

УДК 536.42

© 1990

## ТЕМПЕРАТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСКАЖЕНИЯ РЕШЕТКИ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ АЛЮМИНИЯ И ГРАФИТА

А. А. Сидорович, А. И. Слуцкер, С. Н. Журков

Измерены дифракционные контуры рефлексов поликристаллов алюминия и графита в диапазоне температур 80—500 К. Обнаружено увеличение полуширины контура рефлекса с понижением температуры, связанное с повышением уровня искажений для графита и алюминия. Названы возможные причины наблюдаемых изменений искажений как статического, так и динамического характера.

Рентгенодифракционное исследование кристаллических решеток в широком диапазоне температур позволяет получить информацию о температурной динамике решеток, которая проявляется в тепловом расширении (сжатии), структурно-фазовых переходах и т. д. В данной работе рассматривается вопрос об обратимых изменениях искажений в кристаллических решетках алюминия и графита при варьировании температуры в диапазоне 100—500 К. Количественно оценка искажений проводилась по измерению дифракционной ширины рентгеновских рефлексов.

Рентгенодифракционные измерения выполнялись на излучении  $\text{CuK}_\alpha$  при щелевой коллимации. Собственный угловой размер первичного пучка на полувысоте варьировался от 4 до 10 мин. Для регистрации дифрагированного излучения применялся рентгеновский координатный детектор (РКД-1) с разрешением 150 мкм, что позволяло варьировать эквивалент приемной щели в пределах 3—10 мин. Использовались поликристаллические образцы алюминия толщиной 200—300 мкм и графита толщиной 400—900 мкм. Угловые размеры рефлекса на полувысоте находились в пределах 10—40 мин. Можно было подобрать условия эксперимента так, что инструментальные поправки, вводимые для получения дифракционной ширины, оказываются малыми.

Для графита выделение из дифракционной ширины рефлекса фактора размера кристаллита и фактора искажений проводили по формуле гауссова смещения [1]

$$(\Delta\varphi_d)^2 = (0.93\lambda/L \cos \theta_m)^2 + (4\beta \operatorname{tg} \theta_m)^2, \quad (1)$$

$\Delta\varphi_d$  — дифракционная ширина рефлекса на полувысоте;  $\theta_m$  — брэгговский угол, отвечающий центру тяжести интенсивности соответствующего рефлекса;  $L$  — размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном данной системе плоскостей;  $\beta$  — показатель искажений решетки в этом же направлении;  $\lambda$  — длина волны излучения.

Для температурных измерений использовали вакуумный термостат, разработанный в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР.

Температуру измеряли и поддерживали с точностью до 1°. Изменения температуры производились ступенчато. Переход от одной температуры измерения до другой шел со скоростью 1 град./мин, причем на каждой температуре перед началом измерения образец выдерживался в течение 10 мин. Образцы алюминия были предварительно отожжены при 700 К в течение 2 ч для устранения изменения структуры в процессе измерения.

Температурные измерения образцов проводились как при повышении температуры от азотной и выше, так и при понижении от высокой до азотной.

Для графита измерялись угловые контуры рефлексов 110 и 220, первый и второй порядки отражения, а также контур рефлекса 101.

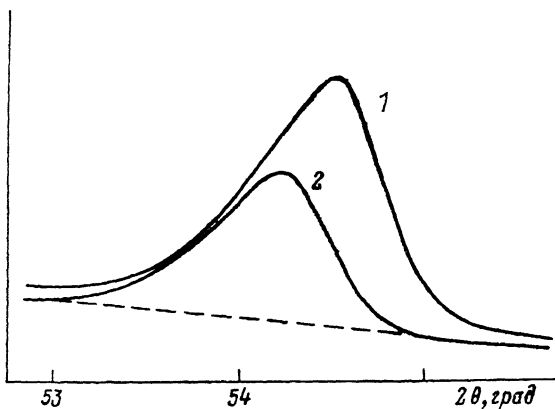


Рис. 1. Графит поликристаллический. Рефлекс 220.

Для алюминия измерялись контуры рефлексов 111 и 222. На рис. 1 показан рефлекс 220 графита, а на рис. 2 — рефлекс 222 алюминия. Один контур соответствует температуре 80 (1), другой — 475 К (2). Контур рефлексов приведены без внесения поправок. Видно, что температура влияет на все три характеристики рефлекса: угловое положение центра рефлекса  $2\theta_m$ , интенсивность и угловую ширину  $\Delta\varphi_{1/2}$ . Значения изменения углового положения позволяют по формулам  $\varepsilon(T) = -\Delta\varphi(T)/$

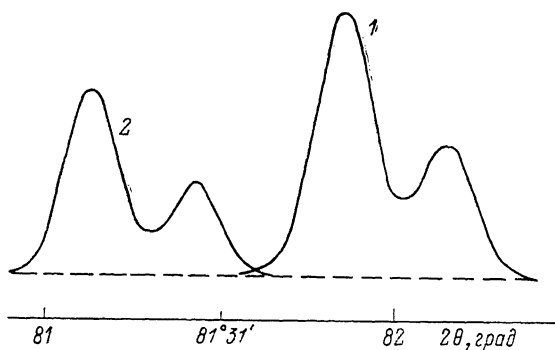


Рис. 2. Алюминий поликристаллический. Рефлекс 222.

$2 \lg \varphi_{1/2}$ ,  $\alpha(T) = d\varepsilon(T)/dT$  получить значения коэффициентов теплового расширения решеток алюминия и графита. Полученный температурный ход коэффициентов теплового расширения как по первому, так и по второму порядкам отражения для всех рефлексов совпадает с литературным для данного температурного диапазона [2].

Анализ изменения интенсивности рефлексов (изменение амплитуд колебаний атомов) здесь не рассматривается. Для определения угловой ширины рефлексов на полувысоте необходимо учитывать угловой фон рентгеновской дифракции. Определение интенсивности фона проводили по далеким участкам крыльев (штриховые линии на рис. 1, 2).

На рис. 3 показано изменение угловой ширины рефлексов 110 и 220 графита (рефлексы, отвечающие межслоевым расстояниям) для первого (1) и второго (2) порядков отражения в диапазоне температур 100—500 К. Подчеркнем, что температурные изменения ширины рефлексов полностью

обратимы, не зависят от того, меняется температура от низкой к высокой или наоборот, и идентичны при многократных циклах.

Из рис. 3 видно, что угловая ширина рефлексов возрастает при понижении температуры. Возрастание угловой ширины с уменьшением температуры составляет примерно 10 %. Используя формулу гауссова смещения (1) и рис. 3, можно получить данные о поперечных размерах и ис-

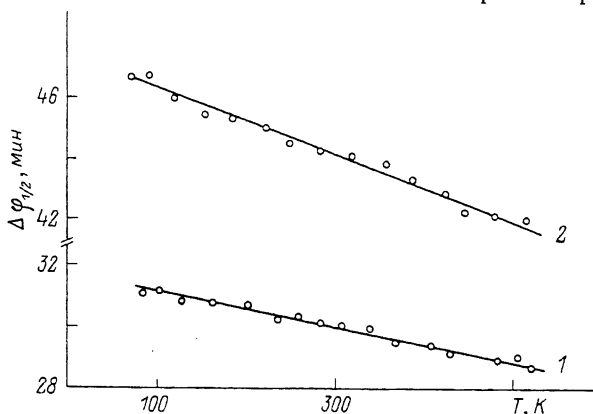


Рис. 3. График. Температурная зависимость угловой ширины рефлексов 110 (1) и 220 (2).

кажениях решетки кристаллитов графита (рис. 4). Из этого рисунка видно, что размеры кристаллитов практически не меняются с температурой. С учетом ширины первичного пучка размеры кристаллита составляют примерно 20 нм. Наблюдаемое изменение ширины рефлекса с температурой связано с изменением искажений решетки  $\beta$ . Уровень этих искажений составляет  $2.5\text{--}3.5 \cdot 10^{-3}$ .

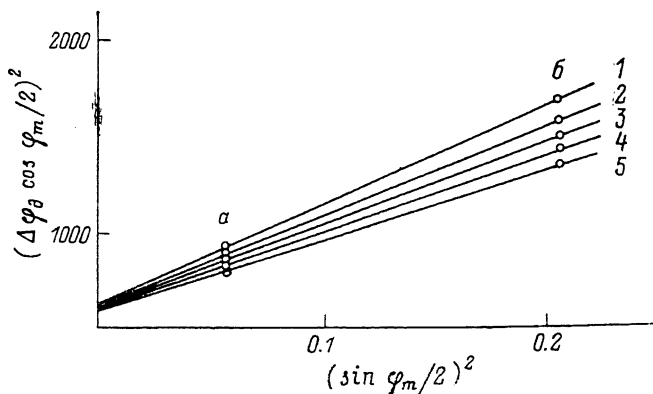


Рис. 4. График. Пересчет данных рис. 3 по формуле гауссова смещения (1) для двух порядков отражения: 110 (а) и 220 (б).

$T, K: 1 - 100, 2 - 200, 3 - 300, 4 - 400, 5 - 500$

Были проведены также измерения рефлекса 101 (отвечает межплоскостным расстояниям вдоль слоев). Измерения проводились только на первом порядке отражения (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Оказалось, что угловая ширина этого рефлекса от температуры не зависит. По-видимому, и на втором порядке отражения (для измерения надо использовать излучение  $\text{MoK}_\alpha$ ) угловая ширина не будет зависеть от температуры, так как подобное отсутствие зависимости обнаружено в работе [3] для полиэтилена по направлению вдоль осей молекул. Поскольку кристаллы полиэтилена построены из цепей, а кристаллиты графита — из слоев плоскостей, свя-

занных слабыми силами, то вполне очевидно, что и типы колебаний решетки для них будут подобны. Изменение угловой ширины рефлексов, отвечающих межцепным расстояниям, и соответствующих искажений в полиэтилене в несколько раз превышает эти величины у графита. Отметим также, что для продольного направления в кристаллитах как графита, так и полиэтилена характерен малый и отрицательный по знаку коэффициент теплового расширения. Можно предполагать, что в продольном направлении и у графита, как и полиэтилена [3], должен быть низкий уровень искажений. Тогда для графита оправдана оценка величины кристаллитов в продольном направлении по одному порядку отражения, которая составляет примерно 20 нм.

На рис. 2 показан рефлекс 222 алюминия при температурах 80 и 475 К. Изменение полуширины от температуры, измеряемое по составляющей  $K_{a1}$  (рис. 5), около 10 %.

Следует отметить, что на первом порядке отражения из-за инструментальных условий (угловое расстояние между составляющими  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  около 5 мин) измерение изменения угловой ширины с температурой затруднено.

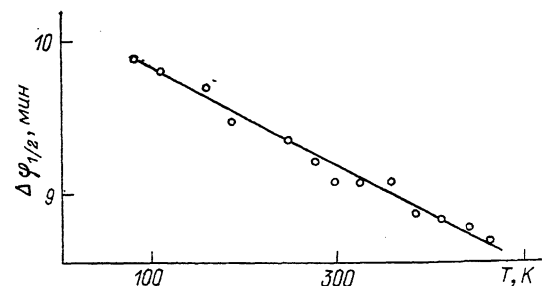


Рис. 5. Алюминий. Температурная зависимость угловой ширины рефлекса 222.

Поскольку изменение полуширины наблюдаемых рефлексов связано с изменением искажений второго рода [4], которое заключается в нарушении дальнего порядка, т. е. в отклонении от среднего значения межплоскостных расстояний в различных участках кристаллитов (блоков) и в разных кристаллитах (блоках), то имеются две возможные причины

для объяснения наблюдаемого изменения искажений. 1) У алюминия и графита в измеряемых направлениях (кроме 101 у графита) значителен коэффициент температурного расширения (изменение межплоскостных расстояний достигает процента в измеряемом диапазоне температур) и из-за дефектности расширения происходит неравномерно. Дефекты с понижением температуры становятся как бы контрастнее. 2) В качественном отношении причина может быть связана не столько со структурно-статическим фактором, сколько с температурно-динамическим. Если рассматривать твердое тело в дебаевском приближении как набор осцилляторов с разными частотами [5], то при низких температурах мы будем иметь возбужденными лишь длинноволновые колебания (вследствие малости их энергии по сравнению с коротковолновыми). С ростом температуры растет количество возбужденных коротковолновых колебаний, которые нивелируют общую картину. Длинноволновые колебания приводят к возможности появления в данные моменты времени как бы «растянутых» и «сжатых» кристаллитов (блоков) либо их участков. Такой характер колебаний решетки приведет к тому, что на дифракционной картине может появиться уширение дифракционных максимумов с понижением температуры.

Высказанные соображения, разумеется, нуждаются в дальнейшем анализе.

Изучение температурных зависимостей не только углового положения и интенсивности рентгеновских рефлексов (что ведется давно), но и угловой ширины рефлексов позволяет детализировать вопросы динамики как анизотропных, так и изотропных кристаллических решеток.

## Список литературы

- [1] Гинье. Рентгенография кристаллов. М., 1961.
- [2] Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М., 1974.
- [3] Дадобаев Г., Слуцкер А. И. // Высокомол. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 30—33.
- [4] Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М., 1963.
- [5] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., 1978.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
20 октября 1989 г.

---