофазного зразка характеризується чітко визначеним набором міжплощинних відстаней (d) та інтенсивностей дифракційних ліній (I). Якщо ж у зразку є присутніми декілька (m) фаз, то його дифракційний спектр є суперпозицією дифракційних спектрів окремих фаз:

$$\sum_{j=1}^m \{d_i, c_j I_i\}_j,$$

де j - індекс фази, i - індекс дифракційного максимуму фази, c_j - постійна величина.

Завданням фазового аналізу є розклад дифракційного спектра зразка на спектри його фазових компонентів. Основним методом пошуку фазових складників є зіставлення наперед відомих спектрів фаз-еталонів та експериментального спектра зразка. При цьому критерієм присутності певної фази у зразку є наявність у спектрі зразка всіх ліній еталона. Те, що у спектрі зразка немає найсильніших ліній еталону свідчатиме про відсутність цієї фази.

До прикладу, на рис. 3.1 зображено дифракційний спектр невідомого зразка порівняно з теоретичними дифрактограмами різних оксидів заліза (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4). Фазовий аналіз дифрактограми показав, що всі лінії зразка збігаються за положенням з лініями еталонних спектрів, а отже даний зразок є сумішшю оксидів заліза. Розгляньмо основні особливості фазового аналізу.

1. Спектр міжплощинних відстаней, що визначається експериментально перебуває в обмеженому інтервалі $d_{\min} \div d_{\max}$. Цей інтервал залежить від методу отримання дифракційного спектра, конструкції приладів та довжини хвилі рентгенівського випромінювання. Аналогічно, інтервал відомих ліній фази-еталона також є обмеженим. Таким чином, у ділянку перетину спектрів зразка та еталона потрапляє обмежене число ліній.

2. Величини d_i , I_i для зразка та еталона визначають з точністю, що відповідає похибці експерименту. Дифракційні лінії збігаються за значенням з d , якщо їх різниця не перевищує сумарної похибки вимірювання:

$$(d_i - d_{et.}) \leq |\Delta d_i| + |\Delta d_{et.}|.$$

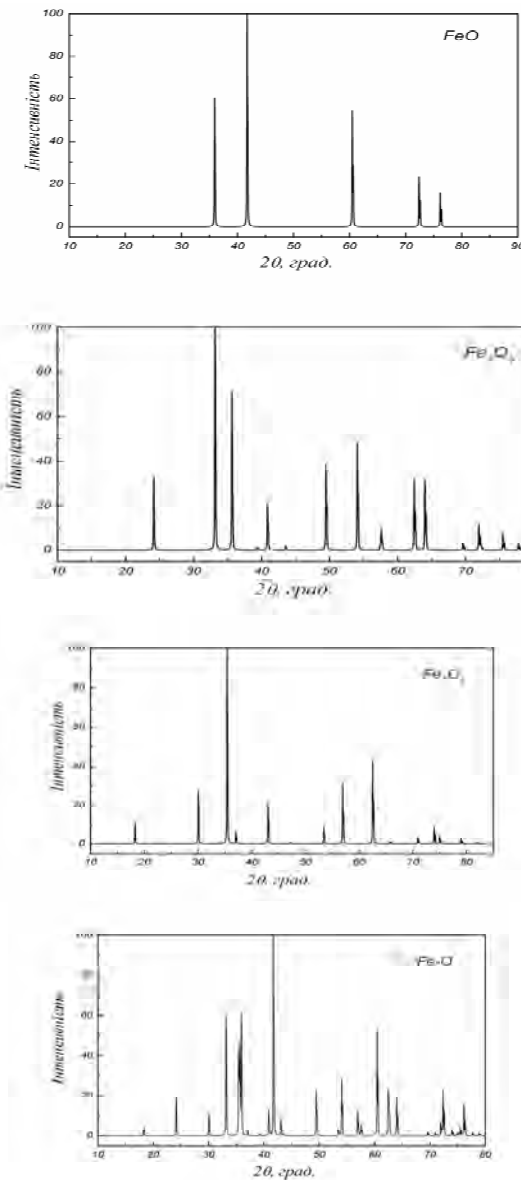


Рис. 3.1. Дифрактограма невідомого зразка (Fe-O) та її порівняння з еталонними спектрами

Під час проведення дифрактометричних вимірювань постійною величиною є точність визначення кута дифракції $\Delta(2\vartheta)$. Точність визначення міжплощинних відстаней суттєво змінюється з кутом дифракції:

$$\Delta d = -d \cdot \operatorname{ctg}(\vartheta) \Delta(\vartheta).$$

Тому, порівнюючи спектри, виникає необхідність визначення інтервалу збіжності Δd для кожної дифракційної лінії.

3. Дифракційні лінії зразка та еталона збігаються за інтенсивністю, якщо вони не накладаються з іншими лініями, а значення інтенсивності відрізняються щонайбільше як на 1% за відносною шкалою. Зауважимо, що існує велика кількість ізоструктурних фаз, що характеризуються близькими значеннями параметрів елементарної комірки і близькими дифракційними кутами. Відрізнити подібні спектри можна за умови високої точності вимірювання. В деяких випадках виникає потреба у додатковому визначенні елементного складу зразка хімічним або рентгенофлуоресцентним методами.

Дифракційні спектри фаз систематизовані в спеціальні картотеки еталонних дифракційних спектрів. Ще донедавна, найпоширенішою була картотека JSPDS, яку затвердив американський комітет стандартизації порошкових дифракційних даних. Систематика карток ґрунтується на щорічній публікації еталонів під час їх дослідження. Для прикладу, в таблиці 3.1 зображена картка, що містить результати структурного аналізу хімічної сполуки SbSB. Вона містить інформацію про:

- міжплощинні відстані;
- відносні інтенсивності ліній;
- просторову групу, параметри елементарної комірки, число формульних одиниць у розрахунку на одну елементарну комірку;
- метод отримання дифракційної картини,
- джерело наведених даних;
- хімічну формулу сполуки;
- дані про оптичні властивості, густину і температуру плавлення.

Таблиця. 3.1

Картка ASTM хімічної сполуки SbSB

258SbSB	d, Å	I/I ₀			
Antimony Bromide Sulfide					
Rad. CuKα1 λ 1.54056 Filter Mono.					
d-sp Diff. Cut off 14.7	6.296	110			
Int. Diffractometer I/Icor. 3.02	4.876	020			
Ref. Antipov, E., Putilin, S.,	4.195	120			
Shpanchenko, R., Moscow	4.119	200			
State University, Moscow, Russia.	3.794	210			
<i>ICDD Grant-in-Aid.</i> (1993)	3.673	011			
Sys. Orthorhombic S.G. Pnam(62)	3.354	111			
a 8.2370(5) b 9.7491(6) c 3.9646(3)	3.145	220			
A 0.8449 C 0.4067 α β γ Z 4 mp 330d	3.023	130			
Ref. Ibid Dx 4.876 Dm SS/FOM	2.8818	121			
F30=158(,005,36)	2.8550	201			
Color Orange	2.7413	211			
Pattern taken at 26 C. The sample was	2.6430	310			
provided by Shevelkov, A., Dikarev,	2.5507	230			
E., Moscow State University,	2.5136	031			
Moscow, Russia. CAS#:14794-85-5.	2.4641	221			
Prepared by heating of stoichiometric	2.4369	040			
mixture of Sb, Sand SbBr3 in sealed	2.4037	131			
silica tube at 360 C for 10 hours	2.3919	320			
followed by an-nealing at 310 C for 6	2.3366	140			
days. SbSB melts with	2.1992	311			
decomposition. Singlecrystal cell:	2.0972	330			
a=8.212, b=9.720, c=3.963,	2.0594	400			
S.G.=Pnam, Z=4, [Inushima, T.,	2.0477	321			
Uchinokura, K., <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> ,	2.013	141			
24 600 (1985)].					
Silicon used as external standard. PSC:					
oP12.					
See following card.					

Під час проведення якісного аналізу здебільшого виявляють картки, у яких три найсильніші лінії збігаються за міжплощинними відстанями d з лініями зразка. Після цього порівнюють всі значення d зразка та еталона. Збіг $d_{зр.}$ та $d_{ет.}$ у межах похибки Δd свідчить про високу ймовірність наявності виявленої фази в зразку. Кінцевий висновок про наявність цієї фази можна зробити після аналізу відношення інтенсивності ліній зразка до суми інтен-

сивностей ліній фаз-компонент з однаковим значенням d . При цьому треба пам'ятати, що відсутність на дифрактограмі зразка сильних ліній фази однозначно вказує на її відсутність.

На сьогодні, якісний фазовий аналіз складних сумішей проводять, використовуючи електронно-обчислювальну техніку. Використання ЕОМ має низку переваг, а саме:

- дає змогу різко зменшити тривалість пошуку;
- підвищити надійність аналізу, збільшивши точність визначення міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей ліній;
- проводити чисельну оцінку відповідності еталонних та досліджуваних спектрів шляхом зміни їх характеристик, досягати найбільшої достовірності аналізу та визначати ймовірність правильного результату.

Для проведення фазового аналізу розробляють пакети прикладних програм, якими оснащені сучасні дифрактометри. Алгоритм проведення аналізу передбачає такі стадії:

- первинна обробка даних, що включає введення дифракційних кутів, довжин хвиль, інтенсивностей ліній, кутових ділянок порівняння спектрів $2\vartheta_{\min}$ та $2\vartheta_{\max}$, похибок вимірювання Δd та ΔI , рівень фону дифрактограми I_{ϕ} ;
- відбір фази зі списків бібліотеки еталонів за збігом декількох найінтенсивніших ліній;
- і списку еталонних фаз відкидають ті, в яких нема понад 50% ліній зразка;
- для решти еталонів треба розрахувати ряд критеріїв, що визначають відповідність спектрів- коефіцієнт умовної концентрації фази, частотний фактор (відношення числа ліній фази, що збіглися до повного числа ліній), критерій подібності спектрів.

Зауважимо, що для некоректно поставленої задачі програма видає повний неоднозначний розв'язок відповідно до об'єму даних, що містяться в бібліотеці. В такому випадку знайдений чисельний розв'язок потребує додаткового аналізу критеріїв відповідності, уточнення експериментальних даних та структури фаз, вибраних для порівняння.

3.2. Кількісний фазовий аналіз

Метою кількісного фазового аналізу є визначення відсоткового вмісту конкретної фази в досліджуваному матеріалі. Точність визначення об'ємного вмісту фази становить близько 1%. Чутливість кількісного аналізу залежить від природи, хімічного складу, коефіцієнта поглинання та типу кристалічної ґратки фази. Досліджуючи нанокристалічні матеріали з розміром зерен меншим ніж 100 nm чутливість аналізу залежатиме також від дисперсності матеріалу, неоднорідностей його хімічного складу та наявності внутрішніх напруг. Ці чинники спричиняють розширення дифракційних ліній різних фаз, їх можливе накладання, а отже зменшують точність кількісного аналізу.

Відомо, що експериментальну інтенсивність дифракційної лінії (hkl) окремої фази в багатофазному зразку можна обчислити за формулою:

$$I_{(hkl)}^{експ.} = I_{(hkl)}^{теор.} A(\vartheta) \nu, \quad (3.1)$$

де $I_{(hkl)}^{теор.}$ - теоретична інтенсивність лінії (hkl) , $A(\vartheta)$ - множник поглинання, ν - об'ємна частка фази.

Згідно з кінематичною теорією розсіяння теоретична інтенсивність дифракційної лінії визначається таким способом:

$$I_{(hkl)}^{теор.} = CI_o PK(\vartheta) \frac{F_{(hkl)}^2}{V_k^2}, \quad (3.2)$$

де C - стала, що залежить від довжини хвилі випромінювання, I_o - інтенсивність первинного пучка, $K(\vartheta)$ - добуток кутових множників інтенсивності, P - фактор повторюваності, $F_{(hkl)}$ - структурна амплітуда розсіяння, $A(\vartheta)$ - множник поглинання, V_k - об'єм елементарної комірки, ν - об'ємна частка фази.

Структурна амплітуда $F_{(hkl)}$ залежить від положення атомів в елементарній комірці:

$$F_{(hkl)} = \sum_{i=1}^N f_i e^{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}, \quad (3.3)$$

де f_i - амплітуда розсіяння i -го атома, (x_i, y_i, z_i) - координати атомів, N - число атомів в елементарній комірці. Якщо вимірювання дифрактограм проводилось методом симетричної зйомки (фокусування за схемою Брегга-Брентано), множник поглинання не залежить від кута розсіяння і визначається так:

$$A(\vartheta) = \frac{1}{2\mu},$$

де μ - лінійний коефіцієнт поглинання фази. Тому формулу (3.1) можна переписати у вигляді:

$$I_{(hkl)}^{експ.} = I_{(hkl)}^{теор.} \frac{1}{2\mu} \cdot \nu, \quad (3.4)$$

Таким чином, вимірюючи експериментальну інтенсивність окремої лінії досліджуваної фази за допомогою співвідношень (3.2) та (3.4), можна обчислити її об'ємну частку. Однак, існує ряд обмежень для застосування цього методу на практиці. Насамперед, для визначення теоретичної інтенсивності важливою є точна інформація про кристалічну структуру фази та об'єм її елементарної комірки. В реальних матеріалах спостерігаються як динамічні, так і статичні зміщення атомів відносно ідеальних позицій, що суттєво впливає на точність розрахунку структурних амплітуд розсіяння. Крім того, наявність механічних напружень спричинює зміну параметрів елементарної комірки. Неврахування зазначених чинників призводить до суттєвих похибок визначення кількісного складу речовини.

На сьогодні розроблено низку методів рентгенівського кількісного аналізу. Більшість з них ґрунтується на порівнянні інтегральної інтенсивності ліній досліджуваної та еталонної фаз за сталих умов рентгенодифракційного експерименту. Розглянемо декілька методів, що мають широке практичне застосування.

1) Метод, що ґрунтується на порівнянні інтенсивності аналітичних ліній фаз;

Під аналітичною розуміють дифракційну лінію достатньої інтенсивності, що не перекривається з іншими лініями дифрактограми. Розглянемо матеріал, що складається з суміші фаз α і β . Як впливає з формули (3.4), відношення інтенсивності аналітичних ліній фаз можна записати як відношення їх об'ємних часток у сплаві:

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = \left(\frac{I_\alpha^{теор.}}{I_\beta^{теор.}} \right) \cdot \left(\frac{\mu_\beta}{\mu_\alpha} \right) \cdot \left(\frac{V_\alpha}{V_\beta} \right) = K \cdot \left(\frac{V_\alpha}{V_\beta} \right). \quad (3.5)$$

З формули (3.5) ми можемо простежити лінійну залежність $\frac{I_\alpha}{I_\beta} = f\left(\frac{V_\alpha}{V_\beta}\right)$. Для обчислення постійної K потрібно визначити відношення інтенсивності аналітичних ліній у зразку з відомим вмістом компонентів. Отже, можна побудувати графік залежності $\frac{I_\alpha}{I_\beta} = f\left(\frac{V_\alpha}{V_\beta}\right)$ і використовувати його для проведення кількісного аналізу.

Зауважимо, що залежність (3.5) буде лінійною лише у випадку дисперсної суміші компонентів, для якої виконується умова $\bar{\mu}D \ll 1$ ($\bar{\mu}$ - лінійний коефіцієнт поглинання суміші $\bar{\mu} = \sum_{\alpha=1}^N V_\alpha \mu_\alpha$, D - середній розмір кристалітів). Крім того, співвідношення (3.5) буде справедливим для суміші фаз довільної дисперсності, якщо значення коефіцієнтів поглинання фаз є близьким.

Для крупнокристалічних сумішей ($\bar{\mu}D > 1$) графік залежності $\frac{I_\alpha}{I_\beta} = f\left(\frac{V_\alpha}{V_\beta}\right)$ має нелінійний характер. У цьому випадку, для правильної побудови градуального графіка потрібно використовувати декілька зразків із відомим відношенням об'ємних часток фаз, а це дещо утруднює проведення кількісного аналізу.

2) Метод кількісного аналізу з використанням чистої фази;

Інтенсивність дифракційної лінії фази α на дифрактограмі суміші фаз можна обчислити за формулою:

$$I_\alpha = I_\alpha^{теор.} \frac{V_\alpha}{\bar{\mu}}. \quad (3.6)$$

В той же час, інтенсивність тієї ж лінії на дифрактограмі чистої фази рівна:

$$I_{\alpha}^o = I_{\alpha}^{теор.} \cdot \frac{1}{\mu_{\alpha}},$$

що дає змогу визначити відношення інтенсивності ліній:

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha}^o} = \frac{\mu_{\alpha}}{\bar{\mu}} \cdot \nu_{\alpha}. \quad (3.7)$$

Зауважимо, що дифракційні спектри чистої фази та суміші фаз слід отримувати в однакових експериментальних умовах. Розглянемо декілька варіантів застосування даного методу.

а) двофазна суміш з близькими коефіцієнтами поглинання;

У практичній роботі цей метод використовують для кількісного аналізу сталей із ферит-аустенітною будовою, сумішей алотропних модифікацій хімічних елементів та сполук. У цьому випадку коефіцієнт поглинання суміші $\bar{\mu}$ не залежить від вмісту фазових складників, тому відношення інтенсивності ліній буде пропорційними до об'ємного вмісту фази ν_{α} . Отже, згідно з цим методом,

можна побудувати лінійний графік залежності $\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha}^o} = f(\nu_{\alpha})$. Проце-

дура проведення кількісного аналізу охоплює декілька етапів:

1 - визначення інтенсивності найсильнішої лінії I_{α}^o на дифрактограмі чистої фази;

2 - визначення інтенсивності тієї ж лінії I_{α} на дифрактограмі суміші;

3 - визначення об'ємної частки фази ν_{α} за допомогою графічної залежності $\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha}^o} = f(\nu_{\alpha})$.

б) двофазна суміш із різними коефіцієнтами поглинання компонентів;

У цьому випадку, за умови формування дисперсної суміші фаз, коефіцієнт поглинання суміші лінійно залежить від вмісту фаз:

$$\bar{\mu} = \nu_{\alpha}\mu_{\alpha} + \nu_{\beta}\mu_{\beta} = \nu_{\alpha}\mu_{\alpha} + (1 - \nu_{\alpha})\mu_{\beta}, (\mu_{\alpha} \neq \mu_{\beta})$$

Таким чином формулу (3.6) можна записати у наступному вигляді:

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha}^o} = \frac{\nu_{\alpha}\mu_{\alpha}}{\nu_{\alpha}(\mu_{\alpha} - \mu_{\beta}) + \mu_{\beta}}. \quad (3.8)$$

Отже, коли відомі коефіцієнти поглинання фаз, за відношенням інтенсивності ліній $\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha}^o}$ можна обчислити об'ємні частки фаз. Тре-

ба сказати, що в цьому випадку графічна залежність $\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha}^o} = f(\nu_{\alpha})$

буде нелінійною.

в) Суміш n - фаз з близькими коефіцієнтами поглинання;

Для n - фазної суміші формулу (3.5) можна записати у вигляді:

$$\frac{I_i}{I_s} = K \cdot \nu_{\alpha},$$

де I_i - інтенсивність окремої лінії i -ї фази, I_s - інтенсивність лінії стандартної речовини. Для реалізації цього методу слід отримати дифрактограму суміші досліджуваної і стандартної речовини, вміст якої відомий. Зауважимо, що стандартна речовина має відповідати таким вимогам:

1. Дифракційні лінії речовини повинні бути достатньо інтенсивними;

2. Інтенсивні лінії стандарту мають розміщуватись поблизу ліній фаз, вміст яких визначається.

Серед чинників, що призводять до систематичних похибок у визначенні складу речовини є:

1. *Текстура.*

Переважаюча орієнтація зерен в окремих кристалографічних напрямках унеможливує проведення кількісного аналізу шляхом порівняння інтенсивності ліній. У цьому випадку цей метод повинен бути доповненим аналізом текстури зразка, що уможливить визначення відповідних коефіцієнтів для перерахунку інтенсивності ліній.

2. Рельєф поверхні зразка.

Рельєф поверхні зразка суттєво впливає на інтенсивність дифракційних максимумів, особливо в ділянці малих кутів розсіювання. Тому під час вимірювання дифрактограм, слід готувати зразки з якомога рівнішою поверхнею.

3. Крупнозерниста будова матеріалу.

Крупнозерниста будова зразка суттєво спотворює результати кількісного аналізу, який ґрунтується на наближенні дисперсних фаз. Для зменшення впливу цього ефекту, треба використовувати спеціальні методи приготування зразків. Зокрема, для досягнення достатньої дисперсності порошок матеріалу просіюють через спеціальні сита. Крім того, вплив ефекту зменшується, якщо під час рентгенівського експерименту зразок обертається навколо осі, перпендикулярної до його поверхні, що дозволяє збільшити ефективне число зерен, які беруть участь у формуванні дифракційної картини.

4. Порушена структура матеріалу.

Наявність пор призводить до зменшення густини матеріалу. В такому випадку реальна густина речовини зразка зменшується. Таке зменшення густини спричинює зменшення лінійного коефіцієнта поглинання, оскільки $\mu_L = \rho_m \mu_m$, де μ_m - масовий коефіцієнт поглинання.

5. Неоднорідність фазового складу за товщиною зразка.

Під час проведення вимірювань на дифрактометрах з фокусуванням за схемою Бреґґа-Брентано глибина проникнення рентгенівських променів збільшується зі збільшенням кута розсіювання пропорційно до $\sin(\vartheta)$. Таким чином, для неоднорідних матеріалів із градієнтом концентрації компонентів на відстані від поверхні приблизно рівній $h \approx \frac{1}{\mu}$, можна спостерігати суттєвий перерозподіл інтенсивності ліній залежно від кута розсіювання.

6. Розміщення одної фази всередині іншої.

Дифракційні спектри матеріалів цього типу будуть містити лінії лише одної фази, незважаючи на наявність іншої, оскільки внутрішня фаза практично не розсіюватиме рентгенівське випромінювання.

Питання до розділу 3

1. Подайте означення фази речовини?
2. Який аналіз речовини називають якісним?
3. Перерахуйте переваги рентгенівського фазового аналізу порівняно з іншими методами.
4. На чому ґрунтується метод якісного фазового аналізу?
5. Які дані про структуру та властивості речовин можна отримати з картотеки ASTM?
6. В чому полягає метод кількісного фазового аналізу;
7. Запишіть вираз для інтенсивності дифракційної лінії у багатофазному зразку.
8. Які методи кількісного аналізу двохфазних систем ви знаєте?
9. В чому особливості використання методу кількісного аналізу з використанням чистої фази?
10. Які чинники призводять до суттєвого спотворення результатів кількісного аналізу речовини?

Розділ 4

ПРЕЦИЗІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ЕЛЕМЕНТАРНОЇ КОМІРКИ

Для вирішення багатьох практичних завдань фізики твердого тіла виникає потреба точного визначення параметрів елементарної комірки полікристалічних речовин. У розрахунках параметрів комірки треба врахувати випадкові і систематичні похибки для кожного методу вимірювання. Тому виникає потреба використання обладнання, здатного забезпечити високу точність вимірювання та спеціальних методів аналізу експериментальних даних.

Враховуючи, що міжплощинні відстані $d_{(hkl)}$ серії кристалографічних площин (hkl) , довжина хвилі випромінювання λ та кут дифракції ϑ пов'язані рівнянням Вульфа-Брегга, відносно похибку вимірювання $d_{(hkl)}$ можна розрахувати таким способом:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg}(\vartheta)\Delta\vartheta + \frac{\Delta\lambda}{\lambda}, \quad (4.1)$$

де $\Delta\vartheta$, $\Delta\lambda$ - похибки вимірювання кута дифракції та довжини хвилі випромінювання. Використовуючи в дифрактометрах монохроматичне рентгенівського випромінювання, можна знехтувати похибкою визначення довжини хвилі, тобто можна вважати, що $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 0$. Як видно з формули (4.1) за фіксованого значення $\Delta\vartheta$, відносна похибка суттєво зменшується із наближенням $\vartheta \rightarrow 90^\circ$. Однак, на практиці використання кутового інтервалу, що близький до 90° , суттєво ускладнює точне визначення $d_{(hkl)}$ через розмивання дифракційних максимумів і спотворення їх профілів. Тому для

вимірювання дифрактограм найефективнішим буде кутовий інтервал $\vartheta = 60 \div 80^\circ$.

Таким чином, для прецизійного визначення параметрів комірки слід отримати чіткий дифракційний спектр зразка у вказаному інтервалі кутів дифракції і розрахувати значення параметра комірки a для всіх зареєстрованих максимумів (hkl) . Для встановлення найбільш правдоподібного значення треба проаналізувати випадкові та систематичні похибки вимірювання:

- випадкові похибки зумовлені не прогнозованими змінами в ході експерименту;
- систематичні похибки зумовлені особливостями того чи іншого експериментального методу.

Випадкові похибки здебільшого трапляються в серії багаторазових вимірювань. Завдяки методам статистичної обробки даних можна оцінити найімовірніше значення похибки, виявити найбільші огріхи та виключити їх з експериментальних даних. Під час дифрактометричних досліджень плоских зразків основними джерелами появи систематичної похибки вимірювання параметра елементарної комірки є:

- відхилення площини поверхні зразка від осі гоніометра;
- проникнення рентгенівських променів у зразок, що особливо важливо для елементів із малим коефіцієнтом поглинання;
- неточність визначення відстані між поверхнею зразка та прийнятною щільною детектора.

Для зазначених систематичних похибок встановлена їх залежність від кута дифракції, що в багатьох випадках дозволяє внести поправки у вимірюванні параметра комірки. Однак, якщо в прецизійній ділянці ($\vartheta = 60 - 80^\circ$) отримано достатнє число однозначно індексованих максимумів, доцільнішим є експериментально визначити функцію, яка виражатиме залежність похибки від кута дифракції. Тоді істинне значення параметра комірки можна визначити методом екстраполяції залежності $a(\vartheta)$ до $\vartheta \rightarrow 90^\circ$.

На практиці екстраполяційну функцію $F(\vartheta)$ вибирають таку, щоб систематична похибка змінювалась лінійно залежно від $F(\vartheta)$:

$$\Delta a = a_{\text{іст.}} - a_{\text{експ.}} = QF(\vartheta), \quad (4.2)$$

де Q - постійна величина.

Завдяки теоретичним розрахункам та експериментальним вимірюванням встановлено, що умову лінійності (4.2) в широкому інтервалі кутів дифракції задовольняє функція Нельсона-Райлі:

$$F(\vartheta) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\cos^2(\vartheta)}{\sin(\vartheta)} + \frac{\cos^2(\vartheta)}{\vartheta} \right\}. \quad (4.3)$$

Графічний метод визначення параметра ґратки ґрунтується на побудові лінійної залежності a_i від $F(\vartheta_i)$ (i - індекс, що відповідає окремому максимуму) з подальшою екстраполяцією цієї залежності до значення $F(\vartheta) = 0$. Зокрема на рис. 4.1 показано приклад застосування функції (4.3) для обчислення параметра $c = 15,978$ нм гексагональної елементарної комірки монокристалу GaSe.

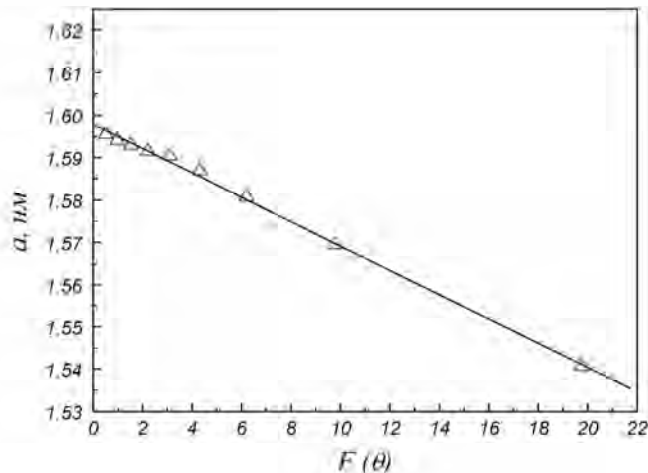


Рис. 4.1. Застосування функції Нельсона-Райлі для визначення параметра комірки шаруватого монокристалу GaSe

Точки на рис. 4.1 відповідають експериментальним значенням параметра комірки, розрахованим для всіх відбивань від групи площин $(00l, l=1,2,\dots)$, нахил прямої визначає систематичну похибку, а розкид точок відносно прямої зумовлений випадковими похибками. Зауважимо, що для полікристалів кубічної сингонії у розрахунках можна використовувати всі проіндексовані максимуми (hkl) . Водночас, для кристалів тетрагональної та гексагональної сингонії процедура розрахунку параметрів комірки дещо ускладнюється. Для визначення параметра a комірки використовують максимуми типу $(hk0)$, а параметр c визначають за положенням максимумів типу $(00l)$.

Відомо, що параметр комірки, міжплощинні відстані та відповідні їм індекси Міллера пов'язані квадратичними формами $Q = \frac{1}{d^2}$. У таблиці 4.1 наведено формули квадратичних форм кристалів усіх сингоній. Шляхом заміни змінних квадратичну форму доцільно привести до лінійного вигляду:

1) $D = HA$ - кристали кубічної сингонії ($H = h^2 + k^2 + l^2, A = \frac{1}{a^2}$);

2) $D = HA + LC$ - кристали тетрагональної та гексагональної сингоній, причому для тетрагональних кристалів $H = h^2 + k^2, L = l^2, A = \frac{1}{a^2}, C = \frac{1}{c^2}$; для гексагональних кристалів $H = h^2 + hk + k^2, L = l^2, A = \frac{3}{4a^2}, C = \frac{1}{c^2}$;

3) $D = HA + KB + LC$ - кристали ромбічної сингонії ($H = h^2, K = k^2, L = l^2, A = \frac{1}{a^2}, B = \frac{1}{b^2}, C = \frac{1}{c^2}$).

Для відповідних квадратичних форм можна записати вираз, аналогічний (4.2):

$$\Delta D = D_{\text{іст.}} - D_{\text{експ.}} = Q \cdot F(\vartheta) \quad (4.4)$$

Для побудови лінійної залежності (4.4) з метою усереднення випадкових похибок вимірюваних величин використовують метод

найбільшої правдоподібності. У припущенні нормального розподілу випадкових похибок, цей метод зводиться до пошуку таких розв'язків, які забезпечують мінімум функціоналу:

$$\sum_i p_i (D_{i \text{ експ.}} + QF(\vartheta) - D_{i \text{ см.}})^2 = \sum_i \varepsilon_i^2, \quad (4.5)$$

де p_i - вагові множники, що враховують внесок відповідних максимумів при визначенні параметрів комірки, ε_i - випадкові відхилення.

Як видно, невідома величина $D_{i \text{ см.}}$ може бути визначені з умови мінімуму суми квадратів залишкових похибок, тому для розв'язку рівняння (4.5) використовують метод найменших квадратів.

Таблиця 4.1

Квадратичні форми кристалів

Сингонія	Квадратична форма
Кубічна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}$
Тетрагональна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}$
Гексагональна	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(H^2 + KH + K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}$
Ромбоїдрична	$\frac{1}{d^2} = \frac{(H^2 + K^2 + L^2) \sin^2 \alpha + 2(HK + KL + HL)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$
Ромбічна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2}$
Моноклінна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2HL \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Триклінна	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} [s_{11}H^2 + s_{22}K^2 + s_{33}L^2 + s_{12}HK + s_{23}KL + s_{13}HL]$

Розгляньмо послідовність етапів роботи з прецизійного визначення параметрів комірки.

1. Відповідно до апіорних даних про структуру речовини, потрібно розрахувати теоретичну дифрактограму в досліджуваній ділянці кутів розсіювання, що дозволить встановити індекси дифракційних максимумів. У деяких випадках доцільно отримати експериментальну дифрактограму в широкому інтервалі кутів дифракції ($\vartheta = 10 \div 80^\circ$), визначити положення, інтенсивність та індекси максимумів.

2. Рівняння (4.5) містить три невідомі параметри (A, C, Q) для кристалів середніх та два (A, Q) для кристалів кубічної сингонії. Щоб їх знайти, число максимумів $i_{(hkl)}$ має перевищувати число невідомих параметрів. Для визначення A, C, Q до нуля прирівнюють похідні функціоналу (4.5):

$$\frac{\partial S}{\partial A} = \sum_i (H_i A + L_i C + QF(\vartheta_i) - D_{i \text{ експ.}}) p_i H_i = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial C} = \sum_i (H_i A + L_i C + QF(\vartheta_i) - D_{i \text{ експ.}}) p_i L_i = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial Q} = \sum_i (H_i A + L_i C + QF(\vartheta_i) - D_{i \text{ експ.}}) p_i F_i = 0.$$

Отримана система рівнянь має ненульовий розв'язок, якщо визначник системи не дорівнює нулю. Для кристалів кубічної сингонії він має наступний вигляд:

$$\begin{vmatrix} \sum_i p_i & \sum_i F_i p_i & \sum_i D_i p_i \\ \sum_i F_i p_i & \sum_i F_i^2 p_i & \sum_i D_i F_i p_i \end{vmatrix},$$

а для кристалів середніх сингоній отримаємо:

$$\begin{vmatrix} \sum_i H_i^2 p_i & \sum_i H_i L_i p_i & \sum_i H_i F_i p_i & \sum_i H_i D_i p_i \\ \sum_i H_i L_i p_i & \sum_i L_i^2 p_i & \sum_i L_i F_i p_i & \sum_i L_i D_i p_i \\ \sum_i H_i F_i p_i & \sum_i L_i F_i p_i & \sum_i F_i^2 p_i & \sum_i D_i F_i p_i \\ \sum_i H_i D_i p_i & \sum_i L_i D_i p_i & \sum_i D_i F_i p_i & \sum_i D_i^2 p_i \end{vmatrix}.$$

Для розв'язку лінійної системи рівнянь використовують метод Крамера:

$$A = \frac{\Delta_a}{\Delta_o}, C = \frac{\Delta_c}{\Delta_o}, Q = \frac{\Delta_Q}{\Delta_o},$$

де Δ_o - визначник системи, $\Delta_a, \Delta_c, \Delta_Q$ - мінори визначника.

Екстрапольовані значенням параметрів елементарної комірки можна обчислити за наступними формулами:

$$a_o = \sqrt{A^{-1}} \text{ - кубічна система,}$$

$$a_o = \sqrt{A^{-1}}, c_o = \sqrt{C^{-1}} \text{ - тетрагональна система,}$$

$$a_o = \sqrt{\frac{4}{3}A^{-1}}, c_o = \sqrt{C^{-1}} \text{ - гексагональна системи.}$$

Як було зауважено, для визначення параметрів комірки a, c тетрагональних та гексагональних кристалів доцільно використовувати максимуми типу $(hk0)$ та $(00l)$. Однак, можливі випадки, коли на дифрактограмі є декілька максимумів $(hk0)$ та лише один (або жодного) максимуму $(00l)$. У цьому випадку параметри комірки визначають за максимумами зі змішаними індексами (hkl) . Однак, виникає проблема нерівнозначності внеску різних індексів (hkl) у визначенні параметрів комірки. Тому, оцінюючи внесок параметрів a та c в окремі міжплощинні відстані, доцільно вибрати значення вагових множників $p_i \approx \frac{H_i}{H_i + L_i}$ для параметру a та

$$p_i \approx \frac{L_i}{H_i + L_i} \text{ для } c. \text{ Крім того, значення вагових множників буде}$$

неоднаковим для різних кутів розсіяння, оскільки від них залежить похибка визначення параметрів комірки. Вплив похибки на значення параметрів змінюється з кутом розсіяння пропорційно $\text{ctg}(\vartheta)$, а отже кожному ваговому множнику можна приписати вагу, пропорційну $\text{tg}^2(\vartheta)$. Зауважимо, що в процесі реєстрації дифракційної картини допускаються випадкові похибки, спричинені

різною інтенсивністю дифракційних ліній. В цьому випадку найінтенсивнішій лінії можна приписати вагу, що дорівнює одиниці, тоді іншим лініям можна присвоїти вагу від $V_i = 0,1$ до $0,9$ пропорційно їх відносній інтенсивності. Врахувавши всі чинники, отримаємо наступні вирази для вагових множників:

$$p_i = V_i \left[\text{tg}(\vartheta_i) \cdot \frac{H_i}{H_i + L_i} \right]^2, \quad p_i = V_i \left[\text{tg}(\vartheta_i) \cdot \frac{L_i}{H_i + L_i} \right]^2$$

для визначення параметрів a та c відповідно.

Розглянутий метод визначення параметрів елементарної комірки дає змогу оцінити точність знайдених величин. Визначені параметри комірки вважаються найімовірнішими значеннями невідомих рівняння (4.5). Способом підстановки цих значень у рівняння (4.5) можна визначити залишкові похибки ε . Завдяки залишковим похибкам виявляють помилки у вихідних даних. Середньоквадратичну похибку вимірювання визначають так:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i \varepsilon_i^2}{n-1}}$$

Порівнюючи ε та σ , коли їх відношення задається функцією Лапласа, можна виявити огріхи у вимірюванні, а отже виключити ці значення з розрахунків. Найімовірніше значення стандартного відхилення на одиницю ваги можна виразити, як:

$$\sigma_o = \sqrt{\frac{\sum_i \varepsilon_i^2}{n-m}},$$

де n - число умовних рівнянь, m - число невідомих. Якщо кожному рефлексу приписати вагу p_i , то стандартна похибка визначення параметрів елементарної комірки буде рівною:

$$\sigma = \frac{\sigma_o}{\sum_i p_i}.$$

Поряд із наведеним вище абсолютним методом визначення параметрів комірки, на практиці широко використовують відносний метод. Цей метод ґрунтується на порівнянні дифракційних спектрів досліджуваної речовини та еталона. Застосовуючи цей метод, слід враховувати наступні чинники:

- параметри комірки речовини еталона повинні бути відомими з високою точністю, що дає змогу точно визначити кути дифракції;
- інструментальні чинники, що зумовлюють систематичну похибку вимірювання кутів дифракції (поглинання, розбіжність пучка та інші), повинні бути однаковими для еталона і зразка;
- дифракційні максимуми еталона повинні бути розміщені близько до рефлексів зразка, що забезпечує постійність систематичної похибки вимірювання;
- дифракційні максимуми еталона та зразка не повинні перекриватись іншими лініями дифрактограми;
- апаратурні параметри повинні бути однаковими під час реєстрації дифрактограм зразка і еталона.

Якщо перераховані вище умови справджуються, дифракційний кут зразка можна визначити таким способом:

$$2\vartheta_{зр.} = 2\vartheta_{ет.} + \varphi,$$

де φ - величина кутового зміщення максимуму зразка відносно еталону, $2\vartheta_{ет.}$ - кут дифракції еталона, розрахований теоретично зі значення міжплощинної відстані еталона з максимально можливою точністю.

Питання до розділу 4

1. Від чого залежить відносна похибка визначення міжплощинних відстаней?
2. Які чинники впливають на відносну та систематичну похибку прецизійного вимірювання параметрів комірки?
3. Запишіть вираз для екстраполяційної функції Нельсона- Райлі.

4. Як визначаються квадратичні форми для кристалів кубічної, тетрагональної та гексагональної сингоній?
5. В чому полягає метод найбільшої правдоподібності у визначенні параметрів комірки?
6. Запишіть вирази для обчислення вагових множників.
7. Як визначити середньоквадратичну похибку та найімовірніше стандартне відхилення значення параметрів комірки?
8. В чому відмінність абсолютного та відносного методу прецизійного визначення параметра комірки?
9. Які чинники впливають на точність визначення параметра комірки відносним методом?

Розділ 5

РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ТЕКСТУР

5.1. Класифікація текстур

Під кристалографічною текстурою розуміють переважну орієнтацію окремих кристалографічних площин та напрямків у кристалітах відносно зовнішніх площин та напрямків. Здебільшого, поява текстури зумовлена направленою зовнішньою дією, зокрема деформацією, кристалізацією з розплаву в умовах значного температурного градієнта, впливом електричного та магнітного полів або інших чинників. Відзначимо, що наявність текстури в матеріалах суттєво впливає на експлуатаційні характеристики виробу, поліпшуючи або погіршуючи їх. Саме тому, у проведенні різних технологічних процесів обробки матеріалів слід враховувати можливість виникнення текстури.

У випадку, коли всі зерна полікристалічного зразка орієнтовані в одному напрямку, таку текстуру називають однокомпонентною. Однак, якщо в зразкові можна виокремити декілька груп кристалітів із різними орієнтаціями, то текстуру називають багатокомпонентною. Зауважимо, що в реальних випадках напрямок переважання орієнтації деякої частини зерен утворює певний кут із зовнішнім напрямком, який прийнято називати кутом розсіяння текстури, а саму текстуру називають розсіяною.

Текстури в металах та сплавах класифікують відповідно до симетрії просторового розподілу орієнтацій зерен.

1. *Аксіальна (необмежена) текстура* виникає тоді, якщо кристалографічні напрямки $[uvw]$ усіх зерен (вісь текстури) є паралель-

ними до зовнішнього напрямку. Кут відхилення осей текстури $[uvw]$ деякої частини зерен відносно зовнішнього напрямку визначає ступінь розсіяння текстури. Відповідно, для багатокомпонентної текстури прийнято позначення:

$$[u_1v_1w_1] + [u_2v_2w_2] + \dots$$

Зауважимо, що в зразках з аксіальною текстурою всі можливі варіанти розміщення зерен можна отримати шляхом обертання одного кристаліта навколо напрямку $[uvw]$, паралельного до зовнішнього напрямку. Аксіальна текстура формується під дією сили, переважно орієнтованої в одному напрямку.

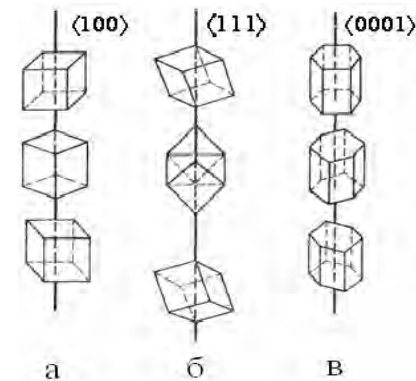


Рис. 5.1. Схеми аксіальних текстур з осями $\langle 001 \rangle$ (а), $\langle 111 \rangle$ (б), $\langle 0001 \rangle$ (в)

Як приклад, на рис. 5.1 наведено схематичне розміщення зерен кристалітів кубічної (а, б) та гексагональної симетрії (в) за наявності аксіальної текстури.

2. *Конічна текстура* характерна тим, що кристалографічні напрямки $[uvw]$ утворюють конус навколо зовнішньої осі. Такий тип текстури спостерігається в плівках металів, напилених на трубчаті поверхні. Якщо кут між напрямком $[uvw]$ та зовнішньою віссю $\varphi = 0$ отримуємо аксіальну текстуру, коли $\varphi = 90^\circ$ - кільцеву текстуру.

3. *Текстура прокатки (обмежена текстура)* спостерігається, якщо окремі кристалографічні площини $\{hkl\}$ в усіх зернах є паралельні до однієї зовнішньої поверхні (площини прокатки), а напрямки $[uvw]$, що лежать в цих площинах, є паралельними одному зовнішньому напрямку (напрямку прокатки). Обмежена текстура в металах і сплавах утворюється тоді, коли на зразок діють зовнішні сили, орієнтовані в різних напрямках. Типовим прикладом обмеженої текстури є текстура, що виникає під час прокатки металевих сплавів. Вона формується внаслідок дії сил стиску в напрямку, перпендикулярному до площини прокатки (напрямок нормалі до площини прокатки, що позначається НН) та сил розтягу вздовж напрямку прокатки (НП). На рис. 5.2. наведено типові схеми прямих полюсних фігур для різних типів текстури.

Для позначення текстури прокатки використовують символ $\{hkl\}[uvw]$, причому індекси $\{hkl\}$ та $[uvw]$ поєднані умовою зональності (напрямок $[uvw]$ лежить в площині $\{hkl\}$), яку можна виразити, як:

$$uh + vk + wl = 0.$$

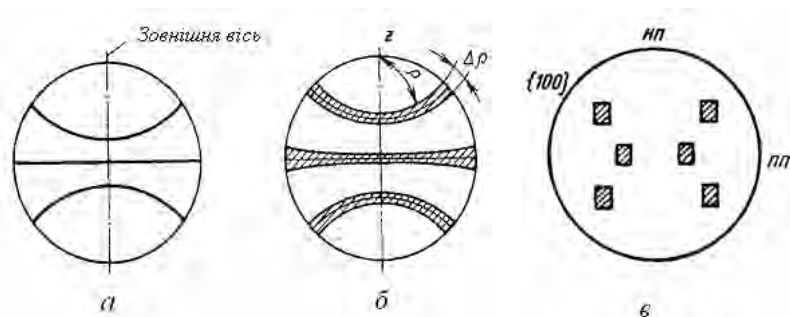


Рис. 5.2. Схема прямих полюсних фігур для аксіальної (а), конічної (б) та обмеженої текстури (в)

Відхилення площин $\{hkl\}$ і напрямів $[uvw]$ окремої групи зерен відносно площини та напрямку прокатки визначає ступінь розсіяння текстури. Кут, на який відхиляються площини та напрямки в деяких кристалітах відносно ідеальної орієнтації прийнято поз-

начати $\Delta\rho$. Якщо в зразку можна виокремити декілька груп зерен, по-різному орієнтованих відносно площини та напрямку прокатки, текстура матеріалу є багатокомпонентною. Для її позначання використовують символ:

$$\{h_1k_1l_1\}[u_1v_1w_1] + \{h_2k_2l_2\}[u_2v_2w_2] + \dots$$

5.2. Аналіз текстур за допомогою полюсних фігур

Для аналізу текстур у металах та сплавах використовують прямі та обернені полюсні фігури. *Пряма полюсна фігура* (ППФ) - це гномостереографічна проекція нормалей $n_{\{hkl\}}$ до окремої групи кристалографічних площин $\{hkl\}$ в усіх зернах полікристалічного зразка на зовнішню площину. При цьому, положення точок на полюсній фігурі визначають дві кутові координати α , β , де α - радіальна координата, що змінюється в межах $0 - 90^\circ$, β - азимутальна координата, яка змінюється від 0° до 360° . Для аксіальної текстури площина проекції може бути паралельною або перпендикулярною до осі текстури, а для текстури прокатки площина проекції збігається з площиною прокатки. Для позначення ППФ використовують індекси площин $\{hkl\}$, нормалі до яких проєктуються на площину прокатки. Загальний вигляд ППФ залежить від типу текстури і від індексів площин $\{hkl\}$.

5.2.1. Аналіз аксіальної текстури методом рентгенівської дифрактометрії

Відомо, що у нетекстурованому зразкові орієнтація кристалітів має хаотичний характер. За наявності текстури спостерігається перерозподіл інтенсивності дифракційних максимумів внаслідок

переважання орієнтацій зерен відносно зовнішніх напрямків. Отож, на дифракційних спектрах текстурованих зразків можна простежити підсилення одних максимумів та послаблення інших.

Розгляньмо метод вивчення аксіальної текстури за допомогою рентгенівського дифрактометра. Завдяки цьому методу можна визначити кут розсіювання текстури $\Delta\rho$. Дифрактометричний аналіз передбачає два можливих варіанти взаємного розміщення осі текстури і площини поверхні зразка:

- а) вісь текстури паралельна до поверхні зразка;
- б) вісь текстури перпендикулярна до поверхні зразка.

Для аналізу аксіальної текстури на дифрактометрі потрібно вибрати дифракційний максимум з індексами (HKL) , зразок встановити вертикально під кутом ϑ до первинного пучка, а детектор – під кутом 2ϑ , який визначають з рівняння Вульфа-Брегга $2d_{(HKL)} \sin(\vartheta) = n\lambda$, де $d_{(HKL)}$ – міжплощинна відстань. Якщо зовнішня вісь є перпендикулярна до поверхні зразка, то під час експерименту зразок швидко ($\square 60$ об./с) обертають навколо нормалі до поверхні і дискретно змінюють кут нахилу α поверхні відносно вертикального положення, повернувши зразок навколо осі AB (рис. 5.3). Якщо зовнішня вісь є паралельна до поверхні зразка, то його потрібно розмістити паралельно або перпендикулярно до осі AB , при цьому положення зразка під час зйомки є фіксованим. Детектор залишається нерухомим і встановлюється в кутове положення, що відповідає дифракційному максимуму (HKL) .

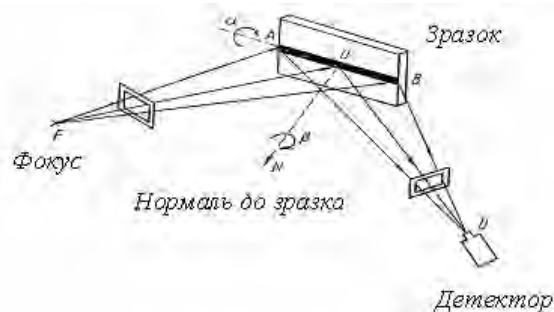


Рис. 5.3. Схема вимірювання текстурограми зразка

Під час вимірювання методом нахилу зразка відносно початкового положення ($\alpha = 0$) на кут α вимірюють залежність інтенсивності розсіювання $I(\alpha)$. Із нахилом зразка у відбивальне положення потрапляють площини $\{hkl\}$, розміщені під кутом α до площини поверхні. Відзначимо, що інтенсивність розсіювання $I(\alpha)$ пропорційна числу зерен з відповідною орієнтацією. Якщо зразок є нетекстурованим, інтенсивність залишиться сталою із зміною положення зразка, не враховуючи незначне її зменшення через ефект розфокусування. За наявності текстури на кривій $I(\alpha)$ виявляється один або декілька максимумів (рис. 5.4). Якщо вісь текстури паралельна поверхні зразка, то $\alpha_{\max} = 90 - \rho$, а у випадку їх перпендикулярного розміщення $\alpha_{\max} = \rho$, де ρ – кут між віссю текстури і зовнішнім напрямком. Ступінь розсіювання текстури можна оцінити за напівшириною $2\Delta\rho$ кривої $I(\alpha)$.

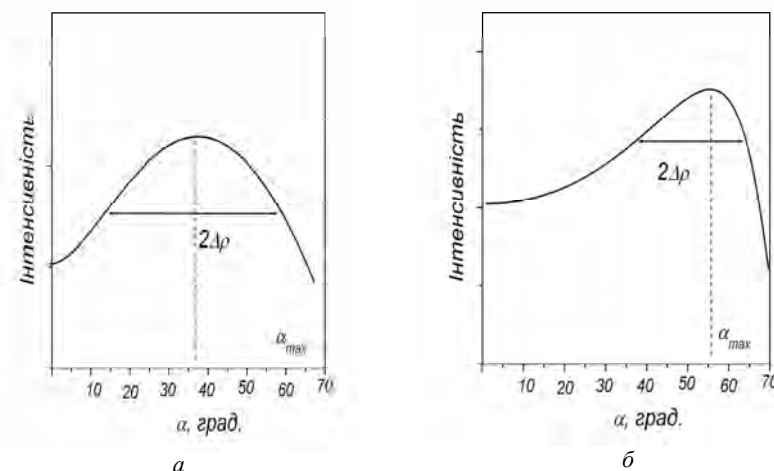


Рис. 5.4. Текстурограми $I(\alpha)$ зразка з аксіальною текстурою:
а) вісь текстури паралельна до поверхні зразка;
б) вісь текстури перпендикулярна до поверхні зразка

5.2.2. Аналіз обмеженої текстури за допомогою прямих полюсних фігур

Для побудови прямої полюсної фігури (ППФ) рентгенівським методом використовують плоский зразок, в якому площина прокатки є паралельною поверхні зразка. При цьому площина прокатки завжди є площиною проекції, а напрям прокатки суміщають з її вертикальним діаметром. Положення точки на площині проекції визначають двома кутовими координатами: кутом α , що відраховується від центра проекції та кутом β , що відраховується від вертикального діаметра проти годинникової стрілки. Для аналізу, здебільшого, вибирають дифракційні максимуми від площин $\{hkl\}$ із малими індексами. Оскільки вони характеризуються невеликим значенням фактора повторюваності, полюсні фігури для таких площин мають простіший вигляд. Дифрактометричний метод побудови полюсних фігур полягає в наступному.

Зразок встановлюють вертикально під кутом ϑ відносно падаючого пучка, а детектор – під кутом 2ϑ . Під час вимірювання, детектор залишається нерухомим, а положення зразка змінюється із нахилом відносно горизонтальної осі (зміна кута α) й обертанням навколо нормалі до поверхні зразка $\vec{N}_{(hkl)}$ (зміна кута β) (рис. 5.5). Отже, у відбивальне положення потраплятимуть площини $\{hkl\}$ по-різному орієнтовані відносно площини прокатки. Полюсна густина є пропорційною до інтенсивності розсіяння площинами орієнтованими відповідним чином. На початку експерименту у відбивальному положенні перебувають площини $\{hkl\}$, що паралельні площині прокатки. Інтенсивність розсіяння в початковому положенні зразка дає змогу визначити полюсну густину в центрі площини проекції. Отже, щоб визначити полюсну густину в точці (α, β) полюсної фігури, потрібно виміряти інтенсивність розсіяння від зразка, нахиленого на кут α відносно початкового положення та повернутого на кут β навколо нормалі до поверхні.

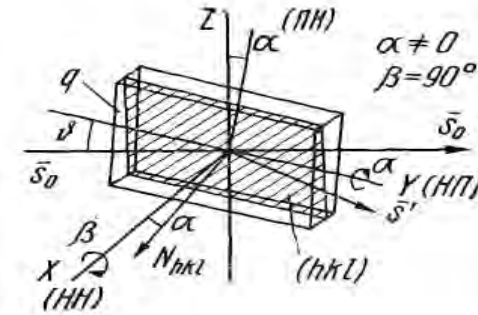


Рис. 5.5. Схема вимірювання текстурограми зразка з обмеженою текстурою

Для повної побудови ППФ положення зразка потрібно змінювати за кутом α від 0° до 90° та кутом β від 0° до 360° . На практиці кут α змінюють дискретно та реєструють залежність інтенсивності $I(\beta)$ коли $\alpha = const$. Зауважимо, що для усунення впливу ефектів роз фокусування, крім текстурограми досліджуваного зразка $I_{zp.}(\alpha, \beta)$ доцільно виміряти текстурограму $I_{em.}(\alpha, \beta)$ від еталонного (нетекстурованого) зразка. Тоді значення полюсної густини можна обчислити за формулою:

$$p(\alpha, \beta) = \frac{I_{zp.}(\alpha, \beta)}{I_{em.}(\alpha, \beta)}$$

Значення $p(\alpha, \beta)$ потрібно нанести на полярну сітку, центр якої збігається з проекцією нормалі до площини прокатки, а вертикальний діаметр – із напрямком прокатки. Через точки з близькими значеннями полюсної густини проводять ізолінії, тим самим виокремлюючи на ППФ ділянки зі збільшеною густиною нормалей до площини прокатки. Зауважимо, методом побудови ППФ “на відбивання” можна побудувати лише центральну частину полюсної фігури до кутів $\alpha = 70 \div 75^\circ$, що зумовлено конструктивними особливостями текстурних приставок для рентгенівських гоніометрів. Тому для побудови повної ППФ, метод “на відбивання” потрібно доповнити методом “на просвіт”. Аналіз текстури мето-

дом “на просвіт” передбачає використання тонких зразків товщиною $d \ll \frac{1}{2\mu}$ (μ - лінійний коефіцієнт поглинання). Для прикладу, на рис. 5.6 зображена пряма полюсна фігура холоднокатаного α -заліза з позначеними на ній орієнтаціями: 1 – $\{100\} \langle 110 \rangle$; 2 – $\{112\} \langle 110 \rangle$; 3 – $\{111\} \langle 112 \rangle$.

Для визначення переважних орієнтацій побудовану ППФ треба сумістити зі стандартною проекцією кристалу. Обертаючи ППФ навколо напрямку нормалі до площини проекції, досягають суміщення максимумів полюсної густини з полюсами сітки, що містять індекси кристалографічних площин. Якщо на будь-якій стандартній проекції було виявлено збіг, індекси стандартної проекції визначають індекси площини, що збігається з площиною проекції $\{hkl\}$, а індекси осі текстури визначають за напрямком $\langle uvw \rangle$, з яким збігається напрямок $\beta = 0$ полюсної фігури. У складнішому випадку багатокомпонентної текстури, зазначену процедуру проводять доти, доки всі основні максимуми полюсної фігури не відповідатимуть окремії орієнтації $\{h_i k_i l_i\} \langle u_i v_i w_i \rangle$. Для наближеного визначення об’ємної частки зерен з різною орієнтацією порівнюють інтегральні інтенсивності відповідних текстурних максимумів.

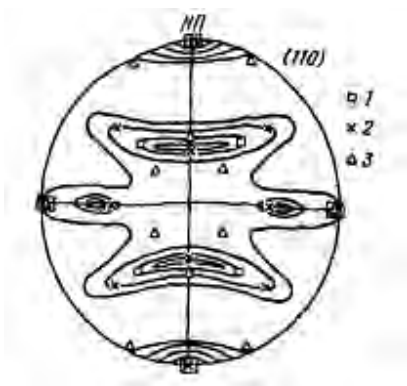


Рис. 5.6. ППФ (110) для холоднокатаного α -заліза

Зауважимо, що метод кількісного аналізу розподілу орієнтацій зерен за допомогою ППФ має деякі вади:

- усі орієнтації зерен, що відрізняються поворотом навколо нормалі до відбиваючої площини, дають однакове значення полюсної густини. Це зумовлено тим, що під час повороту площини (hkl) навколо напрямку нормалі продовжує виконуватись умова Вульфа -Брегга незалежно від кута повороту;
- визначення орієнтацій у багатокомпонентних текстурах зі значним розсіянням є досить складним та неоднозначним;
- у багатокомпонентних текстурах практично неможливо визначити об’ємні частки зерен з різною орієнтацією, оскільки близькі орієнтації неможливо розділити через розсіяння текстури;

5.2.3. Аналіз текстур за допомогою обернених полюсних фігур

На відміну від прямих, обернені полюсні фігури (ОПФ) описують розподіл орієнтацій внутрішніх кристалографічних осей відносно зовнішньої осі. В загальному випадку ОПФ- стандартна стереографічна проекція, на якій кожному кристалографічному напрямку відповідає конкретне значення полюсної густини, пропорційної ймовірності збігу цього напрямку з зовнішньою віссю (наприклад напрямком прокатки або нормальним напрямком). Ймовірність збігу напрямків визначає полюсна густина $\Phi_{(hkl)} = \frac{P_{(hkl)}}{P_{o(hkl)}}$,

де $P_{(hkl)}$ – полюсна густина, яку визначає частка нормалей до площин $\{hkl\}$, орієнтованих паралельно до зовнішньої осі в текстурованому зразку, $P_{o(hkl)}$ – полюсна густина в еталонному зразку. Здебільшого, ОПФ будують у межах стандартного трикутника, утвореного трьома головними напрямками на стандартній проекції кристала. Для кристалів кубічної сингонії цими напрямками є

[001], [011] та [111], тетрагональної- [001], [100] та [110]. Різним полюсам стандартного трикутника відповідають значення $\Phi_{(hkl)}$, які визначають дифрактометричним методом.

На рис. 5.7. зображена ОПФ зразка низьковуглецевої сталі після механічної обробки витягуванням. Можна простежити, що найбільше значення полюсної густини (5,1) відповідає полюсу [111] стандартного трикутника, а отже, в напрямку витягування переважно орієнтовані нормалі до кристалографічних площин {111}. ОПФ дає змогу кількісно визначити частку зерен із заданою орієнтацією, а також оцінити розсіяння різних компонент текстури. Зокрема, для ОПФ (рис. 5.6) відношення полюсних густин $\frac{P_{(111)}}{P_{(110)}} \approx 17$, а отже частка зерен орієнтованих у кристалографічному напрямку $\langle 111 \rangle$ паралельно до осі витягування перевищує частку зерен орієнтованих у напрямку $\langle 110 \rangle$ приблизно в 17 разів.

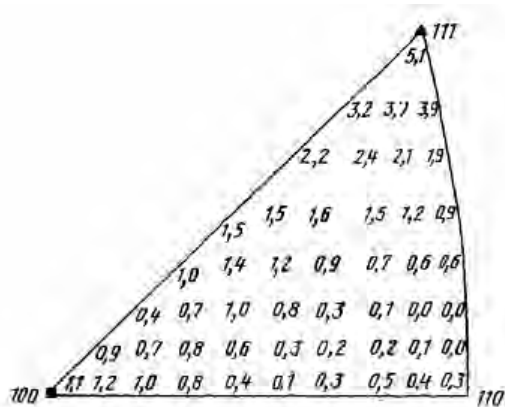


Рис. 5.7. ОПФ низьковуглецевої сталі

Рентгенодифракційний метод побудови ОПФ ґрунтується на визначенні інтегральних інтенсивностей дифракційних максимумів за допомогою дифрактометра зі схемою фокусування Бреґа-Брентано. В цьому випадку дифракційний спектр формується відбиваннями від площин, паралельних до поверхні зразка. Для

побудови ОПФ слід отримати повну дифрактограму зразка у всьому діапазоні кутів розсіяння. Здебільшого, використовують жорстке рентгенівське випромінювання (MoK_{α} $\lambda = 0,0709 \text{ нм}$, AgK_{α} $\lambda = 0,0560 \text{ нм}$), завдяки якому можна отримати широкий набір максимумів різного типу й проаналізувати якомога більшу кількість полюсів на ОПФ. Зразки для досліджень вирізають таким чином, щоб зовнішній напрямок (наприклад, напрям прокатки, одновісного стиску і т.п.) збігався з нормаллю до поверхні. Інтегральна інтенсивність лінії (HKL) в нетекстурованому зразку $I^o_{(HKL)}$ залежить від геометрії зйомки та низки факторів. В текстурованому зразку інтенсивність $I^T_{(HKL)}$ збільшуватиметься, якщо площини {HKL} переважно орієнтуються паралельно до поверхні зразка і зменшуватиметься за відсутності вказаної орієнтації.

Для інтегральної інтенсивності лінії (HKL) в текстурованому та еталонному зразку можна записати такі вирази:

$$I^T_{(HKL)} = k_T P^T_{(HKL)} M_{(HKL)}, \quad I^o_{(HKL)} = k_o P^o_{(HKL)} M_{(HKL)},$$

де k - коефіцієнт, який визначається множниками інтенсивності та умовами експерименту, $P_{(HKL)}$ - полюсна густина, $M_{(HKL)}$ - множник повторюваності сімейства площин {hkl}. Зауважимо, що $P_{(HKL)}$ дорівнює числу нормалей до площин {hkl} у розрахунку на одиницю площі сфери, що проходить через відповідний вузол оберненої ґратки. Прийнято вважати, що відносна полюсна густина $\Phi_{(HKL)}$ є пропорційною до відношення інтенсивності лінії (HKL) в текстурованому та еталонному зразках:

$$\frac{I^T_{(HKL)}}{I^o_{(HKL)}} = K \Phi_{(HKL)} \quad (5.1)$$

Величина $\Phi_{(HKL)}$ показує, у скільки разів змінюється ймовірність того, що площини {hkl} є паралельними до поверхні текстурованого зразка порівняно з еталонним. Оскільки, коефіцієнт K

визначають множники інтенсивності, його можна розрахувати за усіма дифракційними максимумами. Для його обчислення просумуємо вираз (5.1) для всіх n - ліній (HKL) . Враховуючи, що $P^o_{(HKL)} = 1$, отримаємо:

$$\sum_n \frac{I^T_{(HKL)}}{I^o_{(HKL)}} = K \sum_n P^T_{(HKL)}.$$

Оскільки середнє значення полюсної густини $\bar{P} = \frac{\sum_n P^T_{(HKL)}}{n} = 1$, для коефіцієнта K отримаємо наступний вираз:

$$K = \frac{1}{n} \sum_n \frac{I^T_{(HKL)}}{I^o_{(HKL)}},$$

а розрахункова формула для обчислення відносної полюсної густини буде мати наступний вигляд:

$$\Phi_{(HKL)} = \frac{n \cdot \frac{I^T_{(HKL)}}{I^o_{(HKL)}}}{\sum_n \frac{I^T_{(HKL)}}{I^o_{(HKL)}}}, \quad (5.2)$$

де n – число зареєстрованих дифракційних ліній.

Зауважимо, що обчислюючи полюсну густину, потрібно обирати відбивання одного порядку від площин $\{hkl\}$, оскільки дифракційний спектр зразка містить відбивання різних порядків від однієї площини (наприклад лінії (111) , (222) або (211) , (422)). Метод нормування полюсної густини за формулою (5.2) передбачає присутність на дифрактограмі значної кількості ліній. Отже, її доцільно використовувати під час аналізу текстур у кристалічних речовинах, що належать до нижчих або середніх сингоній. У цьому випадку в дифракційному експерименті можна використовувати більш м'яке випромінювання (наприклад $\text{CuK}_\alpha, \lambda = 0.1548 \text{ нм}$) для досягнення більшої кутової роздільної

здатності. Однак, досліджуючи об'єкти з високосиметричною (кубічною) структурою для збільшення числа дифракційних ліній, потрібно використовувати жорстке випромінювання.

Для побудови ОПФ у металах з кубічною кристалічною ґраткою відносну полюсну густину розраховують за формулою:

$$\Phi_{(HKL)} = \frac{\frac{I^T_{(HKL)}}{I^o_{(HKL)}} \sum_n M_{(HKL)}}{\sum_n \frac{I^T_{(HKL)}}{I^o_{(HKL)}} \cdot M_{(HKL)}}, \quad (5.3)$$

де $M_{(HKL)}$ - множник повторюваності групи площин $\{HKL\}$.

Обчислені значення $\Phi_{(HKL)}$ позначають на стандартному трикутнику біля полюсів із відповідними індексами (hkl) . Як приклад, на рис. 5.7. зображена ОПФ зразка низьковуглецевої сталі після механічної обробки витягуванням. Можна простежити, що найбільше значення полюсної густини (5,1) відповідає полюсу $[111]$ стандартного трикутника, а отже, в напрямку витягування переважно орієнтовані нормалі до кристалографічних площин $\{111\}$. ОПФ дає змогу кількісно визначити частку зерен із заданою орієнтацією, а також оцінити розсіювання різних компонент текстури. Зокрема, для ОПФ (рис. 5.6) відношення полюсних густин $\frac{P_{(111)}}{P_{(110)}} \approx 17$,

а отже частка зерен орієнтованих у кристалографічному напрямку $\langle 111 \rangle$ паралельно до осі витягування перевищує частку зерен орієнтованих у напрямку $\langle 110 \rangle$ приблизно в 17 разів.

Аналіз переважних орієнтацій із використанням ОПФ має такі переваги:

- на відміну від ППФ, ділянки ОПФ, що відповідають різним полюсам є більш віддалені одна від одної, що полегшує аналіз багатокомпонентної текстури;
- існує можливість більш точного кількісного аналізу орієнтацій, що описують текстуру та їх розсіювання. Водночас, щоб отримати кількісні оцінки методом ППФ, треба побу-

дувати декілька полюсних фігур для різних кристалографічних площин $\{hkl\}$;

- порівняно з ППФ, рентгенодифракційний метод побудови ОПФ є значно простішим, оскільки не передбачає застосування спеціальних пристосувань, наприклад гоніометричної приставки для нахилу зразка, коліматора первинного та розсіяного пучків.

Вадами методу ОПФ є, зокрема те, що для аналізу обмеженої текстури потрібно побудувати ОПФ для двох зразків, причому площина одного є паралельна, а іншого - перпендикулярна до площини прокатки. Крім того, досить складно записати вираз для орієнтації зерен у вигляді $\{hkl\} \langle uvw \rangle$, що легко здійснити за допомогою ППФ.

Питання до розділу 5

1. Що ми розуміємо під кристаграфічною текстурою?
2. Які чинники впливають на формування текстури матеріалів?
3. Які типи кристалографічних текстур визнаєте? В чому виявляється відмінність між ними?
4. Яку текстуру називають аксіальною?
5. Що таке текстура прокатки? Сформулюйте умову зональності.
6. Охарактеризуйте особливості дифрактометричного методу вивчення аксіальної текстури і текстури прокатки.
7. Що ми розуміємо під поняттями прямої та оберненої полюсної фігури? В чому відмінність між ними.
8. Як визначається полюсна густина в методах побудови прямої і оберненої полюсних фігур?
9. Запишіть вирази для визначення нормованої полюсної густини в кристалах кубічної та нижчих сингоній сингонії методом ОПФ.
10. В чому виявляються переваги та недоліки методу ОПФ порівняно з методом ППФ?

Розділ 6

ВИЗНАЧЕННЯ МАКРОНАПРУГ МЕТОДОМ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКТОМЕТРІЇ

Під макронапругами розуміють залишкові деформації, які описуються законом Гука і зрівноважуються у всьому об'ємі зразка або більшій його частині. Їх величина деколи сягає значень межі плинності або міцності. Залишкові напруження є причиною утворення тріщин під час гартування чи шліфування деталей. З другого боку, стискувальні напруження на поверхні перешкоджають утворенню тріщин і значно збільшують міцність деталей і вузлів. Одним із методів вивчення величини, знаку і розподілу залишкових напружень у деталях і конструктивних матеріалах є рентгенодифракційний метод.

Як механічний, так і рентгенівський метод визначення напруженого стану ґрунтується на вимірюванні значення пружної деформації зразка, викликані зовнішніми механічними діями. В основі дифракційного методу визначення макронапруг є те, що у всіх кристалах зразка міжплощинні відстані d_{hkl} площин (hkl) , однаково орієнтованих відносно активних напруг, змінюються однаково. Розгляньмо основні положення рентгенівського методу визначення макронапруг.

Зміна міжплощинних відстаней для площин (hkl) на величину $\Delta d = d - d_0$ спричинює зміщення кутового положення відповідного дифракційного максимуму на кут $\Delta \vartheta = \vartheta - \vartheta_0$ (індекс "0" відповідає еталонному (недеформованому) зразку). Якщо диференціювати рівняння Вульфа-Брегга $d \sin(\vartheta) = n\lambda$, то отримаємо:

$$\Delta d \sin(\vartheta) + d_0 \cos(\vartheta) \Delta \vartheta = 0.$$

Отже, відносну деформацію зразка ε можна визначити так:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg}(\vartheta) \Delta \vartheta. \quad (6.1)$$

За законом Гука $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$ пропорційна напрузі, тобто $\varepsilon = -\nu \frac{\sigma}{E}$,

де E – модуль Юнга (модуль пружності), ν – коефіцієнт Пуассона. З формули (6.1) отримаємо величину механічної напруги:

$$\sigma = -\frac{E}{\nu} \operatorname{ctg} \vartheta \cdot \Delta \vartheta. \quad (6.2)$$

Якщо під час вимірювання дифрактограм використовується схема фокусування Брега-Брентано, то у формуванні дифракційних максимумів беруть участь атомні площини, орієнтовані паралельно до поверхні зразка. В цьому випадку зміна міжплощинних відстаней зумовлена поперечними деформаціями під дією напруг, локалізованих у цих площинах. Насправді ж, напружений стан матеріалу має об'ємний характер. В такому випадку узагальнений закон Гука можна виразити через напруги та деформації, що діють в трьох головних напрямках:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] / E \\ \varepsilon_2 &= [\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] / E \\ \varepsilon_3 &= [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] / E. \end{aligned} \quad (6.3)$$

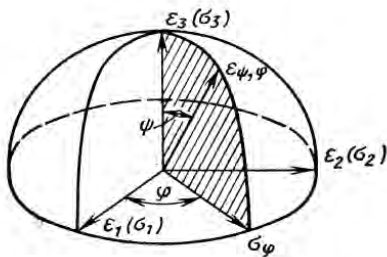


Рис. 6.1. Еліпсоїд напружень

Під дією механічних напруг кульовий елемент об'єму перетворюється на еліпсоїд (рис. 6.1). Напружений стан матеріалу визначають три головні напруги σ_1 , σ_2 та σ_3 . Для напруги та деформації в довільному напрямку, залежно від кутів ψ та φ , можна записати такі вирази:

$$\varepsilon_{\psi,\varphi} = \varepsilon_1 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \cos^2 \psi \sin^2 \varphi + \varepsilon_3 \cos^2 \varphi, \quad (6.4)$$

$$\sigma_{\psi,\varphi} = \sigma_1 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi + \sigma_2 \cos^2 \psi \sin^2 \varphi + \sigma_3 \cos^2 \varphi, \quad (6.5)$$

$$\sigma_\varphi = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi \quad (\psi = 90^\circ). \quad (6.6)$$

Якщо зразок не зазнає зовнішньої механічної дії, то в умовах рівноваги можна вважати, що $\sigma_3 = 0$. Оскільки рентгенівські промені проникають на глибину декількох мікрон, напружений стан визначатиме сума головних напруг ($\sigma_1 + \sigma_2$), що діють у площині поверхні зразка. В цьому випадку для величини деформації можна отримати такий вираз:

$$\varepsilon_{\psi,\varphi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\varphi \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) = -(\vartheta_{\psi,\varphi} - \vartheta_o) \operatorname{ctg} \vartheta_o. \quad (6.7)$$

Звідси впливає вираз для зміни кута дифракції в деформованому матеріалі:

$$\vartheta_{\psi,\varphi} - \vartheta_o = \frac{\nu}{E} \operatorname{tg} \vartheta_o (\sigma_1 + \sigma_2) - \frac{1+\nu}{E} \operatorname{tg} \vartheta_o \sigma_\varphi \sin^2 \psi. \quad (6.8)$$

Розгляньмо конкретні методи вимірювання макронапруг у металах та сплавах за допомогою рентгенівського дифрактометра. Зауважимо, що рентгенівський метод контролю напруженого стану є неруйнівним. За його допомогою ми можемо вимірювати напруги в тонкому поверхневому шарі матеріалу завтовшки $h \approx 1/\mu$, де μ – лінійний коефіцієнт поглинання.

1. Щоб визначити суму головних напруг на поверхні зразка ($\sigma_1 + \sigma_2$), слід, використовуючи схему фокусування Брега-Брентано, зареєструвати профіль дифракційного максимуму (HKL) в

еталонному та деформованому зразках. Встановивши кутове положення максимумів ϑ_0 та ϑ на обох дифрактограмах, суму головних напруг легко обчислити за формулою:

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = -\frac{E}{\nu}(\vartheta - \vartheta_0) \operatorname{ctg} \vartheta_0. \quad (6.9)$$

2. Для вимірювання напруги в заданому напрямку (σ_φ), а також точнішого визначення суми напруг ($\sigma_1 + \sigma_2$) використовують метод “ $\sin^2 \psi$ ”. Для цього визначають кутове положення одного й того ж максимуму ($\vartheta_{\psi,\varphi}$) за різних кутів ψ . Кут ψ можна змінювати, нахиливши зразка відносно горизонтальної осі, що лежить в поверхні зразка, а також поворотом зразка відносно осі гоніометра. Зауважимо, що для схеми фокусування Брегга-Брентано кут $\psi = 0^\circ$. Загалом, його значення можна змінювати в межах $0 < \psi < \vartheta$. Вимірявши зміщення максимуму $\Delta \vartheta_{\psi,\varphi} = \vartheta_{\psi,\varphi} - \vartheta_0$ за різного кута ψ , можна обчислити величину деформації $\varepsilon_{\psi,\varphi}$ та побудувати її залежність від $\sin^2 \psi$. Зокрема, використовуючи метод найменших квадратів, за формулою (6.7) будують лінійну залежність $\varepsilon_{\psi,\varphi} = f(\sin^2 \psi)$ (рис. 6.2). У такому випадку суму головних напруг ($\sigma_1 + \sigma_2$) визначатимуть з відрізка $\Delta \varepsilon$, що відтинається на осі ординат, а напругу σ_φ можна обчислити за кутом α нахилу прямої до осі абсцис за формулами:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = -\Delta \varepsilon \frac{E}{\nu}, \quad \sigma_\varphi = \frac{E}{1+\nu} \operatorname{tg} \alpha. \quad (6.10)$$

3. На практиці значення кута ϑ_0 для ненапруженого стану зразка часто є невідомим. У такому випадку за допомогою методу “ $\sin^2 \psi$ ” ми можемо визначити напругу в заданому напрямку (σ_φ), використовуючи такий вираз:

$$\Delta \vartheta = \vartheta_{\psi,\varphi} - \vartheta_{\psi=0} = -\frac{1+\nu}{E} \operatorname{tg} \vartheta_{\psi=0} \sigma_\varphi \sin^2 \psi. \quad (6.11)$$

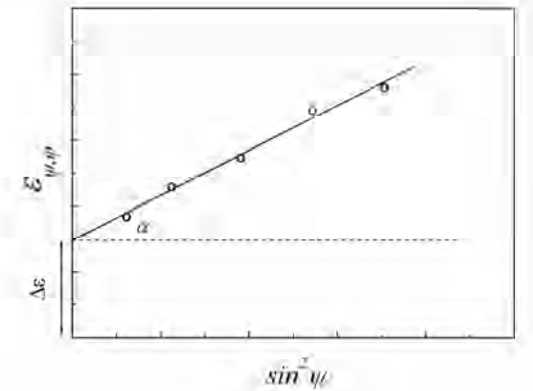


Рис. 6.2. Залежність $\varepsilon_{\psi,\varphi} = f(\sin^2 \psi)$, побудована методом найменших квадратів

Побудувавши лінійну залежність $\Delta \vartheta(\sin^2 \psi)$ напругу σ_φ визначають за кутом нахилу прямої. Оскільки модулі Юнга та Пуассона є анізотропними величинами, під час розрахунків треба використовувати їх значення для заданих кристалографічних напрямків нормалей до відбивальних атомних площин.

4. Якщо значення кута ϑ_0 є невідомим, можна визначити ϑ_0 та суму головних напруг ($\sigma_1 + \sigma_2$), якщо під час вимірювання дифрактограми зразок швидко обертається в площині поверхні. За цих умов напруги в довільному напрямку, що визначається кутом φ є однаковими, тобто $\sigma_\varphi = \text{const}$. Наприклад, якщо $\psi = 45^\circ$, то $\sigma_\varphi = 1/2(\sigma_1 + \sigma_2)$. Отже, для кутів $\psi = 0^\circ$ та $\psi = 45^\circ$ отримаємо такі вирази для визначення положення дифракційного максимуму:

$$\vartheta_{\psi=0} = \vartheta_0 + \frac{\nu}{E} \operatorname{tg} \vartheta_{\psi=0} (\sigma_1 + \sigma_2), \quad (6.12)$$

$$\vartheta_{\psi=45} = \vartheta_0 + \frac{\nu}{E} \operatorname{tg} \vartheta_{\psi=0} (\sigma_1 + \sigma_2) - \frac{1+\nu}{E} \operatorname{tg} \vartheta_{\psi=0} \sigma_\varphi. \quad (6.13)$$

З формул (6.12) та (6.13) можна визначити суму головних напруг $\sigma_1 + \sigma_2$ та кут ϑ_0 :

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = 2 \frac{\vartheta_{\psi=0} - \vartheta_{\psi=45}}{1 + \nu} E \cdot \operatorname{ctg}(\vartheta_{\psi=0}), \quad (6.14)$$

$$\vartheta_o = \frac{1-\nu}{1+\nu} \vartheta_{\psi=0} + 2 \cdot \frac{\nu}{1+\nu} \vartheta_{\psi=45}. \quad (6.15)$$

5. Потрібно зауважити, значення головних напруг можуть бути як додатними, так і від'ємними. Якщо σ_1 та σ_2 відрізняються за знаком, то може виникнути ситуація, коли сума головних напруг $(\sigma_1 + \sigma_2)$ буде малою, незважаючи на значний напружений стан матеріалу. У граничному випадку повного зсуву $\sigma_1 = -\sigma_2$, а отже $(\sigma_1 + \sigma_2) = 0$. Тому, аналізуючи напружений стан, виникає потреба у роздільному визначенні σ_1 та σ_2 . Через це важливо крім вимірювань за кутів повороту зразка $\psi = 0^\circ$ та $\psi = 45^\circ$, провести вимірювання для двох різних кутів повороту зразка в площині поверхні $(\varphi - \alpha)$ та $(\varphi + \alpha)$, коли кут $\psi = 45^\circ$. Значення кута α задає дослідник (наприклад, $\alpha = 45^\circ$). Таким чином, можна розрахувати значення напруг $\sigma_{\varphi-\alpha}$, σ_φ та $\sigma_{\varphi+\alpha}$. Враховуючи, що $\sigma_3 = 0$ отримаємо:

$$\sigma_1 = \sigma_\varphi + 0.5(\sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha}) \cdot \frac{\operatorname{tg}(\varphi)}{\sin(2\alpha)}, \quad (6.16)$$

$$\sigma_2 = \sigma_\varphi - 0.5(\sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha}) \cdot \frac{\operatorname{ctg}(\varphi)}{\sin(2\alpha)}, \quad (6.17)$$

$$\operatorname{tg}(2\varphi) = \frac{\sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha}}{2\sigma_\varphi - \sigma_{\varphi-\alpha} - \sigma_{\varphi+\alpha}}. \quad (6.18)$$

Точність рентгенодифракційного вимірювання макронапруг залежить як від точності вимірювання кута дифракції (ϑ) та кутового зміщення ($\Delta\vartheta$), так і від похибки значень модулів Юнга (E) та Пуассона (ν). Щоб мінімізувати можливі похибки, на експерименті реєструють достатньо інтенсивні дифракційні максимуми, для яких характерний великий кут дифракції ($\vartheta = 50 \div 70^\circ$), що

забезпечує мале значення $\operatorname{ctg}(\vartheta)$. Встановлено, що вимірювання кута дифракції з точністю $\approx 0.02^\circ$ призводить до похибки вимірювання макронапруг, яке дорівнює 15, 45 та 110 МПа для алюмінію, сталі та карбіду вольфраму.

Рентгенографічний метод вивчення залишкових напружень має деякі обмеження. За його допомогою можна досліджувати деформації на поверхні і на невеликій глибині (від кількох до десятків мікрон). На практиці рентгенівського експерименту виникають труднощі через розмивання дифракційних максимумів від холоднодеформованих металів і матеріалів, що перебувають у високоміцному стані. Причиною похибок також є ефект розфокусування внаслідок повороту чи нахилу зразка відносно брегівського положення. Щоб мінімізувати цей ефект, потрібно зменшити розбіжність первинного пучка рентгенівських променів за допомогою спеціальних колімаційних пристроїв.

Питання до розділу 6

1. Що таке макронапруги?
2. В чому переваги застосування рентгенівських методів аналізу напруженого стану порівняно з механічними?
3. Сформулюйте узагальнений закон Гука?
4. Як визначити суму головних напруг на поверхні зразка методом рентгенівської дифрактометрії?
5. Як визначити напругу у заданому напрямку методом " $\sin^2 \psi$ "?
6. Який метод використовують для роздільного визначення окремих компонент напруги?
7. У якій ділянці дифракційного спектра доцільно проводити вимірювання профілю дифракційних максимумів для збільшення точності визначення механічних напруг?
8. Які труднощі виникають під час застосування дифракційного методу визначення напруг?

Розділ 7

ДИФРАКЦІЙНИЙ АНАЛІЗ МІКРОСТРУКТУРИ МАТЕРІАЛІВ

7.1. Визначення розмірів областей когерентного розсіювання та мікрореформації кристалічної ґратки методом апроксимації профілю дифракційних максимумів

Механічні та фізико-хімічні властивості кристалічних речовин суттєво залежать від розмірів кристалітів. Для вирішення низки прикладних завдань потрібно зокрема визначити форму та розміри кристалітів твердого тіла в залежності від впливу зовнішніх чинників (теплових, механічних, магнітних та інших). Розміри та форму кристалітів часто визначають методами світлової та електронної мікроскопії. Здебільшого, на світлових та електронно-мікроскопічних знімках отримують випадкові перетини зерен із розмірами від найменших до найбільших, що зумовлює ілюзорне збільшення частки дрібних зерен. Отже, визначення істинного розміру кристаліта (зерна) мікроскопічними методами потребує складної статистичної обробки результатів вимірювань, що суттєво обмежує їх можливості. Водночас, рентгенодифракційні методи не мають зазначених недоліків, тому широко використовуються у практиці мікроструктурного аналізу.

Згідно з кінематичною теорією розсіювання, зменшення розмірів зерен призводить до розширення дифракційних максимумів. Для прикладу, на рис. 7.1 наведено порівняння дифрактограм крупно- (1) та нанокристалічного зразків (2). Тому особливий інтерес, зок-

рема під час аналізу структури нанокристалічних матеріалів, викликає метод визначення розмірів зерен за розширенням дифракційних максимумів.

Виокремимо основні фактори, що впливають на ширину та форму максимумів:

- 1) подібнення кристалітів або їх мозаїчна будова;
- 2) мікрореформація кристалічної ґратки;
- 3) наявність в кристалітах дефектів упаковки атомів.

Розширення дифракційних максимумів під впливом зазначених чинників називають *фізичним* розширенням. Однак, ширину максимумів можуть визначати також інші чинники, зокрема розбіжність первинного і дифрагованих променів та скінчення ширини спектрального інтервалу характеристичного випромінювання.

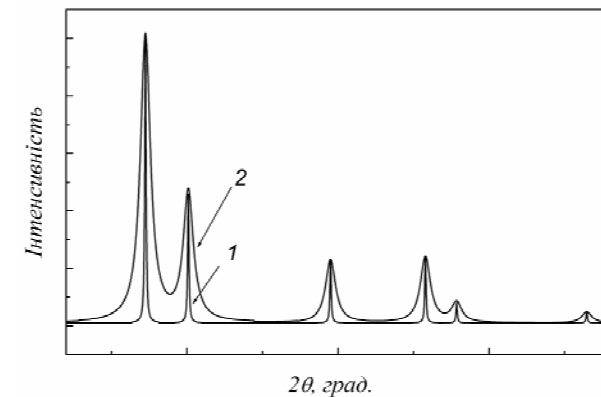


Рис. 7.1. Типові дифрактограми зразків крупнокристалічного (1) та нанокристалічного (2) матеріалу

Розширення, яке зумовили геометричні чинники, називають *геометричним* або *інструментальним*. Отже, щоб визначити розміри кристалітів, потрібно вилучити внесок геометричного розширення в ширину максимумів. З цією метою вимірюють дифракційні спектри досліджуваного зразка та еталона, ширину ліній якого визначає лише геометрія дифракційного експерименту. Еталонний зразок доцільно виготовляти з того ж матеріалу, що й

досліджуваний. Розмір зерен в еталоні не повинен перевищувати 150 нм. Для усунення залишкових напруг еталонні зразки відпалюють за відповідних температур.

Між повним (B), геометричним (b) та фізичним розширенням (β) існує такий зв'язок:

$$B = \frac{\beta b}{\int_{-\infty}^{\infty} g(x) f(x) dx}, \quad (7.1)$$

де $g(x)$, $f(x)$ - функції, що описують розподіл інтенсивності дифракційного максимуму еталона та досліджуваного зразка.

Зауважимо, що під величинами B, b, β розуміємо інтегральні ширини максимумів, тобто відношення площі максимумів до максимальної інтенсивності:

$$b = \frac{\int_{\vartheta_0 - \Delta\vartheta}^{\vartheta_0 + \Delta\vartheta} h(x) dx}{I_{\max.}}, \quad B = \frac{\int_{\vartheta_0 - \Delta\vartheta}^{\vartheta_0 + \Delta\vartheta} f(x) dx}{I_{\max.}}, \quad (7.2)$$

де ϑ_0 – положення максимуму; $I_{\max}$ – максимальна висота максимуму, ($\vartheta_0 - \Delta\vartheta, \vartheta_0 + \Delta\vartheta$) - кутовий інтервал.

Фізичну ширину максимуму можна визначити наближеним методом апроксимації. Якщо є відомим розподіл інтенсивності максимуму зразка $f(x)$ та еталона $h(x)$, величину β розраховують за формулою (7.1). На практиці, ці розподіли можна апроксимувати гладкими функціями таких типів:

- 1) функція Гауса $\exp(-\alpha x^2)$;
- 2) функція Коші-Лоренца $\frac{1}{(1 + \alpha x^2)}$;
- 3) проміжний розподіл $\frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2}$

Для зазначених типів функцій отримано такі розв'язки рівняння (7.1):

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \text{ (розподіл Гауса),} \quad (7.3)$$

$$\beta = B - b \text{ (розподіл Коші - Лоренца),} \quad (7.4)$$

$$\beta = \frac{1}{2}[B - b + \sqrt{B(B - b)}] \text{ (проміжний розподіл).} \quad (7.5)$$

Зауважимо, значення фізичного розширення β може змінюватись у межах 10-15% залежно від обраного типу розподілу. Придатність того чи іншого розподілу до визначення β можна перевірити. Зокрема, дифрактометричним методом вимірюють профіль дифракційного максимуму з високою точністю (рис. 7.2). Кутовий інтервал дифракційного максимуму на осі X розбивають на окремі відрізки однакової довжини та визначають для кожного відрізка значення у ординати експериментальної кривої інтенсивності. Після цього будують графіки залежностей:

$$\ln(y) = f(x^2) \text{ для розподілу Гауса } \exp(-\alpha x^2);$$

$$\frac{1}{y} - 1 = f(x^2) \text{ для розподілу Коші-Лоренца;}$$

$$\frac{1}{\sqrt{y}} - 1 = f(x^2) \text{ для проміжного розподілу.}$$

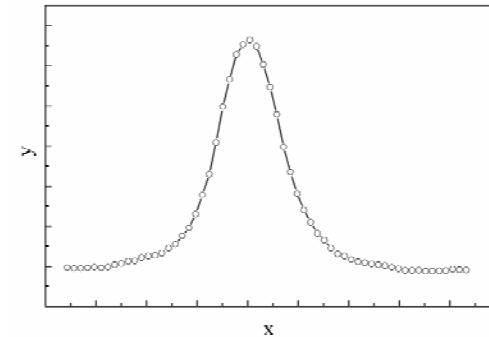


Рис. 7.2. Профіль дифракційного максимуму

Найкращою апроксимуючою функцією буде та, для якої графік, побудований в зазначених координатах, максимально наближуватиметься до прямої лінії. Значення коефіцієнта α можна обчислити за кутовим нахилом відповідної прямої. Зауважимо, що використання зазначених вище апроксимуючих функцій є достатньо обґрунтованим у випадках, коли розширення ліній зумовлене впливом лише одного чинника: дисперсності кристалітів або мікродеформації кристалічної ґратки. У проміжних випадках, коли розширення максимумів визначають обидва чинники, виникає ситуація, коли профіль дифракційного максимуму не можна коректно описати жодним із наведених розподілів.

На розширення максимумів суттєво впливає і спектральний розподіл характеристичного випромінювання. Зокрема, для характеристичного K_α - випромінювання потрібно враховувати дублетність спектральної лінії K_{α_1, α_2} , оскільки дифракційний максимум формується накладанням незалежних компонент $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$. Отже, повне розширення є функцією міждублетної відстані $\delta = 2(\vartheta_1 - \vartheta_2)$. Зі збільшенням кута розсіяння міждублетна відстань збільшується:

$$\delta = 2 \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1} \operatorname{tg}(\vartheta) \quad (7.6)$$

Для фіксованого дифракційного кута міждублетну відстань можна визначити за формулою (7.6), а за допомогою графіка, наведеного на рис. 7.3 обчислити поправку до ширини лінії завдяки ефекту дублетності.

За відомого типу розподілу інтенсивності дифракційних максимумів, фізичне розширення визначають у такій послідовності:

- в однакових умовах дифракційного експерименту вимірюють профіль конкретного дифракційного максимуму еталонного та досліджуваного зразків;
- за допомогою формул (7.2) визначають інтегральні ширини ліній;
- використовуючи графік залежності $\frac{B_0}{B} = f\left(\frac{\delta}{B}\right)$, наведений на рис. 7.3, вводять поправку на дублетність дифракційного максимуму;

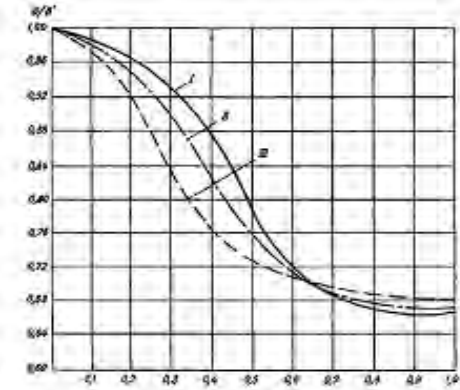


Рис. 7.3. Графік для введення поправок на немонохроматичність випромінювання I – для апроксимації функцією $\exp(-\alpha x^2)$; II – $1/(1+\alpha x^2)^2$; III – $1/(1+\alpha x^2)$, B – повна ширина максимуму, B_0 – ширина $K\alpha_1$ – компоненти

- за формулами (7.3 -7.5), обраними для конкретного типу розподілу, обчислюють величину фізичного розширення максимуму.

Розглянемо зв'язок між фізичним розширенням максимуму та розмірами кристалітів твердого тіла. З аналізу інтерференційної функції Лауе (див. розділ 1) відомо, що ширина інтерференційного максимуму ΔA_j є обернено пропорційною до числа елементарних комірок N_j уздовж головного j -го кристалографічного напрямку.

Півширина, тобто ширина максимуму на половині висоти рівна:

$$\Delta A_j = \frac{2\pi}{N_j}.$$

Відомо, що $A_j = \kappa(\bar{a}_j, \bar{s} - \bar{s}_0)$, де $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$; a_j – період ідентичності в j -му напрямку. Згідно з рівнянням Лауе вектор оберненої ґратки $\bar{H} = \frac{1}{\lambda}(\bar{s} - \bar{s}_0)$, його модуль $|\bar{H}| = \frac{2\sin(\vartheta)}{\lambda}$, тому можна записати:

$$A_j = \kappa(\vec{a}_j, \vec{s} - \vec{s}_0) = 2\pi(\vec{a}_j, \vec{H}) = 2\pi a_j H \cdot \cos(\varphi),$$

де φ – кут між векторами $\vec{a}_j$ та $\vec{H}$.

Якщо продиференціювати останній вираз, отримаємо:

$$\Delta A_j = 2\pi a_j (\Delta H) \cdot \cos(\varphi), \quad \Delta H = \frac{\cos(\vartheta) \Delta(2\vartheta)}{\lambda}.$$

Після підстановки виразу для ΔH отримаємо вираз для півширини інтерференційного максимуму:

$$\Delta A_j = \frac{2\pi}{N_j} = \frac{2\pi}{\lambda} a_j \cos(\vartheta) \Delta(2\vartheta) \cos(\varphi), \text{ з якого випливає:}$$

$$N_j a_j \cos(\vartheta) \Delta(2\vartheta) \cos(\varphi) = \lambda.$$

Зауважимо, що величина $l_j = N_j a_j$ є розміром кристаліта в головному j -му кристалографічному напрямку. В такому випадку величина $L = l_j \cos(\varphi)$ є розмір кристалітів у напрямку вектора оберненої ґратки $\vec{H}$, тобто вздовж нормалі до відбивальної площини. Таким чином, отримаємо формулу, що пов'язує півширину максимуму з розміром кристалітів:

$$\beta = \Delta(2\vartheta) = \frac{\lambda}{L \cos(\vartheta)}.$$

У загальному випадку, залежно від форми кристалітів, формулу записують у вигляді:

$$\beta = \Delta(2\vartheta) = \frac{K\lambda}{L \cos(\vartheta)},$$

де K – постійна, що залежить від способу визначення розширення ліній і форми кристалітів. Зокрема, для кристалітів кубічної форми $K \approx 0.94$. Оскільки реальні полікристалічні тіла є полідисперсними як за розмірами, так і за формою, можна вважати, що $K \approx 1$. Таким чином, для визначення розмірів кристалітів у полікристаліч-

них твердих тілах за розширенням дифракційних максимумів отримаємо формулу Селякова - Шерера:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\vartheta)}. \quad (7.7)$$

Як випливає з формули (7.7) величина $\beta \propto \frac{1}{\cos(\vartheta)}$, тобто роз-

ширення дифракційних максимумів, зумовлене подрібненням кристалітів, спостерігається як за малих так і за великих кутів дифракції.

Другим чинником, що впливає на розширення дифракційних максимумів, є наявність у зразку мікрODEФОРМАЦІЇ кристалічної ґратки. Основною причиною їх виникнення є пластична деформація, зумовлена дією механічних напруг, які більші від межі пружності матеріалу. Пластична деформація викликає суттєві зміни фізико-хімічних властивостей, зокрема призводить до збільшення внутрішньої енергії, зменшення густини, збільшення коефіцієнту дифузії та швидкості фазових перетворень. Дія пластичної деформації може призводити до анізотропії властивостей та формування у зразку переважної орієнтації кристалітів (текстури). Мікронапруги урівноважуються в об'ємі окремих кристалітів або їх частин. Оскільки вони змінюються, переходячи від одного до іншого кристаліта, їх дія призводить до неоднорідної зміни міжплощинних відстаней. Якщо продиференціювати рівняння Вульфа-Брегга:

$$2\Delta d \sin(\vartheta) + d \cos(\vartheta) \Delta(2\vartheta) = 0,$$

то відносну зміну міжплощинних відстаней можна визначити так:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta(2\vartheta)}{2\operatorname{tg}(\vartheta)}.$$

Оскільки значення Δd можуть бути як додатними так і від'ємними, середнє значення відносної деформації ґратки становить:

$$\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{1}{2} \left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \frac{\Delta(2\vartheta)}{4\operatorname{tg}(\vartheta)} = \frac{\beta}{4\operatorname{tg}(\vartheta)}. \quad (7.8)$$

Як видно з формули (7.8) існує безпосередній зв'язок між відносною деформацією ґратки та розширенням дифракційних максимумів. Враховуючи що $\beta \propto tg(\vartheta)$, мікронапруги спричиняють розширення максимумів за великих кутів дифракції. Зауважимо, що вони можуть бути двох типів: неорієнтовані та орієнтовані. Відмінність між ними полягає в тому, що неорієнтовані мікронапруги спричиняють лише розширення дифракційних максимумів, тоді як орієнтовані додатково зумовлюють зміщення їх кутового положення. У загальному випадку розширення максимумів зумовлено обома чинниками: дисперсністю кристалітів та мікродеформацією кристалічної ґратки. В цьому випадку фізичне розширення максимумів β визначають таким способом:

$$\beta = \frac{mn}{\int_{-\infty}^{\infty} M(x)N(x) dx}, \quad (7.9)$$

де m, n - складові розширення, зумовлені дисперсністю (m) та мікронапругами (n); $M(x), N(x)$ - функції розподілу.

Очевидно, зв'язок між величинами β та m, n суттєво залежатиме від вибору функцій розподілу $M(x), N(x)$. Розглянемо декілька найбільш використовуваних на практиці методів розділення фізичного розширення дифракційних максимумів.

1. Метод Вільямсона – Холла.

В цьому методі розподіли $M(x), N(x)$ описує функція Коші – Лоренца, що призводить до такої залежності $\beta(n, m) = m + n$. З виразів (7.7) та (7.8) випливає, що: $m = \frac{\lambda}{L \cos(\vartheta)}$, $n = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle tg(\vartheta)$,

відповідно:

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos(\vartheta)} + 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle tg(\vartheta).$$

Цей вираз можна переписати у вигляді:

$$\beta \cos(\vartheta) = \frac{\lambda}{L} + 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \sin(\vartheta). \quad (7.10)$$

Таким чином, якщо визначити фізичне розширення декількох дифракційних максимумів зразка і методом найменших квадратів побудувати залежність $\beta \cos(\vartheta) = f[\sin(\vartheta)]$, то згідно (7.10) вона матиме вигляд прямої лінії (рис. 7.4). Відрізок, що відтинає пряма на осі ординат, рівний $\Delta y = \frac{\lambda}{L}$, отже, розмір кристалітів $L = \frac{\lambda}{\Delta y}$. З нахилу прямої відносно осі абсцис можна визначити величину відносної мікродеформації: $tg(\alpha) = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle$, отже $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{1}{4} tg(\alpha)$. Зауважимо, що метод Вільямсона – Холла дає задовільні результати для ізотропних твердих тіл, зокрема металів і сплавів з кубічною структурою.

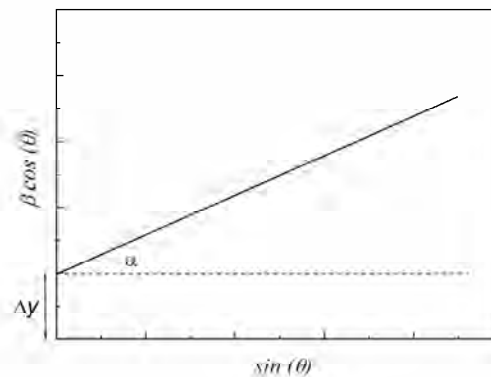


Рис. 7.4. Графік Вільямсона – Холла

2. Розподіли $M(x), N(x)$ апроксимують функцією Гауса. В цьому випадку $\beta^2 = m^2 + n^2$, а отже:

$$\beta^2 = \left(\frac{\lambda}{L \cos(\vartheta)} \right)^2 + 16 \left(\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle tg(\vartheta) \right)^2,$$

$$\beta^2 \cos^2(\vartheta) = \left(\frac{\lambda}{L} \right)^2 + 16 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle^2 \sin^2(\vartheta). \quad (7.11)$$

Як і в пункті 1, в цьому випадку можна побудувати лінійну залежність $\beta^2 \cos^2(\vartheta) = f[\sin^2(\vartheta)]$. Відрізок, що відтинає пряма

на осі ординат визначає розмір кристалітів $L = \frac{\lambda}{\sqrt{\Delta y}}$, нахил прямої

визначає величину мікродеформації ґратки $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{1}{4} \sqrt{tg(\alpha)}$.

3. Встановлено, що для металів і сплавів з кубічною структурою задовільні результати дає така апроксимація функцій $M(x)$, $N(x)$:

$$M(x) = \frac{1}{(1 + \alpha x^2)}, \quad N(x) = \frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2},$$

завдяки якій ми отримаємо таке співвідношення між β та m, n :

$$\beta = \frac{(m + 2n)^2}{(m + 4n)}.$$

Цей метод ґрунтується на аналізі розширення двох дифракційних максимумів, що відповідають кутам розсіяння ϑ_1 та ϑ_2 . У цьому випадку отримуємо:

$$\beta_1 = \frac{(m_1 + 2n_1)^2}{(m_1 + 4n_1)}, \quad \beta_2 = \frac{(m_2 + 2n_2)^2}{(m_2 + 4n_2)}. \quad (7.12)$$

На підставі формул (7.7) та (7.8) можна записати:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\cos(\vartheta_2)}{\cos(\vartheta_1)}, \quad \frac{n_1}{n_2} = \frac{tg(\vartheta_1)}{tg(\vartheta_2)} \quad (7.13)$$

Завдяки сумісному розв'язку системи рівнянь (7.12, 7.13) можна побудувати графіки залежностей $\frac{m_1}{\beta_1} = f\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)$ та $\frac{n_2}{\beta_2} = f\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)$.

Визначивши за допомогою цих графіків значення m_1 та n_2 , розмір кристалітів та відносну деформацію ґратки обчислюють за формулами:

$$L = \frac{\lambda}{m_1 \cos(\vartheta_1)}, \quad \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{n_2}{4 tg(\vartheta_2)}$$

4. Метод Лауе

У багатьох методиках визначення параметрів мікроструктури немає кінцевих аналітичних співвідношень для визначення L та $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle$ за півшириною дифракційних максимумів. Здебільшого,

для розділення півширини лінії на складові, зумовлені дисперсією блоків та мікро деформаціями, використовуються графічні методи (побудова графічних залежностей типу $\frac{m_1}{\beta_1} = f\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)$,

$\frac{n_2}{\beta_2} = f\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right)$, метод Вільямсона- Холла та інші). При цьому дещо

ускладнюється проведення розрахунків, кінцеві результати містять додаткові похибки, що значно знижує основні переваги методу апроксимації, такі як швидкість аналізу і менший вплив експериментальних похибок на результати розрахунків. Однак, використовуючи дифракційні відбивання 1-го та 2-го порядків від окремої групи площин, ми можемо отримати досить прості аналітичні співвідношення для визначення параметрів мікроструктури за півшириною дифракційних максимумів β_1 та β_2 .

Згідно з припущенням про апроксимацію профілей рентгенівських максимумів функцією Лауе типу $\sin^2(kx)/(kx)^2$, отримаємо такі співвідношення, що пов'язують повне, геометричне та фізичне розширення максимумів:

$$\beta = B/2 + \sqrt{B \cdot (B/4 - b/3)} \quad B > 1,5b \quad (7.14)$$

$$\beta = 3 \cdot b \cdot (B - b)/B \quad B < 1,5b$$

Відповідно, співвідношення між фізичним розширенням та його складниками набуде такого вигляду:

$$\begin{aligned} \beta &= 3 \cdot n^2 / (3 \cdot n - m) & n > m, \\ \beta &= 3 \cdot m^2 / (3 \cdot m - n) & n < m \end{aligned} \quad (7.15)$$

За допомогою співвідношень (7.15) можна аналітично розрахувати величини n_1, n_2, m_1, m_2 для двох випадків $n \geq m$ та $n \leq m$, щоб у подальшому обчислити величини L та $\frac{\Delta d}{d}$ за формулами (7.7) та (7.8).

Здійснивши потрібні обчислення можна отримати такі аналітичні співвідношення:

$$n_1 = \frac{\frac{\sin(\theta_2)}{\sin(\theta_1)} - 1}{\frac{\sin^2(\theta_2) \cdot \cos(\theta_1)}{\beta_2 \cdot \sin^2(\theta_1) \cdot \cos(\theta_2)} - \frac{1}{\beta_1}} \quad n > m, \quad (7.16)$$

$$m_1 = \frac{\frac{\sin(\theta_2)}{\sin(\theta_1)} - 1}{\frac{\sin(\theta_2)}{\beta_1 \cdot \sin(\theta_1)} - \frac{\cos(\theta_1)}{\beta_2 \cdot \cos(\theta_2)}} \quad n < m. \quad (7.17)$$

Отже, таким способом можна віднайти безпосередній зв'язок між фізичним розширенням дифракційних максимумів 1-го та 2-го порядку відбивання з розміром блоків та мікродеформацією. Оскільки, в цьому випадку $\sin(\theta_2)/\sin(\theta_1) = 2$, вирази (7.16, 7.17) можна спростити:

$$n_1 = \frac{\beta_1 \cdot \beta_2}{4 \cdot \beta_1 \cdot \cos(\theta_1) - \beta_2}, \quad n > m,$$

$$m_1 = \frac{\beta_1 \cdot \beta_2}{2 \cdot \beta_2 - \beta_1 \cdot \frac{\cos(\theta_1)}{\cos(\theta_2)}}, \quad n < m.$$

Для середнього розміру когерентно розсіюювальних блоків L та мікродеформації $\frac{\Delta d}{d}$ було отримано співвідношення:

$$L = \frac{\lambda \cdot (4a\beta_1 - \beta_2)^2}{6\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \text{tg}(\theta_2) \cdot (2a \cdot \beta_1 - \beta_2)}, \quad n > m \quad (7.18)$$

$$\Delta d / d = \frac{a \cdot \beta_1 \cdot \beta_2}{2 \cdot (4a \cdot \beta_1 - \beta_2) \cdot \text{tg}(\theta_2)}$$

$$L = \frac{\lambda \cdot (2 \cdot \beta_2 - a \cdot \beta_1)}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \cos(\theta_1)}, \quad n > m$$

$$\Delta d / d = \frac{1.5\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot (\beta_2 - a \cdot \beta_1)}{(2\beta_2 - a \cdot \beta_1) \cdot \text{tg}(\theta_2)}, \quad (7.19)$$

де $a = \frac{\cos(\theta_1)}{\cos(\theta_2)}$, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Завдяки отриманим аналітичним співвідношенням можна визначити L та $\frac{\Delta d}{d}$, а також оцінити їх похибку. Якщо ефект розширення дифракційних максимумів зумовлений лише дисперсністю блоків, розмір кристалітів можна визначити таким способом:

$$L = \frac{\lambda}{\beta_1 \cdot \cos(\theta_1)} = \frac{\lambda}{\beta_2 \cdot \cos(\theta_2)} = \frac{\lambda}{m \cdot \cos(\theta)} \quad (7.20)$$

Аналогічно, за наявності розширення максимумів за рахунок мікро деформації ґратки отримаємо:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta_1}{4 \cdot \text{tg}(\theta_1)} = \frac{\beta_2}{4 \cdot \text{tg}(\theta_2)} = \frac{n}{4 \cdot \text{tg}(\theta)} \quad (7.20)$$

Отже, аналізувати тонку кристалічну структуру із використанням апроксимаційної функції Лауе можна за такою схемою:

- визначивши півширину експериментального (B) та еталонного (b) дифракційних максимумів, за формулами (7.13) розраховують β_1, β_2 ;

- порівнюючи відношення $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ з відношеннями $\frac{tg(\vartheta_2)}{tg(\vartheta_1)}$ та $\frac{\cos(\vartheta_1)}{\cos(\vartheta_2)}$ вибирають формули (7.18) або (7.19) для розрахунку середнього розміру блоків когерентного розсіяння L та мікродеформації ґратки $\frac{\Delta d}{d}$.

7.2. Метод гармонічного аналізу

Методом апроксимації отримують наближену оцінку істинного розширення дифракційного максимуму. Водночас, завдяки методу гармонічного аналізу можна відтворити істинний профіль дифракційного максимуму без жодних припущень про вигляд апроксимаційної функції. Форму дифракційного максимуму визначає фізичне та геометричне розширення. Вплив обох чинників є неадитивним, оскільки кожен елемент кривої фізичного розширення зазнає неоднакового інструментального розширення. Профіль дифракційного максимуму еталонного зразка, що описується функцією $g(x)$ з півшириною b визначають геометричні умови експерименту.

Припустимо, що розподіл інтенсивності кривої фізичного розширення описує функція $f(x)$ з півшириною β . Розділимо криву фізичного розширення на елементи dy висотою $f(y)$. На кожен елемент цієї кривої діє функція інструментального розширення $g(x)$, спотворюючи її при цьому. Експериментальну криву $h(x)$ досліджуваного зразка можна виразити як згортку функцій фізичного та інструментального розширення:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y) dy \quad (7.21)$$

Функції $g(x)$, $f(x)$, $h(x)$ можна представити у вигляді інтегралів Фур'є:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \exp(-2\pi ixt) dt$$

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(-2\pi ixt) dt$$

$$h(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} H(t) \exp(-2\pi ixt) dt$$

Завдяки зворотному перетворенню можна отримати вирази для Фур'є-трансформант $F(t)$, $G(t)$, $H(t)$:

$$F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(2\pi ixt) dx$$

$$G(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \exp(2\pi ixt) dx$$

$$H(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} h(x) \exp(2\pi ixt) dx$$

Якщо виразити функції $f(y)$, $g(x-y)$ через Фур'є-трансформанти $F(t)$, $G(t)$ та підставити в рівняння (7.21), отримаємо:

$$h(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(t)G(t) \exp(-2\pi itx) dt, \text{ а отже:}$$

$$H(t) = F(t) G(t).$$

Функцію фізичного розширення можна записати у вигляді:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(t)}{G(t)} \exp(-2\pi ixt) dt \quad (7.22)$$

На практиці істинний профіль $f(x)$ дифракційного максимуму відтворюють у такій послідовності:

- виберемо відрізок довжиною a на кінцях якого $g(x) = 0$, $h(x) = 0$. Розділимо інтервал $(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2})$ на n рівних частин, причому значення n вибирають рівним 48, 60 або 120;
- розкладемо функцію $f(x)$ у ряд Фур'є на відрізьку $(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2})$:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_t \frac{H(t)}{G(t)} \exp(-2\pi i t \frac{x}{a}),$$

де t – індекс сумування, що пробігає ряд значень $t = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{n}{2}$;

- використовуючи формулу Ейлера, Фур'є-трансформанти $H(t)$, $G(t)$ запишемо у такому вигляді:

$$H(t) = \sum_x h(x) \cos(2\pi \frac{x}{a} t) + i \sum_x h(x) \sin(2\pi \frac{x}{a} t) = H_d + iH_y,$$

$$G(t) = \sum_x g(x) \cos(2\pi \frac{x}{a} t) + i \sum_x g(x) \sin(2\pi \frac{x}{a} t) = G_d + iG_y,$$

де H_d, G_d, H_y, G_y – коефіцієнти, що відповідають дійсній та уявній частині Фур'є-трансформант.

Отже, для Фур'є-трансформант $F(t)$ отримаємо такі вирази:

$$\begin{aligned} F(t) &= \frac{H(t)}{G(t)} = \frac{(H_d + iH_y)(G_d - iG_y)}{G_d^2 + G_y^2} = \\ &= \frac{H_d G_d + H_y G_y}{G_d^2 + G_y^2} + i \left(\frac{H_y G_d - H_d G_y}{G_d^2 + G_y^2} \right) \\ F_d &= \frac{H_d G_d + H_y G_y}{G_d^2 + G_y^2}, F_y = \frac{H_y G_d - H_d G_y}{G_d^2 + G_y^2} \end{aligned}$$

Таким чином, визначивши з експериментальних даних коефіцієнти $G(t)$, $H(t)$, можемо розрахувати дійсну та уявну складові коефіцієнтів Фур'є $F_d(t)$, $F_y(t)$ кривої фізичного розширення $f(x)$. Для визначення самої кривої $f(x)$ можна отримати такий вираз:

$$f(x) = \sum_t F(t) \exp(-2\pi i t \frac{x}{a}) = \sum_t F_d(t) \cos(2\pi \frac{x}{a} t) + \sum_t F_y(t) \sin(2\pi \frac{x}{a} t) - i \sum_t F_d(t) \sin(2\pi \frac{x}{a} t) + i \sum_t F_y(t) \cos(2\pi \frac{x}{a} t)$$

Оскільки коефіцієнт $F(-t)$ є комплексно-спряженим до $F(t)$, то $F_d(-t) = F_d(t)$, $F_y(-t) = -F_y(t)$. Враховуючи, що сумування проводиться як за додатними, так і від'ємними значеннями t , отримаємо:

$$\sum_t F_d(t) \sin(2\pi \frac{x}{a} t) = 0, \sum_t F_y(t) \cos(2\pi \frac{x}{a} t) = 0.$$

Таким чином, функція фізичного розширення може бути представлена у вигляді:

$$f(x) = \sum_t F_d(t) \cos(2\pi \frac{x}{a} t) + \sum_t F_y(t) \sin(2\pi \frac{x}{a} t) \quad (7.23)$$

За допомогою методу гармонічного аналізу профілю дифракційного максимуму можна розділити внесок у фізичне розширення ефектів дисперсності кристалітів та мікродеформації ґратки. Здебільшого, значення уявних коефіцієнтів $F_y(t)$ є малими порівняно з дійсними коефіцієнтами $F_d(t)$, тому в подальших розрахунках їх не використовують. Загалом, коефіцієнти Фур'є $F(t)$ дорівнюють добутку коефіцієнтів $F_L(t)$ та $F_S(t)$, що відповідають за дисперсність та мікродеформацію:

$$F(t) = F_L(t) F_S(t) \quad (7.24)$$

Для подальших розрахунків будують графічну залежність $F(t)$, значення коефіцієнтів при цьому нормують на одиницю,

тобто $F(t)=1$, коли $t=0$. Крива залежності $F(t)$ засвідчує домінуючий вплив кожного з чинників на фізичне розширення дифракційного максимуму. Зокрема, на рис. 7.5 зображено типовий вигляд кривих $F(t)$ за наявності в зразку дисперсності кристалітів (крива 1) або мікродеформації ґратки (крива 2). Як видно, для зразків із дрібнодисперсною структурою (крива 1) залежність $F(t)$ за малих значень t переходить у пряму лінію (рис. 7.5). Розмір кристалітів визначають за такою формулою:

$$L = n_o \frac{d_{hkl}}{a} \operatorname{tg}(\vartheta), \quad (7.25)$$

де n_o - абсциса точки перетину дотичної до $F(t)$ при $t \rightarrow 0$ з віссю t , a - інтервал розбиття максимуму, виражений в радіанах, ϑ - дифракційний кут, d_{hkl} - міжплощинна відстань, (hkl) - індекси відбивання.

Як видно, для зразків із дрібнодисперсною структурою (крива 1) залежність $F(t)$ за малих значень t переходить у пряму лінію (рис. 7.5).

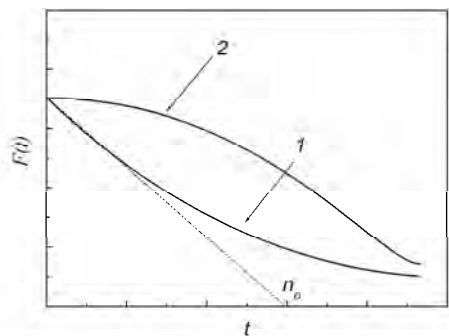


Рис. 7.5. Крива залежності коефіцієнтів Фур'є

Як видно, для зразків із дрібнодисперсною структурою (крива 1) залежність $F(t)$ за малих значень t переходить у пряму лінію (рис. 7.5). Розмір кристалітів визначають за такою формулою:

$$L = n_o \frac{d_{hkl}}{a} \operatorname{tg}(\vartheta), \quad (7.26)$$

де n_o - абсциса точки перетину дотичної до $F(t)$ при $t \rightarrow 0$ з віссю t , a - інтервал розбиття максимуму, виражений в радіанах, ϑ - дифракційний кут, d_{hkl} - міжплощинна відстань, (hkl) - індекси відбивання.

Якщо розширення дифракційного максимуму зумовлене мікродеформацією ґратки (крива 2), коефіцієнт Фур'є визначають так:

$$F_s(t) \approx \exp(-2\pi^2(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \frac{\sqrt{\Delta \bar{L}_t^2}}{L_t}), \quad (7.26)$$

де $\varepsilon = \frac{\sqrt{\Delta \bar{L}_t^2}}{L_t}$ - відносна середньоквадратична деформація ґратки в напрямку перпендикулярному до кристалографічної площини (hkl) .

З формули (7.26) випливає, що за $t \rightarrow 0$ $\frac{dF_s}{dt} = 0$, тобто крива

$F_s(t)$ практично не змінюється за малих значеннях індексів t . Якщо розширення максимумів зумовлене обома чинниками коефіцієнт $F(t)$ можна записати у такому вигляді:

$$F(t) = F_L(t) \cdot F_s(t) = F_L(t) \cdot \exp(-2\pi^2(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \frac{\sqrt{\Delta \bar{L}_t^2}}{L_t}),$$

а отже:

$$\ln F(t) = \ln F_L(t) - 2\pi^2(h^2 + k^2 + l^2) \cdot \frac{\sqrt{\Delta \bar{L}_t^2}}{L_t}. \quad (7.27)$$

Таким чином, якщо на дифрактограмі зразка є два дифракційні максимуми, що відповідають відбиттям різних порядків від однієї групи площин (hkl) , рівняння (7.27) дозволяє розділити ефекти впливу дисперсності та мікродеформації. Для цього будують за-

лежності $\ln F(t)$ від $(h^2 + k^2 + l^2)$ для невеликих значень індексів $t=1, 2, \dots, 6$ (рис. 7.6).

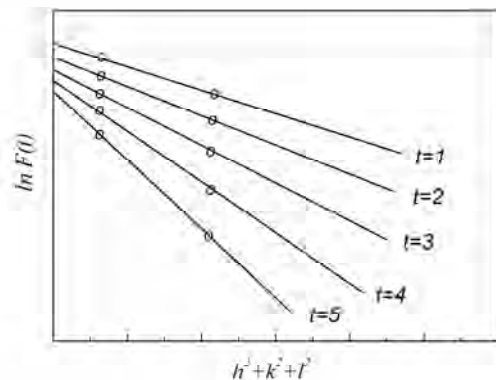


Рис. 7.6. Типовий графік для роздільного визначення величини дисперсності кристалітів та мікродеформації кристалічної ґратки

Відрізки, що відтинають прямі на осі ординат визначають коефіцієнти дисперсності $\ln F_L(t)$, а тангенс кута нахилу прямих до осі абсцис - відносну деформацію ґратки $\varepsilon = \frac{\sqrt{\Delta \bar{L}_t^2}}{L_t}$ в напрямку, перпендикулярному до площини (hkl) .

Питання до розділу 7

- В чому полягає відмінність між фізичним та геометричним розширенням дифракційних максимумів?
- Як розмір кристалітів впливає на розширення максимумів?
- Запишіть вирази для визначення розміру областей когерентного розсіяння та мікродеформації кристалічної ґратки.
- В чому полягає метод апроксимації для визначення розмірів ОКР та мікро деформації?
- Наведіть основні методи розділення фізичного розширення ліній на складові зумовлені дисперсністю кристалітів та мікронапругами.
- Як на практиці застосовують метод Вільямсона-Холла?
- Запишіть аналітичні вирази для розрахунку ОКР та мікродеформації ґратки методом Лауе.
- В чому полягає метод гармонічного аналізу профілю дифракційних максимумів?
- Який вигляд має крива залежності коефіцієнтів Фур'є за наявності дисперсності кристалітів або мікронапруг?
- Як визначити розмір кристалітів та мікродеформацію ґратки за допомогою методу гармонічного аналізу?

Розділ 7

ДИНАМІЧНІ ЗМІЩЕННЯ АТОМІВ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ. ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ ДЕБАЯ

Теплові коливання атомів в кристалах спричиняють зменшення інтегральної інтенсивності дифракційних максимумів та появу теплового дифузного розсіяння (див. розділ 1). Розгляньмо вплив теплових коливань атомів на інтенсивність дифракційних максимумів.

Відомо, що інтегральну інтенсивність максимумів відбивання рентгенівських променів від кристалографічних площин (hkl) у полікристалічному зразку в рамках кінематичної теорії розсіяння обчислюють за формулою:

$$I(hkl) = Cp(hkl) \cdot \left(\frac{1 + \cos^2(\vartheta)}{\sin^2(\vartheta) \cos(\vartheta)} \right) \cdot F_o^2(hkl) \cdot \exp\left(-2B \cdot \frac{\sin^2(\vartheta)}{\lambda^2}\right), \quad (8.1)$$

де C - постійна, яка залежить від умов експерименту; $p(hkl)$ - множник повторюваності сімейства кристалографічних площин (hkl) ; $F_o^2(hkl)$ - структурний фактор за відсутності теплових коливань; $\exp\left(-2B \cdot \frac{\sin^2(\vartheta)}{\lambda^2}\right)$ - температурний фактор.

Множник B є пропорційним до середньоквадратичних динамічних зміщень атомів з положень рівноваги:

$$B = \frac{8}{3} \pi^2 \langle u^2 \rangle, \quad (8.2)$$

де $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ - динамічні зміщення атомів.

Відповідно до теорії коливань атомів кристалічної ґратки Дебая, параметр B пов'язаний із частотою коливань атомів. За відсутності дисперсії пружних хвиль, функція розподілу частот $f(\omega) \propto \omega^2$, а для параметру B було отримане співвідношення:

$$B = \frac{6h^2T}{mk\theta^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\},$$

де h - постійна Планка; k - постійна Больцмана; m - атомна маса; T - температура зразка; θ - характеристична температура Дебая; $x = \frac{\theta}{T}$ - безрозмірний параметр,

$\Phi(x)$ - функція Дебая.

За умови $x < 1$, функція Дебая $\Phi(x) \approx 1$, а для параметру B можна записати такий вираз:

$$B = \frac{6h^2T}{mk\theta^2} \left\{ 1 + \frac{1}{4} \frac{\theta}{T} \right\} = \frac{3h^2}{2mk\theta} + \frac{6h^2T}{mk\theta^2}, \quad (8.3)$$

Як видно, параметр B , а отже й зміщення атомів $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ збільшуються з підвищенням температури зразка. З формули (8.1) випливає, що за сталої температури зразка, зменшення інтенсивності дифракційних максимумів є пропорційним до $\sin^2(\vartheta)$ та $\frac{1}{\lambda^2}$, а отже, ефект послаблення буде найбільш вираженим для максимумів, що відповідають великим кутам розсіяння, а також у разі використання короткохвильового випромінювання рентгенівської трубки.

Введемо нормувальний множник $K = p(hkl) \cdot \left(\frac{1 + \cos^2(\vartheta)}{\sin^2(\vartheta) \cos(\vartheta)} \right) \cdot F_o^2(hkl)$, який не залежить від температури та перепишемо вираз (8.1) у логарифмічній формі:

$$\ln\left[\frac{I(hkl)}{K}\right] = A - 2B \cdot \frac{\sin^2(\vartheta)}{\lambda^2}, \quad (8.4)$$

де A - постійна величина.

Співвідношення (8.4) описує лінійну залежність $\ln\left[\frac{I(hkl)}{K}\right]$ від $\frac{\sin^2(\vartheta)}{\lambda^2}$. В кубічних кристалах коливання атомів мають ізотропний характер, тому залежність (8.2), побудована для усіх максимумів (hkl) , набуде вигляду прямої лінії, тангенс кута нахилу якої дає змогу визначити множник $B = \frac{1}{2} \operatorname{tg}(\alpha)$ та динамічні зміщення атомів $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ за формулою (8.2) (рис. 8.1). Щоб обчислити температуру Дебая, треба попередньо розрахувати залежність $B(x)$ для різних значень θ за сталої температури T , використовуючи вираз (8.3), і за відповідним графіком (рис. 8.2) визначити температуру Дебая θ .

Завдяки описаному методу, можна визначити температуру Дебая, вимірявши інтегральну інтенсивність ряду максимумів (hkl) за фіксованої температури. Однак, щоб точніше визначити відношення $\frac{I(hkl)}{K}$, дифракційні спектри потрібно вимірювати хоча б за двох температур.

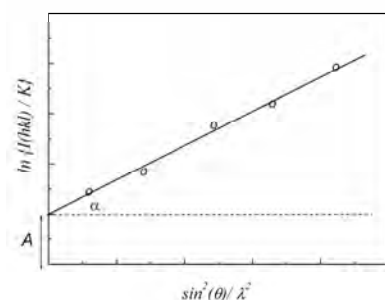


Рис. 8.1. Типовий графік для визначення динамічних зміщень атомів

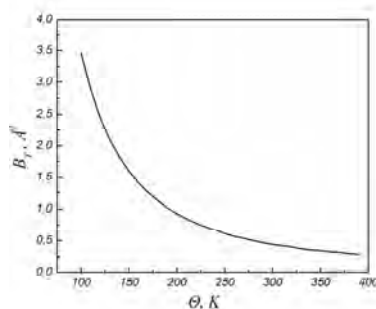


Рис. 8.2. Залежність $B(\theta)$ для срібла за $T=300$ K

Проаналізуємо чинники, що впливають на точність визначення температури Дебая:

1) *неточність визначення структурних множників $F_o(hkl)$* ;

Структурні множники визначають за атомними множниками, значення яких, обчислені за допомогою різних методів, відрізняються між собою. Крім того, значення структурних множників значною мірою залежить від технології приготування зразка. Суттєво впливають на значення $F_o(hkl)$ дефекти кристалічної ґратки (мікродеформації, статичні зміщення атомів, дефекти упаковки різного типу). Ці чинники спотворюють значення $\ln\left(\frac{I(hkl)}{K}\right)$, що призводить до зміни нахилу експериментальних залежностей (8.4), а отже неточного визначення множника B .

2) *ефект первинної екстинкції*;

Вираз (8.1) для інтенсивності дифракційних максимумів було отримано в рамках кінематичної теорії розсіювання, яка є справедливою за малих розмірів областей когерентного розсіювання (блоків, кристалітів). Лише в цьому випадку можна знехтувати втратами енергії дифрагованого рентгенівського випромінювання. Однак, коли розмірах блоків досягають $\sim 10^{-4}$ см, спостерігається явище екранування нижніх блоків верхніми, що спричинює зменшення інтенсивності дифракційних максимумів. Цей ефект найбільше виявляється на малих кутах дифракції. Отже, значення $\ln\left(\frac{I(hkl)}{K}\right)$

будуть заниженими порівняно з теоретичними даними залежності (8.4). Зауважимо, що ефект первинної екстинкції можна частково усунути, якщо в дифракційному експерименті використовувати короткохвильове випромінювання ($Mo\ K\alpha$, $Ag\ K\alpha$), яке характеризується більшою глибиною проникнення в зразок.

3) *фактор, пов'язаний зі статичними зміщеннями атомів*;

Як і динамічні, статичні зміщення атомів із положень рівноваги спричинюють зменшення інтенсивності дифракційних максимумів. Цей фактор особливо характерний для деформованих зразків. Тому перед початком дослідження зразки відпалюють для усунення залишкових деформацій. Досліджуючи тверді розчини, особли-

ву увагу потрібно звертати на наявність статичних зміщень атомів, спричинених різницею в атомних радіусах компонентів.

Зазначені фактори спонукають до використання в цьому методі двох вимірювань, проведених за різних температур. В даному випадку можна записати два рівняння (8.4) для температур T_1 і T_2 :

$$\ln\left[\frac{I_{T_1}(hkl)}{K}\right] = A - 2B_{T_1} \cdot \frac{\sin^2(\vartheta)}{\lambda^2}, \quad \ln\left[\frac{I_{T_2}(hkl)}{K}\right] = A - 2B_{T_2} \cdot \frac{\sin^2(\vartheta)}{\lambda^2}$$

та визначити їх різницю:

$$\ln\left[\frac{I_{T_2}(hkl)}{I_{T_1}(hkl)}\right] = -2(B_{T_2} - B_{T_1}) \cdot \frac{\sin^2(\vartheta)}{\lambda^2}, \quad (8.5)$$

Як видно, залежність (8.5) є лінійною функцією $\ln\left[\frac{I_{T_2}(hkl)}{I_{T_1}(hkl)}\right] = f\left(\frac{\sin^2(\vartheta)}{\lambda^2}\right)$, тангенс кута нахилу якої визначає різниця $(B_{T_2} - B_{T_1})$. Отже, насамперед потрібно обчислити залежність $B_{T_1}(\theta)$ та $B_{T_2}(\theta)$ за допомогою формули (8.3), знайти їх різницю і за відповідним графіком (рис. 8.3) визначити характеристичну температуру Дебая. Зауважимо, коли використовують короткохвильове випромінювання (наприклад $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.709 \text{ \AA}$) і відомі точні значення атомних множників, то для відпалених зразків характеристичну температуру можна визначати за однієї температури.

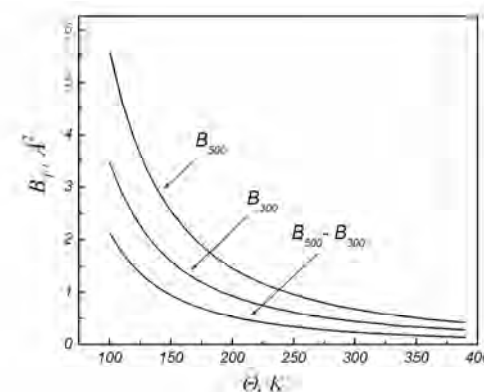


Рис. 8.3. Залежність множників $B(\theta)$ для срібла за температур $T_1=300 \text{ K}$, $T_2=500 \text{ K}$ та їх різниці від температури Дебая

Питання до розділу 8

1. Запишіть вираз для інтенсивності дифракційних максимумів за наявності теплових коливань атомів.
2. Як визначається температурний множник інтенсивності в рамках теорії Дебая?
3. Опишіть графічний метод визначення динамічних зміщень атомів і температури Дебая за кімнатної температури.
4. Які чинники впливають на точність визначення температури Дебая?
5. Опишіть спосіб визначення температури Дебая методом двох температур. В чому виявляються переваги цього методу?

Розділ 9

ДИФРАКЦІЙНИЙ АНАЛІЗ БЛИЖЬОГО АТОМНОГО УПОРЯДКУВАННЯ В НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМАХ

9.1. Розсіювання рентгенівських променів в рідинах та аморфних сплавах

Рентгенографічні дослідження структури аморфних речовин ґрунтуються на аналізі кутового розподілу інтенсивності дифрагованого рентгенівського розсіювання. При цьому функція, що визначає атомну амплітуду когерентного рентгенівського розсіювання (атомний фактор) залежить від розподілу електронної густини сплаву і визначається таким співвідношенням:

$$f_a^2(s) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \cdot \rho_{el.}(r) \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot dr, \quad (9.1)$$

де $s = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\vartheta)$ - хвильовий вектор розсіювання; ϑ - кут розсіювання; λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання; $\rho_{el.}(r)$ - статистична функція розподілу електронної густини; $f_a^2(s)$ - атомний фактор розсіювання.

Функція атомного розсіювання монотонно спадає зі збільшенням хвильового вектора, що відповідає розсіянню системою невзаємодіючих атомів з хаотичним розміщенням ("газове розсіювання"). Однак, для таких неупорядкованих систем, як аморфні сплави та

рідини, в просторовому розміщенні атомів можна простежити деяку кореляцію, що уможливорює появу стійкої інтерференційної картини під час розсіянні рентгенівських променів. На відміну від кристалічних твердих тіл, в неупорядкованих системах відсутній дальній порядок в розміщенні атомів. Як наслідок, на дифракційних спектрах речовин можна простежити серію широких дифузних максимумів (рис. 9.1).

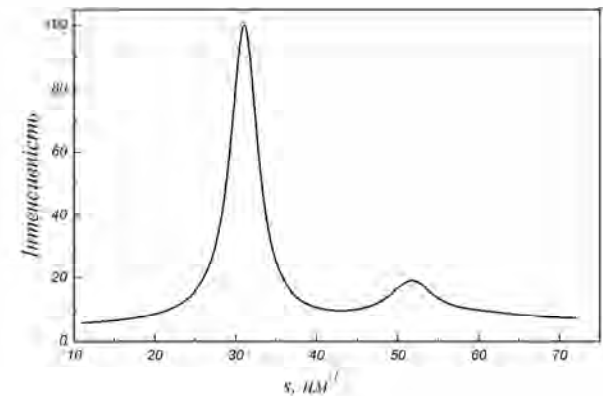


Рис. 9.1 Крива інтенсивності розсіювання неупорядкованої речовини

Упорядковане розміщення атомів спостерігається на невеликих відстанях (1–2 нм) відносно довільного вибраного атома (ближній порядок). Тому взаємне розміщення атомів описує функція $g(r)$, що визначає ймовірність знаходження атома на віддалі r від умовно вибраного центрального атома. Кутова залежність середньої інтенсивності розсіювання пов'язана з функцією атомного розподілу таким співвідношенням:

$$I(s) = N \cdot f^2(s) \cdot \left\{ 1 + \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi r^2 \cdot (g(r) - 1) \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot dr \right\}, \quad (9.2)$$

де N - число атомів в об'ємі V .

Розділивши праву та ліву частини (9.2) на атомний фактор розсіювання $N \cdot f^2(s)$, отримаємо вираз для структурного фактора:

$$a(s) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \cdot (\rho(r) - \rho_o) \cdot \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot dr, \quad (9.3)$$

де $\rho_o = \frac{N}{V}$ - середня атомна густина речовини; $\rho(r) = \rho_o \cdot g(r)$ - функція розподілу атомної густини.

Аналогічно можна отримати вираз для структурного фактора речовини, що складається з атомів різного сорту:

$$a(s) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \cdot \left[\sum_i^m \sum_j^m c_j K_i K_j \cdot \rho_{ij}(r) - \left(\sum_j^m c_j K_j \right)^2 \cdot \rho_o \right] \frac{\sin(sr)}{sr} \cdot dr, \quad (9.4)$$

де $c_i = \frac{N_i}{N}$ - атомна концентрація i -го компонента; $K_i^2 = \frac{f_i^2}{\sum_i^m c_i f_i^2}$ -

відносна розсіювальна здатність атомів i -го сорту; $\rho_{ij}(r)$ - парціальні функції розподілу атомної густини атомів j -го сорту навколо атомів i -го сорту; m - кількість сортів атомів.

Поряд із функцією розподілу атомної густини для опису ближнього упорядкування в аморфних сплавах використовують радіальну функцію розподілу:

$$G(r) = 4\pi r^2 \rho(r). \quad (9.5)$$

Функцію радіального розподілу для однокомпонентних речовин розраховують методом Фур'є- перетворення структурного фактора:

$$G(r) = 4\pi r^2 \cdot \rho_o + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s \cdot [a(s) - 1] \cdot \sin(sr) \cdot dr. \quad (9.6)$$

На рис. 9.2 зображено типовий графік радіальної функції розподілу речовини з ближнім атомним упорядкуванням. Під час розрахунку функцій радіального розподілу для багатокомпонентних сплавів виникають певні ускладнення. Це пов'язано з тим, що відносні розсіювальні здатності атомів змінюються залежно від хвильового вектора s . Оскільки кутова залежність K_i є досить слаб-

кою, то можна замінити їх середніми значеннями в конкретному кутовому інтервалі. Для радіальної функції розподілу багатокомпонентної системи атомів методом Фур'є- перетворення можна отримати такий вираз:

$$4\pi r^2 \cdot \sum_i^m \sum_j^m c_i K_i K_j \cdot \rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 \cdot \left(\sum_i^m c_i K_i \right)^2 \cdot \rho_o + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s \cdot [a(s) - 1] \cdot \sin(sr) \cdot dr, \quad (9.7)$$

де $K_i^2 = \left\langle \frac{f_i^2}{\sum_i^m c_i f_i^2} \right\rangle$ - середнє значення розсіювальної здатності

атомів в інтервалі зміни хвильового вектора s .

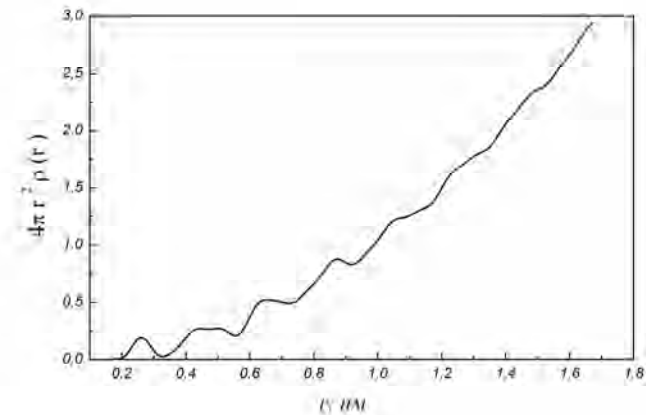


Рис. 9.2. Функція радіального розподілу атомів неупорядкованої речовини

За допомогою функції $4\pi r^2 \cdot \rho(r)$ визначають радіуси координаційних сфер та координаційні числа - кількість атомів у радіально розподілених координаційних сферах. При цьому максимуми функції радіального розподілу визначають набір найімовірніших

міжатомних відстаней, а площа під ними- число найближчих сусідів атома, умовно вибраного за центральний. Кількість атомів, що потрапляють у сферичний шар завтовшки з $(R_2 - R_1)$ визначають інтегруванням функції $4\pi r^2 \cdot \rho(r)$ в межах від R_1 до R_2 :

$$Z = \int_{R_1}^{R_2} 4\pi r^2 \cdot \rho(r) \cdot dr. \quad (9.8)$$

Для відстаней 1-2 нм, функція $G(r)$ осцилює навколо функції $4\pi r^2 \cdot \rho_o$, що свідчить про наявність ближнього порядку в атомному розподілі. На більших віддальх осциляції припиняються, що вказує на відсутність кореляції в розміщенні атомів. Межа, за якої осциляції $4\pi r^2 \cdot \rho(r)$ навколо $4\pi r^2 \cdot \rho_o$ стають несуттєвими, характеризує розміри областей з упорядкованим розміщенням атомів (радіус кореляції).

Для багатокомпонентних систем функція радіального розподілу є комбінацією парціальних функцій атомів різного сорту, що значно ускладнює їх аналіз. В цьому випадку найімовірніші відстані та координаційні числа відповідають їх середнім значенням. Інтерпретація функцій атомного розподілу ґрунтується на порівнянні розрахованих значень структурних параметрів із отриманими експериментально. Для цього на основі структурних та термодинамічних даних будують апіорну модель ближнього порядку. Міжатомні віддалі та координаційні числа розраховують за такими формулами:

$$r_1 = \frac{\sum_i^{N_1} \sum_j^{N_2} c_i n_{ij} \cdot r_{ij}}{\sum_i^{N_1} \sum_j^{N_2} c_i n_{ij}}, \quad (9.9)$$

$$Z_1 = \sum_i^{N_1} \sum_j^{N_2} c_i K_i K_j \cdot n_{ij}, \quad (9.10)$$

де n_{ij} - кількість атомів i -го сорту навколо атомів j -го сорту;
 N_1, N_2 - загальна кількість атомів 1-го та 2-го сорту.

Взаємодіючи з речовиною, рентгенівське випромінювання поляризується, що призводить до зменшення його інтенсивності. Тому в експериментальних кривих інтенсивності потрібно враховувати поляризацію дифрагованого випромінювання. Коли монохроматизація рентгенівського випромінювання здійснюється відбиванням від кристала-монохроматора, поляризаційний множник розраховують за формулою:

$$P(\vartheta) = \frac{1 + \cos^2(2\vartheta) \cdot \cos^2(2\alpha)}{1 + \cos^2(2\alpha)}, \quad (9.11)$$

2α - кут відбивання від площини монокристала-монохроматора для конкретного випромінювання.

Додаткове зменшення інтенсивності розсіяння спричинює поглинання рентгенівського випромінювання матеріалом зразка. Якщо зразок має плоску відбивальну поверхню, коефіцієнт поглинання визначається таким чином:

$$A(\vartheta) = \frac{1}{2\mu} \cdot \frac{\sin(2\vartheta - \alpha)}{\sin(\alpha) + \sin(2\vartheta - \alpha)}, \quad (9.12)$$

α - кут напрямком падаючого рентгенівського пучка та поверхнею зразка; μ - лінійний коефіцієнт поглинання речовини зразка.

Використовуючи в дифрактометрах фокусування за схемою Бреґга-Брентано, множник поглинання не залежатиме від кута розсіяння і буде рівним:

$$A = \frac{1}{4\mu}. \quad (9.13)$$

Поряд із когерентним розсіянням рентгенівських променів спостерігається некогерентне розсіяння, що призводить до зміни довжини хвилі розсіяного випромінювання. Некогерентне розсіяння залежить від атомного номера зразка і суттєво впливає на інтенсивність розсіяння легкими елементами, такими як Li, B, C та інші. Інтенсивність некогерентного розсіяння хімічними елементами можна розрахувати за таким співвідношенням:

$$I_n(s) = Z - f^2(s). \quad (9.14)$$

де Z - порядковий номер елемента.

9.2. Нормування кривих інтенсивності розсіяння

Експериментальну інтенсивність розсіяння отримують у відносних одиницях, тоді як інтенсивність некогерентного розсіяння визначають в електронних одиницях. Тому виникає потреба приведення експериментальної кривої інтенсивності до електронних одиниць. Процедура знаходження коефіцієнта переводу до електронних одиниць отримала назву *нормування кривих інтенсивності*.

До методів нормування, зокрема, належать такі:

1) *метод суміщення при великих кутах розсіяння*;

Відомо, що на великих кутах розсіяння ($s \rightarrow \infty$) множник $\frac{\sin(sr)}{sr} \rightarrow 0$ $I(s) \rightarrow Nf^2(s)$, тобто крива інтенсивності когерентного розсіяння збігається з кривою незалежного розсіяння. Розраховавши значення $Nf^2(s_{\max}) + I_n(s_{\max})$ в крайній точці кутового інтервалу та порівнявши зі значенням $I_{\text{exp.}}(s_{\max})$, можна обчислити значення нормувального множника:

$$k = \frac{Nf^2(s_{\max}) + I_n(s_{\max})}{I_{\text{exp.}}(s_{\max})}. \quad (9.15)$$

Наявність осциляцій кривих інтенсивності за великих кутів розсіяння, зумовлених особливостями експерименту, чутливістю та роздільною здатністю вимірювальних приладів, суттєво ускладнює нормування кривих інтенсивності цим методом.

2) *метод Вайнштейна*;

Цей метод ґрунтується на тому, що із зміною характеру атомного розподілу інтегральна інтенсивність розсіяння залишається сталою. Відповідно, площі під кривими $s^2 I(s)$ та $s^2 f(s)$ в широкому інтервалі значень s мають бути рівними. Таким чином, врахувавши некогерентну складову інтенсивності розсіяння, можна отримати таке співвідношення для розрахунку нормувального множника:

$$k = \frac{\int_0^{s_{\max}} s^2 \{I_n(s) + f^2(s)\} ds}{\int_0^{s_{\max}} s^2 I_{\text{exp.}}(s) ds}. \quad (9.16)$$

3) *метод Крог-Мое і Нормана*;

Якщо відстані є меншими розміру атома (0.1-0.2 нм), функція розподілу атомної густини $\rho(r) \rightarrow 0$. Оскільки за умови $r \rightarrow 0$

функція $\frac{\sin(sr)}{sr} \rightarrow 1$, можна отримати такий вираз для нормувального множника:

$$k = \frac{\int_0^{s_{\max}} s^2 \left\{ \frac{I_n(s) + f^2(s)}{f^2(s)} \right\} ds - 2\pi\rho_0}{\int_0^{s_{\max}} s^2 \left\{ \frac{I_{\text{exp.}}(s)}{f^2(s)} \right\} ds}. \quad (9.17)$$

Як видно з формул (9.6) та (9.7), розрахунок функцій радіального розподілу атомів методом Фур'є – перетворення буде достовірним тільки за інтегрування в межах від нуля до безмежності. Однак, експериментальні криві інтенсивності отримують в обмеженому інтервалі значень хвильового вектора s . Окрім того, в інтервалі малих кутів розсіяння на криву інтенсивності впливає первинний пучок. Максимальне значення s залежить від довжини хвилі рентгенівського випромінювання і конструктивних особливостей експериментальної установки. Скінченність верхньої межі інтегрування призводить до появи на кривій радіального розподілу ряду хибних максимумів та мінімумів, що зменшує її роздільну здатність та збільшує неточності у визначенні параметрів ближнього порядку. Здебільшого, хибні максимуми кривої $G(r)$ розміщені між істинними, а їх положення можна встановити за допомогою співвідношення:

$$\begin{aligned} r_{\max} &= r_1 \pm 7.73/s_{\max} \\ r_{\min} &= r_1 \pm 4.5/s_{\max} \end{aligned} \quad (9.18)$$

9.3. Рентгеноструктурний аналіз ближнього упорядкування в твердих розчинах

Фізичні властивості твердих розчинів великою мірою залежать від характеру атомного розподілу в елементарній комірці. Експериментальні дослідження показали, що цей розподіл не є хаотичним. Якщо енергія взаємодії атомів різного сорту $W_{AB} > \frac{1}{2}(W_{AA} + W_{BB})$, то атоми A будуть оточені переважно атомами B , що свідчить наявність ближнього упорядкування. В іншому випадку, коли $W_{AB} < \frac{1}{2}(W_{AA} + W_{BB})$, атоми A будуть оточені атомами того ж сорту, тобто спостерігається ближнє розшарування. Таким чином, ймовірність $P_{AB}(r_i)$ розміщення атома B на відстані r_i від атома A не буде рівною концентрації атомів B . Отже, основною проблемою у визначенні атомного розподілу в твердих розчинах є розрахунок функції розподілу ймовірності $P_{AB}(r_i)$.

Основним методом, за допомогою якого досліджують ближній порядок у твердих розчинах, є метод дифузного розсіювання рентгенівських променів. Розглянемо двокомпонентний твердий розчин $A-B$ з концентраціями компонентів c_A та c_B . Згідно з теорією Дебая, інтенсивність розсіювання рентгенівських променів в полікристалах визначають так:

$$I(s) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N f_n(s) f_m^*(s) \cdot \exp(2\pi i(\vec{s}, \vec{r}_m - \vec{r}_n)) \quad (9.19)$$

де $\vec{r}_n$ - радіус-вектори атомів m -го та n -го сорту, N - повне число атомів, $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\vartheta)$ - хвильовий вектор розсіювання.

Якщо в формулі (9.19) провести сумування за парами атомів, що розміщені один від одного на відстані $\vec{r}_i = \vec{r}_m - \vec{r}_n$, то отримаємо вираз для інтенсивності розсіювання твердим розчином:

$$I(s) = N(c_A f_A^2 + c_B f_B^2) + \left\{ \sum_{r_i \neq 0} N_i c_A f_A \cdot \{(1 - P_{AB}) f_A + P_{AB} f_B\} + \sum_{r_i \neq 0} N_i c_B f_B \cdot \{P_{BA} f_A + (1 - P_{AB}) f_B\} \exp 2\pi i(\vec{s}, \vec{r}_i) \right\} \quad (9.20)$$

де N_i - число пар атомів, P_{BA} - ймовірність того, що на відстані r_i від атома B розміщений атом A , f_A, f_B - атомні множники компонентів A та B .

Враховуючи, що число пар атомів $A-B$ дорівнює числу пар атомів $B-A$, отримаємо, що $c_A P_{AB} = c_B P_{BA}$, а отже $P_{BA} = \frac{c_A}{c_B} P_{AB}$.

Таким чином у виразі (9.20) можна виокремити доданок, який виражає інтенсивність структурних максимумів:

$$I_{cmp}(s) = (c_A f_A^2 + c_B f_B^2) \cdot \sum_i N_i \exp(2\pi i s r_i) = \langle f^2 \rangle \cdot \sum_i N_i \exp(2\pi i s r_i) \quad (9.21)$$

Різниця виразів (9.21) та (9.20) описує внесок дифузного розсіювання:

$$I_d(s) = N c_A c_B (f_A - f_B)^2 \cdot \left\{ 1 + \sum_i \alpha(r_i) \exp(2\pi i s r_i) \right\} \quad (9.22)$$

де $\alpha(r_i) = 1 - \frac{P_{AB}(r_i)}{c_B}$ - параметр ближнього порядку.

Очевидно, що для ближнього упорядкування $P_{AB}(r_i) > c_B$, параметр порядку $\alpha(r_i) < 0$. Водночас, для ближнього розшарування $P_{AB}(r_i) < c_B$, тому $\alpha(r_i) > 0$. Розглянемо детальніше формулу (9.22) для інтенсивності дифузного розсіювання. Якщо розподіл атомів є повністю хаотичним, тобто $\alpha(r_i) = 0$, інтенсивність монотонно спадає зі збільшенням кута розсіювання (фон Лауе):

$$I_L(s) = I_L(s) = N c_A c_B (f_A - f_B)^2 \quad (9.23)$$

За наявності ближнього порядку спостерігається модуляція фону Лауе, причому дифузні максимуми розміщуються в проміжках між структурними максимумами (рис 9.3).

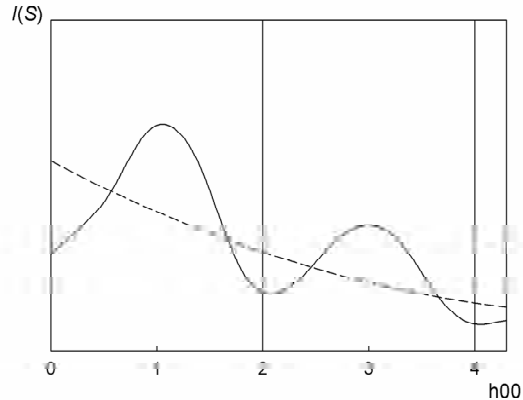


Рис. 9.3. Інтенсивність дифузійного розсіяння (пунктиром зображено фон Лауе, а вертикальні прямі показують положення структурних максимумів)

В ізотропних полікристалічних сплавах параметр порядку залежить лише від модуля вектора $\vec{r}_i$. Враховуючи, що $\langle \exp(2\pi i(\vec{s}, \vec{r}_i)) \rangle = \frac{\sin(sr_i)}{sr_i}$, вираз для інтенсивності дифузійного розсіяння набуде такого вигляду:

$$I_D(s) = Nc_Ac_B(f_A - f_B)^2 \cdot \left\{ 1 + \sum_i c_i \alpha(r_i) \cdot \frac{\sin(sr_i)}{sr_i} \right\}. \quad (9.24)$$

де c_i - координаційне число.

Для знаходження параметрів ближнього порядку, здебільшого використовують метод найменших квадратів, що ґрунтується на розв'язку системи лінійних рівнянь (9.24). Зокрема, для розрахунку параметрів порядку α_i в перших трьох координаційних сферах система рівнянь має такий вигляд:

$$\begin{aligned} A_{11}\alpha_1 + A_{12}\alpha_2 + A_{13}\alpha_3 &= \sum_k M_k \cdot \frac{\sin(s_k r_1)}{s_k r_1} \\ A_{21}\alpha_1 + A_{22}\alpha_2 + A_{23}\alpha_3 &= \sum_k M_k \cdot \frac{\sin(s_k r_2)}{s_k r_2} \end{aligned} \quad (9.25)$$

$$A_{31}\alpha_1 + A_{32}\alpha_2 + A_{33}\alpha_3 = \sum_k M_k \cdot \frac{\sin(s_k r_3)}{s_k r_3},$$

де $A_{ij} = c_j \sum_k \frac{\sin(s_k r_i)}{s_k r_i} \frac{\sin(s_k r_j)}{s_k r_j}$; $M_k = \frac{I_k}{Nc_Ac_B(f_A - f_B)^2} - 1$; r_i ($i=1,2,3$) - радіуси перших трьох координаційних сфер; c_j ($j=1,2,3$) - координаційні числа; I_k - інтенсивність дифузійного розсіяння в точці s_k .

9.4. Експериментальне вимірювання спектрів дифузійного розсіяння

У вимірюванні спектрів дифузійного розсіяння застосовують дифрактометри з фокусуванням за схемою Бреґґа-Брентано. Для монохроматизації випромінювання ефективними є монокристали-монокроматори (пірографіт, Si, Ge, LiF), що встановлені на первинному або дифрагованому пучку. Щоб зменшити інтенсивність паразитного розсіяння, використовують коліматори первинного та розсіяного випромінювання. Оскільки інтенсивність дифузійного розсіяння слабо залежить від кута розсіяння, доцільно використовувати широкі щілини перед детектором (1-2 мм). Дифракційні спектри вимірюють в кутовому інтервалі до першого структурного максимуму, а крок сканування детектора вибирають в межах 1-1,5°. Початковий кут обирають такий, щоб інтенсивність розсіяння зразком перевищувала інтенсивність фонового розсіяння. З цього огляду, вимірювання доцільно проводити у вакуумі або інертному середовищі. Розгляньмо чинники, що впливають на інтенсивність дифузійного розсіяння:

1) власний фон детектора;

Для виключення власного фону детектора вимірюють інтенсивність (I_ϕ) розсіяння при перекритому пучку рентгенівських променів;

2) розсіяння середовищем під час проходження пучка;

Інтенсивність розсіяння середовищем (повітрям) можна виключити, якщо в тих же експериментальних умовах виміряти інтенсивність розсіяння без зразка. Відомо, що в нульовому положенні детектора ($2\vartheta = 0$) площа зразка перекриває половину первинного пучка ($I_{зр.} = \frac{1}{2} I_o$), що дозволяє визначити внесок розсіяння середовищем у повну інтенсивність розсіяння. Якщо врахувати вище наведені чинники, вираз для інтенсивності розсіяння можна записати так:

$$I(s) = I_{експ.}(s) - \frac{I_{пов.}(s)}{2} - I_{ф}, \quad (9.26)$$

де $I_{пов.}(s)$ – інтенсивність розсіяння за відсутності зразка.

3) подвійне брегівське розсіяння;

4) комптонівське (некогерентне) розсіяння;

5) теплове розсіяння;

Для виключення зазначених компонент інтенсивність розсіяння потрібно визначити в електронних одиницях. Для цього порівнюють інтенсивності розсіяння зразка і еталонної речовин (наприклад, аморфний кварц). Зокрема, для кварцу за $2\vartheta = 75^\circ$ інтенсивність розсіяння становитиме $I_{кв.}^{eo.} = 120 \text{ ел.од.}$, якщо в експерименті використовують $Cu K\alpha$ - випромінювання. Отже, для довільних кутів інтенсивність розсіяння зразка в електронних одиницях може бути обчислена таким способом:

$$I_{зр.}^{eo.}(2\vartheta) = I_{зр.}^{вим.}(2\vartheta) \frac{I_{кв.}^{eo.}}{I_{кв.}^{вим.}} \frac{P_{кв.}}{P_{зр.}} \frac{(n/\mu)_{кв.}}{(n/\mu)_{зр.}}, \quad (9.26)$$

де $I_{кв.}^{вим.}$ - інтенсивність розсіяння аморфного кварцу, виміряна за $2\vartheta = 75^\circ$ град, P - поляризаційний множник, n - число атомів в одиниці об'єму, μ - лінійний коефіцієнт поглинання. Після зведення інтенсивності розсіяння до електронних одиниць, за допомогою спеціальних таблиць виключають некогерентне, подвійне брегівське і теплове розсіяння.

Питання до розділу 9

1. Як пов'язані атомний фактор розсіяння з розподілом електронної густини атомів?
2. В чому відмінність між дальнім і ближнім атомним упорядкуванням?
3. Який типовий вигляд мають дифракційні спектри неупорядкованих систем?
4. Запишіть вираз для розрахунку функції радіального розподілу атомів.
5. Які параметри ближнього порядку можна визначити з аналізу функції радіального розподілу?
6. В чому виявляються особливості визначення параметрів ближнього порядку в багатокомпонентних системах?
7. Наведіть основні методи нормування кривих інтенсивності розсіяння.
8. Які чинники впливають на формування ближнього порядку у твердих розчинах?
9. Як визначаються параметри ближнього упорядкування в твердих розчинах?
10. Які чинники впливають на експериментальну інтенсивність дифузного розсіяння?

Розділ 10

МАЛОКУТОВЕ РОЗСІЯННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ

10.1. Малокутове рентгенівське розсіяння в монодисперсних системах

10.1.1. Малокутове розсіяння в об'єктах із неупорядкованою структурою

Експериментальне дослідження структури неупорядкованих систем полягає у вимірюванні усередненої інтенсивності розсіяння, яка є функцією макроскопічного стану системи. Описуючи стан таких систем, необхідно ввести статистичну функцію розподілу розсіювальних частинок. Вважатимемо, що досліджувана система містить N ідентичних частинок, амплітуди розсіяння яких дорівнюють $f(s)$, а їх положення визначає радіус-вектором $\vec{r}$. Інтенсивність розсіяння системою описує формула Дебая:

$$I(s) = \sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \exp[i\vec{s}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)]. \quad (10.1)$$

Згрупувавши члени з $i = j$, після усереднення отримаємо такий вираз:

$$I(s) = Nf^2(s) + f^2(s) \langle \sum_i \sum_j \cos(\vec{s} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle$$

де $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

Для ізотропних систем розподіл частинок не залежить від просторового напрямку. У такому випадку для розрахунку подвійної суми введемо функцію ймовірності p_{ij} , що визначає ймовірність знаходження частинки з радіус-вектором $\vec{r}_i$ в об'ємі dv_i за умови, що частинка з радіус-вектором $\vec{r}_j$ є в об'ємі dv_j . Після усереднення за всіма просторовими напрямками отримаємо вираз:

$$\langle \sum_i \sum_j \cos(\vec{s} \cdot \vec{r}_{ij}) \rangle = \int_{V_0} \int_{V_0} \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} p_{ij} dv_i dv_j,$$

де V_0 – опромінений об'єм зразка.

Згідно з умовою нормування введемо функцію $P_{ij} = \frac{p_{ij}}{V_0}$, де

$V_0 = \frac{V_0}{N}$ – об'єм, що припадає на одну частинку.

Враховуючи, що $P_{ij} = 1 - (1 - P_{ij})$, усереднену інтенсивність розсіяння можна визначити таким способом:

$$I(s) = Nf^2(s) + \frac{f^2(s)}{V_0^2} \int_{V_0} \int_{V_0} \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} dv_i dv_j - \frac{f^2(s)}{V_0^2} \int_{V_0} \int_{V_0} \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} (1 - P_{ij}) dv_i dv_j. \quad (10.2)$$

Перший доданок у формулі (10.2) описує незалежне розсіяння системою з N ідентичних частинок. Аналіз другого доданка засвідчує, що він відповідає розсіянню частинкою об'ємом V_0 , а його внесок практично дорівнює нулеві вже при значеннях $s \geq 2\pi/D_0$, $D_0 \sim V_0^{1/3}$ – ефективний діаметр частинки. Розглядаючи третій доданок у формулі (10.2), треба врахувати, що функція ймовірності $P(r) \rightarrow 1$, коли $r \rightarrow \infty$. Це зумовлено відсутністю дальнього порядку в розміщенні частинок на відстанях, що задовольняють умову $V_0^{1/3} \ll r \ll V_0^{1/3}$. Тому цей доданок можна виразити таким способом:

$$\int_{V_0} \int_{V_0} \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} (1 - P_{ij}) dv_i dv_j \approx \frac{N}{V_0} \int_0^\infty 4\pi r^2 [1 - P(r)] \frac{\sin(sr)}{sr} dr.$$

Отже, вираз для інтенсивності розсіяння ізотропною системою частинок в області значень хвильових векторів $s \geq 2\pi/D$ можна записати так:

$$I(s) = NF^2(s) \left\{ 1 - \frac{1}{V_0} \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{\sin(sr)}{sr} [1 - P(r)] dr \right\}. \quad (10.3)$$

Вираз (10.3) є класичним рівнянням Орштейна–Церніке, що виражає експериментальну інтенсивність через амплітуди розсіяння частинок (формфактори) $F(s)$ та статистичну функцію їх розподілу $P(r)$. Важливе значення формули (10.3) полягає у тому, що за відомого формфактора частинки $F(s)$ ми можемо обчислити функцію розподілу $P(r)$ без аналізу конкретного розміщення атомів у частинці.

Однією з найважливіших моделей структури речовин є модель, в якій розсіювальні неоднорідності можна розглядати як частинки, розподілені у неперервній матриці (розчиннику). Зазначимо, що вираз (10.3) описує розсіяння системою частинок, які мають однакові розміри (монодисперсна система). У таких системах простежується явний зв'язок між інтенсивністю розсіяння та формфактором частинки.

Згідно з виразом (10.3) інтенсивність розсіяння системою частинок містить два доданки. Перший із них залежить від структури частинок і описує незалежне розсіяння системи з N частинок. Другий доданок, що залежить від об'єму та функції розподілу частинок, зумовлений ефектами міжчастинкової інтерференції. Грунтовний аналіз цих ефектів є складною проблемою, оскільки функції розподілу залежать від концентрації частинок. Якщо ці ефекти не враховувати, то можна суттєво спотворити інформацію про реальну структуру частинок. Вираз інтенсивності розсіяння системою взаємонепроникних твердих сфер було отримано П. Дебаєм у 1918 році. Якщо записати функцію $P(r)$ у вигляді:

$$P(r) = 1, \quad 0 \leq r \leq 2R$$

$$P(r) = 0, \quad r > 2R,$$

то для інтенсивності розсіяння отримаємо вираз:

$$I(s) = N\Phi^2(sR) \left[1 - 8 \frac{V_0}{V} \Phi(2sR) \right]. \quad (10.4)$$

де R – радіус сфери, $\Phi(sR)$ – нормована амплітуда розсіяння.

Одержане співвідношення задовільно описує ефекти міжчастинкового розсіяння для малих концентрацій частинок. У випадку значних концентрацій застосування виразу (10.4) є недоцільним. З

формули (10.4) видно, що за умови $\frac{V_0}{V} \geq \frac{1}{8}$, ми отримаємо від'ємні

значення інтенсивності розсіяння в точці $s = 0$. Зауважимо, що найсприятливішим для вивчення структури частинок є випадок розбавленого розчину, середній об'єм якого в розрахунку на одну частинку значно перевищує її власний об'єм, тобто $V_0 \gg V$. У такому випадку можна знехтувати ефектами міжчастинкової інтерференції і записати наступний вираз для інтенсивності розсіяння:

$$I(s) = N\langle F^2(s) \rangle \quad (10.5)$$

Зокрема, у випадку монодисперсного розбавленого розчину інтенсивність розсіяння пропорційна усередненій за орієнтацією інтенсивності розсіяння одною частинкою, що, своєю чергою, що уможливорює вивчення форми частинок та їх внутрішньої будови.

У переході від розбавлених до концентрованих розчинів можна простежити вплив ефектів міжчастинкової взаємодії на криву інтенсивності розсіяння, причому:

1) збільшення концентрації частинок спричиняє збільшення цих ефектів;

2) на кривих інтенсивності розсіяння вони помітні за дуже малих кутів розсіяння, що пов'язано з осцилюючим типом поведінки функції $\frac{\sin(sr)}{sr}$ порівняно з функцією $P(r)$;

3) ефекти міжчастинкової взаємодії спричиняють зменшення інтенсивності розсіяння, оскільки $P(r) \leq 1$ за усіх значень r .

Досліджуючи розчини проміжних концентрацій ($V_0/V_0 \approx 0,1$), вплив інтерференційних ефектів можна знівелювати, якщо вимірювати інтенсивність розсіяння у розчинах з різною концентрацією

цією частинок. Водночас, в концентрованих розчинах ці ефекти домінують. Тому концентровані розчини не можна розглядати як повністю неупорядковані системи з хаотичним розподілом частинок, оскільки у них простежується ближній порядок в їх взаємному розміщенні. До таких об'єктів належать полімери, волокнисті тверді тіла, рідкі кристали. Методи інтерпретації розсіювання такими системами суттєво відрізняються від методів аналізу розсіювання монодисперсними системами частинок.

10.1.2. Інтенсивність розсіювання ізольованою частинкою

Розгляньмо розбавлений розчин монодисперсної системи частинок. Якщо знехтувати розсіюванням від розчинника, вважаючи його однорідним, повна інтенсивність буде пропорційна до інтенсивності розсіювання ізольованою частинкою. Наведемо основні співвідношення, що описують малокутове розсіювання окремою частинкою.

а) формула Дебая

Насамперед зазначимо, що формулу для $I(s)$ можна записати тоді, коли відомі координати всіх атомів. Згідно з формулою Дебая інтенсивність розсіювання:

$$I(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j(s) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}},$$

де $f_i(s)$ – амплітуда розсіювання i -го атома, r_{ij} – міжатомна відстань; N – кількість атомів.

Формула Дебая є точним виразом для інтенсивності розсіювання, однак вона містить величезне число доданків, а її застосування потребує знання положень усіх атомів. Крім того, визначення атомної структури в малокутовому експерименті є некоректним через обмежений кутовий інтервал вимірювання, а отже низьку роздільну здатність методу. Якщо розглядати частинку не як систему дискретних атомів, а як неперервний розподіл розсіювальної густини $\rho(r)$, інтенсивність розсіювання $I(s)$ визначатимемо таким способом:

$$I(s) = \int_V \int_V \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{\sin(sr_{12})}{sr_{12}} dr_1 dr_2. \quad (10.6)$$

Використання формули (10.7) є доцільнішим, оскільки дає змогу розрахувати інтенсивність розсіювання за відомого розподілу густини в частинці.

б) кореляційна функція

Розгляньмо інший підхід для розрахунку інтенсивності розсіювання. Відомо, що інтенсивність розсіювання пов'язана Фур'є – перетворенням з функцією Патерсона $P(\vec{r})$:

$$I(\vec{s}) = \int_V P(\vec{r}) \cos(\vec{s} \vec{r}) d\vec{r}. \quad (10.7)$$

Якщо перейти до сферичній системі координат у прямому просторі (r, θ, ϕ) , то співвідношення (10.4) можна записати так:

$$I(s) = \frac{1}{4\pi} \int_V I(\vec{s}) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{4\pi} P(r) d\omega \int_0^{4\pi} \cos(\vec{s} \vec{r}) d\Omega, \quad (10.8)$$

де $d\omega = \sin(\theta) d\theta d\phi$ – елемент тілесного кута.

Усереднивши останній інтеграл у формулі (10.8), отримаємо:

$$I(s) = 4\pi \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(sr)}{sr} r^2 dr, \quad (10.9)$$

де $\gamma(r) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} P(\vec{r}) d\Omega$ – кореляційна функція.

Кореляційну функцію розраховують методом оберненого Фур'є – перетворення:

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(s) \frac{\sin(sr)}{sr} s^2 ds. \quad (10.10)$$

Функція $\gamma(r)$ має важливе значення для аналізу малокутових даних, оскільки її можна розрахувати безпосередньо з кривої розсіювання $I(s)$. Вона дає змогу визначити низку структурних характеристик частинки. Очевидно, за умови $r \geq D$, де D – максималь-

ний розмір частинки, кореляційна функція $\gamma(r)=0$, що дозволяє визначати розміри частинок. Поряд із функцією $\gamma(r)$ на практиці широко застосовують функцію $p(r)=r^2\gamma(r)$ – функцію розподілу за відстанями.

Обидві функції описують як форму, так і розподіл неоднорідностей густини всередині частинки. Особливо виразного геометричного змісту функції $\gamma(r)$ та $p(r)$ набувають для однорідних частинок. Як випливає з формули (10.10), для однорідних частинок значення функції $\gamma(0)=\rho^2V$ є пропорційним об'єму частинки.

Якщо кореляційну функцію записати у вигляді $\gamma_0(r)=\frac{\gamma(r)}{\gamma(0)}$, то

видно, що:

$$\gamma_0(r)=1, \quad r=0,$$

$$\gamma_0(r)=0, \quad r \geq D.$$

Отже, функція $\gamma_0(r)$ визначає ймовірність того, що точка, яка є на відстані r від окремої точки частинки, теж розміщена всередині частинки. Розглянемо геометричну інтерпретацію функції розподілу $p(r)$. Для цього спершу виділимо всередині частинки елемент об'єму dv_i . Ймовірність того, що інший елемент об'єму dv_j на відстані r теж є в частинці дорівнює $\gamma_0(r)$. Число елементів об'єму dv_i пропорційне об'єму частинки V , тоді як число елементів dv_j пропорційне площі поверхні сфери радіусом r . Отже, можна зробити висновок, що добуток $4\pi V p(r)$ буде пропорційним до числа відрізків, які поєднують два довільні елементи об'єму частинки.

Проаналізувавши похідну від кореляційної функції, можна зробити такий висновок: якщо $r=0$, то $\gamma'(0)=-\frac{\rho^2 S}{4}$. Як видно, значення похідної $\gamma'(0)$ в пропорційне площі поверхні однорідної частинки, що вкрай важливо для аналізу особливостей будови таких частинок. Натомість поведінка кривої інтенсивності розсіяння

$I(s)$ за умови $s \rightarrow \infty$ засвідчує, що головну асимптоту спадання функції $I(s)$ можна визначити як $I(s) \approx -\frac{8\pi\gamma'(0)}{s^4}$. Отже, асимптота інтенсивності розсіяння однорідною частинкою безпосередньо пов'язана з площею поверхні:

$$I(s) \approx \frac{2\pi}{s^4} \rho^2 \cdot S. \quad (10.11)$$

в) Інваріант Порода

Інваріант Порода Q є однією з найважливіших інтегральних характеристик інтенсивності розсіяння. Ця величина є пропорційною повній енергії розсіяння, тому її можна записати у вигляді:

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds. \quad (10.12)$$

Враховуючи, що інтенсивність розсіяння частинкою описують формулою (10.9), отримаємо:

$$Q = 2\pi^2 \gamma(0) = 2\pi \int_V \rho^2(r) dr. \quad (10.13)$$

Очевидно, значення Q пропорційне до середньоквадратичної флуктуації розсіювальної густини досліджуваної системи. Для однорідної частинки ($\rho = \text{const}$) інваріант Порода є пропорційним до її об'єму

$$Q = 2\pi^2 \rho^2 V. \quad (10.12)$$

10.1.3. Методи визначення інтегральних параметрів частинок

Внаслідок хаотичної орієнтації розсіювальних частинок, сферичне усереднення інтенсивності розсіяння призводить до значної втрати структурної інформації. Отже, навіть для монодисперсних систем хаотично орієнтованих частинок, з експериментальних

даних можна отримати лише окремі інтегральні характеристики частинок. Тому для вивчення структури монодисперсних ізотропних систем основними методами аналізу кривих малокутового розсіювання є розрахунок інваріантів та побудова структурних моделей.

Інваріантами називають структурні характеристики частинок, що можуть бути виражені з інтенсивності розсіювання в явному вигляді. Проаналізуємо основні співвідношення для інваріантів, що мають найбільше практичне застосування.

1) *Радіус інерції та повна довжина розсіювання;*

Розглянемо поведінку кривої інтенсивності розсіювання $I(s)$ за дуже малих значень хвильового вектора s . Функцію $\frac{\sin(sr)}{sr}$ можна розкласти в ряд Маклорена поблизу $s=0$ та підставити вираз у формулу інтенсивності розсіювання:

$$\frac{\sin(sr)}{sr} \approx 1 - \frac{1}{6}s^2 r^2 + \frac{1}{120}s^4 r^4 - \dots$$

Якщо обмежитися першими двома членами ряду, то для інтенсивності розсіювання поблизу $s = 0$ отримаємо:

$$I(s) = I(0) \left[1 - \frac{1}{3}s^2 Rg^2 \right], \quad (10.14)$$

де $I(0)$ - квадрат повної довжини розсіювання:

$$I(0) = 4\pi \int_0^D r^2 \gamma(r) dr. \quad (10.15)$$

Величину Rg називають радіусом інерції частинки:

$$Rg^2 = \frac{\frac{1}{2} \int_0^D r^4 \gamma(r) dr}{\int_0^D r^2 \gamma(r) dr} \quad (10.16)$$

Вираз у квадратних дужках (10.14) можна розглядати як два перші члени розкладу функції $\exp(-\frac{1}{3}s^2 Rg^2)$ у ряд Маклорена. Тому з точністю до доданків степеня s^4 запишемо:

$$I(s) = I(0) \exp(-\frac{1}{3}s^2 Rg^2). \quad (10.17)$$

Співвідношення (10.17), що описує поведінку інтенсивності розсіювання за малих кутів розсіювання, називають формулою Гіньє (1939 р). Для встановлення зв'язку між інваріантами $I(0)$, Rg та структурними параметрами частинок підставимо вираз (10.14) у формулу Дебая (10.7):

$$I(s) = \iint_V \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2 - \frac{1}{6}s^2 \iint_V \rho(r_1) \rho(r_2) (r_2 - r_1)^2 dr_1 dr_2.$$

Порівнюючи вирази, отримаємо:

$$I(0) = \left| \int_V \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right|^2, \quad Rg^2 = \frac{\int_V r^2 \rho^2(r) dr}{\int_V \rho^2(r) dr}.$$

Остання формула виражає відомий із механіки радіус інерції частинки відносно центра мас. Зокрема, аналіз початкової ділянки кривої малокутового розсіювання $I(s)$ дає змогу визначити геометричні інваріанти частинки (квадрат повної довжини розсіювання $I(0)$ та радіус інерції Rg) незалежно від її форми.

2) *Об'єм та питома поверхня частинки;*

У наближенні однорідної частинки $I(0) = (\rho V)^2$, тому для об'єму частинки можна записати вираз:

$$V = \frac{2\pi^2 I(0)}{Q} = \frac{2\pi^2}{\int_0^\infty s^2 \left[\frac{I(s)}{I(0)} \right] ds}. \quad (10.18)$$

Якщо ввести нормовану інтенсивність розсіяння $i(s) = \frac{I(s)}{I(0)}$,

останній вираз можна виразити так:

$$V = \frac{2\pi^2}{Q_0}. \quad (10.19)$$

де $Q_0 = \int_0^\infty s^2 i(s) ds$ – нормований інваріант Порода.

Іншим важливим структурним параметром, що зокрема визначає адсорбційні характеристики матеріалів, є питома площа поверхні частинок (пор). Як видно з формули (10.11) та (10.12), площа поверхні та об'єм частинки дорівнюють

$$S = \frac{\lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)]}{2\pi\rho^2}, \quad V = \frac{Q}{2\pi\rho^2}$$

Отже, для питомої площі поверхні частинки отримаємо:

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{\pi} \frac{\lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)]}{Q} \quad (10.20)$$

3) Кореляційна довжина частинки;

Іншим важливим параметром структури розсіювальних частинок є кореляційна довжина, яку визначають за інтегральною шириною кореляційної функції:

$$L_m = \frac{2}{\gamma(0)} \int_0^D \gamma(r) dr,$$

де D – максимальний діаметр частинки.

Для однорідних частинок кореляційна довжина має чіткий геометричний зміст, оскільки є середньозваженою хордою, проведеною в частинці. Використовуючи співвідношення (10.10), отримаємо

$$L_m = \frac{2\pi}{Q} \int_0^\infty s I(s) ds. \quad (10.21)$$

Таким чином, ми навели низку класичних співвідношень для визначення інваріантів, тобто структурних параметрів, що можуть бути визначені з кривих малокутового розсіяння за мінімуму апіорної інформації про досліджуваний об'єкт. Крім того, варто приділити увагу аналізу точності визначення структурних параметрів частинок. У формулах для інваріантів розсіяння розглянуто абсолютно точна криву інтенсивності розсіяння. Однак, в реальному експерименті криву інтенсивності можна визначити лише в обмеженому інтервалі значень хвильового вектора ($s_{\min} \leq s \leq s_{\max}$). Крім того, формули, які ми запропонували для розрахунків інваріантів розсіяння, передбачають умову однорідності частинок, що не завжди спостерігається на практиці.

Розгляньмо практичні методи оцінювання точності структурних параметрів. Для визначення радіуса інерції достатньо розглянути початкову ділянку кривої інтенсивності, для якої виконується закон Гіньє. Логарифмуючи вираз (10.17), отримаємо:

$$\ln I(s) \approx \ln I(0) - \frac{1}{3} s^2 Rg^2. \quad (10.22)$$

Отже, якщо перебудувати криву інтенсивності в координатах $\{s^2, \ln I(s)\}$, то радіус Rg може бути визначений із нахилу лінійної ділянки залежності $\ln I(s)$ від s^2 . Зауважимо що радіус інерції безпосередньо пов'язаний із розмірами геометричних тіл. Наприклад, для сфери радіуса R , радіус інерції дорівнює $Rg^2 = \frac{3}{5} R^2$, для

еліпсоїда з півосями a, b, c отримуємо $Rg^2 = \frac{1}{5}(a^2 + b^2 + c^2)$, а для

циліндра радіуса R та висоти H , значення $Rg^2 = \frac{R^2}{2} + \frac{H^2}{12}$. Точ-

ність визначення Rg залежить від трьох головних чинників. По-перше, ділянці найменших кутів розсіяння особливо простежуються ефекти міжчастинкової інтерференції, що призводить до відхилення від закону Гіньє. Під час дослідження розбавлених розчинів вимірюють криві інтенсивності для декількох малих концентрацій частинок. Внесок інтерференційних ефектів лінійно

залежить від концентрації, завдяки чому можна нівелювати їх вплив на результати вимірювань. По-друге, поведінка кривих інтенсивності за найменших s суттєво змінюється під час формування агрегатів частинок. Цей ефект спричинює суттєве збільшення інтенсивності розсіяння на малих кутах і відхилення від закону Гінґе. З огляду на складність опису ефектів агрегації частинок радіус інерції Rg розраховують, не беручи до уваги точки, в яких помітні відхилення від лінійної залежності (10.22). Насамкінець, головний чинник, що впливає на точність визначення Rg зумовлений тим, що експериментальні криві інтенсивності вимірюють, починаючи з найменшого значення $s_{\min}$, яке визначається мінімальним кутом розсіяння і залежить від конструктивних особливостей експериментальної установки. Тому, точність визначення Rg суттєво залежить від вибору ділянки ($s_{\min}$, s_1), де має бути застосована апроксимація (10.22). Чисельний аналіз точності апроксимації Гінґе засвідчив, що ступінь відхилення від закону Гінґе визначає формула:

$$n = \left(\frac{\mu}{2,7}\right)^4 (sRg)^4,$$

де параметр μ залежить від форми частинки (наприклад, для сфери $\mu=2,46$). Як видно з цієї формули, розрахунки будуть справедливими насамперед в інтервалі $s_1 Rg < 1$. У цьому інтервалі відхилення не перевищують декількох відсотків, що дає змогу надійно визначити радіус інерції. Однак, коли $s_1 Rg \approx 1,5$ відхилення збільшуються до 20–30%, а коли $s_1 Rg \approx 2$, то апроксимація Гінґе стає непридатною для визначення Rg .

Отже, практичне знаходження Rg передбачає достатню кількість точок ($n \approx 10$) в інтервалі $(s_{\min}, 1/Rg)$. Однак у реальних експериментах зазначений інтервал може містити малу кількість точок або виникне ситуація, коли $s_{\min} > 1/Rg$, що особливо характерно для частинок великого розміру ($\square 100$ нм). Схожі труднощі породжують ефекти міжчастинкової інтерференції та агрегації частинок. Тому, у таких випадках для розрахунку Rg більш доцільно використати формулу (10.16), застосовуючи різні методи для роз-

рахунку $\gamma(r)$ з кривої інтенсивності розсіяння. Завдяки цьому методу, можна досягти більшої точності розрахунку Rg та уникнути ефектів міжчастинкової інтерференції початкової ділянки кривої розсіяння. Однак використання схожих методик потребує вимірювання кривих розсіяння в широкому інтервалі значень хвильового вектора. Крім того, для мінімального значення s має виконуватись умова, що $s_{\min} < \pi/D$, де D – максимальний діаметр частинки.

Низку структурних параметрів частинки (об'єм, площа поверхні, кореляційна довжина) можна розрахувати в наближенні її однорідності. Однак використання наведених співвідношень для їх визначення обмежують два чинники. Перший із них пов'язаний з обмеженістю інтервалу вимірювань ($0 \leq s \leq s_{\max}$). Другим чинником, що може суттєво впливати на результат, є неоднорідності внутрішньої будови частинки. Враховуючи ці обмеження, в на практиці обмежуються певним інтервалом $0 \leq s \leq s_0$ (ділянка однорідності), для якого інтенсивність розсіяння визначається формою частинки і не залежить від неоднорідностей її будови.

До речі, описуючи частинку за допомогою функції розподілу густини $\rho(r)$, ми не розглядаємо неоднорідності її атомної будови. Однак варто врахувати вплив атомної структури на криву інтенсивності розсіяння. Якщо у формулі Дебая (10.6) виокремити доданки з $i = j$, отримаємо в інтенсивності розсіяння доданок $\sum_{i=1}^N f_i^2(s)$, де $f_i(s)$ – амплітуда розсіяння i -го атома, а N – кількість атомів. За умови розсіяння на малі кути $f_i(s) \approx \text{const}$, тому інтенсивність розсіяння міститиме постійний доданок $\sum_{i=1}^N f_i^2$. За умови $s \rightarrow \infty$, формула для асимптоти інтенсивності розсіяння матиме такий вигляді:

$$I(s) \approx \sum_{i=1}^N f_i^2 + \frac{2\pi\rho^2}{s^4} S = c_0 + \frac{c_4}{s^4}. \quad (10.23)$$

Якщо побудувати залежність функції $s^4 I(s)$ від s^4 , то коефіцієнти c_0 та c_4 можна визначити з її лінійної ділянки методом найменших квадратів. В подальших розрахунках доцільно вилучити c_0 із кривої інтенсивності $I(s)$.

Для встановлення меж однорідного наближення, було здійснено низку модельних розрахунків впливу неоднорідності густини на криві інтенсивності розсіяння модельними тілами різної форми. Як наслідок, було показано, що на ділянці однорідності $(0, s_0)$ інтенсивність розсіяння знижується на $p \approx 2 - 2,5$ порядки, причому

$$p = \frac{I(0)}{I(s_0)}.$$

За межами області однорідності в інтервалі $s > s_0$ криву

інтенсивності описують асимптотою (10.23). Отже, основні співвідношення для інваріантів можна записати у вигляді:

$$\tilde{Q} = \int_0^{s_0} s^2 I(s) ds + \int_{s_0}^{\infty} \frac{c_4}{s^4} s^2 ds = \tilde{Q}(s_0) + \frac{c_4}{s_0},$$

а для структурних параметрів отримаємо наступні вирази:

$$V = \frac{2\pi^2 I(0)}{\tilde{Q}}, \quad S = \frac{2\pi^3 c_4 I(0)}{\tilde{Q}}, \quad \frac{S}{V} = \frac{\pi}{\tilde{Q}} c_4, \quad L_m = \frac{2\pi}{\tilde{Q}} \left[\int_0^{s_0} s I(s) ds + \frac{c_4}{s_0^2} \right]$$

Аналогічно, асимптоту (10.23) використовують для розрахунку кореляційної функції:

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}(r) = & \frac{1}{2\pi^2} \left\{ \int_0^{s_0} s^2 I(s) \frac{\sin(sr)}{sr} ds + \frac{c_4}{2s_0} \left[\cos(s_0 r) + \frac{\sin(s_0 r)}{s_0 r} + \frac{Si(s_0 r) - \frac{\pi}{2}}{s_0 r} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (10.24)$$

де $Si(s_0 r) = \int_0^{s_0 r} \frac{\sin(x)}{x} dx$ – інтегральний синус.

За допомогою функції $\tilde{\gamma}(r)$ можна по-іншому обчислити об'єм та площу поверхні частинки:

$$V = \frac{4\pi}{\tilde{\gamma}(0)} \int_0^D r^2 \tilde{\gamma}(r) dr, \quad S = \frac{4\pi}{\tilde{\gamma}(0)} \lim_{r \rightarrow 0} \left[\frac{(\tilde{\gamma}(0) - \tilde{\gamma}(r))}{r} \right]$$

Збіг структурних параметрів, розрахованих з допомогою різних методів, свідчить про слушність застосування критерію однорідності, а також точність обчислення c_0 та c_4 . Застосування цього наближення забезпечує задовільну точність у визначенні об'єму V (5%) та площі поверхні S (10%). Більш точна оцінка структурних параметрів неможлива без додаткової інформації про величину та розподіл неоднорідності густини частинки.

10.2. Полідисперсні системи. Розрахунок функції розподілу за розмірами

Під час досліджень високодисперсних неорганічних матеріалів, досліджувані об'єкти можна розглядати у вигляді матриці, в яку вкраплені частинки колоїдних розмірів. В першу чергу, до них належать пористі матеріали (вуглець, аерогель і т.п.), рідини з кластерною будовою, аморфні та кристалічні металеві сплави, що розпадаються за механізмом зародження та росту нової фази, колоїдні розчини. У таких випадках спостерігається хаотичний розподіл наночастинок із чітко вираженою міжфазною поверхнею. Тому об'єкти такого типу прийнято розглядати, як ізотропні полідисперсні системи, основною метою структурного аналізу яких є розрахунок функції розподілу частинок за розмірами. Важливість цієї проблеми насамперед пов'язана з тим, що фізико-хімічні властивості високодисперсних матеріалів суттєво залежать від розмірів та розподілу частинок. Поряд з іншими методами дослідження (електронна мікроскопія, седиментація, рідинна та газова порометрія), метод малокутового розсіяння полідисперсних матеріалів має універсальний характер, оскільки повністю не залежить від фізичної природи розсіювальних частинок.

Розгляньмо полідисперсну систему частинок. Введемо функцію $D_N(R)$, яка визначає кількість частинок, ефективні радіуси

яких змінюються в межах $[R, R + dR]$. Їх повний внесок у загальний формфактор розсіяння можна подати у вигляді:

$$\langle F^2(s) \rangle = \int_0^\infty \langle F_0^2(s, R) \rangle m^2(R) D_N(R) dR,$$

де $\langle F_0^2(s, R) \rangle$ – нормований та усереднений формфактор частинки радіуса R , а функція $m(R)$ описує співвідношення між об'ємом та радіусом частинки.

У частковому випадку ізотропної полідисперсної системи отримаємо:

$$F^2(s) = \int_0^\infty i_0(sR) m^2(R) D_N(R) dR, \quad (10.25)$$

де $i_0(sR)$ – усереднений за напрямками та нормований формфактор частинки.

Отож, якщо для монодисперсних систем є проблема визначення структури окремої частинки, то у випадку полідисперсної системи для цього треба знати функцію розподілу розмірів частинок. Це пов'язано з тим, що більшість об'єктів, досліджуваних методом малокутового розсіяння (пористі матеріали, нанокристалічні сплави тощо) характеризуються досить значною полідисперсністю, тоді як достатньо монодисперсними є лише біологічні об'єкти. Розгляньмо основні методи аналізу полідисперсності матеріалів.

10.2.1. Двохпараметричне наближення

Одним із найпростіших методів розрахунку функції розподілу є її опис за допомогою аналітичної функції з невеликою кількістю параметрів, які визначають із експериментальних даних. На практиці найчастіше застосовують двохпараметричний розподіл. Можна вважати, що функція $D_N(R)$ описується розподілом Максвелла:

$$D_N(R) = \left(\frac{R}{R_0}\right)^n \exp\left[-\left(\frac{R}{R_0}\right)^2\right] \frac{K(n)}{R_0}, \quad (10.26)$$

де $K(n) = 2/[(n-1)/2]!$; $n \geq -1$.

У такому випадку для початкової ділянки кривої розсіяння полідисперсної системи глобулярних частинок можна записати:

$$\ln I(s) = \text{const} - \{(n+4) \ln[1 - \frac{s^2 R_0^2}{5}]\} / 2. \quad (10.27)$$

На практиці, будують графічні залежності $\ln I(s)$ від $(s^2 - \sigma^2)$ для різних значень параметра σ . Видно, що при $\sigma = \sqrt{5}/R_0$ залежність (10.27) матиме вигляд прямої, нахил якої дорівнює $(n+4)/2$. Цей метод дає змогу розрахувати функцію $D_N(R)$ за початковою ділянкою кривої розсіяння.

10.2.2. Функції розподілу полідисперсної системи твердих куль

Інший аналітичний метод розрахунку функції $D_N(R)$ ґрунтується на безпосередньому розв'язку інтегрального рівняння (10.25). Зокрема, для системи однорідних твердих куль розподіл за радіусами можна описати такою формулою:

$$D_N(R) = \frac{\text{const}}{R^2} \int_0^\infty [s^4 I(s) - c_4] \left\{ \cos(2sR) \left[1 - \frac{2}{(sR)^2} \right] - \frac{2 \sin(2sR)}{sR} \left[1 - \frac{1}{2(sR)^2} \right] \right\} ds, \quad (10.28)$$

де $c_4 = \lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)]$.

У деяких випадках для аналізу полідисперсної будови системи твердих сфер застосовують кореляційну функцію $\gamma(r)$. Для полідисперсних систем функцію $\gamma(r)$ визначимо таким способом:

$$\gamma(r) = \int_r^\infty \frac{m(R)}{\bar{V}} m(R) \gamma_R(r) D_N(R) dR,$$

де $\gamma_R(r)$ – кореляційна функція частинок з радіусом R ,

$\bar{V} = \int_0^\infty m(R) D_N(R) dR$ – стала нормування.

Для сферичних частинок $m(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$, тому формула для розрахунку функції розподілу матиме вигляд:

$$D_N(R) = -\frac{d}{dr} \left[\frac{\gamma'(r)}{r} \right]_{r=2R}. \quad (10.29)$$

Перш ніж використовувати формулу (10.29) слід тричі диференціювати функцію $\gamma(r)$, яку визначають з експериментальних даних. Однак, якщо крива розсіяння $I(s)$ задана з постійним кроком, то функція $\gamma(r)$ можна розкласти у ряд Фур'є. У такому випадку її похідні визначаються аналітично, а ефекти обриву нівелюються шляхом екстраполяції кривої $I(s)$ згідно закону Порода за формулою (10.23).

10.2.3 Метод дотичних для розрахунку функції розподілу

Серед наближених методів розрахунку функції розподілу частинок за розмірами часто використовують метод дотичних. Цей метод ґрунтується на безпосередньому аналізі кривої інтенсивності розсіяння $I(s)$. Відомо, що в діапазоні малих кутів інтенсивність розсіяння монодисперсною ізотропною системою частинок описують формулами Гіньє (10.17), що дає змогу визначити інваріанти кривих малокутового розсіяння $I(0)$ та Rg .

Суттєві відхилення від лінійної залежності (10.22) засвідчують наявність в речовині розсіювальних центрів різного розміру. Отож, для полідисперсної системи дискретно розподілених частинок інтенсивність малокутового розсіяння в наближенні Гіньє можна описати такою формулою:

$$I(s) = \sum_k I_k(0) e^{\left(-\frac{1}{3} s^2 Rg_k^2 \right)}, \quad (10.30)$$

де $I_k(0)$ – квадрат повної довжини розсіяння, Rg_k – електронний радіус інерції k -ї фракції частинок.

У цьому випадку залежність (10.22) має нелінійний характер, однак для конкретної фракції частинок, інтенсивність розсіяння описують законом Гіньє:

$$I_k(s) = I_k(0) \exp\left(-\frac{1}{3} s^2 Rg_k^2\right) \text{ та } \ln I_k(s) = \ln I_k(0) - \frac{1}{3} s^2 Rg_k^2. \quad (10.31)$$

Розглянемо конкретні етапи використання методу дотичних:

1) до кривої розсіяння, побудованої в координатах Гіньє $[s^2, \ln I(s)]$, проводиться дотична до перетину з віссю ординат;

2) за нахилом дотичної визначають радіус інерції частинок найменшого розміру Rg_1 , точка перетину дотичної з віссю ординат дає значення $I_1(0)$;

3) розраховують внесок в інтенсивність розсіяння частинок найменшого розміру за формулою (10.30);

4) розраховують різницеву криву розсіяння $I_2(s) = I(s) - I_1(s)$ та провівши аналогічні розрахунки для кривої $I_2(s)$ визначають інваріанти розсіяння для частинок другої фракції $I_2(0)$, Rg_2 ;

5) послідовно застосовуючи наведений метод, визначають інваріанти розсіяння для частинок усіх фракцій, поки розрахована за формулою (10.30) крива інтенсивності розсіяння не збігатиметься з експериментальною кривою.

Враховуючи, що внесок у розсіювальний об'єм частинок k -ї фракції пропорційний до $\frac{I_k(0)}{Rg_k^3}$ можна розрахувати об'ємну частку розсіювальних неоднорідностей за формулою:

$$m_k = \frac{I_k(0)/Rg_k^3}{\sum_k I_k(0)/Rg_k^3}. \quad (10.32)$$

Якщо розподіл частинок описати функцією Гауса, вважаючи, що дисперсія розподілу $\Delta Rg_k \approx Rg_k$, то функцію розподілу частинок можна подати у вигляді:

$$f(Rg) = \frac{2}{\sqrt{Rg_k}} \sum_k \frac{m_k}{Rg_k} \exp\left[-\frac{(Rg - Rg_k)^2}{Rg_k^2}\right]. \quad (10.33)$$

Використовуючи метод дотичних, можна визначити інваріанти розсіювання та побудувати розподіли щонайбільше 2-4 фракцій частинок. Його основною проблемою є точність визначення інваріантів кривих розсіювання. Наприклад, для коректного визначення радіусів інерції частинок різних розмірів є необхідним виконання умови $s_k Rg_k < 1$, що не завжди можна досягнути в експерименті. Однак, незважаючи на наближений характер, метод дає змогу досить спрощено оцінювати розміри та розподіл неоднорідностей в полідисперсних системах на основі безпосереднього аналізу кривих інтенсивності. Його найдоцільніше використовувати для порівняльного аналізу структурних змін в матеріалах під дією термічної, хімічної, ультразвукової та інших типів обробки.

Наприклад, розгляньмо визначення розмірів пор та їх розподіл за розмірами в активованому вугіллі. На рис. 10.1, а наведено криву інтенсивності малокутового розсіювання, побудована в координатах Гінє $[s^2, \ln I(s)]$. Можна вважати, що лінійна ділянка кривої в інтервалі значень $s=1,1-2,4 \text{ нм}^{-1}$ відповідає розсіянню порами найменшого розміру.

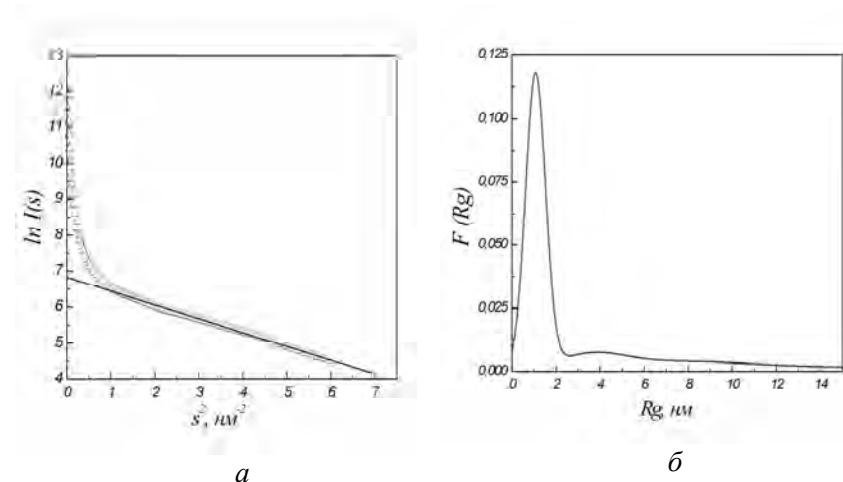


Рис. 10.1. Крива інтенсивності розсіювання (а) та функція розподілу розмірів пор (б) в активованому вугіллі

Застосовуючи метод дотичних, знаходимо значення мінімального розміру пор ($Rg_1 \approx 1,1 \text{ нм}$), а перетин дотичної з віссю $\ln I(s)$ дає значення $I_1(0) \approx 890$. Так само визначаємо інваріанти розсіювання від пор більших розмірів та за формулами (10.32), (10.33) розраховуємо внесок кожної з розмірних фракцій в пористий об'єм m_k та функцію розподілу розмірів пор $F(Rg)$ (рис. 10.2, б). Проведений аналіз показав наявність чотирьох фракцій пор різного розміру (табл. 10.1). Видно, що об'ємна частка мікропор із радіусом інерції $Rg=1,1 \text{ нм}$ становить близько 66%, що свідчить про переважний внесок мікроскопічних пор у формування поруваної структури матеріалу.

Таблиця 3.1

Параметри пористої структури

Rg , нм	m_k
1,1	0,66
3,5	0,11
7,5	0,12
13,5	0,12

10.3. Малокутове розсіювання в рідинах та аморфних тілах

Досліджуючи низки об'єктів (рідини, оксидні та металеві стекла, аморфні полімери, тверді розчини) зустрічаються випадки, коли розсіювальні неоднорідності не можна інтерпретувати як систему частинок, розподілених в основній фазі (матриці чи розчиннику). До того ж потрібно розрізняти однофазні системи, в яких розсіювання в діапазоні малих кутів зумовлене статистичними флуктуаціями густини та багатозфазні системи, де спостерігається відмінність у розсіювальній здатності фазових складників.

10.3.1. Однофазні системи

Рогляймо розсіяння статистично однорідним зразком об'ємом V_0 . Теплові флуктуації густини зумовлюють виникнення в зразку статистичних неоднорідностей. До речі, чим більшою буде величина флуктуацій, тим більш істотним буде їх внесок в інтенсивність розсіяння. Для кількісної оцінки інтенсивності розсіяння на флуктуаціях густини використаємо таке співвідношення:

$$I(0) = F^2(0) \langle N \rangle \left(1 - \frac{1}{V_0} \int_0^\infty [1 - P(r)] 4\pi r^2 dr \right), \quad (10.34)$$

де $\langle N \rangle$ – випадкова величина, яка може флуктувати навколо середнього значення $\frac{V_0}{v_o}$; v_o – атомний об'єм. Визначивши функцію

$P(r)$ можна записати вираз для середнього числа пар атомів в об'ємі V_0 :

$$\langle N_p \rangle = \langle N \rangle \frac{1}{V_0} \int_0^\infty P(r) 4\pi r^2 dr$$

З іншого боку середнє число пар атомів рівне:

$$\langle N_p \rangle = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle.$$

Таким чином, отримаємо:

$$I(0) = F^2(0) \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle. \quad (10.35)$$

Кінцевий вираз для інтенсивності розсіяння має такий вигляд:

$$I(0) = F^2(0) \langle N \rangle k_B T \beta / v_o, \quad (10.36)$$

де $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right) = \frac{v_o}{k_B T \langle N \rangle} (N - \langle N \rangle)^2$ - коефіцієнт ізотермічної стисливості, p - тиск, T - температура, k_B - стала Больцмана.

Вираз (10.36) показує, що інтенсивність розсіяння, зумовлена статистичними флуктуаціями густини, залежить від термодинаміч-

них характеристик об'єкта. При цьому, що більшою є ізотермічна стисливість тіла, тобто що ближче воно до газоподібного стану, то більшим є значення $I(0)$. З іншого боку, атоми (молекули) речовини у рідкому стані розміщуються значно ближче один від одного, що призводить до значного впливу інтерференційних ефектів на інтенсивність розсіяння. Наслідком цього є суттєве зменшення інтенсивності розсіяння в діапазоні найменших кутів (рис 10.2). Окрім того, розсіяння на статистичних флуктуаціях є постійною величиною.

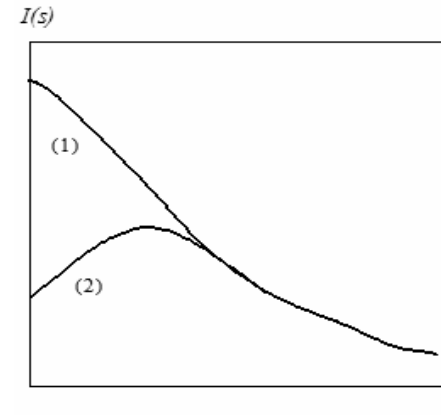


Рис. 10.2. Характерні криві розсіяння газоподібними (1) та рідиноподібними (2) об'єктами

Малокутове розсіяння багатокомпонентними системами можуть зумовити флуктуації числа частинок і флуктуації концентрації компонентів. Зокрема, у бінарних системах інтенсивність розсіяння може бути виражена формулою:

$$I(s) = \Delta f \cdot S_{cc}(s) + \bar{f} \cdot S_{NN}(s),$$

де Δf – різниця атомних амплітуд компонентів, $\bar{f}$ – середня атомна амплітуда.

Доданок $S_{cc}(s)$ описує розсіяння на концентраційних флуктуаціях. Вплив концентраційних флуктуацій є особливо вираженим в

околі критичної точки системи. Згідно з класичною теорією Орнштейна–Церніке внесок концентраційних флуктуацій в інтенсивність розсіювання описують формулою:

$$S_{cc}(s) = \frac{S_{cc}(0)}{1 + \xi^2 s^2}, \quad (10.37)$$

де ξ – кореляційна довжина, що характеризує довжину хвиль концентраційних флуктуацій.

10.3.2. Багатофазні системи

Розглянемо інший тип об'єктів, для яких неможливо використати модель частинка–матриця. Характерною особливістю об'єктів цього типу є наявність областей колоїдних розмірів із різною розсіювальною здатністю, що зумовлює виникнення розсіювання в діапазоні малих кутів. Розглянемо двофазну систему, розсіювальні густини фаз якої вважаємо постійними та рівними ρ_1 та ρ_2 (рис. 10.3).

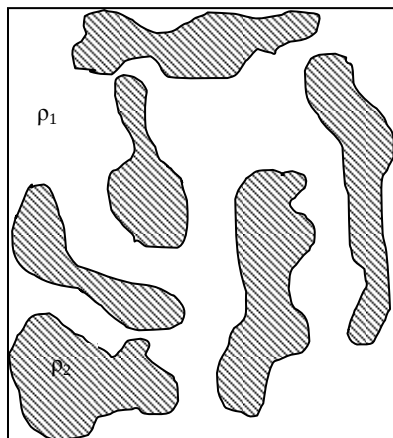


Рис. 10.3. Схематичне зображення двофазної безчастинкової системи

Оскільки для цієї системи поняття “частинка” позбавлене змісту, аналіз кривих інтенсивності розсіювання міститиме інформацію про загальні характеристики системи. Зокрема, інтенсивність розсіювання залежатиме від середньоквадратичної флуктуації електронної густини двофазної системи, яку визначають так:

$$(\Delta\rho)^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 \varphi_1 \varphi_2, \quad (10.38)$$

де φ_1 та φ_2 – об'ємні частки фаз, $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$.

Отже, інваріант Порода цієї системи можна записати у вигляді:

$$Q = 2\pi^2 V_0 (\Delta\rho)^2 = 2\pi^2 \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 V_0, \quad (10.39)$$

де V_0 – розсіювальний об'єм.

Згідно з оптичним принципом Бабіне, крива інтенсивності розсіювання не зміниться, якщо густину системи змінити на постійну величину. Тому двофазну безчастинкову систему можна розглядати як порувату речовину з густиною $(\rho_1 - \rho_2)$. До речі, немає жодного значення, заповнений речовиною об'єм фази (1) чи фази (2). Отже, можна зробити висновок, що всі співвідношення для визначення структурних характеристик двофазних систем мають бути симетричними відносно ρ_1, ρ_2 та φ_1, φ_2 . Для визначення інтегральних характеристик двофазних систем використовують вирази, що описують розчини частинок, однак при цьому суттєво змінюється зміст структурних параметрів. Зокрема, характеристична функція $\gamma_0(r)$ буде мати імовірнісний характер, однак її геометрична інтерпретація дещо ускладнюється. Якщо в зразку вибрати довільний відрізок завдовжки з r , то можна записати:

$$\gamma_0(r) = 1/2 [P_{11}(r) + P_{22}(r)] - 1/2 [P_{12}(r) + P_{21}(r)], \quad (10.40)$$

де $P_{ij}(r)$ – імовірність того, що відрізок r з'єднує точки, що належать i -й та j -й фазам.

Очевидно, коли $r=0$, $P_{11}=P_{22}=1$ та $P_{12}=P_{21}=0$, то $\gamma_0(0)=1$. Для відстаней, які значно перевищують характерні розміри неоднорідностей, ймовірність того, що відрізок r з'єднує точки однієї чи декількох фаз, майже не відрізняються, а отже, $\gamma_0(r) \approx 0$. Зауважимо,

що для двофазної системи поняття “максимальна відстань” не має конкретного визначення, тому потрібно вважати, що характеристична функція $\gamma_0(r)$ асимптотично наближається до нуля при $r \rightarrow \infty$. Потрібно сказати, що для двофазної системи характеристична функція не має чіткої геометричної інтерпретації, хоча її можна використовуватись для оцінювання середніх розмірів та форми неоднорідних областей. Коли $r=0$, вираз для похідної характеристичної функції залишається слушним і для двофазної системи за умови, що S виступає повною міжфазною поверхнею розділу, а ρ – різницею розсіювальних густин фаз. У такому випадку залишається справедливим асимптотичний характер поведінки інтенсивності розсіювання на великих кутах ($I(s) \propto s^{-4}$), завдяки чому можна записати вираз для питомої між фазної поверхні:

$$\frac{S}{V_0} = \frac{\pi \Phi_1 \Phi_2}{Q} \lim[s^4 I(s)]. \quad (10.41)$$

Завдяки методу малокутового рентгенівського розсіювання, можна отримати структурну інформацію про будову гетерогенних систем довільного фазового складу. Однак, варто зазначити, що числові оцінки параметрів неоднорідних областей згідно з наведеними формулами, мають наближений характер. Зокрема, їх не можна використовуватись у випадку, коли розміри неоднорідностей близькі до міжатомних віддалей. Крім того, суттєві спотворення результатів визначення структурних характеристик можуть виникати через появу неоднорідностей колоїдних розмірів всередині однієї фази. Тому кількісний аналіз будови гетерогенних систем залишається досить складною проблемою структурного аналізу.

10.4. Малокутове розсіювання рентгенівських променів фрактальними структурами

Фрактальні системи є принципово новим структурним станом речовини, який характеризується суттєвою зміною фізико-хіміч-

них властивостей. Твердотільні фрактальні структури формуються з атомів, молекул, частинок або кластерів нанометрових розмірів (1–10 нм). Характерними ознаками фрактальної будови є: само-подібність, масштабна інваріантність, поруватість та фрактальну розмірність. Зазначимо, що перехід у нанометровий стан супроводжується суттєвою зміною багатьох фізичних властивостей, зокрема поверхневої енергії, густини електронних станів, кінетичної енергії носіїв заряду. Тому сформовані з наночастинок або кластерів мікро- та макроскопічні фрактальні структури викликають інтерес із погляду вивчення фундаментальних властивостей речовин і практичного використання в сучасних технологіях.

10.4.1. Об'ємні фрактальні кластери

Для фрактальних кластерів характерна розріджена і розгалужена структура, яка формується в різних фізичних процесах внаслідок агрегації наночастинок. Такі процеси простежуються під час релаксації парів металів на підкладках, формування гелів у розчинах та коагуляції наночастинок в аерозолях. Однією з основних особливостей фрактального кластера є зменшення середньої густини речовини в об'ємі кластера, що пов'язано з типом його формування. Густина кластера радіуса R , який сформований з наночастинок радіуса r_0 та густини ρ_0 , визначається так:

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{R}{r_0} \right)^{D_v - d}, \quad (10.42)$$

де D_v – фрактальна розмірність кластера, d – розмірність простору, в якому розміщений кластер, зокрема для тримірного евклідового простору $d=3$.

Отже, маса фрактального агрегата становитиме:

$$m = m_0 \left(\frac{R}{r_0} \right)^{D_v}, \quad (10.43)$$

де m_0 – маса первинних наночастинок.

Кластери, які формуються під час агрегації наночастинок називають об'ємними (масовими) фрактальними агрегатами. Їх фрактальна розмірність змінюється в межах $1 < D < 3$. Якщо об'єм кластера розбити на N ділянок, то можна ввести кореляційну функцію:

$$\gamma(r) = \frac{1}{N} \sum_i \rho(r_i) \rho(r_i + r) = \frac{\langle \rho(r') \rho(r' + r) \rangle}{\langle \rho(r') \rangle}, \quad (10.44)$$

де ρ – густина, яка дорівнює одиниці в точці, що розміщена в об'ємі кластера та нулеві за його межами. Згідно формул (10.42) та (10.44), кореляційна функція наближено рівна $\gamma(r) \approx r^{D_v-3}$. Між $\gamma(r)$

та інтенсивністю розсіяння $I(s)$ є зв'язок $I(s) \approx \int r^2 \gamma(r) \frac{\sin(sr)}{sr} dr$.

Зважаючи на те, що в області малих кутів розсіяння $\frac{\sin(sr)}{sr} \approx 1$,

вираз для інтенсивності розсіяння можна записати у вигляді:

$$I(s) \propto s^{-D_v}. \quad (10.45)$$

Фізичний зміст отриманого результату полягає в тому, що рентгенівське випромінювання розсіюється об'єктами, розмір яких є близьким до $1/s$. Степенева залежність інтенсивності розсіяння фрактальними кластерами уможливорює визначення фрактальної розмірності. Зокрема, у логарифмічних координатах графічна залежність (10.45) має лінійний характер. Якщо на кривій інтенсивності розсіяння виокремити ділянку, на якій спостерігається залежність (10.45), то фрактальну розмірність кластера можна визначити з нахилу прямої $\ln I(s) \approx -D_v \ln(s)$ за формулою:

$$D_v = -\frac{\Delta[\ln I(s)]}{\Delta[\ln(s)]}. \quad (10.46)$$

Зауважимо, що кутова залежність інтенсивності розсіяння, яку описує формулою (10.45), простежується в діапазоні хвильових чисел, що задовольняють співвідношення $1/R \ll s \ll 1/r_o$, тобто фрактальні властивості об'єкта спостерігаються на відстанях

$r_o \ll r \ll R$, причому r_o – розмір первинних частинок, R – максимальний розмір фрактального кластера. За розмірів $r \gg R$ кластер можна розглядати як однорідний об'єкт.

Розмірність масового фрактала D тісно пов'язана з функцією розподілу наночастинок (пор) за розмірами. Розгляньмо кластер об'ємом V_o , масою $\bar{\rho} V_o$, де $\bar{\rho}$ – середня густина кластера, визначена формулою (10.42). Виокремимо об'єм, що розміщений на відстані $r \ll R$ від центра кластера. Середня густина речовини в

цьому об'ємі сфери радіуса r дорівнює $\rho(r) = \rho_o \left(\frac{r_o}{r}\right)^{3-D_v}$. Якщо у

цьому об'ємі зосереджена вся маса фрактального кластера, то його величина $V(r) \approx \frac{\bar{\rho} V_o}{\rho(r)} \approx V_o \left(\frac{r}{R}\right)^{3-D_v}$. Очевидно, що об'єм $V(r)$ буде

містити частинки, радіус яких менший або дорівнює r . Враховуючи, що $dV(r) \approx f(r)dr$, можна отримати наближений вираз для функції розподілу:

$$f(r) \approx \text{const} \cdot r^{2-D_v}. \quad (10.47)$$

10.4.2. Поверхневі фрактальні кластери

Поряд з фрактальними кластерами, сформованими внаслідок агрегації окремих наночастинок у тримірному просторі (об'ємні фрактали), існує клас фрактальних об'єктів, сформованих на поверхні (поверхневі фрактали). Такого типу структури можна простежити в тонких плівках металів, осаждених на підкладках, на поверхні вуглецевих волокон, нанотрубок тощо. Кутову залежність інтенсивності розсіяння на поверхневих фрактальних кластерах описують формулою:

$$I(s) \propto s^{6-D_s} \quad (10.48)$$

де D_s – фрактальна розмірність поверхні кластера.

Якщо міжфазна поверхня є гладкою, то $D_s = 2$, а інтенсивність розсіяння описують законом Порода $I(s) \propto s^{-4}$. Значення

фрактальної розмірності змінюється в межах $2 < D_s < 3$. Отже, чим більшого значення набуває параметр D_s , тим більш шорсткою стає поверхня кластера. На практиці поверхневу фрактальну розмірність визначають формулою $D_s = 6 - \alpha$, де α – показник нахилу залежності $\ln I(s)$ від $\ln s$, який змінюється в межах $3 < \alpha < 4$. Якщо параметр $\alpha < 3$ фрактальна розмірність $D_v = \alpha$, тому можна стверджувати, що розсіювання зумовлене всім об'ємом кластера. Отже, метод малокутового рентгенівського розсіювання є одним з найдієвіших методів діагностики фрактальної будови речовини.

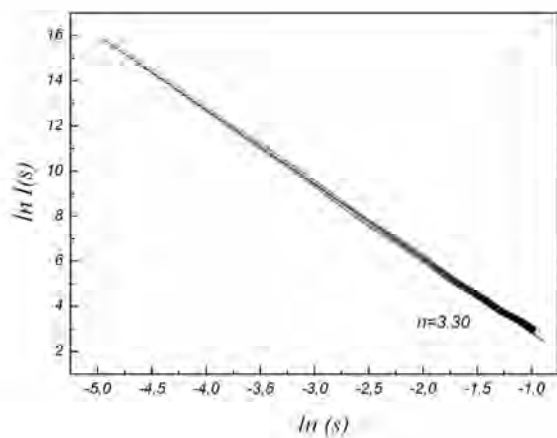


Рис. 10.4. Крива інтенсивності розсіювання пористого вуглецю

Наприклад, на рис. 10.4 зображено криву інтенсивності розсіювання пористого вуглецю, побудовану в логарифмічних координатах. Як видно, у всьому діапазоні значень хвильового вектора простежується лінійна залежність між $\ln I(s)$ та $\ln(s)$ з кутовим коефіцієнтом нахилу $n=3,30$. Якщо Беручи n задовольняє умову $3 < n < 4$, отриманий результат свідчить про формування поверхневих фрактальних агрегатів з фрактальною розмірністю $D_s = 6 - n = 2,70$.

10.5. Експериментальні методи малокутового дослідження

10.5.1. Принципи побудови експериментальних установок

Для отримання інформації про структуру неоднорідностей із характерним розміром D потрібно виміряти інтенсивність розсіювання $I(s)$ в діапазоні значень хвильового вектора $s < 2\pi/D$ (λ – довжина хвилі рентгенівських променів). Зазначимо, що співвідношення $sD = 2\pi$, яке пов'язує лінійні характеристики прямого та оберненого просторів, визначає роздільну здатність будь-якого дифракційного експерименту. Зокрема, для визначення структурних параметрів частинок із розмірами в межах 1–100 нм за допомогою випромінювання мідного анода ($\lambda = 0,154$ нм), потрібно виміряти інтенсивності розсіювання в кутовому інтервалі $2\vartheta = 0,04 \pm 4^\circ$. Отже, головною експериментальною проблемою методу є формування вузького пучка рентгенівського випромінювання та його фокусування на приймальній щілині детектора. Вимірюють спектри малокутового розсіювання на малокутових рентгенівських дифрактометрах та рентгенівських камерах спеціального типу. Сучасний малокутовий рентгенівський дифрактометр складається з таких блоків:

1. Джерело рентгенівського випромінювання (рентгенівська трубка).
2. Високовольтне джерело живлення.
3. Рентгенівська вакуумна камера для встановлення зразків.
4. Колімітор первинного та розсіяного випромінювання.
5. Детектор розсіяного рентгенівського випромінювання.
6. Електронний реєструвальний пристрій, спряжений з ЕОМ.

Розгляньмо традиційну схему малокутового експерименту з використанням дифрактометра (рис. 10.5, а). Для малокутових досліджень використовують спеціальні колімаційні системи первинного та розсіяного променів. Найпоширенішою в дифрактометрах малокутового розсіювання є трьохщілинна колімаційна система первинного та розсіяного пучка, яка забезпечує достатню світлосилу

рентгенівської установки. При цьому дві щілини коліматора (2, 3) формують пучок, а третя (4) – екранує паразитне розсіювання від країв щілини (3). Аналогічно, коліматор розсіяного пучка складається з трьох щілин, одна з яких встановлюється перед детектором і визначає його просторовий розподіл, тоді як дві інші екранують паразитне розсіювання.

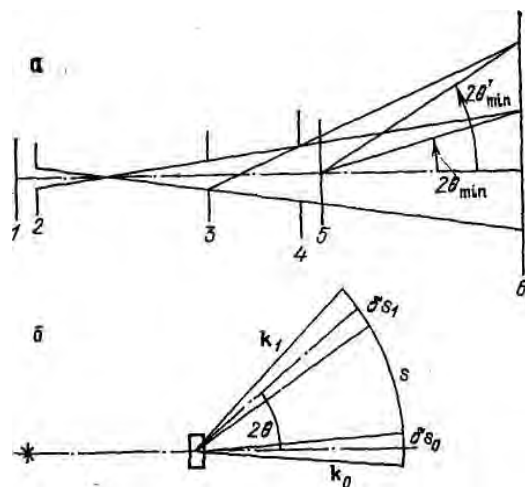


Рис. 10.5. Рентгенооптична схема малокутового експерименту
1 – джерело випромінювання; 2 – вхідна щілина;
3 – формувальна щілина; 4 – захисна щілина;
5 – зразок; 6 – площа детектора

Мінімальне значення кута розсіювання $2\theta_{\min}$, починаючи з якого можна реєструвати інтенсивність розсіювання, визначається скінченими розмірами зразка, скінченною роздільною здатністю детектора та монохроматичністю випромінювання. Щоб оцінити відносну похибку визначення s , запишемо такий вираз:

$$\frac{\Delta s}{s} = \frac{\Delta\Omega_1^{1/2}}{2\theta} + \frac{\Delta\Omega_2^{1/2}}{2\theta} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda},$$

де $\Delta\Omega_1$ – кутова розбіжність первинного та розсіяного променів;
 $\Delta\Omega_2$ – зміна кута розсіювання, спричинена скінченими розмірами

зразка та детектора; $\Delta\lambda$ визначає зміну довжини хвилі рентгенівського випромінювання. Наведене співвідношення визначає кутову роздільну здатність методу для ідеальної колімаційної схеми. Однак, в реальних експериментах завжди простежується фонове розсіювання краями щілин, тримачем зразка та атмосферою вздовж поширення пучка. Паразитне розсіювання найбільше впливає на інтенсивність розсіювання за найменших кутах, що призводить до суттєвого збільшення мінімального кута до $2\theta_{\min}'$ (рис. 10.5, б). Зменшення мінімального кута та його наближення до ідеального значення $2\theta_{\min}$ є основною проблемою експериментальних досліджень методом малокутового розсіювання.

Повну експериментальну інтенсивність розсіювання визначається формулою:

$$I'(s) = I_0 \Delta\Omega_1 \Delta\Omega_2 \frac{\Delta\lambda}{\lambda} V_0 \exp(-\mu d) \cdot I(s) \quad (10.49)$$

де I_0 – інтенсивність первинного пучка; V_0, μ, d – відповідно об'єм, лінійний коефіцієнт поглинання та товщина зразка, $I(s)$ – інтенсивність випромінювання, розсіяного зразком.

Оптимальна конструкція малокутової камери має забезпечити максимальну інтенсивність $I'(s)$, коли відомі параметри кутового розділення. Розглянемо вплив параметрів дифрактометра на інтенсивність розсіювання. З одного боку збільшення $I'(s)$ можна досягнути через збільшення інтенсивності первинного пучка I_0 , використовуючи рентгенівські трубки з обертовим анодом. З другого боку, $I'(s)$ пропорційна до об'єму зразка $V_0 = Sd$ (S – поперечний переріз пучка, d – товщина зразка), тому збільшити інтенсивність розсіювання можна збільшивши геометричні розміри зразка. Однак, збільшення товщини зразка призводить до збільшення поглинання рентгенівського випромінювання. Оскільки $I'(s) \approx d \exp(-\mu d)$, то оптимальне значення товщини зразка є близьким до $1/\mu$. Неефективним також є збільшення площі зразка, оскільки в цьому випадку для збереження заданого кутового розділення потрібно збільшувати довжину експериментальної установки.

10.5.2. Методи обробки експериментальних даних

Запропоновані методи аналізу структурних параметрів передбачають наявність абсолютно точної кривої інтенсивності розсіяння. Водночас, під час експериментальних вимірювань отримують значення $J(s_i)$, що містять спотворення різного характеру: статистичні похибки, паразитне розсіяння, скінченність кутового інтервалу, вплив скінченних розмірів зразка та детектора на істинний профіль кривої. Отож, головною проблемою обробки даних є перехід від ряду дискретних значень $J(s_i)$ до неперервної функції $I(s)$. Попередній етап обробки даних охоплює такі стадії:

1) усереднення експериментальних даних, введення поправок на поглинання та фонове розсіяння, врахування розподілу інтенсивності в первинному пучку;

Потреба в усередненні значень інтенсивності розсіяння пов'язана з нестабільністю умов проведення експерименту (механічна зміна геометрії камери, порушення вакууму, нестабільність роботи електронних пристроїв, зміна температури зразка під дією випромінювання тощо). Для усунення випадкових похибок, спричинених цими факторами, проводять декілька серій вимірювання з подальшим усередненням даних. З іншого боку, в діапазоні найменших кутів на розсіяний пучок накладається первинний, послаблений поглинанням у зразку. Тому для визначення істинної інтенсивності розсіяння використовують співвідношення:

$$I(2\vartheta) = I_{\text{exp.}}(2\vartheta) - K \cdot I_o(2\vartheta), \quad (10.50)$$

де $I_{\text{exp.}}(2\vartheta)$ – експериментальна інтенсивність розсіяння, $K = I(0)/I_o(0)$ – коефіцієнт пропускання, $I_o(2\vartheta)$ – розподіл інтенсивності первинного пучка в площині аналітичної щілини детектора.

Інтенсивність первинного пучка вимірюють, використовуючи калібровані зразки, для яких відоме відношення інтенсивності падаючого та розсіяного випромінювання (кварц, полімерний матеріал “Люполен”, силікагель) або застосовуючи метод поглинальних фільтрів.

2) згладжування експериментальних даних та віднімання розсіяння від основи;

Дискретний набір усереднених значень інтенсивності містить похибки, які суттєво ускладнюють введення апаратних поправок. Наявність статистичних шумів потребує процедури згладжування експериментальних даних. Завданням згладжування є відновлення гладкої кривої інтенсивності $I(s)$ з сукупності експериментальних точок $J(s_i)$. Для цього найчастіше застосовують такі методи:

1) метод алгебраїчних поліномів, в якому функція $I(s)$ апроксимується поліномами степені m , причому в діапазоні вимірювання $s_{\min} \leq s \leq s_{\max}$ є всі похідні до $(m+1)$ -го порядку включно;

2) метод сплайн-інтерполяції, в якому в кожному з інтервалів $[s_i, s_{i+1}]$ ($i=1, \dots, N$) функцію $I(s)$ описують поліномом третього степеня $S_3(s)$, який є неперервною функцією з неперервними похідними $S'_3(s)$ та $S''_3(s)$;

3) метод частотного фільтрування, що ґрунтується на розкладі функції $I(s)$ в ряд Фур'є.

Під час дослідження двофазних систем зазвичай викликає інтерес розсіяння однією з фаз (частинок). Однак експериментальні криві розсіяння містять розсіяння від другої фази (матриці, розчинника). Крім того, можна простежити розсіяння на елементах установок (щілини, тримачі зразків). Для усунення цих ефектів вимірюють інтенсивність розсіяння чистим розчинником $I_2(s)$ і віднімають його від інтенсивності розсіяння зразка $I_1(s)$.

3) введення колімаційних поправок на ширину та висоту пучка

Ширини щілин, які використовують у малокутовому експерименті настільки малі ($\approx 0,1-0,2$ мм), що розмиттям кривої інтенсивності, викликаній скінченною шириною щілин, можна знехтувати. Однак висота щілин значно перевищує їхню ширину, а тому спотворення, спричинені ефектом скінченної висоти щілин, необхідно врахувати для переходу від щілинної до точкової колімації. У випадку щілинної колімації експериментальна інтенсивність $I_{\text{exp}}(2\vartheta)$, виміряна за конкретного куту розсіяння 2ϑ , є результатом інтегрування в кутовому інтервалі $(2\vartheta, 2\vartheta + \Delta 2\vartheta)$, причому

інтервал $2\Delta\vartheta$ залежить від кута розсіяння, відстані між зразком і детектором d та висоти приймальної щілини детектора h :

$$2\Delta\vartheta = \sqrt{(2\vartheta)^2 + \psi_m^2} - 2\vartheta, \quad (10.51)$$

де ψ_m – кут, під яким видно половину висоти щілини детектора, причому $\psi_m = \frac{h}{2d}$. Зокрема, при $d=12,5$ см, $h=1,0$ см отримуємо $\psi_m \approx 2,8^\circ$. З формули (10.51) видно, що кутовий інтервал $2\Delta\vartheta$ досягає найбільших значень за найменших кутів розсіяння, причому $2\Delta\vartheta \approx \psi_m$ коли $2\vartheta \rightarrow 0$. Зі збільшенням кута розсіяння, інтервал $2\Delta\vartheta$ зменшується (наприклад, коли $2\vartheta \approx 5^\circ - \Delta 2\vartheta \rightarrow 0$), тобто щільна колімація дає результат, близький до точкової. Експериментальна інтенсивність розсіяння пов'язана з істинною таким співвідношенням:

$$I_{\text{exp}}(2\vartheta) = \int_0^{\psi_m} I(\sqrt{(2\vartheta)^2 + \psi^2}) d\psi. \quad (10.52)$$

Отже, уведення колімаційної поправки на висоту та знаходження істинної кривої інтенсивності розсіяння зводиться до розв'язку інтегрального рівняння (10.52).

Питання до розділу 10

1. Які системи називають монодисперсними?
2. Який фізичний зміст кореляційної функції монодисперсної системи частинок?
3. Що таке інтегральний інваріант Порода?
4. Який зв'язок існує між інваріантом Порода і структурними параметрами однорідних частинок?
5. Що є в основі наближень Гіньє та Порода в аналізі малокутових даних?
6. Які фактори впливають на точність визначення інтегральних інваріантів методом Гіньє?
7. Які системи називаються полідисперсними?
8. Назвіть основні методи аналізу полідисперсності матеріалів.
9. Якими є головні типи фрактальних кластерів?
10. Як визначити фрактальну розмірність кластерів методом малокутового розсіяння?

Розділ 11

РЕНТГЕНІВСЬКИЙ АНАЛІЗ СТРУКТУРНИХ ЗМІН ПІД ЧАС НАГРІВАННЯ ДЕФОРМОВАНИХ МЕТАЛІВ

11.1. Структурний аналіз процесу повернення

Структура та властивості недеформованих і пластично деформованих металів суттєво відрізняються. Відомо, що пластична деформація спричиняє утворення таких дефектів кристалічної будови, як двійникування, ковзання та пружний згин кристалітів. На рентгенограмах деформованих металів спостерігаємо такі ефекти, як астеризм, розмивання інтерференційних максимумів та дифузне розсіяння, що свідчить про появу мікронапруг, статичних зміщень атомів та дефектів упаковки. Структурні зміни, які виникають внаслідок наклепу металів, є неоднорідно розподіленими в об'ємі зразка, що суттєво впливає на механізми процесів відновлення структури під час відпалу.

Відзначимо, що метал після пластичної деформації перебуває в термодинамічно нестабільному стані за будь-якої температури. Тому, на відміну від фазових переходів, перехід у більш стійкий термодинамічний стан не відбувається за конкретної температури. Однак, цей процес потребує певної енергії активації. Час до початку процесу скорочується з підвищенням температури:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right),$$

де τ_0 - передекспоненційний множник; Q - енергія активації; $R=8,31$ Дж/(К моль - універсальна газова стала.

Відзначимо, що значення τ_0 та Q можуть змінюватись із температурою нагрівання, оскільки зникнення структурних дефектів різного типу відбувається в різних температурних інтервалах і потребує різної енергії активації. Процес відновлення структури деформованих металів під час нагрівання охоплює декілька етапів:

- 1) повернення, що охоплює стадії відпочинку та полігонізації;
- 2) рекристалізація, що включає стадії первинної, збірної та вторинної рекристалізації.

Використовуючи методи рентгенівського структурного аналізу, можна отримати експериментальні дані для розгляду процесів під час відпалу деформованих металів. Розгляньмо їх використання для аналізу різних стадій відпалу.

Стадія повернення охоплює процеси відновлення структури до початку рекристалізації. Зокрема, на цій стадії спостерігається зменшення концентрації точових дефектів і мікронапруг, перерозподіл дислокацій без формування нових границь зерен (стадія відпочинку) та з формуванням і міграцією малокутових границь зерен (стадія полігонізації).

а) стадія відпочинку;

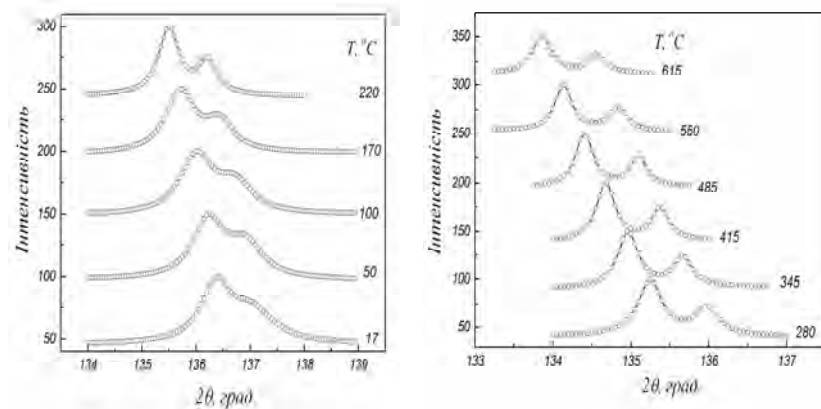


Рис. 11.1. Температурна зміна профілю інтенсивності дифракційного максимуму (331) пластично деформованої міді

Як видно з рис. 11.1, відпал пластично деформованої міді призводить до суттєвого зменшення ширини дифракційних максимумів. Зокрема, повне розділення дублету $K\alpha_{1,2}$ дифракційного максимуму (331) спостерігається під час відпалу за $T=220^\circ\text{C}$, що вказує на завершення стадії відпочинку. Зменшення півширини лінії $K\alpha_2$ свідчить про усунення мікронапруг (Рис. 11.2). Після нагрівання до $T=345^\circ\text{C}$ і вище півширина компоненти $K\alpha_2$ лінії (331) Cu практично не залежить від температури.

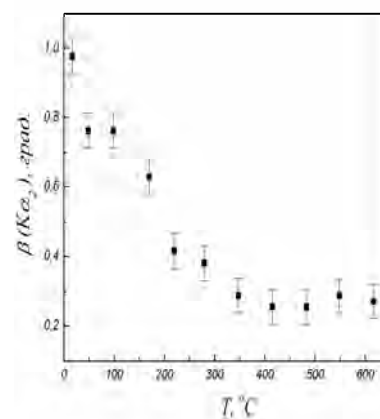


Рис. 11.2. Температурна зміна напівширини компоненти $K\alpha_2$ лінії (331) Cu

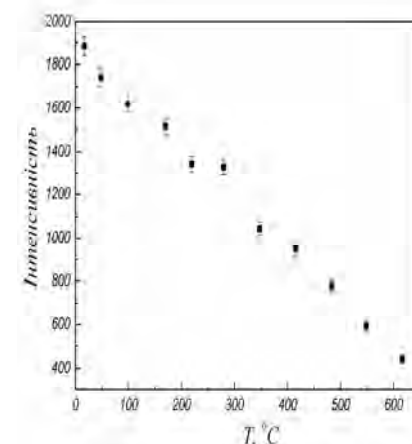


Рис. 11.3. Температурна зміна інтегральної інтенсивності лінії (331) Cu

Крім того, спостерігається зміщення кутового положення максимуму в бік менших кутів розсіяння, що вказує на збільшення параметра елементарної комірки. Водночас, зменшується інтегральна інтенсивність лінії, що викликано збільшенням динамічних зміщень атомів кристалічної ґратки (рис. 11.3).

Встановлено, що для деформованого алюмінію в процесі відпочинку спостерігається збільшення відношення інтегральної ін-

тенсивності дифракційних максимумів $\frac{I_{(422)}}{I_{(311)}}$ із підвищенням температури або тривалості ізотермічної витримки. Можна припустити, що для алюмінію характерна менша стійкість статичних спотворень ґратки та їх повне усунення під час відпалу. Оскільки пружний згин кристалітів можливий лише за наявності статичних спотворень, їх усунення відновлює форму кристалітів до деформації. Подальші дослідження, проведені на зразках Al з вмістом $0,6 \cdot 10^{-3}$ ат.% Cu, очищеному зонним плавленням, показали, що процес відпочинку проходить у дві стадії. На першій стадії спостерігається зменшення густини дислокацій та їх перерозподіл усередині субзерен, тоді як для другої стадії процесу є характерним ріст субзерен.

Рентгеноструктурні дослідження процесів відпочинку є необхідними для встановлення режимів технологічної обробки металів. Зокрема, було встановлено режим волочіння вольфрамових ниток, які використовують в електровакуумних пристроях. Для цього, нитку протягують за відповідної температури, усуваючи статичні спотворення кристалічної ґратки вольфраму, водночас не викликаючи інтенсивного росту зерен.

Рентгеноструктурні дослідження процесів відпочинку є необхідними для встановлення режимів технологічної обробки металів. Зокрема, було встановлено режим волочіння вольфрамових ниток, які використовують в електровакуумних пристроях. Для цього, нитку протягують за відповідної температури, усуваючи статичні спотворення кристалічної ґратки вольфраму, водночас не викликаючи інтенсивного росту зерен.

б) стадія полігонізації;

Процеси полігонізації під час відпалу деформованих металів ми можемо простежити після нагрівання до температур $0,2-0,4 T_{пл}$. ($T_{пл}$ - температура плавлення). Відомо, що дифракційні плями на лауеграмах деформованих монокристалів мають витягнуту форму (астеризм). У результаті дослідження структурних змін під час нагрівання було встановлено, що витягнуті смуги лауеграм розпадаються на сукупність точкових плям (ефект Конобєєвського - Мірера, 1932 р). Цей ефект зумовлений розбиттям вихідного деформованого кристалу на групу недеформованих кристалітів, що становить суть процесу полігонізації.

Відзначимо, що процеси полігонізації спостерігаються також в холоднодеформованих та відпалених полікристалічних матеріалах. Встановлення механізму полігонізації пов'язано з розвитком теорії дислокацій. Розгляньмо цей механізм на прикладі деформованого монокристала з надлишком крайових дислокацій одного знаку

(Рис. 11.4, а). Підвищена внутрішня енергія кристала включає власну енергію дислокацій та енергію відштовхування дислокацій одного знаку, розміщених в спільних площинах ковзання. Під час відпалу спостерігається перерозподіл дислокацій та анігіляція дислокацій різного знаку. В результаті формуються дислокації одного знаку, розміщені одна над одною в напрямку, перпендикулярному до площини ковзання (рис. 11.4, б). Таке розміщення дислокацій спричиняє формування малокутових границь субзерен. Недеформовані ділянки кристала, що відокремлюються малокутовими границями, отримали назву блоків або полігонів.

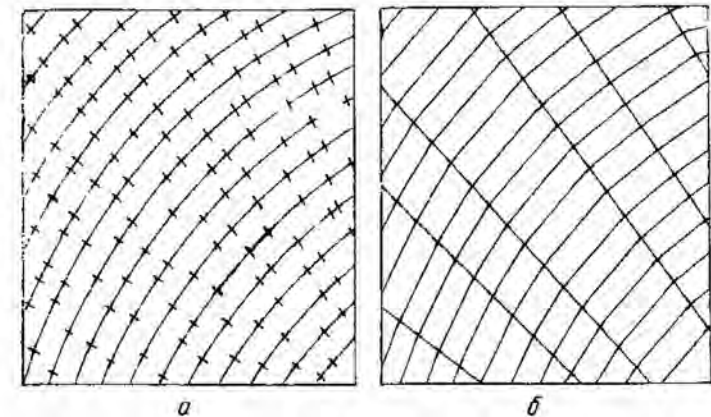


Рис. 11.4. Схема розподілу дислокацій в деформованому згином монокристалі до (а) та після полігонізації (б)

Процеси полігонізації в деформованих полікристалічних матеріалах можна досліджувати дифрактометричними методами. Для цього потрібно визначити зміну відношення інтегральних інтенсивностей двох ліній із різними індексами, зумовлену ефектом первинної екстинкції. Зокрема, досліджуючи процес полігонізації в полікристалічному залізі, відпаленому за температури 400°C після докритичної деформації, спостерігали збільшення відношення інтенсивності максимумів $\frac{I_{(110)}}{I_{(220)}}$ (рис. 11.5, крива 1). Цей результат

можна пояснити збільшенням розмірів областей когерентного розсіяння, тобто ефектом первинної екстинкції. Водночас, відпал зразка після критичної деформації не призводить до збільшення розміру субзерен (рис. 11.5, крива 2).

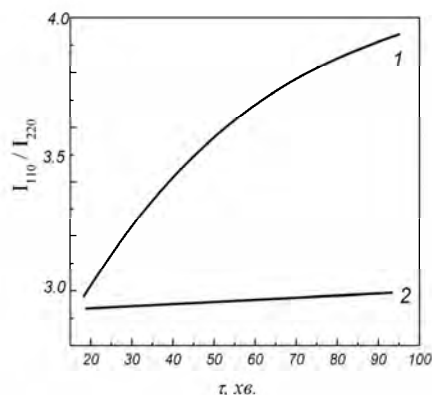


Рис. 11.5. Зміна відношення інтенсивностей ліній (110) та (220) полікристалічного заліза в процесі полігонізації

11.2. Структурний аналіз процесів рекристалізації

Процеси рекристалізації спостерігаються після нагрівання деформованих полікристалічних матеріалів до температур, які перевищують $0,4T_{пл}$. Цей процес супроводжується зменшенням вільної енергії кристалітів унаслідок усунення структурних дефектів і повного відновлення фізико-хімічних властивостей матеріалу. Відзначимо, що відновлення структури та властивостей недеформованого матеріалу спостерігається на першій стадії рекристалізації (первинна рекристалізація). Механізм процесу рекристалізації визначається зародженням та ростом зерен із неспотвореною кристалічною ґраткою, відокремлених від деформованої матриці висококу-

товими границями. За подальшого нагрівання металу, в якому відбулись процеси первинної рекристалізації, спостерігається вторинна рекристалізація. Цей процес характеризується збільшенням розміру зерен через міграцію висококутових границь. Слід відзначити, що на стадії вторинної рекристалізації спостерігається інтенсивний ріст окремої групи зерен порівняно з іншими. Водночас, рушійною силою вторинної рекристалізації є зменшення поверхневої енергії границь зерен і скорочення їх протяжності.

Здебільшого, у дослідженні процесів рекристалізації використовують металографічні та рентгенівські методи. Металографічний метод застосовують для слабкодеформованих матеріалів (ступінь деформації 10–15%), тоді як вивчення сильнодеформованих зразків потребує застосування рентгенівських методів.

В останні роки, для вивчення рекристалізаційних процесів широко застосовують дифрактометричні методи. Завдяки дифрактометрам можна суттєво зменшити тривалість вимірювання, підвищити його точність вимірювання, а також проводити вимірювання безпосередньо під час нагрівання зразка та ізотермічних витримок. Крім того, дифрактометричні методи уможливають вивчення процесів текстуроутворення під час деформації та рекристалізації.

Використовуючи дифрактометричний метод, зразок та детектор рентгенівських квантів встановлюють в положення, що відповідає брегівському куту відбивання окремого дифракційного максимуму. Після цього, не змінюючи положення лічильника (2ϑ), зразок повертають навколо осі гоніометра на декілька градусів в один і другий бік відносно кута ϑ , тобто проходять увесь кутовий інтервал дифракційного максимуму. Для вихідного деформованого зразка залежність інтенсивності розсіяння від кута повороту зразка має вигляд плавної лінії. Під час нагрівання в деформованій матриці металу зароджуються і ростуть нові зерна, що призводить до появи на кривій інтенсивності окремих піків, зумовлених дифракцією від зерен, які потрапили у відбивальне положення (рис. 11.6). Якщо падаюче рентгенівське випромінювання проникає на глибину, сумірну до розміру зерен, то проаналізувавши інтегральну інтенсивність окремих піків, можна визначити залежність

швидкості росту окремих зародків рекристалізації від тривалості ізотермічної витримки.

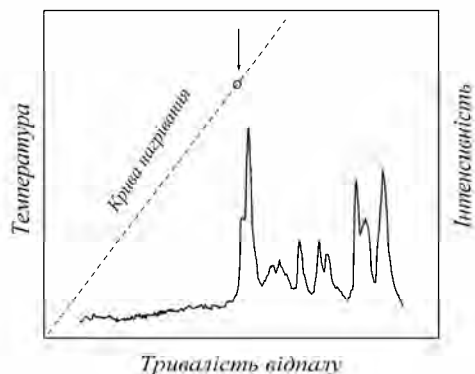


Рис. 11.6. Схематичне зображення часової зміни форми дифракційного максимуму під час неперервного нагрівання; стрілка показує температуру початку рекристалізації

11.3. Рентгеноструктурні дослідження процесів старіння металевих сплавів

Металеві сплави, для яких характерні процеси старіння, мають значне практичне застосування. Процеси старіння суттєво впливають на фізико-хімічні властивості матеріалів. Важливу роль у їх вивченні відіграють рентгенівські методи, за допомогою яких отримують інформацію про початкові стадії процесу старіння.

Явище старіння сплавів спостерігається лише тоді, коли розчинність будь-якого компонента сплаву зменшується зі зниженням температури. Гартуванням сплаву за високих температур, можна зафіксувати однофазний твердий розчин, перенасичений відносно кімнатної температури. Існує група сплавів, що розпадаються за кімнатної температури, зокрема Al-Cu, Al-Cu-Si, тоді як інші роз-

падаються за вищих температур, наприклад Cu-Be (150°C), Mo-Fe (550°C). Розпад перенасичених твердих розчинів за кімнатної температури прийнято називати природнім старінням, а за вищих температур – штучним старінням.

Характерно, що під час старіння збільшення твердість, межа міцності, простежується зменшення відносного видовження та збільшення питомого електроопору. Метою структурних досліджень процесів старіння є встановлення фазового складу та кристалічної структури виділень у двох- та багатоконпонентних сплавах. Отож, розгляньмо рентгенівські методи аналізу процесів старіння полікристалічних сплавів.

Методи порошкової дифрактометрії здебільшого використовують для спостереження за змінами параметра ґратки перенасичених твердих розчинів у процесі старіння. Крім того, на пізніх стадіях процесу можна ідентифікувати фазу, що утворюється під час розпаду. На даний час, розглядають два механізми процесу старіння: двофазний (гетерогенний) та однофазний (гомогенний) розпад.

1) Двофазний (гетерогенний) розпад;

Типові дифрактограми сплавів, що зазнають двофазного розпаду під час нагрівання наведено на рис. 11.7, а. До прикладу, на дифрактограмах сплавів системи Ag-Cu на проміжній стадії старіння спостерігаються дві системи ліній, які відповідають двом перенасиченим розчинам на основі Ag з різними параметрами елементарної комірки. Збільшення тривалості ізотермічної витримки не призводить до зміщення дифракційних ліній, однак інтенсивність ліній вихідного перенасиченого розчину зменшується до нуля. Розпад такого типу прийнято називати *двофазним (гетерогенним)*, що зумовлено існуванням двох твердих розчинів із однаковим типом елементарної комірки, але різною концентрацією компонентів. Цей тип розпаду характерний тим, що кристаліти нової фази з постійним хімічним складом формуються лише в конкретних ділянках об'єму зразка. При цьому об'ємна частка нової фази збільшується із збільшенням числа нових кристалітів. Встановлено, що двофазний розпад можливий за дуже повільної дифузії компонентів сплаву і спостерігається, наприклад в сплавах Cu-Sn, Cu-Be, Mg-Al та інших.

2) *однофазний (гомогенний) розпад*;

Інший механізм розпаду властивий таким сплавам, як Al-Si та Al-Cu. Структурні дослідження процесу старіння цих сплавів не виявили співіснування двох твердих розчинів. Як видно з типових дифрактограм, показаних на рис. 11.7, б, спостерігається неперервне зміщення дифракційних ліній, що свідчить про неперервну зміну хімічного складу перенасиченого твердого розчину під час відпалу сплавів. Процес старіння при цьому охоплює весь об'єм матеріалу і тому отримав назву *однофазного (гомогенного) розпаду*.

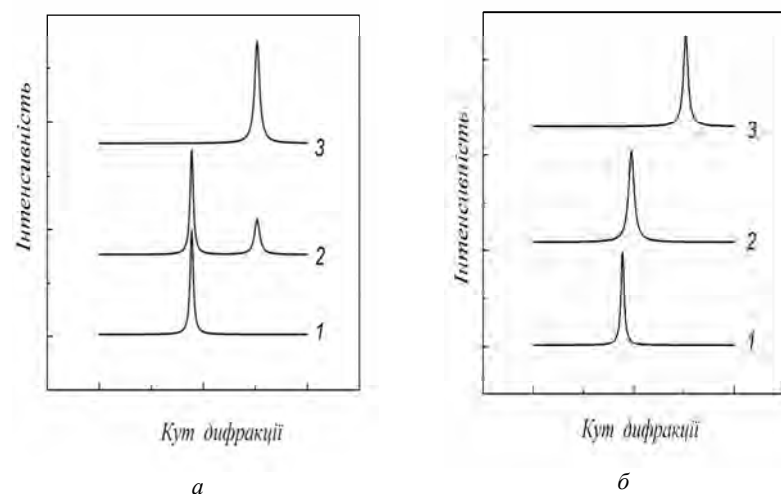


Рис. 11.7. Типові дифрактограми сплавів, характерні для процесів:
А - двофазного та б - однофазного розпаду
(1 - вихідний стан, 2, 3 - проміжна та кінцева стадія старіння)

Методом прецизійного вимірювання параметра елементарної комірки перенасичених розчинів Al-Si виявлено його складну залежність від тривалості ізотермічної витримки за температури 218°C (рис. 11.8). Проаналізувавши цю залежність, можна виокремити наступні стадії однофазного розпаду:

1) інкубаційний період (ділянка *a-b*) - період комірки перенасиченого розчину Al(Si) не змінюється;

2) спонтанний розпад (ділянка *b-c*)- період комірки стрибкоподібно збільшується, що зумовлено виділенням дисперсних частинок Si;

3) метастабільна рівновага (ділянка *c-d*) - твердий розчин містить надлишок другого компонента (Si);

4) коагуляція частинок нової фази (Si) (ділянка *d-e*), ріст частинок супроводжується збідненням твердого розчину атомами Si, що призводить до збільшення параметра комірки.

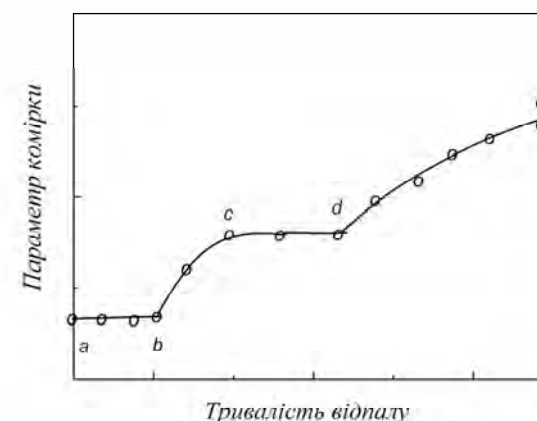


Рис. 11.8. Часова залежність параметра елементарної комірки сплаву Al-Si під час відпалу за температури 218°C

Із збільшенням температури нагрівання під час відпалу відбувається скорочення тривалості стадій старіння. Крім того, розпад перенасичених розчинів суттєво прискорюється після попередньої пластичної деформації сплавів. Потрібно зауважити, що найсуттєвіші зміни фізико-хімічних властивостей спостерігаються на стадії спонтанного розпаду.

Під час розпаду деяких сплавів (наприклад Cu-Fe-Ni) на дифрактограмах зразків поблизу основних ліній матриці можна простежити слабкі та розмиті лінії, які називають *сателітами*. Їх поява зумовлена формуванням періодичних неоднорідностей твердого

розчину. Таку структуру сплаву називають *модульованою*, а кристалографічні напрямки, вздовж яких виникає модульована структура – напрямками модуляції. Відстань між серединами неоднорідностей вздовж напрямку модуляції характеризує довжину хвилі модуляції Q (рис 11.9).

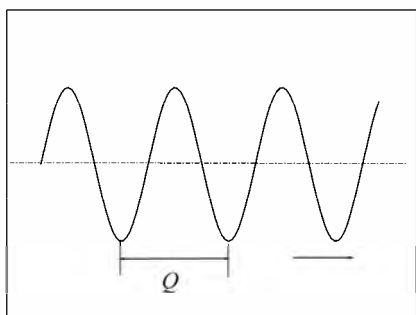


Рис. 11.9. Схема розподілу неоднорідностей вздовж напрямку модуляції

Для матеріалів із кубічною кристалічною ґраткою цей параметр може бути обчислений через кутову відстань між сателітом та основною лінією $\Delta\vartheta$:

$$Q = \frac{aH \cdot \operatorname{tg}(\vartheta)}{\Delta\vartheta} (H^2 + K^2 + L^2),$$

де a – параметр ґратки; (HKL) – індекси Міллера основної лінії матриці.

Зі збільшенням тривалості старіння спостерігається зміщення кутових положень сателітів в бік основних ліній матриці, тому параметр Q збільшується. Водночас, розширення сателітів свідчить про існування в сплаві ділянок з різним значенням довжини хвилі модуляції.

Питання до розділу 11

1. Які дефекти кристалічної будови спостерігаються в пластично деформованих металах і сплавах?
2. Які етапи охоплює процес відновлення структури деформованих металів під час нагрівання?
3. Опишіть такі стадії процесу повернення, як відпочинок та полігонізація.
4. Які зміни спостерігаються на дифрактограмах зразків на різних стадіях процесу повернення?
5. В чому полягає процес рекристалізації? Які стадії рекристалізації ви знаєте?
6. Що таке явище старіння металевих сплавів? За яких умов спостерігається явище старіння?
7. Яка відмінність між природним та штучним старінням?
8. В чому відмінність між одно- та двофазним механізмом старіння?
9. Як відрізняються між собою дифрактограми сплавів на різних стадіях старіння за одно- та двофазним механізмом?
10. Яку структуру називають модульованою? Що таке довжина хвилі модуляції.

Розділ 12

КВАЗІКРИСТАЛИ. ІНДЕКСУВАННЯ ДИФРАКТОГРАМ ІКОСАЕДРИЧНИХ КВАЗІКРИСТАЛІВ

Квазікристали є унікальними матеріалами, які характеризуються відмінними від звичайних кристалів елементами симетрії, а саме – наявністю осі симетрії п'ятого порядку. Вперше квазікристали були отримані методом гартування розплаву $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ з швидкістю охолодження $\sim 10^6 \text{ K/s}$ (Шехтман, 1984 р.). На рис. 12.1 зображено електроннограму, на якій можна простежити вісь симетрії п'ятого порядку і наявність дальнього порядку без трансляційної симетрії.

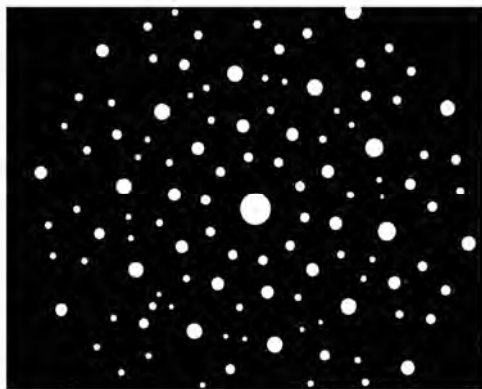


Рис. 12.1. Електроннограма швидко охолоджуваного розплаву $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$

Структуру, якій відповідає електроннограма на рис. 12.1, називають ікосаедричною. Згодом її було виявлено також в інших сплавах на основі алюмінію, зокрема в Al-Ni-Co , Al-Cu-Co та інших.

Подальші структурні дослідження посприяли відкриттю квазікристалів з окта-, дека- і додекагональною симетрією. Такі системи є періодичними вздовж осей восьмої, десятої і дванадцятої порядків, а дальній порядок виявлено у площині, перпендикулярній до цієї осі. З цього можна зробити важливий висновок, що наявність трансляційної симетрії не є обов'язковою умовою для формування дальнього порядку у твердих тілах.

Отже, квазікристалами називають тверді тіла, які володіють дальнім порядком нетрансляційного типу з некристалографічною поворотною симетрією п'ятого, восьмого, десятого і дванадцятого порядків. Зауважимо, що квазікристали існують лише у бінарних і багатокомпонентних системах.

Перші квазікристали, отримані методом швидкого охолодження розплаву, були метастабільними і втрачали стійкість під час відпалу, що призводило до переходу у кристалічну фазу. Більше того, для ефективної кристалізації потрібно забезпечити швидкість охолодження розплаву $\sim 10^6 \text{ K/s}$. Розміри квазікристалів не перевищували 1 мкм, що ускладнювало дослідження їхніх фізичних властивостей. Першим квазікристалічним сплавом, одне зерно якого мало розмір приблизно 200 мкм, був сплав Al_6CuLi_3 . Згодом отримали стабільні ікосаедричні фази в системах Cu-Mg-Zn , Al-Cu-Co та інших. Дифракційні вимірювання засвідчили формування в них більш досконалої квазікристалічної структури. Під час відпалу зразків спостерігалось зменшення півширини рентгенівських ліній, що свідчило про зростання ступеня просторової когерентності структури.

За допомогою сучасних методів вирощування квазікристалів можна отримувати досить стабільні однодоменні зразки великого розміру. Сьогодні, найбільший практичний інтерес мають квазікристалічні сплави з декагональною (Al-Ni-Co) та ікосаедричною симетрією (Al-Pd-Mn , Al-Ga-Pb-Mn , (Y , Gd , Tb , Dy , Ho , Er)- Mg-Zn та інші).

Індексування ікосаедричних квазікристалів ґрунтується на тому, що обов'язковим елементом їх структури є ікосаедр – правильний многогранник, що має 20 трикутних граней, 30 ребер і 12 вершин (рис. 12.2). У кожній з вершин ікосаедра сходяться 5 ребер. Особливістю структури ікосаедра є те, що під час переходу в

обернений простір він знову відображається в ікосаедр, вписаний у гіперкуб із періодом a_{6D} в шестимірному просторі. Вектор такої оберненої ґратки є шестимірним, тому його можна виразити у вигляді суми двох трьохмірних векторів

$$Q = Q_{\parallel} + Q_{\perp},$$

де $Q_{\parallel}$ – компонента вектора в фізичному просторі, $Q_{\perp}$ – компонента вектора в перпендикулярному (додатковому) просторі.

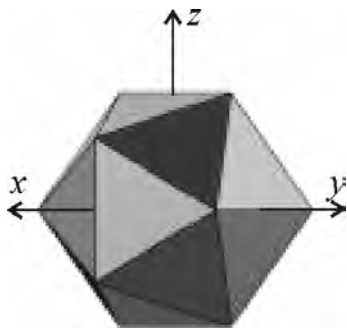


Рис. 12.2. Геометрична фігура – ікосаедр

У косокутній системі координат, яка побудована на шести основних векторах, спрямованих до вершин ікосаедра $q_1(1, \tau, 0)$, $q_2(1, -\tau, 0)$, $q_3(0, 1, \tau)$, $q_4(0, 1, -\tau)$, $q_5(\tau, 0, 1)$, $q_6(-\tau, 0, 1)$ ($\tau = (1 + \sqrt{5})/2$), індекси відбивань від атомних площин визначаються, як величини, обернено пропорційні відрізкам, що відтинаються на базисних векторах. Ґратці в прямому просторі з базисними векторами $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6$ відповідає обернена ґратка з векторами $q_1^*, q_2^*, q_3^*, q_4^*, q_5^*, q_6^*$, а безрозмірний вектор оберненого простору записують так: $Q^* = \sum_{i=1}^6 n_i q_i^*$, де набір чисел $(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6)$ визначає індекси відбивань від атомних площин.

Зв'язок між дифракційним вектором $k = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda}$ і вектором оберненої ґратки записують у формі інтерференційного рівняння Евальда:

$$\bar{k} = \frac{\bar{Q}^*}{d_0}, \quad (12.1)$$

де d_0 – тривимірна константа квазіґратки, введена за аналогією з індексуванням кристалів, як розмірний множник.

Постійна d_0 дорівнює міжплощинній відстані першого відбивання (100000). Значення постійної шестивимірної оберненої ґратки a_{6D}^* пов'язана з d_0 співвідношенням:

$$a_{6D}^* \cdot d_0 = \sqrt{2(2 + \tau)}. \quad (12.2)$$

З двох останніх виразів випливає, що міжплощинну відстань довільного відбивання можна визначити наступним чином:

$$d = \frac{a_{6D}}{\sum_{i=1}^6 n_i q_i}. \quad (12.3)$$

Вираз (12.3) демонструє, що відношення квадратів базисного d_0 і наступних значень d має бути, як і у випадку кристалів, цілим числом, рівним сумі квадратів індексів:

$$\left(\frac{d_0}{d}\right)^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 + n_6^2. \quad (12.4)$$

Поряд з ікосаедричним для індексування дифрактограм квазікристалів використовують більш зручний кубічний базис. У цьому випадку три базисні вектори вибирають уздовж осей другого порядку, що проходять через середини ребер ікосаедра. В кубічному оберненому просторі індекси вузлів оберненого простору записують, використовуючи три числа (H, K, L) . Оскільки в них входить ірраціональне число τ , вони є ірраціональними. Однак, для більшої зручності в проведенні розрахунків, слід перейти до цілих значень індексів. Для цього індекси (H, K, L) записують у вигляді:

$$H = h + h'\tau, K = k + k'\tau, L = l + l'\tau, \quad (12.5)$$

де h, h', k, k', l, l' - шість цілих чисел.

Між обома способами позначення індексів відбивань $(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6)$ та (h, h', k, k', l, l') існує такий зв'язок:

$$h = n_1 - n_4, h' = n_2 + n_5, k = n_3 - n_6, k' = n_1 + n_4, \\ l = n_2 - n_5, l' = n_3 + n_6$$

і навпаки:

$$2n_1 = h + k', 2n_4 = -h + k', 2n_2 = l + h', \\ 2n_5 = -l + h', 2n_3 = k + l', 2n_6 = -k + l'$$

У методиці індексування, запропонованій Дж. Канном, використовуються два індекси (N, M) , значення яких визначається наступним чином:

$$N = h^2 + h'^2 + k^2 + k'^2 + l^2 + l'^2$$

$$M = h'^2 + k'^2 + l'^2 + 2(hh' + kk' + ll')$$

Значення квадрату дифракційного вектора Q при цьому рівне:

$$Q^2 = N + M\tau \quad (12.6)$$

де індекси (N, M) визначають довжини тривимірних векторів, спроектованих на фізичний простір $Q_{||}$ і перпендикулярний простір $Q_{\perp}$:

$$Q_{||} = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2(2+\tau)}} \sqrt{N + M\tau},$$

$$Q_{\perp} = \frac{a_{6D}}{\sqrt{2(2+\tau)}} \sqrt{\tau(N - M)}.$$

Отже, вираз для міжплощинної відстані можна записати у вигляді:

$$d = \frac{a_{6D} \sqrt{2(2+\tau)}}{\sqrt{N + M\tau}}. \quad (12.7)$$

В системі індексування квазікристалів, що запропонував Дж. Канн, базовий вектор відбивання (100000) має вигляд $(2, 4)$. Цей рефлекс на дифрактограмі має незначну інтенсивність і його не завжди можна виявити під час експерименту. Для визначення його міжплощинної відстані використовують співвідношення кратності першого та другого відбивань ікосаедричної структури вздовж осі другого порядку, яке записують у вигляді:

$$d_{(2,4)} = d_{(18,29)} \cdot \tau^3. \quad (12.8)$$

Отже, можна стверджувати, що відношення квадратів міжплощинних відстаней базового вектора і будь-якого наступного становить ціле число рівне N . Коли відоме значення N , можна обчислити індекс M . Із наведених вище формул випливає, що квадрат дифракційного вектора Q^2 є універсальною величиною, що характеризує всю структуру ікосаедричного квазікристала та інтенсивність всіх відбивань. За відомих довжини хвилі випромінювання, кутів дифракції та значень індексів (N, M) можна визначити параметр квазігратки:

$$a_{6q} = \frac{\lambda}{4 \sin(\vartheta)} \sqrt{\frac{N + M\tau}{1 + \tau^2}}. \quad (12.9)$$

За правильного індексування дифрактограми квазікристалічної фази всім відбиванням відповідатиме одне й те ж значення a_{6D} , що свідчатиме про належність цієї структури до ікосаедричної.

Питання до розділу 12

1. Які фази називають квазікристалічними? Якою є головна відмінність між кристалами та квазікристалами?
2. Яким є основний метод отримання квазікристалів? Наведіть приклади квазікристалічних металевих сплавів.
3. На чому ґрунтується метод індексування дифрактограм ікосаедричних квазікристалів?
4. В чому виявляються особливості методу індексування дифрактограм квазікристалів методом Канна?
5. Запишіть вирази для розрахунку міжплощинних відстаней та параметра квазігратки ікосаедричних квазікристалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Фарбер В.М.* Дифракционные методы анали за: учеб. пособие / В.М. Фарбер, А.А. Архангельская – Екатеринбург, 2004. – 113 с.
2. *Уманский Я.С.* Рентгенография металлов и полупроводников / Я.С. Уманский – М. : Metallurgia, 1979. – 313 с.
3. *Русаков А.А.* Рентгенография металлов /А.А. Русаков – М. : Атомиздат, 1977. – 480 с.
4. *Дутчак Я.Й.* Рентгенівський практикум: навч.-метод. посібн. / Я.Й. Дутчак– Львів : Видавниче об'єднання “Вища школа”, 1975. – 92 с.
5. *Свергун Д.И.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Свергун Д.И., Фейгин Л.А.- М.: Наука. Глав. ред. физ.-мат. лит., 1986. - 280 с.
6. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел: учеб. пособие для студентов вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / А.Ф. Скрышевский – М. : Высшая школа, 1980. – 328 с.
7. *Липатов Ю.С.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк– К. : Наукова думка, 1982. – 296 с.
8. *Авдюхина В.М.* Рентгенография. Спец практикум, под общ. ред. А.А. Кацнель-сона / В.М. Авдюхина, Д. Батур, В.В. Губенко и др. – М.: Издательство Московского университета, 1986. – 240 с.
9. Определение внутренних напряжений в металлах: Описание лабораторной работы по курсу «Рентгеноструктурный анализ» / Сост. : Т.В. Панова, В.И. Блинов, В.С. Ковивчак – Омск : Омск. гос. ун-т, 2004. – 20 с.
10. *Штольц А.К.* Методические указания Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах / А.К. Штольц, А.И. Медведев, Л.В. Курбатов – ГОУ–ВПО УГТУ–УПИ, 2005. –23 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Амплітудний розподіл
Амплітудне розділення
Ближній порядок
Вектор Умова-Пойнтінга
Відбивальна здатність
Вольт-амперна характеристика
Гоніометр
Детектор
Дискримінатор
Дифрактометр рентгенівський
Елементарна комірка
Ефект:
- Комптона 15
- Доплера 21
- первинної екстинкції
Закон Гука
Інваріант Порода
Індекси Міллера
Інтеграл Фур'є
Інтенсиметр
Інтерференційна функція Лауе
Коефіцієнт розсіювання
- атомний
- масовий
Коефіцієнт поглинання
- лінійний
- масовий
Квадратична форма
Квазікристал
Кристал-монокроматор
Макронапруги
Метод:
- найменших квадратів
- Вільямсона-Холла
- Лауе
- гармонічного аналізу
- суміщення
-Вайнштейна
-Крог-Мое і Нормана
- алгебраїчних поліномів
- сплайн- інтерполяції
- частотного фільтрування
- індексування Канна
Механізм старіння

- двофазний
- однофазний
- Міжплощинна відстань
- Міждублетна відстань
- Мікродеформація
- Множник:
 - атомний
 - ваговий
 - геометричний
 - інтегральний (Лоренца)
 - поглинання
 - повторюваності
 - поляризаційний
 - температурний
- Модульована структура
- Обернена ґратка
- Область когерентного розсіяння
- Параметр:
 - елементарної комірки
 - ближнього порядку
- Період ідентичності
- Полідисперсність
- Полюсна фігура:
 - пряма
 - обернена
- Полюсна густина
- Поляризація
- Потенціал збудження
- Правила погасання
- Процес:
 - повернення
 - відпочинку
 - полігонізації
 - рекристалізації
 - старіння
- Радіус:
 - координатної сфери
 - кореляції
 - інерції
- Рівняння:
 - Лауе
 - Орштейна-Церніке
- Розподіл
 - Гауса
 - Коші-Лоренца
 - проміжний
- Розсіяння:

- когерентне
- некогерентне
- флуоресцентне
- дифузне
- малокутове
- Розширення максимумів
 - фізичне
 - геометричне
- Ряд Фур'є
- Стала Больцмана
- Схема фокусування:
 - Бреґга - Брентано
 - Ленґа
- Спектр випромінювання
 - неперервний
 - характеристичний
 - повний
 - дифракційний
- Спектрометр двохкристальний
- Структурна амплітуда
- Сфера Евальда
- Ступінь мозаїчності
- Текстура:
 - аксіальна
 - конічна
 - прокатки
- Текстурограма
- Умова:
 - дисперсності
 - зональності
- Фаза
- Фазовий аналіз
 - якісний
 - кількісний
- Фактор:
 - Дебая-Валлера
 - атомний
 - структурний
- Фільтрація випромінювання
- Флуктуації
 - концентрації
 - числа частинок
- Фон Лауе
- Формфактор
- Фотоелектронний помножувач
- Фотон
- Формула

Навчальне видання

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ У МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ

Навчально-методичний посібник

Редактор
Технічний редактор *С. З. Сенник*
Комп'ютерне верстання *Н. В. Якимів, Н. М. Лобач*
Обкладинка

Формат 60×84/16. Умовн. друк. арк. .
Тираж прим. Зам.

ВИДАВЕЦЬ ТА РОЗПОВСЮДЖУВАЧ:

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДК № 3059 від 13.12.2007 р.

- Вульфа-Брегга
- Селякова-Шерера
- Дебая
- Гіньє
Фрактальна розмірність
Фрактальний агрегат (кластер):
- об'ємний (масовий)
- поверхневий
Функція:
- Нельсона-Райлі
- Гауса
- Коші-Лоренца
- Лауе
- Дебая
- розподілу атомної густини
- радіального розподілу
- кореляційна
- розподілу за відстанями
- розподілу за розмірами
Характеристична температура
Число:
- Авогадро
- координаційне
Щілина Соллера