

ДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК



Лекція 4.

Обмеження дифракційних методів при дослідженнях неорганічних сполук.
Достовірність результатів та наведення даних в публікаціях.

В'юнов Олег Іванович

Обмеження дифракційних методів

1. Похибки дифракційних методів
2. Окремі випадки дифракційних обмежень: області когерентного розсіювання і мікродеформації

Класифікація похибок вимірювання



Взаємодія з вологою атмосфери
Зміни під дією випромінювання

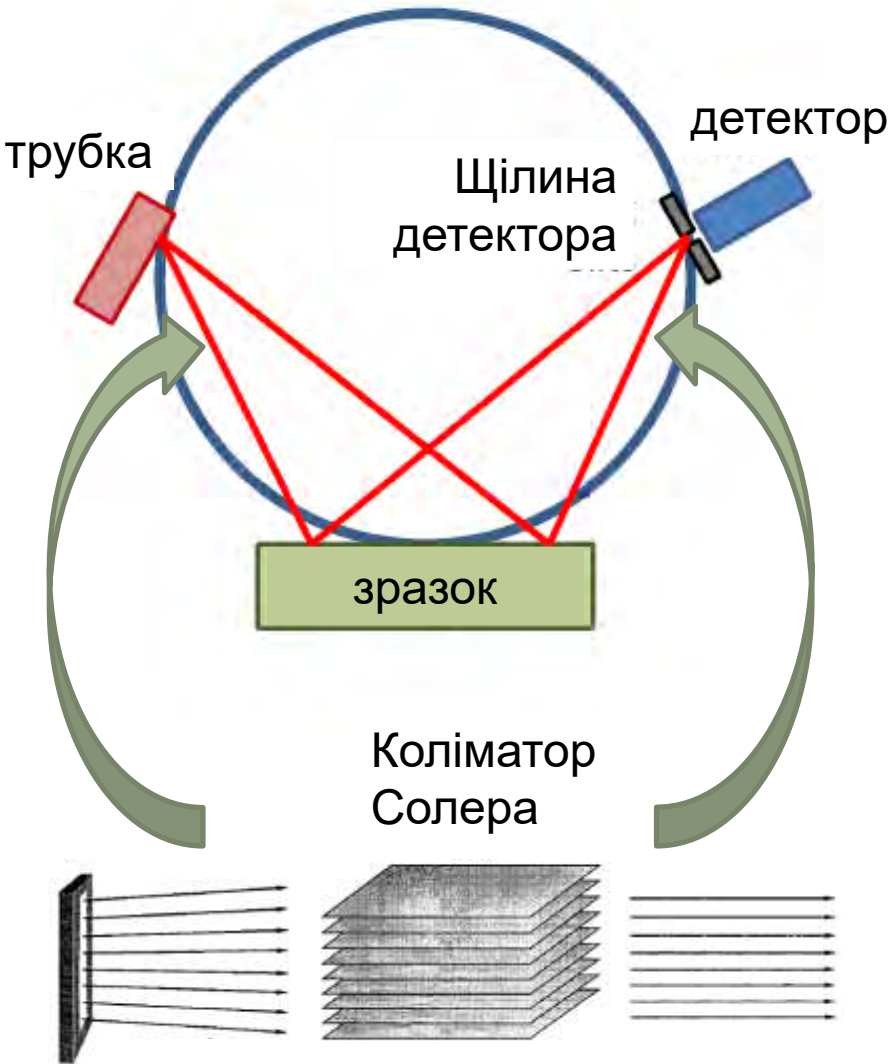
Обмеження дифракційних методів

1. Похибки дифракційних методів

- Методичні похибки
- Інструментальні похибки
- Об'єкти досліджень

2. Окремі випадки дифракційних обмежень: області когерентного розсіювання і мікродеформації

Методичні похибки дифракційних методів



Фокусуюча геометрія передбачає:

- точкове джерело
- точковий детектор
- зразок розташовується точно на фокусі кола

У випадку порушення умов фокусування з'являються систематичні похибки в вимірюваних даних.

Виправлення:

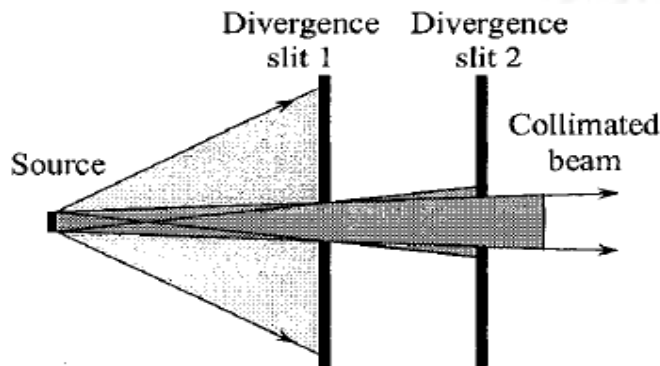
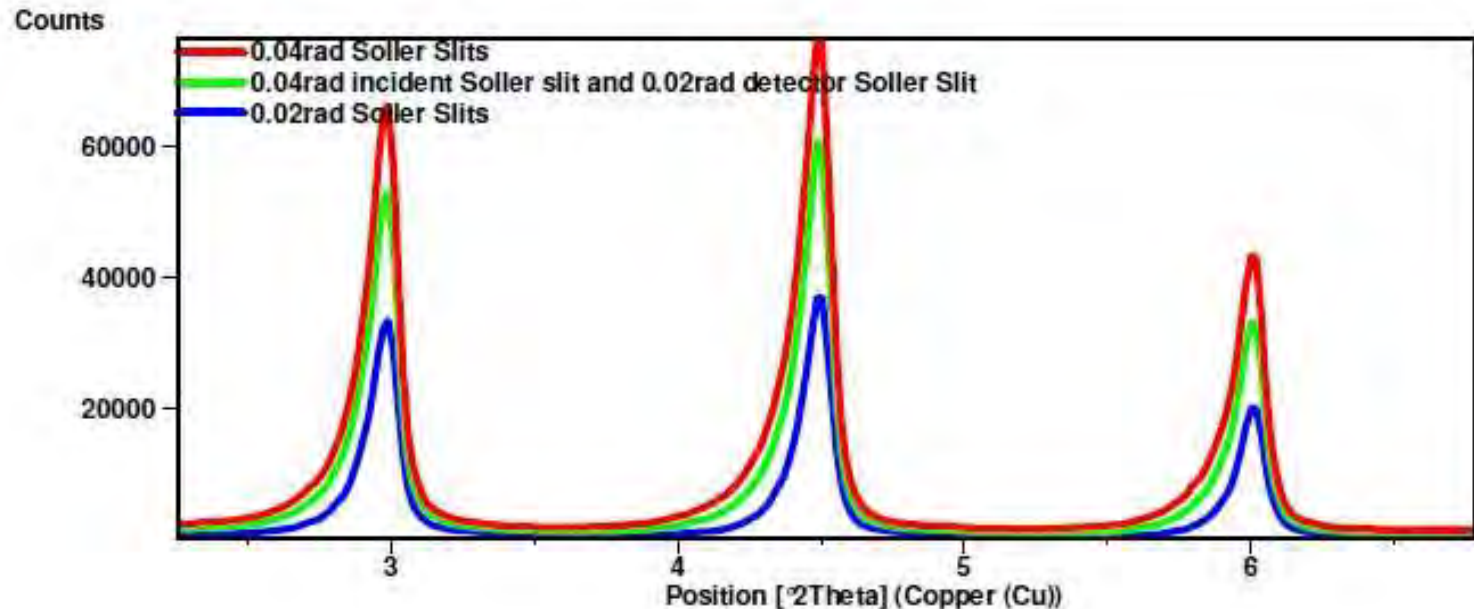
Використання паралельної геометрії в більшості випадків дозволяє усунути помилки фокусування. Однак інтенсивність сигналу істотно нижче.

Аксіальна розбіжність пучка

Виникає через розбіжність пучка в площині зразка

Виявляється як асиметрична деформація профілю ліній на малих кутах

Приводить до зсуву положень піків: (-) при $2\theta < 90^\circ$ і (+) $2\theta > 90^\circ$



Виправлення:

Можна зменшити за допомогою вибору менших коліматорів Соллера (зменшується інтенсивність піка)

Методичні похибки дифракційних методів

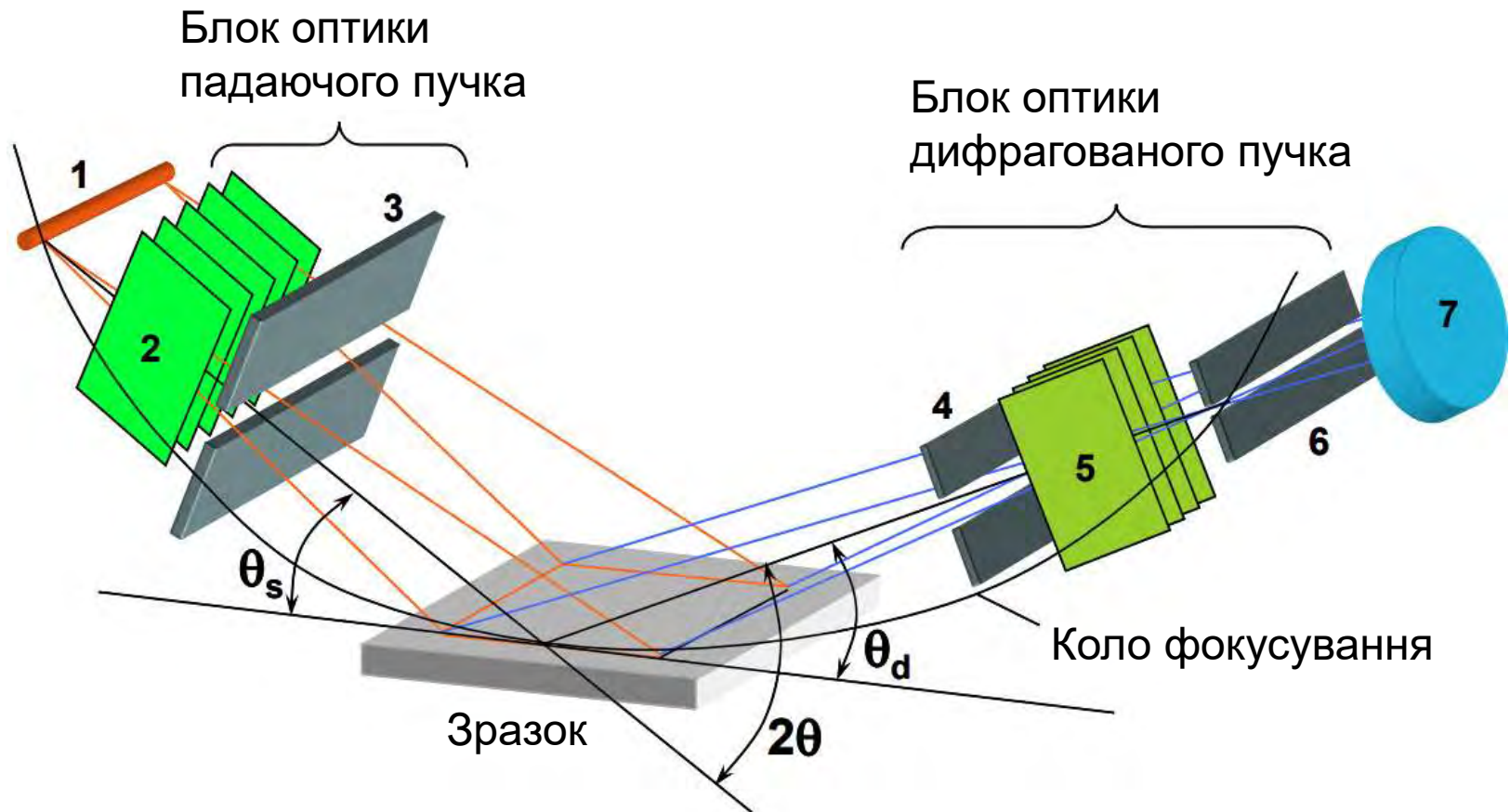
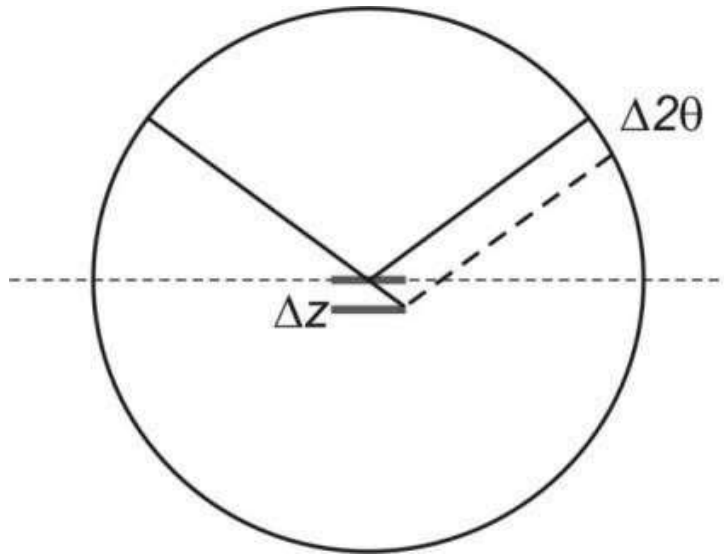


Схема гоніометра:

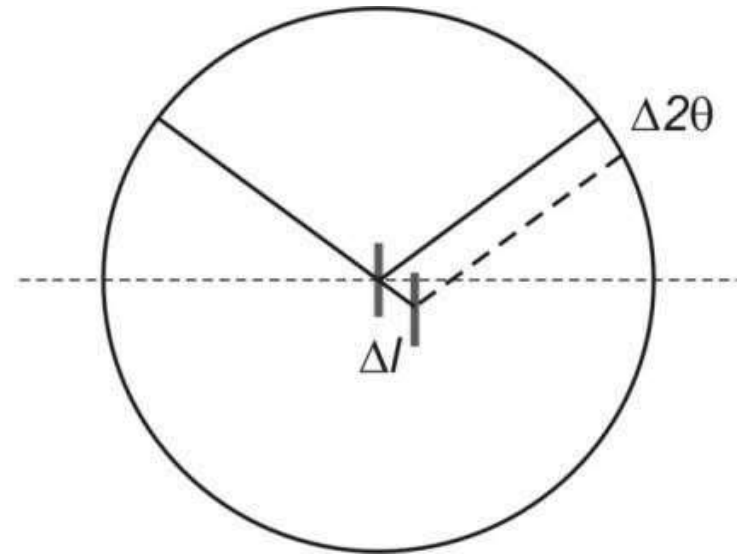
1 - джерело випромінювання
(фокус трубки),
2,5 - щілини Соллера,

3 - щілина розходження,
4 - протирозсіювальна щілина,
6 - приймаюча щілина,
7 - детектор

Зсув зразка з площини відбиття



$$\Delta 2\theta \propto \cos \theta = \arcsin \left[\frac{2\Delta z \cos \theta}{R} \right]$$

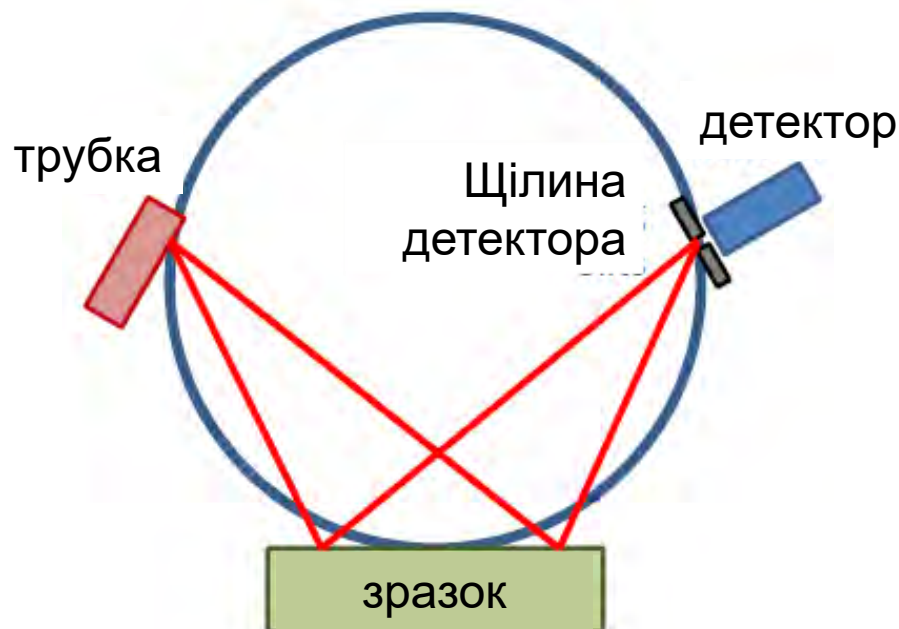


Зсув положення
бреггівського максимуму

Виправлення:

- Ретельна перевірка положення зразка
- Уточнення позицій піків за методом “внутрішнього еталона”
- Уточнення позицій піків шляхом індексування (квадратичні форми)

Прозорість зразка



Важливо для зразків, що слабо поглинають (органічні сполуки, вуглецеві матеріали), або плівкових

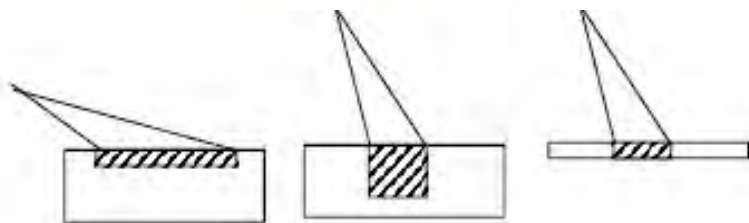
РВ проникає вглиб зразка



Дифраговані промені відбиваються з різної глибини зразка залежно від кута 2Θ



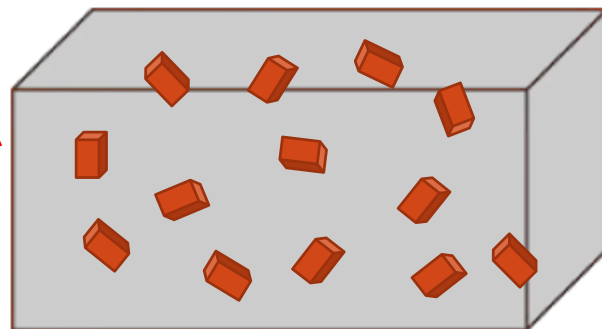
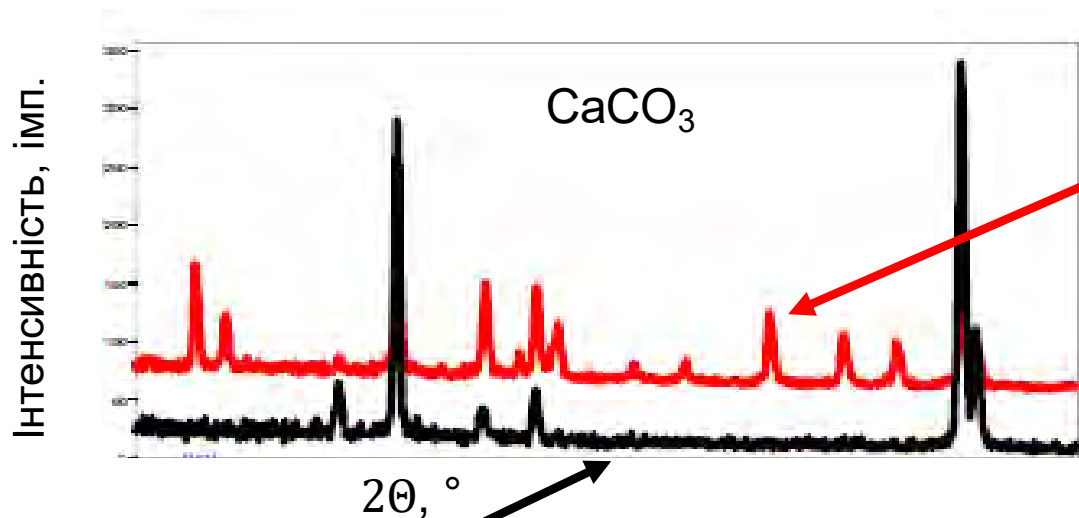
Зсув береговських максимумів
Асиметричність піків



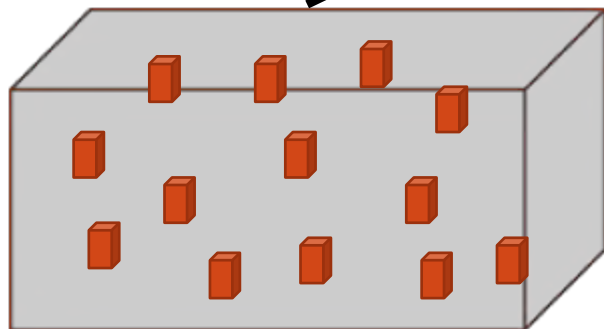
Виправлення:

- Розрахунок глибини проникнення рентгенівських променів у зразок
- Вибір тримачів для зразків відповідної геометрії

Переважна орієнтація (текстурування)

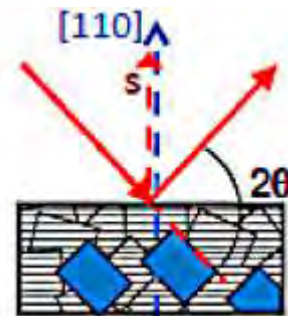
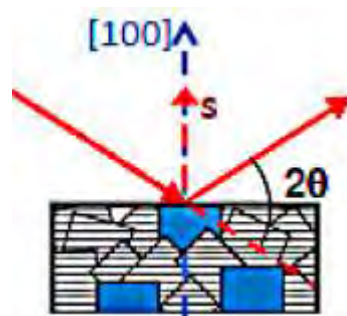


«Ідеальний порошок» -
нескінченна кількість довільно
орієнтованих кристалітів



Частинки зразка
переважно зорієнтовані в
певному напрямку

При текстуруванні
інтенсивність
деяких піків
зменшується або
вони взагалі
зникають.



Виправлення:

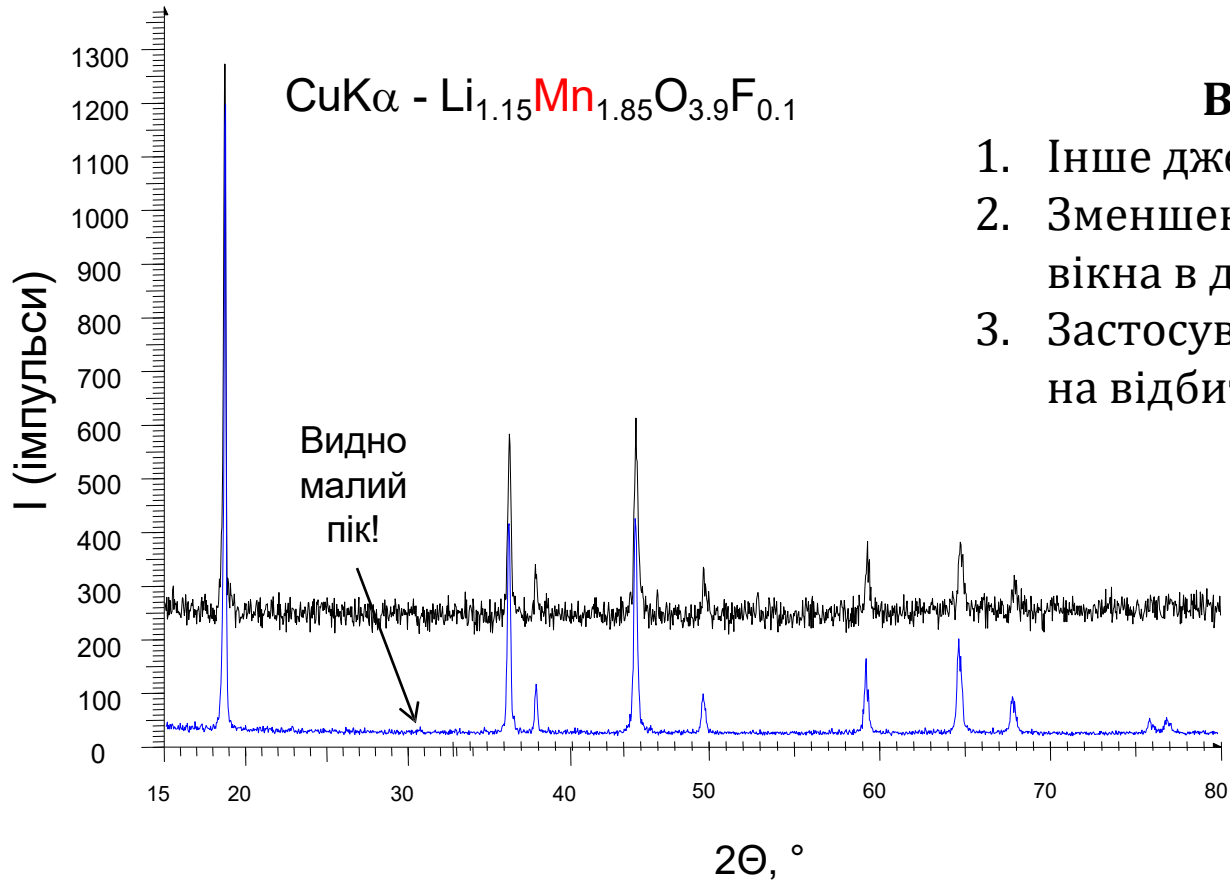
- Розорієнтація частинок під час підготовки зразка
- Обертання зразка під час зйомки
(період обертання $\ll$ часу збору даних в точці)

Рентгенівська флюоресценція

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	A															

- Атоми поглинають рентгенівське випромінювання і випускають флюоресценцію при певних значеннях енергії (край поглинання)
- Поглинання рентгенівського випромінювання знижує інтенсивність сигналу.
- Флюоресценція збільшує інтенсивність фону.
- Найбільш проблематичними елементами є ті, що розташовані на 2 і 3 позиції до елемента анода в таблиці Менделєєва

Рентгенівська флюоресценція



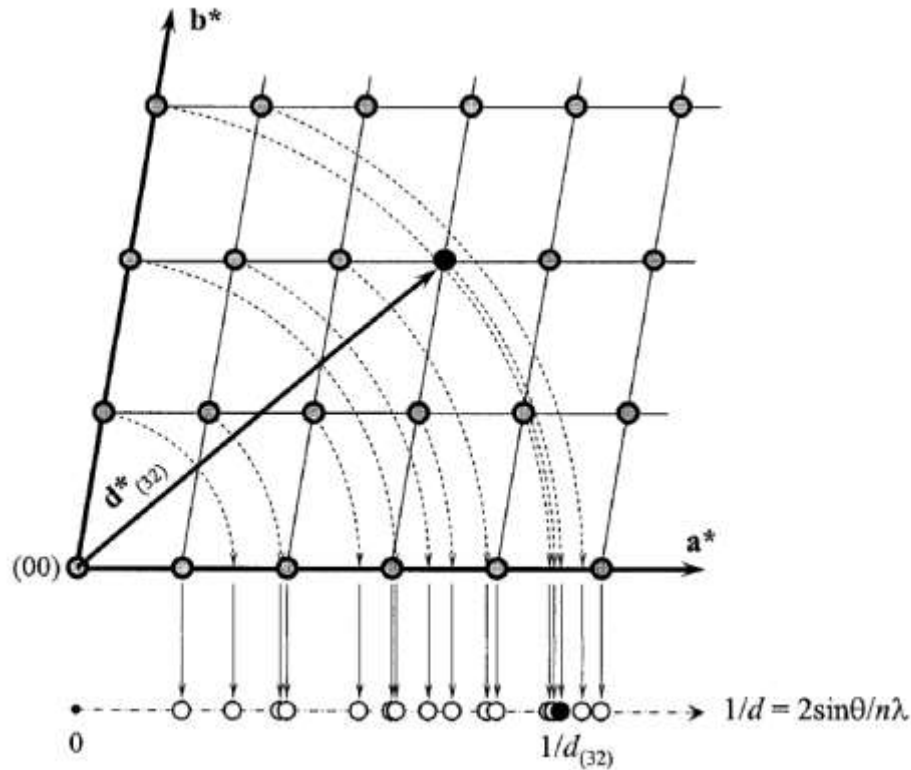
Виправлення:

1. Інше джерело РВ (анод)
2. Зменшення енергетичного вікна в детекторі
3. Застосування монохроматора на відбитому пучку

Без монохроматора

З монохроматором

Перекриття дифракційних максимумів

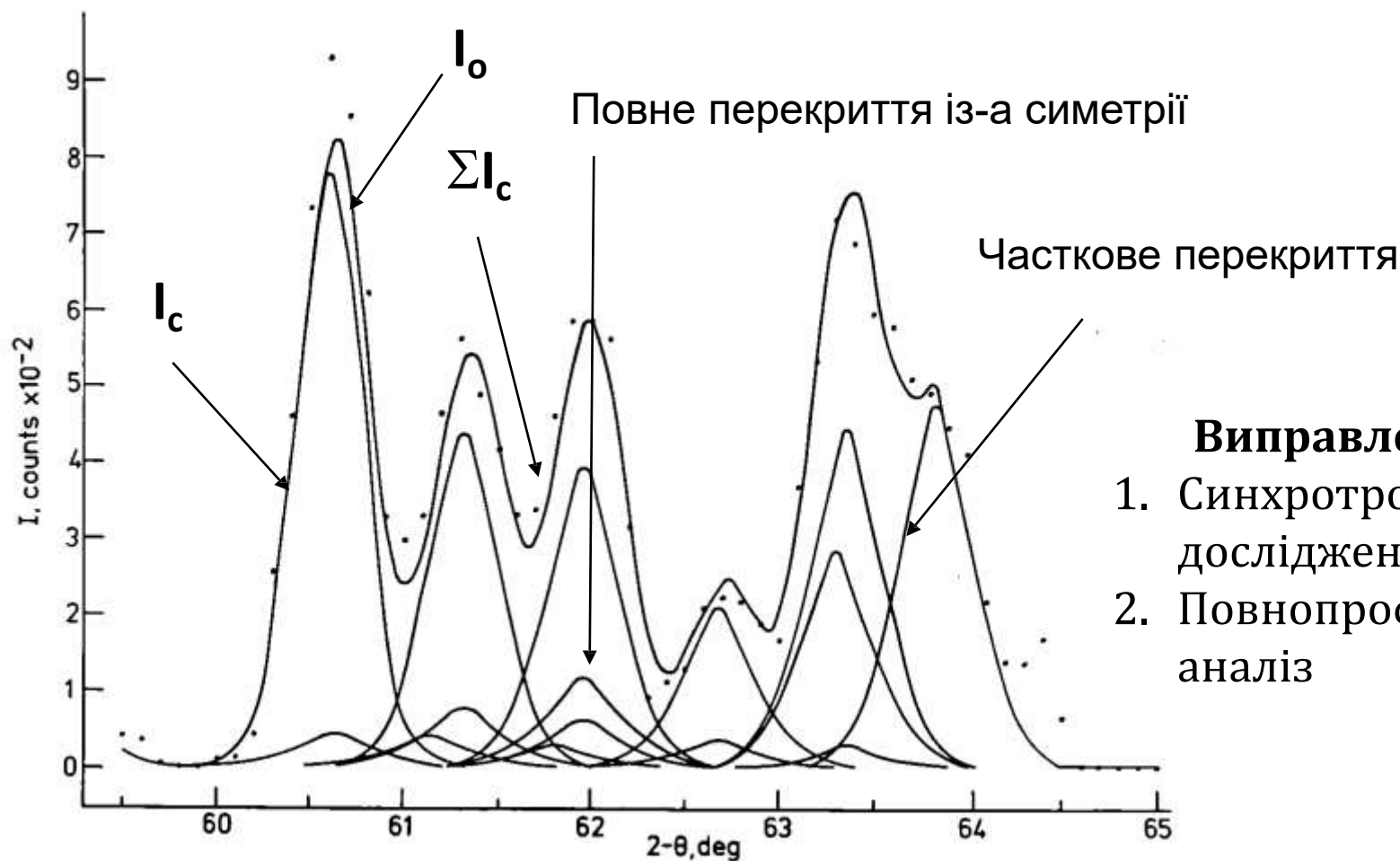


Порошкова рентгенограма -
одномірна проекція
тривимірної ґратки

Два види перекриття піків:

- Перекриття піків із-за симетрії
- Випадкове перекривання піків з близькими d .
Особливо характерно на великих кутах

Перекриття дифракційних максимумів



Виправлення:

1. Синхротронні дослідження
2. Повнопрофільний аналіз

Обмеження дифракційних методів

1. Похибки дифракційних методів

- Методичні похибки
- Інструментальні похибки
- Об'єкти досліджень

2. Окремі випадки дифракційних обмежень: області когерентного розсіювання і мікродеформації

Інструментальні похибки

1. Визначення позиції (дрейф нуля)
2. Визначення інтенсивності.
3. Вплив на напівширину

Дифрактометр	ДРОН-3	ДРОН-4	ДРОН-6	ДРОН-7	ДРОН-8
Схема фокусування	Брег-Брентано				
Діапазон кутів сканування, 2Θ °	- 100	- 100	- 100	- 100	- 5
	+166	+167	+168	+165	+ 165
Транспортна швидкість переміщення блоку детектування, не менше, °/хв	16	16	500	500	300
Швидкість рахунку, імп/с	5×10 ⁵				
Споживана потужність, кВт	6.0		5.5		
Потужність джерела рентгенівського випромінювання, кВт	3.0				
Межа абсолютної похибки вимірювання кутових положень 2Θ, °	0.01	0.01	0.005	0.01	0.02
Межа похибки вимірювання швидкості рахунку імпульсів, %	1.5 %	0.4 %	0.4 %	0.35 %	0.2 %

Інструментальний профіль

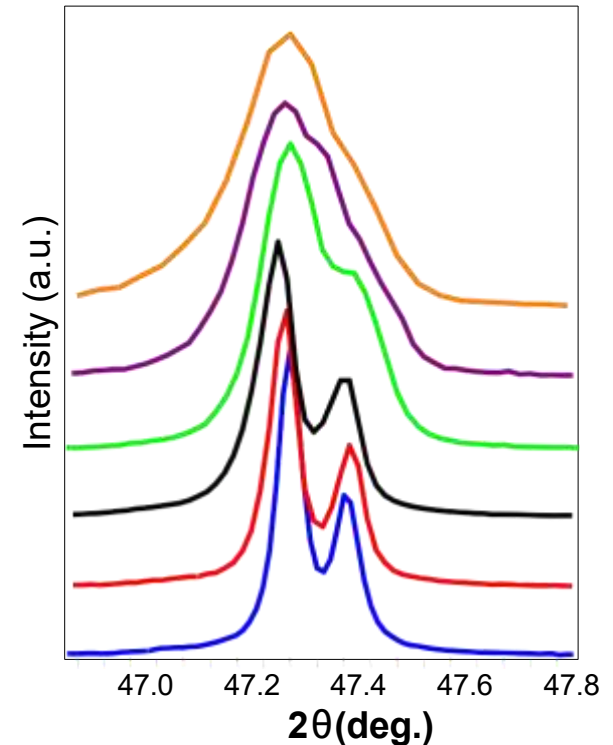
Інструментальний профіль є результатом згортки наступних складових:

Характеристики джерела випромінювання

- Ширини ліній $K\alpha_1$ і $K\alpha_2$
- Розмір джерела випромінювання
- Суперпозиція піків $K\alpha_1$ і $K\alpha_2$

Оптичні елементи гоніометра

- Ширина приймальної і розбіжної щілин
- Дефокусування
- Розмір пучка
- Глибина проникнення пучка в зразок

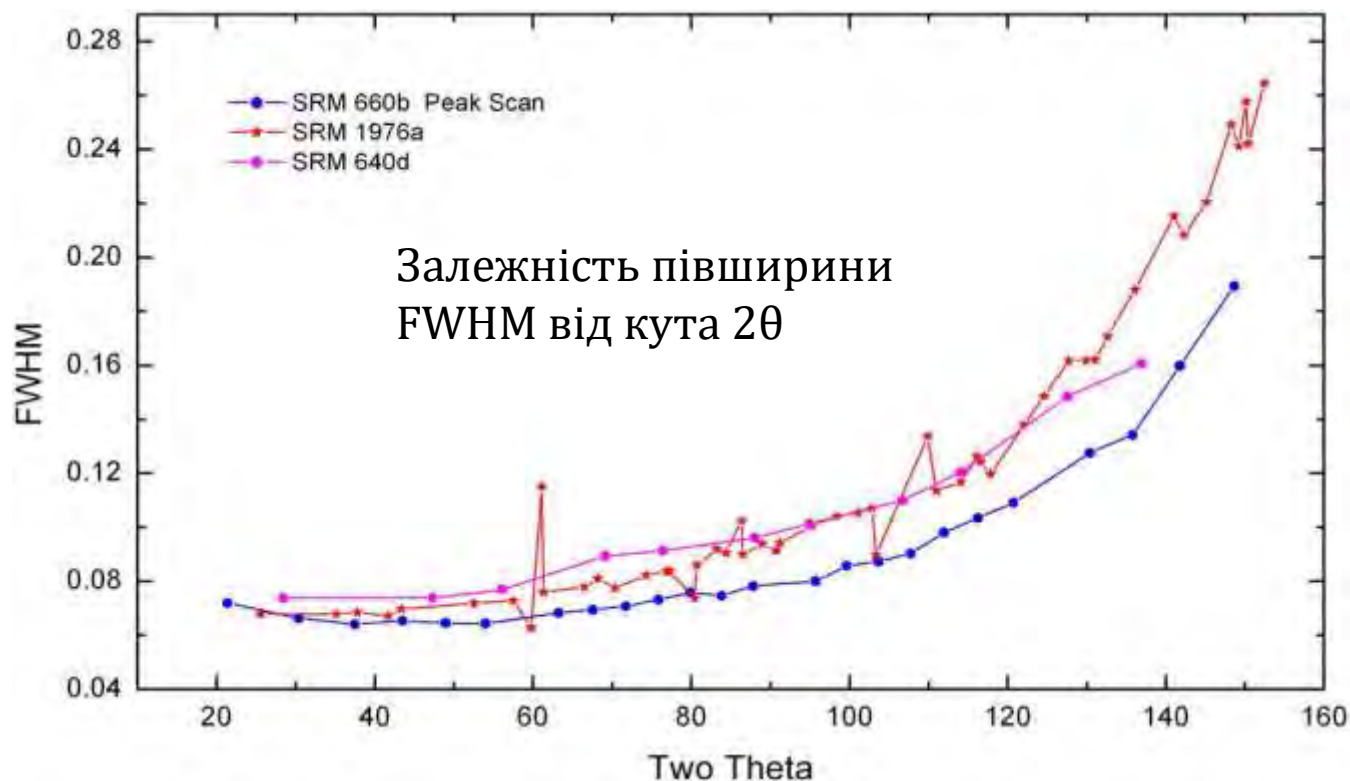


Рентгенограми одного й того-ж зразка, отримані на дифрактометрах з різною конфігурацією

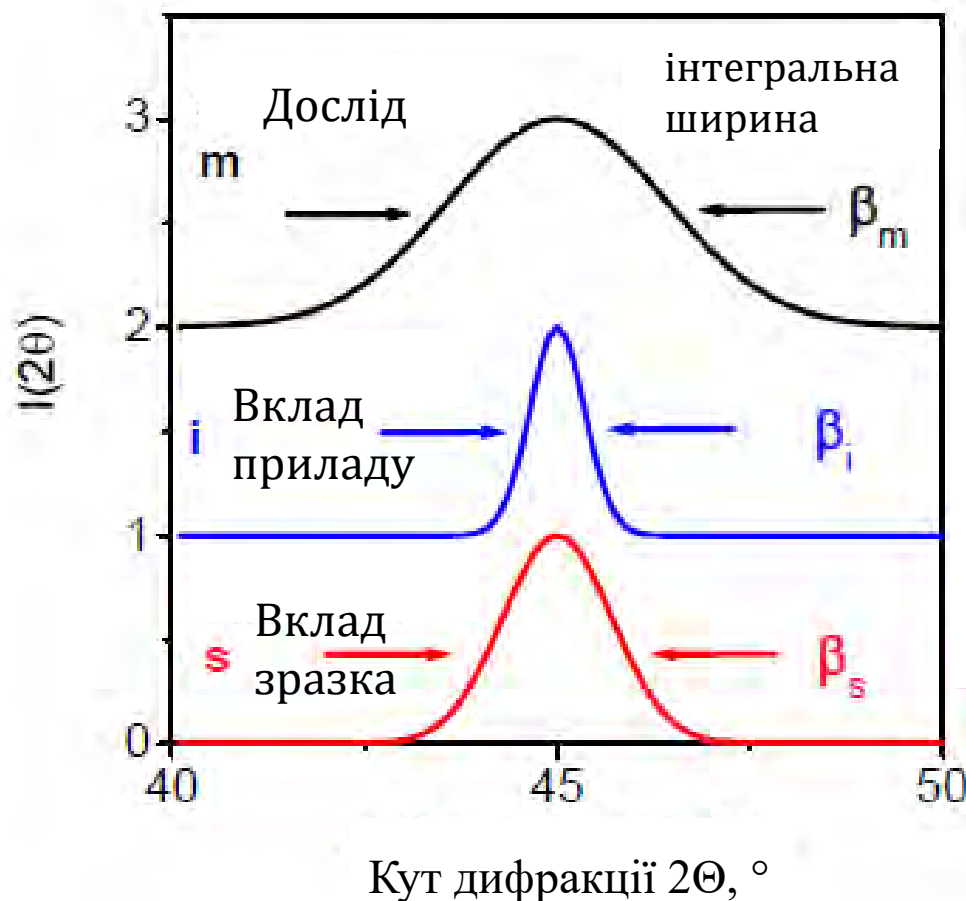
Інструментальний профіль

Стандартні зразки: порошкові матеріали, які мають мікронний розмір кристалітів, вузький розподіл частинок за розміром, гомогенний хімічний склад і не мають структурних деформацій.

Назва NIST	Формула
SRM 676	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ порошок
SRM 1976	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ таблетка
SRM 660b	LaB_6
SRM 640	SiO_2 пластинка



Розширення дифракційного максимуму



Ширина дифракційного максимуму - результат згортки двох функцій

$$I(2\theta)_m = I(2\theta)_i \cdot I(2\theta)_s$$

Правила врахування вкладу розширення залежать від того, якою аналітичною функцією апроксимуємо форму піка:

Гаус: $\beta_m^2 = \beta_i^2 + \beta_s^2$

Лоренц: $\beta_m = \beta_i + \beta_s$

"Реально" профіль піку – pseudo-Voigt, тоді ділим на складові Лоренца і Гауса

Обмеження дифракційних методів

1. Похибки дифракційних методів

- Методичні похибки
- Інструментальні похибки
- Об'єкти досліджень

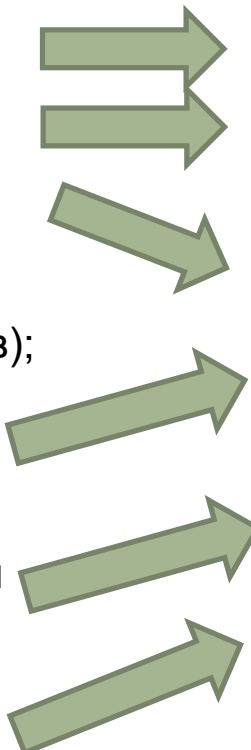
2. Окремі випадки дифракційних обмежень: області когерентного розсіювання і мікродеформації

Підготовка зразків

до дифракційного дослідження

Вимоги

Як досягти

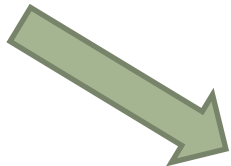
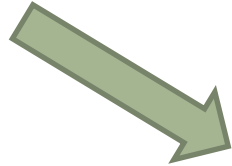
- 
- The diagram consists of five green arrows pointing from the 'Requirements' column to the 'How to achieve' column. The first arrow connects the first requirement to the first method. The second and third arrows connect the second and third requirements to the second method. The fourth arrow connects the fourth requirement to the third method. The fifth arrow connects the fifth requirement to the fourth method.
- стійкість до впливу температури;
 - відсутність механічних напруг;
 - стійкість до впливу атмосфери;
 - стійкість до впливу променю (рентгенівського, пучка нейтронів);
 - оптимальний розмір зерен порошку – 20 – 40 мкм;
 - макс. розмір - циліндр діаметром 25 мм і висотою 2 мм;
 - рівноважний стан.
- Термообробка (можливо в вакуумі) для видалення нестабільних елементів
 - Нанесення захисного покриття, Розтирання (зменшення) або термообробка (збільшення);
 - Порізка до необхідних розмірів;
 - Вибір відповідних умов отримання зразка.

Підготовка зразків

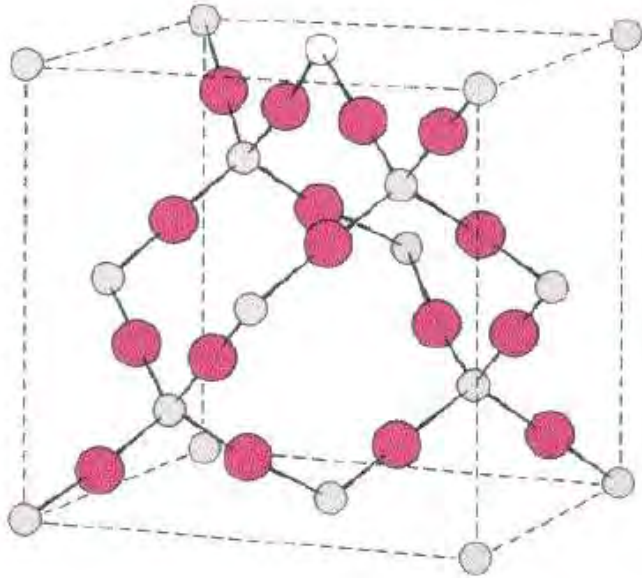
до електронно-мікроскопічного дослідження

Вимоги

Як досягти

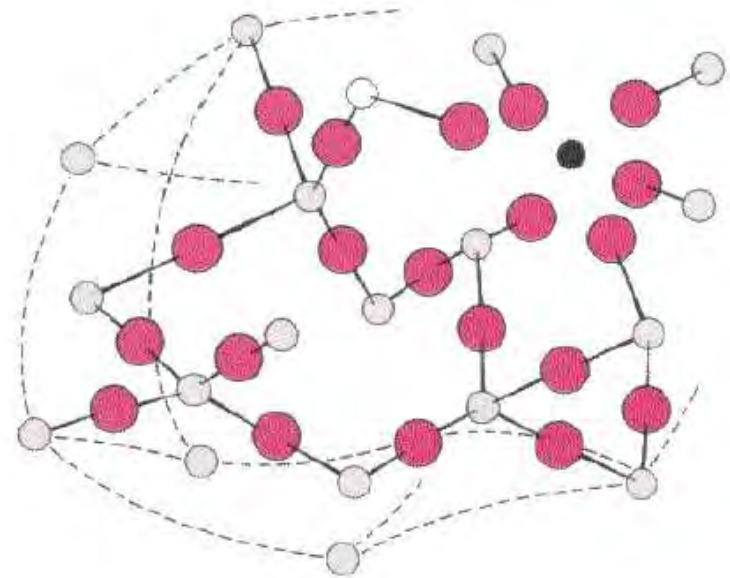
- | | | |
|--|--|---|
| • стійкість до впливу вакууму; |  | • Знежирення поверхні, |
| • стійкість до впливу температури; |  | ультразвук; |
| • стійкість до впливу електронного променя; |  | • Термообробка (можливо в вакуумі) для видалення нестабільних елементів |
| • оптимальна товщина; |  | • Напилення струмопровідних шарів (вуглець, золото, платина); |
| • макс. розмір - циліндр діаметром 25 мм і висотою 8 мм. |  | • Порізка до необхідних розмірів; |
| • присутність атомів важких елементів; | | • Травлення, термохімічне травлення. |
| • наявність контрастних областей. | | |

Аморфний і кристалічний стан



Кристалічний стан –

конденсований стан речовини, де частинки речовини (атоми/йони/молекули) утворюють структури з **тривимірним (!) дальнім порядком**, тобто закономірним просторовим розташуванням частинок речовини на необмежено великих відстанях. Зазвичай розмір таких областей не перевищує декілька мкм і їх називають **кристаллітами**.



Аморфний стан –

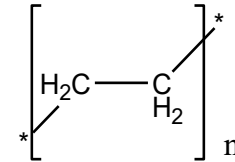
(від грец. Amorphos - безформенний) - конденсований стан речовини, де відсутня періодичність структури, характерної для кристалічного стану. Для аморфного стану характерний **ближній порядок** - закономірне розташування сусідніх частинок речовини на відстанях, порівнянних з розмірами самих частинок.

Є дифракція !

Періодичність

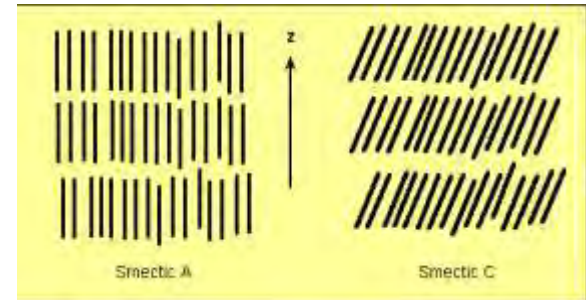
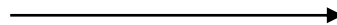
Одномірна – 1D

Полімери



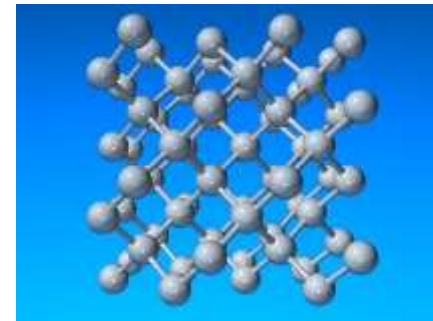
Двомірна – 2D

Рідкі
кристали



Тримірна – 3D

Кристали



Для досліджень необхідна наявність
лише дальнього порядку

Рентгеноаморфність – немає дифракційних піків (!) рентгенівських

Аморфний стан встановлюють:

1. по невеликій кількості максимумів на дифракційній картині (як правило, 2-4) у вигляді дифузних галю, для яких характерні велика напівширина і швидке зменшення інтенсивності з ростом кута дифракції;
2. по відсутності в коливальному або електронному спектрі розщеплення смуг, пов'язаних з симетрією структури.

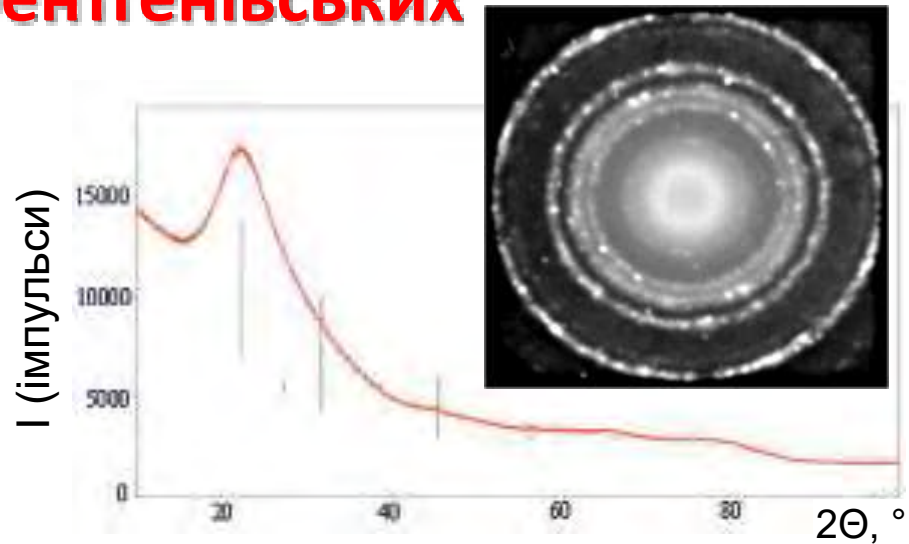
Мінімальні розміри кристалітів та довжина хвилі випромінювання

електронографія -

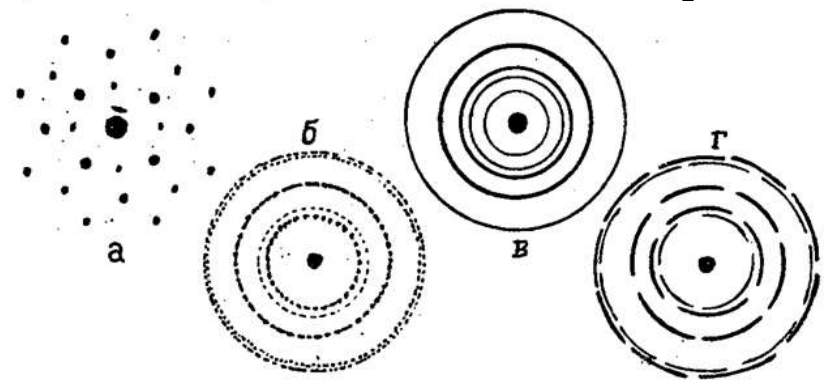
2 нм (електрони $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ нм)

рентгенографія -

50 нм (рентген-е $\sim 10^{-2}$ нм)



Рентгенограма та електронограма SiO₂



Різні типи електронограм: а – монокристалічний зразок, б – полікристалічний об'єкт з обмеженим числом кристалів, в – полікристалічний об'єкт з великою кількістю дрібних кристалів, г – текстура.

Об'єкти і межі застосування

760 – 380 нм	Видиме випромінювання (оптичний спектр)
380 - 3 нм	Ультрафіолетове випромінювання
10 нм – 1 пм	Рентгенівське випромінювання (пета- і екса-)
≤ 10 пм	Гамма-випромінювання

Дифракція

Стає помітною, якщо розміри перешкоди менше довжини хвилі.

Дифракція встановлює межу роздільної здатності будь-якого приладу на основі дифракції

$$l < \frac{d^2}{\lambda}$$

Дифракцію не видно, різка тінь

$$l > \frac{d^2}{\lambda}$$

Виявляються хвильові властивості, зображення розпливається

l - відстань до предмета, d - розмір предмета

Було на 1 лекції, але це не розміри кристалітів, а розміри перешкод для руху хвилі, тобто період дифракційної ґратки ! 

Чому розмір кристалітів впливає на дифракцію? Що ще впливає?

Обмеження дифракційних методів

1. Похибки дифракційних методів
2. Окремі випадки дифракційних обмежень: області когерентного розсіювання і мікродеформації

Структурні параметри матеріалів

Типи властивостей	Основні характеристики	Специфічні параметри
Макроскопічні	Геометрія	Товщини шарів Латеральні розміри
	Склад	Фазовий склад Елементний склад Співвідношення фаз
	Форма	Аморфна, Полікристали, Монокристали
	Орієнтація	Основний напрямок текстури Нахили шарів
	Деформації	Напруги шарів Релаксація ґратки Викривлення
	Однорідність	Різниця між аналізованими областями
	Границі	Протяжність границь
	Густина	Пористість
Мікроскопічні	Геометрія	Середній розмір кристалітів Розподіл розмірів кристалітів
	Склад	Локальний хімічний склад
	Орієнтація	Нахили кристалітів
	Деформації	Розподіл внутрішніх механічних напруг в кристалітах Дислокації Точкові дефекти Тріщини Деформації, викликані преципітацією
	Границі	Латеральні нерівності
	Однорідність	Розподіл параметрів по площі зразків

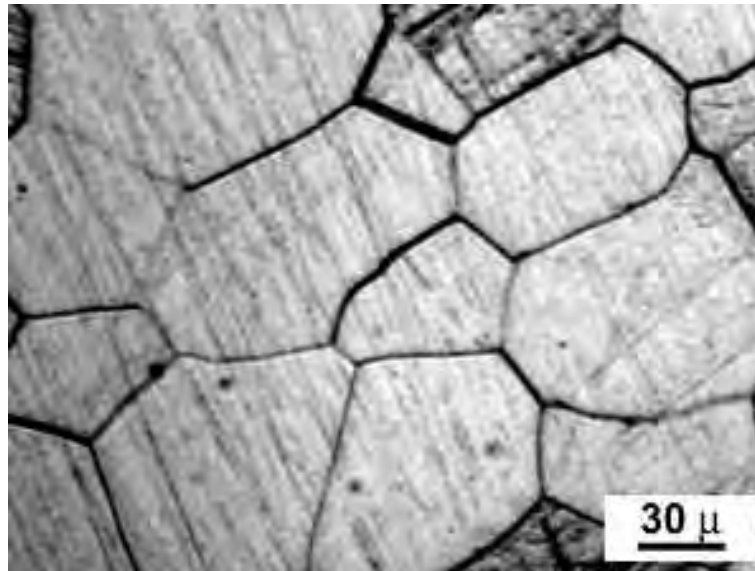
Розмір кристалітів

Результати визначення розміру частинок Fe різними методи *

Метод аналізу	Розмір частинок, нм	Примітка
Скануюча електронна мікроскопія	50-80	Бімодальний розподіл
Просвічуюча електронна мікроскопія	300-1000	Первинні частинки і їх агломерати дендритної форми
Рентгенографія	20	
Малокутове розсіювання нейтронів	24	Бімодальний розподіл
Нейтронографія	64	Розподіл Гаусса
Низькотемпературна адсорбція (БЕТ)	60	Ізотерма 11 типу
Статична світлорозсіювання	500-8000	Бімодальний розподіл
Динамічне світлорозсіювання	70	Розподіл Гауса

* Гутерман В.Е. Методы исследования наноструктурных композиционных электродов (на примере электрокатализаторов для ТЭ), 2013

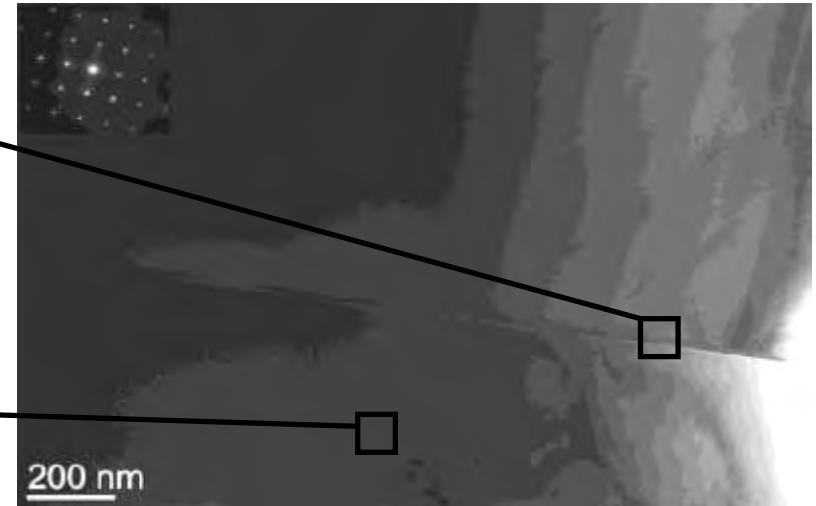
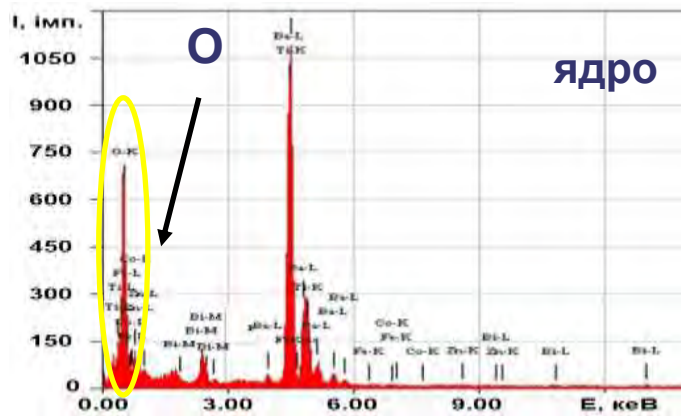
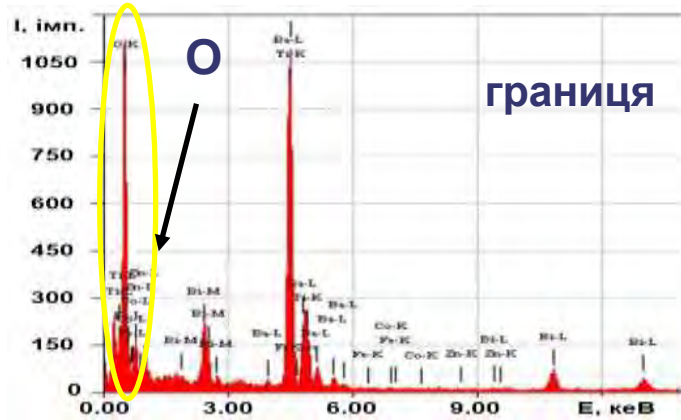
Розмір кристалітів та границі зерен



Мікрофотографія полікристалічного матеріалу.

Межзерені границі проявлені хімічним травленням.

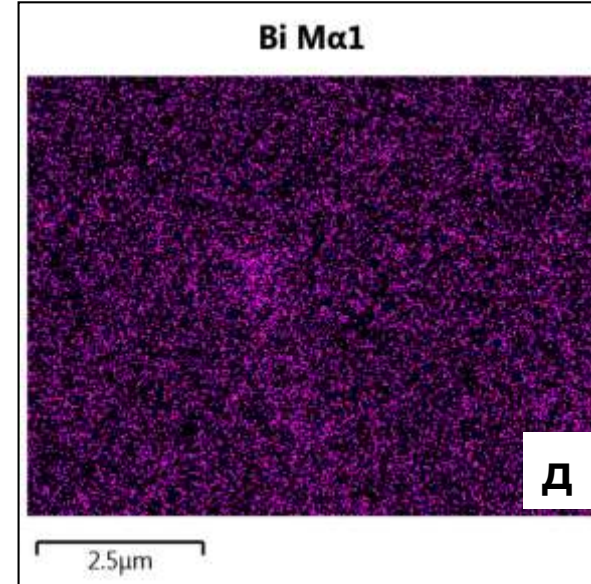
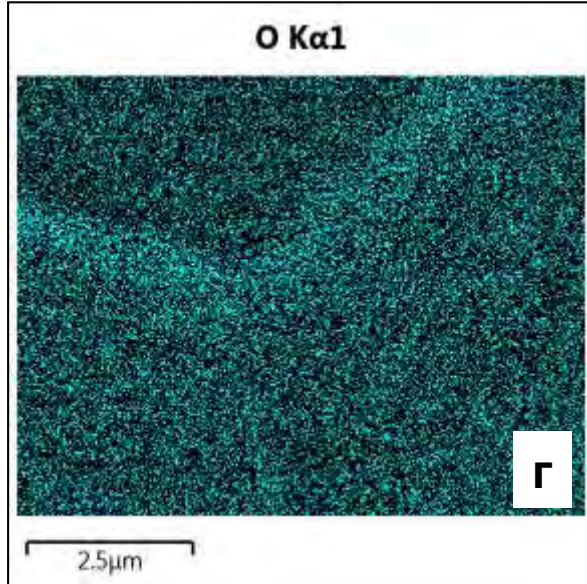
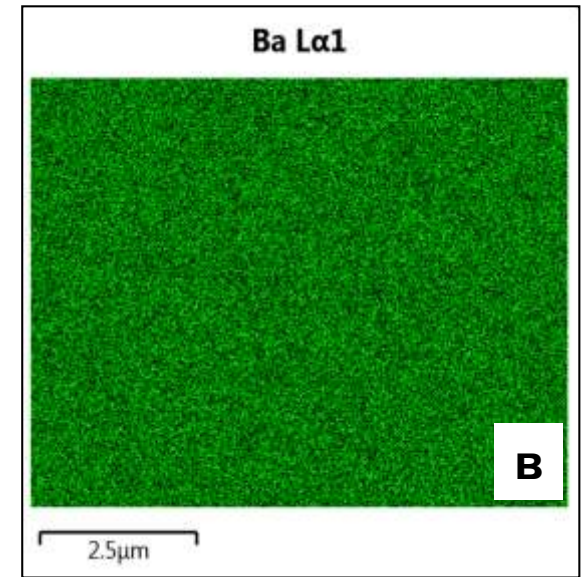
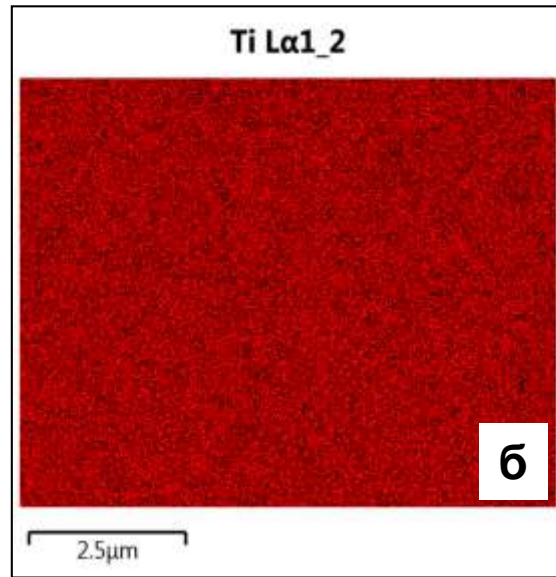
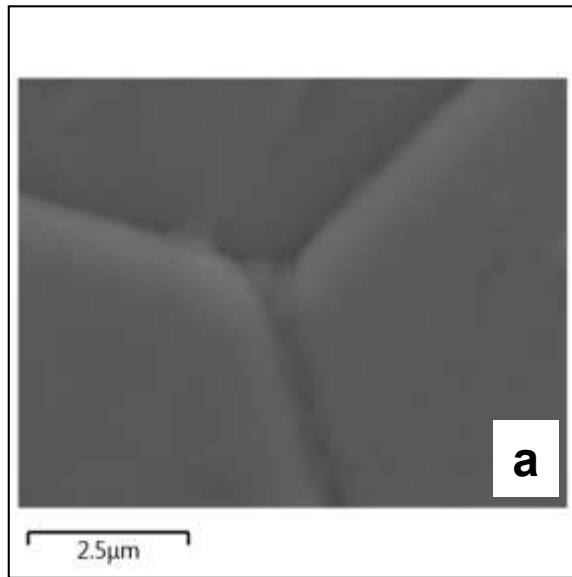
Мікроструктура кераміки $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$



Мікрофотографія границі зерен після окиснення на повітрі у твердому розчині $0.9\text{BaTiO}_3-0.1\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

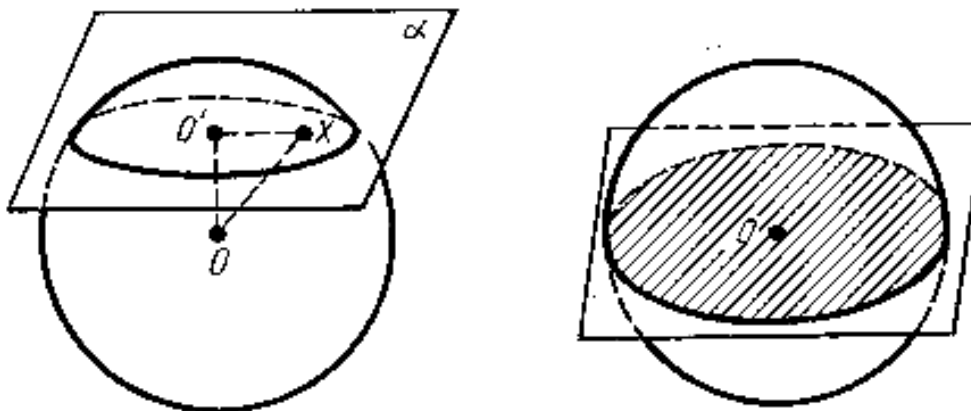
Рентгенівські EDX спектри границі та ядра зерен кераміки $0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Мікроструктура кераміки $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$



Мікроструктура (а) та карти розподілення титану (б), барію (в), кисню (г) та вісмуту (д) вздовж зерен кераміки твердих розчинів $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

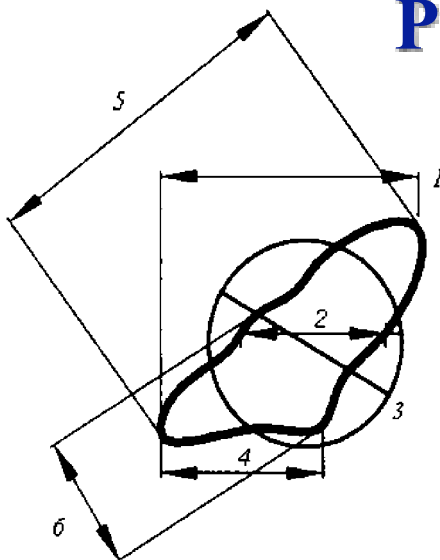
Розмір кристалітів



Типи частинок в залежності від ступеню агломерації

- ламелари - скупчені пластинки;
- агрегати - маса злиплих частинок;
- агломерати - сплавлені або зцементовані частки;
- конгломерати - суміш двох або більше типів частинок;
- сфероліти - сферичний кластер тонких голчастих кристалів;
- друзи - частинки, покриті дуже дрібними частинками.

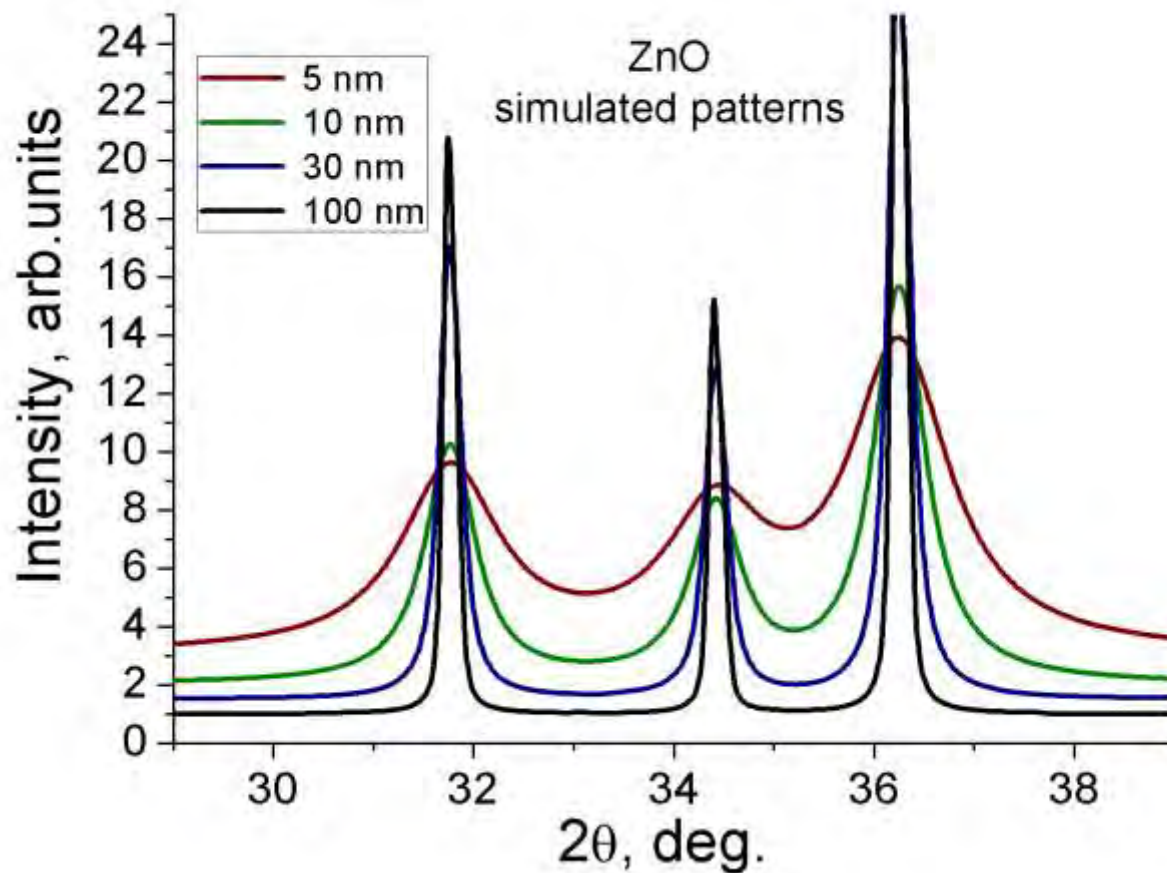
Розмір кристалітів



Способи визначення
розмірів частинок
неправильної форми

1. Діаметр по Ферет - відстань між паралельними лініями, дотичними до випадково орієнтованої частці і перпендикулярними до шкали окуляра;
2. Діаметр по Мартіну - довжина хорди, яка ділить площу проекції випадково орієнтованої частки на дві рівні частини;
3. Діаметр проекції - діаметр окружності, площа якої дорівнює площі проекції частинки;
4. Максимальний розмір по горизонталі;
5. Довжина - максимальний розмір частки, орієнтованої паралельно шкалою окуляра, від одного її кінця до іншого;
6. Ширина - максимальний розмір частки, виміряний під прямим кутом до довжини.

Формула Дебая-Шерера

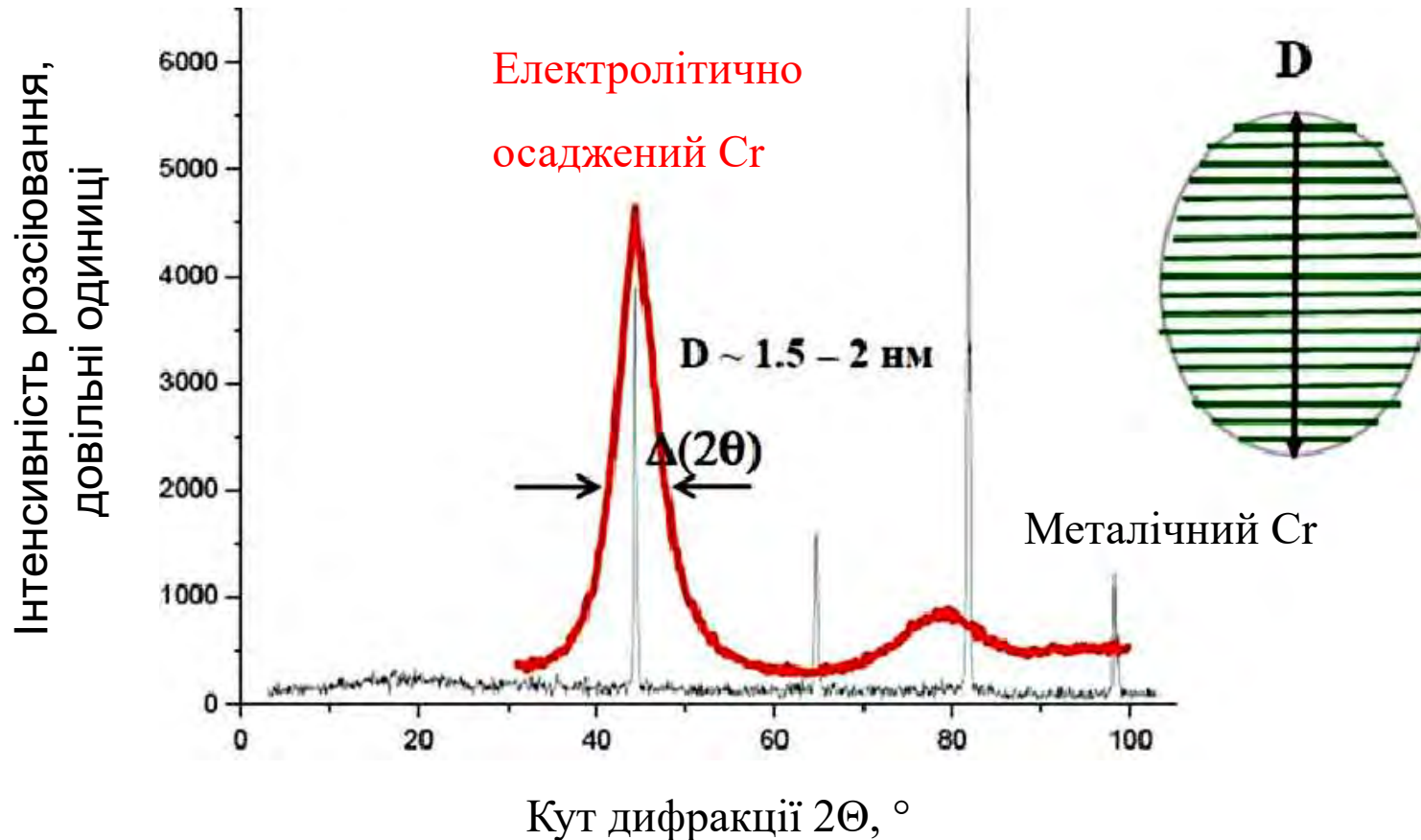


Приклад «розмірного розширення»

«Півширина» рефлексу: формула Шерера (1918 р.)

$$\Delta(2\Theta)(\text{рад}) \approx 0.94\lambda/[D \cdot \cos\Theta]$$

$$\lambda(\text{CuK}\alpha)$$
$$D(\text{\AA}) \sim 100/\Delta(2\Theta)(\text{град})$$



Формула Дебая-Шерера

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta},$$

де λ – довжина монохроматичної хвилі,
 b – ширина пика на половині висоти лінії,
 θ – кут дифракції,
 d – розмір ОКР.

 **Дебай** - інтегральна ширина

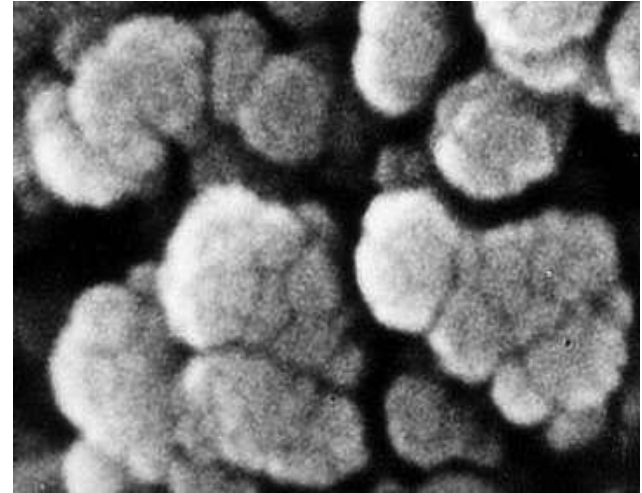
Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах / Штольц А. К., Медведев А. И., Курбатов Л. В. – Екатеринбург: ГОУ—ВПО УГТУ—УПИ, 2005. – 23 с.

Що таке «розмір частинок», який визначається дифракцією?

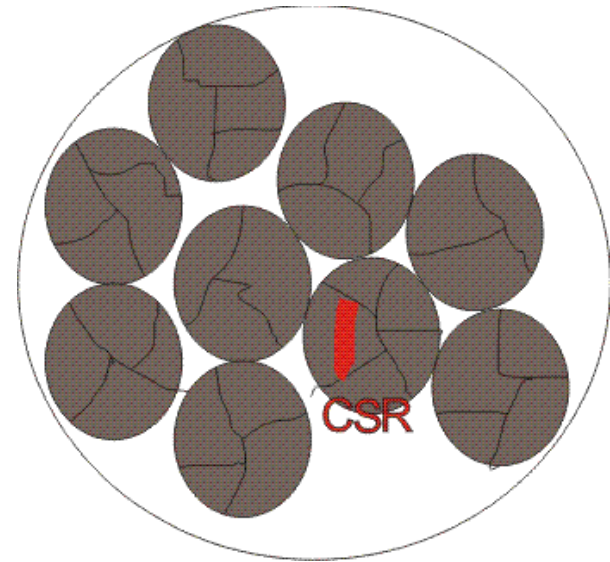
в агломераті

- дифракція вимірює первинний розмір часток
- розсіювання світла - розмір агломерату

можна порахувати число часток в агломераті.



якщо частка розбита на кілька блоків (ОКР), наприклад, протяжними дефектами - дифракція вимірює розмір блоку (ОКР)



Межі застосування рівняння Debye-Scherrer

- непридатна для кристалітів, розміри яких більше 100 нм.
- передбачає, що є лише ОДИН внесок - розмір ОКР

Фактори, що впливають на розширення піків на дифрактограмах:

1. “Інструмент” (прилад)

2. Розміри кристалітів

3. Неоднорідні деформації структури

- дефекти кристалічної ґратки,
- дислокації,
- дефекти упаковки,
- мікронапруги,
- границі зерен,
- хімічна неоднорідність.

Мікронапруги - мікродеформації - мікровикривлення

1. Розмір ОКР
2. Механічні мікронапруги (strain)
3. «Інструмент»

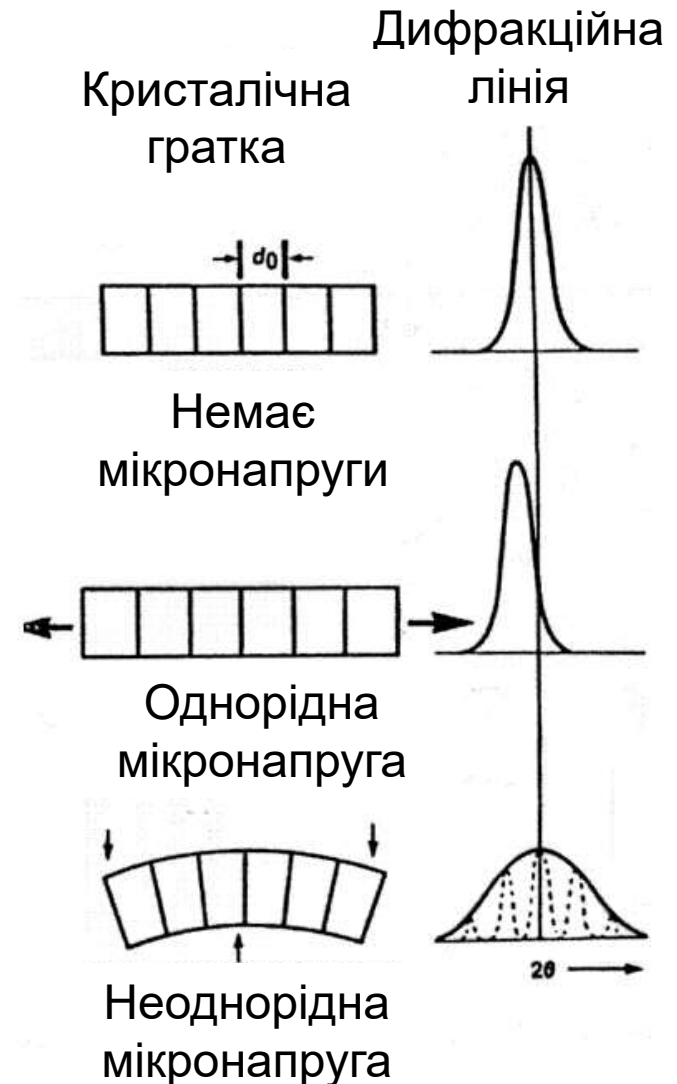
Врахування вкладу в ширину лінії

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

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

Деякі причини виникнення мікронапруг:

- цикли нагріву - охолодження
- фазові переходи
- сегрегація в твердих розчинах
- ...



Метод Вільямсона-Холла

$$\frac{(\beta \cdot \cos\theta)}{\lambda} = \frac{1}{D} + 2e d^*$$

де β - фізичне уширення дифракційного максимуму;

θ – кут брегівського відбиття;

λ - довжина хвилі випромінювання;

D – середній розмір області когерентного розсіювання (ОКР);

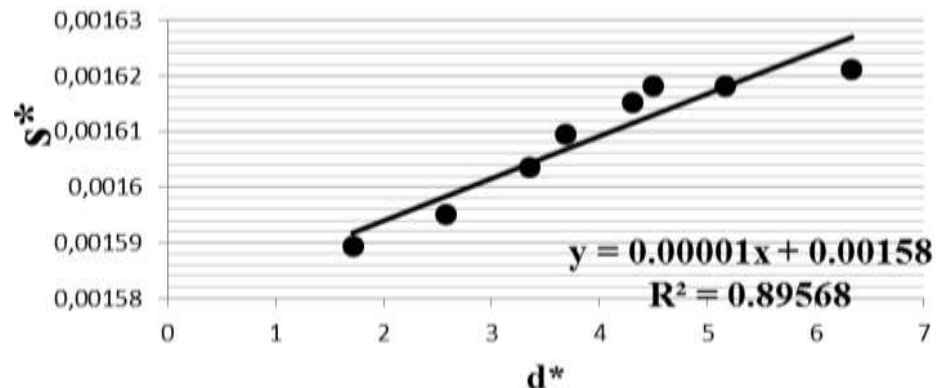
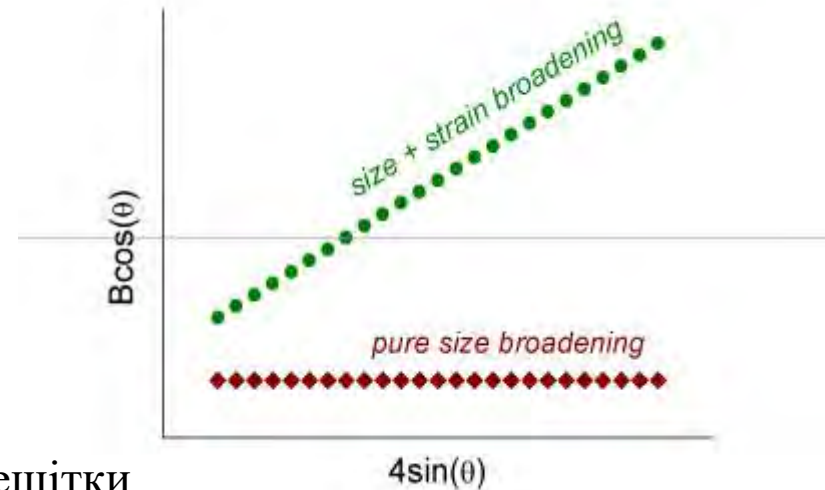
e – середня довжина мікродеформації;

$d^* = (2 \sin \theta) / \lambda$ - довжина вектору зворотної решітки

Залежність $\frac{(\beta \cdot \cos\theta)}{\lambda}$ від $\frac{(2 \cdot \sin\theta)}{\lambda}$

є прямою лінією, що відсікає на осі ординат значення $1/D$, і має нахил з коефіцієнтом $-e$.

Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram //Acta Metall. -1953. - V.1. -P.22–31.



Мікронапруги для прихильників методу Ритвельда

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

Гаусова частина: $\Gamma^2 = U \operatorname{tg} 2\theta + V \operatorname{tg} \theta + W + P/(\cos 2\theta)$
(модифікований закон Каліотті)

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

***Важливо:** немає загальноприйнятого позначення для профільних коефіцієнтів: різні програми можуть*
- міняти місцями X і Y
- можуть з'являтися додаткові множники

Як витягти і скомбінувати гаусову та лоренцову частини?
Відповідь в описі до конкретної програми.

Достовірність результатів та
наведення даних в публікаціях

Похибка непрямих вимірювань

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_m), \quad \text{де } x_1, x_2, \dots, x_m$$

$$\tilde{y} \pm \Delta y = f(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots, \tilde{x}_m) \pm \frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_1} \Delta x_1 \pm \frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_2} \Delta x_2 \pm \dots \pm \frac{\partial f}{\partial \tilde{x}_m} \Delta x_m$$

Закон дифракції

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

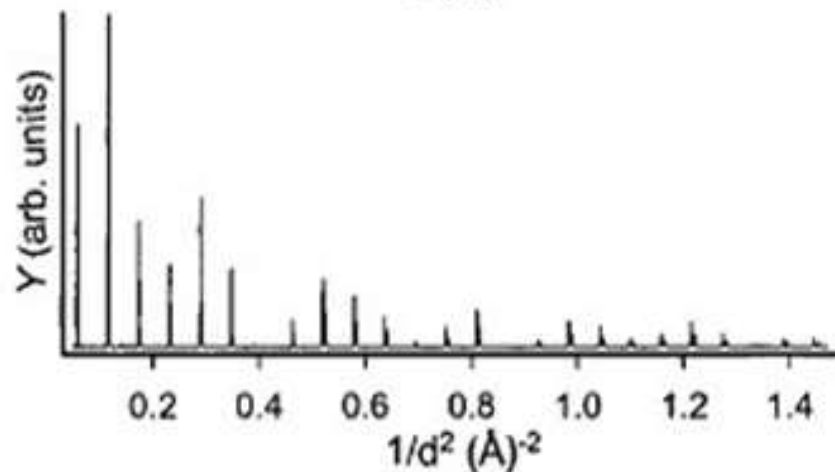
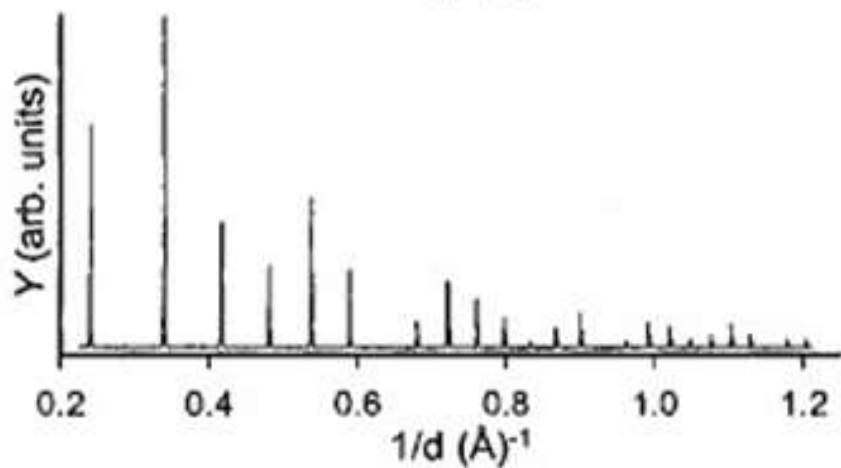
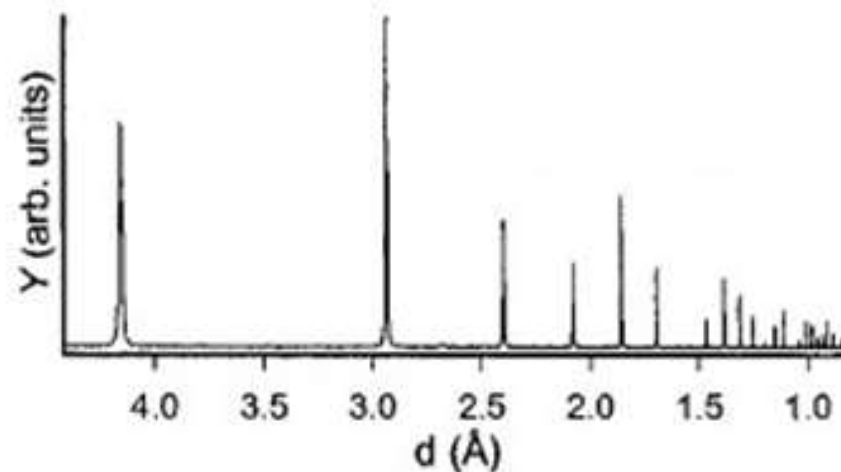
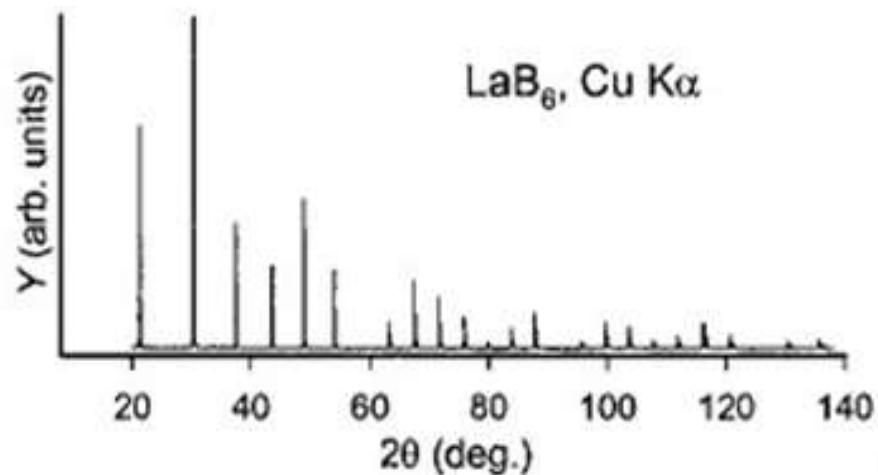
$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$\Delta d = -d \cdot \operatorname{ctg} \Theta \cdot (\Delta \Theta)$$

Для кутів $\Theta > 60^\circ$ при $\Delta \Theta < 0,05$ можна отримати $\Delta d/d < 0,01\%$, тому ця область називається **прецизійною**.

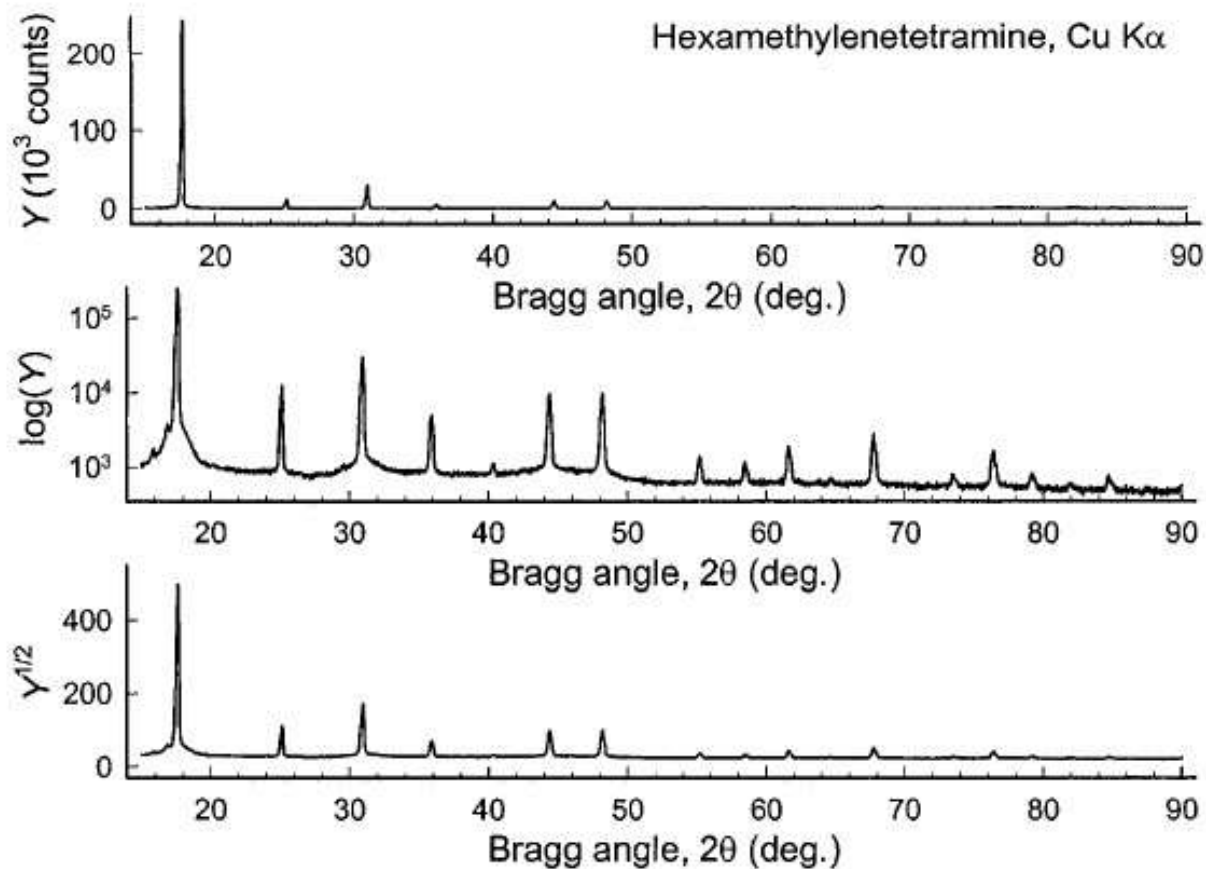
Наведення експериментальних даних.

Лайфхак 1. Шкала кутів



Наведення експериментальних даних.

Лайфхак 2. Шкала інтенсивностей



**Дякую
за
увагу !**