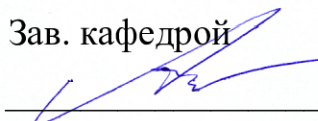


МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»
Политехнический институт
Кафедра «Машиностроение и материаловедение»

Утверждено на заседании кафедры
«Машиностроение и материаловедение»
«30» января 2023 г., протокол № 6

Зав. кафедрой

 А.В. Анцев

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по проведению практических (семинарских) занятий
по дисциплине (модулю)
«Методы и приборы физического материаловедения»
основной профессиональной образовательной программы
высшего образования – программы магистратуры
по направлению подготовки
22.04.02 Metallurgy
с направленностью (профилем)
Материаловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Форма(ы) обучения: *очная*

Идентификационный номер образовательной программы: 220402-01-22

Тула 2023 год

Разработчик методических указаний

Гончаров Сергей Стефанович, доц., к.т.н., доц.
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)

— 

Основной формой проведения практических занятий (семинаров) выбрана публичная защита рефератов и ответы на контрольные вопросы. Целью подготовки и защиты реферата является выработка навыков самостоятельной работы над теоретической литературой, умение логически и систематично представить заданную тему в рукописи, и публично изложить материал.

В начале занятия преподаватель объявляет тему и зачитывает порядок выступлений. Студенты представляют готовые рефераты преподавателю для проверки и излагают материал. После каждого выступления преподаватель проводит обсуждение данного раздела темы, делает необходимые замечания и дополнения к выступлению докладчика, задает контрольные вопросы.

Содержание реферата оценивается по рейтинговой системе. При оценке реферата в расчет принимается понимание студентом физических основ и принципов работы электрофизической установки, приборов и оборудования. Контроль этих знаний осуществляется при ответах студента на дополнительные вопросы, заданные преподавателем после выступления.

Практическое занятие 1

Природа рентгеновских лучей, их основные свойства, получение и регистрация. Устройство рентгеновской трубки для структурного анализа. Фотографический и ионизационный методы регистрации.

1. Цель работы: Получение сведений о природе, получении и регистрации рентгеновских лучей

2. План практического занятия

2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.

2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия

2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия

3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные колебания (как и видимый свет, радиоволны и пр.). Любое волновое излучение, в том числе рентгеновское, характеризуется длиной волны λ , которая, являясь мерой энергии излучения, определяет его свойства. (Так, например, цвет излучения видимого света определяется длиной его волны). Рентгеновское излучение — коротковолновое. Длины волн рентгеновских лучей, используемых для анализа металлических материалов, лежат в интервале $\approx 0,05..0,25$ нм. (Для сравнения укажем, что длины волн видимого света находятся в интервале 400... 700 нм).

Лучистая энергия проявляет себя в двух взаимодополняющих видах: волновом и корпускулярном. Для объяснения одних явлений выгоднее рассматривать рентгеновское излучение как волновой процесс, характеризуя его длиной волны, для других - как поток квазичастиц, называемых рентгеновскими фотонами. Последние представляют собой кванты электромагнитного поля, обладающие энергией

$$\varepsilon = h\nu = hc / \lambda, \quad (1)$$

где ν - частота электромагнитных колебаний, h -постоянная Планка и c -скорость света.

Поскольку частота колебаний рентгеновского излучения примерно в 1000 раз превышает частоту видимого света, энергия рентгеновского фотона значительно больше энергии (фотона видимого света).

Длины волн рентгеновского излучения сопоставимы по порядку величины с межатомными расстояниями в твердых и жидких телах. Вместе с тем, энергия рентгеновских фотонов сравнима с энергией связи электронов, находящихся в атомах на наиболее глубоких оболочках. Указанные особенности рентгеновского излучения - малая длина волны и большая энергия фотона - обуславливают ряд его уникальных свойств:

способность рентгеновских лучей проходить сквозь непрозрачные для

световых лучей тела (чем меньше длина волны, тем больше энергия рентгеновского излучения, тем более «жестким» оно называется, тем «легче» проходит сквозь вещество);

способность выбивать из атомов электроны, т. е. ионизировать их, что вызывает биологическое действие (ионизацию молекул, входящих в состав крови и тканей живого организма), фотографическое действие (разложение молекул бромистого серебра, входящих в состав фотоэмульсии), люминесценцию (свечение) некоторых материалов, вторичное (флуоресцентное) рентгеновское излучение;

отсутствие зеркального отражения от плоских поверхностей (связанное с проникающей способностью рентгеновских лучей, а также с тем, что для волн столь малой длины любая поверхность является шероховатой);

практически полное отсутствие преломления (коэффициент преломления n почти не отличается от единицы: $1-n \approx 10^{-5}$);

способность дифрагировать (т. е. закономерно отклоняться от первоначального направления) при прохождении через кристаллические вещества.

Рентгеновские лучи получают в большинстве случаев в катодно-лучевых трубках специальной конструкции (рис.1). Трубка представляет собой вакуумированный стеклянный баллон 7, внутри которого размещены катод и анод. Катод в форме спирали 1 из вольфрамовой проволоки нагревается до $\approx 2200^\circ\text{C}$ при пропускании через него электрического тока. В результате термоэлектронной эмиссии около поверхности катода образуется электронное облако. При приложении разности потенциалов между катодом и анодом электроны устремляются к аноду 4. Для получения узкого электронного пучка в трубке имеется собирательная электростатическая линза отрицательно заряженный фокусирующий колпачок 2. Электроны отталкиваются электростатическим зарядом поверхности колпачка и проходят через узкое центральное отверстие в нем. В результате электронами бомбардируется не весь анод, а лишь ограниченная площадка на его поверхности - так называемый «фокус трубки». Различают трубки с нормальным фокусом (площадью

6...7 мм²) и острым фокусом (сотые-тысячные доли квадратного миллиметра). Последние применяют для специальных исследований, например получения рентгенограмм с высоким разрешением.

Электроны с зарядом e , массой m , движущиеся со скоростью v под действием разности потенциалов U , обладают кинетической энергией

$$mv^2/2 = Ue. \quad (2)$$

Попадая в анод, они теряют кинетическую энергию. Большая часть энергии пучка ($\approx 99\%$) переходит в тепловую — анод разогревается. Поэтому в рентгеновских трубках предусмотрено охлаждение анода (как правило проточной водой), а сам он выполнен из теплопроводного материала-меди. Бомбардируемую электронами поверхность анода покрывают слоем того материала, характеристическое излучение которого необходимо получить. Эта поверхность называется зеркалом анода. В дальнейшем изложении под словосочетанием «материал анода» будет подразумеваться, как это общепринято, не медь, составляющая тело анода, а материал зеркала анода.

Оставшаяся часть кинетической энергии ($\approx 1\%$) переходит в энергию рентгеновского излучения, которое испускается из фокуса трубки во всех направлениях. Для защиты обслуживающего персонала от облучения трубка снабжена медным защитным кожухом 6, поглощающим рентгеновское излучение. Лучи выпускаются лишь в двух-четырех направлениях через специальные окна 3 в кожухе. Поскольку поглощение рентгеновских лучей материалом преграды уменьшается с его атомным номером Z (см. далее), окна выполняют из бериллия ($Z=4$).

Рентгеновское излучение невидимо. Для регистрации рентгеновских лучей используют их способность выбивать электроны из атомов. В рентгеновском анализе металлических материалов применяют три метода регистрации - люминесцентный, фотографический и регистрацию с помощью счетчиков рентгеновских квантов.

Люминесцентный метод позволяет наблюдать пространственное распределение интенсивности рентгеновского излучения благодаря свечению

экранов, покрытых люминофорами. Как правило, в качестве люминофоров используют смесь $ZnS + CdS$, дающую желто-зеленое свечение. Малая чувствительность и отсутствие документальности обуславливают сравнительно редкое использование этого метода и ограничивают область его применения лишь дефектоскопией.

Фотографический метод обладает гораздо большей чувствительностью, а также документальностью, потому широко применяется. Рентгеновские лучи поглощаются фотоэмульсией значительно слабее, чем световые, поэтому для их регистрации используют специальную рентгеновскую пленку. Для увеличения чувствительности эмульсии в ней содержится существенно больше бромистого серебра, чем в обычных фотоматериалах. Кроме того, эмульсию наносят на пленку с двух сторон. Тем не менее для достижения заметного почернения пленки под действием рентгеновских лучей экспозиция при съемке может достигать нескольких часов.

С помощью фотометода регистрируют пространственное распределение интенсивности излучения. Величину интенсивности в каждой точке пространства определяют по плотности почернения соответствующей точки рентгенограммы, оценивая ее на глаз или с помощью специального прибора-микрофотометра.

Регистрация с помощью счетчиков рентгеновских квантов позволяет непосредственно измерять интенсивность рентгеновского излучения в той точке пространства, где располагается счетчик. Такой метод регистрации рентгеновского излучения называется дифрактометрией, а соответствующие аппараты дифрактометрами. Дифрактометры снабжены гониометрами - устройствами для высокоточного углового перемещения счетчика в плоскости вокруг исследуемого образца. В отличие от фотометода, дающего наглядное изображение пространственного распределения интенсивности рентгеновского излучения, дифрактометрия позволяет получить угловое распределение интенсивности обычно лишь в плоскости вращения счетчика. Кроме того, при дифрактометрии измерения в каждой точке пространства

производятся в разные моменты времени, что осложняет их сопоставление. Вместе с тем, существенно более высокая точность измерения интенсивности, быстрота получения информации в каждой точке и возможность непосредственного вывода ее с дифрактометра на ЭВМ открывают широкие возможности использования этого метода и для решения научных задач, и для контроля качества продукции на производстве. Современные отечественные дифрактометры общего назначения ДРОН-УМ1, ДРОН-4 снабжены ЭВМ, которые позволяют управлять их работой и обрабатывать получаемые экспериментальные данные.

Список рефератов по теме.

1. Источники рентгеновского излучения.
2. Источники нейтронов. Физические принципы работы. Конструкция источников нейтронов.
3. Нейтронный генератор.
4. Ядерный реактор как источник нейтронов.
5. Источники электронов. Электронная пушка.
6. Ионизационная камера. Камера Вильсона.
7. Сцинтилляционные детекторы.
8. Фотоэлектронные умножители.
9. Микроканальные детекторы.
10. Полупроводниковые детекторы.

Практическое занятие 2

Явления, сопровождающие прохождение рентгеновских лучей через вещество. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами. Основные уравнения дифракции. Уравнения Лауэ, уравнение Вульфа-Бреггов.

1. Цель работы: Получение сведений о рассеянии рентгеновских лучей кристаллами. Вывод основных уравнений дифракции.

2. План практического занятия

2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.

2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия

2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия

3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

Ослабление рентгеновских лучей.

Если на пути пучка рентгеновских лучей поставить материальную преграду, интенсивность прошедших через преграду лучей уменьшится по сравнению с интенсивностью первичного пучка. Ослабление любого излучения при прохождении через однородное вещество подчиняется общему закону, согласно которому в равных толщинах одного и того же вещества поглощаются равные доли энергии одного и того же излучения. Другими словами, в каждом равнотолщинном слое Δx интенсивность проходящего излучения падает на величину ΔI , пропорциональную интенсивности лучей, входящих в слой.

Найдем соотношение между интенсивностями первичного I_o и прошедшего I_t через преграду толщиной t пучков рентгеновских лучей. Пусть на глубине x от облучаемой поверхности интенсивность лучей равна I . При прохождении слоя толщиной dx эта интенсивность уменьшится на величину $-dI$, связанную с величиной I коэффициентом пропорциональности μ , значение которого зависит от материала преграды: $-dI = I \mu dx$. Разделив переменные и интегрируя по всей толщине преграды, получим

$$\int_0^t \frac{dI}{I} = -\mu \int_0^t dx, \quad (1)$$

откуда $\ln (I_t/I_o) = -\mu t$ и окончательно

$$I_t = I_o e^{-\mu t}, \quad (2)$$

Полученное выражение называют законом ослабления рентгеновских

лучей. Коэффициент пропорциональности μ называется линейным коэффициентом ослабления. Он характеризует уменьшение интенсивности рентгеновских лучей при прохождении слоя единичной толщины $\mu = \ln(I_0/I_{t=1})$.

Рентгеновские лучи теряют энергию в результате взаимодействия с атомами преграды, поэтому уменьшение интенсивности лучей пропорционально числу атомов, находящихся на их пути. В 1 г данного вещества, независимо от его состояния, содержится постоянное число атомов. Следовательно, потеря интенсивности рентгеновскими лучами данного спектрального состава при прохождении 1 г данного вещества, находящегося в любом агрегатном состоянии, при любых температурах и давлениях, является постоянной величиной. Поэтому в качестве справочных данных приводят значения коэффициента ослабления, нормированного на плотность ρ , который называется массовым коэффициентом ослабления μ/ρ . Величину линейного коэффициента ослабления для расчетов по формуле (2) получают, умножая массовый коэффициент на плотность вещества, для которого ведется расчет.

Наглядной характеристикой ослабляющего действия данной материальной преграды служит слой половинного ослабления, т. е. толщина слоя, при прохождении которого интенсивность рентгеновских лучей уменьшается вдвое. Подставив в уравнение (9) величину $I_0/I_{1/2} = 2$, получим $t_{1/2} = \ln 2 / \mu = 0,693 / \mu$.

Ослабление рентгеновских лучей происходит в основном в результате двух процессов: фотоэлектрического поглощения и когерентного рассеяния (образованием электронно-позитронных пар и «комптоновским» (некогерентным) рассеянием для обычно используемых в рентгеновском анализе лучей с длинами волн более 0,05 нм можно пренебречь).

Уменьшение интенсивности за счет указанных процессов характеризуется линейными и массовыми коэффициентами: для случая поглощения их обозначают τ и τ/ρ , а для случая рассеяния — σ и σ/ρ соответственно. Поскольку процессы поглощения и рассеяния протекают независимо один от

другого, общее ослабление интенсивности рентгеновских лучей определяется простым суммированием уменьшения интенсивности за счет каждого из этих процессов, а линейный и массовый коэффициенты ослабления являются суммой соответствующих коэффициентов поглощения и рассеяния

$$\mu = \tau + \sigma \text{ и } \mu/\rho = \tau/\rho + \sigma/\rho.$$

Вычисление величины σ/ρ при допущении, что порядковые номера элементов примерно вдвое меньше их атомных масс $Z/A \approx 1/2$, дает значение $\sigma/\rho \approx 0,2 \text{ см}^2/\text{г}$ для любого элемента. Следовательно, можно считать, что

$$\mu/\rho = \tau/\rho + 0,2. \quad (3)$$

В случае, если вещество преграды состоит из атомов разных химических элементов, массовый коэффициент ослабления μ/ρ является аддитивной величиной, складывающейся из массовых коэффициентов ослабления всех входящих в состав преграды атомов $(\mu/\rho)_i$ с учетом их доли по массе p_i :

$$\mu/\rho = \sum (\mu/\rho)_i p_i. \quad (4)$$

Знание закономерностей процессов поглощения и рассеяния позволяет интерпретировать рентгенограммы, поэтому необходимо рассмотреть физическую сущность этих процессов.

Фотоэлектрическое поглощение

Рентгеновское излучение, проходя через вещество, отдает энергию электронам встречающихся на его пути атомов. Получив дополнительную энергию, электрон уходит со своего энергетического уровня: происходит ионизация атома с образованием фотоэлектрона (фотоэлектрический эффект). Такой механизм потери энергии рентгеновским излучением называют фотоэлектрическим поглощением.

Уход электронов с внутренних оболочек атомов (глубинная ионизация) приводит к возникновению характеристического рентгеновского излучения точно так же, как это описано для случая бомбардировки анода быстрыми электронами. Таким образом, материал преграды может под действием первичного пучка рентгеновских лучей сам становиться источником харак-

теристического рентгеновского излучения, которое называют вторичным или флуоресцентным излучением. Для возникновения какой-либо серии вторичного характеристического излучения необходимо, чтобы энергия первичного рентгеновского кванта была больше энергии кванта самых жестких возбуждаемых в этой серии лучей. Следовательно, рентгеновские лучи с длинами волн, меньшими некоторой, характерной для данной i -той серии, граничной величины λ_i будут, а с большими - не смогут возбуждать вторичное характеристическое излучение этой серии. Соответственно вблизи λ_i лучи с $\lambda < \lambda_i$ будут поглощаться материалом преграды значительно сильнее, чем лучи с $\lambda > \lambda_i$. Величина λ_i называется краем полосы поглощения.

Изложенное отражает приведенная на рис. 5 зависимость массового коэффициента поглощения материала преграды от длины волны проходящего через нее первичного рентгеновского излучения. Уменьшение длины волны соответствует увеличению энергии рентгеновского излучения, поэтому с уменьшением длины волны на участке справа от λ_L снижается доля поглощаемого излучения, а значит уменьшается массовый коэффициент поглощения. Однако, как только энергия рентгеновских квантов становится равной энергии связи электронов на L_{111} -подуровне и, следовательно, достаточной для удаления электронов с L_{111} -оболочек, происходит скачкообразное возрастание величины τ/ρ поскольку начиная с длины волны λ_{L111} значительная часть энергии рентгеновского излучения расходуется на ионизацию атомов (возбуждение уровня L_{111}). При дальнейшем понижении λ коэффициент массового поглощения вновь монотонно убывает, пока энергия рентгеновских квантов не достигнет величины, достаточной для удаления электронов с подуровня L_{11} (соответственно произойдет скачок τ/ρ при длине волны λ_{L11}), и т. д.

В интервалах между двумя соседними скачками функциональная зависимость $\tau/\rho = f(\lambda)$ близка к кубической. Кроме того, коэффициент поглощения пропорционален примерно кубу порядкового номера материала поглотителя, так что

$$\tau / \rho \approx C \lambda^2 Z^3 \quad (5)$$

Величины длин волн, при которых происходят скачки коэффициента поглощения, для каждого химического элемента строго определены, поскольку связаны с квантованными энергиями выбиваемых электронов. Поэтому спектры поглощения, как и характеристические спектры испускания рентгеновских лучей, используют для анализа элементного состава вещества.

Другое важное практическое применение скачкообразного изменения коэффициента поглощения — фильтрация К-серии от β -лучей при съемке рентгенограмм. Ниже будет показано, что при прохождении рентгеновских лучей сквозь вещество происходит их закономерное отклонение на определенные углы от первоначального направления, обусловленное особенностями атомно-кристаллического строения вещества. По величине углов отклонения рассчитывают параметры атомнокристаллической структуры. Углы, на которые отклоняются прошедшие рентгеновские лучи, зависят также от длины волны используемого излучения. Поскольку в спектре К-серии, используемой в рентгеноструктурном анализе, содержатся лучи с длинами волн λ_α и λ_β , одни и те же особенности атомно-кристаллического строения вызовут отклонения лучей одновременно под разными углами, что затруднит расшифровку рентгенограмм, особенно при исследовании сложных веществ. Для устранения β -излучения (точнее, для значительного уменьшения его интенсивности) применяют селективно-поглощающие фильтры (бета-фильтры).

Фильтр представляет собой тонкую металлическую фольгу, располагаемую между рентгеновской трубкой и образцом, либо между образцом и счетчиком. Материал фильтра (как правило, технически чистый металл) подбирают так, чтобы у него для К-скачка край полосы поглощения λ_k имел величину большую, чем λ_β , но меньшую, чем λ_α у выходящего из трубки характеристического излучения: $\lambda_\beta < \lambda_k < \lambda_\alpha$. Для выполнения этого соотношения материал фильтра должен быть таким, чтобы его порядковый номер Z_ϕ был на единицу меньше порядкового номера материала анода Z_a рентгенов-

ской трубки $Z_f = Z_a - 1$ (для тяжелых анодов, например молибдена, лучше, если $Z_f = Z_a - 2$).

Еще один важный практический вывод, следующий из знаний закономерностей поглощения рентгеновских лучей, относится к выбору материала анода. Если используемое в эксперименте рентгеновское излучение достаточно жесткое, оно, претерпевая фотоэлектрическое поглощение, возбуждает в исследуемом образце флуоресцентное излучение, которое ухудшает качество рентгенограммы (слабые по интенсивности линии могут слиться с фоном).

Указанный эффект имеет место в том случае, когда порядковый номер материала анода Z_a больше порядкового номера химического элемента, входящего в состав облучаемого образца $Z_{обр}$. Поэтому необходимо, чтобы выполнялось соотношение $Z_a \leq Z_{обр}$ или, в крайнем случае, $Z_a = Z_{обр} + 1$. Если же подобрать трубку с таким анодом невозможно (для образцов, в состав которых входят легкие элементы, например, алюминий, титан), необходимо, чтобы Z_a намного отличался от $Z_{обр}$.

Рассеяние рентгеновских лучей

При прохождении через вещество рентгеновские лучи рассеиваются, т. е. отклоняются от первоначального направления. Рассеяние рентгеновских лучей может происходить как без изменения длины волны-когерентное, так и с ее увеличением (некогерентное). Первое можно объяснить с позиции теории классической электродинамики, поэтому его называют еще классическим. Второе, являющееся частным случаем «эффекта Комптона», объясняется квантовой теорией и называется «квантовым» или «комптоновским» рассеянием.

Некогерентное рассеяние становится существенным лишь при прохождении очень жестких рентгеновских лучей ($\lambda < 0,03$ нм) через вещества, содержащие химические элементы с малым порядковым номером. Основные эффекты на рентгенограммах, позволяющие судить об атомно-кристаллическом строении исследуемого вещества, обусловлены когерент-

ным рассеянием рентгеновских лучей.

Согласно классическим представлениям, некоторая доля энергии переменного электромагнитного поля рентгеновских волн передается электронам облучаемых атомов. В результате этого электроны приобретают колебательное движение, причем частота их колебаний равна частоте колебаний рентгеновских волн. Колеблющиеся заряженные частицы сами служат источниками излучения электромагнитных волн той же частоты, распространяющихся во всех направлениях. Таким образом, электроны поглощают и вновь испускают рентгеновские волны без изменения их длины. Электромагнитные волны, излучаемые колеблющимися электронами облучаемых атомов, называют рассеянным рентгеновским излучением.

Суперпозиция всех волн рассеяния от ансамбля атомов образует общую волну дифрагированного излучения. В определенных направлениях в кристалле волны, излучаемые отдельными атомами, складываются между собой, в других направлениях происходит их аннигиляция. Таким образом, интенсивность дифрагированного рентгеновского пучка зависит от того, произошла ли суперпозиция элементарных волн или они погасили друг друга, другими словами совпали ли рассеянные волны по фазе. Ниже рассмотрены условия возникновения дифрагированных лучей при взаимодействии первичного рентгеновского излучения с регулярной атомной структурой.

Основные уравнения дифракции

Соотношения Лауэ Если рентгеновский пучок направить на ряд равноудаленных друг от друга атомов, то все они практически одновременно станут источниками вторичного рассеянного излучения. При этом суперпозиция элементарных волн излучения отдельных атомов приведет к образованию дифрагированного рентгеновского излучения нулевого, первого, второго и более высоких порядков.

Условия взаимного усиления волн могут быть определены из геометрических построений, с помощью которых можно определить разность хода

лучей, дифрагированных двумя соседними в ряду атомами. Допустим, что падающий (первичный) пучок образует угол α_o с направлением ряда атомов, а дифрагированный образует соответственно угол α ; тогда разность хода определяется как $a(\cos \alpha - \cos \alpha_o)$. Чтобы волны дифрагированного потока рентгеновских квантов совпали по фазе, разность хода лучей должна быть кратна целому числу длин волн рентгеновского излучения, т. е.

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_o) = H\lambda, \quad (6)$$

где H — целое число; λ — длина волны излучения.

Данное уравнение представляет аналитическую форму записи образующей конической поверхности, осью которой является линия вдоль ряда атомов, причем половина угла при вершине конической поверхности равна α . Таким образом, для любого заданного направления падающего излучения вокруг ряда рассеивающих атомов образуется система концентрических конусов (так что ряд атомов располагается на оси этой системы); каждый конус представляет собой совокупность дифрагированных лучей того или иного порядка (рис.7).

Если дифракция происходит на двухмерной “сетке” атомов, причем в одном направлении межатомное расстояние равно- a , в другом- b , то мы будем иметь соответственно два условия отражения лучей:

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_o) = H\lambda; \quad b(\cos \beta - \cos \beta_o) = K\lambda. \quad (7)$$

В этих уравнениях α_o и α -углы, которые образуют падающий и дифрагированный лучи соответственно с рядом атомов, в котором расстояние между ними равно a ; аналогично β , β_o — углы, образованные направлением атомного ряда, вдоль которого атомы равноудалены на расстояние b друг от друга, и соответствующими лучами (первичным и отраженным). Целочисленные коэффициенты h и k обозначают порядок отражения лучей от соответствующего атомного ряда.

Графически дифракцию на плоской атомной сетке можно изобразить двумя системами концентрических конусов; осью каждой системы будет направление атомного ряда (a или b). Наиболее интенсивные дифрагирован-

ные пучки будут распространяться вдоль линии пересечения конических поверхностей двух систем. Геометрические построения подобной системы дифрагированных лучей наиболее наглядно можно представить с помощью стереографической проекции.

Для трехмерной кристаллической решетки система уравнений Лауэ содержит уже три условия отражения лучей:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= H\lambda ; \\ b(\cos \beta - \cos \beta_0) &= K\lambda ; \\ c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= L\lambda . \end{aligned} \quad (8)$$

Последнее уравнение в системе описывает дифракцию рентгеновских лучей вдоль третьего направления регулярного расположения атомов (с межатомным расстоянием c). Таким образом, третье уравнение описывает систему концентрических конусов с осью вдоль направления c , а целочисленный коэффициент L указывает на порядок отражения при дифракции излучения на атомах вдоль третьего направления в пространственной кристаллической решетке. Совокупность целочисленных коэффициентов HKL можно назвать индексами направления дифрагированного пучка. Эти индексы, в отличие от индексов Миллера, не заключаются в круглые скобки и могут отличаться от последних общим множителем (что будет рассмотрено позднее).

Уравнения Лауэ довольно громоздки и пользоваться ими сложно. Профессор Московского университета Вульф и независимо от него Брэгги (отец и сын) высказали предположение, что среди рассеянных лучей атомной плоскостью обязательно есть “зеркально отраженный” луч. Их рассмотрение показало, что для трехмерной решетки все рассеянные лучи кроме «зеркально отраженных» гасятся. Таким образом, сложный эффект интерференции волн удалось формализовать простым и удобным уравнением.

Закон Вульфа — Брэггов

Когерентно рассеянные рентгеновские лучи, расходящиеся от колеблющихся электронов во все стороны, взаимодействуют между собой. Резуль-

татом этого является интерференция волн, т. е. усиление интенсивности рентгеновских лучей в одних направлениях, где амплитуды налагающихся волн складываются, и ослабление в других, где амплитуды взаимно вычитаются. Поэтому из облучаемого кристаллического образца рассеянные лучи выходят не во всех направлениях, а лишь в тех, где их интенсивность усиливается. Это явление и называют дифракцией рентгеновских лучей на кристалле, а лучи, выходящие из образца в направлениях, отличных от первичного, - дифрагированными лучами. Величина результирующей амплитуды налагающихся волн зависит от их разности фаз $\Delta \varphi$. Амплитуда оказывается максимальной, если волны совпадают по фазе, т. е. если разность фаз кратна 2π : $\Delta \varphi = 2n\pi$, где n целое число. Следовательно, чтобы определить направления, в которых распространяются дифрагированные лучи, необходимо найти условия, при которых рассеянные волны совпадают по фазе. Примем, что рассеяние происходит из точек, расположенных в центрах атомов. Мы вправе это сделать, поскольку радиусы электронных орбит намного меньше межатомных расстояний в кристаллах. Рассмотрим дифракцию рентгеновских лучей, рассеянных атомами, находящимися в одной кристаллографической плоскости (рис. 9). Пусть первичный пучок S_0 (лучи a, b, c) падает на плоскость АВ, в которой расположены атомы, под углом θ , называемым углом скольжения (этот угол является дополнительным до 90° к углу падения). Условие $\Delta \varphi = 2n\pi$ для лучей, рассеянных плоскостью, может выполняться только при $n=0$, если расстояние от фронта падающей волны до атома и далее до фронта рассеянной волны одинаково для всех атомов, расположенных в плоскости АВ, т. е. $ao_1a' = bo_2b' = co_3c'$. Другими словами разность хода между параллельными рассеянными лучами должна отсутствовать: $\Delta S = (\Delta \varphi / 2\pi) \lambda = 0$. Несложно геометрически показать, что при этом угол между пучком S_1 рассеянных лучей $a'b'c'$ и плоскостью АВ, называемый углом дифракции (дополнительный до 90° к углу отражения), должен быть равен углу скольжения θ .

Таким образом, условием дифракции рентгеновских лучей, рассеян-

ных атомами одной кристаллографической плоскости, является равенство углов скольжения и дифракции θ , аналогично тому, как условием отражения световых лучей от зеркальной поверхности является равенство углов падения и отражения. В связи с этим можно говорить, что первичные рентгеновские лучи как бы изменяют свое направление, “зеркально отражаясь” от атомной плоскости, заменяя наглядной схемой отражения сложное явление дифракции. Термины “отражение рентгеновских лучей” и “отраженные рентгеновские лучи” широко используют наряду с терминами “дифракция” и “дифрагированные рентгеновские лучи”. Следует обратить внимание на то, что угол между первичным S_0 и дифрагированным S_1 пучками равен 2θ .

При переходе от рассмотрения дифракции на атомной плоскости к дифракции на трехмерном кристалле оказывается, что отражение монохроматических рентгеновских лучей может происходить только при некоторых дискретных значениях θ . Рассмотрим отражение от соседних параллельных атомных плоскостей семейства (hkl) с межплоскостным расстоянием d (рис.10). Луч a в точке O_1 верхней плоскости изменяет свое направление на a' . Луч b “отстает” от луча a на расстояние

BO_2 от фронта падающей волны до точки O_2 нижней плоскости, а луч b' - от луча a' на

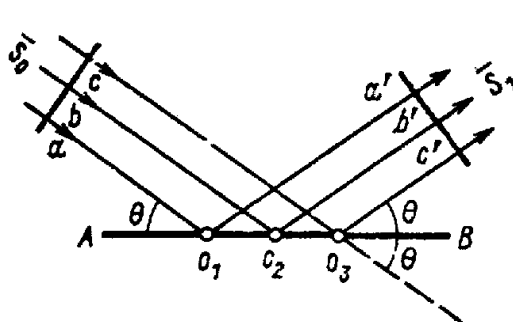


Рис. 9. Схема дифракции рентгеновских лучей на атомной плоскости (расположенной перпендикулярно плоскости рисунка)

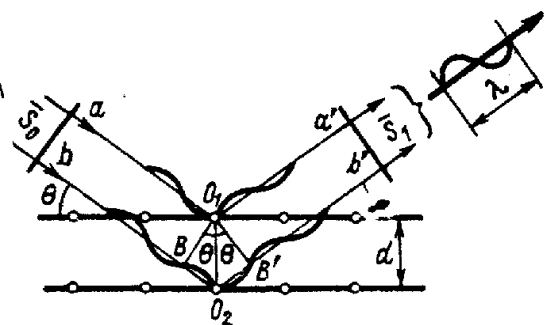


Рис. 10. Схема к выводу условия дифракции рентгеновских лучей на трехмерном кристалле (условия Вульфа — Брэгга)

расстояние O_2B' от точки O_2 нижней плоскости до фронта отраженной волны. Таким образом, разность хода между отраженными лучами a' и b' составляет:

$\Delta S = BO_2 + O_2B'$. Поскольку $BO_2 = O_2B' = d \sin \theta$, разность хода; $\Delta S = 2d \sin \theta$. С другой стороны, $\Delta S = (\Delta \varphi / 2\pi) \lambda$, а так как по условию отражения $\Delta \varphi = 2n\pi$, то $\Delta S = n\lambda$. Иначе говоря, чтобы отраженные от параллельных плоскостей лучи находились в одной фазе (для максимального усиления их интенсивности), разность хода между ними должна быть равна целому числу длин волн (на рис.10 разность хода равна одной длине волны).

Таким образом, условием отражения рентгеновских лучей от семейства параллельных атомных плоскостей (hkl) будет

$$2d \sin \theta = n \lambda. \quad (9)$$

Уравнение (9) является основным уравнением дифракции, на котором базируются расчеты в современных дифракционных методах анализа структуры.

Список рефератов по теме.

1. Дифракция рентгеновских лучей на кристаллах. Условия дифракции.
2. Уравнение Вульфа-Брегга (с выводом).
3. Соотношения Лауэ

Практическое занятие 3

Методы рентгеноструктурного анализа. Метод поликристалла

1. Цель работы: Получение сведений об основных методах рентгеноструктурного анализа. Освоение практических навыков индиферирования дифрактограмм и расчета периодов кристаллической решетки.

2. План практического занятия

2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.

2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия

2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия

3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

Как было показано ранее, проходя через кристаллическое вещество, рентгеновские лучи дифрагируют в соответствии с условием Вульфа-Брэгга. Зафиксировав дифрагированные лучи на фотопленке или с помощью счетчиков рентгеновских квантов, определяют углы дифракции θ . Зная длину волны λ используемого в эксперименте излучения, можно рассчитать величины d/n и определить индексы «отражающих» плоскостей. Эти сведения служат первичными данными, интерпретация которых позволяет описать особенности структуры исследуемого образца.

Классификация методов рентгеноструктурного анализа

Дифрагированные лучи могут распространяться и в области пространства, расположенной за образцом (если образец в направлении первичного пучка достаточно тонок), и перед ним. В первом случае рентгеновскую съемку называют прямой или съемкой на просвет, во втором — обратной или съемкой на отражение.

Для получения дифракционной картины необходимо, чтобы для разных семейств параллельных плоскостей (hkl), характеризующихся межплоскостными расстояниями d , выполнялось условие Вульфа-Брэгга. Поскольку значения d в исследуемом образце дискретны и неизменны, для выполнения условия Вульфа-Брэгга необходимо при съемке рентгенограмм варьировать либо длину волны λ , либо ориентировку плоскостей относительно направления падающего на образец пучка рентгеновских лучей (т. е. угол скольжения лучей θ).

Исходя из возможности получения дифракционной картины, объекты рентгенографического исследования делят на моно — и поликристаллические, а используемое рентгеновское излучение — на моно- и полихроматическое. По сочетаниям типов объектов и излучений можно выделить три основных метода рентгеноструктурного анализа.

1. Если на неподвижный монокристалл падает пучок рентгеновских лучей с разными длинами волн (бесконечно близкими по величине, $\lambda = \text{var}$),

то среди них обязательно найдутся волны с такими значениями λ , что для разных семейств плоскостей будет выполняться условие Вульфа-Брэгга. В таком случае рентгеновские лучи разных длин волн будут «отражаться» от плоскостей с разными индексами под соответствующими углами и при пересечении с фотопленкой дадут дифракционную картину в виде закономерно расположенных пятен. Метод, в котором используют съемку неподвижного монокристалла в полихроматическом излучении (сплошной спектр), *называется методом Лауэ*.

2. Если на неподвижный монокристалл направить монохроматический пучок параллельных рентгеновских лучей ($\lambda = const$), то отражения могут возникнуть лишь случайно (от семейства плоскостей с такими межплоскостными расстояниями d , для которых при данных длине волны и ориентировке монокристалла выполняется условие Вульфа-Брэгга). Для того чтобы получить богатую дифракционную картину, необходимо изменять ориентировку монокристалла относительно падающего пучка рентгеновских лучей. При непрерывном вращении монокристалла в отражающие положения будут поочередно попадать разные семейства плоскостей, и на рентгенограмме возникнет серия пятен. Метод, в котором используют съемку вращающегося (качающегося) монокристалла в параллельном пучке монохроматических рентгеновских лучей (характеристический спектр), *называется методом вращения*.

3. Поликристаллическое вещество представляет собой конгломерат монокристаллов, различно ориентированных в пространстве. В качестве объекта для рентгеноструктурного анализа поликристалл можно описать как монокристалл, вращающийся вокруг множества в общем случае произвольно расположенных осей (при отсутствии текстуры). Следовательно, для получения рентгенограмм от поликристалла можно использовать параллельный пучок монохроматических лучей. Метод, в котором используют съемку поликристаллического объекта в параллельном пучке монохроматических рентгеновских лучей (характеристический спектр), *называется методом поликристалла*.

Кроме метода получения, дифракционные картины различаются и по способу регистрации. Если картина рассеяния рентгеновских лучей веществом фиксируется на пленку, чувствительную к рентгеновским лучам, с помощью специальных рентгеновских камер, в которых создается требуемая геометрия съемки, крепятся образец и пленка в светонепроницаемой кассете, то такие методы называют фотографическими, а снимки дифракционной картины — рентгенограммами. Если же дифракционная картина регистрируется с помощью различных счетчиков квантов рентгеновского излучения, то съемку проводят с помощью специальных приборов — дифрактометров. Зафиксированную на них картину рассеяния называют дифрактограммой, а сами методы дифрактометрическими.

Метод порошков (поликристаллов)

Метод порошков является основным методом исследования технических материалов и широко применяется на практике. Иногда этот метод называют по имени ученых, его предложивших, методом Дебая-Шеррера-Хэлла.

В методе порошка (метод Дебая — Шеррера) порошок или массивный поликристаллический агрегат с хаотическим распределением кристаллозерен по ориентировкам освещается параллельным монохроматическим пучком рентгеновских лучей. Дифракционные условия выполняются для тех кристаллов, в которых плоскости (hkl) образуют угол θ с падающим излучением.

Для получения рентгенограмм от поликристаллических материалов необходимо применять монохроматическое излучение. Как правило, используют излучение с характеристическим спектром, в котором излучение К-серии намного интенсивнее излучений с другими длинами волн. Если отфильтровать излучение $K\beta$ с помощью β -фильтра, в формировании линий на рентгенограмме будут участвовать только $K\alpha$ -лучи с соответствующей длиной волны λ_α (излучения с другими длинами волн будут создавать фон

на рентгенограмме).

Поликристаллический образец в виде порошка или массивного шлифа представляет собой конгломерат множества зерен — монокристаллов, в общем случае хаотично ориентированных в пространстве (при отсутствии текстуры). Среди этих монокристаллов обязательно найдутся ориентированные так, что для их плоскостей $(hkl)_i$ будет выполняться условие Вульфа — Брэгга и, следовательно, произойдет отражение рентгеновских лучей от этих плоскостей. На рис. 8а изображено зерно, в котором отражающие плоскости $(hkl)_i$ расположены перпендикулярно плоскости рисунка под углом θ к первичному лучу S_0 так, что отраженный луч S_1 идет в плоскости рисунка под углом 2θ вверх от прошедшего луча. Другое зерно может оказаться ориентированным так, что отраженный луч S_1 будет идти в плоскости рисунка вниз от прошедшего луча (рис. 8,б). Очевидно, найдутся и такие зерна, в которых те же плоскости $(hkl)_i$, расположенные под углом θ к первичному пучку, окажутся наклонены под разными углами к плоскости рисунка. Это означает, что отраженные лучи образуют конус с углом раствора 4θ (рис.8,в), причем, если облучаемый объем содержит достаточно большое число зерен, дифракционный конус будет сплошным (поверхность конуса будет плотно покрыта дифрагированными лучами) благодаря практически непрерывному взаимному развороту отражающих плоскостей (их можно выполнять одновременно для нескольких совокупностей плоскостей с разными индексами $(hkl)_i$, дифрагированные лучи образуют систему конусов с общей осью, совпадающей с направле

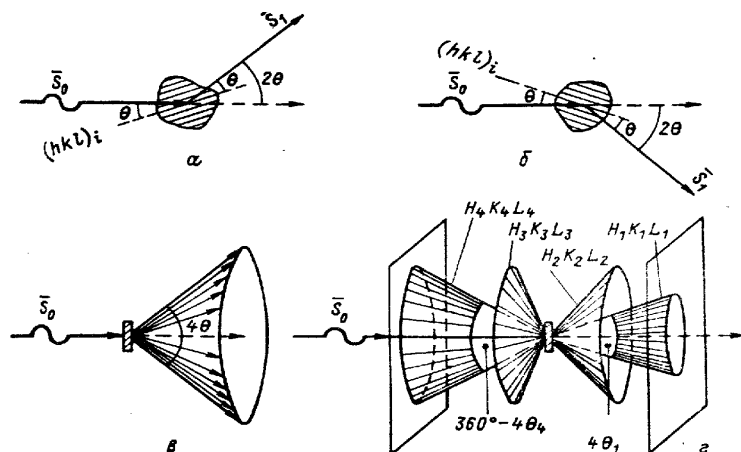


Рис. 8. Возникновение дифракционных конусов при прохождении рентгеновских лучей через поликристалл

нием первичного пучка (рис. 8, г). Число таких дифракционных конусов будет определяться соотношением $d/n \geq \lambda/2$, причем некоторые плоскости могут при подходящей величине λ формировать несколько дифракционных конусов, различающихся порядком отражения $H_i K_i L_i$. При углах дифракции $\theta = 0...45^\circ$ дифракционные конусы с углами раствора $\theta = 0...180^\circ$ располагаются в пространстве за образцом, а при углах $\theta = 45...90^\circ$ конусы с углами раствора $360^\circ - 4\theta$ располагаются перед образцом (рис. 8, г).

Для определения углов θ дифрагированные лучи фиксируют на плоской или цилиндрической рентгеновской пленке. Плоскую пленку располагают перпендикулярно первичному пучку либо за образцом (прямая съемка), либо перед ним (обратная съемка). Дифракционный конус, пересекая пленку, оставляет на ней след в форме окружности, которую называют *дебаевским кольцом*. Расчет углов θ ведут по формулам, аналогичным выведенным нами для расчета лауэграмм:

при прямой съемке

$$\operatorname{tg} 2\theta = (D_1/2)/L_1; \quad (6)$$

при обратной съемке $\operatorname{tg}(180^\circ - 2\theta_2) = (D_2/2)/L_2$ (7)

где D_1 и D_2 – диаметры дифракционных колец на рентгенограммах; L_1 и L_2 – расстояния от образца до пленки при прямой и обратной съемках соответственно. Схема, поясняющая вывод этих формул, приведена на рис. 9.

Обратную съемку на плоскую пленку используют в основном в тех случаях, когда необходимо с большой точностью определить период решетки, либо, если необходимо, изучать распределение интенсивности вдоль всего дебаевского кольца при съемке толстого образца, который невозможно снять на просвет. Съемку проводят в камере КРОС («камера рентгеновская для обратной съемки»).

Помимо съемки на плоскую пленку широко используют съемку на узкую пленку, изогнутую вокруг образца по цилиндрической поверхности. Такая съемка позволяет зарегистрировать одновременно все дифракционные

конусы (и за образцом, и перед ним). Камера для такой съемки называется рентгеновской камерой Дебая (РКД), а полученные с ее помощью рентгенограммы — дебаеграммами.

Угол раствора конуса 4θ может быть выражен в радианах как отношение длины дуги $2L$ к радиусу R окружности, по которой изогнута пленка: $4\theta = 2L/R$. Учитывая, что $R = D_k/2$, где D_k — диаметр камеры Дебая, угол дифракции в радианах равен $\theta = 2L/2D_k$. Поскольку переводной коэффициент из радианной меры в градусную равен $360^\circ/\pi=57,3^\circ$, то $\theta^0 = (2L/2D_k)57,3$, и стандартную камеру Дебая выполняют диаметром $D_k=57,3$ мм. (Помимо стандартной используют также камеры диаметрами 86 и 114,6 мм превышающими стандартный диаметр в полтора и два раза соответственно). Тогда для определения угла θ в градусах необходимо просто разделить пополам измеренное по рентгенограмме в миллиметрах расстояние между соответствующими линиями $2L_i$: $\theta_i = 2L_i/2$.

Расчет дебаеграммы позволяет определить набор значений межплоскостных расстояний d/n , по которому можно установить фазовый состав исследуемого образца.

Для съемки дебаеграммы наиболее часто используют образец-столбик в форме цилиндра диаметром до 1 мм и длиной 5...10 мм.

Таким образом может служить тонкая проволочка, однако, как правило, образец в виде столбика изготавливают, приклеивая порошок исследуемого материала на стеклянную нить диаметром $\approx 0,5$ мм.

Пучок рентгеновских лучей впускают в камеру через коллиматор, назначение которого — вырезать с помощью набора диафрагм из расходящегося, относительно широкого пучка, выходящего из окна рентгеновской трубки, достаточно узкий пучок практически параллельных лучей, направляемых на образец. Поперечное сечение первичного пучка, вырезанного коллиматором, должно быть таким, чтобы он омывал образец. Прошедший за образец первичный пучок, взаимодействуя с фотопленкой и стенкой корпуса, вызовет

вуализирование рентгенограммы. Для устранения этого нежелательного эффекта прошедший пучок ловят тубусом.

Фотопленку можно закладывать в камеру тремя способами: концы пленки сходятся у коллиматора при прямом, у тубуса при обратном и у вертикального диаметра камеры-при асимметричном способах закладки. Поскольку тубус и коллиматор частично входят во внутреннее пространство камеры, в фотопленке пробирают соответствующие отверстия, чтобы она могла плотно прилегать к цилиндрической стенке корпуса. Схемы съемки и схемы получаемых рентгенограмм при разных способах закладки пленки приведены на рис.11.

При прямом способе закладки можно непосредственно измерить длины дуг $2L_i$ около отверстия под тубус, соответствующие углам раствора дебаевских конусов 4θ (рис.11,а,б). В случае обратного способа можно измерить лишь длины дуг x_i , около отверстия под коллиматор (рис.11,в,г). Соответствующие значения $2L_i$ при обратной закладке получают как разность между длиной всей окружности πD_K , по которой расположена пленка, и величиной x_i : $2L_i = \pi D_K - x_i$. При асимметричном способе закладки около отверстия под тубус измеряют расстояния $2L$, а около отверстия под коллиматор-х (рис.11,д,е).

Как правило, используют асимметричный способ закладки пленки, позволяющий, в отличие от двух других, учитывать изменение размера пленки при фотообработке и, следовательно, повышать точность расчета рентгенограммы.

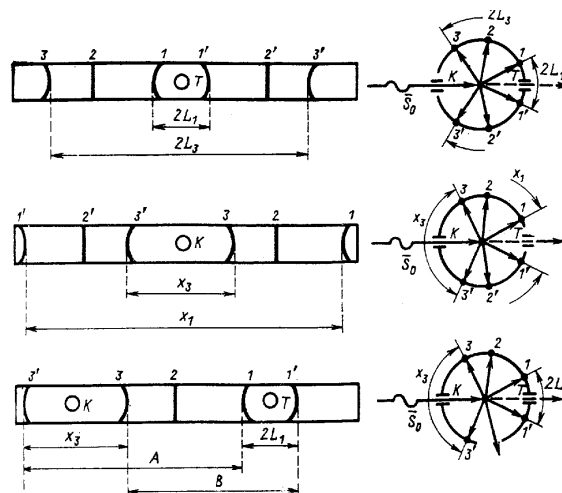


Рис. 11. Схемы рентгенограмм (а, в, д) и схемы их съемки (б, г, е) при прямой (а, б), обратной (в, г) и асимметричной (д, е) закладках пленки

Рентгеновская дифрактометрия

В связи с появлением и развитием счетчиков квантов рентгеновского излучения (счетчиков Гейгера, пропорциональных, сцинтилляционных, а в последнее время и полупроводниковых), мощных рентгеновских трубок (электрическая мощность 2 - 5 кВА*) и электронных регистрирующих схем в практике рентгеноструктурного анализа нашли широкое применение рентгеновские дифрактометры —приборы для регистрации рентгеновской дифракционной картины с помощью счетчиков. Применение дифрактометров сокращает продолжительность исследования, повышает чувствительность и точность измерения, позволяет исключить фотографическую и денситометрическую обработку пленки. Счетчик регистрирует в каждый момент времени интенсивность дифракции в узком угловом интервале. Таким образом, вся дифракционная картина регистрируется последовательно, а не одновременно, как в фотометоде. Поэтому интенсивность первичного пучка должна быть большой и стабильной во времени, а схема съемки на дифрактометре - фокусирующей с тем, чтобы увеличить интенсивность в каждой точке регистрации.

В дифрактометрах применяют как фокусировку от плоского образца по Брэггу-Брентано, так и по Зеemannу-Болину (образец изогнут по фокусирующей окружности), а счетчик перемещается по ней. Более распространенная схема фокусировки по Брэггу-Брентано конструктивно проще, допускает вращение образца в собственной плоскости.

В гониометре, работающем по схеме Брэгга-Брентано (рис.15), например ГУР-5, плоский образец помещают в держатель 1 таким образом, чтобы его поверхность находилась на оси вращения гониометра. Проекция фокуса рентгеновской трубки F и щель счетчика S_2 располагаются на одной окружности радиуса R (окружность фокусировки). Фокусировка получается приблизительной, так как для точной фокусировки образец следует изгибать по радиусу r окружности фокусировки, который зависит от угла θ .

$$r = R/(2 \sin \theta). \quad (1)$$

Так как это практически неосуществимо, то используют плоский образец, поверхность которого остается при вращении образца касательной к окружности фокусировки.

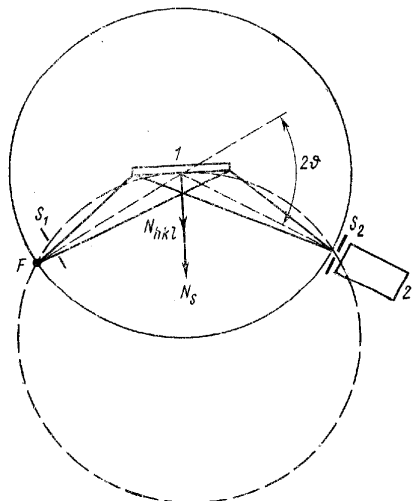


Рис. 15. Схема фокусировки про Брэггу — Брентано

Для сохранения условия фокусировки счетчик 2 при вращении образца с угловой скоростью ω должен перемещаться со скоростью 2ω . Отступление от идеальной фокусировки будет тем большим, чем больше горизонтальная (в плоскости окружности фокусировки) расходимость первичного пучка. Последняя регулируется изменением ширины щели S_1 . Вертикальная расходимость (в плоскости, перпендикулярной к окружности фокусировки) ограничивается щелями Солера — набором тонких металлических пластинок, расположенных на малом расстоянии параллельно друг другу.

Особенностью фокусировки по Брэггу-Брентано является то, что в отражающем положении при регистрации дифракционного максимума (HKL) оказываются те кристаллы, кристаллографические плоскости которых параллельны поверхности образца (нормаль к отражающей плоскости N_{hkl} параллельна нормали к поверхности образца N_s).

Специальные устройства в дифрактометрах позволяют проводить автоматическую съемку рентгенограмм по точкам. Эти устройства обеспечивают смещение образца и счетчика на заданный угловой интервал (шаг), ав-

томатическое включение счетного устройства, регистрацию результатов счета и угла поворота счетчика на ленте цифropечатающего устройства.

Индицирование линий на рентгенограмме поликристалла

Каждая линия рентгенограммы соответствует отражению, характеризованному определенными индексами интерференции hkl . Поэтому задача следующего этапа расчета дебаеграммы - проиндицировать линии, т. е. приписать им соответствующие индексы интерференции. Знание индексов линий требуется, например, если возникает необходимость определить период решетки исследуемого вещества. Рассмотрим аналитический способ индицирования рентгенограмм от веществ с решеткой кубической сингонии (рентгенограммы от материалов с решетками более низких сингоний индицируют графическими методами).

Если в уравнении Вульфа-Брэгга выразить величину d_{hkl} через период решетки (в случае кубической сингонии $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ и возвести обе части уравнения в квадрат, получим выражение, называемое квадратичной формой:

$$\sin^2 \theta = (\lambda^2/4a^2)(h^2 + k^2 + l^2). \quad (2)$$

Из квадратичной формы следует, что в заданных условиях эксперимента ($a=\text{const}$, $\lambda=\text{const}$) угол дифракции θ определяется суммой квадратов индексов интерференции. Поскольку h, k, l по определению целые числа, $h^2 + k^2 + l^2$ есть целое положительное число. Однако сумма квадратов индексов не может быть любым натуральным числом, поскольку, во-первых, в натуральном ряду есть числа, которые не раскладываются на сумму трех целых квадратов (например 7, 15, 23 и т.д.), а, во-вторых, на некоторые сочетания индексов интерференции для непримитивных решеток Браве накладываются ограничения закономерностями погасания.

В табл. 1 приведены индексы отражений, возникающих при рассеянии рентгеновских лучей кристаллами с примитивной, объемноцентрированной и гранецентрированной кубическими решетками. В случае примитивной решетки могут возникать отражения с любыми индексами; для объемноцен-

трированной решетки возможны отражения лишь с четной суммой индексов $H+K+L$, в случае гранецентрированной решетки могут возникать только отражения с индексами одинаковой четности (все три индекса - четные числа, либо все три - нечетные).

Таблица 1.

Индексы интерференции для веществ с пространственной решеткой, принадлежащей кубической сингонии

Тип решетки	Индексы интерференции при $H^2 + K^2 + L^2$										
	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12
Примитивная	100	110	111	200	210	211	220	221 300	310	311	222
О.Ц.К.	-	110	-	200	-	211	220	-	310	-	222
Г.Ц.К.	-	-	111	200	-	-	220	-	-	311	222

Из рассмотрения квадратичной формы в сочетании с закономерностями погасания следует важный вывод: соотношение между углами дифракции, а следовательно, и взаимное расположение линий на рентгенограмме, одинаково для любых веществ данного структурного типа (поскольку зависит лишь от разрешенных индексов интерференции).

Рентгенограммы от разных веществ данного структурного типа отличаются только абсолютными величинами угловых расстояний между линиями, зависящими от периода решетки и длины используемого излучения (сомножитель l^2/a^2 в квадратичной форме). Таким образом, уже по внешнему виду дебаеграммы можно судить о решетке Браве исследуемого вещества и приписать ее линиям соответствующие индексы.

Более обоснованно индцирование линий проводят, используя соотношение

$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} = Q \quad (3)$$

полученное делением квадратичной формы для i -той линии на квадра-

тичную форму для первой линии. Поделив последовательно суммы квадратов индексов всех линий на сумму квадратов индексов первой линии, получим характерные для каждого структурного типа ряды чисел Q , представленные в табл. 2.

Таблица 2.

Ряды чисел Q для трех кубических решеток

Тип решетки	Q
Примитивная	1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 9; 10; 11
О.Ц.К.	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10
Г.Ц.К.	1; 1,33; 2,66; 3,67; 4; 5,33; 6,33; 6,67; 8; 9

Расчитав по рентгенограмме значения $\sin^2 \theta_i$ и вычислив экспериментальный ряд $Q = \sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$, сопоставляют его с теоретическими рядами Q из табл. 2 и делают вывод о типе решетки Браве исследуемого вещества. Зная индексы первой линии для соответствующей решетки Браве, вычисляют сумму квадратов индексов этой линии $H_1^2 + K_1^2 + L_1^2$ и рассчитывают далее суммы квадратов индексов остальных линий $H_i^2 + K_i^2 + L_i^2 = (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) \cdot Q$. Затем подбирают для каждой i -той линии индексы HKL , дающие соответствующие суммы квадратов $H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$.

На первый взгляд операции с вычислениями сумм квадратов индексов излишни: зная тип решетки Браве, можно, казалось бы, просто приписать поочередно всем линиям индексы, пользуясь табл.1 (расширив ее при необходимости). Однако возможны случаи (в частности, при съемке многофазного образца, в котором исследуемая фаза занимает небольшую по объему долю), когда интенсивность некоторых линий настолько мала, что они сливаются с фоном рентгенограммы и становятся невидимыми. В этих случаях правильное индцирование возможно лишь описанными выше последовательными расчетами.

При наличии не более шести первых линий на рентгенограмме на первый взгляд возникает неопределенность в выборе между примитивной и объемноцентрированной решетками, поскольку ряды Q для обеих решеток оказываются одинаковыми. Для устранения этой неопределенности принимают во внимание относительную интенсивность первых двух линий, которая определяется в основном фактором повторяемости P (поскольку все остальные факторы интенсивности у обеих линий с близкими углами θ практически одинаковы). В случае примитивной решетки для первой линии $P_{100}=6$, для второй $P_{110}=12$, тогда как в случае объемноцентрированной решетки, наоборот, для первой линии $P_{110}=12$, а для второй $P_{200}=6$. Поэтому из двух линий более интенсивной для примитивной решетки должна быть вторая, а для решетки объемноцентрированной - первая.

Индицирование рентгенограмм кристаллов гексагональной или тетрагональной системы удобнее проводить графически. Дело в том, что для таких кристаллов $\sin \theta_i = \varphi(H, K, L; c/a, a)$. Например, для тетрагональной сингонии

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

Поэтому ряд отношений $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$ не совпадает с рядом отношений целых чисел ($a/c \neq 1$) и зависит не только от H, K, L , но и от периодов кристаллической решетки. В связи с этим индицирование веществ средних сингонии проще проводить графически.

Для индицирования рентгенограмм тетрагональных и гексагональных кристаллов с помощью графика используют то, что отношение межплоскостных расстояний d_i^2/d_1^2 в тетрагональной и гексагональной решетках является функцией одного только отношения c/a и что оно не зависит от периодов решетки a и c .

То обстоятельство, что разность логарифмов любой пары межплоскостных расстояний в кристалле средней сингонии зависит лишь от отношения c/a и не зависит от периодов решетки a и c , использовано Бьернстромом при построении наиболее распространенных в настоящее время графиков для

индицирования рентгенограмм поликристаллов средних сингоний. На этих графиках по оси абсцисс отложена сумма $\lg d^2 + \lg(l/a^2 + 1/c^2) = \rho'$ по оси ординат $\lg c/a$.

Для работы с графиками Бьернстрема следует найти по рентгенограмме значения d_{hkl} , и нанести эти значения на ребро линейки из картона или плотной бумаги, используя приложенную к графикам логарифмическую масштабную шкалу. Линейку накладывают на график так, чтобы ее кромка с нанесенными штрихами совпала с верхней горизонталью графика, а отметка, отвечающая наибольшему значению d_{hkl} , с кривой для линии (001), и плавно перемещают вниз параллельно самой себе, сохраняя совпадение этой отметки с указанной кривой. Если удастся добиться того, чтобы отметки на линейке легли одновременно на линии графика, то задача решена; индексы указаны в конце каждой кривой графика, а отношение c/a находят на оси ординат.

Определение периода решетки поликристаллических материалов

Сведения о периоде решетки и его изменениях при тех или иных воздействиях на материал позволяют судить о содержании легирующих элементов и примесей в твердом растворе, определять тип твердого раствора, остаточные упругие напряжения в материале, температурные коэффициенты линейного расширения, концентрацию закалочных вакансий, строить линии ограниченной растворимости на диаграммах состояния, оценивать полноту закалки, изучать кинетику распада пересыщенного твердого раствора и пр. Перечисленный далеко не полный перечень задач показывает, что измерение периода решетки один из наиболее распространенных рентгеновских экспериментов при анализе структуры кристаллических материалов. Поскольку относительные изменения периодов решеток не могут быть велики (иначе нарушится связь между атомами), абсолютные величины изменения Δa также чрезвычайно малы – десятитысячные доли нанометра и менее. Очевидно, что для выявления столь малых изменений требуются прецизионные (чрезвычайно точные) методы их измерений.

Период решетки можно вычислить из квадратичной формы. Для случая кубической сингонии:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}. \quad (5)$$

Таким образом, процедура нахождения периода решетки a исследуемого материала сводится к съемке рентгенограммы или дифрактограммы, определению угла дифракции θ для какой-либо линии, ее индексов интерференции $H_i K_i L_i$ и расчета величины a по формуле (5). Поскольку длина волны используемого при съемке характеристического излучения λ известна с точностью до 10^{-6} нм, а величину $(H^2 + K^2 + L^2)$ можно вычислить с любой необходимой точностью, так как H, K, L целые числа, погрешность измерения периода решетки зависит от точности определения угла θ . Перепишем уравнение (14) в виде

$a \sin \theta = \lambda (H^2 + K^2 + L^2)^{1/2} / 2$ и продифференцируем его по a и θ , учитывая, что в правой части полученного выражения все величины постоянны: $\sin \theta \cdot \Delta a + a \cos \theta \cdot \Delta \theta = 0$.

Перенеся второе слагаемое в правую часть и разделив обе части на $a \cdot \sin \theta$, получим

$$|\Delta a / a| = \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует важный вывод: для уменьшения погрешности в определении периода решетки необходимо, во-первых, как можно точнее измерять угол θ (уменьшать $\Delta \theta$) и, во-вторых, рассчитывать a по линиям, снятым под углами θ , близкими к 90° (при стремлении θ к 90° величина $\operatorname{ctg} \theta$ стремится к нулю). Практически период решетки рассчитывают по линиям, снятым в так называемой «прецизионной области» углов $\theta > 60^\circ$.

Для определения периода решетки применяют фотометод и дифрактометрию. В фотометоде используют камеру КРОС, позволяющую фиксировать линии в «прецизионной области» углов, добиваясь при этом четкого разделения дублета на линии α_1 и α_2 за счет удаления пленки от образца на необходимое расстояние.

Если дублет не разрешается из-за размытия линий рентгенограммы (вследствие имеющихся в образце микроискажений, дисперсной блочной структуры или химической неоднородности), точное определение периода решетки возможно только с помощью дифрактометрии. По дифрактограмме, на которой записывается профиль линии (распределение интенсивности по углу 2θ), можно определить угловое положение центра тяжести линии $2\theta_c$.

Наиболее точное значение периода решетки, как указано выше, дает расчет по линии, снятой в «прецизионной области» углов θ . Тем не менее для дальнейшего повышения точности определения a используют все линии рентгенограммы. Поскольку ошибка Δa по мере возрастания θ уменьшается и становится исчезающе малой при приближении θ к 90° , необходимо экстраполировать найденные по всем линиям значения a к $\theta = 90^\circ$. Суммарная ошибка Δa складывается из нескольких систематических ошибок связанных с углом θ разными зависимостями, и потому нелинейно зависит от угла θ . Экстраполяцию можно провести подобрав соответствующую спрямляющую функцию. Для углов $\theta > 30^\circ$ наилучшей оказалась экстраполяционная функция $\varphi(\theta) = 0,5(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$. Пример прецизионного определения периода решетки с помощью такой функции приведен на рис.16. Применение экстраполяции позволяет находить период с точностью до 10^{-5} нм.

Список рефератов по теме.

1. Геометрия съемки и устройство гониометра.
2. Монохроматизация рентгеновского излучения. Фильтрация излучения.
3. Порошковые дифрактограммы. Подготовка образца для анализа.
5. Техника съемки образца. Основные параметры съемки.
6. Техника съемки образца. Выбор анода.
7. Получение дифрактограмм и их индиферирование.
8. Прецизионное определение параметра кристаллической ячейки.

Практическое занятие 4

Рентгеновский фазовый анализ

1. Цель работы: Освоить основные методы качественного и количественного фазового анализа

2. План практического занятия

2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.

2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия

2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия

3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

Рентгеновский фазовый анализ

Индицирование рентгенограмм так же, как и определение периодов кристаллической решетки, является начальным этапом установления атомной структуры кристаллов, т. е. нахождения взаимного расположения атомов в ячейке. Такая задача возникает тогда, когда исследователь имеет дело с новым соединением или с новой кристаллической модификацией уже известного вещества. Однако в практике материаловедения часто достаточно знать, какие фазы и в каком количестве присутствуют в анализируемых образцах известного химического состава после различного вида обработок. Подобного типа задачи решаются методами рентгеновского фазового анализа. Наконец, возможны случаи, когда тип кристаллической структуры известной фазы несколько изменяется в процессе обработки (например, появление тетрагональных или ромбических искажений при легировании фазы с кубической структурой).

Хотя перечисленные задачи, на первый взгляд, совершенно различны, все их объединяет необходимость идентификации линий рентгенограммы с линиями известных фаз, возможных в данном сплаве, или с линиями теоретически рассчитанной рентгенограммы, исходя из предполагаемой кристал-

лической структуры неизвестной фазы.

Качественный фазовый анализ

Под качественным фазовым анализом понимают идентификацию фаз в материале.

Каждому кристаллическому веществу присущ определенный набор межплоскостных расстояний d/n . При облучении рентгеновскими лучами данного вещества возникают отражения в соответствии с данным набором значений d/n (с учетом закономерностей погасания и условия $d/n \geq \lambda/2$). Соотношение интенсивностей этих отражений также обусловлено особенностями атомно-кристаллического строения исследуемого вещества. В справочной литературе имеются сведения (постоянно пополняемые) о наборах значений d/n и относительных интенсивностях соответствующих отражений для нескольких десятков тысяч веществ. Идентификация фазы сводится, следовательно, к съемке дебаеграммы или дифрактограммы, оценке интенсивности их линий, расчету величин d/n и сопоставлению расчетных результатов с табличными.

Сравнение с табличными данными начинают с наиболее интенсивных линий. Как правило, на основании сведений о предыстории образца заранее предполагают, какие фазы можно ожидать в данном сплаве, и именно для них последовательно просматривают табличные сведения. Если какая-либо из трехчетырех первых по интенсивности линий предполагаемой фазы отсутствует, полученные величины d/n сравнивают с табличными значениями для альтернативной фазы. При удовлетворительном совпадении (с точностью до $\pm 0,001$ нм) табличных значений d/n с экспериментальными для трех наиболее интенсивных линий убеждаются в правильности идентификации фазы, сопоставляя значения d/n и относительные интенсивности для остальных линий.

Сведения о межплоскостных расстояниях и относительных интенсивностях линий наиболее широко представлены в так называемой «картотеке ASTM» (American Society for Testing Materials). В этой картотеке имеются три указателя (ключа), по которым ведется поиск идентифицируемого вещества,

и карточки с подробными сведениями о каждом содержащемся в указателе веществе.

В алфавитном ключе перечислены в алфавитном порядке (по названиям) все имеющиеся в картотеке вещества, для каждого из которых указан номер соответствующей карточки и межплоскостные расстояния для трех наиболее интенсивных линий. Этим ключом можно пользоваться, если ясен предположительный фазовый состав образца.

Если заранее предположить возможный фазовый состав не удастся, необходимо пользоваться одним из двух других указателей, в которых все вещества перечислены в порядке убывания межплоскостных расстояний. В одном указателе приведены значения d/n для трех, в другом (ключе Финка) — для восьми наиболее интенсивных линий каждого вещества.

В правой нижней части карточки указаны набор значений d/n в ангстремах (обозначены просто буквой d) в порядке убывания и относительные интенсивности соответствующих линий I/I_1 в процентах, где I — интенсивность данной, а I_1 — интенсивность наиболее интенсивной линии. В верхней левой части приведены значения тех же величин для трех наиболее интенсивных линий (первые три позиции) и для линии, соответствующей максимальному значению d/n (четвертая позиция). Помимо этого в левой части карточки приведены дополнительные сведения, облегчающие идентификацию вещества (условия съемки, при которой получены приводимые значения d/n , кристаллографические характеристики вещества и др.).

В многофазных материалах каждая фаза дает на рентгенограмме свою серию линий. Сходную рентгенограмму можно было бы получить, снимая поочередно на одну пленку рентгенограммы от всех составляющих данный материал веществ так, чтобы время экспозиции соответствовало их объемной доле.

При исследовании многофазных образцов могут возникнуть затруднения, если наиболее интенсивные линии рентгенограммы окажутся принадлежащими разным фазам. Кроме того, у разных фаз могут случайно оказать-

ся одинаковыми какие-то межплоскостные расстояния, соответствующие линии належатся одна на другую и по суммарной интенсивности результирующая линия окажется в числе наиболее интенсивных. В этих случаях необходимо проверять большое число возможных комбинаций, для чего целесообразно использовать ЭВМ.

Ясно, что чем меньше объемная доля фазы, тем менее интенсивными будут ее линии на рентгенограмме. По мере уменьшения относительного количества фазы в образце интенсивность ее линий постепенно приближается к уровню фона, затем линии сливаются с ним и становятся неразличимыми. Сначала исчезают наиболее слабые линии, затем все более сильные. Опыт показывает, что для однозначной идентификации фазы необходимо иметь не менее трех ее наиболее интенсивных линий, называемых характерными. Та минимальная концентрация фазы, при которой еще можно различить на рентгенограмме ее характерные линии, называется чувствительностью рентгеновского фазового анализа.

Чувствительность, таким образом, определяется относительной интенсивностью линий разных фаз в образце. Относительная интенсивность линий в свою очередь зависит от фактора повторяемости, структурного фактора, рассеивающей способности входящих в состав фазы атомов и соотношения между коэффициентами поглощения фаз, составляющих образец.

Чем выше симметрия кристаллической структуры фазы, тем большие значения могут иметь множители повторяемости, тем выше интенсивность линий на рентгенограмме и чувствительность анализа. Для кубических решеток множитель повторяемости может достигать максимального значения ($P=48$), поэтому фазы с такой решеткой можно обнаружить при сравнительно малом их содержании. Так, остаточный аустенит (г. ц. к. решетка) в стали можно выявить при содержании его порядка 1 %, а цементит (ромбическая сингония) - лишь около 10%.

Интенсивность рассеянных рентгеновских лучей тем выше, чем больше атомный номер рассеивающего элемента. Поэтому фазу с большими

атомными номерами входящих в нее элементов можно выявить при малом ее содержании в смеси с фазами, состоящими из легких элементов, которые имеют к тому же низкие коэффициенты поглощения. Наоборот, фазу с малым атомным номером (низкой рассеивающей способностью) в смеси с сильно поглощающими фазами (состоящими из тяжелых элементов) можно выявить лишь при сравнительно большом содержании. Так, в смеси вольфрама ($Z=74$) с медью ($Z=29$) линии вольфрама обнаруживаются при его минимальном содержании около 0,1%, а линии меди — не менее 1%.

Чувствительность метода зависит также от факторов, вызывающих уширение рентгеновских линий. Размытые линии выявить сложнее, чем резкие, поэтому наличие микроискажений или дисперсных кристаллов (менее 0,1 мкм) снижает чувствительность. Ухудшает чувствительность также крупнозернистость образца, приводящая к точечному строению линий рентгенограммы, а следовательно, к снижению точности промеров, расстояний между линиями. Вращением образца иногда удается избавиться от пунктирности линий.

В зависимости от того, какие из перечисленных факторов действуют, а большей или меньшей степени в каждом конкретном случае, чувствительность рентгеновского фазового анализа для разных образцов может составлять величину от десятых долей до десятка процентов.

Если объемная доля анализируемой фазы находится на границе или ниже чувствительности метода, эту фазу необходимо выделять из образца, растворяя основу сплава. Наиболее часто используют анодное растворение (образец служит анодом) в электролите, который подбирают так, чтобы, растворяя матрицу, он в то же время не реагировал с анализируемой фазой. Анодное растворение используют, в частности, при анализе неметаллических включений в стали, объемная доля которых всегда невелика. Если после растворения стали в осадке присутствует около десяти разных фаз, их однозначная идентификация практически исключается. В этом случае выпавшие в осадок фазы можно дополнительно разделить по плотности либо магнитной

сепарацией.

Количественный фазовый анализ

Количественный фазовый анализ основан на том, что интенсивность интерференционных линий данной фазы пропорциональна ее объемной доле в образце. Поскольку измерение абсолютной интегральной интенсивности линии является сложной задачей, для проведения количественного анализа сравнивают интенсивности линий двух фаз (по одной линии от каждой фазы) или линию анализируемой фазы с линией одновременно снимаемого эталонного вещества. Сравниваемые линии называют аналитическими. В качестве аналитической обычно выбирают самую интенсивную линию фазы, если на нее не накладываются линии от других присутствующих в образце фаз.

Для проведения количественного фазового анализа, связанного с измерением интенсивности линий, целесообразно использовать рентгеновскую дифрактометрию. Рассмотрим два наиболее распространенных метода количественного анализа с применением дифрактометра. Оба метода основаны на использовании предварительно построенного градуировочного графика, который связывает отношение интенсивностей аналитических линий с отношением массовых (объемных) долей фаз в двухфазной смеси. Такой график можно построить либо экспериментально, либо путем теоретического расчета.

Интегральная интенсивность отражения определяется выражением

$$I_{HKL} = I_o K \left(\frac{F}{V} \right)^2 P e^{-2M} A(\theta) \lambda(\theta) \quad (1)$$

правую часть которого для дальнейшего обсуждения удобно разбить на два сомножителя: $I = K_o Q$. Здесь K_o объединяет все факторы интенсивности, одинаковые для любой линии рентгенограммы (в том числе и в случае многофазной смеси), а в величину Q входят остальные факторы. В многофазном образце интенсивность отражения зависит и от объемной доли фазы v : $I = K_o Q v$. От K_o можно избавиться, взяв отношение интенсивностей аналитических линий двух фаз: $I_{\alpha}/I_{\beta} = \theta_{\alpha/\beta} \cdot (v_{\alpha}/v_{\beta})$, где $\theta_{\alpha/\beta} =$

$\theta_{\alpha/\beta}$ (индексы α и β обозначают здесь принадлежность к α - или β -фазе соответственно).

Таким образом, отношение интенсивностей аналитических линий двух фаз линейно зависит от отношения их объемных долей. Если известны структура и состав каждой из фаз, можно теоретически рассчитать коэффициент $\theta_{\alpha/\beta}$, определяющий наклон прямой, и построить градуировочный график. При необходимости этот график можно перестроить в координатах $I_{\alpha}/I_{\beta} = f(m_{\alpha}/m_{\beta})$, где m_{α} , m_{β} — массовые доли α - и β -фаз.

При экспериментальном способе построения графика приготавливают ряд образцов двухфазных порошковых смесей с разным соотношением фаз. Затем снимают дифрактограммы, определяют по ним интегральные интенсивности аналитических линий и по экспериментальным точкам проводят прямую, выходящую из начала координат.

Анализ двухфазной смеси методом градуировочной кривой. Вначале строят (теоретически или экспериментально) градуировочный график для аналитических линий двух фаз, из которых состоит анализируемый образец. Затем с образца снимают дифрактограмму, регистрируя эти аналитические линии, и определяют их интегральные интенсивности. По отношению I_{α}/I_{β} с помощью градуировочного графика находят объемные (или массовые) доли фаз. Метод можно использовать для изучения и порошковых, и массивных образцов.

Метод подмешивания (метод внутреннего стандарта). Метод подмешивания используют в том случае, если из исследуемого материала можно приготовить порошковую пробу. Этот метод применяют для определения содержания фазы в многофазном образце.

Прежде всего строят градуировочный график для двухфазной смеси, состоящей из анализируемой и эталонной фаз. В качестве эталонной фазы (стандарта) подбирают вещество, дающее на рентгенограмме интенсивные узкие линии и имеющее коэффициент ослабления, близкий к коэффициенту ослабления образца. Линии стандарта не должны накладываться на сильные

линии анализируемой фазы. К определенной навеске порошка из исследуемого материала M_o добавляют известное количество порошка стандарта M_{cm} (обычно 10—%). Полученную смесь тщательно перемешивают и снимают от нее на дифрактометре две аналитические линии - те же, что использовали при построении градуировочного графика. Получив отношение интенсивностей этих линий I_f/I_{cm} , по градуировочному графику находят отношение масс анализируемой фазы и стандарта в пробе M_f/M_{cm} . Зная M_{cm} , определяют массу фазы и окончательно рассчитывают массовую долю фазы в исследуемом материале: $m_f = M_f/M_o$.

Недостаток метода в том, что при добавлении стандарта объемная доля анализируемой фазы в пробе становится меньше, чем в исследуемом материале. Это приближает содержание фазы к порогу чувствительности, что снижает точность анализа.

Метод «внешнего стандарта». Если анализируемый образец нельзя превратить в порошок, то определяют интенсивность попеременно исследуемого образца и эталона (стандарт наклеивается на кювету образца или помещается в другую кювету, обеспечивающую быструю смену образцов). По отношению интенсивности аналитических линий фазы и стандарта с помощью предварительно построенного градуировочного графика находят содержание в образце анализируемой фазы так же, как и в случае метода «внутреннего» стандарта.

При анализе методом «внешнего стандарта» количество фаз в образце не имеет значения, но существенно, чтобы коэффициент поглощения образца не изменялся значительно, так как интенсивность линий эталона не зависит от μ образца, а остается постоянной. Если изменение фазового состава пробы сопровождается существенным изменением μ , то описываемый метод не пригоден.

Метод внешнего стандарта целесообразно использовать там, где требуются серийные исследования с большой экспрессностью, а анализируемые пробы характеризуются однородным и сравнительно постоянным количе-

ственным составом.

Погрешность количественного анализа определяется многими факторами: фазовым составом пробы, крупностью порошка, из которого она изготовлена, равномерностью распределения эталона в смеси, стабильностью работы дифрактометра и пр. Как правило, погрешность составляет 5— % от определяемой величины и в благоприятных случаях может быть доведена до 1%.

Количественный фазовый анализ затруднен при наличии в образце кристаллографической текстуры, поскольку выражение для интегральной интенсивности (1) справедливо лишь для изотропной ориентировки зерен.

Метод гомологических пар

Метод гомологических пар заключается в подборе пары линий одинаковой интегральной интенсивности и при надлежащих разным фазам (гомологическая пара). С помощью справочных данных определяют количество искомой фазы.

Список рефератов по теме.

1. Методы качественного фазового анализа
2. Методы количественного фазового анализа
3. Метод гомологических пар

Практическое занятие 5

Рентгеновский анализ остаточных напряжений (макронапряжений).

1. Цель работы: освоить методику определения макронапряжений методом $\sin^2\varphi$.
2. План практического занятия
 - 2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.
 - 2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия
 - 2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия

3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

Рентгенографическое определение внутренних напряжений в металлах

Метод $\sin^2 \varphi$. Раздельное определение главных напряжений.

Различают следующие типы внутренних напряжений, отличающихся объемами, в которых они уравниваются.

1. Макронапряжения (зональные напряжения, напряжения I рода). Эти напряжения уравниваются в объеме всего образца или изделия. Эти напряжения имеют ориентацию, связанную с формой изделия. При наличии макронапряжений удаление какой-либо части детали приводит к нарушению равновесия между остальными ее частями, что вызывает деформирование (коробление и растрескивание) изделия. Разрушение происходит большей частью под действием растягивающих напряжений. Сжимающие напряжения (их можно создавать специальными технологическими процессами) снижают чувствительность материала к концентраторам напряжений и повышают усталостную прочность материала.

2. Микронапряжения (микроискажения, напряжения II рода). Эти напряжения уравниваются в пределах отдельных кристаллов или блоков и могут быть как неориентированными, так и ориентированными (в направлении усилия, производящего пластическую деформацию).

3. Статические искажения решетки. Уравниваются в пределах небольших групп атомов. В деформированных металлах статические искажения уравниваются в группах атомов, лежащих у границ зерен, плоскостей скольжения и т. д. Такие искажения могут быть связаны с дислокациями. Смещения атомов из идеальных положений (узлов решетки) могут также возникать в кристаллах твердого раствора из-за различия размеров атомов и химического взаимодействия между одноименными и разноименными атомами, образующими твердый раствор. При наличии микронапряжений и статических искажений удаление части тела не приводит к перераспределению их.

Напряжения разных типов приводят к различным изменениям рентгенограмм и дифрактограмм, что позволяет изучать внутренние напряжения рентгенографическими методами. Макронапряжения вызывают сдвиг интерференционных линий, особенно заметный под большими брэгговскими углами. Микронапряжения приводят к уширению линий. Наибольшее изменение ширины интерференционных линий наблюдают при больших брэгговских углах. Ориентированные микронапряжения могут также вызывать смещение линий. При наличии статических искажений, связанных со смещениями атомов из идеальных положений, уменьшается интенсивность интерференционных линий и возрастает диффузный фон.

Рентгеновский анализ остаточных напряжений (макронапряжений)

Остаточные напряжения (или зональные, или напряжения первого рода) возникают в результате появления в изделии однородной упругой деформации, не исчезающей после снятия внешней нагрузки. Следствием упругой деформации является однородное изменение межплоскостного расстояния на величину Δd по сравнению с материалом, в котором такая деформация отсутствует. Это, в свою очередь, приводит в соответствии с условием Вульфа-Брэгга, к изменению угла дифракции на величину $\Delta \theta$. Таким образом, появление в изделии однородной упругой деформации приводит к смещению линий на рентгенограмме. Измерив рентгенографически указанные изменения, можно оценить величину и знак зональных напряжений, если известны константы упругости исследуемого материала.

Существует также механический метод определения величины и знака зональных напряжений. Этот метод основан на изменении геометрии образца в результате нарушения равновесия остаточных напряжений после удаления определенной его части. В отличие от механического, рентгенографический метод является неразрушающим, что позволяет использовать его для контроля готовой продукции. Поскольку рентгеновские лучи могут проникать в металлические кристаллы лишь на несколько десятков микрометров, рентге-

нографический метод позволяет исследовать остаточные напряжения только в очень тонких поверхностных слоях изделий.

Для определения величины напряжения в любом параллельном направлении используют метод, получивший название “метод $\sin^2 \psi$ ”. Суть его заключается в следующем.

Пусть направление, в котором необходимо измерить напряжение $\sigma(\varphi)$, расположено под углом φ к вектору главного нормального напряжения σ_1 . Из теории упругости следует, что для плоского напряженного состояния (справедливого для поверхности изделия) существует следующее соотношение между напряжениями и упругой деформацией $\varepsilon(\varphi, \psi)$, измеряемой в плоскости, которая перпендикулярна поверхности и проходит через направление действия напряжения $\sigma(\varphi)$:

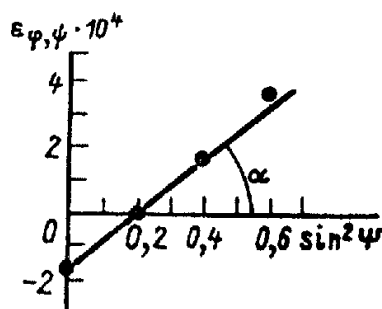
$$\varepsilon(\varphi, \psi) = \frac{1+\nu}{E} \sigma(\varphi) \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2).$$

(1)

Величина $\varepsilon(\varphi, \psi)$, поддается рентгенографическому измерению, поскольку

$$\varepsilon(\varphi, \psi) = \Delta d(\varphi, \psi) / d_0 = -\operatorname{ctg} \theta \Delta \theta(\varphi, \psi).$$

Из уравнения (1.) следует, что относительная деформация $\varepsilon(\varphi, \psi)$ линейно зависит от величины $\sin^2 \psi$. Следовательно, измерив величины $\varepsilon(\varphi, \psi)$ при нескольких значениях ψ , можно построить экспериментальную прямую в координатах $\varepsilon(\varphi, \psi) — \sin^2 \psi$. (рис. 1). Из тангенса угла наклона α этой прямой можно найти величину $\sigma(\varphi)$, поскольку $\operatorname{tg} \alpha = (1+\nu) \sigma(\varphi) / E$.



Обычно прово

Рис. 9.
Зависимость $\varepsilon_{\varphi, \psi}$ от $\sin^2 \psi$

Зависимость $\varepsilon_{\varphi, \psi}$ от $\sin^2 \psi$ при $\psi = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ и в каж-

дой определяют местоположение линии $\theta(\psi)$. Затем для каждого значения ψ находят

$\varepsilon(\varphi, \psi)$ зная $\Delta\theta = \theta(\psi) - \theta_0$, и строят методом наименьших квадратов зависимость ее от $\sin^2 \psi$.

Следует отметить, что вычитаемое в правой части уравнения (4) представляет собой величину относительной деформации в направлении, перпендикулярном поверхности $\varepsilon = \varepsilon_z = \varepsilon(\psi=0)$. Этой величине соответствует отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат.

Погрешность в определении напряжений $\Delta\theta = \pm E \operatorname{ctg} \theta \Delta\theta/\nu$ обусловливается точностью определения углов θ и величинами констант упругости. Обычно при съемке на дифрактометре углы измеряют с точностью около одной минуты, что позволяет вычислять напряжения, например в стальных изделиях, с погрешностью около 44 МПа.

Раздельное определение главных напряжений возможно, если определены значения $\sigma(\varphi)$ в трех направлениях на поверхности образца. Наилучшая точность достигается, если сделать четыре снимка: один перпендикулярный ($\psi = 0$) и три наклонных, например при $\psi = 45^\circ$ ($\varphi = \varphi_1$; $\varphi = \varphi_1 +$; $\varphi = \varphi_1 - 1$). Тогда по трем последним снимкам (или дифрактограммам) можно найти $\sigma(\varphi)$, $\sigma(\varphi - \alpha)$ и $\sigma(\varphi + \alpha)$. Подставив их в выражение (1), получим систему из трех уравнений, решение которой дает выражение для раздельного определения величины и направления σ_1 и σ_2 :

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \sigma(\varphi) + 0.5\{\sigma(\varphi - \alpha) - \sigma(\varphi + \alpha)\} \operatorname{tg} \varphi / \sin 2\alpha; \\ \sigma_2 &= \sigma(\varphi) - 0.5\{\sigma(\varphi - \alpha) - \sigma(\varphi + \alpha)\} \operatorname{ctg} \varphi / \sin 2\alpha; \\ \operatorname{tg} 2\varphi &= \{\sigma(\varphi - \alpha) - \sigma(\varphi + \alpha)\} / \{2\sigma(\varphi) - \sigma(\varphi - \alpha) - \sigma(\varphi + \alpha)\}.\end{aligned}\quad (5)$$

Список рефератов по теме

1. Рентгеновские и механические методы определения макронапряжений
2. Техника съемки на дифрактометре при определении макронапряжений
3. Получение дифрактограмм при реализации метода $\sin^2 \psi$

Практическое занятие 6

Рентгеновский анализ структурных изменений при термической обработке стали и других сплавов

1. Цель работы: Освоить методы анализа фазового и структурного состояния после термической обработки, методы определения содержания углерода в закаленной стали.

2. План практического занятия

2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.

2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия

2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия

3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

Наиболее существенные изменения свойств сплавов происходят в результате операций термической обработки, связанных с протеканием фазовых превращений. В ходе этих обработок в большинстве случаев сначала получают крайне неравновесное состояние путем быстрого охлаждения (закалки) сплава, нагретого до высокой температуры, а затем осуществляют контролируемое изменение фазового состава и микроструктуры в изотермических условиях (операции отпуска или старения). В результате закалки или фиксируется высокотемпературное однофазное состояние (твердый раствор, который при низких температурах оказывается пересыщенным), или происходит полиморфное превращение, которое также создает состояние пересыщенного твердого раствора. Примером материалов, в которых закалка просто фиксирует высокотемпературное состояние твердого раствора, являются многочисленные стареющие (или дисперсионноотвердевающие) сплавы на основе Al, Cu, Ni и других металлов. Примером второго типа сплавов является сталь и некоторые сплавы на основе Ti.

С применением рентгеноструктурного анализа возможно: определение фазового состава сплава в различных состояниях; контроль структурно-фазового состояния сплава после различных операций термической обработки.

Анализ процессов выделения при распаде пересыщенных твердых растворов

Методы структурного рентгеноанализа позволяют изучать изменения в решетке твердого раствора, обусловленные его распадом, и новую фазу, возникшую в результате распада. Рентгеновский анализ процессов старения показал, что в общем случае процессы эти включают ряд стадий.

Стадии распада и типы распада (по измерениям периода решетки твердого раствора)

По исследованиям М. И. Захаровой распада твердого раствора Si в Al при 218 °C, при растворении Si в Al период решетки последнего уменьшается. Закаленный твердый раствор имел в данном случае период $a = 4,046 \text{ \AA}$ (вместо 4,049 нм у чистого Al). Распад должен, очевидно, сопровождаться ростом периода решетки. Период решетки, измеряемый рентгенографически, в первые минуты отпуска не изменяется, хотя твердость сплава при этих температурах резко возрастает. Эта стадия носит название зонного старения. В течение очень короткого времени по всему объему идет интенсивный самопроизвольный распад — стадия фазового старения. Затем наступает коллоидное равновесие, которое, как показал С. Т. Конобеевский, обусловлено повышенной растворимостью дисперсной выделившейся фазы в матрице. Дальнейший распад идет только по мере укрупнения кристаллов этой фазы (коагуляции).

Сходная, но не тождественная картина наблюдается при распаде твердого раствора Си в Al (сплав дюралюмин). Основные отличия от предыдущего сплава заключаются в том, что подготовительная стадия и период самопроизвольного распада в этом случае более продолжительны, и самопроизвольный распад сильнее приближает сплав к равновесной концентраций.

Во всех этих случаях самопроизвольный распад сразу же охватывает в той или иной степени весь объем стареющего сплава; во всем объеме концентрация твердого раствора с течением времени постепенно падает от исходной, отвечающей закаленному сплаву, до конечной (равновесной). Линии твердого раствора с течением времени постепенно перемещаются на рентгенограмме, в некоторых случаях в той или иной степени размываясь. Такой тип распада называют однофазным или гомогенным. По-иному протекает двухфазный распад (гетерогенный или ячеистый), открытый Н. В. Агеевым при исследовании сплавов Ag-Si. При выделении новой фазы сразу же в твердом растворе возникают участки с конечной концентрацией, но зато часть твердого раствора вовсе не испытывает распада. На рентгенограммах наряду с линиями, отвечающими исходному пересыщенному твердому раствору, появляются сильно смещенные линии распавшегося раствора. С течением времени исходные линии ослабевают, линии распавшегося твердого раствора становятся все интенсивнее.

Исходный и конечный твердые растворы ведут себя как две фазы, отсюда и наименование «двухфазный распад».

Линии выделяющейся фазы на снятых обычными методами рентгенограммах от поликристаллических образцов появляются в большинстве случаев лишь тогда, когда распад уже прошел настолько, что период решетки твердого раствора существенно изменился. Эта низкая чувствительность обычной методики объясняется высокой дисперсностью новой фазы на начальных стадиях распада.

Наблюдения за изменением периода решетки твердого раствора позволяют уловить более ранние стадии распада, чем применение обычных методов рентгеновского фазового анализа.

Анализ фазового состава стали после термической обработки

Рентгенографически определяются следующие характеристики фазо-

вого состава термически обработанной стали: количество остаточного аустенита и содержание в нем углерода; содержание углерода в мартенсите и количество распавшегося мартенсита; природа карбидных фаз, а также других промежуточных фаз в сложнолегированных сталях и сплавах.

I. Рентгенографический анализ остаточного аустенита в стали в отличие от магнитного и металлографического дает возможность измерять его количество в слое определенной толщины детали произвольной формы. При магнитном методе определяют среднее содержание аустенита по всему объему специально изготовленного образца, а при металлографическом исследуют только поверхность. При рентгеновском исследовании, кроме того, решается и другая задача: определение содержания углерода в аустените. Это имеет значение при выяснении условий полноты закалки, обезуглероживания поверхностного слоя и при анализе результатов химико-термической обработки. В последнем случае возможен послойный анализ.

Аустенит представляет собой твердый раствор внедрения углерода в γ -Fe, металлические компоненты легированной стали растворяются в аустените по типу замещения. Атомы углерода статистически распределены по октаэдрическим порам г. ц, к, решетки.

При определении количества остаточного аустенита следует учитывать возможность наложения на сравниваемые линии аустенита и мартенсита линий от других фаз (карбиды). Зная примерное соотношение фаз в стали и d/n для этих фаз, выбирают условия съемки (излучение и анализируемые линии), обеспечивающие оптимальное сочетание точности и экспрессности анализа.

Использование линии аустенита $(111)_{\alpha}$ и линии мартенсита (110) - (011) , (101) не может обеспечить высокой точности анализа из-за близости положения этих линий. Наиболее подходящими для анализа являются линии аустенита $(311)_{\alpha}$ или $(222)_{\alpha}$ и мартенсита $(112—,121)_{\alpha}$ или $(220—,022)_{\alpha}$ на железном или кобальтовом излучении. В этом случае анализ проводят на дифрактометре типа ДРОН в режиме сканирования по точкам и сравнением

интегральных интенсивностей. Анализ сталей, содержащих большое количество карбидной фазы, проводят так же, как и трехфазной смеси. Особенность определения количества аустенита состоит в том, что коэффициенты ослабления рентгеновских лучей (m) для основных фазовых составляющих стали (аустенита и мартенсита) практически одинаковы.

Можно выделить следующие случаи:

а. При отсутствии значительного количества карбидной фазы для определения количества остаточного аустенита сравнивают линии $(311)_{\alpha}$ аустенита и $(112-211, 121)_{\alpha}$ мартенсита на Co- или Fe-излучении.

Количество остаточного аустенита (X_A) в бинарной системе можно определить по отношению интенсивности линий, принадлежащих к двум фазам. Для увеличения точности определения целесообразно выбирать линии, расположенные по углам Q близко друг к другу

$$x_A = (1 + kB)^{-1}, \quad (1)$$

где $B = I_M/I_A$; k -коэффициент, который заранее рассчитывается для данной комбинации фаз, исходя из факторов интенсивности выбранных линий

б. В присутствии в структуре стали значительного количества цемента для анализа следует взять линии $(311)_{\alpha}$ аустенита и $(220-022, 202)_{\alpha}$ мартенсита. Линия $(121, 211-112)_{\alpha}$ мартенсита в данном случае не пригодна для анализа, так как вблизи максимума этой линии наблюдается линия высокой интенсивности $(233)_{\alpha}$ от цемента. Если в расчете можно пренебречь количеством цемента, то используют формулу (16). Если количество цемента велико и удастся зафиксировать его интенсивные отражения, например $(312)_{\alpha}$ или $(113)+(122)_{\alpha}$ то расчет следует проводить по формулам для трехфазной структуры:

$$\begin{aligned} x_A &= I_A / (I_A + k_1 I_M + k_2 I_C) ; \\ x_M &= k_1 I_M / (I_A + K_1 I_M + K_2 I_C) ; \\ x_C &= k_2 I_C / (I_A + k_1 I_M + k_2 I_C) , \end{aligned} \quad (2)$$

где I_A, I_M, I_C —интегральные интенсивности соответствующих линий:

Применение для количественного фазового анализ дифрактометра, безусловно, рационально с точки зрения производительности и точности, однако фотометод более чувствителен и имеет преимущества при определении малых количеств остаточного аустенита ($\approx 1\%$). Следует отметить, что весьма чувствительным “инструментом” является человеческий глаз и при визуальном сопоставлении линий можно с высокой степенью точности выбрать линии одинакового почернения. На этом основан метод Нечволодова (или метод гомологических пар).

II. Мартенсит закаленной стали-это пересыщенный твердый раствор углерода на основе α - Fe. Вследствие упорядоченного расположения атомов углерода, занимающих октаэдрические позиции одной из трех систем вдоль оси c , решетка мартенсита оказывается тетрагональной. Степень тетрагональности (c/a) линейно растет с увеличением содержания углерода. Наши знания об атомной структуре мартенсита стали основаны главным образом на рентгеновских исследованиях, выполненных Г. В. Курдюмовым и его сотр.

Определение содержания углерода в мартенсите основано на приведенной выше (см. рис.1) зависимости периодов его решетки от содержания углерода [$p, \%$ (по массе)]. Аналитически эта зависимость выражается уравнениями:

$$\begin{aligned} a &= 2,866 - 0,015p; \\ c &= 2,866 + 0,118p; \\ c/a &= 1 + 0,0467p. \end{aligned} \quad (3)$$

Практически содержание углерода удобно определять по междублетному расстоянию, которое в общем случае обусловлено содержанием углерода и не зависит от содержания легирующих элементов, растворяющихся в мартенсите по типу замещения.

Использование дублета $(110)-(011, 101)_{\kappa\alpha}$ нецелесообразно из-за наложения линии остаточного аустенита $(111)_{\kappa\alpha}$. Преимущество использования дублетов $(200, 020-002)_{\kappa\alpha}$ и $(211, 121-112)_{\kappa\alpha}$ состоит в том, что

измеряемая величина ($\Delta \cdot 2\theta$) существенно больше, чем для дублета $(110-011, 101)_{\kappa\alpha}$.

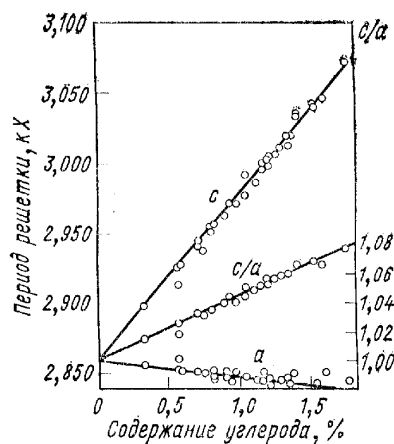


Рис. 11. Зависимость периодов решетки a , c и отношения c/a от содержания углерода в тетрагональной решетке мартенсита

Изучение возврата

Стадия возврата включает все процессы до начала рекристаллизации: уменьшение концентрации точечных дефектов и перераспределение дислокаций без образования новых границ (отдых) или с образованием и миграцией малоугловых границ (полигонизацию).

Отдых. При низкотемпературном отжиге холоднодеформированного металла его электросопротивление, твердость и предел прочности понижаются, изменяется термо-э.д.с. Под световым микроскопом структурные изменения не выявляются. На рентгенограммах образцов, испытавших отдых, наблюдается сужение интерференционных линий, что указывает на снятие микроискажений (напряжений II рода). В некоторых случаях кроме сужения линий на рентгенограммах заметно усиление их интенсивности и ослабление фона рентгенограмм. Это говорит о том, что наряду со снятием микроискажений снимаются также статические искажения.

Степень возврата сильно зависит от времени выдержки при отжиге и его температуры. При отжиге ширина линий сначала резко уменьшается, затем меняется медленно и через некоторое время становится постоянной. Ко-

нечная ширина линий достигается тем быстрее, чем выше температура отжига. Однако ширина линий, свойственная недеформированному металлу, при возврате полностью не достигается.

Процесс полигонизации в поликристаллических металлах можно исследовать методами дифракционной микрорентгенографии и микропучков. Для этой цели используют так называемый прицельный метод, т. е. исследуют определенный небольшой участок образца, ограниченный одним или несколькими зернами. На рентгенограмме, полученной методом микропучков от деформированного образца, наблюдаются размытые максимумы на дебаевских кольцах, имеющие вид небольших дуг. В процессе отжига эти дуги начинают разбиваться на четкие пятнышки, свидетельствующие о протекании процесса полигонизации.

Полигонизация может также изучаться по изменению отношения интенсивностей двух линий с различными индексами, обусловленному изменением экстинкции.

Например, при исследовании отношения интенсивностей I_{110}/I_{220} для образцов железа установлено, что полигонизация, проходящая при нагреве после докритической деформации, приводит к укрупнению блоков когерентного рассеяния и к небольшому усилению первичной экстинкции. Нагрев после критической деформации не приводит к заметному возрастанию экстинкции, а следовательно, к увеличению субзерен,

Процесс рекристаллизации можно исследовать металлографическим и рентгеновским методами. Металлографический метод рекомендуется при малых степенях деформации (до 10 — 15%).

В процессе рекристаллизации на фоне размытых линий рентгенограммы деформированного металла появляются небольшие четкие пятна, свидетельствующие о появлении новых зерен с неискаженной структурой. Число появляющихся на интерференционных линиях точек пропорционально числу вновь образовавшихся кристаллитов. Число вновь возникших зерен может быть определено подсчетом точек на линии рентгенограммы, как это

делается при определении размеров кристаллитов.

Получив серию рентгенограмм для образцов с одинаковой степенью деформации, отожженных при разных температуре и выдержке, можно установить температуру или время рекристаллизации обработки.

В настоящее время для изучения рекристаллизации широко применяют дифрактометры. Эти установки позволяют не только резко сокращать время съемок, но и проводить исследования непосредственно в процессе изотермических выдержек.

При использовании дифрактометра образец и счетчик устанавливают в положение, соответствующее брэгговскому углу для какой-нибудь сильной интерференционной линии. Затем, не меняя положения счетчика, поворачивают образец с небольшой скоростью на несколько градусов относительно угла θ в одну и в другую сторону, т. е. проходят весь угловой интервал дифракционного максимума.

Для деформированного образца при записи дифракционного максимума самопишущим потенциометром получают плавную кривую. Когда в процессе изотермических выдержек в высокотемпературной камере дифрактометра возникнут и достигнут определенного размера новые рекристаллизованные зерна, то на записываемой кривой интенсивности появятся отдельные пики, соответствующие этим зернам, попадающим в отражающее положение при повороте образца. Дифрактометрический метод может применяться только к сильно деформированным материалам, поскольку кривая интенсивности от деформированного образца должна быть плавной.

Если излучение подобрано таким образом, что проникает на малую глубину по сравнению с диаметром растущих зерен, то, используя дифрактометрический метод, можно по изменению интегральной интенсивности отдельных пиков изучать скорость роста зародышей в процессе изотермической выдержки.

Список рефератов по теме

1.Рентгенографическое определение остаточного аустенита в стали

2. Исследование распада пересыщенных твердых растворов.
3. Рентгенографическое исследование процесса рекристаллизации
4. Рентгенографическое определение содержания углерода в остаточном аустените стали
5. Рентгенографическое определение содержания углерода в закаленной стали.

Практическое занятие 7 -8

Анализ микронапряжений по физическому уширению дифракционных линий

Анализ размера кристаллитов по физическому уширению дифракционных линий

1. Цель работы: Освоить методы разделения вклада дисперсности и микродеформаций в физическое уширение, методы расчета микродеформаций, плотности дислокаций, размеров субзерен .

2. План практического занятия

2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.

2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия

2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия

3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

Исследование микронапряжений и дисперсности блоков (зерен)

Размытие (уширение) рентгеновских линий происходит под действием разных факторов, которые можно разбить на две группы: в одну входят факторы, не связанные, а в другую связанные со структурой образца. Факторы первой группы, обусловленные невозможностью добиться идеальных условий съемки (расходимость первичного пучка, небольшая монохрома-

точность излучения, неточность выполнения условия фокусировки по всей облучаемой поверхности плоского образца и др.) называют *геометрическими* (или инструментальными). К *физическим* факторам относят особенности структуры, влияющие на ширину линии: наличие в образце микродеформаций (вызываемых дислокациями или неоднородностью химического состава), либо дисперсных участков (размером менее 0,15 мкм), разориентированных относительно соседних участков на малые (блоки) или большие (зерна) углы. Соответственно различают *геометрическое* и *физическое* уширение. Определив величину физического, уширения, можно выявить особенности структуры, его обусловившие, и вычислить затем либо величину упругих микродеформаций и плотность дислокаций в образце, либо средний размер дисперсных блоков (зерен).

Общее уширение линии B не является простой суммой геометрического уширения b и физического уширения β . Эти три величины связаны соотношением

$$B = \beta b / \int g(x)f(x)dx, \quad (1)$$

где $g(x)$ и $f(x)$ -функции, описывающие распределение интенсивности дифрагированных лучей в угловом интервале $\theta \pm \Delta\theta$ за счет геометрических и физических факторов соответственно.

Аппроксимация знаменателя в приведенной выше формуле подходящими функциями позволяет получить сравнительно простое выражение, описывающее связь между величинами B , b и β . Так, например, для металлов с кубической структурой обычно

$$\beta = 0.5B(1 - b/B + \sqrt{1 - b/B}). \quad (2)$$

Определить геометрическое уширение можно, сняв дифрактограмму от эталона, в котором отсутствуют источники физического уширения. Такой эталон получают, отжигая образец при температуре, несколько превышающей температуру рекристаллизации.

Для физического уширения, вызванного микродеформациями спра-

ведлива формула: $\beta = 4(\Delta d/d_o)tg\theta$. (3)

Определив значение β для линии, снятой под определенным углом θ , можно рассчитать величину микродеформации $\Delta d/d$.

Линии рентгенограммы размываются, если в образце присутствуют блоки (зерна), размер которых меньше 0,15 мкм. Физическое уширение в этом случае определяется формулой:

$$\beta = 0,94\lambda/D_{hkl} \cos\theta, \quad (4)$$

где D_{hkl} -средний размер блока (зерна) в направлении нормали к отражающей плоскости.

Если размер разориентированных участков, от которых получены отражения, не превышает примерно 10 нм, линии на дифрактограмме размываются настолько, что их невозможно отделить от фона рассеяния. Подобные дифракционные эффекты характерны для аморфных материалов, поэтому такие образцы называют рентгеновски аморфными.

Прежде чем вычислять параметры структуры по уширению линий, необходимо решить, что же явилось причиной уширения - микродеформации или дисперсность блоков (зерен). Для этого необходимо снять две линии с индексами $(HKL)_1$ и $(HKL)_2$, определить величины их физических уширений β_1 и β_2 и взять отношение β_1/β_2 . Из формул (3), (4) следует, что если $\beta_1/\beta_2 = tg\theta_1/tg\theta_2$, то уширение произошло из-за присутствия в образце микродеформаций, а если $\beta_1/\beta_2 = \cos\theta_2/\cos\theta_1$, то из-за наличия дисперсных блоков (зерен).

Список рефератов по теме.

1. Влияние микродеформаций и размеров субзерен на профиль дифракционной линии.
2. Физическое и геометрическое уширение дифракционной линии.
3. Методы разделения вклада дисперсности структуры и микродеформаций в физическое уширение.

4. Компьютерные программы разделения вклада дисперсности структуры и микродеформаций в физическое уширение.

Практическое занятие 9

Просвечивающая электронная микроскопия.

1. Цель работы: Получение сведений о возможностях просвечивающей электронной микроскопии в физическом материаловедении.

2. План практического занятия

- 2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.

- 2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия

- 2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия

3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) широко применяют при исследовании металлов и сплавов благодаря ряду достоинств: высокой разрешающей способности; возможности изучения структуры в объеме образца (а не плоского сечения шлифа, как в световой микроскопии); наглядному изображению структуры образца при увеличениях в десятки и сотни тысяч раз; возможности наблюдения различных дефектов кристаллического строения, таких как дислокации, вакансионные скопления, дефекты упаковки и пр.

Важнейшая особенность современных ПЭМ—возможность не только формировать изображения микроструктуры, но и работать в режиме электронографа (режим микродифракции), что позволяет проводить фазовый анализ микроучастков размером до 1 мкм (вычисляя набор d/n по аналогии с рентгеновским фазовым анализом) и определять кристаллографические харак-

теристики изучаемых участков образца (тип решетки Бравэ, периоды решетки, пространственную ориентировку кристаллической решетки изучаемого участка образца, плоскости скольжения и векторы Бюргера дислокаций и пр.).

Современные ПЭМ снабжены различными приспособлениями, позволяющими изучать изменение структуры образцов в процессе их нагрева, охлаждения или деформации непосредственно в колонне микроскопа.

Оптическая схема ПЭМ.

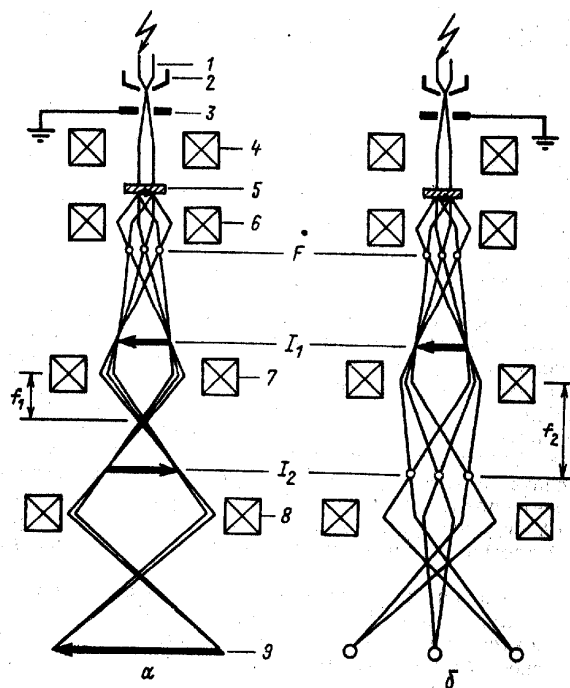


Рис. 10. Схема хода лучей в ПЭМ в двух режимах:
а- получение изображение структуры; б – получение дифракционной картины;
1- катод; 2 – фокусирующий колпачок; 3 – анод; 4 – коденсорная линза; 5 – образец; 6 – объективная линза; 7 – промежуточная линза; 8 – проекционная линза; 9 – плоскость экрана

Поток быстрых электронов получают в электронной пушке, состоящей из катода 1, фокусирующего электрода 2 и анода 3 (рис. 10). Катод является источником электронов: в результате термоэлектронной эмиссии около его вершины создается электронное облако.

При подаче на катод отрицательного потенциала между ними и зазем-

ленным анодом возникает разность потенциалов, которую называют ускоряющим напряжением. Под действием ускоряющего напряжения электроны разгоняются, проходят через отверстие в аноде и движутся затем по инерции, проходя через систему электромагнитных линз, размещенных в колонне. Во внутреннем пространстве колонны поддерживается высокий вакуум (порядка 10^{-2} Па), благодаря чему свободная длина пробега электронов больше высоты колонны.

Траектории движения электронов в колонне можно рассматривать как электронные лучи (по аналогии со световыми лучами), которые могут фокусироваться с помощью электромагнитных линз. Электромагнитная линза представляет собой соленоид, размещенный в оболочке из магнитомягкого материала.

Выходящий из пушки поток электронов фокусируется на образце с помощью конденсорной линзы 4, позволяющей сформировать узкий пучок практически параллельных лучей.

Современный ПЭМ работает в двух режимах: на экране микроскопа можно наблюдать либо изображение микроструктуры образца, либо картину дифракции прошедших через образец электронов. Для удобства рассмотрения различий в этих режимах предположим, что образец 5 представляет собой монокристалл. Тогда часть проходящих через него электронов дифрагирует на кристаллической решетке в соответствии с условием Вульфа—Брэгга, в результате чего первоначальный пучок разделяется на ряд закономерно отклоненных пучков. При этом все параллельные лучи, вышедшие из разных точек образца под одинаковыми вульф-брэгговскими углами (т. е. отраженные от одного семейства (hkl) кристаллографических плоскостей), фокусируются объективной линзой 6 в ее задней главной фокальной плоскости F , где формируется дифракционная картина. Если в этой плоскости расположить фотопластинку, можно зафиксировать электронограмму, на которой каждый рефлекс соответствует определенному семейству плоскостей. Лучи, вышедшие из одной точки образца под разными углами, фокусируются в

другой плоскости, где возникает промежуточное изображение объекта I_1 .

Для получения на конечном экране изображения микроструктуры или дифракционной картины необходимо, чтобы на экран сфокусировалась либо плоскость I_1 (см. рис. 10, а), либо плоскость F (см. рис. 10,б). Это достигается изменением фокусного расстояния (либо f_1 , либо f_2) промежуточной линзы 7 путем изменения силы тока в ее обмотке.

Если в плоскость I_1 ввести *селекторную диафрагму*, выделяющую любую интересующую исследователя часть изображения (например, частицу второй фазы), можно получить электронограмму от этого выбранного небольшого участка образца. Такая методика получения электронограмм называется микро-дифракцией (поскольку использует дифракцию от микроучастка). Возможность работы в режиме микродифракции позволяет, например, получить электронограмму от одного зерна в поликристаллическом образце, провести фазовый анализ микроучастков размером до 1 мкм, связать выявляемые особенности структуры образца с его кристаллографическими характеристиками (например, определить взаимную ориентировку кристаллических решеток частиц и матрицы).

Принципы формирования контраста в электронно-микроскопическом изображении

Трудность интерпретации электронно-микроскопических изображений заключается в необходимости рассматривать электронную микрофотографию не как изображение объекта в обычном, традиционном смысле этого слова, а как результат сложного физического процесса— взаимодействия электронов с атомами изучаемого объекта. Во многих случаях легче понять и практически использовать законы формирования электронограмм, чем те формулы, которые описывают распределение интенсивности электронных пучков, создающее контраст в электронно-микроскопическом изображении структуры.

Общий принцип получения контрастного изображения в ПЭМ заклю-

чается в использовании для его формирования только параллельных (точнее, близких к параллельным) электронных лучей, вышедших из образца. Это достигается с помощью апертурной диафрагмы, размещенной в задней главной фокальной плоскости объективной линзы F . Благодаря чрезвычайно малому размеру отверстия диафрагмы (всего несколько десятков микрон) апертурный угол α проходящих через отверстие электронных лучей не превышает величину порядка 10^{-3} рад. Другими словами, через диафрагму проходит лишь узкий пучок практически параллельных лучей, вышедших из образца и преломленных объективной линзой. Если же из каких-то участков образца электронные лучи выходят под большими углами, они после преломления в объективной линзе задерживаются диафрагмой, и соответствующие участки выглядят на экране темными.

Наиболее просто объясняется возникновение контраста в изображении аморфного образца. Проходя через аморфное вещество, электроны рассеиваются диффузно, т. е. в некотором непрерывном интервале углов. Чем толще слой вещества, больше его плотность и порядковый номер его атомов, тем в большем угловом диапазоне рассеиваются электроны, меньше лучей проходит через апертурную диафрагму, тем темнее выглядит на экране соответствующий участок. Такого типа контраст возникает при просвечивании реплик.

Контраст в изображении кристаллического вещества имеет дифракционную природу, т. е. возникает благодаря дифракции электронных волн на кристаллической решетке. Апертурная диафрагма 3 не пропускает дифрагированные лучи (рис. 11). Следовательно, интенсивность прямого пучка лучей $I_{\text{пр}}$, вышедшего из образца в направлении первичного пучка и прошедшего через диафрагму, равна разности интенсивностей первичного пучка I_0 и дифрагированных лучей $I_{\text{д}}$ (если не учитывать пренебрежимо малых потерь на поглощение). Чем больше интенсивность лучей, дифрагировавших от определенного участка фольги, тем меньше интенсивность пучка, пропущенного диафрагмой ($I_{\text{пр}} = I_0 - I_{\text{д}}$), и создающего изображение этого участка, тем

более темным выглядит этот участок на экране.

Области образца с разной взаимной ориентировкой (зерна, субзерна, двойники) можно различить благодаря разной ориентации их относительно первичного пучка электронов: в одних областях дифракция не происходит, и они на экране выглядят светлыми; в других, где выполняется условие Вульфа—Брэгга, лучи дифрагируют и выглядят такие области темными (рис. 12,а). При очень малых отклонениях $\Delta\theta$ от положения, соответствующего точному выполнению условия Вульфа—Брэгга, дифракция электронов также происходит, но интенсивность дифрагированных лучей с увеличением $\Delta\theta$ резко уменьшается. Поэтому на экране наблюдаются не только одинаково темные и одинаково светлые, но и «полу-тоновые» изображения участков, ориентировка которых близка к вульф-брэгговскому положению. При наклоне образца меняется его ориентировка относительно первичного пучка и, следовательно, изменяется контраст в изображении разных участков. Благодаря дифракционной природе контраста в ПЭМ можно наблюдать особенности структуры, связанные с искажениями кристаллической решетки: дислокации, зоны Гинье—Престона и др. Действительно, если для участков с искаженной решеткой (где атомные плоскости отклонены от положений, характерных для идеальной решетки) выполняется условие Вульфа—Брэгга, в них происходит дифракция электронов (в отличие от окружающего объема с идеальным строением), что приводит к контрасту в изображении, как показано на рис. 28.8 на примере краевой дислокации. (На участке А выполняется условие Вульфа—Брэгга в отличие от остального объема, где $\alpha > \theta$, вследствие чего интенсивность лучей, прошедших через участок А меньше, чем прошедших через остальной объем).

Если через апертурную диафрагму пропустить дифрагированный пучок (соответственно, прямой пучок будет задержан) на экране возникает темнопольное изображение: область образца, от которой получен дифрагированный пучок, будет выглядеть светлой, а остальная часть образца—темной (см. рис. 12,б). В противоположность этому изображение, полученное в пря-

мом пучке, называется светопольным. Метод темного поля используют, например, для получения изображения с более четким контрастом, чем свет-
лопольное, для достижения высокого разрешения (метод «слабого пучка») и
пр.

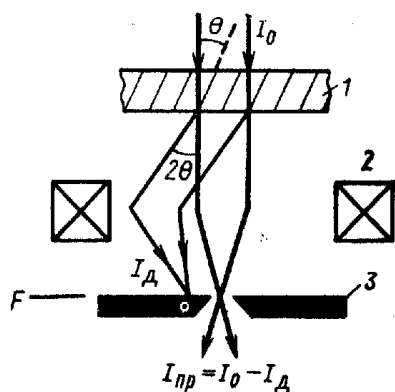


Рис. 11. Формирование дифракционного контраста в ПЭВМ:
1 – образец; 2 - объективная линза; 3 – апертурная диафрагма в задней фокальной плоскости

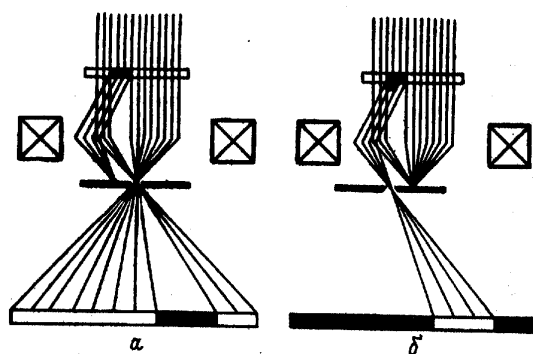


Рис. 12. Схемы получения светлопольного (а) и темнопольного (б) изображения в ПЭВМ

Таким образом, можно сформулировать следующее определение: изображение в ПЭМ есть увеличенная картина распределения интенсивности выхода электронов из нижней поверхности образца в направлении прямого (светлое поле) или дифрагированного (темное поле) пучка.

Разрешающая способность и полезное увеличение

Одной из наиболее важных характеристик микроскопа является его разрешающая способность. Теоретически предельное разрешение любого микроскопа сопоставимо с длиной волны излучения, используемого для формирования изображения (например, разрешение светового микроскопа составляет около 0,5 мкм, поскольку белый свет содержит волны длиной 0,4—0,7 мкм).

Длина электронных волн составляет тысячные доли нанометра и, следовательно, в ПЭМ можно было бы ожидать разрешения деталей, размеры которых меньше атомных. Однако реально размеры разрешаемых деталей объекта на несколько порядков больше длины волны быстрых электронов в связи с неустраняемыми дефектами—абберациями электромагнитных линз. При ускоряющем напряжении 100 кВ предельное разрешение составляет около 0,2 нм. Реально у микроскопов с таким ускоряющим напряжением заводы-изготовители обычно гарантируют разрешение 0,4—0,7 нм. Для решения большинства металловедческих задач (в том числе выявления таких мельчайших деталей структуры, как дислокации или зоны Гинье—Престона) вполне хватает разрешения на уровне 1—2 нм, что существенно облегчает эксплуатацию и обслуживание микроскопа, поскольку не требует использования его предельных возможностей.

Для улучшения разрешающей способности необходимо уменьшать длину волны, т. е. повышать ускоряющее напряжение. Повышение напряжения дает еще один положительный эффект—увеличивается толщина просвечиваемого электронами образца. В настоящее время уже стали «обычными» микроскопы с ускоряющим напряжением 200.. 300 кВ и разрешением до 0,12 нм.

Зная предельное разрешение $\delta_{\text{пр}}$, несложно вычислить максимальное полезное увеличение микроскопа $M_{\text{п}} = \Delta / \delta_{\text{пр}}$, где Δ — разрешение глаза наблюдателя. Если принять $\Delta = 0,2$ мм, то $M_{\text{п}} = 0,2 \text{ мм} / 2 \cdot 10^{-7} \text{ мм} = 10^6$. Реально при работе с металлическими объектами используют увеличения, соответствующие рабочему разрешению микроскопа ($\delta_{\text{раб}} \approx 2 \text{ нм}$) : $M_{\text{раб}} \leq 10^5$.

Образцы для исследования в ПЭМ

В ПЭМ можно исследовать образцы двух видов: реплики и тонкие металлические фольги.

Репликами называют тонкие пленки—слепки из прозрачного для электронов материала, копирующие поверхностный рельеф образца. Материалом реплик служит, как правило, лак или углерод. Чаще употребляют углеродные реплики, как более прочные и стойкие под пучком электронов. Углеродные реплики готовят в специальных вакуумных установках, напыляя на поверхность образца атомарный углерод, который получается при горении электрической дуги между двумя угольными электродами.

После нанесения слоя толщиной несколько десятков нанометров реплику отделяют либо механически, либо химическим травлением образца. Для повышения контраста, подчеркивающего топографию поверхности, реплику «оттеняют», напыляя на нее какой-либо тяжелый металл (например, платину) под углом к поверхности образца. Если образец многофазный, можно получить реплику с закрепленными в ней включениями. Для этого готовят металлографический шлиф, протравливают его реактивом, не взаимодействующим с включениями, наносят углеродный слой, после чего раство-

ряют матрицу в том же реактиве.

В итоге получается так называемая экстракционная реплика с «залипшими» в ней частицами, позволяющая изучать морфологию и структуру включений.

В настоящее время, когда широко распространенным методом изучения поверхности стала растровая электронная микроскопия, область применения метода реплик в металловедении значительно сузилась.

Исследование тонких металлических фольг имеет перед репликами то преимущество, что позволяет прямо наблюдать внутреннюю структуру образца. Чем толще исследуемый участок образца, тем более полные сведения можно получить о его структуре, которая, к тому же, приближается к структуре массивного образца. Однако с увеличением толщины увеличивается и путь электронов в образце, а следовательно, возрастает вероятность их рассеяния и поглощения. Поэтому существует предельная толщина образца, прозрачного для электронов. При ускоряющем напряжении 100 кВ прозрачными для электронов являются фольги толщиной порядка 0,1 мкм, причем с увеличением атомного номера элемента, входящего в состав образца, предельная толщина уменьшается.

Приготовление столь тонкой фольги представляет определенные трудности. Наиболее распространен способ электролитического растворения заготовок толщиной около 0,1 мм. Заготовку помещают в специальный зажим—токоподвод, защищающий ее края от растворения, погружают в электролит и прикладывают разность потенциалов между заготовкой-анодом и катодом, выполненным обычно из нержавеющей стали. В результате электрохимической реакции происходит постепенное растворение заготовки до тех пор, пока в каком-либо ее участке не образуется отверстие. Края отверстия имеют клиновидное сечение и наиболее близкая к краю часть клина оказывается прозрачной для электронов.

Список рефератов по теме.

1. Оптическая схема, устройство и принцип действия электронного микроскопа.
2. Принципы формирования контраста в электронно-микроскопическом изображении
3. Разрешающая способность и полезное увеличение
4. Образцы для исследования в ПЭМ
5. Задачи физического материаловедения, решаемые с применением ПЭМ

Практическое занятие 10

Сканирующая электронная микроскопия

1. Цель работы: Получение сведений о возможностях сканирующей электронной микроскопии в физическом материаловедении.
2. План практического занятия
 - 2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.
 - 2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия
 - 2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия
3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

В растровом электронном микроскопе (РЭМ) и рентгеновском микроанализаторе (РМА) получают изображение микрообластей поверхности образцов или проводят анализ элементного состава приповерхностных микрообъемов, используя сигналы, возникающие при облучении образцов тонко сфокусированным электронным пучком. Пучок либо зондирует одну точку на образце, либо разворачивается в растр (сканирует) по поверхности образца.

В РЭМ наибольший интерес представляют сигналы, создаваемые вторичными и отраженными электронами, в которых получают топографические изображения поверхности образца и изображения областей, различающихся химическим составом. Преимущество РЭМ перед световым микроскопом при исследовании рельефа поверхности—в существенно большей разрешающей способности (разрешение в лучших микроскопах составляет около 5 нм), а также большей глубине резкости (в 10.. .100 раз).

В РМА исследователей прежде всего интересует характеристическое рентгеновское излучение, возникающее под действием электронной бомбардировки и позволяющее проводить качественный и количественный анализы элементного состава микрообъемов (порядка 1 мкм^3).

Исторически РЭМ и РМА разрабатывались как два разных прибора. Однако конструктивно они настолько близки, что современные приборы можно использовать и в качестве растрового микроскопа, и в качестве микроанализатора.

Принципиальное устройство РЭМ—РМА

В отличие от ПЭМ образцы в РЭМ—РМА располагаются за объективной линзой (сравни рис. 14 и 10). Сформированный конденсорными линзами и диафрагмами пучок электронных лучей фокусируется объективной линзой 7 на поверхности образца 12 в пятно диаметром до ~5 нм. Такой узкий пучок называют *электронным зондом*.

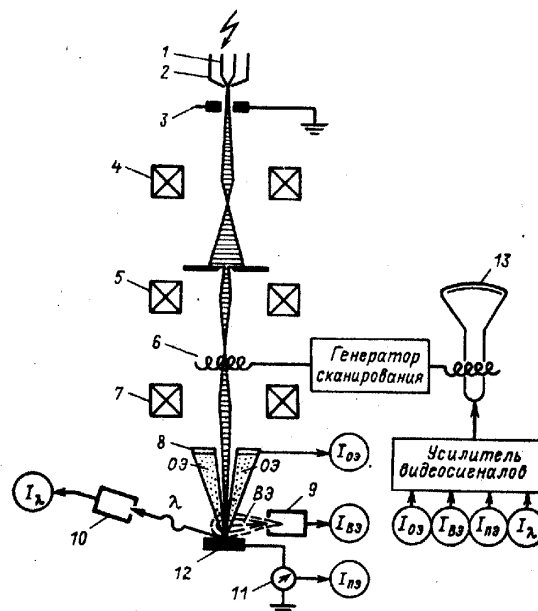


Рис. 28.12. Принципиальная схема РЭМ—РМА:
1 — катод; 2 — фокусирующий электрод; 3 — анод; 4, 5 — конденсорные линзы; 6 — отклоняющие катушки; 7 — объективная линза;

Перед объективной линзой (в некоторых приборах за ней) установлена пара отклоняющих катушек 6, обеспечивающих отклонение электронного пучка в двух взаимно перпендикулярных направлениях; тем самым осуществляется сканирование зонда по поверхности образца. Отклоняющие катушки управляются тем же генератором сканирования, что и электронно-лучевая трубка монитора 13. Электронный луч в трубке сканирует по поверхности экрана синхронно со сканированием зонда. Таким образом, каждой точке на поверхности образца соответствует точка на экране монитора. Свечение пятна на экране тем ярче, чем интенсивнее сигнал, возникающий в соответствующей точке образца под действием быстрых электронов. Эти сигналы (вторичные, отраженные, поглощенные электроны или рентгеновское излучение) регистрируются с помощью детекторов 8—II и через усилитель модулируют яркость свечения экрана.

Увеличение в РЭМ определяется соотношением между расстоянием L , проходимым электронным лучом по экрану монитора, и соответствующим ему перемещением l зонда по образцу: $M=L/l$. Поскольку размер экрана постоянен, увеличение можно изменять, меняя размер участка образца, по которому сканирует зонд. В современных РЭМ увеличение может достигать 200000 крат, однако полезное увеличение на порядок меньше.

Принципы формирования изображения в РЭМ

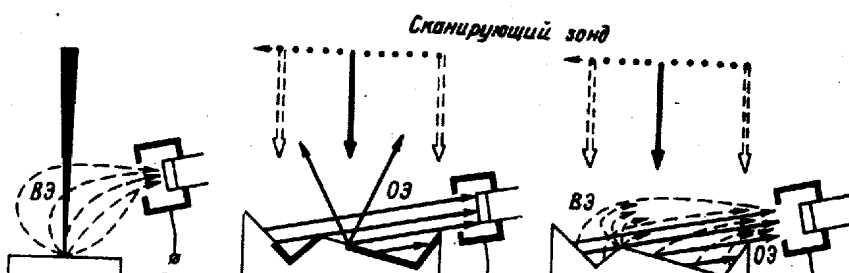
Возбуждаемые зондом отраженные электроны (ОЭ) и вторичные электроны (ВЭ) резко различаются по энергиям: ОЭ имеют энергию, близкую к быстрым электронам зонда (т. е. порядка десятка кэВ), а ВЭ—менее

100 эВ. Интенсивность выхода ОЭ из образца зависит в основном от порядкового номера Z зондируемого вещества, в то время как ВЭ практически не чувствительны к Z . Указанные различия обуславливают особенности формирования изображения в этих сигналах и характер получаемой с их помощью информации.

Изображение в отраженных электронах. ОЭ движутся прямолинейно во всех направлениях от зондируемой точки. Обратное рассеяние быстрых электронов происходит тем интенсивнее, чем больше электронов содержат атомы зондируемого вещества. Поэтому на плоском образце (полированном шлифе) участки материала с более высоким средним порядковым номером $Z_{\text{ср}}$ отражают большее количество электронов по сравнению с участками с меньшим $Z_{\text{ср}}$. Соответственно в первом случае детектор вырабатывает более интенсивный сигнал и на экране монитора первые участки выглядят более светлыми, чем вторые. Таким образом, в ОЭ получается контраст в изображении областей, различающихся по химическому составу, что позволяет делать выводы о числе фаз в образце.

Изображение в поглощенных электронах (ПЭ) можно считать обратным изображению в ОЭ. Отличие состоит в том, что контрасте режиме ПЭ не зависит от различий в траекториях движения ОЭ, поскольку величина тока, протекающего через образец, формируется в основном как разность между током первичного пучка и током отраженных во всех направлениях электронов.

Изображение во вторичных электронах используют для изучения топографии поверхности. Несмотря на то что быстрые первичные электроны проникают в образец на глубину порядка одного микрометра, ВЭ из-за их малой энергии выходят из поверхностного слоя глубиной не более 50 нм (для металлов — около 5 нм). Поэтому во ВЭ может быть получено разрешение до 5 нм (его величина обычно соответствует диаметру используемого зонда).



Для регистрации низкоэнергетических ВЭ на детектор подают положительный потенциал около 250 В. Благодаря этому все ВЭ, независимо от направления их выхода, собираются детектором из любых зондируемых точек, в том числе из глубоких впадин на поверхности образца (рис. 15, а). Топографический контраст возникает потому, что число эмитируемых ВЭ зависит от наклона поверхности образца: оно значительно возрастает с уменьшением угла между зондом и зондируемой поверхностью. Наиболее резко эмиссия ВЭ усиливается на острых выступах, которые выглядят особенно яркими.

Одновременно с ВЭ в детектор попадают ОЭ с обращенных к нему поверхностей образца, в результате чего так называемое «изображение во вторичных электронах» формируется в действительности суммарным сигналом ВЭ+ОЭ (рис. 15,в). Поскольку высокоэнергетические ОЭ движутся прямолинейно (слабый положительный потенциал на детекторе практически не сказывается на траекториях их движения), они попадают в детектор только с тех обращенных к нему участков, которые не закрыты неровностями на поверхности образца. Остальные участки остаются как бы «в тени» (рис. 15,б). Наличие ОЭ в суммарном сигнале позволяет увидеть, является данная неоднородность поверхности выпуклостью или впадиной. Здесь можно провести светооптическую аналогию с освещением поверхности рассеянным светом в совокупности с косым освещением от яркого точечного источника, благодаря которому шероховатости отбрасывают тени.

Изображение в характеристическом рентгеновском излучении можно получать, если с помощью соответствующего детектора регистрировать возбуждаемое зондом рентгеновское излучение с определенной длиной волны.

Детектор заранее настраивают на длину волны, имеющуюся в характеристическом спектре излучения того элемента, распределение которого в образце намереваются исследовать. На экране монитора будут ярче светиться участки, соответствующие тем областям в тонком поверхностном слое образца, в которых этот элемент содержится в большем количестве.

Разрешение РЭМ

Разрешение РЭМ определяется в основном двумя параметрами:

- 1) диаметром зонда (т. е. размером облучаемой поверхности);
- 2) видом сигнала, в котором получают изображение, поскольку от энергии сигнала зависит, из какого объема образца он может выйти.

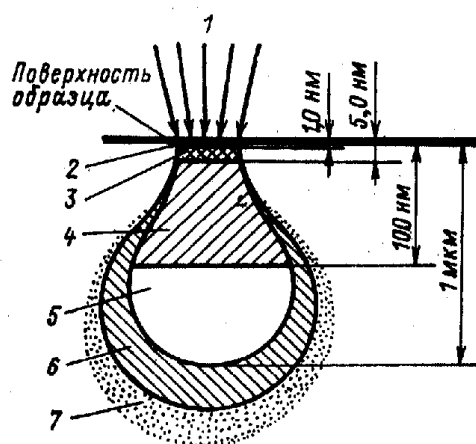


Рис. 16. Области выхода сигналов зондируемого участка:

1 – первичные электроны; 2 – Оже-электроны; 3 – ВЭ; 4 – ОЭ;

5 – первичное характеристическое излучение; 6 – тормозное рентгеновское излучение;

7 –

Размеры областей выхода разных сигналов и соответствующие величины разрешения приведены на рис. 16. Область, в которой возбуждаются все сигналы, имеет каплевидную форму. Однако в зависимости от вида сигнала он выходит не со всей глубины объема, в котором возбуждается, а лишь из некоторой его части.

Вторичные электроны, обладающие невысокой энергией, выходят в случае металлических объектов с глубины лишь до ~5 нм. Поэтому разре-

ние во вторичных электронах определяется фактически диаметром зонда и может достигать 5 нм (в лучших приборах).

Отраженные электроны, энергия которых на два-три порядка выше вторичных, выходят из областей гораздо большего объема с глубины до ~ 100 нм. Соответственно разрешение в отраженных (и поглощенных) электронах не может быть лучше 100 нм даже при существенно меньшем диаметре зонда. Рентгеновское излучение выходит практически из всего объема, в котором возбуждается, поэтому разрешение в этом сигнале много хуже, чем во вторичных и отраженных электронах—порядка 1 мкм.

Образцы для исследования в РЭМ-РМА

Толщина образцов для РЭМ в отличие от просвечивающей электронной микроскопии принципиального значения не имеет, их размеры ограничены лишь размерами держателя образца (порядка 10 мм).

При получении изображений областей разного химического состава в отраженных электронах желательно иметь хорошо полированный шлиф для исключения топографического контраста. Обязательное требование—электропроводность образца, в противном случае происходит накопление на нем заряда, что искажает изображающие сигналы. Непроводящие материалы покрывают тонким проводящим слоем (толщиной 10...100 нм), напыляя на поверхность углерод или какой-либо металл.

Для проведения рентгеноспектрального микроанализа необходимо тщательно подготавливать поверхность шлифов, поскольку наличие грубого рельефа приводит к нарушению фокусировки, что сказывается на точности количественного анализа.

Список рефератов по теме.

1. Принципиальное устройство растрового электронного микроскопа (РЭМ).
2. Принципы формирования изображения в РЭМ.
3. Разрешающая способность РЭМ

4. Применение РЭМ в физическом материаловедении.

Практическое занятие 11

Оже-электронная спектроскопия

1. Цель работы: Знакомство с основами Оже-электронная спектроскопия, с принципами работы установок для исследования материалов методом электронной оже- спектроскопии

2. План практического занятия

2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.

2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия

2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия

3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

Физические основы метода Оже-электронной спектроскопии

Различные методы спектроскопии электромагнитных излучений и спектроскопии заряженных частиц могут использоваться для диагностики состава (анализа) поверхности и приповерхностных слоев твердых тел¹. В табл.1 приведены некоторые основные методы спектроскопии, используемые для анализа поверхностных слоев твердых тел, классифицированные согласно типу частиц, используемых для возбуждения спектра и частиц - носителей информации о составе вещества.

Таблица 1. Основные методы спектроскопии, используемые для диагностики состава поверхностных слоев.

Средства возбуж- дения	Фотоны	Электроны	Ионы
Носители информации			

ФОТОНЫ	РФС (рентгеновская флуоресцентная спектроскопия)	РЭС (рентгеновская эмиссионная спектроскопия)	ИРС (ионно-рентгеновская спектроскопия)
Электроны	РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) УФЭС (ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия)	ЭОС (электронная Оже-спектроскопия)	ИОС (ионная Оже-спектроскопия)
Ионы	ЛМС (лазерная масс-спектрометрия)	ИМС (искровая масс-спектрометрия)	ВИМС (вторично-ионная масс-спектрометрия)

Методы электронной спектроскопии основаны на измерении энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности твердого тела под действием тех или иных возбуждающих факторов.

В электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) для возбуждения используется пучок электронов, называемых *первичными электронами*. Обычно применяются первичные электроны с энергией от 1 до 25 кэВ. Рассмотрим процессы, происходящие в твердом теле под действием первичных электронов. Во-первых, имеет место *упругое рассеяние электронов* на потенциале электронных оболочек атомов. Электроны, покинувшие образец после одного или нескольких актов упругого рассеяния, имеют ту же энергию, что и первичные электроны.

Часть энергии первичных электронов (рис.1) может быть передана в результате неупругого рассеяния электронам внутренних оболочек атомов, в результате чего последние, вместе с неупругорассеянными первичными электронами могут эмитироваться с поверхности твердого тела. Эти электроны называют *вторичными*, их количество в спектре быстро падает с ростом энергии.

Образовавшаяся за счет неупругого столкновения вакансии на оболочке атома через короткое время ($\tau \sim 10^{-16}$ с) заполняется электроном одного из

вышележащих уровней. Избыток энергии может пойти на испускание *рентгеновского кванта*¹ или передан третьему электрону, который может быть испущен атомом.

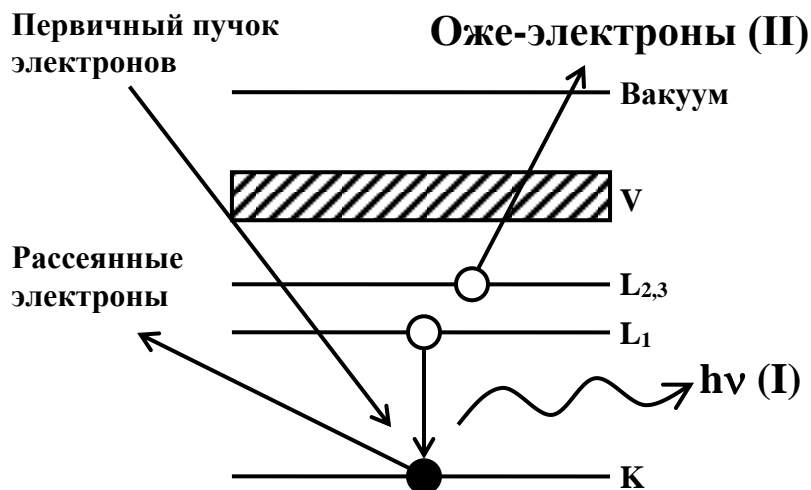


Рис.1. Схема процесса возбуждения электронов, приводящего к образованию характеристического рентгеновского излучения (I) или Оже-электронов (II)

Кинетическая энергия этого электрона зависит от разности потенциальных энергий начального (уровень K), промежуточного (L₁) и конечного состояния (L₂), поэтому спектр энергии таких электронов будет *характеристичен* для атомов каждого химического элемента.

Процесс заполнения вакансии за счет электронных переходов между внутренними оболочками атома с передачей избытка энергии третьему электрону называется *эффектом Оже*, а эти электроны – *Оже-электронами*. Таким образом, в основе метода ЭОС лежат такие процессы, как ионизация внутренних атомных уровней первичным электронным пучком, безызлучательный Оже-переход и выход Оже-электрона в вакуум, где он регистрируется при помощи электронного спектрометра.

Точно также, как и при возбуждении электронным пучком, Оже-электроны могут испускаться и в том случае, когда вакансия на внутренней

¹ Спектр эмиссии рентгеновских квантов является характеристичным и может быть использован для химического анализа; соответствующий метод называют рентгеновской эмиссионной спектроскопией

электронной оболочке атома создается под действием ускоренных ионов или за счет поглощения рентгеновского кванта с испусканием фотоэлектрона. Соответствующий метод называется Оже-спектроскопией с ионным или рентгеновским возбуждением. Эффект Оже был открыт в 1925 году Пьером Оже (P.Auger)ⁱⁱ, работавшим с рентгеновскими лучами.

На рис.2 качественно представлен типичный спектр электронов, испускаемых твердым телом под действием пучка высокоэнергетичных первичных электронов с энергией E_p . На нем обычно наблюдаются сильный пик упругорассеянных электронов с максимумом около E_p и низкоэнергетическая полоса вторичных электронов. Оже-электроны дают небольшие пики на кривой энергетического распределения $N(E)$ на сильном фоне вторичных электронов. Выделение спектра Оже-электронов на этом фоне представляет собой весьма трудную экспериментальную задачу. Метод, в котором возбуждаемые электронным пучком Оже-электроны используются для идентификации компонентов на поверхности, был предложен в 1953 году Лэндеромⁱⁱⁱ, однако широкое применение Оже-спектроскопии для химического анализа началось после 1968 года, когда Харрис предложил дифференцировать кривые энергетического распределения $N(E)$ для подавления фона вторичных и неупругорассеянных Оже-электронов^{iv}. На рис.3 в качестве примера приведен Оже-спектр серебра в интегральной и дифференциальной форме.

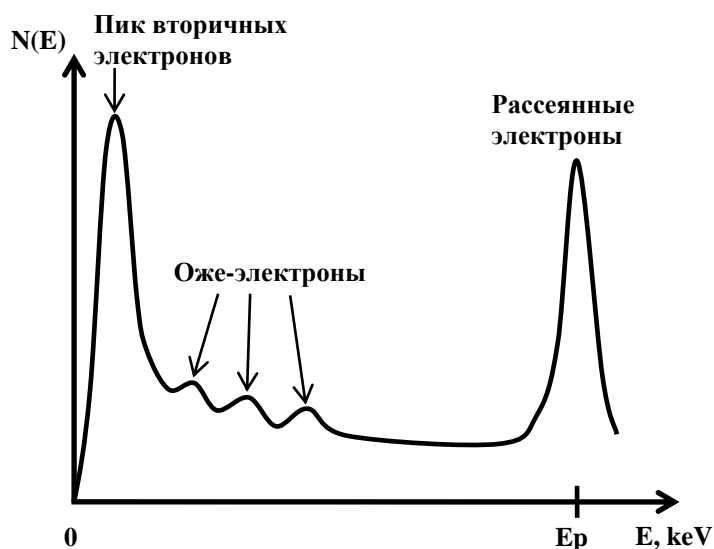


Рис. 2. Типичный спектр вторичных, рассеянных и Оже-электронов.

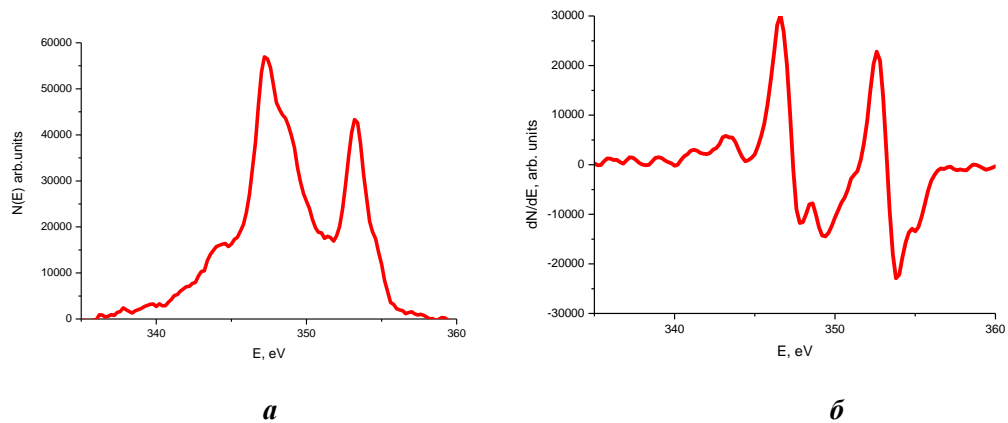


Рис. 3. Оже-спектр Ag: *a* - интегральный $N(E)$; *б* – дифференцированный dN/dE .

Рассмотрим подробнее связь энергетического положения Оже-линии в спектре с энергетическим спектром атомов вещества. Пусть первичная вакансия образовалась в К-оболочке атома, соответствующий уровень имеет энергию E_K (рис.1), и она заполняется электроном из L-оболочки, имеющим энергию E_{L1} , а разность энергии $E_{L1} - E_K$ передается электрону с уровня L_2 . Энергия Оже-электрона будет

$$E_m = E_K - E_{L1} - E_{L2} - \varphi_A, \quad (1)$$

где φ_A – работа выхода анализирующего электрода спектрометра. Рассмотренный Оже-переход идентифицируется как переход KL_1L_2 . Возможен целый ряд подобных переходов (KL_1L_1 , KL_1L_2 , $M_2M_4M_4$, ...) с разными вероятностями. Характерной особенностью метода Оже-спектроскопии является то, что энергия Оже-электронов не зависит от энергии электронов возбуждающего пучка, а определяется исключительно разницей энергий электронных уровней атомов элемента и, в некоторой степени, его химическим окружением.

В отличие от ЭОС, в методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) спектральное положение характеристических пиков фото-

электронов зависит от энергии возбуждающего рентгеновского кванта $h\nu$ и энергии уровня (например E_k), с которого выбит фотоэлектрон:

$$E_m = h\nu - E_k - \varphi_A. \quad (2)$$

Поскольку для Оже-процесса нужны, по крайней мере, два энергетических уровня и три электрона, в отдельных атомах Н и Не Оже-электроны возникать не могут. Точно так же не могут быть источниками Оже-электронов изолированные атомы Li, имеющие на внешней оболочке один электрон. Все остальные элементы могут быть идентифицированы методом ЭОС. Наиболее вероятные Оже-переходы, наблюдаемые в электронной Оже-спектроскопии, представлены на рис.4. Это переходы электронов между соседними орбиталями, т.е. серии KLL, LMM, MNN, NOO и OOO. Хотя, как говорилось выше, Оже-эффект в изолированных атомах Li невозможен, в твердом теле валентные электроны обобщены, а потому возможны переходы типа KVV с участием валентных электронов. Это позволяет определять литий методом ЭОС в различных соединениях.

Как упоминалось выше, заполнение вакансии на внутренних оболочках может происходить как с эмиссией Оже-электрона, так и с излучением рентгеновского кванта (рис.5). Вероятность релаксации в результате Оже-эмиссии превышает вероятность испускания рентгеновского кванта для относительно неглубоких уровней с энергией не превышающей ~2 эВ. Это утверждение справедливо для всех атомных уровней – К, L, М, N и т.д.

Метод ЭОС, как и другие методы электронной спектроскопии, позволяет получать информацию только о составе приповерхностных слоев образца. Причиной этого является малая средняя длина свободного пробега электронов с энергией, типичной для Оже-электронов (50 – 2000 эВ) вследствие их интенсивного неупругого рассеяния в твердом теле. Оже-электроны, отдавшие энергию на возбуждение плазменных колебаний, на возбуждение внутренних оболочек или на межзонные переходы, исключаются из наблюдаемых характеристических Оже-пиков и становятся частью почти однород-

ного фона вторичных электронов, на который накладываются Оже-пики. На рис.6 показана зависимость глубины выхода Оже-электронов от их энергии. Глубина выхода слабо зависит от вида матрицы, т.к. основные механизмы потерь включают в себя возбуждение электронов валентной зоны, а плотность валентных электронов не является сильно меняющейся функцией Z . Фактически, эмиссия за пределы твердого тела оказывается заметной только для Оже-электронов, испущенных атомами поверхности и приповерхностных слоев (2 – 5 монослоев). В силу этого, метод Оже-спектроскопии чувствителен к составу атомов на поверхности и нескольких приповерхностных слоев образца. Уже при наличии на поверхности исследуемого образца одного монослоя адсорбата, линии веществ, составляющих адсорбат, доминируют в Оже-спектре.

Метод электронной Оже-спектроскопии применяется для определения элементного состава поверхности и нескольких приповерхностных слоев атомов твердого тела. По спектру энергий Оже-электронов производится качественный элементный анализ участка поверхности, облучаемого первичными электронами, а по интенсивности спектральных линий - количественный. Также в ряде случаев он позволяет получить информацию о химических связях. Метод ЭОС, проигрывая в спектральном разрешении методам РФЭС и УФС, имеет преимущество перед ними в локальности. Благодаря тому, что диаметр электронного пучка в современных электронных пушках может быть уменьшен до 10-15 нм, а глубина выхода Оже-электронов составляет 2-5 нм, становится возможен локальный элементный анализ областей микро- и нанометровых масштабов (Оже-микроанализ).

Аппаратура и методика измерений Оже-спектра

В первых коммерческих Оже-спектрометрах (70 - 80 гг XX в.) в качестве диспергирующего элемента применялся анализатор энергии электронов типа "цилиндрическое зеркало" (АЦЗ), также часто называемый «цилиндр Веналь-

да»^v (рис. 9). Этот анализатор состоит из двух концентрических цилиндров.

Энергия электронов, проходящих через щели и попадающих в детектор, определяется напряжением между обкладками цилиндрического конденсатора U . Измерением этого напряжения осуществляется развертка спектра. Кроме него, на цилиндр подается модулирующее переменное напряжение с амплитудой $\Delta \ll U$. С помощью подачи модулирующего сигнала производится аппаратное дифференцирование спектра: сигнал, поступающий с выхода синхронного усилителя, пропорционален $dN(E)/dE$. Использование модуляционной методики позволяет значительно повысить величину отношения сигнал/шум в регистрируемом спектре.

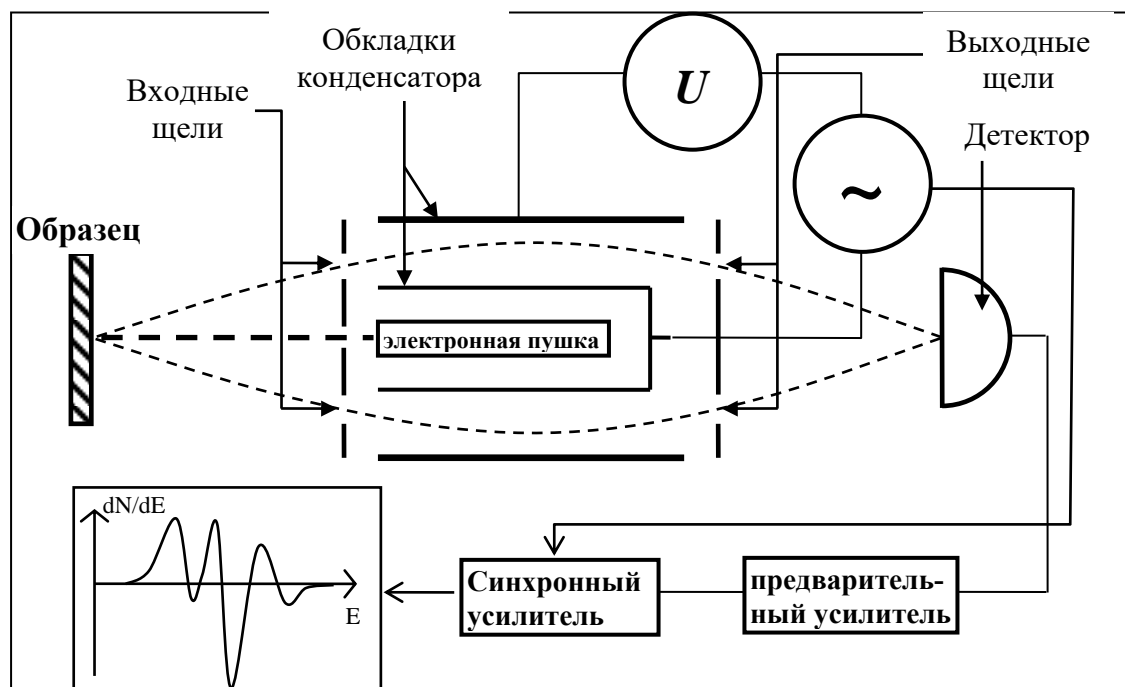


Рис.9. Схема энергетического анализатора типа цилиндра Венальда.

В современных электронных спектрометрах чаще применяется *полусферический анализатор* энергий (ПСА), схема которого представлена на рис. 10. Этот анализатор состоит из коллиматора, где электронный пучок становится параллельным и фокусируется, и полусферического конденсатора.

Уравнение анализатора выглядит следующим образом:

$$eV_0 = E \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right), \quad (4)$$

где V_0 – напряжение между полусферическими электродами, E – энергия пропускания электронов, R_1 и R_2 – радиусы внутренней и внешней сферы энергоанализатора.

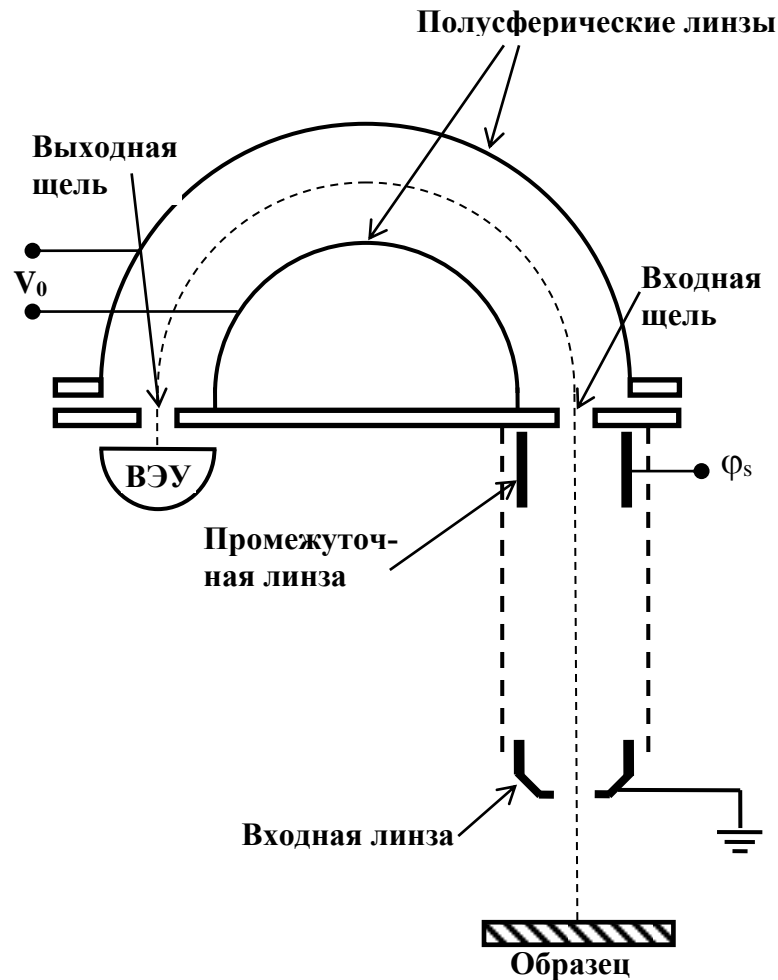


Рис.10. Схематическое изображение полусферического энергоанализатора.

Развертка спектра в полусферическом анализаторе энергий может осуществляться двумя способами. В режиме *постоянного задерживающего потенциала* между входной и промежуточной линзой подается постоянное напряжение задержки ϕ_s , а развертка по энергии электронов производится изменением напряжения между полусферами (рис. 10). Этот режим удобен для анализа электронов с малыми энергиями (до 150 эВ), так как в этом случае задержи-

вающим напряжением отсекается интенсивный пик низкоэнергетичных вторичных электронов, и, как следствие, повышается чувствительность и разрешение.

В режиме *постоянного потенциала полусферических электродов* напряжение между полусферическими электродами V_0 остается постоянным, а развертка по энергии электронов осуществляется изменением напряжения задержки. Этот режим удобен для детектирования электронов с энергиями свыше 150 эВ.

В качестве детекторов на выходе анализатора используются вторичные электронные умножители (ВЭУ). Одна из конструкций ВЭУ представляет собой свернутую в спираль стеклянную трубку (рис. 11), внутренняя стенка которой покрыта материалом с высоким коэффициентом выхода вторичных электронов. При многократном соударении электронов в ВЭУ образуется электронная лавина, которая формирует импульс тока, регистрируемый счетной электронной схемой.

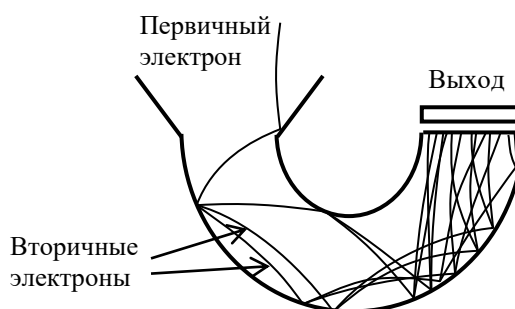


Рис. 11. Схема вторичного электронного умножителя (ВЭУ).

Импульсный, электронно-счетный режим регистрации Оже-электронов часто применяется в современных спектрометрах с компьютерным управлением. При этом получается Оже-спектр в интегральной форме $N(E)$. Для того, чтобы произвести аппаратное дифференцирование спектра, модулирующий сигнал может подаваться как между полусферическими электродами, так и на промежуточную линзу.

Основные отличия двух наиболее широко используемых анализаторов, АЦЗ и ПСА, заключаются в следующем. В АЦЗ полный телесный угол сбора электронов составляет около 1 ср, тогда как в ПСА он составляет около

10^{-2} срⁱ. Таким образом "светосила" АЦЗ примерно в 100 раз больше, чем у ПСА. Естественно, что больший угол сбора приводит к увеличению интенсивности сигнала в спектрометрах с анализатором в виде цилиндрического зеркала. Однако, разрешающая способность спектрометра с ПСА обычно в 2 – 3 раза лучше для того же отношения сигнала к шуму в спектре, чем при использовании цилиндрического зеркала.

Темы рефератов.

1. Физические основы метода оже- спектроскопии.
2. Формирование оже- спектра.
3. Типы и особенности оже- спектрометров.
4. Качественный анализ
5. Количественный анализ

Практическое занятие 12

Микрорентгеноспектральный анализ

1. Цель работы: Получение сведений о возможностях микрорентгеноспектрального анализа.
2. План практического занятия
 - 2.1. Контроль готовности студента к работе по теме практического занятия путем выборочного опроса.
 - 2.2. Выступления студентов с докладами по теме занятия
 - 2.3. Обсуждение докладов, подведение итогов занятия
3. Методические указания к проведению занятия (сведения из теории)

Количественное определение элементного состава веществ в микрообъемах является в настоящее время важным, быстро развивающимся науч-

ным направлением.

Развитие материаловедения и микроэлектроники привело к использованию в технике многокомпонентных и многофазных сплавов, композиционных материалов и сложных многослойных структур объектов микроэлектроники. Их свойства зависят не только от количества и характера распределения основных компонентов, но и от характера распределения микропримесей.

С помощью локального рентгеноспектрального анализа на поверхности шлифов или сколов можно проводить количественное определение элементов от лития до урана <в точке> с локальностью 1- 2 мкм и следить за изменением содержания практически любого элемента при средней его концентрации от 0,01—1% через каждые 1- 2 мкм.

Сущность метода заключается в следующем. В вакуумной колонне создается пучок электронов с энергией от одного до десятков килоэлектрон-вольт. Этот пучок фокусируется на поверхность образца — мишени в зонд диаметром 0,1 - 2 мкм. Электроны зонда возбуждают рентгеновское излучение атомов. Оно затем разлагается в спектр с помощью кристалла анализатора и регистрируется счетчиком квантов. Приборы для локального спектрального анализа снабжены всегда микроскопом (с увеличением >400), позволяющим на исследуемой поверхности выбрать любой участок исследования. В качестве стандартов при количественном определении элементов обычно выбирают чистые элементы или их соединения с высоким содержанием определяемых элементов. При измерениях находят отношение интенсивности аналитической линии определяемого элемента образца ($I_{обр}$) к интенсивности той же линии стандарта ($I_{см}$). Это отношение $I_{обр}/I_{см} = B_i$, связано с содержанием x_i —элемента с атомным номером Z в образце, но зависимость эта в общем случае не линейная. Установить зависимость B_i от x_i можно путем измерения величины B_i для образцов известного состава, близкого к составу анализируемого образца по всем компонентам. Однако приготовление таких образцов - задача обычно слишком сложная. Поэтому наиболее распростра-

ненный способ количественного анализа основан на введении теоретических поправок, учитывающих все факторы, приводящие к отклонению зависимости $B_i(X_i)$ от линейной.

Разный химический состав образца и стандарта приводит, во-первых, к разному поглощению и рассеянию электронов этими мишенями, что в свою очередь определяет разную эффективность возбуждения атомов i -того сорта в образце и стандарте; во-вторых, это вызывает различие в поглощении излучения аналитической линии i -того элемента в образце и стандарте; в-третьих, флуоресцентное возбуждение излучения аналитической линии i -того элемента тормозным и характеристическим излучением других элементов также различается в образце и стандарте.

Если перечисленные выше эффекты учитывать, то очевидно, что в соотношении $B_i/k = x_i$, коэффициент пропорциональности k будет зависеть от химического состава образца и стандарта. Обычно k представляют в виде $k = k_1 k_2 k_3$, где k — коэффициент, учитывающий различие в эффективности возбуждения атомов i -того элемента и различие в поглощении аналитической линии этого элемента в образце и стандарте; k_2 — коэффициент, учитывающий флуоресцентное возбуждение аналитической линии характеристическим излучением других атомов объекта, также возбужденных первичным пучком электронов; k_3 — коэффициент, учитывающий возбуждение аналитической линии тормозным (белым) излучением.

Список рефератов по теме

1. Устройство, принцип действия рентгеновского микроанализатора.
2. Качественный микрорентгеноспектральный анализ
3. Количественный микрорентгеноспектральный анализ
4. Применение микрорентгеноспектрального анализа для решения задач физического материаловедения

Библиографический список

Основная литература

1. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля : учеб. пособие / Д. Брандон, У. Каплан; пер. с англ. под ред. С. Л. Баженова, О. В. Егоровой .— М. : Техносфера, 2006 .— 384с. : ил. — (Мир материалов и технологий) .— Библиогр. в конце гл. — ISBN 5-94836-018-0 /в пер./ : 145.67.
2. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учеб. пособие для вузов / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев .— 4-е изд., перераб. и доп. — М. : МИСИС, 2002 .— 360с. : ил. — ISBN 5-87623-096-0 /в пер./ : 189.00.
3. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков : учебник для вузов / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский .— 2-е изд., перераб. и доп. — М. : МИСИС, 2003 .— 480с. : ил. — Библиогр. в конце кн. — ISBN 5-87623-018-7 /в пер./ : 566.00.
4. Бокштейн Б.С. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна. Т.1, Методы испытаний и исследования/Б.С. Бокштейн [и др.] : справочник: в 3 т. / под ред.: А.Г. Рахштадта, Л.М. Капуткиной, С.Д. Прокошкина, А.В. Супова .— М. : Интермет Инжиниринг, 2004 .— 688с. : ил. — Библиогр. в конце гл. — ISBN 5-89594-103-6 /в пер./ : 801.00.
5. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов. Т.1, Физические методы исследования металлов / Б. С. Бокштейн [и др.] : справ. пособие : в 3 т. / под ред. А. Т. Туманова .— М. : Машиностроение, 1971 .— 554 с. : ил. — Библиогр. в конце гл. — ISBN /В пер./ : 2.55.
6. Золотухин И.В. Новые направления физического материаловедения : Учеб. пособие / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней .— Воронеж : Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2000 .— 360с. : ил. — Библиогр. в конце гл. — ISBN 5-7455-1136-2 /в пер./ : 72.00.

7. Троицкий, И.В. ТулГУ. Рентгенография и электронная микроскопия : учебное пособие для вузов / И.В.Троицкий,С.С.Гончаров;под ред.Д.М.Левина;ТулГУ .— Тула : Изд-во ТулГУ, 2004 .— 98с. : ил. — (Навстречу 75-летнему юбилею ТулГУ) .— Библиогр.в конце кн. — ISBN 5-7679-0580-0 : 65.00.
8. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бригса, М. Сиха. М.: Мир, 1987. 598 с.
9. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Киев: Наукова думка, 1982.

Дополнительная литература

1. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. - М.: Металлургия, 1982. 632с.
2. Бублик В.Т., Дубровина А.Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. -М.: Металлургия, 1978. 272с.
3. Русаков А.А. Рентгенография металлов. -М.: Атомиздат, 1977. 480с.
4. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. – Тула: ТулГУ, 2003. 200с.
5. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Рентгенография и электронная микроскопия. Методические указания к выполнению лабораторных работ.— Тула: ТулГУ, 2004. 100с.

-
- ⁱ Д. Вудраф, Т.Делчар, Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989.
- ⁱⁱ Auger P., *Journ. Phys. Radium*, **6**, 205(1925).
- ⁱⁱⁱ Lander J. Auger Peaks in the Energy Spectra of Secondary Electrons from Various Materials. *Phys. Rev.*, **91**, 1382 (1953).
- ^{iv} Harris L. *J. Appl. Phys.*, **39**, 1419 (1968).
- ^v Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: Мир, 1984.