

УДК 543.442.3

РАСЧЁТ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ОТ ПОЛЯ ИСКАЖЕНИЙ КРАЕВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ

Д.Г. Малыхин, В.В. Корнеева, М.П. Старолат

Национальный Научный центр «Харьковский физико-технический институт»

Украина, 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1

E-mail: malykhin@kipt.kharkov.ua

Поступила в редакцию 20 января 2009 г.

Рассмотрена дислокационная концепция неоднородных микроискажений поликристаллического материала, распределение которых, как считается, отличается от нормального закона и даёт «хвостовую» асимптотику на профиле линий рентгеновского отражения. Рассчитана модель рентгеновской дифракции от ансамбля краевых дислокаций материала. За основу взято аналитическое описание поля упругих искажений краевых дислокаций с «силами изображения», сводящими к нулю искажения на границах их окрестностей. Предложенная модель позволяет аппроксимировать профили линий отражения от материала с равномерным распределением дислокаций и получать полуколичественные расчётные значения плотности дислокаций.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: рентгеноструктурный анализ, модель, расчёт, дислокации, упругое поле, микроискажения, дифракция

Известно, что рентгеновские методы по параметрам формы линий рентгеновского отражения позволяют в качестве характеристик микроструктуры материалов определять уровень микроискажений ε и размеры D областей когерентного рассеяния (ОКР). Этому посвящено множество классических и современных работ. На основе этих характеристик существующими методами можно определять плотность дислокаций в материале. В частности, в методе Вильямсона-Смоллмена [1], отличающимся наибольшей популярностью при решении таких задач, объединяются два подхода. Один из них даёт расчёт предварительного значения плотности дислокаций по уровню микроискажений ε , второй – по размеру ОКР D . Их комбинация даёт результирующее значение ρ :

$$\rho_{\varepsilon} = K \frac{\varepsilon^2}{nb^2}; \quad (1)$$

$$\rho_D = \frac{3n}{D^2}; \quad (2)$$

$$\rho = \sqrt{\rho_{\varepsilon} \rho_D}, \quad (3)$$

где b – вектор Бюргера дислокации; n – степень неравномерности распределения дислокаций (полигонизации); D – диаметр ОКР, K – константа, связанная со свойствами материала.

Этот метод даёт значения плотности дислокаций, довольно часто совпадающие на уровне оценок с данными, определёнными методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Между тем для величины ε из формулы (1) можно отметить характеристическую неоднозначность. В ряде исследований, основанных на методе аппроксимаций [2], уровень микроискажений ε рассчитывается согласно модели нормального распределения, описываемого функцией Гаусса; микроискажения такого рода рассматриваются как однородные. В то же время в современных подходах выявляются и формально учитываются отклонения от нормального закона распределения искажений [3]. Такая неоднородность имеет выраженную «хвостовую» асимптотику, и её аналитически описывают функцией типа Коши [3–5].

Неоднородность такого характера в ряде, а может быть и в большинстве случаев, можно считать пространственной и относить её к внутренней области ОКР [5]. В таком случае она может быть связана с особенностями поля упругих искажений в окрестности дислокаций. Целью данной работы является в этой связи качественная и количественная проверка дислокационной концепции неоднородных микроискажений в материале. Это предполагается достичь путём теоретического анализа рентгеновской дифракции в поле упругих искажений кристаллической решётки одиночными дислокациями и сопоставления разработанной модели дифракции с экспериментальными профилями рентгеновских линий отражения от деформированного материала.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В качестве исходной была принята следующая формула, описывающая интенсивность дифракции от одноэлементного вещества с произвольным расположением атомов [2]:

$$I(\vec{S}) = \frac{1}{2} \sum_l \sum_j \exp[2\pi i \sin \theta (\vec{H}, \vec{r}_l - \vec{r}_j) / \lambda] \quad (4)$$

где суммирование производится по взаимно повторяющимся позициям l и j расположения атомов; \vec{H} – переменное векторное значение координаты (HKL) отражения от материала под углом θ ; \vec{r} – радиус-вектор расположения атомов; λ – длина волны рентгеновского излучения.

Далее произведен переход к форме двумерного представления с использованием безразмерных координат примитивной кубической решётки:

$$\vec{r}_{n,m} \rightarrow (u_{n,m} + n; m); \quad \vec{H} = (H + h; k), \quad (5)$$

где $u_{n,m}$ – проекция смещения атома из узла (n,m) кристаллической решётки, выраженная в долях межплоскостного расстояния; n,m – целочисленные координаты позиции узла кристаллической решётки, соответственно, в направлении вектора дифракции и вдоль отражающей плоскости; H – порядок отражения; h,k – переменные безразмерные координаты отклонения вектора дифракции от узла обратной решётки, соответственно, вдоль и поперёк вектора дифракции ($h,k \ll 1$). Переменная k фактически является малоугловым отклонением кристалла от идеально отражающей позиции.

С выполнением взаимного скалярного произведения векторов (5) и последующим исключением целочисленных величин и величин второго порядка малости формула (4) приобретает следующий вид [2,6]:

$$I(h,k) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \sum_{n',m'} \exp\{2\pi i [(u_{n,m} - u_{n',m'})H + (n - n')h + (m - m')k]\}. \quad (6)$$

Принципиальным и исключительным моментом здесь предусмотрена возможность учёта множественных малоугловых отклонений ОКР от идеально отражающего положения. Принято математически допустимым первоочередное выполнение в этой связи интегрирования по переменной k , что привело к следующему выражению:

$$I(h) = \int_{-1/2}^{1/2} I(h,k) dk = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \sum_{n',m'} \cos\{2\pi [(u_{n,m} - u_{n',m'})H + (n - n')h]\}. \quad (7)$$

Иначе говоря, только слагаемые с $m' \approx m$ дают вклад в интенсивность отражения от ансамбля ОКР с тождественной неидеальностью. Вклад этот имеет место с множителем, равным единице. В результате область суммирования резко ограничивается до множества почти «вертикальных» пар атомов. Это значительно снижает неопределённости, возникающие при суммировании по всем случайным парам и связанные со сложностью учёта смещений атомов.

Такая ограниченность повышает вес линейного приближения по $\Delta n (= n - n')$, полностью соответствующего варианту с однородными искажениями. В этом случае формула (7) представляется в следующем виде [7]:

$$I(h) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \sum_{n',m'} \cos[2\pi \Delta n (\varepsilon_{n,m} H + h)] = \sum_{n,\Delta n} A_{\Delta n}^D A_{\Delta n}^\varepsilon \cos 2\pi \Delta n h; \quad (8)$$

$$A_{\Delta n}^\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) \cos(2\pi \Delta n \varepsilon H) d\varepsilon, \quad (9)$$

где $A_{\Delta n}^{D,\varepsilon}$ – коэффициенты Фурье дифракции, соответственно, на ОКР и на микроискажениях; $f(\varepsilon)$ – функция распределения искажений ε в пространстве ОКР.

В таком приближении $f(\varepsilon)$ в формуле (9) оказывается ни чем иным, как аналогом интегрально нормированного профиля интенсивности дифракции от микроискажений:

$$i^\varepsilon(h) = f\left(\frac{h}{H}\right). \quad (10)$$

При повышенных n , казалось бы, должны ожидать видоизменения профиля – в основном, в окрестности малых h . Однако далеко не при всяких изменениях может сохраняться условие интегральной нормировки интенсивности. В этой связи от формулы (10) ожидается точность более высокая, чем это могло бы формально ожидать в рамках линейного приближения. По крайней мере, различные расчётные оценки вне линейного приближения показали, что «хвост» интенсивности (10) практически повторяет линейное приближение, и интегральная нормировка не даёт значительных численных изменений.

Ввиду всего этого задача сведена к расчёту функции распределения искажений $f(\varepsilon)$ в окрестности дислокации.

Основой для поставленной задачи взято аналитическое выражение вектора смещений \vec{u} изотропной упругой среды в окрестности краевой дислокации, полученное как общее решение уравнения упругости [8]:

$$2(1-\nu) \text{grad div } \vec{u} = (1-2\nu) \text{rot rot } \vec{u}. \quad (11)$$

Здесь подразумевается, что искажения сжатия и растяжения – нормальные искажения – порождаются дислокациями только краевой конфигурации, поскольку винтовые дислокации не дают нормальных искажений.

Общее решение уравнения (11) (и в целом уравнения Лапласа для двумерных задач) даёт любая векторная функция $W(x,y) = u_x \mathbf{j} - u_y \mathbf{k}$, происходящая из аналитической комплексной функции $W(x+iy) = u_x + iu_y$. Для такого класса векторных функций условие упругого равновесия, выраженное формулой (11), согласно свойствам аналитических функций комплексного переменного [9], выполняется на первом этапе дифференцирования:

$$\operatorname{div} W(x,y) = \partial u_x / \partial x - \partial u_y / \partial y = 0; \quad \left| \operatorname{rot} W^*(x,y) \right| = \left| \partial u_x / \partial y + \partial u_y / \partial x \right| = 0. \quad (12)$$

Из множества аналитических функций условиям, выполняющимся для окрестности краевой дислокации с вектором Бюргера b (и неким радиусом ядра r_0) – это условие существования «разреза» b на полуоси комплексной плоскости, – отвечает комплексная логарифмическая функция:

$$W(z/z_0) = \ln(z/z_0) = u_x + iu_y = \frac{b}{2\pi} \left[\ln \sqrt{x^2 + y^2} + i \arctan(y/x) - (\ln r_0 + i\varphi_0) \right], \quad (13)$$

где φ_0 – угол между вектором Бюргера и осью Y . Этот прототип взят нами за основу решения уравнения (11).

Принципиальным моментом в постановке данной задачи является введение граничных условий, отражающих эффект реального соседства краевых дислокаций в упругой среде. Предлагается в этой связи разделение однородной и неоднородной составляющей искажений на два параллельных объекта расчётов; предполагается далее исключить эффект однородной составляющей из модели неоднородного поля дислокации путём сведения к нулю искажений на границах окрестности дислокации радиуса R .

Последнее условие выполняется путём введения адекватных «сил изображения», в данном случае – с применением как прототипа квадратичной комплексной функции следующего вида:

$$W^{im}(z) = -\frac{b}{4\pi R^2} (x+iy)^2 = \frac{b}{4\pi R^2} [(y^2 - x^2) - 2ixy] = u_x^{im} + iu_y^{im}. \quad (14)$$

В результате составляющая нормальных искажений вдоль вектора Бюргера представляется в следующем виде:

$$\varepsilon_{yy} = -\frac{\partial(u_y + u_y^{im})}{\partial y} = -(u_{yy} + u_{yy}^{im}) = -\frac{b}{2\pi} \left(\frac{x}{x^2 + y^2} - \frac{x}{R^2} \right) = -\frac{b \cos \varphi}{2\pi} \left(\frac{1}{r} - \frac{r}{R^2} \right), \quad (15)$$

откуда, в частности, следует её равенство нулю на границе области ($r = R$).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ

Представляем расчёт распределения искажений и профиля дифракции для частного случая: рассматривается первый порядок отражения ($H = 1$); вектор Бюргера параллелен вектору дифракции и равен межплоскостному расстоянию.

Прежде всего, представляем оценку связи эквивалента однородных искажений u_{yy} (15), выделенных нами из основы задачи, с плотностью равномерного распределения дислокаций с учётом (2) ($n = 1$). Для этого попутно произведено линейное усреднение искажений по радиусу и квадратичное – по углу (такой способ усреднения избран для формального учёта интерференционного эффекта зон Френеля):

$$\overline{u_{yy}} = \frac{b}{2\pi} \sqrt{\cos^2 \varphi} \frac{2\pi}{\pi R^2} \int_0^R \frac{r dr}{r} = \frac{b}{\pi R \sqrt{2}} = \frac{b}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\rho_\varepsilon}; \quad (16)$$

$$\rho_\varepsilon = 4\pi \left(\frac{\overline{u_{yy}}}{b} \right)^2. \quad (17)$$

Получается выражение, близкое на уровне оценок к практическим вариантам формулы (1) [1]. Здесь, однако, если исключить хвосты распределения, возможно значение коэффициента в формуле (17) на полпорядка более высокое, чем 4π . В частности, при подстановке граничных значений u_{yy} этот коэффициент увеличивается в четыре раза.

Представляем формулу (15) в следующем виде:

$$\varepsilon = -\frac{b \cos \varphi}{2\pi} \left(\frac{1}{r} - \frac{r}{R^2} \right) = -\frac{\varepsilon_0 \cos \varphi}{2} \left(\frac{R}{r} - \frac{r}{R} \right); \quad \varepsilon_0 = \frac{b}{\pi R}, \quad (18)$$

где ε_0 – параметр поля искажений дислокаций с окрестностью радиуса R .

Далее расчёты выполнены в приведенных переменных:

$$\frac{r}{R} = \sqrt{\xi^2 + 1} - \xi; \quad \xi = \frac{q}{\cos \varphi} > 0; \quad q = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}. \quad (19)$$

Распределение $f(q)$, приведённый аналог распределения $f(\epsilon)$, с учётом (19) определено как производная по q удельного значения объёма $V(q)$ окрестности дислокации, ограниченного геометрическим местом точек, в которых приведенное значение искажений равно q :

$$V(q) = \frac{1}{2} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} r^2(\xi) d\varphi; \quad i(q) = f(q) = -\frac{1}{2V} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{d}{d\xi} [r^2(\xi)] \frac{d\varphi}{\cos \varphi}. \quad (20)$$

В результате конечная форма интегрального выражения для профиля $i(q)$ определена в следующем виде:

$$i(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{(\sqrt{q^2 + \cos^2 \varphi} - q)^2}{\cos^2 \varphi \sqrt{q^2 + \cos^2 \varphi}} d\varphi. \quad (21)$$

На рис. 1 представлен вид этой функции.

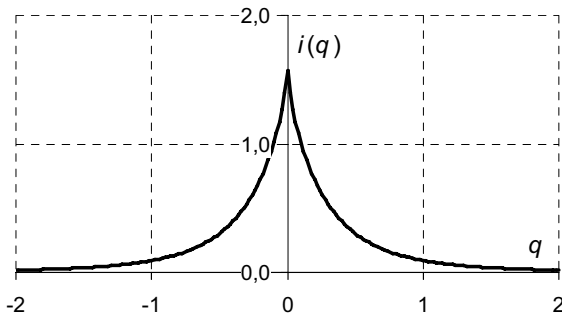


Рис. 1. Модель профиля интенсивности дифракции от окрестности дислокации ($b = d; L = 1$)

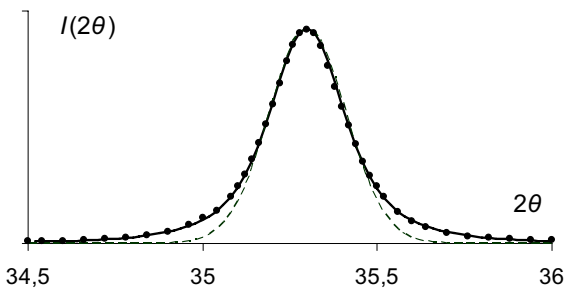


Рис. 2. Аппроксимация α_1 -профиля интенсивности рентгеновской линии (00.2) холоднодеформированной пластины гафния (чёрные точки) модельным профилем дифракции от дислокаций в свёртке с функцией Гаусса. Штриховая линия - функция Гаусса

мальной толщины образца и на последующий расчёт, значительно ниже принятого стандарта.

В способе расчёта на основании данной модели предусмотрено использование 2θ -углового аналога величины ϵ_0 (18) ($q = 1$) – параметра $k_{2\theta}$ (рад.) наклона графиков типа Вильямсона-Холла – $k_{2\theta} \cos \theta$ от $\sin \theta$ [12]. При расчёте плотности дислокаций учтено эквивалентное наличие винтовых дислокаций, вклад которых в общий уровень нормальных искажений расценивается как незначительный. В итоге, формулы расчёта имеют следующий вид:

$$\epsilon_0 = \frac{b}{\pi R} = \frac{k_{2\theta}}{2 \tan \theta}; \quad \rho = \frac{2}{\pi R^2} = 2\pi \frac{\epsilon_0^2}{b^2}. \quad (22)$$

Параметр $k_{2\theta}$ был определён по ансамблю линий (00.2), (10.3), (00.4), (10.5) и (00.6) отражения от деформированных пластин гафния. Последующий расчёт по формулам (22) дал значения плотности дислокаций в пластинах гафния $(4,1 \pm 0,5) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для деформации 5% и $(5,7 \pm 0,5) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для деформации 15%, то есть значения в два раза более высокие, чем данные электронной микроскопии, представленные как нижний предел.

Таким образом, дислокационная концепция неоднородных микроискажений в материале (на примере гафния) подтверждается качественно и полуколичественно. Данную модель и приведенный способ расчётов плотности дислокаций можно считать принципиально приемлемыми для анализа неоднородных микроискажений.

АПРОБАЦИЯ МОДЕЛИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве первого шага апробации модели было выполнено построение свёртки полученного дифракционного профиля (21) (рис. 1) с функцией Гаусса дифракции на статистическом распределении однородной составляющей микроискажений (по аналогии с функцией Фойгта [10]), что в целом предназначалось для моделирования профиля экспериментальных линий. Экспериментальным объектом апробации избраны данные дифракционных съёмки пластин гафния марки ГФЭ-1, холоднодеформированных на 5 и 15%. Для их микроструктуры, согласно электронно-микроскопическим исследованиям, оказалось характерным хаотичное распределение дислокаций при сравнительно высоких размерах ОКР. Рис. 2 демонстрирует аппроксимацию выделенного α_1 -синглета профиля линии (00.2) рентгеновского отражения от пластины. Как видно из рисунка, предложенная модель дифракции на свободных дислокациях удовлетворительно согласуется с характером неоднородных микроискажений в деформированных материалах, представленных примером пластин гафния.

Плотность дислокаций в пластине гафния на основании стандартной методики расчёта [11] данных электронно-микроскопических исследований даёт значения $2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для деформации 5% и $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для деформации 15%. При этом истинные значения плотности дислокаций считаются более высокими ввиду того, что для гафния как тяжёлого элемента ожидаемая «электронная прозрачность», влияющая на выбор фактической опти-

Источником ошибок в ряде случаев может быть неоднозначность в дислокационной микроструктуре: в первую очередь это характер неоднородности распределения дислокаций и сочетания их конфигураций в ансамбле, в том числе и их векторов Бюргера, а также геометрическая анизотропия и иногда возможные зернограницные эффекты. С условием детальной доработки – уточнением формул дифракции, учётом различных конфигураций одиночных дислокаций и их сочетаний – данный подход может пополнить комплекс методик по определению плотности дислокаций в деформированных материалах и особенностей дислокационной микроструктуры.

ВЫВОДЫ

Предложено аналитическое описание поля упругих искажений в окрестности дислокаций, отличающееся введением в расчёт «сил изображения» взаимной экранировки дислокаций.

Приведено приближённое выражение для интенсивности дифракции от искажённых когерентных областей кристалла. Приведены принцип расчёта распределения микроискажений в окрестности краевой дислокации и формула приближённого расчёта профиля интенсивности дифракции от этой окрестности. Получено конкретное решение для случая, когда вектор Бюргера равен межплоскостному расстоянию и направлен вдоль вектора дифракции.

Проверка дислокационной концепции неоднородных микроискажений в материале дала удовлетворительный результат. Показано, что рассчитанная форма профиля интенсивности дифракции от дислокаций согласуется с характером распределения неоднородных микроискажений в материале, а полуколичественные оценки плотности дислокаций приблизительно согласуются с результатами электронно-микроскопических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williamson G.K., Smallman R.E. Dislocation Densities in Some Annealed and Cold-Worked Metals from Measurements on X-Ray Debye-Scherrer Spectrum // *Phil. Mag.* – 1956. – Vol.1, №1. – P.34-46.
2. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М.: Изд. Московского университета, 1972. – 247 с.
3. Sarkar A., Mukherjee P., Barat P. Effect of heavy ion irradiation on microstructure of zirconium alloy characterized by X-ray diffraction // *Journal of nuclear materials.* – 2008. – Vol.372. – P.285-292.
4. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1961. – 604 с.
5. Соколенко В.И., Борисова И.Ф., Бутенко И.Н., Карасёва Е.В., Мальных Д.Г., Мац А.В. Рентгеновские исследования микроструктуры и текстуры циркония после больших пластических деформаций при 100 К и 300 К // *Вісник Харківського університету, сер. фізична: «Ядра, частинки, поля».* – 2008. – №823. – В. 3(39). – С. 116-119.
6. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. – Киев: Наукова думка, 1983. – 408 с.
7. Warren B.E., Averbach B.L. The separation of cold-work distortion and particle size broadening in X-ray patterns // *J. Appl. Phys.* - 1952. – Vol.23, №4. – P.497.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости. – 4 изд. – М.: Изд. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 248 с.
9. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). – М.: Изд. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1977. – 832 с.
10. Мальных Д.Г., Корнеева В.В., Гуральник Т.Ю. Разделение микроструктурных эффектов дифракции по полуширине рентгеновских линий // *Вісник Харківського університету, сер. фізична: «Ядра, частинки, поля».* – 2008. – № 808. – В. 2(38). – С. 77-80.
11. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. – М.: Мир, 1968. – 574 с.
12. Hall W.H. X-ray line broadening in metals // *Proc. Phys. Soc.* – 1949. – Vol.A62. – P.741-743.

A CALCULATION OF X-RAY DIFFRACTION ON STRAIN FIELD OF EDGE-DISLOCATIONS

D.G. Malykhin, V.V. Korniyeva, M.P. Starolat

National Scientific Center “Kharkov Institute of Physics and Technology”,

Ukraine, 61108, Kharkov, Academicheskaja st., 1,

E-mail: malykhin@kipt.kharkov.ua

The dislocation conception of nonuniform strains in polycrystalline materials which distribution as purposed distinct from normal law and give the tail-like asymptotic of X-ray line shape is examined. A pattern of X-ray diffraction on area of material with edge-dislocations is calculated. An analytic description of elastic strains field of edge-dislocations with “imaging forces” which remove the strains on boundaries of its areas is calculated. It is shown that proposed pattern allows approximating the lines shape of X-ray diffraction on a material with regular-distributed dislocations and obtaining semi-quantitative calculated values of dislocation densities.

KEYWORDS: X-ray analyses, pattern, calculation, dislocations, elastic field, strains, diffraction