

ŠIAULIŲ UNIVERSITETAS
GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

ALBINAS BULKŠAS

**RENTGENO SPINDULIUOTĖS DIFRAKČINIO SPEKTRO
SMAILĖS INTENSYVUMO PRIKLAUSOMYBĖ NUO
KVARCO KRISTALO STRUKTŪROS DEFEKTŲ**

Fizikos magistrantūros II kurso studento

MAGISTRO DARBAS

Mokslinis vadovas
doc. dr. Romaldas PURLYS

Šiauliai, 2007

DARBO SANTRAUKA

Darbą sudaro septynios teorinės, bei dvi eksperimentinės dalys.

Teorinėje darbo dalyje apžvelgiama kietųjų kūnų klasifikacija, medžiagų ir kvarco struktūra, kristalų defektai, struktūros tyrimo metodai, Brego dėsnio ir rentgeno spinduliuotės panaudojimas defektų tyrimui, bei išanalizuotas rentgeno struktūrinės analizės metodas.

Eksperimentinėje dalyje paaiškinamas rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumo ir gardelės periodiškumo sutrikimo ryšys, taip pat pateikiami, difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybės nuo rentgeno spinduliuotės generuotų taškinių defektų kvarco gardelėje švitinimo eigoje, tyrimų rezultatai ir analizė.

Tyrimų metu buvo gauta kad:

1. Švitinimo eigoje keičiasi kvarco difrakcinio spektro smailės intensyvumas. Kylant temperatūrai šis intensyvumo pokytis mažėja.

2. Keičiantis intensyvumui keičiasi ir difrakcinio spektro maksimumą atitinkantis kampas 2θ , o kartu ir atitinkamai - tarpplotūminis atstumas d .

3. Kvarco gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis švitinimo eigoje priešingas intensyvumo kitimo eigai.

4. Taškinių defektų koncentracija kvarco kristale didėja, kai intensyvumas mažėja arba atvirkščiai. Tačiau jų pokytis, kaip ir gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų, mažėja kai kaitinamas kvarco kristalas, jeigu tuo metu intensyvumas mažėja.

Išanalizavus gautus tyrimų rezultatus galima daryti išvadą, kad rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumas priklauso nuo:

1. Defektų koncentracijos kvarco kristale;
2. Temperatūros, kurioje kristalas yra.

ANNOTATION

The paper consists of seven theoretical and two experimental parts.

Theoretical part overviews the classification of solids, the structure of materials and quartz, defects of crystals, the methods of structure research, the usage of Bragg's law and X - rays for defect's research, and it also analyses the method of X - rays structural analyses.

Experimental part includes the explanation of X - rays diffractive spectrum spike's intensity connection with grating periodicity's fluctuation. It also includes the research results and analyses of diffractive spectrum spike intensity dependences on X - rays generated dotted defects in quartz grating during irradiation.

Research results:

1. During irradiation the intensity of quartz diffractive spectrum spikes changes. While the temperature increases this intensity change decreases.
2. While intensity changes, the angle 2Θ adequate to diffractive spectrum maximum changes too, and together with it – interplane distance d .
3. Quartz grating average quadrature deviation's change during irradiation is opposite to intensity change.
4. The concentration of dotted defects in quartz crystal increase when the intensity decreases or vice versa. But their change as and grating's average quadrature deviations, decrease when quartz crystal is under heating if at the same time the intensity decreases.

After analyzing the results of the research it is possible to make a conclusion that X - rays diffractive spectrum spike's intensity depends on:

1. Defect's concentration in quartz crystal;
2. Temperature, where the crystal is in.

TURINYS

ĮVADAS.....	5
1. KIETŪJŲ KŪNŲ KLASIFIKACIJA	7
2. MEDŽIAGŲ STRUKTŪRA.....	8
2.1. Medžiagų kristalinė struktūra	8
2.2. Kvarco kristalo struktūriniai ypatumai.....	9
3. KRISTALŲ DEFEKTAI.....	13
3.1. Taškiniai kristalo defektai	13
3.2. Linijiniai kristalo defektai	14
3.3. Plokštuminiai kristalo defektai	15
3.4. Tūriniai kristalo defektai	15
4. STRUKTŪROS TYRIMO METODAI	16
4.1. Rentgeno spindulių difrakcija.....	16
4.2. Elektronų difrakcija.....	17
4.3. Neutronų difrakcija	17
5. BREGO DĖSNIO PANAUDOJIMAS DEFEKTŲ TYRIMUI.....	19
6. RENTGENO SPINDULIUOTĖS PANAUDOJIMAS.....	21
7. RENTGENO STRUKTŪRINĖ ANALIZĖ	22
8. RENTGENO SPINDULIUOTĖS DIFRAKCINIO SPEKTRO SMAILĖS INTENSYVUMO IR GARDELĖS PERIODIŠKUMO SUTRIKIMO RYŠYS	24
9. DIFRAKCINIO SPEKTRO SMAILĖS INTENSYVUMO PRIKLAUSOMYBĖS NUO RENTGENO SPINDULIUOTĖS GENERUOTŲ TAŠKINIŲ DEFEKTŲ KVARCO GARDELĖJE ŠVITINIMO EIGOJE TYRIMAS	25
9.1. Difrakcinio spektro smailės intensyvumo matavimas.....	25
9.1.1. Tyrimų rezultatai ir analizė	26
9.2. Tarplokštuminio atstumo d pokyčio kvarco kristale nustatymas.....	29
9.2.1. Tyrimų rezultatai ir analizė	30
9.3. Kvarco kristalo gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų nustatymas.....	33
9.3.1. Tyrimų rezultatai ir analizė	33
9.4. Defektuotos dalies kvarco kristale nustatymas	36
9.4.1. Tyrimų rezultatai ir analizė	36
REZULTATAI IR IŠVADOS	41
LITERATŪRA	42
PRIEDAI	44

ĮVADAS

Kvarcas yra viena iš gerai žinomų medžiagų, naudojamą kompiuteriuose, laboratorinių indų gamyboje, telekomunikacijų įrangoje ir laikrodžiuose. Kvarcas pasižymi pjezoelektrinėmis savybėmis, naudojamas kaip etaloninė kristalinės struktūros medžiaga rentgenografiniuose tyrimuose.

Rentgeno spinduliuotės sąveika su medžiaga yra svarbi tiriant jos savybes, todėl svarbu žinoti kvarco ir rentgeno spinduliuotės sąveikos ypatybes. Švitinant medžiagas minkštąja rentgeno spinduliuote gali susidaryti vakansijos, kurios besiskverbdamos gilyn į kristalą priverčia atomus išeiti iš gardelės mazgų, didina taškinių defektų koncentraciją ir tuo pačiu nedidelėse jo apimtyse keičia struktūrą. Vakansijų sužadinimas, o tuo pačiu ir defektų koncentracijos didėjimas gali būti stebimas esant difrakcinio spektro smailių intensyvumų pokyčiams. Šie pokyčiai yra susiję su gardelėje esančių defektų koncentracijų kitimais. Kristalo struktūros defektai gali įtakoti kvarco kaip etalono svarbias rentgenografijai savybes. Dėl rentgeno spinduliuote sužadintų vakansijų gali pasikeisti etaloninio kristalo tarplokštuminiai atstumai, o tuo pačiu ir juos atitinkančios difrakcinio spektro maksimumų intensyvumai ir padėtys. Tuo pačiu tokiu etalonu suderintu difraktometru netiksliai gali būti įvertinta medžiagos kiekybinė ir kokybinė fazinė sudėtis, mikro - ir makroįtempimai, ilgėjimo koeficientų temperatūrinė priklausomybė, susintetintų kristalų parametrai ir struktūros tipas ir t.t. Todėl derinant rentgeno difraktometrus svarbu naudojamiems etalonams parinkti rentgeno vamzdžių darbo režimus, kuriems esant tarplokštuminiai atstumai nepasikeistų arba pakitimai būtų minimalūs.

Darbo tikslas yra ištirti rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybę nuo kvarco kristalo struktūros defektų koncentracijos.

Darbo uždaviniai:

1. Literatūroje išanalizuoti: medžiagų kristalinės struktūros ir kristalų defektų įtaką rentgeno spindulių difrakcijai, jų ryšį su rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumu, Brego dėsnio panaudojimą kristalų defektų tyrimams.

2. Ištirti kvarco kristalo defektų įtaką rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumui:

a) išmatuoti švitinimo eigoje kvarco monokristalo rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumo kitimą ir įvertinti vidutinės kvadratinės nuokrypas.

b) išmatuoti kvarco tarplokštuminio atstumo d kitimą švitinimo eigoje;

c) nustatyti sužadintų defektų paveiktos kvarco kristalo dalies priklausomybę nuo švitinimo trukmės.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybei nuo kvarco kristalo defektų tirti buvo naudojamas Dubajaus - Eulerio teorijos apibrėžiamas difrakcinio spektro maksimumo intensyvumo priklausomybės ryšys su realios gardelės mazgų atitikimo idealiai jos struktūrai laipsniu.

Tyrimai buvo atliekami Vilniaus Universiteto, Fizikos fakulteto, Kietojo kūno elektronikos katedroje, vadovaujant Docentui daktarui Romui Purliui.

1. KIETŪJŲ KŪNŲ KLASIFIKACIJA

Pagal molekulių arba atomų išsidėstymą erdvėje kietieji kūnai dažniausiai klasifikuojami į kristalinius ir amorfinius. Tokį skirstymą sąlygoja lydymosi ir kristalizacijos ypatumai, įvairių fizinių savybių priklausomybė nuo krypties ir kt.

Kristaliniai kūnai turi griežtai apibrėžtą lydymosi temperatūrą. Tai reiškia, kad ryšių tarp dalelių nutraukimas vyksta griežtai apibrėžtame šiluminiame režime, ir temperatūra nekinta tol, kol visas kietasis kūnas neišsilydys. Energija naudojama tik ryšių nutraukimui. Amorfiniai kūnai šildomi minkštėja palaipsniui plačiame temperatūrų intervale. Ryšio energija tarp dalelių skirtinga, todėl amorfiniai kūnai neturi apibrėžtos lydymosi temperatūros.

Monokristalinės struktūros medžiagos pasižymi savybių anizotropija. Tai reiškia, kad medžiagų charakteristikų savybės priklauso nuo jų nustatymo krypties (Markevičius, 1999).

Amorfiniai kūnai yra izotropiniai. Kristalų anizotropija apibūdinama vidinės struktūros ypatumais. Amorfinė būseną nėra stabili, ir tam tikrose sąlygose amorfiniai kūnai kristalizuojasi – pereina į tvarkingą būseną. Toks perėjimas vyksta savaime.

Kristalais vadiname tokius kūnus, kuriuos sudarantys atomai arba molekulės erdvėje išsidėstę tam tikra tvarka, dažnai vadinama tolimąja tvarka. Kristaliniai kūnai skirstomi į monokristalinius ir polikristalinius. Polikristalinius kūnus sudaro daugybė susijungusių, netaisyklingai orientuotų monokristalėlių.

Amorfiniais vadiname tokius kūnus, kurių atomai ir molekulės išsidėsčiusios netvarkingai, nors ir pastebimas tam tikras (10\AA atstumuose) tvarkingas išsidėstymas, dažnai vadinamas artimąja tvarka. Amorfinius kūnus galima nagrinėti kaip peršaldytus skysčius su dideliu klampumo koeficientu.

Daugelio mineralų ir brangakmenių kristalai buvo žinomi ir aprašyti prieš keletą tūkstantmečių. Dabartiniu metu žinomi ir saugomi kvarco kristalai, įkomponuoti japonų imperatorių karūnoje, pagamintoje 769 metais. (www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf).

2. MEDŽIAGŲ STRUKTŪRA

Medžiagų struktūrą galima nagrinėti mikroskopiniame ir makroskopiniame lygyje. Medžiagos mikrostruktūra suprantama kaip elementariųjų dalelių (atomų, jonų, molekulių) išdėstymo charakteris. Jei šios dalelės erdveje išsidėstę sistemingai – tai kristalinė struktūra. Jei dalelės išdėstytos chaotiškai – tai amorfinė struktūra.

Makro – struktūra suprantama kaip atskirų sričių formavimo charakteris medžiagoje. Šių sričių matmenys viršija molekulių didį ir turi specifines savybes. Tai feromagnetikų ir segnetoelektrikų duomeninė struktūra. Įvairios medžiagos gali turėti porėtą, sluoksniuotą, pluoštinę struktūras (Markevičius, 1999).

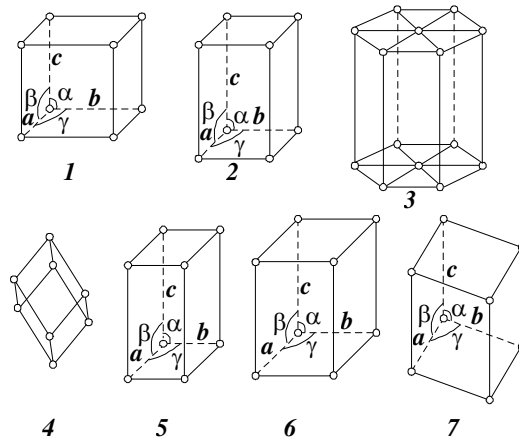
2.1. Medžiagų kristalinė struktūra

Kristalinė struktūra gaunama tada, kai elementariosios medžiagos dalelės (atomai, jonai, molekulės) išsidėstę dėsningai kristalinės gardelės mazguose. Idealių kristalų nėra, jie gali būti tik realūs. Idealus kristalas – tai teorinis modelis, kuris žymiai paprastesnis už realų kristalą. Modelyje kristalinė gardelė ideali, o ją sudarančios dalelės stabilios.

Realus kristalas neturi nė vienos šių savybių. Kristalinė gardelė yra tobula tik tam tikru laipsniu ir priklauso nuo defektų kiekio. Pagrindiniai defektai: tuščia vieta kristalinės gardelės mazge arba papildoma dalelė tarp mazgų. Kristalo elementariosios dalelės dėl šilumos poveikio juda. Augant temperatūrai judėjimo intensyvumas didėja. Prie lydymosi temperatūros kristalinė gardelė visiškai suyra. Žemėjant temperatūrai dalelių dėsningumo laipsnis didėja.

Realūs kristalai, pasižymintys labiausiai pasiekiamu kristalinės gardelės tobulumo laipsnio, vadinami monokristalais. Jie gali būti gamtiniai arba sintetiniai. Pagal savybes monokristalai labiausiai atitinka teorinį idealaus kristalo aprašymą. Daugelyje realių kristalų yra daug defektų ir dėsningumai pasikartoja tik tam tikroje, palyginti mažoje srityje, kuri vadinama kristalitu. Medžiagą sudaro didelis skaičius kristalitų, turinčių skirtingus matmenis ir formą. Tai polikristalai.

Kristalų klasifikacija atliekama dviem būdais. Pirmasis būdas yra aprašomojo pobūdžio. Jame aprašoma kaip išdėstytos dalelės kristale, bet nekalbama apie to priežastis. Tai geometrinis būdas. Jo esmė – kiekvieną kristalo tipą galima pavaizduoti kaip dalelių išdėstymo tam tikros bazinės geometrinės sistemos perslinkimą. Ši sistema vadinama elementariąja kristaline gardele. Pagal ją galima išskirti septynias kristalų kristalografines sistemas (1 pav.) (Киттель, 1978):



1 pav. Pagrindinių kristalinių sistemų elementariosios kristalinės gardelės
(Markevičius, 1999)

1. Kubinė sistema: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
2. Tetragoninė sistema: $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
3. Heksagoninė sistema: $a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$.
4. Trigonalinė sistema: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$.
5. Rombinė sistema: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
6. Monoklininė sistema: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$.
7. Triklininė sistema: $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$ (Киттель, 1978).

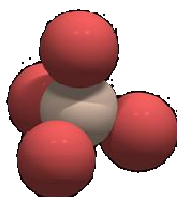
Be šių septynių erdviųjų gardelių tipų yra dar septyni gardelių tipai, kurie gaunami perslenkant elementariąsias gardeles su skirtingomis simetrijos rūšimis.

Antrasis kristalų aprašymo būdas yra fizikinis-cheminis. Kristalai skirstomi pagal dalelių sąryšio jėgų charakterį. Iš šių pozicijų kristalai skirstomi į metalinius, kovalentinius (atominus), joninius ir molekulinus. (Markevičius, 1999).

2.2. Kvarco kristalo struktūriniai ypatumai

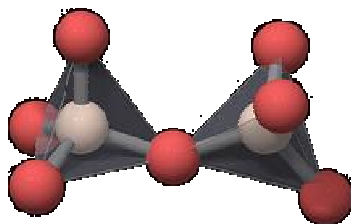
Kvarcas yra silicio dioksido mineralas. Tai kristalinė medžiaga, kurioje kiekvienas Si atomas yra susijungęs su keturiais O atomais (tetraedro kampuose, silicis jo centre) (2 pav.), o kiekvienas O atomas - su dviem silicio atomais.

(<http://www.chf.vu.lt/Elementai/AElem/anglies.htm>)



2 pav. Silicio ir deguonies jungtis

Kvarcui būdingas „tiltelinis“ ryšys su silicio atomais, kuris suteikia SiO_2 savitumo. Ryšio kampas tarp $Si-O-Si$ paprastai yra apie 144° (3 pav.), tačiau jis gali svyruoti nuo 100° iki 170° , su nedideliu ryšio energijos pakitimu.

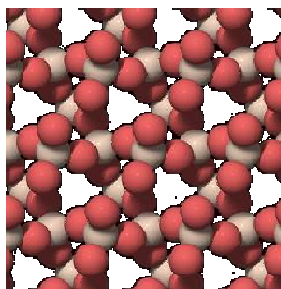


3 pav. $Si-O-Si$ ryšio kampas

(http://www.quartzpage.de/gen_struct.html)

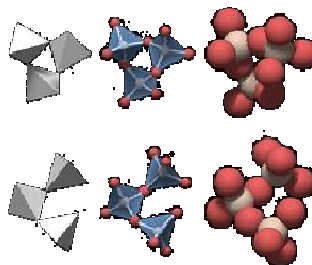
Kovalentiniai ryšiai kvarce veikia ne tarp kelių atomų, bet apima milžinišką skaičių Si ir O atomų. Tokio kristalo sandara pavaizduota 4 pav.

(<http://www.chf.vu.lt/Elementai/AElem/anglies.htm>)

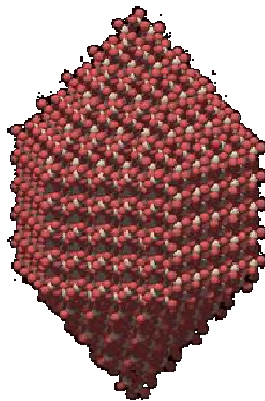


4 pav. Kvarco kristalinė sandara

5 pav. pavaizduotas bendras kvarco struktūrinis vienetas, o 6 pav. kvarco kristalas.



5 pav. Bendras kvarco struktūrinis vienetas



6 pav. Kvarco kristalo struktūra
(http://www.quartzpage.de/gen_struct.html)

Kvarcas randamas įvairiose geologinėse aplinkose. Nuo įvairių priemaišų kvarco spalva būna labai įvairi nuo tamsiai juodos iki bespalvės.

(<http://www.netencyclo.com/lt/Kvarcas>)

Pagrindinės kvarco atmainos: agatas, ametistas, ametrinas, chalcedonas, citrinas, kalnų krištolas, morionas, dūminis kvarcas, onksas, jaspis, avantiurinas ir rožinis kvarcas. Kristalo sistema heksagoninė. Kvarcas nėra skalus, o jo lūžimai kriaukliški. Pagal Moso skalę kvarco kietumas yra 7 (<http://lt.wikipedia.org/wiki/Kvarcas>).

Kvarcas nėra radioaktyvus(<http://webmineral.com/data/Quartz.shtml>).

Dažniausiai kvarcas būna grynas, tačiau pasitaiko *Al*, *K*, *Na*, *Li*, *H*, *F*, rečiau *Fe* priemaišų (http://www.desertusa.com/mag98/mar/papr/geo_quartz.html).

Įvairių kvarco atmainų randama daugelyje šalių: JAV, Brazilijoje, Urugvajuje, Meksikoje, Rusijoje, Kanadoje, Škotijoje, Švedijos Alpėse, Vokietijoje, daugelyje Afrikos vietų ir kitur. Keli kvarco kristalų pavyzdžiai pateikti 7 pav.

(<http://www.galleries.com/minerals/silicate/quartz/quartz.htm>)



7 pav. kvarco kristalai
(<http://www.geology.neab.net/minerals/quartz.htm>)

Kvarcas naudojamas ne tik juvelyriniams dirbiniams, bet ir technikoje. Iš jo daromi atsparūs karščiui cheminiai ir buitiniai indai, jis gali būti abrazyvinė medžiaga. Švarūs ir grynai kvarco kristalai vartojami optinių, radijo, elektroninių, akustinių prietaisų gamyboje (Kartavičius, 1986).

3. KRISTALŲ DEFEKTAI

Realūs kristalai yra toli nuo idealaus iš taisyklingų atomų eilių sudaryto modelio. Kristale visada yra defektų, kurie keičia jo kietumą, skaidrumą, elektrinį laidumą, jautrumą šviesai ir t.t. (Purlys, 2005).

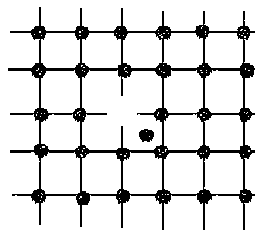
Nukrypimas nuo tobulosios gardelės vadinamas defektu. Jie gali būti laikinieji ir pastovūs. Laikinieji defektai atsiranda, kai kristalą paveikiame mechaniškai, šiluminiai ir elektromagnetiniais svyravimais.

Pastovūs defektai gali būti taškiniai (vakansijos, priemaišos), linijiniai (dislokacijos), plokštuminiai (kristalinių ribos) ir tūriniai (poros, įtrūkimai) (Кашкар, 1999).

Realiame kristale daugelis savybių priklauso ne tik nuo kristalo struktūros, bet ir nuo struktūros defektų. Realiame kristale visada yra nukrypimų, kurie keičia jo kietumą, skaidrumą, elektrinį laidumą, jautrumą šviesai ir t.t. (Шаскоўльская, 1984).

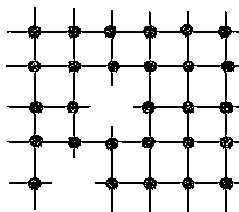
3.1. Taškiniai kristalo defektai

Taškiniai kristalo defektai gali atsirasti aukštoje temperatūroje. Atomų šiluminių virpesių energija kristale pasiskirsto netolygiai. Kai kurie atomai gali įgyti tiek energijos, kad jos pakanka suardyti ryšiams su gretimais atomais. Tokie atomai palieka pusiausvyros padėtį gardelės mazge. Taip atsiranda tuščias kristalo gardelės mazgas (vakansija) ir dislokuotas tarp mazgų atomas. Tokio tipo defektai vadinami Frenkelio defektais (8 pav.) (Štaras, 1995).



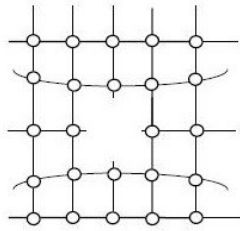
8 pav. Frenkelio defektas
(www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf)

Vakansija gali atsirasti, išgaravus atomui iš kristalo paviršinio sluoksnio, o po to įsiskverbti į kristalą. Tokio tipo defektai vadinami Šotki defektais (9 pav.) (Štaras, 1995).



9 pav. Šotki defektas

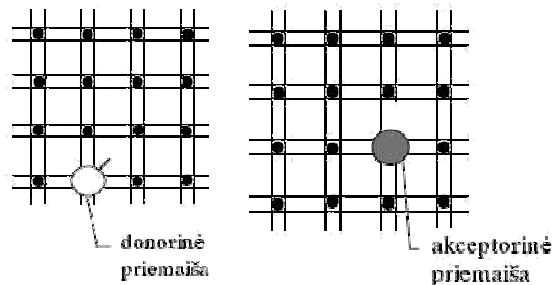
Pačios vakansijos ir tarpmazginiai atomai pakeičia šalia šių defektų esančių atomų energetinę padėtį (10 pav.).



10 pav. Kristalinės gardelės deformacija esant vakansijai

Galimi radiaciniai taškiniai defektai. Jie atsiranda apšaudant kristalą didelės energijos dalelių srautu (elektronais, protonais, jonais, neutronais). Nutraukus švitinimą, radiaciniai defektai rekombinuoja. Todėl jie vadinami nepusiausvyraisiais defektais. (www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf)

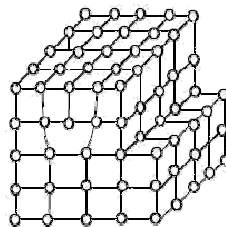
Taškinių defektų priežastis dar gali būti kito tipo – priemaišų – atomai arba jonai gardelės mazguose arba tarpmazgiuose (11 pav.) (Štaras, 1995).



11 pav. Priemaišiniai defektai
(www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf)

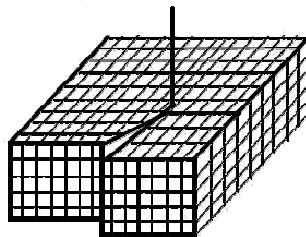
3.2. Linijiniai kristalo defektai

Linijiniai defektai dar vadinami dislokacijomis. Dislokacijos apima kelių šimtų ar tūkstančių gardelės periodų sritis. Kristalo viduje nutrūkus vienai kristalo atominėi plokštumai, jos kraštas sudaro kraštinę dislokaciją, kurios ašis yra atominės pusplokštumės kraštas (12 pav.) (Štaras, 1995).



12 pav. Kraštinė dislokacija
(www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf)

Dėl vienos kristalo dalies šlities kitos kristalo dalies atžvilgiu atsiranda sraigtinė dislokacija. Sraigtinės dislokacijos atveju atominės plokštumos susijungia, sudarydamos sraigtinį paviršių (13 pav.) (Štaras, 1995).



13 pav. Sraigtinė dislokacija
(www.su.lt/filemanager/download/657/KKF%201.pdf)

Taškiniai defektai ir dislokacijos gali judėti kristale. Šis jų judėjimas gali žymiai pabloginti reikalingas kristalo charakteristikas. Taškiniai defektai atlieka naudingą vaidmenį formuojant puslaidininkinių medžiagų reikalingas savybes, o dislokacijų judėjimą stengiamasi suvaržyti. Kuo daugiau defektų iškreipia taisyklingą kristalo struktūrą, tuo žymesnis rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailių intensyvumo sumažėjimas, tuo didesnis jas atitinkančių sklaidos kampų pokytis ir tuo daugiau pakinta bendras difrakcinis vaizdas (Purlys, 2005).

3.3. Plokštuminiai kristalo defektai

Plokštuminiai defektai atsiranda dėl kristalo paviršinio sluoksnio užteršimo, veikiant deguoniui, vandens garams ir kitiems aplinkos faktoriams. Dar gali būti ir vidiniai paviršiniai defektai polikristalus sudarančių monokristalinių grūdelių paviršiuose (Štaras, 1995).

3.4. Tūriniai kristalo defektai

Kiaurymės ir kanalai kristalo viduje laikomi tūriniais defektais. Jie susidaro trūkstant atomų ar jonų arba esant kristale dujų ar priemaišų intarpams (Štaras, 1995).

4. STRUKTŪROS TYRIMO METODAI

Medžiagos atominės struktūros tyrimo metodai yra difrakciniai metodai. Todėl skirtingai nuo mikroskopinių metodų medžiagos struktūra gaunama ne kaip objekto padidintas vaizdas, o gaunama skaičiavimo būdu pagalba apdorojant eksperimentiškai gautus difrakcinius vaizdus. Todėl naudojamas bangos ilgis turi būti lygus atomo matmenims.

Šiuo metu yra naudojami rentgeno, elektronų ir neutronografiniai metodai struktūrai tirti. Skirtumas tarp jų remiasi skirtinga rentgeno spindulių, elektronų ir neutronų sąveika su medžiaga. Bendra tarp jų tai, kad jie remiasi bendra elastingos sklaidos teorija.

Iš principo yra galima bet kokių dalelių difrakcija nuo kristalo, jei jų de Broilio bangos ilgis tenkina $\lambda \sim a$ sąlyga (Киттель, 1978).

4.1. Rentgeno spindulių difrakcija

Rentgeno spindulių difrakcija paprastai interpretuojama kaip interferencija antrinių bangų, kurias spinduliuoja atomai, reaguodami į krintančią, pirminę bangą. Tegul į bandinį krenta monochromatinė plokščia banga. Reaguodamas į ją, kiekvienas kūno atomų spinduliuoja antrines to paties dažnio bangas. Šios bangos interferuoja tik tam tikromis kryptimis, kuriomis ir sklinda suminė antrinė banga. Jei krintančios bangos ilgis yra optiniame diapazone, $\lambda \approx 4000-7000 \text{ \AA}$, tai antrinių bangų superpozicija sąlygoja įprastinį optinį lūžį. Jei bangos ilgis yra kristalinės gardelės periodo eilės $\lambda \sim a$, tai antrinės bangos sumuojasi į difragavusius spindulius, kurių sklidimo kryptys iš esmės skiriasi nuo krintančio spindulio krypties.

Taigi difrakcija bus stebima, jei krintančios bangos ilgis tenkina $\lambda \sim a$ sąlygą. Difraguoti gali ne tik rentgeno spinduliai, bet ir elektronai ar lėti neutronai.

Be abejo, Rentgeno spinduliai, neutronai ir elektronai savaip sąveikauja su tiriamo kūno atomais, ir tai sąlygoja atitinkamų difrakcinių tyrimų specifika. Tačiau pagrindiniai difrakcijos dėsningumai yra stebimi naudojant tyrimams bet kurį iš minėtų šaltinių. Šie dėsningumai atskleidžiami nagrinėjant difrakciją nuo gardelės, t.y. laikant antrinių bangų šaltiniu esant ne pačius atomus, o ekvivalenčius taškus, Bravės gardelės mazgus. Taip mes abstrahuojamės nuo konkretaus atomų išdėstymo, bazės, ir nuo sąveikos su krintančia banga detalių. Difrakcijos sąlygos, gaunamos šiuo artiniu, yra būtinos, bet nepakankamos, – jos nurodo tik galimus difrakcinius refleksus. Ar jie iš tikrųjų bus stebimi, priklauso nuo gardelės atominės bazės ir nuo sąveikos su krintančia banga pobūdžio (Киттель, 1978).

4.2. Elektronų difrakcija

Pagrindinis elektronų difrakcijos ypatumas, skiriantis ją nuo X-spindulių difrakcijos, yra mažas elektronų pluoštelio prasiskverbimas į kristalą gylis. Elektronų difrakcija esant ~20-100eV elektronų energijai, vyksta tik nuo pirmosios (ar nuo kelių pirmųjų) atominės plokštumos, ir atspindžio difrakcijoje yra skanuojami ne tūriniai, o paviršiniai atominiai sluoksniai. Šis elektronų difrakcijos ypatumas plačiai eksploatuojamas tiriant paviršinę kietųjų kūnų atominę struktūrą vadinamuoju lėtų elektronų ($\varepsilon \sim 20-100\text{eV}$) difrakcijos metodu.

Elektronų difrakcijos tyrimams greta lėtų elektronų yra naudojami greitų elektronų pluošteliai. Šiuo atveju eksperimentiniai tyrimai galimi ir praėjimo geometrijoje (leistinas bandinių storis sudaro kelis šimtus angstromų). Leistinas minimalaus paviršiaus, dalyvaujančio greitųjų elektronų difrakcijoje, plotas $\sim 100 \times 100 \text{ nm}^2$.

Kitas esminis greitųjų elektronų difrakcijos ypatumas yra tas, kad, esant $\approx 200 \text{ keV}$ krintančių elektronų energijai, jų de Broilio bangos ilgis sudaro $\approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$, tad yra keliomis eilėmis mažesnis nei gardelės konstanta, o jų banginis vektorius – keliomis eilėmis didesnis nei atvirkštinės gardelės konstanta (Karpus, 2002).

4.3. Neutronų difrakcija

Kristalų struktūrinei analizei greta rentgeno spindulių ir elektronų gali būti naudojami, o kai kuriais atvejais yra nepakeičiami, neutronų pluošteliai. Dėl palyginti didelės neutronų masės, $m_n \approx 1839 m_0$, jų de Broilio bangos ilgis prilygsta kristalo gardelės konstantai, esant palyginti mažoms jų energijos vėrtėms, $\varepsilon \approx 82 \text{ meV} \times (1 \text{ \AA} / \lambda)^2$. Todėl neutronų difrakcijos tyrimams naudotini lėti (vadinamieji šiluminiai) neutronai.

Yra du neutronų sklaidos atomais mikroskopiniai mechanizmai. Neutronai, būdami elektriškai neutralūs, yra indiferentiški elektronų debesėlio krūviui ir visų pirma sąveikauja su atomų branduoliais. Tačiau neutronai turi nenulinį, pusinį, spiną, kartu ir savąjį magnetinį momentą, ir yra galima jų magnetinė sąveika su elektroniniais atomų apvalkalais, jei pastarieji turi nekompensuotą magnetinį momentą.

Difrakcijos eksperimentuose naudojamų neutronų bangos ilgis $\lambda \sim 1 \text{ \AA}$ keliomis eilėmis viršija charakteringus branduolio matmenis ($\sim 10^{-4} \text{ \AA}$). Todėl neutronai „nemato“ vidinės branduolio struktūros.

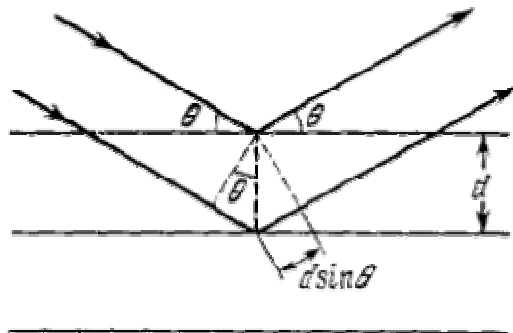
Neutronų sklaidos vandeniliui skerspjūvis yra palyginamas su kitų branduolių skerspjūviais, kai vandenilio skerspjūvis rentgeno spinduliams yra daug mažesnis nei kitų elementų, ir X-spinduliai vandenilio praktiškai „nemato“. Šis ypatumas įgalina atsekti vandenilio padėtis kristaluose neutronų difrakcijos metodais. Maža to, neutronai skiria vandenilį nuo deuterio (Karpus, 2002).

5. BREGO DĒSNIO PANAUDOJIMAS DEFEKTŪ TYRIMUI

Tiriant kristalinę gardelę, naudojama įvairių bangų (rentgeno, elektronų, neutronų) difrakcija.

Krintantis atitinkamų bangų srautas sąveikauja su gardele ir difraguoja. Kampas, kuriuo atsilenkia šis srautas po difrakcijos, sąlygojamas kristalinės gardelės struktūra ir krintančios bangos ilgiu. Krintantis srautas dalinai atsispindi nuo įvairių atomų plokštumų, bet difraguojantys srautai pastebimi tik tuo atveju, kai srautai, atsispindėję nuo lygiagrečių plokštumų, pastebimai interferuoja (Киттель, 1978).

Ši reiškinį pirmas išnagrino Bregas. λ bangos ilgio srautas, krentantis kampu Θ į dvi lygiagrečias atomų plokštumas nutolusias viena nuo kitos atstumu d , atsispindi nuo jų (14 pav.).



14 pav. Difrakcija kaip atspindys nuo kristalografinių plokštumų

Eigos skirtumas Δ tarp srauto, atsispindėjusio nuo I-os ir II-os plokštumų bus lygus:

$$\Delta = 2d \sin \Theta. \quad (1)$$

Atsispindėjęs srautas bus maksimalus, kai:

$$k\Delta = 2\pi n, \quad (2)$$

čia $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ – banginis skaičius.

Ši lygybė gaunama užsiklojant dviems bangoms, kurių banginis vektorius k ir kurių eigos skirtumas:

$$\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = k\Delta. \quad (3)$$

Iš čia seka taip vadinamas Brego dėsnis:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad (4)$$

čia n – sveikas bangos ilgių skaičius.

Brego dėsnis kelia šį reikalavimą difraguojančios bangos ilgiui:

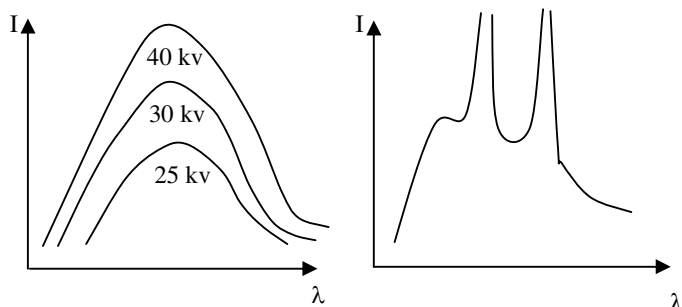
$$\frac{\lambda}{2} \leq d, \quad (5)$$

jos pusbangis turi būti mažesnis nei atstumas tarp atominių plokštumų (Karpus, 2002).

Todėl kristalų struktūrinei analizei negali būti panaudojamos matomos šviesos bangos, kurių $\lambda = (4-8) \cdot 10^3 \text{ \AA}$, bet tik srautai, kurių bangos ilgis yra tos pačios eilės kaip ir elementariosios kristalinės gardelės matmenys.

6. RENTGENO SPINDULIUOTĖS PANAUDOJIMAS

Rentgeno spinduliai yra elektromagnetinės prigimties kaip ir radijo bangos, šviesos spinduliai ir γ -spinduliai. Rentgeno spindulių bangų ilgiai apima platų intervalą – nuo kelių šimtų angstromų iki šimto tūkstantųjų angstromo dalių. Pačios ilgiausios rentgeno spindulių bangos persidengia su šviesos spindulių ultravioletine sritimi. Priklausomai nuo įelektrintų dalelių (elektronų, protonų) arba fotonų sąveikos su medžiagos atomais susidaro ištisinis arba charakteristinis rentgeno spindulių spektras (15 pav.).



15 pav. Rentgeno spindulių spektrai

Ištisinis spektras sudarytas iš įvairaus ilgio elektromagnetinių bangų, jo charakteris priklauso nuo įtampos paduotos į rentgeno lempą ir nepriklauso nuo anodo medžiagos. Ištisinio spektro gavimui patogiausia naudoti rentgeno vamzdžius su sunkiais anodais. Todėl dažniausiai naudojamas volframo anodas.

(<http://www.mechanikas.mf.ktu.lt/Ambroza/Metalu%20tyrimo%20metodai.doc>)

Ištisinis spektras gaunamas tik iki tam tikros įtampos. Toliau keliant įtampą spektro charakteris keičiasi, gaunamos charakteristinio spektro linijos prie griežtai apibrėžtų bangos ilgių. Charakteristinis spektras sudarytas iš kelių serijų linijų. Sunkiems elementams gaunamos 5 serijos tokių linijų: K, L, M, N, O. Kiekvienai serijai sužadinti reikalinga skirtinga įtampa. K serijos sužadavimo įtampa didesnė už L serijos sužadavimo įtampą. K serija sudaryta iš mažo bangos ilgio spindulių, t.y. keičiasi spinduliai. Atskiros serijos bangos žymimos graikiškomis raidėmis (α_1 , α_2 , β_1 , β_2). (Javorskis, 1975).

7. RENTGENO STRUKTŪRINĖ ANALIZĖ

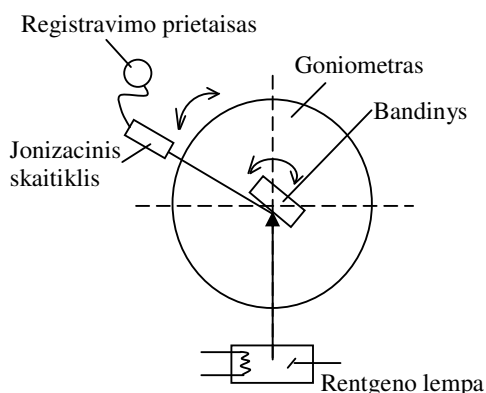
Nagrinėjant rentgeno spinduliuotės difrakciją tiriamuose kristaliniuose bandiniuose galima iširti medžiagos struktūrą.

(http://www.ff.vu.lt/studentams/tekstai/fizika_medicinos_ir_gamtos_mokslu_studentams/74.doc)

Rentgeno spindulių, nukreiptų į tiriamą objektą atspindys nuo kristalografinių plokštumų gaunamas tuomet, kai tenkinamas Brego dėsnis.

Atsispindėjusius nuo objekto rentgeno spindulius galima užfiksuoti rentgeno plokštėje ar juostoje, jonizaciniais skaitikliais (Geigerio Miulero skaitikliai).

Rentgeno struktūriniame aparate (16 pav.) bandinys tvirtinamas goniometre. Goniometras leidžia sukuti atskirai bandinį ir skaitiklį, arba abu kartu, tuomet skaitiklis sukasi 2 kartus greičiau už bandinį.



16 pav. Rentgeno struktūrinis aparatas

(<http://www.mechanikas.mf.ktu.lt/Ambroza/Metalu%20tyrimo%20metodai.doc>)

Rentgeno spinduliuotę sklaido ne atomų branduoliai, o aplink juos skriejantys elektronai. Todėl tiriant kristalą sudarančių atomų išsidėstymą gardelėje faktiškai pirmiausia yra nustatomas elektronų tankio pasiskirstymas įvairiuose kristalo plokštumose. Didžiausią elektronų koncentraciją centruose yra atomų branduoliai, tai ir nurodo atomų vietą gardelėje (Purlys, 2005).

Registravimo prietaisas, skaitiklyje susidariusius impulsus, paverčia įtampos impulsais, kurie suvienodinti pagal trukmę ir amplitudę perduodami į savirašį potenciometrą, kuris užrašo rentgenogramą.

Rentgenogramoje esantys intensyvumo padidėjimai rodo, kad sukantis bandiniui ir skaitikliui kristalografinės plokštumos prie tam tikrų Θ reikšmių duoda atspindį, t.y. patenkinamas Brego dėsnis, rentgeno spinduliai difraguoja.

Prenkant spinduliavimą pageidautina, kad tiriamos medžiagos atominis numeris būtų mažesnis už anodo medžiagos atominį numerį.

Kiekybinė rentgeno struktūrinė analizė pagrįsta fazių linijų intensyvumo rentgenogramoje nustatymu. Fazių kiekis nustatomas lyginant tarp savęs fazių linijų intensyvumą arba lyginant tiriamojo bandinio rentgenogramos linijų intensyvumą su etalono linijų intensyvumu. Etalonas gali būti sumaišytas su tirama medžiaga, uždėtas ant tiramos medžiagos ir nepriklausomas.

(<http://www.mechanikas.mf.ktu.lt/Ambroza/Metalu%20tyrimo%20metodai.doc>)

8. RENTGENO SPINDULIUOTĖS DIFRAKCIŅO SPEKTRO SMAILĒS INTENSYVUMO IR GARDELĒS PERIODIŠKUMO SUTRIKIMO RYŠYS

Interferencinių linijų intensyvumo ir difuzinio fono pokyčiai yra kristalinės gardelės atomų išsidėstymo periodiškumo sutrikimo pasekmė. Tokio sutrikimo priežastimi gali būti, tiek kristalinės struktūros defektai, tiek ir šiluminiai atomų svyravimai.

Šio efekto aprašymui į suminę intensyvumo sklaidos formulę įvedamas daugiklis e^{-2M} , kuris vadinamas Dubajaus -Eulerio faktoriumi:

$$I = I_0 e^{-2M} + I_{TDF}, \quad (6)$$

čia I_{TDF} – difuzinio fono intensyvumas, I_0 – intensyvumas pradiniu laiko momentu.

Kadangi difuzinio fono intensyvumas monokristalų suminiam intensyvumui turi neįžymią įtaką, tai tolimesniuose skaičiavimuose šis narys atmetamas.

Rodiklis M susijęs su nuokrypiu nuo atomo pusiausvyros padėties:

$$2M = 16\pi^2 \overline{u_s^2} \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}, \quad (7)$$

čia $\overline{u_s^2}$ – vidutinė kvadratinė gardelės mazgų nuokrypa nuo jų idealiųjų padėčių struktūroje, atspindžio plokštumų normalės kryptimi;

Θ – difrakcijos kampas;

λ – rentgeno spinduliuotės bangos ilgis.

Pasinaudojus 6 ir 7 formulėmis išreiškiama vidutinė kvadratinė gardelės mazgų nuokrypa:

$$\overline{u_s^2} = \frac{1}{16\pi^2} \frac{\ln \frac{I_0}{I}}{\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)^2}, \quad (8)$$

$$\sqrt{\overline{u_s^2}} = \frac{\lambda \sqrt{\ln \frac{I_0}{I}}}{4\pi \sin \Theta}. \quad (9)$$

Poslinkiai, susiję su temperatūriniais atomų svyravimais, vadinami dinaminiais. Statiniai poslinkiai – tai gardelės mazgų poslinkiai, atsiradę dėl defektų kristale. Daugelio rentgenografinių metodų esmė, tiriant kristalinės struktūros defektus ir atominės gardelės dinamiką, susiję su Dubajaus - Eulerio faktoriaus dydžio nustatymu. Tačiau dydžio M nustatymas nėra sunkiausias uždavinys. Sunkiausia yra nustatyti vidutinės kvadratinės nuokrypos $\overline{u_s^2}$ ir procesų vykstančių pačiame kristale tarpusavio priklausomybę.

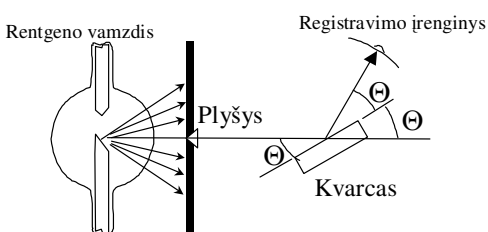
9. DIFRAKCIŅO SPEKTRO SMAILĒS INTENSYVUMO PRIKLAUSOMYBĒS NUO RENTGENO SPINDULIUOTĒS GENERUOTŲ TAŠKINIŲ DEFEKTŲ KVARCO GARDELĒJE ŠVITINIMO EIGOJE TYRIMAS

Norėdami ištirti rentgeno spinduliuotės poveikį kvarco gardelei, buvo matuojama difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo švitinimo trukmės ir nustatomos vidutinės kvadratinės nuokrypos ($\overline{u_s^2}$) pokytis.

9.1. Difrakcinio spektro smailės intensyvumo matavimas

Difrakcinio spektro maksimumo intensyvumas buvo matuojamas naudojant CuK_α $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ bangos ilgio rentgeno spinduliuotę. Švitinimui naudotas vamzdis su vario anodu. Plyšio plotis 0,5mm, aukštis 10mm. Eksperimento principinė schema pateikta 17 pav.

Vieno bandymo trukmė 400 minučių (6 valandos ir 40 minučių). Intensyvumas buvo matuojamas kas minutę pirmosioms 280 minučių, ir kas dvi minutes per likusias 120 minučių. Ekspozicijos trukmė 10 sekundžių. Tyrimams buvo naudojamas bendros paskirties rentgeno difraktometras ДРОН-3М.



17 pav. Principinė matavimų schema

Difrakcinio spektro maksimumo intensyvumas pradinio laiko momentu I_0 buvo pasirenkamas matavimų pradžioje, nustatant kokiam sklaidos kampui Θ esant, registravimo įrenginiu registruojamas intensyvumas yra didžiausias. Todėl fiksuojant intensyvumo vertę pradinio laiko momentu bandinys jau buvo šiek tiek paveiktas rentgeno spinduliuotės.

Kiekvienai matavimų serijai buvo naudojamas naujas nešvitintas kvarco kristalas.

1. Su pirmuoju kvarco kristalu difrakcinio spektro smailės intensyvumas buvo matuojamas esant skirtingoms temperatūroms: 20°C , 120°C ir 230°C , kai rentgeno vamzdžio darbo režimas: anodinė įtampa $U_a = 20\text{kV}$ ir anodinė srovė $I_a = 20\text{mA}$.

2. Su antruoju kvarco kristalu difrakcinio spektro smailės intensyvumas buvo matuojamas esant tokioms sąlygoms:

- a) $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$;
- b) $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$;
- c) $U_a = 30kV$, $I_a = 12mA$ ir $t = 120^\circ C$.

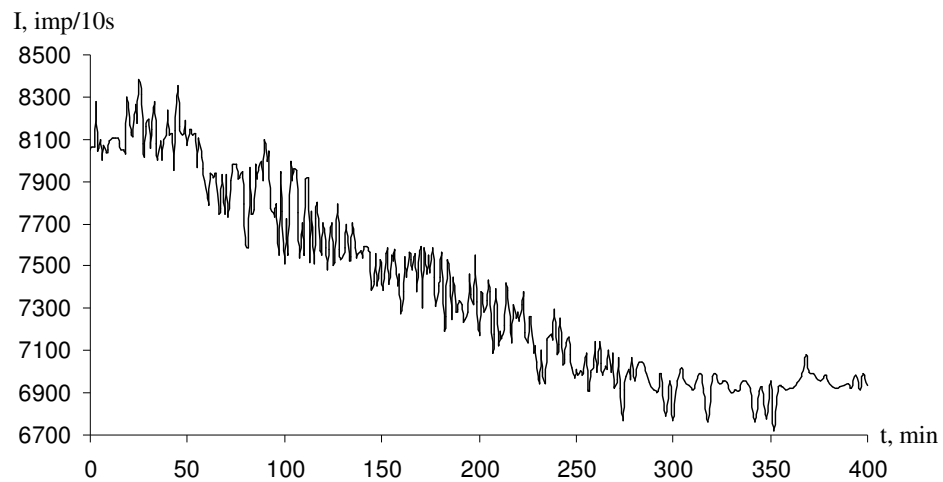
9.1.1. Tyrimų rezultatai ir analizė

Kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumas buvo matuojamas:

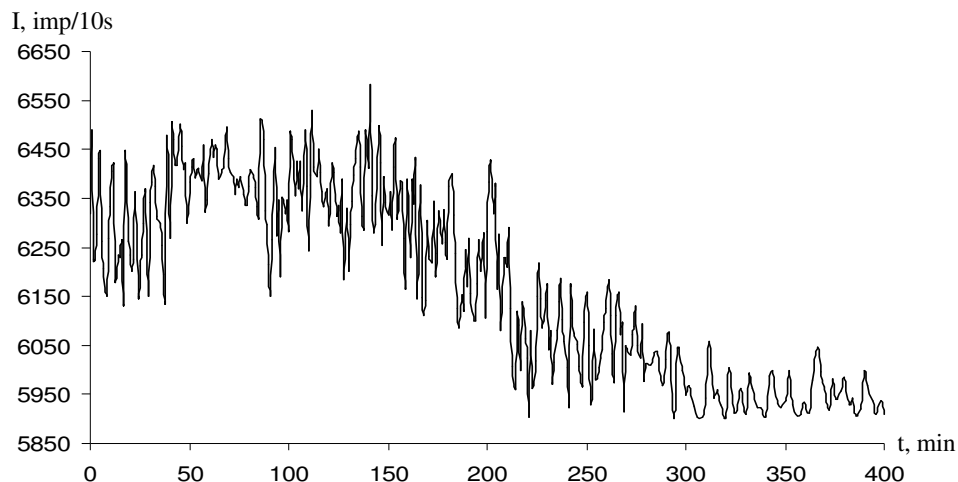
1. Su pirmuoju kvarco kristalu esant tokioms sąlygoms:

- a) $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$;
- b) $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$;
- c) $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 230^\circ C$.

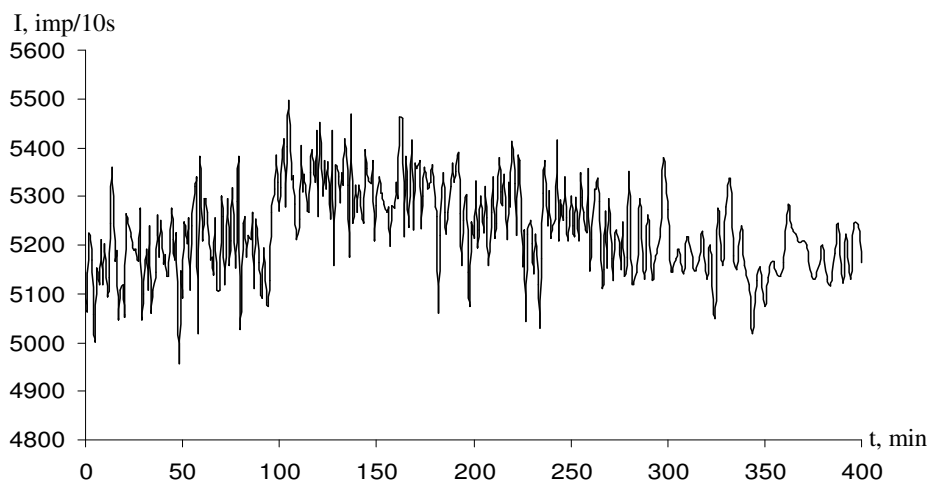
Kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybės nuo laiko, atvejams 1.a), 1.b) ir 1.c), kai rentgeno vamzdžio darbo režimas $20kV$ ir $20mA$, pateiktos 18, 19 ir 20 paveikslėliuose.



18 pav. Kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo laiko, kai $t = 20^\circ C$



19 pav. Kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo laiko, kai $t = 120^{\circ} C$



20 pav. Kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo laiko, kai $t = 230^{\circ} C$

Iš tyrimų metu gautų rezultatų, nubraižius grafikus (18, 19 ir 20 pav.), matyti, kad kvarco kristalo difrakcinio spektro smailių intensyvumas mažėja, kylant temperatūrai, taip pat mažėja ir švitinimo eigoje, tai matosi iš kiekvieno grafiko atskirai. Taip yra dėl to, kad švitinimo eigoje kvarco kristale daugėja defektų, o didesnis jų kiekis iškreipia gardelę ir pablogina difrakcijos sąlygas. 19 ir 20 pav. intensyvumo kitimas netoks žymus dėl to, kad esant aukštesnei temperatūrai gardelės mazgai yra labiau išvedami iš pusiausvyros padėties ir papildoma generuotų defektų įtaka susilpnėja. Todėl kitimas esant $230^{\circ}C$ yra silpnesnis negu esant $120^{\circ}C$ temperatūrai.

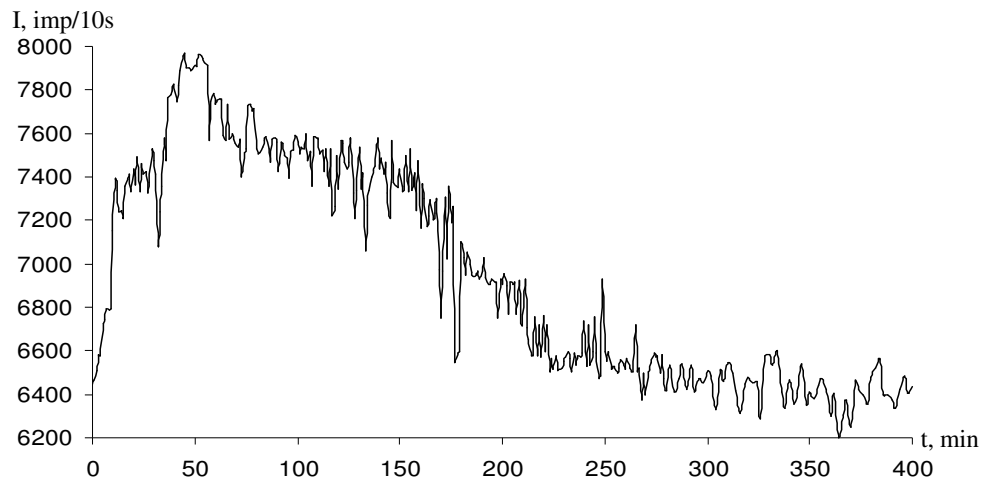
2. Su antruoju kvarco kristalu esant tokioms sąlygoms:

a) $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$;

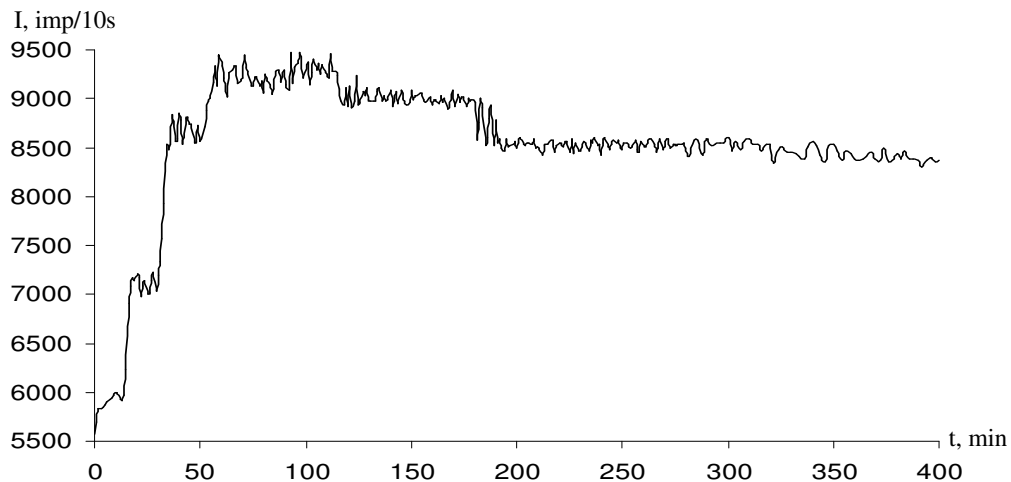
b) $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$;

c) $U_a = 30kV$, $I_a = 12mA$ ir $t = 120^\circ C$.

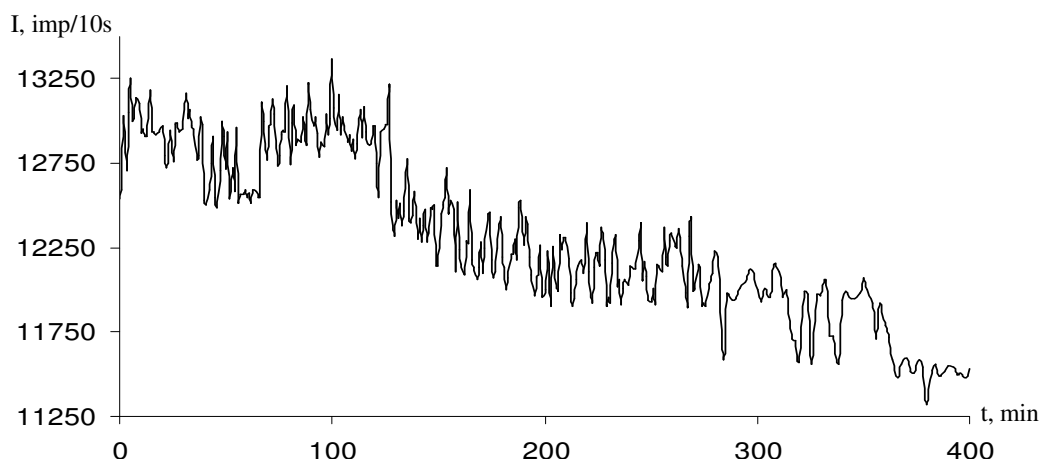
Kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybės nuo laiko, atvejams 2.a), 2.b) ir 2.c) pateiktos 21, 22 ir 23 paveikslėliuose.



21 pav. Kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$



22 pav. Kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$



23 pav. Kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 30kV$, $I_a = 12mA$ ir $t = 120^\circ C$

Iš tyrimų metu gautų rezultatų, nubraižius grafikus 21 ir 22 pav., matyti, kad kvarco kristalo difrakcinio spektro smailių intensyvumas didėja ir pasiekia maksimalią vertę po 50 minučių. Vadinasi intensyvumo didėjimo metu sužadintos vakansijos naikina kvarco gardelės defektus, mažina jų koncentraciją ir gerina rentgeno spinduliuotės difrakcijos sąlygas. Nuo 50 minutės šis procesas sustoja, vakansijos savo kelyje nebesutinka defektų, kuriuos reikia naikinti. Todėl bendras taškinių defektų kiekis vėl didėja ir intensyvumas ima kristi tol, kol nusistovi. Šiuo atveju (6) lygtyje daugiklis e^{-2M} yra keičiamas į e^{2M} .

Iš 21, 22 ir 23 paveikslėlių matyti, kad prie didesnių temperatūrų, taip pat pakėlus anodinę įtampą (23 pav.), kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumo vertė pasiekia aukštesnę vertę.

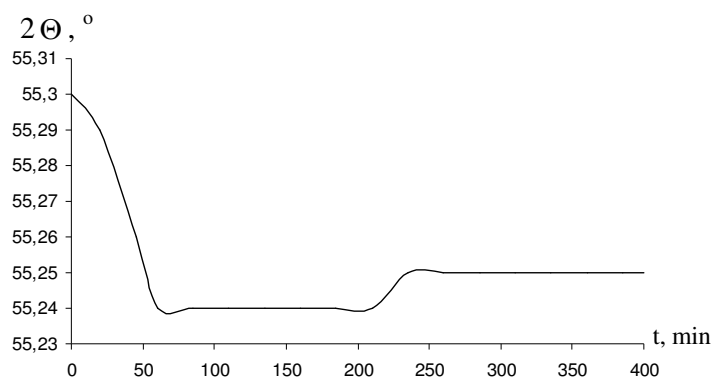
9.2. Tarplokštuminio atstumo d pokyčio kvarco kristale nustatymas

Bandymų metu, matuojant kvarco kristalo difrakcinio spektro smailės intensyvumą, taip pat buvo matuojamas ir maksimumo padėties kampo 2Θ kitimas, kad galėtume nustatyti jį atitinkantį kvarco kristalo tarplokštuminio atstumo d pokytį. d išreiškiamas iš (4) formulės:

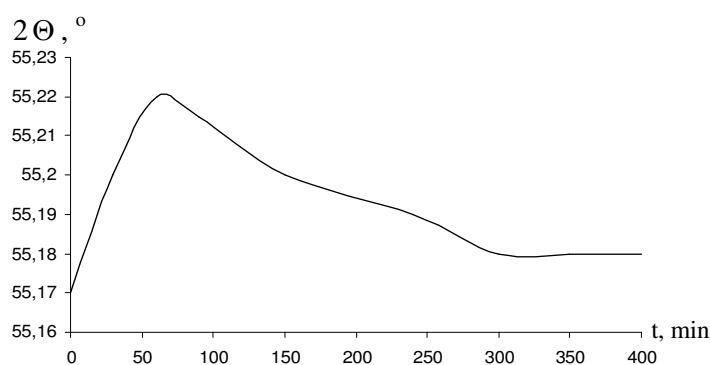
$$d = \frac{\lambda}{2\sin\Theta}. \quad (10)$$

9.2.1. Tyrimų rezultatai ir analizė

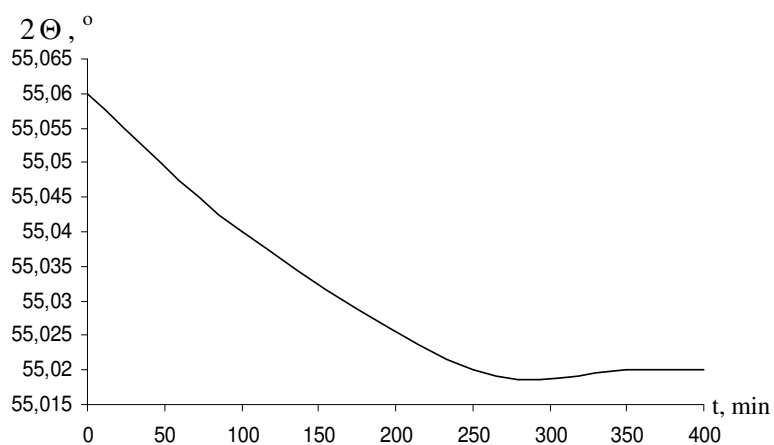
Pasinaudojant eksperimentų metu išmatuotais 2Θ kampais, braižomos šių kampu kitimą švitinimo eigoje (24, 25, 26, 27, 28 ir 29 pav.).



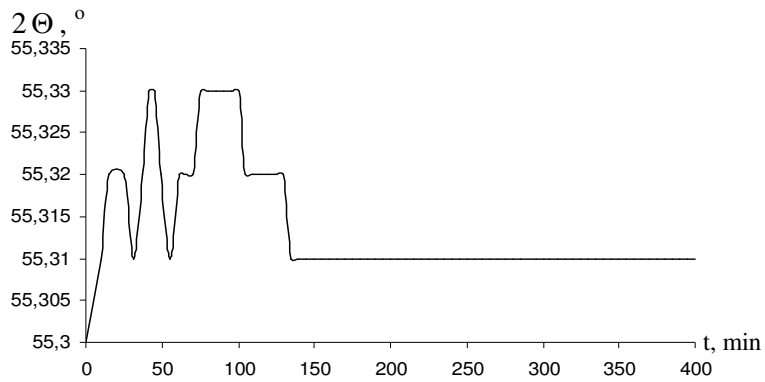
24 pav. Pirmojo kvarco bandinio 2Θ kampo priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$



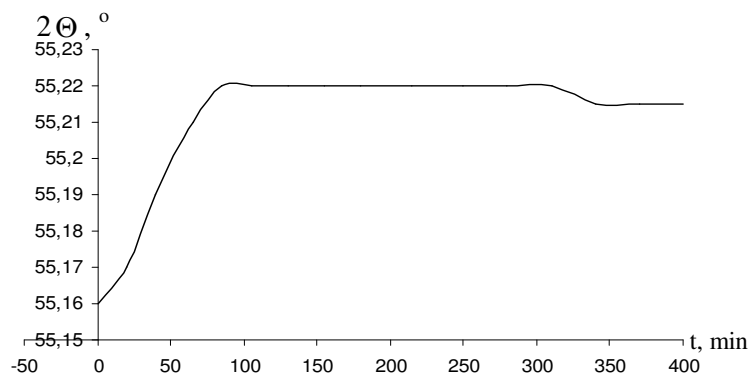
25 pav. Pirmojo kvarco bandinio 2Θ kampo priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$



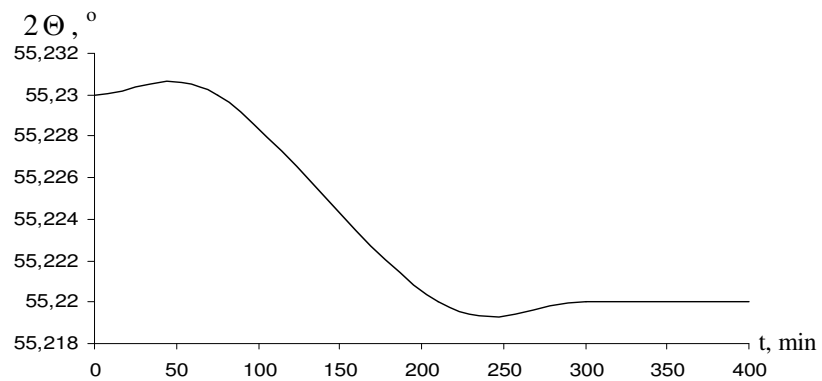
26 pav. Pirmojo kvarco bandinio 2Θ kampo priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 230^\circ C$



27 pav. Antrojo kvarco bandinio 2Θ kampo priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$

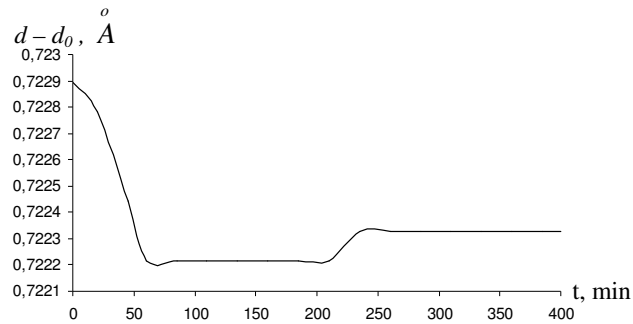


28 pav. Antrojo kvarco bandinio 2Θ kampo priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$

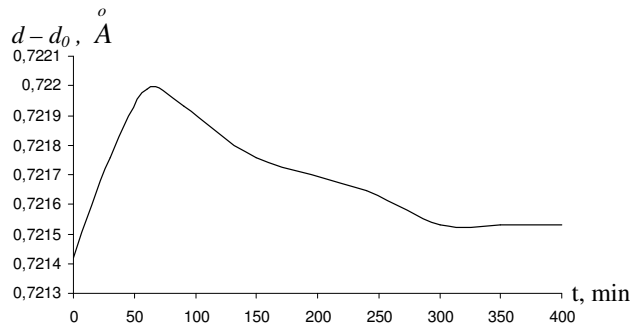


29 pav. Antrojo kvarco bandinio 2Θ kampo priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 30kV$, $I_a = 12mA$ ir $t = 120^\circ C$

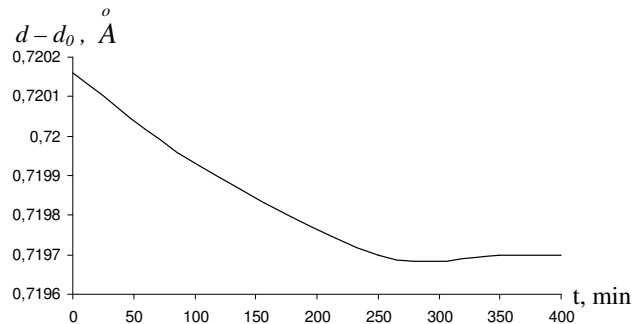
Pasinaudojant (10) formule apskaičiuojamos d vertės ir nubraižomos tarpplokštuminio atstumo pokyčių priklausomybės nuo laiko (30, 31, 32, 33, 34 ir 35 pav.).



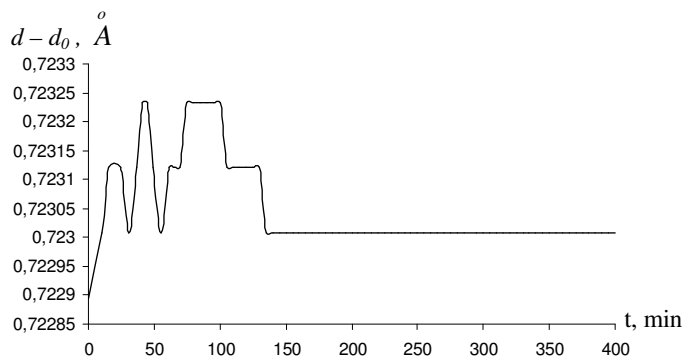
30 pav. Pirmojo kvarco bandinio d pokyčio priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$



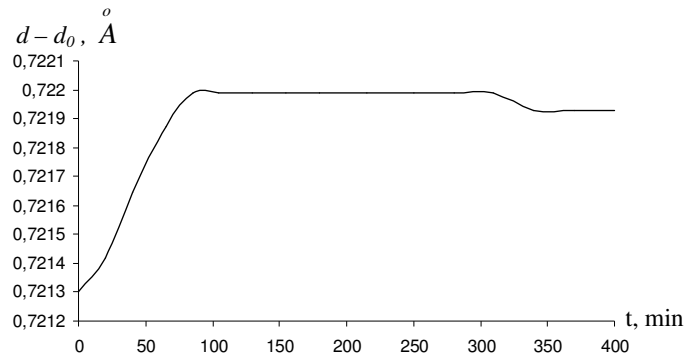
31 pav. Pirmojo kvarco bandinio d pokyčio priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$



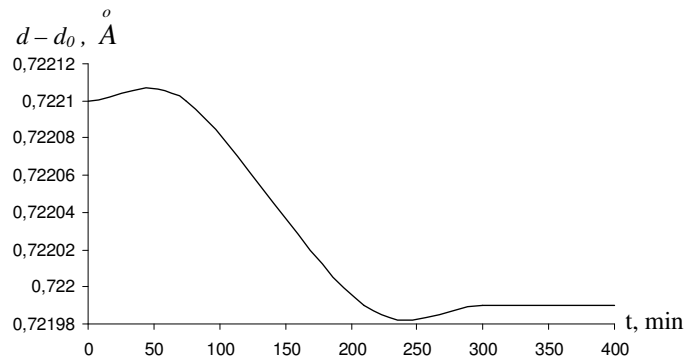
32 pav. Pirmojo kvarco bandinio d pokyčio priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 230^\circ C$



33 pav. Antrojo kvarco bandinio d pokyčio priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$



34 pav. Antrojo kvarco bandinio d pokyčio priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$



35 pav. Antrojo kvarco bandinio d pokyčio priklausomybė nuo laiko, kai $U_a = 30kV$, $I_a = 12mA$ ir $t = 120^\circ C$

Iš nubraižytų grafikų (nuo 18 pav. iki 35 pav.) matome, kad mažėjant intensyvumui mažėja kampas 2Θ , taip pat ir tarpplokštuminio atstumas d pokytis, ir atvirkščiai.

9.3. Kvarco kristalo gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų nustatymas

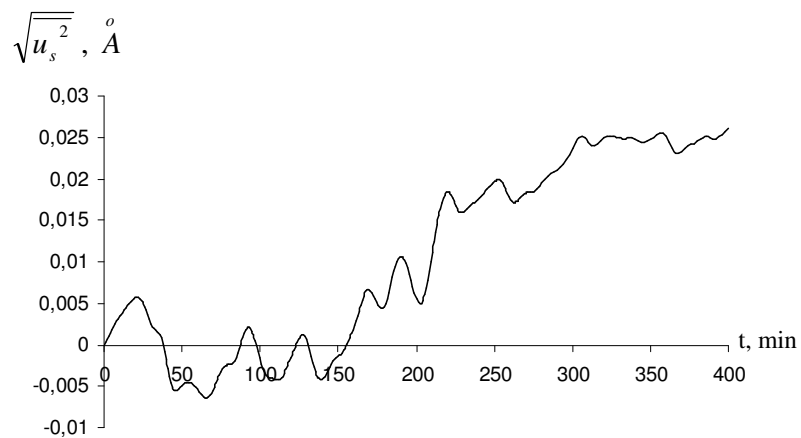
Kvarco kristale, dėl rentgeno spinduliuotės atsiradusios vakansijos sąlygoja difrakcinio spektro smailių intensyvumų pokyčius. Šie pokyčiai, naudojant (9) formulę, buvo panaudoti kvarco kristalo gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų kitimui švitinimo eigoje nustatyti.

9.3.1. Tyrimų rezultatai ir analizė

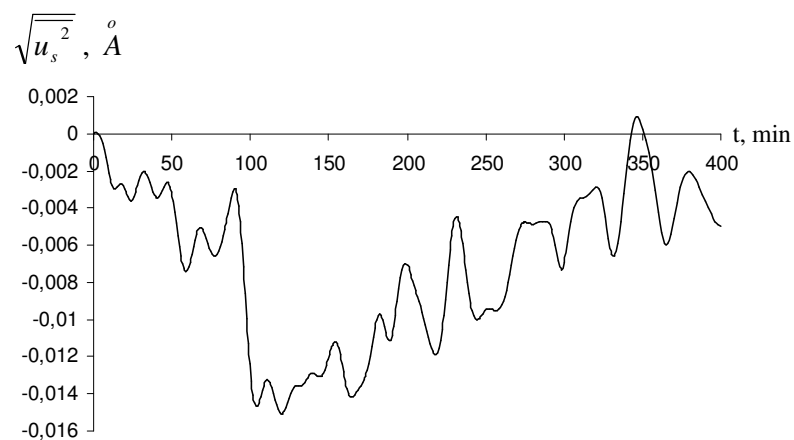
Naudojant (9) formulę paskaičiuojame kvarco kristalo gardelės vidutines kvadratinės nuokrypas, bei nubraižome jų priklausomybę nuo laiko (36, 37, 38, 39, 40 ir 41 pav.).



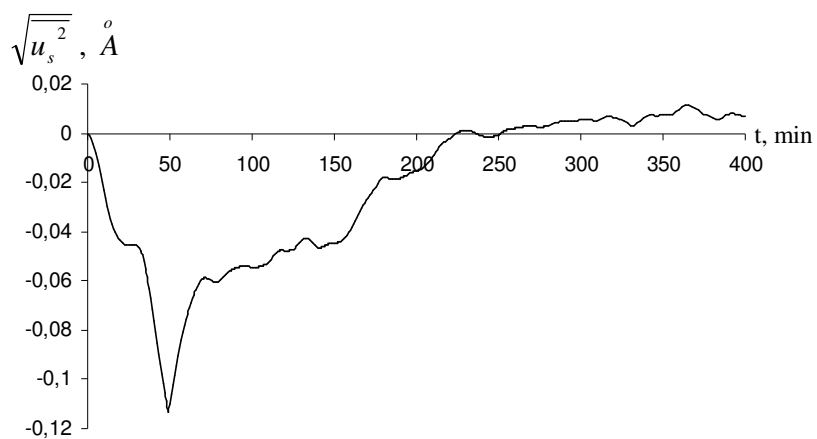
36 pav. Pirmojo kvarco bandinio gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$



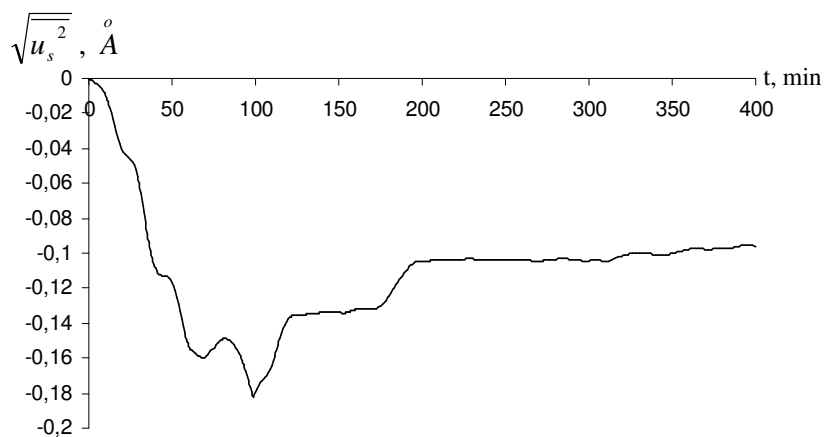
37 pav. Pirmojo kvarco bandinio gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$



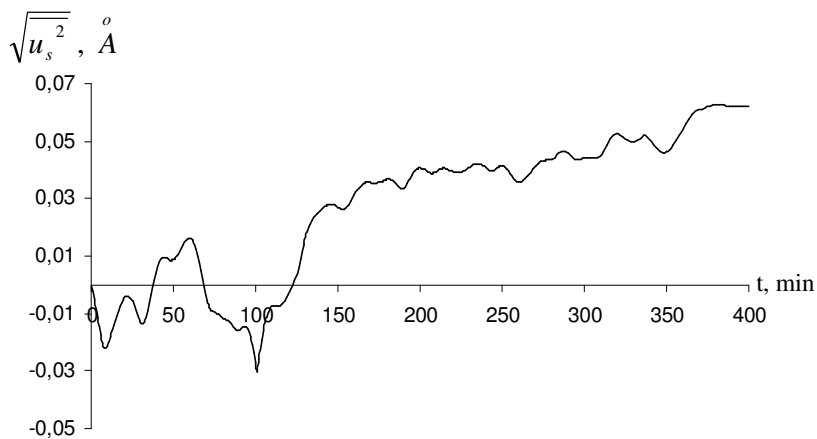
38 pav. Pirmojo kvarco bandinio gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 230^\circ C$



39 pav. Antrojo kvarco bandinio gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$



40 pav. Antrojo kvarco bandinio gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$



41 pav. Antrojo kvarco bandinio gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 30kV$, $I_a = 12mA$ ir $t = 120^\circ C$

Iš gautų rezultatų nubraižius gardelės vidutinių kvadratinų nuokrypų priklausomybes nuo laiko ir jas sulyginus su intensyvumo priklausomybėmis nuo laiko matome, kad kvarco gardelės vidutiniai kvadratiniai nuokrypiai mažėja tada, kai intensyvumas didėja arba didėja, kai mažėja intensyvumas.

9.4. Defektuotos dalies kvarco kristale nustatymas

Tarkime, kad I_0 , tai 100 % nedefektuoto kvarco kristalo dalis pradiniu laiko momentu, o I_x , tai nedefektuota kvarco kristalo dalis švitinimo eigoje. Kvarco kristalui kampas $2\Theta = 55.3^\circ$, o $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

Pasinaudojant (9) formule buvo skaičiuojamos kvarco kristalo gardelės vidutinės kvadratinės nuokrypos ir gauta teorinė priklausomybė nuo defektuotos monokristalo dalies. Todėl turint anksčiau nustatytą gardelės vidutinių kvadratinų nuokrypų priklausomybę nuo švitinimo trukmės, galima gauti defektuotos dalies procentais, kvarco kristale, priklausomybę nuo švitinimo laiko.

9.4.1. Tyrimų rezultatai ir analizė

Teorinė kvarco kristalo gardelės vidutinės kvadratinės nuokrypos priklausomybė nuo rentgeno spinduliuotės sužadintų taškiniais defektais paveiktos kristalo procentinės dalies pateikta 1 lentelėje.

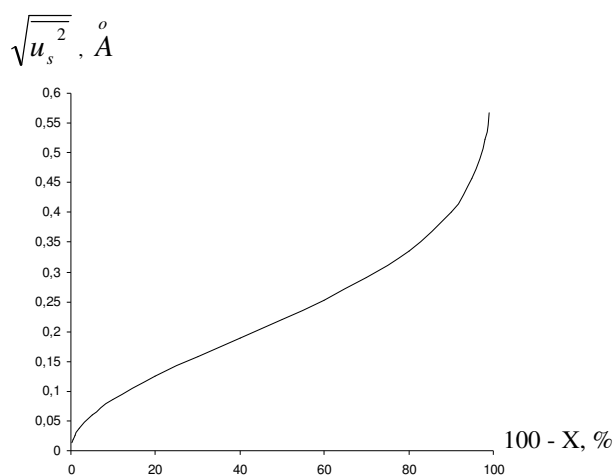
1 lentelė

Kvarco kristalo gardelės vidutinės kvadratinės nuokrypos, kai $2\Theta = 55.3^\circ$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$

$X, \%$	I_x	$100 - X, \%$	$\frac{I_0}{I_x}$	$\ln \frac{I_0}{I_x}$	$\overline{u_s^2}, \text{ \AA}$	$\sqrt{u_s^2}, \text{ \AA}$
99.75	0.9975	0.25	1,002506266	0,00250313	0,000174665	0,013216105
99.5	0.995	0.5	1,005025	0,005013	0,00035	0,018702
99	0.99	1	1,010101	0,01005	0,000701	0,026482
98	0.98	2	1,020408	0,020203	0,00141	0,037546
95	0.95	5	1,052632	0,051293	0,003579	0,059826
90	0.90	10	1,111111	0,105361	0,007352	0,085743
80	0.80	20	1,25	0,223144	0,015571	0,124783
70	0.70	30	1,428571	0,356675	0,024888	0,15776
60	0.60	40	1,666667	0,510826	0,035645	0,188798
50	0.50	50	2	0,693147	0,048367	0,219925
40	0.40	60	2,5	0,916291	0,063938	0,252859

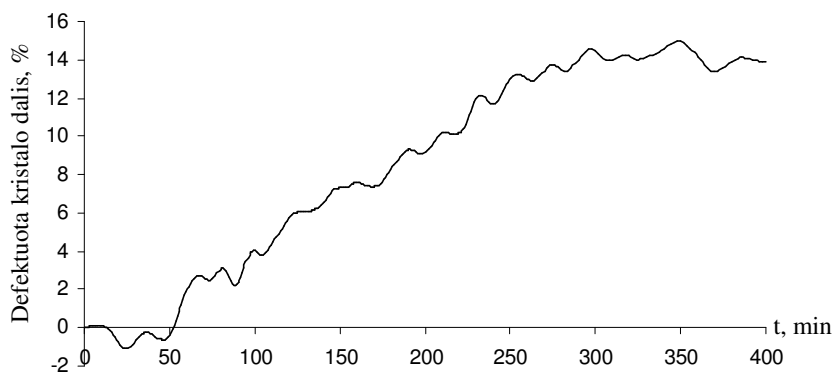
30	0.30	70	3,333333	1,203973	0,084012	0,289848
20	0.20	80	5	1,609438	0,112305	0,335119
10	0.10	90	10	2,302585	0,160672	0,400839
5	0.05	95	20	2,995732	0,209039	0,457207
2	0.02	98	50	3,912023	0,272976	0,522471
1	0.01	99	100	4,60517	0,321343	0,566871

Kvarco kristalo gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybė nuo defektuotos kristalo dalies, kai $2\Theta = 55.3^\circ$ ir $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ pateikta 42 pav.

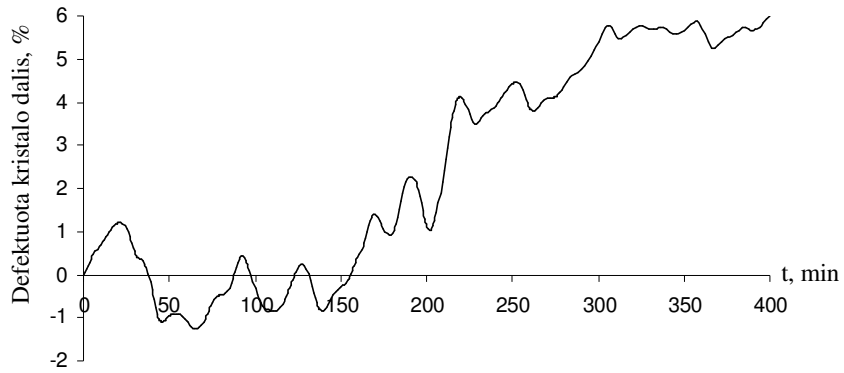


42 pav. Kvarco kristalo gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybė nuo defektuotos kristalo dalies, kai $2\Theta = 55.3^\circ$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$

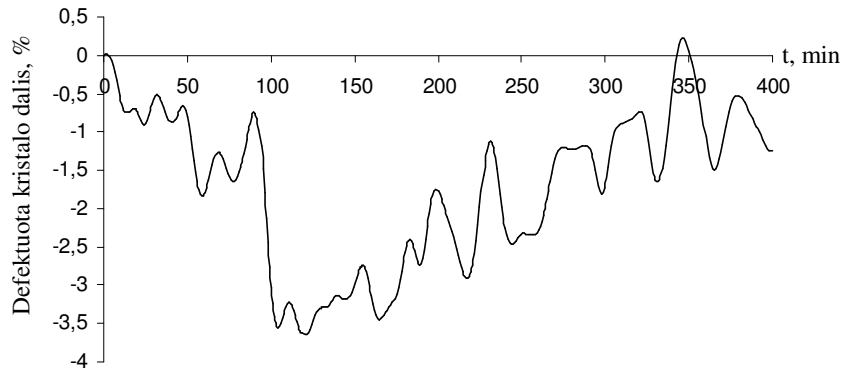
Sulyginę 36, 37, 38, 39, 40 ir 41 pav. atvaizduotų grafikų duomenis su kvarco kristalo gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų priklausomybės nuo defektuotos kristalo dalies grafiku (42 pav.), nubrėžiame kaip kito kvarco kristalo defektuota dalis švitinimo eigoje (43, 44, 45, 46, 47 ir 48 pav.).



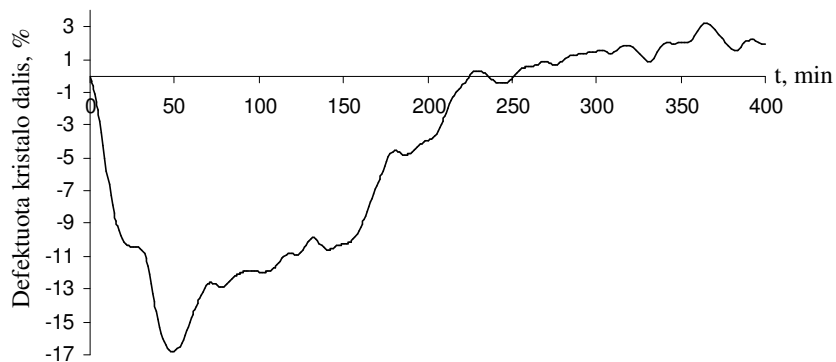
43 pav. Pirmojo kvarco bandinio gardelės defektuotos dalies pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 20 \text{ kV}$, $I_a = 20 \text{ mA}$ ir $t = 20^\circ \text{ C}$



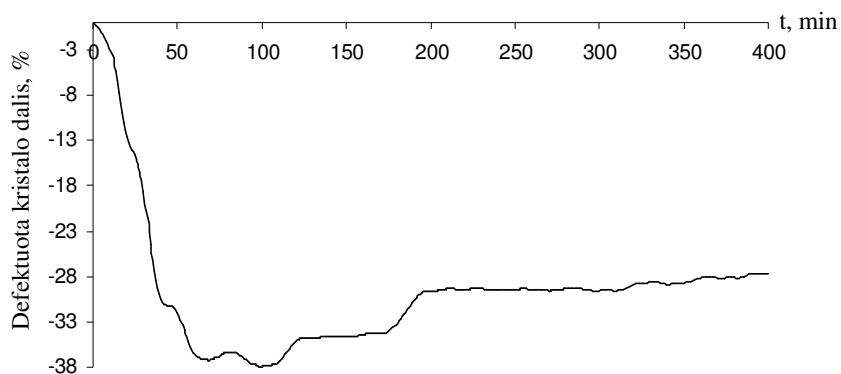
44 pav. Pirmojo kvarco bandinio gardelės defektuotos dalies pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$



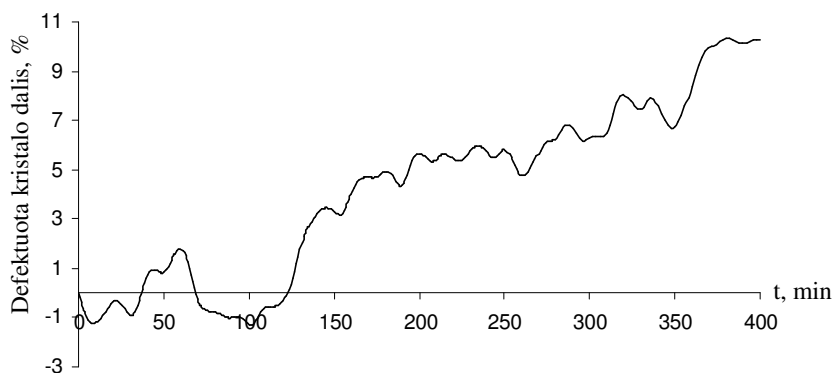
45 pav. Pirmojo kvarco bandinio gardelės defektuotos dalies pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 230^\circ C$



46 pav. Antrojo kvarco bandinio gardelės defektuotos dalies pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 20^\circ C$



47 pav. Antrojo kvarco bandinio gardėles defektuotos dalies pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 20kV$, $I_a = 20mA$ ir $t = 120^\circ C$



48 pav. Antrojo kvarco bandinio gardėles defektuotos dalies pokytis, dėl rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų, kai $U_a = 30kV$, $I_a = 12mA$ ir $t = 120^\circ C$

Iš nubraižytų grafikų (43, 44, 45, 46, 47 ir 48 pav.), juos sulyginus su intensyvumo grafikais (18, 19, 20, 21, 22 ir 23 pav.), matosi, kad rentgeno spinduliuote švitinimo eigoje generuotų taškinių defektų kiekis kvarco kristale kinta atvirkščiai nei intensyvumas, mažėjant intensyvumui, defektų skaičius kristale didėja, o intensyvumui kylant, vakansijos naikinasi.

Pirmojo kvarco bandinio atveju (43, 44 ir 45 pav.) matyti, kad vakansijų kiekis kvarco kristale viso švitinimo laiką neviršija 16%. Tačiau bandinį šildant, bet dar nešvitinant vakansijų padaugėja: kai šildom iki $t = 120^\circ C$ - defektų padaugėja apie 10%, o kai šildom iki $t = 230^\circ C$ - apie 16%.

Antrojo kvarco bandinio atveju (46, 47 ir 48 pav.) matyti, kad iš pradžių vakansijos naikinasi, o vėliau jų skaičius auga. Kaitinant kvarco kristalą defektų padaugėja beveik dvigubai, nuo 17% iki 38%, bet ir vakansijų sumažėjimo laikas yra dvigubai ilgesnis, ne 50 minučių, o 100 minučių. Tačiau kai kvarcas kaitinamas iki $t = 120^\circ C$, vakansijų skaičiui sumažėjus, jų kiekis nebesiekia tų pačių 38%, o kai $t = 20^\circ C$, švitinimo eigoje vakansijų

vėl padaugėja iki 17%. Trečiuoju atveju, kai $U_a = 30kV$, $I_a = 12mA$ ir $t = 120^\circ C$, viskas vyksta kitaip. Nuo pat pradžių vakansijų skaičius auga, nors keliuose laiko intervaluose jų ir sumažėja, bendras defektų skaičius kvarco kristale pasiekia apie 10%.

REZULTATAI IR IŠVADOS

Išanalizuota teorinė medžiaga ir ištirta rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumo priklausomybė nuo kvarco kristalo defektų, išmatavus rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumus, nustatčius tarplokštuminio atstumo d kitimą, gardelės vidutines kvadratines nuokrypas ir sužadintais defektais paveiktos bandinio dalies kitimus kvarco monokristale.

Iš tyrimų metu gautų rezultatų nustatyta, kad:

1. Švitinimo eigoje keičiasi kvarco difrakcinio spektro smailės intensyvumas. Kylant temperatūrai šis intensyvumo pokytis mažėja.

2. Keičiantis intensyvumui keičiasi ir difrakcinio spektro maksimumą atitinkantis kampas 2Θ , o kartu ir atitinkamai - tarplokštuminis atstumas d .

3. Kvarco gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų pokytis švitinimo eigoje priešingas intensyvumo kitimo eigai.

4. Taškinių defektų koncentracija kvarco kristale didėja, kai intensyvumas mažėja arba atvirkščiai. Tačiau jų pokytis, kaip ir gardelės vidutinių kvadratinių nuokrypų, mažėja kai kaitinamas kvarco kristalas, jeigu tuo metu intensyvumas mažėja.

Išanalizavus gautus tyrimų rezultatus galima daryti išvadą, kad rentgeno spinduliuotės difrakcinio spektro smailės intensyvumas priklauso nuo:

1. defektų koncentracijos kvarco kristale;
2. temperatūros, kurioje kristalas yra.

O priklausomybė nuo kvarco kristale esančių priemaišų ir, nuo anodinės įtampos bei srovės reikalauja papildomų tyrinėjimų.

Panaudojant rentgeno spinduliuotės sukeltą vakansijų atsiradimą, ateityje galima tikėtis naujų prietaisų gamybos technologijų.

LITERATŪRA

1. Вавилов В. С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности, Москва, 1990.
2. Vikbajevs V., Grivickas V. Surface recombination velocity in n-silicon: dependence on the initial excitation. *Lithuanian Journal of Physics*, No. 1-3(40), 2000.
3. Финкель В. А., Низкотемпературная рентгенография металлов *Металлургия*, 1971.
4. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Москва, 1972.
5. Janavičius A. J., Banys J., Purlys R., Balakauskas S. The diffusion coefficient of vacancies excited by x-ray in monocrystalline Si. *Lithuanian Journal of Physics*, No. 5(42), 2002.
6. Janavičius A. J., Purlys R., Norgėla Ž. Investigation of compound relaxation processes and vacancies dynamics in the crystal lattice of Si irradiated by soft X-rays. *Acta Physica Polonica A*, No. 2(109), 2006.
7. Janavičius A.J., Purlys R., Mekys A., Balakauskas S. Lattice Relaxation in Si Crystal Irradiated by Soft X-Rays. *Advanced Materials and Technologies. Book of Abstracts of the 8th International Summer School-Conference, Palanga, Lithuania, 27-31 August 2006. Kaunas, 2006, p. 64-65.*
8. Javorskis B., Detlafas A. *Fizikos kursas, D3. Vilnius, 1975.*
9. Juodviršis A, Mikalkevičius M. *Puslaidininkų fizikos pagrindai. Vilnius, 1985.*
10. Karpus V. *Kietųjų kūnų fizika kristalini būvis, Vilnius, 2002.*
11. Kartavičius A., Žiedelis A. *Mineralų paslaptys. Vilnius, 1986.*
12. Кашкаров П. К. Образование точечных дефектов в полупроводниковых кристаллах. *Физика, Nr. 1, 1999.*
13. Киреев П. С. *Физика полупроводников, Москва, 1969.*
14. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела, Москва, 1978.*
15. Markevičius V., Rupkus S., *Medžiagų mokslas ir inžinerija. D2. Kaunas, 1999.*
16. Matulis A. *Kietojo kūno fizika, Vilnius, 2002.*
17. Орешкин П. Т. *Физика полупроводников и диэлектриков, Москва, 1977.*
18. Purlys R., Janavičius A. J., Mekys A., Balakauskas S. Storaasta J. Electrical conductivity of Si and GaAs monocrystals excited by soft x-rays. *Lithuanian Journal of Physics*, No. 4-6(41), 2001.

19. Purlys R., Rinkūnas R. Struktūrą matančios akys. Mokslas ir gyvenimas Nr. 12(576), 2005.
20. Radiation interaction with material and it use in technologies 2006. Kaunas, 2006.
21. Шалимова К. В. Физика полупроводников, Москва, 1985.
22. Шаскоўльская М. П., Кристаллография, Москва, 1984.
23. Štaras S., Kirvaitis R. Mikroelektronikos pagrindai. Vilnius, 1995.
24. Štaras S. Elektronikos pagrindai. Vilnius, 1998.
25. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. Москва, 1969.
26. Зи С., Физика полупроводниковых приборов, Москва, 1984.
27. X-ray scattering from semiconduction. London, 2000.
28. http://www.batnet.com/enigmatics/semiconductor_processing/CVD_Fundamentals/films/SiO2_properties.html [žiūrėta 2007 06 01]
29. <http://www.chf.vu.lt/Elementai/AElem/anglies.htm> [žiūrėta 2007 06 01]
30. http://www.desertusa.com/mag98/mar/papr/geo_quartz.html [žiūrėta 2007 06 01]
31. <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications/Highlights/2006/SIS/SIS5> [žiūrėta 2007 06 01]
32. http://www.ff.vu.lt/studentams/tekstai/fizika_medicinos_ir_gamtos_mokslu_studentams/74.doc [žiūrėta 2007 06 01]
33. <http://www.fizika.ktu.lt/Optika%20ir%20atomo%20fizika.pdf> [žiūrėta 2007 06 01]
34. <http://www.galleries.com/minerals/silicate/quartz/quartz.htm> [žiūrėta 2007 06 01]
35. <http://www.geology.neab.net/minerals/quartz.htm> [žiūrėta 2007 06 01]
36. <http://www.mechanikas.mf.ktu.lt/Ambroza/Metalu%20tyrimo%20metodai.doc> [žiūrėta 2007 06 01]
37. <http://www.mii.org/Minerals/photoqtz.html> [žiūrėta 2007 06 01]
38. <http://www.netencyclo.com/lt/Kvarcas> [žiūrėta 2007 06 01]
39. http://www.physics.ucla.edu/~nayak/solid_state.pdf [žiūrėta 2007 06 01]
40. <http://solidstate.physics.sunysb.edu/book/prob/node3.html#SECTION02100000000000000000> [žiūrėta 2007 06 01]
41. http://www.technologijos.lt/laisvalaikis/fact_album/fact.2006-11-05.5290271588/view?searchterm=kvarcas [žiūrėta 2007 06 01]
42. <http://www.quartzpage.de> [žiūrėta 2007 06 01]
43. <http://webmineral.com/data/Quartz.shtml> [žiūrėta 2007 06 01]

PRIEDAI

1 priedas

Albino Bulkšo magistro darbas elektroninėje laikmenoje - kompaktinė plokštelė