



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

Текстура поликристаллических объектов.

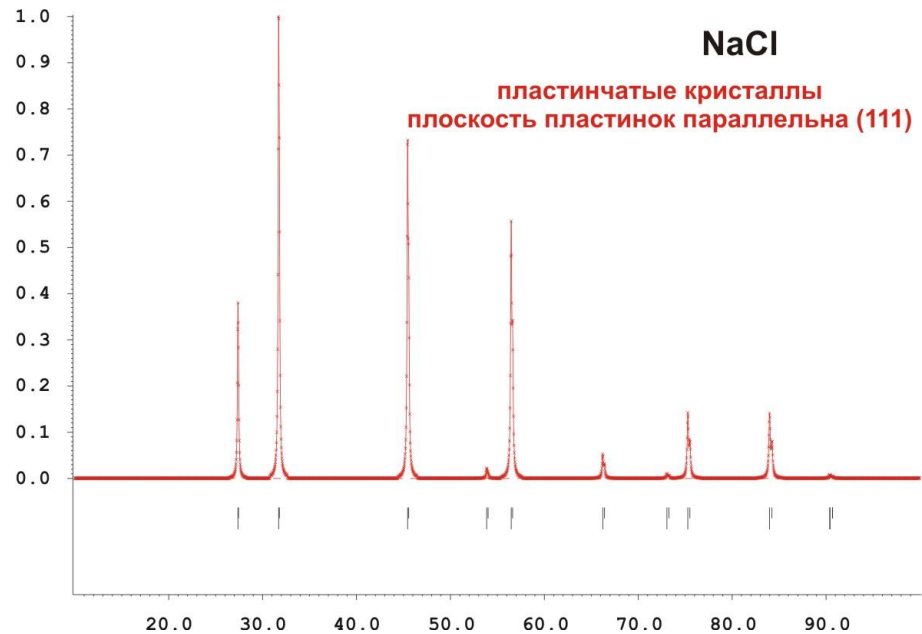
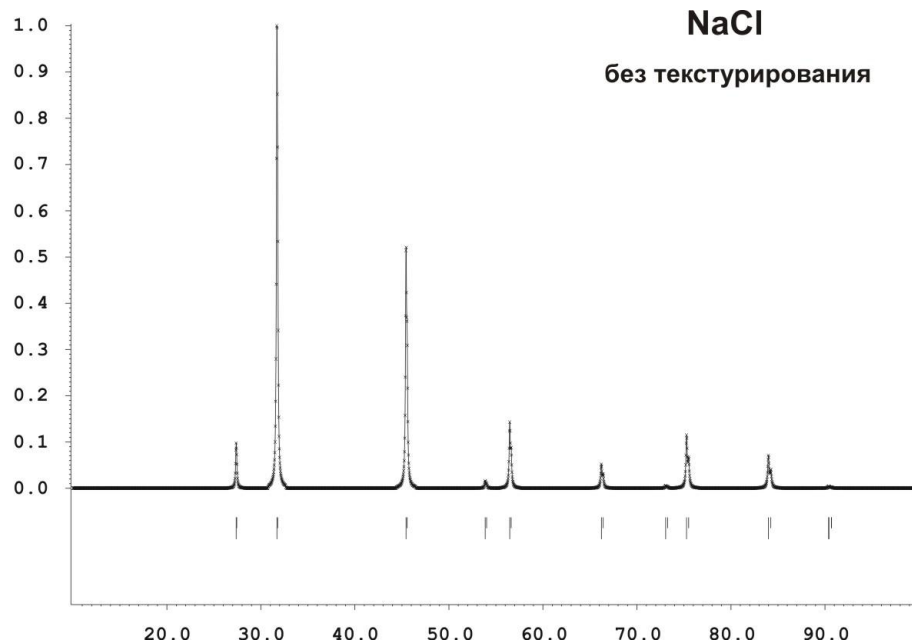
*version 2.2
@ 02.05.2012*

Москва 2012

Текстура (preferred orientation)

Текстурирование (текстура) – наличие преимущественной ориентации кристаллитов в образце

влияет на **относительную интенсивность** дифракционных максимумов



может затруднить даже **КАЧЕСТВЕННЫЙ** РФА

Два взгляда на текстуру

Взгляд 1

(с точки зрения структурного анализа):

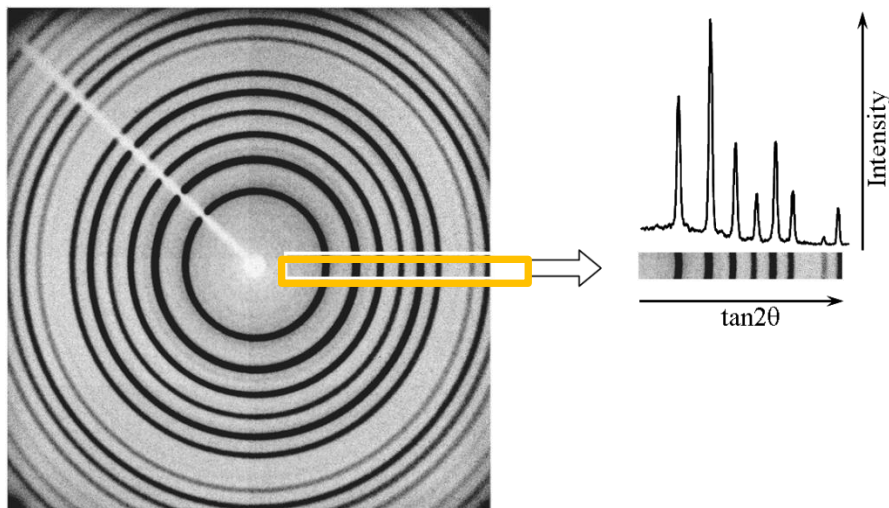
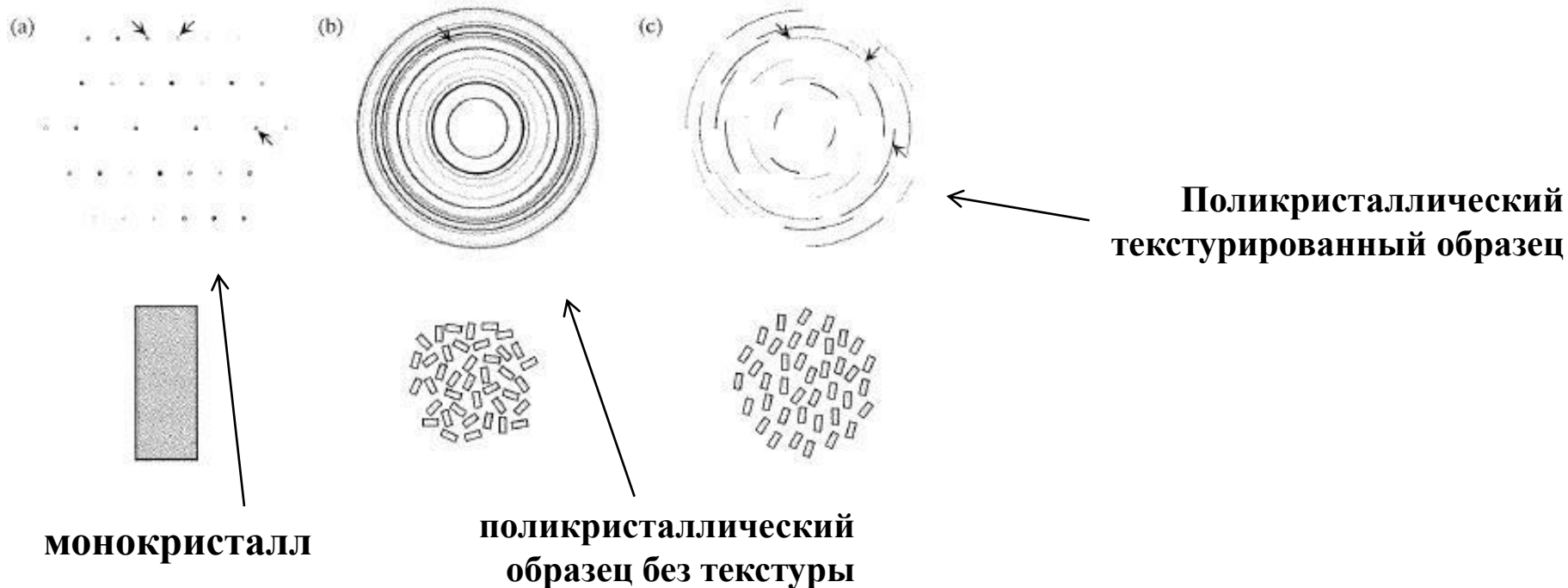
структура - зло, с которым надо бороться

Взгляд 2

(например, с точки зрения специалиста по конструкционным материалам):

структура - важнейший параметр системы, и его надо определять

Дифракция с порошка как проекция



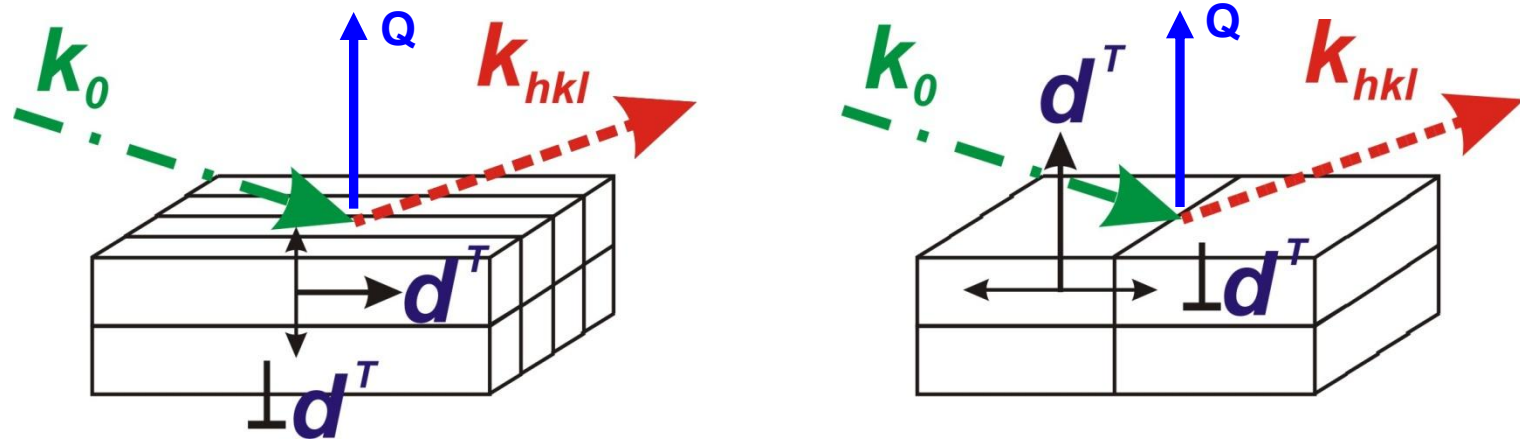
Дифрактограмма порошка – 1D проекция 3D картины

(на ось - модуль дифракционного вектора)

Текстура: описание явления

Появляется вклад в интенсивность, пропорциональный вероятности рефлекса попасть в отражающее положение

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



Направление \mathbf{d}^T - т.н. «ось текстурирования»
(например, [001] в графите)

Основной эффект – для рефлексов:

$$\mathbf{d}_{hkl} \parallel \mathbf{d}^T \text{ и } \mathbf{d}_{hkl} \perp \mathbf{d}^T$$

Причины текстурирования

1. Морфология кристаллитов

- чешуйки, пластинки, иголки, сложные сростки

2. Неизотропное воздействие на образец

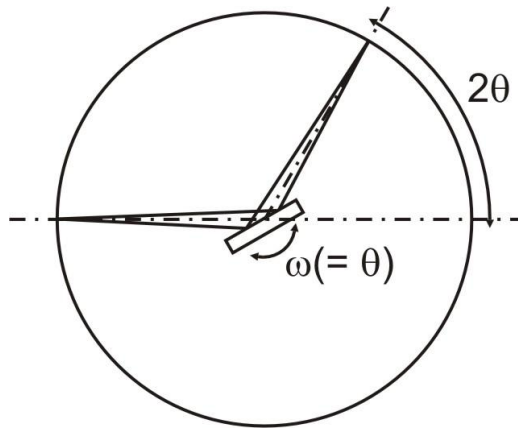
- градиент упругих сил (например, при прессовании, прокатке)
- температурный градиент (быстрая кристаллизация на холодной подложке)
- градиент электромагнитного поля (для ферромагнетиков...)

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

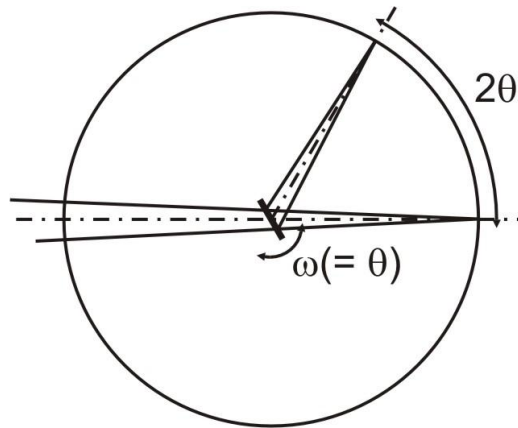
- часто используется аморфный «спейсер» (например, крахмал)
- приставки с вращением устраняют ОПРЕДЕЛЕННЫЙ тип текстуры

Влияние геометрии съемки

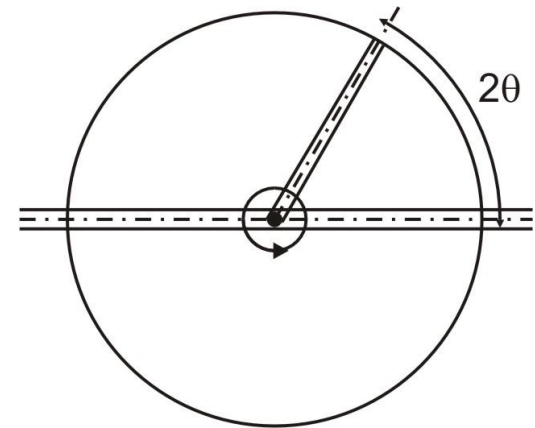
На отражение



На просвет



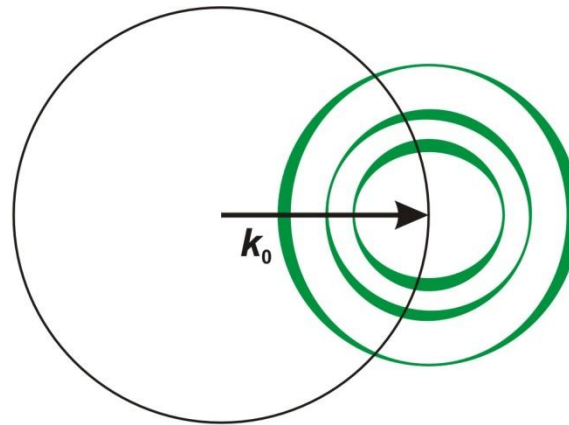
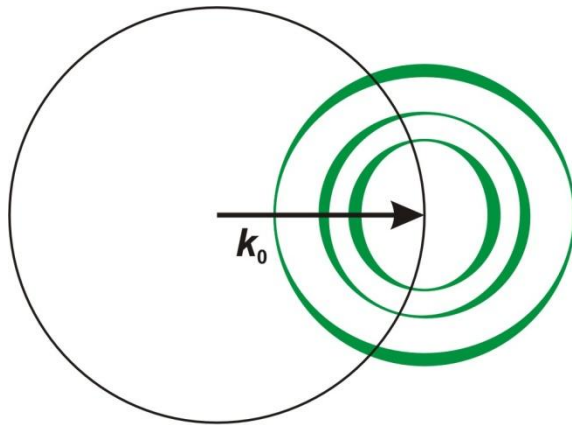
Дебая-Шеррера



«На просвет»

поворот на 90°...

«На отражение»



Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

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

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

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

$\tau_1, \tau_2, \tau_3 \dots$ новые варьируемые переменные метода Ритвельда

Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении - 2

Какую же зависимость
применить?

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

Стандартный выбор: функция Марча-Долласа

(N - число симметрически эквивалентных рефлексов)

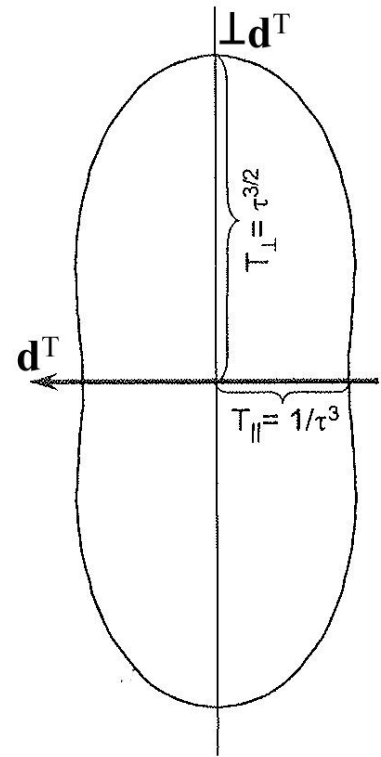
$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right)^{-3/2}$$

Единственный варьируемый параметр τ

$\tau < 1$ - 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

Неприятности (2% случаев)

Двухосное и многоосное текстурирование

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

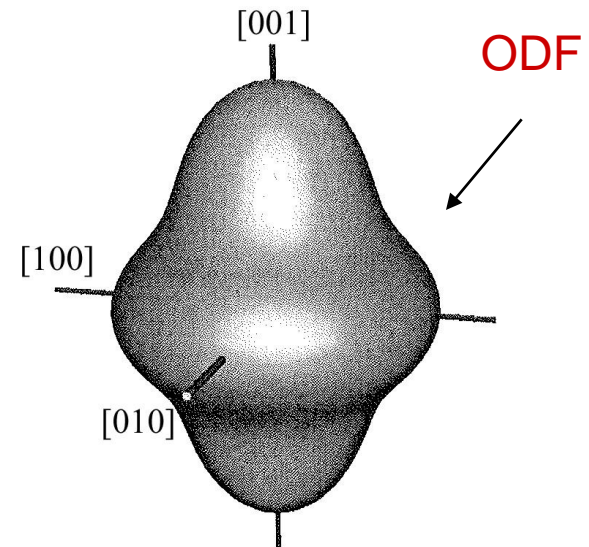
Суммирование с весами k_i для оси текстурирования i

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



Выбор оси текстурирования

1. Для слоистых структур: нормаль к слоям
(графит - [001], BN - [001], слюда - [010] и т.п.):
2. Для изотропных структур - нормали к «естественным» граням
NaCl – [100] или [111] / α - SiO₂ – [001] и т.п.
3. При большой разности в длинах ребер ячейки - иголки растут вдоль малого ребра (или ребер!).
4. Ось симметрии в моноклинных, тетрагональных и гексагональных структурах
5. «Пробы и ошибки» - иногда крайне эффективно
CaCO₃: [104]

Практические рекомендации

Правильный выбор оси текстурирования – залог верного уточнения.

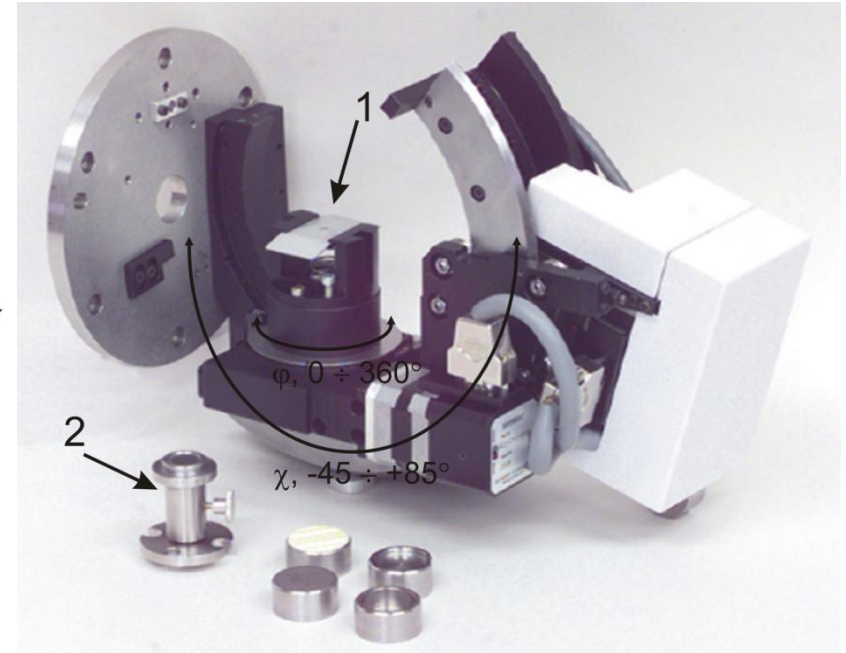
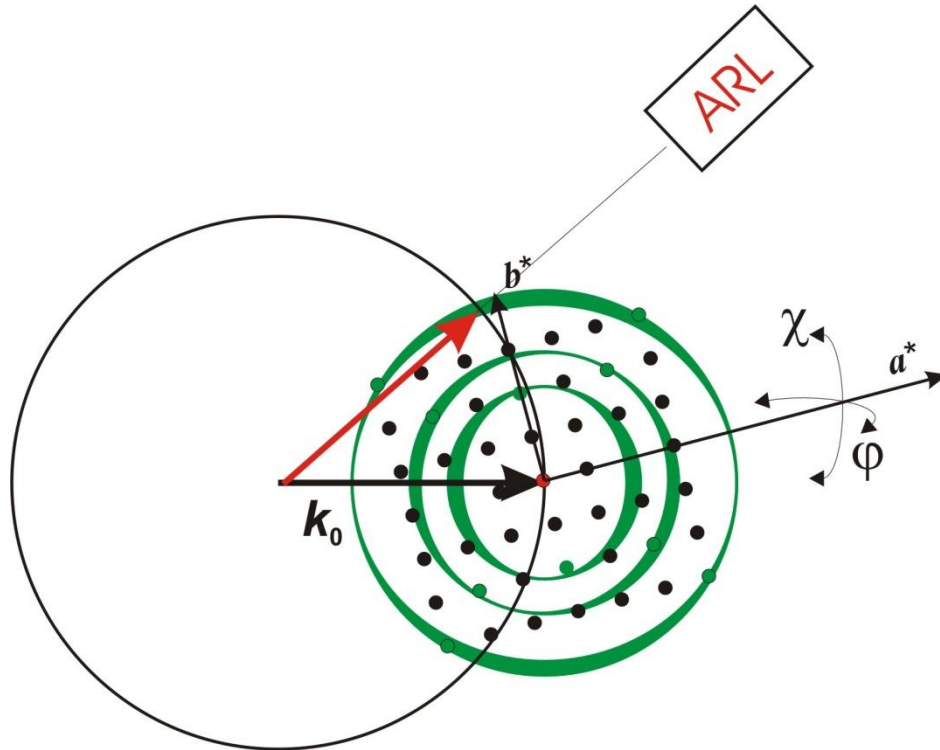
Если $\tau = 1 \pm 3\sigma$ - отключайте текстуру (или меняйте ось)

Близкие к 1 коэффициенты корреляции τ с другими переменными –
признак неверного уточнения

(ось, модель текстурирования, структурная модель ...)

Исследование текстуры образцов

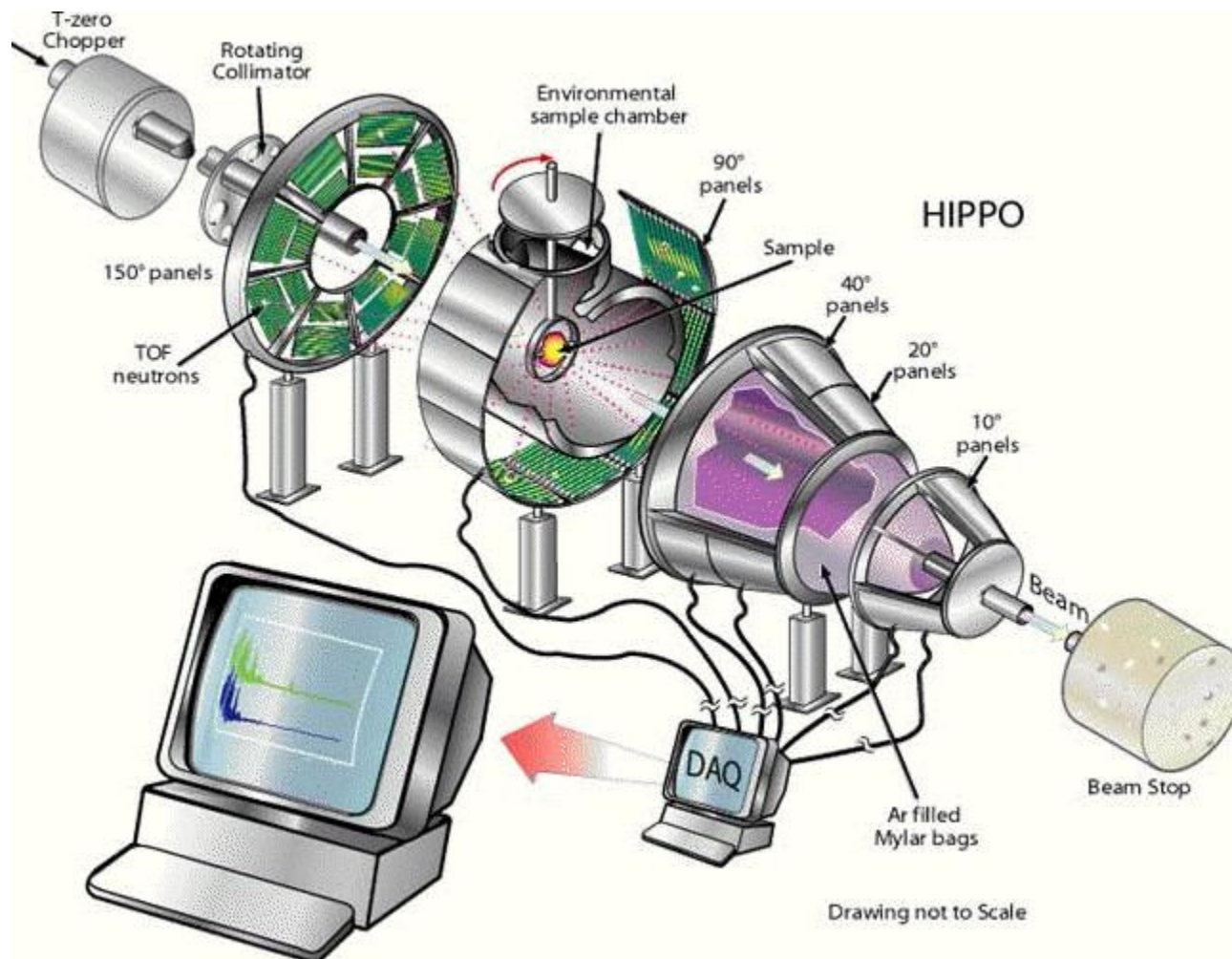
Иногда текстурирование само по себе является объектом исследования...
- машиностроение (физ-мех. свойства часто определяются текстурой!!!)



Интенсивность сигнала пропорциональна доле кристаллитов, находящихся в отражающем положении!

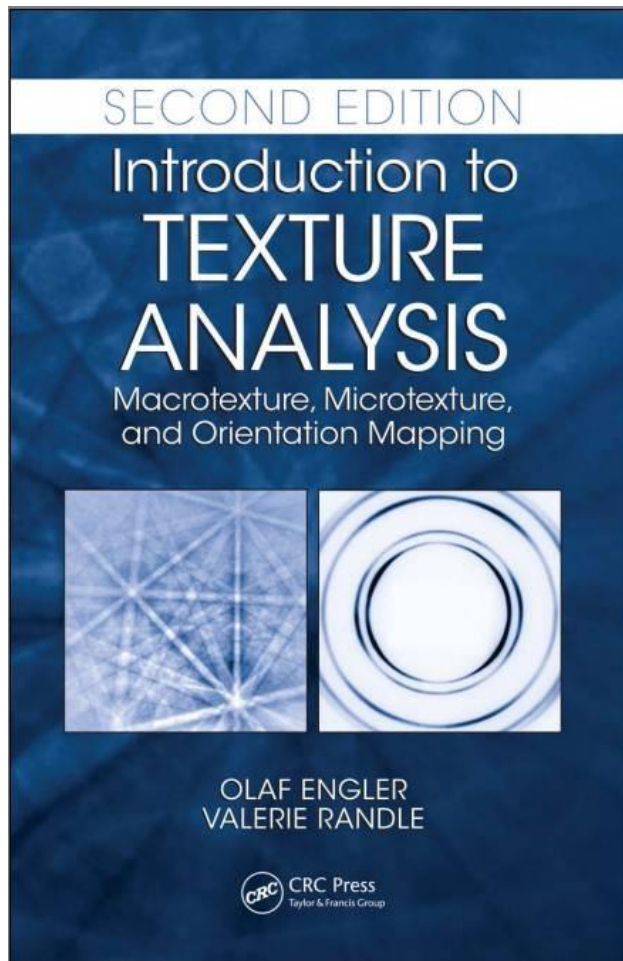
$$I(\varphi, \chi) \sim P(\mathbf{d}_{hkl} \parallel \Delta \mathbf{k})$$

Дифрактометр HIPPO (High-Pressure-Preferred Orientation) @ Los Alamos



Что почитать про текстурный анализ?

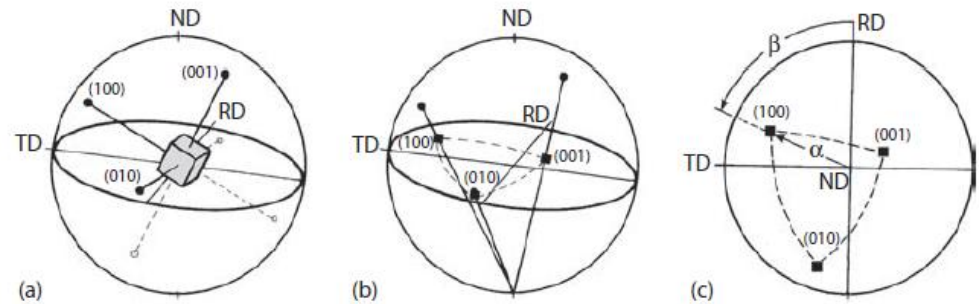
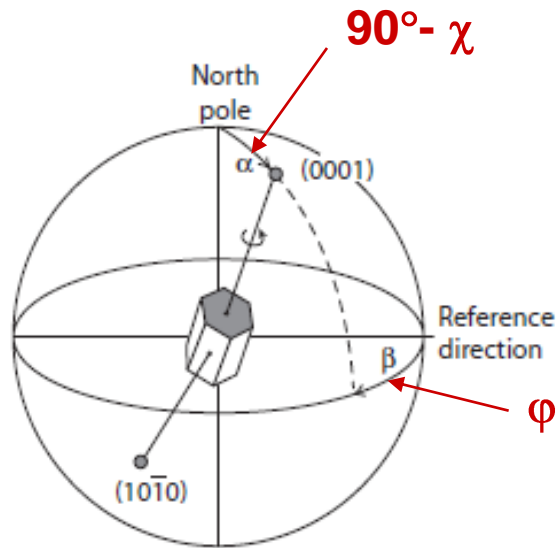
например...



абсолютно
субъективный выбор



Представление текстуры. Полусные фигуры



построение: проектируем на экваториальную плоскость, смотря на южный полюс (стереографическая проекция)

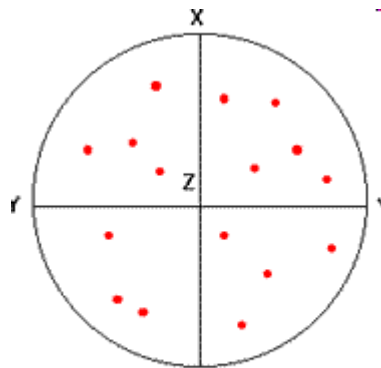


Fig 3 Pole figure without texture

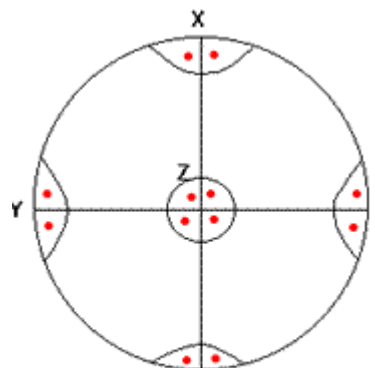


Fig 4 Pole figure with texture

при наличии текстурирования появляются области высокой и низкой плотности точек на полюсной фигуре

Обратные (inverse) полюсные фигуры

прямые (direct) ПФ:

распределение ориентаций кристалла в системе координат образца

обратные (inverse) ПФ:

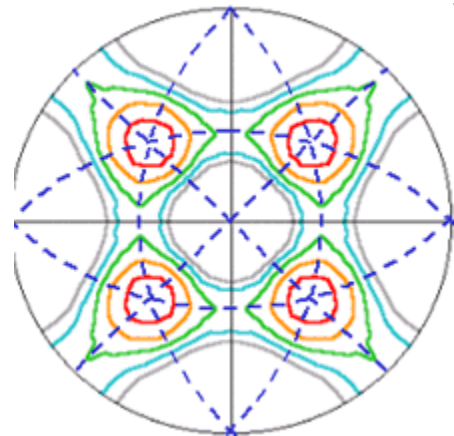
распределение «осей лабораторной системы координат»
в системе координат кристалла



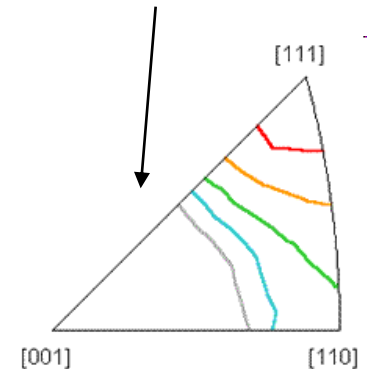
«более практическая» величина с технологической точки зрения

Эффект симметрии кристалла

можно регистрировать
не всю полюсную фигуру,
а ее часть



независимый фрагмент



Функция распределения ориентаций (ориентировок) - ODF

ODF

$$dV/V = f(g) dg$$

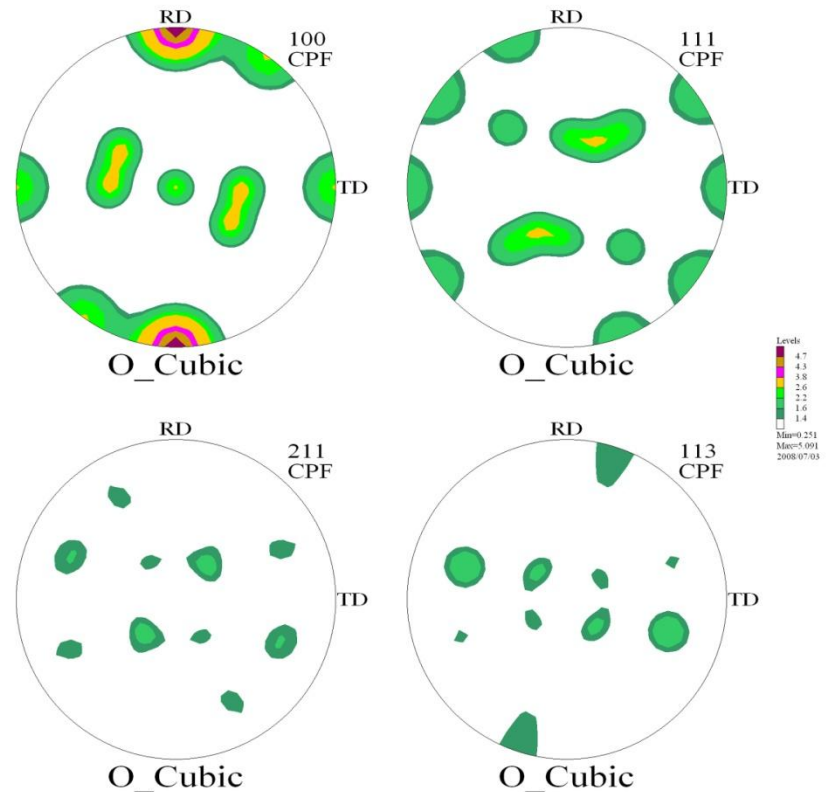


объем кристаллитов с ориентацией в интервале ориентаций dg

полюсные фигуры
являются двумерными
проекциями трехмерной
функции ODF

Есть целый ряд методов расчета
ODF из данных полюсных
фигур.

Программы:
**BearTex, POPLA, LaboTex,
MulTex**



J. Appl. Cryst. (1997). **30**, 31–42

Advances in Texture Analysis from Diffraction Spectra

S. MATTHIES,^{a†} L. LUTTEROTTI^b AND H. R. WENK^a

Traditionally, texture analysis has relied on pole-figure measurements (Wenk, 1985). Pole figures of a few individual lattice planes are measured with monochromatic X-ray or neutron diffraction by positioning of a detector on the center of a diffraction peak and rotation of the sample into various orientations. This is efficient if only a few pole figures are required to calculate the orientation distribution function (ODF) with a sufficient resolution and if diffraction peaks are reasonably strong (relative to background) and well separated, such as in pure face-centered-cubic and body-centered-cubic metals.

This method becomes increasingly unsatisfactory for complex diffraction spectra of low-symmetry compounds with many closely spaced and partially overlapped peaks, or if the peak maxima cannot be referred to a unique position as in the case of strong residual stresses. It is still difficult to measure quantitative pole figures for such materials, including polyphase composites, intermetallic compounds, many ceramics, minerals and polymers. At the same time,



используем
полнопрофильные методы
(ту или иную модификацию
метода Ритвельда)

Если цель - все-таки структурный анализ...

Williams-Imhof-Matthies-Vinel

(наиболее стандартная процедура расчета ODF из полюсных фигур)


WIMV use only them for the ODF computation. In this tutorial we have also the spectra to show how the so obtained ODF can be used to correct the spectra for the texture. In principle you can collect just a spectrum for a Rietveld analysis and some pole figures to compute the texture and use it to perform a Rietveld analysis having the exact correction for the intensities from the texture (ODF) computed from the pole figures.

(“MAUD” tutorial)

J. Appl. Cryst. (1997). **30**, 31–42

Advances in Texture Analysis from Diffraction Spectra

S. MATTHIES,^{a†} L. LUTTEROTTI^b AND H. R. WENK^a

Le Bail fit (при известной
структурной модели) ->  ODF
получаем $T_{hkl}(\varphi, \chi)$

необходим итерационный алгоритм из-за перекрывания рефлексов
(неоднозначности определения T_{hkl})

J. Appl. Cryst. (1997). **30**, 517–525

Quantitative texture analysis by Rietveld refinement

R. B. VON DREELE at Manuel Lujan Jr. Neutron Scattering Center, MS H805, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545 USA. E-mail: vondreele@lanl.gov

- набор диффрактограмм при различных $\{\varphi, \chi\}$
- Ритвельд: GSAS / модель сферических гармоник для описания текстуры
- полюсные фигуры рассчитываются на основании уточненных значений C_l^{mn}
- для расчета ODF используется алгоритм WIMV

Текстурный анализ - обширная наука!!!

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, или использовать специальные полнопрофильные алгоритмы для анализа текстуры

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ