



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

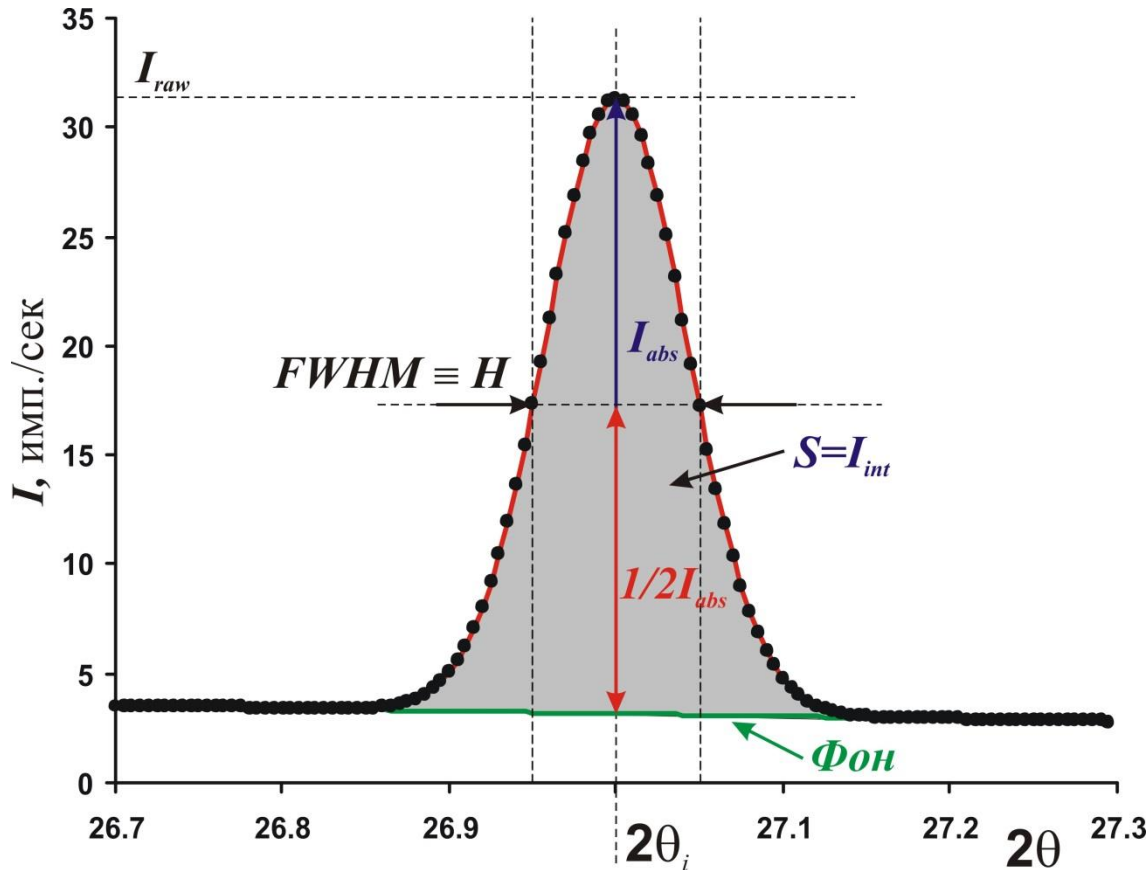
**Дифракция рентгеновского излучения
на нанобъектах.**

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

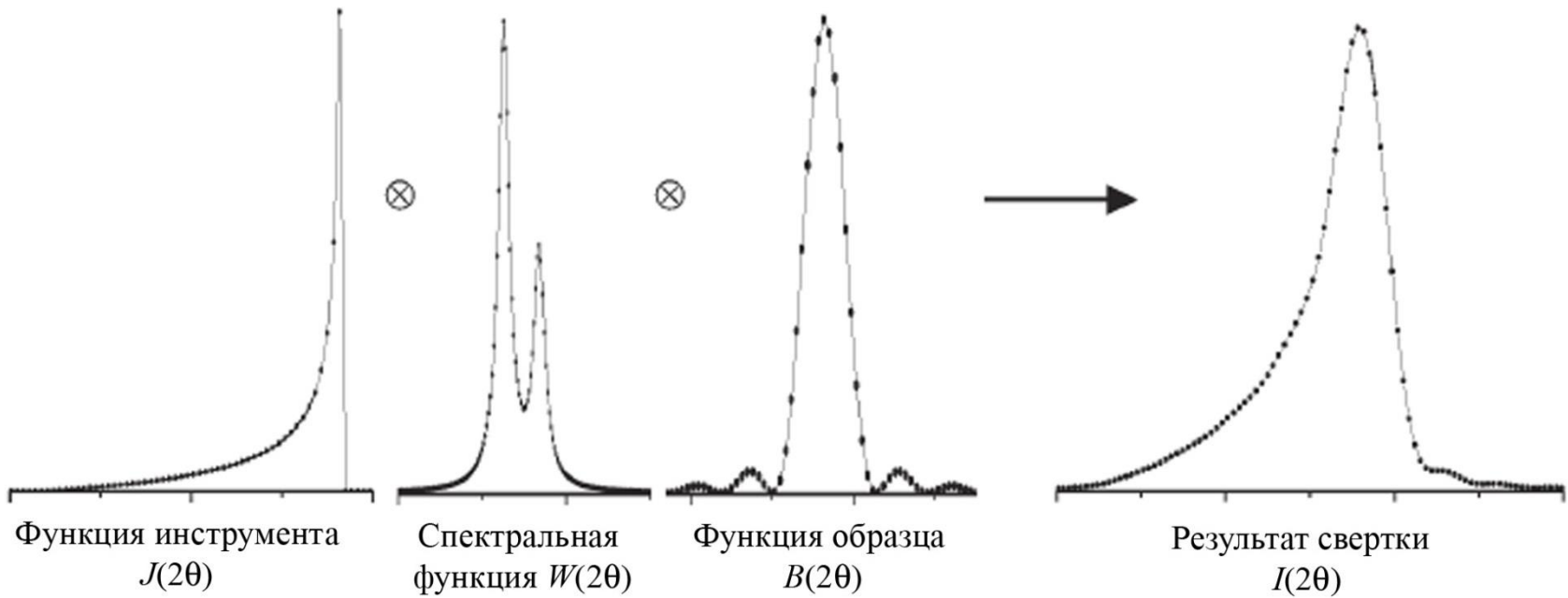
В ненулевую ширину рефлекса вносят вклад разнообразные факторы.



Инструмент:

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

1. Форма рефлекса



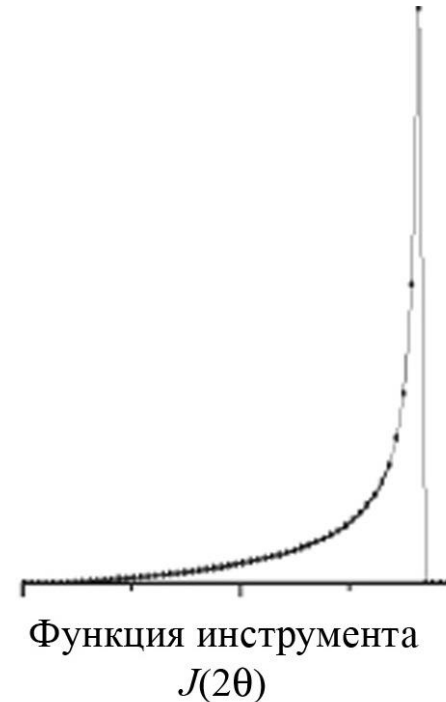
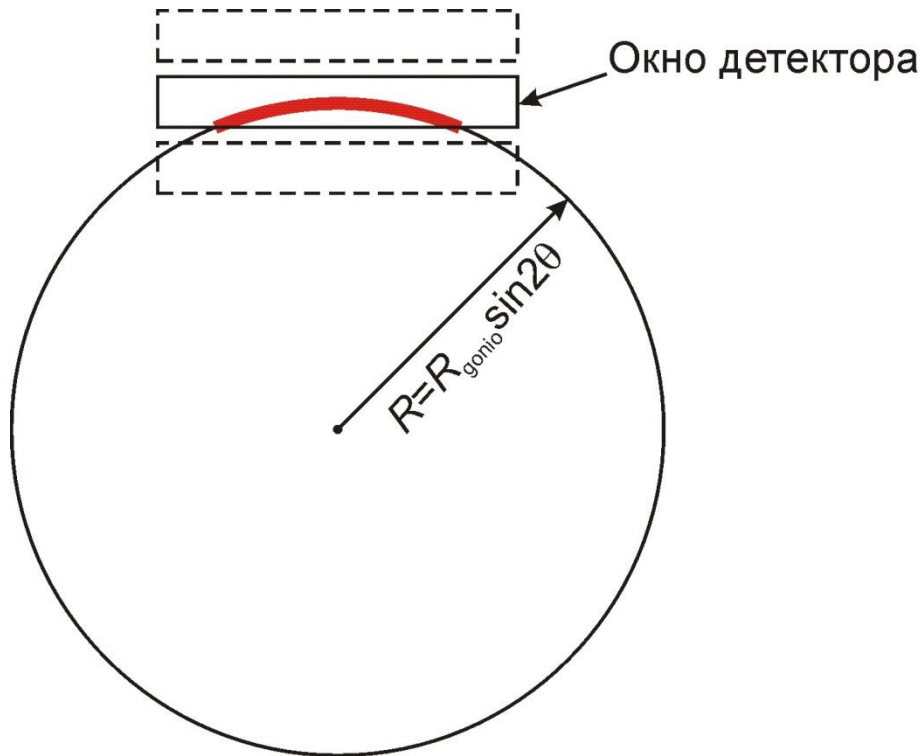
Общий вклад инструмента: $K(2\theta) = W(2\theta) * J(2\theta)$

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

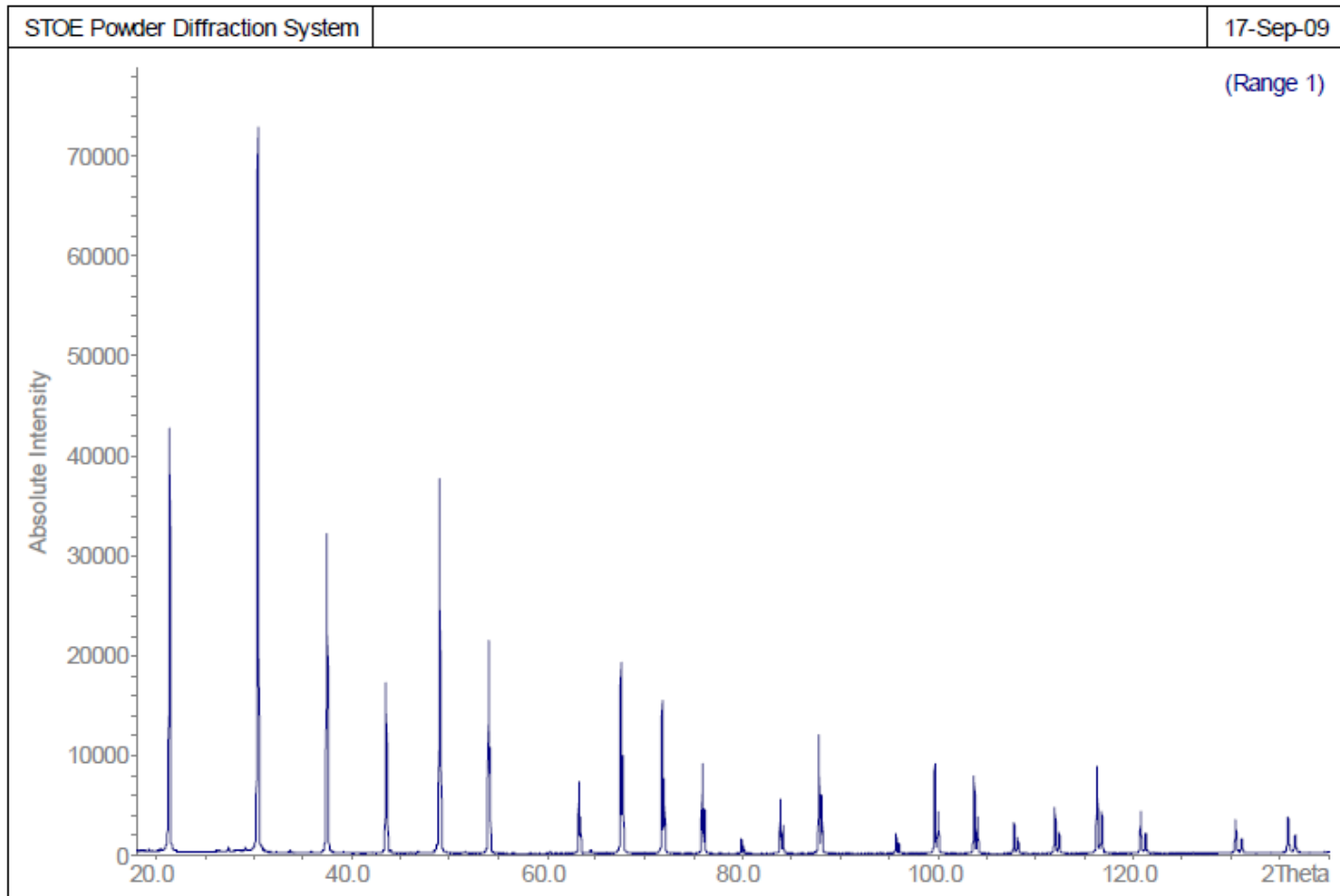
1. Форма рефлекса

Асимметрия функции инструмента:



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

1. Форма рефлекса – «идеальный» образец



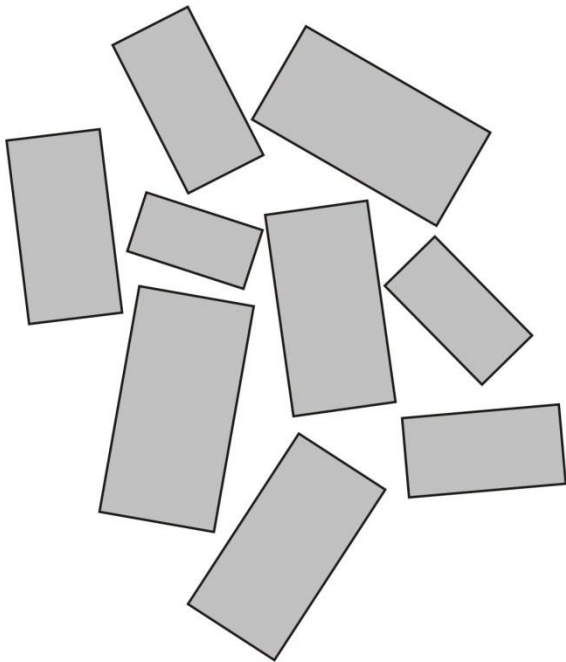
Стандарт (например, LaB_6 NIST) – близкий к δ -функции вклад образца

Используя стандарт, можно экспериментально определить общий вклад инструмента

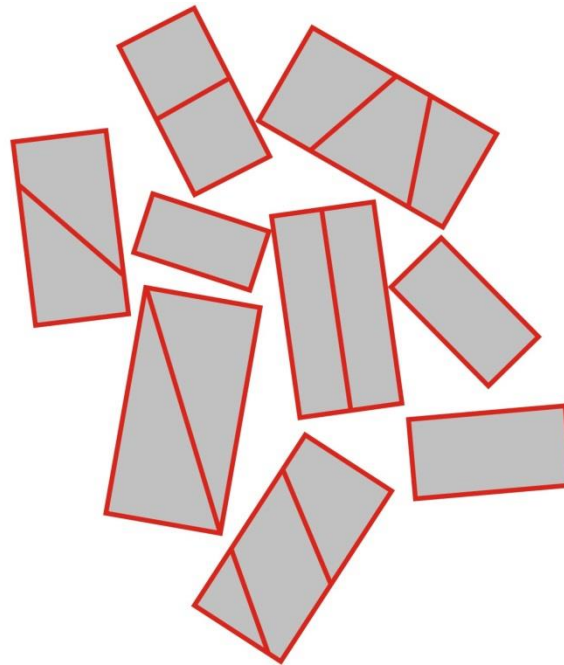
2. Понятие ОКР.

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 $> 1 - 2 \text{ мкм}$

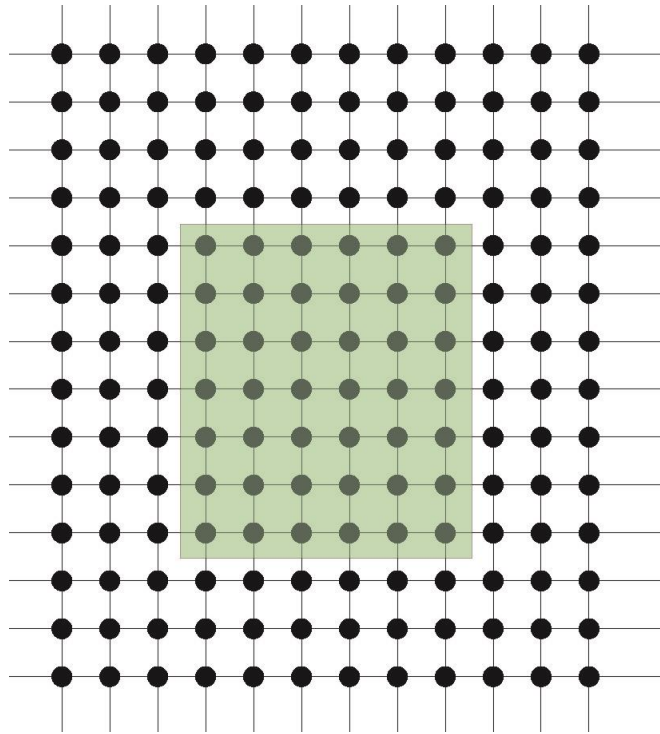
можно считать

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

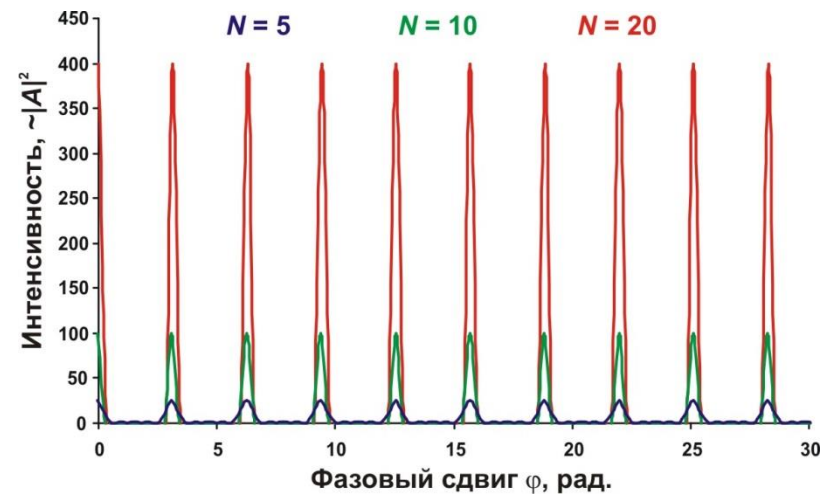
При уменьшении размера дифракционной решетки максимумы «размазываются».
Это легко наблюдать для видимого света.



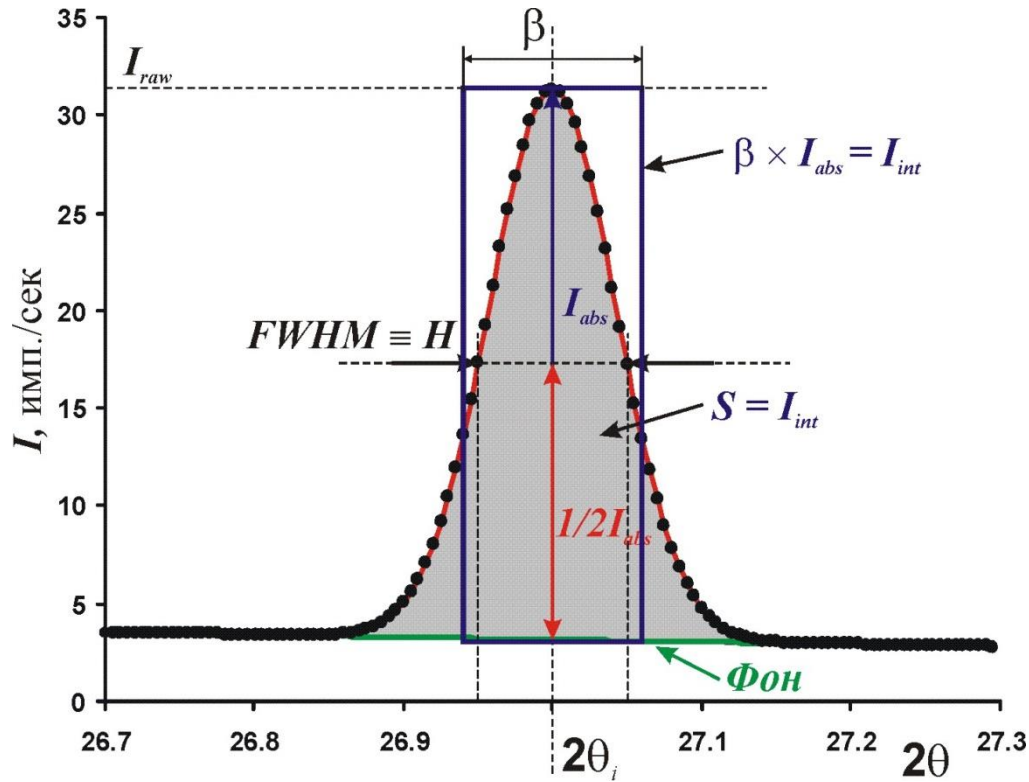
Аналогичное явление, очевидно, есть и для рентгеновского излучения.

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 β !

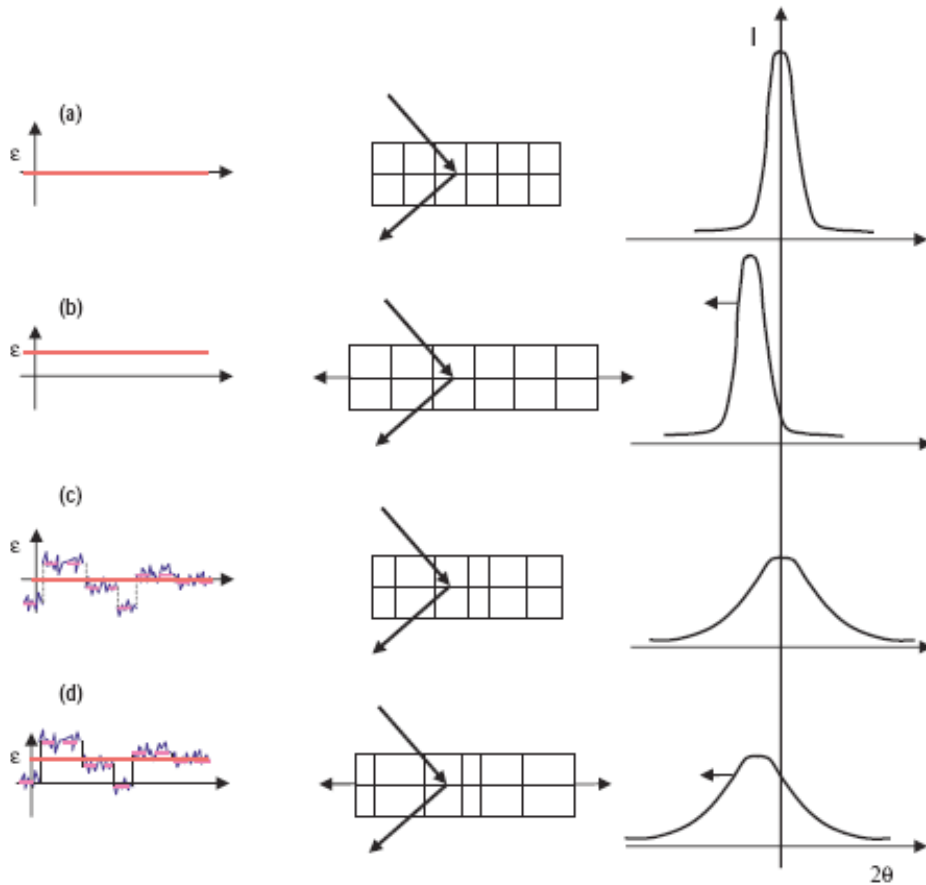
$$\beta = \frac{I_{int}}{I_{abs}}$$

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

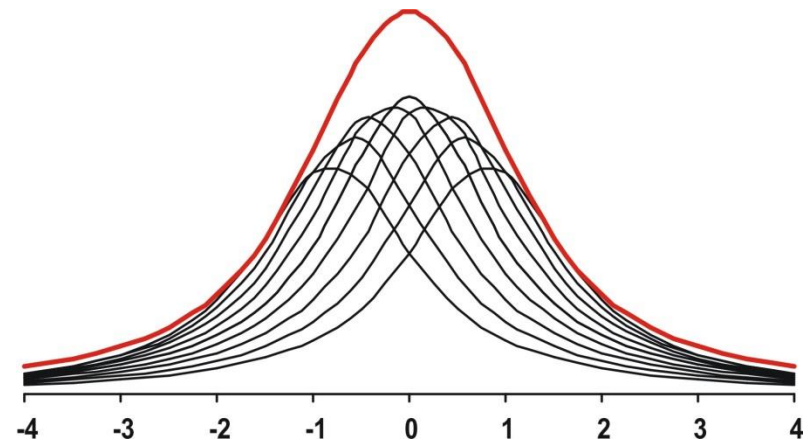
Рассматривая функцию Лауэ, можно рассчитать:

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

3. Дифракция на напряженных кристаллах



Наличие микронапряжений соответствует протяженному распределению параметров элементарной ячейки!



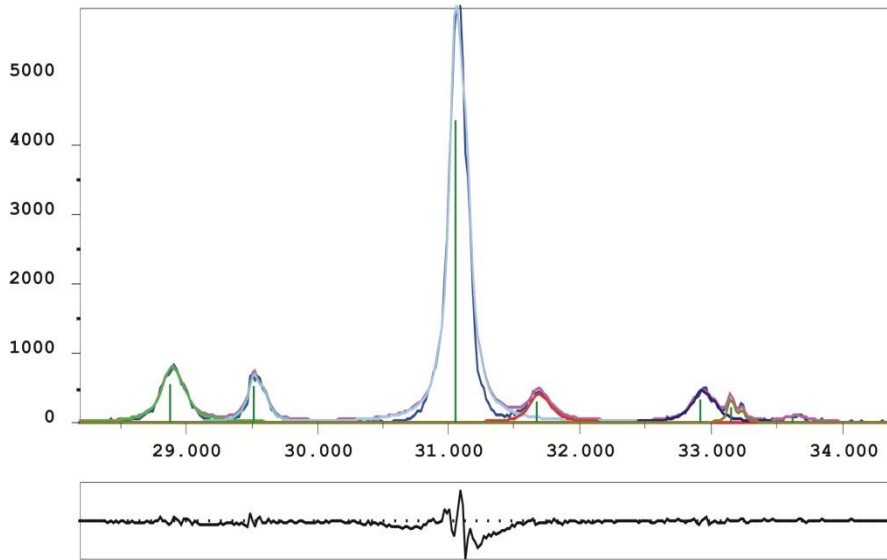
$$\beta = 4\varepsilon \tan \theta,$$

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

ε – максимальная деформация

η – 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.

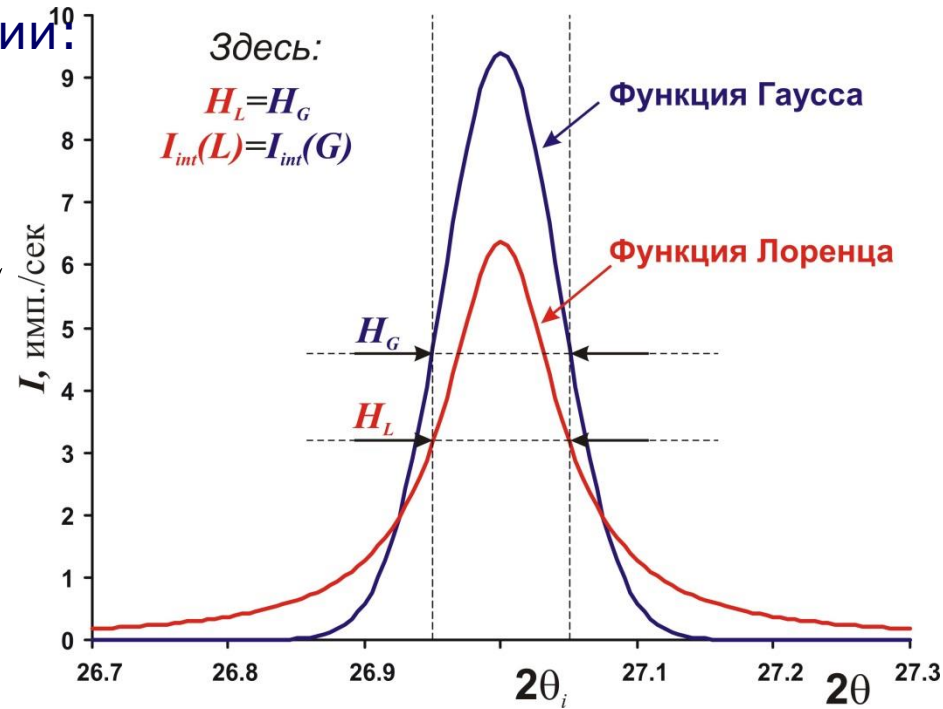
Базовые аппроксимирующие функции:

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:

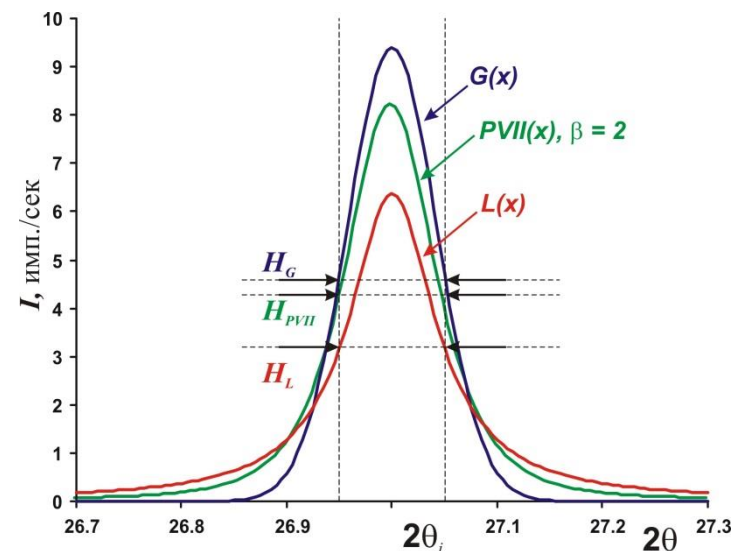
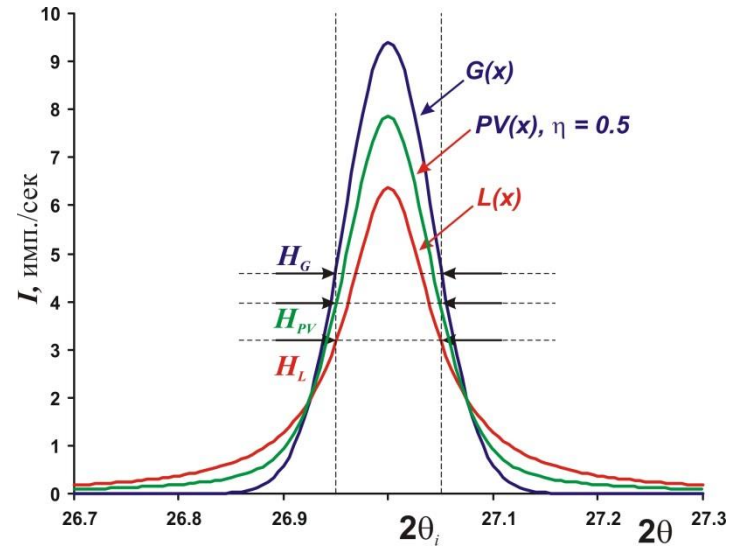
Функция Войта (псевдо-Войт, PV):

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

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	$\beta, ^\circ 2\theta$	$\beta, ^\circ 2\theta$	λ	$r, \text{нм}$
Кварц SiO_2	X'tra	0.062	26.603	1.5406	130
Кремний Si (NIST 1978a)	ID31 ESRF	0.003	7.3333	0.4012	719
Bi_2Te_3 (исходный)	X'tra	0.1728	27.824	1.5406	47
Bi_2Te_3 (5 часов помола)	X'tra	0.673	27.9	1.5406	12

4. Метод Вильямсона-Холла.

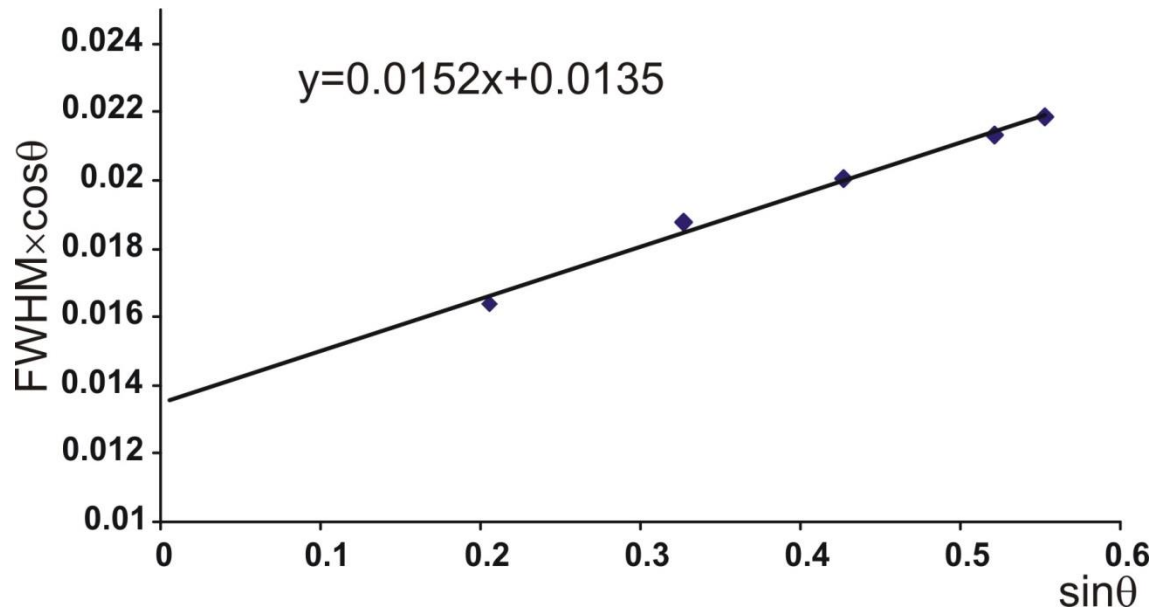
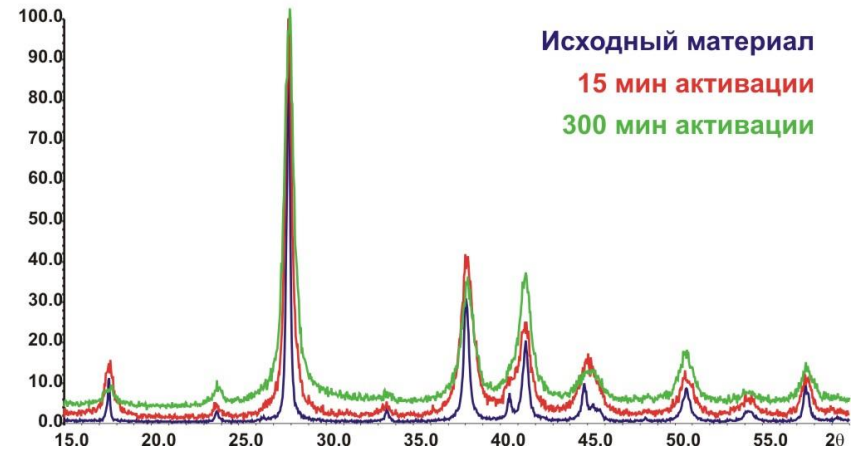
Учет влияния размеров ОКР и микронапряжений простой линеаризацией:

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:

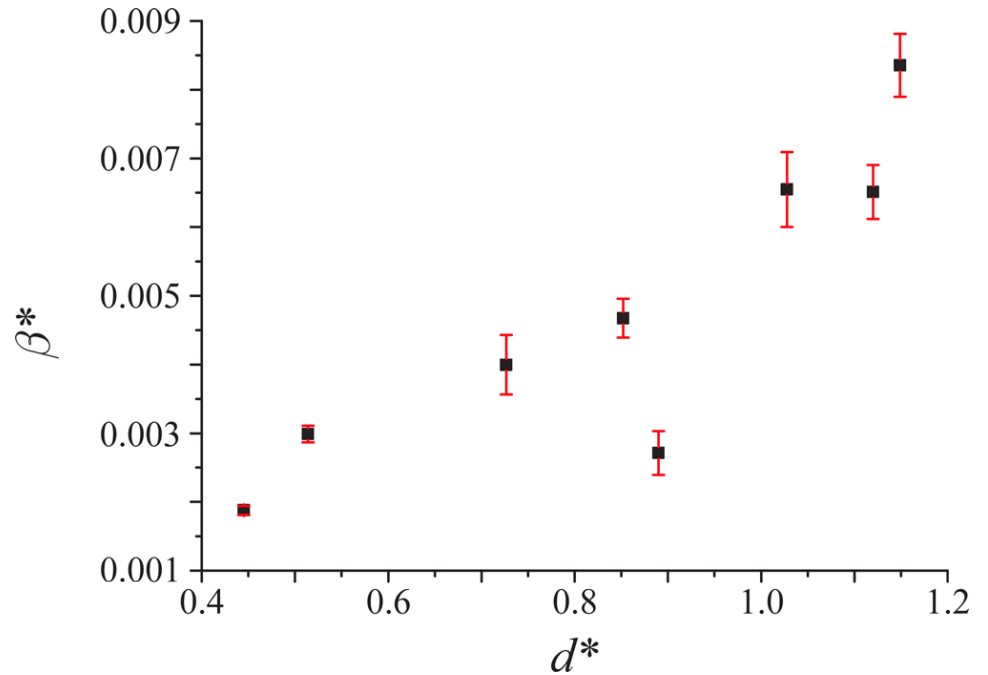
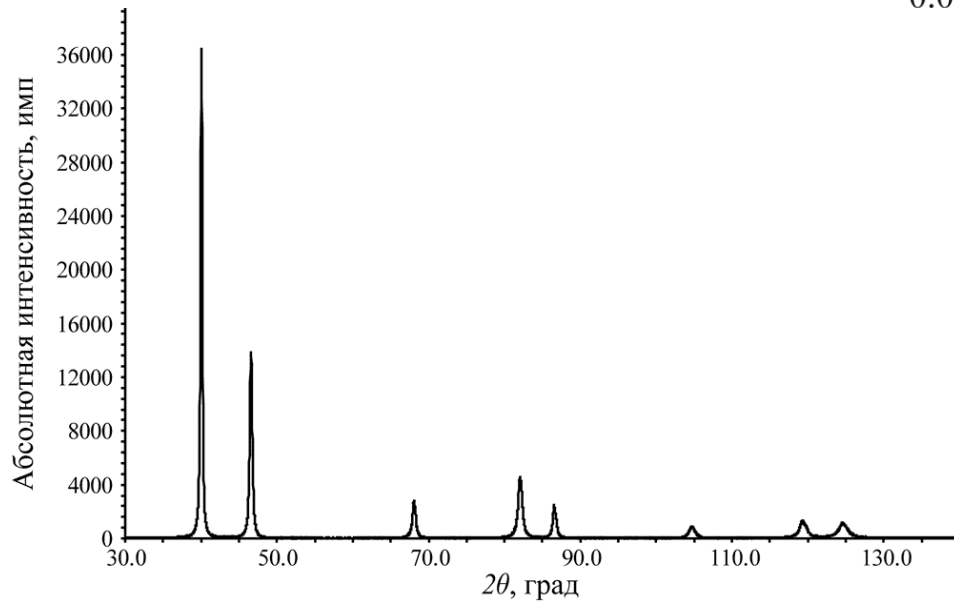
$$r = 11 \text{ нм}$$

Концентрация
микронапряжений:

$$\varepsilon = 0.004$$

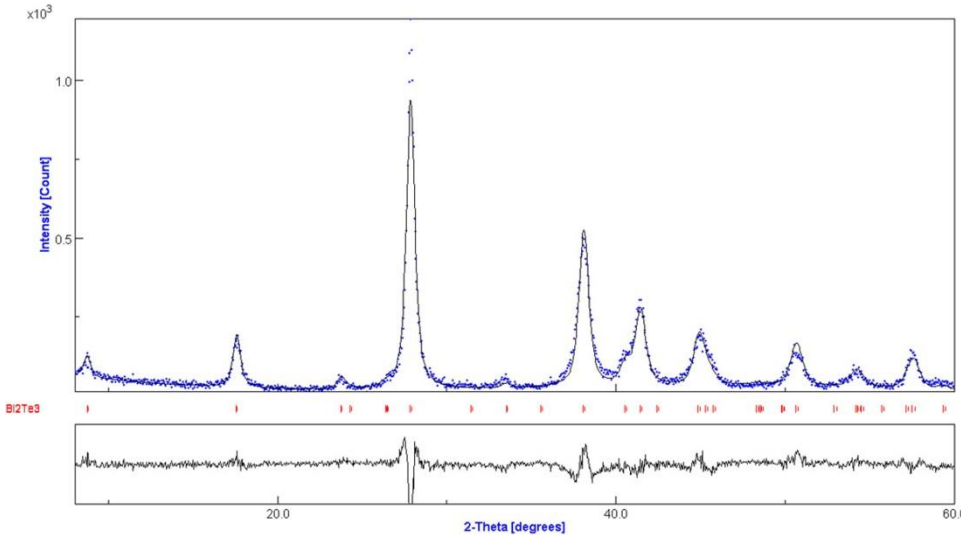
4. Метод Вильямсона-Холла.

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



**Метод Уильямсона-Холла
не применим.**

4. Применение полнопрофильных методов



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

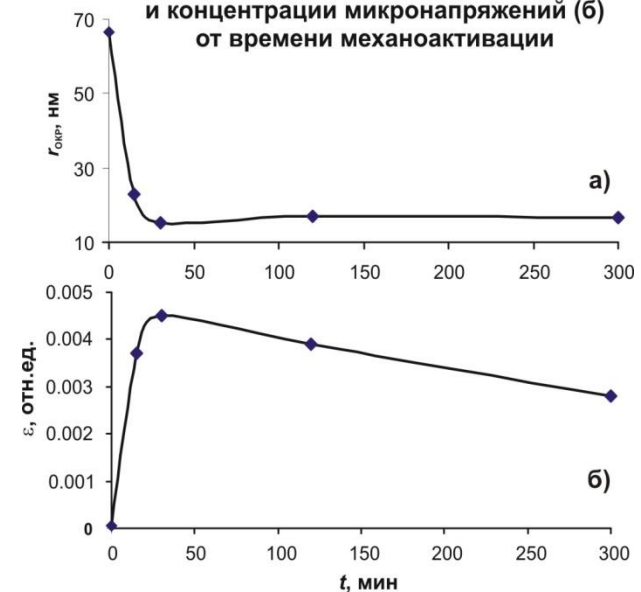
$$FWHM_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta + Z$$

$$W, V, Z = 0$$

В варианте FP уточняются непосредственно параметры

микроструктуры

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

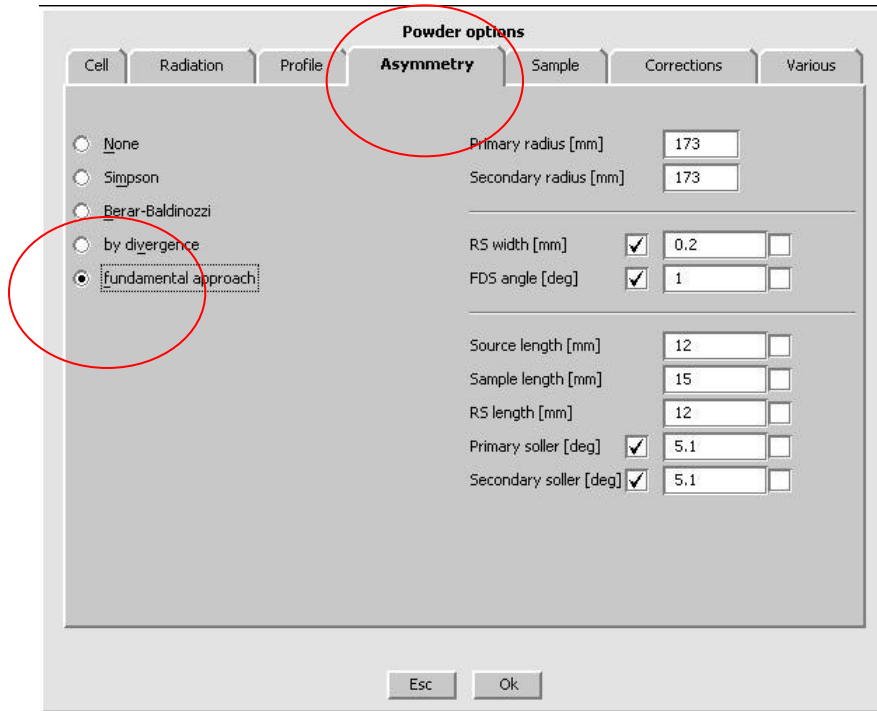


$$\frac{\beta_L}{FWHM_L} = \frac{\pi}{2}; \quad \frac{\beta_G}{FWHM_G} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}};$$

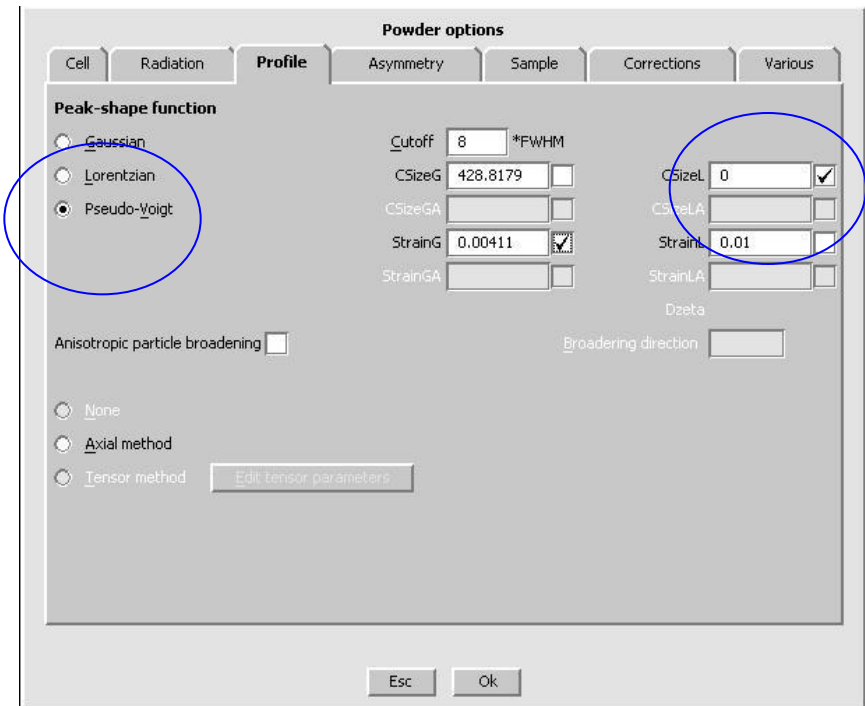
$$\beta_i = (\beta_G)_i \frac{\exp(-k)^2}{1 - \operatorname{erf}(k)}; \quad k = \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}};$$

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

4. Применение полнопрофильных методов: FP

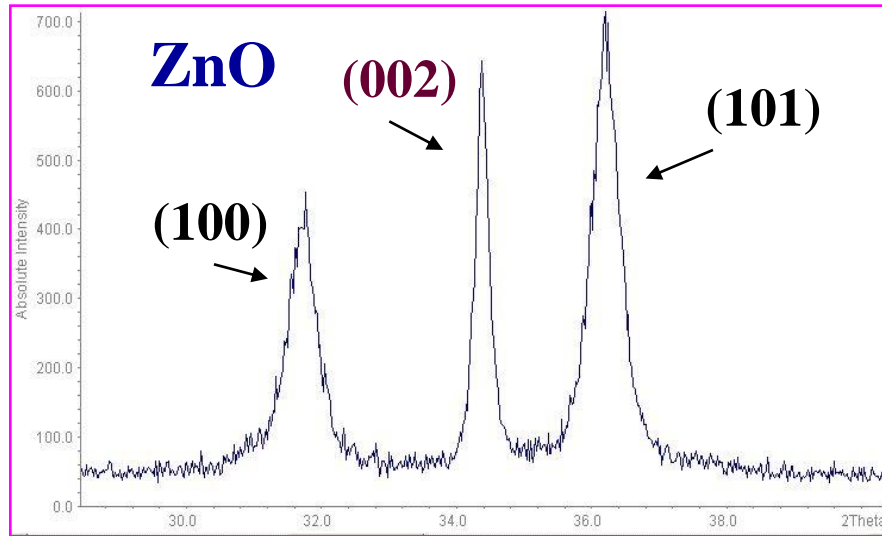


ПО «Jana 2006»



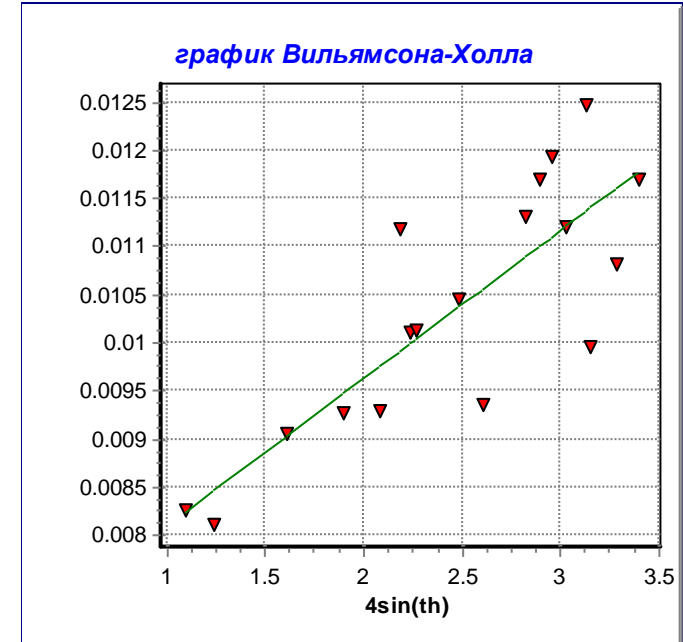
4. Анизотропное уширение рефлексов

иногда отражает анизотропную форму ОКР



“nanorods”

Моделировать – сложно
- разложение по сферическим гармоникам

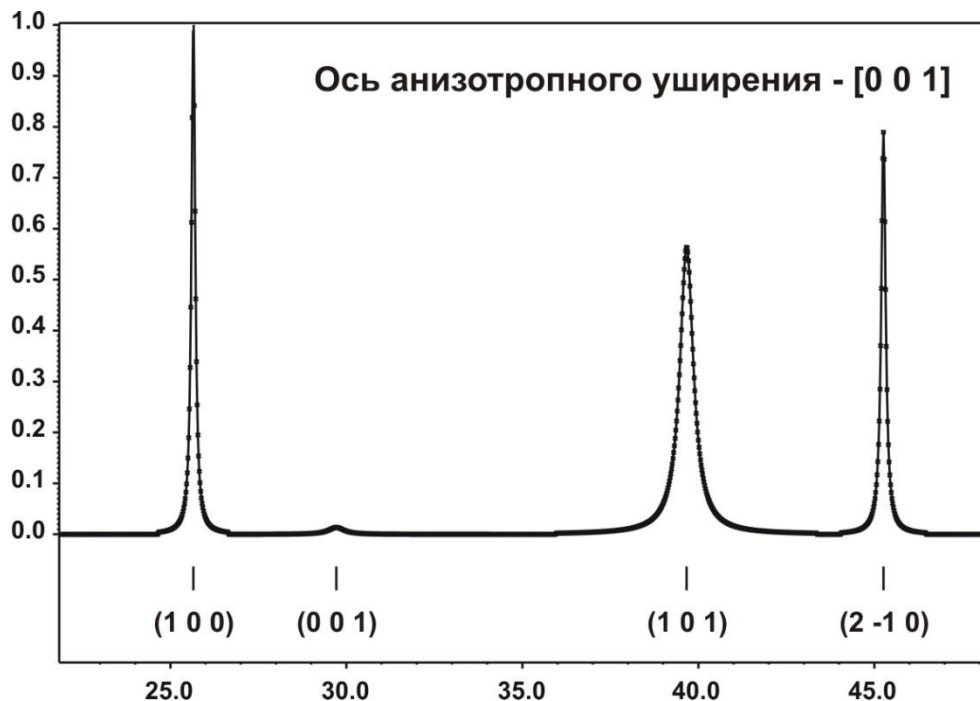


4. Анизотропное уширение в методе Ритвельда: одноосный случай

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

ϕ_1 – угол между осью анизотропного уширения (размер ОКР) и рефлексом

ϕ_2 – угол между осью анизотропного уширения (микронапряжения) и рефлексом



5. Работа с Фурье-трансформантами

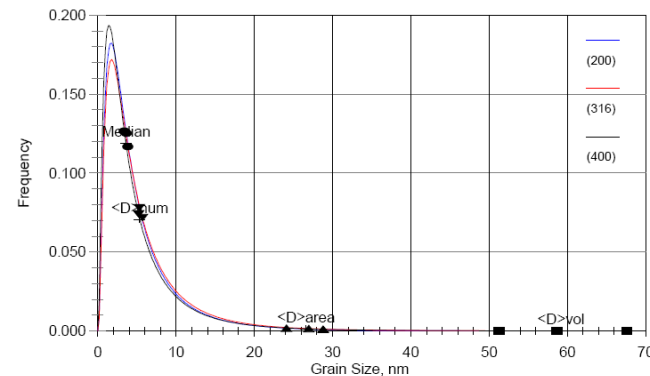
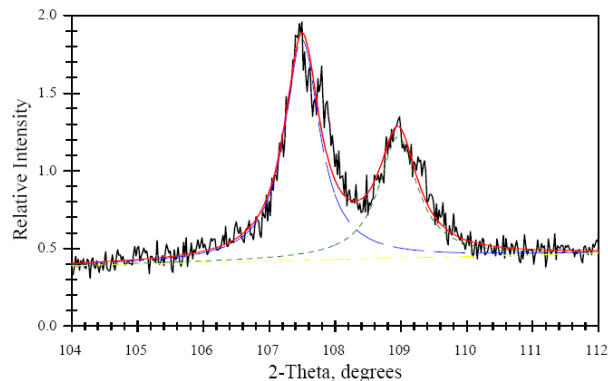
Метод Уоррена-Авербаха.

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

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

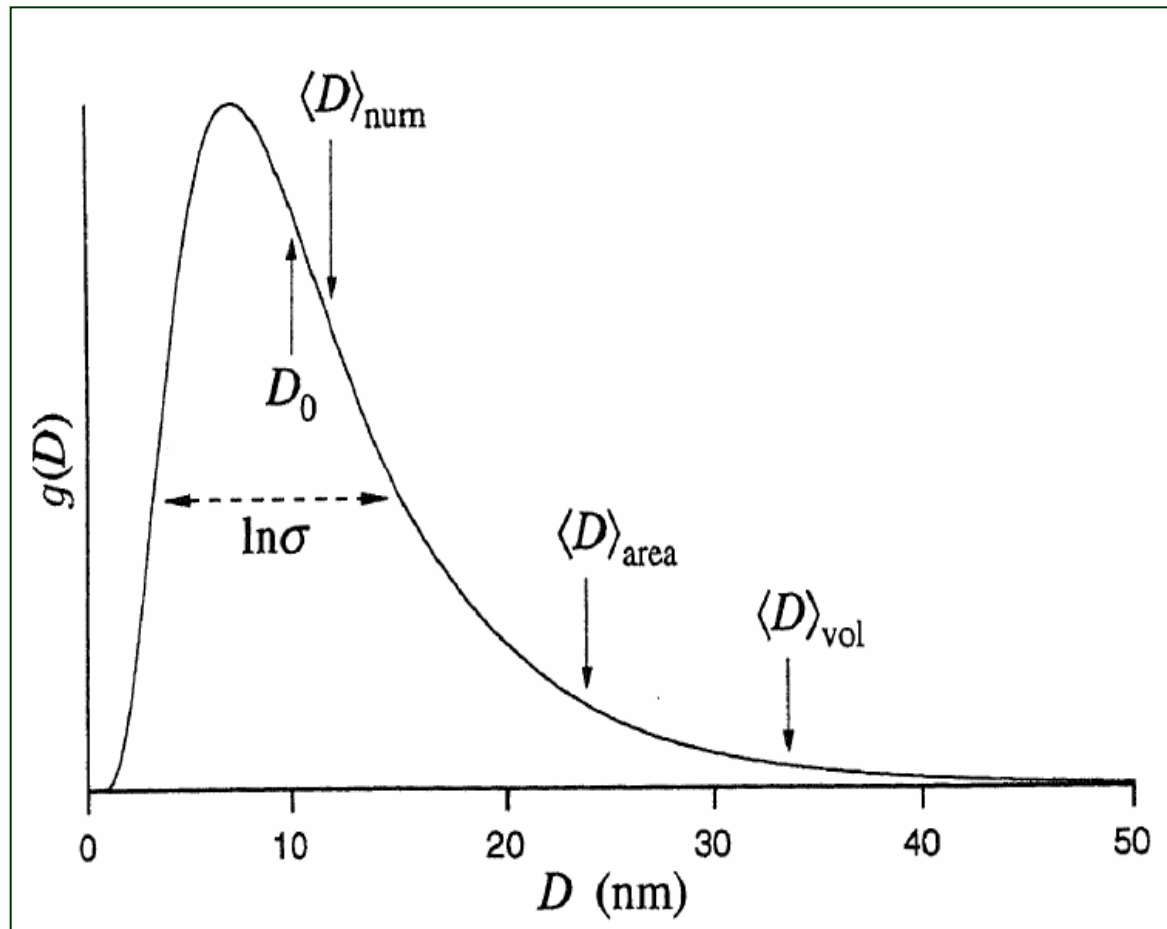
$$\langle D \rangle_s = \frac{M_3}{K_K M_2}$$

- 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 Шеррера: "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.

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

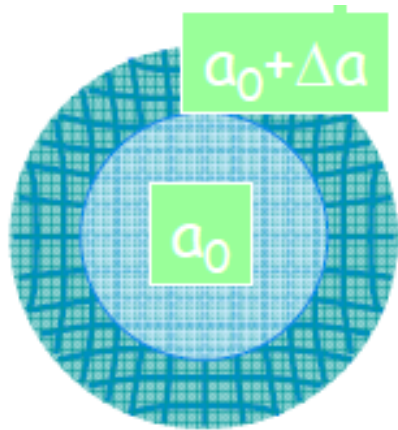
Вклад вносят все несовершенства структуры

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

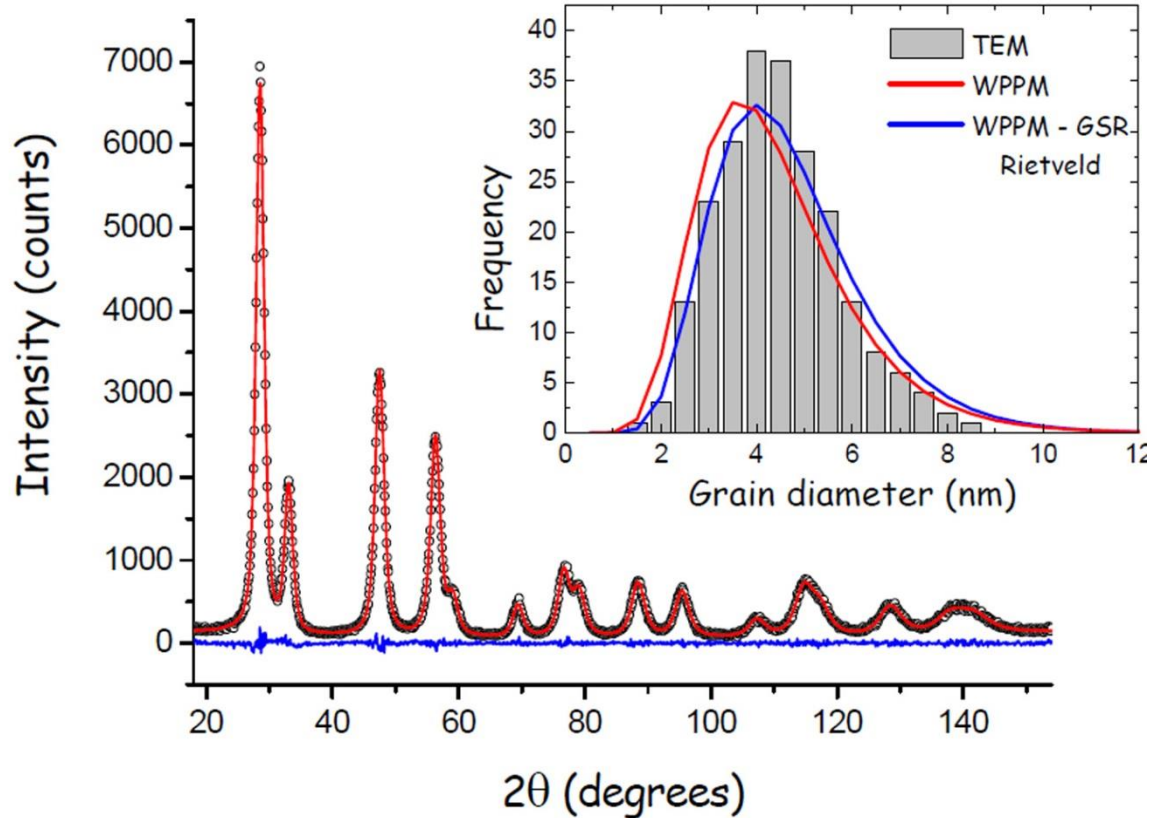
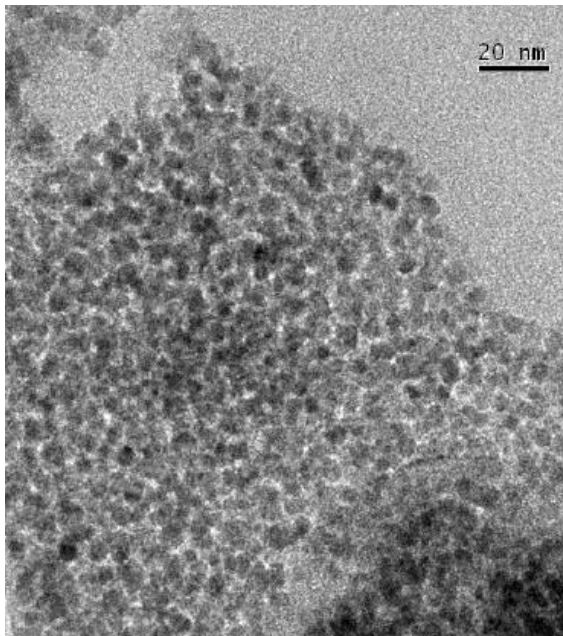
$$C_{hkl}(L) = T_{pV}^{IP} \cdot A_{\{hkl\}}^S \cdot A_{\{hkl\}}^D \cdot \left(A_{hkl}^F + iB_{hkl}^F \right) \cdot A_{\{hkl\}}^{APB} \cdot \dots$$

Можно рассчитывать распределение величин!

6. Метод WPPM

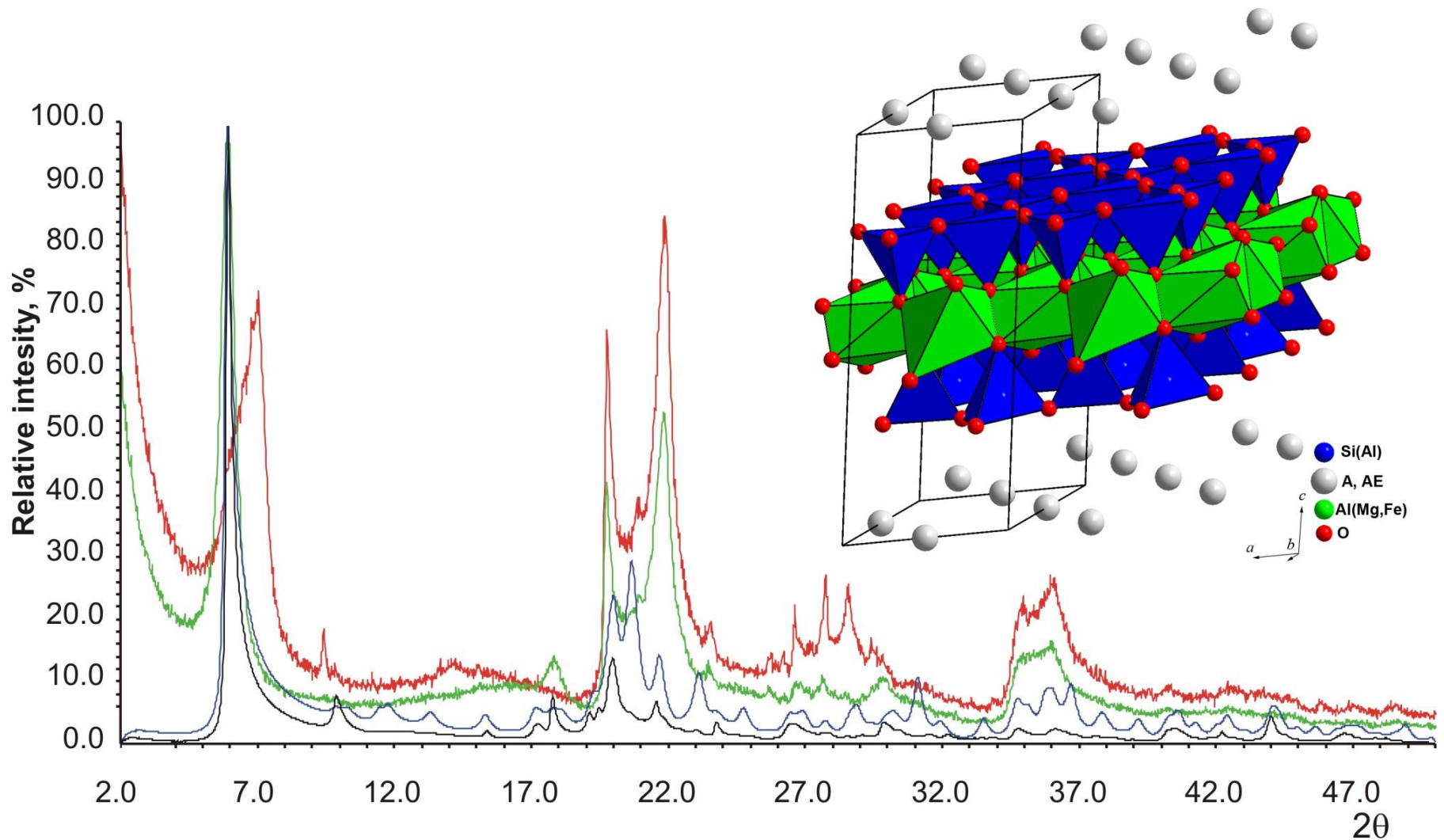


Сферические наночастицы CeO_2 . Метод WPPM (М.Леони, РМ2К)

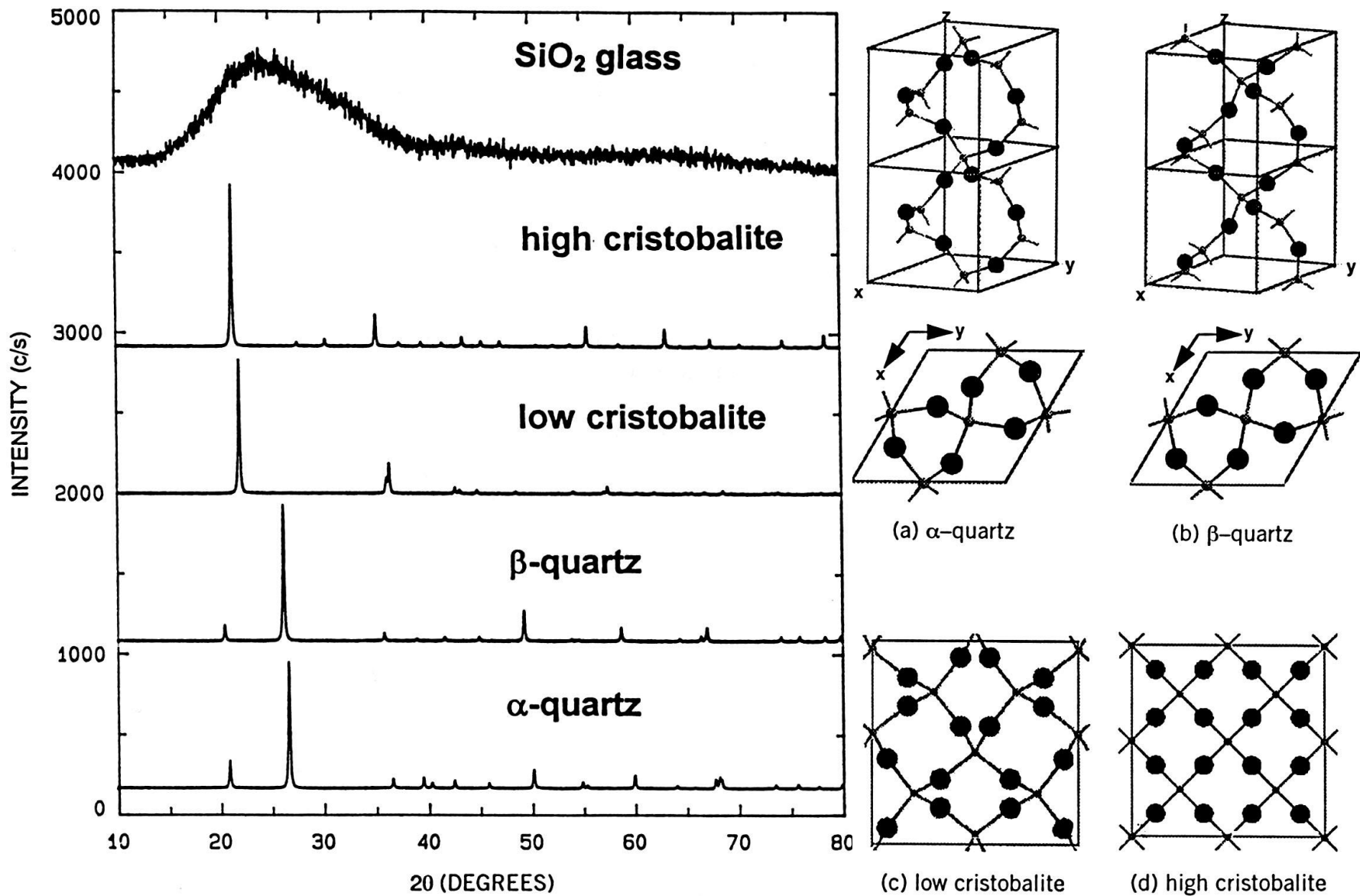


6. Сложные дефекты в слоистых структурах

Монтмориллонит

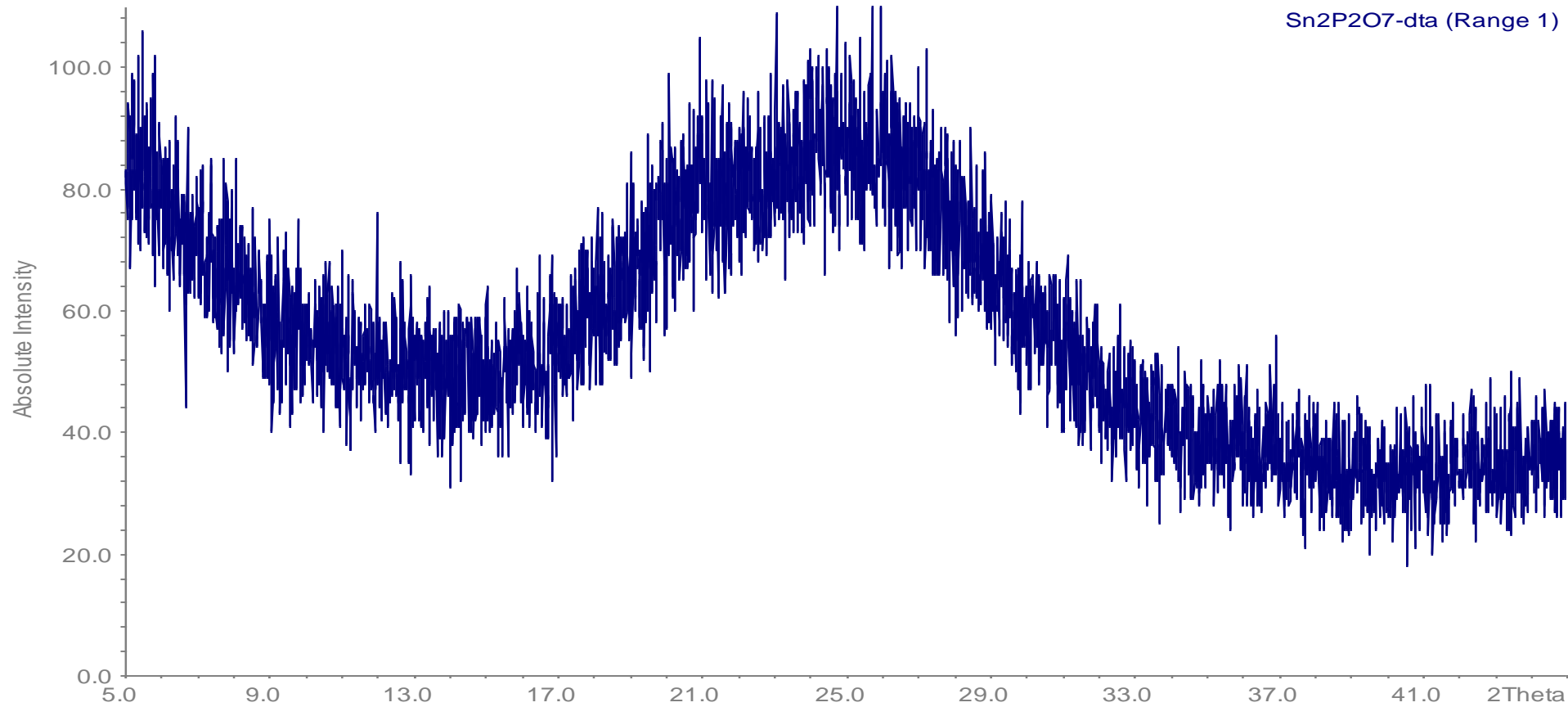


7. Аморфное состояние



7. Аморфное состояние

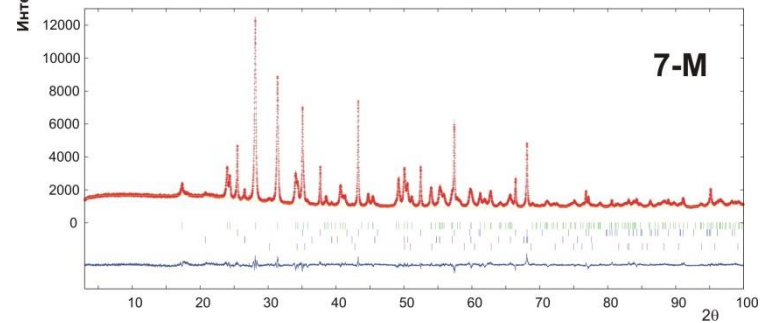
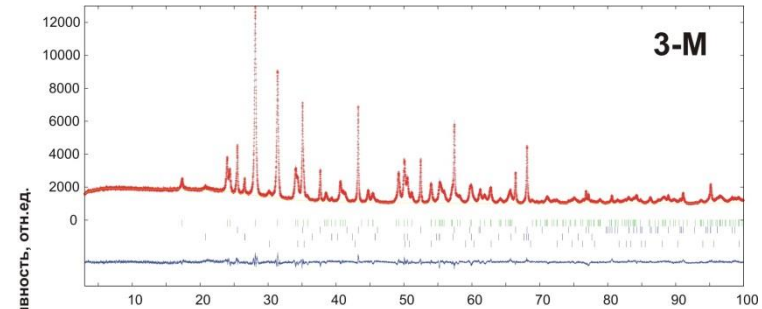
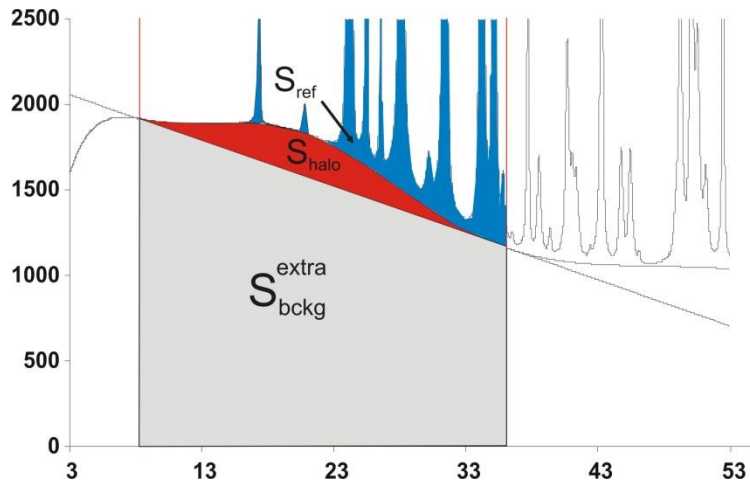
Стекло $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$



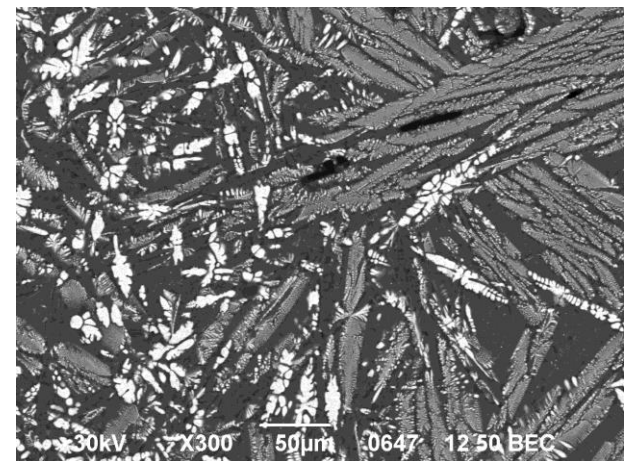
7. Аморфное состояние

Керамические композиты $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$

Принцип расчета содержания аморфной фазы



№	α - ZrO_2	α - Al_2O_3	α - SiO_2	β - 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.**