

Российская академия наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт электрофизики
Уральского отделения Российской академии наук
(ИЭФ УрО РАН)

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
**«ФИЗИКА И АСТРОНОМИЯ (НАПРАВЛЕННОСТЬ: ФИЗИКА
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ)»**
Б1.В.ОД.1

Специальность 03.06.01 – «Физика и астрономия»

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Материалы разработали:

к.ф.-м.н.
д.ф.-м.н.
д.ф.-м.н.
д.ф.-м.н.

Чемеринская Л.С.
Ивченко В.А.
Овчинников В.В.
Чолох С.О.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ:

Кратко рассмотрены основные закономерности процесса ионной имплантации, применение метода рентгеноструктурного анализа для исследования строения металлов и сплавов, подвергнутых воздействию ускоренных ионов. Даны основные формулы для индцирования дифрактограмм и определения периода решетки.

Описана лабораторная установка, содержание и порядок выполнения лабораторных работ, изложены методы обработки результатов измерений.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в России и за рубежом интенсивно развиваются исследования по воздействию на поверхность твердого тела пучков заряженных частиц, в частности пучков ускоренных ионов. Результаты исследований все более широко применяются в технологических целях, в том числе, для модификации свойств конструкционных материалов [1-4].

Ионная имплантация – процесс внедрения ускоренных ионов в вещество (используются также термины ионное внедрение, ионное легирование, ионно-лучевая обработка и др.).

Ионное облучение может положительно влиять на контактно-химические (жаростойкость, коррозионная стойкость), контактно-трибологические (трение, износ), а также некоторые механические (жаропрочность, циклическая прочность) свойства твердых тел.

Энергии ионов, используемых для ионной имплантации - это десятки-сотни килоэлектронвольт (кэВ). Сечение ионных пучков может составлять 10^2 см² и более. Ионные токи при непрерывном облучении измеряются величинами от нескольких единиц до нескольких сотен мкА/см².

Ионная имплантация изменяет химический состав поверхностного слоя вещества, создает внутренние напряжения, вызывает перемешивание вещества, стимулирует процессы фазовых превращений (образование или растворение фаз). Установлено, что глубина воздействия на структуру и свойства вещества может на несколько порядков превышать пробеги ионов в веществе, которые при вышеуказанных энергиях составляют, как правило, десятые-сотые доли микрона.

В институте электрофизики УрО РАН обнаружены ионно-индуцированные радиационно-динамические фазовые превращения, подобные явлениям горения и детонации в так называемых метастабильных сплавах с высокой запасенной энергией. Превращения характеризуются весьма высокой скоростью протекания. Время облучения, необходимое для их завершения, не

превышает нескольких единиц или даже долей секунды. Глубина наблюдаемых превращений в отдельных случаях достигает нескольких сотен микрометров, что более чем в 10^4 раз превышает проективный пробег ионов R_p .

Для исследования структуры облученных материалов применяют различные методы структурного анализа, в частности, метод рентгеновской дифракции или рентгеноструктурного анализа. Последний основан на получении и анализе дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого объекта.

Расчет дифракционной картины позволяет решать многочисленные задачи металлофизики такие как: определение типа и количества различных фаз, прецизионная оценка периодов кристаллической решетки, расчет размеров кристаллитов, параметров тонкой структуры и т.д. В частности, с помощью рентгеноструктурного анализа удастся однозначно установить тип твердого раствора.

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

1.1. Теоретические представления о механизме ионной имплантации

Существует целый ряд эффектов [5], возникающих при бомбардировке твердых тел заряженными частицами, которые способствуют их торможению или рассеянию. Эти эффекты классифицируют следующим образом:

1. Неупругие соударения со связанными электронами тормозящего вещества. Потери энергии при таких соударениях обусловлены возбуждением или ионизацией атомов или молекул.
2. Неупругие соударения с ядрами. Они вызывают тормозное излучение, возбуждение ядер или ядерные реакции.

3. Упругие соударения со слабо связанными электронами.
4. Упругие соударения с ядрами или атомами. При этом часть кинетической энергии передается атомам мишени, выбиваемым из своих устойчивых положений с образованием радиационных дефектов. Простейшим радиационным дефектом является пара Френкеля (вакансия и междоузельный атом).
5. Черенковское излучение. Оно возбуждается частицами, которые движутся в среде со скоростью, большей фазовой скорости света.

При торможении частиц неупругие соударения с ядрами и упругие столкновения с электронами не играют большой роли по сравнению с неупругими соударениями с электронами (электронное торможение) и упругими соударениями с ядрами (ядерное торможение). Потери на черенковское излучение также малы. Поэтому следует рассматривать лишь эти два наиболее существенных механизма торможения. Какой из них будет преобладать, зависит от энергии, массы и порядкового номера атомов вещества.

В диапазоне энергий, актуальных для ионной имплантации, следует рассматривать обе составляющие. Для расчета торможения первичных ионов в веществе вводят понятие сечения электронного и ядерного торможения $S_{e,n}$

$$S_{e,n} = - 1/N (dE/dx)_{e,n}, \quad (1)$$

где N – число атомов в единице объема. Допущение, что оба процесса независимы друг от друга, дает следующее выражение для потери энергии ионом на единицу длины пробега

$$dE/dx = - N[S_n(E)+S_e(E)]. \quad (2)$$

Если $S_n(E)$ и $S_e(E)$ известны, то проинтегрировав (2), получим

$$R = 1/N \int_0^E \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)}, \quad (3)$$

где R – средняя общая длина пути частицы с начальной энергией E в аморфном теле¹. Сечения $S_n(E)$ и $S_e(E)$ рассчитываются на основе теории Линхарда-Шарфа-Шиотта (см., например [2]).

Распределение пробегов имплантированных ионов определяется средним пробегом R_p , стандартным отклонением ΔR_p и дозой облучения N_0 :

$$N(x) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right]. \quad (4)$$

где $N(x)$ – концентрация (число имплантированных атомов в 1 см^3) на глубине x , N_0 – доза или флюенс, представляет собой число внедренных атомов на единицу площади поверхности (см^{-2}).

Численные расчеты R_p и ΔR_p на основе теории Линдхарда-Шарфа-Шиотта выполнены, например, в [8] и приведены в виде таблиц.

Максимальная концентрация внедренной примеси выражается соотношением

$$N_{\max} = N_0 / \sqrt{2\pi}\Delta R_p. \quad (5)$$

¹ В кристаллических веществах пробег частиц может существенно возрасти при движении частиц в направлении наиболее открытых “каналов” между рядами наиболее плотно упакованных атомов (эффект каналирования).

На рис. 1, в качестве примера, представлены профили распределения ионов бора различных энергий в кремнии, рассчитанные из соотношения (4) с

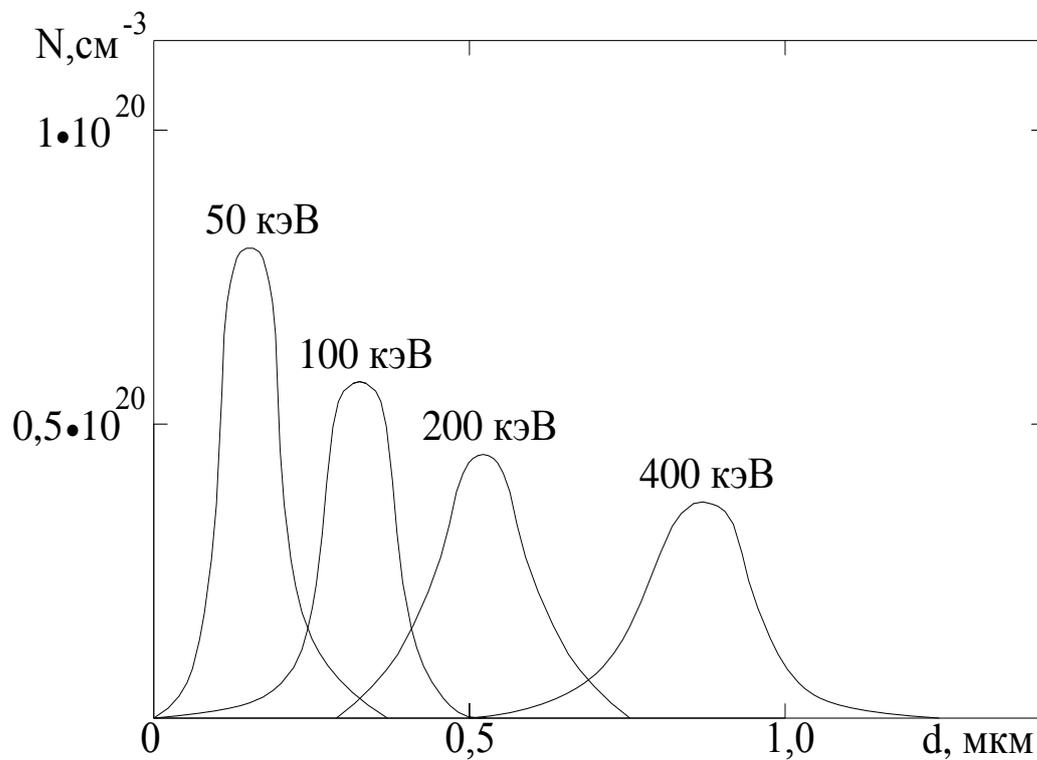


Рис.1. Теоретические кривые распределения пробега ионов бора в кремнии в линейных координатах ($N_0=10^{15} \text{ см}^{-2}$)

использованием значений R_p и ΔR_p .

1.2. Основные факторы воздействия пучков ионов на вещество

Выше были приведены результаты, описывающие процесс торможения (рассеяния) ускоренных ионов в твердых телах и позволяющие оценивать средние проективные пробеги ионов, а также рассчитывать профили распределения легирующих примесей.

Воздействие ионной имплантации на строение и свойства твердых тел не ограничивается легированием (изменением состава поверхностного слоя вещества) и образованием первичных радиационных дефектов.

На основе многочисленных результатов теоретического и экспериментального изучения различных аспектов воздействия ионных пучков на вещество, можно предложить следующую классификацию основных факторов воздействия ионов на облучаемые объекты.

А. Эффекты на глубине $L \sim (1-10) R_p$ [2]

1. Распыление поверхностного слоя.
2. Легирование поверхностного слоя.
3. Образование первичных дефектов.
4. Радиационно-ускоренная диффузия (образование и растворение фаз).
5. Каналирование.
6. Формирование упругих напряжений за счет внедрения примесей.

Б. Эффекты на глубине $L \gg R_p$: до $(10^3, 10^4) R_p$.

7. Нагрев поверхностных слоев материалов.
8. Образование и перемещение вглубь вещества дислокаций в полях напряжений.
9. Термоупругие волны (при воздействии импульсных ионных пучков $\tau_{\text{имп.}} < 10^{-7}$).
10. Уединенные микроударные волны, формируемые на плотных каскадах атомных столкновений в результате их эволюции.
11. Электронные возбуждения.

Эффекты группы А вызывают изменения состава и кристаллического строения, а следовательно, и свойств приповерхностных слоев материалов толщиной порядка $(1-10) R_p$.

Эффекты группы Б могут вызывать изменения строения и свойств на глубине, на несколько порядков превышающей проективные пробеги ионов. Причем, наряду с обычным нагревом приповерхностных слоев материалов, могут иметь место нетривиальные эффекты, приводящие к формированию у твердых тел особых, не присущих им в обычном состоянии, свойств.

Эффекты группы Б, приводящие к формированию особой структуры и свойств сублимированных поверхностных слоев материалов (толщиной десятки и сотни микрон) могут изучаться методом рентгеноструктурного анализа.

Характерная глубина приповерхностного слоя исследуемого методом рентгеновской дифракции и учетом величины коэффициента ослабления рентгеновского излучения составляет ~ 5-10 мкм. В скользящих пучках могут излучать слои глубиной составляющей доли микрона.

2. РЕНТГЕНОАНАЛИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Основу металлических сплавов составляют твердые растворы на базе чистых компонентов или стехиометрических соединений. Существует три типа твердых растворов: замещения, внедрения и вычитания (в последнем случае один из элементов в соединении замещается вакансией).

На рентгенограммах твердых растворов, образующихся на основе чистых компонентов и соединений присутствует только одна группа линий, характерная для решетки “растворителя”. Присутствие растворенного элемента проявляется в изменении расстояния между линиями, что является следствием изменения периода решетки твердого раствора по сравнению с периодом растворителя. Вышесказанное справедливо, если при образовании твердого раствора не меняется тип решетки.

Рентгенограмма многофазной системы представляет собой результат наложения рентгенограмм отдельных фаз, интегральные интенсивности линий которых пропорциональны количеству этих фаз в системе.

Из-за наличия на рентгенограммах большого числа интерференционных максимумов и возможности наложений линий разных фаз рентгенограмму многофазных систем необходимо снимать в «мягком» излучении (при выборе излучения необходимо учитывать возможность возникновения вторичного флюоресцентного излучения, которое приводит к появлению фона на рентгенограмме и существенно ухудшает ее качество).

Выбор схемы съемки зависит от характера решаемой задачи, формы и размера образцов, а также требований к разрешающей способности метода съемки. Следует помнить, что при правильно выбранном режиме съемки и проявления пленки, информативность фотографического метода выше, чем чувствительность обычного дифрактометрического метода с непрерывной записью. Это объясняется тем, что при фотографическом методе регистрации дифракционная картина формируется и фиксируется одновременно во всем интервале углов отражения, тогда как в дифрактометрическом методе – в ограниченном интервале углов Вульфа-Брэгга и для ограниченных ориентировок кристаллитов.

Фотометод вследствие фиксирования пространственного распределения дифрагированных лучей дает дополнительные по сравнению с дифрактометрическим методом сведения для разделения линий, принадлежащих фазам с разной дисперсностью и текстурированностью. Фотометод является также предпочтительным при необходимости анализа очень малых количеств вещества. При фазовом анализе измерению рентгенограмм следует уделять особое внимание, т.к. пропуск одной-двух слабых линий или линий, наложенных на другие дифракционные максимумы, может исказить результат.

В описываемых ниже лабораторных работах для относительно простых по своей структуре поликристаллических материалов, подвергнутых ионному облучению, мы будем использовать дифрактометрический метод с цифровой записью интенсивности, высокой производительностью возможностью автоматизации эксперимента с помощью компьютера.

Для определения фазового состава образца при съемке дифрактограмм необходимо подобрать такие условия, которые позволяют получить высокую точность и высокую чувствительность в определении интенсивности линии (широкие щели, большая постоянная времени, малая скорость движения счетчика), а также достаточную точность в определении межплоскостных расстояний (узкие пучки, малые постоянные времени) и обеспечить экспрессность анализа (значительные скорости съемки).

Следует учитывать также, что согласно динамической теории рассеяния рентгеновских лучей интегральная интенсивность интерференционных максимумов на рентгенограмме крупных кристаллов ослабляется из-за взаимодействия первичного пучка рентгеновских лучей с лучами, отраженными от атомных плоскостей кристалла (экстинкции) в соответствии с уравнением Вульфа-Брэгга.

В табл.1 отражена специфика съемки рентгенограмм в зависимости от задачи исследования.

Таблица 1

Особенности съемки рентгенограмм для различных целей

Задача анализа	Параметры, анализируемые по рентгенограммам	Требования к характеру рентгенограммы
Фазовый анализ	Расположение линий (углы θ) и их интенсивность	Наличие набора линий в максимально возможном диапазоне углов θ .
Точное определение размеров элементарной ячейки или межплоскостных расстояний, а также их изменение при какой-либо обработке	$d_{\text{НКЛ}}$ для линий с углом $\theta = 60-85^\circ$ или линий с максимально возможным углом θ	Наличие линий с максимально возможным углом θ (желательно с углом $75-85^\circ$).
Определение параметров тонкой структуры и размера областей когерентного рассеяния	Ширина или профиль линий рентгенограммы	Наличие линий под малым и большим углами θ
Изучение степени дальнего порядка	Межплоскостные расстояния и	Наличие набора линий в нужном

	интенсивность линий	интервале углов θ , возможность точного измерения их интенсивности, не искаженной текстурой и экстинкцией
--	------------------------	--

3. РЕНТГЕНОВСКИЕ АППАРАТЫ И ТРУБКИ

Рентгеновский дифрактометр представляет собой прибор для регистрации рентгеновской дифракционной картины с помощью счетчиков. Основные узлы рентгеновского дифрактометра: счетчик квантов с электронной измерительной схемой и регистрирующим устройством; источник излучения (рентгеновский аппарат с трубкой); гониометрическое устройство, с помощью которого осуществляется поворот образца и счетчика относительно первичного пучка рентгеновских лучей.

В гониометре при использовании фокусировки по Брэггу-Брентано

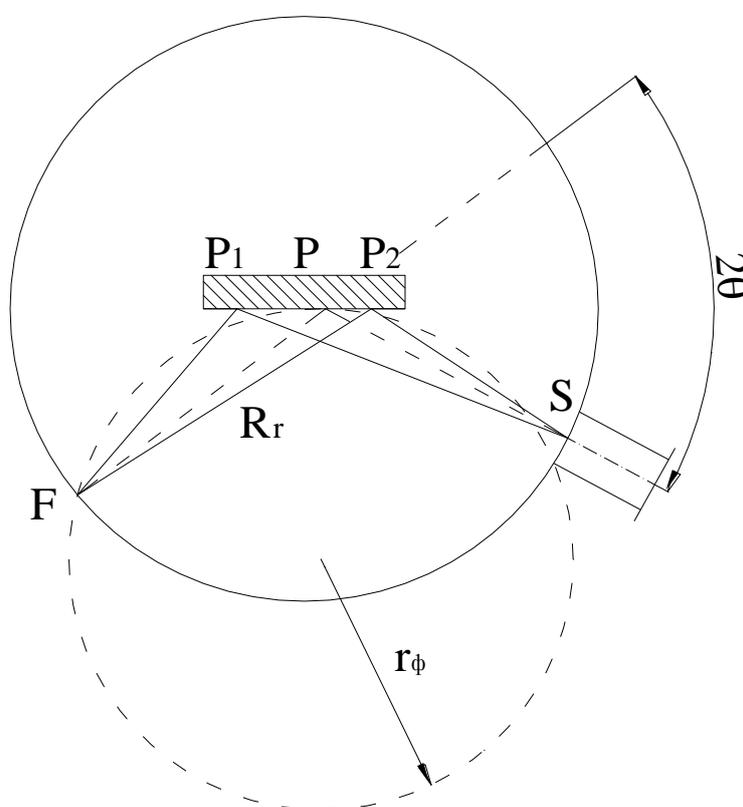


Рис.2. Ход лучей в плоскости фокусировки
дифрактометра

источник рентгеновских лучей, образец и щель счетчика располагаются на окружности фокусировки (рис.2).

Для строгого выполнения условий фокусировки необходимо сообщать поверхности образца кривизну, зависящую от угла θ . В действительности условие фокусировки выполняется приближенно: плоскость образца касается фокусирующей окружности. Для того, чтобы выполнить это условие, достаточно установить плоскость образца при $\theta = 0^0$ вдоль первичного пучка, а при изменении положения счетчика поворачивать образец на угол θ в два раза меньший угла поворота счетчика. Связь 1 : 2 между валами держателя образца и держателя счетчика осуществляется с помощью зубчатой передачи.

Аппараты для структурного анализа имеют, как правило, напряжение на рентгеновской трубке не более 60 кВ.

Рентгеновская трубка является источником рентгеновских лучей, возникающих в ней в результате взаимодействия ускоренных электронов с атомами анода, установленного на пути электронов. Для возбуждения рентгеновского излучения в рентгеновских трубках должно быть обеспечено:

- 1) получение свободных электронов;
- 2) сообщение свободным электронам большой кинетической энергии (обычно несколько десятков тысяч эВ);
- 3) взаимодействие ускоренных электронов с атомами анода.

Основным типом трубок, применяемых в настоящее время для просвечивания и структурного анализа, являются запаянные электронные трубки, представляющие собой стеклянный баллон с глубоким вакуумом, в который введены два электрода. Эффективность съемки зависит от размера фокуса трубки и, значит, определяется удельной мощностью трубки, т.е. мощностью пучка рентгеновских лучей, испускаемых единицей площади анода. Рентгеновские трубки работают всегда в режиме насыщения при напряжениях, в три-четыре раза превышающих минимальное напряжение, необходимое для установления тока насыщения.

Рентгеновская трубка не дает монохроматического излучения, поэтому на практике используют лучи К-серии характеристического излучения вещества анода трубки. К-серия состоит из лучей α_1 , α_2 , β . Интенсивность β линий примерно в 5 раз слабее, чем α линий. Их можно поглотить фильтром, при этом необходимо учитывать, что фильтр уменьшает интенсивность и α линий. Поэтому съемка с фильтром требует более длительной экспозиции.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ КАРТИНЫ

При рассеянии рентгеновских лучей атомами кристалла возникает интерференционная картина, которая зависит от расположения атомов внутри элементарной ячейки. Следовательно, рентгенограммы отличаются наличием тех или иных интерференционных линий в зависимости от структуры данного материала.

Определение фазового состава поликристаллических веществ по межплоскостным расстояниям и относительной интенсивности интерференционной линии является одной из наиболее распространенных и сравнительно легко решаемых задач рентгеноструктурного анализа. Важно, что эта задача может быть решена для любого поликристаллического вещества независимо от типа его кристаллической решетки, тогда как определение размеров и формы элементарной ячейки поликристаллического вещества возможно не во всех случаях.

5. ИНДИЦИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММЫ

Под индицированием рентгенограммы понимается операция определения индексов интерференции H, K, L каждой линии рентгенограммы. Определение индексов интерференции «методом проб и ошибок» для разных сингоний проводится различными способами. В случае решеток со сложным базисом

некоторые отражения закономерно гасятся, и линии с соответствующими индексами НКЛ на рентгенограмме отсутствуют.

Закономерности погасания зависят от симметрии решетки и расположения атомов в элементарной ячейке (т.е. от типа решетки). Условию погасания линии соответствует условие равенства нулю структурного фактора (S^2). Последний учитывает зависимость интенсивности рентгеновских лучей от расположения атомов в элементарной ячейке и определяется базисом решетки [6]:

$$S^2 = \left[\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2, \quad (6)$$

где f_j - атомная амплитуда рассеяния, пропорциональная числу электронов или атомному номеру элемента; N – общее количество неидентичных атомов в сложной элементарной ячейке; j - число неидентичных атомов каждого сорта в элементарной ячейке; x, y, z – координаты атомов в элементарной ячейке.

Относительная интенсивность линий рентгенограммы θ определяется множителем повторяемости P атомных плоскостей. Он показывает число возможных перестановок местами индексов плоскостей $\{hkl\}$ с учетом двух возможных знаков индексов (+ и -). Такие перестановки не приводят к изменению межплоскостного расстояния (d). Чем больше P , тем больше интенсивность соответствующей линии.

Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку. Семейства атомных плоскостей, образующих эту решетку, обладают своим, характерным только для данной решетки, набором значений межплоскостных расстояний d_{hkl} .

Из формулы Вульфа-Брэгга

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (7)$$

следует, что $\frac{d}{n} = d_{\text{HKL}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$, здесь $\frac{d}{n}$ – приведенное межплоскостное

расстояние; n – порядок отражения; $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$; λ - длина волны характеристического рентгеновского излучения, θ - угол Вульфа-Брэгга.

Поскольку λ величина известная, то задача определения межплоскостных расстояний $\frac{d}{n}$ сводится к нахождению углов θ для всех линий рентгенограммы.

Из квадратичной формы для кристаллов кубической сингонии следует, что отношения квадратов синусов углов отражения для разных линий рентгенограммы равны соответствующему отношению сумм квадратов индексов интерференции, следовательно, отношению целых чисел.

В случае ОЦК решетки на рентгенограмме присутствуют линии, для которых сумма индексов ($H+K+L$) есть число четное. В случае ГЦК решетки присутствуют линии, для которых индексы H, K, L есть числа одинаковой четности и т.д.

Точность нахождения периодов кристаллической решетки определяется погрешностями в оценке межплоскостных расстояний, которые зависят от точности нахождения угла θ . Ошибки в определении θ делятся на две группы – случайные, связанные с действием факторов, которые неизвестны, и систематические, причины наличия которых известны. Они могут быть связаны, например, с геометрией съемки или с особенностями взаимодействия рентгеновских лучей с веществом.

Из формулы Вульфа-Брэгга следует, что относительная погрешность в определении межплоскостного расстояния связана с погрешностью

определения угла θ соотношением: $\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \text{ctg} \theta \Delta \theta$, т.е., величина $\left| \frac{\Delta d}{d} \right|$

пропорциональна абсолютной погрешности в определении угла Вульфа-Брэгга $\Delta \theta$ и при прочих равных условиях тем меньше, чем больше угол дифракции θ , т.к. при $\theta \rightarrow 90^\circ$ $\text{ctg} \theta \rightarrow 0$. Наиболее благоприятной для измерения периодов кристаллической решетки считается область углов $60^\circ < \theta < 84^\circ$. При углах

близких к 90^0 дифракционные линии оказываются заметно размытыми из-за «естественной» ширины линии рентгеновских спектров.

Известно [6], что за наиболее точную величину периода решетки $a = d_{\text{HKL}} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$ следует принять либо значение, рассчитанное по линиям с максимальным углом θ , либо среднее из значений, найденных по двум последним линиям с углами $\theta > 70^0$, или, что наиболее точно, построить график $a = f(\theta)$ и экстраполировать величину a на угол $\theta = 90^0$. Экстраполяционная функция $f(\theta)$ находится из справочных таблиц [7].

Смысл экстраполяционной функции состоит в следующем. Из-за наличия систематической погрешности наблюдается зависимость периода решетки от угла Вульфа-Брэгга, которая не является линейной и поэтому экстраполяция на большие углы $\theta \rightarrow 90^0$ весьма затруднительна. Однако удается подобрать такие функции $f(\theta)$, для которых зависимость $a(f(\theta))$ является линейной. Например, функция $(f(\theta) = \cos^2 \theta)$ дает линейную зависимость только для больших углов θ . Функция $f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ позволяет получить линейную зависимость $a(f(\theta))$ как для малых, так и для больших углов.

Это одна из наиболее точных экстраполяционных функций. Использование экстраполяционных функций позволяет построить график экспериментальных значений $a(f(\theta_i))$ и аппроксимировать их прямой линией методом наименьших квадратов, для того чтобы найти значение $a(f(\theta=90^0))$ с систематической погрешностью близкой к нулю ($\frac{\Delta a}{a} \rightarrow 0$ при $\theta \rightarrow 90^0$).

При правильном выборе экстраполяционных функций экспериментальные точки (рис.3) отклоняются от прямой в ту и другую стороны, величина этих отклонений определяется случайной ошибкой эксперимента, а ход экстраполяционной прямой характеризует систематическую погрешность.

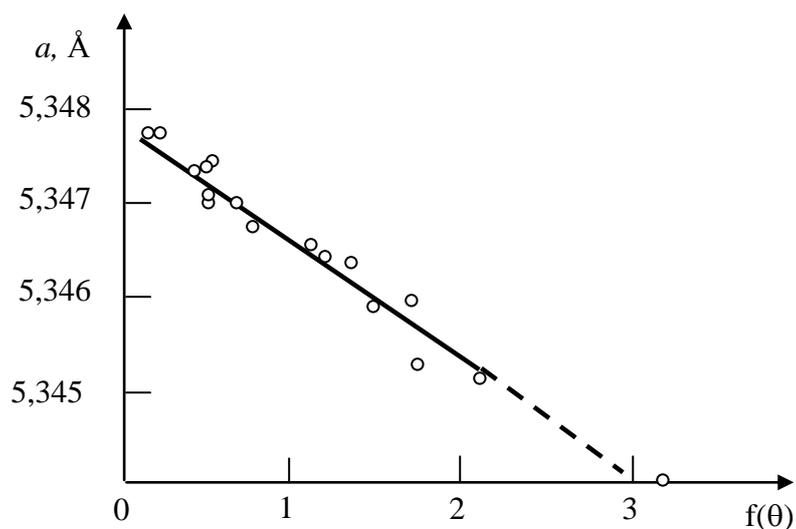


Рис. 3. К выбору экстраполяционной функции

6. ОБРАЗОВАНИЕ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНЕГО АТОМНОГО ПОРЯДКА

В твердых растворах, содержащих атомы различного сорта (А, В, С и т.д.) может возникать ближний или дальний атомный порядок, вследствие различий энергий межатомного взаимодействия. Так в бинарном сплаве в зависимости от соотношения энергий парного взаимодействия V_{AA} , V_{BB} и V_{AB} ² может возникать либо расслоение твердого раствора на области обогащенные и обедненные атомами А и В, либо упорядочение – состояние когда атомы одного сорта окружают себя преимущественно атомами другого. На начальных стадиях образования ближнего порядка возникает либо ближнее расслоение либо ближнее упорядочение, изменяющее число пар атомов N_{AA} , N_{BB} и N_{AB} в твердом растворе. В дальнейшем ближнее расслоение может привести к выделению фаз с различным содержанием компонентов А и В, а ближнее упорядочение трансформироваться в дальний атомный порядок, когда в сплаве выделяются отдельные подрешетки, заселенные атомами разного сорта (А и В в

² Многочастичные корреляции в первом приближении не учитываются.

случае бинарного сплава). Образование дальнего атомного порядка, так же как и выделение фаз, может исследоваться рентгеноструктурным методом. При образовании дальнего порядка наряду со структурными линиями неупорядоченного твердого раствора появляются дополнительные так называемые “сверхструктурные” линии. Их появление можно представить себе как результат дифракции рентгеновских лучей на выделенных подрешетках, заселенных атомами определенного сорта. Амплитуды сверхструктурных максимумов могут быть рассчитаны с использованием соотношения для структурного фактора S , учитывающего образование подрешеток с соответствующими индексами. Положение сверхструктурных линий может быть получено из уравнения Вульфа-Брэгга с учетом межплоскостных расстояний для семейства плоскостей образовавшихся подрешеток.

7. Лабораторная работа № 1

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДОЗНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ НА ПЕРИОД КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ АРМКО-ЖЕЛЕЗА

Цель работы: 1) освоить принципы выбора условий съемки рентгенограмм поликристаллов, обеспечивающих высокую точность измерения периодов решетки, получить практический опыт прецизионного определения периодов решетки с использованием дифрактометра; 2) оценить влияние ионной имплантации на форму дифракционных максимумов и величину периода решетки фольг армко-железа.

Самые различные процессы, протекающие в металлических сплавах, вызывают изменение периода кристаллической решетки, что дает возможность исследовать эти явления. Например, пересыщенные твердые растворы могут полностью или частично распадаться. При имплантации ускоренных ионов в

вещество возникают твердые растворы внедрения³. Измерения периода кристаллической решетки, выполненные с большой точностью, дают информацию о составе и состоянии твердого раствора, а в некоторых случаях позволяют судить о границах растворимости, кинетике процессов распада, величине остаточных напряжений в деформированном или оттоженном материале.

Для выполнения лабораторной работы используются два образца (фольги 25 мкм армко-железа (99,995%Fe) в виде фольг толщиной 25 мкм: 1) отожженный и 2) облученный пучком ионов Ag^+ ($E=20$ кэВ, $j=100$ мкА/см², $F=10^{18}$ см⁻²). Необходимо сравнить значения периодов решетки a_1 и a_2 отожженного и облученного образцов.

По дифрактограмме измерить угол $2\theta_{изм}$, соответствующий дифракционному максимуму. Для расчета d/n (и периодов решетки) воспользоваться уравнением Вульфа-Брэгга.

Практическая часть и порядок выполнения работы

1. Записать условия съемки дифрактограммы.

Излучение, Å

Измеряемый угол ($\theta_{max} \equiv \theta_{ц.т.}$), град.

2. Рассчитать дифрактограмму, проиндцировать ее и выбрать линии для прецизионного определения периодов решетки.
3. Результаты записать в таблицу (см. табл. 2).
4. Для кристаллов кубической сингонии определить значение периода

³ Степень пересыщения таких твердых растворов может быть очень высокой. С помощью ионной имплантации возможно внедрение в материалы примесей, нерастворимых в них в равновесных условиях например, меди в железо.

решетки, экстраполированное к $\theta = 90^0$ с использованием экстраполяционной функции [7]:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \right) \text{ или } f(\theta).$$

5. Нанести на график значения периода решетки в функции θ .
6. Методом МНК (аналитической экстраполяции) найти коэффициенты тангенса угла наклона прямой и искомое прецизионное значение периода кристаллической решетки.

Таблица 2.

Результаты измерения и расчета дифрактограммы

НКЛ _{α_1} , α_2	$2\theta_{изм}^+$	$2\theta_{изм}^-$	$2\theta_{изм} =$ $(2\theta^+ + 2\theta^-)$ $/2$	$2\theta_{изм} =$ $2\theta_{изм} + \varphi$ 0	$\theta_{исп}$ ρ	$\sin\theta$	d	a	c

Пояснения к таблице:

Столбец 1. Номер рассчитываемой линии.

Столбец 2. Измерение по дифрактограмме значение угла счетчика при движении счетчика в сторону больших углов.

Столбец 3. Измеренное по дифрактограмме значение угла счетчика при движении счетчика в сторону меньших углов.

Столбец 4. Среднее по двум измерениям значение угла 2θ .

Столбец 5. Исправленное на нуль счетчика значение $2\theta_{max}$ или $2\theta_{ц.т.}$

Контрольные вопросы

1. Источники ошибок определения периода кристаллической решетки фаз.
2. Что называют прецизионной областью углов Вульфа-Брэгга?

3. Как проводится графическая и аналитическая экстраполяция при определении периода кристаллической решетки?

8. Лабораторная работа № 2

КАЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА FePd_2Au ПРИ ИНДУЦИРОВАННОМ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ “АТОМНЫЙ БЕСПОРЯДОК” → “ДАЛЬНИЙ АТОМНЫЙ ПОРЯДОК”

При ионном облучении FePd_2Au испытывает фазовый переход (атомный беспорядок) → (дальний атомный порядок) при аномально низкой температуре (350°C). Температура термического перехода при нагреве разупорядоченного сплава $\sim 450^\circ\text{C}$. Превращение протекает на глубине, в 10^3 и более раз превышающей проективные пробеги ускоренных ионов в сплаве (~ 13 нм, при $E = 20$ кэВ). Для установления факта фазового перехода может быть использован метод рентгеноструктурного анализа.

Цель работы: качественный анализ фазового состава образцов сплава FePd_2Au до (закаленное или деформированное состояние) и после облучения ионами Ar^+ ($E=20$ кэВ, $j=50-100$ мкА/см²) с помощью рентгеноструктурного анализа, обработка результатов исследования, в том числе, определение типа кристаллической решетки с использованием справочной литературы.

Практическая часть и порядок выполнения работы:

1. Записать условия съемки дифрактограммы.

Излучение, Å

Измеряемый угол ($\theta_{\text{max}} \equiv \theta_{\text{ц.т.}}$), град.

2. Из общего ряда полученных значений d_{hkl} выделить ряды, свойственные ГЦК фазе. Рентгенограмма объемноцентрированной кубической фазы характеризуется интерференционными максимумами, отстоящими один от другого на примерно равные расстояния (сумма квадратов индексов равна 2,4,6,8,10,12,14 и т.д.), а рентгенограмма гранецентрированной кубической фазы – интерференционными максимумами, стоящими попеременно попарно и одиночно (сумма квадратов индексов интерференции составляет 3,4,8,11,12,16,19,20 и т.д.).
3. Проиндицировав соответствующие дифракционные максимумы, рассчитать значения периода решетки.
4. Выделить группу линий, не являющихся структурными линиями (т.е. группу сверхструктурных) на дифрактограмме облученного образца.
5. Оценить качественно содержание упорядоченной и неупорядоченной фаз в облученном сплаве.

Контрольные вопросы

1. Как влияют условия проведения эксперимента (выбор излучения, схема съемки и т.д.) на достоверность фазовой идентификации?
2. Объясните, с чем связано требование к точности определения d/n ?
3. Как влияет образование твердых растворов на основе химических соединений на достоверность определения фазового состава?
4. Укажите меры, повышающие достоверность определения фазового состава.

Приложение к лабораторной работе № 2

Справочный материал для расчета периода решетки сплавов FePd₂Au, подвергнутых нагреву и облучению пучком ионов Ar⁺

Длина волны K_α излучения медного анода $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$

Формула для расчета межплоскостного расстояния d:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}; \quad n = 1$$

Квадратичное уравнение для кристаллов кубической сингонии:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}, \quad H = nh; K = nk; L = nl.$$

Период решетки сплава FePd₂Au в разупорядоченном состоянии $a \approx 3.9016 \text{ \AA}$; в упорядоченном - $a \approx 3.9039 \text{ \AA}$.

Индексы интерференции для гранецентрированной (ГЦК) и объемноцентрированной (ОЦК) решеток

ГЦК решетка

Интенсивность(I), отн. ед.	HKL
1.00	111
0.40	200
0.30	220
0.30	311
0.07	222
0.02	400
0.04	331

ОЦК решетка

Интенсивность(I), отн. ед.	HKL
0.06	100
1.00	110
0.01	111
0.15	200
0.02	210
0.29	211
0.05	220
0.01	300
0.08	310
0.01	311

Порядок работы на ПЭВМ:

1. Массив экспериментальных значений углов дифракции Вульфа-Брэгга (2θ) и соответствующих им интенсивностей (I) дифрактограммы образца сплава FePd_2Au из файла с расширением txt перенести в среду Excel.
2. Построить дифрактограмму по прилагаемому эталону (файл 1.xls).
3. Найти дифракционные максимумы. Занести соответствующие им углы Вульфа-Брэгга (2θ) и интенсивности (I) в таблицу (см. файл tabl.xls). По формуле рассчитать межплоскостные расстояния (d) и используя индексы H , K , L определить периоды решетки.

Сделать вывод о наличии, либо отсутствии упорядоченной фазы в исходном (деформированном) и облученном образцах сплава FePd_2Au .

Библиографический список

1. Мейер Дж. Ионное легирование полупроводников / Дж. Мейер, Л. Эриксон, Дж. Дэвис. М.: Мир, 1973. 295 с.
2. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация / Х. Риссел, И. Руге пер. с нем. под ред. М. И. Гусевой М. : Наука, 1983. 360 с.
3. Гусева М. И. Ионная имплантация в полупроводниковые материалы / М. И. Гусева. Итоги науки и техники. Сер. Физические основы лазерной и пучковой технологии. 1989. Т. 5. С. 5 - 54.
4. Овчинников В. В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред / В. В. Овчинников. Успехи физических наук. 2008. Т. 178. № 9. С. 991-1001.
5. Овчинников В. В. Радиационно-динамические эффекты при корпускулярном облучении. Формирование уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред / В. В. Овчинников. Екатеринбург : УрФУ. 2012. 27 с.

6. Русаков А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. М. : Атомиздат. 1977. 237 с.
7. Горелик С. С, Скаков Ю. А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков. М.: МИСИС, 2001. 328 с.