

Дифракционные методы исследования материалов

Содержание

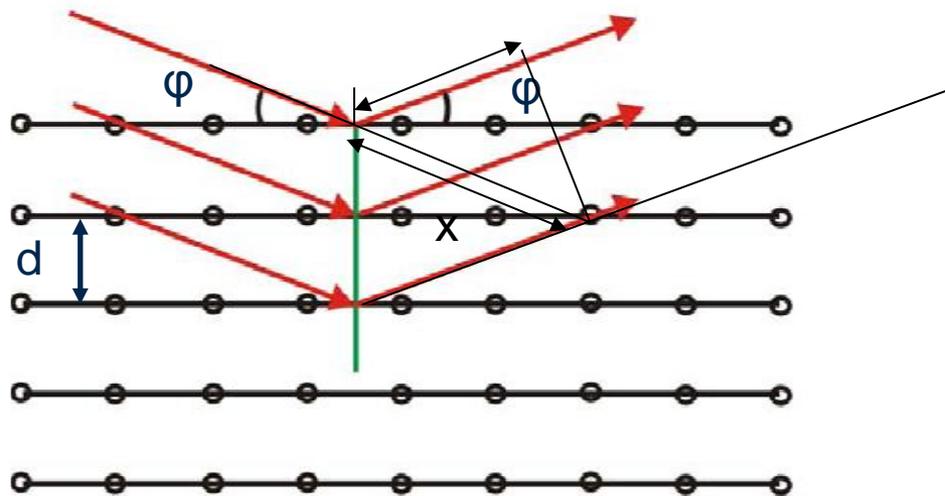
- 1. Дифракция рентгеновского излучения**
- 2. Дифракция электронов**
- 3. Дифракция тепловых нейтронов**

Дифракционные методы используются для исследования фазового состава и структуры кристаллических материалов. Они основаны на дифракции различных типов волн на периодической решетке кристалла. Кристалл при этом рассматривают как набор атомных плоскостей, от которых падающий луч отражается с соблюдением равенства углов падения и отражения. Несложный вывод позволяет для геометрии дифрагированного луча получить уравнение Брегга - Вульфа:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta_{hkh},$$

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \Theta_{hkh}$$

где d_{hkl} - расстояние (деленное на целое число n — порядок рассеяния, являющееся общим множителем чисел h, k, l) между параллельными атомными плоскостями с индексами Миллера h, k, l ; расстояние d_{hkl} однозначно определяется симметрией и размерами элементарной ячейки; Θ_{hkl} — угол между падающим лучом и нормалью к плоскостям (1/2 угла между падающим и отраженным лучами).



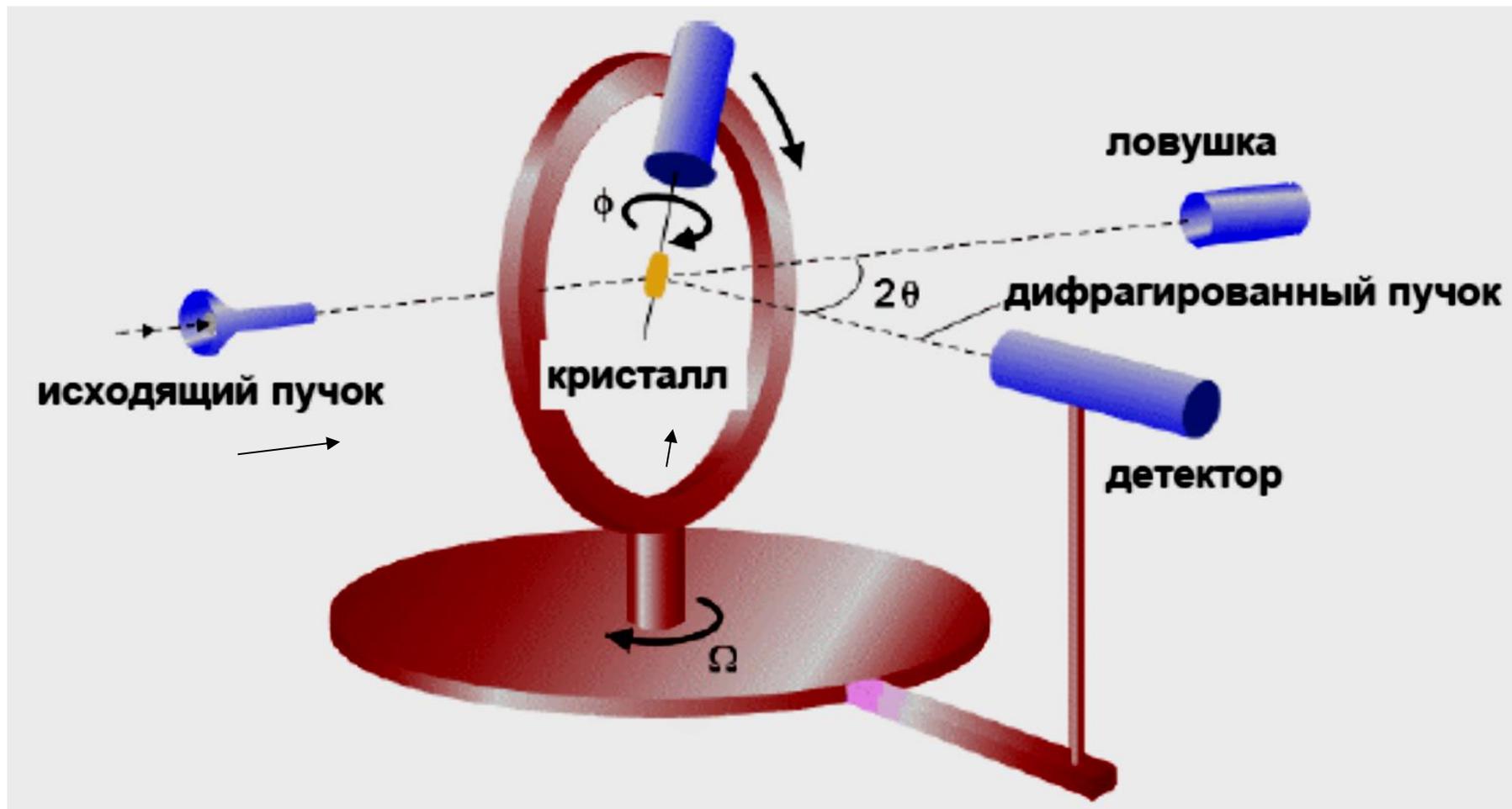
Уравнение Брэгга выводится в предположении, что плоскости атомов, ответственные за дифракционный пик, ведут себя как частично отражающие зеркала, а угол падения φ равен углу отражения. Это оправдано тем, что для рентгеновского излучения коэффициент преломления практически совпадает с единицей.

1. Дифракция рентгеновского излучения



Наиболее распространенным (в первую очередь из-за своей доступности) является дифракция характеристического рентгеновского излучения. Для получения такого излучения используют рентгеновские трубки разного типа, в которых разогнанные до энергии порядка 40 кэВ электроны бомбардируют мишени (аноды) из различных металлов (наиболее распространены аноды из Cu, Co, Fe, Cr и Mo). Это приводит к появлению характеристических спектров излучения.

Рентгеновский дифрактометр состоит из источника излучения, систем фокусировки луча и регулировки положения и ориентации образца, системы детекции и системы анализа.



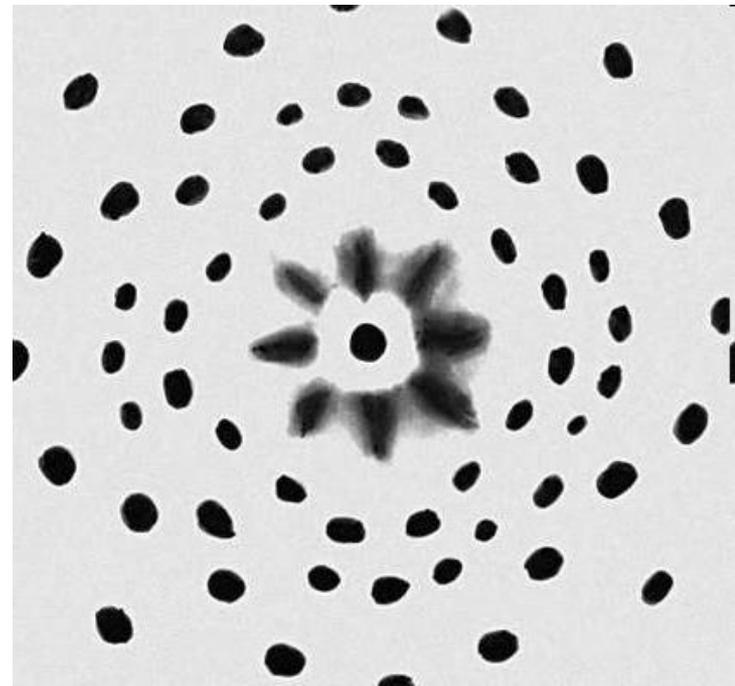
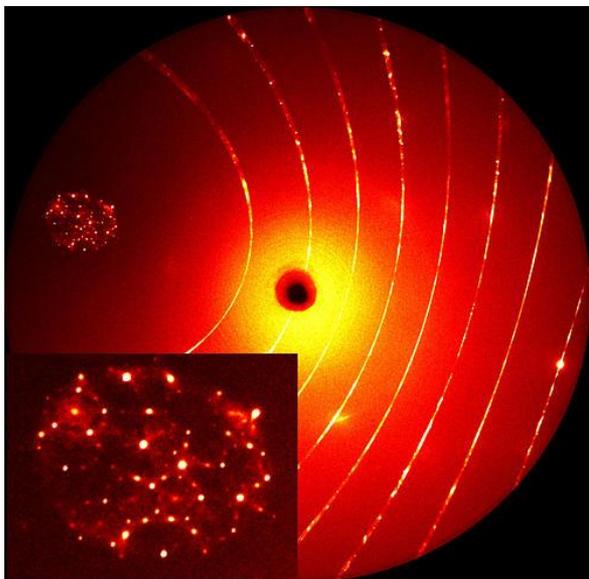
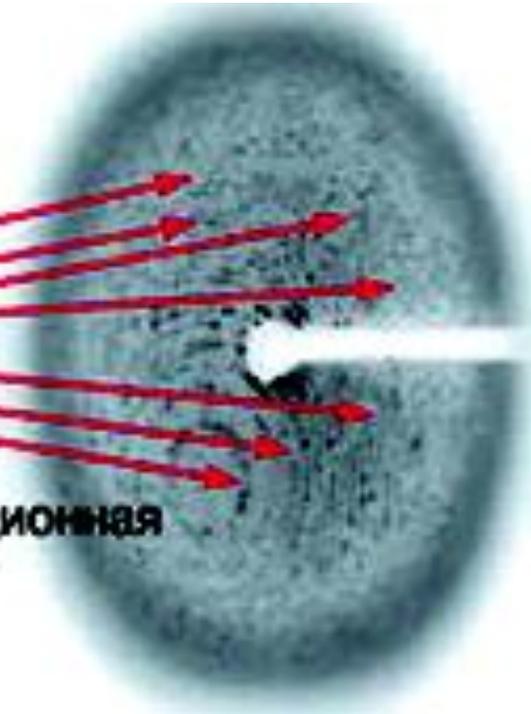
Поскольку положение дифракционных линий характеризует геометрию элементарной ячейки, а их интенсивность - расположение в ней атомов, то совокупность этих данных можно рассматривать как «рентгенографический паспорт» кристаллической фазы. Тогда анализ наличия в образце тех или иных фаз может быть сведен к сравнению экспериментальной дифрактограммы с эталонными, представленными в базе данных. Наиболее полной и регулярно пополняемой является база дифракционных стандартов PDF2 ICDD (ранее - PDF JCPDS, еще ранее - ASTM), содержащая информацию о почти сотне тысяч неорганических и органических кристаллических фаз. Сейчас распространение базы происходит преимущественно в электронном виде, и поиск проводится с использованием разных алгоритмов автоматизации.

Рентгеновские
лучи

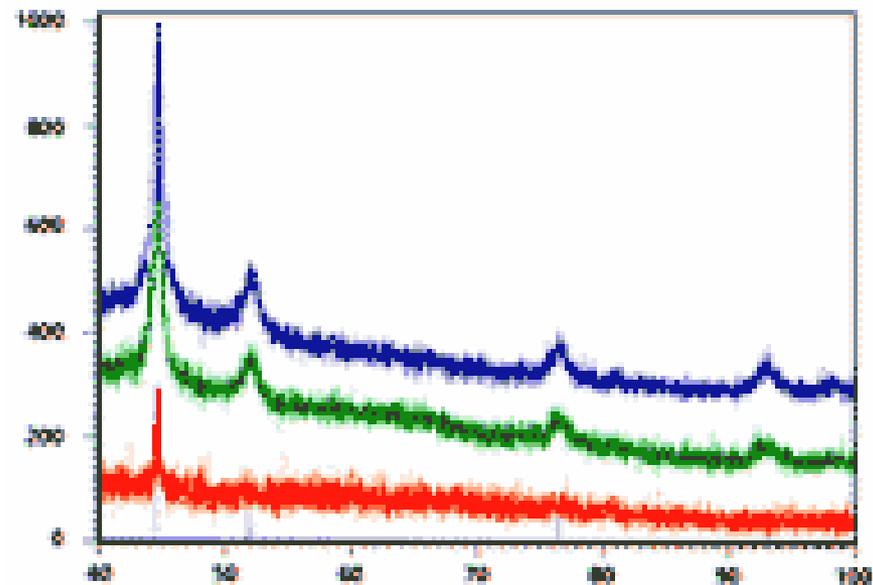
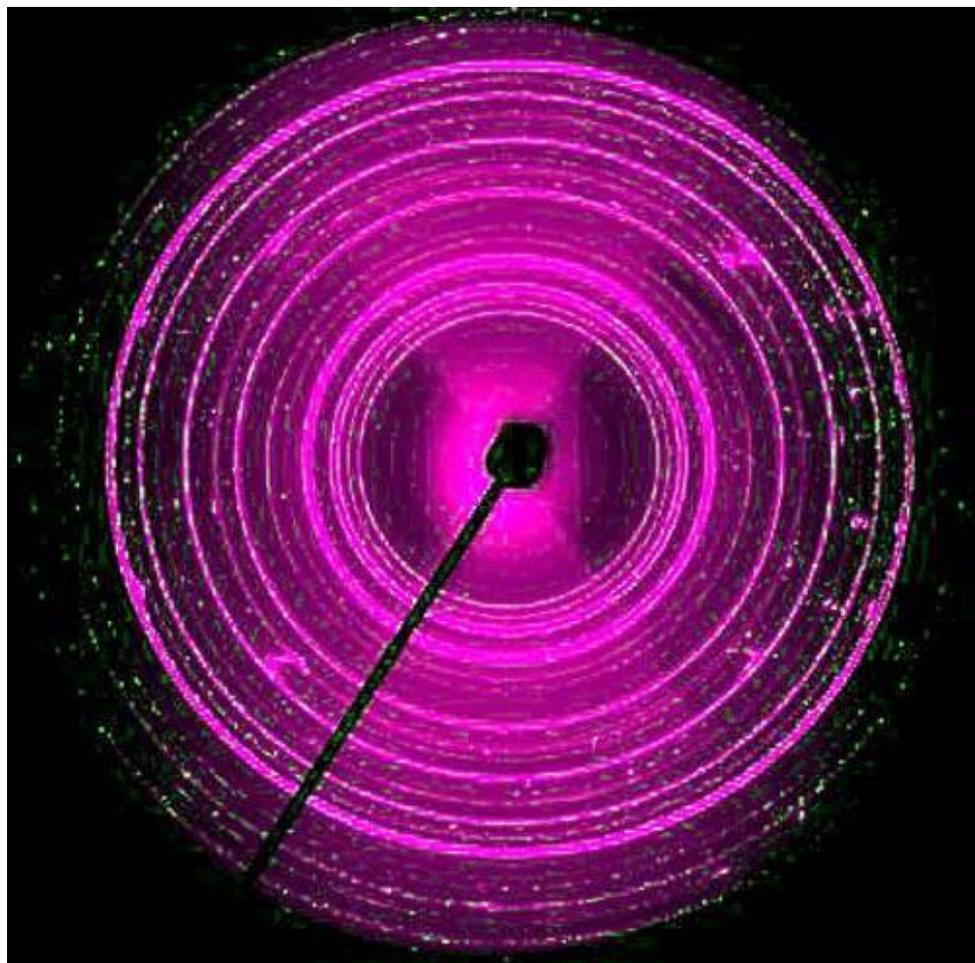


Кристалл

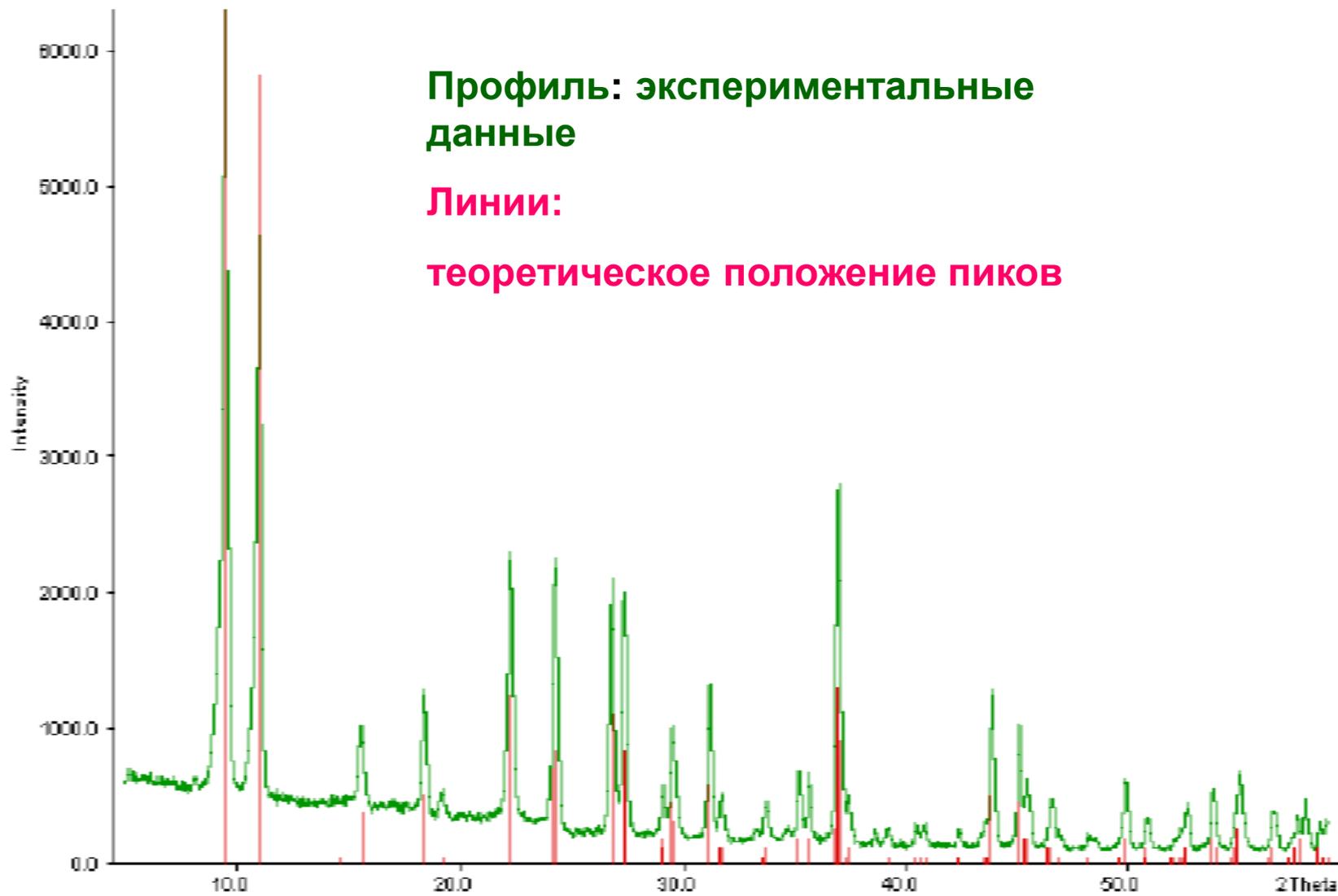
Дифракционная
картина



Дифрактограммы



I, относительные единицы

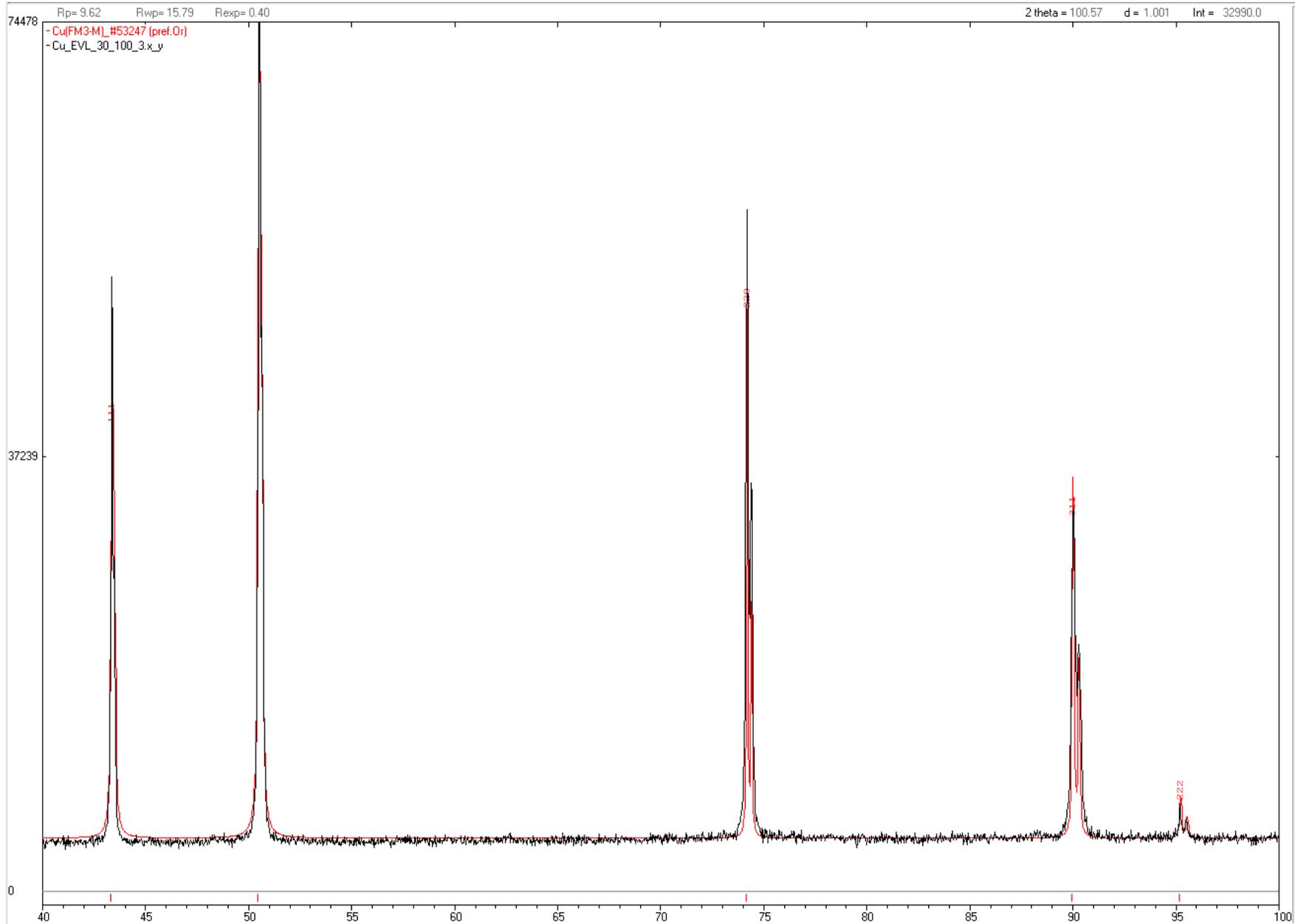


Профиль: экспериментальные
данные

Линии:

теоретическое положение пиков

Угол 2θ



Участок дифрактограммы меди, обработанной высокоинтенсивным электронным пучком.

Основные возможности рентгенофазового анализа

- 1) Качественный и количественный фазовый анализ;
 - 2) Провести расчеты параметров кристаллических ячеек обнаруженных фаз;
 - 3) Провести расчеты размеров блоков мозаики (Области когерентного рассеяния);
 - 4) Провести расчеты локальной деформаций кристаллических ячеек обнаруженных фаз;
 - 5) Провести расчеты упругих констант обнаруженных фаз;
 - 6) Провести анализ расположения атомов в кристаллической решетке;
 - 7) Провести расчеты степени порядка в расположении атомов
- и осуществить многое другое.

2. Дифракция электронов

Метод электронной дифракции реализуется чаще всего в просвечивающих микроскопах, в которых электроны линейно разгоняются до энергий 100 - 1000 кэВ. Пучок электронов фокусируется при помощи системы электромагнитных линз и затем проходит сквозь специальным образом приготовленный тонкий образец, где и происходит процесс дифракции.

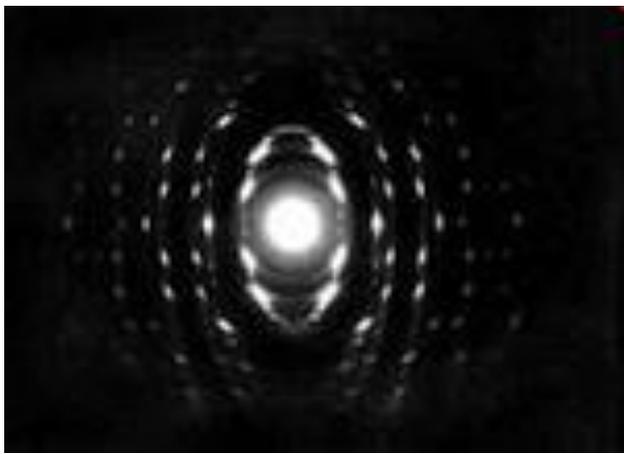
Электронная дифракция как метод структурного анализа неорганических соединений обладает рядом специфических черт:

для получения необходимой структурной информации образец вещества может иметь поперечные размеры порядка 1 мкм.

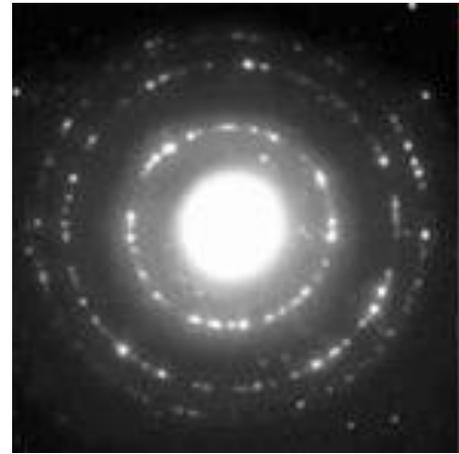
К недостаткам метода (по сравнению с рентгеноструктурным анализом) могут быть отнесены:

значительно меньшая точность определения межплоскостных расстояний (относительная точность порядка 2 — 5 %);

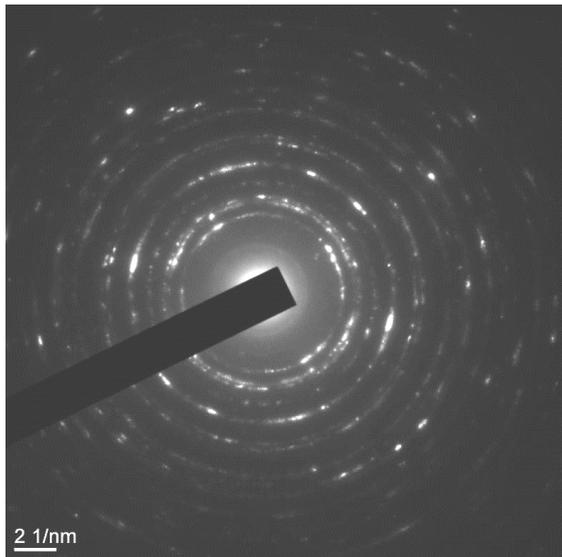
локальность метода - при получении интегральной информации об образце возможна некоторая степень произвола оператора.



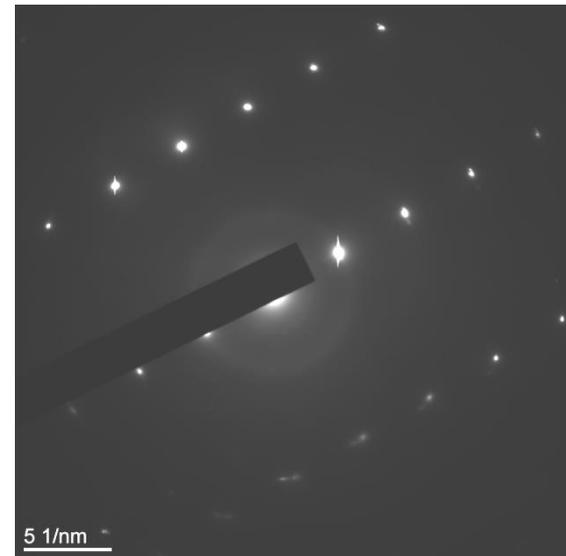
Микроэлектронোগрамма
материала с текстурой



Микроэлектронোগрамма
порошка



Микроэлектронোগрамма
нанокристаллического
материала



Микроэлектронোগрамма
монокристалла

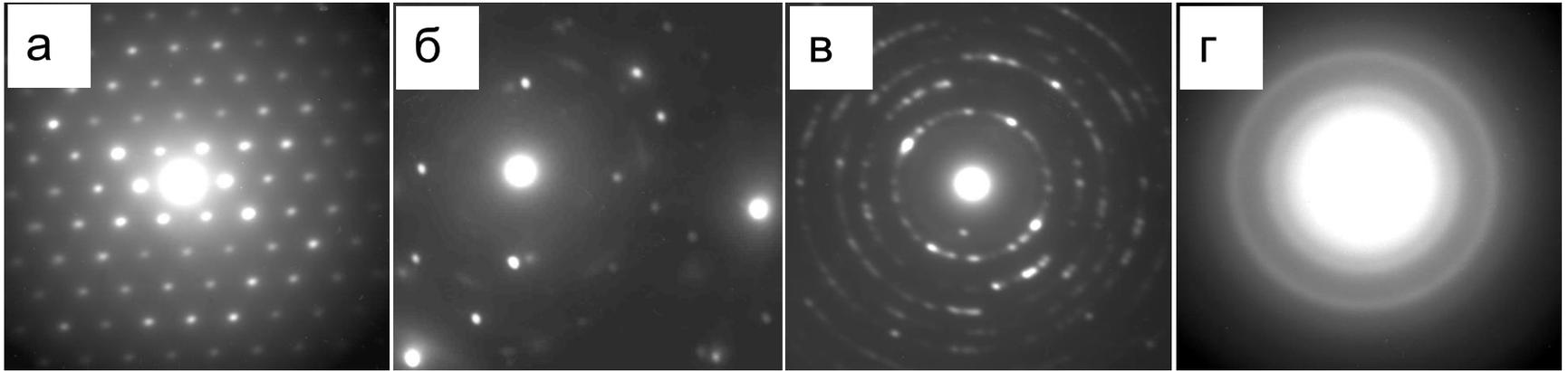
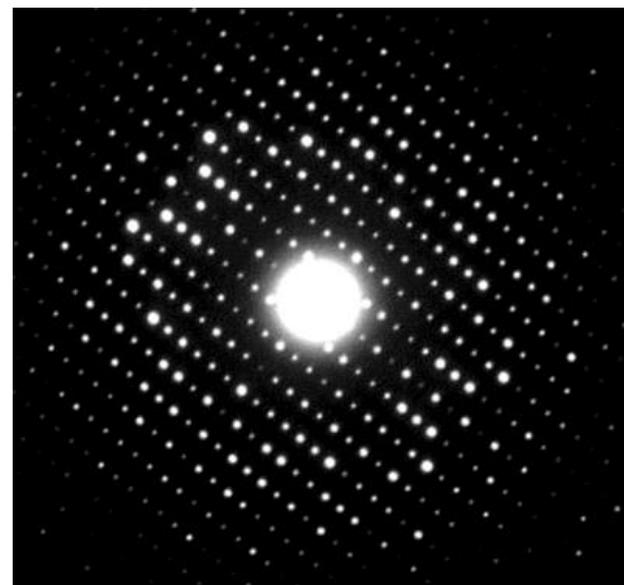
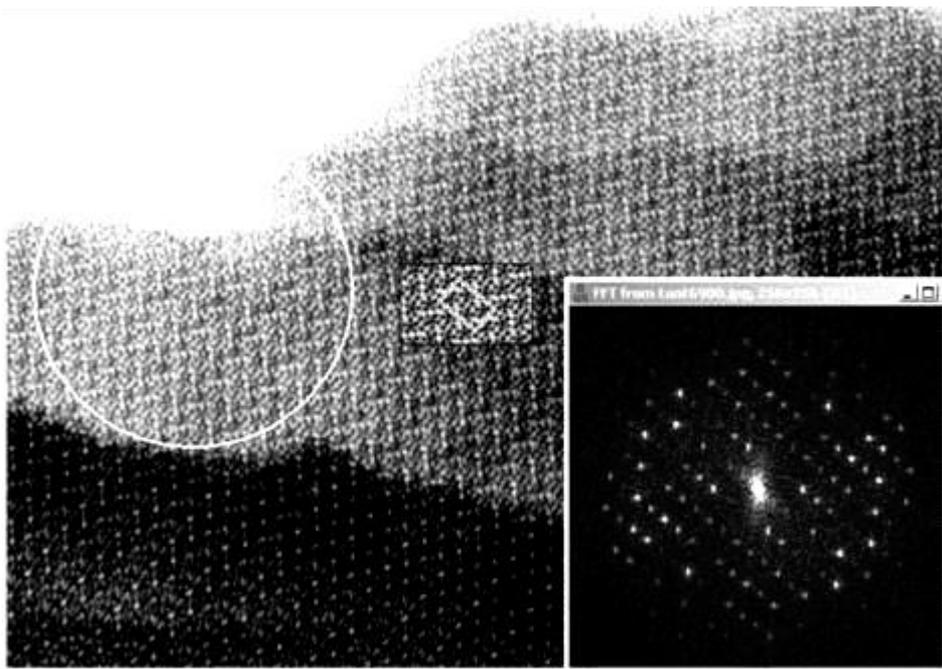


Рис.1. Характерные микродифракционные картины (МДК), полученные с монокристалла (а), поликристалла (б), нанокристаллического материала (в) и аморфного материала (г).



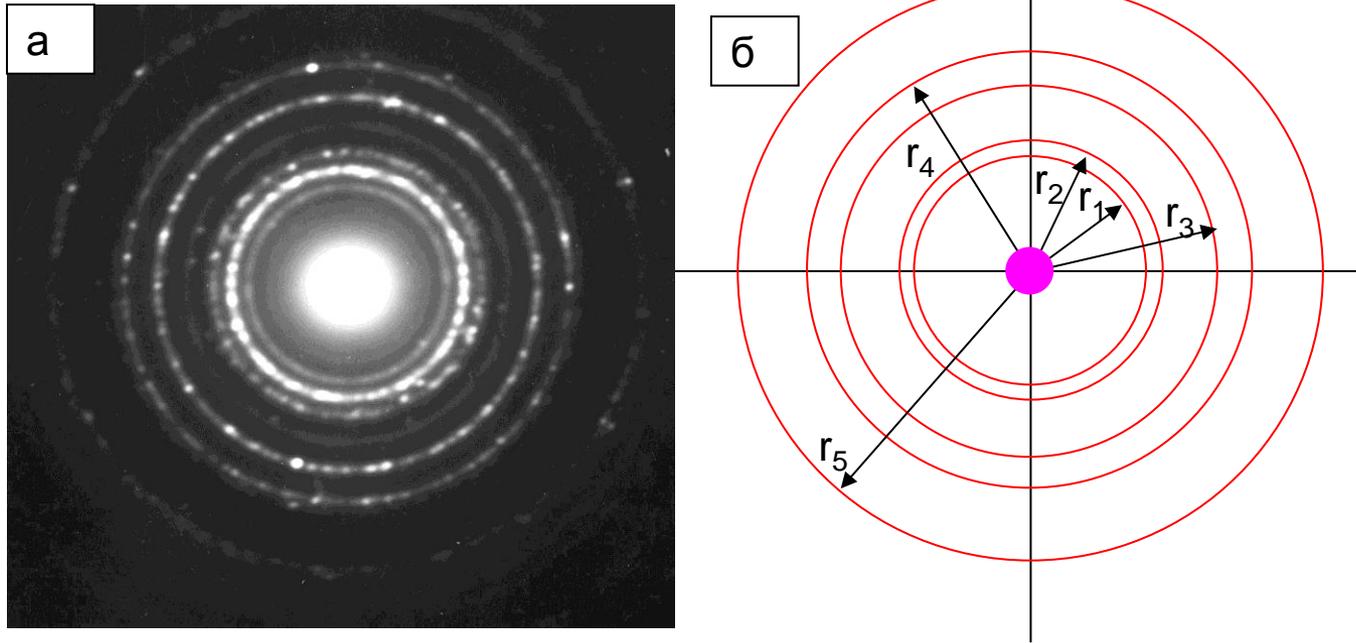


Рис. 1. Микроэлектронграмма (а) и ее схематическое изображение (б).

04-0836 Quality: *

CAS Number: 7440-50-8

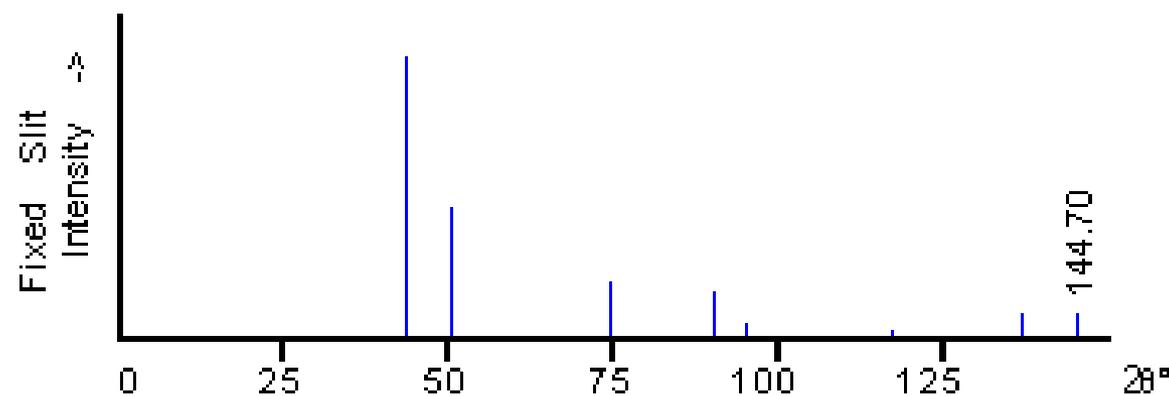
Molecular Weight: 63.55
Volume[CD]: 47.24
Dx: 8.935 Dm: 8.950

S.G.: Fm3m (225)
Cell Parameters:
a 3.615 b c
 α β γ

SS/FOM: F 8=89(.0112, 8)
I/lor:
Rad: CuK α 1
Lambda: 1.5405
Filter: Ni
d-sp:

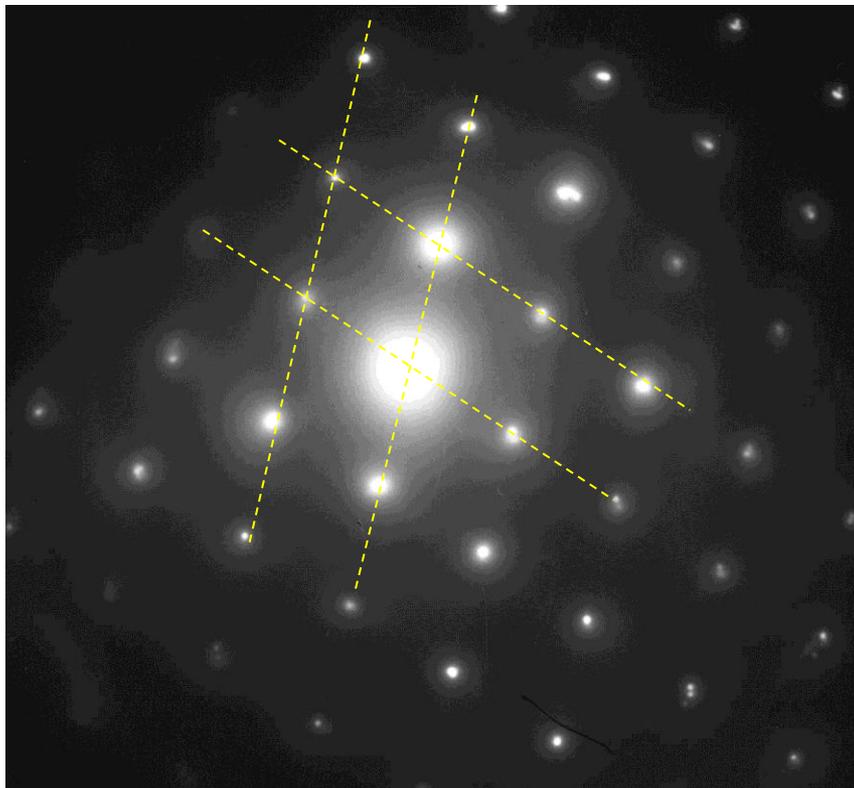
Mineral Name:
Copper, syn

Cu
Copper
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 15 (1953)

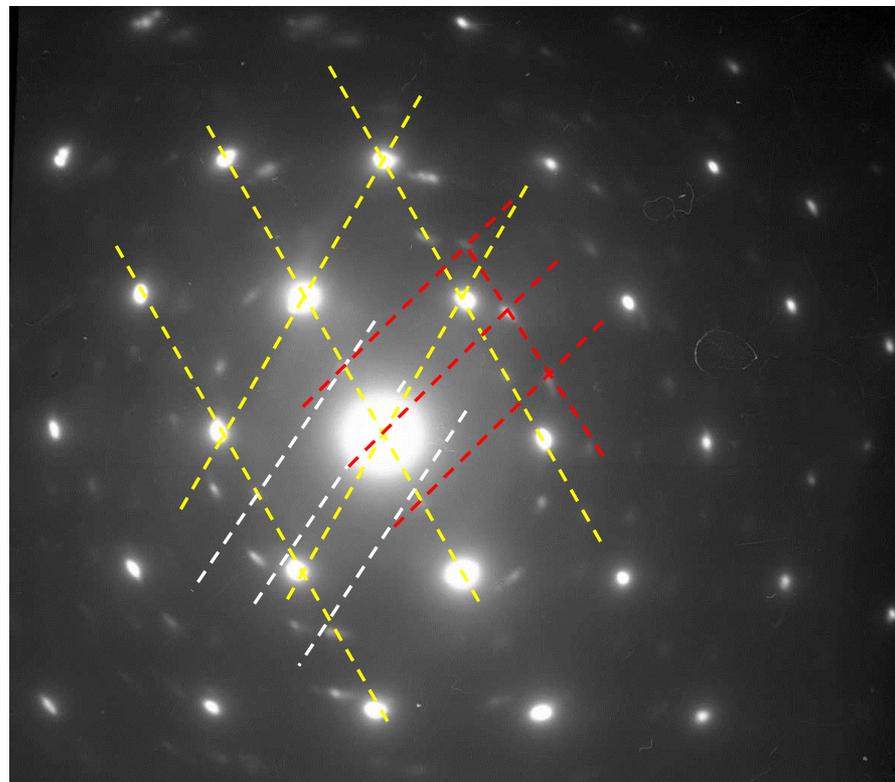


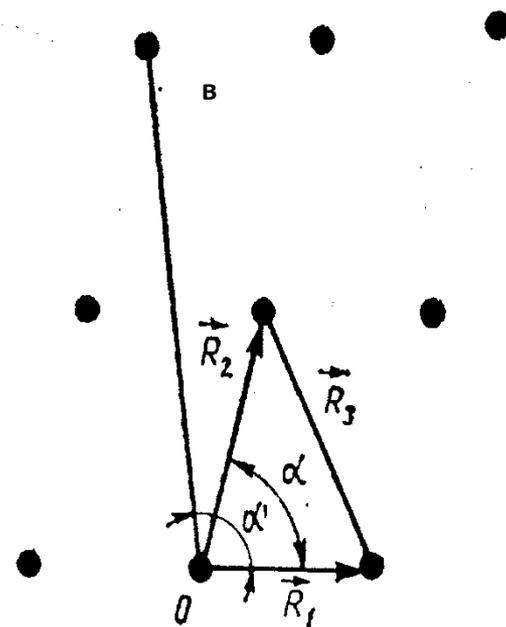
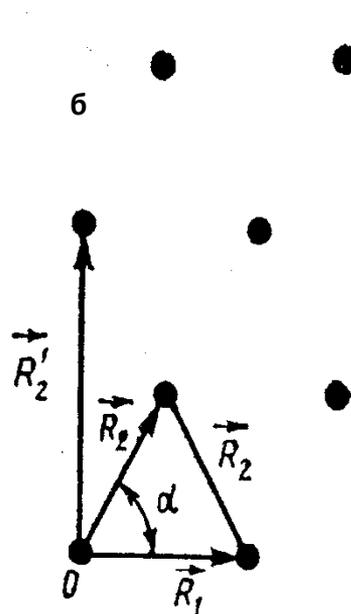
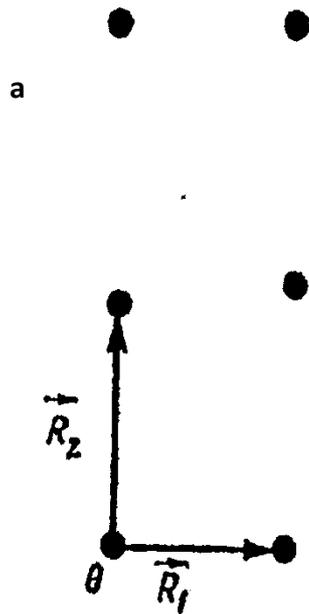
d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l
2.0880	100	1	1	1	1.0900	17	3	1	1	.82930	9	3	3	1
1.8080	46	2	0	0	1.0436	5	2	2	2	.80830	8	4	2	0
1.2780	20	2	2	0	.90380	3	4	0	0					

Однофазный монокристалл



Многофазный монокристалл

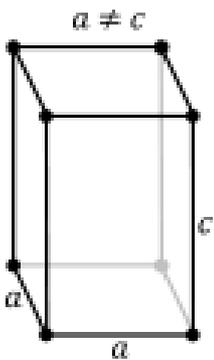




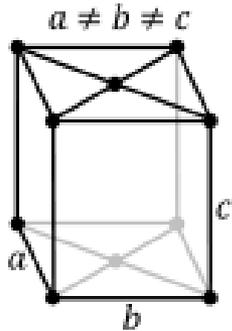
Анализ микроэлектроннограмм
(монокристаллического) материала

поликристаллического

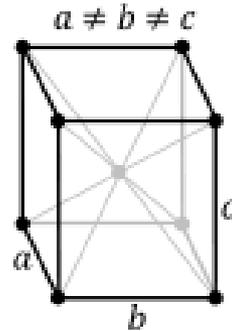
Элементарные ячейки и точечные решетки



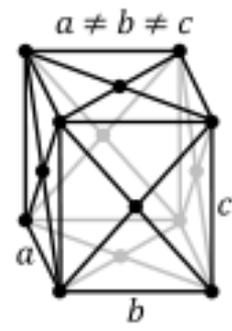
Примитивная (P)



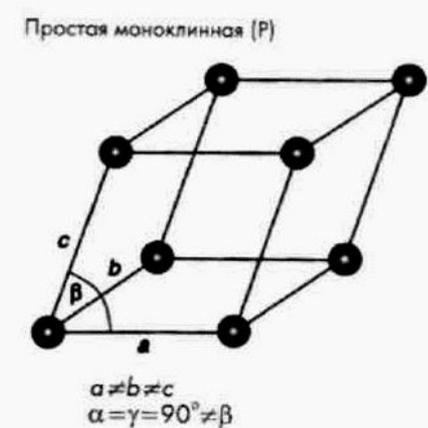
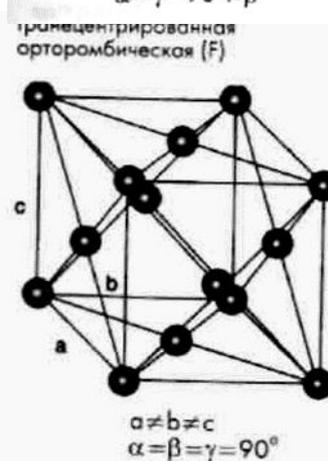
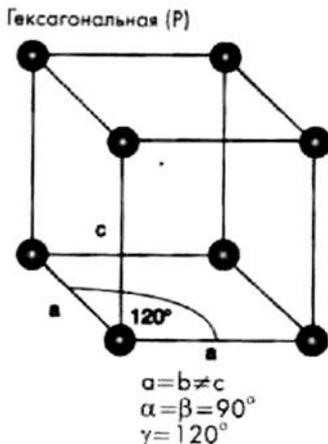
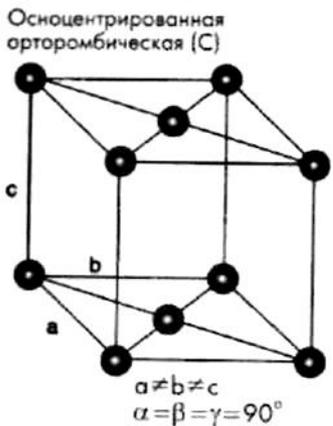
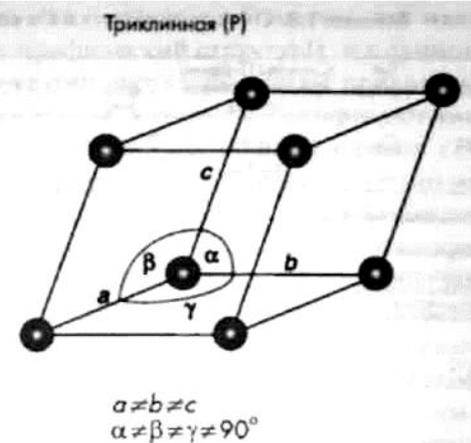
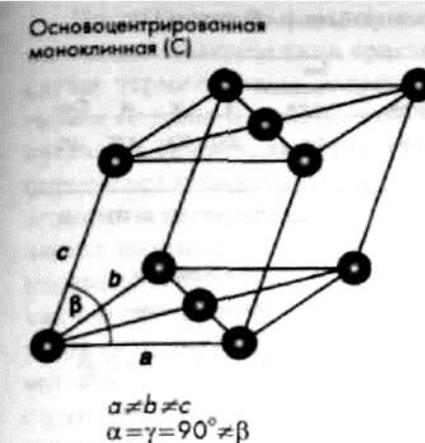
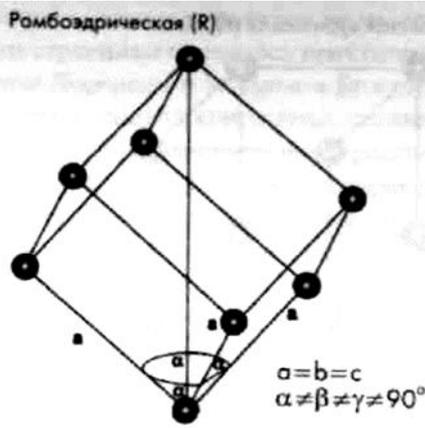
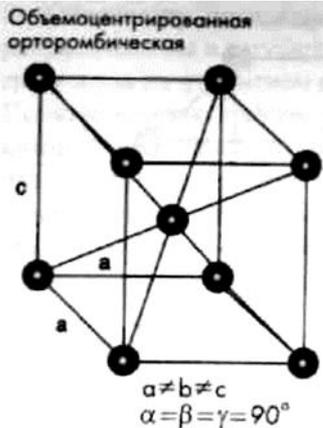
Базецентрированная (C)



Объёмноцентрированная (I)



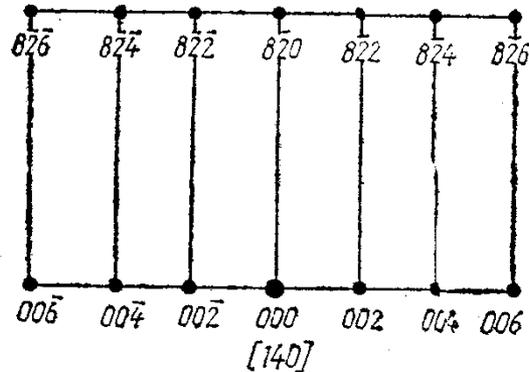
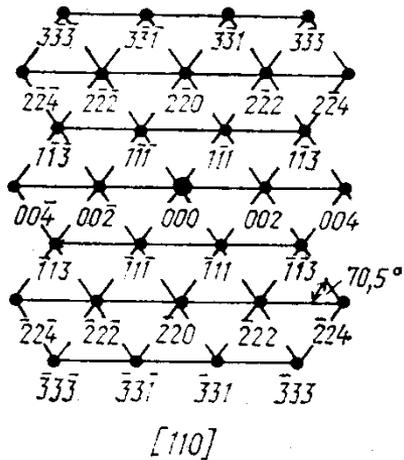
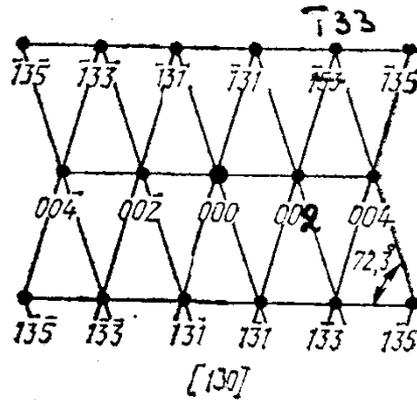
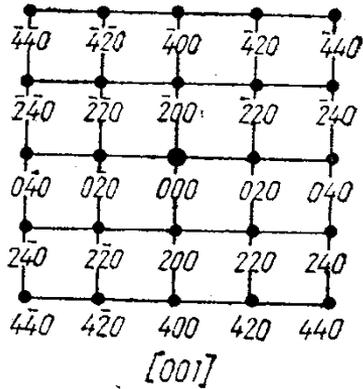
Гранецентрированная (F)



Приложение

Эталонные схемы картин микродифракции для ГЦК, ОЦК и гексагональной плотноупакованных решеток.

Схема картин микродифракции для ГЦК кристаллов



Формулы для определения межплоскостных расстояний и углов между плоскостями

1. Орторомбическая система ($a \neq b \neq c$):

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

2. Тетрагональная система ($a = b \neq c$):

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

3. Кубическая система ($a = b = c$):

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

4. Гексагональная система:

$$d_{hkl} = \left(\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Межплоскостные расстояния для плоскостей (hko), параллельных оси c , определяются по формуле

$$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{h^2 + hk + k^2}}.$$

Формулы для определения угла φ
между плоскостями $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$

1. Орторомбическая система:

$$\cos \varphi = \frac{h_1h_2/a^2 + k_1k_2/b^2 + l_1l_2/c^2}{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

2. Тетрагональная система:

$$\cos \varphi = \frac{[(h_1h_2 + k_1k_2)/a^2 + l_1l_2/c^2]}{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

3. Кубическая система:

$$\cos \varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]^{\frac{1}{2}}}$$

4. Гексагональная система:

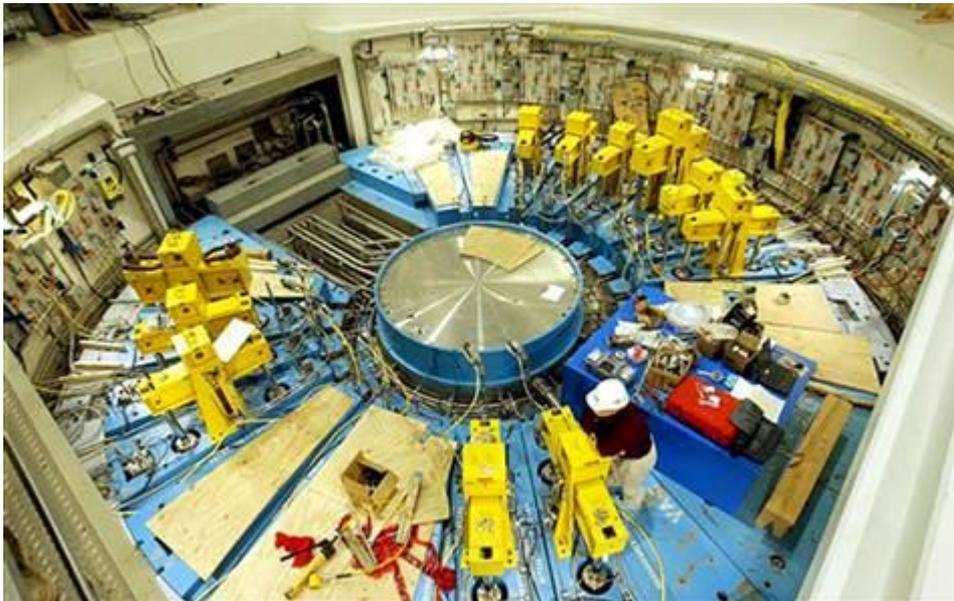
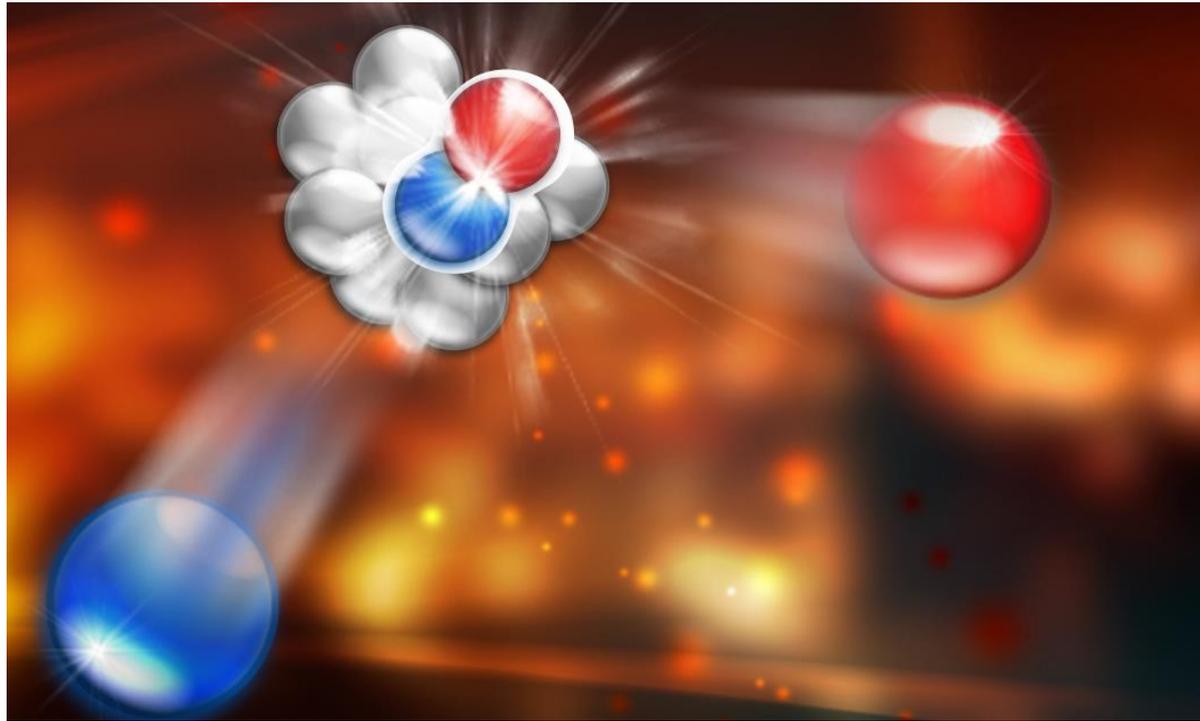
$$\cos \varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + h_2k_1) + \frac{3}{4}\left(\frac{a^2}{c^2}\right)l_1l_2}{\left[\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2}l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2}l_2^2\right)\right]^{\frac{1}{2}}}$$

3. Дифракция тепловых нейтронов

Этот метод значительно реже, чем рентгено- и электронография, применяется для исследования твердофазных материалов, что связано с исключительно высокой стоимостью используемого оборудования. Основными источниками нейтронов с требуемой энергией являются ядерные реакторы. Нейтронографические эксперименты осуществляют лишь в небольшом числе ядерных центров. Следует особо упомянуть Лабораторию нейтронной физики им. И.М.Франка Объединенного института ядерных исследований (ЛНФ ОИЯИ, г. Дубна, Россия) и Институт Лауэ—Ланжевена (ILL, г. Гренобль, Франция).

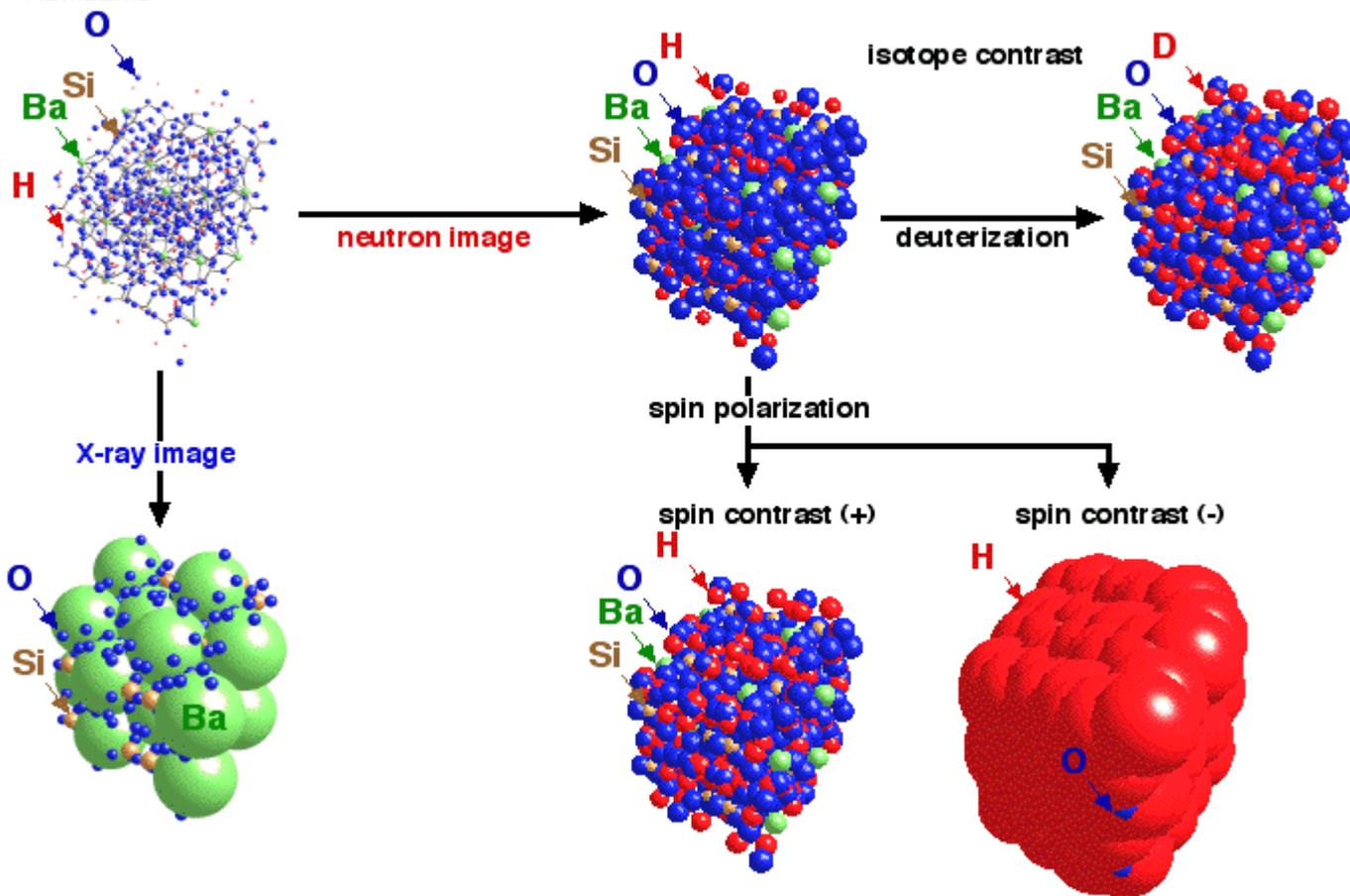
Нейтроны представляют собой идеальный инструмент для исследования различных веществ, высокая эффективность которого обусловлена их уникальными свойствами: нейтроны электрически нейтральны; нейтроны обладают магнитным моментом; энергия тепловых нейтронов близка к энергии коллективных возбуждений в кристаллах; нейтроны взаимодействуют с атомными ядрами, это обуславливает их большую "контрастность" (чувствительность) в различении атомов близко расположенных в таблице Менделеева элементов.

3. Дифракция тепловых нейтронов





Harmotome



Нейтроны замечательны тем, что они позволяют исследовать структуру любых веществ вне зависимости от их атомного веса и плотности

Основные области применения нейтронографии в материаловедении

- 1) Определение положения в кристаллической структуре атомов с близкими z .
- 2) Определение положения атомов с малым z в соединениях, содержащих атомы с большим атомным номером.
- 3) Изучение текстуры по всей толщине массивного образца.
- 4) *Магнитная нейтронография.*