

A röntgendiffrakciós spektrum mint a mikroszerkezet ujjlenyomata

Groma István, Lendvai János, Ungár Tamás (ELTE Fizikai Intézet Anyagfizikai Tanszék)

Röntgen vonalprofil-analízis

Röviddel a röntgendiffrakció felfedezése után, az 1920-as években meglepetést okozott, hogy képlékenyen alakított fémek diffrakciós spektruma nem teljesen elmosódott diffúz szórást, hanem viszonylag éles maximumokat mutat. A hibátlan, tökéletesen szabályos kristályok diffrakciós maximumai, az ún. kinematikus szórás feltételeinek a teljesülése mellett, végtelenül éles delta-függvények. A valódi kristályos szerkezetnek a „tökéletestől” való bármilyen eltérése azt eredményezi, hogy a diffrakciós maximumok intenzitáseloszlása eltér a delta-függvény típusútól. Ezeknek a viszonylag éles maximumoknak az igazán éles, delta-függvényszerű diffrakciós maximumoktól való eltérése az a jelenség, amit röntgen vonalszélesedésnek nevezünk, és aminek vizsgálatával az ún. vonalprofil-analízis foglalkozik. A kristályszerkezetnek a „tökéletestől” való eltéréseit összefoglalóan mikroszerkezetnek nevezzük, és különböző kristályhibákkal jellemezzük. A leggyakrabban előforduló kristályhibák a rácslyukak (vakanciák), a külső és belső határfelületek (szemcse-, fázis-, doménhatárok), a képlékeny deformációval kapcsolatos vonalhibák, a diszlokációk stb. A vonalprofil-analízis célkitűzése az, hogy mind kvalitatívan, mind kvantitatívan kapcsolatot teremtsen a diffrakciós spektrum tulajdonságai és a mikroszerkezet elemei között. Ha ez a kapcsolatteremtés sikeres, akkor azt mondhatjuk, hogy a diffrakciós spektrum, mint vonalprofilok összessége, a mikroszerkezet „ujjlenyomata”.

A mikroszerkezet vizsgálatának általánosan elterjedt direkt módszerei a különböző elektronmikroszkópiai eljárások, nevezetesen az átvilágító vagy transzmissziós (TEM), illetve a pásztázó vagy scanning (SEM) elektronmikroszkópia. A röntgen vonalprofil-analízis (RVA) sok tekintetben alternatív, ugyanakkor kiegészítő módszere a mikroszerkezet vizsgálatának. A szemcseméret például meghatározható mind a TEM, mind a RVA módszerével. Igen sok esetben a két módszer eredményei kitűnő egyezést mutatnak. Ionos vagy kovalens kristályok szubmikron méretű laza poraiból álló minták esetén az egyezés igen jó. Vizsgálataink szerint ugyancsak nagyon jó az egyezés számos különböző módszerrel előállított nanoszerkezetű anyag esetén a kétféle módszerrel meghatározott szemcseméret-értékek és szemcseméret-eloszlások között. Ugyanakkor vannak jól definiálható esetek, amikor a TEM kristallit, illetve szemcseméret-értékek határozottan és jelentősen nagyobbak, mint amikor a RVA módszere szolgáltat. Részletes vizsgálataink azt mutatják, hogy ezen utóbbi diszkrépanciának jól meghatározható fizikai oka van, és ebben az értelemben maga a diszkrépancia további értékes információt szolgáltat a mikroszerkezet további finomabb részleteinek a feltárásához. Megmutatható ugyanis, hogy a diszlokációk rendeződhetnek olyan cella- vagy szubszemcse-konfigurációba, ahol a szomszédos szubszemcsék között nincsen orientációkülönbség, mégis eltolódnak egymáshoz képest a szomszédos tartományok kristályrácsai. Ez az eltolódás egy olyan fázistolást jelent, ami megszünteti a röntgenszórás koherenciáját, így ezek a szubszemcsék felelnek meg a röntgenes szemcseméret objektumainak. Ugyanakkor az elektronmikroszkópban ezek a tartományok nem különböztethetők meg mint különálló szubszemcsék. A TEM és RVA közötti diszkrépancia tárgykörébe tartozik az az újlag felfedezett interferenciajelenség, amelynek elsődleges megjelenési formájában a TEM szemcseméret – éppen ellenkezőleg, mint az iménti példában – lényegesen kisebb, mint amit a RVA alapján kapnánk. Sikertelen megmutatnunk, hogy a jelenség magyarázata egy, a mikroszerkezet speciális jellege által kiváltott röntgen-interferencia, ami jelentős vonalkeskenyedést okoz.

A szemcseméret meghatározása mellett a RVA másik igen fontos alkalmazási területe az ún. mikrodeformációk meghatározása. Mikrodeformációnak nevezzük általában az olyan deformációkat, amelyeknek a térbeli átlaga zérus. Tipikusan ilyen az inhomogén deformációs teret létrehozó kristályhibák deformációja, amelyeknek a prototípusát képezik a diszlokációk. A diszlokációk a kristályos anyagok mikroszerkezetében talán a legfontosabb szerepet játszó kristályhibák. Meghatározó szerepük van a szilárdság és a képlékenység kialakulásában, és szinte elkerülhetetlenül jelen vannak a kristályos anyagok szinte valamennyi formájában. Az elektronmikroszkópban a diszlokációk kontrasztja átlapolóvá válik, amikor azok sűrűsége (az egységnyi térfogatban található diszlokációvonalak hosszának összege) meghaladja a mintegy 10^{14} m⁻² értéket. Ilyen és ennél nagyobb diszlokációsűrűségek esetén a RVA szinte az egyetlen igazán megbízható módszer, amellyel diszlokációk sűrűségét, azok térbeli fluktuációját és még további számos tulajdonságát, mint például a dipól polarizációt vagy az általuk okozott belső feszültségeket, vizsgálhatjuk, illetve meghatározhatjuk. Ezeket a vizsgálatokat az utóbbi évtizedekben elért elméleti eredmények tették lehetővé, amelyekhez az ELTE Anyagfizikai Tanszékén (korábbi nevén Általános Fizika Tanszék) dolgozó kutatók jelentősen hozzájárultak (Ungár et al., 1984; Groma et al., 1988; Ungár et al., 1989). Az elméleti eredmények alapján kidolgozott új kiértékelési eljárások teszik lehetővé, hogy a szemcse- és a diszlokációszerkezet számos fontos paramétere RVA segítségével nagy pontossággal meghatározható (Révész et al., 1996; Ungár et al., 1998; Borbély et al., 2001).

Összefoglalóan azt mondhatjuk, hogy a diffrakciós kép tartalmaz olyan információkat a kristályos anyagok mikroszerkezetéről, amelyek alapján a kristallitméretet és a deformációs típusú kristályhibákat meghatározhatjuk. Az alábbiakban néhány példát mutatunk a módszer alkalmazására.

Az ókori egyiptomi szemfestékek gyártási technológiájának felderítése

Az egyiptomi királyságok korából származó sírokból kicsiny kerámia-, fa- vagy nádfiolákban rengeteg különböző kozmetikum került elő, amelyeknek jelentős része jól konzerválódott, megőrizve azt az állapotot, amelyben több ezer évvel ezelőtt előállították őket. A párizsi Louvre régészei és krisztallográfusok egy csoportja szinkrotron mellett végzett pordiffrakció alapján megállapította, hogy a 2-3000 éves egyiptomi szemfestékek egyik legáltalánosabb alapanyaga, a világítóan fekete ólomszulfid (PbS), ásványi nevén galenit. Ezt követően a Louvre kutatóival közösen azt a kérdést kívántuk megválaszolni, hogy milyen fejlettségi szinten dolgoztak a kozmetikumokat előállító kézművesek az ősi Egyiptomban (Ungár et al., 2002). Tiszta PbS mintákat különböző ideig golyós malomban őrltünk, és ezeket a porokat szobahőmérséklet és 800 °C között különböző hőmérsékleteken hőkezeltük. Az így előállított mintasorozat minden egyes tagján az RVA módszerével meghatároztuk a szemcseméretet és méreteloszlást, valamint a diszlokációsűrűséget. Ugyanezt a RVA-t elvégeztük mintegy 10-12 régészeti szemfestékmintán is. A mesterséges minták szemcseméret és diszlokációsűrűség paraméter mátrixába beillesztve az archeológiai szemfestékminták megfelelő paraméterértékeit, jó közelítéssel meg tudtuk állapítani, hogy az egyiptomi kézművesek milyen mértékben őrlték, illetve milyen hőmérsékleteken hőkezelték a kozmetikumokhoz használt ásványi anyagaikat.

Az 1. ábra a diszlokációsűrűséget mutatja a térfogatra átlagolt szemcseméret függvényében. A nyitott szimbólumok a tíz percig, illetve 1, 2 és 12 óra őrléshez és azt követő, különböző hőmérsékletű hőkezelésekhez tartoznak. A csúcán álló nyitott négyszög egy szitált mintának felel meg. Az régészeti minták megfelelő paraméterértékeit kereszttel jelöltük. Megfigyelhető, hogy a régészeti minták két nagyobb csoportban különülnek el. A megvizsgált régészeti szemfestékmintáknál alkalmazott legvalószínűbb őrlési és hőkezelési eljárásokat figyelembe véve megállapítható, hogy az A tartományhoz tartozó régészeti minták a szobahőmérsékleten 10-60 percig őrlt laboratóriumi mintához állnak legközelebb. A B tartományhoz tartozó régészeti minták pedig a szitált, valamint a rövid ideig, mintegy tíz percig őrlt és 300 °C-nál nem magasabb hőmérsékleten hőkezelt laboratóriumi minták állapotaihoz állnak közel. Eredményeink alapján megállapítható, hogy az ősi Egyiptomban kozmetikumokkal foglalkozó kézművesek nem alkalmaztak sem különösebben bonyolult, sem pedig különösebben fáradtságos technológiai eljárásokat az igen változatos szín- és csillogáshatásokat mutató szemfestékek előállításánál.

Az alsó földkéreg felső rétegeiben található MgSiO₃ perovszkit plaszticitása

Mind a felső, mind az alsó földkéreg állandó mozgásban van. Az egymás fölé, alá és mellé kerülő kéreglemezek, illetve kőzetdarabok egymáshoz illeszkedése csak jelentős alakváltozások révén mehet végbe. A mélyebben fekvő kéregtartományok plasztikus tulajdonságait csak laboratóriumi körülmények között szintetizált mintákon és a mélyen fekvő nyomás- és hőmérsékleti viszonyok laboratóriumi beállításával tudjuk vizsgálni. Az alsó földkéreg felső rétegeiben, ami mintegy 800 km mélységnek, 25 GPa nyomásnak és 1400 °C hőmérsékletnek felel meg, a kéreganyag egyik fő komponense a (Mg,Fe)SiO₃ perovszkit. Az ortorombos perovszkit plasztikus viselkedésének megértéséhez a csúszási rendszereket és az aktív Burgers-vektorokat kell meghatározni. Szobahőmérsékleti, környezeti körülmények közé befagyasztható geológiai minták esetében ennek szokásos módja a Burgers-vektor analízis a transzmissziós elektronmikroszkópia módszerével. Az 1400 °C-on 23 GPa mellett szintetizált MgSiO₃ perovszkit környezeti körülmények közé jól befagyasztható, de az elektronmikroszkópban, az elektronsugár hatására azonnal amorfizálódik. A problémát a RVA módszerével oldottuk meg (Cordier et al., 2004). Az MgSiO₃ perovszkitot a németországi Bayerisches Geoinstitut nagynyomású laboratóriumában szintetizáltuk. A mintegy 1 mm átmérőjű minta 5-6 kristallitból állt. Kiválasztottuk az egyik 0,4 mm átmérőjű kristallitot, amelynek meghatároztuk az orientációját, majd kétkristályos, nagy szögfelbontású diffraktométerben megmértük tizenegy különböző indexű diffrakciós csúcának intenzitáseloszlását.

A 2. ábra jellegzetes vonalprofilokat mutat logaritmikus intenzitáskálában. Az ábrán megfigyelhető, hogy a reflexiók kiszélesedése nem követi az elhajlási rendek sorrendjét. A jelenséget deformációs anizotrópiának nevezzük, amit a diszlokációk anizotrop elmozdulástere okoz. A deformációs anizotrópiát használtuk ki ahhoz, hogy meghatározzuk a perovszkitban az aktív Burgers-vektorokat és csúszási rendszereket, amelyek végül a perovszkit plaszticitását megadják. A mérések és a lehetséges modellek összevetése azt mutatták, hogy az ortorombos elemi cellának csak a két legrövidebb, (100) és (010) vektorai működnek mint aktív Burgers-vektorok. Figyelemreméltó, hogy ezeket a kísérleti eredményeket utólag atomisztikus szimulációk is alátámasztották.

Diszlokáció-mikroszerkezet statisztikus paramétereinek változása a deformáció során

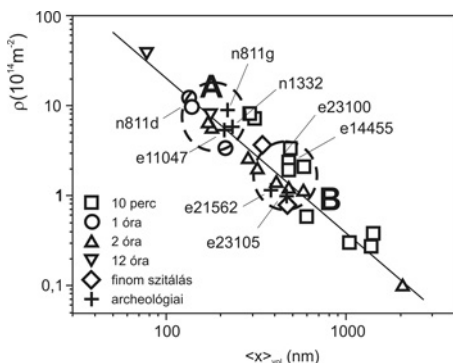
Azóta, hogy mintegy ötven évvel ezelőtt a diszlokációt először TEM-mel megfigyelték, ismert, hogy a deformáció során keletkező diszlokációk különböző diszlokációmintázatokat alakítanak ki. A mintázatok a deformáció módjától függően nagyon különbözők lehetnek. Bizonyos esetekben periodikus diszlokációszerkezetek alakulnak ki, amelyeknek karakterisztikus mérete mikron nagyságrendű. Máskor azonban fraktálszerű skálázási tulajdonságokat mutató diszlokáció-mintázatok keletkeznek. Húzással deformált Cu egykristályban kialakuló fraktálszerű diszlokációszerkezetet mutat a 3. ábra.

A mintázatképződés okainak megértése a diszlokációelmélet egyik legnagyobb, igen intenzíven kutatott kihívása. A problémakörnek kiemelt jelentőséget ad a nanotechnológia rohamos fejlődése. Ugyanis kísérleti eredmények tanúsága szerint mikronos méret alatt a méret csökkenésével a kristályos anyagok deformációs tulajdonsági jelentősen változnak. Ennek magyarázata a diszlokációk kollektív tulajdonságaiban keresendő. A modellalkotás szempontjából döntő fontosságú a diszlokációszerkezetek statisztikus tulajdonságainak ismerete. Ennek feltérképezésére a RVA unikális lehetőséget szolgáltat. Az utóbbi években elvégzett elméleti vizsgálataink szerint egykristályok esetében a kiszélesedett diffrakciós csúcsok lecsengő részének alakját az átlagos diszlokációsűrűség és annak átlagos térbeli fluktuációja határozza meg (Groma, 1998). Ez lehetőséget ad ennek a két paraméternek az igen pontos meghatározására. (Borbély et al., 2001). Különböző mértékig összenyomással deformált Cu egykristályokon végzett RVA méréseink tanúsága szerint miközben a diszlokációsűrűség monoton növekszik, a deformáció növelésével a diszlokációsűrűség relatív fluktuációja egy bizonyos deformációnál éles maximumot mutat (4. ábra) (Székely et al., 2001).

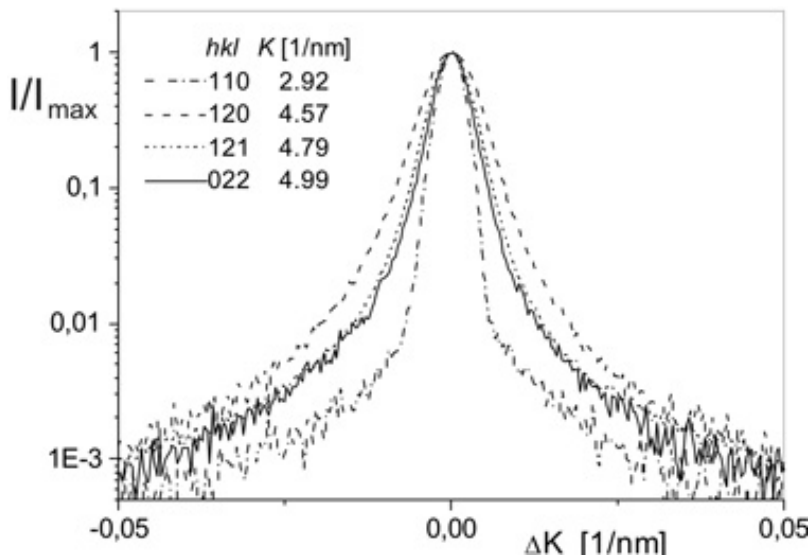
Felmerül a kérdés; vajon a diszlokációsűrűség mellett más fizikai mennyiségek térbeli relatív fluktuációja is hasonló viselkedést mutat-e. A mintákon elvégzett nanokeményiség-mérések azt mutatják, hogy a keménység fluktuációjában ugyanúgy megfigyelhető az éles maximum.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy ez a korábban nem ismert jelenség azt mutatja, hogy kezdetben a diszlokációszerkezet mindinkább inhomogénné válik, majd egy bizonyos diszlokációsűrűségnél ez a folyamat hirtelen megáll, és a diszlokációk egyre homogénebben töltik ki a mintát. A rendszerben egy strukturális átalakulás zajlik le, amely hasonlóságokat mutat a másodrendű fázisátalakulásokkal.

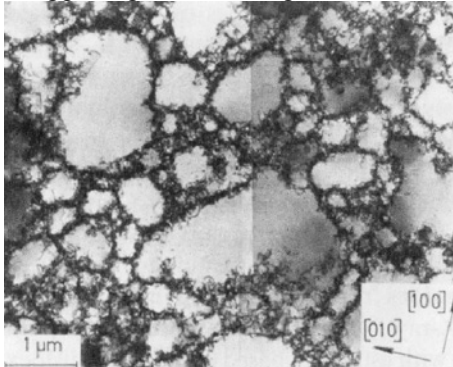
Kulcsszavak: deformációs szerkezet, diszlokációszerkezet, szemcseméret, mintázatképződés, nanokristályos anyagok



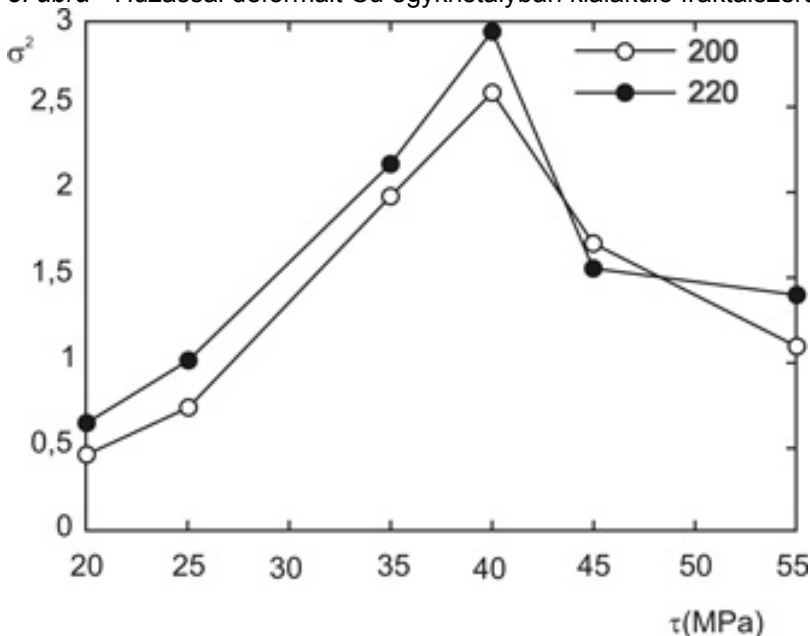
1. ábra • A diszlokációsűrűség a térfogatra átlagolt kristallitméret függvényében. A nyitott szimbólumok a tíz percig, illetve 1, 2 és 12 óra őrléshez és azt követő, különböző hőmérsékletű hőkezelésekhez tartoznak. A csúcsán álló nyitott négyszög egy szitált mintának felel meg. A kereszttek az archeológiai mintáknak felelnek meg.



2. ábra • Az MgSiO₃ perovszkit néhány jellegzetes vonalprofilja logaritmusos intenzitás skálában az intenzitás maximumára normálva. $K=2\sin\Theta/\lambda$ és $K=(2\cos\Theta/\lambda)\Delta\Theta$, ahol Θ és λ a Bragg-szög, illetve a sugárzás hullámhossza.



3. ábra • Húzással deformált Cu egykristályban kialakuló fraktálszerű diszlokációszerkezet.



4. ábra • A diszlokációsűrűség relatív térbeli fluktuációja az alkalmazott feszültség függvényében összenyomással deformált Cu egykristály esetében. Az adatok a 200, illetve a 220 reflexióhoz tartozó röntgen Bragg-csúcs kiszélesedéséből kerültek meghatározásra.

Irodalom

Borbély András – Groma István (2001): Variance Method for the Evaluation of Particle Size and Dislocation Density from X-ray Bragg Peaks. Applied Physics Letters. 79, 12, 1772–1774.

- Cordier, Patrick – Ungár T. – Zsoldos L. – Tichy G. (2004): Dislocation Creep in MgSiO₃ Perovskite at Conditions of the Earth's Uppermost Lower Mantle. *Nature*. 428 837–840.
- Groma István – Ungár T. – Wilkens, M. (1988): Asymmetric X-ray Line Broadening of Plastically Deformed Crystals. I. Theory. *Journal of Applied Crystallography*. 21, 47.
- Groma István (1998): X-ray Line Broadening Due to an Inhomogeneous Dislocation Distribution. *Physical Review B*. 57, 7535.
- Révész Ádám – Ungár T. – Borbély A. – Lendvai J. (1996): Dislocations and Grain Size in Ball-Milled Iron Powder. *Nanostructured Materials*. 7, 779.
- Székely F. – Groma I. – Lendvai J. (2001): Changes in the Dislocation Density Fluctuation During Plastic Deformation. *Scripta Materialia*. 45, 1, 55–60.
- Ungár Tamás – Mughrabi, H. – Roennpagel, D. – Wilkens, M. (1984): X-ray Line Broadening Study of the Dislocation Cell Structure in Deformed [001]-oriented Copper Single Crystals. *Acta Metallurgica*. 32, 333.
- Ungár Tamás – Groma, I. – Wilkens, M. (1989): Asymmetric X-ray Line Broadening of Plastically Deformed Crystals. II. Evaluation Procedure and Application to [001]-Cu Crystals. *Journal of Applied Crystallography*. 22, 26–34.
- Ungár Tamás – Dragomir, I. – Révész Á. – Borbély A. (1999): The Contrast Factors of Dislocations in Cubic Crystals: The Dislocation Model of Strain Anisotropy in Practice. *Journal of Applied Crystallography*. 32, 992–1002.
- Ungár Tamás – Martinetto, P. – Ribárik G. – Dooryhee, E. – Walter, Ph. – Anne, M. (2002): Revealing the Powdering Methods of Black Makeup in Ancient Egypt by Fitting Microstructure Based Fourier Coefficients to Whole X-Ray Diffraction Profiles of Galena. *Journal of Applied Physics*. 91, 2455–2465.