

Кафедра электрохимии,
Химический факультет МГУ

Анализ дисперсных, дефектных
и аморфных материалов.
Проблематика. Упрощенные подходы.

Содержание

1. Постановка задачи – анализ объектов, поддающихся исследованию с помощью рентгеновского излучения.
2. Диагностика проблемы.
3. Экспресс-методы получения полуколичественных микроструктурных параметров.

Где пасует метод Ритвельда?

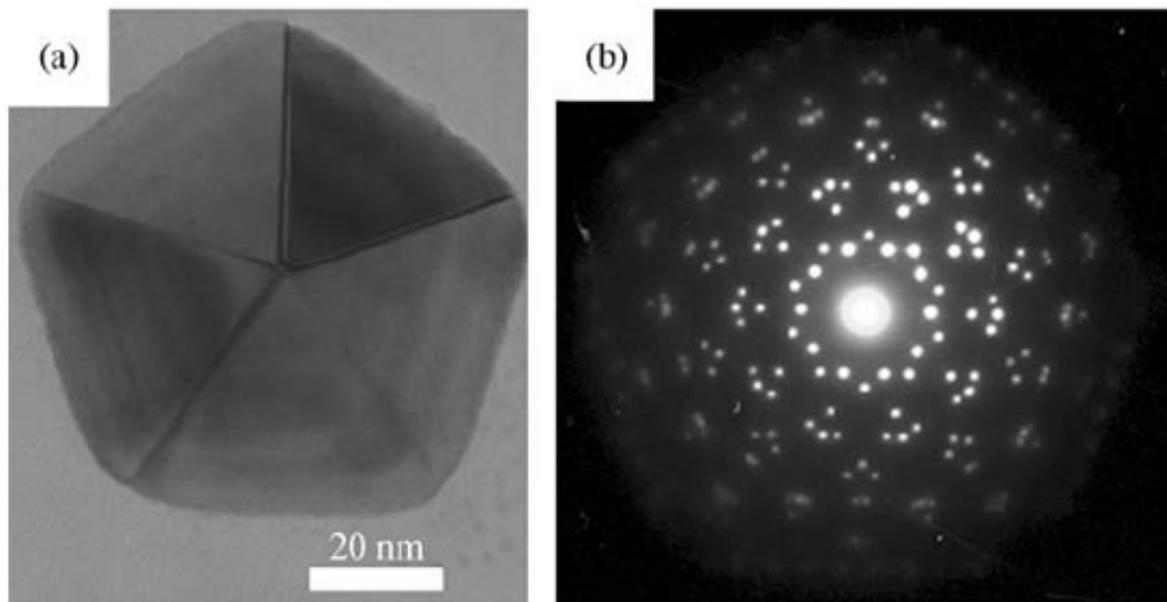


Fig. 3. (a) TEM image of Ag decahedron and (b) a representative selected area electron diffraction of the Ag decahedrons.

Нарушение приближения идеального кристалла

Бесконечность



Малый размер кристаллита (обычно < 1 мкм, но может достигать 2.5 мкм)

Периодичность



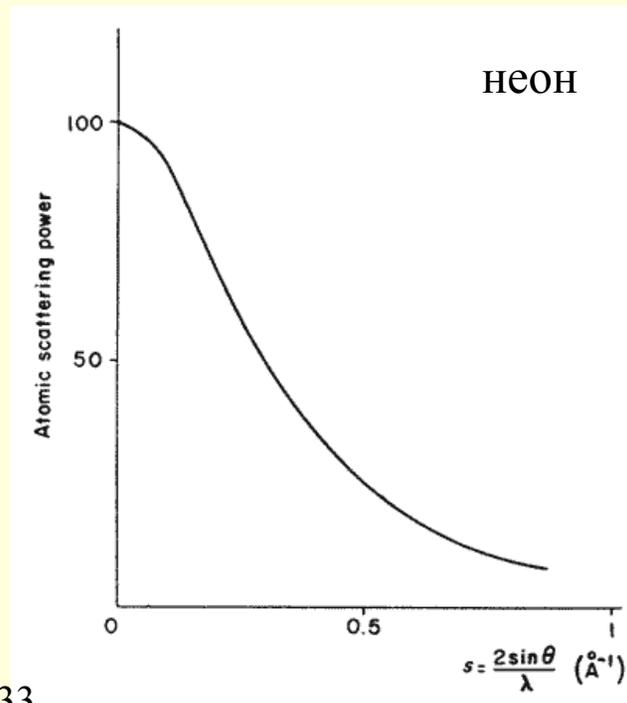
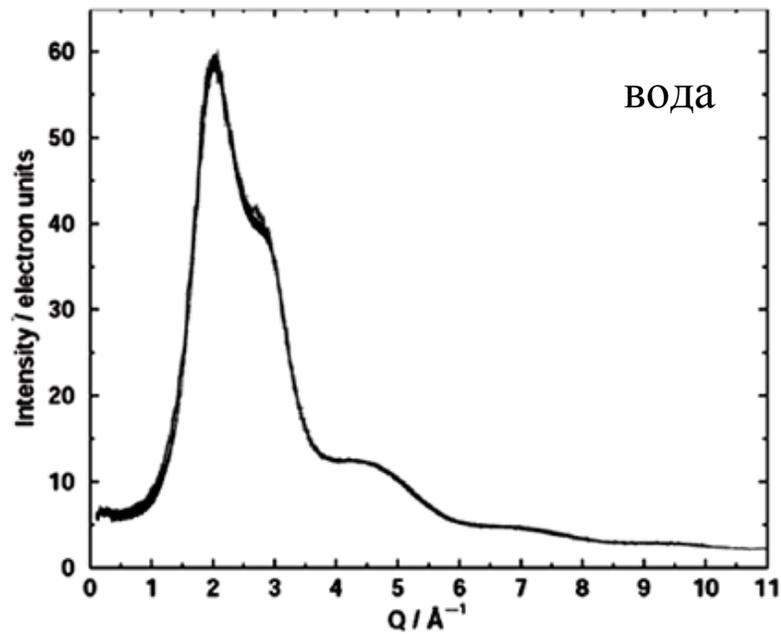
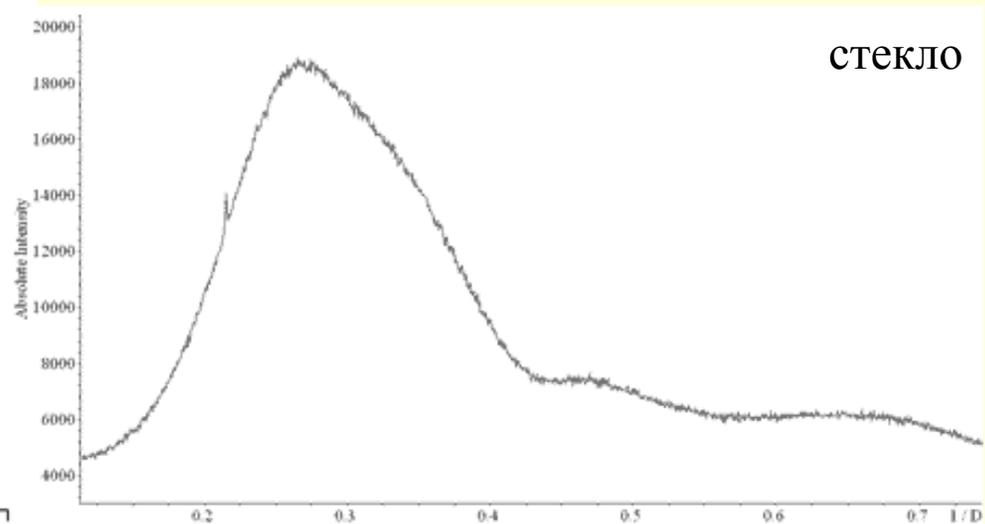
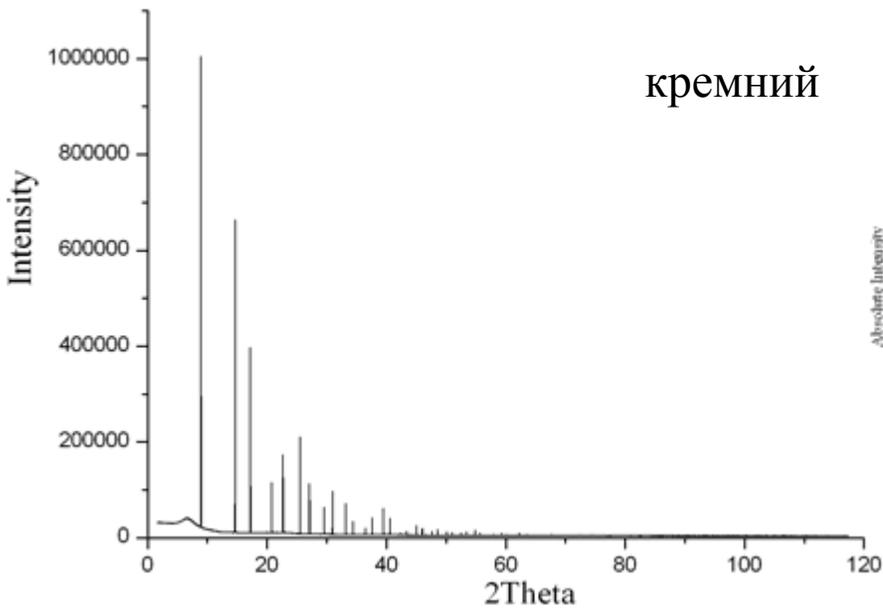
Дефекты и неоднородности любого типа – точечные, линейные, планарные...

Симметрия



Некристаллографические формы – не только жидкие кристаллы.

Рентгеновская дифракция – универсальный метод?



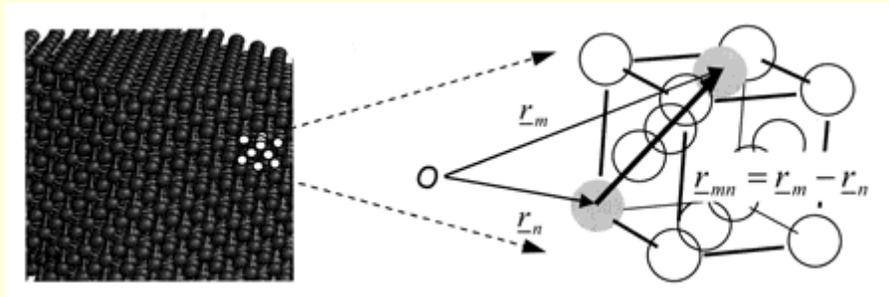
A. Guinier,
*X-Ray diffraction
in crystals,
imperfect crystals,
and amorphous
bodies.*

Какова минимальная единица, создающая дифракционную картину?

Интенсивность дифрагированного излучения

$$I_{sc} \propto \left| \sum_m A_m \right|^2 = \sum_m A_m \sum_n A_n^* = \sum_m f_m e^{2\pi i(\underline{s} \cdot \underline{r}_m)} \sum_n f_n^* e^{-2\pi i(\underline{s} \cdot \underline{r}_n)}$$

$$I_{sc} \propto f^2 \sum_m \sum_n e^{2\pi i[\underline{s}(\underline{r}_m - \underline{r}_n)]} = f^2 \sum_m \sum_n e^{2\pi i(\underline{s} \cdot \underline{r}_{mn})}$$



Для кубического кристалла со стороной $D = Na$

Интерференционная функция Лауэ:

$$I_{sc} = \frac{|F|^2}{V_{uc}^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi Nh)}{\sin^2(\pi h)} \cdot \frac{\sin^2(\pi Nk)}{\sin^2(\pi k)} \cdot \frac{\sin^2(\pi Nl)}{\sin^2(\pi l)}$$

Источники ошибок в порошковой дифрактометрии

Образец



- Статистика по количеству частиц
- Упаковка образца
- Текстура
- Ошибки взвешивания
- Прозрачность образца для излучения

Инструмент



- Статистика счета
- Нестабильность источника
- Плохая юстировка
- «Мертвое» время детектора

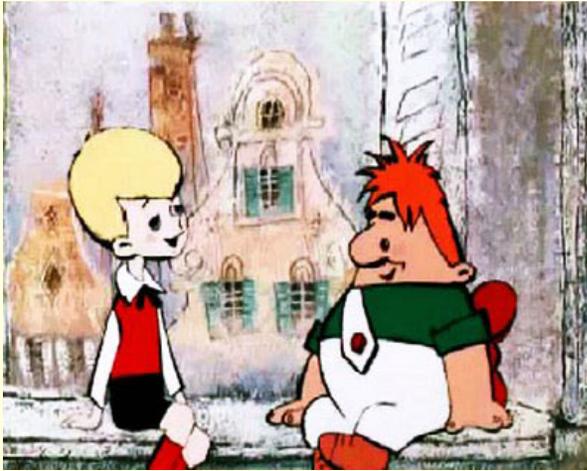
Экспериментатор



- Извлечение интегральных интенсивностей
- Обработка перекрывающихся пиков
- Учет поглощения

Типы искажений дифракционных линий

Изменение формы



- Уширение дифракционной линии – как изотропное, так и анизотропное (размерный эффект, наличие дислокаций)
- Асимметрия линии (сегрегация по составу, наличие дефектов упаковки в малых концентрациях)

Изменение интенсивности



- Исчезновение и/или появление новых пиков (турбостратное искажение, большая концентрация дефектов упаковки)

Смещение?

Инструментальные aberrации

- конечные размеры источника излучения;
- плоский образец (Брэгг-Брентано);
- конечная ширина приемной щели;
- аксиальная расхожимость;
- тепловой шум (LPSD);
- ...

Что делать?

← Измерить

→ Смоделировать

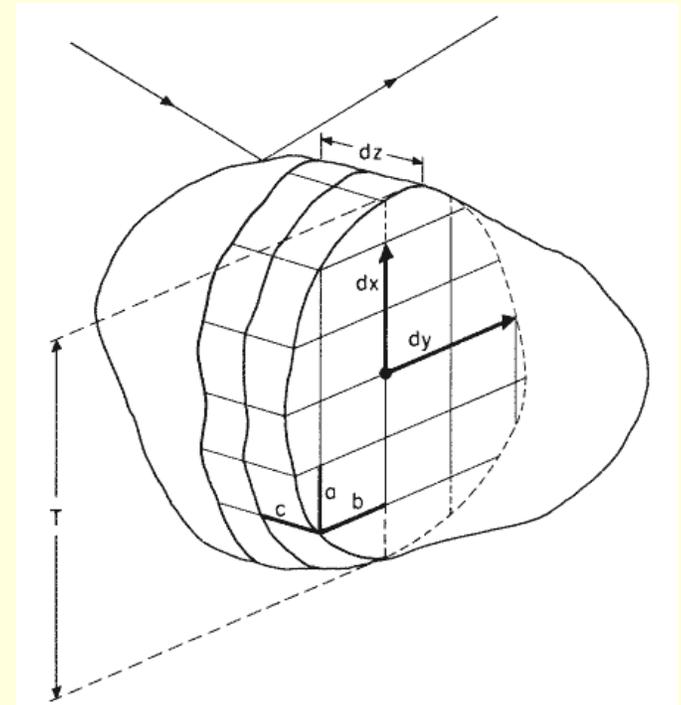
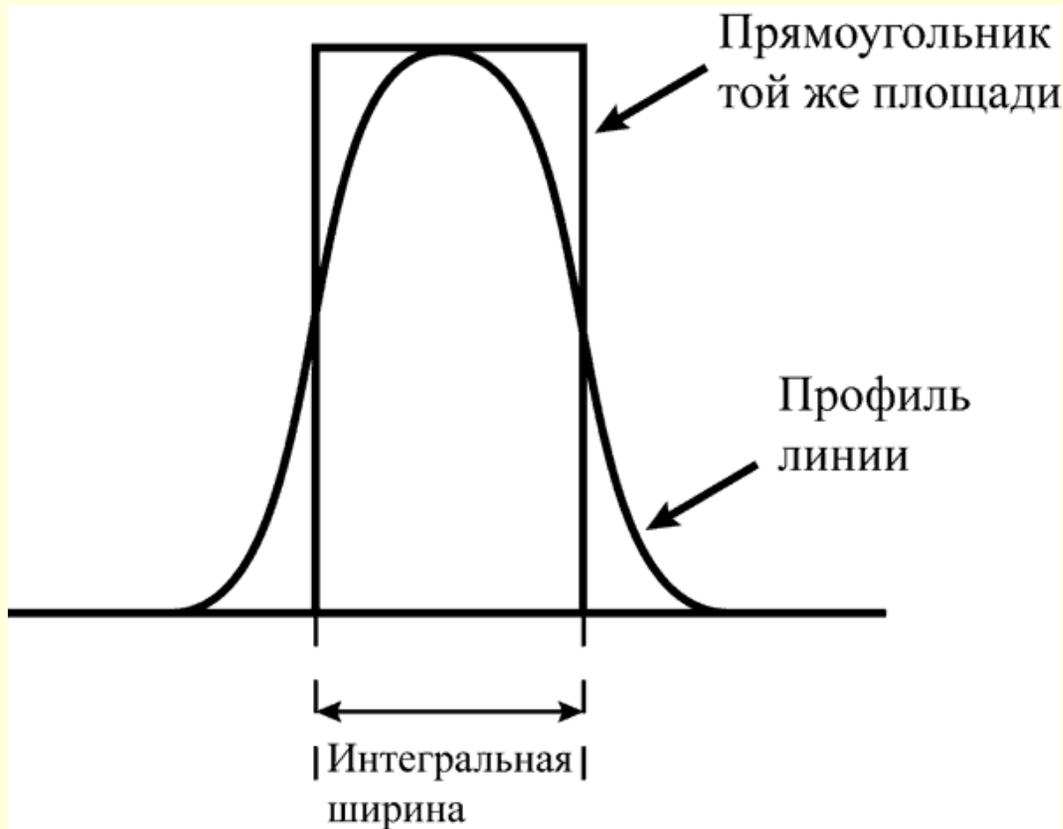
↓
Метод внешнего стандарта

↓
Метод фундаментальных параметров

Измерение ширины и оценка формы линии

FWHM (full width at half-maximum) – полуширина - *не имеет физического смысла!*

Мера физического уширения (β) – интегральная ширина



$$\frac{\lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{1}{V} \iiint T dx dy dz$$

Измерение ширины и оценка формы линии

G.K. Wertheim et. al., Rev. Sci. Instrum. 45 (1974) 1369-1371

1371 G. K. Wertheim et al.: Analysis of line shapes

1371

fit of the approximation function. Figure 3 is particularly useful for obtaining the L width from a measured total width when the G width, i.e., the instrumental resolution function, is known. A similar curve (Fig. 4) may be constructed for obtaining the G width from a measured total width when the L width, i.e., the intrinsic lifetime broadening of a line, is known.

The single parameter, variable line shape function, is capable of providing good fits to lines that represent convolutions of Gaussians and Lorentzians. The Gaussian fraction determined by a least-squares fit may be used to obtain the widths of the components of an experimental line. It might be noted that while the domain of physical significance in terms of convolution is restricted to values $0 \leq \eta \leq 1$, cases may be encountered where least-squares fitting gives values

outside of that range. Such sharply peaked super-Lorentzians ($\eta > 1$) or flat-topped super-Gaussians ($\eta < 0$) clearly indicate that other mechanisms are affecting the line shape.

¹W. Voigt, Münch. Ber., 603 (1912).

²M. C. van de Hulst and J. J. M. Reesinck, Astrophys. J. 106, 121 (1947).

³D. W. Posener, Austral. J. Phys. 12, 184 (1959).

⁴E. E. Whiting, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 8, 1379 (1968).

⁵J. F. Kielkopf, J. Opt. Soc. Am. 63, 987 (1973).

⁶A Lorentzian line shape modified by the inclusion of a fourth power term

$$f(x) = 1/[1 + (2x/\Gamma)^2 + c(2x/\Gamma)^4]$$

has been previously used to fit Mössbauer data. Note that since

$$\exp(-4x^2/\Gamma^2) = 1/[1 - (2x/\Gamma)^2 + (2x/\Gamma)^4/2! - (2x/\Gamma)^6/3! \dots],$$

this represents a partial approach toward a Gaussian line shape when $c=0.5$.

Фактор формы

$$\phi = \frac{\text{FWHM}}{\beta}$$

псевдо-Фойгт:

$$\frac{2}{\pi} \leq \phi \leq 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$$

$$\phi < \frac{2}{\pi} \rightarrow \text{Суперлоренциан}$$

$$\phi > 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \rightarrow \text{Супергауссиан}$$

Уравнение Шеррера

$$D = \frac{K_{\beta} \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \longleftarrow \quad \text{Нет распределения по размеру}$$

D - размер ОКР, параллельный вектору дифракции, усредненный по объему дифрагирующей области, или «*кажущийся*» размер

Размер ОКР – не всегда размер кристаллита!

$$\langle D \rangle_V = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta},$$

← Есть распределение по размеру, форма частиц одинакова

$$\langle D \rangle_V = \frac{M_4}{K_{\beta} M_3} \quad (\beta^*)^{-1} = \langle D \rangle_V = \frac{1}{V} \iiint_V T dx dy dz$$

M_3, M_4 - третий и четвертый моменты распределения

K_{β} - константа, зависящая от формы кристаллита

Уравнение Шеррера

$$D = K_{\beta} \langle D \rangle_V$$

Необходимо предположение о «средней форме» кристаллита (микроскопия)!
Информация о геометрии частицы содержится в константах Шеррера

Reflection	Cube	Tetrahedron	Octahedron	Sphere
100	1.0000	1.3867	1.1006	1.0747
110	1.0607	0.9806	1.0376	1.0747
111	1.1547	1.2009	1.1438	1.0747
210	1.0733	1.2403	1.1075	1.0747
211	1.1527	1.1323	1.1061	1.0747
221	1.1429	1.1556	1.1185	1.0747
310	1.0672	1.3156	1.1138	1.0747

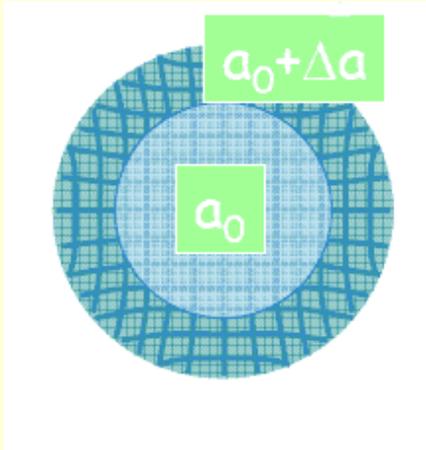
Ограничения:

- Хорошо работает при дельта-распределении, не работает вообще при очень широком распределении.
- Для размеров *не менее* 10 нм (по Шерреру), а реально не менее 30 нм (Palosz).

Проблемы не только уравнения Шеррера

Зернограничная релаксация

Core-shell структура с нерелаксированным ядром и релаксированной короной (с увеличенными межатомными расстояниями)

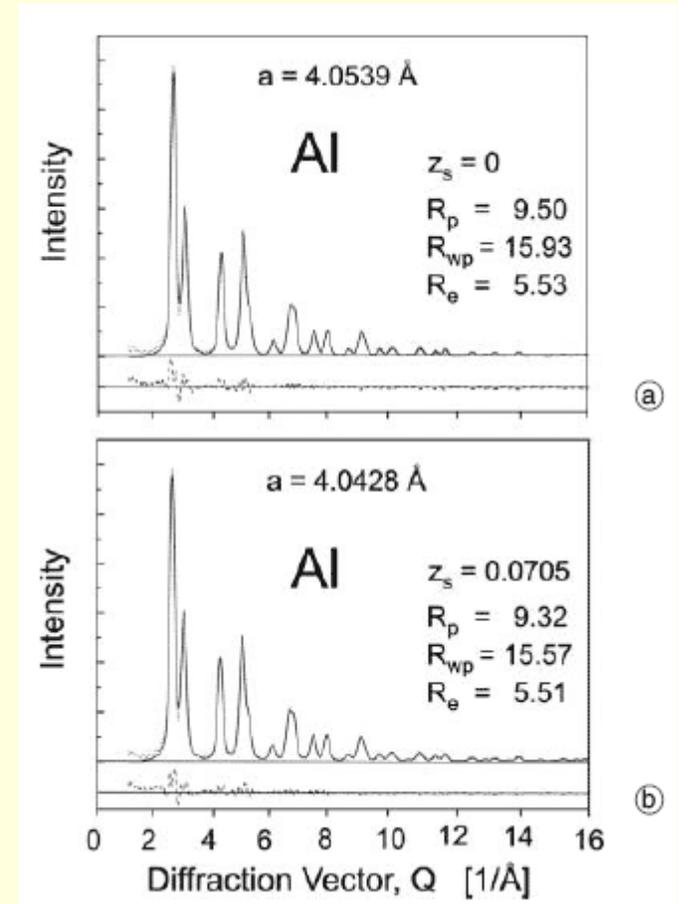


Для кубической решетки

$$\Delta x = \frac{\Delta a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\Delta a = \xi \frac{x}{|x|} e^{-\frac{R-|x|}{\kappa}}$$

ξ – максимальное смещение отражающей плоскости
 κ – скорость угасания эффекта релаксации

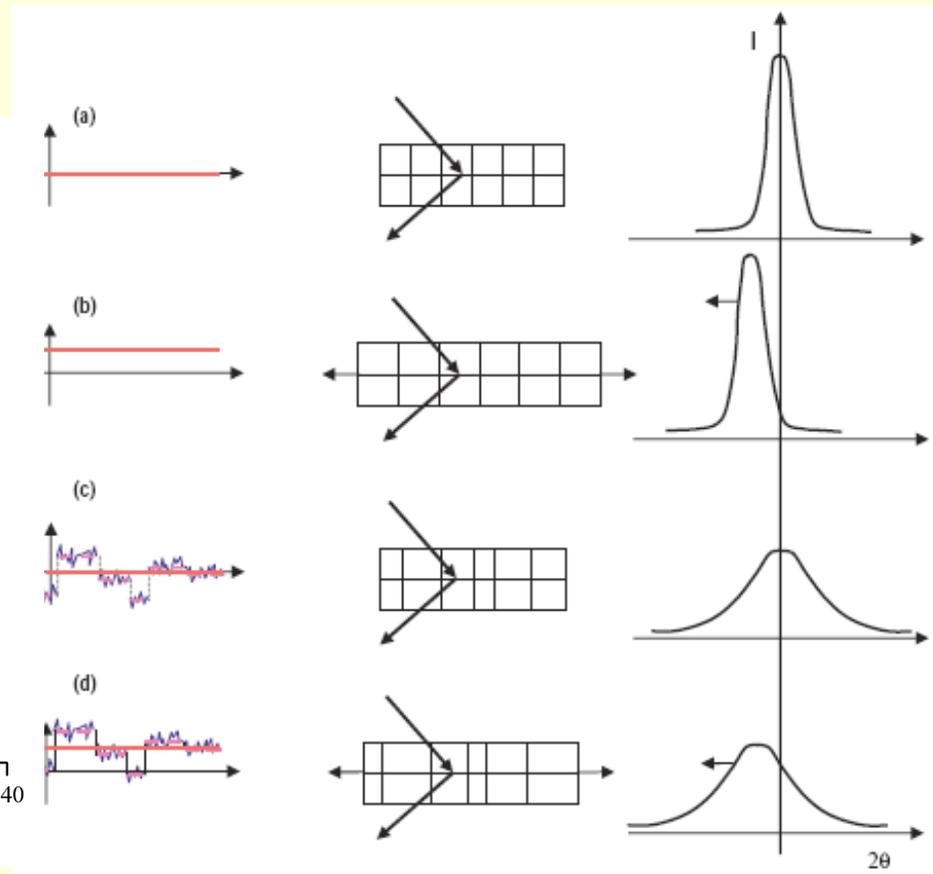
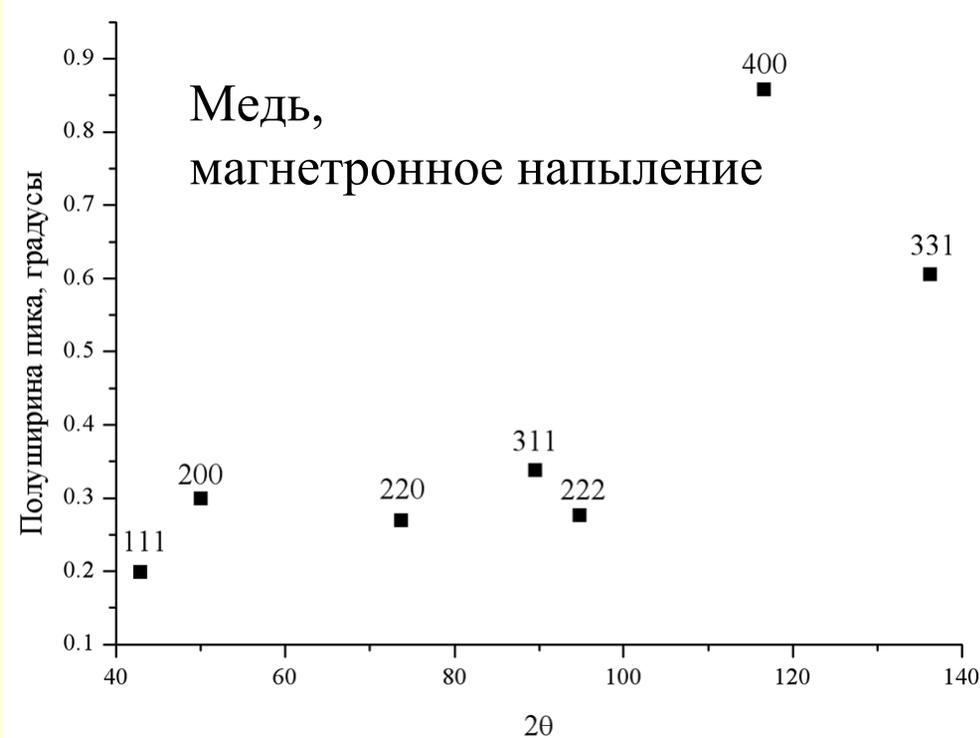


$a=4.049 \text{ \AA}$, $z=0$, $r=3 \text{ nm}$.

Неоднородные деформации в решетке

Неоднородная деформация – распределение параметров решетки

Причины: упругая анизотропия кристалла, упорядоченное нарушение стехиометрии образца, наличие микровключений, зернограничная релаксация...



Уравнение Стокса-Уилсона

$$\varepsilon_{\max} = \frac{1}{2} \beta \cot \theta \quad \text{максимальная деформация, зависит от направления}$$

(не путать с остаточным напряжением!)

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\Delta d}{d} - \text{macrostrain} \\ \varepsilon - \text{microstrain} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\Delta d}{d} \neq \varepsilon$$

Если в образце присутствует более одного типа дефектов, то ε **не имеет** определенного физического смысла!

Для кубической сингонии (A и B – константы, зависящие от значений модулей упругости)

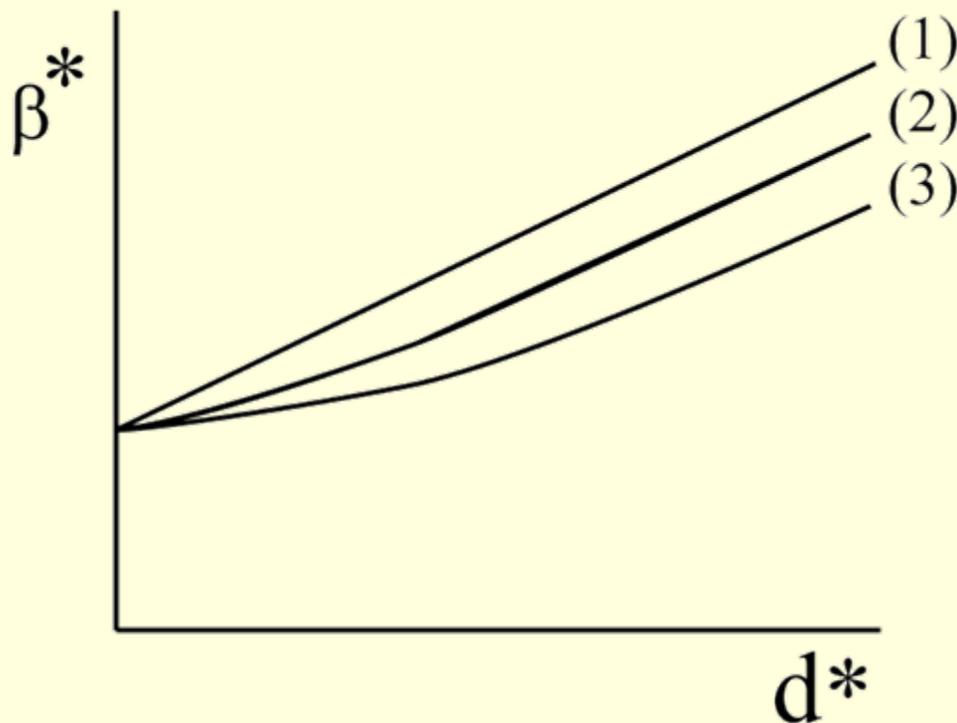
$$\varepsilon^2 = A + BH,$$

$$H = \frac{k^2 l^2 + l^2 h^2 + h^2 k^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$$

Построение Уильямсона-Холла

$$\beta = 2\varepsilon \tan \theta + \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

Интегральная ширина – сумма вклада от «размера»
и «деформации»



$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$$

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

- (1)- Лоренц-Лоренц
- (2)- смешанный случай
- (3)- Гаусс-Гаусс

Метод Ритвельда

Изотропное уширение (модифицированная функция ТСН)

$$FWHM^2(G) = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta + \frac{P}{\cos^2 \theta}$$

$$FWHM(L) = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta + Z$$

После поправки на инструментальное уширение:

$$\frac{\beta_L}{FWHM_L} = \frac{\pi}{2}; \quad \frac{\beta_G}{FWHM_G} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$$

$$\beta_i = (\beta_G)_i \frac{\exp(-k)^2}{1 - \operatorname{erf}(k)}; \quad k = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi} \beta_G}; \quad i = S(\text{size}), D(\text{distortion, strain})$$

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

Метод Уоррена-Авербаха

$$I(s) = k(s) \sum_{L=-\infty}^{\infty} A_L e^{2\pi i L s}$$

$$L = n \cdot d_{hkl}$$

$$A_L = A_L^D A_L^S$$

$$\ln(A_L) \approx \ln(A_L^S) - 2\pi^2 L^2 \langle \varepsilon_{hkl}^2(L) \rangle d_{hkl}^{*2}$$

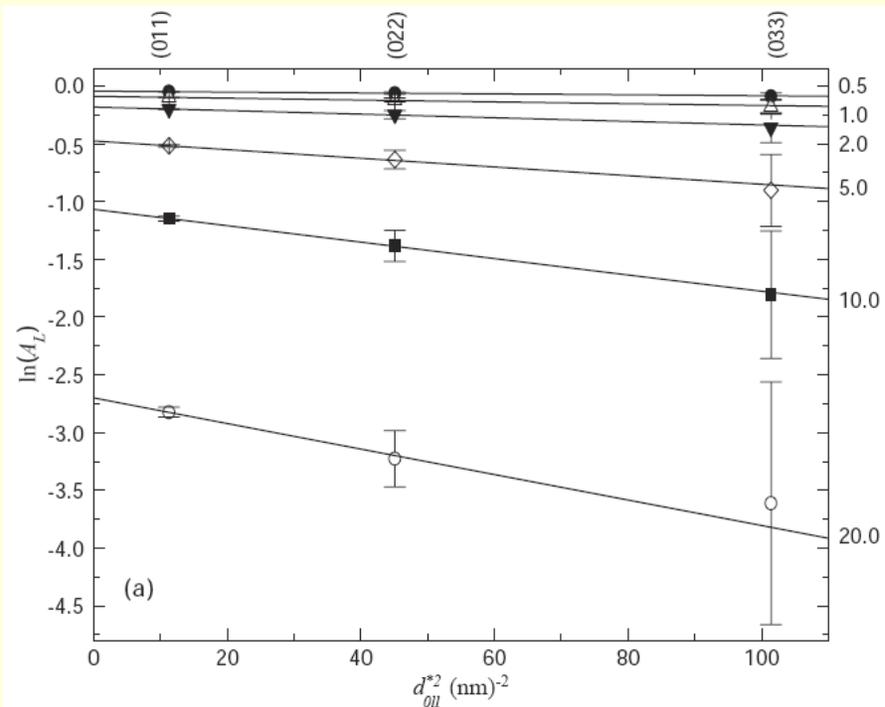
Что можно рассчитать?

- Размерное распределение
- Два средних размера
- Среднеквадратичную деформацию

$$\langle D \rangle_V = \sum_L A_L^S$$

$$-\left. \frac{dA_L^S}{dL} \right|_{L=0} = \frac{1}{\langle D \rangle_A}$$

Метод Уоррена-Авербаха



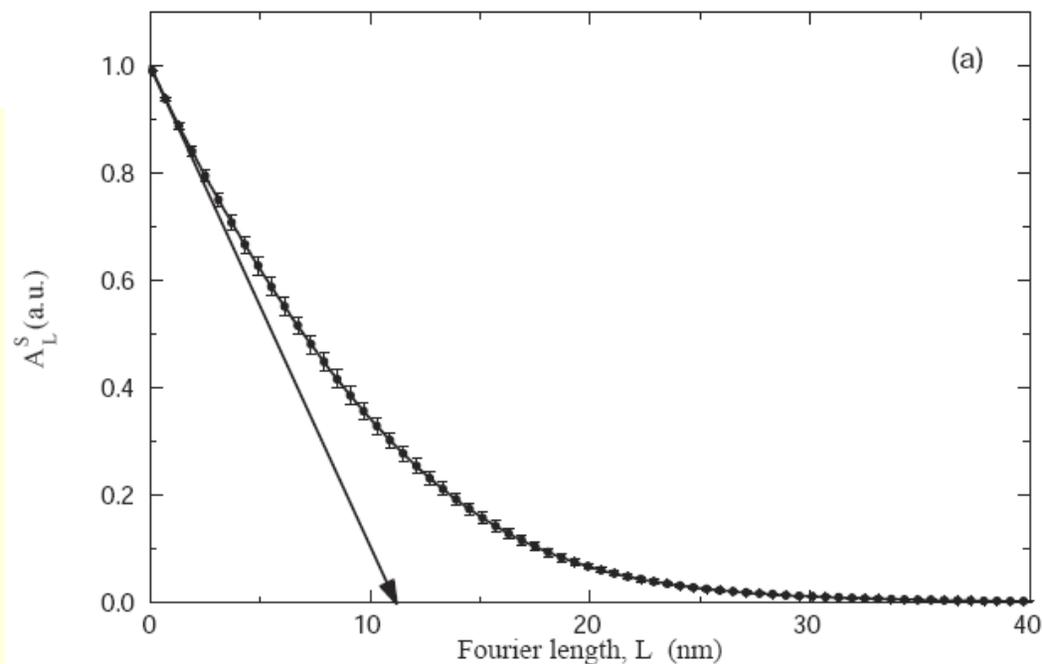
$$\langle D \rangle_A = \frac{1}{K_K} \frac{M_3}{M_2}$$

$$\langle D \rangle_V = \frac{1}{K_\beta} \frac{M_4}{M_3}$$

Логнормальное распределение

$$\langle D \rangle_A = \frac{2}{3} \exp \left[\mu + \left(\frac{5}{2} \right) \sigma^2 \right]$$

$$\langle D \rangle_V = \frac{3}{4} \exp \left[\mu + \left(\frac{7}{2} \right) \sigma^2 \right]$$



Литература

1. A. Guinier, *X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, Freeman, San-Francisco, 1963. Reprinted by Dover, New York, 1994.
2. М.А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, «Наука», Москва, 1967.
3. *The Rietveld Method*, R.A. Young, Ed., Oxford University Press, New York, 1993.
4. *Powder Diffraction, Theory and Practice*, R. Dinnebier, S. Billinge, Eds., RSC Publishing, Cambridge, 2008.
5. J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) 102-113.
6. P. Scardi, M. Leoni, R. Delhez, *J. Appl. Cryst.* 37 (2004) 381-390.
7. D. Balzar, H. Ledbetter, *J. Appl. Cryst.* 26 (1993) 97-103.