

Применение математического моделирования при обработке результатов рентгенодифрактометрических исследований

Корчевский В.В. (kvv@ele.khstu.ru)

Хабаровский государственный технический университет

Показано использование численного моделирования при обработке результатов рентгеноструктурных исследований. Предложен численный метод определения параметров тонкой кристаллической структуры. Приведены результаты численных и экспериментальных исследований.

Введение

Информацию о кристаллической структуре веществ получают из анализа таких параметров угловых зависимостей интенсивности дифрагированного излучения (дифракционных линий) как угловое положение, ширина и интенсивность. Экспериментальная дифракционная линия представляет собой свертку функций, одна из которых содержит сведения о кристаллической структуре, другая – о влиянии условий испытаний на параметры дифракционных линий. Каждая из этих функций в свою очередь может быть получена путем последовательного применения операций свертывания к ряду специальных функций, описывающих определенное воздействие на профиль линии [1]. Существуют разные методы определения параметров кристаллической структуры [2, 3], в которых с целью уменьшения трудоемкости обработки использованы различного рода упрощения в представлении функций, образующих экспериментальную дифракционную линию. Однако во многих практических случаях погрешности, связанные с этими упрощениями, остаются неопределенными, что приводит к плохой сопоставимости результатов рентгеноструктурных исследований.

Возможности современной вычислительной техники позволяют предложить другой подход к проблеме устранения влияния условий на результаты рентгеноструктурных исследований, который заключается в использовании численного моделирования процесса получения дифракционной линии и привлечении численных методов для определения значений функции, входящей в свертку. Целью настоящей работы является развитие этого подхода для определения параметров тонкой кристаллической структуры по профилю дифракционных линий, полученных на дифрактометре со схемой фокусировки по Бреггу-Брентанно.

1. Описание алгоритмов

В рамках кинематической теории рассеяния рентгеновского излучения на кристаллических структурах [4, 5] зависимость дифрагированного излучения от угла отражения ("идеальную" дифракционную линию), полученную на рентгеновском дифрактометре, можно выразить уравнением

$$I(\vartheta) = I_0 K \frac{\sin^2 [N \cdot \sin 2\vartheta_0 \cdot \pi(\vartheta - \vartheta_0) \cdot \operatorname{ctg} \vartheta_0]}{\sin^2 [\pi(\vartheta - \vartheta_0) \cdot \operatorname{ctg} \vartheta_0]}, \quad (1)$$

где I_0 - интенсивность падающего излучения; ϑ - текущее значение угла отражения; ϑ_0 - брэгговский угол отражения; N - число плоскостей отражения в направлении падающего излучения; K - коэффициент, включающий в себя различные множители, определяющие

значение интенсивности дифрагированного излучения, но не оказывающие влияние на профиль дифракционной линии (типа структурного множителя, множителя поляризации и др.).

В процессе регистрации "идеальной" дифракционной линии происходит её искажение. Наиболее существенными факторами, оказывающими влияние на профиль дифракционной линии, считаются некогерентность характеристического излучения и геометрические условия получения дифракционной линии [2].

1.1. Некогерентность.

В общем виде некогерентность характеристического излучения представляет собой наличие $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ - излучений, каждое из которых обладает спектром, описываемым дисперсионной формулой [6]

$$I_{\lambda} = I_{max} \frac{\lambda_{max}^2}{\lambda_{max}^2 + \frac{(\lambda_{max}/\lambda - 1)^2}{(\lambda_{max}/\lambda_{1/2} - 1)^2}}$$

где I_{max} – максимальная интенсивность; λ_{max} и $\lambda_{1/2}$ – длины волн, соответствующие максимальной интенсивности и половине максимальной интенсивности.

Дублетность излучения приводит к тому, что дифракционная линия представляет собой суперпозицию двух линий, описываемых выражением (1). Вторая линия имеет интенсивность в два раза меньшую, чем первая, и сдвинута по оси углов относительно первой на величину междублетного расстояния, определяемого выражением:

$$\Delta\vartheta_0 = \frac{\lambda_{K_{\alpha 1}} - \lambda_{K_{\alpha 2}}}{\lambda_{K_{\alpha 1}}} \operatorname{tg}\vartheta_{0\alpha 1}, \quad (2)$$

где $\vartheta_{0\alpha 1}$ - брэгговский угол отражения, соответствующий $K_{\alpha 1}$ - излучению; $\lambda_{K_{\alpha 1}}$ и $\lambda_{K_{\alpha 2}}$ – длины волн $K_{\alpha 1}$ – и $K_{\alpha 2}$ – излучений, соответственно.

Угловую зависимость интенсивности дифрагированного некогерентного излучения можно рассматривать как суперпозицию большого количества "идеальных" дифракционных линий. Каждая из этих линий смещена по оси углов относительно брэгговского угла отражения ϑ_{0max} , соответствующего λ_{max} , на величину $\Delta\vartheta_{0\lambda}$, определяемую по выражению (2), только $\lambda_{K_{\alpha 1}}$, $\lambda_{K_{\alpha 2}}$, $\vartheta_{0\alpha 1}$ заменяются на λ_{max} , λ_i , ϑ_{0max} , соответственно. Интенсивность этой линии меньше в I_{λ}/I_{max} раз интенсивности линии, соответствующей ϑ_{0max} .

При переходе от непрерывных к дискретным значениям длин волн возникают погрешности, связанные с шагом дискретизации и конечным значением диапазона длин волн, в котором определен спектр излучения. Проведенные численные исследования показали, что, если в выбранном диапазоне длин волн содержится более 90% всей энергии излучения, и если шаг дискретизации менее 0,02 от размера этого диапазона, то отклонения значений параметров дифракционной линии от истинных не превышают 0,1 %.

1.2. Геометрические условия.

Влияние геометрических условий съемки на профиль дифракционной линии можно учесть путем численного моделирования процесса получения дифракционной линии на рентгеновском дифрактометре со схемой фокусировки по Брэггу-Брентано. Согласно этой схеме (рис.1) проекция фокуса рентгеновской трубки F и щель детектора S_2 располагаются на одной окружности, на оси которой располагается поверхность образца. Детектор D

вращается относительно оси с угловой скоростью, в два раза превышающей скорость вращения образца. В результате этого при любом угловом положении поверхности образца относительно фокуса рентгеновской трубки детектор будет находиться под углом отражения падающего на поверхность излучения.

Основная идея этого моделирования состоит в том, что фокус рентгеновской трубки F рассматривается как совокупность точечных источников. Расходящееся излучение от каждого точечного источника падает на образец O в некотором диапазоне углов отражения, определяемого расстоянием от фокуса до образца, углом поворота образца относительно фокуса, шириной щели S_1 , расстоянием от фокуса до щели S_1 и от щели S_1 до образца. Это излучение можно представить в виде набора дискретных лучей, угловое положение каждого из которых отличается от рядом расположенных на одинаковый элементарный угол. Каждый такой луч несет в себе энергию, соответствующую энергии непрерывного излучения, расположенного в этом элементарном угле. Перебирая такие лучи, проходящие через щель S_1 , для определенных точек фокуса трубки, можно получить угловое распределение интенсивности падающего излучения.

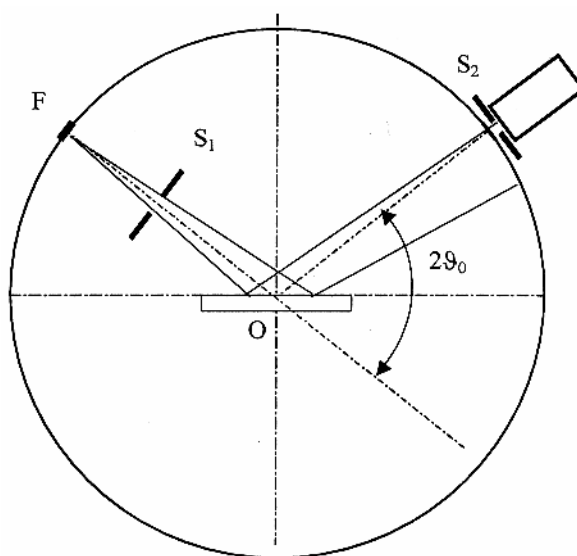


Рис. 1. Схема фокусировки по Брэггу-Брентано.

Исследуемый объект представляет собой идеально-мозаичный кристалл, состоящим из одинаковых областей когерентного рассеяния (ОКР). В рамках данной модели предполагается, что распределение ориентировок плоскостей отражения ОКР относительно облучаемой поверхности характеризуется равномерным распределением в заданном диапазоне углов разориентации. Ориентация ОКР относительно плоскости поверхности образца задается генератором случайных чисел. Если угол падения луча по отношению к плоскостям отражения некоторой ОКР соответствует углу Вульфа-Брэгга, то возникает дифрагированное излучение. Это излучение будет зарегистрировано детектором D только в том случае, если пройдет через щель детектора S_2 , имеющей заданную ширину. При моделировании сделано допущение, что пучок излучения падает только на одну ОКР. Угловое распределение дифрагированного от отдельной ОКР излучения определяется выражением (1). Только брэгговский угол отражения для такого распределения смещен относительно брэгговского угла отражения всей дифрактограммы на угол разориентации ОКР. Согласно кинематической теории рассеяния рентгеновского излучения для идеально-мозаичного кристалла сама дифрактограмма является суммой угловых распределений дифрагированных от отдельных ОКР излучений.

В результате выполнения этих операций получается теоретическая дифракционная линия, содержащая инструментальные погрешности, обусловленные немонахроматичностью

излучения и геометрическими условиями получения дифракционной линии. Согласно выражению (1) ее угловое расположение будет определяться ϑ_0 , а ширина - N в направлении падающего излучения.

1.3. Определение параметров дифракционной линии

Так как эта теоретическая дифракционная линия описывает экспериментальную, то по методу наименьших квадратов [7] можно найти значения ϑ_0 и N . Для этого диапазон углов отражения $\Delta\Theta$, в котором определена экспериментальная дифракционная линия, разбивают на четное число равных отрезков. Для концов этих отрезков находят значения интенсивности дифрагированного излучения, нормированные на площадь под этой линией. Затем для некоторого значения ϑ_{01} , находящегося внутри $\Delta\Theta$, и N_1 вычисляют по вышеизложенному алгоритму теоретические значения интенсивности дифрагированного излучения с учетом некогерентности и геометрических условий для значений углов отражения, на которые разбит $\Delta\Theta$. Эти значения также нормируются на площадь, но уже под теоретической дифракционной линией. Определяют сумму квадратов отклонения экспериментальных значений интенсивностей от теоретических $\sum \Delta^2 I(\vartheta_{01}, N_1)$. После этого значение ϑ_{01} изменяют на некоторое значение при неизменном значении N_1 и получают новое значение $\sum \Delta^2 I(\vartheta_{01+1}, N_1)$.

Если полученная сумма больше предыдущей, то изменяют направление изменения ϑ_{01} . Если уменьшается, то продолжают изменять ϑ_0 до тех пор, пока $\sum \Delta^2 I(\vartheta_{0i+1}, N_1)$ не станет больше $\sum \Delta^2 I(\vartheta_{0i}, N_1)$. Тогда шаг изменения уменьшается вдвое и меняет направление. Такой процесс продолжается до тех пор, пока шаг изменения не станет меньше заданной точности определения ϑ_0 . Затем при достигнутом значении ϑ_0 аналогичным образом меняется N . После нахождения минимальных значений $\sum \Delta^2 I(\vartheta_{0i}, N_i)$ при изменении N вышеизложенную процедуру повторяют, только в этот раз в качестве исходных значений. ϑ_0 и N берут значения, полученные в предыдущем цикле.

Как показывает опыт, в третьем и последующих циклах изменение достигнутого во втором цикле минимального значения $\sum \Delta^2 I(\vartheta_0, N)$ не происходит. Однако достигнутый минимум не всегда оказывается глобальным. Поэтому процедура поиска минимума осуществляется еще дважды, при этом исходные значения ϑ_0 и N изменяются на $\pm 5/7$ первоначального шага изменения. Окончательным результатом вычислений являются те значения ϑ_0 и N , для которых $\sum \Delta^2 I(\vartheta_0, N)$ минимально. Окончательной мерой достоверности является вероятность совпадения экспериментальной дифракционной линии с теоретической, определяемая по критерию согласия χ^2 .

Этот прием может быть использован для определения параметров синглетов, входящих в состав мультиплексной линии. В частности, для кристаллов с кубической решеткой при внешнем воздействии возможно трансформация решетки из кристаллической в тетрагональную или ромбическую. При небольших изменениях периода кристаллической решетки данная трансформация проявится в появлении двух или трех близко расположенных дифракционных линий, которые из-за конечной ширины линии могут слиться в одну. В этом случае можно предположить, что число плоскостей отражения остается неизменным, и осуществлять поиск минимума по двум или терм углам отражения.

2. Результаты численных и экспериментальных исследований

Все вышеизложенные алгоритмы были реализованы в созданной автором программе обработки дифракционных линий Dlinewid, которая позволяет строить теоретические дифракционные линии по заданным значениям ϑ_0 , N и условий получения дифракционной линии, а также по экспериментальной дифракционной линии определять ϑ_0 , N , межплоскостное расстояние, размер областей когерентного рассеяния и другие параметры дифракционной линии и кристаллической решетки. С помощью этой программы были проведены численные исследования по оценке влияния некогерентности

рентгеновского излучения и геометрических условий получения дифракционной линии на ее ширину. В качестве информативной величины использовалась ширина дифракционной линии на половине высоты максимума.

Эти исследования показали, что на ширину дифракционной линии оказывают влияние такие физические величины, как угол отражения, число плоскостей отражения, ширина фокуса и материал анода рентгеновской трубки, расстояния от фокуса трубки до образца и первой щели, ширина щелей, угол разориентации областей когерентного рассеяния. Качественно влияние большинства из них на ширину линии известно, однако для установления количественных зависимостей требуются дополнительные исследования.

При неизменных условиях получения дифракционных линий их ширина зависит от значений N и ϑ_0 . Для описания этих зависимостей было введено понятие относительного уширения линий, определяемого выражением

$$\delta_L = \frac{B_n - B_\phi}{B_\phi} \times 100\% ,$$

где B_ϕ – ширина "идеальной" теоретической дифракционной линии; B_n – ширина теоретической дифракционной линии, полученной с учетом условий испытаний.

Весь диапазон зависимости $\delta_L(N)$ можно разбить на три области в зависимости от значений δ_L . Согласно критерию ничтожно малой погрешности [9] при $\delta < 33$ уширением дифракционной линии за счет влияния условий испытаний можно пренебречь. Граница этого поддиапазона приходится на значения N от 350 до 500 в зависимости от угла отражения. При $\delta > 330$ ширина линии определяется исключительно влиянием условий испытаний. Это происходит при $N > 3000$, что соответствует размеру областей когерентного рассеяния совершенных монокристаллов. В промежутке между этими частями уширения дифрактограммы, обусловленные физическими факторами и немонахроматичностью излучения, сопоставимы друг с другом.

Угловая зависимость относительного уширения линий представляет собой кривую с максимумом, приходящимся на углы отражения $28-33^\circ$. При этом уширение линии, обусловленное геометрическими условиями, при малых углах отражения составляет более 80 % от δ_L , а при углах отражения более 70° – менее 5 %.

Эти результаты позволяют упростить обработку результатов рентгеноструктурных исследований. Если $N < 350$, то экспериментальную дифракционную линию можно считать "идеальной" и при нахождении значений параметров дифракционной линии, характеризующих кристаллическую структуру, не нужно учитывать влияния условий получения дифракционной линии. В диапазоне значений N от 400 до 3000 для дифракционных линий, полученные при углах отражения выше 70° , можно пренебречь влиянием геометрических условий. Во всех иных случаях при обработке результатов рентгеноструктурных исследований необходимо учитывать все условия получения дифракционных линий. При $N > 3000$ экспериментальная дифракционная линия отображает угловую зависимость дифрагированного излучения, ширина которой обусловлена только влиянием условий ее получения.

Следует обратить внимание на то, что приведенные выше значения N зависят от ширины эффективного фокусного пятна рентгеновской трубки, который в данных исследованиях равен 0,01 мм.

Численный метод определения параметров дифракционных линий, реализованный в программе Dlinewid, была апробирован при обработке дифракционных линий монокристалла кварца и конструкционной стали 30ХГСНА. Образцы из стали были термически обработаны. Часть образцов подвергали отжигу с медленным охлаждением, оставшиеся – закалке от 880°C в масле с последующим отпуском при 270°C . Дифракционные линии были получены с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-1 в железном K_α - излучении

при использовании рентгеновской трубки БСВ8 при ширине эффективного фокусного пятна 0,01 мм.

Полученные дифракционные линии показаны на рис. 2 в виде зависимостей отношения интенсивности к интегральной интенсивности, равной площади под дифракционной линией. На этом рисунке кружочками представлены экспериментальные дифракционные линии, а непрерывными - теоретические. В таблице 1 приведены рассчитанные численным методом значения параметров дифракционных линий: брэгговского угла отражения, соответствующего $K_{\alpha 1}$ - излучению $\vartheta_{0\alpha}$; числа плоскостей отражения N , а также индексы дифракционных линий и вероятность совпадения экспериментальной дифракционной линии с теоретической P . Эти значения получены при следующих условиях: для кварца учитывались влияние немонахроматичности и геометрических условий; для отожженной стали - только влияние немонахроматичности; для закаленной стали влияние немонахроматичности и геометрических условий не учитывалось.

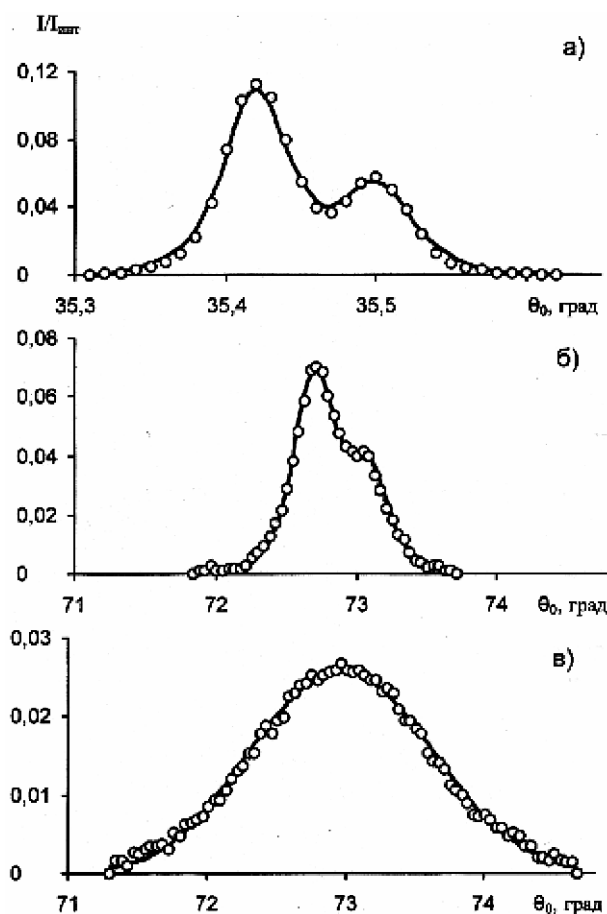


Рис.2. Дифракционные линии кварца (а), отожженной стали (б), закаленной стали (в).

Обработка дифракционных линий отожженной стали с учетом всех инструментальных факторов показал, что значения N отличаются от указанных в таблице не более чем 2,8 %. Значение такой же погрешности, полученное в результате численных исследований, составило 1,9%. Для закаленной стали аппроксимация экспериментальной дифрактограммы односинглетной линией не позволила получить вероятность совпадения P больше 0,83 даже с учетом влияния всех условий испытаний. При этом различия в N , полученных с учетом условий и без него, не превышали 1%. И только представление дифракционной линии в виде трех перекрывающихся линий, смещенных на небольшие углы относительно друг друга, позволило получить практически полное совпадение экспериментальной и теоретической линий. Оценка влияния условий получения

дифракционных линий на параметры мультиплексной линии показала, что максимальное отклонение N не превышает 1,6 %, а ϑ_0 - 0,02%.

Таблица Значения параметров дифракционных линий для разных материалов

Материал	Кварц	Отожженная сталь	Закаленная сталь
N	4323	576	144
$\vartheta_{0\alpha}$	35,42	72,70	72,32 72,88 73,25
P	0,96	0,98	0,999

Заключение

Использование методов математического моделирования при обработке результатов рентгеноструктурных исследований позволяет значительно уменьшить влияния условий испытаний на параметры дифракционных линий. Несмотря на то, что в работе рассматривались только монохроматичность характеристического излучения и геометрические условия получения дифрактограммы, сам подход позволяет учесть и другие факторы.

Численное моделирование процесса получения дифракционной линии на рентгеновском дифрактометре со схемой фокусировки по Бреггу-Брентанно показало, что ширина дифракционной линии зависит от угла отражения, числа плоскостей отражения, ширины эффективного фокуса рентгеновской трубки, расстояния от фокуса трубки до образца и первой щели, ширины щелей, угла разориентации областей когерентного рассеяния.

На основе моделирования процесса получения дифракционной линии предложен численный метод определения размеров ОКР и микроискажений кристаллической решетки по одной линии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963, 357 с.
2. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977, 480 с.
3. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Московский ин-т стали и сплавов, 1994. 328 с.
4. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: изд-во МГУ, 1978, 278 с.
5. Васильев Д. М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Metallургия, 1977, 248 с.
6. Блохин М. А. Физика рентгеновских лучей. М.: Гостехтеориздат, 1953, 455 с.
7. Зоркальцев В. И. Метод наименьших квадратов. Новосибирск: Наука, 1995, 218 с.
8. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1968, 720 с.
9. Сергеев А. Г., Крохин В. В. Метрология. М.: Логос, 2000, 408 с.