



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

Влияние микроструктуры образца на
результаты дифракционного эксперимента.

Часть 2.

Текстурирование

Москва 2011. Курс для ФНМ МГУ.

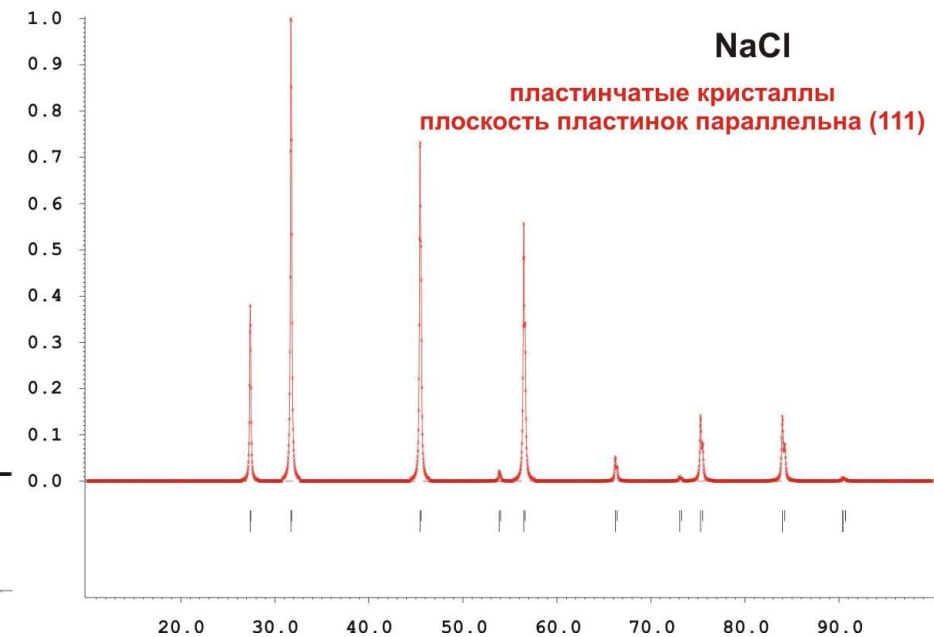
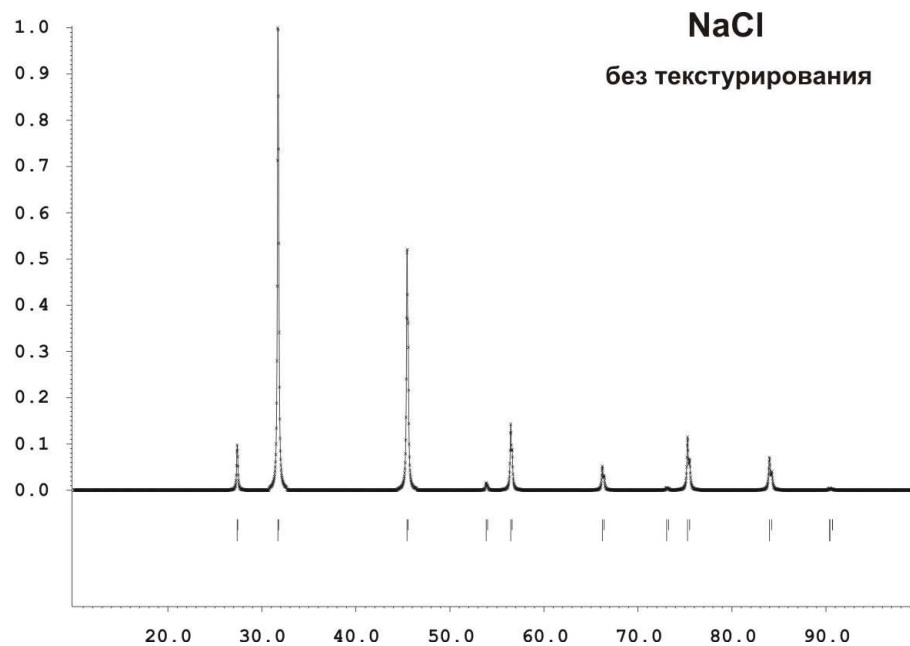
Содержание

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

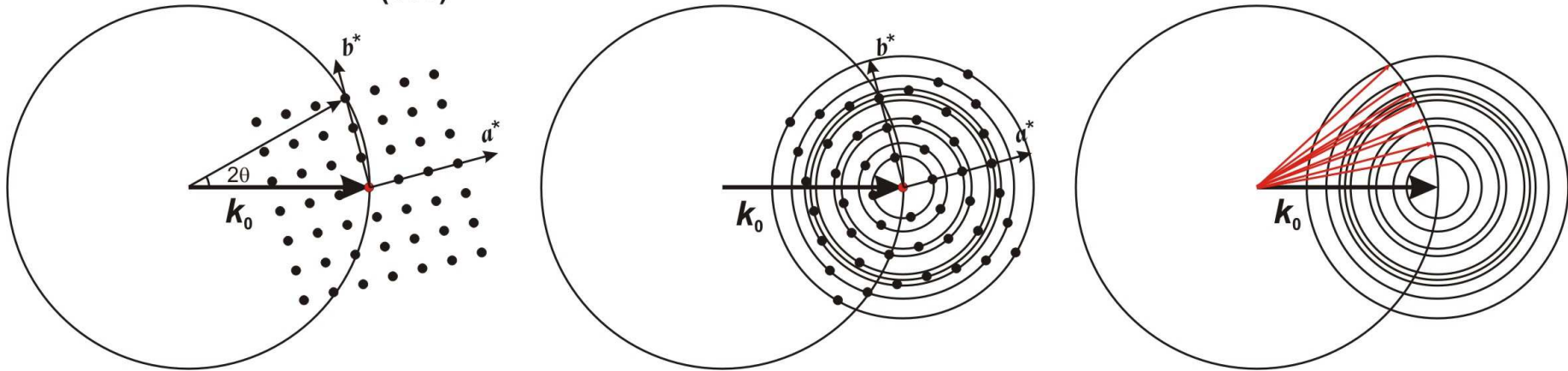
Текстурирование (текстура) – наличие преимущественной ориентации кристаллитов в образце

Текстурирование влияет на относительную интенсивность дифракционных максимумов



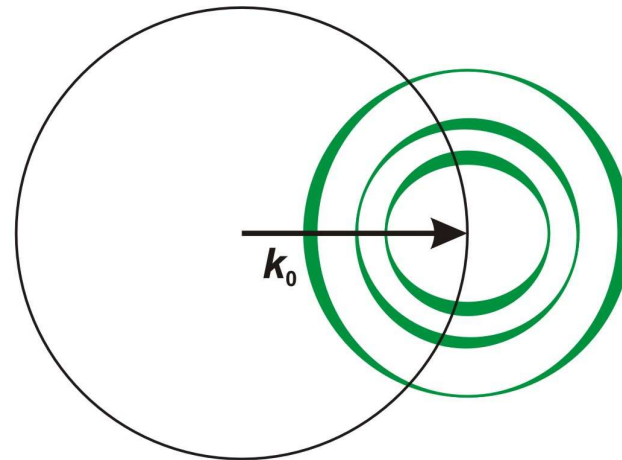
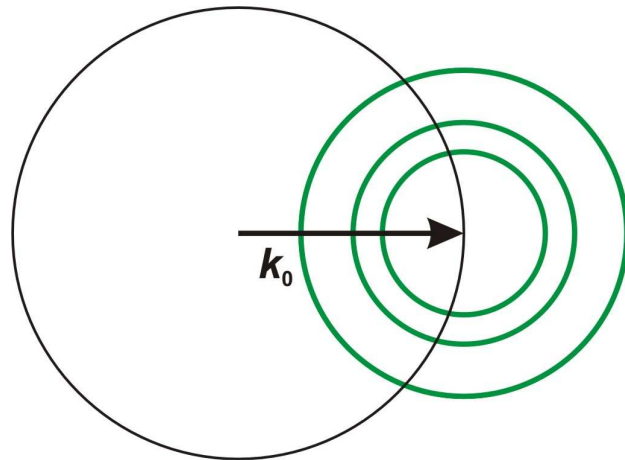
2. Математическое описание явления

Формирование дифрактограммы поликристаллического образца
(003)



Текстуры нет

Присутствует текстурирование

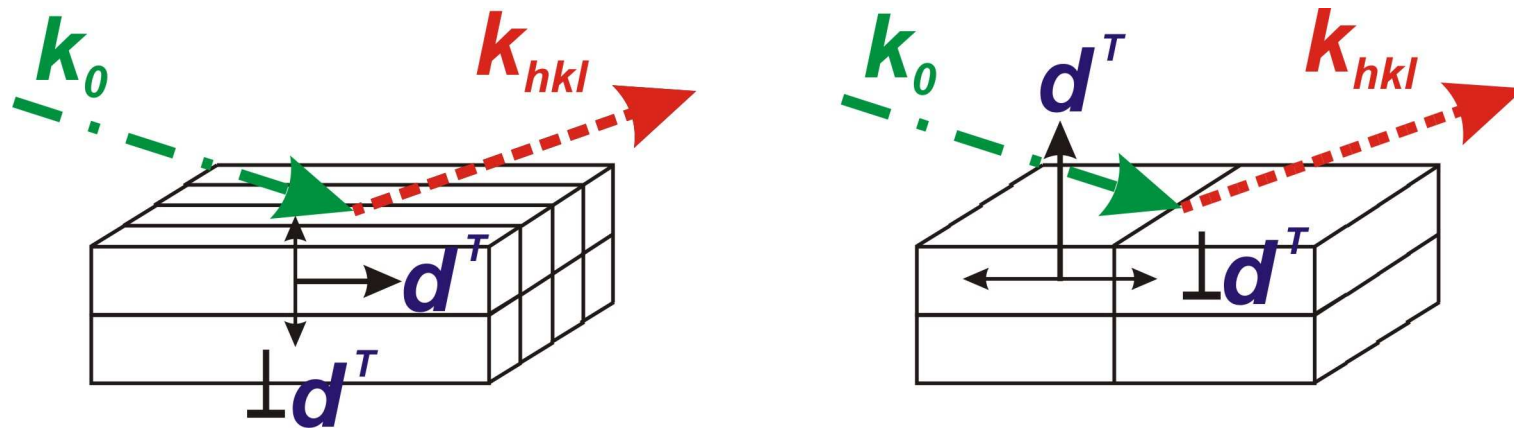


2. Математическое описание явления

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

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

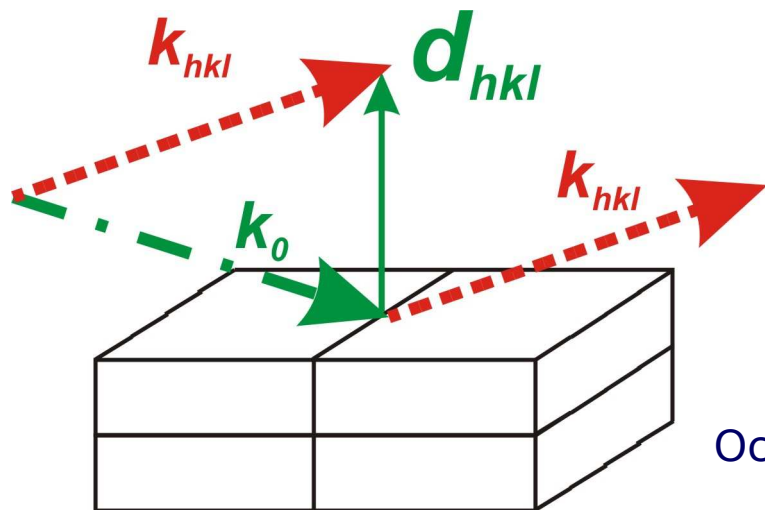
Два простейших случая: «игольчатые» и «пластинчатые» кристаллы:



Направление \mathbf{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

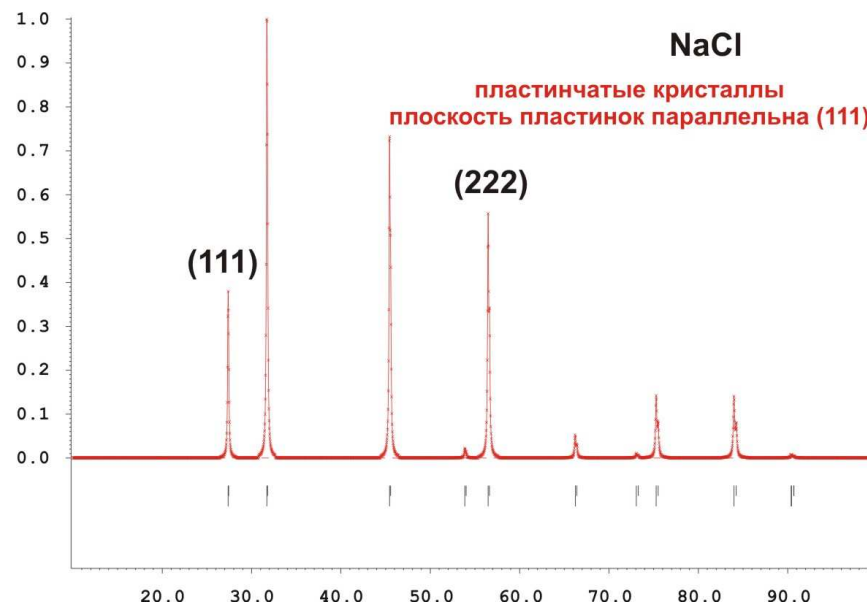
Основной эффект – для $\mathbf{d}_{hkl} \parallel \mathbf{d}^T$ и $\mathbf{d}_{hkl} \perp \mathbf{d}^T$

Пластинчатые кристаллы

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

Усиление рефлексов зоны [111]:

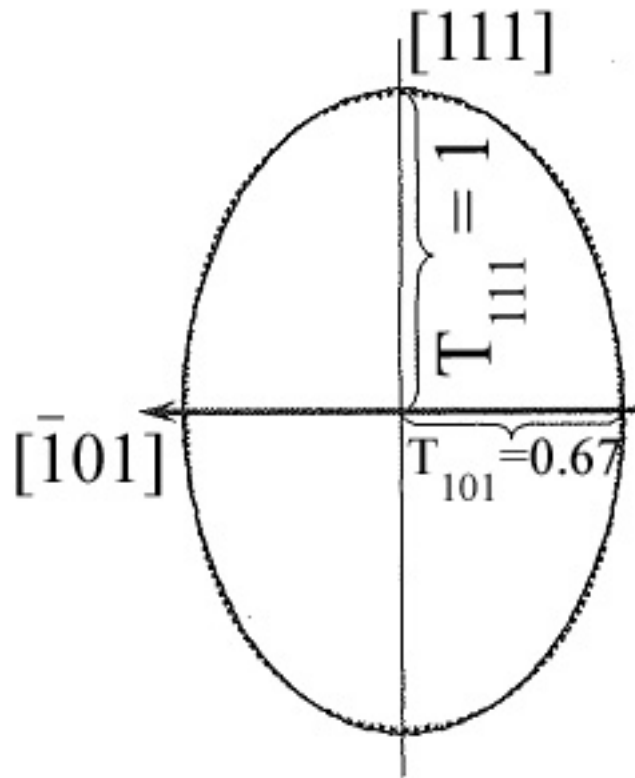
$$T_{111} > T_{110}$$



2. Математическое описание явления

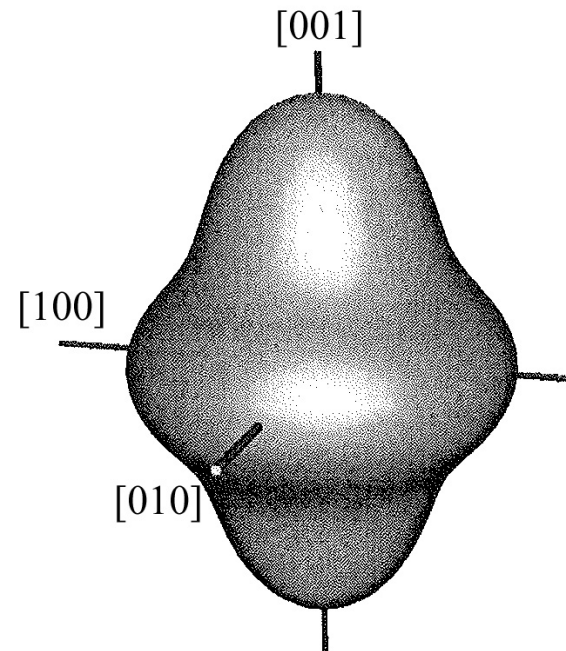
Более сложные случаи?

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

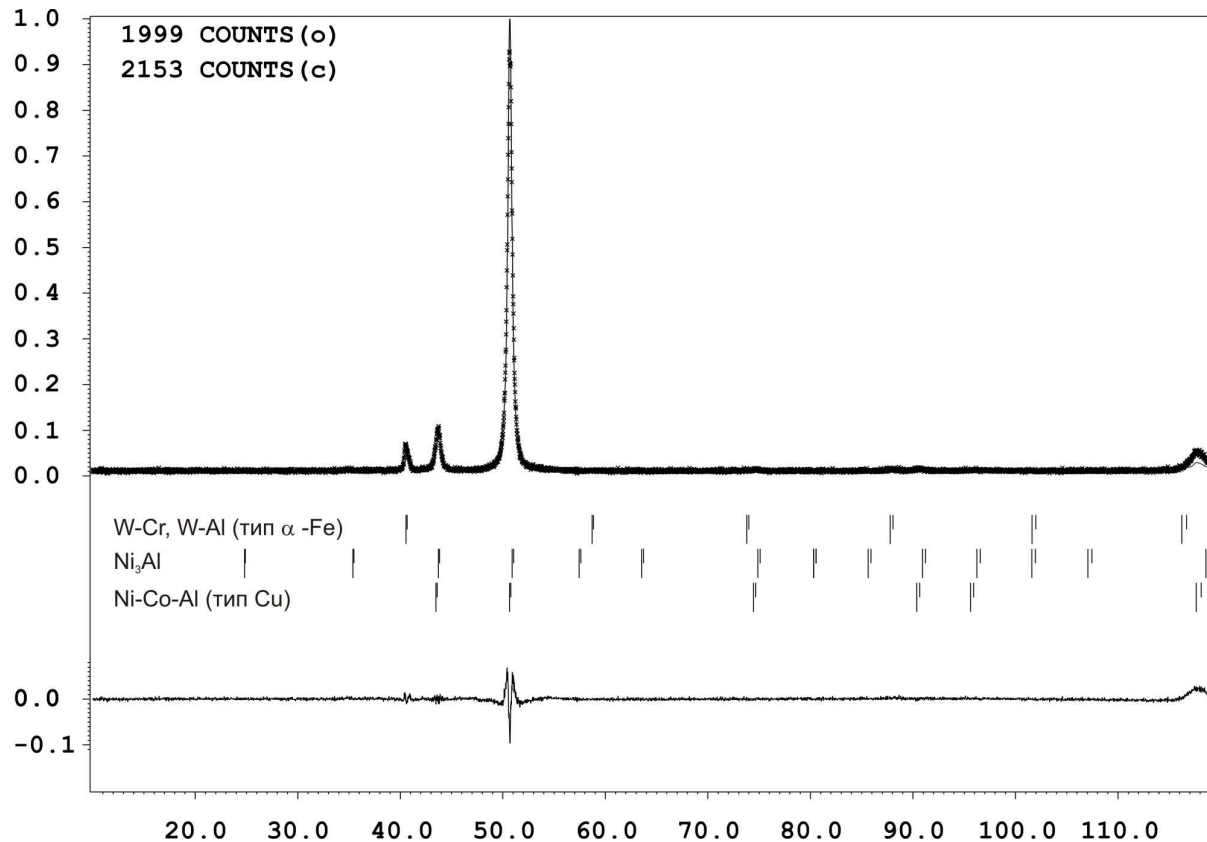
- градиент упругих сил (например, при прессовании, прокатке)
- температурный градиент (быстрая кристаллизация на холодной подложке)
- градиент электромагнитного поля (для ферромагнетиков)
- градиент электрических полей
- градиент химического потенциала

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**

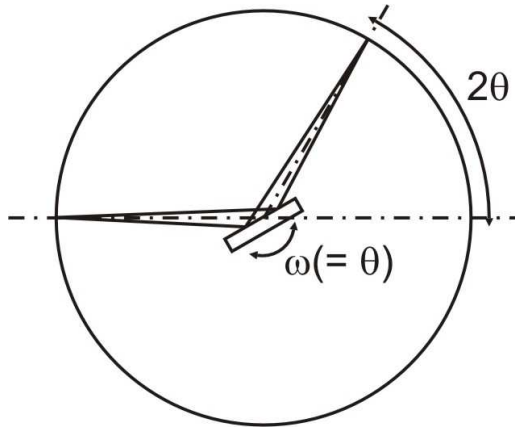


Сплав Al-Ni-Co:
(указано направление
текстурирования)

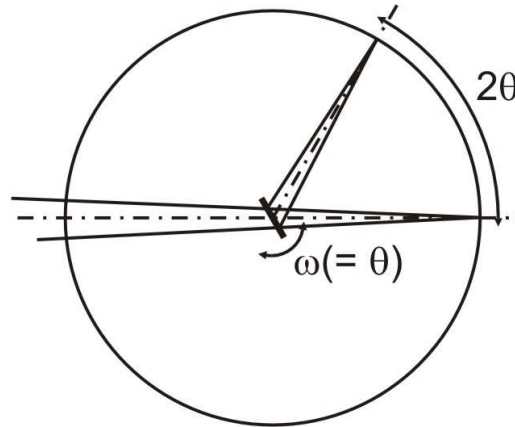
- 1) Ni-Co-Al ([001])
- 2) Ni₃Al ([111])
- 3) W-Cr-Al ([110])

3. Влияние геометрии съемки

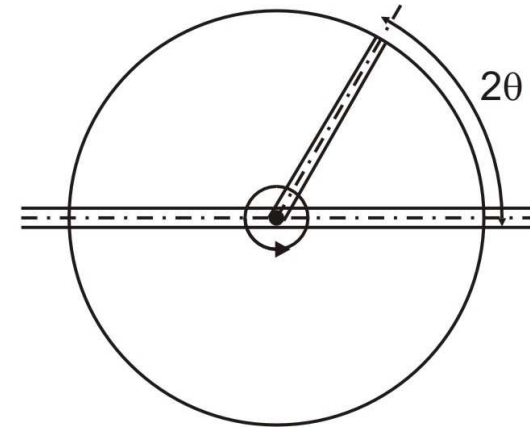
На отражение



На просвет



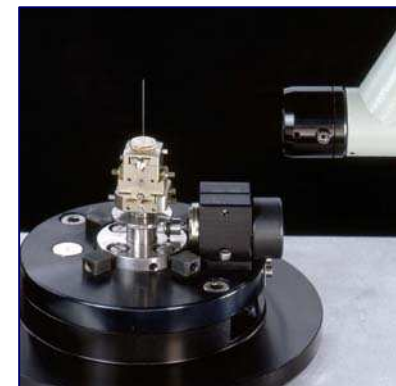
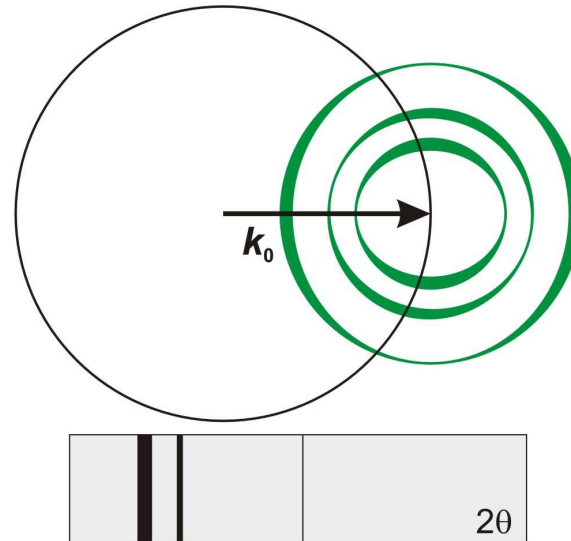
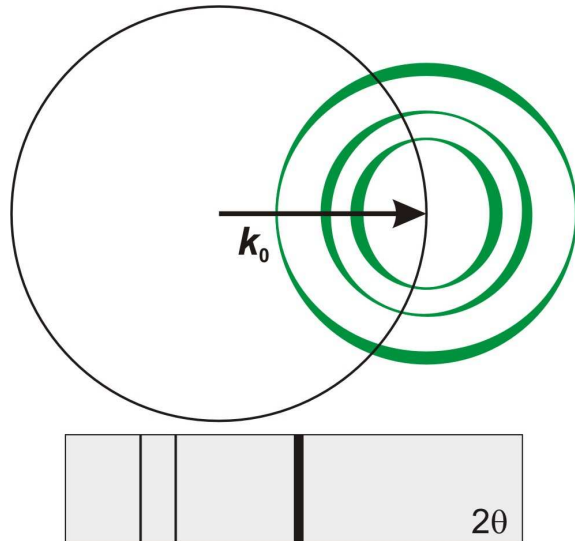
Дебая-Шеррера



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

Стандартный выбор: **функция Марча-Долласа**

(N – число симметрически эквивалентных рефлексов)

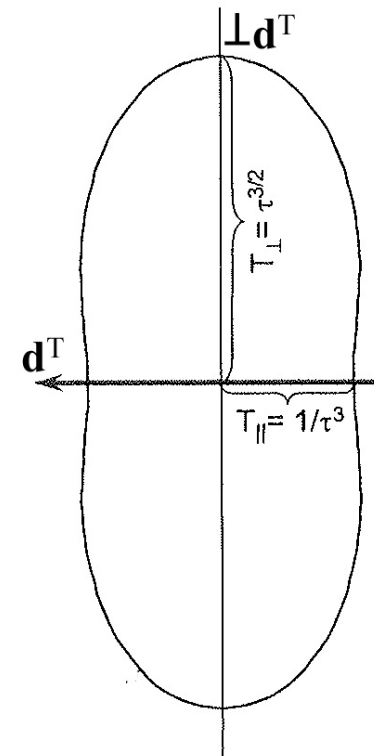
$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right)^{-3/2}$$

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 ☺

3. Учет текстурирования в полнопрофильном уточнении

Неприятности (2% случаев)

Двухосное и многоосное текстурирование

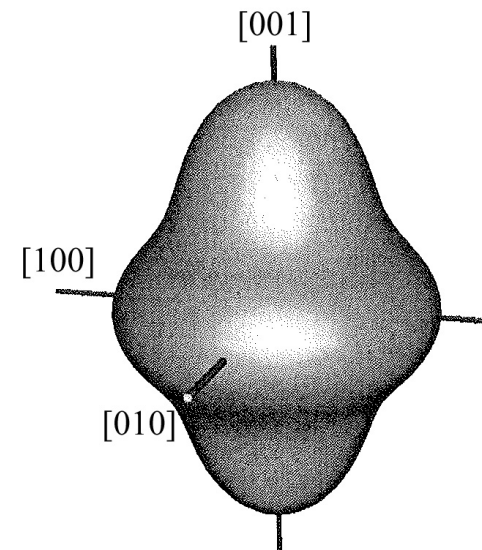
$$T_{total} = k_0 + \sum_{i=1}^{N_a} k_i T_i$$

- Суммирование с весами k_i для оси текстурирования i

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

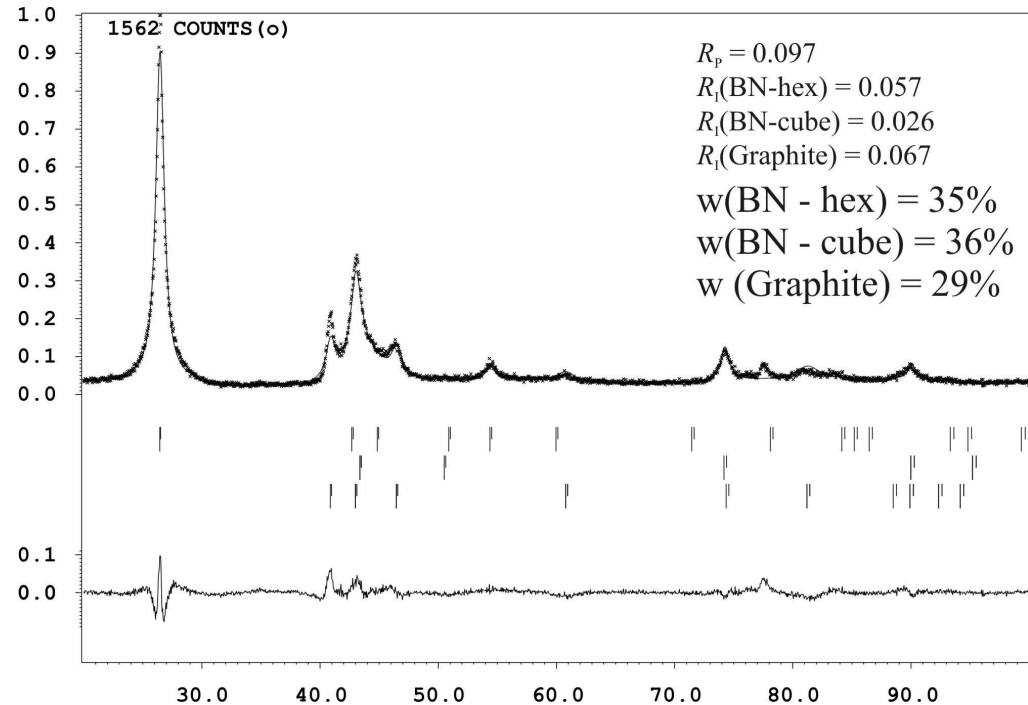
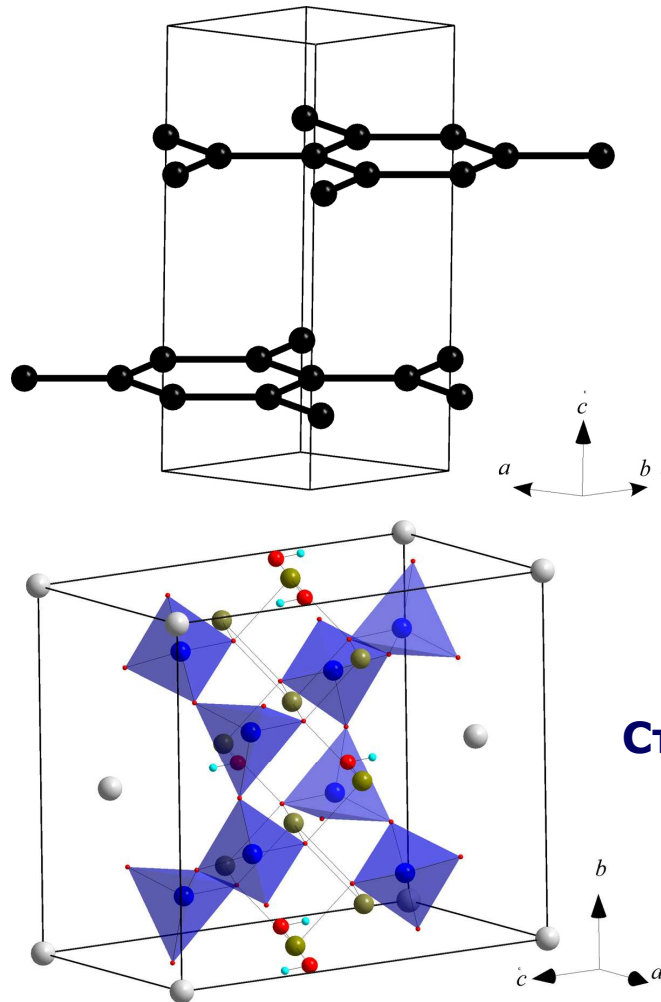
$$T(h) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l C_l^m k_l^m(h)$$

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]

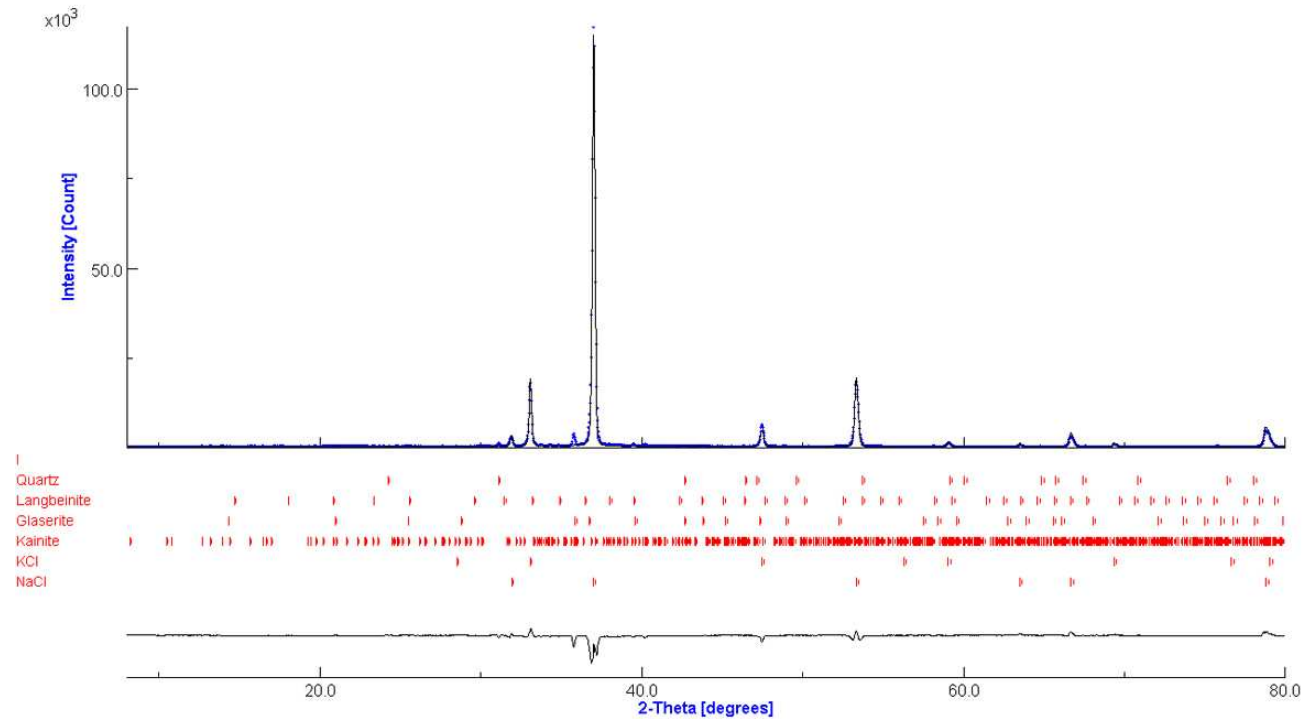
α - SiO₂ – [001] и т.п.

Руда NaCl/KCl

Текстурирование
основных фаз (001):

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

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



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

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

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

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

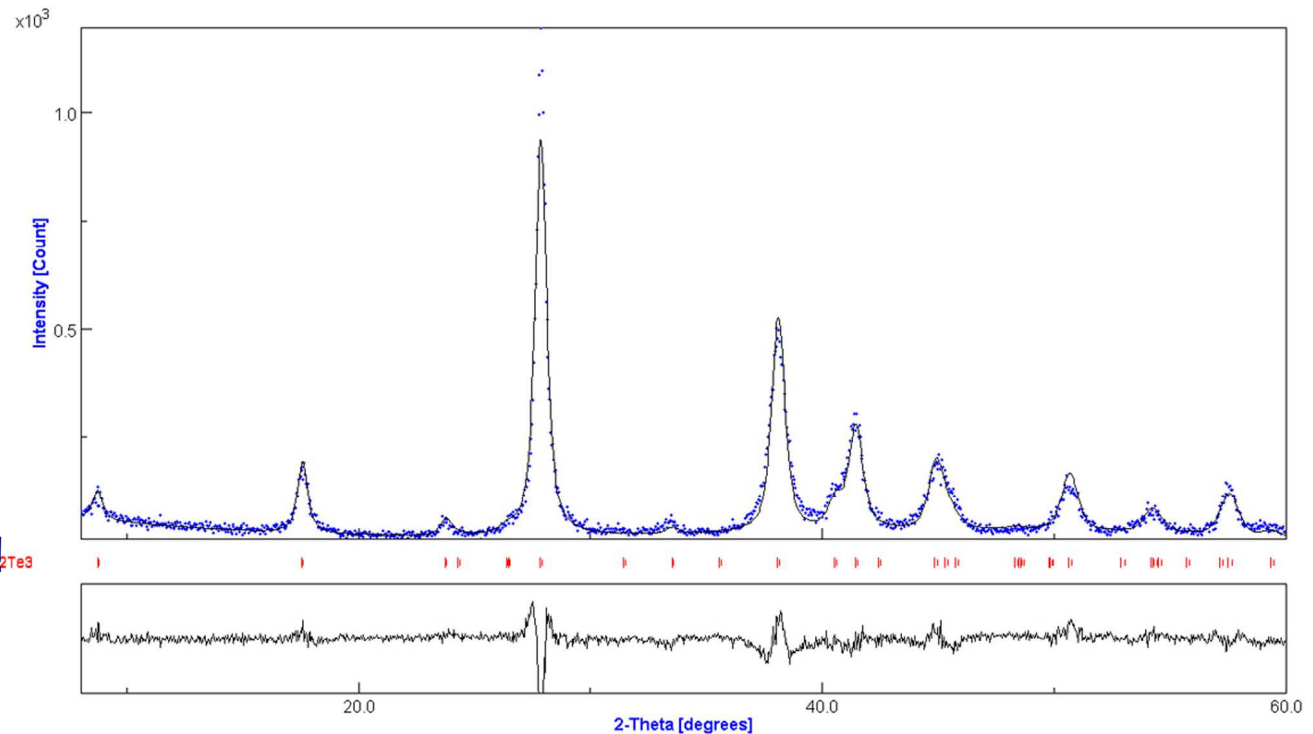
**Подобная текстура встречается в
прессованных образцах и плохо
измельченных природных объектах**

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



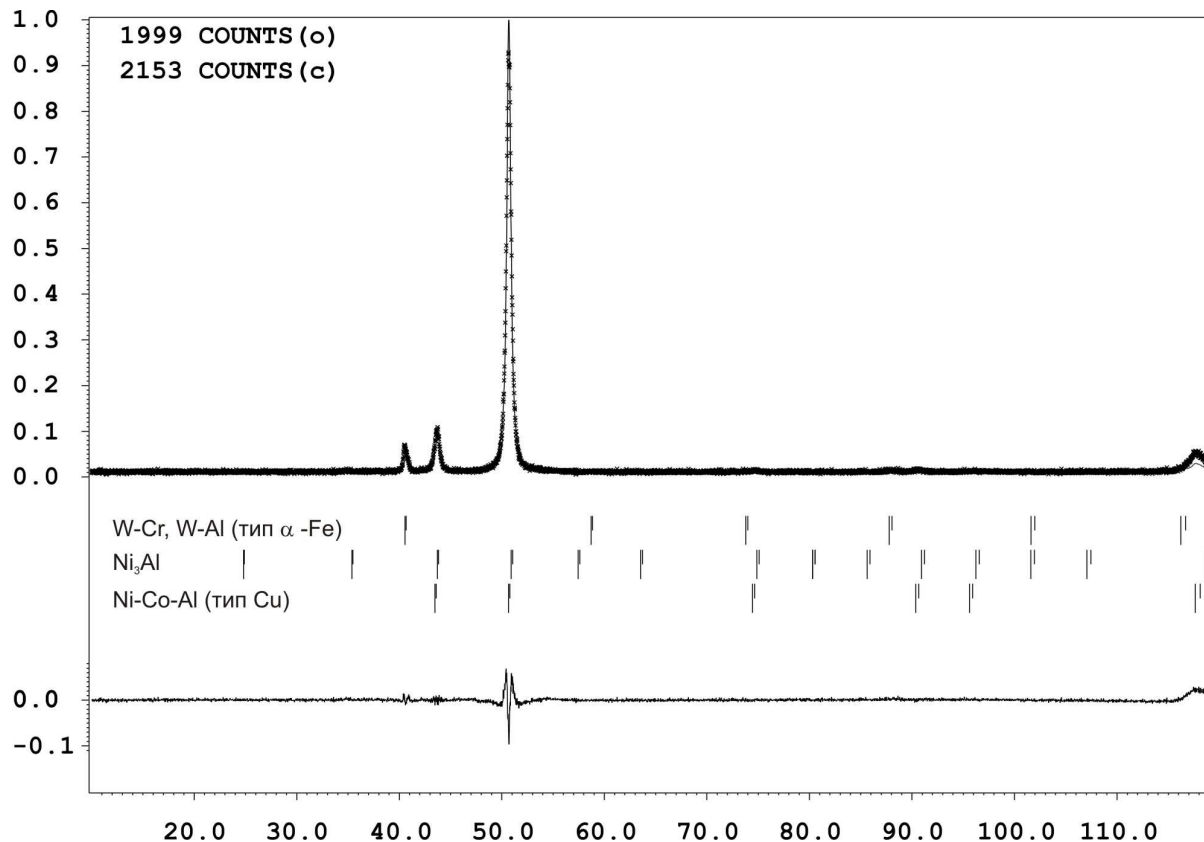
Наблюдается
текстура
(ось [001]) даже
для специально
истертых образцов!



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) Ni₃Al ([111])
- 3) W-Cr-Al ([110])

Корреляция
 τ /коэффициент
пропорциональности
около 0.99.

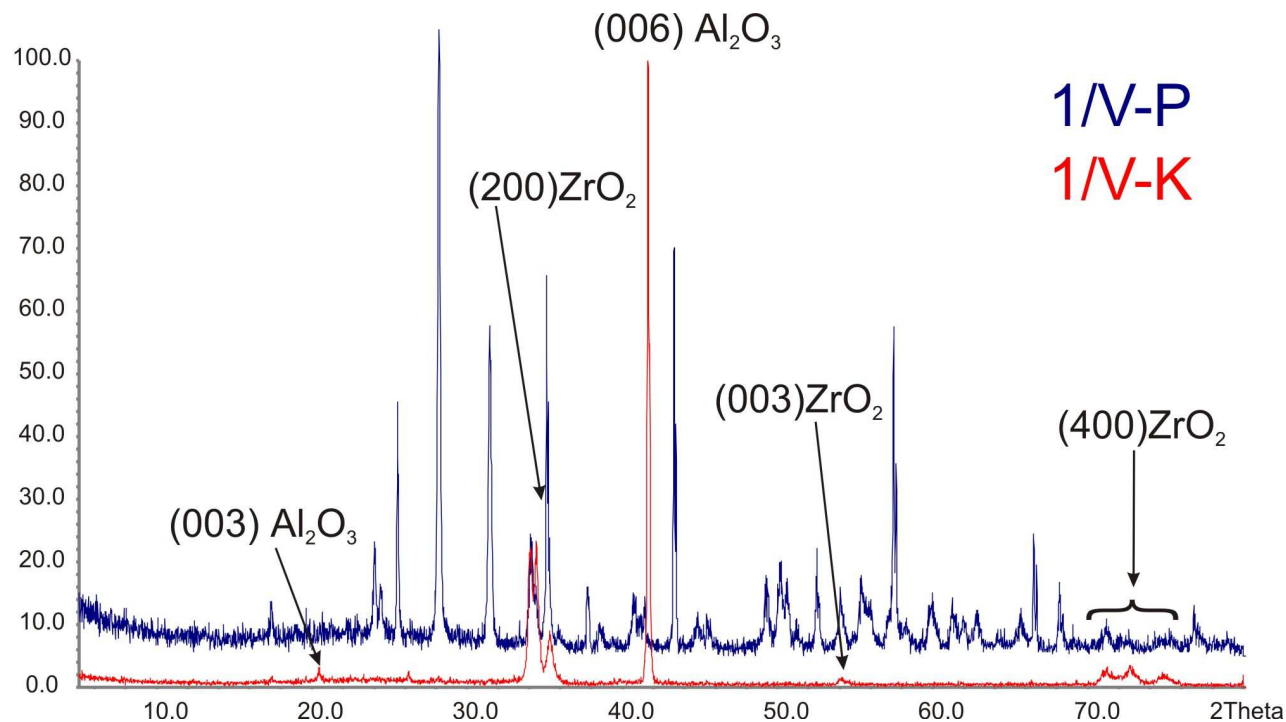


Нестабильное уточнение!

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.)



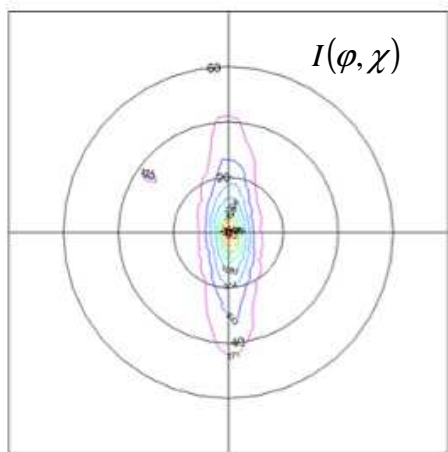
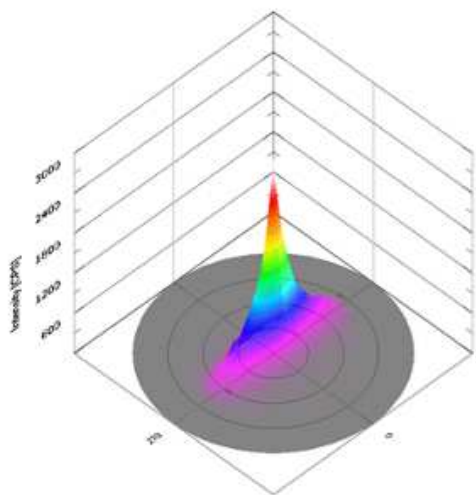
1/V-P
1/V-K

Текстура может
осложнить даже
качественный
фазовый анализ!

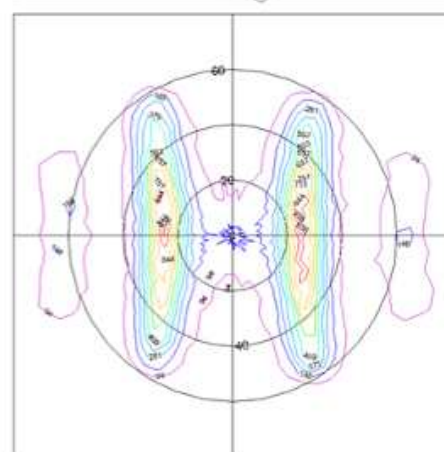
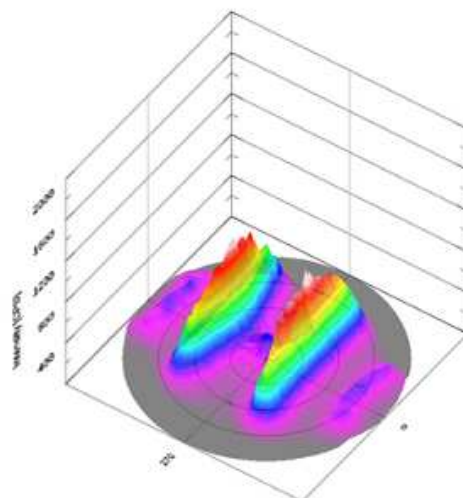
**Скол ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂
композита:
практически 100%
[001] ориентация
Al₂O₃ и
[100]_c – ZrO₂.**

4. Исследование текстуры образцов

Прямые полюсные фигуры:

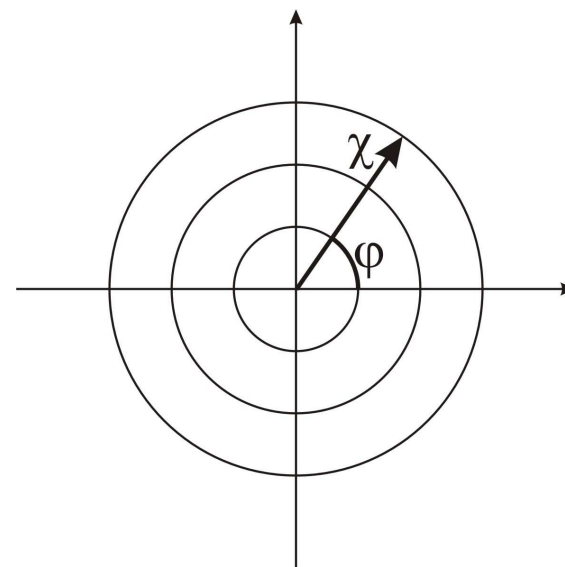


270
(001)



270
(101)

Обычно изображаются
в проекционных
координатах
(сходны с полярными):



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

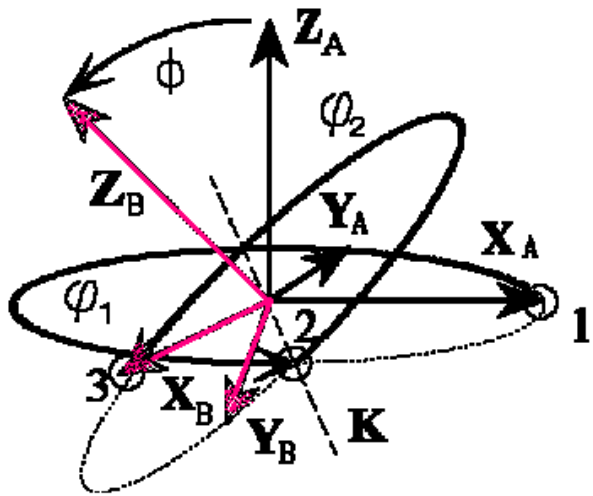
(Собственность НСМН БелГУ. Все права защищены)

4. Исследование текстуры образцов. ODF

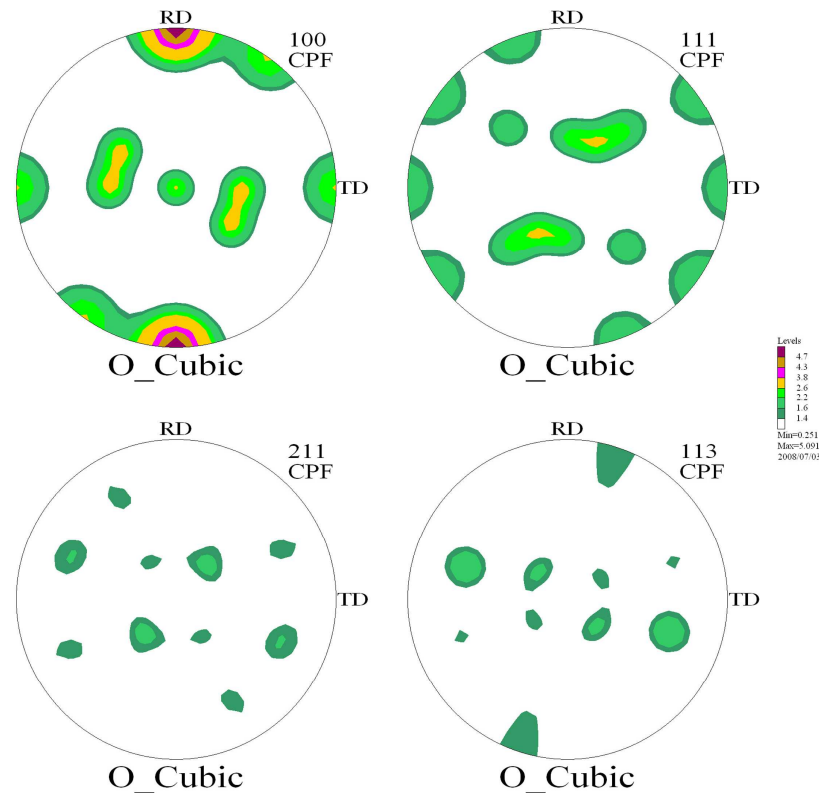
Введем понятие функции распределения ориентировок

(Orientation Distribution Function, ODF): $ODF(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = V_{\varphi_1, \Phi, \varphi_2} / \sum V$

Эйлеровские углы:



Тогда полюсные фигуры являются двумерными проекциями трехмерной функции ODF.

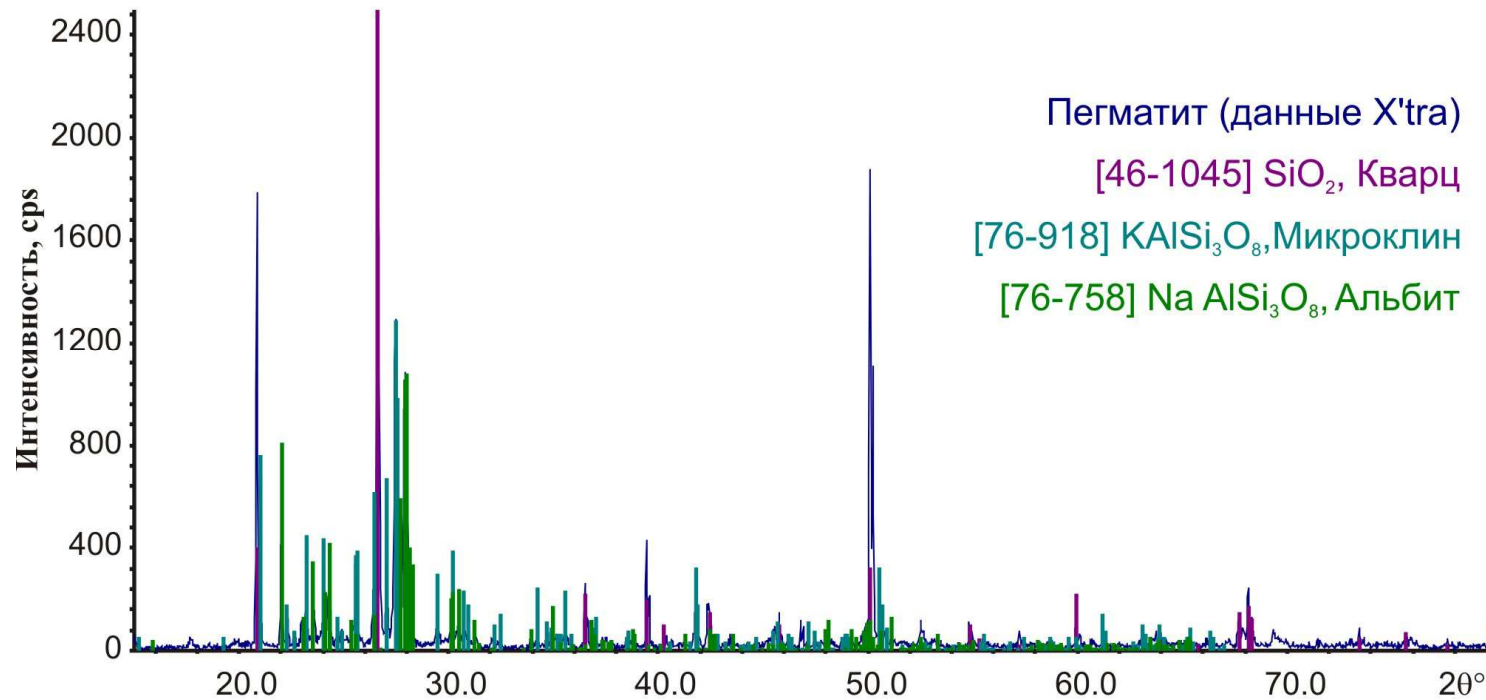


Есть целый ряд методов расчета ODF из данных полюсных фигур.

Программы:
BearTex, POPLA, LaboTex,
MulTex.

6. Некоторые практические аспекты проблемы

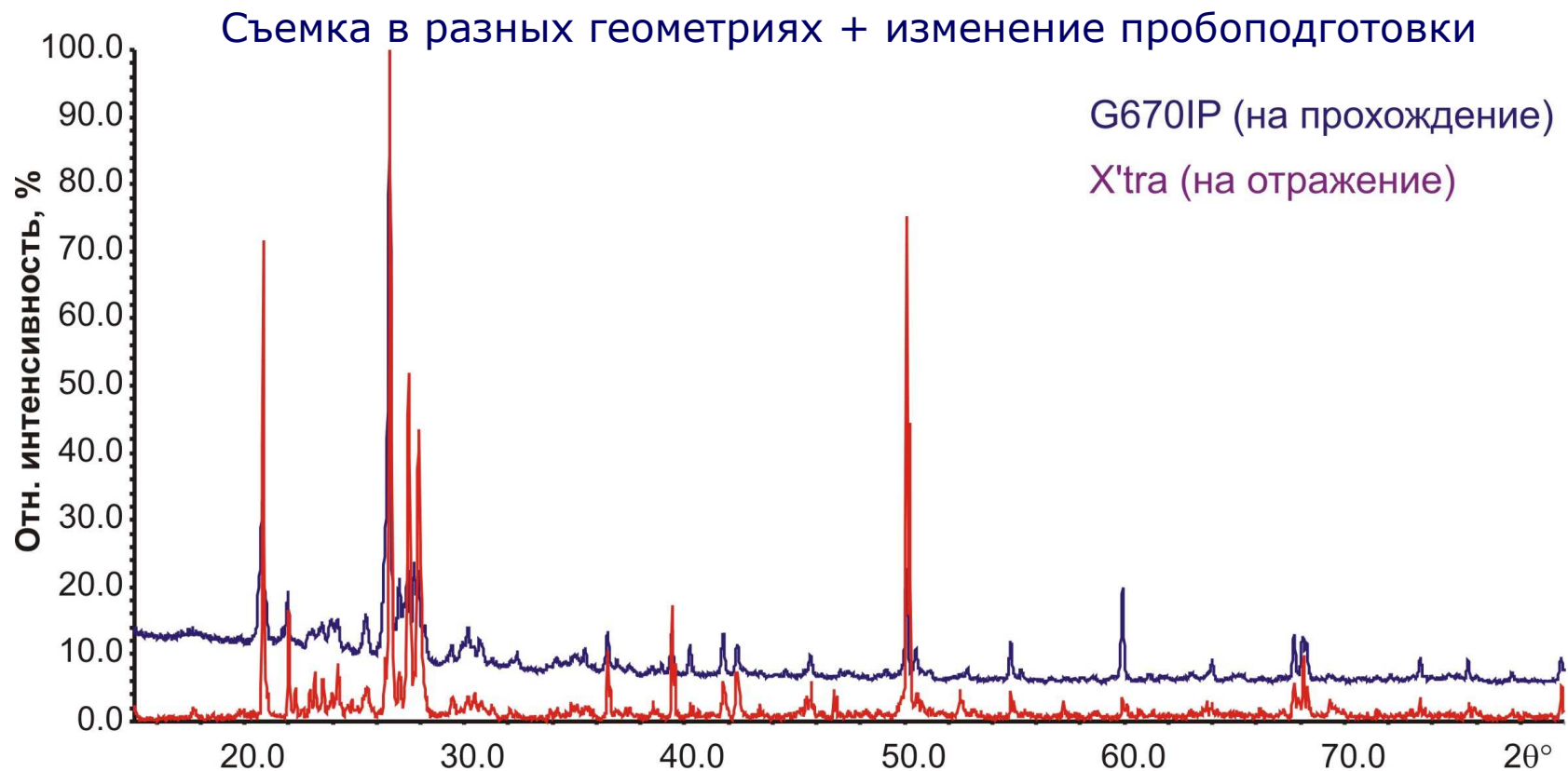
Пример: образец полевого шпата.



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

6. Некоторые практические аспекты проблемы

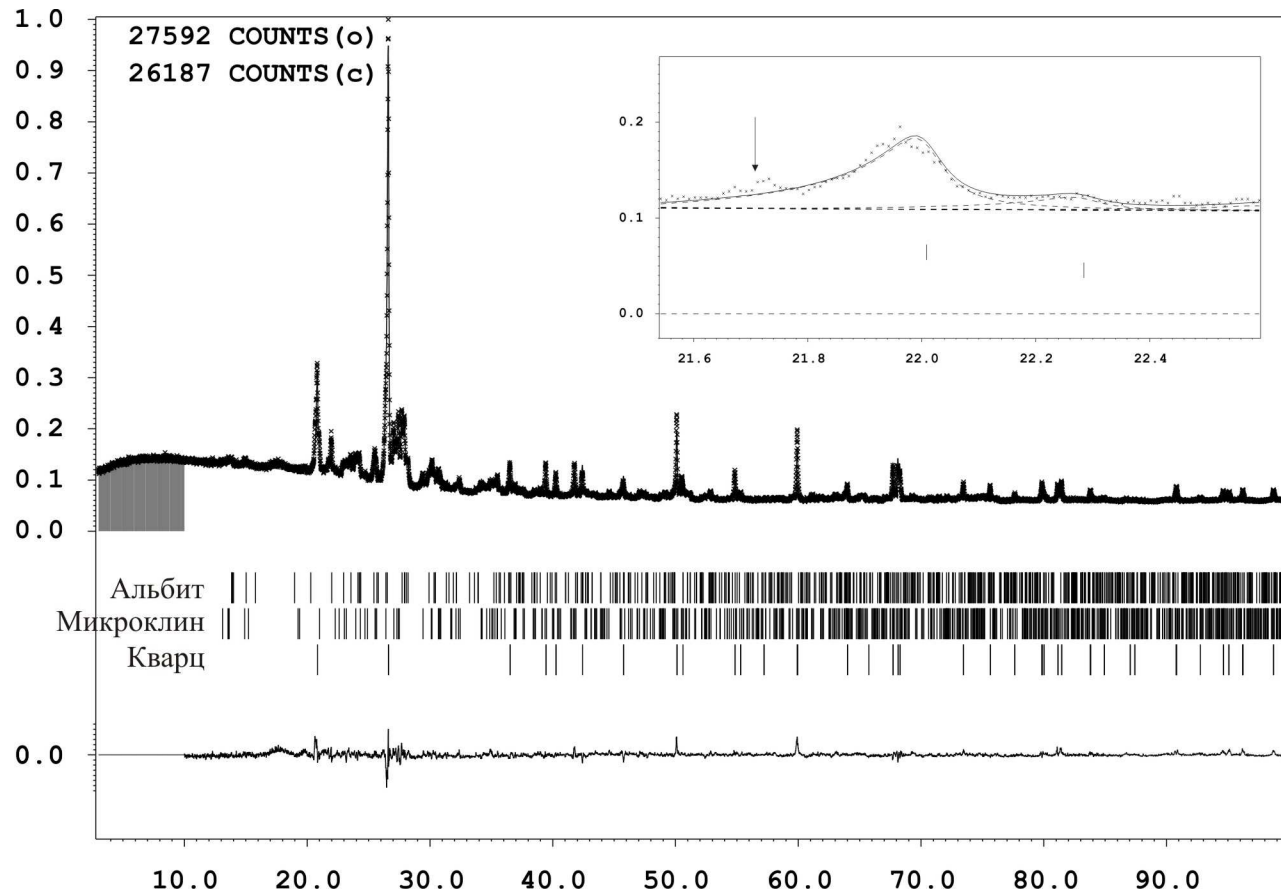


SiO ₂				
hkl	2θ _{PDF}	2θ _{exp}	I _{PDF}	I _{exp}
100	20.860	20.809	16	19
101	26.640	26.603	100	100
110	36.544	36.502	9	10
102	39.465	39.424	8	9
112	50.139	50.095	13	16

Отсутствие текстуры!
Проводим уточнение...

6. Некоторые практические аспекты проблемы

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!

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.