

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РСФСР ПО ДЕЛАМ НАУКИ И ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра физики твердого тела

ПРАКТИКУМ ПО СПЕЦИАЛЬНЫМ МЕТОДАМ
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА КОГЕРЕНТНО РАССЕИВАЮЩИХ
БЛОКОВ И ВЕЛИЧИНЫ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ МЕТОДОМ АППРОКСИМАЦИИ

Составитель канд. физ.-мат. наук, доцент А. В. Покоев
Отв. редактор докт. техн. наук, профессор А. А. Жирнов

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА КОГЕРЕНТНО РАССЕИВАЮЩИХ БЛОКОВ И ВЕЛИЧИНЫ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ МЕТОДОМ АППРОКСИМАЦИЙ

Цель работы – освоить методики обработки профилей рентгеновских линий и расчета размера блоков и величины микродеформаций методом аппроксимаций.

I. Связь формы линий рентгенограмм с размерами когерентно рассеивающих блоков и величиной микродеформаций

Изучение формы линий рентгенограммы, полученной от поликристаллического образца, позволяет определять размеры когерентно рассеивающих блоков и величину микродеформаций.

Пусть в эксперименте найдено распределение интенсивности поперек дебаевской линии (ниже мы остановимся на вопросе о том, как это можно сделать экспериментально), и это распределение описывается функцией $I(2\theta)$ (рис.1). Тогда можно определить интегральную ширину $B_{2\theta}$ такой линии, как

$$B_{2\theta} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(2\theta) d\theta}{I_{\max}(2\theta)}. \quad (1)$$

где $I_{\max}(2\theta)$ – значение интенсивности в максимуме, а интегрирование ведется в пределах $2(\theta_2 - \theta_1)$. Значок у величины $B_{2\theta}$ означает, что эта величина измеряется в масштабе углов 2θ .

Величина $B_{2\theta}$ зависит от двух причин. Во-первых, от условий опыта и, во-вторых, от состояния изучаемого образца. Обычно интегральную ширину линий $\bar{b}$ для хорошо отожженного образца (эталоны) называют инструментальной шириной, так как она связана лишь с условиями опыта, например, с размерами фокуса рентгеновской трубки. Интегральную ширину линий, обусловленную состоянием образца, называют физическим расширением и обозначают буквой β .

На рис.1 приведен один и тот же дифракционный максимум, снятый в одних и тех же экспериментальных условиях от хорошо отожженного образца, в котором отсутствуют микронапряжения, а размеры блоков велики (больше 10^{-4} см) (сплошная кривая) и от образца, предварительно деформированного (пунктирная кривая). Из сравнения кривых на рис.1 видно, что интегральная ширина B для деформированного образца заметно больше инструментальной ширины $\bar{b}$. Это связано с тем, что в пластически деформированном образце каждый кристаллик

состоит из мелких блоков (размер порядка 10^{-6} см), а сами блоки упруго напряжены.

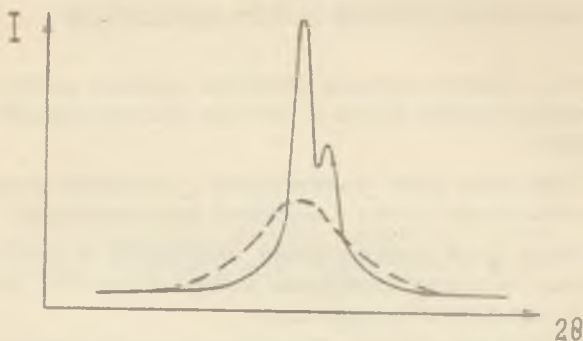


Рис.1. Дифрактограммы линии (220). Сплошная кривая - эталон, пунктирная - деформированный образец

Очевидно, что пунктирная кривая на рис.1 есть свертка (см. лаб. работу №5) инструментальной (сплошной) кривой, описывающей форму линии для деформированного образца в предположении, что инструментальная кривая является δ -функцией. Отсюда следует, что если инструментальная кривая и кривая физического размытия описываются функциями вида $e^{-\alpha x^2}$, где α - расстояние от максимума дифракционной линии до произвольной его точки, то величины B , b и β связаны соотношением

$$B_{2\theta}^2 = b_{2\theta}^2 + \beta_{2\theta}^2, \quad (2)$$

где каждая из величин измеряется в пространстве углов дифракции 2θ . Если каждая из трех кривых описывается функцией вида $(1 + \alpha x^2)^{-1}$, то

$$B_{2\theta} = b_{2\theta} + \beta_{2\theta}. \quad (3)$$

На рис.2 приведены результаты расчетов связи между величинами b/B и β/B , полученные при условии, что кривые физического и инструментального размытия описываются функциями разного вида. Из рис. видно, что формулы (2) и (3) описывают два предельных случая, причем ясно, что в случае $b \ll B$ обе формулы дают близкие значения для β . Наоборот, при условии, что B близко к b , для β получается существенно разные результаты. Отсюда следует, что для правильного нахождения β нужно знать, какими функциями описываются кривые физического и инструментального размытия.

набор межплоскостных расстояний, лежащих в пределах $d_0 \pm \Delta d$. Каждый блок дает свой интерференционный максимум, соответствующий своему межплоскостному расстоянию. Суммарный размытый максимум образуется как результат наложения отдельных слегка сдвинутых друг относительно друга максимумов, получаемых от каждого из блоков. Ясно, что распределение интенсивности вдоль этого суммарного максимума будет зависеть от характера распределения блоков по величине присутствующих в них микродеформаций. Обычно вводят величину средней относительной деформации $\langle \Delta d/d \rangle$. Тогда интегральная ширина линии, размытой за счет микродеформаций, будет равна:

$$\beta_{2\theta} = 4 \langle \Delta d/d \rangle \operatorname{tg} \theta_0. \quad (5)$$

Однако в пластически деформированном материале, как говорилось выше, блоки не только малы по размеру, но и упруго напряжены, а поэтому размытие линий дебаеграммы будет зависеть от этих двух факторов. И поэтому опять возникает вопрос о разделении этих двух эффектов.

Если распределение интенсивности поперек дебаевской линии при наличии лишь блоков малых размеров или при наличии лишь микродеформаций может быть аппроксимировано функциями вида $(1 + x^2)^{-1}$, то суммарная интегральная ширина будет определяться формулой

$$\beta_{2\theta} = \lambda / \langle D \rangle \cos \theta_0 + 4 \langle \Delta d/d \rangle \operatorname{tg} \theta_0. \quad (6)$$

Если аппроксимирующие функции есть функции вида e^{-x^2} ,

то

$$\beta_{2\theta} = (\lambda^2 / \langle D \rangle^2 \cos^2 \theta_0 + 16 \langle \Delta d/d \rangle^2 \operatorname{tg}^2 \theta_0)^{1/2}. \quad (7)$$

Так как оба эти фактора, влияющие на интегральную ширину, по-разному зависят от угла отражения, то существует принципиальная возможность разделения этих двух факторов. Нужно определить, как минимум, интегральные ширины для двух порядков отражения от одной и той же плоскости кристалла, а затем, решая систему из двух уравнений, найти $\langle D \rangle$ и $\langle \Delta d/d \rangle$.

Таким образом, измерив ширины линий для двух порядков отражения для эталона и для исследуемого образца, можно, сначала определив β , затем найти средний размер блоков $\langle D \rangle$ и среднюю относительную деформацию блоков $\langle \Delta d/d \rangle$.

2. Описание условий эксперимента

Экспериментальная работа выполняется на аппарате ДРОН-2. Образцы представляют собой спрессованные из порошков пластинки. В процессе работы образец должен вращаться вокруг оси, перпендикулярной к его поверхности. Кроме того, должно выполняться условие, что угол между первичным пучком и образцом равен θ , а между первичным пучком и счетчиком равен 2θ , так как при выполнении этого условия ширина отраженного пучка S_0 будет равна ширине падающего пучка S_0 для всех линий дифрактограммы (имеется в виду эталон). И при этом выполняется условие фокусировки по Брэггу-Брентано.

3. Измерение профиля линий эталона и исследуемого образца

Прежде чем приступить к экспериментальной работе, необходимо рассчитать положение тех линий рентгенограммы, ширина которых будет определяться. Если измерения проводятся на K_{α_1} -излучении, то в дальнейшем необходимо провести разделение линии на дублет K_{α_1} и K'_{α_1} .

На рис. I приведены профили линий для эталона и для исследуемого образца. Чтобы в эксперименте эти кривые были наиболее точно воспроизведены, необходимо производить измерения с очень тонкой щелью перед счетчиком. Однако при этом заметно возрастает время одного измерения (если обеспечивается постоянная относительная ошибка в определении интенсивности). В данном случае под интенсивностью I будем понимать количество квантов N , зарегистрированных счетчиком при заданной ширине щели передним, деленное на время измерения т.е. $I = N/t$. Естественно, что при уменьшении ширины щели перед счетчиком будет уменьшаться количество квантов N , зарегистрированных счетчиком за одно и то же время. Если должно выполняться условие $\Delta I/I = \text{const}$, то так как статистическая абсолютная ошибка ΔN равна $N^{1/2}$, $\Delta I/I = \Delta N/N = N^{-1/2}$, то должно сохраниться постоянным полное число квантов, фиксируемых счетчиком, а следовательно, при этом будет возрастать время измерений. Поэтому для того, чтобы заметным образом не увеличивать время измерений, ширину щели перед счетчиком выбирают так, чтобы получить в эксперименте не сильно искаженный профиль линии. Если ширина меньше $1/4$ интегральной ширины линии, то искажения профиля невелики и уменьшаются при уменьшении ширины щели. Так как в этом случае все измерения должны проводиться при одних и тех же условиях, то ширина щели выбирается в соответствии с шириной

линий эталона. Для стандартных дифрактометров интегральная ширина линий эталона составляет 10-15, а следовательно, ширина щели перед счетчиком должна быть порядка 2-4'. Это соответствует линейной ширине 0,08-0,17 мм (расстояние образец-счетчик равно 160 мм). В стандартном наборе щелей есть щели размера 0,1 и 0,25 мм, именно с ними и нужно работать.

Помимо поточечного измерения формы линий, возможно подобрать такие условия непрерывной записи интенсивности на ленте самописца, при которых не вносятся дополнительные существенные искажения в форму линий. Ясно, что при этом ширина щели должна сохраняться малой. Малыми должны быть и следующие параметры - величина RC, скорость движения счетчика (1/4, 1/8 или меньше градусов в минуту) и скорость движения ленты. Выбор скорости движения ленты не является принципиальным, однако линия на ленте самописца должна иметь такой масштаб по оси абсцисс, чтобы потом было удобно с ней работать (например, проводить разделение K₁-дублета).

Так как линии рентгенограммы имеют существенно разную интенсивность, то запись линий с разными I_{kl} должна производиться на разных шкалах интенсиметра с тем, чтобы получить наибольший контраст картины. Это особенно важно для сильно размытых видных линий рентгенограммы деформированного образца. Поэтому прежде, чем приступить к записи дифрактограммы, необходимо для каждой записываемой линии (при выбранной ширине щели) подобрать соответствующую шкалу на интенсиметре. Для этого нужно вручную очень медленно перемещать счетчик от заданного расчетного угла дифракции $2\theta_{kl}$ и следить за показаниями интенсиметра; остановить счетчик в положении, в котором фиксируется максимум интенсивности, и выбрать такую шкалу, чтобы показания стрелки прибора приходились на вторую половину его шкалы. При проведении записи нужно не забывать при переходе от одной линии к другой переключать шкалы прибора.

Ширина линий дифрактограммы возрастает с ростом угла 2θ , а поэтому интервал записи каждой линии будет возрастать по мере роста угла 2θ . Обычно этот интервал порядка 1,5° при углах ~40° и увеличивается до величины порядка 6° при углах дифракции $2\theta \sim 130-140^\circ$.

4. Определение ширины линий дифрактограммы

Прежде чем переходить к определению интегральной ширины линий, необходимо провести линию фона, т.е.

ность, соответствующую интенсивности дебаевского максимума. Для этого вдали от центра линии вправо и влево выбирают области углов 2θ , внутри которых измеренные значения интенсивности колеблются относительно некоторого среднего значения. Это среднее значение и есть интенсивность фона. Тогда, соединив эти средние значения прямой линией, отсечем дифракционный максимум от фона. Площадь получившейся фигуры и есть интегральная интенсивность дифракционной линии. Если определение профиля линии проводилось по точечным методом, необходимо построить профили измеренных линий на миллиметровой бумаге с тем, чтобы потом найти интегральную интенсивность. Масштаб по осям ординат и абсцисс лучше выбирать так, чтобы в дальнейшем было проще провести разделение K_{α_1} -дублета и планиметрирование кривой. После построения экспериментальных кривых необходимо провести линию фона.

Разделение K_{α_1} -дублета будем проводить лишь для тех линий дифрактограммы, для которых намечается или явно видно это разделение. Для сильно размытых и первых линий дифрактограммы воспользуемся тем условием, что увеличение ширины максимума за счет дублетности равно δ/B , где δ - междублетное расстояние, выраженное в углах 2θ .

Для разделения K_{α_2} -дублета воспользуемся методом Решингера, основанном на предположении о том, что линии K_{α_1} и K_{α_2} отличаются только интенсивностью (интенсивность линии K_{α_1} в два раза больше интенсивности линии K_{α_2}). Рассмотрим кривую на рис.3.

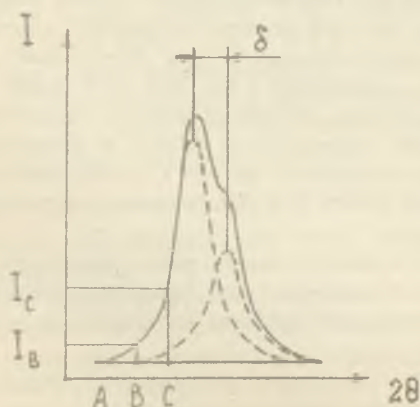


Рис.3. Рисунок, поясняющий применение метода Решингера

Интенсивность линии в точке А равна нулю, т.е. вклад каждой из компонент дублета равен нулю. Возьмем точку В на расстоянии δ от точки А. В точке В с координатой $(2\theta_A + \delta)$ полная интенсивность есть интенсивность только линии K_{α_1} :

$$I_B(2\theta_A + \delta) = I_B(K_{\alpha_1}). \quad (8)$$

Рассмотрим интенсивность в точке С, которая имеет координату $(2\theta_A + 2\delta)$:

$$I(2\theta_A + 2\delta) = I_C(K_{\alpha_1}) + I_C(K_{\alpha_2}), \quad (8a)$$

но

$$I_C(K_{\alpha_2}) = I_B(K_{\alpha_1})/2. \quad (9)$$

Таким образом, зная интенсивность в точке В, можно интенсивность в точке С разделить на две составляющие. Также можно найти $I(K_{\alpha_1})$ и $I(K_{\alpha_2})$ в любой точке с координатами $(2\theta_A + n\delta)$. Так как между точками А и В найденное в эксперименте значение интенсивности есть интенсивность только линии K_{α_1} , то любая из этих точек может быть взята за начало отсчета, на расстоянии $n\delta$ от которого интенсивность описывается уравнением (9). o

После разделения K_{α} -дублета можно переходить к определению интегральных интенсивностей. Для линии, для которых не проводилось разделение дублета, можно сразу проводить измерение интегральной интенсивности. Площади под соответствующими кривыми измеряются с помощью планиметра*. Так как цена деления планиметра зависит от его рычага, нужно предварительно определить цену его деления. Это необходимо сделать, так как I_{max} измеряется в мм. Для этого нужно измерить планиметром известную площадь (например, площадь квадрата со стороной 100 мм) и сопоставить величину этой площади и показания шкал планиметра. Тогда площадь измеряемой фигуры с учетом цены деления планиметра будет получена в мм². Для разделенного дублета измеряется площадь лишь линии K_{α_1} .

Чтобы найти интегральную ширину линии, нужно согласно (I) разделить интегральную интенсивность на значение интенсивности в максимуме линии. Поскольку интегральная интенсивность найдена в мм², а

х) В случае отсутствия планиметра площади можно определить весовым методом либо графическим подсчетом клеток под кривыми.

$I_{\max}$ в мм, то интегральная ширина измеряется в мм. Так как известен масштаб по оси абсцисс, то интегральная ширина практически сразу же находится в угловых единицах. Для разделенных линий сразу находится величина B_0 , для размытых линий $B_0 = B_{\text{изм}} - \delta/3$.

Иногда вместо определения интегральной ширины измеряют ширину линий по половине их высоты. Эти две величины очень близки, хотя и не совпадают.

5. Расчет размеров блоков и величины микронапряжений

При выполнении настоящей задачи не будем выбирать функции, описывающие профили линий эталона и исследуемого образца, так как это требует много дополнительного времени, а воспользуемся формулами (2, 3, 6 и 7) и рассчитаем величины $\langle D \rangle$ и $\langle \Delta d/d \rangle$.

Из эксперимента найдены ширины для двух линий эталона и для двух или всех линий исследуемого образца. Сначала воспользуемся формулами (3) и (6), т.е. будем предполагать, что все три распределения описываются формулами вида $(1 + \chi^2)^{-1}$. Формула (3) дает возможность найти $\beta_{2\theta}$. Тогда, записав уравнения (6) для двух порядков отражения:

$$\beta_{12\theta} = \lambda / \langle D \rangle \cos \theta_1 + 4 \langle \Delta d/d \rangle \tan \theta_1;$$

$$\beta_{22\theta} = \lambda / \langle D \rangle \cos \theta_2 + 4 \langle \Delta d/d \rangle \tan \theta_2$$

найдем из них $\langle D \rangle$ и $\langle \Delta d/d \rangle$. Целесообразно, однако, строить график $\beta_{2\theta} \cdot \cos \theta = f(\sin \theta)$ и по нему находить $\lambda / \langle D \rangle$ и $\langle \Delta d/d \rangle$.

Точно так же можно найти $\langle D \rangle$ и $\langle \Delta d/d \rangle$ из уравнений (2) и (7).

Найденные для разных аппроксимирующих функций значения $\langle D \rangle$ и $\langle \Delta d/d \rangle$ существенно отличаются друг от друга. Этот результат свидетельствует о том, что для правильного определения этих величин необходимо точно знать вид аппроксимирующих функций.

6. Порядок выполнения работы и задания

1. Рассчитать углы дифракции для линий, профили которых будут находиться в эксперименте.

2. Подобрать ширину щели перед счетчиком и время одного измерения по наиболее слабой и размытой линии (второй порядок отражения). Для остальных линий дифрактограммы время одного измерения может быть сокращено. Подобрать условия эксперимента, если интенсивность будет записываться на ленте самописца.

3. Провести экспериментальные измерения. Экспериментальные данные должны записываться в виде таблицы:

2 θ	!	Время измерения t	!	Число зарегистриро- ванных квантов N	!	Число квантов за одинаковое время
------------	---	---------------------------	---	--	---	---

4. Построить профили линий на миллиметровой бумаге. Провести линии фона для каждой из линий; разделить K_{α} -дублет на две линии. Найти площади профилей соответствующих одиночных линий и сильно размытых линий.

5. Вычислить интегральные ширины линий (или измерить ширины на половине высоты линии).

6. Используя формулы (2-7), построить графики:

$$\beta \cos \theta = \varphi(\sin \theta) \text{ и } \beta^2 \cos^2 \theta = \varphi(\sin^2 \theta),$$

вычислить $\langle D \rangle$ и $\langle \Delta d/d \rangle$ для двух видов аппроксимирующих функций. Проанализировать отклонение экспериментальных точек от соответствующих прямых.

7. Форма отчета

Отчет должен включать в себя следующие данные:

1. Сведения об изучаемых образцах: вещество, условия получения порошков для изготовления образцов (напил, помол и т.п., температура и время отжига), постоянная решетки, индексы плоскостей, отражения от которых излучаются.

2. Сведения об условиях опыта: используемое излучение, углы дифракции для первого и второго порядков отражения, ширина щели перед счетчиком.

3. Таблицы непосредственных экспериментальных измерений, если работа велась поточечным методом.

4. Дифрактограммы или графики профилей линий. Результаты определения цены делений планиметра и измерения площадей.

5. Результаты для найденных в эксперименте значений B и

6. Результаты расчетов $\langle D \rangle$ и $\langle \Delta d/d \rangle$.

8. Контрольные вопросы

1. Показать справедливость выражений (2) и (3).

2. Сформулировать условия выбора ширины щели счетчика для съемки дифракционных профилей линий, скорости движения счетчика и ленты.

3. Что такое центр тяжести линии и как он определяется?
4. Что такое интегральная интенсивность? Какими факторами она определяется? Как она определяется?
5. Что такое интегральная ширина?

Литература

1. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М: МГУ, 1978, Гл. 7. §1-3.
2. Боднева Е.И., Кацнельсон А.А. Ширина щели микрофотометра при фотометрировании рентгенограмм // Заводская лаборатория, 1960, Т. 26, № 8, С. 1014.
3. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, 1952, С. 149.
4. Гинье А. Рентгенография металлов. М.: ГИФМЛ, 1961, Гл. 12, §5, С. 468-470.

Подписано в печать 11.09.91. Формат 60х84/16.

Бумага оберточная белая. Печать оперативная. Объем 0,75 печ. л.

Тираж 100 экз. Бесплатно. Заказ № 9

Самарский госуниверситет. 443 011, г. Самара, ул. акад. Павлова, 1

Отпечатано на РТП предприятия "ОПТИМА".