



Микроструктурные эффекты в порошковой дифракции и основные методы их описания

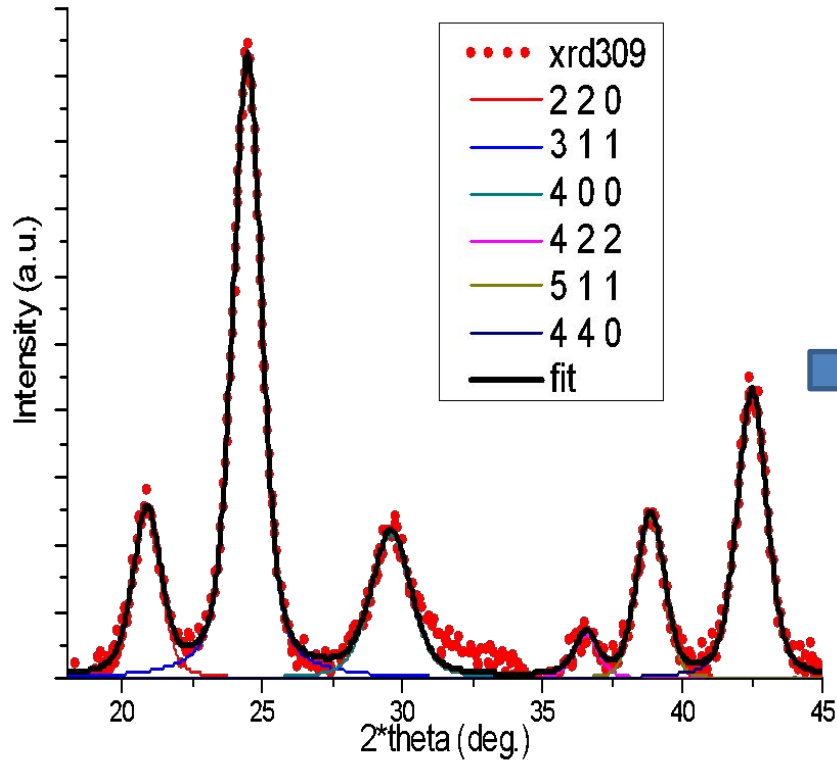
Дифракция нейтронов 2017

Докладчик:
Подчерзцев С.
Ю.

15.06.2017

Гатчина

Общие сведения



1. **Фазовый анализ**
2. Анализ **интенсивностей** пиков, $I(F^2) \rightarrow$ **структура** (Ритвельд, PDF)
3. Анализ **формы** пиков $\rightarrow$ **морфология частиц**

Рассеяние на кристаллах конечных размеров

Функция формы образца

$$g(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{Внутри кристалла} \\ 0 & \text{За его пределами} \end{cases}$$

$$\Rightarrow G(\vec{s}) = FT\{g(\vec{r})\}$$

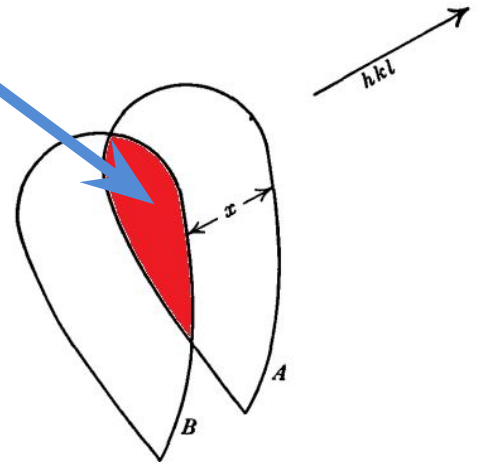
Функция автокорреляционной функции:

$$G^2(\vec{s}) = FT\{g(\vec{r}) \otimes g(\vec{r})\}$$

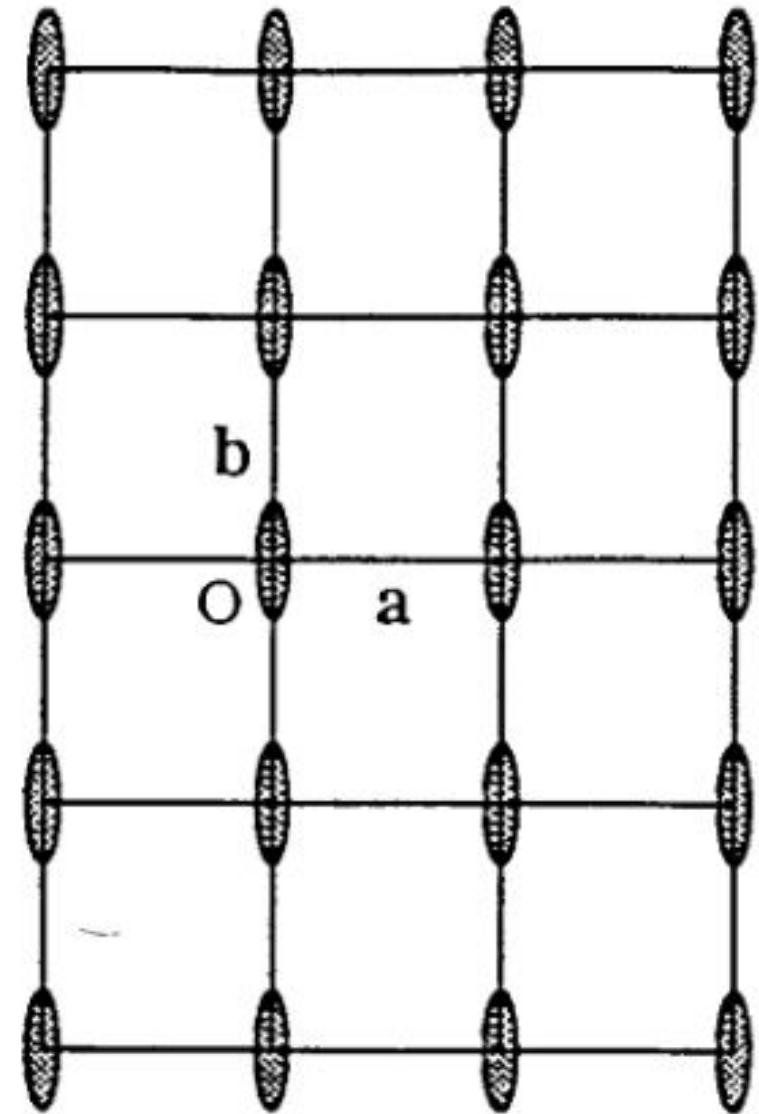
$$V \cdot A^s(\vec{r}) = \int g(\vec{u})g(\vec{r} + \vec{u})d\vec{u}$$

$$G^2(\vec{s}) = V \cdot FT\{A_s(\vec{r})\}$$

$$I(\vec{s}) \approx \frac{N}{VV_c} F(\vec{s})F^*(\vec{s}) \sum_{\vec{H}} G^2(\vec{s} - \vec{H})$$



Рассеяние на кристаллах конечных размеров



$$\sum_{\vec{H}} G^2(\vec{s} - \vec{H}) \rightarrow G_H^2(\Delta\vec{s}) = G^2(\Delta\vec{s})$$

G определяет форму профиля дифракционного пика, а также **является одинаковым для всех узлов обратного пространства**

Ширина пиков анизотропна с направлением в обратном пространстве

Ширина пиков в координатах 2θ увеличивается как $\cos(\theta)^{-1}$

Рассеяние на реальных кристаллах

Наличие дефектов: средняя структура + структурный фактор конкретной ячейки

$$I(\vec{s}) \approx \sum_n \left(\sum_m F_m F_{m+n}^* \right) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_n}$$

$F_m = E_{\text{стр}}(\vec{s})$ структурный фактор m-ой ячейки

$p_n(\vec{R}_n, \vec{s}) = \langle F_m F_{m+n}^* \rangle$ нет зависимости от m, однако есть зависимость от $\vec{s}$

Количество членов во внутренней сумме определяется как $V_A(\vec{R}_n)/V_c$, тогда интенсивность можно переписать как:

$$I(\vec{s}) = \frac{V}{V_c} \sum_n A_s(\vec{R}_n) \langle F_m F_{m+n}^* \rangle e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_n} = N \sum_n A_s(\vec{R}_n) p_n(\vec{R}_n, \vec{s}) e^{2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_n}$$

Диффузное рассеяние

Средний структурный фактор
кристалла

$$F = \langle F \rangle = 1 / N \sum_m F_m$$

Локальные флуктуации $\phi_n = F - F_m$

$$p_n = F^2 + \langle \phi_m \phi_{m+n}^* \rangle = F^2 + \Phi_n$$

$$I(s) = NF^2 \sum_n A_s(R_n) e^{2\pi i s R_n} + N \sum_n A_s(R_n) \Phi^2 e^{2\pi i s R_n}$$

$$= \frac{NF}{VV_c} \sum_{\substack{\mathbb{X} \\ H}} G^2(s - H) + N \sum_n \Phi_n e^{2\pi i s R_n}$$



I_{Bragg}



I_{Diffuse}

Кристаллы с напряжениями

Для «напряженного» кристалла
структурный фактор m-ой ячейки $F_m = Fe^{2\pi i s u_m}$

Определим $A_D(\vec{R}_n, s) = \left\langle e^{2\pi i s (u_m - u_{m+n})} \right\rangle$

Тогда интенсивность $I(s) = NF^2 \sum_n A_s(\vec{R}_n) A_D(\vec{R}_n, s) e^{2\pi i s R_n}$

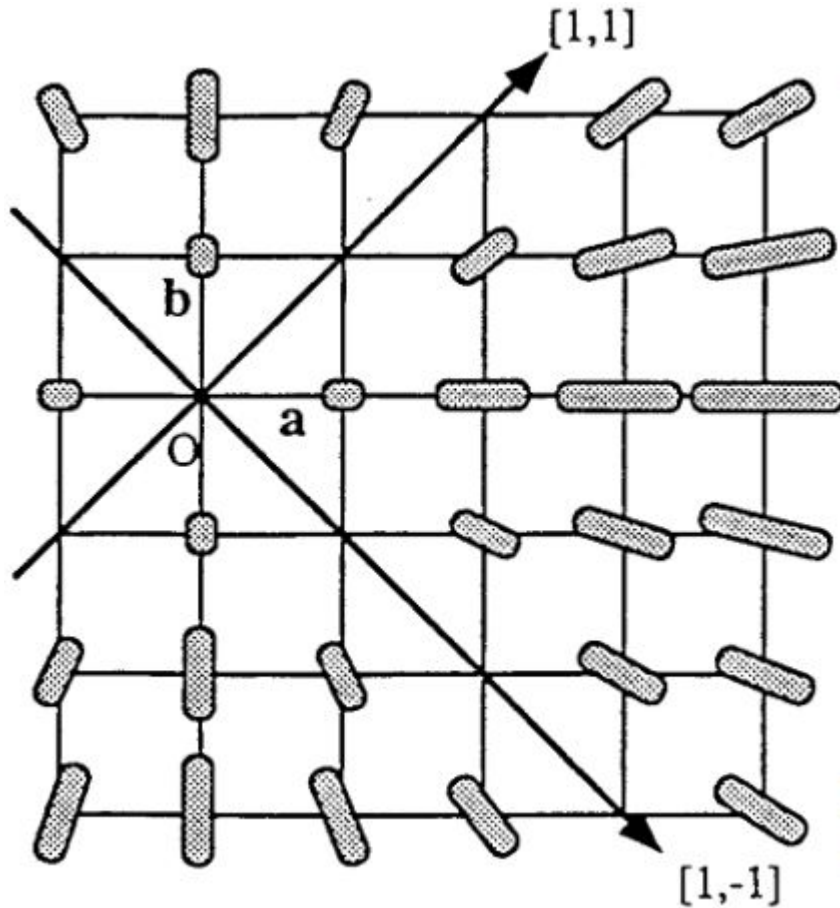
Если $s = \mathbf{H} + \Delta s$ рассеянная вокруг брегговского пика
интенсивность:

$$I(\Delta s) = NF_H^2 \sum_n A_s(\vec{R}_n) A_D(\vec{R}_n, s) e^{2\pi i s R_n}$$

размер

деформации

Кристаллы с напряжениями

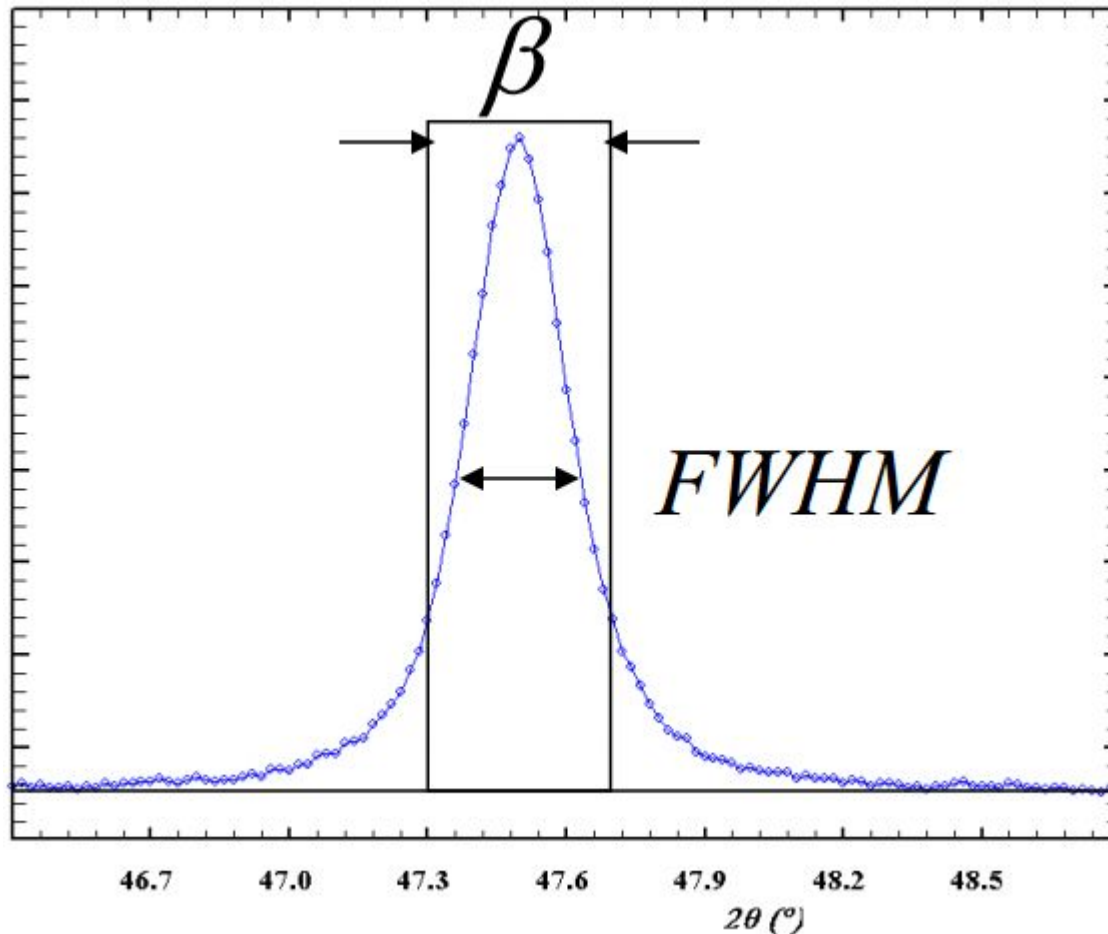


В случае микронапряжений ширина и форма пика зависит как от **непосредственно рефлекса**, так и от **направления в обратном пространстве**

Ширина пиков в координатах 2θ увеличивается как $\tan(\theta)$

Интегральная ширина пика

Интегральная ширина пика – ширина прямоугольника той же площади и интенсивности что и пик



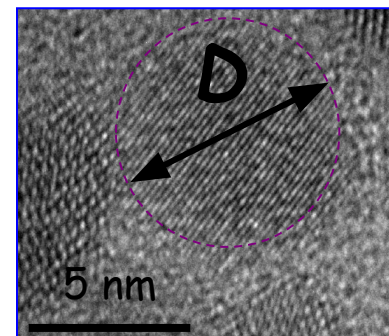
$$\beta = \frac{2I}{\left(\frac{dI}{d\Theta}\right)_0}$$

Формула Шеррера

$$D_s = \frac{K_{hkl} \lambda}{\beta(2\theta) \cdot \cos \theta_0}$$

D – шерреровский размер
высота колонки из ЭЯ вдоль
направления hkl

K – константа Шеррера, имеет
зависимость от hkl и сингонии



$$D_s \neq D$$

Не учтены никакие иные причины уширения пиков, кроме размерного

Но:

Ширина пиков с увеличением 2θ возрастает как $\cos^{-1}\theta$

Формула Стокса-Уилсона

Деформационное уширение дифракционных пиков

$$2d \sin \theta = \lambda \quad 2 \cos \theta \delta \theta = -n \frac{\lambda}{d} \cdot \frac{\delta d}{d} \quad \delta \theta = -\operatorname{tg} \theta \cdot \frac{\delta d}{d}$$

$$\varepsilon = \beta_{def}(2\theta) \cdot \operatorname{ctg} \theta \quad \text{Уравнение Стокса-Уилсона.}$$

ε — стоксовские микронапряжения.

Не понятен физический смысл уширения

Но:

Ширина пиков с увеличением 2θ возрастает как $\tan \theta$

Метод Уильямсона-Холла

Аппаратное уширение (Общий случай (Stokes, 1942))

$F(2\theta) = F_i(2\theta) \otimes F_p(2\theta)$ Каждый пик представляет собой свертку двух профилей – инструментального и физического (связанного с образцом).

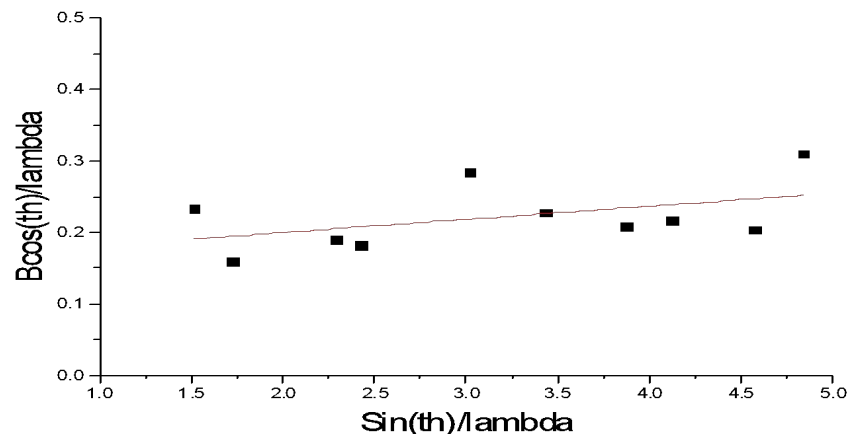
Непосредственно метод: в общем случае, как и с аппаратным/физическим уширением.

$$F_p(2\theta) = F_{def}(2\theta) \otimes F_{size}(2\theta)$$
$$\beta(2\theta) = \beta_{def}(2\theta) + \beta_{size}(2\theta) = \varepsilon \cdot \operatorname{tg} \theta + \frac{K_{hkl} \lambda}{D_s \cos \theta}$$

Интегральные ширины размерного и деформационного вклада суммируются

Строим зависимость
для всех пиков данной фазы

$$\frac{\beta(2\theta) \cos \theta}{\lambda} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$$



Метод Уоррена-Авербаха

1. Две причины (не аппаратного) уширения:

$$F(x) = F^S(x) \otimes F^D(x)$$

Профиль Конечный Микро-
пика размер деформации

$$A_n = A_n^S \cdot A_n^D$$

Фурье-
коэффициенты

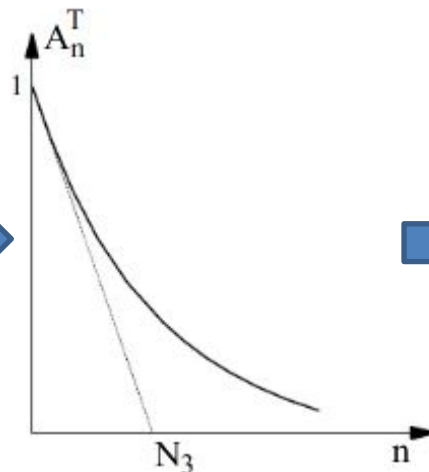
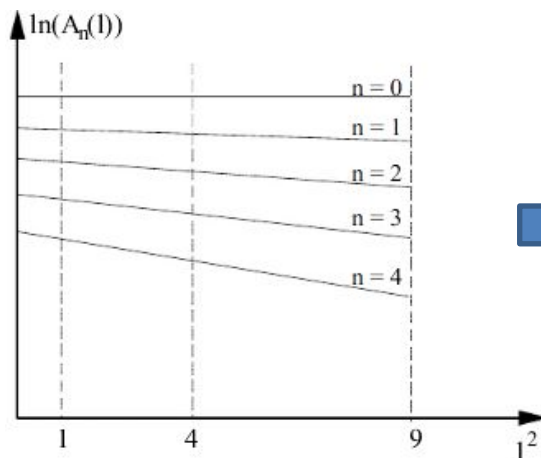
2. Суть метода: «размерные» и «деформационные» коэффициенты по-разному зависят от порядка отражения n . Поэтому их можно разделить.

$$\ln A_n = \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle$$

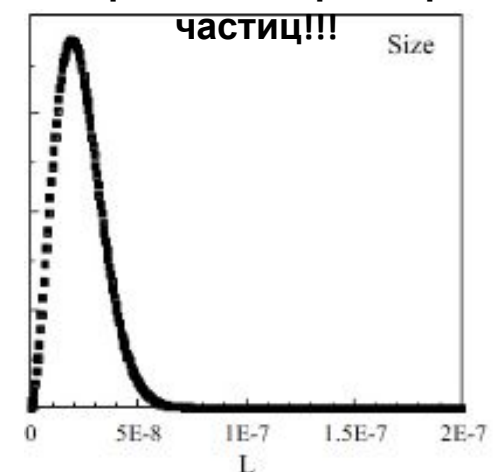
Нужно минимум 2 пика от одной системы плоскостей

$$-\left(\frac{dA_n^S}{dn} \right)_{n=0} = \frac{1}{\langle N \rangle}$$

$$\frac{d^2 A_n^S}{dn^2} = \frac{p(n)}{\langle N \rangle}$$



Распределение размеров



Метод Ритвельда

Расчетная модель порошкового профиля задается выражением

$$y_{ci} = \sum_h I_h \Omega(T_i - T_h) + b_i$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(x) dx = 1$$

Профильная функция характеризуется значением FWHM, а также параметрами формы

$$\Omega(x) = g(x) \otimes f(x)$$

Свертка аппаратного и физического уширения

$$VOIGT : V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du$$

Параметры Кальотти

$$H_G^2 = (U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2(\alpha_D)) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

$$H_L = (X + \xi D_{ST}(\alpha_D)) \tan \theta + \frac{[Y + F(\alpha_z)]}{\cos \theta}$$

Принято считать, что гауссиан описывает аппаратное уширение, а
лоренциан физическое,
однако **это не всегда так**

U , α_D , X – характеризуют микронапряжения

Y , I_G , α_z – характеризуют размер кристаллитов

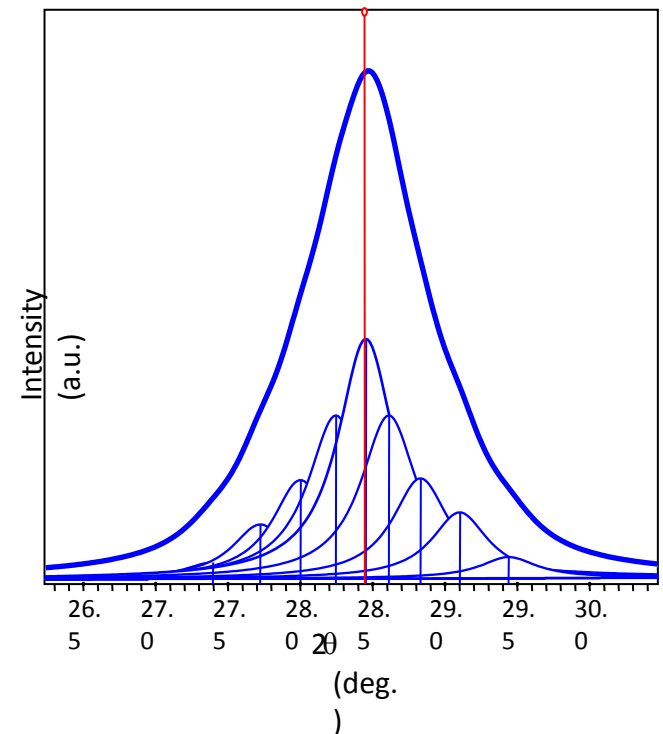
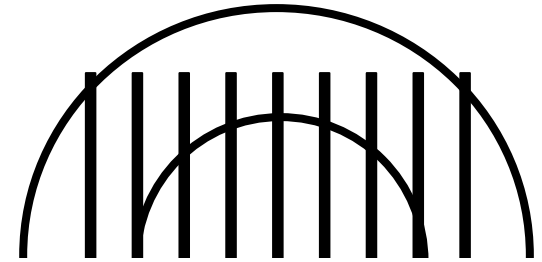
Микронапряжения

Возможные причины наличия микронапряжений в образцах:

- Неоднородные искажения ЭЯ
- Дислокации
- Antiphase domains boundaries (перевод?)
- Эффекты на границах зерен
- Дефекты упаковки
- Неоднородность твердых растворов
- Влияние теплового фактора

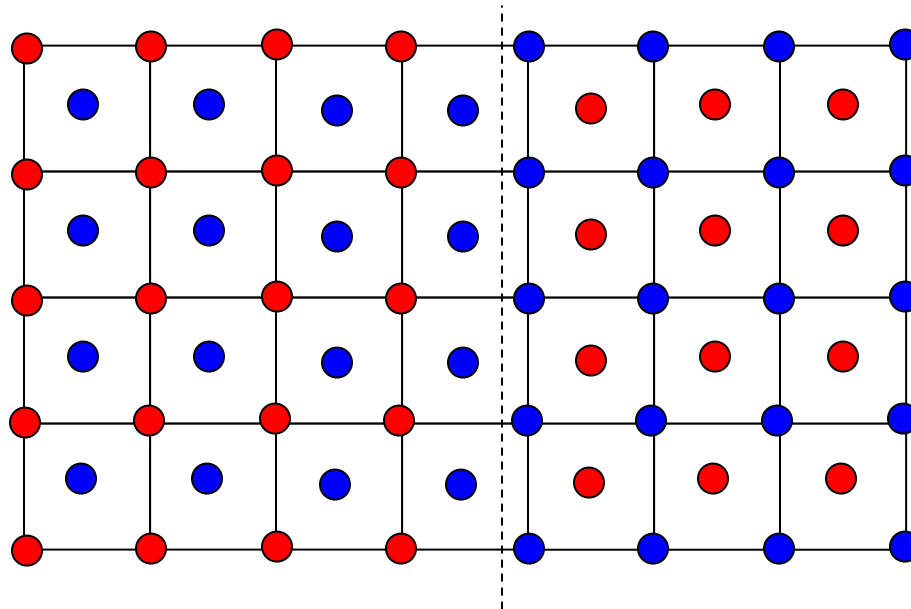
Неоднородные искажения ЭЯ

- Наличие распределения по межплоскостному расстоянию для фиксированных h, k, l . Как результат – уширение дифракционного пика
- Подобные искажения могут быть вызваны
 - ✓ Поверхностным натяжением нанокристаллов
 - ✓ Морфологией частиц, например палочки или диски
 - ✓ Наличием примесей



Antiphase domain boundaries

- Формируются, когда материал кристаллизуется из неупорядоченной фазы (переход порядок-беспорядок)
- Основные пики не уширены
- Суперструктурные пики уширены (уширение различно для различных наборов hkl)



Дислокации

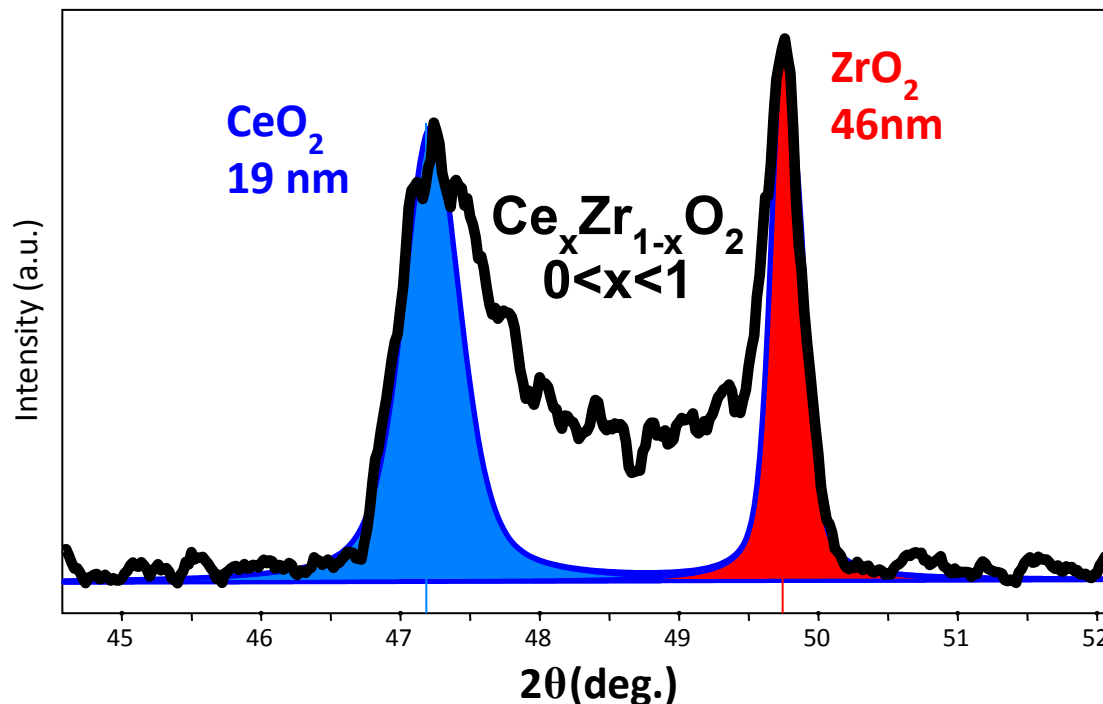
- Линии уширяются т.к. распространение дислокаций имеет hkl зависимость
- Профиль является лоренцевским
- Могут быть определены с помощью метода Уоррена-Авербаха
 - Измерение нескольких порядков отражений
 - Фурье коэффициенты будут иметь независящий от размерного эффекта член и член зависящий от напряжений

Дефекты упаковки

- Уширение, связанное с наличием дефектов упаковки и двойникованием будет сворачиваться с размерным Фурье коэффициентом
 - Размерный Фурье коэффициент определенный по методу Уоррена-Авербаха содержит в себе вклады как от размера частицы, так и от дефектов упаковки
 - Вклад дефектов упаковки hkl -зависим, в то время, как размерный вклад hkl -независим (в случае изотропных частиц)
 - Вклад дефектов упаковки варьируется, как hkl зависимая функция кристаллической структуры образца

Неоднородность твердых растворов

- Изменение состава твердых растворов может создавать распределение межплоскостных расстояний для выбранной кристаллографической плоскости
 - (аналогично случаю наличия неоднородных напряжений)



Тепловой фактор

- Фактор Дебая-Валлера описывает осцилляцию атомов вокруг их средней позиции в ячейке
- Осцилляция атомов вокруг положения равновесия приводит к перераспределению интенсивности пика из максимума в «хвосты»
 - Это **не увеличивает FWHM** пика, но увеличивает интегральную ширину
- Тепловой фактор растет с увеличением угла дифракции
- Тепловой фактор должен быть свернут со структурной амплитудой для каждого пика
 - Различные атомы имеют различные тепловые факторы
 - Каждый пик содержит различный вклад от атомов кристалла

$$F = f \exp(-M) \quad M = 2\pi^2 \left(\frac{\Delta X / \sqrt{3}}{d} \right)^2$$

Феноменологическая модель микронапряжений

Для любого выбранного рефлекса можно записать

$$1/d^2 = M_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhk + Ehl + Fhk$$

A...F – метрические параметры обратной ячейки

Каждое зерно будет иметь свой набор A...F, отличный от $\langle A \rangle \dots \langle F \rangle$

Для удобства переобозначим A...F в α_i , и положим что α_i имеют гауссово распределение, характеризуемое ковариантной матрицей

$$C_{ij} = \langle (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)(\alpha_j - \langle \alpha_j \rangle) \rangle \quad C_{ii} = \sigma^2(\alpha_i)$$

Дисперсия M

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j}$$

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{\substack{HKL \\ H+K+L=4}} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad D_{ST} = 10^{-8} 8 \ln 2 \left(\frac{180}{\pi} \right)^2 \frac{\sigma^2(M_{hkl})}{M_{hkl}^2}$$

Феноменологическая модель микронапряжений

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 ($R\bar{3}$ etc.)	$A = B = C, D = E = F$	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 ($P\bar{3}$ etc.)	$A = B = C, D = E = 0$	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

Феноменологическая модель микронапряжений

Выбор модели – два флажка в .psr файле

```
!
!Nat Dis Ang Jbt Isy Str Furth          ATZ          Nvk More
      8      0      0      0      0      1      0          724.5488      0      0

!  Scale          Shape1          Bov          Str1          Str2          Str3          Strain-Model
0.10315E-03      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000      2
      11.25000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000

!      U          V          W          X          Y          GauSiz      LorSiz      Size-Model
      0.000000      0.000000      0.000000      0.000000      0.000000      0.000000      0.000000      0
      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000

!      a          b          c          alpha          beta          gamma          #Cell Info
      5.184341      8.971187      5.161028      90.000000      109.704552      90.000000
      51.00000      61.00000      71.00000      0.00000      81.00000      0.00000

!  Pref1          Pref2          Asy1          Asy2          Asy3          Asy4          S_L          D_L
      0.00000      0.00000      0.02261      0.01004      0.00000      0.00000      0.00000      0.00000
      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00

!  S_400          S_040          S_004          S_220          S_202
      0.494871      0.020063      1.038322      0.389662      0.374166
      0.000000      0.000000      0.000000      0.000000      0.000000

!      S_022          S_121          S_301          S_103
      0.538983      0.905888      0.675153      -0.056561
      0.00      0.00      0.00      0.00

!  Lorentzian strain coeff.+ code
      0.29233      0.00000
```

Учет размеров зерен

J. Appl. Cryst. (1993). **26**, 525–531

Application of Symmetrized Harmonics Expansion to Correction of the Preferred Orientation Effect

BY M. JÄRVINEN

*Department of Information Technology, Lappeenranta University of Technology, PO Box 20,
SF-53851 Lappeenranta, Finland*

$$W(\theta, \varphi) = (dV/V_0)/(d\Omega/4\pi),$$

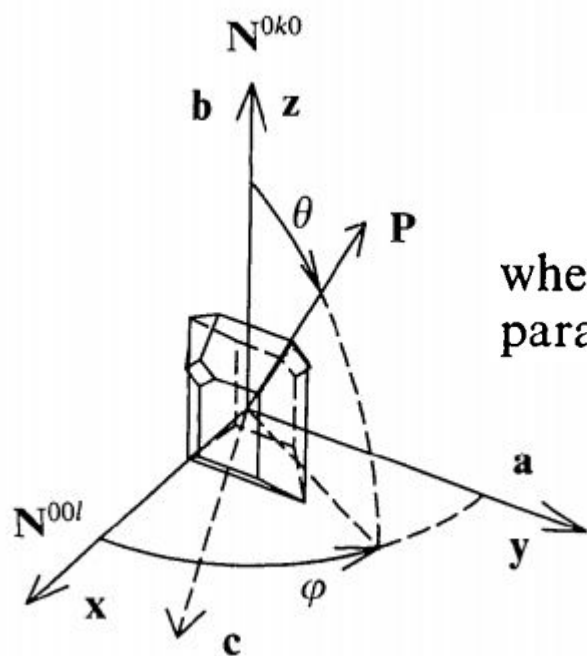
$$W(\theta, \varphi) = \sum_{ij} C_{ij} Y_{ij}(\theta, \varphi),$$

where $C_{00} = 1$ and the other C_{ij} are adjustable parameters.

$$I_{\text{obs}}^{hkl}(\alpha) = T^{hkl} \sum_{ij} C_{ij} Y_{ij}(\theta_{hkl}, \varphi_{hkl}) P_i(\cos \alpha),$$

$$\bar{W}(hkl, \alpha) = \sum_{ij} C_{ij} Y_{ij}(\theta_{hkl}, \varphi_{hkl}) P_i(\cos \alpha),$$

$$I_{\text{ide}}^{hkl} = I_{\text{obs}}^{hkl} / \bar{W}(hkl, \alpha).$$



Учет размеров зерен

The norm is chosen so that $\max |Y| = 1$ and p means the parity of φ variance; ($p = +$) $\rightarrow \cos$, ($p = -$) $\rightarrow \sin$.

ijp	$Y_{ijp}(\theta, \varphi)$
00	1
20	$0.5(3 \cos^2 \theta - 1)$
21 +	$2 \cos \theta \sin \theta \cos \varphi$
21 -	$2 \cos \theta \sin \theta \sin \varphi$
22 +	$\sin^2 \theta \cos 2\varphi$
22 -	$\sin^2 \theta \sin 2\varphi$
40	$0.12500(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$
41 +	$0.94695(7 \cos^2 \theta - 3) \cos \theta \sin \theta \cos \varphi$
41 -	$0.94695(7 \cos^2 \theta - 3) \cos \theta \sin \theta \sin \varphi$
42 +	$0.77778(7 \cos^2 \theta - 1) \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
42 -	$0.77778(7 \cos^2 \theta - 1) \sin^2 \theta \sin 2\varphi$
43 +	$3.07920 \cos \theta \sin^3 \theta \cos 3\varphi$
43 -	$3.07920 \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi$
44 +	$\sin^4 \theta \cos 4\varphi$
44 -	$\sin^4 \theta \sin 4\varphi$
60	$0.06250(231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5)$
61 +	$0.69140(33 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta - 5) \cos \theta \sin \theta \cos \varphi$
61 -	$0.69140(33 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta - 5) \cos \theta \sin \theta \sin \varphi$
62 +	$0.64549(33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1) \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
62 -	$0.64549(33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1) \sin^2 \theta \sin 2\varphi$
63 +	$1.41685(11 \cos^2 \theta - 3) \cos \theta \sin^3 \theta \cos 3\varphi$
63 -	$1.41685(11 \cos^2 \theta - 3) \cos \theta \sin^3 \theta \sin 3\varphi$
64 +	$0.81675(11 \cos^2 \theta - 1) \sin^4 \theta \cos 4\varphi$
64 -	$0.81675(11 \cos^2 \theta - 1) \sin^4 \theta \sin 4\varphi$
65 +	$3.86393 \cos \theta \sin^5 \theta \cos 5\varphi$
65 -	$3.86393 \cos \theta \sin^5 \theta \sin 5\varphi$
66 +	$\sin^6 \theta \cos 6\varphi$
66 -	$\sin^6 \theta \sin 6\varphi$

Учет размеров зерен

$$\frac{1}{D_h} = \sum_{lmp} a_{lmp} P_{lm}(\cos \Theta_h) \begin{Bmatrix} \cos m\Phi_h \\ \sin m\Phi_h \end{Bmatrix}; \quad p = + / -$$

$$\beta_s = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{lmp} a_{lmp} P_{lm}(\cos \Theta_h) \begin{Bmatrix} \cos m\Phi_h \\ \sin m\Phi_h \end{Bmatrix}$$

Учет размеров зерен

```
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
!  Scale      Shape1      Bov      Str1      Str2      Str3      Strain-Model
0.10320E-03   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000   0
11.25000     0.000   0.000   0.000   0.000   0.000
!      U      V      W      X      Y      GauSiz  LorSiz Size-Model
0.000000     0.000000   0.000000   0.000000   0.000000   0.000000   0.000000  22
0.000        0.000        0.000        0.000        0.000        0.000        0.000
!      a      b      c      alpha    beta    gamma    #Cell Info
5.184340     8.971187   5.161026   90.000000   109.704552   90.000000
51.00000     61.00000     71.00000     0.00000     81.00000     0.00000
!  Pref1      Pref2      Asy1      Asy2      Asy3      Asy4      S_L      D_L
0.00000   0.00000   0.02261   0.01004   0.00000   0.00000   0.00000   0.00000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
!  Y00      Y20      Y21+      Y21-      Y22+      Y22-
0.000000   0.000000   0.000000   0.000000   0.000000   0.000000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
! Generalised size parameters (quadratic form):
!      h2      k2      l2      2hk      2hl      2kl
0.0000     0.0000     0.0000     0.0000     0.0000     0.0000
0.00      0.00      0.00      0.00      0.00      0.00
```


Учет размеров зерен

Выбор модели только вручную!

**POWDER DATA IV- ADDITIONAL ANISOTROPIC STRAIN AND SIZE
PARAMETERS**

Страница 119
FullProf manual

Стратегия

Нет?

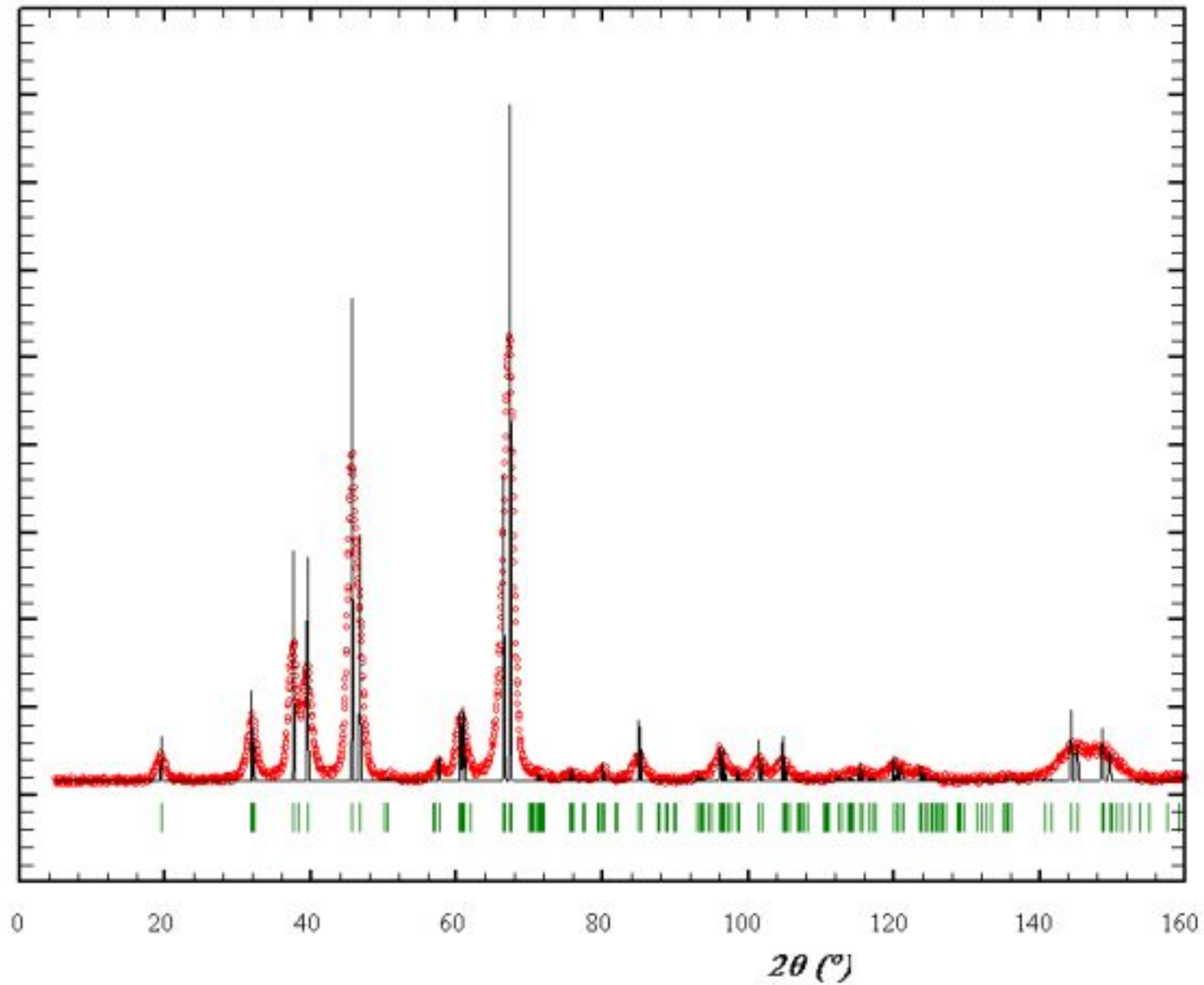
1. Необходим ли учет микроструктуры?
2. Определение инструментальных параметров
3. Какова физическая причина уширений?
4. Выбор микроструктурной модели



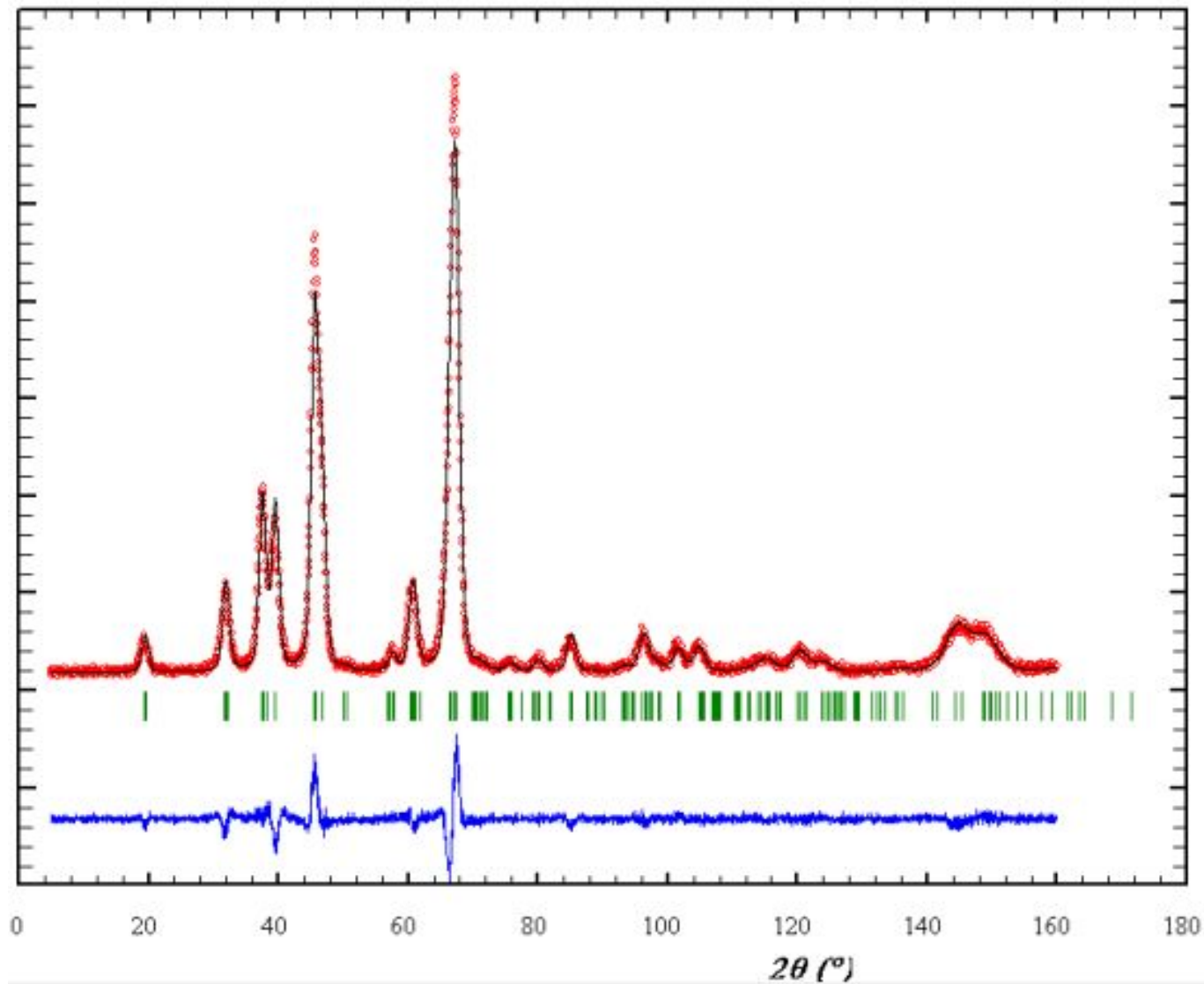
U, V, W

Примеры

Размерный эффект

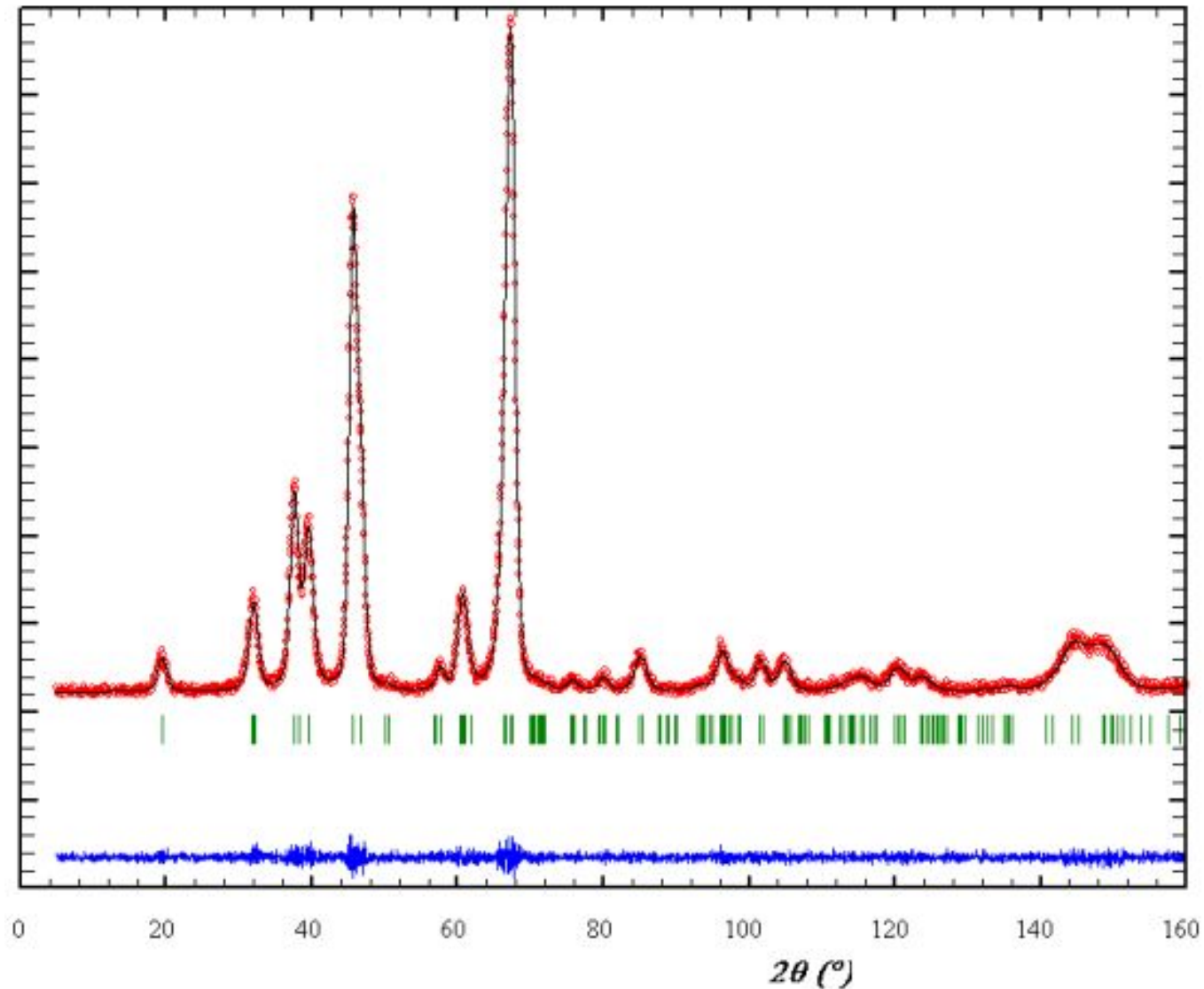


Размерный эффект



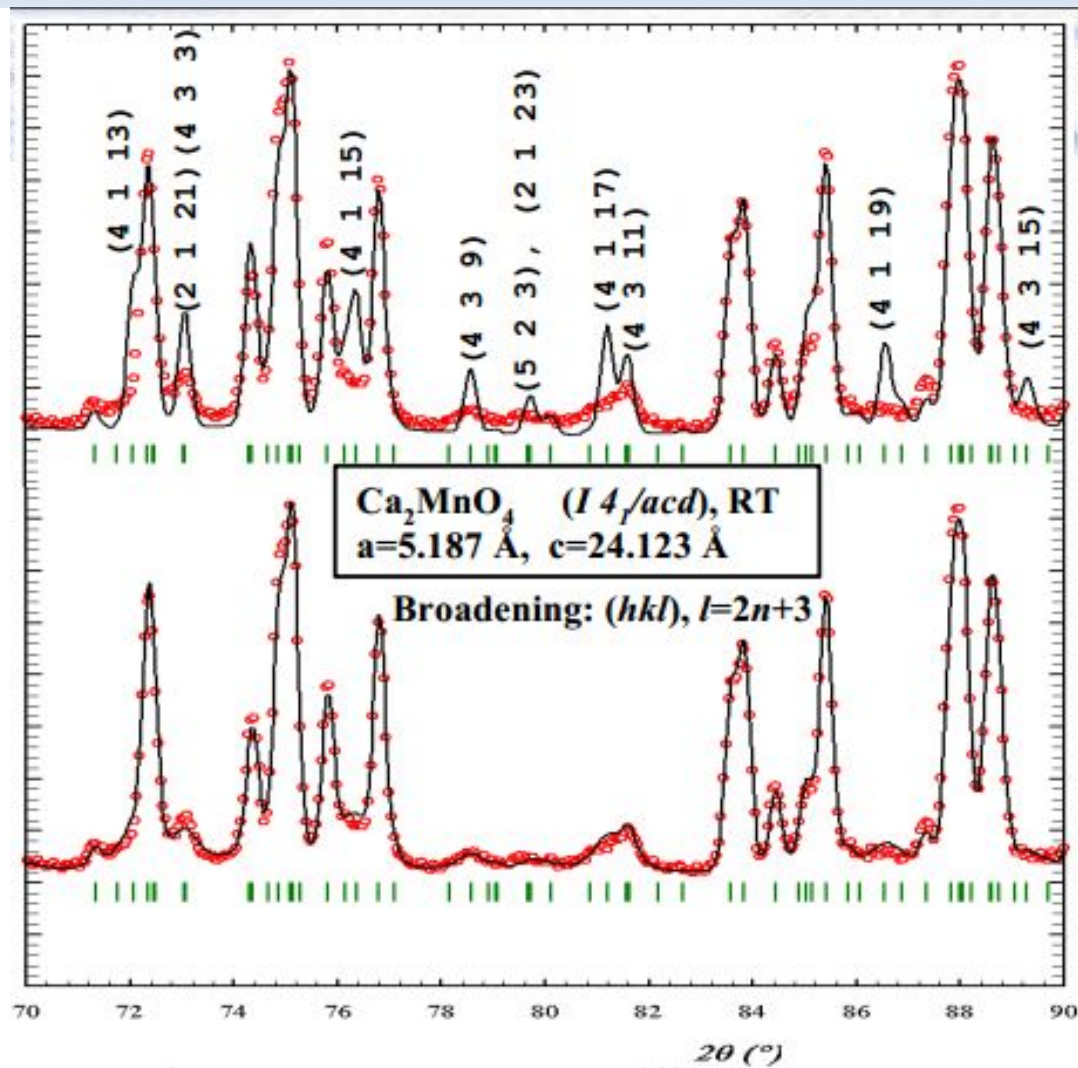
Уточнение с использованием изотропной модели.
Средний размер кристаллита $58.3\text{\AA}$

Размерный эффект



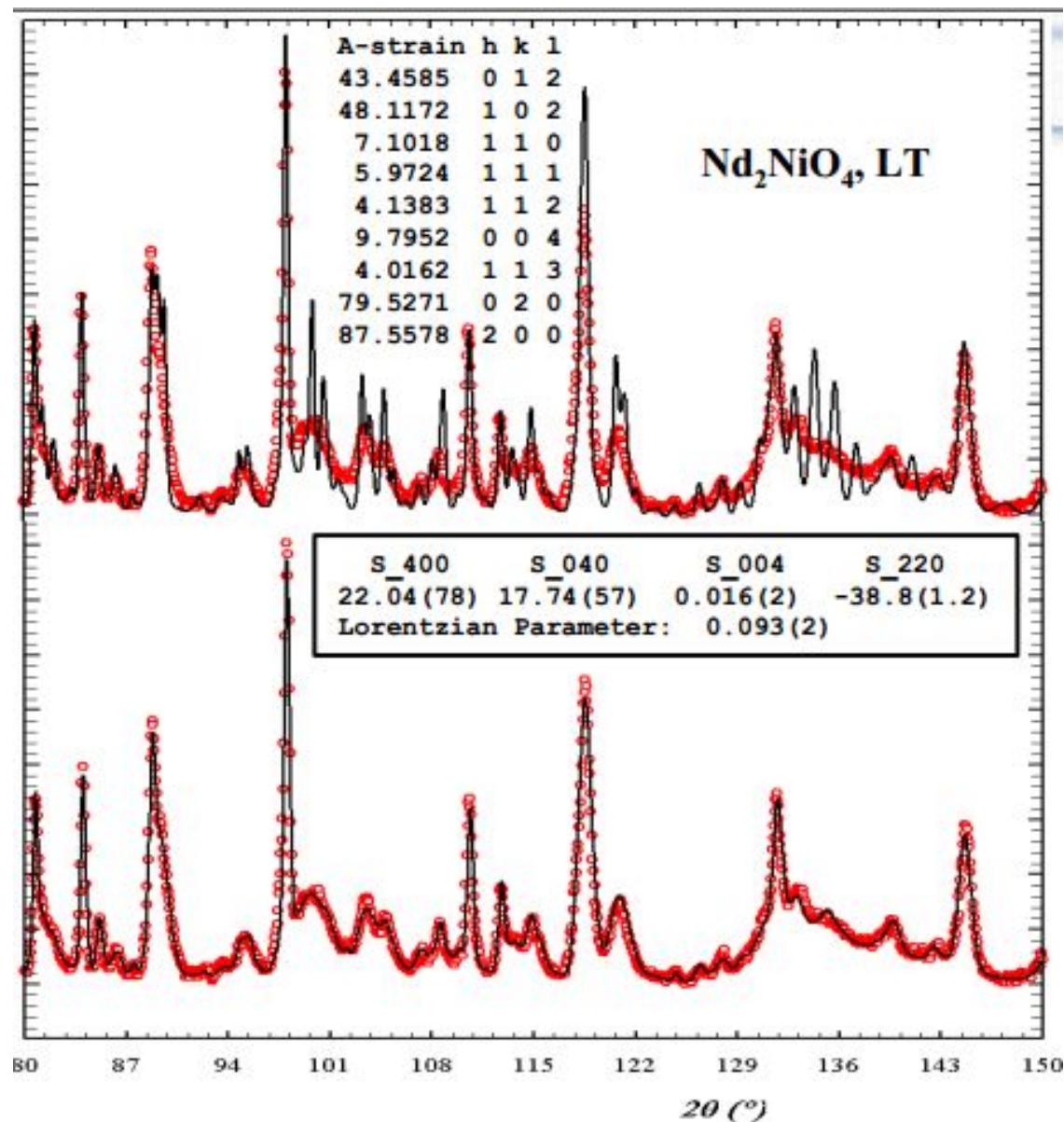
Уточнение с использованием анизотропной модели.
Средний размер кристаллита 56.3 (7.74) Å

Размерный эффект

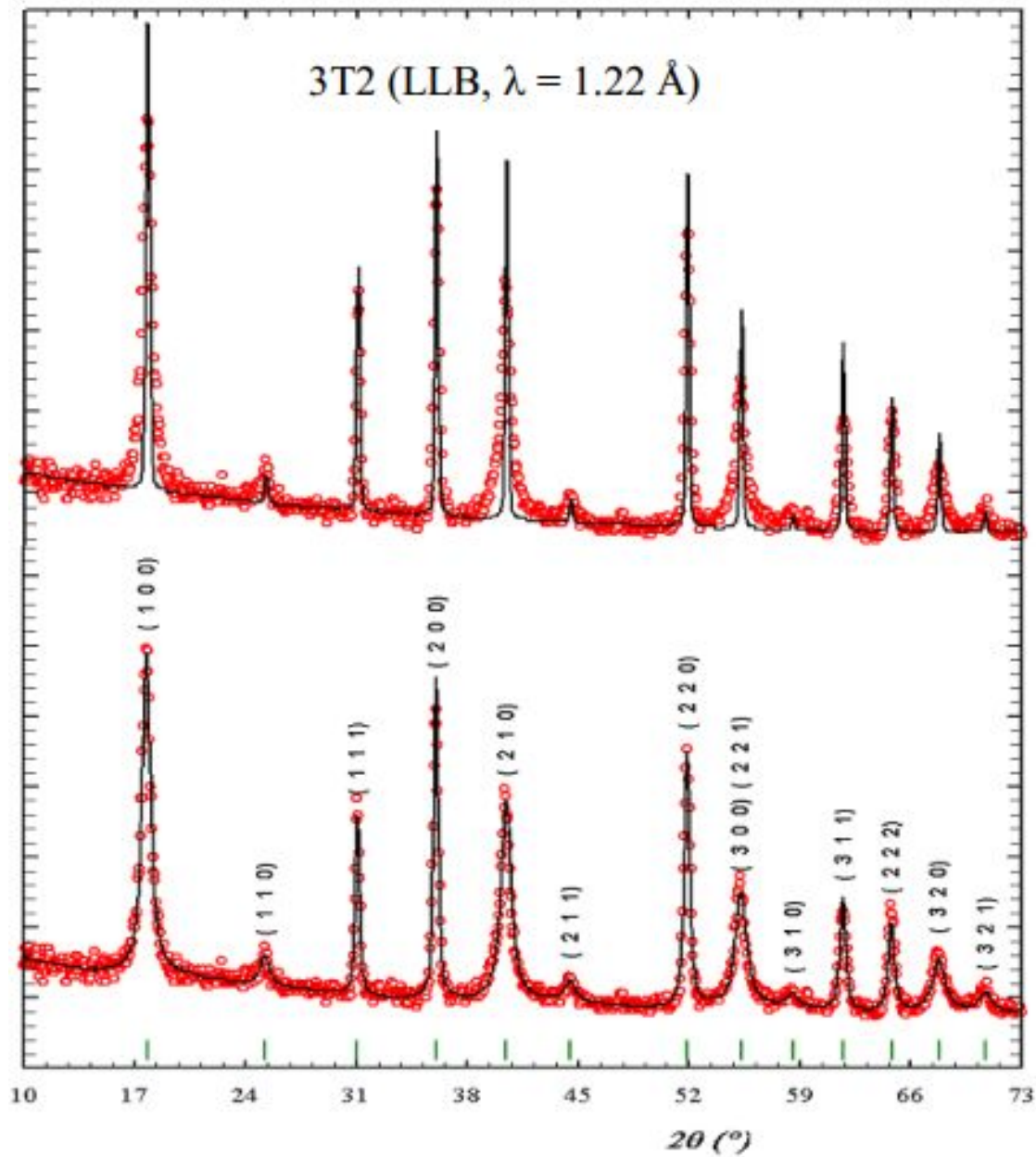


Селективное размерное уширение по заданному закону

Микронпряжения



Антифазные домены



Спасибо за внимание!