

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З КУРСУ
«РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ»

Лабораторна робота № 1.

Одержання та розрахунок рентгенограм від нерухомого монокристалу.

Мета роботи: Отримати рентгенограму від нерухомого монокристалу, побудувати гномонічну проекцію монокристалу та про індексувати рентгенограму.

Теоретичні відомості.

Рентгенограми від нерухомого монокристалу одержують при його опроміненні «білим» рентгенівським.

Для одержання рентгенограм монокристалів (лауеграм) придатне випромінювання рентгенівської трубки з будь-яким анодом. Якщо бажають, щоб характеристична частина спектра була відсутня, то найдоцільніше користуватися трубками з молібденовим або вольфрамовим анодом, характеристичний спектр яких не виникає відповідно при напругах 20 і 69 кВ.

Взаємне положення зразка, рентгенівської плівки і трубки зображено на рис. 1.1. Рентгенівський промінь, який виходить з вікна рентгенівської трубки T , поширюючись у напрямі AB проходить через діафрагму D .

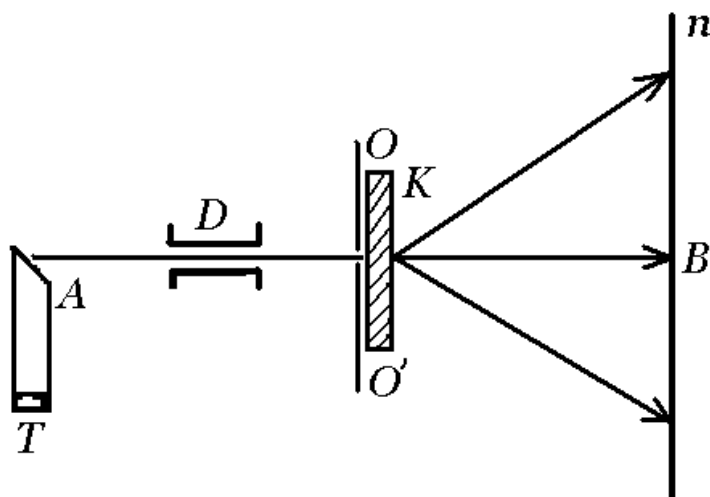


Рис. 1. Схема одержання лауеграм

Металічна ширма OO' ізолює зразок K від всіх інших променів, крім променя, який виходить з отвору діафрагми D .

Досліджуваний монокристал необхідно встановлювати на кристалоносії так, щоб промінь, який виходить з отвору діафрагми, попадав приблизно на його середину. Дифракційна картина фіксується на плоску рентгенівську плівку, яка вміщена в спеціальній касеті і встановлюється на віддалі 20-50 мм від досліджуваного зразка. Зразки для дослідження необхідно виготовляти відповідних розмірів. Бажаними розмірами можна вважати $0,4 \times 0,4 \times 0,5$ мм.

Рентгенівський промінь, який виходить з отвору діафрагми і падає на кристал, може відбитись від кристалографічної площини (hkl) лише тоді, коли виконується умова Вульфа-Бреггів:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

де d_{hkl} – міжплощинна віддаль.

Коли б ми користувались монохроматичним рентгенівським промінням, то одержана дифракційна картина була б дуже бідною, тому що лише незначне число площин виявилось б у відбиваючому положенні. Зрозуміло, що число площин, які перебувають у відбиваючому положенні, можна збільшити, користуючись рентгенівським пучком з неперервним спектром довжин хвиль. Якщо розглядати кристал як сукупність площин, то кожне сімейство площин буде мати певну орієнтацію у відношенні до первинного пучка променів. Ліва частина рівняння Вульфа-Бреггів $2d_{hkl} \sin \theta$ у даному випадку є сталою, тому що напрямок променя однозначно задається орієнтацією даного сімейства площин. Щоб знайти ті довжини хвиль, які задовольняють рівняння (1.1), потрібно покласти $2d_{hkl} \sin \theta$ рівним $1\lambda, 2\lambda; 3\lambda; 4\lambda$ і т. д. Всі ці промені йдуть в одному напрямі і дають на рентгенограмі дифракційну пляму.

Спектр довжин хвиль рентгенівського випромінювання залежить від прикладеної до рентгенівської трубки напруги, а також обривається зі сторони коротких довжин хвиль, а приводить до того, що серії площин, які мають міжплощинні віддалі d_{hkl} і кути такі, що $2d_{hkl} \sin \theta < \lambda_{\min}$, не будуть зовсім давати відбивання. Саме розміщення дифракційних плям на рентгенограмі залежить від орієнтації відповідних площин відносно первинного пучка променів. Площини, які рівнонахилені до первинного пучка променів, дають на рентгенограмі плями, які однаково віддалені від сліду первинного променя. Якщо площини нахилені в прямо протилежні сторони то і плями на рентгенограмі будуть на одній прямій, але в різні сторони від сліду первинного променя.

Якщо первинний пучок променів буде падати на кристал вздовж осі симетрії або площини симетрії, то плями на рентгенограмі будуть розміщені з відповідною симетрією. Всі плями на рентгенограмах можна згрупувати і ми побачимо, що вони розміщені на кривих другого порядку (еліпс, гіпербола, парабола). Типова лауєграма добре орієнтованого монокристала зображена на рис. 1.2.



Рис. 1.2. Лауєграма

Кожна крива, на якій розміщені плями на рентгенограмі відповідає зоні площин у кристалі.

Побудова гномо нічної проекції

Нехай на певну площину PP' (рис. 1.3) кристалу падає рентгенівський промінь OO' під кутом θ .

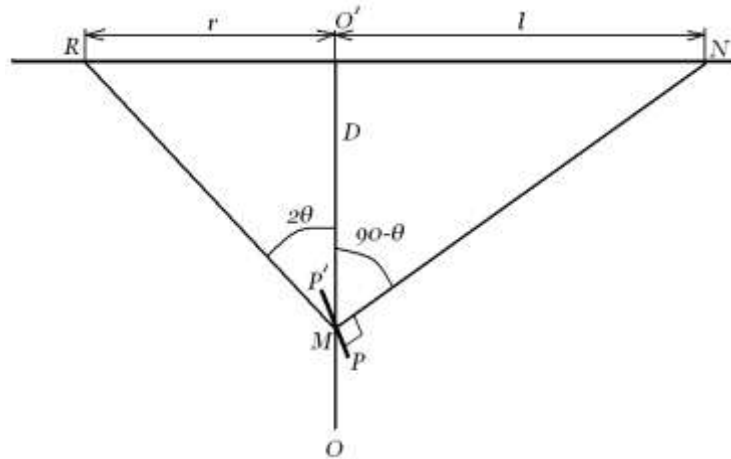


Рис. 1.3. Схема побудови гномо нічної проекції

З рис. 1.3. видно, що кут між первинним пучком променів OO' і відбитим від площини променем MR дорівнює 2θ , а кут між нормаллю відбиваючої площини MN і первинним пучком променів $90-\theta$. Виходячи з цього можемо записати співвідношення:

$$\begin{aligned} r &= D \operatorname{tg} 2\theta \\ l &= D \operatorname{ctg} \theta \end{aligned} \quad (1.2)$$

де D – відстань від досліджуваного зразка до рентгенівської плівки; r – віддаль від дифракційної плями до сліду первинного променя; l – відстань від сліду первинного променя до точки перетину нормалі з рентгенівською плівкою.

Використовуючи рівняння (1.2), ми можемо побудувати гномонічну проекцію кристалічної ґратки.

Гномонічна проекція площини є точка перетину нормалі до неї з площиною симетрії. Так, на рис. 1.3 точка N є гномо нічною проекцією площини PP' . За допомогою гномо нічної проекції кожену криву другого порядку, на якій розміщуються плями на лауеграмі, можна розгорнути в

пряму, або другими словами, всі площини, які належать одній зоні дадуть відбивання, що лягають на одну пряму гномонічної проекції.

Якщо з'єднати точки гномонічної проекції лініями, наприклад у випадку кубічних кристалів, то ми одержимо сітку рівновеликих квадратів (рис. 1.4). Необхідно пам'ятати, що форма сітки гномонічної проекції залежить від симетрії кристалу. Побудову описаним способом гномонічну проекцію використовують для індексування рентгенограм монокристалів.

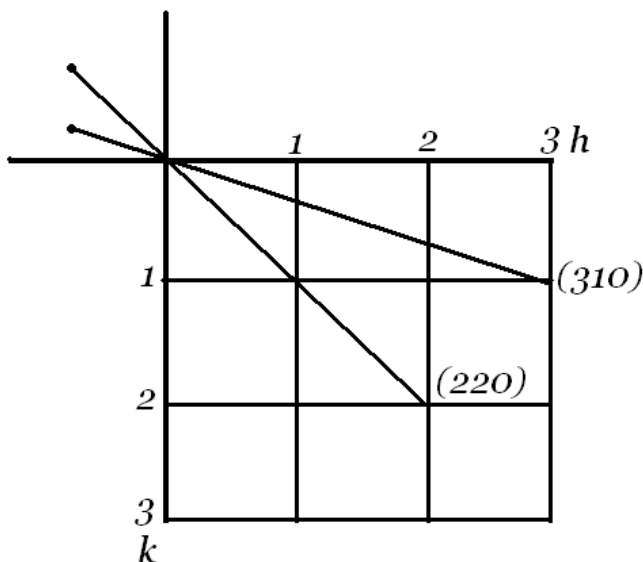


Рис. 1.4. Схема індексування лауеграм

Суть індексування лауеграм монокристалів за допомогою гномонічної проекції зводиться до такого: знаходимо координати кожної точки проекції, при цьому за одиницю масштабу береться віддаль від зразка до плівки D і приймають її за 1. Оскільки первинний промінь направлений по одній з кристалографічних осей то третій індекс площини $l=1$. На осях x і y відкладаємо h і k , масштаб яких дорівнює D . Якщо координати відбиваючої площини будуть дробові, наприклад $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right)$, то потрібно звести їх до спільного знаменника, чисельники дадуть індекси відбиваючої площини.

Необхідно відмітити, що коли орієнтація кристалу є довільною, то тоді гномонічна проекція буде непридатною для індексування.

Порядок виконання роботи

1. Одержати лауеграму.
2. Всі плями на одержаній лауеграмi пронумерувати і перенести на кальку.
3. Для кожної плями, користуючись рівнянням 1.2 побудувати гномонічну проекцію.
4. Проіндексувати лауеграму.
5. Результати занести в таблицю.

Лабораторна робота № 2.

Визначення орієнтації кубічних монокристалів.

Мета роботи: визначити орієнтацію кристалографічних осей в монокристалах.

Теоретичні відомості

При проведенні досліджень моно кристальних зразків доводиться зустрічатися з випадками коли ці зразки не мають добре вираженої зовнішньої форми. У цих випадках для визначення орієнтації користуються дифракційними методами, які є прямими методами визначення орієнтації.

Суть даної роботи полягає в тому, щоб знайти положення кристалографічних осей монокристала у відношенні до зовнішніх координат. Зовнішніми координатами найзручніше вибрати: геометричну вісь досліджуваного монокристала, напрямок первинного рентгенівського променя і напрямок, який перпендикулярний до цих координатних осей.

Для визначення орієнтації необхідно побудувати гномо стереографічну проекцію, побудова якої спрощується при використанні сітки Вульфа. Сітка Вульфа являє собою стереографічну проекцію меридіанів і широтних кругів, які нанесені на сфері через 2° .

Для побудови гномо стереографічної проекції необхідно виконати ряд простих операцій. На кальці, радіусом, що дорівнює радіусу сітки Вульфа, рисують коло і проводять два взаємоперпендикулярних діаметри. Суміщають центр рентгенограми з центром проведеного на кальці кола, а зовнішні координати суміщають з діаметрами (геометричну вісь з вертикальним діаметром, напрямок первинного рентгенівського пучка з горизонтальним діаметром) і переносять плями з рентгенограми на кальку. Всі плями на рентгенограмі необхідно пронумерувати і визначити кути θ для кожної з них. Далі накладаємо кальку на сітку вульфа. При цьому необхідно точно

суміщати центр круга на кальці з центром сітки Вульфа. Кожну пляму послідовно виводять на діаметр (горизонтальний) і на віддалі $90-\theta$, на протилежній стороні діаметра, ставлять точку. Цю операцію виконують для кожної плями. Точка, яку відкладають на продовженні діаметра, є стереографічною проекцією плями. Проекція всіх плям називається полюсною фігурою.

Після побудови полюсної фігури добиваються того, щоб плями найбільш яскравої зони збіглися з одним із меридіанів сітки Вульфа (рис. 2.1).

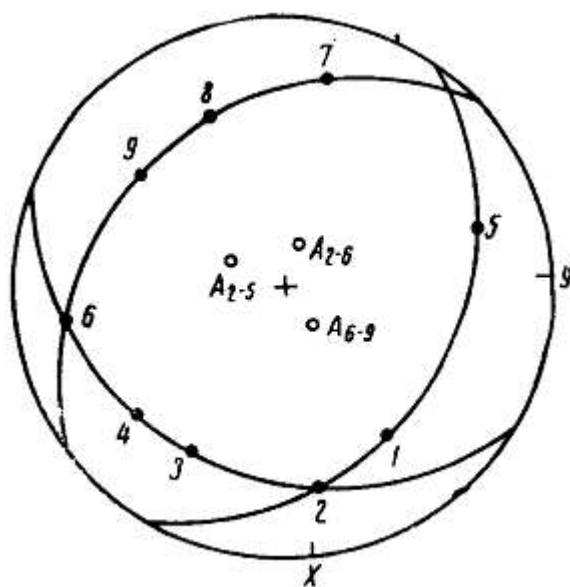


Рис. 2.1. Схема побудови полюсної фігури

На зовнішньому крузі відмічають точки виходу цього меридіана. Навколо осі, яка проходить через відмічені точки на зовнішньому крузі, роблять загальний поворот кристала. Цей поворот необхідно зробити на такий кут, щоб полюси, які відповідають вибраній зоні, вийшли на зовнішній круг. На такий самий кут повертають всі інші точки полюсної фігури (рис. 2.2). Операція повороту зводиться до переміщення точки по широтних кругах сітки Вульфа.

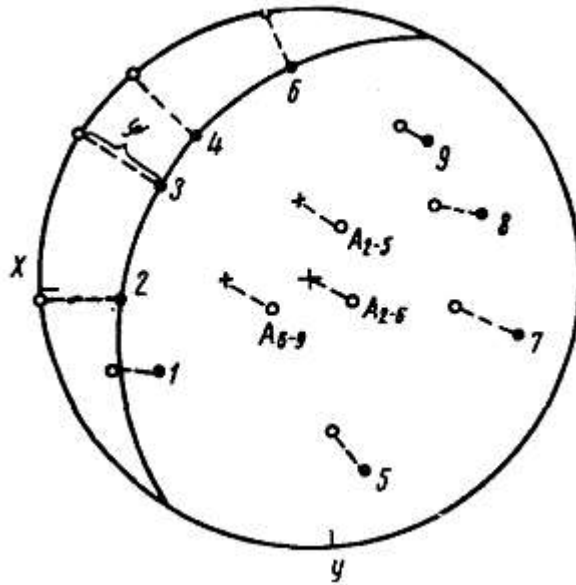


Рис. 2.2. Схема винесення інтерференційних плям на зовнішній круг сітки вульфа

Після повороту необхідно зіставити одержану проекцію з однією із сіток Закса, провести індексування і перенести на полюсну фігуру положення основних кристалографічних осей $[100]$, $[010]$, $[001]$.

Остання операція полягає у повороті кристала в попереднє положення. Після такого повороту вимірюють кути між осями, які нанесені на кальку (зовнішні координати), і основними кристалографічними осями.

Порядок виконання роботи

1. Одержати рентгенограму монокристалу.
2. Провести розрахунок лауєграми.
3. Побудувати гномо стереографічну проекцію.
4. Визначити кути повороту і одержати лауєграму добре орієнтованого монокристалу.
5. Дані роботи занести в таблицю.

Лабораторна робота № 3.

Дослідження кристалів методами обертання або коливання.

Мета роботи: ознайомитися з методикою індексування рентгенограм обертання та визначати період ідентичності вздовж осі обертання.

Теоретичні відомості

Методом обертання монокристалу називається спосіб одержання дифракційної картини, яка виникає при опромінюванні монохроматичним рентгенівським променем монокристалу, який обертається навколо заданого напрямку. Якщо монокристал буде виконувати лише частковий поворот у певному інтервалі кутів, то цей метод називають методом коливання.

Плівка, на якій фіксують дифракційну картину, називається рентгенограмою обертання (або коливання).

Схема методу обертання зображена на рис. 3.1. Ми будемо розглядати лише метод прямої зйомки; вісь обертання кристалу перпендикулярна до первинного променя.

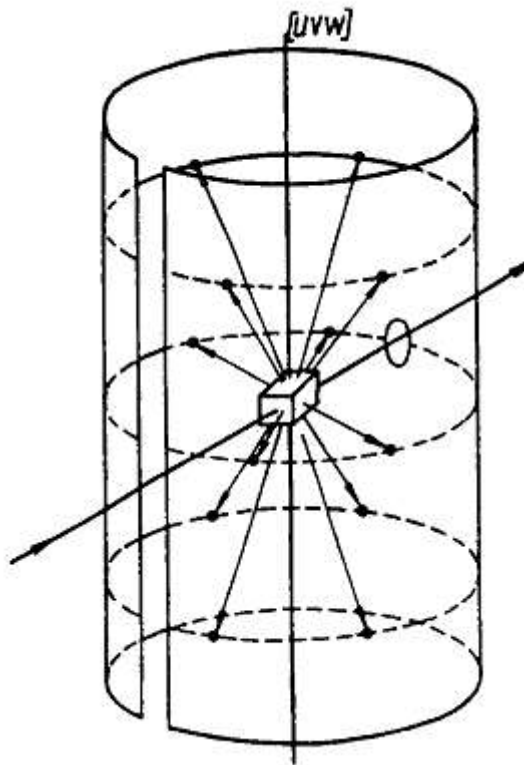


Рис. 3.1. Схема методу обертання

Рентгенограми при методі обертання знімають на плоску або циліндричну плівку. У випадку користування циліндричною плівкою вісь циліндра збігається з віссю обертання монокристалу, а у випадку плоскої плівки її встановлюють паралельно осі обертання.

На рис. 3.2 зображена типова рентгенограма обертання, знята на циліндричну плівку. З цієї рентгенограми видно, що інтерференційні плями розміщуються строго на горизонтальних прямих, які називають шаровими лініями. Шарова лінія, яка проходить через первинну пляму рентгенограми, називається нульовою, або екваторіальною.

На рентгенограмах шарові лінії позначають номерами n , які відраховуються від екваторіальної лінії, для якої $n=0$. Для шарових ліній верхньої і нижньої половини рентгенограми рахують відповідно n додатними та від'ємними.

Крім шарових ліній, на рентгенограмах обертання видно полоси суцільної інтенсивності, які виходять радіально із центральної плями.

Походження цих полос пояснюється наявністю в первинному пучку білого спектра.

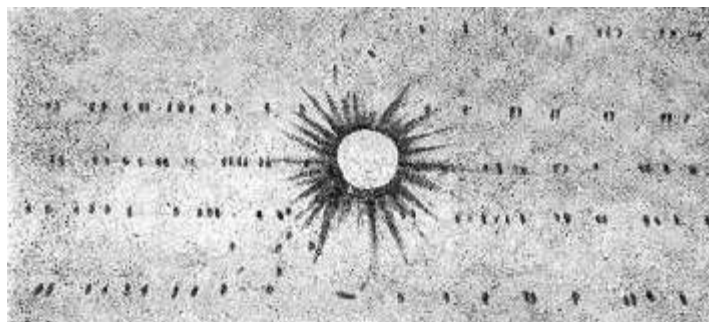


Рис. 3.2. Рентгенограма обертання

Походження інтерференційних плям на рентгенограмах обертання можна зрозуміти виходячи із теорії дифракції рентгенівських променів. Присутність шарових ліній вказує, що інтерференційні плями лежать на конусах осі яких збігаються з віссю обертання кристала. При обертанні кристала навколо якого-небудь кристалографічного напрямку розміщення атомів вздовж цього напрямку відносно первинного променя не змінюється. Розкладемо тримірну ґратку кристала на ряд одновірних ґраток (рис. 3.3), паралельних осі обертання і застосуємо до кожної з них рівняння Лауе

$$j(\cos \varphi_n - \cos \varphi_0) = n\lambda \quad (3.1)$$

де φ_0 – кут між віссю обертання і первинним променем; φ_n – кут між віссю обертання і інтерференційним променем; j – період ідентичності вздовж осі обертання.

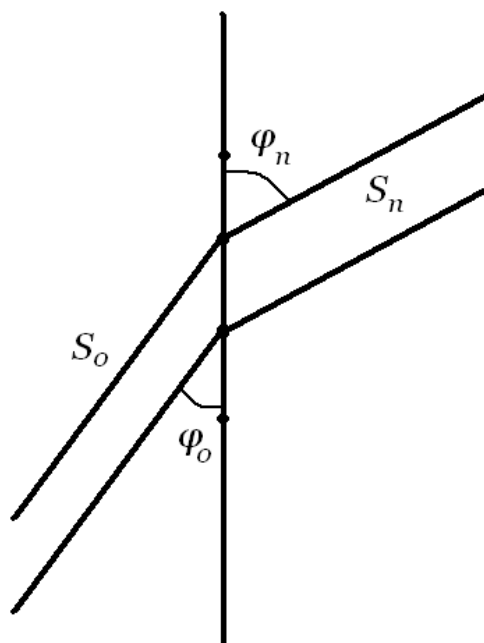


Рис. 3.3. Схема одержання рентгенограм обертання

Відповідно до рівняння Лауе інтерференційний промінь при заданому значенні числа n утворює кут φ_n з напрямком осі обертання, причому

$$\cos \varphi_n = \cos \varphi_0 + \frac{n\lambda}{j} \quad (3.2)$$

Звідси виходить, що в одновірній ґратці інтерференційні промені лежать на круглих конусах з осями, направленими вздовж осі обертання. Число n (порядок дифракційного конуса) показує величину різниці ходу $n\lambda$ двох променів, які розсіюються сусідніми частинками. Ця різниця ходу може бути як додатною, так і від'ємною, тому n може набувати як додатних так і від'ємних значень. У тривимірній ґратці при її обертанні навколо кристалографічного напрямку не можуть виникати дифракційні конуси рівномірної інтенсивності, тому що завдяки селективному характерові відбивання рентгенівських променів у тривимірній ґратці з'являються окремі інтерференційні промені, які лежать на дифракційних конусах, коаксіальних з віссю обертання.

При перетині дифракційних конусів з фотоплівкою одержуємо закономірну картину шарових ліній.

Розрахунок рентгенограм обертання

Позначимо віддаль між n і екваторіальною шаровою лінією через l_n (рис. 3.4). Величину цієї віддалі знаходимо на рентгенограмі безпосереднім вимірюванням. Знаючи радіус камери R , можна визначити кут μ_n між екваторіальною площиною і твірною конуса

$$\operatorname{tg}\mu_n = \frac{l_n}{R} \quad (3.3)$$

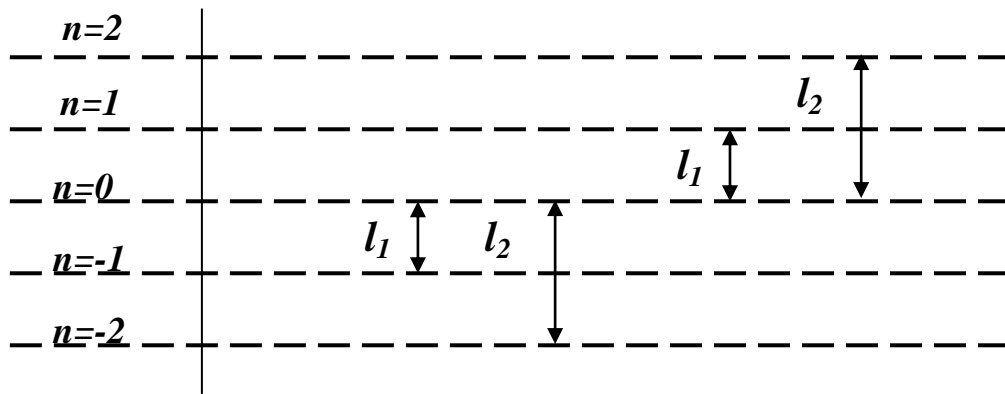


Рис. 3.4. Схема розрахунку періоду ідентичності за рентгенограмами обертання.

Тому що кут μ_n є доповненням до кута φ_n

$$\mu_n + \varphi_n = \frac{\pi}{2}$$

то р рівняння Лауе отримаємо

$$\sin \mu_n = \sin \mu_0 + \frac{n\lambda}{j} \quad (3.4)$$

де μ_0 – кут між первинним пучком і горизонтальною площиною; j – період ідентичності – віддаль між ідентичними у структурному і хімічному відношенні атомами. При перпендикулярній зйомці кут μ_0 дорівнює нулеві і з формули (3.4) одержуємо

$$\sin \mu_n = \frac{n\lambda}{j} \quad (3.5)$$

Звідси період ідентичності

$$j = \frac{n\lambda}{\sin \mu_n} \quad (3.5, a)$$

При розрахунках потрібно визначити j середнє, використовуючи для цього всі шарові лінії рентгенограми.

Розглянемо індексування рентгенограм обертаннє. Для знаходження індєксів інтерференційних плям потрібно вираховувати міжплощинні віддали d за квадратичною формулою кристала. Тоді квадратичну формулу можна записати так:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.6)$$

і з формули Вульфа-Бреггів одержуємо

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.7)$$

Виходячи з формул (3.6) та (3.7),

$$h^2 + k^2 + l^2 = \frac{4a^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.8)$$

Знаючи кути для всіх інтерференційних плям рентгенограми за формулою (3.8) знаходимо значення суми квадратів індєксів. З одержаної величини $h^2 + k^2 + l^2$ не важко знайти індєкси h, k, l пам'ятаючи при цьому, що третій індєкс визначається номером шарової лінії.

Таким чином, щоб індєксувати плями на рентгенограмах потрібно обчислити для кожної плями кут θ .

Розглянемо як визначити кут θ у випадку циліндричної касети. Положення інтерференційної плями S_1 (рис. 3.5) визначається положенням шарової лінії. Тобто її віддаллю l_n від екваторіальної лінії і віддаллю r , яка вимірюється за шаровою лінією від вертикальної лінії, що проходить через центральну пляму рентгенограми. Положення інтерференційної плями можна також визначити через кути μ_n і α , які подаються співвідношеннями:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \mu_n &= \frac{l_n}{R} \\ \alpha^\circ &= 57,3 \frac{r}{R} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Кут S_0KS_1 дорівнює подвійному кутіві θ . Можна вивести таке співвідношення між кутами α , μ_n і θ

$$\cos \theta = \cos \alpha \cdot \cos \mu_n$$

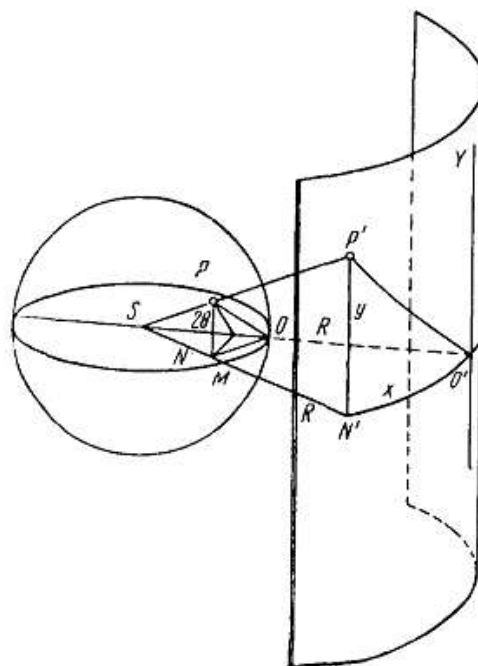


Рис. 3.5. Схема розрахунку брегівських кутів за рентгенограмами обертання.

За косинусом подвійного кута безпосередньо знаходимо

$$\sin^2 \theta = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\theta) \quad (3.10)$$

Порядок виконання роботи

1. Ознайомитись з конструкцією камери обертання.
2. Встановити зразок у камері для випадку прямої зйомки.
3. Одержати рентгенограму обертання.
4. Визначити період ідентичності монокристала вздовж осі обертання.
5. Проіндексувати всі плями рентгенограми обертання.
6. Результати дослідів занести в таблицю.

Лабораторна робота № 4.

Визначення розмірів і типу елементарної комірки кристалічної ґратки на полікристалічному зразку.

Мета роботи: Отримати рентгенограму, з допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН; провести індиціювання рентгенограми та визначити тип, параметр і базисне число елементарної комірки.

Теоретичні відомості

Визначення типу ґратки пов'язано з індиціюванням рентгенограми, яке ґрунтується на тому, що кожній лінії відповідають трійки дифракційних індексів HKL . Якщо мати відомості про ці індекси, то можна легко скласти уяву щодо площин, які приймають участь у створенні відповідного дифракційного максимуму, та порядку відбиття рентгенівських променів. Наприклад, дифракційна лінія з індексами 220 є результатом відбиття другого порядку від кристалографічної площини (110). Необхідною формулою для аналітичного методу визначення символу HKL є дифракційне рівняння (3.1). Водночас для кубічної ґратки є справедливою найбільш спрощена квадратична форма, яка має вигляд:

$$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}} \quad (4.1)$$

де a - параметр елементарної комірки, а індекси H , K і L пов'язані з індексами кристалографічних площин рівняннями: $H=nh$, $K=nk$, $L=nl$, n – порядок відбиття. Тоді підставляючи цей вираз для d_{HKL} у формулу (3.1) отримуємо для i -тої лінії рентгенограми співвідношення

$$\sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H_i^2 + K_i^2 + L_i^2) \quad (4.2)$$

Цю математичну залежність також іноді називають квадратичною формою для кубічних кристалів. Квадратичні форми (із застосуванням рівняння Вульфа-Брега чи без нього) для ґраток інших сингоній будуть мати інший вигляд.

Отже, кожній дифракційній лінії, а разом з цим і значенням d_{HKL} та $\sin^2\theta_{HKL}$ відповідають певні значення індексів HKL . При цьому треба зазначити, що усі без винятку комбінації цілочисельних значень таких індексів притаманні тільки рентгенограмам кристалів з примітивними ґратками. На рентгенограмах, отриманих при зйомці кристалів зі складними ґратками, деякі комбінації згаданих індексів будуть відсутні внаслідок ефекту згасання певних дифракційних відбитків, а це призведе до того, що кількість ліній на таких рентгенограмах буде зменшеною (у порівнянні з рентгенограмами від примітивних ґраток, отриманих за такими ж умовами).

Індекси HKL (в напрямку збільшення) для перших ліній різних типів комірок кубічних сингоній наведено у табл. 4.1. Та чи інша закономірності згасання рентгенівських інтерференцій залежить від типу ґратки (лінії з певними комбінаціями індексів HKL на рентгенограмі будуть відсутніми, якщо для них структурний множник інтенсивності дорівнює нулю).

На рентгенограмі від ОЦК-ґратки присутні тільки ті дифракційні лінії, для яких сума $H+K+L$ є парним числом. У випадку ГЦК-ґратки спостерігаються лінії, для яких усі індекси H, K і L або парні числа (включаючи до них і нулі), або, навпаки, – непарні. Відбитки зі змішаними індексами мають нульовий структурний фактор і згасають

Таблиця 4.1 – Індекси перших дифракційних ліній для комірок кубічної сингонії

$H^2+K^2+L^2$	Тип ґратки кубічної сингонії			
	Примітивна(К6)	ОЦК (К8)	ГЦК (К12)	Типу алмазу(К4)
	HKL	HKL	HKL	HKL
1	100	-	-	-
2	110	110	-	-
3	111	-	111	111
4	200	200	200	-
5	210	-	-	-
6	211	211	-	-
8	220	220	220	220
9	300,	221	-	-
10	310	310	-	-
11	311	-	311	311
12	222	222	222	-

На рентгенограмах від кубічної ґратки типу алмазу, будуть відсутні лінії, для яких індекси H , K і L є змішаними, або дають парну суму, що ділиться на чотири (див. табл. 4.1).

З урахуванням законів згасання послідовність збільшення сумм квадратів індексів $H^2+K^2+L^2$ для перших ліній, що присутні на рентгенограмі, для різних типів ґраток буде такою, як у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Послідовність сум квадратів індексів $H^2+K^2+L^2$ при збільшенні кутів θ для різних типів ґраток кубічної сингонії

Тип ґратки	$H^2+K^2+L^2$
Примітивна (К6)	1 2 3 4 5 6 8 9 10 11 12 13 14 16 17 18
ОЦК (К8)	2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 30 32 34 36 38 40 42 44 46
ГЦК (К12)	3 4 8 11 12 16 19 20 24 27 32 35 36 48 51 56 59 64 67 68 72
Типу алмазу (К4)	3 8 11 16 19 24 27 32 35 40 43 48 51 56 59 64 67 72

З рівняння (4.2) маємо пропорцію:

$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} \quad (4.3)$$

де t - ціле число, або дріб, а H_1 , K_1 і L_1 – індекси першої a -лінії на рентгенограмі.

Техніка індиціювання полягає в знаходженні значень $\sin^2 \theta_i$ для усіх ліній і ряду відношень $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$ у напрямку збільшення кутів θ (θ_i - кут певної лінії, починаючи з $i=1$, тобто з першої лінії). Порівнюючи отримані значення t (помножені на 2 або 3) з даними, наведеними у табл. 4.2, визначають тип ґратки і надають кожній лінії відповідне значення індексів HKL . Існує деяка невизначеність щодо ґраток К6 та К8, яку можна з'ясувати порівнюючи відносну інтенсивність ліній рентгенограми. Якщо врахувати фактор повторюваності для відповідних ліній, то для ґратки К6 з перших двох ліній

на рентгенограмі більш інтенсивною повинна бути друга лінія, а для К8 - навпаки, перша.

Параметр елементарної кубічної комірки складає:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i} \sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2} = d_{H_i K_i L_i} \sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2} \quad (4.4)$$

Порядок виконання роботи

1. Зняти дифрактограму, обравши схему зйомки та режим роботи рентгенівської трубки.
2. Пронумерувати лінії дифрактограми, починаючи з малих кутів θ . Вимірні значення відстаней $2l_{вим}$ між симетричними лініями занести у табл. 4.3. Інтенсивність ліній оцінити візуально за п'ятибальною шкалою: дуже сильна, сильна, середня, слабка, дуже слабка.
3. Дійсний кут відбиття з урахуванням поправки на поглинання у зразку (Δ) знайти, використовуючи формулу:

$$\theta_{дійсн} = \frac{2l_{дійсн}}{2} = \frac{(2l_{вим} - \Delta)}{2}$$

де $\Delta = r(1 + \cos 2\theta_{вим}) = 2r \cos^2 \theta_{вим}$; r - радіус зразка

4. Значення міжплощинних відстаней d_{HKL} визначити тільки для α -ліній, при необхідності α -лінії відокремити від β -ліній
5. Порівнюючи знайдені значення d_{HKL} з тими, які наведено у спеціальних таблицях, визначити речовину. Порівняти інтенсивності.
6. Визначити тип ґратки, порівнявши експериментально отриманий ряд відношень $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$ з даними таблиці 4.2. Кожній лінії рентгенограми надати відповідні індекси HKL .
7. Знайти параметр елементарної комірки використавши лінію з якомога більшим (по можливості) брегівським кутом відбиття. Похибку у визначенні параметра знайти за формулою

$\Delta a = a \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta$, де $\Delta \theta$ – похибка при вимірюванні кута θ . Якщо використовують камеру РКД, то для неї оця похибка складе (вградіанах)

Лабораторна робота № 5.

Визначення просторових груп симетрії кубічних кристалів з рентгенограм полікристалів.

Мета роботи: навчитися визначати просторові групи симетрії кубічних кристалів.

Теоретичні відомості

На основі аналізу сукупності дифракційних індексів симетрію кристалу можна охарактеризувати однією з 120 дифракційних груп симетрії, кожна з яких об'єднує в загальному випадку декілька просторових груп. За рентгенівськими даними неможливо встановити наявність в кристалі елементів симетрії без трансляційних переносів: центр симетрії, дзеркальні площини і поворотні осі. Елементи симетрії, які включають в себе трансляційні переноси, які відрізняються від основних трансляцій a, b, c (додаткові трансляції ґратки Браве, площини ковзаючого відбивання, гвинтові осі), виявляють за наявністю характерних погасань дифракційних максимумів.

Закони погасання серед індексів hkl , $hkil$ виявляють тип ґратки Браве; типу $0kl$, hol , $hk0$, hhl , $hh2\bar{h}l$, $h\bar{h}0l$ – наявність площин ковзаючого відбивання; типу $h00$, $0k0$, $00l$, $000l$ – гвинтових осей. (Праві та ліві осі неможливо відрізнити рентгенівськими методами). Правила погасання, які характеризують наявність елементів симетрії наведено в табл. 5.1. Необхідно зазначити, що правила погасання рефлексів загальних типів автоматично включають в себе погасання рефлексів часткових типів незалежно від того, чи вони обумовлені відповідними елементами симетрії чи ні.

До помилкового визначення дифракційної групи симетрії може привести: 1) специфічне розміщення атомів в кристалі, яке веде до

закономірних погасань за відсутності відповідних елементів симетрії; 2) наявність важких атомів в окремому положенні, симетрія якого вище симетрії кристалу в цілому, що веде до псевдо погасань.

Таблиця 5.1. Визначення елементів симетрії кристалу за погасанням дифракційних максимумів

Тип рефлексів	Умови існування рефлексів	Виявлена симетрія	Компоненти переносу	Орієнтація елемента симетрії
<i>hkl</i>	$h + k + l = 2n$	Об'ємоцентрована гратка I	$\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + \frac{c}{2}$	
	$h + k = 2n$	Базоцентрована гратка C	$\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	
	$h + l = 2n$	Базоцентрована гратка B	$\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$	
	$k + l = 2n$	Базоцентрована гратка A	$\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$	
	$\left. \begin{array}{l} h + k = 2n \\ h + l = 2n \\ k + l = 2n \end{array} \right\}$	Гранецентрована гратка F	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{2} + \frac{b}{2} \\ \frac{a}{2} + \frac{c}{2} \\ \frac{b}{2} + \frac{c}{2} \end{array} \right.$	
<i>hkil</i>	$h - k + l = 3n$	Ромбоєдрична гратка R	$\frac{a}{3} - \frac{b}{3} + \frac{c}{3}$	
<i>OkI</i>	$k = 2l$	Площина ковзання <i>b</i>	$\frac{b}{2}$	(100)
	$l = 2n$	Площина ковзання <i>c</i>	$\frac{c}{2}$	(100)
	$k + l = 2n$	Площина ковзання <i>n</i>	$\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$	(100)
	$k + l = 4n$	Площина ковзання <i>d</i>	$\frac{b}{4} + \frac{c}{4}$	(100)

$h0l$	$h = 2n$	Площина ковзання a	$\frac{a}{2}$	(010)
	$l = 2n$	Площина ковзання c	$\frac{c}{2}$	(010)
	$h + l = 2n$	Площина ковзання n	$\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$	(010)
	$h + l = 4n$	Площина ковзання d	$\frac{a}{4} + \frac{c}{4}$	(010)
$nk0$	$h = 2n$	Площина ковзання a	$\frac{a}{2}$	(001)
	$k = 2n$	Площина ковзання b	$\frac{b}{2}$	(001)
	$h + k = 2n$	Площина ковзання n	$\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	(001)
	$h + k = 4n$	Площина ковзання d	$\frac{a}{4} + \frac{b}{4}$	(001)
hhl	$l = 2n$	Площина ковзання c	$\frac{c}{2}$	(1 $\bar{1}$ 0)
hhl	$2h + l = 4n$	Площина ковзання d	$\frac{a}{4} + \frac{b}{4} + \frac{c}{4}$	(1 $\bar{1}$ 0)
$hh2\bar{h}l$	$l = 2n$	Площина ковзання c	$\frac{c}{2}$	(1 $\bar{1}$ 00)
$h\bar{h}0l$	$l = 2n$	Площина ковзання c	$\frac{c}{2}$	(11 $\bar{2}$ 0)
$h\bar{h}0l$	$2h + l = 6n$	Площина ковзання c	$\frac{c}{2}$	(11 $\bar{2}$ 0)
$h00$	$h = 2n$	Гвинтові осі $2_1, 4_2$	$\frac{a}{2}$	[100]
	$h = 4n$	Гвинтові осі $4_1, 4_3$	$\frac{a}{4}$	[100]
$0k0$	$k = 2n$	Гвинтові осі $2_1, 4_2$	$\frac{b}{2}$	[010]
	$k = 4n$	Гвинтові осі $4_1, 4_3$	$\frac{b}{4}$	[010]

00l	$l = 2n$	Гвинтові осі $2_1 4_2$	$\frac{c}{2}$	[001]
	$l = 4n$	Гвинтові осі $4_1 4_3$	$\frac{c}{4}$	[001]
00l	$l = 2n$	Гвинтова вісь 6_6	$\frac{c}{2}$	[0001]
	$l = 3n$	Гвинтові осі $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$	$\frac{c}{3}$	[0001]
	$l = 6n$	Гвинтові осі $6_1, 6_5$	$\frac{c}{6}$	[0001]

Остаточний вибір між просторовими групами симетрії, що входять в одну дифракційну, проводять зазвичай в процесі розшифрування кристалічних структур.

Лабораторна робота № 6.

Прецизійне визначення параметрів елементарної комірки полікристалів.

Мета роботи: ознайомитися з методами прецизійних вимірювань параметрів елементарних комірок полікристалів. Прецизійне визначення параметрів елементарної комірки за допомогою екстраполяційного методу найменших квадратів.

Теоретичні відомості

Для вирішення ряду завдань, пов'язаних з вивченням твердого тіла, необхідно гранично точно визначення періодів кристалічної решітки / 1 /. Вони залежать від температури, від концентрації домішки, напруг, що виникають при пружній деформації. Вимірюючи з великою точністю періоди ґратки при постійній температурі, можна визначити вміст розчиненого елемента в твердому розчині, структурний тип твердого розчину, виміряти пружні напруги в матеріалі. Зіставляючи періоди ґрат одного і того ж речовини, виміряні при різних температурах, знаходять коефіцієнти термічного розширення. За періодами решітки кристалів, загартованих з високих температур, можна оцінити концентрацію вакансій при температурі нагрівання під загартування. Аналізуючи зміна періодів пересиченого твердого розчину при його розпаді, можна встановити закономірності кінетики цього процесу, що викликають істотні зміни властивостей сплаву. Це далеко не повний перелік завдань, які можна вирішувати шляхом точних вимірювань періодів ґратки.

Параметри комірки визначаються шляхом вимірювання межплоскостних відстаней для низки ліній з відомими індексами відображення $hkl / 2 /$. Число ліній повинно бути, принаймні, дорівнює кількості невідомих параметрів. Однак часто достатня інформація (наприклад, про склад твердого розчину)

може бути отримана шляхом вимірювань межплощинним відстані по якій-небудь одній лінії. У будь-якому випадку важливо виміряти міжплощинні відстані з можливо більшою точністю. Знаючи точне значення міжплощинні відстані d , скориставшись квадратичних форм, що зв'язують d^2 і періоди ґрат (таблиця 1/5 /), можна обчислити періоди ґрат для всіх кристалографічних систем.

Таблиця 6.1.

Сингонія	Міжплощинні віддалі d_{hkl}
Кубічна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}$
Тетрагональна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}$
Ромбічна	$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2}$
Ромбоедрична	$\frac{1}{d^2} = \frac{(H^2 + K^2 + L^2) \sin^2 \alpha + 2(HK + KL + HL)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}$
Гексагональна	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(H^2 + KH + K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}$
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	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} [s_{11}H^2 + s_{22}K^2 + s_{33}L^2 + s_{12}HK + s_{23}KL + s_{13}HL]$

Межплощинним відстані визначають експериментально, а індіцювання рентгенограми (тобто приписування індексів hkl дифракційних піків) відомих структурних типів проводять шляхом зіставлення експериментально отриманої рентгенограми з літературними даними або при розрахунку теоретичної дифрактограми. Індіцювання невідомих структур по порошоким даними є дуже складною і не завжди однозначно розв'язуваною завданням для спеціального дослідження. Для кристалів всіх сингоній, крім кубічної, міжплощинні відстані в загальному випадку залежать від усіх лінійних параметрів решітки, і для визначення періодів необхідно

використовувати не менше стількох ліній, скільки різних лінійних параметрів в решітці даної сингонії. Для розрахунку параметрів осередку вибирають відповідне число проіндіцерованих, найбільш чітких, неперекриваючихся, досить інтенсивних ліній. Бажано вибирати лінії в області великих кутів, тому при одній і тій же точності вимірювання кутів $\Delta\theta$ точність визначення межплоскостних відстаней зростає із збільшенням кута відбиття у відповідності з рівнянням:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg } \theta \cdot \Delta\theta$$

Нижче наведені значення $\frac{\Delta d}{d}$ при $\Delta\theta = \pm 0,001$ радіан для вимірювань, проведених по лініях з різними кутами:

θ°	20	40	50	60	70	80	85
$\frac{\Delta d}{d}$	0,275	0,12	0,084	0,058	0,036	0,018	0,009

Високої точності визначення періодів (похибка 0,01 - 0,001%) можна досягти, застосовуючи особливі методи зйомки і обробки результатів вимірювання рентгенограм, так звані прецизійні методи. Досягнення максимальної точності у визначенні періодів ґратки можливо наступними методами:

- 1) використання значень межплоскостних відстаней, визначених з кутів у прецизійної області;
- 2) зменшення похибки в результаті застосування точної експериментальної техніки;
- 3) використання методів графічної або аналітичної екстраполяції.

Мінімальна похибка $\square d / d$ виходить при вимірах під кутами $\square = 80 \square 830$. На жаль, далеко не всі речовини дають на рентгенограмі лінії під такими великими кутами. У цьому випадку для вимірювань слід використовувати лінію під можливо великим кутом \square . Збільшення точності визначення параметрів осередку пов'язано також зі зменшенням випадкових помилок, які

можна врахувати тільки усередненням, і з урахуванням систематичних похибок, якщо відомі причини їх виникнення.

Врахування систематичних похибок при визначенні параметрів решітки зводиться до знаходження залежності систематичних похибок від бреггівського кута θ , що дозволяє провести екстраполяцію до кутів $\theta = 90^\circ$, при яких похибка визначення міжплощинних відстаней стає малою. До випадкових похибок відносяться похибки вимірювання, пов'язані з визначенням положення дифракційної лінії на рентгенограмі. До систематичних відносяться похибки, обумовлені геометрією зйомки і фізичними факторами.

Методика вимірювання кутів відбиття при дифрактометричній реєстрації

В дифрактометрі щілина лічильника рухається по колу. При перетині щілиною лічильника конуса дифрагованих променів виникає пік на дифракційній діаграмі. На дифракційній діаграмі кут 2θ є кутом повороту лічильника - відраховується як координата максимуму піку по осі абсцис. Положення дифракційної лінії може бути визначено з великою точністю, якщо її запис проведено за точками. Координата лінії визначається положенням або її максимуму, або центра ваги. У разі симетричних ліній максимум знаходиться наступним чином. На записаному профілі дифракційної лінії проводять ряд прямих, що з'єднують точки з однаковою інтенсивністю (вимірюваної від лінії фону) і лежать по різні боки максимуму. Отримані відрізки ділять навпіл і через середини проводять пряму до перетину з профілем лінії, яке і визначає положення максимуму ($2\theta_{\max}$) (рис. 6.1).

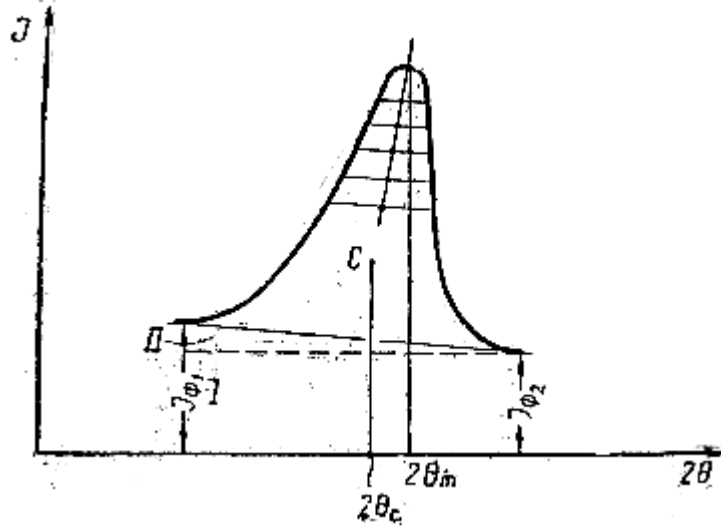


Рис. 6.1. Методика визначення максимуму дифракційного піку

Зміна фону уздовж лінії призводить до зміщення положення максимуму в бік більших θ . Для асиметричних ліній краще визначати центр ваги за формулою:

$$\theta_c = \frac{\int_{\theta_1}^{\theta_2} I(\theta) \cdot \theta \cdot d\theta}{\int_{\theta_1}^{\theta_2} I(\theta) d\theta},$$

Практично θ з визначають наступним чином. Проводять лінію фону. Знаходять точки $2\theta_1$ і $2\theta_2$, в яких профіль лінії зливається з лінією фону. Потім відрізок від $2\theta_1$ до $2\theta_2$ розбивають на n рівних ділянок $\Delta 2\theta$. тоді:

$$2\theta_c = \left(\frac{\sum_{k=1}^n k \cdot I_k}{\sum_{k=1}^n I_k} \right) \Delta 2\theta + 2\theta_1$$

Де $\Delta 2\theta = (2\theta_2 - 2\theta_1) / (n - 1)$, k - номер ділянки, I_k - інтенсивність на даній ділянці, поміряна від лінії фону. Похибка визначення центру ваги пов'язана як з точністю вимірювання інтенсивності, так і з присутністю фону на дифрактограмі. Більш точно з урахуванням фону положення центру тяжіння можна обчислити за формулою:

$$2\theta_c = 2\theta_z - \frac{\Delta 2\theta}{1-r} \cdot \frac{\sum_{k=1}^n k \cdot I_k}{\sum_{k=1}^n I_k} - \frac{rb_0}{\Delta 2\theta} - 1,$$

де $b_0 = \frac{n-1}{3} \cdot \frac{2a+z}{a+z}$ – центр ваги трапецієдального фону; r - відношення

інтегрального фону до інтегральної інтенсивності:

$$r = \frac{(n/2)(a+z)}{\sum_{k=1}^n I_k}$$

a -інтенсивність при $22\theta_a$ а; z -інтенсивність при $2\theta_z$ (вимірювання інтенсивності ведеться від нульового рівня) (рис.6.2).

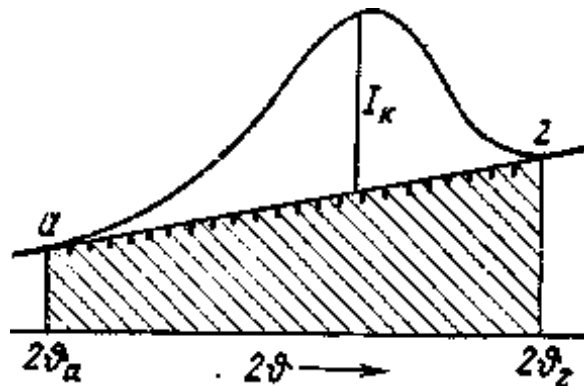


Рис. 6.2. Визначення центру ваги інтерференційної лінії з урахуванням фону

Систематичні похибки можна врахувати різними способами. Розглянемо деякі з них:

1. Точне проведення експерименту. Геометричні умови зйомки дифракційної лінії потрібно вибрати такі, щоб величина систематичної похибки не перевищувала випадкової похибки вимірювань. Для розрахунку необхідно використовувати дифракційні піки в прецизійній області. При всій привабливості цей метод має дуже суттєвий недолік, оскільки призводить до різкого зниження світлосили дифрактометра і відповідного збільшення експозицій.

2. Аналітичний метод. Найбільш просто систематичні похибки можуть бути враховані для центру ваги дифракційного піку:

$$(\theta_c)_{\text{ист}} = (\theta_c)_{\text{изм}} + \sum \Delta\theta_{ci},$$

де $\Delta\theta_{ci}$ -положення центра ваги i -ї інструментальної функції. Щоб скористатися цим рівнянням, необхідно точно знати значення геометричних параметрів зйомки, що не завжди можливо. Неідеально плоска поверхня зразків приводить до невеликого зміщення центру ваги (до $1'$ при $\theta < 30^\circ$), яке не можна розрахувати заздалегідь.

3. Екстраполяційні методи.

Ці методи застосовні головним чином до високосиметричним речовинам, що належать до кубічної, гексагональної або тетрагональної сингонії / 4 /. Для кубічних кристалів з параметром елементарної комірки a можна записати:

$$\Delta a/a_0 = -\text{ctg}\theta \sum \Delta\theta_i = f(\theta),$$

де $\sum \Delta\theta_i$ -сума інструментальних зсувів дифракційної лінії. Тоді величина параметра елементарної комірки дорівнює: $a = a_0[1+f(\theta)]$. При $\theta \rightarrow 90^\circ$, $\text{ctg}\theta \rightarrow 0$ і, отже, $f(\theta) \rightarrow 0$. Крім того, $f(\theta)$ можна представити у вигляді деякої простої функції від кута θ . Наприклад, для центрів тяжіння піків під кутами $\theta > 60^\circ$ з достатньою точністю можна покласти $f(\theta) = \cos^2\theta$. Тоді величина параметра a є лінійною функцією $\cos 2\theta$. Таким чином, потрібно точно виміряти положення декількох піків під кутами $\theta > 60^\circ$ (останній з них повинен мати кут $\theta = 78-82^\circ$), для кожного з них визначити значення параметра елементарної комірки a і відкласти ці значення в залежності від $\cos 2\theta$. Перетин прямої, що з'єднує експериментальні значення параметра a з віссю $\theta = 90^\circ$, визначить значення параметра $a_{\text{екстр}}$, вільний від всіх систематичних похибок, виключаючи похибки через вертикальної расходимости.

4. Використання еталонної речовини. Цим методом отримують рентгенограму суміші досліджуваної речовини з еталонном (як еталон можна

використовувати NaCl, Si, CaF₂), для якого відома величина параметрів елементарної комірки. Для еталонної речовини розраховують величини межплощинних відстаней і потім величини кутів відбиття $\theta_{\text{ист}}^0$, які не будуть збігатися з відповідними $\theta_{\text{вим}}$, отриманими з рентгенограми. Ясно, що істинні значення кутів відбиття для досліджуваної речовини $\theta_{\text{ист}}^0$ можна отримати таким чином:

$$\theta_{\text{ист}}^0 = \theta_{\text{изм}}^0 + \theta'_{\text{ист}} - \theta'_{\text{изм}}$$

Важливо лише, щоб кути θ для лінії досліджуваної речовини і еталона були близькими один до одного. Ця вимога важливо, тому що величина систематичних похибок залежить від кута θ , а для порівнюваних ліній досліджуваного речовини і еталона вона повинна бути приблизно рівною.

Систематичні зміщення дифракційного піку викликаються і рядом фізичних факторів, серед яких найбільш істотні зміни дисперсії і множника Лоренца, поляризації по ширині дифракційного піку, зміна температури зразка під час зйомки та заломлення променів. Зміна температури зразка під час зйомки веде в результаті термічного розширення до зміни параметрів елементарної комірки. Врахувати вплив коливань температури можна, використовуючи спеціальну термостатуючу приставку. Похибки, пов'язані з дисперсією, множителем Лоренца і поляризацією, спотворюють профіль дифракційного піку, однак значення їх мізерно малі і ними можна знехтувати. Для отримання максимальної точності необхідно вводити поправку на заломлення. Вплив заломлення променів таке. Як випливає із загальної теорії інтерференції, в рівняння Вульфа-Брегга повинна входити довжина хвилі променів, що розповсюджуються всередині досліджуваної речовини, а не у вакуумі чи повітрі, тоді як саме остання фігурує в таблицях і використовується в розрахунках. Ця похибка не усувається екстраполяцією, тому що не залежить від кута θ . Похибка, зумовлена заломленням, невелика (~0,003%), але якщо точність визначення періоду решітки перевершує $2 \cdot 10^{-4}$ А, то поправкою на заломлення нехтувати не можна.

Сучасні рентгенографічні методи забезпечені відповідними програмами для індиціювання дифрактограм та уточнення параметрів решітки методом найменших квадратів, що істотно підвищує достовірність результатів, тому при цьому можуть бути використані всі виміряні рефлекси дифрактограми.

Порядок виконання роботи:

1. Підготувати зразки для зйомки на дифрактометрі ДРОН-3 (з числа запропонованих викладачем). Іонні кристали ретельно подрібнити в ступці і завальцювати в кювету. Металеві зразки відшліфувати і відполірувати з одного боку.

2. Встановити зразок у центрі утримувача зразків. За допомогою викладача прописати дифракційні спектри по точках для зразків з кубічною (іонні кристали) і гексагональної (метали) сингонії. Записати отримані дані на дискету, створивши два різних файли.

3. За допомогою програми ORIGIN побудувати дифрактограми для обох зразків, зберігши їх з відповідним розширенням.

4. Користуючись програмою PowderCell провести індиціювання всіх дифракційних піків, присутніх в спектрах.

5. Розрахувати межплощинні відстані для тієї довжини хвилі рентгенівського випромінювання, яка була використана при зйомці.

6. Розрахувати параметри елементарної комірки, використовуючи квадратичні залежності (таблиця 1). Використовувати піки, що знаходяться в прецизійної області або найбільш наближені до неї. Для гексагональної сингонії для розрахунку використовувати пару дифракційних піків з різними індексами Міллера. У цьому випадку розрахунок виробляти за формулами, що одержуються з квадратичних залежностей:

$$a^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{B_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2} - \frac{B_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2}}; \quad c^2 = \frac{A_1 B_2 - A_2 B_1}{\frac{A_1}{d_{H_2 K_2 L_2}^2} - \frac{A_2}{d_{H_1 K_1 L_1}^2}},$$

де $A = H^2 + HK + K^2$ і $B = L^2$.

7. Провести апроксимацію періоду ґратки a для іонних кристалів з кубічної синґонії, шляхом підбору відповідної функції за допомогою будь-якого графічного редактора (Origin або Excel). При цьому розрахунок параметра a здійснити для всіх піків, що відносяться до кубічної синґонії. Побудова проводити в послідовності (a від $\cos 2\theta$) і т.д. Перебір функцій здійснювати до тих пір поки не буде досягнуто максимальне наближення до лінійної залежності. Після підбору функції визначити параметр a при куті 90° .

8. Розрахувати похибки вимірювань.

9. Провести уточнення параметрів елементарної комірки методом найменших квадратів за допомогою програми UnitCell. Запуск програми здійснюється при завантаженні файлу UnitCell.exe. Для розрахунку попередньо створити файл з розширенням. Dat або. Txt (приклад створенням такого файлу наведений в описі програми readme.txt).

10. Порівняти отримані дані з даними, розрахованими без уточнення.

Лабораторна робота № 7.

Рентгенівський якісний фазовий аналіз.

Мета роботи:

- освоїти спосіб розшифровки дифрактограмм на ЕОМ (програма ДРОН);
- розшифрувати отримані в лабораторній роботі 1 рентгенограми;
- провести аналіз впливу різних факторів на фазовий склад зразків.

Теоретичні відомості

У багатьох технічно важливих матеріалах кристалічна речовина знаходиться у вигляді полікристала, і важливо мати можливість вивчати структуру і властивості саме в такому стані. Полікристалічний матеріал складається з дрібних кристаликів. Це може бути агрегат щільно зчеплених між собою дрібних кристалів (наприклад, метали, сплави, мінерали, керамічні матеріали), чи здрібнений порошок даної речовини. Полікристалічна речовина може складатися з кристаликів різних фаз.

За допомогою рентгенографії на полікристалічних зразках можна вирішувати наступні задачі:

- структурний аналіз нескладних структур;
- визначення елементарного складу невідомої речовини;
- дослідження фазових переходів, вивчення стану твердого тіла (кристалічне, аморфне, аморфне з кристалічними включеннями);
- дослідження фазового складу речовини (якісний і кількісний аналізи):
 - якісний - ідентифікація кристалічних фаз на основі властивих їм значень міжплощинних відстаней d_{hkl} і інтенсивності ліній I_{hkl} дифрактограми;
 - кількісний - визначення кількості тих чи інших фаз у суміші:
 - визначення середніх розмірів кристалів, зерен у зразку, функції розподілу їх по розмірам, при проведенні аналізу профілю ліній;

- вивчення внутрішніх напружень: проводять аналіз профілю дифракційних ліній і зміну положення кута для цих ліній;

- вивчення текстур, тобто характеру переважної орієнтації кристалітів.

Кількісний рентгенівський фазовий аналіз (РФА) заснований на залежності інтенсивності дифракційних ліній від вмісту X_i відповідної фази. Порівнюючи експериментальні значення I_{hkl} з еталонними і вводячи необхідні виправлення на фактори, що впливають на інтенсивність, можна визначити вміст фази X_i .

У даній роботі проводиться вивчення якісного методу рентгенівського фазового аналізу, що заснований на тому, що порошкова рентгенограма даної фази характеризується своїм набіром міжплощинних відстаней d_{hkl} і інтенсивностей ліній I_{hkl} , а рентгенограма багатофазного зразка являє собою накладення рентгенограм окремих фаз. Для фазового аналізу необхідно мати довідникові дані значень d_{hkl} і I_{hkl} кожної фази. Ці параметри зібрані в спеціальних довідниках.

Найбільше повно рентгенівські дані приведені в рентгенометричній картотеці (ASTM), що видається Об'єднаним комітетом з дифракційних стандартів. В даний час у цій картотеці наведені дані більш ніж на 40000 неорганічних з'єднань. Існує кілька розробок інформаційних систем на основі ЕОМ для автоматичного проведення якісного фазового аналізу.

Сутність методу рентгенівського фазового аналізу

У методі РФА використовується явище дифракції рентгенівських променів на кристалічних ґратках, застосовується випромінювання з довжиною хвилі λ , порядку величини міжатомних відстаней у кристалі. Якщо будь-який вузол кристалічних ґраток здатний розсіювати падаюче рентгенівське випромінювання, то за певних умов між хвилями, розсіяними окремими електронами внаслідок різниці фаз, виникає сумарна амплітуда розсіювання атомами. При цьому вважається, що:

- електрони атома розсіюють як вільні електрони, тобто не враховується зв'язок з ядром;

- період руху електрона по орбіті набагато більше періоду коливань падаючого випромінювання, тобто розсіювання відбувається на нерухомому електроні.

Інтерпретувати дифракційну картину, одержану за допомогою рентгенівських променів на тривимірній кристалічній ґратці можна подвійно:

- кристал розглядають як сукупність атомних рядів, у цьому випадку дифракцію рентгенівських променів описують рівняннями Лауе (тривимірні ґратки):

$$a (\cos \alpha_p - \cos \alpha_0) = p\lambda, \quad (1.1)$$

$$b (\cos \beta_p - \cos \beta_0) = q\lambda, \quad (1.2)$$

$$c (\cos \gamma_p - \cos \gamma_0) = r\lambda, \quad (1.3)$$

де $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ - кути між осями X, Y, Z і напрямком первинного пучка; $\alpha_p, \beta_p, \gamma_p$ - кути між осями X, Y, Z і напрямком дифракційного пучка; a, b, c - періоди ґраток уздовж осей X, Y, Z; p, q, r - цілі числа; λ - довжина хвилі;

Кристал представляють як просторову структуру, що складається з паралельних, рівновіддалених одна від одної площин (hkl). Відповідно до розташування атомів у кристалічних ґратах систему паралельних площин можна проводити різним чином, при цьому будуть різними відстані d_{hkl} між сусідніми площинами (hkl). Візьмемо одну з таких атомних площин (hkl) і припустимо, що на неї падає під кутом θ рентгенівський промінь. Він буде вільно проходити через одноатомний шар, але за принципом Гюйгенса одночасно має місце і часткове відображення променів під тим же кутом θ . Поширимо це міркування на випадок двох паралельних атомних площин P_1 і P_2 . При заданій величині d_{hkl} різниця ходу між променями складає

$$\delta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1.4)$$

Обидва відбитих променя будуть підсилюватися максимальним чином тільки в тому випадку, коли різниця ходу складає цілу кількість хвиль, тобто за умови

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.5)$$

де λ - довжина хвилі, n - ціле число. Рівняння (1.5) називається рівнянням Вульфа-Брегга, а кут θ - бреггівским кутом.

Розрахунок порошкових рентгенограм

На стрічці самописа в дифрактометрі фіксується крива залежності інтенсивності дифракційного піку від кута відображення 2θ (рис.1.3).

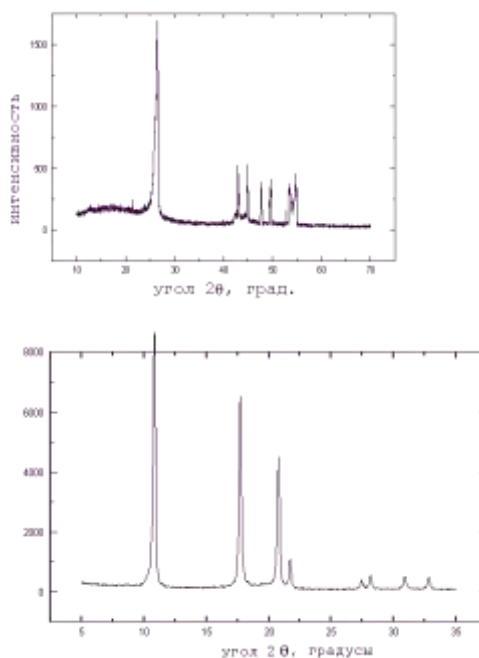


Рисунок 1.3 - Рентгенівський спектр сажі з фулереном і фулерена C_{60}

Розрахунок рентгенограми складається з наступних етапів:

1. Нумерація всіх ліній на рентгенограмі. Фіксуються лінії, у яких відношення $I_{\text{сигн}}/I_{\text{шум}}$ більше 2.

2. Визначення в градусах 2θ положення максимуму інтенсивності кожної лінії. Наприклад, положення в кутах 2θ максимуму лінії 3 дорівнює $73,55^\circ$. Положення піків вимірюють від найближчого штриха з точністю що дорівнює $\Delta\theta = 0.01^\circ$. Велика величина $\Delta\theta$ може привести до значних помилок у визначенні фазового складу зразка.
3. Визначення інтенсивності I ліній. I вимірюється в мм, відлік ведеться від фона спектра.
4. Визначення відносної інтенсивності I/I_0 ліній. Найбільшу інтенсивність піка приймають за 100, інтенсивність інших піків оцінюють у частках від цього значення.

Якісний рентгенівський фазовий аналіз

Кожна фаза має свою кристалічну ґратку і характеризується тільки її властивим набором міжплощинних відстаней d_{hkl} , що визначаються зі формулою (1.5). Рентгенограма багатофазної системи являє собою результат накладення ліній різних фаз. Визначення фазового складу досліджуваної речовини проводять шляхом порівняння експериментального набору значень 2θ , (d_{hkl}) і I/I_0 , знайдених з рентгенівських спектрів, з табличними значеннями d_{hkl} і I/I_0 , що представлені в картотеці ASTM.

Вид інформаційної карти ASTM для графіту

23-64

Graphite C

d 3.36, 2.130, 2.030, 1.678

I/I_0 100 5 50 80 d , ангстрем 2θ , град I/I_0 HKL

Rad.Cu K_α 3.36 26.53 100 002

$\theta = 1.5405$ ангстрем 2.130 42.44 10 100

Sys.Hexagonal 2.030 44.64 50 101

$a_0 = 2.463959$; $c_0 = 6.714$ 1.678 54.70 80 004

пр.гр $R\bar{6}_3/mmc$

Вид інформаційної карти ASTM для алмаза

6-675

Diamond C

d 2.060, 1.261, 1.075

I/I₀ 100 25 16 d, ангстрем 2θ, град I/I₀ HKL

Rad. CuK_α, 2.060 43.95 100 111

θ = K1.5405 ангстрем 1.261 75.37 25 220

Sys. Cubic 1.075 91.63 16 311

a₀ = 3.5667

пр. гр. Fd3m

Міжнародним союзом кристаллографів було прийнято, що дві лінії збігаються, якщо значення d_{hkl} , що відповідають їм, не відрізняються один від одного більш, ніж на 0,03 ангстрема. При проведенні якісного РФА інтенсивність використовується як другий параметр.

Перш ніж приступити до пошуку та ідентифікації фаз, потрібно визначити, із групою з'єднань якого елемента почати пошук. Для цього необхідно знати, з яким матеріалом проводять дослідження, мати дані про хімічний склад, умови одержання, легуючі елементи, режимі термообробки і т.д.

Початкову інформацію про стан речовини можна одержати з зовнішнього вигляду рентгенівських спектрів. Так, добре окристалізований і однорідний по параметрам ґратки матеріал дає вузькі і високі дифракційні піки, погано окристалізований неоднорідний матеріал - широкі і з малою інтенсивністю. Рентгенограма аморфного зразка має характерний вид - це широка лінія, кутова ширина $2\theta = 10 \div 20^\circ$ (рис. 1.4). Варто мати на увазі, що багатофазні системи краще знімати в "м'якому" випромінюванні, тобто з великою довжиною хвилі. При цьому досягається максимальне розділення ліній на рентгенограмме.

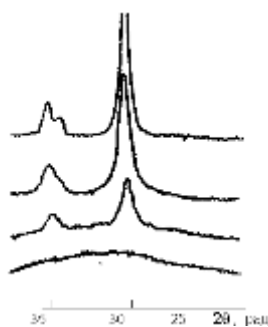


Рисунок 1.4 - Рентгенограма аморфного зразка

Для встановлення типу фаз, що є присутні у досліджуваній системі, із загального ряду отриманих значень міжплощинних відстаней d_{hkl} варто виділити ряди, характерні для кожної з фаз системи окремо, шляхом зіставлення їхній з табличними значеннями. При цьому повинна зберігатися пропорційність інтенсивностей відповідних ліній (табличних і аналізованих для кожної фази). Якщо ж пропорційність десь порушується, то це дає підставу припустити можливість накладення ліній різних фаз, що трапляється досить часто. На величину інтенсивності впливають також статистичні флуктуації, викликані великими кристаллитами, текстура зразка, дрейф апарата і лічильника, абсорбційний фактор. Питання про вплив того чи іншого фактора враховується в кожному конкретному випадку на основі аналізу.

Пошук і ідентифікація фаз починається з найбільш інтенсивної лінії рентгенограми. Визначивши приблизно приналежність її до якоїсь визначеної фази (по збігу міжплощинної відстані), визначають приналежність до цієї фази інших ліній рентгенограми шляхом порівняння з табличними даними. Аналіз проводять із зменшення інтенсивності лінії. Якщо міжплощинні відстані збігаються і співвідношення інтенсивностей для досліджуваної і табличної рентгенограм пропорційні, це означає що фаза ідентифікована вірно. Точно так само аналізують інші лінії рентгенограми. Речовина може бути прийнята як ймовірна фаза, якщо її найбільш сильні лінії збіглися з лініями зразка. Розходження в обмірюваних і табличних міжплощинних відстанях (за межами помилки) можуть бути наслідком

відхилення складу від стехіометричного, утворенням твердого розчину на основі даного з'єднання і т.д. Припустимі в таких випадках розходження між d_{hkl} дослідник установлює на основі додаткових даних чи кристаллохімічних розрахунків. Програма ДРОН дозволяє проводити якісний РФА. Для цього в ЕОМ вносять значення 2θ і I всіх ліній рентгенограми, довжину хвилі, використовувану при записі рентгенограми, і хімічні елементи, що обов'язково входять чи можуть входити до складу зразка і по який потрібно вести пошук кристалічних фаз. Програма видає список фаз, у якому присутні не тільки фази суміші, але і усі фази, спектри яких схожі на спектри фаз суміші, а також фази, що збігаються з заданою точністю зі спектром багатофазного зразка. Проводячи аналіз різних варіантів, отриманих на ЕОМ, вибирають варіант максимального збігу експериментальних і табличних даних d_{hkl} і I . Процедура фазового аналізу вважається закінченою, якщо залишаються не ідентифікованими не більш 2 ÷ 3 ліній. Остаточний висновок про склад можна дати тільки з залученням додаткової інформації.

Порядок виконання роботи:

1. Розрахувати рентгенограму і скласти таблицю експериментальних даних.
2. Ознайомитися з роботою на комп'ютері програм ДРОН, ORIGIN.
3. Ввести в комп'ютер експериментальні значення брегговських кутів 2θ , інтенсивності ліній I , довжину хвилі λ рентгенівського випромінювання.
4. За допомогою програми ДРОН виконати якісний фазовий аналіз досліджуваних матеріалів.
5. Провести аналіз отриманих результатів за допомогою програми ORIGIN.

Вимоги до звіту по лабораторній роботі № 2.

У звіті повинні бути приведені:

- правильно оформлена таблиця експериментальних даних і результатів РФА, отриманих з ВИКОРИСТАННЯМ ПРОГРАМ ДРОН, ORIGIN.

- ретельний аналіз отриманих результатів. До звіту додають рентгенограми досліджуваних зразків, на яких різні кристалічні фази відзначені різним кольором.

Лабораторна робота № 8.

Визначення розмірів когерентно розсіюючих блоків і величини мікродеформацій методом апроксимацій.

Мета роботи: вивчити метод визначення характеристик тонкої структури і встановити їх зв'язок з режимами термічної обробки

Мікроскопічні напруження і блоки кристалічної мозаїки

Для вимірювань напружень другого роду і середнього розміру блоків в металах в даній роботі було використано метод гармонійного аналізу форми рентгенівських ліній (ГАФРЛ). Теоретичні основи методу визначення величини мікроскопічних напружень ε і блоків всередині кристал літної мозаїки D описані в роботі [1]. Вимірювання засновані на тому, що значення ε і D пов'язані з коефіцієнтами Фур'є розкладання профілю рентгенівської лінії в ряд Фур'є.

Наприклад, для алюмінію використовувалося K_{β} - випромінювання кобальтового анода ($\lambda=0,162075$ нм), монохроматизованого з допомогою монокристала графіту. Як робочі інтерференції після попереднього аналізу були вибрані лінії алюмінію (200) і (400). Зйомка проводилася методом накопичення імпульсів в точці з кроком $0,05^{\circ}$. Час накопичення імпульсів в кожній точці складає 10 с. Для обробки даних були розроблені спеціальні програми для РС IBM в середовищі "Origin", "Excel", "Mathcad".

Вимірювання засновані на тому, що значення ε і D пов'язані з коефіцієнтами Фур'є розкладання профілю рентгенівської лінії в ряд Фур'є. Якщо є періодична функція $f(x) = \sum (x+a)$, то вона може бути розкладена в ряд по косинусах і синусах аргументів $2 \pi n x/a$. Тут a - період функції, тобто в нашому випадку довжина інтервалу, в межах якого інтенсивність колоколообразной лінії відмінна від нуля; n - ціле позитивне число – номер коефіцієнта Фур'є; x - координата ділянки розбиття інтервалу.

$$f(x) = A_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \frac{2\pi n x}{a} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin \frac{2\pi n x}{a} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sin \frac{2\pi n x}{a}. \quad (4.1)$$

Або те ж розкладання може бути записано:

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \cos \frac{2\pi n x}{a} + \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n \sin \frac{2\pi n x}{a} \quad (4.2)$$

де ціле n може бути позитивним, негативним або дорівнювати нулю. Тут

$$A_n = A_{-n};$$

$$B_n = -B_{-n}. \quad (4.3)$$

Розкладання (4.1) і (4.2) еквівалентні. Дійсно, зважаючи на парність функції косинуса

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \cos \frac{2\pi n x}{a} = A_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \frac{2\pi n x}{a} \quad (4.4)$$

Залишається довести еквівалентність сум синусоїдальних членів.

$B_0 \cdot \sin(0)$ просто рівно нулю. Далі пари сум

$$\begin{aligned} B_{-n} \cdot \sin \frac{2\pi(-n)x}{a} + B_n \cdot \sin \frac{2\pi(n)x}{a} &= -B_n \cdot \sin \frac{2\pi n x}{a} + B_n \cdot \sin \frac{2\pi n x}{a} \\ &= 2B_n \cdot \sin \frac{2\pi n x}{a}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Практично замість нескінченного ряду (4.5) використовується ряд з кінцевим числом членів, але достатньо великим для того, щоб помилка заміни була допустимою. В даній роботі було прийняте $n = 20$. Замість відношення відрізків x/a у формулах можна брати відношення номера ділянки до числа ділянок усередині інтервалу. Хай dx - ширина ділянки розбиття інтервалу, t - номер ділянки, D - загальне число ділянок. Тоді $x = t \cdot dx$; $a = D \cdot dx$. Звідси $x/a = t/D$. Доцільно розбити інтервал a на 50 ділянок, $D = 50$.

Коефіцієнти Фур'є знаходяться в нашому випадку за наступними формулами:

$$A_0 = \frac{2}{D} \sum_{t=-25}^{25} f(x); \quad A_n = \frac{2}{D} \sum_{t=-25}^{25} f(x) \cos 2\pi n t; \quad B_n = \frac{2}{D} \sum_{t=-25}^{25} f(x) \sin \pi n t \quad (4.6)$$

Для обробки даних була розроблена спеціальна програма для РС ІВМ.

Перша частина програми призначена для визначення коефіцієнтів Фур'є за експериментальними даними вимірювань ординат рентгенівських ліній зразка. В цій же програмі була передбачена перевірка правильності результатів розкладання за допомогою зворотної операції - обчислення всіх ординат шляхом Фур'є - синтезу. При вибраному числі коефіцієнтів Фур'є 20 збіг досвідчених і синтезованих функцій був задовільним. Після вимірювань і розрахунків будувалися робочі графіки профілю рентгенівських ліній, на яких проводилося деяке коректування експериментальних точок. Скоректовані дані знову використовували для розрахунку коефіцієнтів Фур'є. Слід зазначити, що різниця між первинними і скоректованими коефіцієнтами не перевищувала 1 %. Друга частина програми дає можливість обчислювати коефіцієнти Фур'є для кривої, обумовленої тільки фізичним розширенням рентгенівських ліній. Як початкові дані для цієї програми використовувалися скоректовані криві відпаленого зразка-еталона і зразка, після втомного випробування. Одержані коефіцієнти $A_0, A_1, A_2, A_3 \dots$ застосовувалися для подальшої обробки і обчислення структурних параметрів.

Було встановлено, що залежність інтенсивності від кута $I(2\theta)$ добре апроксимується кривою Гауса. Координата центру тяжіння $165,69^\circ$. Як відомо, гаусівський розподіл описується формулою

$$\phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{u^2}{2}}, \quad (4.7)$$

$$\text{де } u = \frac{x - \xi}{\sigma}.$$

Побудова кривої розподілу інтенсивності, обумовленого фізичними факторами

Для з'ясування розподілу інтенсивності, який залежить від фізичних факторів $f(x)$, необхідно з експериментального розподілу інтенсивності

$h(x)$ виключити розподіл інтенсивності, обумовлений геометричними факторами $g(x)$. Розподіл інтенсивності, пов'язаний з геометричними умовами $g(x)$, можна одержати дослідженням еталона, роль фізичних факторів в якому зведена до мінімуму.

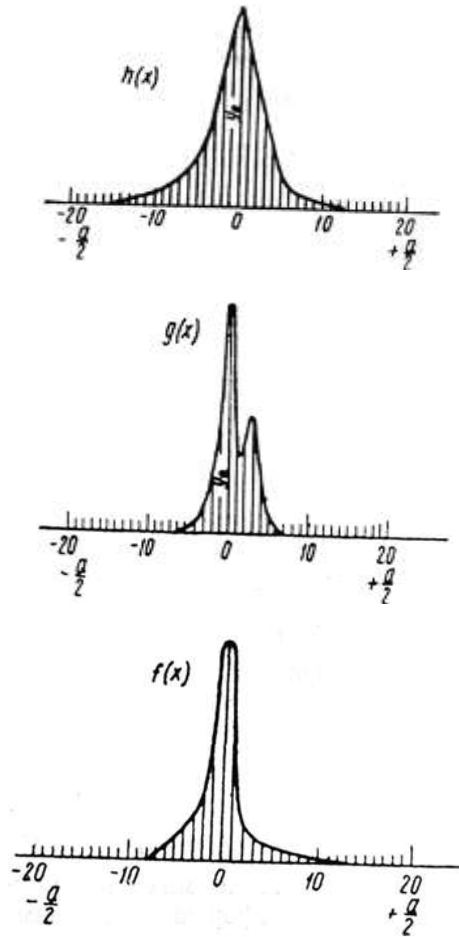


Рисунок 4.1 - Розподіл інтенсивності, обумовлений фізичним станом матеріалу $f(x)$, під дією інструментальних факторів $g(x)$ змінюється сумарним

розподілом $h(x)$. На кінцях інтервалу від $\frac{a}{2}$ до $-\frac{a}{2}$ криві $h(x)$ і $g(x)$ зливаються з фоном ($y_{20} = y_{-20} = 0$)

На рис.4.1 схематично показано розподіл інтенсивності, обумовлений дією фізичних факторів $f(y)$. Ордината y_0 відповідає піку кривої. Можна вважати, що кожна елементарна площа кривої $f(y)$ має розмиття за рахунок

геометричних факторів. Це дозволяє представити сумарну криву $h(x)$ у вигляді:

$$h(x) = \int f(y)g(x-y)dy \quad (4.8)$$

Для знаходження $f(x)$ слід розкласти в ряди Фур'є криві $h(x)$ і $g(x)$, замінивши інтеграл сумою членів цього ряду. Границі підсумовування $\pm \frac{a}{2}$ визначають відстанню від точки $x=0$ до точки, де криві $h(x)$ і $g(x)$ зливаються з фоном. При аналізі двох або декількох відображень вибір інтервалу розкладання для різних ліній NKL доцільно узгоджувати з масштабом оберненої ґратки. Якщо інтервал розкладання для розмитої лінії зразка $H_1K_1L_1$ вибраний $a = \Delta(2\mathcal{G})_{H_1K_1L_1}$, то для лінії $H_2K_2L_2$ слід узяти

$$\Delta(2\mathcal{G})_{H_2K_2L_2} = \Delta(2\mathcal{G})_{H_1K_1L_1} \frac{\cos \mathcal{G}_{H_1K_1L_1}}{\cos \mathcal{G}_{H_2K_2L_2}} \quad (4.9)$$

Ординати кривих при підсумовуванні беруть через певні інтервали. Практично в більшості випадків достатня точність забезпечується у випадку, якщо відрізок a розбити на 40 інтервалів. Але у ряді випадків інтервал підсумовування розбивають і на більшу кількість ділянок. У результаті розкладання кожної функції маємо:

$$h(x) = \frac{H_0}{2} + H_1^D \cos x + H_2^D \cos 2x + \dots + H_n^D \cos nx + H_1^M \sin x + H_2^M \sin 2x + \dots + H_n^M \sin nx; \quad (2a)$$

$$g(x) = \frac{G_0}{2} + G_1^D \cos x + G_2^D \cos 2x + \dots + G_n^D \cos nx + G_1^M \sin x + G_2^M \sin 2x + \dots + G_n^M \sin nx; \quad (2б)$$

$$f(x) = \frac{F_0}{2} + F_1^D \cos x + F_2^D \cos 2x + \dots + F_n^D \cos nx + F_1^M \sin x + F_2^M \sin 2x + \dots + F_n^M \sin nx; \quad (2в)$$

Коефіцієнти кривої істинного розширення $f(x)$ пов'язані з коефіцієнтами кривих $h(x)$ і $g(x)$ залежностями:

$$F_i^D = \frac{1}{a} \frac{H_i^D G_i^D + H_i^M G_i^M}{(G_i^D)^2 + (G_i^M)^2}; \quad (4.10)$$

$$F_i^M = \frac{1}{a} \frac{H_i^M G_i^D - H_i^D G_i^M}{(G_i^D)^2 + (G_i^M)^2};$$

У разі парних функцій (симетричних), коли $f(x) = f(-x)$, уявні члени зникають. Тоді формула (4.3) спрощується:

$$F_i^D = \frac{1}{a} \frac{H_i^D}{G_i^D}, \quad (4.11)$$

де $i = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$

Коефіцієнти H і G визначаються таким чином:

$$H_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} h(x) dx, \quad H_0 = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} h(x) dx = \frac{1}{a} \sum h(x) dx; \quad (4.12a)$$

$$H_i = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} h(x) \cos tx dx = \frac{2}{a} \sum h(x) \cos tx dx. \quad (4.12b)$$

Відповідно

$$G_i = \frac{2}{a} \sum g(x) \cos tx dx \quad (4.13b)$$

$$G_0 = \frac{1}{a} \sum g(x) dx;$$

Визначення H і G (а потім і F) проводиться для значень: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 і 10, тобто. для перших одинадцяти членів ряду Фур'є. Коли коефіцієнти F_0, \dots, F_n знайдені, синтезують криву $f(x)$, складаючи члени ряду $f(x)$ по формулі (2в). Значення $f(x)$, тобто ординати кривої, визначають для ряду значень x . Достатньо точно брати значення x через 9° ; для симетричної функції достатньо обмежитися наступними значеннями x в градусах: 0, 9, 18, 27, 36, 45, 90, 135 і 180. Тоді

$$f(x=0) = \frac{F_0}{2} + F_1 + F_2 + \dots + F_n;$$

$$f(x=9^\circ) = \frac{F_0}{2} + F_1 \cos 9^\circ + F_2 \cos 18^\circ + \dots + F_n \cos nx$$

По знайдених значеннях $f(x)$ будують криву фізичного розширення.

Практична частина

1. Для дифрактометричних кривих вибрати інтервал розкладання і розбити цей інтервал (від $-\pi$ до $+\pi$) на 40 частин відповідно. Ординати для $x = 0$ провести через піки кривих $h(x)$ і $g(x)$.

2. Виміряти ординати (y') кривих $h(x)$ і $g(x)$ для кожного t і записати їх в табл. 4.1.

3. Нормувати ординати на 100, тобто прийняти $y = 100$ для $X = 0$.

4. Помножити нормовані ординати на $\cos x$; $\cos 2x$; $\cos 3x$, де $x = \frac{a}{40} = \frac{360}{40} = 9^\circ$.

Результати розрахунку $y \cos tx$ записати в таблицю.

5. Визначити значення H_0 і G_0 використовуючи (5а) або (6а). Для цього підсумувати значення і розділити суму на 40, тобто, наприклад:

$$H_0 = \frac{\sum y}{40}$$

6. Визначити значення H_i і G_i .

7. Визначити коефіцієнти F_0 і F_i по рівнянню (4.3) або по рівнянню (4.4).

Визначення коефіцієнтів Фур'є функції розподілу інтенсивності ліній *HKL*

Зразок

	n	y	$y \cos x$	$y \cos 2x$	$y \cos 3x$	$y \cos 4x$	$y \cos 5x$	$y \cos 6x$	$y \cos 7x$	$y \cos 8x$	$y \cos 9x$
			9°	18°	27°	36°	45°	54°	63°	72°	81°
		100									
17											
-12											
-11											
-10											
9											
1											

8. Нормувати набуті значення F_i на 1, тобто прийняти $F_0 = 1$, і побудувати залежність $F_i = \varphi(i)$.

9. Визначити значення $f(x)$ для заданих x ($0, 9, 18, 27, 36, 45, 90, 135$ і 180°) і побудувати криву $f(x)$. Цю операцію виконують тільки при виборі математичної функції, що апроксимує криву $f(x)$.

Завдання

Визначити істинну форму кривої розподілу інтенсивності:

- 1) ліній (111) і (222) деформованого нікелю;
- 2) ліній (200) і (400) деформованого нікелю.

Визначення розміру блоків (областей когерентного розсіювання рентгенівських променів) і мікрдеформацій кристалічних ґраток (мікронапружень)

Рентгенограму можна розглядати як своєрідну проекцію перерізу оберненої ґратки, яка по відношенню до кристала є Фур'є- простором. Взаємне розташування рефлексів на рентгенограмі і відповідно максимумів інтенсивності або вузлів оберненої ґратки визначається кристалічною структурою об'єкту. Розподіл інтенсивності біля вузлів оберненої ґратки (або розміри і форма рефлексів на рентгенограмі) залежить від порушень кристалічної структури, зокрема від того, що розміри кристалів обмежені, а також від мікрдеформацій кристалічних ґраток. Для нескінченно великого кристала з ідеальним розташуванням атомів вузли оберненої ґратки будуть математичними точками. При цьому при видаленні від вузла інтенсивність максимумів буде гранично різко зменшуватися до нуля.

У разі дисперсного кристала або кристала, що містить внутрішні дефекти, вузли оберненої ґратки і власне рефлекси рентгенограми характеризуються деяким розмиттям або розширенням (рис. 3).

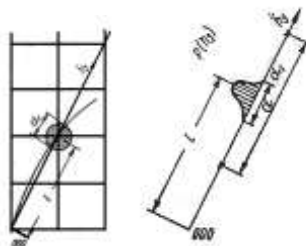


Рисунок 4.3 - Схема, що показує переріз вузла оберненої ґратки (HKL) і $(00L)$ сферою відображення. Зліва показаний напрям \bar{h}_3 і розподіл інтенсивності $P(\bar{h}_3)$ біля цього вузла уздовж напрямку \bar{h}_3

Фур'є- перетворення розташування вузлів простору оберненої ґратки дає уявлення про періодичне розташування атомів в кристалі, а Фур'є-перетворення розподілу інтенсивності біля вузлів оберненої ґратки дає уявлення про порушення кристалічної структури, що викликали розмиття цих вузлів.

Якщо розглядати кристал, що складається з правильно розташованих колон комірок уздовж напрямку координатної осі a_3 (рис. 4.4), то розподіл інтенсивності при відбитті площинами, перпендикулярними (тобто для відображень з індексами $00L$ - відповідним перетворенням координат будь-який вузол можна представити як вузол $(00L)$. В робочих формулах, що приводяться далі, для кубічної сингонії фігурують індекси звичної (кубічної) системи координат), можна представити у вигляді:

$$P_{h_3} = P_{2\theta} = K(\vartheta)N \sum_n \{F_n^D \cos 2\pi n h_3 + F_n^M \sin 2\pi n h_3\}, \quad (4.15)$$

$$\text{де } F_n^D = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi / Z_n \rangle; \quad F_n^M = \frac{N_n}{N_3} \langle \sin 2\pi n h_3 \rangle.$$

N_n - середнє число пар комірок в колоні, розділених n комірками;

N_3 - середнє число комірок в колоні;

Z_n - зсув центру комірки, виражений в частках a_3 ;

h_3 - поточна координата оберненої ґратки уздовж осі a_3 .

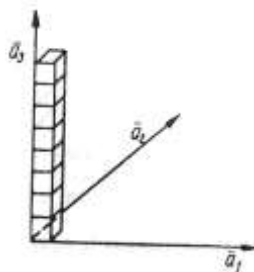


Рисунок 4.4 - Схема кристала, побудованого із колони комірок уздовж осі a_3

Підсумовування по n означає підсумовування амплітуд, розсіяних комірками, віддаленими одна від одної на відстані na_3 (Å) (a_3 - період ґратки уздовж осі 3 таким чином, що n - число комірок, що розділяють дві заданих).

Якщо кристал нескінченно великий, то n може приймати значення від $-\infty$ до $+\infty$, включаючи нуль.

При заданому значенні n відстань між комірками може відрізнятися від na_3 через напруження в кристалічних ґратках; z_n - величина відповідних зсувів атомів в частках періоду ґратки.

Постійна K - множник, що враховує число колон в кристалі, які розсіюють адитивно. Таким чином рівняння (4.7) враховує вплив на розподіл інтенсивності розміру когерентно розсіючої області $N_3 a_3$ блоку або кристала і величини мікродеформації кристалічних ґраток $\Delta L_n = z_n a_3$ (Å), що відноситься до відстані в кристалі $n a_3$ (Å), тобто відносної мікродеформації $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$. Для симетричної лінії фізичного розширення $F_n^M = 0$. Можна показати, що

$$F_n^D = \frac{N_n}{N_3} \exp[-2\pi^2 l^2 \langle z_n^2 \rangle] = A_n^{\delta l} \cdot A_n^{mi} = A_n^{ob},$$

тут $A_n^{\delta l}$ - залежить тільки від малості розміру блоків або точніше від розміру областей когерентного розсіяння $D_{окр}$, а A_n^{mi} - від величини мікроспотворень ґратки $\langle z_n^2 \rangle$:

$$\ln A_n^{ob} = \ln A_n^{\delta l} - 2\pi^2 l^2 \langle z_n^2 \rangle \quad (4.15)$$

Видно, що $\ln A_n^{\delta l}$ не залежить від l^2 , тому, якщо одержати $\ln A_n^{ob}$ для декількох ліній дебаєграми, то можна знайти $\ln A_n^{\delta l}$ і $\ln A_n^{mi}$, побудувавши графік в координатах $\ln A_n^{ob} - l^2$ для різних n (щоб уникнути непорозумінь

через можливі ефекти анізотропії звичайно беруть лінії, що розрізняються лише порядком відображення) (рис. 4.5).

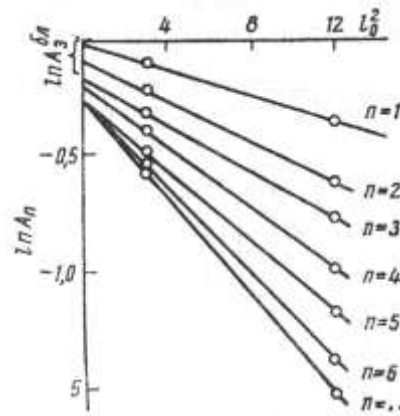


Рисунок 4.5 - Залежність $\ln A_n$ від $(H^2 + K^2 + L^2)$ для визначення \bar{Z}_n^2 і $A_n^{\delta, l}$

Номер коефіцієнта Фур'є n пов'язаний з відстанню в кристалічних ґратках L_n наступним виразом:

$$L_n = \frac{2tg\vartheta}{\Delta(2\vartheta)_{pad}} d_{HKL} n, \quad (4.17)$$

де $\Delta(2\vartheta)_{pad}$ - величина експериментального інтервалу розкладання в радіанах, вибрана для різних ліній. З огляду на те, що

$$N_n = \sum_{i=n}^{\infty} |i-n| p_i \quad (4.18)$$

(p_i - частка колон комірок, що містять i).

$$A_n^{\delta, l} = \frac{N_n}{N_3} = \frac{1}{N_3} \sum_{i=n}^{\infty} |i-n| p_i = \frac{1}{N_3} \int_{n=i}^{\infty} |i-n| p_i di \quad (4.19)$$

Тоді

$$\frac{dA_{L_n}^{\delta, l}}{dL_n} = \frac{1}{d_{HKL}} \cdot \frac{dA_n^{\delta, l}}{dn} = -\frac{1}{N_3 d_{HKL}} \int_n^{\infty} p_i di, \quad (20)$$

$$a \left(\frac{dA_{L_n}^{\delta, l}}{dL_n} \right)_{L_n=0} = -\frac{1}{N_3 d_{HKL}} = -\frac{1}{D_{o.k.p.}}$$

Таким чином, побудувавши графік $A_{L_n}^{\delta, l} = f(L_n)$ і провівши дотичну при $L_n = 0$, можна знайти $D_{o.k.p.}$ (Звичайно замість дотичної проводять січну через значення $A_{L_1}^{\delta, l}$ і $A_{L_2}^{\delta, l}$. Взагалі кажучи, висновок рівняння (4.12) не строгий. Було

показано (В. В. Кукіль, 1963), що заміна суми у виразі (4.10) на інтеграл приводить до неперіодичної функції розподілу інтенсивності $I(h_3) = I(h_3 + 1)$. Ним одержано з формули (4.4) строгий вираз:

$$\frac{1}{D_{o.k.p.}} = 1 - A_{L_1}^{\bar{\sigma}_l} (A_{L_0}^{\bar{\sigma}_l} = 1)$$

Очевидно, що при відсутності областей когерентного розсіяння розміром менш ніж $L_n = na_3$, справедлива рівність

$$\frac{1}{D_{o.k.p.}} = 1 - A_{L_1}^{\bar{\sigma}_l} = A_{L_1}^{\bar{\sigma}_l} - A_{L_2}^{\bar{\sigma}_l} = \dots = A_{L_{n-1}}^{\bar{\sigma}_l} - A_{L_n}^{\bar{\sigma}_l},$$

а, значить, принаймні, значення $A_{L_n}^{\bar{\sigma}_l}$ при $n=1, 2, 3$ майже завжди повинні лежати на одній прямій, по куту нахилу якої можна визначити $D_{o.k.p.}$. Оскільки в практиці гармонійного аналізу дуже часто через «крюк ефекту», пов'язаного з не врахуванням «хвостів» дифракційних ліній, що перекриваються, і відповідно із заниженням значення коефіцієнта A_0 , проводять пряму через значення $A_{L_1}^{\bar{\sigma}_l}$ і $A_{L_2}^{\bar{\sigma}_l}$, тобто по суті справи використовується співвідношення

$$A_{L_1}^{\bar{\sigma}_l} - A_{L_2}^{\bar{\sigma}_l} = \frac{1}{D_{o.k.p.}}, \text{ а не } d\left(\frac{dA_{L_n}^{\bar{\sigma}_l}}{dL_n}\right)_{L_n=0} = -\frac{1}{D_{o.k.p.}}.$$

Якщо ж визначити значення $\ln A_{L_n}^{mi}$ для різних L_n , то підрахувавши

$$\sqrt{\langle \Delta L_{L_n}^2 \rangle} \text{ и } \sqrt{\langle \Delta \varepsilon_{L_n}^2 \rangle} = \frac{\sqrt{\langle \Delta L_{L_n}^2 \rangle}}{L_n} \quad (4.21)$$

легко побудувати графік $\sqrt{\langle \Delta \varepsilon_{L_n}^2 \rangle} = f(L_n)$.

Потім величину середньоквадратичної деформації визначають за формулою

$$\sqrt{\langle \Delta L_{L_n}^2 \rangle} = \frac{d_{HKL}}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{-\ln A_n^{mi}} \quad (4.22)$$

Практична частина

Для кількісної оцінки залишкових напружень II - роду необхідне вимірювання кратних дифракційних піків і наявність бездефектного зразка.

Вимірювання виконувалися на кобальтовій трубці (K_β- лінія) при прискорюючій напрузі 30 кВ і струмі 30 мА. Площа аналізованої ділянки поверхні зразка складала 1×10 мм². Здійснювалося однократне сканування з кроком 0,1 град і постійної часу 10 с. Дані, одержані на рентгенівському дифрактометрі, оброблялися в програмі “Origin”. Проводилися наступні операції: згладжування кривих; віднімання фону; апроксимація по Гаусу; розрахунок центру тяжкості піків. При розрахунку напружень по п'яти точках, використовували модуль Юнга $E = 11,7 \cdot 10^{10}$ Па і коефіцієнт Пуассона $\nu = 0,3$.

1. Записати коефіцієнти $F = A_n^{ob}$ ряду Фур'є розподілу інтенсивності, обумовленого тільки фізичними факторами для двох або більш відображень різного порядку (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 - Відображення (HKL)

i	$F_{n_i}^D$	$F_{n_i}^M$	$F_n = \sqrt{(F_{n_i}^D)^2 + (F_{n_i}^M)^2}$	$A_{n_i}^{ob} = F_{n_{норм}}$
0				$A_0 = 1$
1				$\frac{A_1}{A_0} =$
2				$\frac{A_2}{A_0} =$
...				

2. Визначити масштаб L_n по рівнянню (9) і побудувати залежність $A_{L_n} = f(L_n)$ для всіх зареєстрованих порядків відображення. Для подальших розрахунків використовувати значення $A_{L_n}^{ob}$ для різних ліній, відповідні однаковому значенню $L_n = L_1 n$ ($n=1, 2 \dots 6$).

3. Побудувати залежність $(\ln A_{L_n}^{ob})$ від $l^2 = H^2 + K^2 + L^2$ для різних L_n і по відрізьку, що відсікається на осі ординат, визначити $\ln A_{L_n}^{ob}$. Потім знайти $\ln A_{L_n}^{mu} = \ln A_{L_n}^{ob} - \ln A_{L_n}^{ol}$. Результати розрахунку занести в таблицю 4.2.

Таблиця 4.2 - Результати розрахунків

Індекси інтерфер	L_n	$\ln A_{L_n}^{ob}$	$\ln A_{L_n}^{ol}$	$A_{L_n}^{ol}$	$-\ln A_{L_n}^{mu}$	$\sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle}$	$\sqrt{\langle \Delta \epsilon_{L_n}^2 \rangle}$
	0				---	---	---
	L_1				---	--	---
	$2L_1$				---	---	---
<i>HKL</i>	...						
	$6L_1$				---	---	---
	0		---	---			
	L_1		---	---			
	$2L_1$		--	---			
<i>2H2K2L</i>	...						
	$6L_1$		---	---			

4. Побудувати графік $A_{L_n}^{ol} = f(L_n)$ і, провести січну через $A_{L_1}^{ol}$ та $A_{L_2}^{ol}$ і також бажано $A_{L_3}^{ol}$, і знайти величину відрізьку, що відсікається на осі абсцис відрізьку, саме він дорівнює середньому значенню $D_{o.k.p.}$.

5. Побудувати криві розподілу $\sqrt{\langle \Delta L^2 \rangle}$ і $\sqrt{\langle \Delta \epsilon^2 \rangle}$.

6. Знайти $D_{o.k.p.}$ і $\sqrt{\langle \Delta \epsilon_{L_n}^2 \rangle} = f(L_n)$: а) для металів (наприклад, нікелю, вольфраму, міді), деформованих плющенням на 50 – 90 %; б) для порошкових зразків з цих металів.

