

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



**М. П. СЕМЕНЬКО**

**„Дифракційні методи в невідпорядкованих структурах”**

(практичні завдання)  
для студентів фізичного факультету

Київ – 2024

„Дифракційні методи в неупорядкованих структурах” (практичні завдання) для студентів фізичного факультету. Упорядник: М.П. Семенко. – Київ. – 2024 р. – 31 с.

Рецензенти: д.ф.-м.н., проф. Боровий М.О.  
д.ф.-м.н., проф. Дмитрук І.М.

*Затверджено Вченою радою фізичного  
факультету Київського національного  
університету імені Тараса Шевченка 18  
листопада 2024 року, Протокол №4*

Навчальне видання  
„Дифракційні методи в неупорядкованих структурах”  
(практичні завдання)  
для студентів фізичного факультету

Упорядник: Семенко Михайло Петрович  
доктор фіз.-мат. наук, професор

## ЗМІСТ

<b>Робота №1. ОДЕРЖАННЯ ТА РОЗРАХУНОК ДИФРАКТОГРАМ ВІД ПОЛІКРИСТАЛІВ МЕТОДОМ ПОРОШКУ .....</b>	<b>4</b>
<b>Робота №2. ВИЗНАЧЕННЯ ТИПУ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ .....</b>	<b>9</b>
<b>Робота №3. ВИВЧЕННЯ ПАРАМЕТРА ДАЛЕКОГО ПОРЯДКУ З ПОРІВНЯННЯ ІНТЕНСИНОСТЕЙ СТРУКТУРНИХ І НАДСТРУКТУРНИХ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ЛІНІЙ .....</b>	<b>13</b>
<b>Робота №4. ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОНАПРУЖЕНЬ ТА РОЗМІРІВ БЛОКІВ КОГЕРЕНТНОГО РОЗСІЯННЯ МЕТОДОМ АПРОКСИМАЦІЇ.....</b>	<b>17</b>
<b>Робота №5. РОЗДІЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОНАПРУЖЕНЬ ТА РОЗМІРІВ БЛОКІВ КОГЕРЕНТНОГО РОЗСІЯННЯ МЕТОДОМ ГАРМОНІЧНОГО АНАЛІЗУ ПРОФІЛЮ ДИФРАКЦІЙНОЇ ЛІНІЇ.....</b>	<b>21</b>
<b>Робота №6. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ОКСИДІВ.</b>	<b>28</b>
<b>РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....</b>	<b>31</b>

## Робота № 1. ОДЕРЖАННЯ ТА РОЗРАХУНОК ДИФРАКТОГРАМ ВІД ПОЛІКРИСТАЛІВ МЕТОДОМ ПОРОШКУ.

**Мета роботи:** одержати навички отримання та обробки дифракційних спектрів від порошкових матеріалів зі структурою близькою до ідеально-впорядкованої.

Будь-яка неупорядкованість завжди визначається відносно деякого порядку. Тому досить важливо визначати параметри такого «вихідного» впорядкованого стану.

Метод порошку або метод Дебая-Шеррера-Хелла був на протязі десятих років основним методом дослідження технічних матеріалів. В цьому методі використовують зразки із полікристалічного матеріалу або порошку, який складається з великої кількості малих за розміром ( $\sim 10^{-2}$  мм) кристалів (зерен), хаотично орієнтованих в просторі.

При освітленні таких зразків монохроматичним або характеристичним рентгенівським випромінюванням виникає досить чіткий інтерференційний ефект у вигляді коаксіальних конусів, віссю яких є первинний пучок (рис.1.1).

Вздовж кожного конуса розповсюджуються пучки, які дифрагують („відбиваються”) на певному сімействі площин  $\{hkl\}$  в хаотично орієнтованих кристалах. Кут напівпростору кожного з таких конусів залежить від брегівського кута „відбивання”  $\theta$ , що входить в рівняння Вульфа-Брега:

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

де  $\lambda$  - довжина хвилі падаючого випромінювання,  $d_{hkl}$  - міжплощинна віддаль,  $n$  - порядок дифракції.

Оскільки індекси інтерференції  $\{HKL\}$  рівні добутку індексів сімейства площин  $\{hkl\}$  на порядок дифракції  $n$ , тобто  $H=nh$ ,  $K=nk$ ,  $L=nl$ , то рівняння (1.1) можна записати у вигляді:

$$2d_{HKL} \sin \theta_{HKL} = \lambda. \quad (1.2)$$

Рис.1.1. Схема зйомки в камері Дебая.

При фотометричній реєстрації інтерференційної картини в методі порошку використовують декілька способів розміщення плівки по відношенню до зразка та первинного пучка рентгенівських променів: зйомка на плоску, циліндричну та конусну плівку. Найчастіше використовують зйомку на плівку, яка зігнута у вигляді циліндра, вісь якого співпадає з віссю циліндричного зразка та перпендикулярна до первинного пучка. Однією з технічних реалізацій цього є камера РКД-57.

При такій геометрії зйомки дифракційні конуси будуть перетинати поверхню конуса, утворюючи попарно симетричні лінії відносно „входу” та „виходу” рентгенівського пучка. Відстань між парами симетричних ліній  $2l$ , тобто ліній, що відповідають одному і тому ж інтерференційному конусу, досить просто виміряти на розпрямленій плівці.

Дифракційний кут  $\theta$  обчислюється з використанням вимірної відстані  $2l$  за рівнянням:

$$\theta = \frac{2l \cdot 360^\circ / (2\pi)}{4R}. \quad (1.3)$$

Якщо діаметр циліндра, по якому розміщується фотоплівка, взяти рівним  $D=2R=360/(2\pi)=57,3$  мм, то рівняння (1.3) спрощується:

$$\theta^\circ = l(\text{мм}). \quad (1.4)$$

Саме такий діаметр камери РКД-57 і для неї дифракційний кут визначається за рівнянням (1.4).

На сьогодні застосування фотометричного способу одержання дифрактограм обмежене через незручний фотометричний спосіб реєстрації дифракційних картин.

Більш зручним в цьому випадку виявляється реєстрація дифракційних картин за допомогою дифрактометрів. В цьому випадку, плоский зразок у вигляді полікристалу з масивного матеріалу, закріпленого на спеціальній кюветі, або порошку, наклеєного на неї, міститься на гоніометр, в якому реалізовано фокусування рентгенівських променів за Брегом-Бретанно. В такому випадку дифракційна картина фіксується у вигляді набору даних «подвійний кут дифракції ( $2\theta$ )-інтенсивність дифрагованого пучка  $I$ ». Ця дифракційна картина виводиться на папір, або формується

числовий файл даних зазвичай у вигляді двох колонок, перша з яких кут (2 $\theta$ ), а друга – інтенсивність  $I$ .

При одержанні порошкових дифрактограм зазвичай користуються фільтрованим (в якому відсутня  $K\beta$ -складова), або монохроматизованим (випромінювання з  $K\alpha_1$ -складовою) випромінюванням. У випадку відсутності фільтру або монохроматора, що може бути використано для збільшення інтенсивності дифракційних максимумів, дифракційна картина є накладанням двох дифракційних картин від однієї й тієї ж структури але при довжинах випромінювання, що відповідають довжинами хвилі  $\alpha$  та  $\beta$ -серій. Для того щоб провести подальший аналіз, слід визначити, які з ліній мають одні й ті ж само інтерференційні індекси, але відносяться до різних довжин хвиль. Для цього запишемо вираз (1.2) для двох довжин хвиль  $\lambda_\alpha$  та  $\lambda_\beta$ :

$$2d_{HKL} \sin \theta_{HKL\alpha} = \lambda_\alpha. \quad (1.5)$$

$$2d_{HKL} \sin \theta_{HKL\beta} = \lambda_\beta. \quad (1.6)$$

Поділивши (1.5) на (1.6) одержимо:

$$\frac{\sin \theta_{HKL\alpha}}{\sin \theta_{HKL\beta}} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} \approx 1,1. \quad (1.7)$$

Отже, слід знайти ті лінії, для яких відношення синусів кутів наближено буде рівним 1,1. Крім того, оскільки інтенсивність  $\beta$ -серії випромінювання наближено в п'ятеро менша ніж  $\alpha$ -серії, то для всіх тих ліній, у яких наближено виконується відношення (1.7), слід брати до уваги і цю обставину. Додатково до цього потрібно враховувати, що для слабко інтенсивних дифракційних максимумів  $\beta$ -лінія може і не виявлятися на плівці.

Для визначення типу кристалічної комірки та її параметрів необхідно знати не тільки кути дифракції  $\theta_{HKL}$  або міжплощинні віддалі  $d_{HKL}$  ( $d_{HKL} = \lambda / (2 \sin \theta_{HKL})$ ), але і індекси інтерференції  $HKL$ . Для кристалів кубічної сингонії квадратичні формули, тобто формули, які зв'язують параметр комірки  $a$  з міжплощиною віддаллю  $d_{HKL}$  та індексами інтерференції мають вигляд:

$$a^2 = d_{HKL}^2 \cdot (H^2 + K^2 + L^2). \quad (1.8)$$

З урахуванням рівняння Вульфа-Брега цей вираз можна записати у вигляді:

$$a^2 = [\lambda^2 / (4 \sin^2 \theta_{HKL})] \cdot (H^2 + K^2 + L^2). \quad (1.9)$$

Із виразів (1.8) або (1.9) слідує, що кожному значенню  $d_{HKL}$  або  $\theta_{HKL}$  відповідає певне значення індексів інтерференції. Зворотне твердження, що кожній трійці індексів відповідає певне значення  $d_{HKL}$  або  $\theta_{HKL}$ , справедливе не завжди. Обумовлено це тим, що для деяких складних комірок ряд інтерференційних максимумів відсутні. Так, наприклад, у випадку об'ємоцентрованої кубічної комірки „погасаються” лінії, для яких  $H+K+L=2n+1$ , а у випадку гранецентрованої кубічної комірки – лінії різної парності. Характер взаємного розташування ліній та їх інтерференційні індекси для найбільш важливих кубічних комірок зображено на рис.1.2

Із рівняння (1.9) слідує, що відношення квадрату синуса кута  $i$ -ої лінії рентгенограми до квадрату синуса кута 1-ої лінії рентгенограми повинно бути рівним відповідному відношенню суми квадратів індексів, тобто, відношенню цілих чисел:

$$\frac{\sin^2 \theta_{H_i K_i L_i}}{\sin^2 \theta_{H_1 K_1 L_1}} = \frac{(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)}{(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)} = \Phi_i. \quad (1.10)$$

Ряд відношень  $\Phi_i$  для всіх ліній рентгенограми, утворений в порядку зростання кутів  $\theta$ , повинен бути строго визначеним рядом чисел, різним для комірок різного типу.

Найбільш розповсюджені типи кубічних ґраток дають відбивання від площин з сумами квадратів індексів, що містяться в табл. 1.1.

Таблиця 1.1.

Тип комірки	Ряди $H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$
Примітивна	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, ...
ОЦК	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, ...
ГЦК	3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 27, 32, ...
Структура алмазу	3, 8, 11, 16, 19, 24, 27, 32, 35, 40, ...

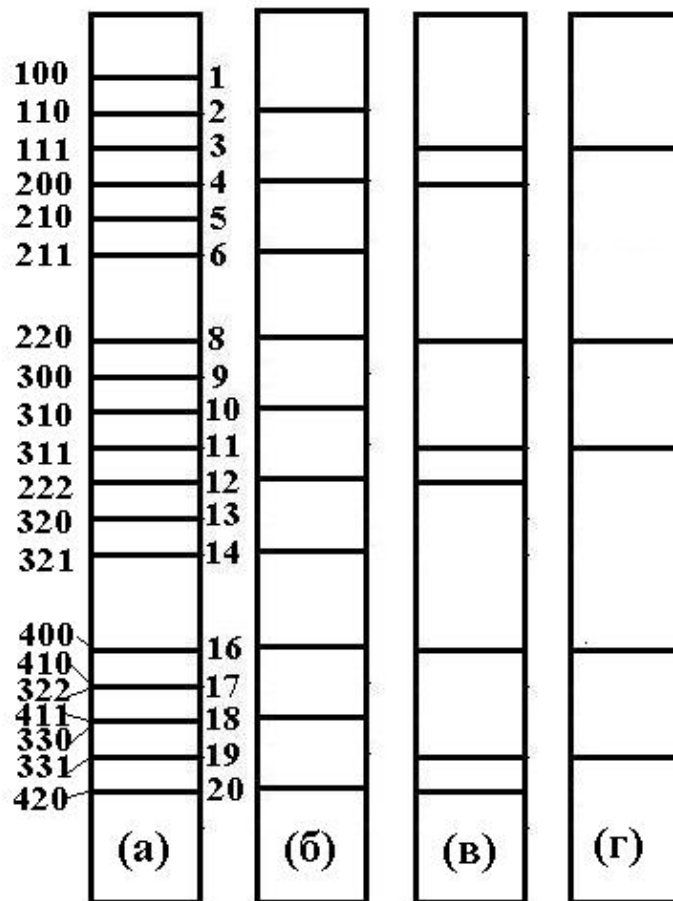


Рис.1.2. Схематичне положення дифракційних максимумів для кристалів з різними кубічними комірками: а – примітивна; б – ОЦК; в – ГЦК; г – структура алмазу.

Відповідні ряди  $\Phi_i$  наведені в табл.1.2.

Таблица 1.2.

Тип комірки	$\Phi_i = \frac{\sin^2 \theta_{H_i K_i L_i}}{\sin^2 \theta_{H_1 K_1 L_1}} = \frac{(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)}{(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)}$
Примітивна	1,00, 2,00, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 8,00, 9,00, 10,00, 11,00, 12,00, ...
ОЦК	1,00, 2,00, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00, 10,00, 11,00, ...
ГЦК	1,00, 1,33, 2,67, 3,67, 4,00, 5,33, 6,33, 6,67, 4,67, 9,00, 10,67 ...
Структура алмазу	1,00, 2,67, 3,67, 6,33, 8,00, 9,00, 10,67, 11,67, 13,33, ...

У перших двох випадках вирази для  $\Phi_i$  утворюють послідовність цілих чисел, у третьому та четвертому випадках цілі числа можна одержати, лише помноживши  $\Phi_i$  на 3. Відмінність рядів  $\Phi_i$  для примітивної та ОЦК комірок є відсутність числа 7 для примітивної комірки. Якщо це число відсутнє, то такий ряд слід відносити до ОЦК комірки. В такому випадку сума квадратів інтерференційних індексів першої лінії буде рівна 2 (індекси (100)). Сума квадратів інтерференційних індексів  $i$ -ої лінії в такому випадку буде рівна члену ряду  $\Phi_i$  помноженому на 2.

Задача визначення типу кристалічної комірки речовини кубічної сингонії зводиться до того, щоб знайти значення  $\sin^2 \theta$  усіх інтерференційних максимумів для  $K_\alpha$  випромінювання та утворити ряд відношень  $\Phi_i = \sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$  ( $\theta_1$  – найменший кут дифракції, що відноситься до лінії з найменшим значенням суми  $H+K+L$ ). Утворений таким чином ряд  $\Phi_i$  слід порівняти з теоретичними рядами. При задовільному співпаданні експериментального ряду з деяким теоретичним, лінії слід приписати ті індекси, що відповідають теоретичній сумі  $H^2+K^2+L^2$  відповідної кристалічної структури.

Після індексування дифрактограми за рівнянням (1.8) або (1.9) визначається період комірки  $a$  за кожною з інтерференційних ліній. Абсолютна похибка при обчисленні  $a$  становитиме:

$$\Delta a = \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta. \quad (1.11)$$

Для її обчислення необхідно враховувати похибки у визначенні  $\Delta \theta$  за рівнянням (1.9), оскільки систематичні похибки (1.10)–(1.12) можна наближено врахувати. Із (1.16) слідує, що  $\Delta a$  буде рівне нулеві, якщо  $\theta=90^\circ$ . Отже, найбільш „точними” будуть ті значення  $a$ , які відповідають лініям з великими кутами. Якщо встановити вигляд апроксимаційної функції  $a(\theta)$  та екстраполювати цю функцію до значення кута  $\theta=90^\circ$ , то можна одержати значення  $a$ , яке найбільш близьке до його істинної величини.

Уточнення параметрів комірки проводиться з використанням методу апроксимацій, шляхом побудови залежності  $\xi=f(\theta)$ . В якості апроксимуючої функції використана функція досить часто використовується функція Нейльсона і Райлі:

$$\xi = (1/2)[(\cos^2 \theta / \theta) + (\cos^2 \theta / \sin \theta)], \quad (1.12)$$

яка при  $\xi \rightarrow 0$  ( $\theta \rightarrow \pi/2$ ) дає найкраще, практично лінійне, наближення для  $a$  при великих  $\theta$  (малих  $\xi$ ).

### Порядок виконання роботи.

1. Одержати дифрактограму від заданої речовини з кубічною коміркою.
2. За одержаним файлом даних побудувати залежність  $I(2\theta)$ . Пронумерувати всі лінії від найменшого кута до найбільшого, оцінити їх інтенсивність, визначити положення ліній, проіндексувати їх та визначити параметр комірки. Результати подати у вигляді табл. 1.3, порядок заповнення якої дано нижче.

Таблиця 1.3.

№ п/п	$I$	$2\theta^\circ$	$\theta^\circ$	$\sin \theta_r$	$\alpha$ або $\beta$	$\sin^2 \theta_r$	$\Phi_i$	$H^2+K^2+L^2$	$hkl$	$d, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$\Delta \theta, \text{рад}$	$\operatorname{ctg} \theta$	$\Delta a$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
					$\beta$ $\beta$ $\alpha$ $\alpha$									

### Пояснення до таблиці 3 та порядок її заповнення.

**Стовпчик 1** – порядковий номер лінії.

**Стовпчик 2** – інтенсивність ліній рентгенограми. Оцінку проводити „на око” по семибальній шкалі:

Інтенсивність	Позначення
Дуже сильна	д.с.
Сильна	о.
Середньо сильна	с.с.
Середня	ср.
Середньо слабка	ср.сл.
Слабка	сл.
Дуже слабка	д.сл.

**Стовпчик 3** – положення лінії  $2\theta^\circ$ . Його можна визначити як точку, що відповідає максимуму інтенсивності лінії. До уваги. При великих кутах може спостерігатися розщеплення дифракційного максимуму на два, обумовлене наявністю в  $K\alpha$ -випромінюванні двох складових:  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$ .

Інтенсивність цих максимумів буде співвідноситися як 2:1. Положення максимуму в цьому випадку визначають по положенню піку  $\alpha_1$ .

**Стовпчик 4** – значення кута дифракції  $\theta=(2\theta)/2$ .

**Стовпчик 5** – значення  $\sin\theta$  з точністю до четвертого значення після коми.

**Стовпчик 6** – інформація про тип лінії ( $\alpha$  чи  $\beta$ ). Для розділення ліній слід користуватися виразом (1.7) та якісними оцінками інтенсивності.

Практично операція розділення  $\alpha$  та  $\beta$ -ліній проводиться наступним чином: В ряду  $\sin\theta$  знаходять значення, які відповідають найбільш сильним відбиттям (д.с., с., с.с., ср., ср.с. по візуальній шкалі), приймаючи, що вони одержані від  $\alpha$ -випромінювання. За рівняння (1.7) знаходять, які значення  $\sin\theta_\beta$  повинні відповідати цим  $\alpha$ -відбиттям. Якщо знайдеться лінія, для якої  $\sin\theta_\alpha$  буде близьке до розрахованого значення  $\sin\theta_\beta$ , а її інтенсивність буде значно слабкіша за інтенсивність  $\alpha$ -лінії, то ці дві лінії одержані завдяки дифракції  $K_\alpha$  та  $K_\beta$  випромінювання від одного типу площин. В стовпчику 6 ці лінії позначити як  $\alpha$  та  $\beta$  та з'єднати лініями, як показано в таблиці. Якщо відповідна  $\beta$ -лінія не виявлена на рентгенограмі, то її відсутність обумовлена досить слабкою інтенсивністю. Подальша робота буде проводитися лише з  $\alpha$  лініями.

**Стовпчик 7** – значення  $\sin^2\theta_\alpha$ .

**Стовпчик 8** – значення  $\Phi_i=\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$  (рівняння (1.10)).

**Стовпчик 9** – значення  $(H_i^2+K_i^2+L_i^2)$ . Для цього порівняти одержаний ряд  $\Phi_i$  з відповідними рядами з табл. 1.2 та визначити тип структури, а відповідно, і величину  $(H_i^2+K_i^2+L_i^2)$ .

**Стовпчик 10** – індекси ліній  $(H_iK_iL_i)$ , що відповідають сумі  $(H_i^2+K_i^2+L_i^2)$ .

**Стовпчик 11** – Міжплощинна відстань  $d$ , що відповідає ліній з індексами  $(H_iK_iL_i)$ .

**Стовпчик 12** – параметр комірки  $a$ . Для обчислення параметру комірки  $a$  слід використати рівняння (1.8).

**Стовпчик 14** – значення  $\Delta\theta$  (рівне дискретності, з якою була одержана дифрактограма).

**Стовпчик 15** – значення  $\tan\theta$ .

**Стовпчик 15** – значення  $\Delta a$ . Для розрахунків слід використовувати рівняння (1.11).

3. За одержаними значення  $a$  (стовпчик 12) та відповідними значеннями  $\theta$  розрахувати  $\xi$  та побудувати залежність  $a=f(\xi)$ . Екстраполюючи значення  $\xi$  на 0 (з використанням лінійної апроксимації), знайти найбільш точне значення періоду комірки  $a$ .

4. За типом структури та параметром комірки визначити досліджувану речовину. Для цього порівняти одержані дані з даними про типи структур та параметри комірки простих кубічних кристалів (див. Додатки, табл. 3Д).

### Питання для самоконтролю.

1. Пояснити виникнення інтерференційної картини в методі Дебая-Шеррера-Хелла.
2. В чому полягають переваги асиметричної схеми зйомки?
3. Укажіть джерела похибок у визначенні дифракційного кута та способи їх усунення.
4. Викладіть принципи аналітичного способу індексування рентгенограм кристалів кубічної сингонії.



## Робота №2. ВИЗНАЧЕННЯ ТИПУ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ

**Мета роботи:** на прикладі дифракційних досліджень на рентгенівському дифрактометрі закріпити практичні навички по розшифровці структур кубічних кристалів та освоїти методику визначення типу твердого розчину рентенографічним методом.

В тверді розчини – це по суті вже неупорядковані системи. Однак розчинення одного компоненту в іншому може відбуватися різними способами. Тому досить важливо встановити тип такого розчину.

Одержання рентгенівських дифракційних картини на дифрактометрах типу ДРОН хоча і є більш складним з технічної точки зору, але має ряд переваг, порівняно з рентгенівськими дифракційними картинами, одержаними фотометричним методом. Використання для реєстрації рентгенівського випромінювання іонізаційних або сцинтиляційних лічильників значно скорочує час досліджень, підвищує чутливість та точність вимірювань, виключає необхідність фотографічної обробки плівки. Крім того, інформація про інтенсивність дифрагованих променів у вигляді електричних сигналів досить просто і більш інформативно може відображатися різними методами, а також може бути легко переведена в цифрову форму, що дозволяє використовувати сучасні комп'ютери для управління експериментом та проводити подальшу обробку інформації з використанням різних програмних пакетів.

При одержанні дифракційних картин на дифрактометрах реалізована схема фокусування по Брего-Бретано, коли реєструється інтенсивність  $I_{\text{дифрагованих променів}}$  не в залежності від кута дифракції  $\theta$ , як це реалізовано в фотометричному методі, а в залежності від кута  $2\theta$ . Одержана цим методом дифракційна картина є плоска розгортка інтенсивності дифрагованих променів, на якій дифракційні максимуми характеризуються певним профілем  $I(2\theta)$ , але, як і у фотометричному методі, вони виявляються при кутах, що задовольняють умові Вульфа-Брега:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda. \quad (2.1)$$

В якості характеристики положення дифракційної лінії можуть бути вибрані різні точки її профілю: положення точки з максимальною інтенсивністю  $I_{\text{max}}$ , положення центра ваги  $I_c$ , положення середини лінії на половині висоти  $I_{H/2}$ . Досить часто, для вирішення ряду задач, які не вимагають прецизійних даних по параметрам комірки, за положення лінії приймається положення точки з максимальною інтенсивністю, оскільки цю точку найпростіше визначати на залежності профілю лінії  $I(2\theta)$ .

Висока чутливість методу дозволяє досить просто використовувати для одержання дифрактограм селективних поглинаючих фільтрів, що дозволяє одержувати серію дифракційних ліній лише від  $K_{\alpha}$  випромінювання. Це значно спрощує розшифровку дифрактограм, оскільки відпадає необхідність “відфільтровування” дифракційних максимумів, що утворюються внаслідок дифракції  $K_{\beta}$  випромінювання від того ж само сімейства площин.

Визначивши положення дифракційних максимумів з одержаних дифрактограм необхідно провести їх індексування. Для кубічних кристалів ця процедура така ж само, як робилося для випадку фотометоду. Тобто, для одержаних кутів  $2\theta_i$  слід побудувати ряд  $\Phi_i$ :

$$\Phi_i = \frac{\sin^2 \theta_{H_i K_i L_i}}{\sin^2 \theta_{H_1 K_1 L_1}} = \frac{(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)}{(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)}. \quad (2.2)$$

Порівнюючи цей ряд з теоретичними рядами (див. Табл.1.2 з роботи №1) можна встановити тип атомної структури. Приписавши кожній із ліній індекси дифракції  $HKL$  за рівнянням:

$$a^2 = [\lambda^2 / (4 \sin^2 \theta_{hkl})] \cdot (H^2 + K^2 + L^2) \quad (2.3)$$

можна визначити параметр комірки  $a$ , а відповідно і її об'єм.

Знаючи об'єм комірки та тип структури можна вирішувати ряд прикладних задач, зокрема і визначення типу твердого розчину.

Як відомо, при кристалізації сплавів компоненти, що входять в їх склади, утворюють металічні суміші, хімічні з'єднання та тверді розчини.

Тверді розчини – це фази змінного складу, які мають такий структурний тип комірки, як і фаза основного компоненту, або розчинника.

Існують три типи твердих розчинів: тверді розчини заміщення, тверді розчини занурення та тверді розчини віднімання.

В кристалічній комірці розчинів заміщення атоми розчиненої речовини заміщають атоми розчинника, розподіляючись на його місцях у відповідності з законами теорії ймовірності (рис. 2.1).

При утворенні твердого розчину занурення атоми розчиненого елементу розміщуються в міжвузлях кристалічної комірки (рис.2.2).

Тверді розчини віднімання утворюються лише на основі хімічних з'єднань. Коли хімічне

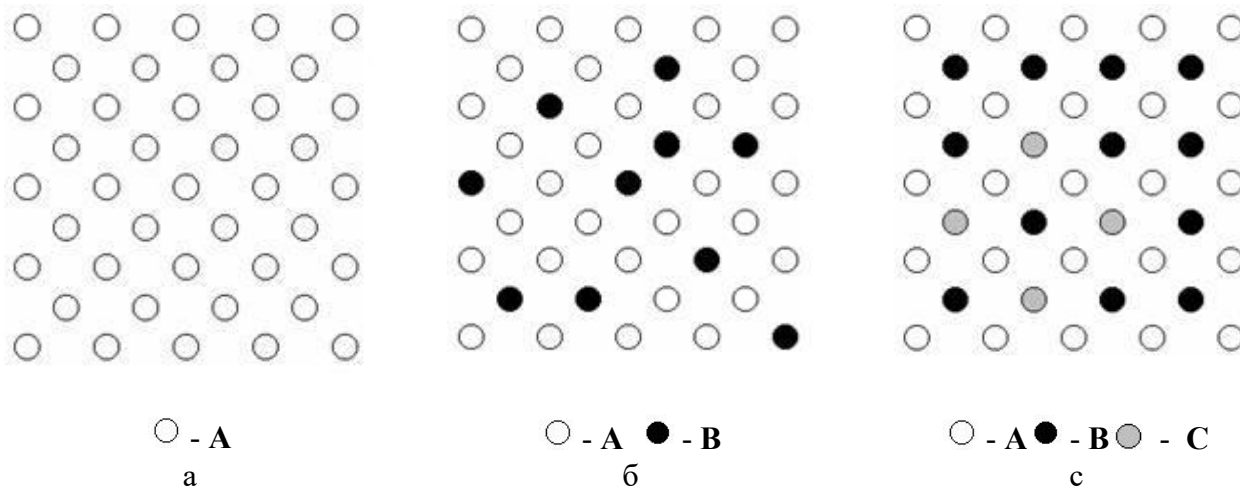


Рис. 2.1. Схеми, що характеризують твердий розчин заміщення: а) чистий метал; б) розчин Вв А; с) розчин С в хімічному з'єднанні АВ (С заміщує В)

з'єднання характеризується формулою  $A_nB_m$ , то елементи **A** та **B** займають свої, строго визначені, позиції в елементарній комірці. Наприклад, елемент **A** розміщується у вершинах комірки, а **B** центрує її, або грані цієї комірки. Коли ж є надлишок одного з компонентів, наприклад **A**, то для твердого розчину віднімання характерним буде утворення певної кількості пустих вакансій на позиціях, на яких розміщувався інший компонент, тобто **B**. Майже у всіх вивчених до цих пір твердих розчинів віднімання розчиняється той компонент, частинки якого (атоми або іони) мають більші розміри, ніж частинки другого компоненту, а не заповненими виявляються позиції компонентів з меншим радіусом. Слід сказати, що надлишкові атоми **A** можуть займати вільні позиції елемента **B**. Але в такому випадку матиме місце твердий розчин заміщення **A** в хімічному з'єднанні  $A_nB_m$ . Приклад утворення різних типів твердих розчинів на базі хімічного з'єднання **AB** показано на рис.2.3.

Оскільки атоми компонентів не співпадають по величині, то кристалічна комірка при утворенні твердого розчину спотворюється. Такі спотворення, як і “динамічні” спотворення, що обумовлені тепловими коливаннями комірки, повинні призводити до зменшення інтегральної інтенсивності рентгенівських дифракційних ліній. При наявності таких статичних спотворень, очевидно, не можна говорити про якісь певні значення періодів кристалічної комірки твердого

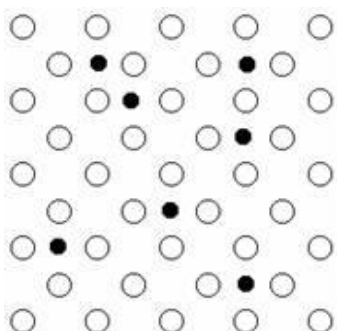


Рис.2.2. Твердий розчин занурення.

розчину, оскільки різні елементарні комірки кристалу твердого розчину мають різні параметри. Але, оскільки, на рентгенограмах, одержаних від рівноважних твердих розчинів, виявляються чіткі дифракційні максимуми, то по них можна визначити середні значення параметрів комірки.

Утворення неупорядкованих твердих розчинів заміщення супроводжується збільшенням або зменшенням періодів комірки. Розміри елементарної комірки зменшуються, якщо в комірці елемента **A** розчиняється елемент **B** з меншим атомним радіусом. При утворенні твердих розчинів занурення завжди має місце збільшення об'єму елементарної комірки. Якщо це кубічний кристал, то параметр комірки  $a$  завжди зростає. Якщо це кристали більш низької симетрії, то один з параметрів може збільшуватися, а інший зменшуватися, але результуючі зміни повинні привести до збільшення об'єму елементарної

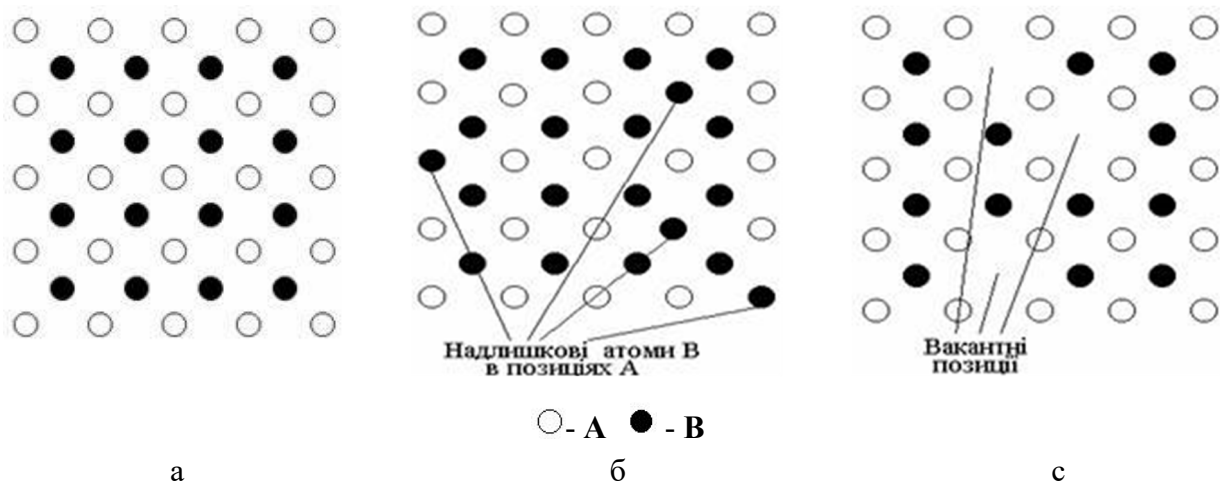


Рис. 2.3. Схеми, що характеризують тверді розчини в хімічному з'єднанні АВ: а) стехіометричне з'єднання АВ; б) твердий розчин заміщення ВвАВ; в) твердий розчин віднімання.

комірки. При утворенні твердого розчину відніманні об'єм комірки буде зменшуватися, а при утворенні твердого розчину заміщення на базі хімічного з'єднання – може як зменшуватися, так і збільшуватися. Якщо радіус елементу А є більший, ніж В, то об'єм комірки буде збільшуватися, а навпаки – зменшуватися.

Питання про те, до якого типу відноситься даний твердий розчин можна вирішити, якщо визначити кількість атомів, що приходить на одну елементарну комірку. Якщо в елементарній комірці розчинника міститься  $n_0$  атомів, то порівнюючи це число з числом атомів  $n$  в елементарній комірці твердого розчину, яке можна знайти по рентгенографічним даним, можна і визначити тип твердого розчину. В твердому розчині заміщення  $n=n_0$ , в твердому розчині занурення  $n>n_0$ , а в твердому розчині віднімання  $n<n_0$ .

Число атомів в елементарній комірці твердого розчину можна визначити, використовуючи рентгенографічні дані про розміри елементарної комірки (періодів комірки) та експериментальні значення його густини. Дійсно, маса елементарної комірки  $M=\rho V$ , де  $V$  – об'єм елементарної комірки. Але, з іншої сторони,  $M=n \cdot m_{\text{ср.}}$ , де  $n$  – число атомів в комірці,  $m_{\text{ср.}}$  – середня маса частинки, яка можна знайти, як  $m_{\text{ср.}}=A_{\text{ср.}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$  г, де  $A_{\text{ср.}}$  – середня атомна вага,  $1,66 \cdot 10^{-24}$  г – 1/12 маси атома вуглецю (маса атомної одиниці маси).

Якщо хімічний склад твердого розчину заданий в атомних долях  $P_1, P_2, \dots, P_m$ , то  $A_{\text{ср.}}=(P_1 A_1 + P_2 A_2 + \dots + P_m A_m)$ . Якщо  $P_1, P_2, \dots, P_m$  – масові долі, то  $A_{\text{ср.}}=1/(P_1/A_1 + P_2/A_2 + \dots + P_m/A_m)$ .

Таким чином,  $M=\rho V=n \cdot A_{\text{ср.}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$ , звідси:

$$n = \frac{\rho V}{A_{\text{ср.}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}} \quad (2.4)$$

Цей метод можна використовувати тільки до однофазних розчинів, для яких достовірно відомо, що всі зміни густини пов'язані з утворенням твердого розчину.

### Порядок виконання роботи

1. Записати вихідні дані: довжину випромінювання, густину зразка та процентний вміст компонентів в ньому.
2. Визначити інтервал кутів, для якого слід записувати дифрактограму, виставити необхідні режими запису та записати дифрактограму. Результат буде сформований у вигляді файлу даних, що містить дві колонки: перша колонка – кут  $2\theta$ , друга – інтенсивність  $I$ .
3. Використовуючи пакети програм, що дають можливість проводити графічну обробку інформації (рекомендується ORIGIN), побудувати з одержаного файлу даних графік  $I(2\theta)$ . За одержаною дифрактограмою визначити положення  $2\theta_i$  максимуму інтенсивності  $I_{\text{max}i}$  кожної  $i$ -ої дифракційної лінії. Оскільки дифракційні максимуми мають різні інтенсивності, а графік буде нормований на інтенсивність максимальної лінії, то для визначення всієї серії одержаних ліній потрібно змінювати масштаб по осі інтенсивностей (вісь  $y$ ), а для більш точного визначення

кута  $2\theta_i$  максимуму інтенсивності  $I_{\max i}$  слід змінювати і масштаб по осі  $2\theta$  (вісь  $x$ ), розглядаючи лише інтервал в околі кожного  $i$ -го максимуму. Результат занести в табл.2.1.

4. Розрахувати ряд  $\Phi_i$  (рівняння 1.2) та порівнюючи одержаний ряд з теоретичними для різних кубічних структур (табл.1.2 з роботи №1) визначити тип структури, проіндексувати лінії та визначити параметр комірки  $a$  (рівняння 2.3). Оцінити похибку визначення  $a$ .
5. За рівнянням (2.4) розрахувати кількість атомів  $n$  в елементарній комірці.
6. Оцінити похибку у визначення  $n$ .
7. Порівняти одержане значення  $n$  з відповідним значенням  $n_0$  для чистого розчинника та зробити висновок про тип твердого розчину.

#### **Питання для самоконтролю**

1. Охарактеризувати типи твердих розчинів.
2. Як зміниться параметр комірки при збільшенні концентрації компоненту, що розчиняється в твердому розчині занурення та віднімання.
3. Яка кількість атомів в елементарній комірці ОЦК, ГЦК, типу алмазу, CsCl.

### Робота №3. ВИВЧЕННЯ ПАРАМЕТРА ДАЛЕКОГО ПОРЯДКУ З ПОРІВНЯННЯ ІНТЕНСИНОСТЕЙ СТРУКТУРНИХ І НАДСТРУКТУРНИХ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ЛІНІЙ

**Мета роботи:** навчитися визначати степінь порядку у твердих розчинах рентгенографічними методами.

У твердих розчинах атоми, як правило, розподіляються без чіткого порядку. В такому випадку будь-який вузол просторової ґратки твердого розчину з однаковою імовірністю може бути зайнятий атомом того чи іншого сорту. Такі тверді розчини називаються неупорядкованими. Проте в деяких розчинах заміщення при повільному охолодженні спостерігається перерозподіл атомів у вузлах кристалічної ґратки, котрий призводить до того, що атоми того чи іншого сорту розподіляються у ґратці за строго визначеними місцями, подібно до того, як це має місце у хімічних сполуках.

Тверді розчини, в яких атоми компонентів чергуються в просторовій ґратці, називаються **впорядкованими**. Упорядкування в таких розчинах має місце нижче певної температури  $T_c$  (точки Курнакова) і лише при повільному охолодженні.

Дифракційна картина від неупорядкованого твердого розчину, з хаотичним розташуванням атомів двох сортів у вузлах кристалічної ґратки, буде такою ж, як і від ґратки, у вузлах якої знаходилися б однакові атоми з певною середньою атомною амплітудою розсіяння рентгенівських променів:

$$f = f_A x_A + f_B x_B, \quad (3.1)$$

де  $f_i$  та  $x_i$  – атомні амплітуди та атомні долі компонентів  $i=A$  або  $B$  ( $x_A+x_B=1$ ).

Якщо ж у розташуванні атомів виникає певне впорядкування, то на дифракційній картині з'являються нові (надструктурні) дифракційні максимуми. Виникнення цих максимумів обумовлено різними амплітудами розсіювання впорядкованих атомів у різних вузлах.

Надструктури також виникають при простому кількісному співвідношенні компонентів, особливо у сполуках типу АВ, А<sub>3</sub>В, АВ<sub>3</sub>. Кристалічна ґратка впорядкованого твердого розчину часто характеризується збільшеними періодами (кратними періодам неупорядкованого розчину) вздовж однієї або декількох осей, а іноді навіть відноситься до іншої кристалічної системи.

Розглянемо виникнення надструктури на прикладі β-латуні (CuZn). Координати атомів в елементарній комірці цієї структури [000] та  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$  (рис.3.1). При відсутності впорядкування це ОЦК комірка, і, згідно правилами погасань, на рентгенограмі будуть спостерігатися рефлекси лише від площин, для яких сума індексів парна  $\Sigma h_i=2n$ . Середня атомна амплітуда  $f=\frac{1}{2}f_{Cu}+\frac{1}{2}f_{Zn}$ , а структурна амплітуда  $F=2f=2(\frac{1}{2}f_{Cu}+\frac{1}{2}f_{Zn})=f_{Cu}+f_{Zn}$ . Рефлекси від площин з непарною сумою індексів погасяться.

При наявності надструктури атоми одного компонента знаходитимуться у вершинах елементарної комірки, а другого – в їх центрах. В такому випадку утворюється структура CsCl в якій наявні дві вставлені одна в одну примітивні ґратки. У цьому випадку у структурних ліній, для яких  $\Sigma h_i=2n$ , структурна амплітуда дорівнюватиме сумі атомних амплітуд  $F_C=f_{Cu}+f_{Zn}$ , як і у випадку неупорядкованого розчину. Крім того, з'являться надструктурні лінії, для яких  $\Sigma h_i=2n+1$ , але для таких ліній структурна амплітуда  $F_{NC}=f_{Cu}-f_{Zn}$ , тобто є рівною різниці атомних амплітуд. Крім наявності впорядкування, як видно з виразу для  $F_{NC}$ , для того щоб надструктурні лінії мали помітну інтенсивність і їх можна було зафіксувати, необхідно, щоб різниця між атомними амплітудами компонентів була досить значною.

Випадки повного порядку і повного безладу є граничними випадками, а між ними існують частково впорядковані структури, що характеризуються коефіцієнтом, який має назву ступеня впорядкування, або параметру далекого порядку.

Проблему далекого порядку вперше розглянули Брегг і Вільямс.

Нехай у подвійному твердому розчині А-В атомні долі компонентів  $C_A$  та  $C_B$ , а кристалічна структура складається з двох підґраток із вузлами  $\alpha$  та  $\beta$ . Долі вузлів підґраток  $v_\alpha$  та  $v_\beta$ . При відсутності вакантних вузлів і міжвузельних атомів  $C_A+C_B=1$  і  $v_\alpha+v_\beta=1$ . Введемо позначення:  $P_\alpha$  - доля вузлів  $\alpha$ , зайнятих атомами А, і  $P_\beta$  - доля вузлів  $\beta$ , зайнятих атомами В. Тоді при стехіометричній концентрації атомні долі компонентів дорівнюватимуть долям вузлів підґраток:

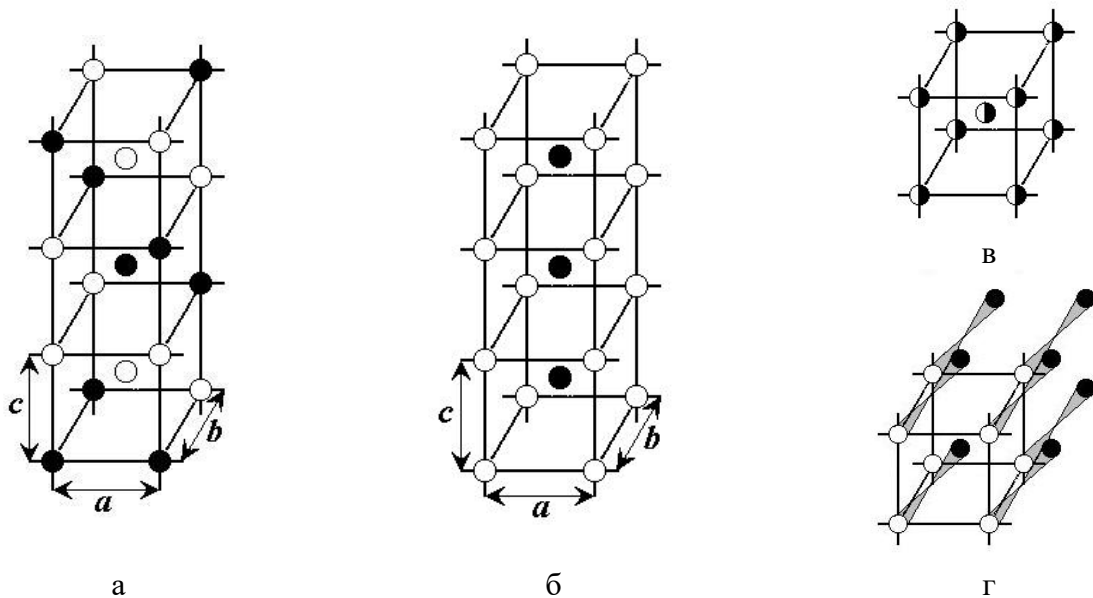


Рис.3.1. Фрагменти неупорядкованої (а) та впорядкованої (б) структури  $\beta$ -латуні (CuZn) та їх елементарні комірки (в) та (г), відповідно).

$C_i = v_i$ . При повному впорядкуванні всі атоми А знаходяться у вузлах  $\alpha$ , а атоми В у вузлах  $\beta$  і  $P_\alpha = P_\beta = 1$ . При повному безладі  $P_\alpha = C_A$  і  $P_\beta = C_B$ . При частковому впорядкуванні параметр порядку виражається формулою  $\eta = (P_\alpha - C_A)/(1 - v_\alpha)$ , а для стехіометричного складу  $\eta = (P_\alpha - C_A)/(1 - C_A) = (P_\alpha - C_A)/C_B$ . Для сплавів АВ ( $C_A = 0,50$ )  $\eta = 2P_\alpha - 1$ .

Розглянемо, як впливає впорядкування на інтенсивність рентгенівських рефлексів на прикладі  $\beta$ -латуні. Нехай  $\alpha$ -вузли  $[000]$  – Cu і  $\beta$ -вузли  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$  – Zn.

Для надструктурних ліній ( $\Sigma h_i = 2n+1$ ) структурна амплітуда дорівнюватиме:

$$F_{\text{НС}} = f_{(000)} + f_{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} \exp[2\pi i(2n+1)/2] = f_{(000)} - f_{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})}. \quad (3.2)$$

Атомна амплітуда для  $\alpha$ -вузлів  $[000]$  буде  $f_{(000)} = f_A P_\alpha + f_B (1 - P_\alpha)$ , а для  $\beta$ -вузлів  $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$  відповідно  $f_{(000)} = f_A (1 - P_\beta) + f_B P_\beta$ . Отже:

$$F_{\text{НС}} = f_{(000)} - f_{(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})} = f_A (P_\alpha + P_\beta - 1) + f_B (1 - P_\alpha - P_\beta). \quad (3.3)$$

Оскільки для надструктури АВ  $P_\alpha = P_\beta$ , то  $F_{\text{НС}} = (f_A - f_B)(2P_\alpha - 1)$ .

У загальному випадку для цієї структури при  $v_\alpha = v_\beta = 0,5$   $2P_\alpha = 2C_A + \eta$ , тоді  $F_{\text{НС}} = (f_A - f_B)(2C_A + \eta - 1)$ . Для стехіометричної концентрації ( $C_A = C_B = 0,5$ )  $2C_A = 1$ , тоді  $F_{\text{НС}} = \eta(f_A - f_B)$ , тобто структурна амплітуда надструктурного рефлексу пропорційна параметрові далекого порядку.

Для інших структур співвідношення між  $\eta$  і  $F_{\text{НС}}$  дещо інші. Для деяких структур ці співвідношення наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Структура	Індекси надструктурних рефлексів	$F_{\text{НС}}$ для стехіометричної концентрації
NaCl, ZrC	$H+K+L=2n+1$	$F_{\text{НС}}=4\eta(f_A-f_B)$
CuZn	$H+K+L=2n+1$	$F_{\text{НС}}=\eta(f_A-f_B)$
Cu <sub>3</sub> Au	індекси неоднакової парності	$F_{\text{НС}}=\eta(f_A-f_B)$
CuAu	один або всі індекси непарні	$F_{\text{НС}}=2\eta(f_A-f_B)$
ZnS	індекси однакової парності, але $H+K+L \neq 2n+1$	$F_{\text{НС}}=4\eta(f_A-f_B)$

Ці співвідношення використовують для обчислення параметру далекого порядку. Для цього знаходять відношення інтенсивностей надструктурної та структурної лінії ( $I_{\text{НС}}/I_C$ ) нетекстурованого зразка. В цьому випадку:

$$I_C = I_0 L(\theta_C) P(\theta_C) |F_C|^2 p_C A(\theta_C) e^{-2\tau(\theta_C)} \quad (3.4)$$

$$I_{\text{НС}} = I_0 L(\theta_{\text{НС}}) P(\theta_{\text{НС}}) |F_{\text{НС}}|^2 p_{\text{НС}} A(\theta_{\text{НС}}) e^{-2\tau(\theta_{\text{НС}})}. \quad (3.5)$$

де  $L(\theta)P(\theta)$  – кутовий множник інтенсивності,  $A(\theta)$  – адсорбційний множник,  $p$  – множник повторюваності,  $e^{-2\tau(\theta)}$  – температурний множник.

З формул (3.4) та (3.5), підставивши значення  $|F|^2$ , одержуємо:

$$I_C = I_0 L(\theta_C) P(\theta_C) p_C A(\theta_C) e^{-2\tau(\theta_C)} k^2 (f_A + f_B)^2 \quad (3.6)$$

$$I_{HC} = I_0 L(\theta_{HC}) P(\theta_{HC}) p_{HC} A(\theta_{HC}) e^{-2\tau(\theta_{HC})} k^2 \eta^2 (f_A - f_B)^2. \quad (3.7)$$

де множник  $k$  – визначається типом структури (див. таблицю).

Інтенсивності структурних та надструктурних ліній визначають експериментально, а всі інші множники розраховують для відповідних кутів.

## ЗАВДАННЯ

1. За даним типом структури, параметрами ґратки і довжиною хвилі рентгенівського випромінювання розрахувати брегівські кути для двох сусідніх ліній – структурної та надструктурної.

2. Від нетекстурованого зразка (приготовленого з порошку) записати дифрактограму для інтервалів кутів, у яких знаходяться структурна та надструктурна лінії. Визначити положення цих ліній  $\theta$  та інтегральні інтенсивності.

3. Розрахувати множники інтенсивності для обох ліній. Ці множники для досліджуваної структури можна знайти в табл. 6.Д. та 7.Д у Додатках. Значення кутового множника інтенсивності можна розрахувати за рівнянням  $LP = (1 + \cos^2\theta) / (\sin^2\theta \cos\theta)$ . В табл. 6Д наведені множник повторюваності  $p$  для різних площин кубічних кристалів).

Табл. 7Д містить атомні функції розсіювання для деяких атомів. В цій таблиці наведені  $f$  для дискретних значень  $d$ . Наближено визначити атомну функцію розсіювання атому для значення  $d$ , яке відповідає структурній або надструктурній лінії, можна шляхом лінійної апроксимації. Для цього для двох значень  $d_i$  та  $d_{i+1}$  з табл. 7Д береться відповідне значення  $f(d)$  ( $f_i$  та  $f_{i+1}$ ) за якими визначаються коефіцієнти  $a$  та  $b$  лінійної апроксимації  $f(d) = a + bd$ . За цією залежністю і визначається  $f_A$  та  $f_B$  структурної та надструктурної ліній. Ці розрахунки зручно проводити використовуючи таблицю.

	Структурна лінія			Надструктурна лінія		
	$d_1 =$	$d_2 =$	$d_C =$	$d_3 =$	$d_4 =$	$d_{HC} =$
$f_A$						
$f_B$						

Температурні множники для підґраток можна визначити експериментально, або використати той факт, що для ліній з малими брегівськими кутами  $e^{-2\tau(\theta)} \approx 1$ , тобто ним можна в першому наближенні знехтувати. Адсорбційний множник  $A$  при дифракції від плоского зразка не залежить від кута дифракції.

4. Записати проведені вимірювання та обчислення в таблицю

$HKL$	$\theta^\circ$ розр.	$\theta^\circ$ вимір.	$I$ вимір.	$LP$	$p$	$f_A$	$f_B$	$F$	$A$	$e^{-2\tau(\theta)}$

5. Розрахувати параметр далекого порядку.

6. Скласти звіт.

## Питання для самоконтролю

1. Що таке надструктурні лінії і чому вони виникають?
2. Коли інтенсивність надструктурних ліній буде високою?
3. Які правила погасання дифракційних максимумів для структур з табл. 3.1?
4. Що характеризує параметр далекого порядку?
5. Експеримент показує, що для структур NaCl, ZrC, ZnS параметр далекого порядку близький до одиниці, в той час як CuZn, Cu<sub>3</sub>Au, CuAu  $\eta$  може сильно відрізнятися від одиниці. Поясніть цей експериментальний факт?

№	HKL	I <sub>Mo</sub>	d, нм	Випромінювання		
				λ <sub>Cu</sub>		
				2θ°		
ZrCFm3m						
1	111	100	0,270	33,18	38,72	42,05
2	200	75	0,234	38,47	44,98	48,91
3	220	50	0,1652	55,64	65,62	71,80
4	311	40	0,1407	66,45	79,02	87,02
5	222	15	0,1349	69,71	83,15	91,79
6	400	8	0,1168	82,61	100,06	112,07
7	331	15	0,1071	92,08	113,40	129,50
8	420	15	0,1043	95,32	118,24	136,48
9	422	12	0,0952	108,15	140,19	-
10	511	10	0,0898	118,30	170,80	-

**Таблиця 6.Д. Множник повторюваності для площин кубічних кристалів**

Сингонія	Індекси	$p$
23 $m\bar{3}$	$\{hkl\}$	24
	$\{100\}$	6
	$\{111\}$	8
	$\{0kl\}$	12
-43m, 432, $m\bar{3}m$	$\{hkl\}$	48
	$\{100\}$	6
	$\{111\}$	8
	$\{110\}$	12
	$\{0kl\}$ або $\{hhl\}$	24

**Таблиця 7.Д. Атомна функція розсіювання на деяких атомах**

Атом	Z	$d$ , нм								
		0,2500	0,1667	0,1250	0,1000	0,0834	0,0715	0,0625	0,0556	0,0500
C	6	3,612	2,538	1,983	1,707	1,548	1,423	1,313	1,202	1,096
Al	13	8,95	7,75	6,6	5,5	4,5	3,7	3,1	2,65	2,3
Co	27	20,54	17,29	14,69	12,67	11,05	9,74	8,66	7,77	7,01
Cu	29	22,10	18,76	15,98	13,82	12,07	10,66	9,49	8,52	7,70
Zn	30	23,05	19,50	16,64	14,40	12,59	11,12	9,91	8,90	8,05
Zr	40	3,54	27,04	23,32	20,37	17,94	15,95	14,29	12,89	11,70



## Робота №4. ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОНАПРУЖЕНЬ ТА РОЗМІРІВ БЛОКІВ КОГЕРЕНТНОГО РОЗСІЯННЯ МЕТОДОМ АПРОКСИМАЦІЇ

**Мета роботи:** Набути навички аналізу профілю дифракційної лінії та навчитися застосовувати метод апроксимації для роздільного визначення мікронапружень та розмірів блоків когерентного розсіювання методом апроксимації.

Розмір області впорядкування, або кореляційна довжина – той параметр, що характеризує неупорядкований стан. В цьому відношенні досить важливо навчитися визначати розмір області такого впорядкування. Потужними в цьому відношенні методами досліджень є дифракційні методи. Тому досить важливо мати можливість відділяти ефекти прояву впорядкованості та неупорядкованості на картини рентгенівської дифракції.

**Мікронапруги або напруги II -роду** – це внутрішні напруження, які існують в твердому тілі при відсутності зовнішніх сил і які урівноважуються в об'ємах порядку об'єму кристаліту або блоку мозаїки, що є малим порівняно з об'ємом всього тіла. Причиною виникнення мікронапружень, як і інших типів внутрішніх напружень є різні види дефектів кристалічної будови. Вони виникають при пластичній деформації полікристалічних зразків, при неоднорідному нагріванні або охолодженні об'єкту, у процесі розпаду пересиченого твердого розчину (старіння), при локальних структурних або хімічних перетвореннях (наприклад, при цементації або азотуванні сталі).

Локальний характер мікронапружень та їх врівноваженість у всьому тілі призводить до різної степені деформації кристалітів та блоків мозаїк. Це в свою чергу обумовлює існування дисперсії міжплощинних віддалей відносно певного середнього значення, і чим більші мікронапруження, тим буде більша дисперсія. При дифракції рентгенівських променів це призведе до ефекту розширення дифракційних максимумів. Тому, в основі рентгенівських методів визначення мікронапружень лежить аналіз ефекту розширення дифракційних максимумів.

Крім наявності мікронапружень, на ширину інтерференційних ліній впливає і розмір областей когерентного розсіювання (о.к.р.) рентгенівських променів. При розмірі блоків когерентного розсіювання менше ніж  $10^{-5}$  см спостерігається помітне розширення ліній на дифрактограмі.

Розширення ліній за рахунок мікронапружень та за рахунок розмірів областей когерентного розсіювання називається **фізичним розширенням**. Однак ширина дифракційної лінії залежить також від геометричних умов зйомки рентгенограми і власної ширини спектральної лінії характеристичного випромінювання. Таке розширення називається **інструментальним** або **геометричним розширенням**.

В зв'язку з цим для визначення мікрореформації є (мікронапружень) та розміру областей когерентного розсіювання  $L$  необхідно вирішити дві задачі:

- 1) виділити із експериментально отриманого дифракційного піка ту частину профілю, яка обумовлена фізичним розширенням;
- 2) роздільно визначити  $\epsilon$  та  $L$  по істинному розширенню та профілю.

Розв'язок другої задачі ґрунтується на тому, що дисперсність о.к.р. та мікрореформація по різному впливають на розширення вузлів оберненої ґратки або на кутову залежність розширення в масштабі всієї дифрактограми.

Вирішення даних проблем можливо при апроксимації дифракційних профілів аналітичними функціями (**метод апроксимації**). Більш точний розв'язок здійснюється шляхом аналізу дифракційних профілів (**метод гармонічного аналізу**).

В основі **методу апроксимації** лежить положення, що кожна область істинного дифракційного розширення, обумовлена фізичним станом, під дією геометричних факторів зйомки розмивається за однаковим законом і в цьому випадку утворюється результуючий профіль розподілу інтенсивності.

Нехай, форма лінії еталонного зразка описується функцією  $g(x)$ , а розподіл інтенсивності фізичного розширення –  $f(x)$ . Розділимо криву фізичного розширення на елементи з основою  $dy$  і висотою  $f(y)$  (рис. 5.1). На кожний такий елемент діє функція геометричного розширення  $g(y)$ , що призводить до розмиття такого прямокутного елемента у криву подібну  $g(x)$ , причому, площа даного елемента не змінюється і складає  $f(y)dy$ . Експериментальна крива  $h(x)$ , одержана від досліджуваного зразка, являє собою накладання безлічі таких елементів, або є згорткою функцій  $f(x)$  та  $g(x)$ :

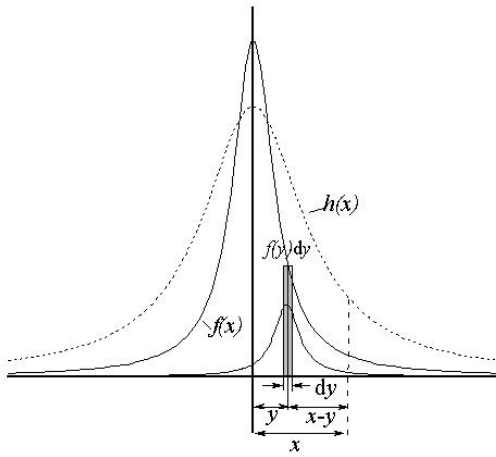


Рис.4.1. Розмиття кривої фізичного розширення внаслідок дії геометричних факторів.

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy, \quad (4.1)$$

де  $x=2\theta$  - подвійний кут дифракції.

Криву розподілу інтенсивності розсіяних променів можна охарактеризувати інтегральною шириною, яка визначається як площа під кривою дифракційного максимуму (без врахування фону) поділена на максимальну висоту цього максимуму. Якщо через  $B$ ,  $b$  та  $\beta$  позначити інтегральну ширину кривих  $h(x)$ ,  $g(x)$  та  $f(x)$  відповідно, то легко із виразу (5.1) знайти зв'язок між  $B$ ,  $b$ ,  $\beta$  та виглядом функцій  $g(x)$  та  $f(x)$ :

$$B = b\beta / \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)g(x)dx. \quad (4.2)$$

Як правило, функції  $g(x)$  та  $f(x)$  є симетричними функціями типу  $e^{-\alpha x^2}$  (функція Гауса),  $1/(1+\alpha x^2)$  (функція Коші або Лоренца) або  $1/(1+\alpha x^2)^2$  (квадратична функція Коші), які відрізняються в основному на хвостах ліній.

Метод апроксимації полягає в тому, що внесок від геометричного та фізичного розширення апроксимують певними аналітичними функціями і по рівнянню (5.2) знаходять зв'язок між  $B$ ,  $b$  та  $\beta$ . Відповідні формули наведені в табл.4.1.

Таблиця 4.1

$g(x)$	$f(x)$	Зв'язок між $B$ , $b$ та $\beta$
$e^{-\alpha x^2}$	$e^{-\alpha x^2}$	$B^2 = \beta^2 + b^2$
$1/(1+\alpha x^2)^2$	$1/(1+\alpha x^2)$	$\beta/B = 1/2[1 - (4b/B) + \sqrt{3(b/B) + 1}]$
$1/(1+\alpha x^2)$	$1/(1+\alpha x^2)^2$	$\beta/B = 1/2[1 - (b/B) + \sqrt{1 - (b/B)}]$
$1/(1+\alpha x^2)$	$1/(1+\alpha x^2)$	$B = \beta + b$
$1/(1+\alpha x^2)^2$	$1/(1+\alpha x^2)^2$	$B = (b + \beta)^2 / [(b + B)^3 + bB]$

Якщо вважати, що в досліджуваному об'єкті дифракційне розширення викликане двома факторами – дисперсністю о.к.р. та мікродеформацією, то постає задача розділити  $\beta$  на дві компоненти:  $m$  – розмиття викликане малим розміром о.к.р., та  $n$  – мікродеформацією. Всі судження, щодо зв'язку між  $B$ ,  $b$  та  $\beta$  є справедливими і до зв'язку між  $\beta$ ,  $m$  і  $n$ . Але, якщо при визначенні  $\beta$  є експериментально відомі величини  $B$  та  $b$ , то в даному випадку є відома лише величина  $\beta$ , а  $m$  і  $n$  невідомі. Находження  $m$  і  $n$  ґрунтується на тому, що вони по-різному залежать від кута  $\theta$  і описуються формулами:

$$m = \lambda / L \cos \theta; \quad (4.3)$$

$$n = 4\varepsilon \tan \theta, \quad (4.4)$$

де  $L$  – середній розмір областей когерентного розсіювання в напрямі нормалі до відбиваючих площин;  $\varepsilon$  – середнє модуля відносної мікродеформації, тобто  $\varepsilon = \langle |\Delta d / d| \rangle$ .

Знаючи істинне фізичне розширення двох ліній однієї і тієї ж речовини, можливо провести якісну оцінку долі впливу розміру о.к.р. та мікронапружень.

Дійсно, якщо о.к.р. є великими (більше 0.1 мкм), то розширення буде викликане лише мікронапруженнями, і тоді із формули (5.4)

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{\tan \theta_1}{\tan \theta_2}. \quad (4.5)$$

Якщо ж в зразку немає мікронапружень, але о.к.р. малі (менше 0.1 мкм), то все розширення буде викликане лише дисперсністю останніх, і тоді згідно формули (4.3)

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}. \quad (4.6)$$

В більшості випадків в реальному матеріалі розширення викликане як наявністю мікронапружень, так і малими розмірами о.к.р.. Тоді відношення істинних фізичних розширень лежить в межах, які визначаються нерівністю:

$$\frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} < \frac{\beta_2}{\beta_1} < \frac{\operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1} \quad (4.7)$$

Окремо визначити  $L$  та  $\varepsilon$  можливо, якщо наперед вибрати вигляд апроксимуючих функцій для опису кривих розподілу інтенсивності за рахунок малого розміру о.к.р. та мікродеформації. Нехай, наприклад, обидві функції є функції Лоренца. Тоді:

$$\beta = m + n. \quad (4.8)$$

З урахуванням (4.3) та (4.4)

$$\beta \cos \theta / \lambda = 1 / L + 4 \varepsilon \sin \theta / \lambda. \quad (4.9)$$

Побудувавши графік залежності  $\beta \cos \theta / \lambda$  від  $4 \sin \theta / \lambda$  (графік Хола), легко графічно визначити  $L$  та  $\varepsilon$ . Дійсно, в цих координатах, рівняння (4.9) є прямою лінією, тангенс кута нахилу якої є рівний  $\operatorname{tg} \alpha = \varepsilon$ , а відрізок, який відтинається на осі ординат –  $k = 1/L$  (рис.4.2).

Якщо для встановлення зв'язку між  $\beta$ ,  $m$  та  $n$  вибрати функції Гауса, то

$$\beta^2 = m^2 + n^2. \quad (4.10)$$

або

$$\beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2 = 1 / L^2 + 16 \varepsilon^2 \sin^2 \theta / \lambda^2. \quad (4.11)$$

В цьому випадку будують графік залежності  $\beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$  від  $16 \sin^2 \theta / \lambda^2$ . Тангенс кута нахилу даної прямої визначиться значенням  $\varepsilon^2$ , а відрізок, який відтинається на осі ординат –  $1/L^2$ .

Вибір в якості апроксимуючих інших функцій приводить до значень  $L$  та  $\varepsilon$ , які лежать між значеннями, визначеними при апроксимації по Лоренцу та по Гаусу.

Слід також відмітити, що роздільне визначення розміру о.к.р. та мікронапружень описаним вище способом можна провести, використовуючи всі наявні дифракційні максимуми, лише у випадку сферичної форми о.к.р., або кристалітів. У випадку, коли розміри

о.к.р. сильно відрізняються в різних напрямках, таку процедуру можна проводити лише для дифракційних максимумів від одного типу площин, але для різних порядків. Тоді,  $L$  – це розмір о.к.р. в напрямку нормалі до даного сімейства площин, а  $\varepsilon$  – деформація вздовж цього напрямку.

Перш ніж виділяти фізичне розширення, слід врахувати ту обставину, що в величини  $b$  та  $B$  вносить вклад дублетність  $K_{\alpha}$ -випромінювання. Так як, компонента  $K_{\alpha 2}$  дає точно таку ж лінію, як і  $K_{\alpha 1}$ , але зсунуту на міждублетну віддаль  $\delta = (\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}) \operatorname{tg} \theta / \lambda_{\alpha 1}$  і вдвоє меншої інтенсивності, то накладання цих двох ліній приведе до додаткового розширення результуючої лінії. Ця обставина не враховувалася у рівнянні (4.2). Тому до виділення фізичного розширення методом апроксимації необхідно у розширення  $b'$  та  $B'$ , визначені експериментальним шляхом, внести поправки на дублетність. Роблять це або графічно, вносячи певні поправки в залежності від положення піку та типу апроксимуючих функцій, або методом Решінгера.

Однак, визначити інтегральну ширину дифракційних максимумів з урахуванням дублетності  $K_{\alpha}$ -випромінювання можна використовуючи сучасні програмні пакети, зокрема, програму ORIGIN.

Для цього розглянемо, наприклад, функцію Лоренца у вигляді:

$$y(x) = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}. \quad (4.12)$$

При такій формі запису  $y_0$  – це фон,  $A$  – площа під піком,  $w$  – ширина на половині висоті,  $x_c$  – положення максимуму функції. Графік цієї функції та геометричний зміст її параметрів зображено

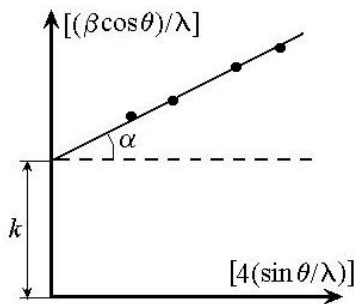


Рис.5.2. Графік Хола при апроксимації ліній функцією Лоренца.

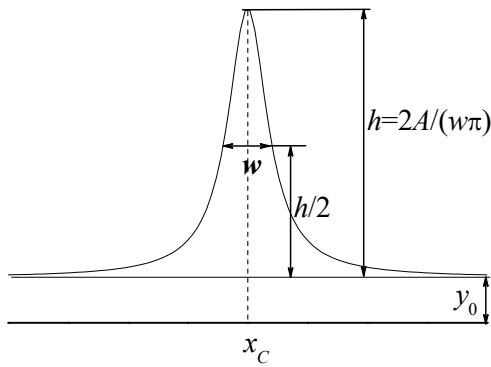


Рис.4.3. Функція Лоренца та значення її параметрів.

на рис.4.3. Враховуючи те, що висота піка  $h=y_{\max}-y_0$ , а  $y_{\max}=y(x_c)$  будемо мати:  $h=2A/(w\pi)$ . Тоді, інтегральна ширина піка  $\omega=A/h=(w\pi)/2$ .

Оскільки, при зйомці на дифрактометрі реалізується умова фокусування за Брего-Бретано, то  $x=2\theta$ . Зважаючи на те, що  $\beta$  визначається, як ширина піка для залежності  $I(\theta)$ , то  $\beta=\omega/2=(w\pi)/4$ . Величина  $\pi/4 \approx 0,8$ , і в багатьох випадках, особливо при не достатній точності експерименту, можна вважати, що  $\beta=w$ .

Для того, щоб врахувати додаткове уширення за рахунок дублетності  $K\alpha$ -випромінювання, слід використовувати дві Лоренцеві функції типу (4.12). В такому випадку дифракційний профіль буде

описуватися функцією:

$$y(x) = y_0 + \frac{Aw}{\pi} \cdot \left( \frac{2}{4[x-x_c]^2 + w^2} + \frac{1}{4[x-x_c - 2(\lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1})/\lambda_{\alpha 1} \operatorname{tg}(x_c/2)]^2 + w^2} \right), \quad (4.13)$$

де  $\lambda_{\alpha 1}$  та  $\lambda_{\alpha 2}$  – довжини хвиль  $K\alpha$ -випромінювання.

Використання саме такого вигляду функції дозволяє апроксимувати дифракційний профіль та визначити ширину лінії, яка була б у випадку монохроматичного  $\lambda_{\alpha 1}$  – випромінювання.

Знайти параметри найкращого наближення профілю дифракційного максимуму цією функцією можна, використовуючи нелінійну апроксимацію, що є складовою програмного пакету ORIGIN.

Подібний підхід можна використати і при апроксимації іншими функціями.

### ЗАВДАННЯ

1. Для еталона та досліджуваного зразка записати дифрактограми в околі щонайменше двох ліній різних порядків в режимі реєстрації „по точкам” (бажано при наборі постійної кількості імпульсів).
2. Використовуючи програму ORIGIN, побудувати залежності  $I(2\theta)$  цих максимумів. Визначити апроксимаційні параметри найкращого наближення рівнянням (4.13) для кожного з цих максимумів.
3. Одержані результати апроксимації занести в таблицю:

№	HKL	Еталон		Зразок		$\beta$ , рад	$\beta \cos \theta / \lambda$	$4 \sin \theta / \lambda$
		$2\theta$	w	$2\theta$	w			
1								
2								

4. Побудувати графік Хола та визначити  $\operatorname{tg} \alpha$  та  $k$ . Розрахувати розмір о.к.р. та величину мікродеформації. Визначити величину мікронапружень.

### Питання для самоконтролю

1. Які причини виникнення мікронапружень?
2. Чим відрізняються мікронапруження від макронапружень?
3. Чи тотожне поняття о.к.р. та розміру кристалітів (частинок)?
4. Що дозволяє провести роздільне визначення мікронапружень та розміру о.к.р.?
5. Що таке „геометричне” та „фізичне” розширення?
6. Що таке „графік Хола”?
7. Знайдіть аналітичний вигляд функції Гауса, геометричний зміст її параметрів, зв'язок їх з інтегральною шириною лінії та запишіть функцію, яка складається з двох функцій Гауса з урахуванням дублетності  $K\alpha$ -випромінювання?

## Робота №5. РОЗДІЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОНАПРУЖЕНЬ ТА РОЗМІРІВ БЛОКІВ КОГЕРЕНТНОГО РОЗСІЯННЯ МЕТОДОМ ГАРМОНІЧНОГО АНАЛІЗУ ПРОФІЛЮ ДИФРАКЦІЙНОЇ ЛІНІЇ

**Мета роботи:** Удосконалит навички аналізу профілю дифракційної лінії та навчитися застосовувати метод гармонічного аналізу профілю дифракційної лінії для роздільного визначення мікронапружень та розмірів блоків когерентного розсіювання методом апроксимації.

Як зазначалося вище, внесок у дифракційні максимуми зазнають як фізичного, так і геометричного розширення. Основними причинами фізичного розширення є мікронапруження та дисперсність. Геометричне розширення обумовлене інструментальними факторами: розміру фокусу рентгенівської трубки, умов фокусування, немонохроматичністю рентгенівського випромінювання тощо.

Визначення мікронапружень та розміру блоків когерентного розсіювання методом апроксимації вимагає припущення щодо вигляду функції, яка описує форму дифракційного максимуму. Дана процедура є досить наближеною, так як жодна з аналітичних функцій не може в достатній мірі описати реальний експериментальний контур лінії. Крім того, про вигляд функції фізичного розширення можливо робити лише припущення.

На відміну від методу апроксимації, метод гармонічного аналізу профілю дифракційної лінії дозволяє визначити криву фізичного розширення без будь-якого припущення щодо вигляду функції, яка описує контур дифракційного максимуму.

Як і в попередній роботі, будемо вважати, що форма лінії еталонного зразка описується функцією  $g(x)$ , а розподіл інтенсивності фізичного розширення –  $f(x)$ . Тоді, експериментальна крива  $h(x)$ , одержана від досліджуваного зразка, є згортою функцій  $f(x)$  та  $g(x)$  (див. рис.4.1 та формулу (4.1)):

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy. \quad (5.1)$$

Знаходження функції  $f(x)$  зводиться до розв'язку рівняння (5.1) чисельними методами.

Оскільки інтенсивності дифракційних максимумів швидко досягають нульового значення, то нескінченні межі інтегрування в (5.1) можна замінити деяким симетричним інтервалом від  $-\alpha/2$  до  $\alpha/2$ :

$$h(x) = \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} f(y)g(x-y)dy \quad (5.2)$$

Подамо функції  $h(x)$ ,  $f(x)$  та  $g(x)$  у вигляді інтегралів Фур'є на цьому інтервалі:

$$e(x) = \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} E(t)\exp(-\frac{2\pi i x}{\alpha}t)dt, \quad (5.3)$$

де  $e(x)$  може бути функціями  $h(x)$ ,  $f(x)$  або  $g(x)$ . В такому випадку коефіцієнт Фур'є  $E(t)$  може бути  $F(t)$ ,  $G(t)$ , або  $H(t)$ , відповідно.

Коефіцієнти Фур'є  $E(t)$  ( $F(t)$ ,  $G(t)$ , або  $H(t)$ ) визначається за допомогою оберненого перетворення Фур'є:

$$E(t) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} e(x)\exp(\frac{2\pi i t}{\alpha}x)dx \quad (5.4)$$

Підставивши в рівняння (5.2) Фур'є розклад функції  $g(x-y)$ , який дається рівнянням (5.3), отримаємо:

$$h(x) = \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} f(y) \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} G(t)\exp[-\frac{2\pi i(x-y)}{\alpha}t]dt dy.$$

Змінімо порядок інтегрування в цьому виразі, використавши вираз (5.4) для  $F(t)$ :

$$h(x) = \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} G(t)\exp(-\frac{2\pi i x}{\alpha}t) \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} f(y)\exp(-\frac{2\pi i t}{\alpha}y)dy dt = \alpha \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} G(t)F(t)\exp(-\frac{2\pi i x}{\alpha}t)dt. \quad (5.5)$$

Враховуючи рівняння (5.2) для  $h(x)$ , одержуємо:

$$H(t) = \alpha G(t) F(t). \quad (5.6)$$

Звідси:

$$F(t) = \frac{1}{\alpha} \frac{H(t)}{G(t)}. \quad (5.7)$$

Рівняння (5.7) дає взаємозв'язок між Фур'є-образами функцій  $h(x)$ ,  $f(x)$  та  $g(x)$ .

Використовуючи формулу Ейлера ( $e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha$ ), рівняння (5.4) можна переписати у вигляді:

$$E(t) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} e(x) \exp\left(\frac{2\pi i t}{\alpha} x\right) dx = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} e(x) \cos\left(\frac{2\pi t}{\alpha} x\right) dx + \frac{i}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} e(x) \sin\left(\frac{2\pi t}{\alpha} x\right) dx = E_g + iE_m \quad (5.8)$$

де, як і раніше,  $e(x) = h(x)$ ,  $f(x)$  або  $g(x)$ , а  $E(t) = F(t)$ ,  $G(t)$ , або  $H(t)$ , відповідно, а індекси "g" та "m" відповідають дійсній та уявній частині коефіцієнтів Фур'є. Із (5.7):

$$F(t) = \frac{1}{\alpha} \frac{H(t)}{G(t)} = \frac{1}{\alpha} \frac{H_g + iH_m}{G_g + iG_m} = \frac{1}{\alpha} \frac{(H_g + iH_m)(G_g - iG_m)}{(G_g + iG_m)(G_g - iG_m)} = \frac{1}{\alpha} \frac{[(H_g G_g + H_m G_m) + i(H_m G_g - H_g G_m)]}{(G_g^2 + G_m^2)}$$

Оскільки  $F(t) = F_g(t) + iF_m(t)$ , то

$$\begin{aligned} F_g(t) &= (H_g G_g + H_m G_m) / [\alpha(G_g^2 + G_m^2)] \\ F_m(t) &= (H_m G_g - H_g G_m) / [\alpha(G_g^2 + G_m^2)] \end{aligned} \quad (5.9)$$

Враховуючи, що функція  $f(x)$  відмінна від нуля на інтервалі від  $-\alpha/2$  до  $\alpha/2$ , то її можна розкласти в ряд Фур'є:

$$f(x) = \sum_{t=-N}^{t=N} F_t \exp\left(\frac{-2\pi i x t}{\alpha}\right), \quad (5.10)$$

де  $F_n = F_{gn} + iF_{mn}$  – коефіцієнти Фур'є, які визначаються за виразом (5.4) при  $t = n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm N$ .

Зважаючи на те, що реальний профіль дифракційного максимуму, обумовлений фізичним розширенням, є симетричним ( $f(x) = f(-x)$ ), із рівняння (5.8) можна отримати, що  $F_{gn} = F_{g(-n)}$ ,  $F_{mn} = -F_{m(-n)}$ . Отже, рівняння (5.10) можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_{n=-N}^{n=N} F_n \exp\left(\frac{-2\pi i x n}{\alpha}\right) = \sum_{n=-N}^{n=N} (F_{gn} + iF_{mn}) \left[ \cos\left(\frac{2\pi x n}{\alpha}\right) - i \sin\left(\frac{2\pi x n}{\alpha}\right) \right] = \\ &= \sum_{n=0}^{n=N} F_{gn} \cos\left(\frac{2\pi x n}{\alpha}\right) + \sum_{n=0}^{n=N} F_{mn} \sin\left(\frac{2\pi x n}{\alpha}\right), \end{aligned} \quad (5.11)$$

Це рівняння отримано з урахуванням того, що сумування ведеться за всіма додатними та від'ємними значеннями  $n$ .

Згідно формули (5.11), для знаходження профілю дифракційного максимуму обумовленого фізичним розширенням, нам необхідно знайти коефіцієнти Фур'є  $F_{mn}$  та  $F_{gn}$  для  $n = 0, 1, 2, \dots, N$ , пов'язані з відповідними коефіцієнтами Фур'є функцій  $g(x)$  та  $h(x)$  за рівняннями (5.9). Обчислення останніх, згідно рівняння (5.8), зводиться до чисельного інтегрування відповідних функцій на інтервалі  $-\alpha/2$  до  $\alpha/2$ . Покажемо, що чисельне інтегрування зведеться до знаходження рядів, типу рядів Фур'є. Для цього, розіб'ємо цей інтервал на  $2M$  підінтервалів з кроком  $\Delta x = \alpha/(2M)$ . Обчислимо значення  $G_{gn}$ :

$$G_{gn} = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{\alpha/2} g(x) \cos\left(\frac{2\pi n}{\alpha} x\right) dx = \frac{\Delta x}{\alpha} \sum_{j=-M}^M g(\Delta x j) \cos\left(2\pi n \frac{\Delta x j}{\alpha}\right) = \frac{1}{2M} \sum_{j=-M}^M g(\Delta x j) \cos\left(\frac{\pi n j}{M}\right).$$

Оскільки, нам важливим є профіль лінії, а не її висота, то всі коефіцієнти в цьому випадку і в рівняннях (5.9) можна опустити. В цьому випадку важливим є те, щоб інтервал і крок розбиття був однаковий і на кінцях інтервалу обидві функції  $g(x)$  та  $h(x)$  приймали що найменше в одній точці нульове значення.

Отже, для знаходження коефіцієнтів Фур'є за формулами:

$$\begin{aligned} F_{gn} &= (H_{gn} G_{gn} + H_{mn} G_{mn}) / (G_{gn}^2 + G_{mn}^2) \\ F_{mn} &= (H_{mn} G_{gn} - H_{gn} G_{mn}) / (G_{gn}^2 + G_{mn}^2) \end{aligned} \quad (5.12)$$

необхідно обчислити суми:

$$\begin{aligned} G_{gn} &= \sum_{j=-M}^M g(\Delta x j) \cos\left(\frac{\pi n j}{M}\right); & G_{mn} &= \sum_{j=-M}^M g(\Delta x j) \sin\left(\frac{\pi n j}{M}\right); \\ H_{gn} &= \sum_{j=-M}^M h(\Delta x j) \cos\left(\frac{\pi n j}{M}\right); & H_{mn} &= \sum_{j=-M}^M h(\Delta x j) \sin\left(\frac{\pi n j}{M}\right). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Кількість підінтервалів, на які розбивається інтервал  $-\alpha/2$  до  $\alpha/2$  є довільним, але не менше 40 ( $M=20$ ). Коефіцієнти Фур'є  $F_n$  з ростом  $n$  є монотонно спадаючою функцією, але при великих  $n$  проявляється флуктуація, яка обумовлена похибками, що виникають при одержанні профілю лінії. Внаслідок чого достатньо лише обчислити  $n_{\max}=9-10$  коефіцієнтів Фур'є. Крім того, при симетричній функції фізичного розширення уявні коефіцієнти  $F_{mn}$  є малим і їх, як правило, не враховують.

Подальше розділення фізичного розширення на розширення обумовлене розміром о.к.р. та розширення обумовлене мікронапругами ґрунтується не на основі побудови профілю лінії, як в методі апроксимації, а на уявленнях про обернений простір, як Фур'є образу реального кристалічного простору. В цьому випадку рентгенограму можна розглядувати як своєрідну проекцію оберненої ґратки.

Взаємне розміщення рефлексів на рентгенограмі і їх інтенсивність визначається структурою кристалу, а розмір та форма рефлексу (або розподіл інтенсивності біля вузлів оберненої ґратки) залежать від спотворень кристалічної структури, зокрема від того, що розміри кристалу обмежені, а сама буде спотворена при наявності мікродоформаций.

Для нескінченно великого кристалу з ідеальним розміщенням атомів вузли оберненої ґратки будуть математичними точками. Але у випадку дисперсного кристалу або кристалу, який містить внутрішні дефекти, вузли оберненої ґратки, а відповідно і рефлекси на рентгенограмі, будуть характеризуватись певним розмиттям або розширенням.

Фур'є-перетворення розміщення вузлів простору оберненої ґратки дає уявлення про періодичне розміщення атомів в кристалі, а Фур'є перетворення розподілу інтенсивності біля цих вузлів дає уявлення про порушення кристалічної структури, яке викликало це розмиття (рис.5.1).

Відповідно теореми Берто в полікристалах „профіль лінії ( $hkl$ )” такий же, як і профіль дифракційної картини від сукупності паралельних та некогерентних відрізків прямих, довжини яких розподілені як довжини блоків, перпендикулярних до відбиваючої площини ( $hkl$ ). Це дає можливість обчислити профіль лінії, розглядаючи розсіювання від набору паралельних колон, складених з комірок вздовж нормалі до площини ( $hkl$ ), причому кожна з колон буде розсіювати незалежно (некогерентно).

Таким чином, для того, щоб розрахувати інтенсивність розсіяних променів необхідно розрахувати амплітуду та інтенсивність від кожної колони (рис.5.2), а потім просумувати внески в інтенсивність від всіх колон у всіх блоках:

$$I(\vec{K}) = \alpha N_1 N_2 \left\langle \sum_n \sum_m \exp[2\pi i \vec{K}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)] \right\rangle \quad (5.14)$$

де  $\vec{K}$  – вектор дифракції;  $N_1, N_2$  – середнє по об'єму, яке зазнає опромінення;  $\vec{R}_m$  та  $\vec{R}_n$  – радіус-вектори, що задають положення  $m$ -ої та  $n$ -ої комірки;  $\alpha$  – добуток множників інтенсивності, який включає число блоків в опромінюваному об'ємі; знак  $\langle \rangle$  – означає усереднення по всіх колонам. Відмітимо, що як  $\vec{R}_m$ , так і  $\vec{R}_n$  є сумою  $\vec{R}_m = \vec{r}_m + \vec{u}_m$ , де  $\vec{r}_m$  – положення комірки в ідеальному кристалі,  $\vec{u}_m$  – зміщення від цього положення.

Оскільки сумування проводиться по коміркам в межах колони, то вектори  $\vec{K}$  та  $\vec{R}$  паралельні між собою. Тому при розрахунках (5.14) можна розглядати тільки їх модулі. Покладемо

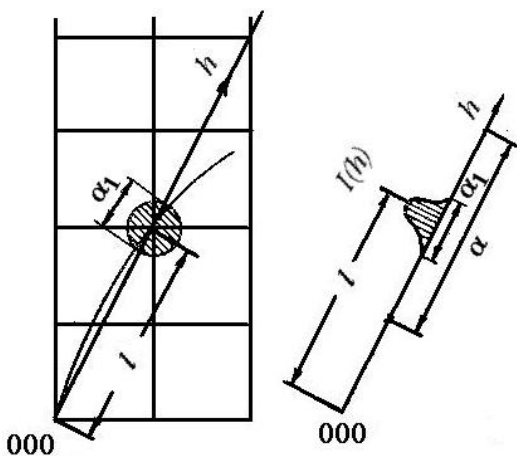


Рис.6.1. Схема, яка показує зв'язок „розмиття” вузла ( $HKL$ ) оберненого простору з розподілом інтенсивності  $I(h)$ .

$R_m = m \cdot d + Z_m \cdot d$ . Перший доданок в цьому виразі – це відстань до комірки  $m$  в ідеальному кристалі, а другий – проекція вектора зміщення  $\vec{u}_m$  на вектор  $\vec{g}_{HKL}$ . Введемо позначення  $K = h/d$ ;  $n - m = t$ ;  $Z_n - Z_m = Z_t$ , де  $\pm h$  – текуча координата  $K$ , яка рівна цілому числу  $n$  (порядок відбивання в рівнянні Вульфа-Брега) у вузлі  $HKL$  оберненої ґратки. Тоді:

$$\vec{K}(\vec{R}_m - \vec{R}_n) = \frac{h}{d}[d(n - m) + d(Z_n - Z_m)] = h(t + Z_t).$$

Тепер подвійну суму в (5.14) можна подати у вигляді одинарної суми по  $t$ , провівши усереднення по всім парам комірок, розділених  $t$  комірками:

$$I(h) = \alpha N \sum_t \frac{\langle N_t \rangle}{N_3} \langle \exp(2\pi i h Z_t) \rangle \exp(2\pi i h t) \quad (5.15)$$

де  $N = N_1 N_2 N_3$ ,  $N_3$  – середнє число комірок в колоні, паралельній  $\vec{g}_{HKL}$ ,  $\langle N_t \rangle$  – середнє по всім колонам число пар комірок, розділених  $t$ -комірками.

Вираз (5.15) профілю лінії є рядом Фур'є:

$$I(h) = \alpha N \sum_t F_t \exp(2\pi i h t) \quad (5.16)$$

де  $F_t = \frac{\langle N_t \rangle}{N_3} \langle \exp(2\pi i h Z_t) \rangle$  коефіцієнти Фур'є.

Розглянемо, як можна по профілю лінії визначити розмір о.к.р. та мікронапруження.

Можна показати, що коефіцієнти Фур'є порядку  $t$  кривої фізичного розширення можуть бути подані у вигляді добутку:

$$F_t = F_t^H F_t^D, \quad (5.17)$$

де  $F_t^D$  та  $F_t^H$  – визначаються дисперсністю блоків та їх мікронапруженнями, відповідно.

Порівнюючи (5.17) з виглядом коефіцієнтів Фур'є (див. 5.16), запишемо:

$$F_t^D = \frac{\langle N_t \rangle}{N_3}; F_t^H = \langle \exp(2\pi i h Z_t) \rangle. \quad (5.18)$$

Хоча коефіцієнти Фур'є в загальному вигляді є комплексними числами, але, враховуючи те, що профіль лінії є симетричним відносно максимуму інтенсивності, то їх уявні складові будуть рівними нулеві. Тому, дійсна частина  $F_t^H$  і буде визначати рівень мікрореформацій:

$$A_H(t) = \text{Re} \langle \exp(2\pi i h Z_t) \rangle = \langle \cos(2\pi h Z_t) \rangle \quad (5.19)$$

Розглянемо цю складову більш детально.

Враховуючи те, що  $Z_t$  при малих  $t$  є, як правило малим (не більше ніж  $10^{-2}$ ), то розклавши в ряд функцію косинус, обмежившись при цьому двома членами розкладу, та врахувавши те, що  $\langle h^2 \rangle = n^2$ , можемо записати:

$$A_H(t) = \langle \cos(2\pi h Z_t) \rangle \approx 1 - 2\pi^2 n^2 \langle Z_t^2 \rangle.$$

Але з іншої сторони, це є перші два коефіцієнти розкладу функції  $e^{-x}$  в ряд при малих  $x$ . Отже:

$$A_H(t) \approx \exp(-2\pi^2 n^2 \langle Z_t^2 \rangle). \quad (5.20)$$

Цей вираз буде справедливим завжди, коли мікрореформації розподілені за нормальним законом.

Оскільки,  $Z_t$  визначає зміщення центра  $m$ -ої комірки відносно центра  $n$ -ої на величину  $\Delta L_t = Z_t d$ , а для кристалу без мікронапружень відстань між цими комірками є рівною  $L_t = t d$ , то відносна деформація між цими комірками  $\varepsilon(L_t) = \Delta L_t / L_t = Z_t d / (t d)$ . Тому,  $Z_t = \varepsilon(L_t) L_t / d$ . І, на кінець,

$$A_H(L) \approx \exp(-Q \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2), \quad (5.20)$$

де  $Q = 2\pi^2 n^2 / d_{hkl}^2 = 2\pi^2 / d_{HKL}^2$ ,  $\langle \varepsilon^2(L) \rangle = \langle Z^2 \rangle d^2 / L^2 = \langle \Delta L \rangle / L$ . Досить часто величину  $\sqrt{\langle \varepsilon^2(L = d) \rangle}$  називають істинною деформацією комірки.

Зверніть увагу, із (5.20) слідує, що при  $L=0$   $A_H(0)=1$ .

Розглянемо складову, пов'язану з дисперсністю блоків:



$$A_d(t) = \text{Re} \langle F_t^d \rangle = \frac{\langle N_t \rangle}{N_3} \quad (5.21)$$

Число пар комірок, розділених  $t$  комірками,  $\langle N_t \rangle = \sum_{i \geq t} (i - t) p_i$ , де  $p_i$  – доля колон, що містять  $i$ -комірок, або функція розподілу колон за розмірами. Тепер

$$A_d(t) = A_d(L) = \frac{1}{N_3 d} \sum_{i \geq t} d(i - t) p_i = \frac{1}{T} \sum_{D \geq L} (D - L) p_D, \quad (5.22)$$

де  $T = N_3 d$  – середній розмір блоків. Оскільки, при вираз під знаком суми при  $L=0$  визначає також середній розмір блоків, то  $A_d(0)=1$ .

Із (5.22) слідує, що при таких малих  $L$ , коли немає блоків  $D < L$  (для цих  $D$   $p_D=0$ ),

$$A_d(L) = \frac{1}{T} \sum_{D \geq L} D p_D - \frac{L}{T} \sum_{D \geq L} p_D = 1 - \frac{L}{T} \approx \exp(-L/T), \quad (5.23)$$

Оскільки,  $A_d(0)=1$  та  $A_H(0)=1$ , то і  $A(0)=A_H(0) \cdot A_d(0)=1$ .

Для неперервної функції розподілу по розмірам величина  $p_D dD$  буде долею блоків (колон) довжиною від  $D$  до  $D+dD$ . В такому випадку (5.22) набуде вигляду:

$$A_d(L) = \frac{1}{T} \int_L^\infty (D - L) p_D dD. \quad (5.24)$$

Обчислимо похідну  $\partial A_d(L) / \partial L$ . У відповідності з правилами обчислення похідної інтегралу, що входить в (5.24):

$$\frac{\partial A_d(L)}{\partial L} = \frac{1}{T} \left[ -(D p_D)_{D=L} - \int_L^\infty p_D dD - L (p_D)_{D=L} \right] = -\frac{1}{T} \int_L^\infty p_D dD. \quad (5.25)$$

Оскільки  $\int_0^\infty p_D dD = 1$ , то:

$$\left( \frac{\partial A_d(L)}{\partial L} \right)_{L \rightarrow 0} = -\frac{1}{T}. \quad (5.26)$$

#### Аналіз по двом та більше лініям різного порядку

Запишемо коефіцієнти Фур'є лінії у вигляді:

$$A(L) = A_d(L) \cdot \exp(-Q \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2). \quad (5.27)$$

Знайдемо логарифм виразу (5.27):

$$\ln A(L) = \ln A_d(L) - Q \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2. \quad (5.28)$$

Для того, щоб знайти розмір блоків когерентного розсіяння виходячи з результатів, одержаних щонайменше для двох ліній, які характеризуються своїми значеннями  $Q_1$  та  $Q_2$ , і своїми множинами коефіцієнтів Фур'є  $A_1(L)$  та  $A_2(L)$  скласти систему рівнянь, враховуючи вираз (5.28), а саме:

$$\begin{aligned} \ln A_1(L) &= \ln A_d(L) - Q_1 \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2 \\ \ln A_2(L) &= \ln A_d(L) - Q_2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Її розв'язок:

$$\ln A_d(L) = \frac{Q_2 \ln A_1(L) - Q_1 \ln A_2(L)}{Q_2 - Q_1} \quad \text{та} \quad \langle \varepsilon^2(L) \rangle = \frac{\ln A_1(L) - \ln A_2(L)}{Q_2 - Q_1} \cdot \frac{1}{L^2}. \quad (5.30)$$

Склавши такі системи для кожного з  $L$  можна побудувати залежності  $A_d(L)$  та  $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$  за якими і визначити розмір блоків когерентного розсіювання та відповідну величину мікродеформації.

#### Аналіз по одній лінії

Досить часто у сильно дефектних зразках та зразках, що містять малі частинки, на великих кутах має місце сильне розмиття дифракційних максимумів. У зв'язку з цим, дифракційні максимуми другого та вищих порядків не вдається зареєструвати з необхідною точністю. В такому

випадку визначення параметрів структури можна провести по профілю однієї лінії, розміщеної при малих кутах дифракції.

Враховуючи, що  $A_d(L)$  можна подати у вигляді рівняння (5.23), перепишемо вираз (5.27) у вигляді:

$$A(L) = \exp(-L/T) \cdot \exp(-Q\langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2). \quad (5.31)$$

Знайшовши логарифм цього виразу, одержимо:

$$\ln A(L) = -L/T - Q\langle \varepsilon^2(L) \rangle L^2. \quad (5.32)$$

Запишемо функцію  $\varphi(L) = -\ln A(L)/L$ :

$$\varphi(L) = 1/T + QL\langle \varepsilon^2(L) \rangle. \quad (5.33)$$

Залежність  $\varphi$  від  $L$  називається залежністю Уоррена-Авербаха. Апроксимація такої залежності прямою лінією в області малих  $L$  дозволяє визначити розмір блоків когерентного розсіювання  $T$ , а по нахилу – величину мікродеформацій  $\sqrt{\langle \varepsilon^2(L=d) \rangle}$ .

Використовуючи гармонічний аналіз, важливо провести лінію фону на дифрактограмі, оскільки це відбивається на значенні перших коефіцієнтів Фур'є і призводить до появи на кривій залежності  $F(t)$  (або те ж само  $F(L)$ ) особливих точок (так званий „крюк-ефект”). Зокрема, у ряді робіт показано, що завищення лінії фону на 10% не дозволяє вже коректно встановити причину розширення лінії.

Точність гармонічного аналізу залежить від точності вимірювання профілю інтерференційної лінії. Запис ліній слід проводити по точкам бажано в режимі „постійної кількості імпульсів”. В такому випадку точність реєстрації фону та максимуму буде постійною і на максимумі і на фоні (складатиме  $(N)^{1/2}$ , де  $N$  – кількість імпульсів).

Обчислення проводять для невеликих  $t$  (до 10), оскільки крива  $F(t)$  при більших значеннях втрачає плавність, і на ній можуть проявлятися осциляції, пов'язані з впливом шумів, обумовлених неточним визначенням значень інтенсивності на „хвостах” лінії та рівня фону.

Метод аналізу профілю лінії дозволяє визначати розмір блоків від 5 до 200 нм, а мікродеформації – від  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$ .

### ЗАВДАННЯ

1. Записати профіль лінії ( $hkl$ ) зразка і еталона. Режим роботи вибрати з умови, щоб точність визначення інтенсивності не перевищувала 5 % у будь-якій точці профілю, а крок сканування таким, щоб кількість інтервалів розбиття перевищувала 40. Інтервал запису вибрати таким чином, щоб на його краях інтенсивність дифрагованих променів виходила на фон (особливо у досліджуваного зразка).
2. Побудувати одержаний дифракційний профіль лінії  $I(2\theta)$  та провести лінію фону  $I_\phi$  (або навіть  $I_\phi(2\theta)$ ). Обчислити для кожної точки  $(I-I_\phi)$  та визначити максимальне значення  $(I-I_\phi)_{\max}$ . Обчислити для кожної точки відношення  $(I-I_\phi)/(I-I_\phi)_{\max}$ . Точкам, які лежать за межами дифракційного максимуму (є точками фону) незалежно від одержаної відносної інтенсивності присвоїти нульове значення. Обмежити інтервал  $2\theta$  таким чином, щоб він був симетричним відносно максимальної інтенсивності (для відносної величини інтенсивності – відносно 1). Обмеження проводити таким чином, щоб кількість інтервалів розбиття перевищувала 40. Наявність хоча б одної „нульової” точки фону на кінцях інтервалу обов'язкова.
3. Пронумерувати інтервали розбиття, присвоївши значення „0” точці з одиничною, максимальною відносною інтенсивністю. Інтервалам, що знаходяться відносно цієї точки присвоїти значення від 1 до  $M$ , якщо вони знаходяться праворуч, та від  $-1$  до  $-M$  – якщо ліворуч. Сформувати файл, який містить колонку номеру інтервалу та колонку відносної інтенсивності. (При виконанні п. 1-3 бажано користуватися пакетами програм ORIGIN, EXCEL.).
4. Виконати п.1-3 для лінії еталону. Слід пам'ятати, що ширина інтервалу та крок розбиття для лінії еталону повинен бути таким же само, як і для лінії досліджуваного зразка.
5. За рівняннями (5.13) обчислити суми, а за рівняннями (5.12) – значення коефіцієнтів  $F_{gn}$  та  $F_{mn}$ . При виконанні таких обчислень слід користуватися програмними пакетами, такими як, наприклад, Mathcad.

6. Для кожного  $n$  обчислити  $L_n = nd$ , де  $d$  – міжплощинна віддаль для площини ( $hkl$ ).
7. Враховуючи вираз (5.32) побудувати залежність Уоррена-Авербаха (5.33). Слід пам'ятати, що  $A(L) = A(L_n) = F_{gn}$ . За цією залежністю визначити розмір блоків когерентного розсіювання та мікродеформацію.
9. Оформити звіт, в якому навести залежність  $I(2\theta)$  та вибраний рівень фону, залежності коефіцієнтів  $F_{gn}$  та  $F_{mn}$  від  $n$ , залежність Уоррена-Авербаха.

#### **Питання для самоконтролю**

1. В чому суть методу Фур'є-аналізу?
2. В чому переваги та які недоліки методу Фур'є-аналізу перед методом апроксимації?
3. Який зв'язок між профілем лінії та Фур'є коефіцієнтами?
4. Теорема Берто та її застосування для визначення дисперсності та мікронапружень.
5. Що таке залежність Уоррена-Авербаха?
6. Що таке „крюк-ефект” ?
7. Які вимоги ставляться до експериментальних даних для проведення Фур'є-аналізу?

## Робота №6. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ОКСИДІВ.

**Мета роботи:** визначити параметри кристалічної структури високоентропійних оксидів та порівняти їх з параметрами структури простих оксидів.

### Загальні особливості високентропійних сполук.

В 2005 році було одержано так звані високоентропійні сплави (ВЕСи), що відкрило відкрило принципово новий підхід для проектування сплавів, а в подальшому і різного роду сполук, з цілим рядом унікальних механічних та фізичних властивостей. Традиційно, сплави з новими властивостями одержують на основі одно- або двох- компонентного базового сплаву, а бажані властивості досягають або шляхом легування іншими елементами, сумарний вміст яких не перевищував декілька процентів, або формуванням необхідної структури шляхом різних обробок та введенням різних дисперсних включень. В той же час ВЕСи – це сплави, що утворені щонайменше з п'яти, як правило металічних, компонент, вміст який є еквіатомний, або близький до еквіатомного. Оскільки, відповідно правилу Гіббса, максимальне число фаз  $P$  у даному сплаві при постійному тиску у рівноважних умовах визначається виразом:

$$P = C + 1 - F, \quad (6.1)$$

де  $C$  – кількість компонент,  $F$  – максимальне число степенів вільності, то у випадку багатокомпонентних систем, кількість утворених фаз повинна бути досить значною. Саме така картина і спостерігається в більшості багатокомпонентних систем. Однак, як було встановлено, у деяких багатокомпонентних сплавах (наприклад, FeCoNiCrMn) формується не суміш інтерметалічних фаз, а однофазний твердий розчин з простою ОЦК або ГЦК (іноді ГЦУ) структурою. Подальші дослідження показали, що утворення простої однофазної структури твердого розчину властиво цілій низці такого роду сплавам, а десь з 2014 року було підтверджено роль ентропійного стабілізуючого фактору у формуванні структури цілої низки сполук, зокрема у високоентропійних оксидах (ВЕО).

На сьогодні вважається, що структура твердого розчину в таких багатокомпонентних системах стабілізується внаслідок значного внеску високої ентропії змішування, яка для еквіатомного  $N$  компонентного твердого розчину має вигляд:

$$S_{mix} = -RN \ln N, \quad (6.2)$$

Існування тої чи іншої фази в системі буде визначатися її термодинамічними потенціалами. Наприклад, потенціал Гіббса визначається двома основними складовими:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (6.3)$$

де  $\Delta H$  – ентальпія, а  $\Delta S$  – ентропія,  $T$  - температура.

В більшості вважалося, що структуру визначає  $\Delta H$ , яку можна ототожнювати з ефектами взаємодії між атомами. Цілком зрозуміло, той тип структури, що забезпечує мінімальну величину  $\Delta H$  і формується при даних умовах. Внесок ентропійного члену в такому випадку досить малий і не може суттєво вплинути на величину  $\Delta G$ . Але, якщо  $\Delta S$  велике, то при високій температурі друга складова  $T\Delta S$  може домінувати і подавити ефекти «впорядкування». Оскільки ентропія змішування максимальна при умові рівності концентрацій, то її значення за рівнянням (6.2) може бути суттєвим, якщо кількість складових  $N$  велика (умовна межа  $N \geq 5$ ).

Але це не означає, що коли домінує  $T\Delta S$ , то обов'язково утвориться сплав типу ВЕС. Умова (6.3) є лише достатньою умовою формування твердого розчину. На сьогодні існує ціла низка критеріїв, які визначають умови формування сумішами неупорядкованих твердих розчинів. Серед них можна виділити розмірний критерій. Відповідно такому критерію різниця атомних радіусів знаходяться за рівнянням:

$$\delta r = \sqrt{\sum c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}, \quad (6.4)$$

де, та  $r_i$  є атомний вміст та атомний радіус, відповідно,  $i$ -го елементу,  $\bar{r} = \sum c_i r_i$  - середній атомний радіус.

Цей параметр є одним з параметрів Юм-Розері, що є необхідною умовою утворення твердих розчинів в бінарних металічних сплавах. Вважається, що твердий розчин може утворюватися при різниці атомних радіусів, що не перевищує 15%. Однак, це певний умовний критерій, а конкретний

граничний випадок залежить від систем. Для ВЕСів, відповідно, критерій утворення твердого розчину становить  $\delta r \leq 6,6\%$ .

Крім розмірного фактору, було сформульовано і інші фактори формування ВЕСів. Серед них електронний критерій, термодинамічний критерій та ряд інших.

Пізніше, крім ВЕСів, було синтезована ціла низка високоентропійних сполук, таких як оксиди, бориди, нітриди. Першою з цих сполук було синтезовано високоентропійний оксид (ВЕО) зі структурою кам'яної солі зі складом  $(\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ . Для цього оксиду було доведено, що ентропійний внесок, який визначає рівнянням (2), і виступає основним стабілізуючим фактором у формуванні такої відносно простої структури для такого простого оксиду. Після синтезу цього оксиду було синтезовано ще цілу низку ВЕО з різними типами кристалічних структур: шпінелі, перовскіти, флюорити та інші. Особливістю таких структур є те, що ентропійна стабілізація спостерігається лише для конкретної, зазвичай катіонної, позиції атомної структури. Так у сплаві  $(\text{Co}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$  високоентропійний ефект призводить до розміщення катіонних позицій у структурі кам'яної солі, а аніонні положення зайняті тільки лише атомами кисню. У інших типах структур, в яких катіони різного заряду та розміру займають різні катіонні положення, наприклад, в структурі перовскіту  $\text{ABO}_3$ , високоентропійний ефект може призвести до заміщення катіонного положення А своєю групою атомів, які близькі за розміром та зарядом. Таке ж заміщення можливе і для катіонів, що займають положення іонів В. Більше того, вдається синтезувати і ВЕО зі структурою перовскіту в якій катіонні позиції одночасно заміщені своїми групами атомів, які окремо задовольняють умові високої ентропії.

### Особливості дифракційних картин від високоентропійних систем.

Загальні особливості дифракції від високоентропійних систем однакові з особливостями дифракції звичайних сплавів та сполук. В такому випадку атомний фактор розсіювання  $f_a$  визначається як середня величина атомних факторів  $f_{ai}$  кожної із складових, тобто:

$$f_a = \sum_i c_i f_{ai}, \quad (6.5)$$

де  $c_i$  – атомна концентрація  $i$ -ї складової.

Як вважають, сильне спотворення ґратки ВЕСів, яке розглядається причиною надвисокої міцності, високій зносостійкості та значній стійкості до окислення, призводить до зменшення інтенсивності рентгенівських піків. На рис.1 схематично представлено зміну інтенсивностей дифракційних максимумів по мірі збільшення кількості компонент у сплаві, що і виявляється в експериментах. Таке зниження інтенсивностей значно більше ніж це передбачено впливом теплових ефектів, які враховуються введенням фактору Дебая-Валлера. Топологічне не впорядкування, що обумовлено різним розміром атомів, поряд з хімічним безладом обумовлює атомні зміщення із положень рівноваги. Такі внутрішні деформації ґратки і впливають на інтегральну інтенсивність. Такий ефект можна врахувати статичним фактором Дебая-Валера.

Проте у ВЕО, такий вплив статичних спотворень через багатокомпонентність не суттєвий. Оскільки всі сполуки зазвичай можна розглядати у вигляді катіонної та аніонної системи, то, як вважається, одна з цих систем призводить до зменшення спотворень іншої системи. Для прикладу, у ВЕО, вплив різниці у радіусах катіонів нівелюється за рахунок кисню. Внаслідок цього, дифракційна

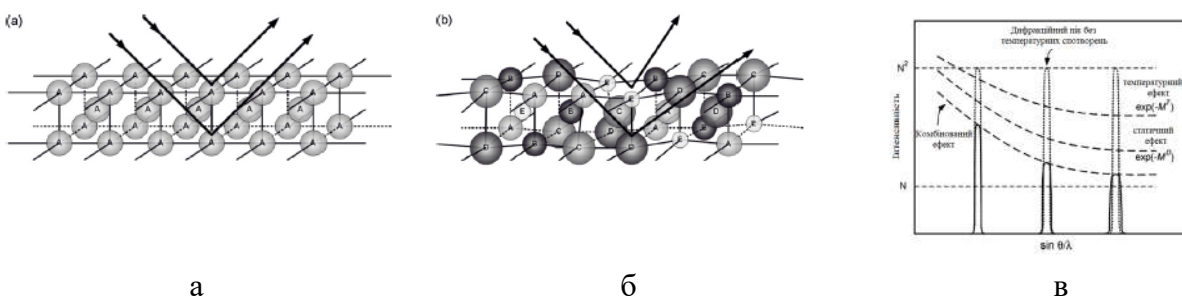


Рис.6.1. Схематична ілюстрація впливу спотворень ґратки на рентгенівські дифракційні спектри: (а) ідеальна ґратка; (б) спотворення ґратки внаслідок утворення твердого розчину з елементів з різними розмірами; (в) вплив температури та статичних спотворень на дифракційні максимуми.

картина для більшості ВЕО досить близька до дифракційних картин простих оксидних систем з таким же типом структури, але з урахуванням структурного фактору у вигляді рівняння (6.5).

### **З А В Д А Н Н Я**

1. Записати дифрактограми від ВЕО, що має кубічну структуру.
2. Визначити тип структури та параметр комірки (див. лабораторну роботу №1).
3. Порівняти тип структури зі структурою простих оксидів, складових ВЕО.
4. Оформити звіт та зробити висновок.

### **Питання для самоконтролю**

1. В чому суть поняття «високої ентропії»?
2. Високоентропійні сполуки досить часто називають твердими розчинами. Який тип твердого розчину буде в такому випадку?
3. Що є розчинником у випадку високентропійних сполук?
4. Яка відмінність у дифракційних картинах ВЕСів та ВЕО?

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### *Основна:*

1. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. Киев Наукова думка, 1976
2. C. Suryanarayana, M. Grant Norton. X-Ray Diffraction. A Practical Approach. - Springer Science+Business Media, LLC. – 1998. – 273 с.
3. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda. X-Ray Diffraction Crystallography. Introduction, Examples and Solved Problems. – Springer – 2011-322 p.
4. Структура неупорядкованих систем. Теорія, експериментальні методи, моделювання : монографія / В.П. Казіміров, В.Е. Сокольський, О.С. Роїк, О.В. Самсоніков. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2009.- 319с.
5. Займан Дж. - Модели беспорядка: теоретическая физика однородно неупорядоченных систем; Пер.с англ. - М. : Мир, 1982. -592 с.

### *Додаткова:*

1. Гриневич Г.П., Захаренко М.І. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу “Рентгенографія матеріалів”. Київ: РВЦ “Київський університет”.- 1997.
2. В.А.Макара, М.І.Захаренко, М.П. Семенко. Дифракційні методи дослідження твердого тіла. Лабораторний практикум для студентів фізичного ф-ту. Ч. 1. Основи рент. техніки. Київ, ВЦ “Київський ун-т”, 1999.
3. Захаренко М.І., Семенко М.П., „Методи структурного аналізу” (методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу „Дифракційні методи дослідження конденсованого стану” Київ.- 2012.