



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

Текстура поликристаллических объектов.
Остаточные напряжения в материалах.

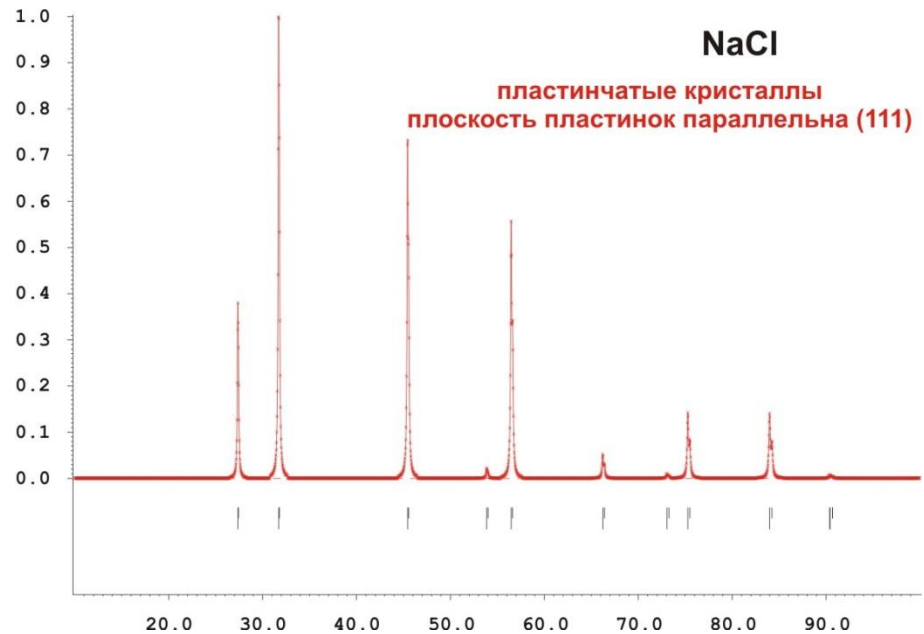
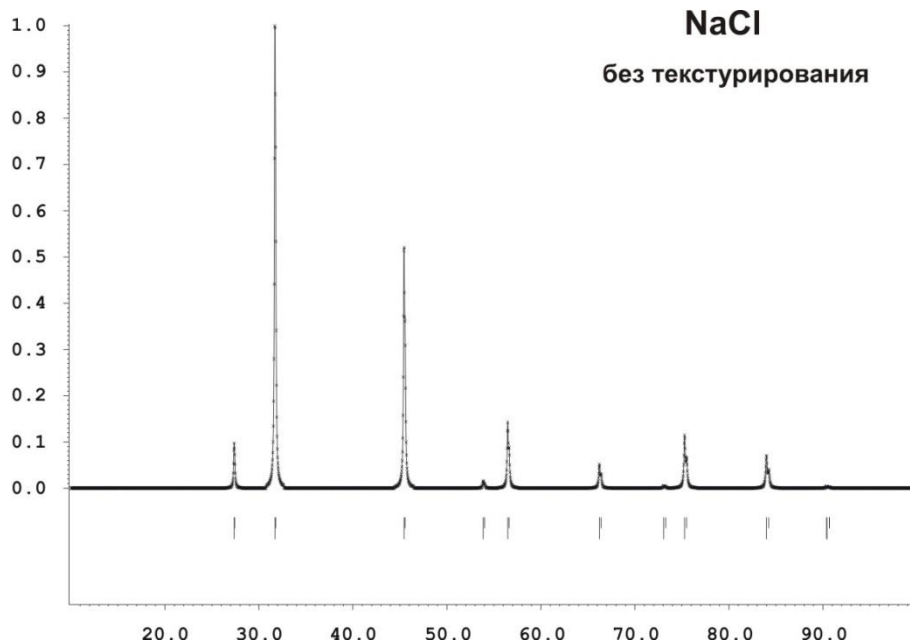
Содержание

1. Основные понятия о явлении текстурирования.
2. Текстура и обратное пространство. Математическое описание явления.
3. Причины текстурирования. Влияние пробоподготовки и геометрии съемки.
4. Учет текстуры в полнопрофильном уточнении:
 - 4.1 Модели текстурирования
 - 4.2 Выбор оси текстурирования
 - 4.3 Особенности уточнения, сложные случаи
5. Исследование текстуры образцов. Полусные фигуры, их связь с ODF
6. Некоторые практические аспекты проблемы

1. Основные понятия о явлении текстурирования

Текстурирование (текстура) – наличие преимущественной ориентации кристаллитов в образце

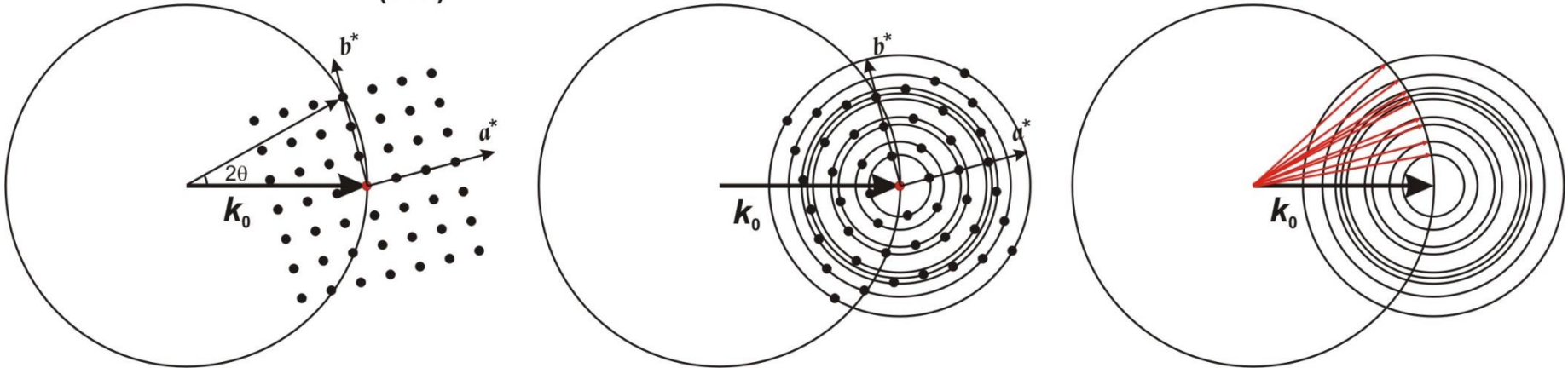
Текстурирование влияет на относительную интенсивность дифракционных максимумов



2. Математическое описание явления

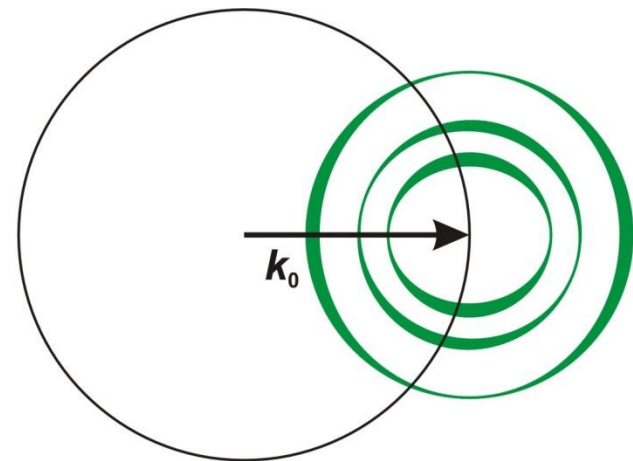
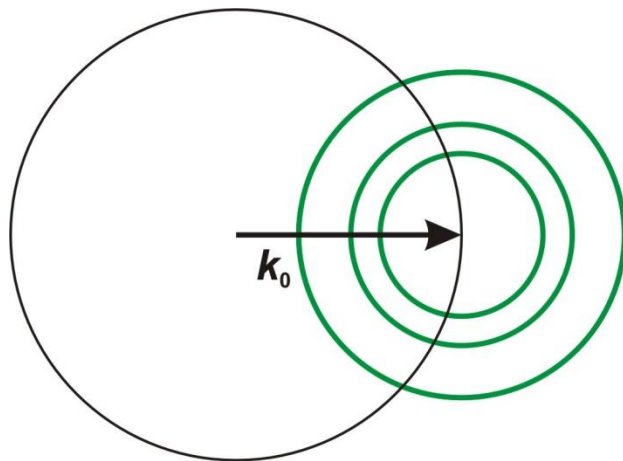
Формирование дифрактограммы поликристаллического образца

(003)



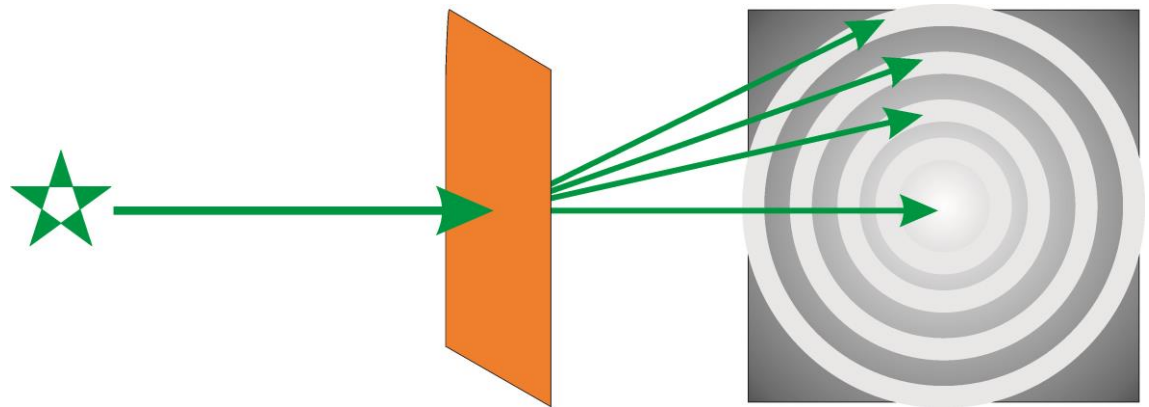
Текстуры нет

Присутствует текстурирование

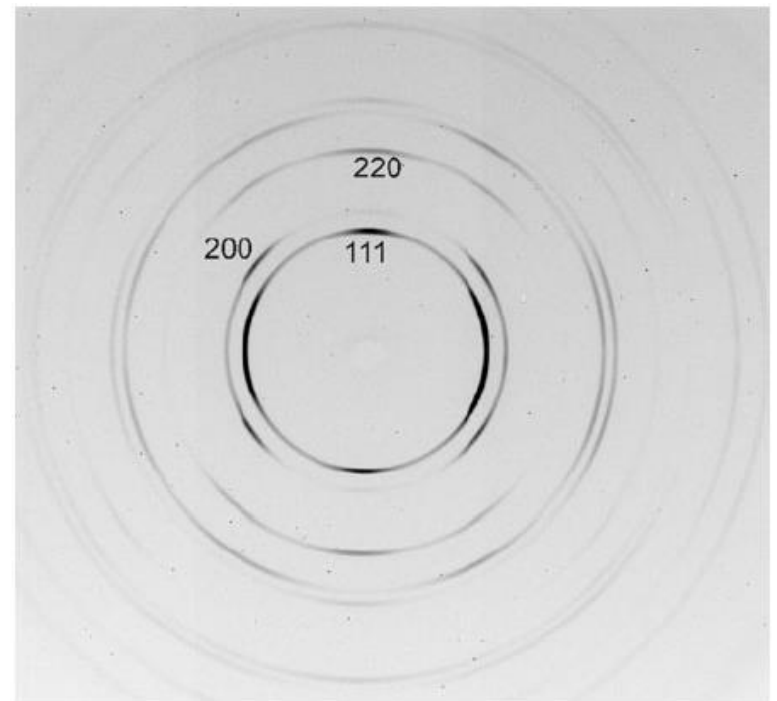


2. Математическое описание явления

Синхротронная съемка
медной пластинки на
просвет:



Система неоднородностей
различна для различных
рефлексов

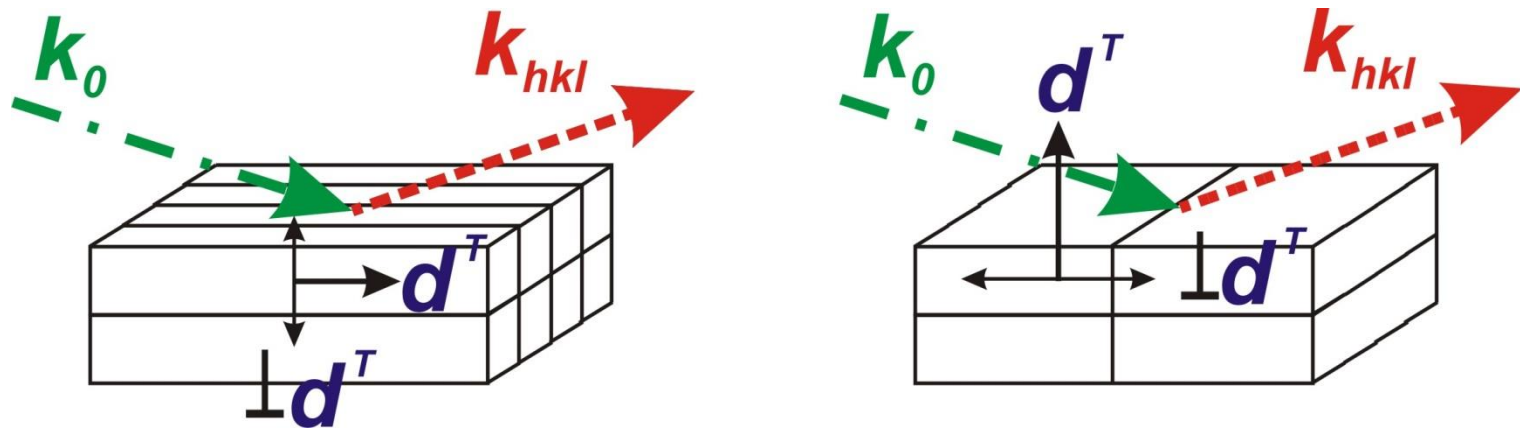


2. Математическое описание явления

$$I_{hkl} = p_{hkl} \times A \times LPG \times T(hkl) \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

T_{hkl} – пропорционален вероятности рефлекса попасть в отражающее положение

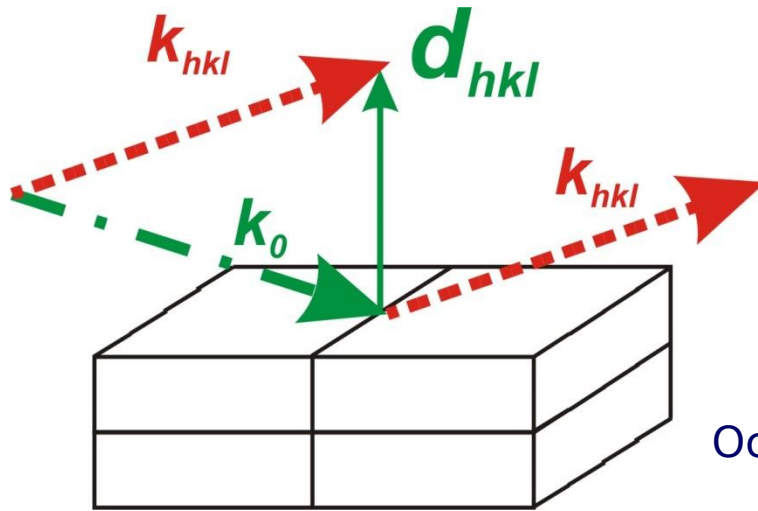
Два простейших случая: «игольчатые» и «пластинчатые» кристаллы:



Направление d^T – т.н. «ось текстурирования»
(например, [001] в графите)

2. Математическое описание явления

Изменение вероятности попадания в отражающее положение:



Зоны оси текстурирования:

- усиливаются для пластинчатых кристаллов
- ослабляются для игольчатых кристаллов

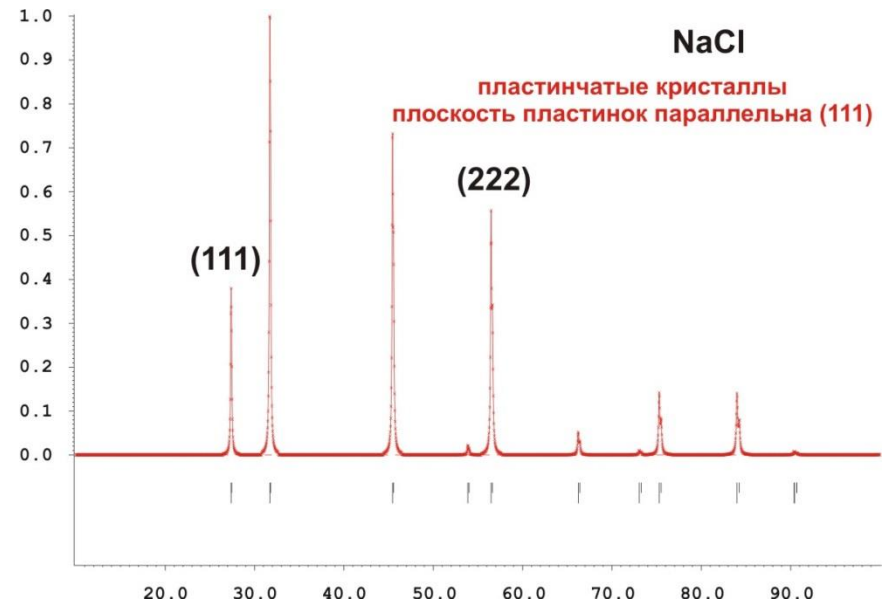
Основной эффект – для $\mathbf{d}_{hkl} \parallel \mathbf{d}^T$ и $\mathbf{d}_{hkl} \perp \mathbf{d}^T$

Пластинчатые кристаллы

$$\mathbf{d}^T = [111]$$

Усиление рефлексов зоны [111]:

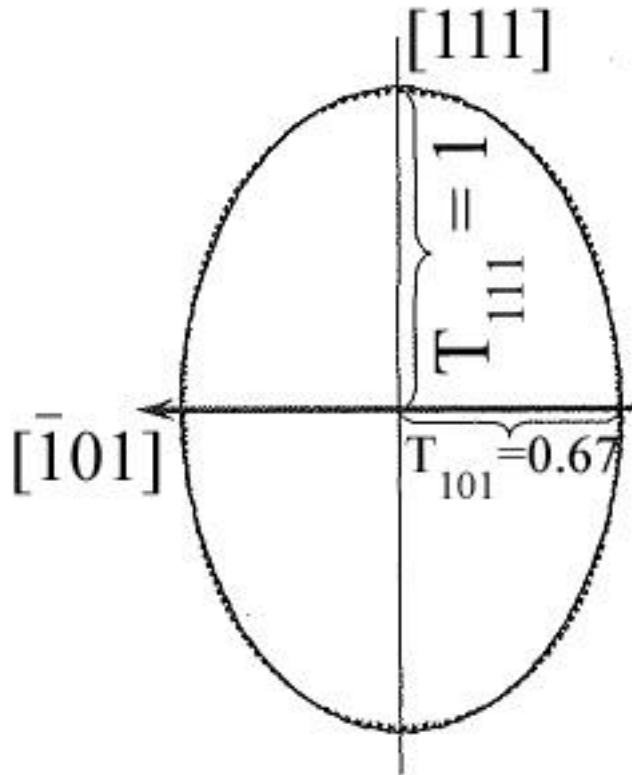
$$T_{111} > T_{110}$$



2. Математическое описание явления

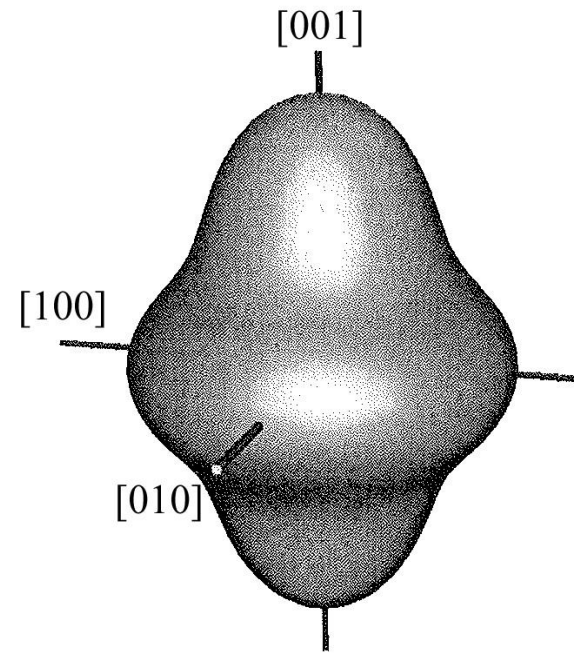
Более сложные случаи?

Простейший случай
(пластинки)
был таким...
($T_{111} > T_{110}$)



Сложной формы кристаллиты,
несколько осей текстурирования

$$T_{221} < T_{100} = T_{010} < T_{001}$$



Такие случаи, к счастью, редки 😊

3. Причины текстурирования

1. Морфология кристаллитов

- чешуйки, пластинки, иголки, сложные сростки

2. Неизотропное воздействие на образец

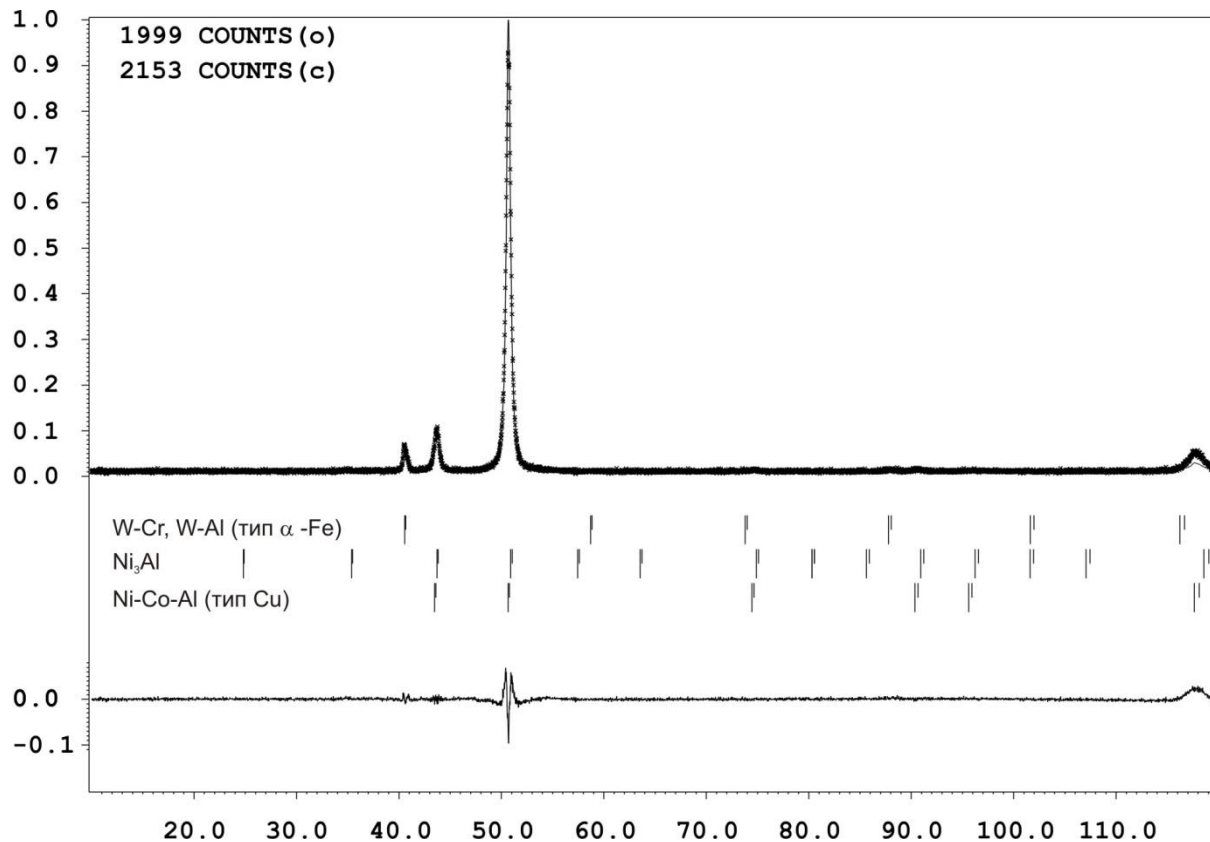
- градиент упругих сил (например, при прессовании, прокатке)
- температурный градиент (быстрая кристаллизация на холодной подложке)
- градиент электромагнитного поля (для ферромагнетиков)
- градиент электрических полей
- градиент химического потенциала

Правильная пробоподготовка и грамотный выбор режима съемки
в большинстве случаев помогают устранить нежелательное
текстурирование!

3. Причины текстурирования. Влияние прободготовки

Текстура увеличивается при:

- **недостаточном истирании образца**
- **использовании массивных образцов (особенно металлов).**
- **прессовании образца**

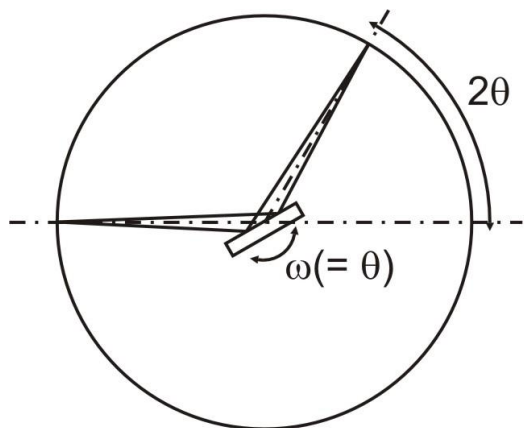


Сплав Al-Ni-Co:
(указано направление
текстурирования)

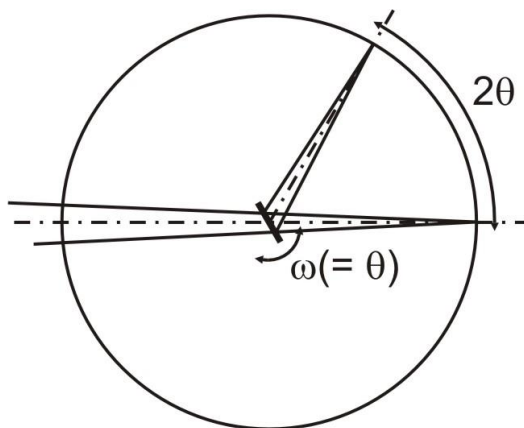
- 1) Ni-Co-Al ([001])
- 2) Ni₃Al ([111])
- 3) W-Cr-Al ([110])

3. Влияние геометрии съемки

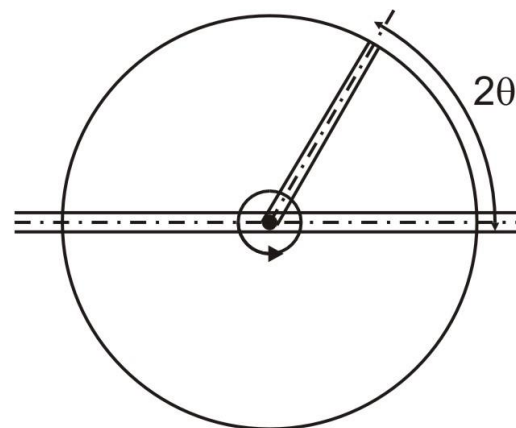
На отражение



На просвет



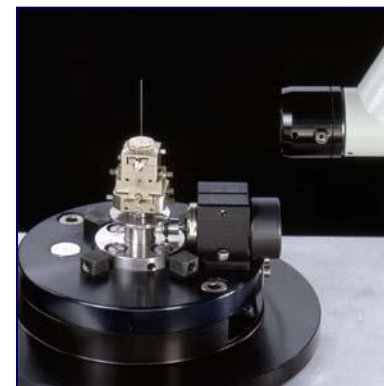
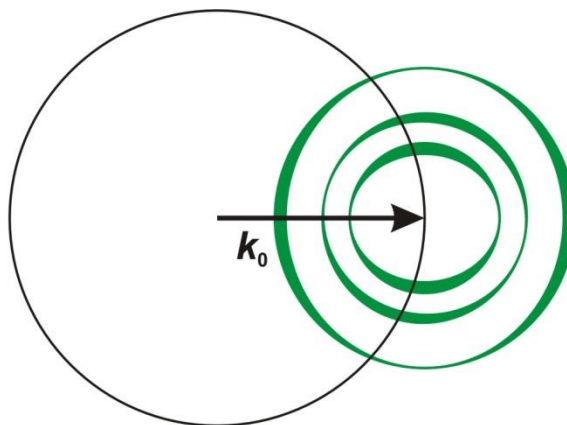
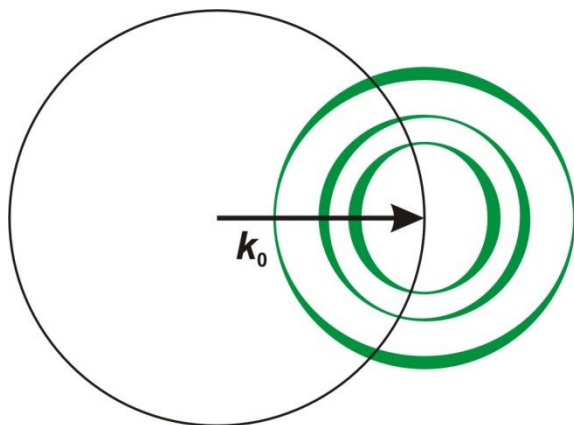
Дебая-Шеррера



«На просвет»

поворот на 90°...

«На отражение»



3. Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении

$$I_{hkl} = p_{hkl} \times A \times LPG \times T(hkl) \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

Нужно определить зависимость $T_{hkl}(\mathbf{d}_{hkl}, \mathbf{d}^T)$!

1) Выводим общий вид зависимости...

Основной эффект – для $\mathbf{d}_{hkl} \parallel \mathbf{d}^T$ и $\mathbf{d}_{hkl} \perp \mathbf{d}^T$

Вероятно, $T_{hkl} \propto \phi_{hkl}$, где $\cos \phi_{hkl} = \frac{\mathbf{d}_{hkl} \cdot \mathbf{d}^T}{d_{hkl} \cdot d^T}$

2) А давайте использовать зависимость с вариационными переменными!

$$T_{hkl} = T_{hkl}(\phi_{hkl}, \tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots)$$

где $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$ варьируются в ходе поиска минимума стандартного функционала метода Ритвельда

3. Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении

2) Какую же зависимость

применить?

Стандартный выбор: **функция Марча-Долласа**

(N – число симметрически эквивалентных рефлексов)

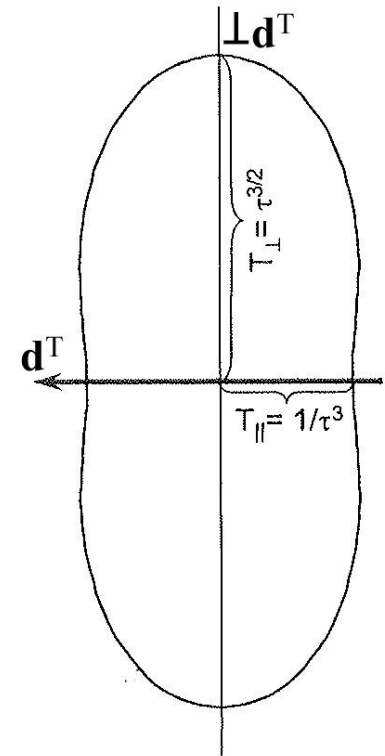
$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left(\tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right)^{-3/2}$$

Единственный варьируемый параметр τ

$\tau < 1$ - $T_{hkl} = T_{hkl}(\phi_{hkl}, \tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots)$ пластинчатые кристаллы, $T_{\parallel} > T_{\perp}$

$\tau = 1$ - нет текстурирования, $T_{\parallel} = T_{\perp}$

$\tau > 1$ - игольчатые кристаллы, $T_{\parallel} < T_{\perp}$



Функция Марча-Долласа – идеальный выбор для одноосной текстуры!

Подходит в 98% случаев ☺

3. Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении

Неприятности (2% случаев)

Двухосное и многоосное текстурирование

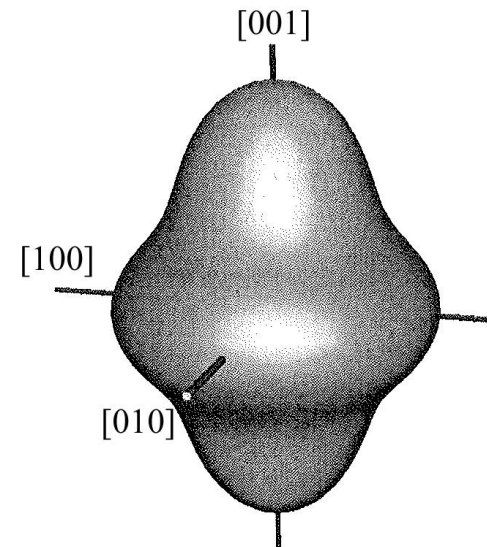
$$T_{total} = k_0 + \sum_{i=1}^{N_a} k_i T_i$$

- Суммирование с весами k_i для оси текстурирования i

Или описание зависимости $T_{hkl}(\mathbf{d}_{hkl}, \mathbf{d}^T)$ набором сферических гармоник:

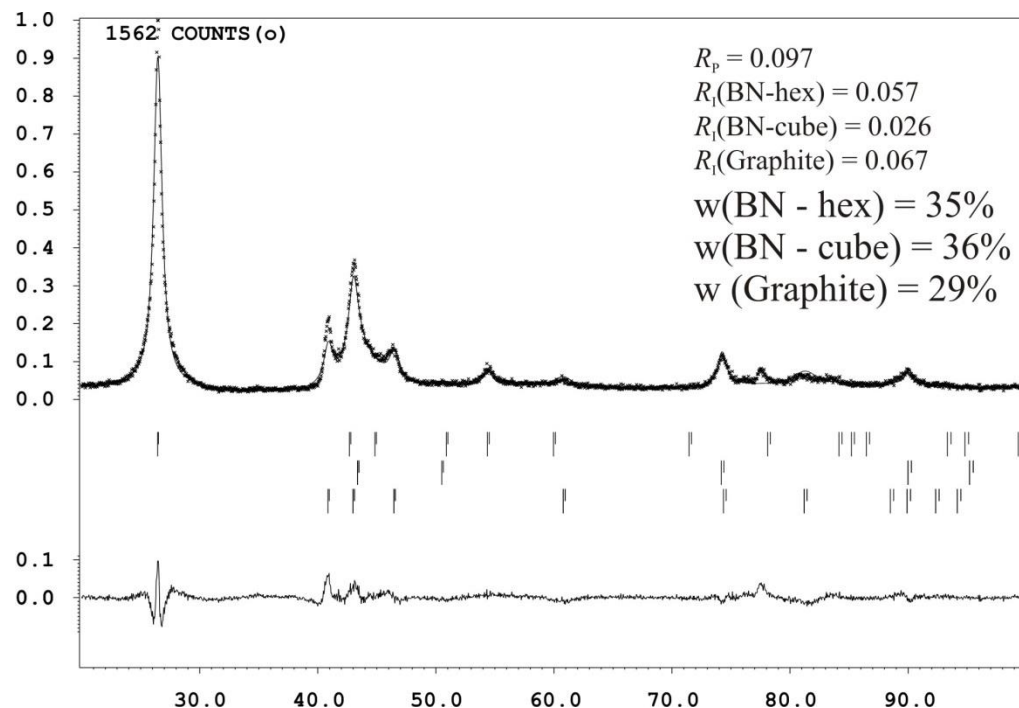
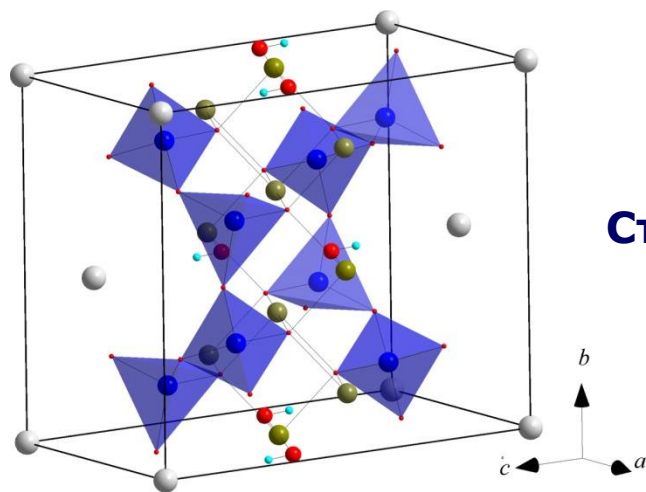
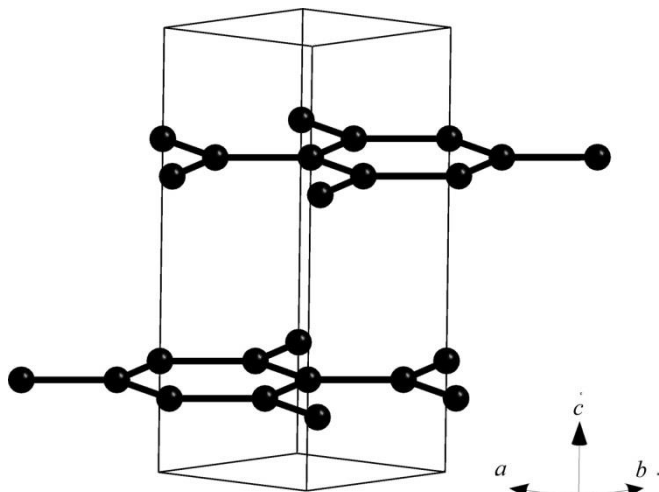
$$T(h) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l C_l^m k_l^m(h)$$

Необходимость в таком описании
текстуры встречается очень редко.
Для уточнения можно использовать
GSAS или MAUD



3. Выбор оси текстурирования

1. Для слоистых структур: нормаль к слоям
(графит – [001], BN – [001], слюда – [010] и т.п.):



Съемка с монокристаллической кремниевой подложкой.

Графит сильно текстурирован!
($\tau = 0.732$)

3. Выбор оси текстурирования

2. Для изотропных структур – нормали к «естественным» граням

NaCl – [100] или [111]
 α - SiO₂ – [001] и т.п.

Руда NaCl/KCl

Текстурирование
основных фаз (001):

$$\tau(\text{NaCl}) = 0.69$$

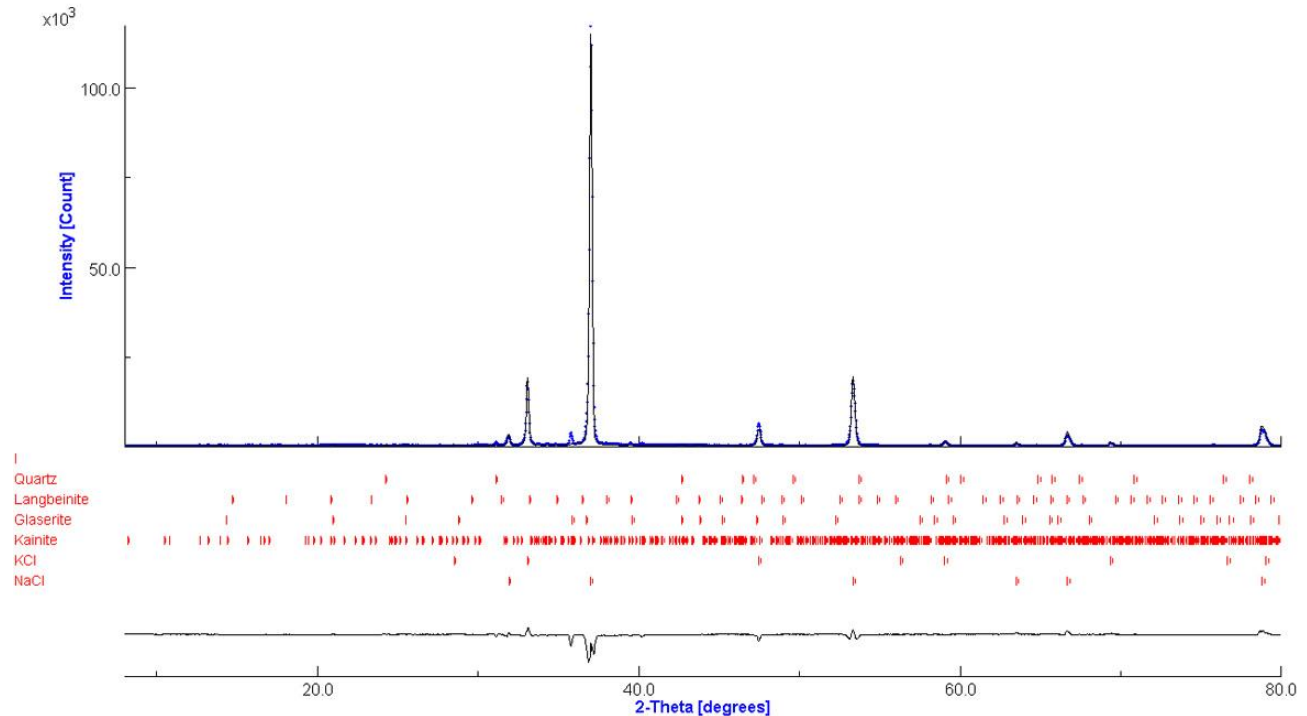
$$\tau(\text{KCl}) = 0.72$$

$$w(\text{NaCl}) = 70.2\%$$

$$w(\text{KCl}) = 14.6\%$$

$$w(\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3) = 4.16\%$$

$$w(\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2.34\%$$



Подобная текстура встречается в
прессованных образцах и плохо
измельченных природных объектах

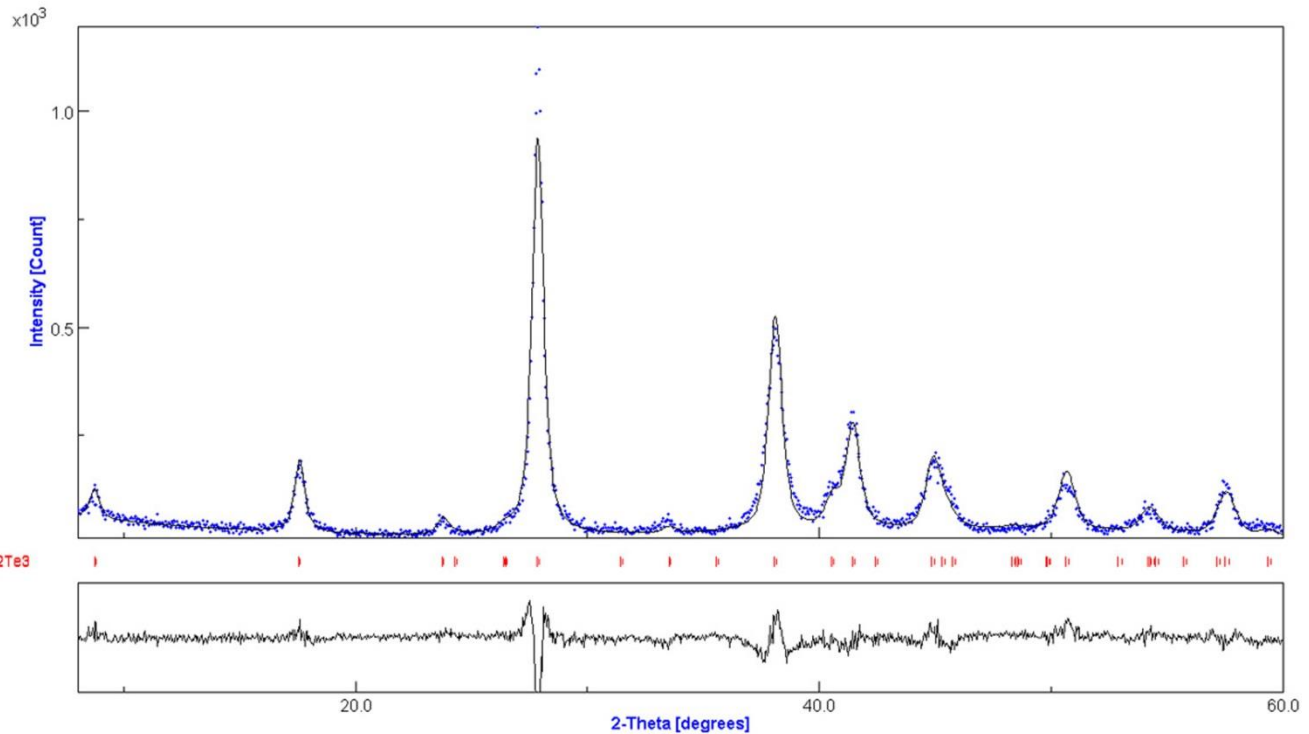
3. Выбор оси текстурирования

3. При большой разности в длинах ребер ячейки – иголки растут вдоль малого ребра (или ребер!).

4. Ось симметрии в моноклинных, тетрагональных и гексагональных структурах



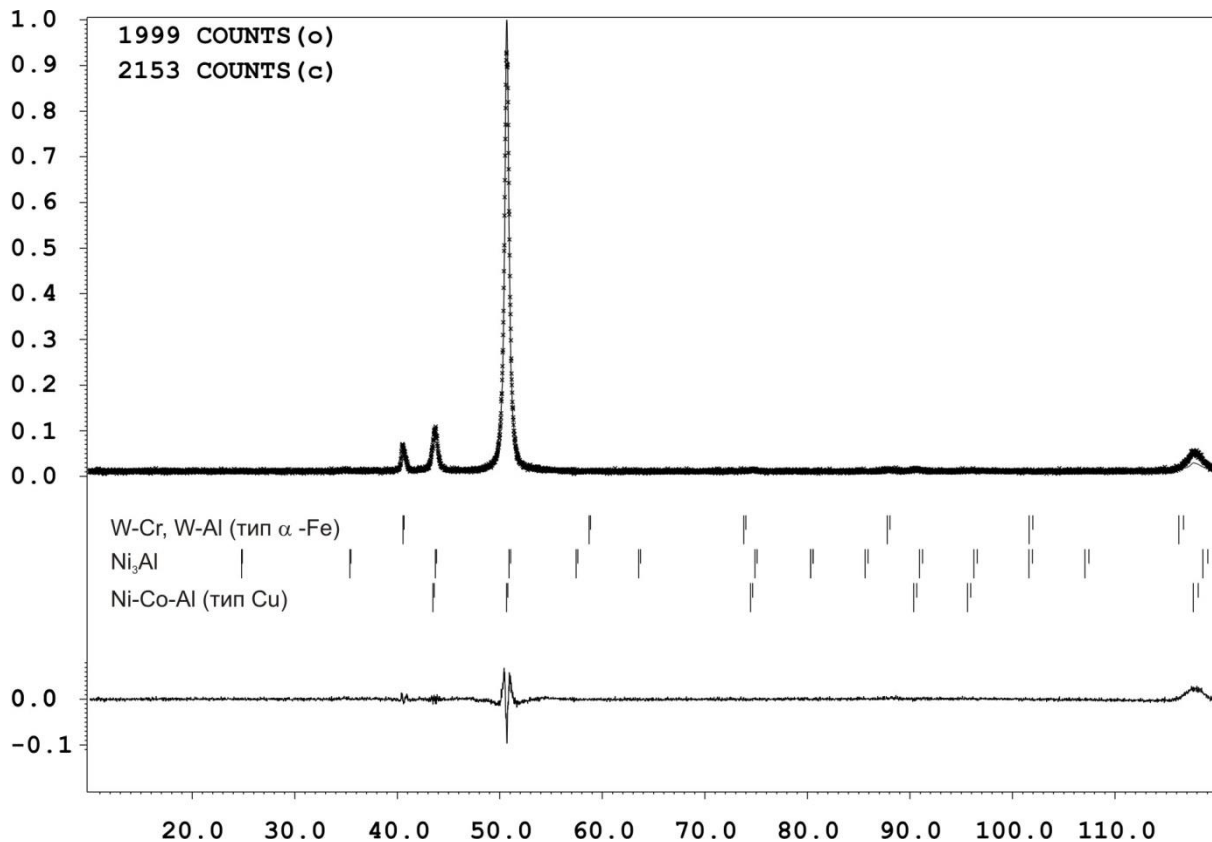
Наблюдается
текстура
(ось [001]) даже
для специально
истертых образцов!



5. «Пробы и ошибки» - иногда крайне эффективно 😊

3. Особенности уточнения, сложные случаи

1. УТОЧНЕНИЕ текстуры возможно ТОЛЬКО для фаз с достаточным количеством рефлексов РАЗНЫХ зон!



Сплав Al-Ni-Co:
(указано направление
текстурирования)

- 1) Ni-Co-Al ([001])
- 2) Ni_3Al ([111])
- 3) W-Cr-Al ([110])

Корреляция
 τ /коэффициент
пропорциональности
около 0.99.

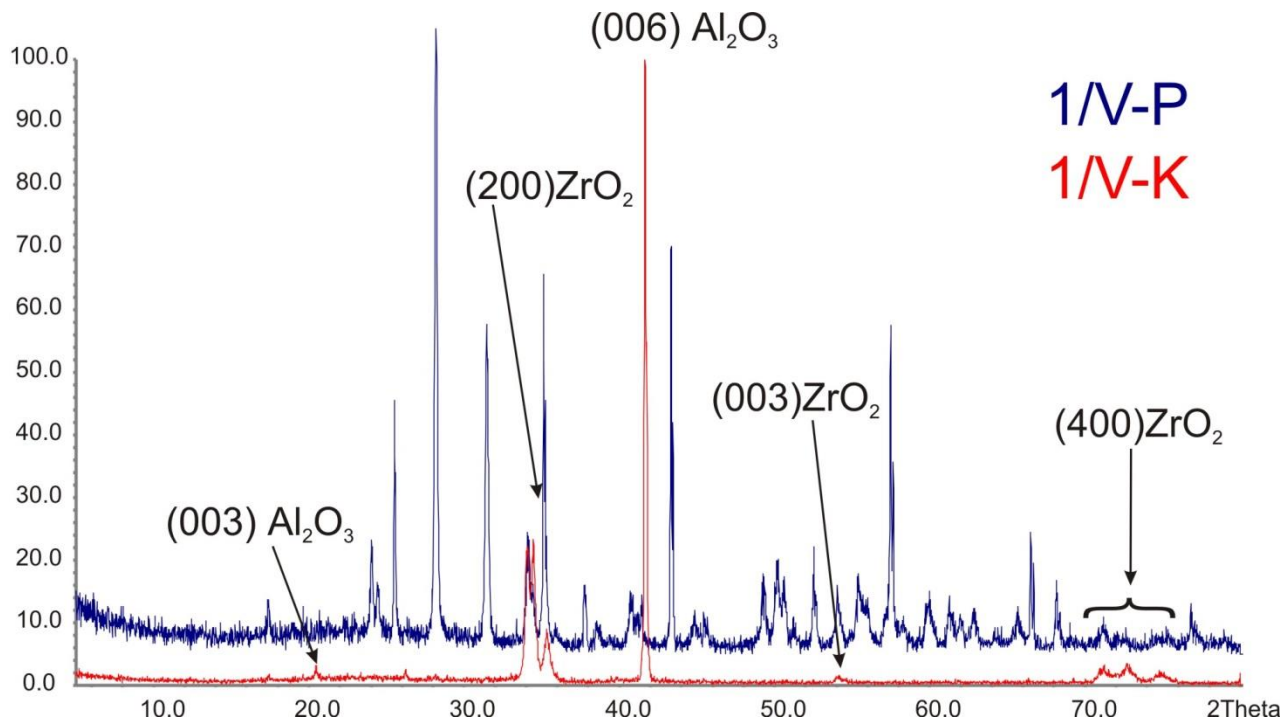


Нестабильное уточнение!

В таких случаях фиксируйте τ на некотором малом значении

3. Особенности уточнения, сложные случаи

2. Правильный выбор оси текстурирования – залог верного уточнения.
3. Если $\tau = 1 \pm 3\sigma$ - отключайте текстуру (или меняйте ось 😊)
4. Близкие к 1 коэффициенты корреляции τ с другими переменными – признак неверного уточнения
(ось, модель текстурирования, структурная модель и т.п.)

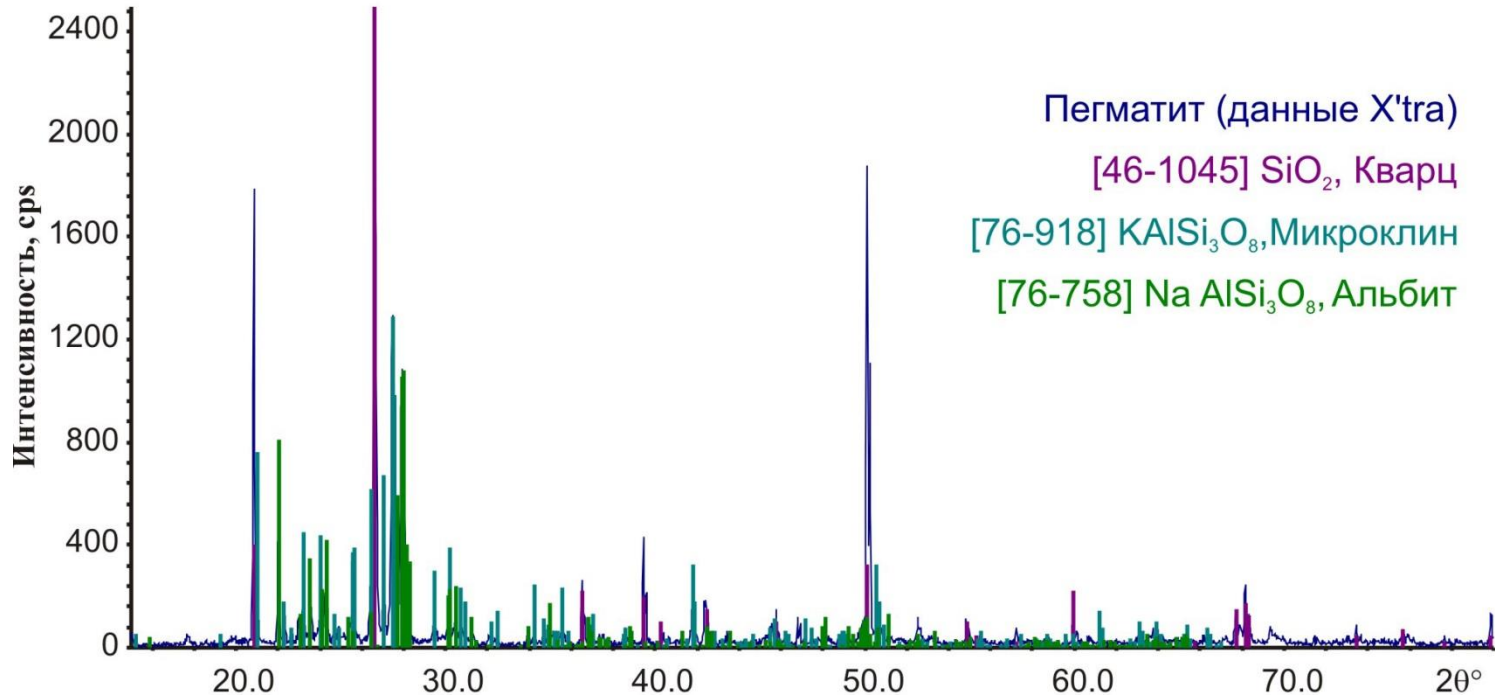


Текстура может
осложнить даже
качественный
фазовый анализ!

**Скол ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂
композита:
практически 100%
[001] ориентация
Al₂O₃ и
[100]_c – ZrO₂.**

3. Особенности уточнения, сложные случаи

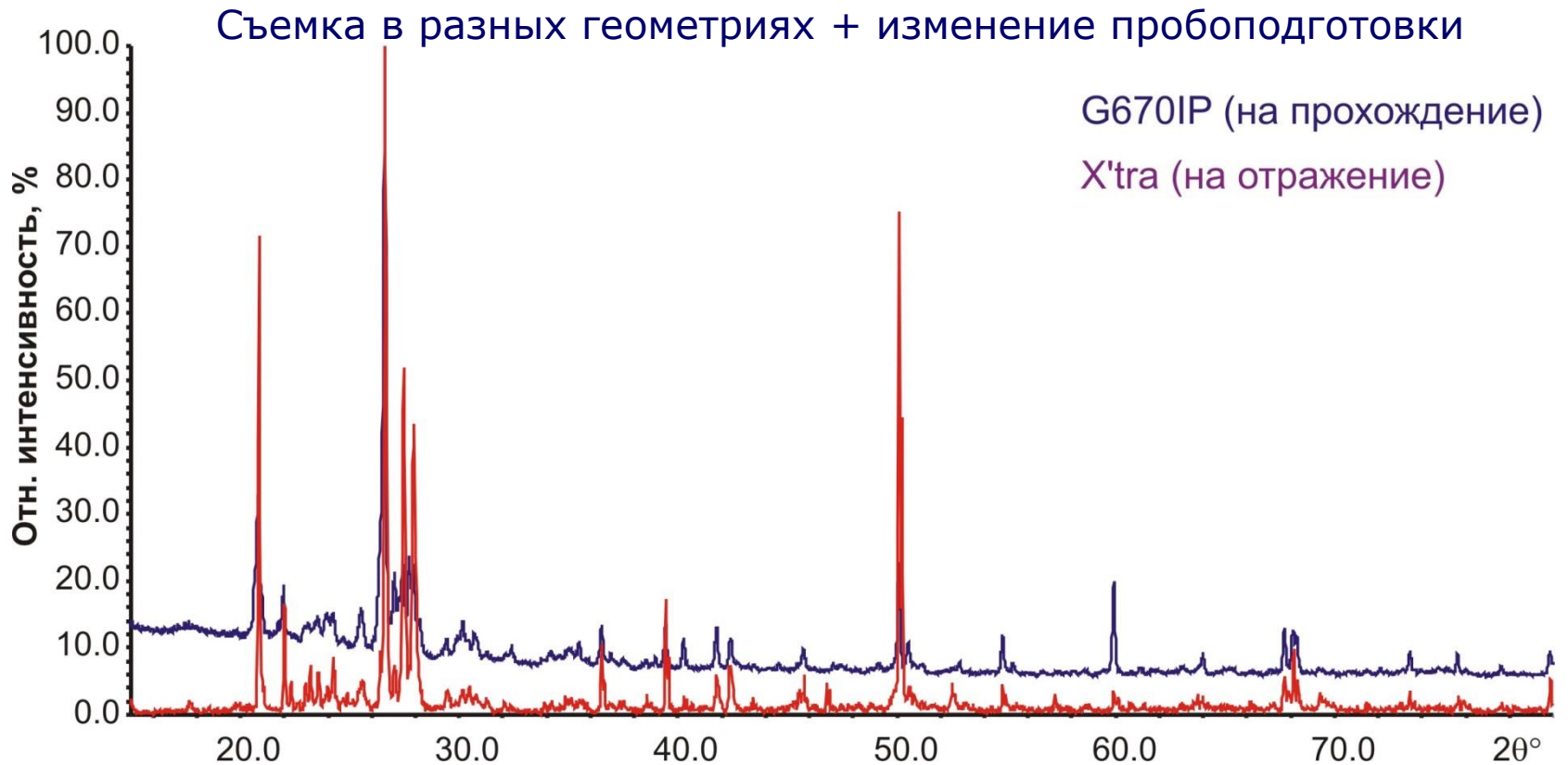
Пример: образец полевого шпата.



SiO ₂				
hkl	2θ _{PDF}	2θ _{exp}	I _{PDF}	I _{exp}
100	20.860	20.840	16	44
101	26.640	26.612	100	100
110	36.544	36.519	9	10
102	39.465	39.446	8	15
112	50.139	50.113	13	81

Многоосное
текстурирование

3. Особенности уточнения, сложные случаи

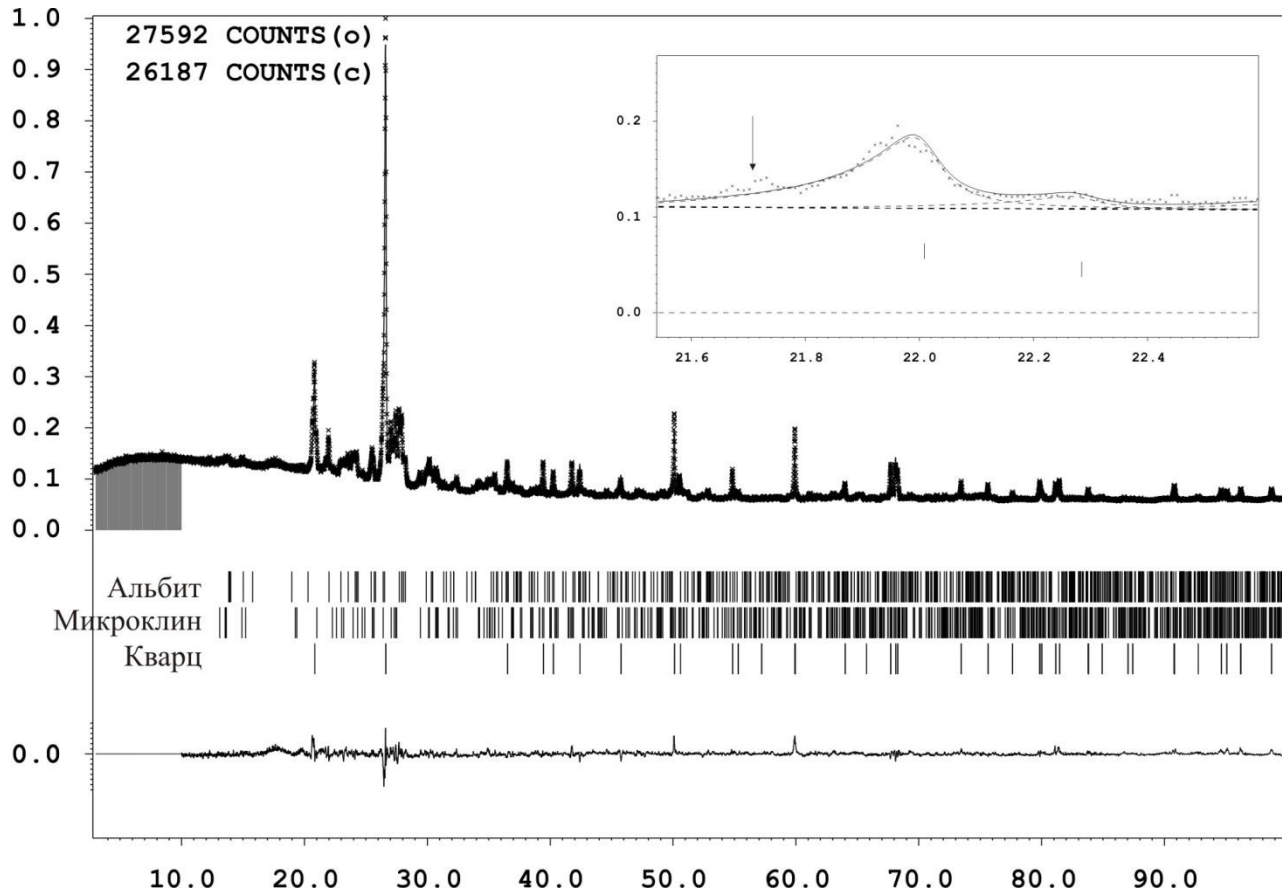


SiO ₂				
hkl	2θ _{PDF}	2θ _{exp}	I _{PDF}	I _{exp}
100	20.860	20.809	16	19
101	26.640	26.603	100	100
110	36.544	36.502	9	10
102	39.465	39.424	8	9
112	50.139	50.095	13	16

Отсутствие текстуры!
Проводим уточнение...

3. Особенности уточнения, сложные случаи

Уточнение по данным съемки «на прохождение» Jana2000

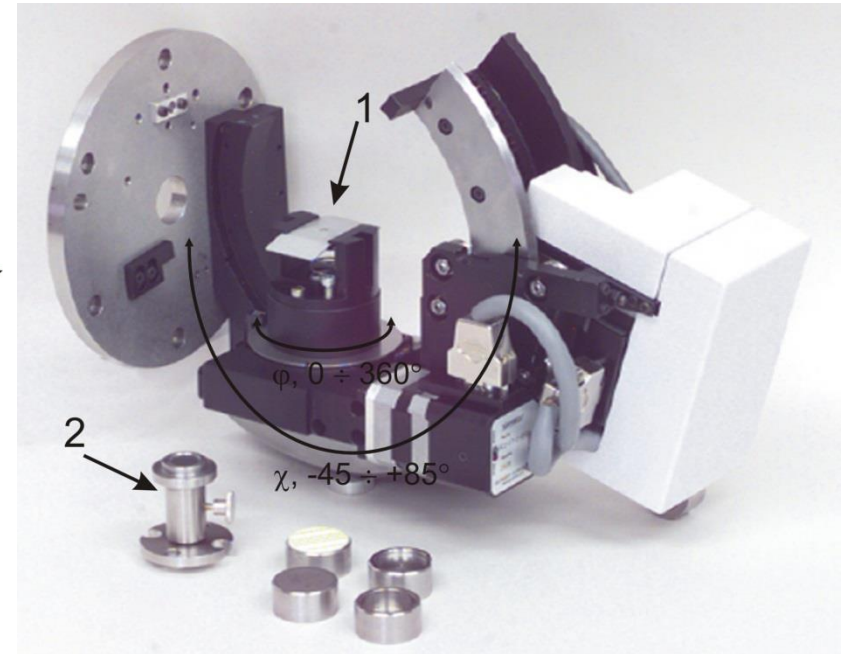
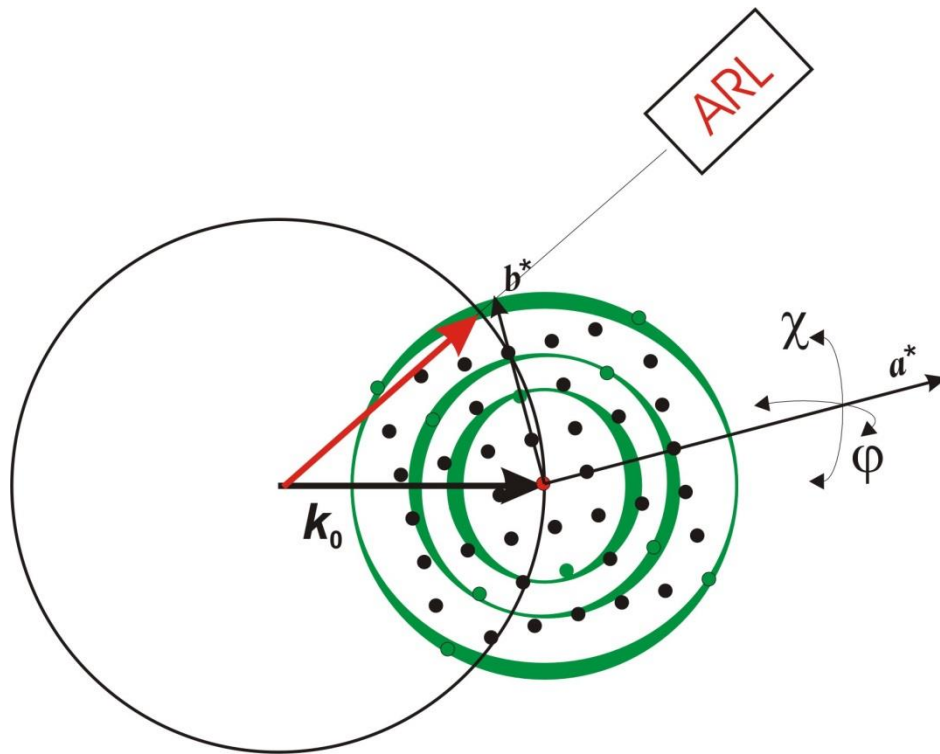


Кварц: 36.9(4)%
Микроклин: 34.5(3)%
Альбит: 28.6(3)%
 $R_p = 3.14\%$

С нежелательной текстурой можно и нужно бороться!

4. Исследование текстуры образцов

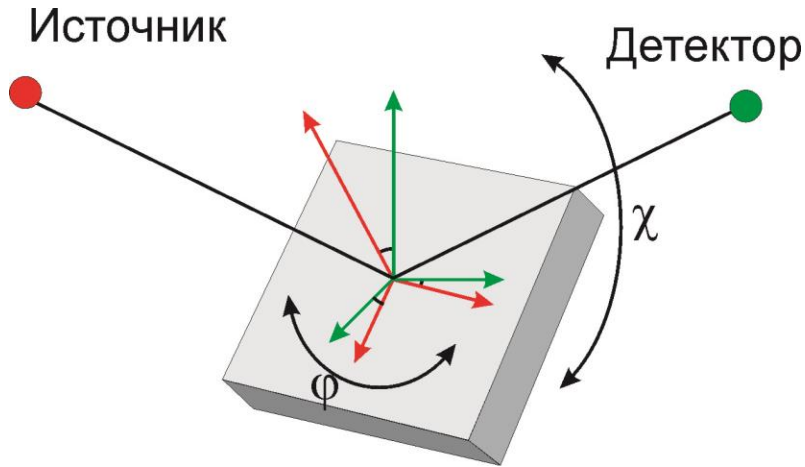
Часто текстурирование само по себе является объектом исследования...



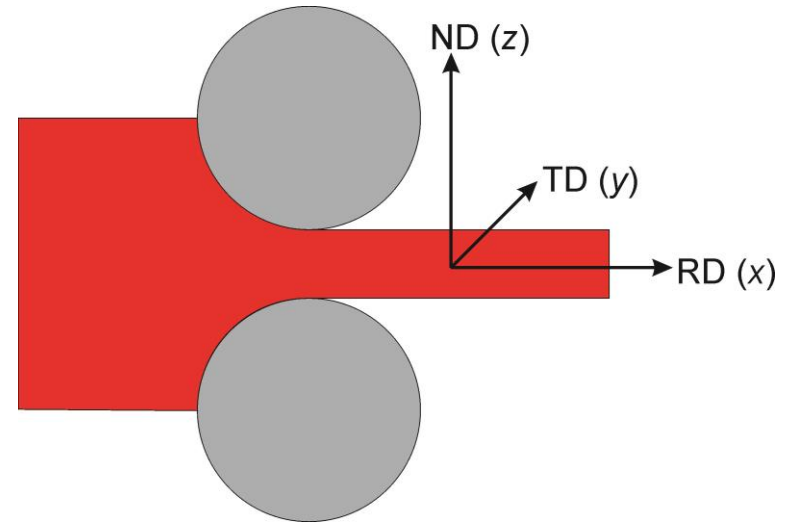
Интенсивность сигнала пропорциональна доле кристаллитов, находящихся в отражающем положении

$$I(\varphi, \chi) \sim P(\mathbf{d}_{hkl} \parallel \Delta \mathbf{k})$$

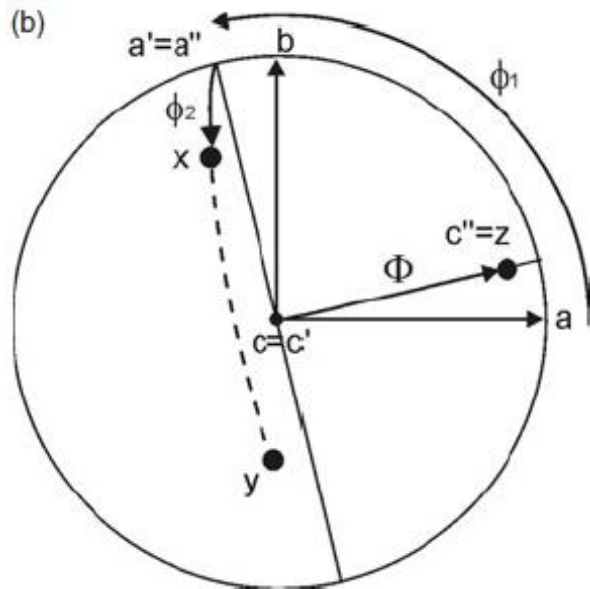
4. Исследование текстуры образцов



Описание текстуры требует жесткой привязки к системе координат образца и кристаллита. Например:



Для керамических и геологических проб выбор системы координат весьма произволен.

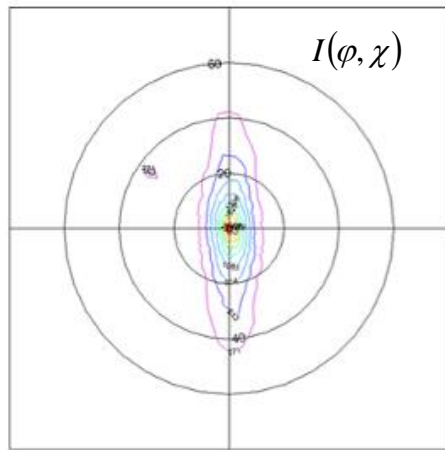
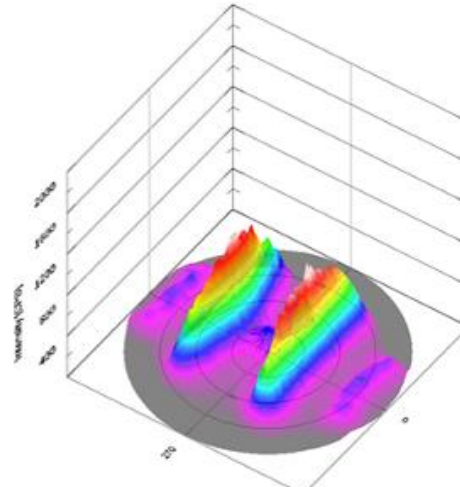
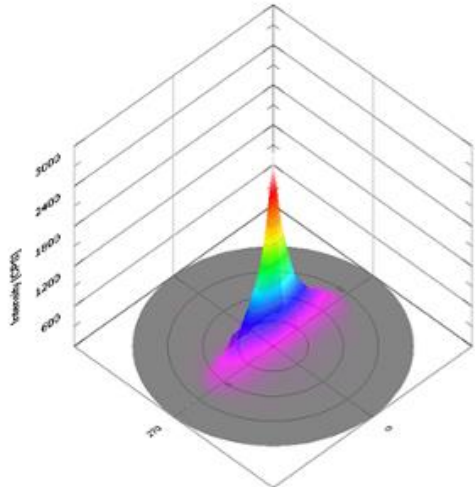


$$\begin{array}{ccc} \text{Образец} & & \text{Кристалл} \\ (a, b, c) & \xrightarrow{\phi_1, \Phi, \phi_2} & (x, y, z) \end{array}$$

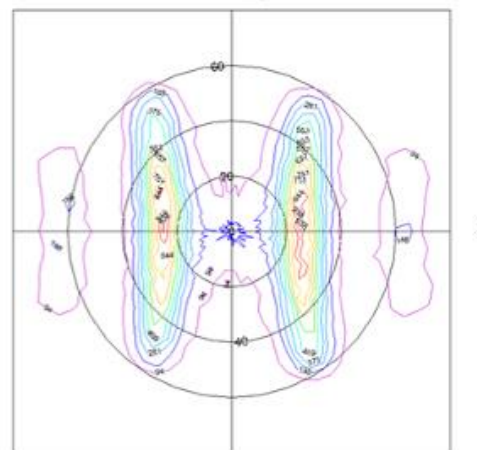
4. Исследование текстуры образцов

Прямые полюсные фигуры:

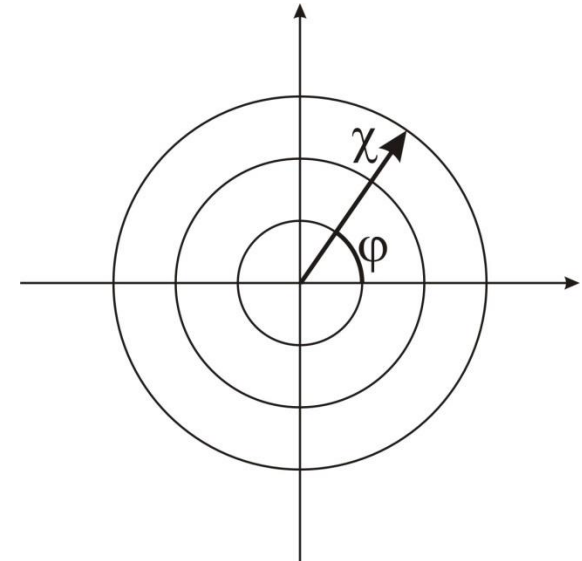
Обычно изображаются в гномостереографической проекции



270
(001)



270
(101)



Центросимметричность дифракционных данных и симметрия образца позволяет сканировать не всю сферу!

4. Исследование текстуры образцов

Прямые полюсные фигуры (PF): $(a, b, c) \xrightarrow{\phi_1, \Phi, \phi_2} (x, y, z + h, k, l)$

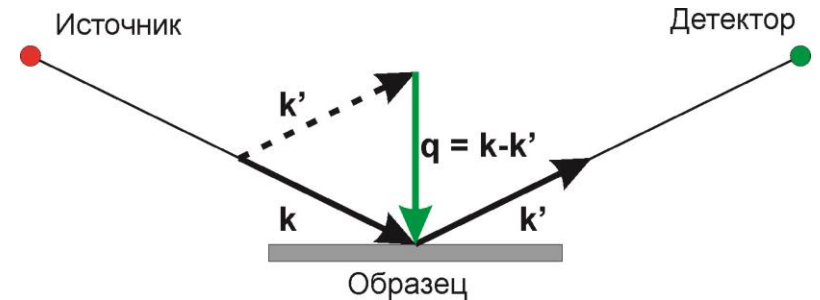
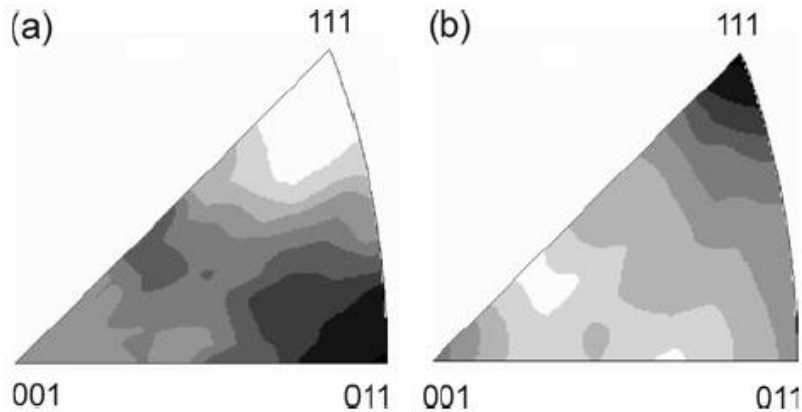
Переменные Постоянные

Исследуем зависимость интенсивности для фиксированном положении в системе координат кристаллита – рефлекса hkl – при варьировании положения образца

Обратные полюсные фигуры (IPF): $(a, b, c) \xleftarrow{\phi_1, \Phi, \phi_2} (x, y, z + h, k, l)$

Постоянные Переменные

Исследуем зависимость интенсивности для фиксированном положении в системе координат образца – при варьировании направления в системе координат кристаллита (рефлекса hkl)



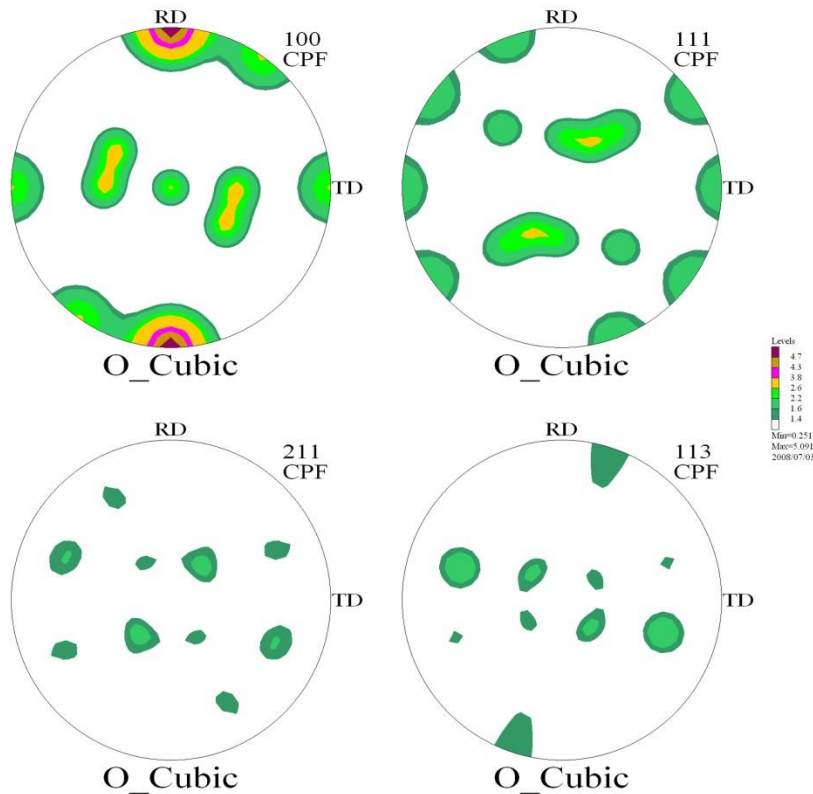
Разумеется, текстурные коэффициенты прямо связаны с обратными полюсными фигурами (направление – нормаль к образцу)

4. Исследование текстуры образцов. ODF

Все полюсные фигуры между собой взаимосвязаны – есть единая функция

(Orientation Distribution Function, ODF): $ODF(\phi_1, \Phi, \phi_2) = V_{\phi_1, \Phi, \phi_2} / \sum V$

Тогда полюсные фигуры являются двумерными проекциями трехмерной функции ODF.

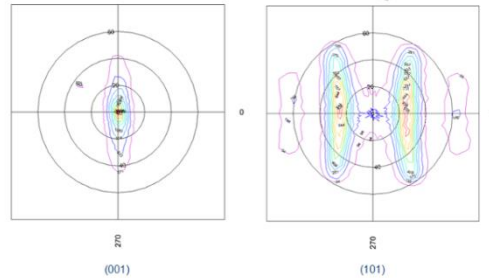


ODF – функция трех переменных. Изобразить ее крайне неудобно. Но, зная ODF, можно рассчитать любую полюсную фигуру (PF/IPF)

4. Исследование текстуры образцов. ODF

Как рассчитать ODF? Классический метод:

1. Зарегистрировать несколько полюсных фигур для разных hkl



2. Отнормировать полюсные фигуры для учета дефокуса

$$I^{hkl}(\chi, \varphi) = I_0 \times I^{def}(2\theta_{hkl}, \chi, \varphi) \times ODF(\chi + \chi_{hkl}, \varphi + \varphi_{hkl})$$

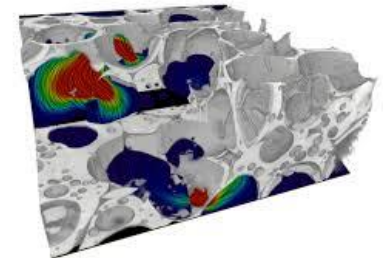
3. Применить один из методов расчета ODF

1. WIMV – «томографический метод»

- + Эффективен для острых текстур, не бывает ODF < 0
- Ограниченный размер ячейки

2. Метод сферических гармоник

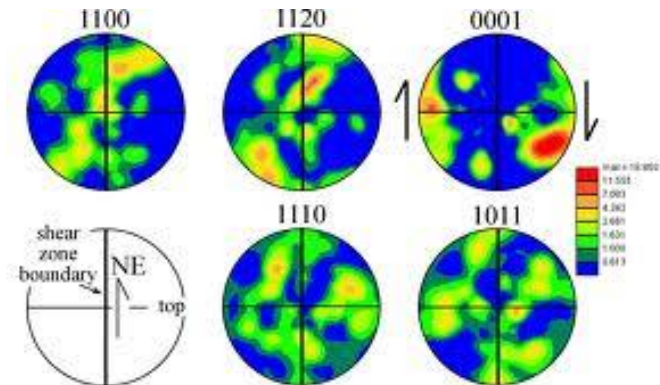
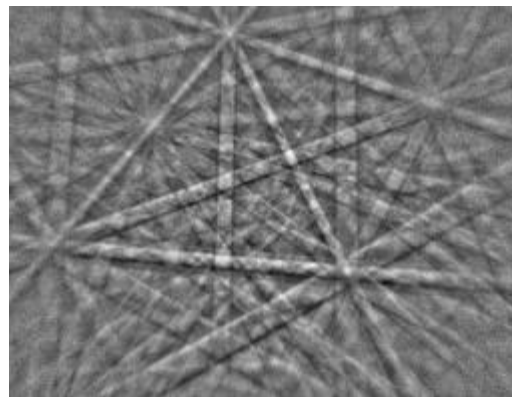
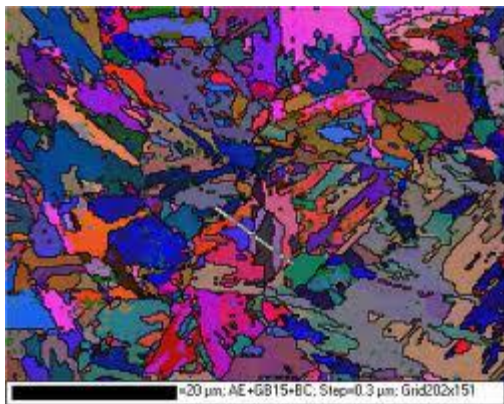
- Хуже для острых текстур, артефакты и ODF < 0
- + Более гладкие ODF



4. Исследование текстуры образцов. ODF

Расчет ODF из данных электронной микроскопии:

Дифрактограммы обратно рассеянных электронов (EBSD) идентифицируются и для каждого участка определяется ориентация

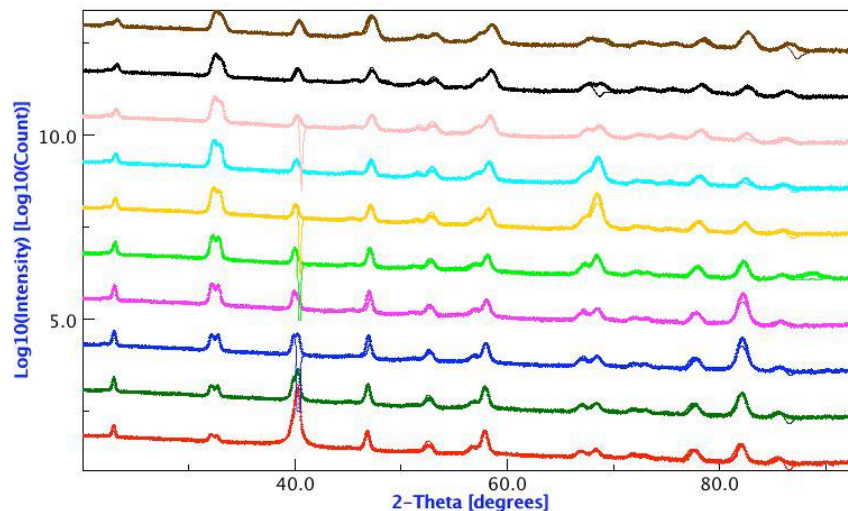


- + Очень просто для исследователя
- + Возможность анализа малых образцов/участков
- Значительная автоматизация – это не всегда хорошо.
- Проблемы статистики на малых участках
- Чувствителен к качеству подготовки поверхности

4. Исследование текстуры образцов. Тонкие пленки.

Проблема: значительный дефокус, тяжело подготовить стандарт

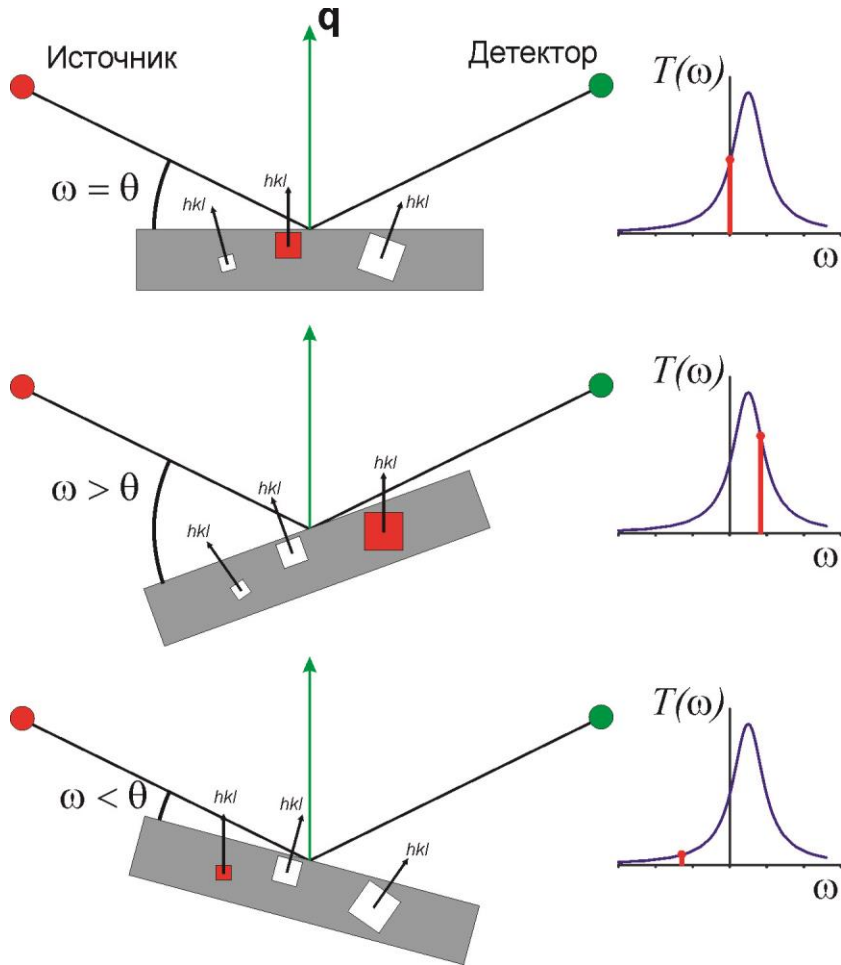
Решение: RITA/RISTA в MAUD или расчет текстурных профилей



1. Регистрация дифрактограмм при разных χ
2. Одновременное уточнение многих дифрактограмм с варьированием ODF
3. Вместе с текстурой рассчитывается и тензор напряжений

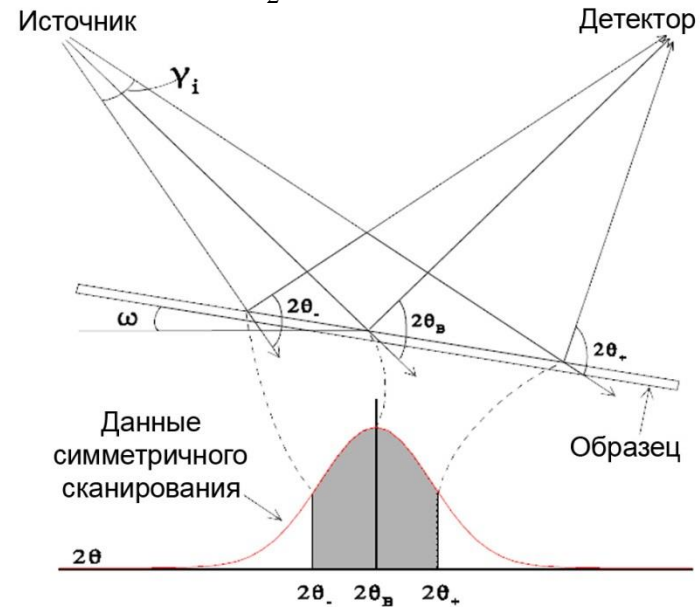
4. Исследование текстуры образцов. Тонкие пленки.

Для тонких пленок зачастую достаточно расчета текстурного профиля:



$$T^{hkl}(\omega) = I^{hkl}(\omega) / I_{rand}^{hkl}(\omega)$$

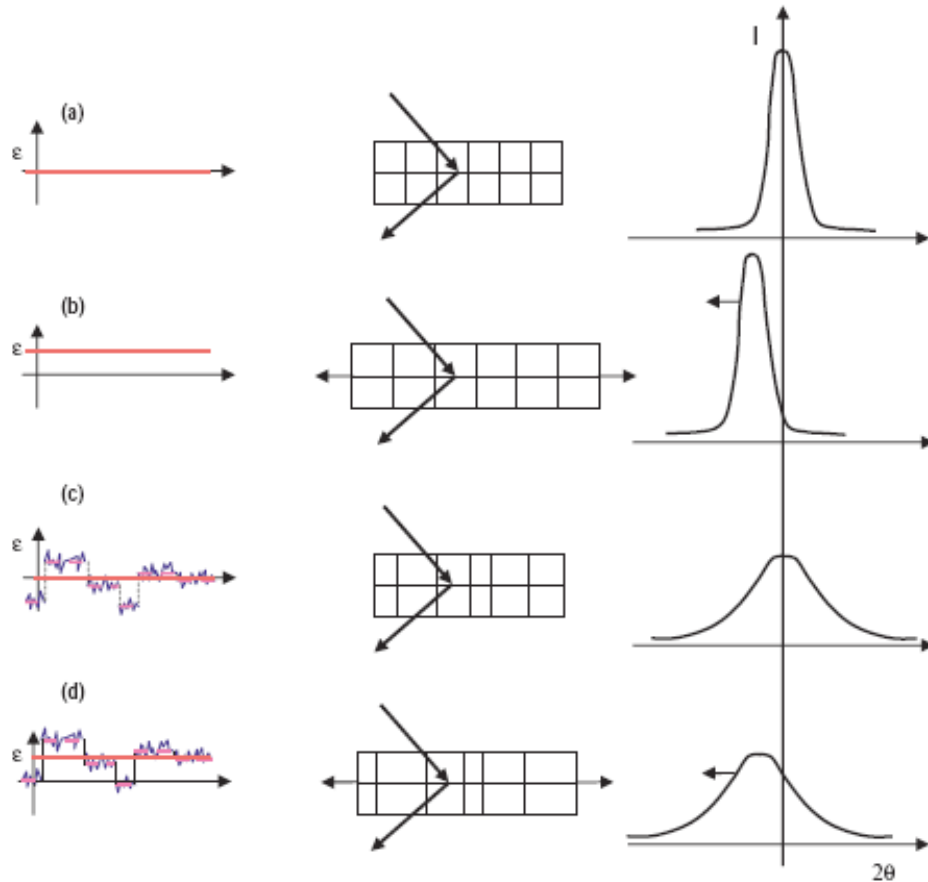
$$I_{rand}^{hkl}(\omega) = \frac{1}{\gamma_i} \int_{-\frac{1}{2}\gamma_i}^{\frac{1}{2}\gamma_i} F(\omega, \gamma) I[2\theta(\omega, \gamma)] d\gamma$$



Не требует наличия гониометрической приставки!

5. Исследование остаточных напряжений.

Изменение вида дифрактограммы

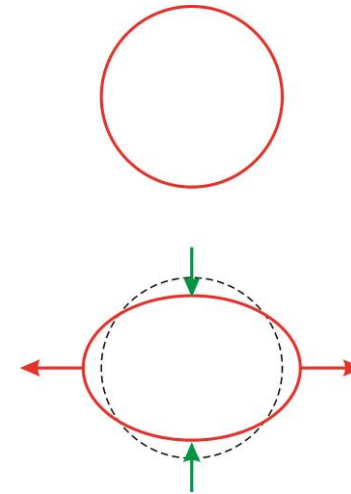


$$2d \sin \theta = \lambda$$

Относительная деформация (strain)

$$\frac{\Delta d}{d} = \varepsilon \propto \sigma, \nu, E$$

Поле напряжений (stress)

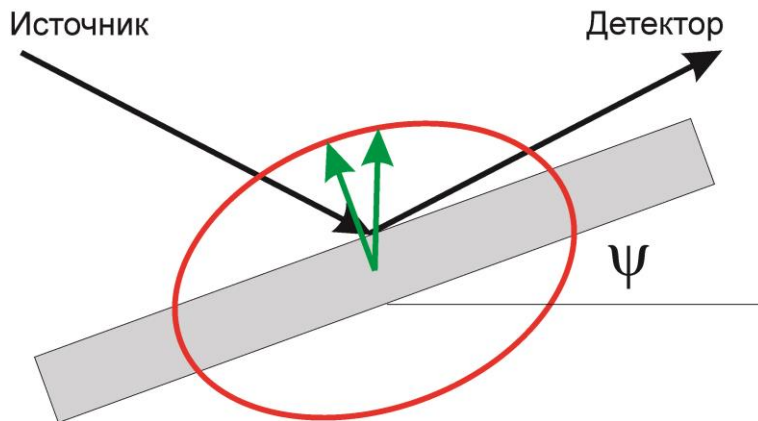
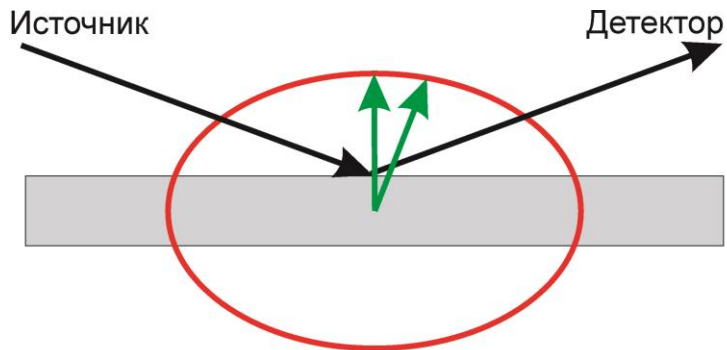


$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

5. Исследование остаточных напряжений.

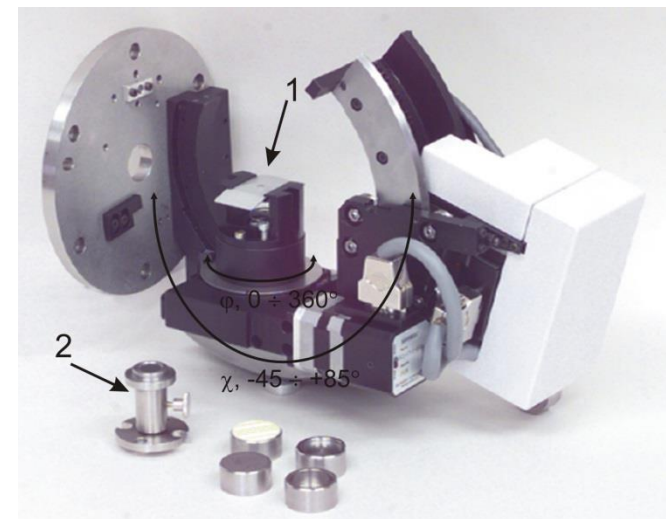
Построение $\sin^2 \psi$ зависимостей



$$\frac{\Delta d}{d_0} (\sin^2 \psi)$$

Для сложных полей
напряжений – ϕ, ψ
сканирование

$$\varepsilon(\phi, \psi) = f(\nu, E, \sigma_{ij}, \phi, \psi)$$



Оптимальное решение – оптика параллельного пучка!

Summary

1. Текстура – отклонение ориентации кристаллитов в образце от случайной.
2. Феноменологическое описание (иголки/пластинки) показывает, что можно создать модель, характеризующуюся направлением (осью) текстурирования и параметрами распределения ориентировок (одноосная текстура).
3. В полнопрофильном уточнении стандартная модель одноосной текстуры – функция Марча-Долласа.
4. Причина текстурирования – неизотропное воздействие на образец.
5. Выбор оси текстурирования связан с морфологией кристаллитов.
Пользуйтесь правилами выбора!
6. Текстуру можно исследовать, регистрируя полюсные фигуры и восстанавливая по ним ODF.
7. Остаточные напряжения – явление вполне доступное для исследования методами рентгеновской дифракции. При этом Вы непосредственно определяете поле напряжений в виде тензора 2-го ранга.