

**Podstawy dyfrakcji
promieni rentgenowskich,
elektronów i neutronów**

Rodzinie i Przyjaciółom



NR 159

Eugeniusz Łągiewka

Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, elektronów i neutronów

Redaktor serii: Nauka o Materiałach
Piotr Kwapuliński

Recenzenci
Tadeusz Bołd
Jan Dutkiewicz

Redaktor Barbara Todos-Burny
Projektant okładki Magdalena Starzyk
Redaktor techniczny Barbara Arenhövel
Łamanie Edward Wilk

Copyright © 2015 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 1644-0552
ISBN 978-83-8012-148-5
(wersja drukowana)

ISBN 978-83-8012-149-2
(wersja elektroniczna)

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Ark. druk. 13,25. Ark. wyd. 14,0.
Papier offset. kl. III, 90 g Cena 24 zł (+ VAT)

Druk i oprawa: „TOTEM.COM.PL Sp. z o.o.” Sp.K.
ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń	9
1. Wstęp	13
2. Rozpraszanie promieni rentgenowskich na pojedynczym elektronie	15
3. Rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na atomach	21
4. Wpływ długości fali (częstotliwości) na wartość atomowego czynnika rozpraszania — anomalna dyspersja	29
5. Rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na zbiorach atomów budujących materiał	34
5.1. Natężenie promieniowania rozproszonego od materiału składającego się z małych cząstek	35
5.2. Natężenie promieniowania rozproszonego od materiału o idealnie chaotycznej konfiguracji atomów — idealny materiał amorficzny	36
5.3. Rozpraszanie promieni rentgenowskich przez materiały składające się ze skupisk atomów o objętościach v	37
5.3.1. Analiza członu 2. wzoru (5.8)	39
5.3.2. Analiza członu 3. równania (5.8)	41
5.4. Rozpraszanie promieni rentgenowskich na materiałach o periodycznej budowie atomowej — materiały krystaliczne	46
5.4.1. Geometria dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej	47
5.4.1.1. Równania Lauego	47
5.4.1.2. Równanie Braggów	48
5.4.1.3. Równanie Ewalda	50
5.4.2. Natężenie refleksu dyfrakcyjnego od materiałów krystalicznych	53
5.4.2.1. Natężenie rozpraszania na komórce elementarnej sieci krystalicznej — czynnik struktury F	54
5.4.2.2. Rozpraszanie i dyfrakcja na sieci krystalicznej	55
5.4.3. Integralne (całkowe) pojęcie natężenia refleksu dyfrakcyjnego	62

6. Czynniki absorpcji w natężeniu refleksu dyfrakcyjnego	65
7. Czynniki temperaturowe w natężeniu wiązki dyfrakcyjnej	69
8. Czynniki krotności płaszczyzn krystalicznych w natężeniu refleksu dyfrakcyjnego	72
9. Natężenie refleksów dyfrakcyjnych od materiałów krystalicznych wykazujących uprzywilejowaną orientację krystalograficzną (teksturę)	75
10. Natężenie rentgenowskiego promieniowania dyfrakcyjnego od materiałów krystalicznych typu roztworów stałych	77
10.1. Natężenie promieniowania rozproszonego w przypadku tworzenia się uporządkowania bliskiego zasięgu	79
10.2. Natężenie promieniowania w przypadku rozpadu przesyconego nieuporządkowanego roztworu stałego	84
10.3. Obraz dyfrakcyjny w przypadku występowania uporządkowania dalekiego zasięgu	85
11. Rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na „supersieciach”	92
12. Obrazy dyfrakcyjne od materiałów wykazujących błędy ułożenia	96
13. Podstawy dynamicznej teorii rozpraszania promieni rentgenowskich	100
13.1. Rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego na jednej płaszczyźnie sieci krystalicznej	101
13.2. Natężenie refleksu dyfrakcyjnego w dynamicznej teorii Darwina	105
13.3. Zjawisko ekstynkcji, poprawki ekstynkcyjne	110
14. Rozpraszanie wiązki elektronowej na atomie	114
15. Geometria i natężenie wiązek dyfrakcyjnych elektronów rozproszonych na sieci krystalicznej	122
16. Natężenie obrazów dyfrakcyjnych elektronów od materiałów krystalicznych — przybliżenie kinematyczne	133
16.1. Rozpraszanie wiązki elektronowej na komórce elementarnej sieci krystalicznej	133
16.2. Rozpraszanie wiązki elektronowej na układzie komórek tworzących kryształ (kryształit) — przybliżenie kinematyczne	134
17. Wpływ niedoskonałości struktury krystalicznej na natężenie refleksów dyfrakcyjnych	140
17.1. Kontrast na dyslokacjach	141
17.2. Kontrast na błędach ułożenia i bliźniakach	142
17.3. Kontrast Moiré’a	145
17.4. Kontrast dyfrakcyjny na wydzieleniach	147
17.5. Kontrast dyfrakcyjny na nierównościach grubości próbki	149

18. Dynamiczna teoria dyfrakcji elektronów	151
19. Podstawy wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej	158
20. Dyfrakcja powolnych elektronów (LEED)	166
21. Dyfrakcja elektronów rozproszonych niesprężystie (niekoherentnie) .	174
22. Dyfrakcja neutronów	182
Literatura	191
Aneksy	195

Wykaz ważniejszych oznaczeń

e	— ładunek elektronu
Z	— liczba porządkowa pierwiastka
V	— potencjał elektryczny
m	— masa
i	— natężenie prądu
t	— czas
T	— temperatura
d_m, d_x	— gęstość metalu
E	— amplituda fali (amplituda wektora pola elektrycznego fali elektromagnetycznej)
f	— atomowy czynnik rozpraszania
F_{hkl}	— czynnik struktury
RDF	— funkcja radialnego rozmieszczenia atomów (<i>Radial Distribution Function</i>)
ρ	— właściwy opór elektryczny
a_0, b_0, c_0	— stałe sieciowe
λ	— długość fali
(hkl)	— wskaźniki płaszczyzn krystalicznych Mülera
$\{hkl\}$	— rodzina płaszczyzn
hkl	— wskaźniki refleksu dyfrakcyjnego
d_{hkl}	— odległość międzypłaszczyznowa
Θ	— kąt Bragga
2Θ	— kąt rozproszenia (kąt między wiązką padającą a dyfrakcyjną)
r_{hkl}^*	— wektor sieci odwrotnej
r_{hkl}^*	— moduł wektora sieci odwrotnej
a_0^*, b_0^*, c_0^*	— wektory jednostkowe sieci odwrotnej
k	— wektor falowy dyfrakcji (wektor dyfrakcji)
k_0	— wektor falowy wiązki pierwotnej
k_1	— wektor falowy wiązki dyfrakcyjnej

k	— moduł wektora falowego
\mathbf{S}, \mathbf{S}_1	— wektory jednostkowe kierunku wiązki pierwotnej i dyfrakcyjnej
J	— natężenie promieniowania rozproszonego
J_0	— natężenie wiązki pierwotnej
$J_{dyf.}$	— natężenie rozpraszania dyfuzyjnego promieni rentgenowskich
J_{hkl}	— natężenie refleksu dyfrakcyjnego
N	— liczba komórek elementarnych w krystalicicie
n	— liczba atomów w komórce elementarnej
x, y, z	— współrzędne atomów w komórce elementarnej
V_k	— objętość komórki elementarnej
V_A	— objętość fazy A
B, β_k, β_z	— szerokość refleksu dyfrakcyjnego odpowiednio: całkowita, związana z wielkością krystalitów i ze zniekształceniami sieciowymi II rodzaju
b	— poszerzenie aparaturowe refleksu
D	— wielkość krystalitu
$\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle$	— zniekształcenia I rodzaju
$\left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle$	— zniekształcenia II rodzaju
U^2	— zniekształcenia III rodzaju
ρ_r	— gęstość atomowa w odległości r (funkcja RDF)
ρ_0	— średnia gęstość atomowa
R_G	— promień Guinera
Θ	— temperatura charakterystyczna pierwiastka
T	— temperatura w skali Kelwina
$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)$	— masowy współczynnik absorpcji
d, x	— grubość warstwy
\mathbf{b}	— wektor Burgersa
E_k	— energia kinetyczna elektronu
E_w	— energia wiązania
ρ_d	— gęstość dyslokacji
φ	— kąt między płaszczyznami krystalicznymi
$[uvw], \langle uvw \rangle$	— tekstura osiowa (włóknista)
$(hkl)[uvw], \{hkl\} \langle uvw \rangle$	— tekstura pełna (walcowania, blach)
FIM	— jonowa mikroskopia polowa (<i>Field Ion Microscopy</i>)
EM	— mikroskopia elektronowa (<i>Electron Microscopy</i>)

TEM	— transmisyjna mikroskopia elektronowa (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
ESM	— skaningowa mikroskopia elektronowa (<i>Electron Scanning Microscopy</i>)
SAD	— dyfrakcja z wybranego obszaru (<i>Selected Area Diffraction</i>)
CBED	— dyfrakcja w zbieżnej wiązce (<i>Convergent Beam Electron Diffraction</i>)
HREM	— wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa (<i>High Resolution Electron Microscopy</i>)
RHEED	— odbiciowa wysokoenergetyczna dyfrakcja elektronowa (<i>Reflection High Energy Electron Diffraction</i>)
GIXA	— dyfrakcja pod stałym kątem padania — SKP (<i>Glancing Incidence X-ray Analysis</i>)
SAXS	— małokątowe rozpraszanie promieni rentgenowskich (<i>Small Angle X-ray Scattering</i>)
XRD	— dyfrakcja promieni rentgenowskich (<i>X-Ray Diffraction</i>)
LEED	— dyfrakcja elektronów o niskiej energii / dyfrakcja powolnych elektronów (<i>Low Energy Electron Diffraction</i>)
ND	— neutronografia (<i>Neutron Diffraction</i>)
EBSD	— dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych (<i>Electron Back Scattered Diffraction</i>)
TKL	— transmisyjna dyfrakcja linii Kikuchi (<i>Transmission Kikuchi Diffraction</i>)
ZOLZ	— zerowa strefa Lauego (<i>Zero Order Laue Zone</i>)
FOLZ	— pierwsza strefa Lauego (<i>First Order Laue Zone</i>)
HOLZ	— strefa Lauego wyższego rzędu (<i>Higher Order Laue Zone</i>)

1. Wstęp

Rozpraszanie oraz dyfrakcja promieni rentgenowskich i elektronów są obecnie podstawowymi metodami badań struktury materiałów. Rozwój konstrukcji nowoczesnych dyfraktometrów i mikroskopów elektronowych przyczynił się do powstania nowych technik tworzenia i rejestracji obrazów dyfrakcyjnych (np.: metoda stałego kąta padania, dyfrakcja z mikroobszarów, wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa czy refraktometria). Rozwijające się równolegle komputerowe systemy sterowania pracą urządzeń zwiększyły precyzję zapisu danych eksperymentalnych, co w połączeniu z powstaniem i doskonaleniem programów obliczeniowych umożliwiło stworzenie nowych metod badań struktury materiałów oraz „renesans” dotychczasowych metod analizy, które ze względu na czasochłonny aparat obliczeniowy dotąd nie mogły być powszechnie stosowane. Przykładem mogą tu być: konstrukcja przystawek do reflektometrii, techniki pomiaru przy stałym kącie padania wiązki, programy komputerowe z zakresu krystalografii elektronowej, analizy Rietviolda, analizy rozpraszania dyfuzyjnego i niskokątowego, określanie struktury komórki elementarnej, radialnej funkcji gęstości atomowej i inne.

Obecne programy komputerowe dostarczane wraz z aparaturą pozwalają niemal automatycznie przetwarzać otrzymane obrazy eksperymentalne pod względem wyznaczania niektórych parametrów struktury materiałów. Programy te stanowią ogromną pomoc, jednak tylko dla doświadczonej kadry badawczej, która interpretując otrzymane wyniki uwzględnia możliwe błędy, popełniane czy to w pracy urządzenia, czy algorytmu programu komputerowego. Wieloletnie doświadczenia dydaktyczne autora wykazały, że zajęcia prowadzone ze studentami i doktorantami w zakresie metod badań struktury materiałów z zastosowaniem profesjonalnych programów komputerowych opierają się niemal na mechanicznej analizie, bez uwzględnienia możliwych błędów programu i wiadomości o materiałach. Dzieje się tak zapewne z tego względu, że student nie zawsze rozumie podstawy fizyczne zmiany charakteru obrazu dyfrakcyjnego i możliwości błędów wynikających z pracy aparatury i stosowanych programów. Taki „komputerowy” sposób szkolenia młodej kadry naukowej i studentów utrudnia

doskonalenie zarówno metodyki badawczej, jak i aparatury oraz tworzenie nowego oprogramowania.

Biorąc to pod uwagę, wobec braku odpowiedniego podręcznika w języku polskim, autor postanowił opisać podstawy fizyczne i krystalograficzne matematycznych związków między stopniem uporządkowania struktury materiału a charakterem jego obrazu dyfrakcyjnego otrzymanego za pomocą wiązki promieniowania rentgenowskiego, wiązki elektronowej lub neutronowej. Niniejszy podręcznik powinien wypełnić istniejącą lukę w piśmiennictwie krajowym. Wspólnie z kilkoma wcześniejszymi wydaniem podręcznika *Rentgenowska analiza strukturalna* autorstwa Z. Bojarskiego i E. Łągiewki oraz monografią *Struktura, właściwości i metody badań materiałów otrzymanych elektrolitycznie* E. Łągiewki i A. Budnioka będzie stanowił pomoc dydaktyczną dla studentów i doktorantów kierunków: inżynieria materiałowa, fizyka ciała stałego, metalurgia, chemia i kierunków pokrewnych. Podręcznik ten może być także przydatny dla pracowników instytutów badawczych i kadry inżynierskiej ośrodków przemysłowych, którzy w swojej pracy zawodowej spotykają się z problemami podnoszenia jakości wytwarzanych materiałów i produktów.