



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии  
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

---

Дифракция рентгеновского излучения  
на нанобъектах.

---

**Москва 2011. Курс для 501 группы Химического факультета.**

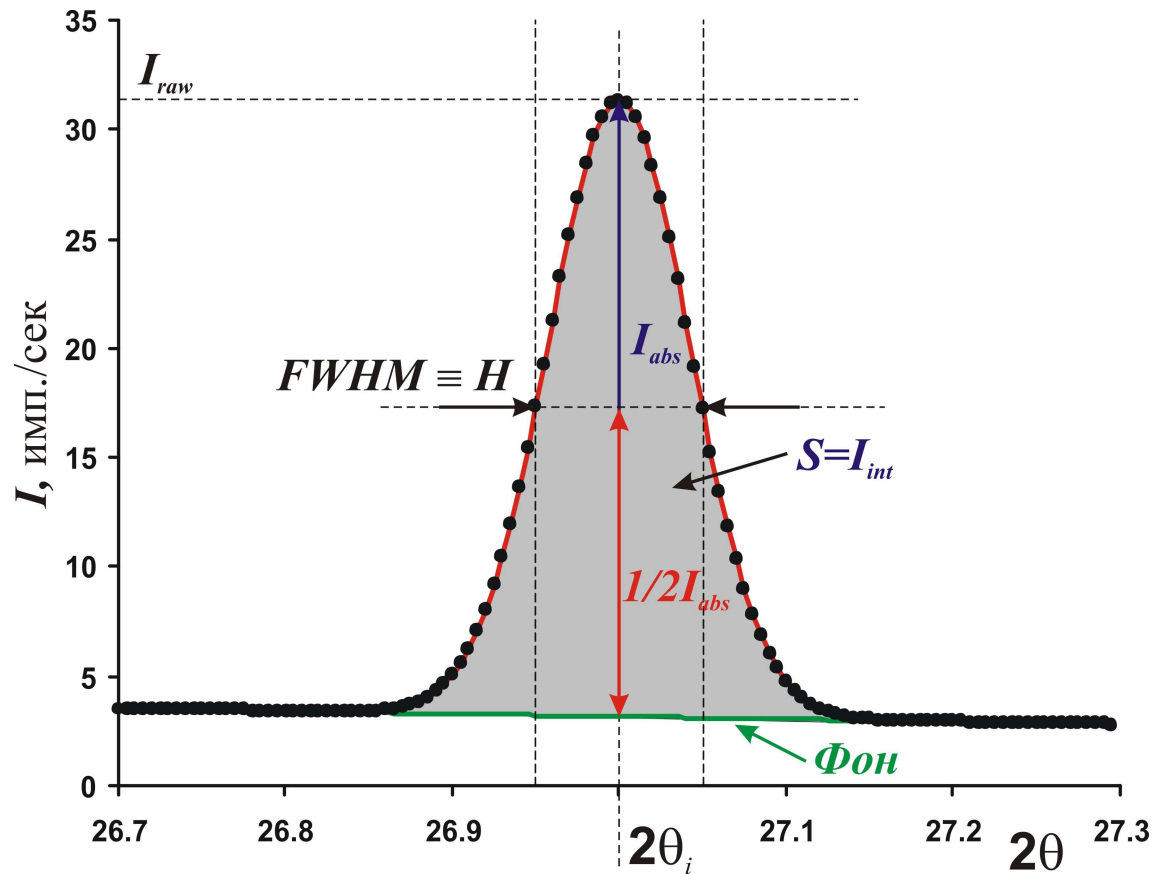
# Содержание

---

1. Форма рефлекса: инструментальный вклад и вклад образца.
2. Понятие ОКР. Влияние размера ОКР на полуширину рефлекса.
3. Дифракция на напряженных кристаллах. Микронапряжения.
4. Методы расчета размеров ОКР. Метод Шеррера. Метод Вильямсона-Холла
6. Работа с Фурье-трансформантами. Метод Уоррена-Ауэрбаха.
7. Метод WPPM

# 1. Форма рефлекса

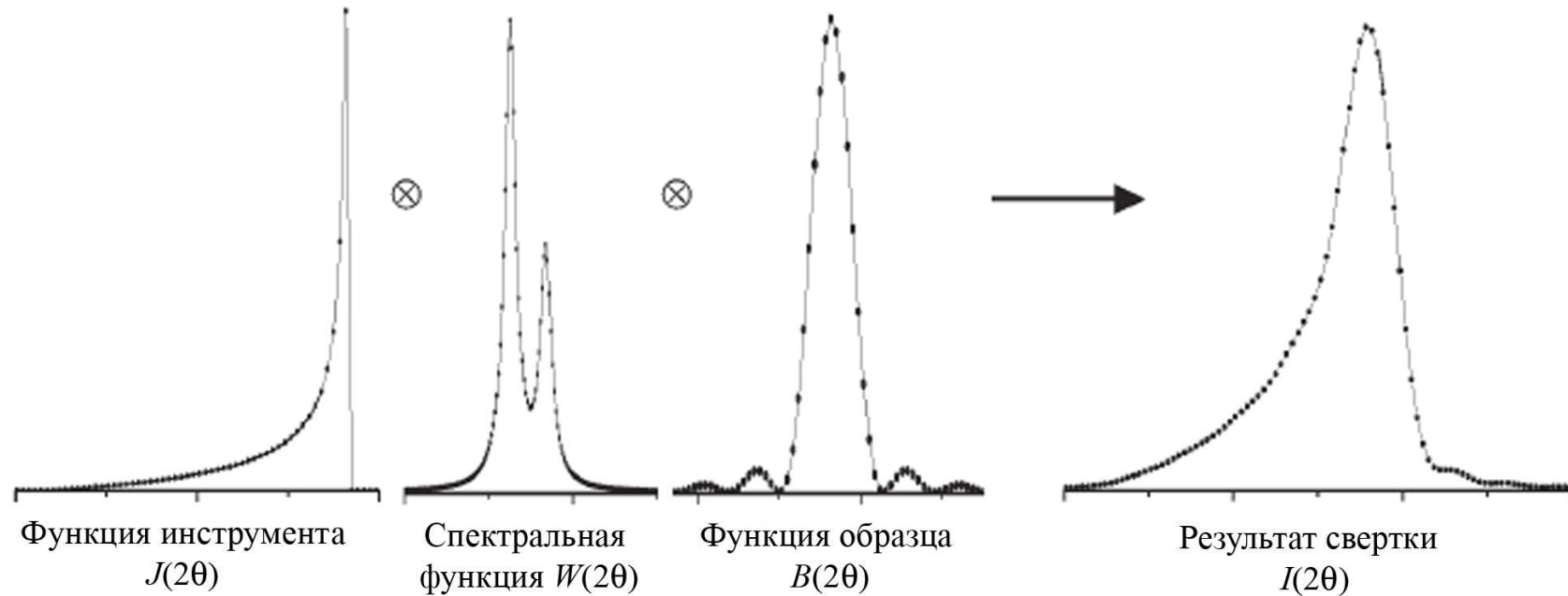
**В ненулевую ширину рефлекса вносят вклад разнообразные факторы.**



Инструмент:

- дефокус пучка
- дефокус образца
- несовершенство поверхности
- протяженный фокус трубки
- неидеальная коллимация
- протяженный спектр источника
- и т.д. и т.п.

# 1. Форма рефлекса



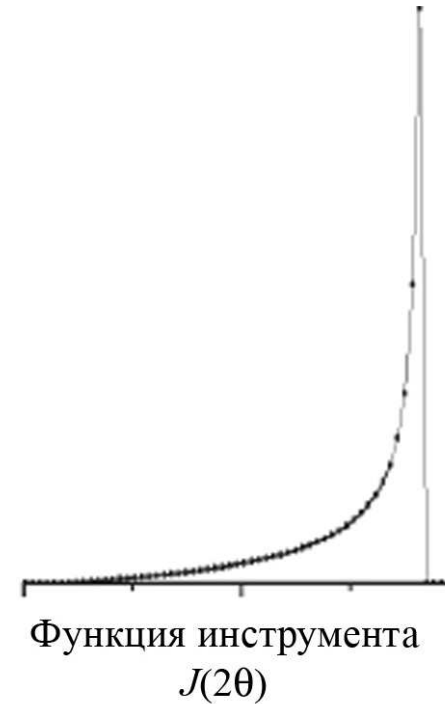
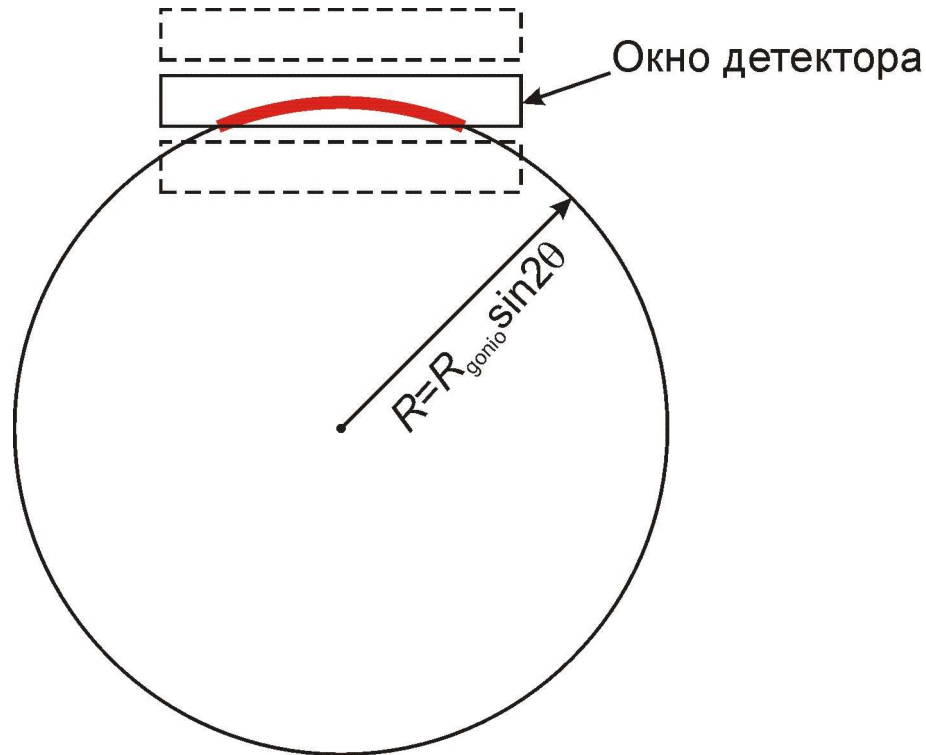
**Общий вклад инструмента:**  $K(2\theta) = W(2\theta) * J(2\theta)$

**Инструментальная функция:**  $J(2\theta) = J_1(2\theta) * J_2(2\theta) * \dots * J_i(2\theta)$

$J_i(2\theta)$  – абберация отдельного элемента

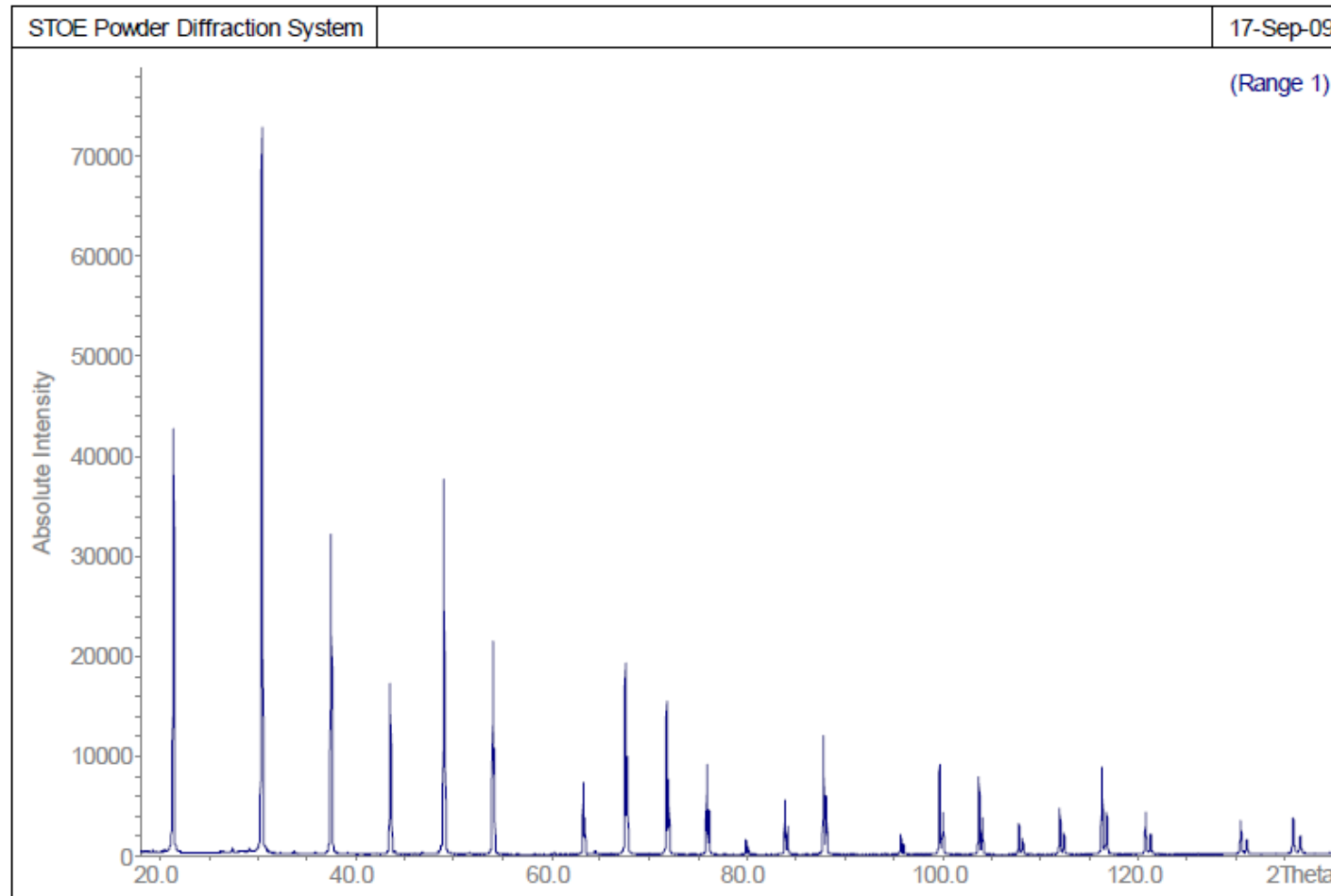
# 1. Форма рефлекса

## Асимметрия функции инструмента:



**Все элементы рентгеновской оптики вносят свой вклад в функцию инструмента и спектральную функцию!**

# 1. Форма рефлекса – «идеальный» образец



Стандарт (например,  $\text{LaB}_6$  NIST) – близкий к  $\delta$ -функции вклад образца

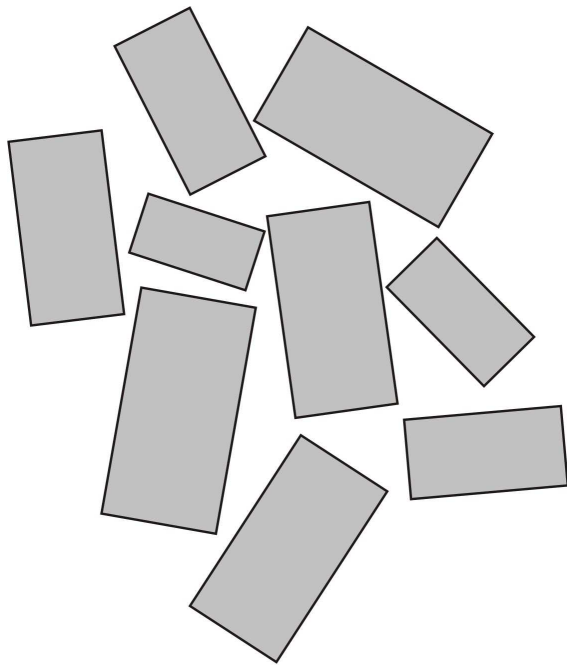
**Используя стандарт, можно экспериментально определить общий вклад инструмента**

## 2. Понятие ОКР.

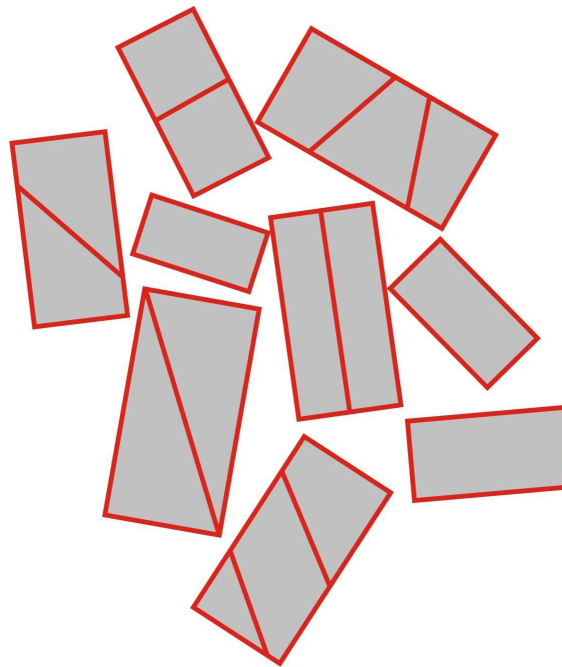
---

ОКР – **область когерентного рассеяния** – упорядоченный участок вещества, на котором возможно когерентное рассеяние волнового пакета рентгеновского излучения

**Кристаллиты**



**ОКР**



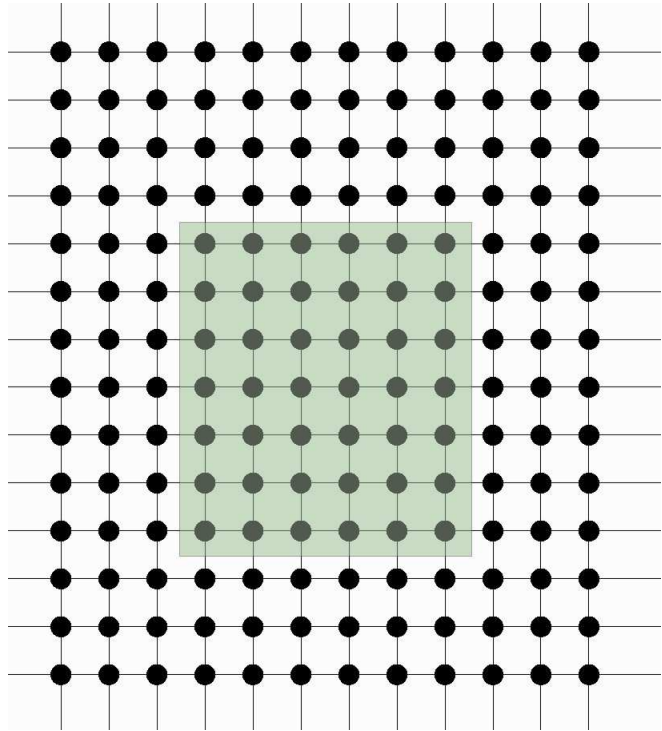
Длина когерентности  
для  $\text{CuK}\alpha \sim 1 \text{ мкм.}$

ОКР  $> 1 - 2 \text{ мкм}$

можно считать  
бесконечно  
большими.

**В первом приближении ОКР не должна содержать протяженных дефектов  
(дислокации, плоскости сдвига и т.п.)**

## 2. Дифракция на конечном кристалле



Функция формы  $f(\mathbf{r})$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) \times f(\mathbf{r})$$

$$f(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \text{вне границ кристаллита} \\ 1, & \text{в пределах кристаллита} \end{cases}$$

Отсутствие релаксаций на границе!

$$F\rho = \left( \int_{\Omega} \rho(r) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right) = F(\rho_0 \times f) = F\rho_0 * Ff$$

$$F\rho_0 = \sum_{h,k,l} F_{hkl} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{hkl})$$

$$F\rho_0 * Ff = \int_{\mathbf{k}} Ff(\mathbf{q} - \mathbf{k}) \sum_{h,k,l} F_{hkl} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}_{hkl}) d\mathbf{k} = \sum_{h,k,l} F_{hkl} \int_{\mathbf{k}} Ff(\mathbf{q} - \mathbf{k}) \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}_{hkl}) d\mathbf{k}$$

$$F\rho_0 * Ff = \sum_{h,k,l} F_{hkl} Ff(\mathbf{q} - \mathbf{q}_{hkl})$$



## 2. Дифракция на конечном кристалле

---

$$F \rho_0 * Ff = \sum_{h,k,l} F_{hkl} Ff (\mathbf{q} - \mathbf{q}_{hkl})$$

Т.е. каждый рефлекс размазывается в  $Ff (\mathbf{q} - \mathbf{q}_{hkl})$

Интересно, что интегральная интенсивность рефлекса:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \int_{\mathbf{q}} |Ff (\mathbf{q} - \mathbf{q}_{hkl})|^2 d\mathbf{q}$$

Согласно равенству Парсеваля:

$$\int_{\mathbf{q}} |Ff (\mathbf{q} - \mathbf{q}_{hkl})|^2 d\mathbf{q} = \int_{\mathbf{r}} |f (\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \equiv V_{cryst}$$

Простейшие функции формы – куб, параллелепипед, шар...

## 2. Влияние размера ОКР на полуширину рефлекса

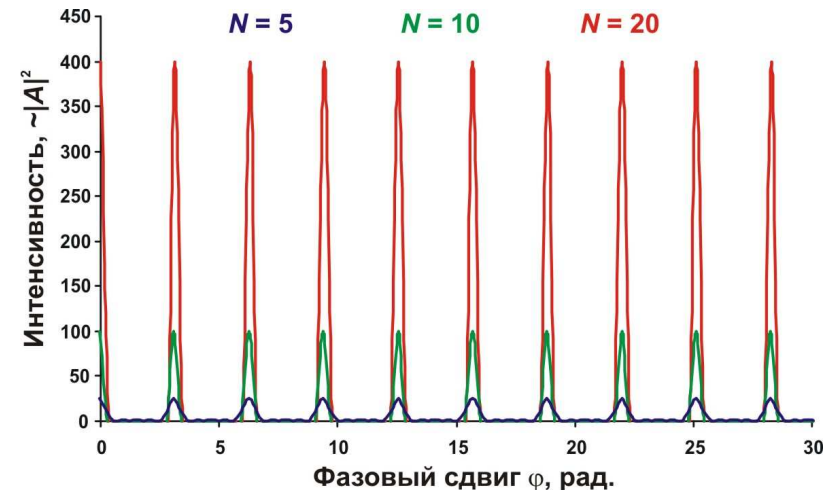
При уменьшении размера дифракционной решетки максимумы «размазываются».  
Это легко наблюдать для видимого света.



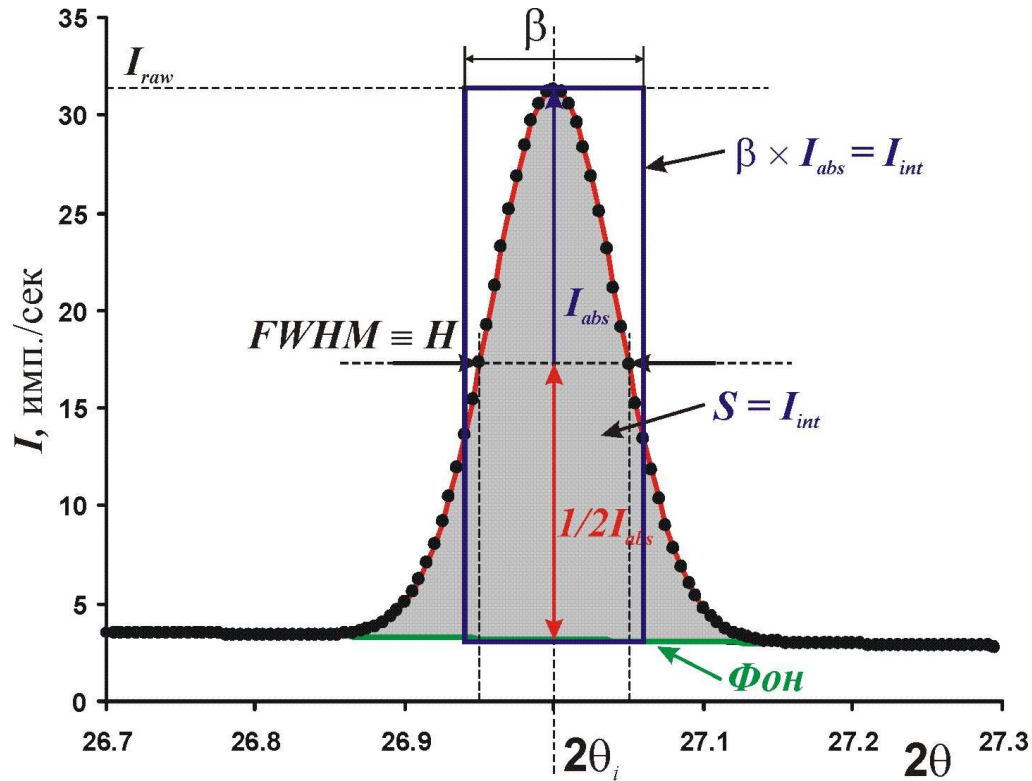
Аналогичное явление, очевидно, есть и для рентгеновского излучения.

Интерференционная функция Лауэ для кубических доменов кубического кристалла

$$I = \frac{|F|^2}{V^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi Nh)}{\sin^2(\pi h)} \cdot \frac{\sin^2(\pi Nk)}{\sin^2(\pi k)} \cdot \frac{\sin^2(\pi Nl)}{\sin^2(\pi l)}$$



## 2. Влияние размера ОКР на полуширину рефлекса



Физический смысл имеет интегральная ширина рефлекса  $\beta$ !

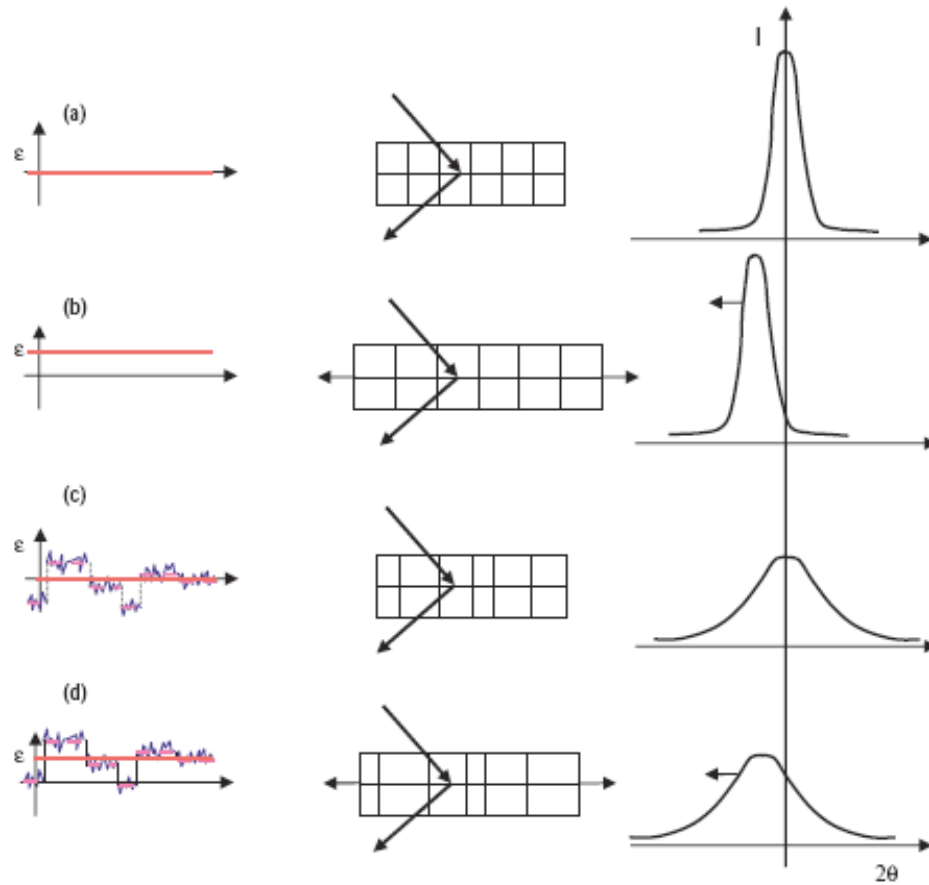
$$\beta = \frac{I_{int}}{I_{abs}}$$

$$\beta \overset{????}{\longleftrightarrow} FWHM$$

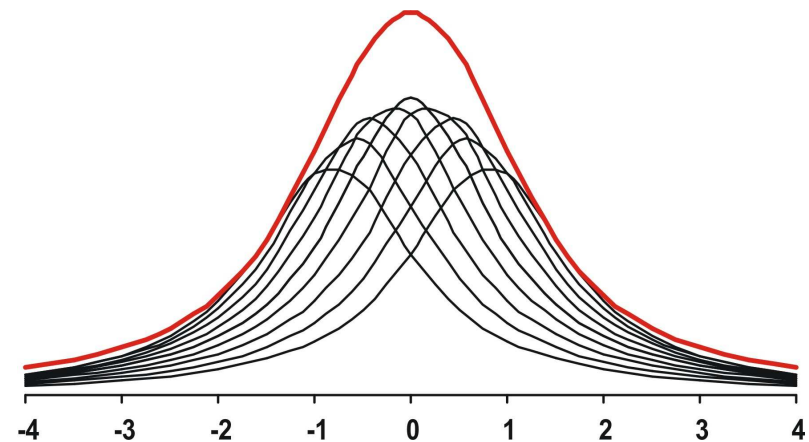
Рассматривая функцию Лауэ, можно рассчитать:

$$\beta^* = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(s) ds}{I(0)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\pi N a s)}{(\pi a s)^2} ds}{\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\sin^2(\pi N a s)}{(\pi a s)^2}} = \frac{N a}{(N a)^2} = \frac{1}{D}$$

### 3. Дифракция на напряженных кристаллах



Наличие микронапряжений соответствует протяженному распределению параметров элементарной ячейки!



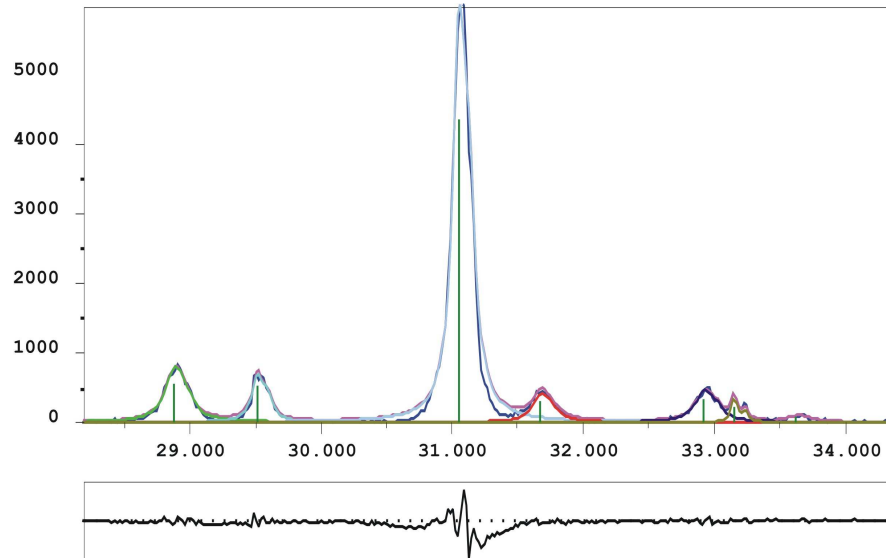
$$\beta = 4\epsilon \tan \theta,$$

$$\eta \equiv \beta \cot \theta$$

$\epsilon$  – максимальная деформация

$\eta$  – кажущаяся деформация

## 4. Методы расчета параметров микроструктуры



Профильный анализ –  
определение  
положения, интенсивностей и  
полуширин/интегральных  
ширин  
дифракционных максимумов  
(рефлексов)

Дифрактограмма:  $I_{\text{exp}}(2\theta)$

Профильный анализ:

$$I_{\text{theor}}(2\theta) = B(\theta) + \sum_i P_i(2\theta_i, I_i, H_i, 2\theta)$$

Цель уточнения:

$$\min \Phi = \sum_{k=1}^{k=N} w_k (I_{\text{exp}}^k - I_{\text{theor}}^k)^2$$

$$w_k = 1/I_{\text{exp}}, k - \text{номер точки}$$

Уточняемые параметры:

- Функция фона  $B(2\theta)$  – полином
- Вид профильной функции  $P(2\theta-2\theta_i, H, I)$
- Положение  $2\theta_i$  для каждого рефлекса  $i$
- Полуширина  $FWHM_i$  для каждого рефлекса  $i$
- Интенсивность  $I_i$  для каждого рефлекса  $i$

## 4. Методы расчета параметров микроструктуры

Обычно профильные функции нормированы на **1**, тогда:

$$P_i(I_i, H_i, 2\theta_i, 2\theta) = I_i \times P(H_i, x), x = \frac{2\theta - 2\theta_i}{H_i} \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} P(H_i, x) dx = 1, \int_{-\infty}^{+\infty} P_i(H_i, x) dx = I_i$$

Отсюда интенсивность рефлекса  $\equiv$  площадь рефлекса.

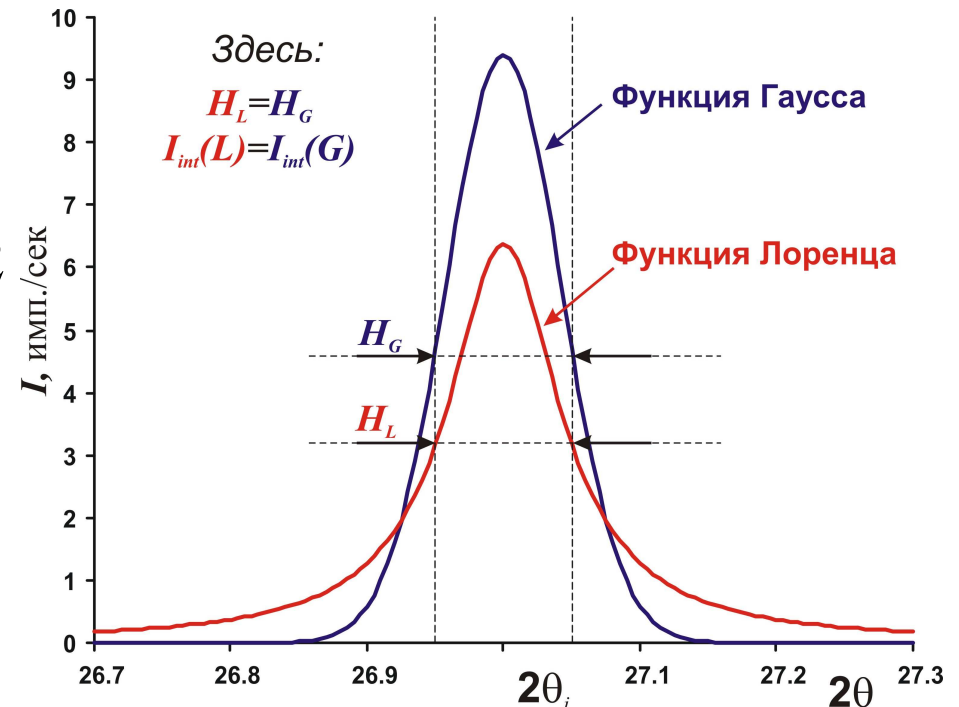
Базовые аппроксимирующие функции:

Функция Гаусса:

$$G(x) = \frac{C_G}{\sqrt{\pi H}} \exp(-C_G x^2), C_G = 4 \ln 2$$

Функция Лоренца:

$$L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}, C_L = 4$$



«Хвосты»  $L(x)$  намного «длиннее»!

## 4. Методы расчета параметров микроструктуры

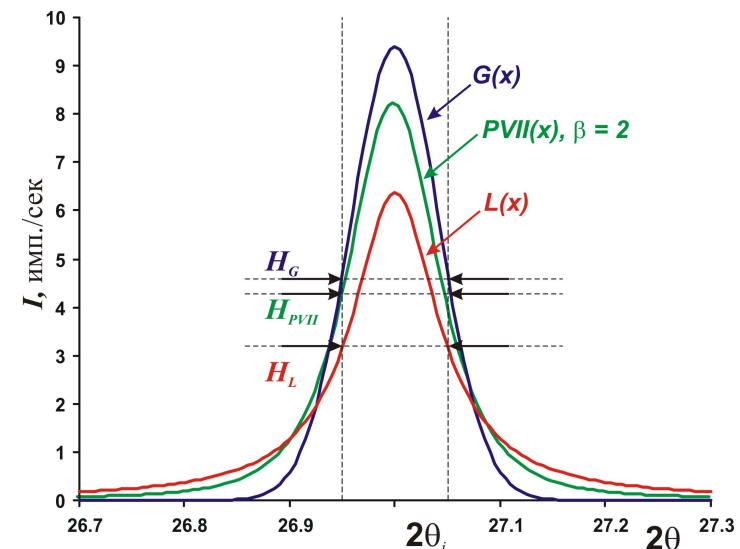
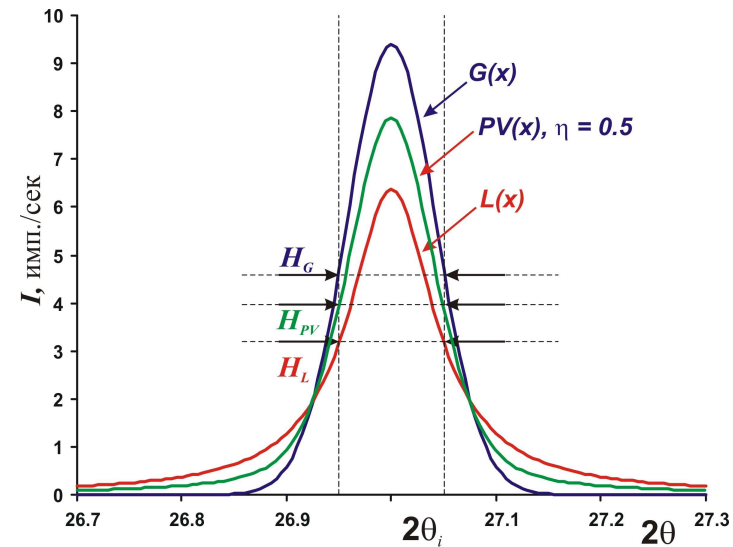
Зачастую необходимо использовать промежуточные функции:

Функция Войта (псевдо-Войт,  $PV$ ):

$$PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x), \eta = 0 - 1$$

Обратите внимание на пределы фактора формы – при выходе за границы диапазона использование аналитических функций некорректно!

$$\frac{2}{\pi} \leq \phi \leq 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}},$$
$$\phi = \frac{FWHM}{\beta}$$



## 4. Метод Шеррера

---

### Метод Шеррера

(его совершенно зря называют методом Дебая-Шеррера ☺)

$$\beta = \frac{K_{\beta} \lambda}{r \cos \theta}$$

*Необходимо вычесть инструментальный вклад!*

**Для полидисперсной системы:**

$$\beta = \frac{\lambda}{\langle D \rangle_V \cos \theta}, \langle D \rangle_V = \frac{M_4}{K_{\beta} M_3},$$

$$M_i = \int D^i g(D) dD$$

Вещество	Съемка	$\beta, \text{ } ^\circ 2\theta$	$\beta, \text{ } ^\circ 2\theta$	$\lambda$	$r, \text{ нм}$
Кварц $\text{SiO}_2$	X'tra	0.062	26.603	1.5406	<b>130</b>
Кремний Si (NIST 1978a)	ID31 ESRF	0.003	7.3333	0.4012	<b>719</b>
$\text{Vi}_2\text{Te}_3$ (исходный)	X'tra	0.1728	27.824	1.5406	<b>47</b>
$\text{Vi}_2\text{Te}_3$ (5 часов помола)	X'tra	0.673	27.9	1.5406	<b>12</b>



## 4. Метод Вильямсона-Холла.

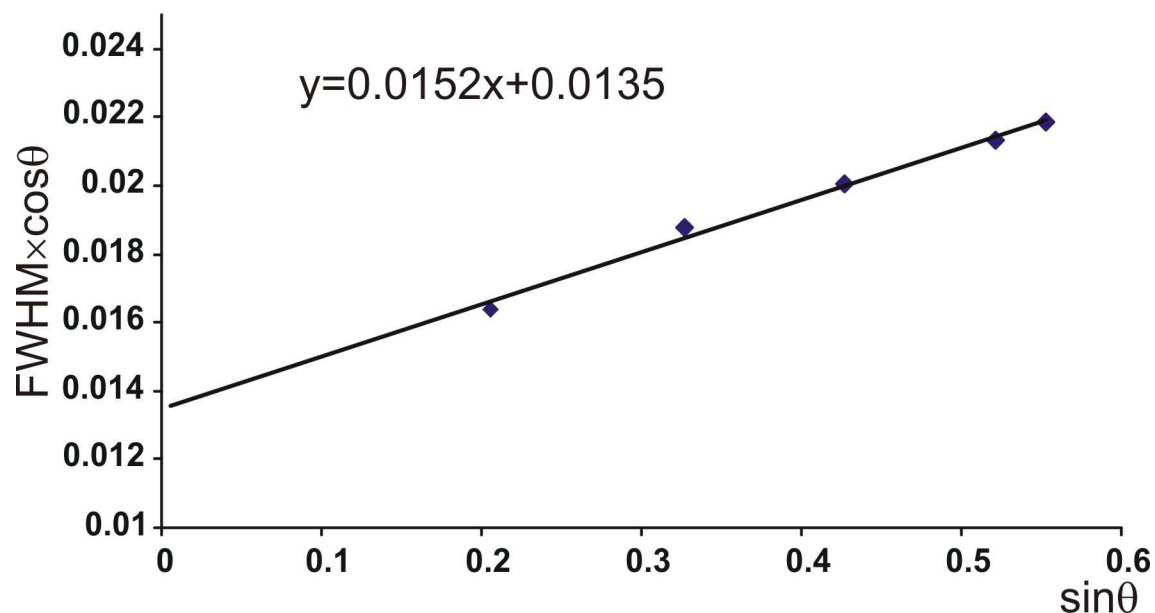
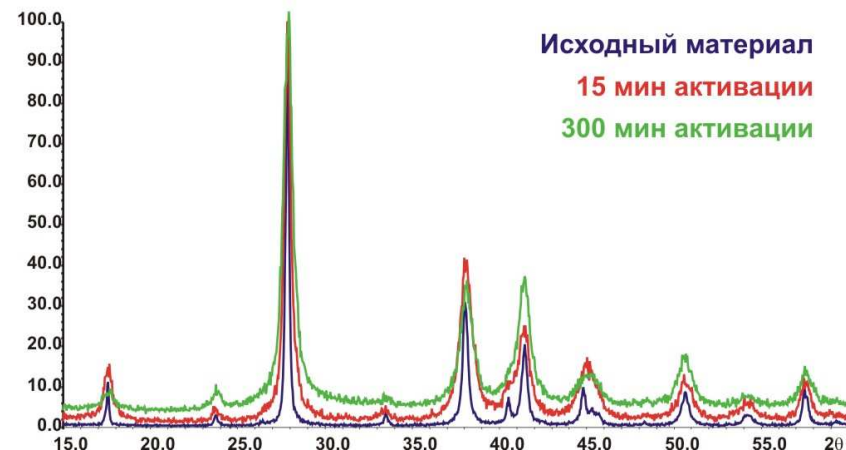
Учет влияния размеров ОКР и микронапряжений простой линеаризацией:

**Лоренц**

$$\beta^* \approx \frac{1}{\langle D \rangle_V} + 2\varepsilon d^*,$$
$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

**Гаусс**

$$(\beta^*)^2 \approx \left( \frac{1}{\langle D \rangle_V} \right)^2 + (2\varepsilon d^*)^2$$



Средний размер ОКР:

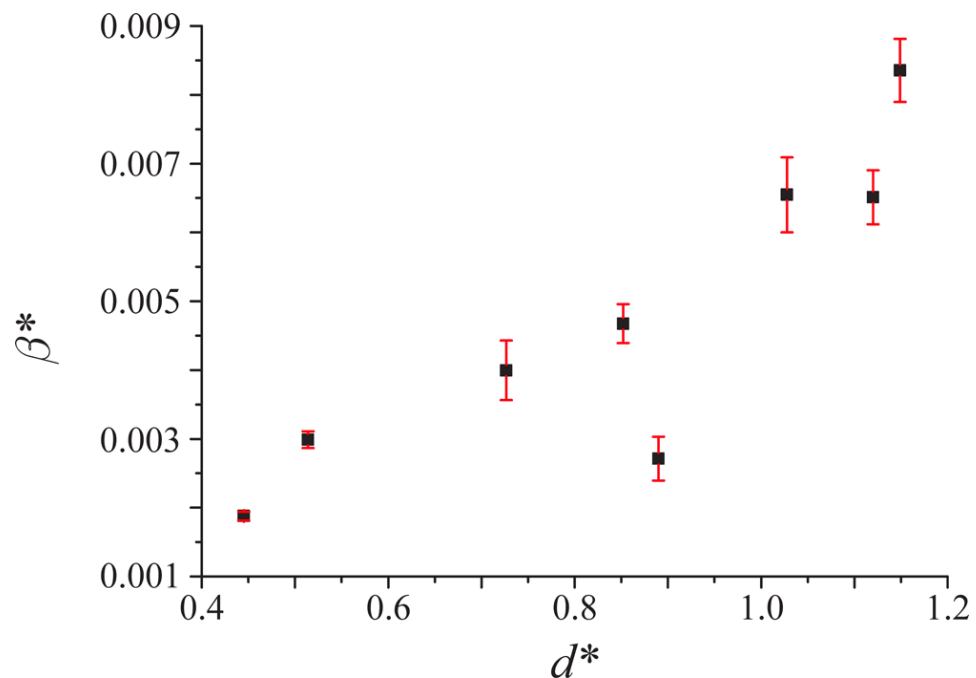
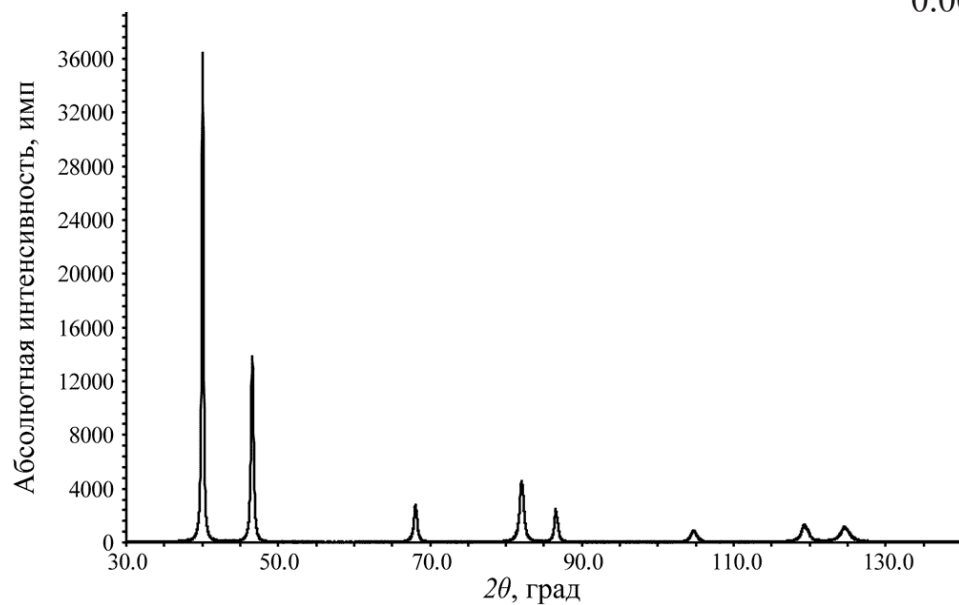
$$r = 11 \text{ нм}$$

Концентрация  
микронапряжений:

$$\varepsilon = 0.004$$

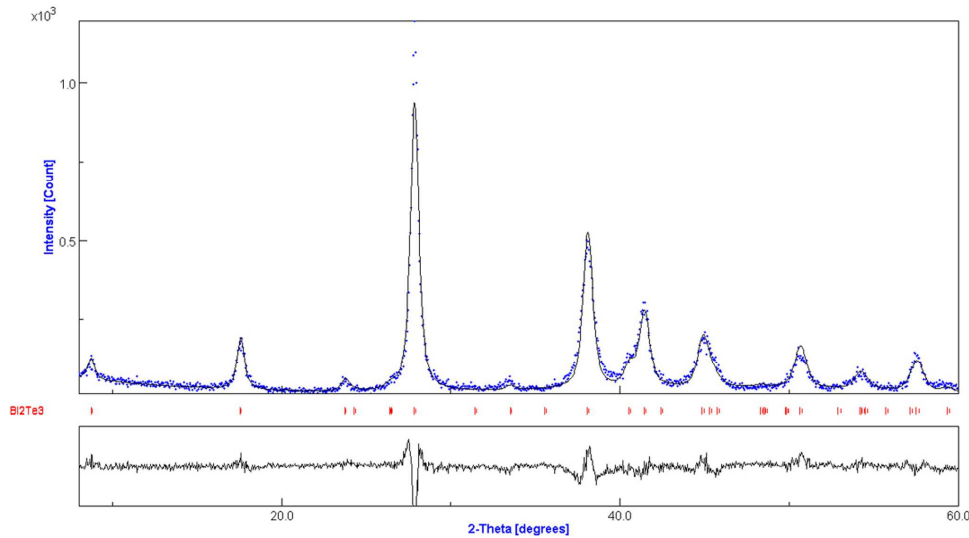
## 4. Метод Вильямсона-Холла.

**Палладиевая пластинка,  
обработанная кручением  
под высоким давлением.**



**Метод Уильямсона-Холла  
не применим.**

## 4. Применение полнопрофильных методов



$$FWHM_G^2 = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta + \frac{P}{\cos^2 \theta}$$

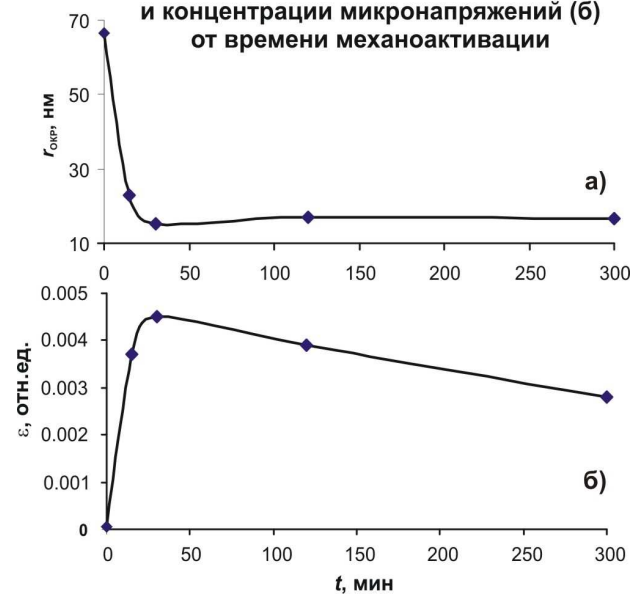
$$FWHM_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta + Z$$

$$W, V, Z = 0$$

В варианте FP уточняются непосредственно параметры

микроструктуры

Зависимость среднего размера ОКР (а) и концентрации микронапряжений (б) от времени механоактивации

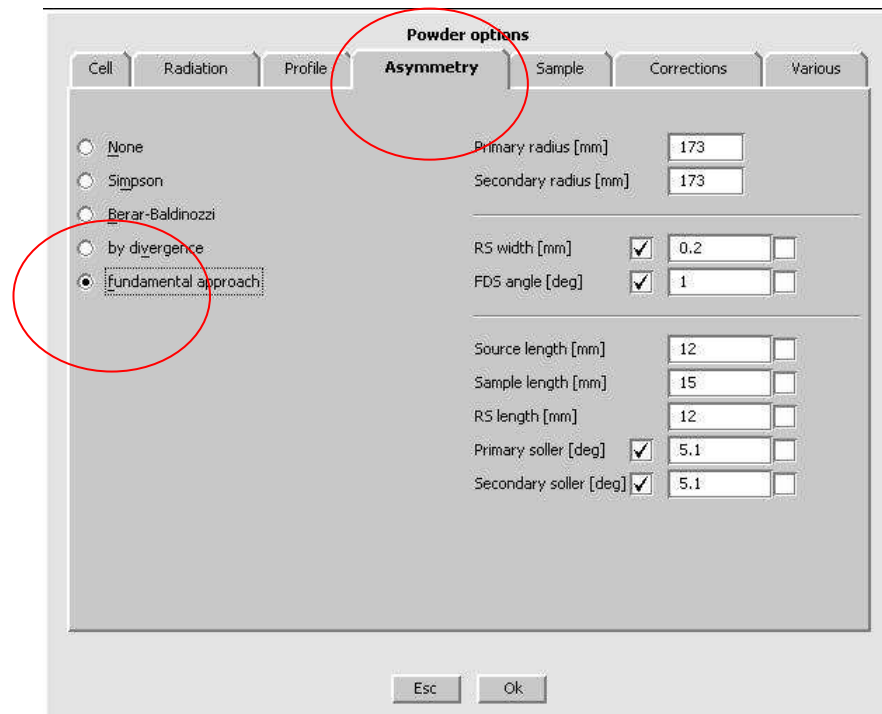


$$\frac{\beta_L}{FWHM_L} = \frac{\pi}{2}; \quad \frac{\beta_G}{FWHM_G} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}};$$

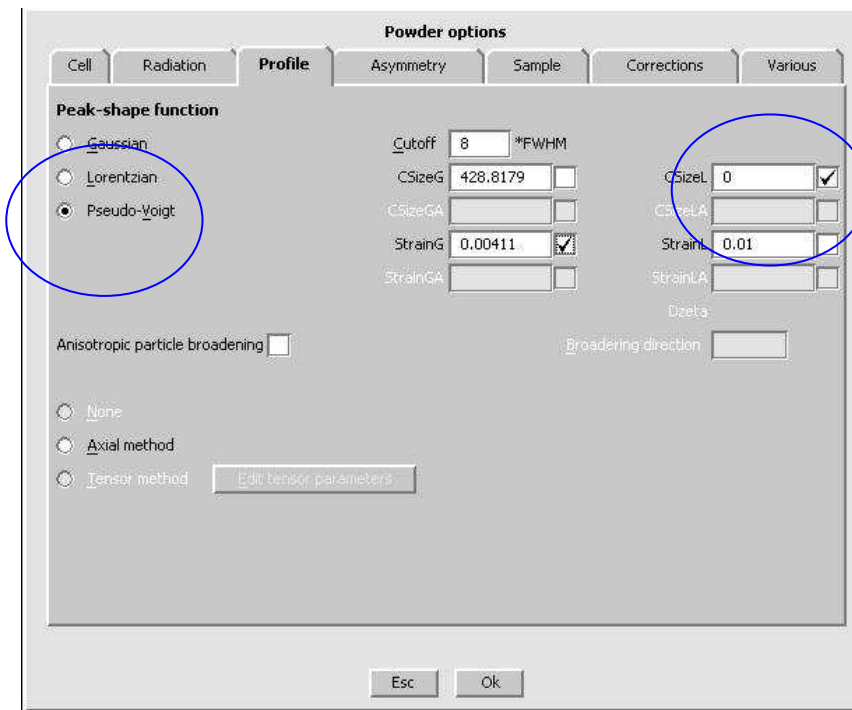
$$\beta_i = (\beta_G)_i \frac{\exp(-k)^2}{1 - \operatorname{erf}(k)}; \quad k = \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}};$$

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

## 4. Применение полнопрофильных методов: FP

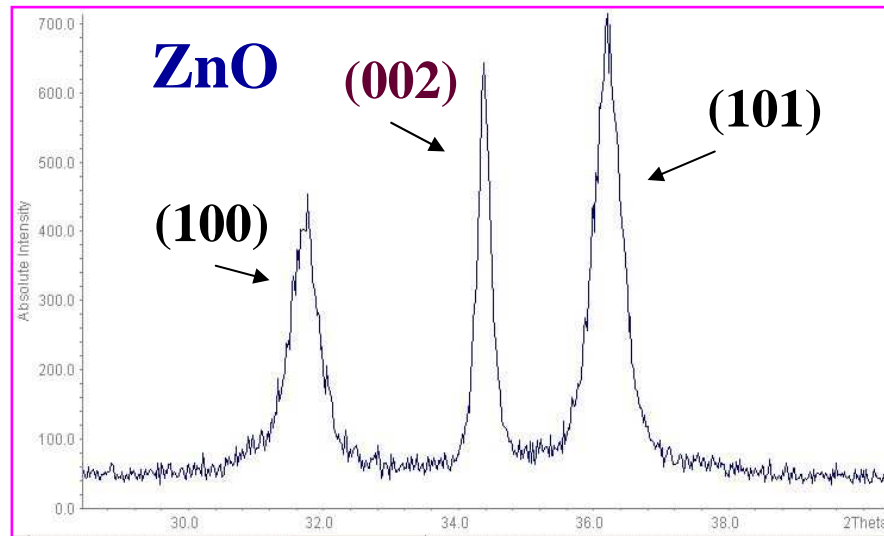


## ПО «Jana 2006»



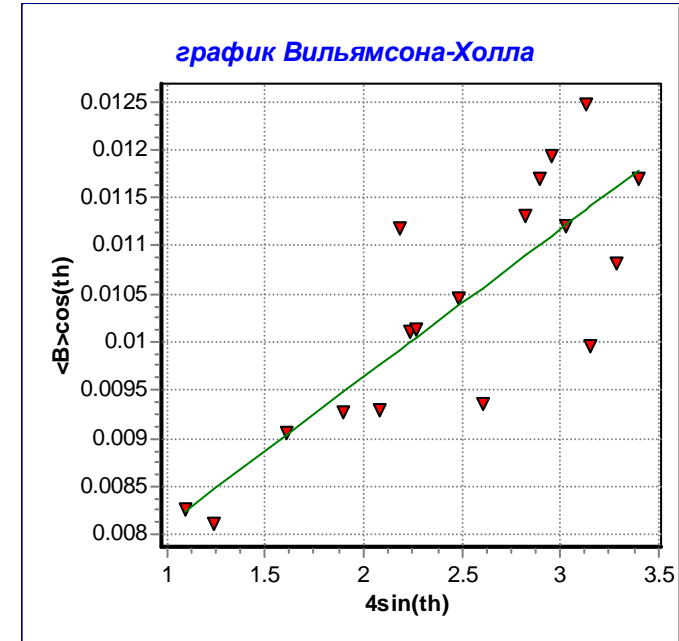
## 4. Анизотропное уширение рефлексов

**иногда** отражает анизотропную форму ОКР



“nanorods”

Моделировать – сложно  
- разложение по сферическим гармоникам



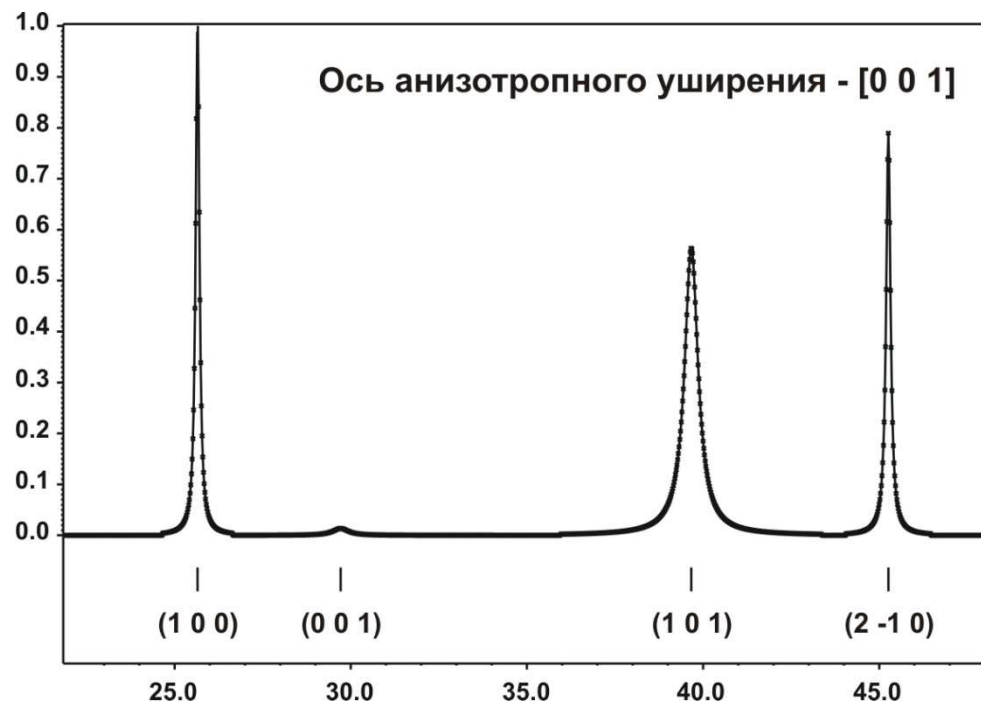
#### 4. Анизотропное уширение в методе Ритвельда: одноосный случай

---

$$FWHM_L = \left( \frac{(LX + LXe \cos \phi_1)}{\cos \theta} \right) + (LY + LYe \cos \phi_2) \tan \theta$$

$\phi_1$  – угол между осью анизотропного уширения (размер ОКР) и рефлексом

$\phi_2$  – угол между осью анизотропного уширения (микронапряжения) и рефлексом



## 5. Работа с Фурье-трансформантами

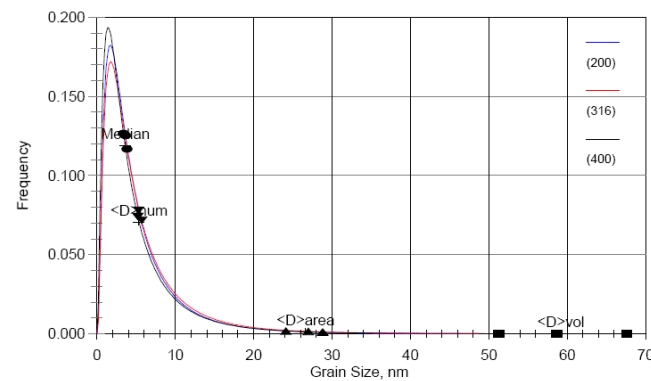
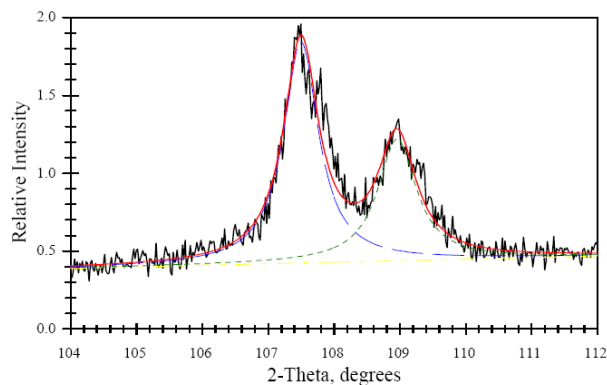
### Метод Уоррена-Авербаха.

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

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

$$\langle D \rangle_s = \frac{M_3}{K_K M_2}$$

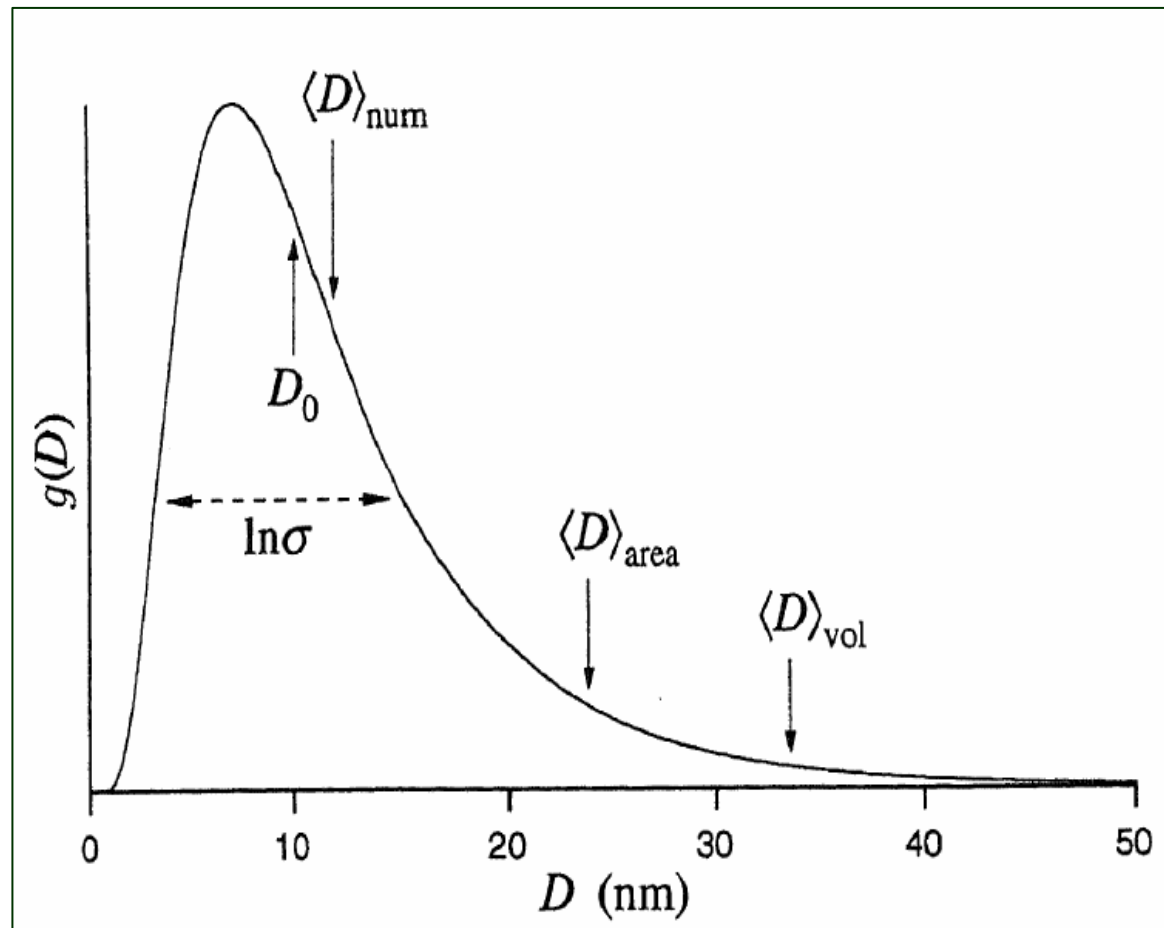
- 1) Необходимо использовать минимум два рефлекса одной зоны – для расчета вклада остаточных напряжений
- 2) Метод Шеррера – средневзвешенный по объему размер ОКР, поэтому результаты отличаются.
- 3) Комбинация двух методов может дать нам распределение частиц по размерам:



## 5. Работа с Фурье-трансформантами

---

1. Метод Шерпера: "volume weighted column length" (VWCL)
2. Методы Уоррена-Ауэрбаха: "surface-weighted column length" ("area-weighted", SWCL)





## 6. Метод WPPM

---

Вообще не использует аналитические функции.

Расчет формы рефлекса производится путем Фурье-синтеза.

$$I_{\{hkl\}}(s_{hkl}) = k(s_{hkl}) \sum_{hkl} w_{hkl} \int_{-\infty}^{+\infty} C_{hkl}(L) e^{2\pi i L (s_{hkl} - \delta_{hkl})} dL$$

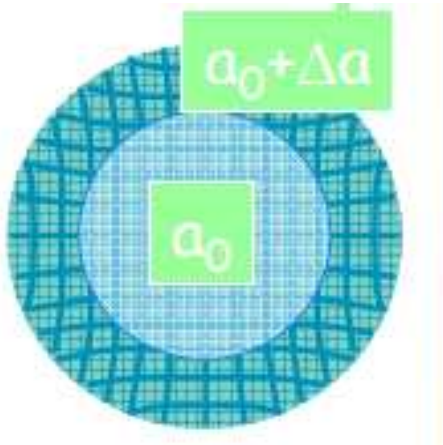
Вклад вносят все несовершенства структуры

(включая антифазные границы, дислокации и т.п.)

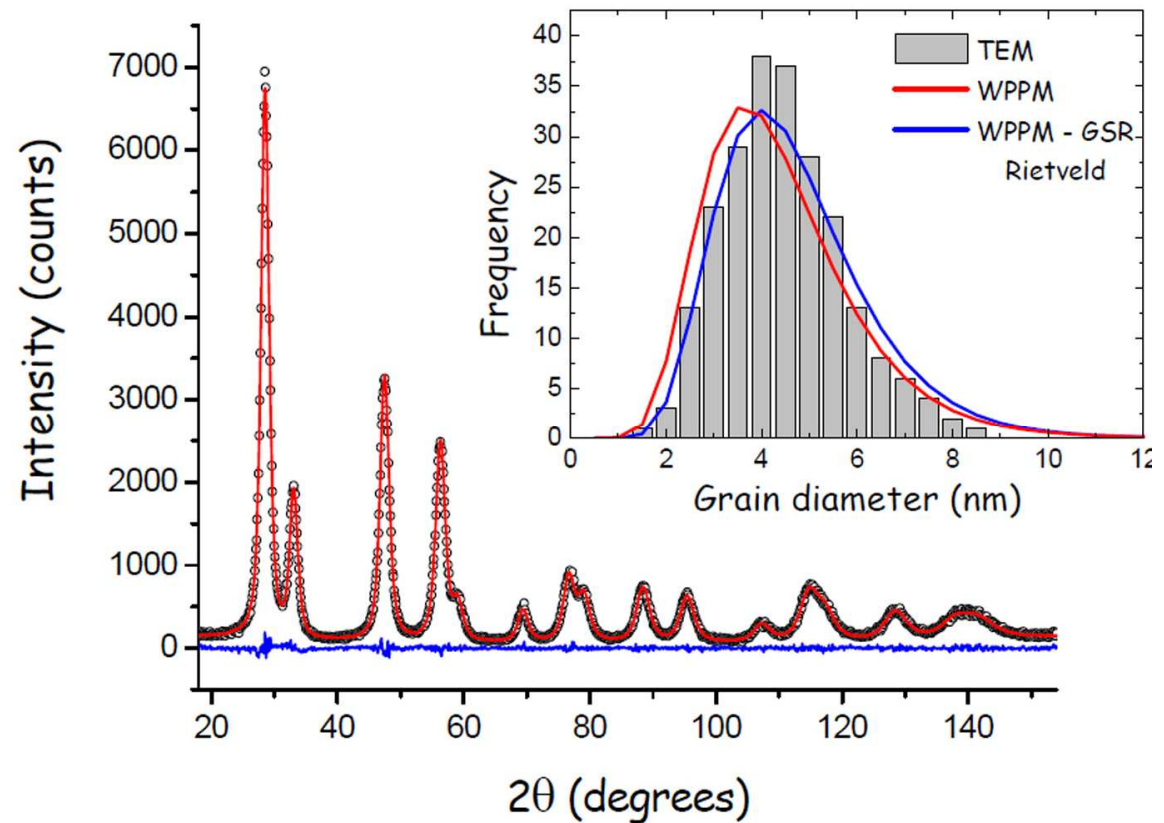
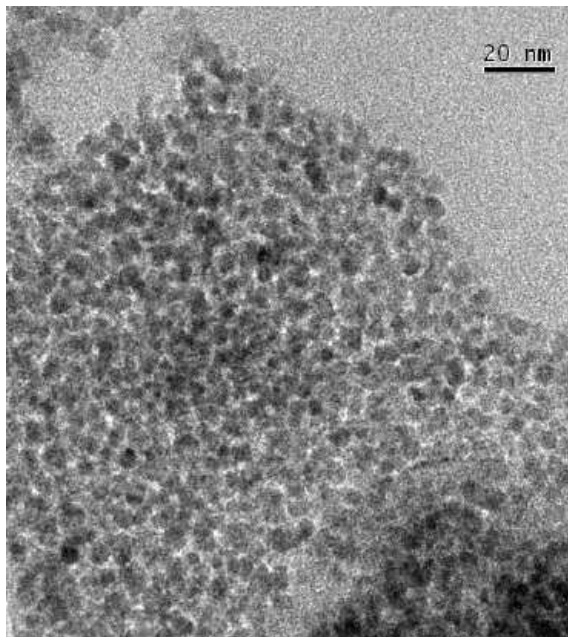
$$C_{hkl}(L) = T_{pV}^{IP} \cdot A_{\{hkl\}}^S \cdot A_{\{hkl\}}^D \cdot (A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F) \cdot A_{\{hkl\}}^{APB} \cdot \dots$$

Можно рассчитывать распределение величин!

## 6. Метод WPPM

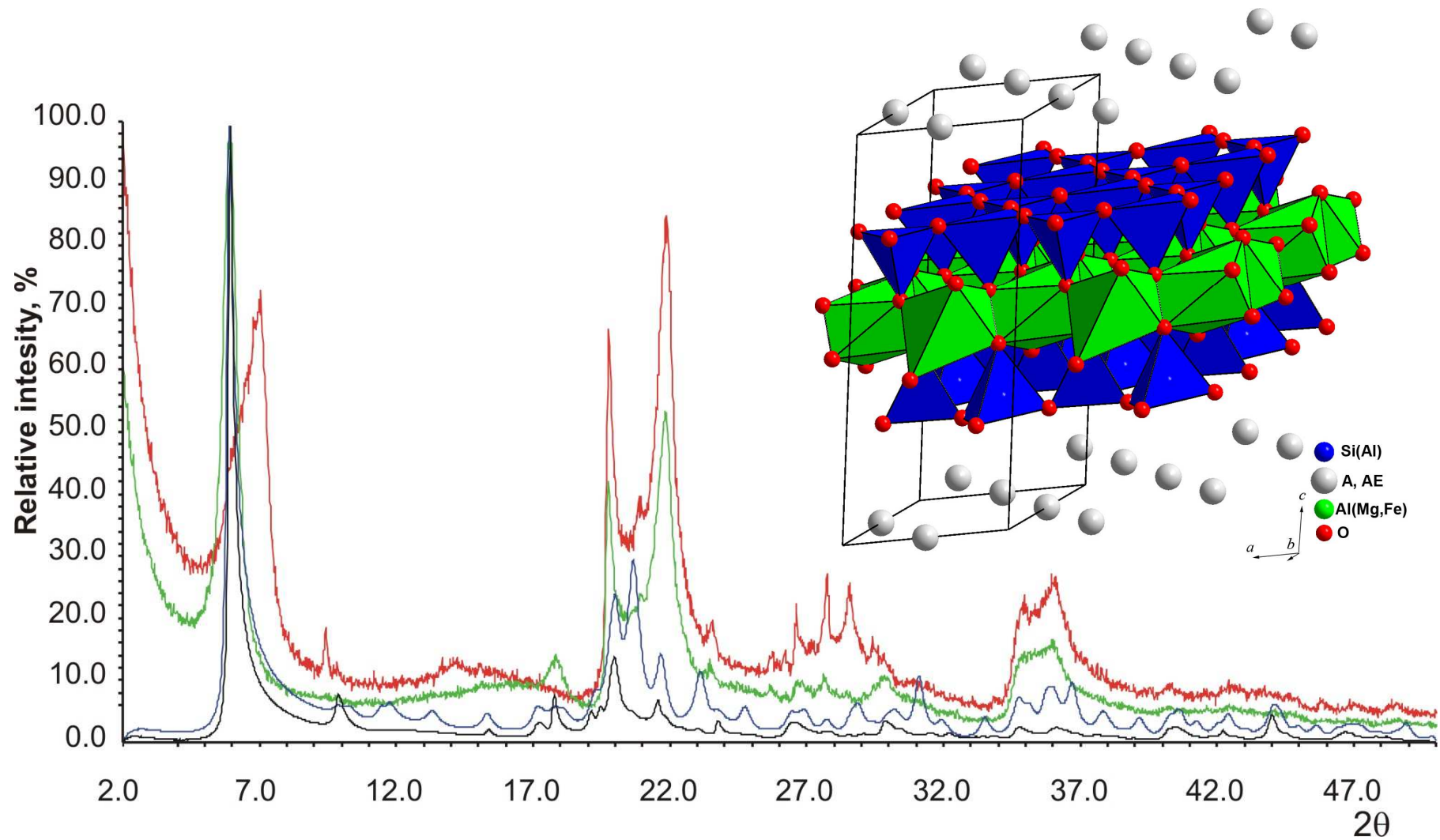


### Сферические наночастицы $\text{CeO}_2$ . Метод WPPM (M.Leoni, PM2K)

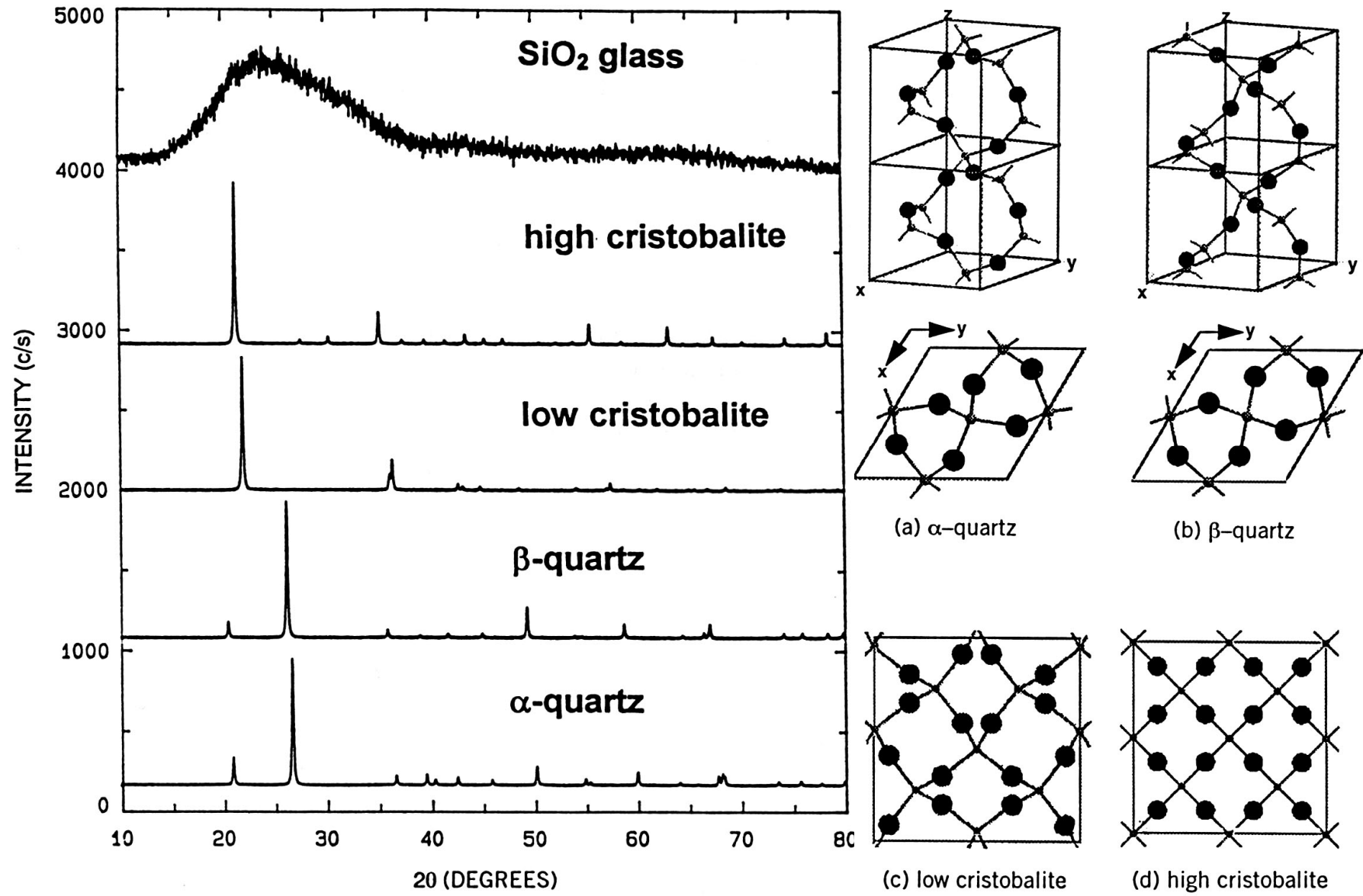


## 6. Метод WPPM

### Монтмориллонит



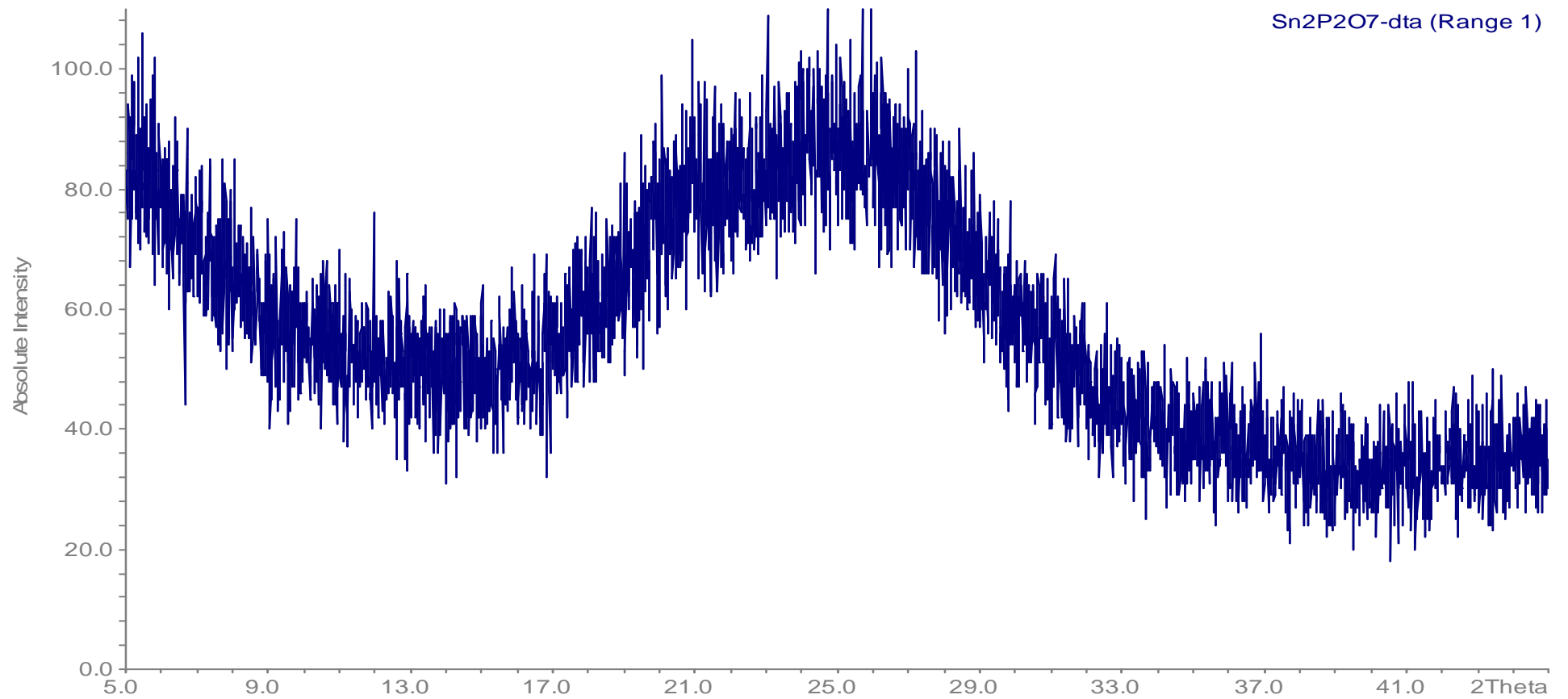
# 7. Аморфное состояние



## 7. Аморфное состояние

---

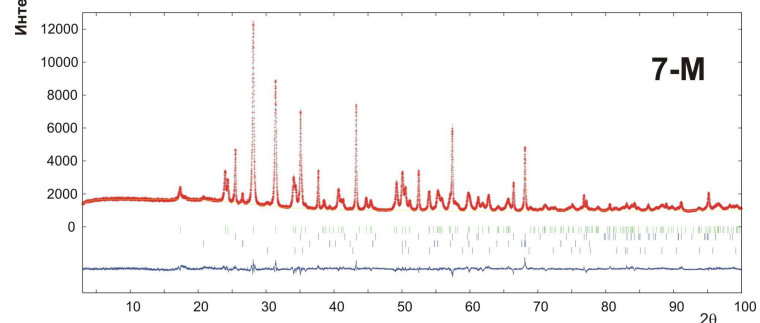
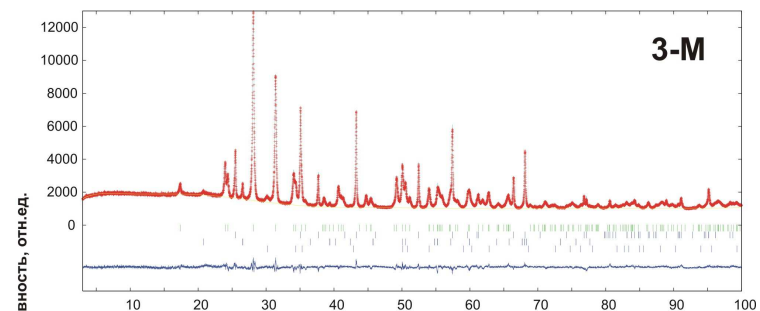
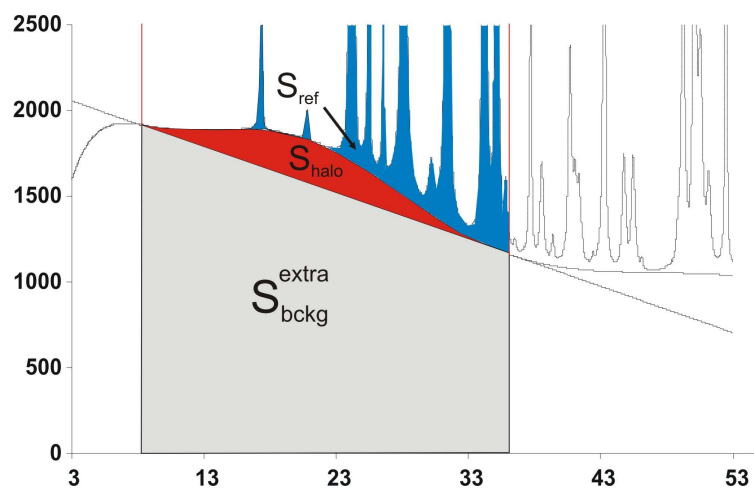
### Стекло $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$



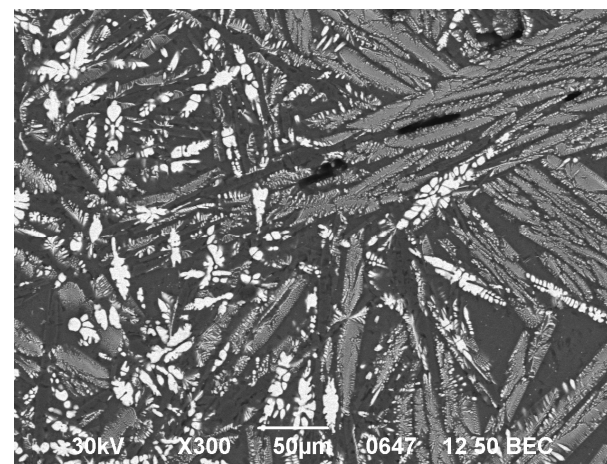
## 7. Аморфное состояние

### Керамические композиты $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$

Принцип расчета содержания аморфной фазы



№	$\alpha-ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-SiO_2$	$\beta-ZrO_2$	Стеклофаза
1-M	33.83	50.49	1.80	0.52	13.37
1-SB	35.17	51.24	1.14	0.16	12.29
2-BB	31.07	52.41	1.36	0.03	15.13
3-M	33.53	48.72	2.30	0.66	14.80
7-M	32.35	51.80	1.51	0.29	14.05



## Summary

---

- 1. На форму рефлекса влияют как особенности инструмента, так и несовершенство образца.**
- 2. Несовершенство образца – малый размер ОКР, повышенная концентрация дефектов.**
- 3. Методы Шеррера, Уильямсона-Холла – быстрый и не очень точный путь оценки микроструктуры.**
- 4. Метод Уоррена-Ауэрбаха, и, особенно, метод WPPM – сложные высокоточные методы расчета не только размеров ОКР, но и параметров дефектности.**
- 5. Аморфные фазы = широкие максимумы (гало) на дифрактограммах.**
- 6. По площади гало можно провести экспресс-оценку количества аморфной фазы.**