



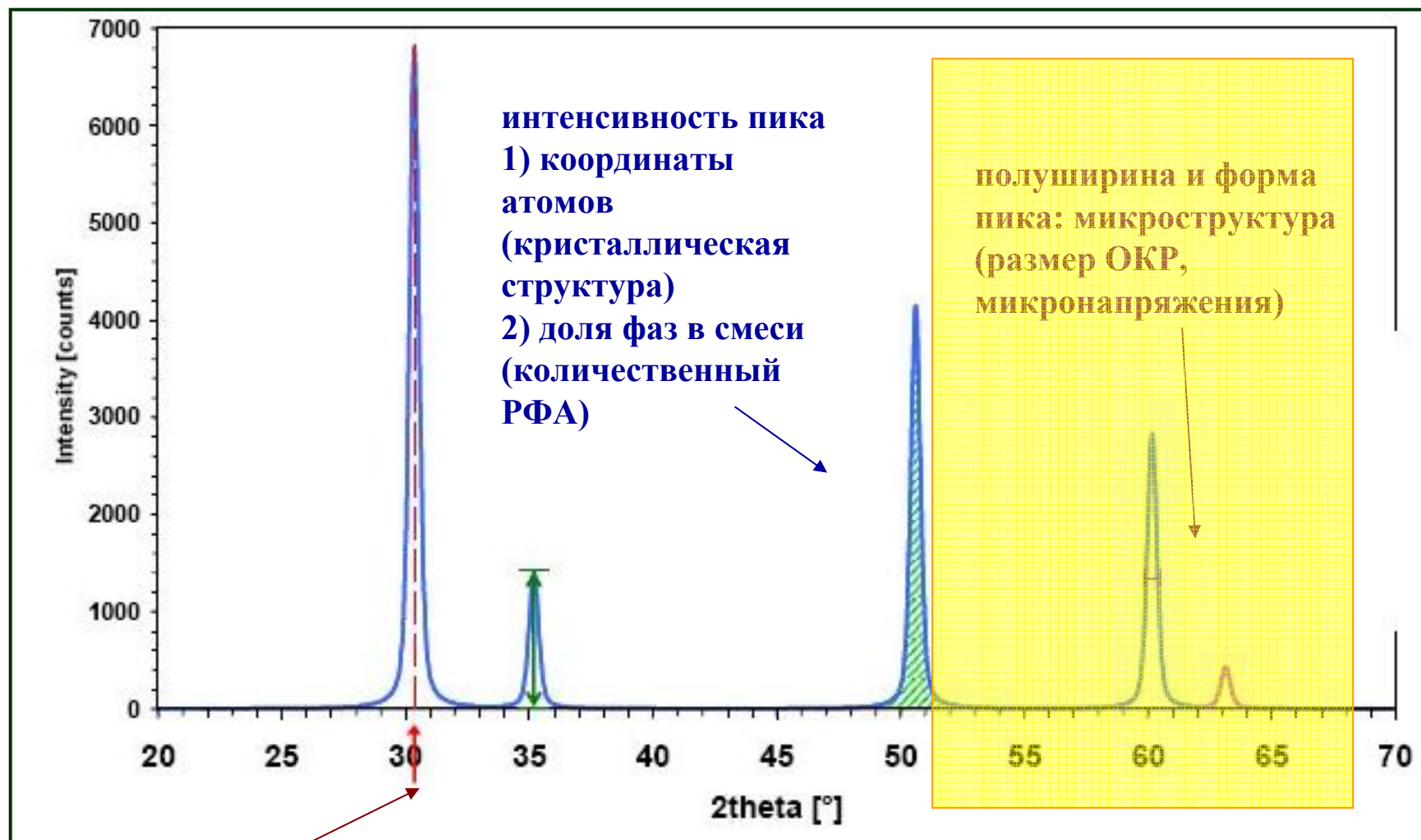
**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

Исследование микроструктуры:
размер ОКР ++

*version 1.2
@ 24.04.2011*

Москва 2011

Информация, зашита в дифрактограмме



**положение пика:
параметры
элементарной ячейки**

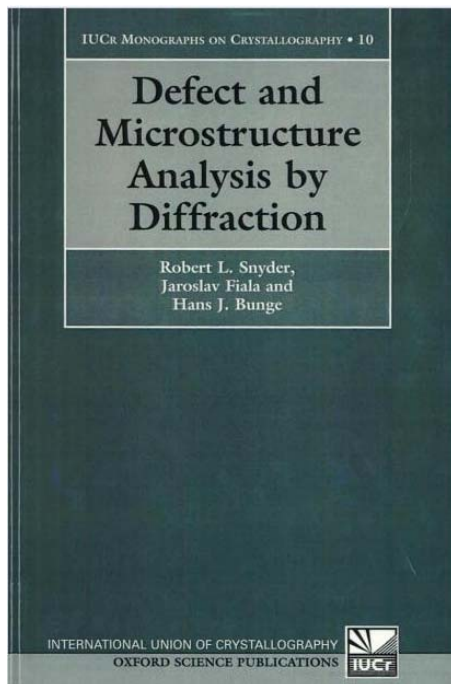
*дифрактограмма –
«отпечаток пальцев» вещества*

Предостережение / что почитать?

Size and Strain Parameters from Peak Profiles:

Sense and Nonsense*

R. Delhez, Th.H. de Keijser, E. J. Mittemeijer and J. I. Langford^A



Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample

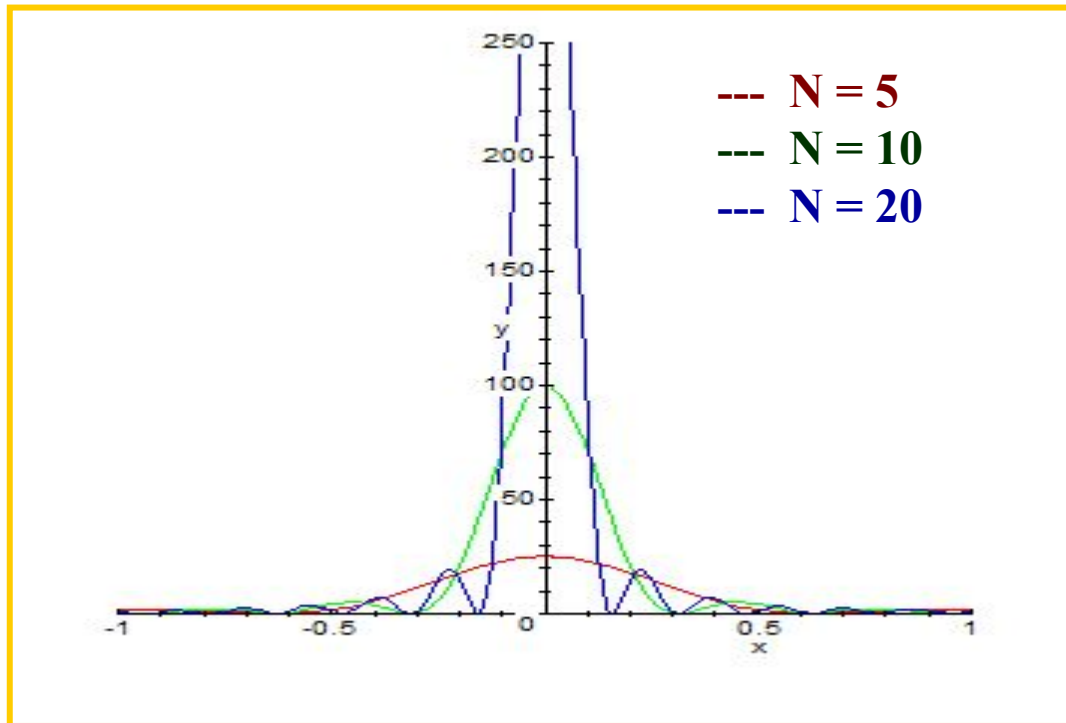
D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens and B. H. Toby

J. Appl. Cryst. (2004). 37, 911–924

Физическая причина «размерного уширения»

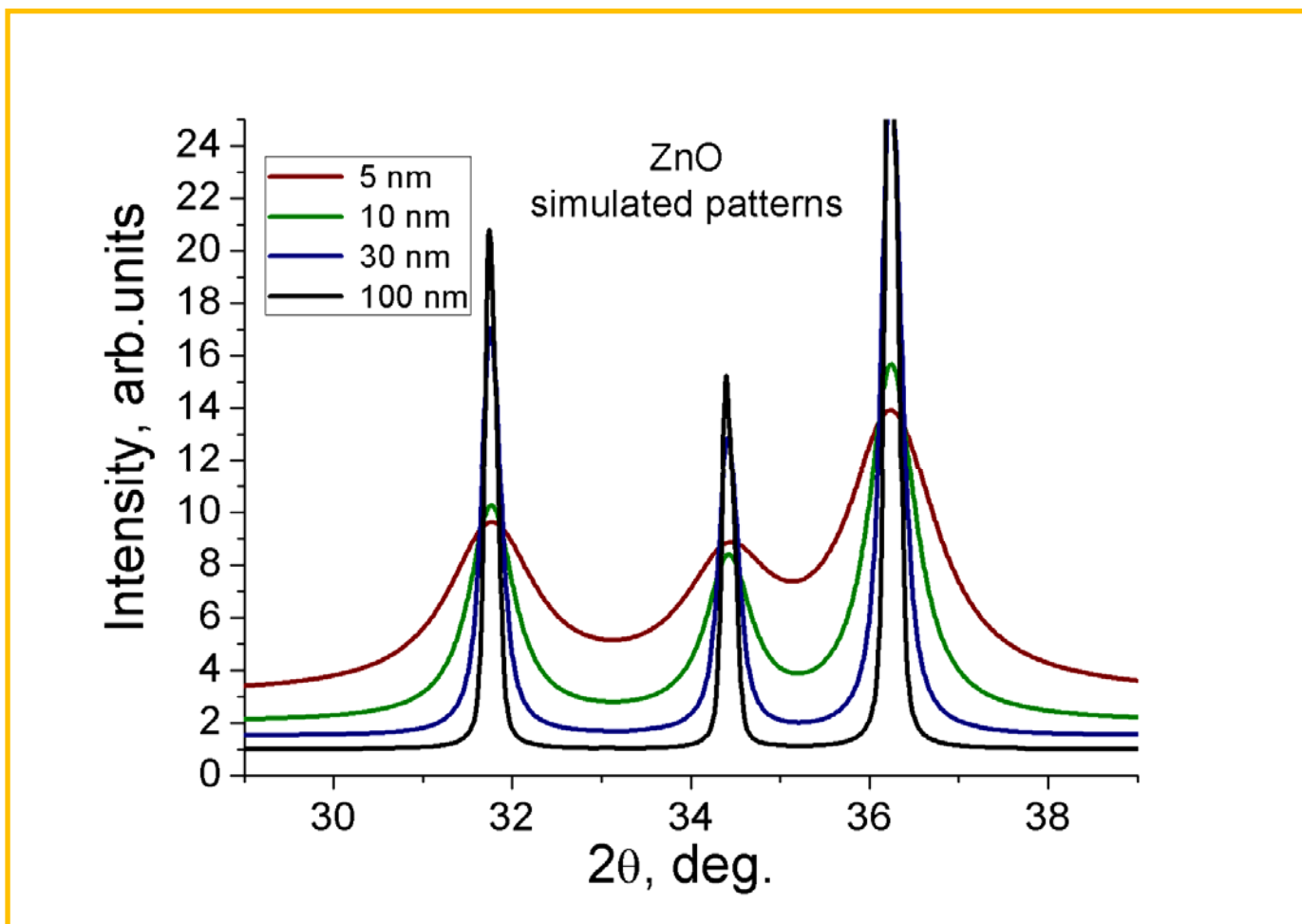
число элементарных ячеек в направлении x

$$I \sim \frac{\sin^2 [(\pi/\lambda)(s-s_0)N_1 a_1]}{\sin^2 [(\pi/\lambda)(s-s_0) a_1]} \times \dots \Rightarrow \frac{\sin^2 N x}{\sin^2 x}$$



источник –
Warren
“X-ray diffraction”

Более «приближенный к реальности» пример



моделировалось только Лоренцево «размерное уширение»

Концепция “рентгеноаморфности”

**Очень часто задаваемый вопрос:
на рентгенограмме нет пиков – что это значит?**

Две возможности:

- 1) образец - аморфный
(нет дальнего порядка)**
- 2) “эффективный размер частиц”
очень мал (~3 нм и меньше)**



**общий термин
“рентгеноаморфный
образец”**

Что на самом деле означает «размер частиц» определяемый дифракцией?

Измеряется

- 1) некоторым образом усредненная по образцу
- 2) длина «атомной колонки»
- 3) внутри области когерентного рассеяния (ОКР)

НЕ физический размер частицы

Другие методы:

- динамическое светорассеяние
(реально измеряется скорость броуновского движения)
- электронная микроскопия
- ...

*“Obviously any report of microstructural results always requires information about the evaluation method and correction factors employed”
 (“Topas” manual)*

Что на самом деле означает «размер частиц» определяемый дифракцией? (продолжение)

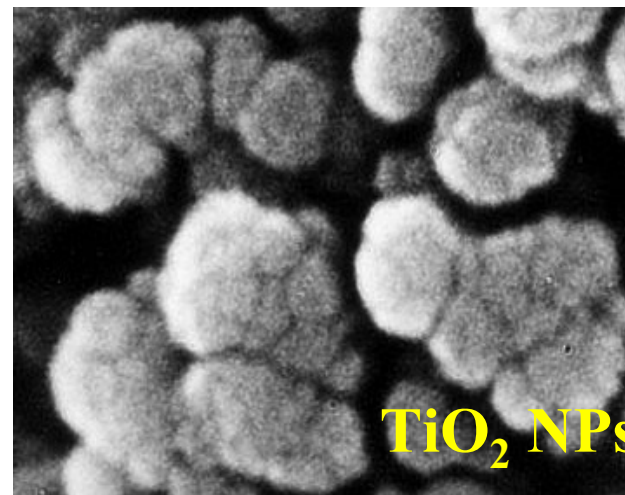
в агломерате

*дифракция измеряет
ПЕРВИЧНЫЙ размер частиц*

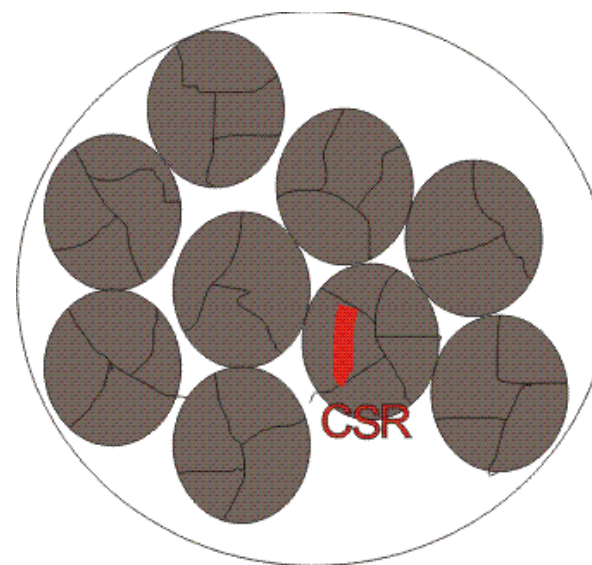
светорассеяние – размер агломерата



МОЖНО ПОСЧИТАТЬ ЧИСЛО ЧАСТИЦ В АГЛОМЕРЕТЕ

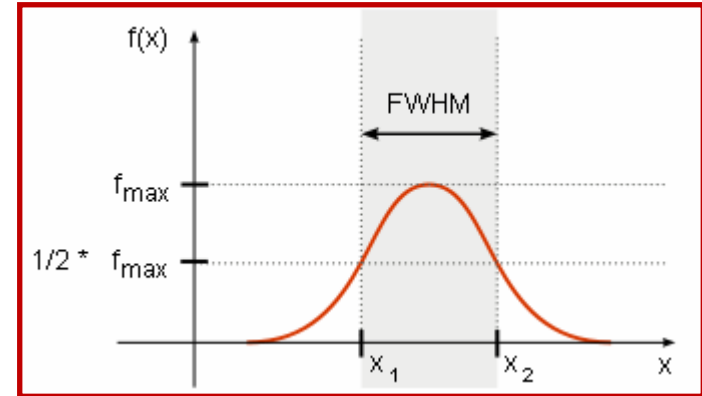


*если частица разбита на
несколько блоков (ОКР),
например, протяженными дефектами –
дифракция измеряет размер блока (ОКР)*



Меры (количественные характеристики) уширения пика

- «полуширина» (Full Width at Half Maximum, FWHM, Γ) = ширина пика на половине высоты
- интегральная ширина (Integral Breadth, β) = ширина прямоугольника той же высоты и той же площади, что и пик (= площадь, деленная на высоту)



интегральная ширина и полуширина связаны между собой, но разным образом для разных профильных функций

➤ Lorentzian $\rightarrow \beta = (\pi/2) \Gamma$

➤ Gaussian $\rightarrow \beta = \{\pi/(4 \ln 2)\} 1/2 \Gamma$

➤ Voigt, Pseudo-Voigt \rightarrow See Delhez et al.,

in “The Rietveld Method”, Ed. by R.A. Young (1993)

Простейший подход: уравнение Шеррера

$$\text{“размер”} = K \times \lambda / (B \times \cos \theta)$$

K – константа Шеррера (обычно ~ 0.9);
B - «интегральная ширина»

в оригинальном выводе: $K = 2 [\ln 2 / \pi]^{1/2}$

Вклады в уширение:

- размер ОКР
- микронапряжения (strain)
- «инструмент»

При оценке размера ОКР по уравнению Шеррера предполагается, что есть **ОДИН** вклад – размер ОКР =>
уравнение Шеррера дает оценку снизу на размер ОКР

Терминология

“измеренный” (экспериментальный) профиль пика – “*h profile*”
профиль «идеального стандарта» – “*g profile*”
скорректированный профиль – “*f profile*”

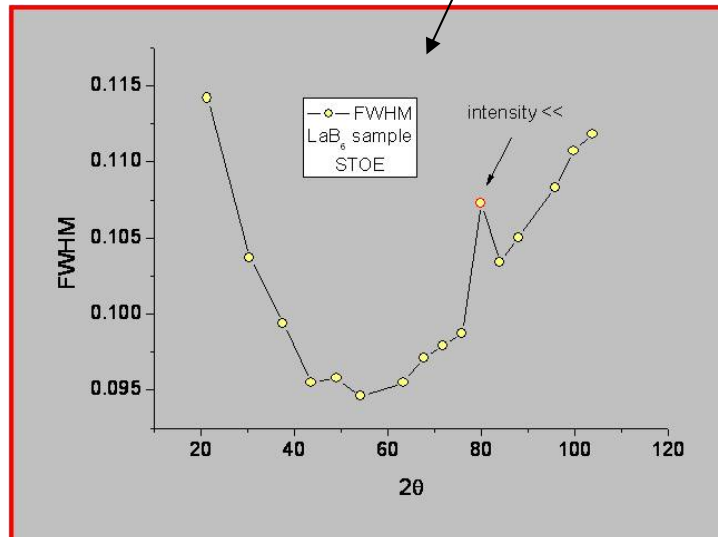
$$\mathbf{h} = \mathbf{g} \otimes \mathbf{f}$$



свёртка

Инструментальное уширение

функция разрешения прибора
(instrument resolution function, IRF)



обычно IRF определяется съемкой
стандартных образцов
обычно – LaB₆ (NIST SRM 660b)
для нейтронов – “NAC” (Na₂Ca₃Al₂F₁₄)

для каждой конфигурации
(щели ++) –
своя калибровка (своя IRF)

может также быть рассчитана –
т.н. метод фундаментальных параметров (FP)

Коррекция на инструментальное уширение: deconvolution

Методы deconvolution:

1) Фурье (метод Стокса):

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{h} = \mathbf{g} \otimes \mathbf{f} & \leftarrow & \text{свертка} \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \text{FT} & & \\ \mathbf{H} = \mathbf{G} * \mathbf{F} & \leftarrow & \text{произведение} \end{array}$$

Доступное ПО: Fourya, ...

2) базирующиеся на аналитической форме линии

Lorentzian: $\beta_{\text{obs}} = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} + \beta_{\text{inst}}$

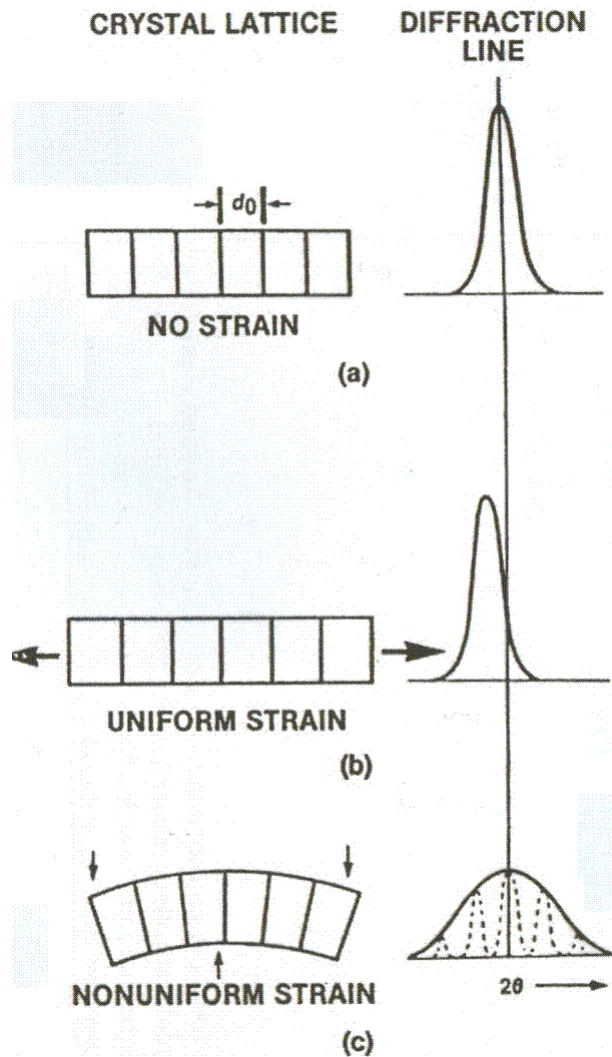
Gaussian: $\beta_{\text{obs}}^2 = \beta_{\text{size}}^2 + \beta_{\text{strain}}^2 + \beta_{\text{inst}}^2$

“в реальности” профиль пика – Voigt, pseudo-Voigt, Pearson VII:
идея – разделяем на Лоренцевскую (Γ_L) и Гауссовскую (Γ_G) компоненты

Пример (псевдо-Войт):

$$\beta_L/\beta = 0.017475 + 1.500484 \eta - 0.534156 \eta^2 \dots$$

Что же такое микронапряжения?



Macro Residual Stresses (Type-I; σ):

- These stresses vary within the body of the component over a range much larger than the grain size

Micro Residual Stresses:

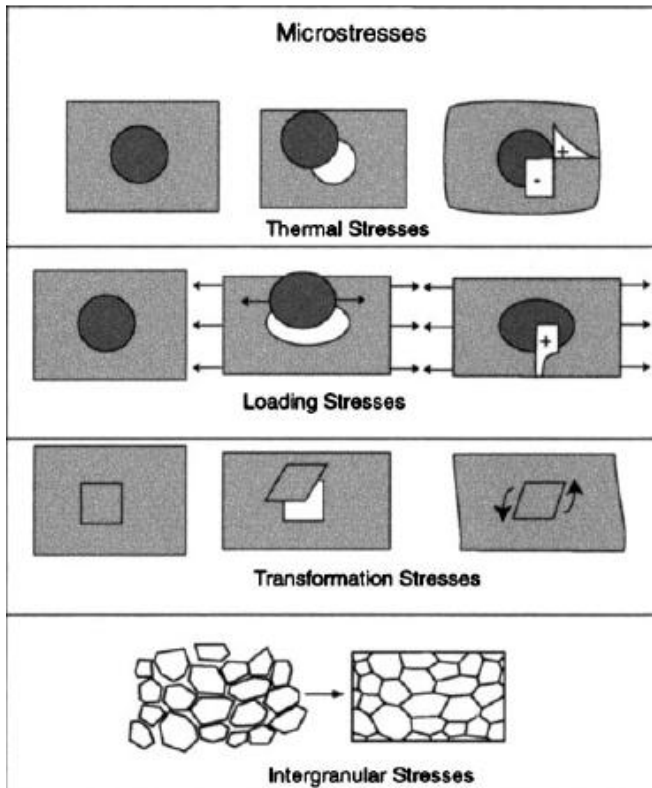
- Results from differences within the microstructure of a material.
- Can change sign and/or magnitude over distances comparable to grain size of the material under analysis
- They are of two types, namely Type II or III

возникают на уровне взаимодействия зерен

следствие дефектной структуры индивидуальных зерен (кристаллитов)

обычно в дифракции принято под микронапряжениями понимать просто «все то, что приводит к разбросу параметров элементарной ячейки в образце»

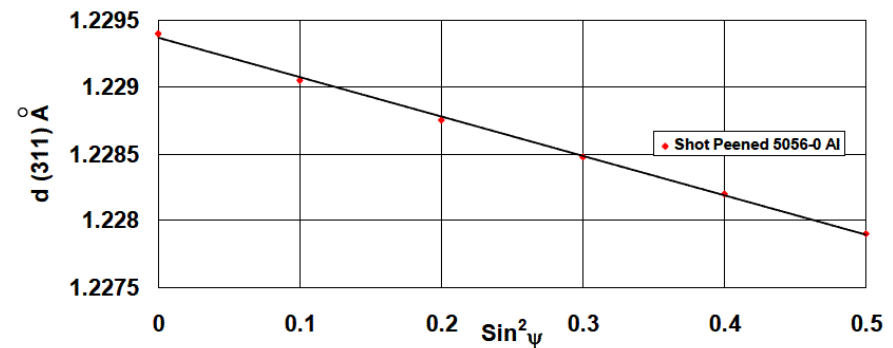
Классификация напряжений + «residual stress analysis»



Причины возникновения микронапряжений (некоторые из множества):

- циклы нагрева - охлаждения
- фазовые переходы
- сегрегация в твердых растворах...

Макронапряжения (residual stress analysis) - «отдельная наука»!



Linear dependence of $d(311)$ upon $\sin^2 \psi$ for shot peened 5056-0 aluminium

Prevey, P.S. "Metals Handbook: Ninth Edition," Vol. 10, ed. K. Mills, pp 380-392, Am. Soc. for Met., Metals Park, Ohio (1986)

«Классические» методы разделения вкладов

1. Методы Фурье (гармонического анализа)

- существуют разновидности анализа по одному пику и по нескольким пикам

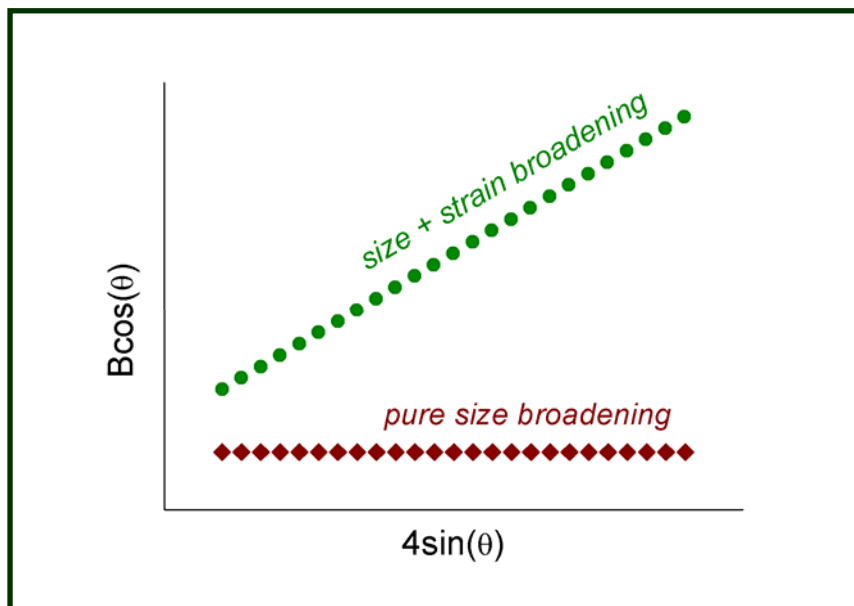
2. Методы «интегральной ширины» (Integral Breadth, IB methods)

There are many other methods: Wilson variance method etc.

Метод Вильямсона-Холла (WH)

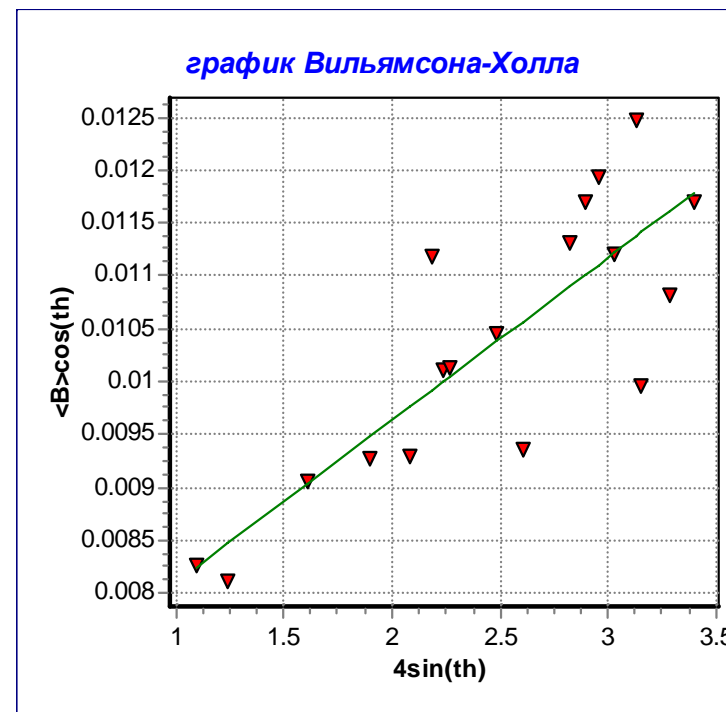
Основа – разделение вкладов по угловой зависимости

$$\langle W_{size} \rangle \sim 1/\cos(\theta) \quad ; \quad \langle W_{strain} \rangle \sim \text{tg}(\theta)$$



“strain”: по наклону прямой

“size”: пересечение с Oy



Примечание:

такое построение предполагает
Лоренцевскую форму пика;
для Гауссовского профиля лучше
использовать
координаты «в квадрате»

Critical review:

D. Balzar, S. Popovic, J. Appl. Cryst., 29, 26 (1996)

Метод Уоррена-Авербаха (WA): краткое введение

Метод WA – стандартная реализация гармонического анализа иногда называется методом BWA (Bertaut-Warren-Averbach)

хорошее описание метода (на русском языке)

Кривоглаз М. А. «Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами», §15

Основа метода:

- “size” Fourier coefficient $A^S(n)$ is independent of the reflection order (l)
- “distortion” (strain) Fourier coefficient $A^D(n,l)$ is order-dependent

$$A(n,l) = A^S(n) * A^D(n,l) = A^S(n) - A^S(n)2\pi^2l^2n^2\langle e^2 \rangle$$



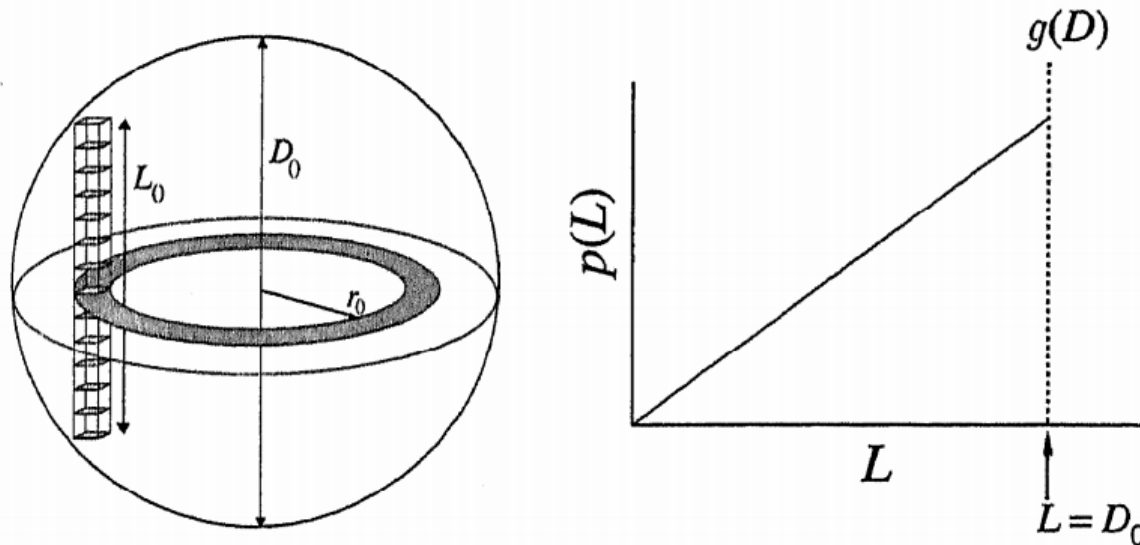
на практике: строится зависимость $A(n,l)$ от l^2

программное обеспечение:
Winfit, ...

Примечание:
формулы несколько изменены по сравнению с оригинальной формулировкой (Warren-Averbach) ln A(n,l)...

длина атомной колонки vs. размер ОКР - 1

An extreme illustration of this discrepancy is provided by the case of a single spherical grain of diameter D_0 . Here, the size distribution $g(D)$ is a delta function located at $D = D_0$, and $p(L)$ is a continuous, nonzero function for all $L \leq D_0$, because the sphere contains columns of lengths between 0 and D_0 .



Krill C E, Haberkorn R, Birringer R;
'Specification of Microstructure and Characterization by Scattering Techniques'
Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology,
Nalwa H. S. (Ed), Academic Press, San Diego 2000, p.155-211.

длина атомной колонки vs. размер ОКР - 2

$$p(L) = \int_0^{\infty} f(L, D)g(D) dD$$

распределение АК
(что измеряется)

распределение ОКР
(что нас интересует)

«ядро», зависящее от ФОРМЫ ОКР

$$f_{\text{sphere}}(L, D) = \begin{cases} \frac{\pi}{2}L & \text{if } L \leq D \\ 0 & \text{if } L > D \end{cases}$$

$$\langle L \rangle_{\text{area}} = \frac{2}{3} \langle D \rangle_{\text{area}} \quad (\text{spheres})$$

$$\langle L \rangle_{\text{vol}} = \frac{3}{4} \langle D \rangle_{\text{vol}} \quad (\text{spheres})$$

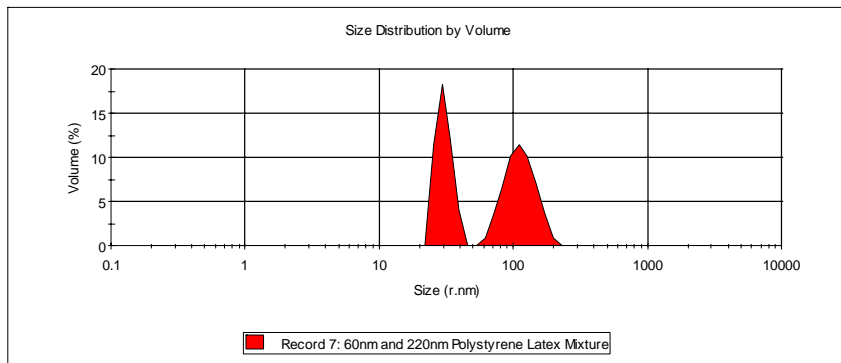
$$\langle L \rangle_{\text{area}} = \frac{2}{3} \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} \langle D \rangle_{\text{area}} \simeq 0.5373 \langle D \rangle_{\text{area}} \quad (\text{cubes})$$

$$\langle L \rangle_{\text{vol}} \simeq 0.7227 \langle D \rangle_{\text{vol}} \quad (\text{cubes})$$

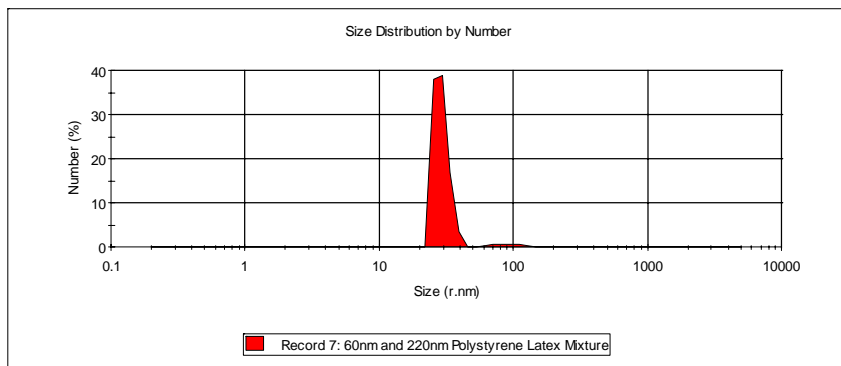


чтобы получить “размер”
необходимо умножить
результат на поправочный
коэффициент (зависящий от формы)

Полидисперсные образцы - общие замечания



одна и та же смесь \swarrow **volume (weight)**
 \searrow **number**



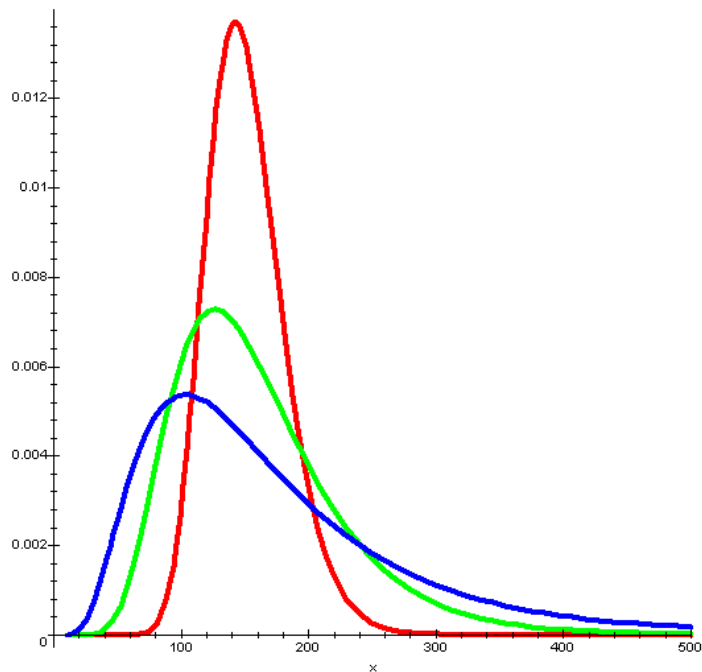
*Следствие:
возможно несколько эквивалентных представлений данных о распределении и несколько различных средних*

Логарифмически-нормальное (lognormal) распределение

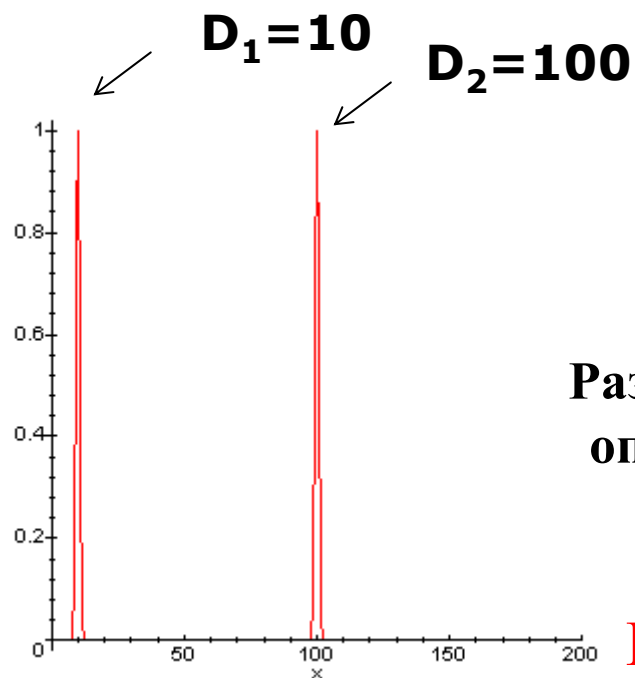
Как правило, постулируется аналитическая форма распределения обычно – логарифмически-нормальное (lognormal, ЛН)

$$g_{LN}(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D \ln \sigma} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{\ln(D/D_0)}{\ln \sigma} \right]^2 \right\}$$

внимание:
у ЛН-распределения
есть несколько эквивалентных
определений, с разным
обозначением параметров



Полидисперсные образцы - наглядные примеры



Разные виды средних определяются через моменты распределения:

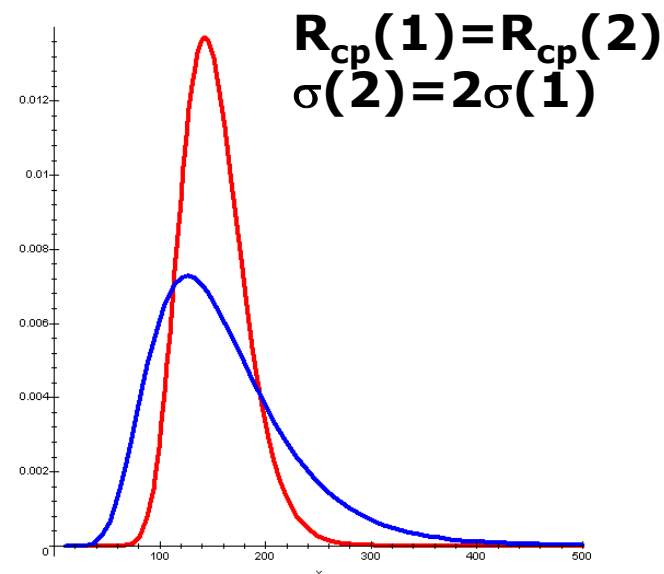
$$D_v = 3M_4 / 4M_3$$

$$D_a = 2M_3 / 3M_2$$



$$D_v = 74.94$$

$$D_a = 66.08$$



$$D_v[1] = 128.04$$

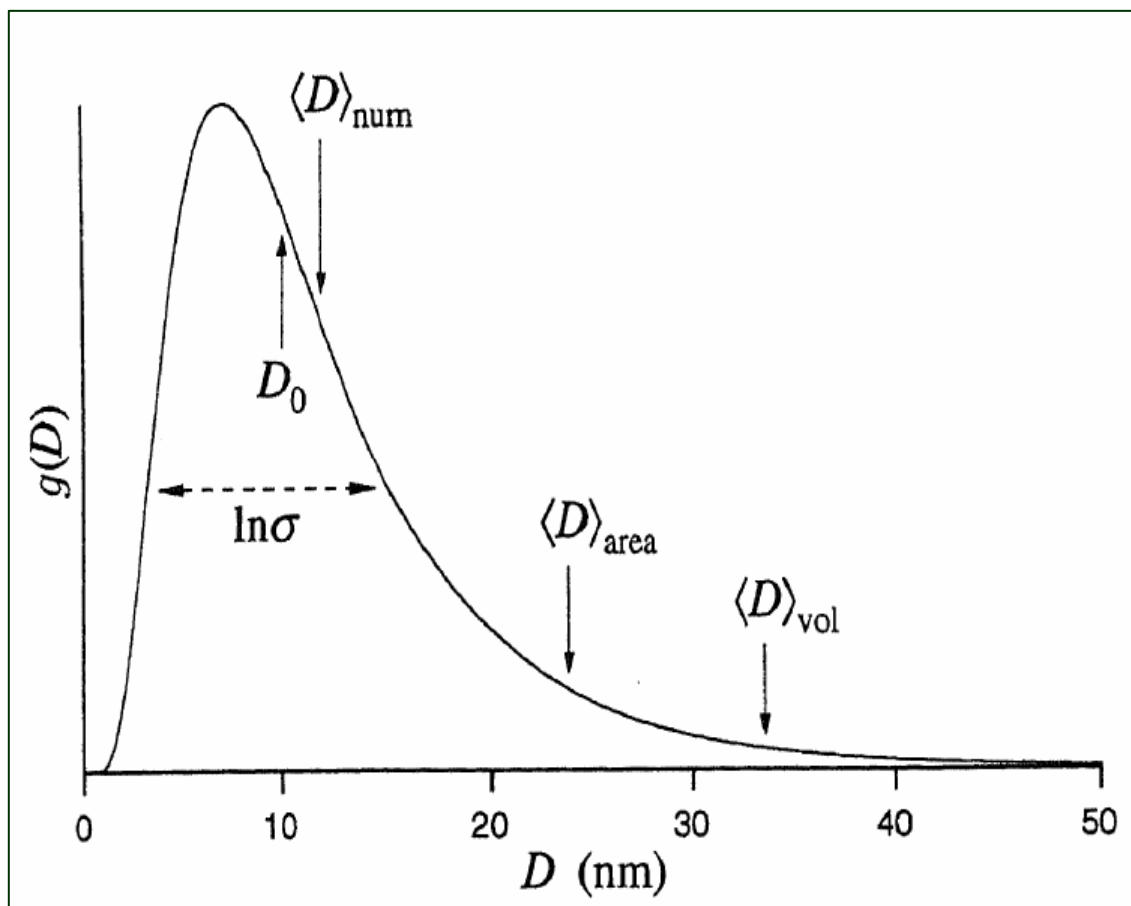
$$D_a[1] = 109.35$$

$$D_v[2] = 194.87$$

$$D_a[2] = 147.60$$

Подход к анализу РАСПРЕДЕЛЕНИЯ по размерам ОКР

методы В-Х: "volume weighted column length" (VWCL)
методы Фурье: "surface-weighted column length"
("area-weighted", SWCL)



Подход к анализу РАСПРЕДЕЛЕНИЯ по размерам ОКР - 2

Простой практический подход (в два этапа):

1) определяем $\langle D_v \rangle$ и $\langle D_a \rangle$ (например, посредством ВХ и УА)

2) рассчитываем параметры распределения (D_0 , σ)

$$\langle L \rangle_{\text{area}} = \frac{2}{3} D_0 e^{(5/2) \ln^2 \sigma} \quad (\text{spheres})$$

$$\langle L \rangle_{\text{vol}} = \frac{3}{4} D_0 e^{(7/2) \ln^2 \sigma} \quad (\text{spheres})$$

Пример упрощенного подхода

[*Sanchez-Bayo et al., Acta Mater., 54, 1 (2006)*]:
ширина распределения просто связывается с параметром η
(pseudo-Voigt mixing)

$$\sigma = \sqrt{-\ln \frac{(2.114 + 0.694\eta_e)^2}{(1.344 + 11.488\eta_e)}}$$

- 1) **Чем шире распределение, тем больше доля Лоренцевой компоненты в профильной функции**
- 2) **чистый Гаусс ($\eta=0$)
не соответствует никакому физическому распределению!!!**
- 3) **чистый Лоренц ($\eta=1$): $\sigma = 0.698$
если σ выше \rightarrow «superlorentzian»
*[аналогично, мультимодальное распределение]***

А что насчет микронапряжений?

тоже существует два возможных определения (усреднения)

\tilde{e} ← из метода Вильямсона-Холла

$\langle e^2 \rangle$ ← из метода Уоррена-Авербаха

соответствие между ними - еще более запутанное,
чем для $\langle D_v \rangle$ и $\langle D_a \rangle$

Микроструктурные параметры «для адептов метода Ритвельда»

"Size-strain parameters can be extracted directly from Rietveld peak profile parameters, with some thought"

P. Woodward

Gaussian part: $\Gamma^2 = U \operatorname{tg}^2\theta + V \operatorname{tg}\theta + W + P/(\cos^2\theta)$
(modified Cagliotti law)

Lorentzian part: $\Gamma = X/(\cos\theta) + Y \operatorname{tg}\theta$

*Важно: нет общепринятого обозначения для профильных коэффициентов:
(разное ПО может «менять местами» X&Y
также могут появляться / исчезать дополнительные множители (8ln2 и т.п.)*

Можно извлечь “Gaussian size” & “Lorentzian size”

Как их скомбинировать?

Решение (источник – описание к программе «DDM»):

$$D_V = 1/\beta_S, \quad D_A = 1/2\beta_{SL},$$

$$e = \beta_D/4,$$

$$\beta_S = [2\beta_{SL} + (\beta_{SL}^2 + 9\beta_{SG}^2)^{1/2}]/3,$$

$$\beta_D = [2\beta_{DL} + (\beta_{DL}^2 + 9\beta_{DG}^2)^{1/2}]/3,$$

$$\beta_{SL} = (Y - Y_s)\pi^2/360\lambda,$$

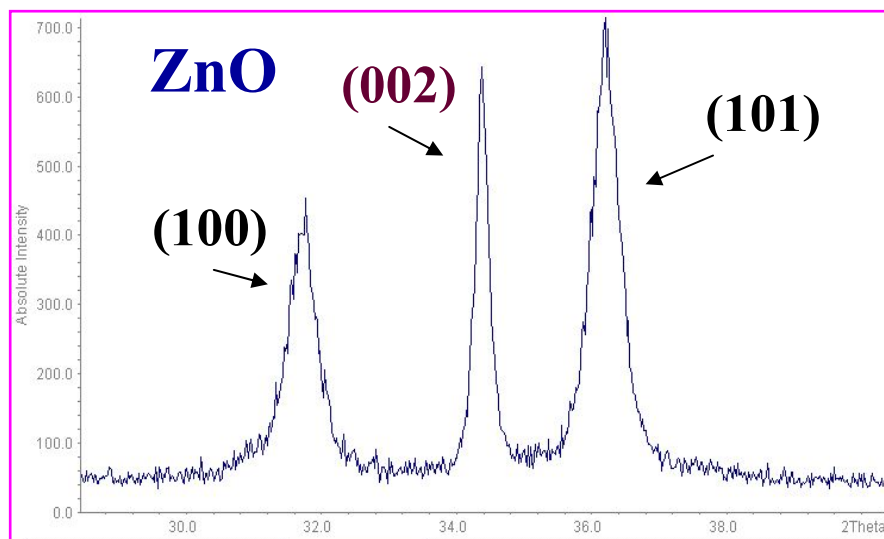
$$\beta_{DL} = (X - X_s)\pi^2/360,$$

$$\beta_{SG} = [(Z - Z_s)/\pi\ln 2]^{1/2}\pi^2/360\lambda,$$

$$\beta_{DG} = [(U - U_s)/\pi\ln 2]^{1/2}\pi^2/360,$$

Анизотропное уширение рефлексов

иногда отражает анизотропную форму ОКР



“nanorods”

Моделировать – сложно

- разложение по сферическим гармоникам
- модель Stephens (anisotropic *strain*)

Анизотропия микронапряжений: модель Стефенса

иногда называется «**tensor broadening model**»

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L$$

↑
уточняемые параметры

*P.W. Stephens,
J. Appl. Cryst., 32, 281 (1999)*

достоинство подхода:
число уточняемых
параметров зависит
от сингонии!!!

Table 1. Restrictions on anisotropic strain parameters for the seven crystal systems

Those S_{HKL} not listed in the last column must be zero.

Crystal system	Restrictions on metric parameters	Anisotropic strain parameters
Cubic	$A = B = C, D = E = F = 0$	$S_{400} = S_{040} = S_{004}, S_{220} = S_{202} = S_{022}$
Tetragonal	$A = B, D = E = F = 0$	$S_{400} = S_{040}, S_{202} = S_{022}, S_{004}, S_{220}$
Orthorhombic	$D = E = F = 0$	$S_{400}, S_{040}, S_{004}, S_{220}, S_{202}, S_{022}$
Monoclinic	$D = F = 0$	$S_{400}, S_{301}, S_{220}, S_{202}, S_{121}, S_{103}, S_{040}, S_{022}, S_{004}$
Trigonal (<i>R3 etc.</i>)	$A = B = C, D = E = F$	Rhombohedral indices: $S_{400} = S_{040} = S_{004}, S_{220} = S_{202} = S_{022},$ $S_{211} = S_{121} = S_{112},$ $S_{310} = S_{130} = S_{301} = S_{103} = S_{031} = S_{013}$
Hexagonal, trigonal (<i>P3 etc.</i>)	$A = B = F, D = E = 0$	Hexagonal indices: $S_{400} = S_{040} = S_{310}/2 = S_{130}/2 = S_{220}/3,$ $S_{202} = S_{022} = S_{112}, S_{004},$ $S_{301}/2 = -S_{031}/2 = S_{211}/3 = -S_{121}/3$
Triclinic		All 15 S_{HKL} allowed

На дворе XXI век...

Suggesting the use of the Scherrer, WH or WA methods in 2011 is like suggesting the use of a typewriter to send an email...

[Matteo Leoni]

Наиболее современный подход:

Whole Powder Pattern Modeling (WPPM)

see e.g. M.Leoni, P.Scardi, *J. Appl. Cryst.*, 37, 629 (2004)

“PM2K”

поддерживает две возможности:

- аналитическая форма распределения (LN, Г)
- распределение как “гистограмма”

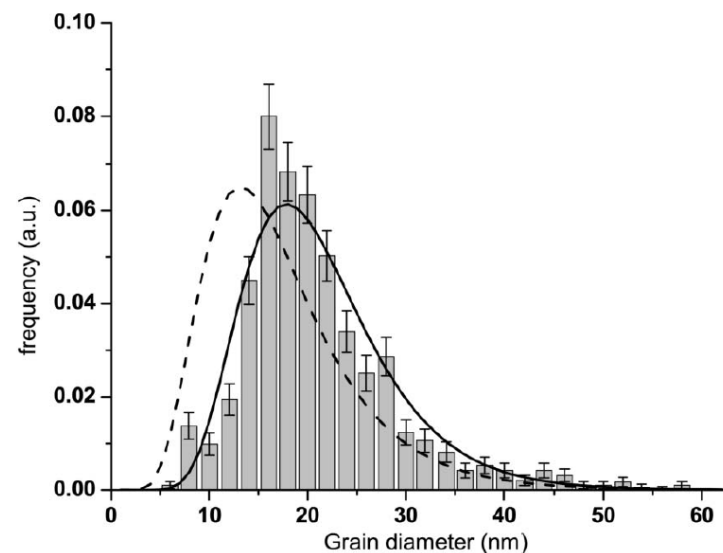


Figure 1
Grain diameter distribution obtained by: TEM analysis (Armstrong *et al.*, 2004) (histogram), WPPM (line) and WPPF + WA analysis (dashed line).

WPPM

PM2K tutorial

```
PM2K interface
File Edit Session Watch View Help
Session Start job Iterate Stop iter End job Out to Inp Clear graphs Get init files Get output files
Iteration 0 of 0; step 0 of 0.
Input Output Minimization objects Parameters
loadData("Tutorial1.raw", WPPM())/*load data */
enableFileFit() //enable output of results as a .fit file
addWavelength(wl1, 1.0) // add CuKα1, with weight 1
addWavelength(wl2,0.475) // add Cu Ka2,with weight 0.475

addPhase(abc,abc, abc, 90, 90,90) // add cubic phase with u

// add profile components due to instrument, domain size and dislocations
convolveFourier(CagliotiUVWabc(U,V, W, a, b, c))

// domain shape and size distribution: lognormal mean (mu)
// and variance (sigma)
convolveFourier(SizeDistribution("sphere","lognormal",!mu 4.0e+000 min 0.01
par!dave:-exp(mu+sigma^2/2); /* (arithmetic) mean size*/
par!sd:=(exp(2*mu+sigma^2)*(exp(sigma^2)-1))^1/2; /*standarddeviation*/

// dislocations (Wilkins model)
Aedge = 2.65280E-01 // Ae,Be,As,Bsfor alpha Fe (bcc)
Bedge = -3.55950E-01
Ascraw = 3.07288E-01
Bscrew = -8.19979E-01
convolveFourier(Wilkins(rho, Re,Aedge,Bedge,Ascraw,Bscrew,mixp, burgers))

// add peaks of bcc iron
addPeak( 1, 1, 0, I1 1.0e+003 min 0)
addPeak( 2, 0, 0, I2 5.0e+002 min 0)
```

явно задаются и уточняются
параметры распределения ОК

явно задается модель дислокаций

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ