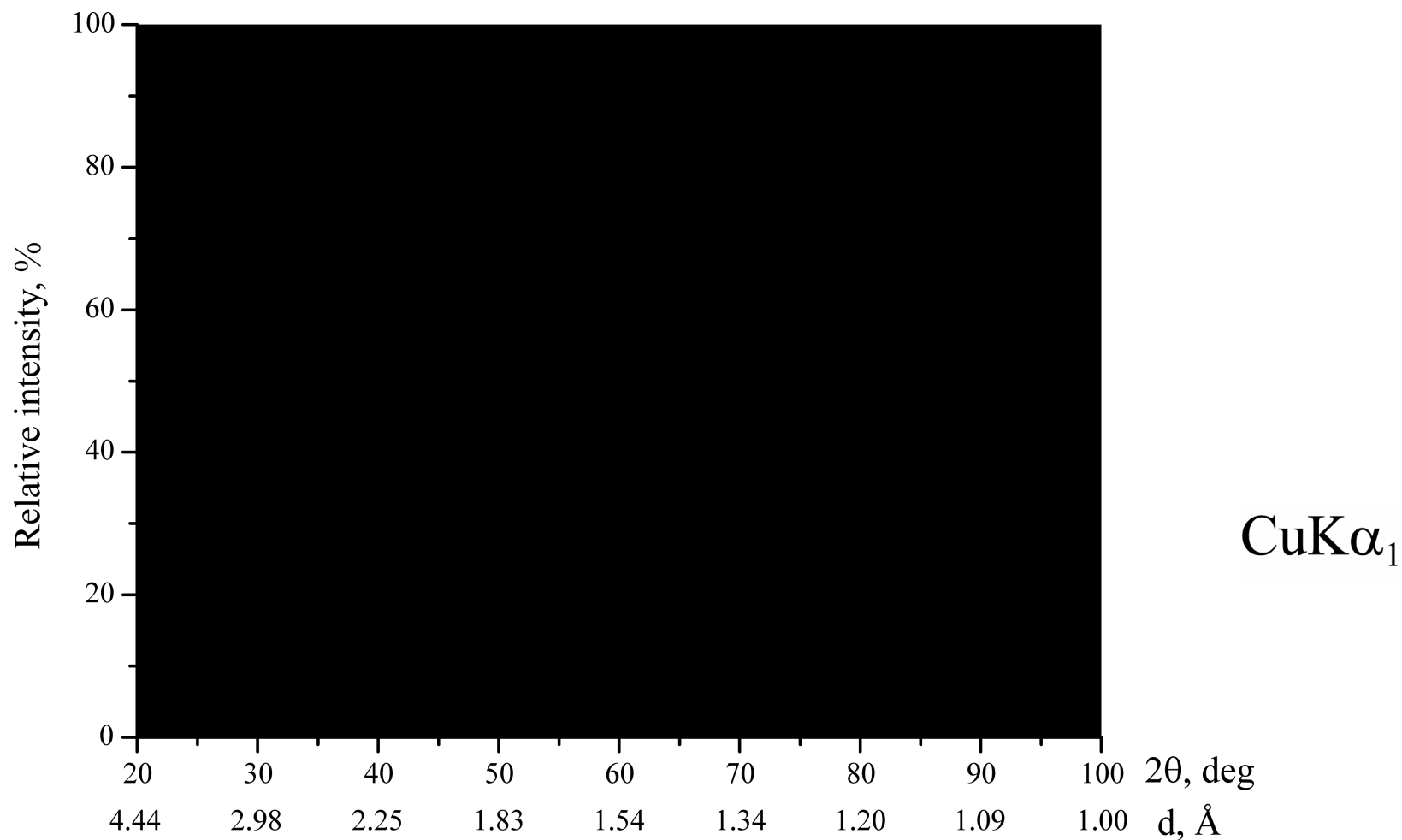


# Рентгенодифрактометрический анализ дисперсных и дефектных материалов

## 1. Феноменология.

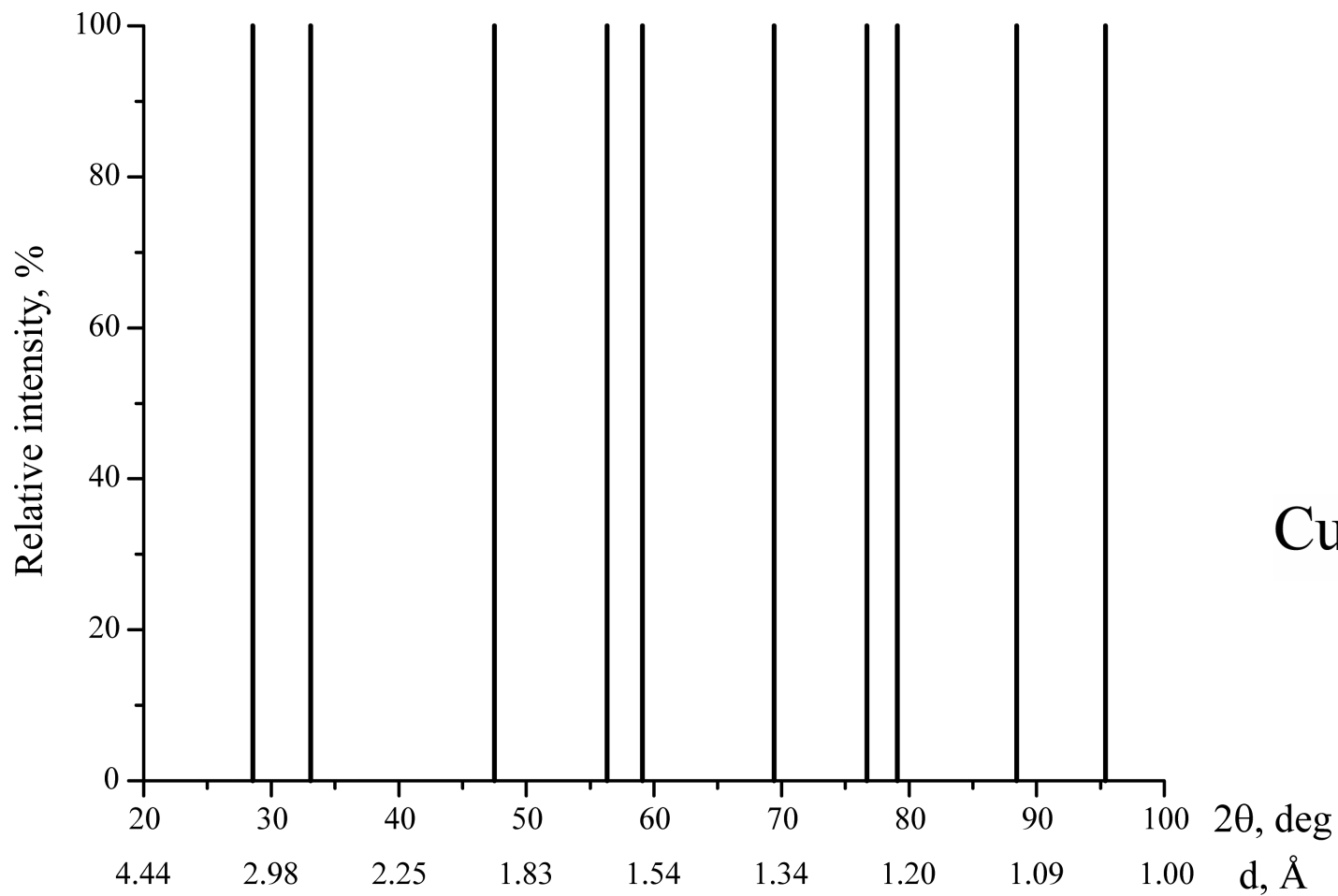
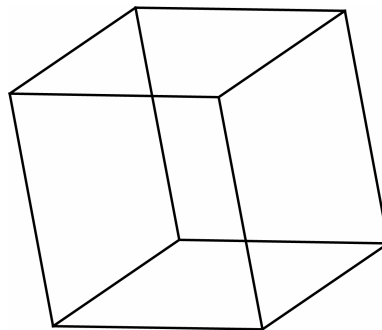
Левин Эдуард Евгеньевич  
939-1321  
[levin@elch.chem.msu.ru](mailto:levin@elch.chem.msu.ru)

$$2d\sin\theta = n\lambda$$



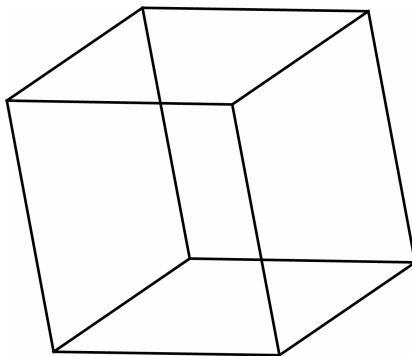
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

+

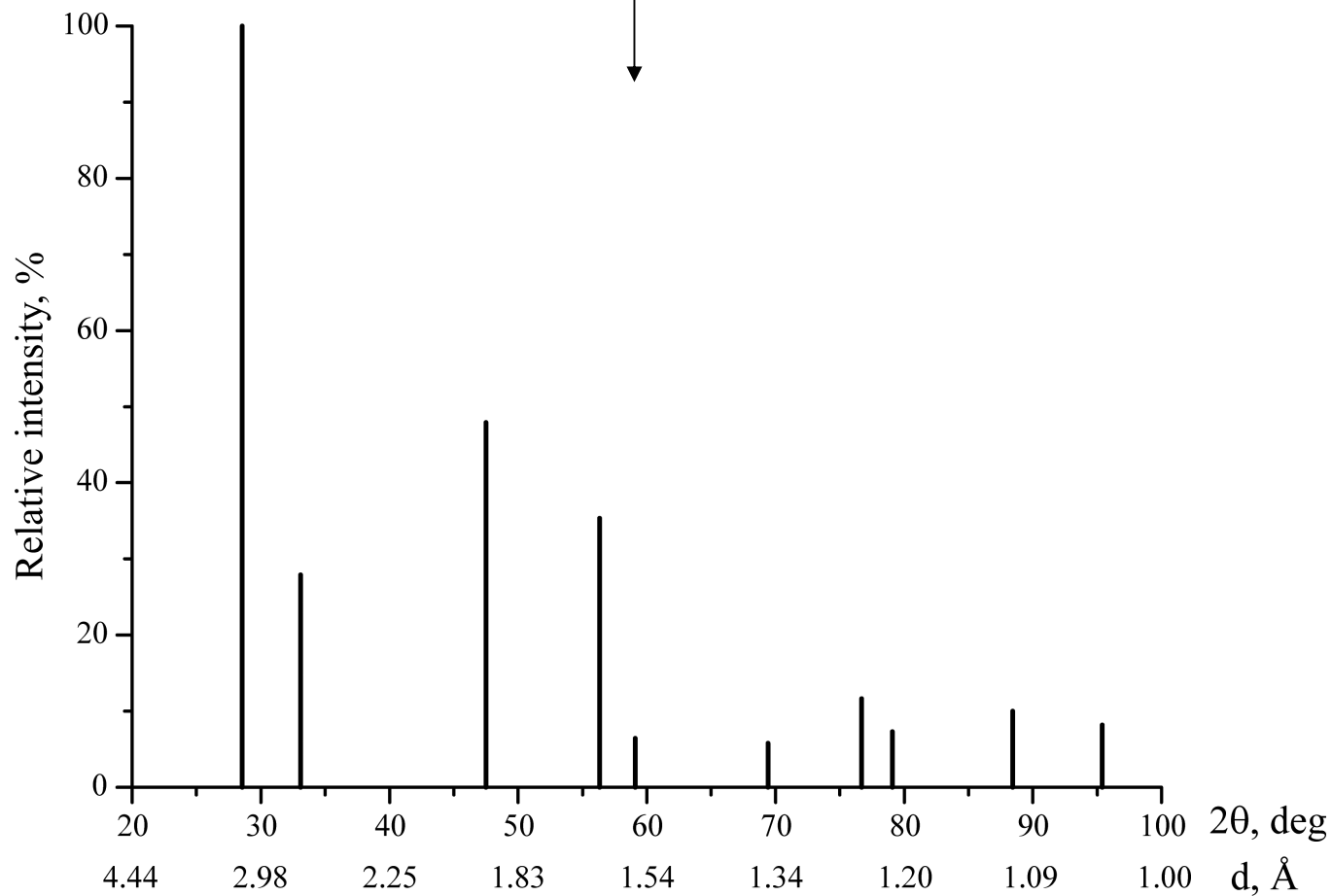
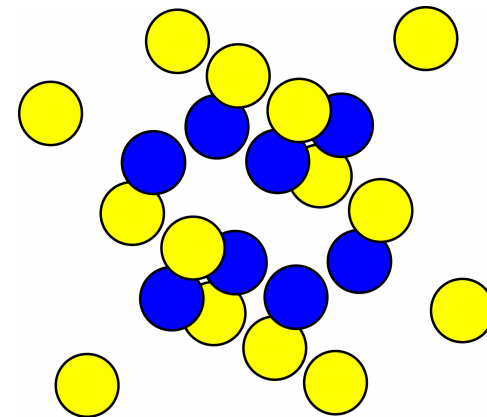


$$2d\sin\theta = n\lambda$$

+



+

 $\text{CuK}\alpha_1$

# Факторы, влияющие на качество дифрактограммы



## Приборные:

- статистика счета  
(точность определения интенсивности);
- конфигурация дифрактометра  
(асимметрия, полуширины дифракционных линий);
- стабильность работы источника излучения  
(осцилляции сигнала);
- точность юстировки  
(асимметрия, систематический сдвиг, уширения)

## Связанные с образцом:

- количество частиц  
(точность определения интенсивности);
- текстура  
(точность определения интенсивности);
- прозрачность для излучения  
(фон от держателя, сдвиг линий)
- плотность упаковки кюветы  
(сдвиг линий)

# Статистика

Счет

$$\sigma(N_{\text{counts}}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{counts}}}}$$

$$N = 1000 \rightarrow \sigma(N) = 3.2\%$$

$$N = 10000 \rightarrow \sigma(N) = 1\%$$

$$N = 50000 \rightarrow \sigma(N) = 0.4\%$$

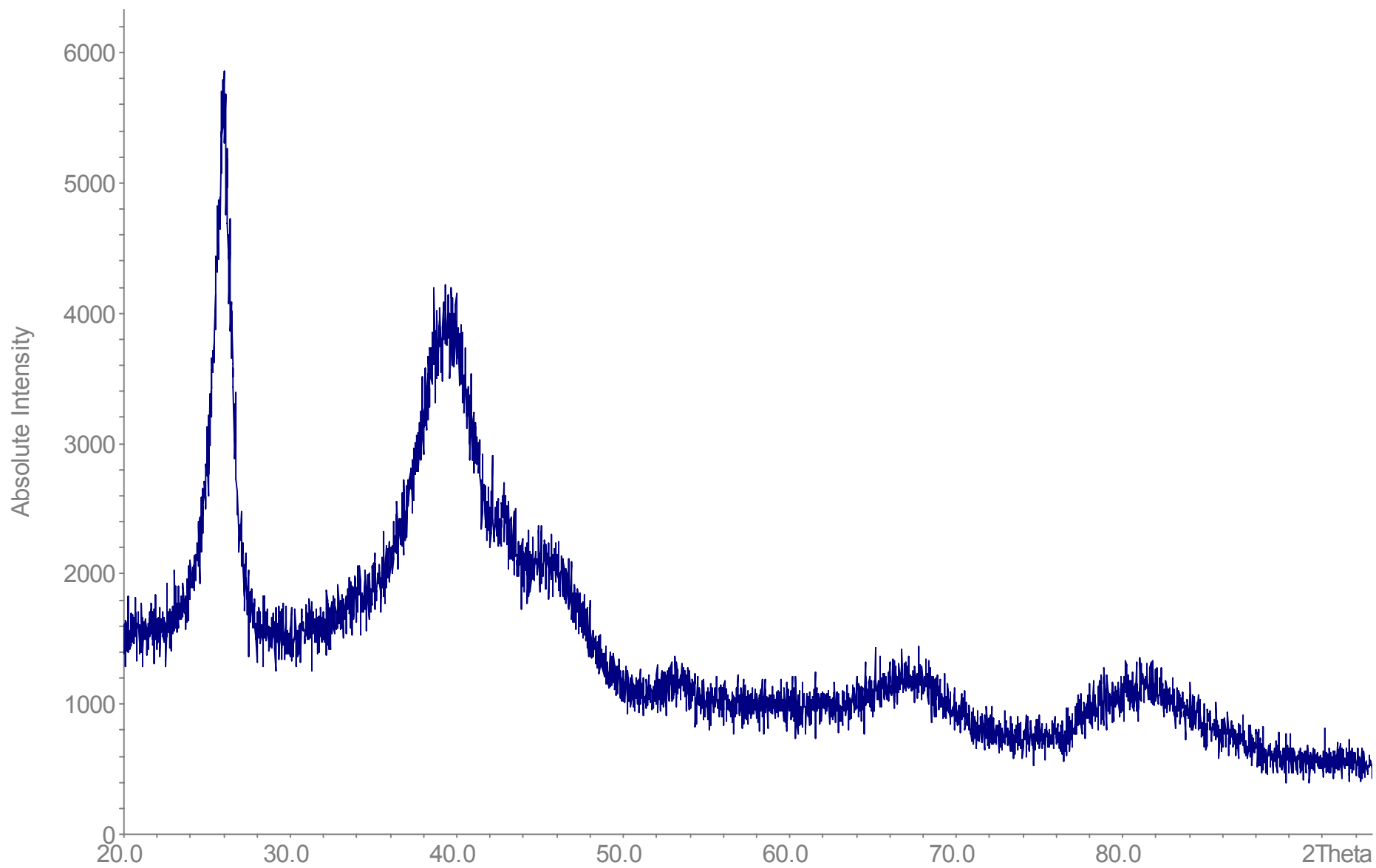
$$N = 100000 \rightarrow \sigma(N) = 0.3\%$$

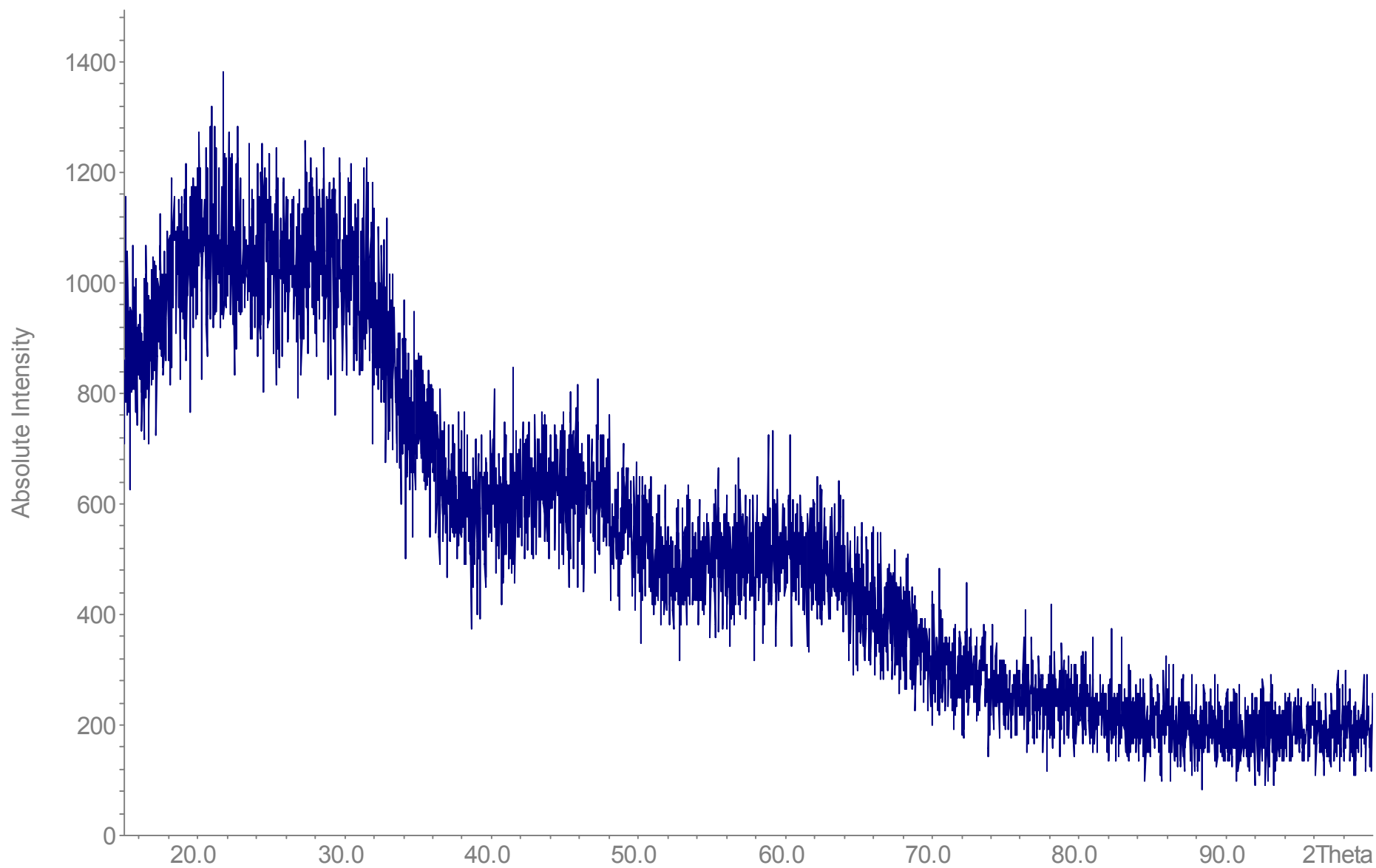
Частицы

$$\sigma(N_{\text{diff}}) = \frac{\text{const}}{\sqrt{N_{\text{diff}}}}$$

Кварц, отражение (113),  $V=\text{const}$

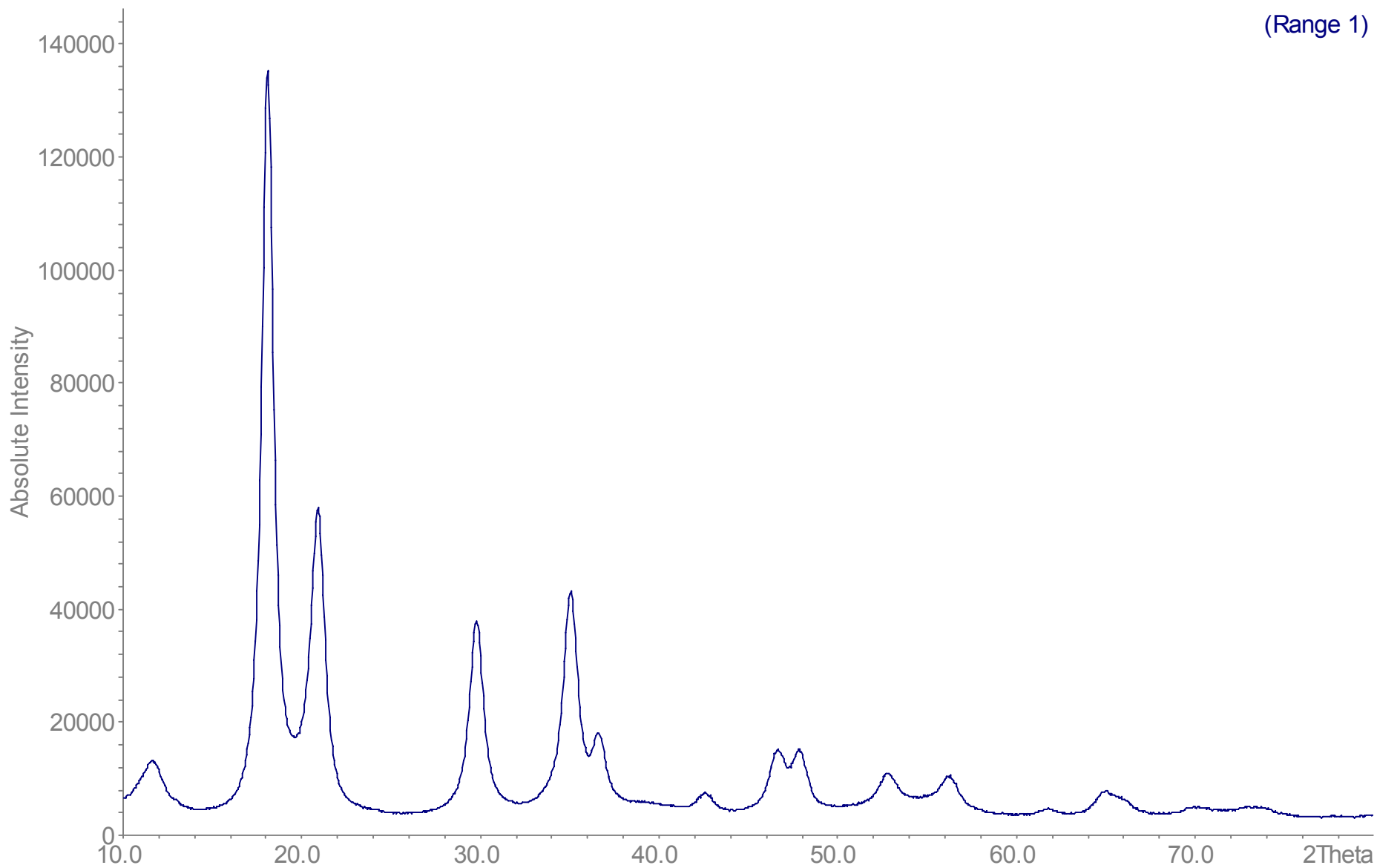
D, мкм	15-50	5-50	5-15	<5
I	8513	9227	11268	11293
$\sigma$	1545	929	236	132
$\sigma, \%$	18.2	10.1	2.1	1.2



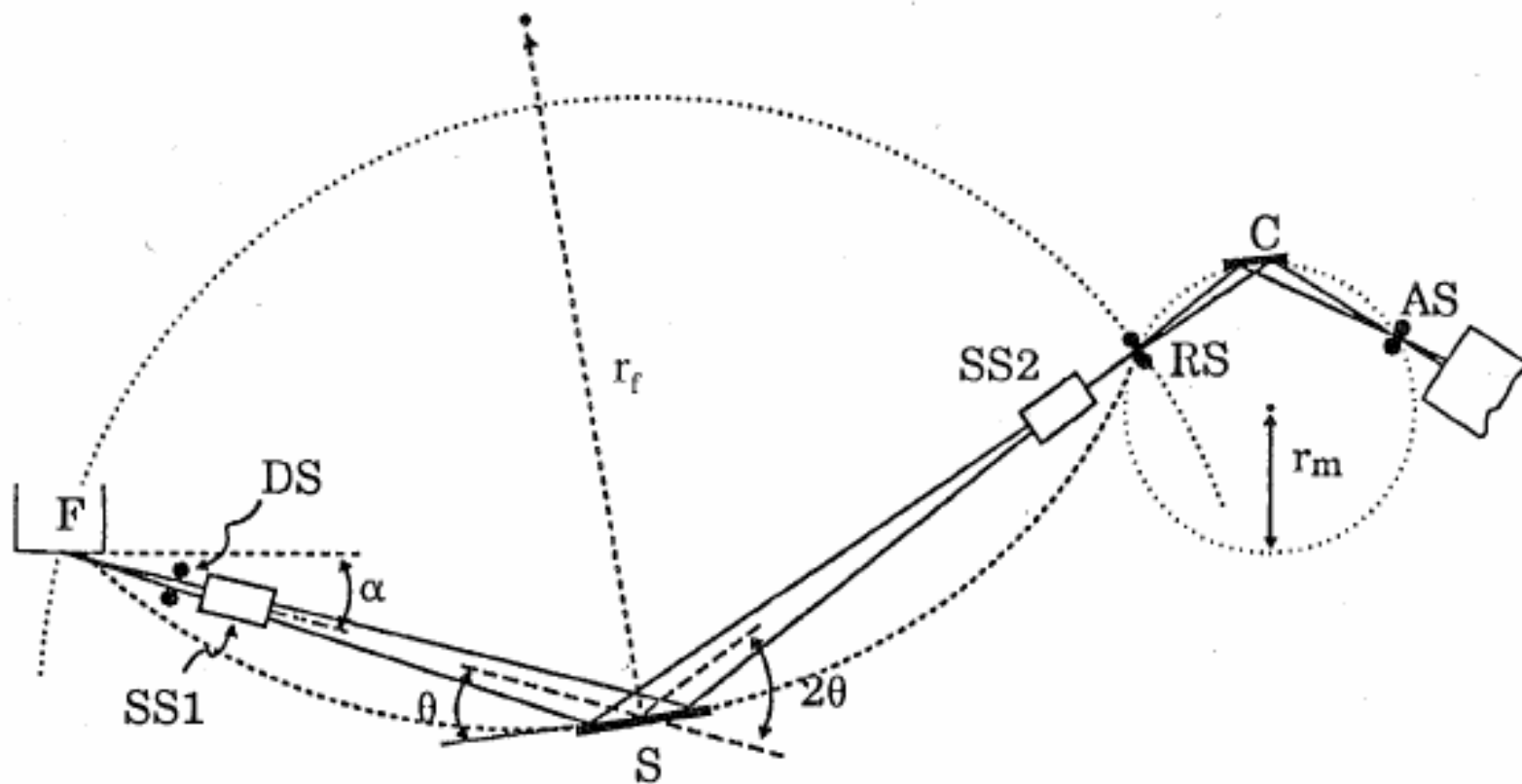




(Range 1)

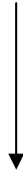


# Оптическая схема фокусировки по Брэггу-Брентано



# Инструментальные аберрации

- конечные размеры источника излучения;
- плоский образец (Брэгг-Брентано);
- конечная ширина приемной щели;
- аксиальная расходимость;
- тепловой шум (LPSD);
- ...



- смещение;
- асимметрия;
- уширение.

# Что делать?

Измерить



Метод внешнего стандарта

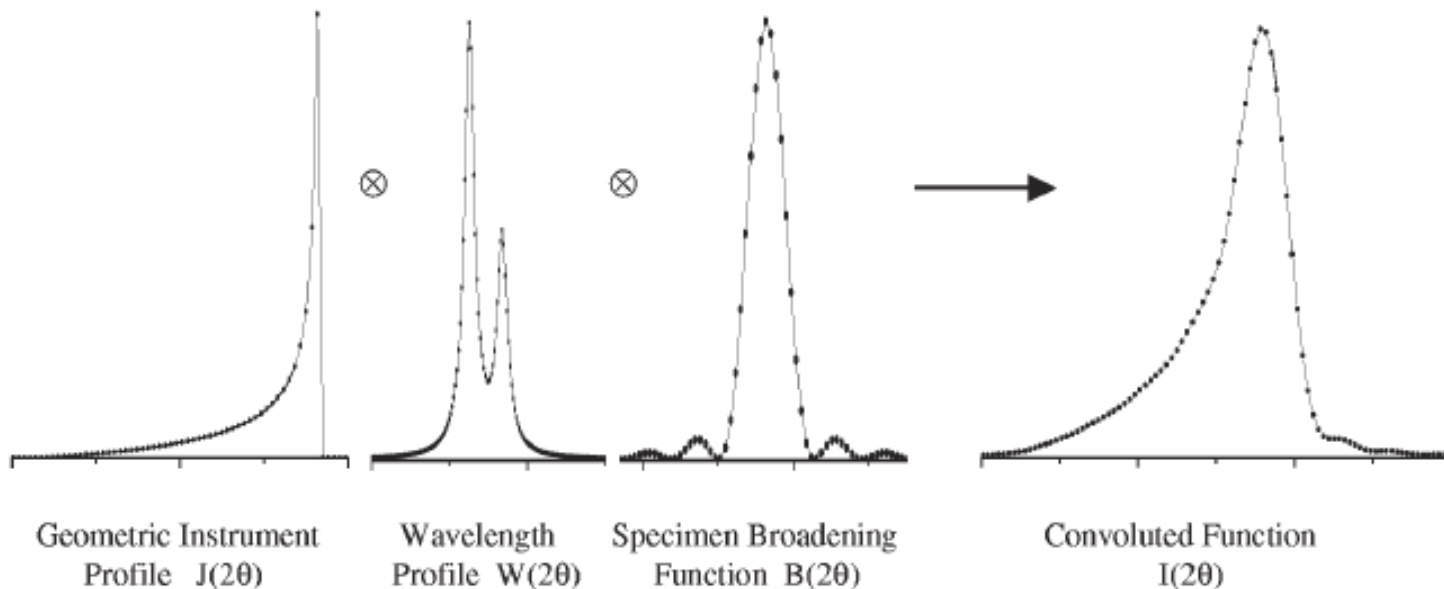
$$\text{FWHM}^2 = W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta$$

$$\eta = a + b\theta + c\theta^2$$

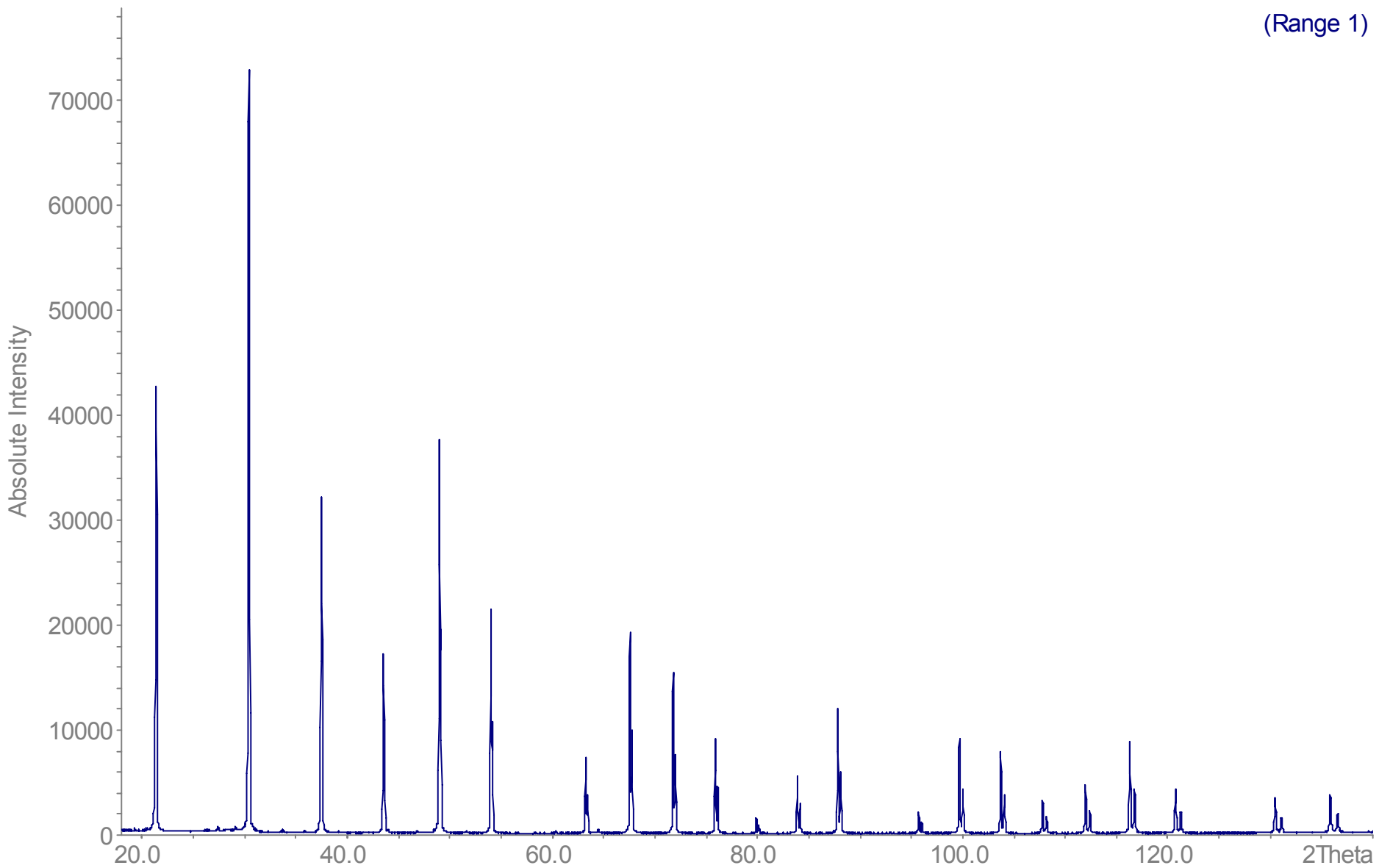
Смоделировать



Метод фундаментальных параметров



(Range 1)



# Метод внешнего стандарта

- химическая инертность;
- отсутствие структурных превращений;
- высокая кристаллохимическая симметрия.

Примеры: Si, Ge, LaB<sub>6</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, слюда...

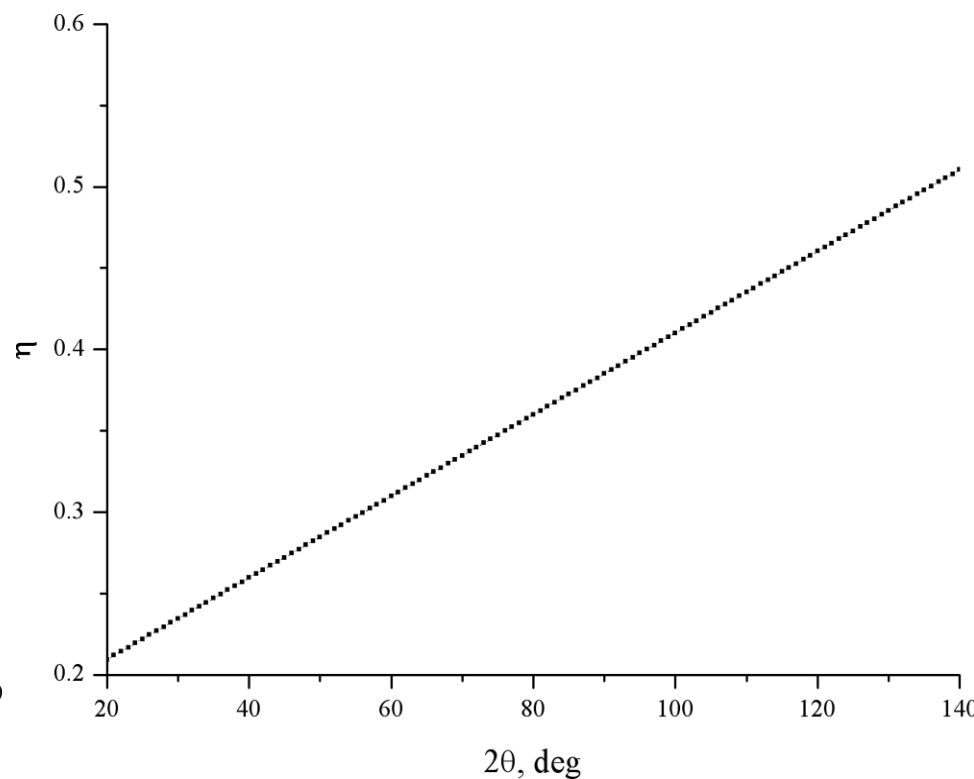
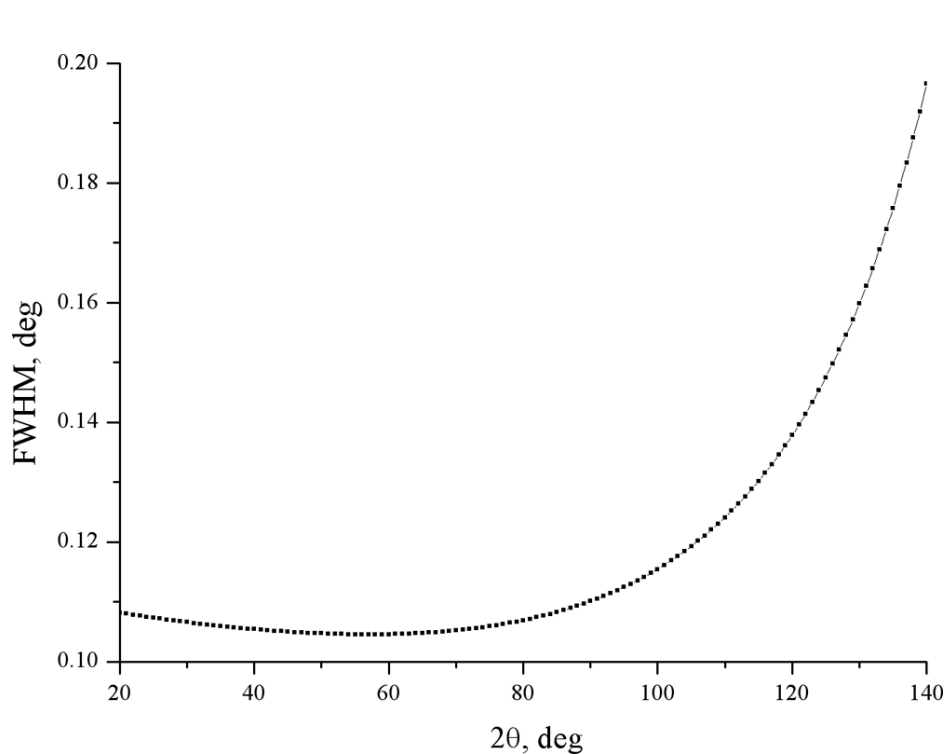
Типичные значения полуширин при  $2\theta=20^\circ$ :

лабораторный дифрактометр:  $\sim 0.10^\circ$

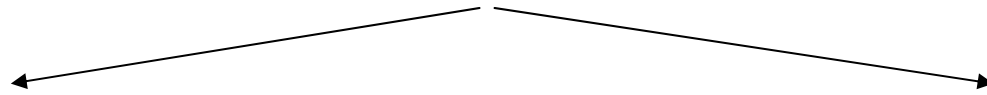
дифр. высокого разрешения:  $\sim 0.05^\circ$

дифрактометр на СИ:  $\sim 0.01^\circ$

нейтр. дифр. выс. разр.:  $\sim 0.25^\circ$



# Отклонение зависимости полуширины пика от угла



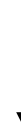
Размерный эффект



Кристалл –  
дифракционная решетка

Верхняя граница уширения:  
1000 нанометров

Нарушение регулярности  
структуры



Дефекты кристаллической  
структуры:

- точечные;
- линейные;
- планарные;
- трехмерные.

# Классификация дефектов

- Точечные – вакансии, межузельные атомы, примеси, френкелевские пары, краудионы...
- Линейные – дислокации (винтовые, краевые, смешанные), дисклинации...
- Планарные – дефекты упаковки, антифазные границы, межзеренные контакты...
- Трехмерные – полости, включения примесных фаз...

## Примеры смешанных случаев

- дислокационная петля – квазидвумерная, но состоит из вакансий;
- дислокационная стена – двумерная, но состоит из линейных выходов;
- флуктуации состава – точечные, линейные, планарные...



# Признаки основных типов дефектов

- **Размерный эффект** – зависит от формы кристаллита и размерного распределения, уширение может зависеть от направления.

*Обязательна независимая микроскопическая характеристика!*

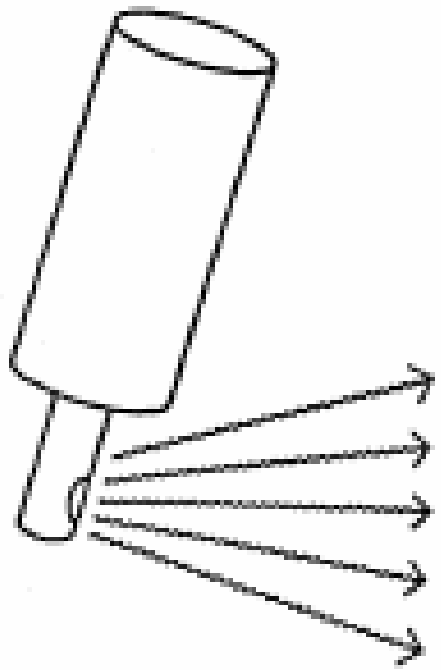
- **Дислокации** – анизотропное уширение, зависит от направления в соответствии с инвариантами группы Лауэ.

- **Планарные дефекты** – сложная зависимость от направления, возможно расщепление пиков, асимметрия.

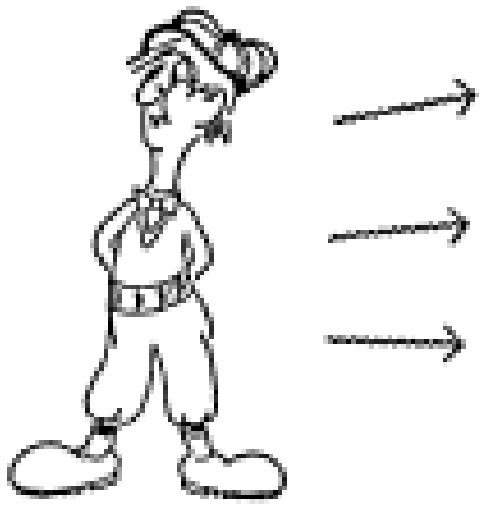
# Рентгенодифрактометрический анализ дисперсных и дефектных материалов

## 2. Основные подходы и методы.

The roentgen

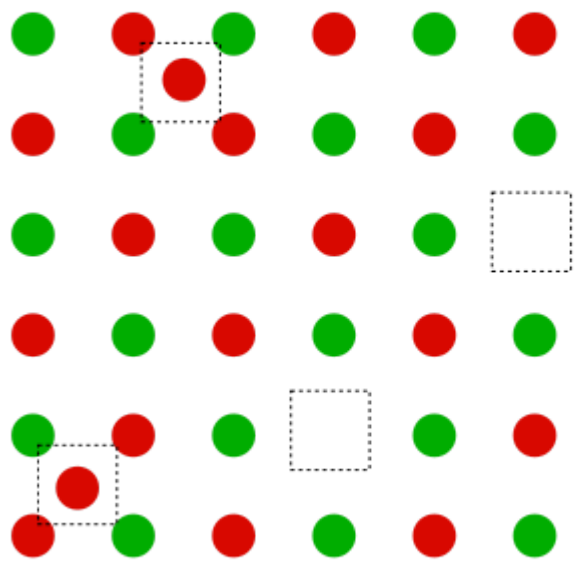


The rad

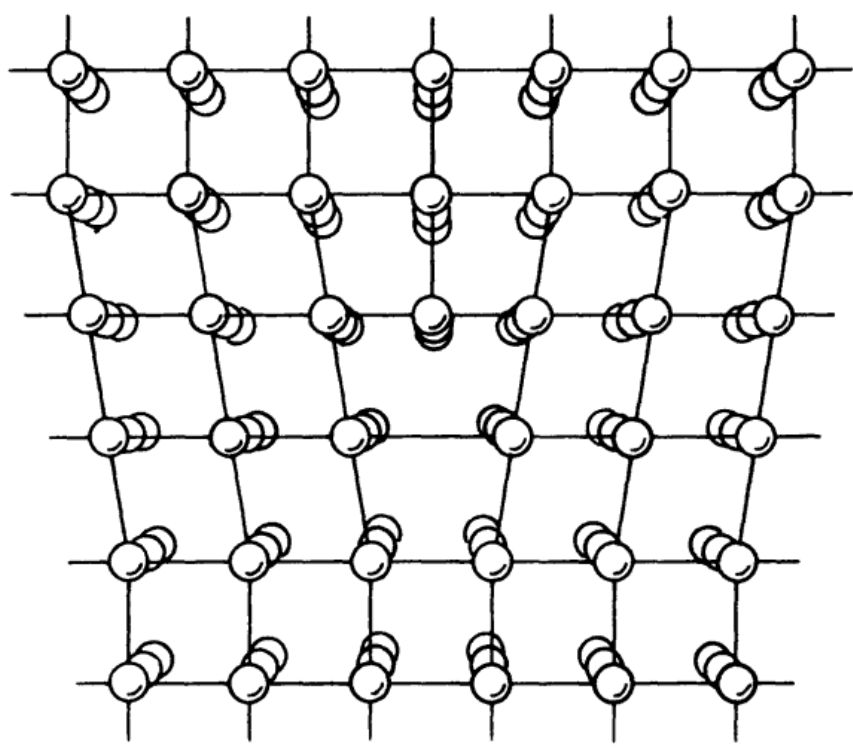


The rem



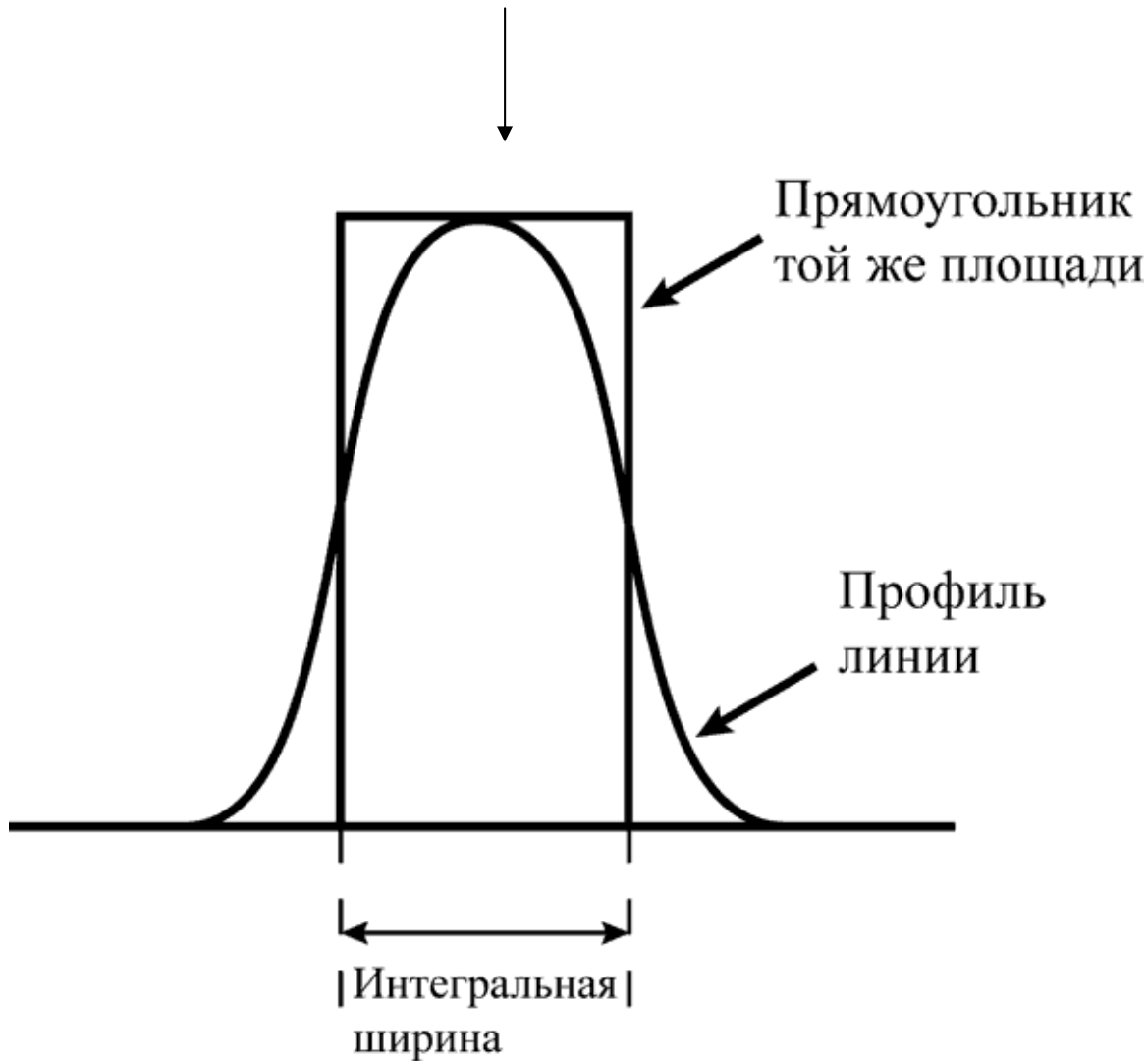


● Cl  
● Na



# Измерение ширины и оценка формы линии

FWHM (full width at half-maximum) – полуширина



Фактор формы

$$\phi = \frac{\text{FWHM}}{\beta}$$

$$\frac{2}{\pi} \leq \phi \leq 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$$

$$\phi < \frac{2}{\pi} \rightarrow \text{Суперлоренциан}$$

$$\phi > 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \rightarrow \text{Супергауссиан}$$

# Подходы к анализу микроструктуры

Использование аппроксимирующих аналитических функций (фиттинг)



- Single-line vs multiple-line (whole profile)
- Integral-breadth vs Fourier

Проблемы:

- Вид используемой аналитической функции (гауссиан, лоренциан, псевдо-Войт, Пирсон VII).
- Неоднозначность расчета микроструктурных параметров при наличии более чем одного типа дефектов.
- Феноменологический подход.

Расчет дифрактограммы с использованием физических моделей



- Whole Powder Pattern Modelling
- General Recursion Method

Проблемы:

- Необходимость построения физической (кристаллографической) модели и (для WPPM) вычисления вида фурье-трансформанты.
- Сложность расчета микроструктурных параметров при наличии более чем одного типа дефектов.

# Формула Шеррера

$$\langle D \rangle_V = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \leftarrow \text{Кажущийся размер кристаллита!}$$



Предположение о средней форме кристаллита (микроскопия)



$$L = K_\beta \langle D \rangle_V$$

Reflection	Cube	Tetrahedron	Octahedron	Sphere
100	1.0000	1.3867	1.1006	1.0747
110	1.0607	0.9806	1.0376	1.0747
111	1.1547	1.2009	1.1438	1.0747
210	1.0733	1.2403	1.1075	1.0747
211	1.1527	1.1323	1.1061	1.0747
221	1.1429	1.1556	1.1185	1.0747
310	1.0672	1.3156	1.1138	1.0747

## Формула Стокса-Уилсона

$$\beta = 2\varepsilon \tan \theta \quad \longleftarrow \quad \text{Только при отсутствии размерного эффекта}$$

Если присутствуют только дислокации, то

$$\varepsilon^2 = \rho \frac{C b^2}{4\pi} \ln \left( \frac{R_{\text{eff}}}{r_0} \right)$$

$C$  – фактор контрастности

$\rho$  – концентрация дислокаций,  $\text{м}^{-2}$

$b$  – вектор Бюргерса

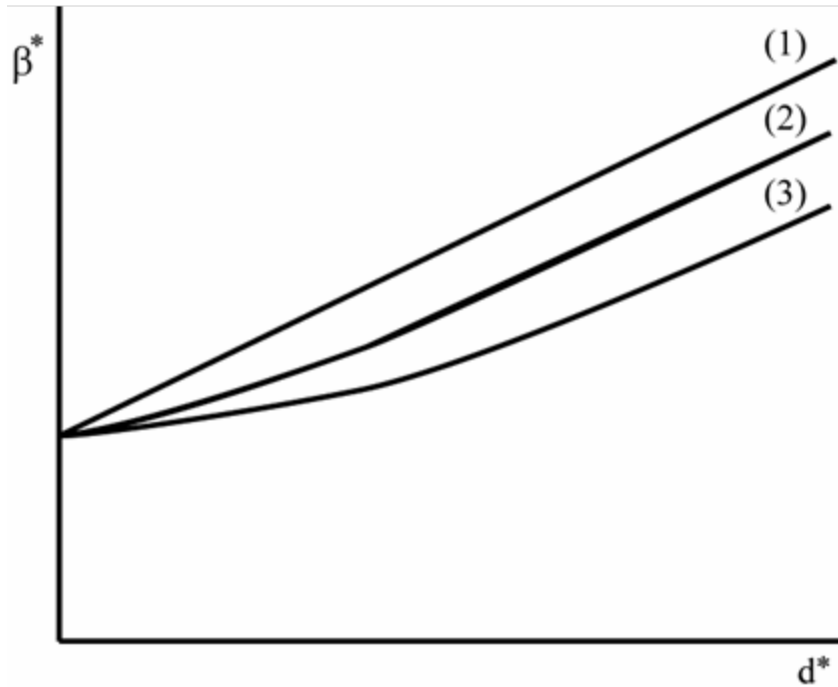
$R_{\text{eff}}$  – эффективный радиус ядра дислокации

Если в образце присутствует более одного типа дефектов,  
то  $\varepsilon$  **не имеет** определенного физического смысла!



# Метод Уильямсона-Холла

$$\beta = 2\varepsilon \tan \theta + \frac{\lambda}{\langle D \rangle_V \cos \theta}$$



$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$$

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

← Параметры  
обратного  
пространства

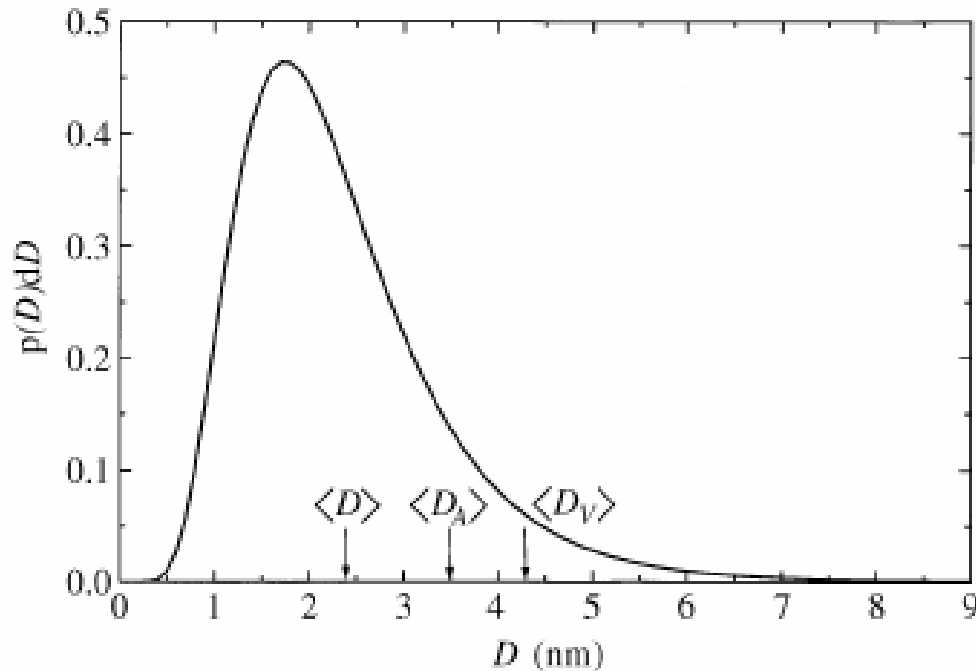
- (1) - Лоренц-Лоренц
- (2) - смешанный случай
- (3) - Гаусс-Гаусс

# Метод Уоррена-Авербаха

Дифракционный пик – периодическая функция



Представление пика как суммы гармонических функций -  
размерное распределение



$$\langle D \rangle_A \neq \langle D \rangle_V$$

# Расчетная задача

## Исходные данные:

- Рентгенограмма стандарта NiST SRM660a (LaB6)
- Рентгенограмма исследуемого вещества (дисперсное серебро, полученное электровосстановлением на границе двух несмешивающихся жидкостей)
- Кристаллографические данные для этих фаз

## Задание:

- Построить инструментальную функцию используя рентгенограмму стандарта
- С помощью построения Уильямсона-Холла определить средний размер кристаллита и среднеквадратичное микронапряжение