
Программа ABSORBDX

Содержание

1	Программа ABSORBDX.....	3
2	Теоретические предпосылки	3
2.1	Функция ослабления	3
2.2	Библиография.....	4
3	Использование программы ABSORBDX	5
4	Примеры	7
4.1	Тонкий азотный уровень на железе	7
4.2	Смесь корунда и бемита	7
	Приложение.....	8
A	Массовый коэффициент поглощения.....	8
A.1	Ослабление вследствие фотоэлектрического эффекта	8
A.2	Ослабление вследствие упругого рассеяния	9
A.3	Ослабление вследствие неупругого рассеяния	10
B	Расчет ослабления.....	10
	Указатель	13

1 Программа ABSORBDX

ABSORBDX – программа, входящая в пакет DIFFRAC^{plus} Evaluation Package. Целью программы является определение толщины слоя проникновения рентгеновского излучения в заданных условиях. В условиях стандартной порошковой дифракции, программа позволяет установить, например, является ли проба бесконечно толстой для излучения или нет.

При дифракции в условиях скользящего пучка чем меньше угол падения, тем меньше толщина проникновения излучения. В этом случае ABSORBDX особенно полезна так как позволяет узнать глубину проникновения по заданному углу падения.

Для получения глубины анализируемого слоя все, что потребуется – ввести общий химический состав (т.е. пропорции различных атомов), плотность, используемую длину излучения (напр. Cu K α 1), и дифракционные углы двухкружного гониометра. ABSORBDX использует классическую модель поглощения, описанную в следующей главе.

2 Теоретические предпосылки

2.1 Функция ослабления

Рентгеновское излучение поглощается в основном благодаря фотоэлектрическому эффекту и ослабляется благодаря эффектам упругого (Рэлеевского) и неупругого (Комптоновского) рассеяния; общее ослабление подчиняется закону Бэра-Ламберта¹ для заданной длины волны λ :

$$I(d) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot d}$$

где d – длина пути проникновения рентгеновского излучения в материал, μ – массовый коэффициент ослабления (см²/г), который зависит от λ , ρ – плотность материала.

Замечание: т.к. основное ослабление происходит за счет фотоэлектрического эффекта, коэффициент ослабления принято также называть коэффициентом поглощения.

Коэффициент массового поглощения рассчитывается в соответствии с составом материала:

$$\mu = \sum_i c_i \cdot \mu_i$$

i – химический элемент, c_i – его массовое соотношение, μ_i – коэффициент поглощения данного элемента. μ_i зависит от длины волны. Некоторые авторы используют линейный коэффициент поглощения $\mu_L = \mu \cdot \rho$, однако он сильно зависит от структуры материала, а μ – только от состава.

В зависимости от геометрии дифрактометра и при условии гомогенности пробы путь рентгеновского пучка в зависимости от глубины проникновения:

$$d = x \cdot \left(\frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin(2\theta - \gamma)} \right)$$

¹ Wilhelm BEER (1797-1850), Johann Heinrich LAMBERT (1728-1777), Pierre BOUGUER (1698-1758)

γ - угол между падающим пучком и поверхностью, 2θ – угол отражения пучка. В случае геометрии Брэгга-Брентано, $\gamma = \theta$ и $d = 2x/\sin\theta$.

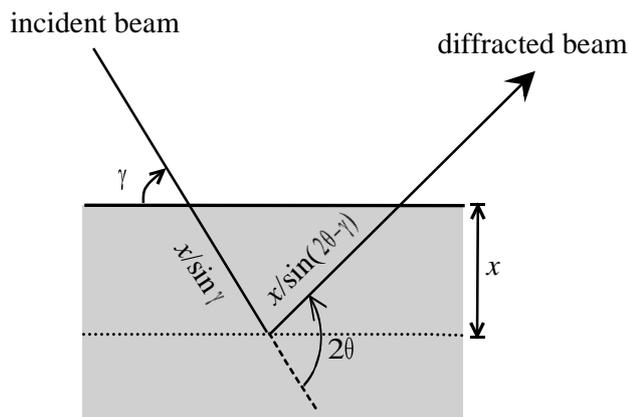


Рис. 2-1 Путь рентгеновского пучка и поглощение в пробе

Следовательно, интенсивность пучка протифрагировавшего на слое толщиной x выражается:

$$I(x) = I_1 \cdot \left[1 - \exp \left(-\mu \cdot \rho \cdot x \cdot \left(\frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin(2\theta - \gamma)} \right) \right) \right]$$

где I_1 – полная интенсивность, зарегистрированная детектором (см. раздел В – расчет поглощения).

Зависимость является экспоненциальной, т.е. теоретически анализируемый слой обладает бесконечной толщиной; однако можно предполагать, что имеет место зависимость $I(x)/I_1 = p$. p обычно принимается 0.9 (90 % сигнала) и зависит от условий измерения. В таком случае:

$$x = -\ln(1 - p) \times \left(\mu(\lambda) \cdot \rho \cdot \left(\frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin(2\theta - \gamma)} \right) \right)^{-1}$$

2.2 Библиография

Значения $\mu_i(\lambda)$, используемые для DIFFRAC^{plus} взяты из следующих источников:

- массовые коэффициенты поглощения вследствие фотоэлектрического эффекта при энергиях выше 1 000 эВ:

Leroux J. and Thinh T.P., *Revised Tables of X-Rays Mass Attenuation coefficients*, (Corporation Scientifique Claisse inc., Québec), 1977;

- массовые коэффициенты поглощения вследствие фотоэлектрического эффекта при энергиях ниже 1 000 эВ:

Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J., Shimabukuro R.L. and Fujikawa B.K., *Low-Energy X-Ray Interaction Coefficients: Photoabsorption, Scattering and Reflection E = 100-2000 eV Z = 1-94*, in *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol. 27 (1), K. Way, ed. (Academic Press), p 1-144, 1982;

- массовые коэффициенты поглощения вследствие упругого и неупругого поглощения:

Hubbell J.H., McMaster W.H., Del Grande N.K. and Mallett J.H., *X-Ray Cross Sections and Attenuation Coefficients*, Sec. 2.1. in *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, J.A. Ibers and W.C. Hamilton, eds. (Kynoch Press, Birmingham), p 47-70, 1974.

3 Использование программы ABSORBDX



- Запустите программу **AbsorbDX**;

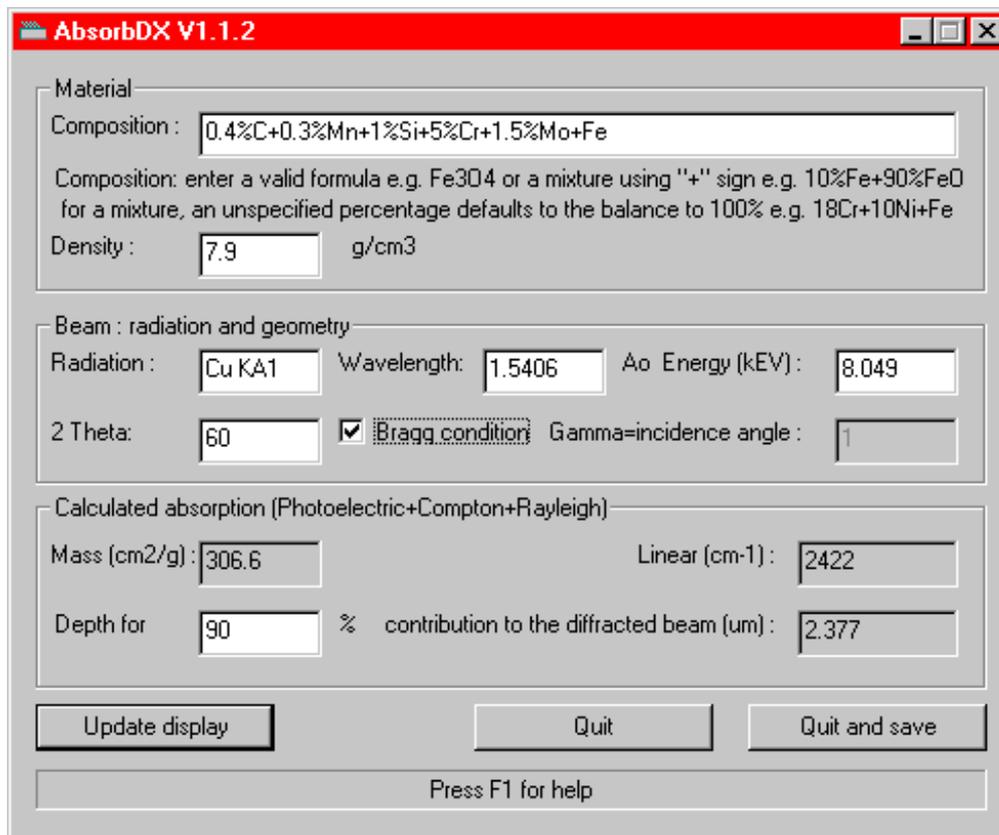


Fig. 3-1 Использование программы ABSORBDX для расчета анализируемой области стальной (H13) пробы рентгеновской трубкой с Cu-излучением

Панель Material

В поле **Composition** введите элементный состав материала. Есть два способа задать состав:

- если материал стехиометрический можно просто ввести его формулу, где коэффициент следует сразу за элементом. Пример для магнитного железняка Fe₃O₄;
- можно также использовать процентное соотношение элементов – в этом случае коэффициент расположен перед элементом, а элементы разделены знаком плюс; напр. для FeAl₄₀ - 60%Fe+40%Al. Также можно вводить процентное соотношение составляющих - 20%SiO₂+80%CaCO₃;

вы также можете определять элементы в общем виде (предполагается, что сумма концентраций всех элементов = 100%), для этого не указывайте их концентрации. Например, в случае нержавеющей стали 316L:

2%Mn+1%Si+17%Cr+12%Ni+2.5%Mo+Fe

(мы пренебрегли элементами с низкими концентрациями - C, P и S).

В поле **Density**, введите плотность пробы в г.см⁻³ (кг.л⁻¹, тонн.м⁻³);

Панель **Beam: radiation and geometry**

В поле **Radiation** введите тип рентгеновского излучения, используемый для записи дифрактограмм, т.е., фактически, материал анода трубки и тип рентгеновской линии. Например, если используется трубка с медным анодом, введите Cu K α 1.

Поля **Wavelength** и **Energy (keV)** будут заполнены автоматически, однако вы можете вручную ввести длину волны в Å или энергию в кэВ .

В поле **2 Theta** введите угол 2θ (между падающим и дифрагированным пучком) в градусах;

- если вы работаете в геометрии Брэгга-Брентано (угол падения θ), оставьте опцию **Bragg condition** включенной; если угол падения γ отличается от θ (напр. при измерениях со скользящим падением пучка), отключите опцию и введите в поле **Gamma=incidence angle** значение угла падения;
- в поле **Depth for** (панель **Calculated absorption**), для оценки анализируемой глубины d введите коэффициент p в % (физическое значение - d -микронный слой пробы дает p % сигнал); значение по умолчанию составляет 90 %;

Для начала расчета нажмите **Update display**.

Экран результатов

После расчета ABSORBDX выведет коэффициенты поглощения и глубину d :

- массовый коэффициент поглощения μ отображается в поле **Mass (cm2/g)**;
- коэффициент линейного поглощения μ_L – в поле **Linear (cm-1)**;
- глубина d в мкм отображается в поле **Depth for p % contribution of the diffracted beam (um)**.

Выход из программы ABSORBDX

You can then quit ABSORBDX in two manner:

- using the **Quit and save** button: the next times you will use ABSORBDX, the current parameters will be used as default;
- using the **Quit** button: the parameters will not be saved for the next use.

4 Примеры

4.1 Тонкий азотный уровень на железе

Проба – азотированное железо с тонким азотным слоем $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ ($\rho = 7.212 \text{ г.см}^{-3}$). Проба измеряется в условиях скользящего пучка рентгеновской трубки с кобальтовым анодом. Железный (111) пик (максимум на $2\theta = 48.2^\circ$) появляется при $\gamma = 1^\circ$; глубина для 90 % распределения измеренной интенсивности при данных углах составляет 1.0 мкм.

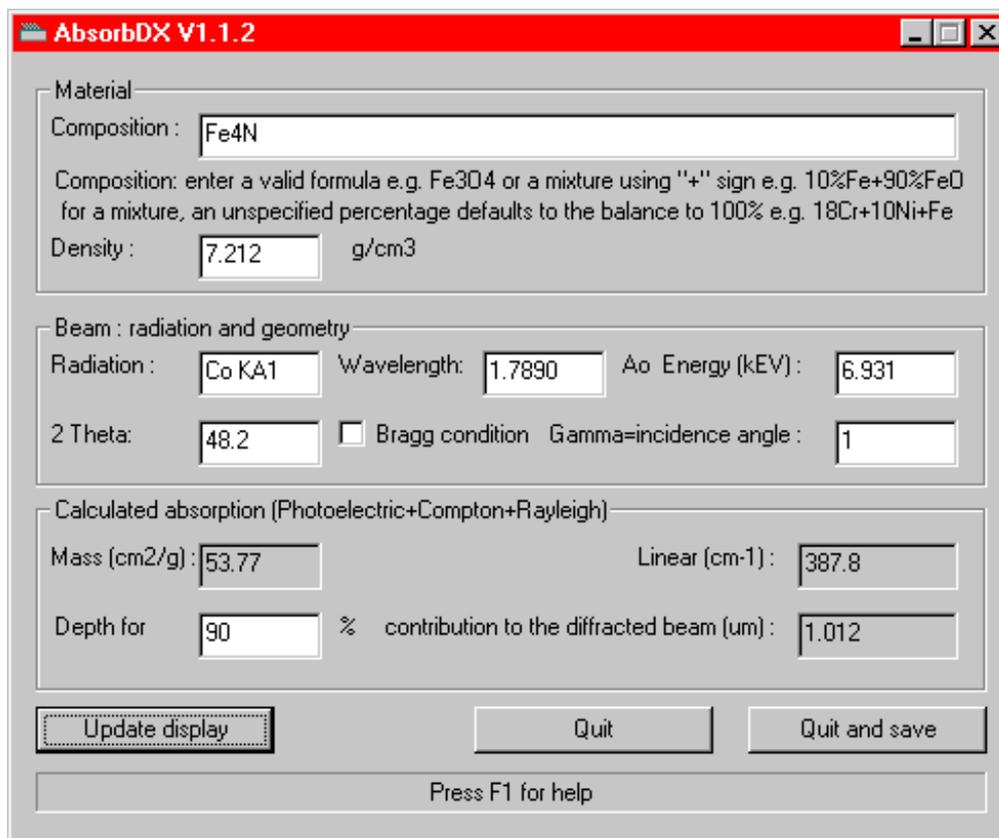


Рис. 4-1 Поглощение азотным слоем нанесенным на железо

4.2 Смесь корунда и бемита

Рассмотрим порошковую смесь 20% корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\rho = 3.987 \text{ г.см}^{-3}$) и 80% бемита (AlOOH , $\rho = 3.071 \text{ г.см}^{-3}$). Смесь анализируется в схеме Брэгга рентгеновской трубкой с медным анодом. Для (020) пика бемита ($2\theta = 14.5^\circ$), глубина при $\rho = 90\%$ составляет 16.2 мкм.

$$\left(\rho = \frac{100}{\frac{20}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{80}{\rho_{\text{AlOOH}}}} = 3.219 \text{ г.см}^{-3} \right)$$

Material			
Composition : 20%Al ₂ O ₃ + 80%AlOOH			
Composition: enter a valid formula e.g. Fe ₃ O ₄ or a mixture using "+" sign e.g. 10%Fe+90%FeO for a mixture, an unspecified percentage defaults to the balance to 100% e.g. 18Cr+10Ni+Fe			
Density :	3.219	g/cm ³	
Beam : radiation and geometry			
Radiation :	Cu K α 1	Wavelength: 1.5406	Energy (keV) : 8.049
2 Theta:	14.5	<input checked="" type="checkbox"/> Bragg condition	Gamma=incidence angle :
Calculated absorption (Photoelectric+Compton+Rayleigh)			
Mass (cm ² /g) :	27.85	Linear (cm ⁻¹) :	89.66
Depth for	90	% contribution to the diffracted beam (um) :	16.2
Update display		Quit	Quit and save

Рис. 4-2 Смесь корунда и бемита

Приложение

А Массовый коэффициент поглощения

Массовый коэффициент поглощения для элемента i зависит от длины волны излучения λ . Предположим, что общее поглощение материала вызвано фотоэлектрическим эффектом, а также упругим (Рэлеевским) и неупругим (Комптоновским) поглощением. В этом случае общий коэффициент поглощения:

$$\mu_i = \mu_i^{pe} + \mu_i^R + \mu_i^C$$

где μ_i^{pe} - коэффициент поглощения, связанный с фотоэлектрическим эффектом, μ_i^R - упругим, μ_i^C - неупругим поглощением.

А.1 Ослабление вследствие фотоэлектрического эффекта

Энергия фотона $E = h\nu$ больше или равна энергии ионизации атомного уровня. Фотон поглощается с одновременным выбиванием электрона с этого уровня.

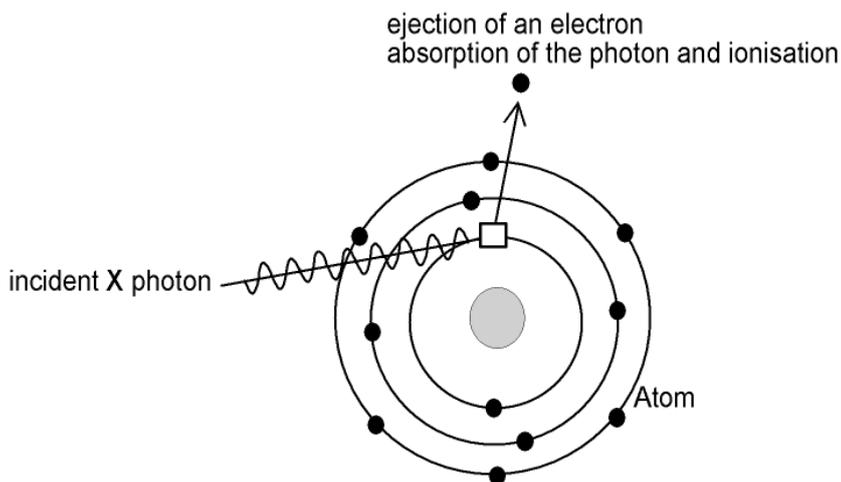


Рис. А-1 Фотозлектрический эффект

Если энергия фотона меньше энергии ионизации данного электронного уровня, электроны не оказывают на него никакого влияния. Поэтому спектр поглощения $\mu_i^{pe}(\lambda)$ не является непрерывным; поглощение постепенно растет с увеличением длины волны до точки разрыва, после чего резко уменьшается (см. рис. А-2). Между двумя точками разрывов чем больше длина волны (ниже энергия), тем больше поглощение (the cross section of interaction of a photon grows the wavelength). Между точками разрыва $\mu_i^{pe}(\lambda)$ подчиняется закону Брэгга-Пирса:

$$\mu_i^{pe} = k \cdot Z^4 \cdot \lambda^3$$

где k – константа, зависящая от электронного уровня ($K, L1, L2, L3...$), Z - атомный номер атома i .

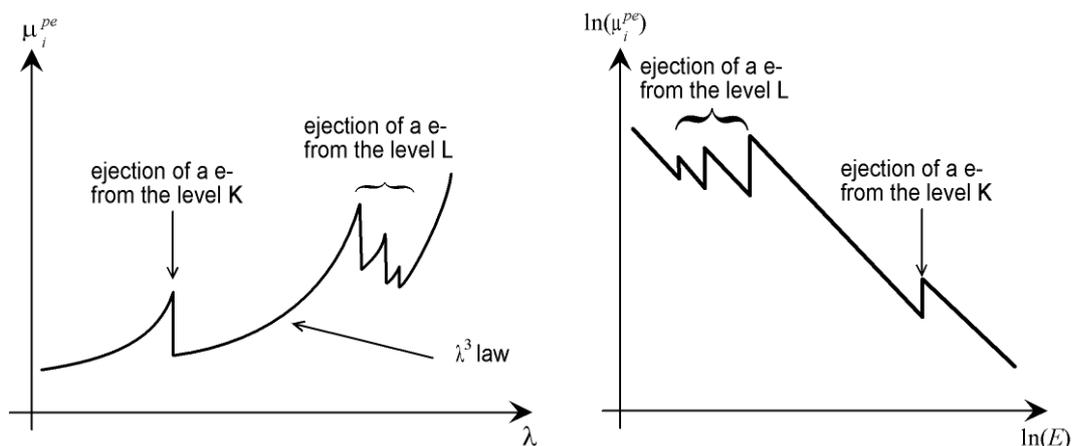


Рис. А-2 Иллюстрация закона Брэгга-Пирса

А.2 Ослабление вследствие упругого рассеяния

Рентгеновские лучи рассеиваются одиночными атомами; в данном случае мы допускаем, что имеет место только упругое рассеяние, т.е фотон не теряет энергию в процессе взаимодействия (Рэлеевское¹ рассеяние). Интерференция рентгеновских лучей, рассеянных большим количеством атомов несет информацию о пространственном распределении этих атомов (рентгеновская кристаллография) – данный эффект характеризуется I_1 в разделе 2.1 функции ослабления.

¹ Джон Уильям Стретт, третий барон Рэлей (1842-1919), Нобелевский лауреат 1904

С другой стороны, если мы рассматриваем одиночные атомы, рассеяние на них приводит к рассеянию рентгеновского пучка и, следовательно, снижение интенсивности в данном направлении.

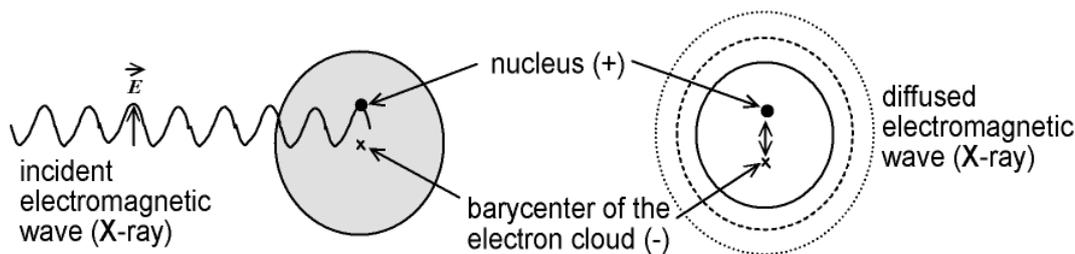


Рис. А-3 Ослабление в результате упругого поглощения

Полуклассическая модель электрона, которая используется для расчета данного эффекта неточна вблизи границ поглощения (вследствие резонанса тонких структур² и электронно-дырочного взаимодействия), и для фотонов, энергия которых ниже 50 эВ (в этом случае во взаимодействие вовлечены валентные орбитали, которые зависят от химической связи).

А.3 Ослабление вследствие неупругого рассеяния

Если рентгеновский фотон в процессе взаимодействия теряет часть своей энергии и переизлучается с большей длиной волны – данный эффект называется неупругим рассеянием (эффект Комптона³): фотон выбивает крайний электрон, который слабо связан с ядром. В основном данный эффект наблюдается в атомах с большим Z, где электроны расположены относительно далеко от ядра, вследствие чего энергии связей меньше.

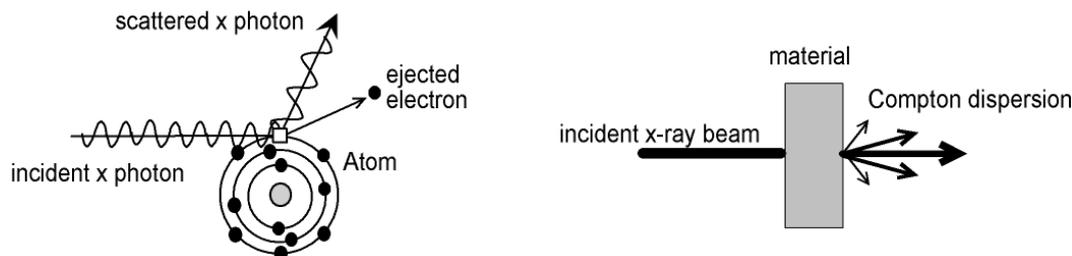


Рис. А-4 Эффект Комптона

В Расчет ослабления

Монохромное рентгеновское излучение длины волны λ (с энергией E) падает на твердую мишень с интенсивностью I_0 . Рассчитаем распределение всего сигнала с тонкого слоя пробы толщиной x . Перед тем, как пучок достигнет элементарного объема dV данного слоя, он будет ослаблен; ослабление зависит от длины пути и угла падения пучка ψ_1 :

$$d^3I = \frac{I_0}{\sin \psi_1} \exp\left(-\mu \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin \psi_1}\right) \cdot dV$$

где μ - коэффициент поглощения для λ , ρ - плотность материала. Коэффициент $1/\sin \psi_1$ для I_0 характеризует уширения пучка: чем меньше угол ψ_1 (скользящее падение), тем шире облученная поверхность для заданного телесного угла пучка и ниже плотность энергии, получаемой поверхностью.

² этот эффект используется в EXAFS: (+extended X-ray absorption fine structure)

³ Arthur Holly COMPTON (1892-1962), Nobel prize in 1927

Рассеянное излучение с той же длиной волны проходит сквозь пробу и попадает на детектор под углом ψ_2 :

$$d^3 I' = d^3 I \cdot F \cdot \exp\left(-\mu \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin \psi_2}\right) \cdot dV$$

где F – коэффициент рассеяния, следовательно

$$d^3 I' = \frac{I_0}{\sin \psi_1} \cdot F \cdot \exp\left(-\mu \cdot \rho \cdot x \cdot \left(\frac{1}{\sin \psi_1} + \frac{1}{\sin \psi_2}\right)\right) \cdot dV$$

Подстановка x для образца толщиной d дает:

$$I = \frac{I_0}{\sin \psi_1} \cdot F \cdot \frac{1 - e^{-\beta \cdot \rho \cdot d}}{\beta} \cdot S = I_1 \cdot \left(1 - e^{-\beta \cdot \rho \cdot d}\right)$$

где S – профиль пучка (предполагается, что плотность энергии пучка постоянно), I_1 – интенсивность зарегистрированная детектором "полубесконечной" пробы (с бесконечной толщиной),

$$\beta = \frac{1}{\sin \psi_1} + \frac{1}{\sin \psi_2}$$

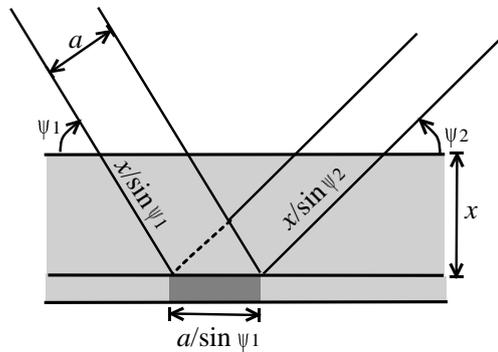


Рис. В.1 Поглощение вдоль пути луча

Указатель

2

2 Theta (deviation angle) 6

A

Absorption coefficient 3, 9

linear ~ 3

mass ~ 3

Analyzed depth 4

Angle

deviation 3, 6

incidence 3, 6, 12

ψ_1 12

ψ_2 12

Attenuation coefficient

linear ~ 3

mass ~ 3, 9

B

Beer-Lambert law 3

Bragg-Pierce absorption law 9

C

Chemical composition 5

Composition 5

Compton effect attenuation 11

D

Density 6

Depth (analyzed ~) 4

percentage of the total beam 6

result 6

Deviation angle 3, 6

E

Elastic scattering attenuation 10

Energy (of the tube radiation photons) 6

G

Gamma (incidence angle) 6

I

Incidence angle 3, 6, 12

L

Linear absorption coefficient 3

Linear attenuation coefficient 3

M

Mass absorption coefficient 3

Mass attenuation coefficient 3, 9

P

Photoelectric attenuation 9

Q

Quit and Save button 6

Quit button 6

R

Radiation (X-ray tube) 6

S

Siegbahn notation (radiation) 6

Specific mass 6

W

Wavelength (of the tube radiation) 6