

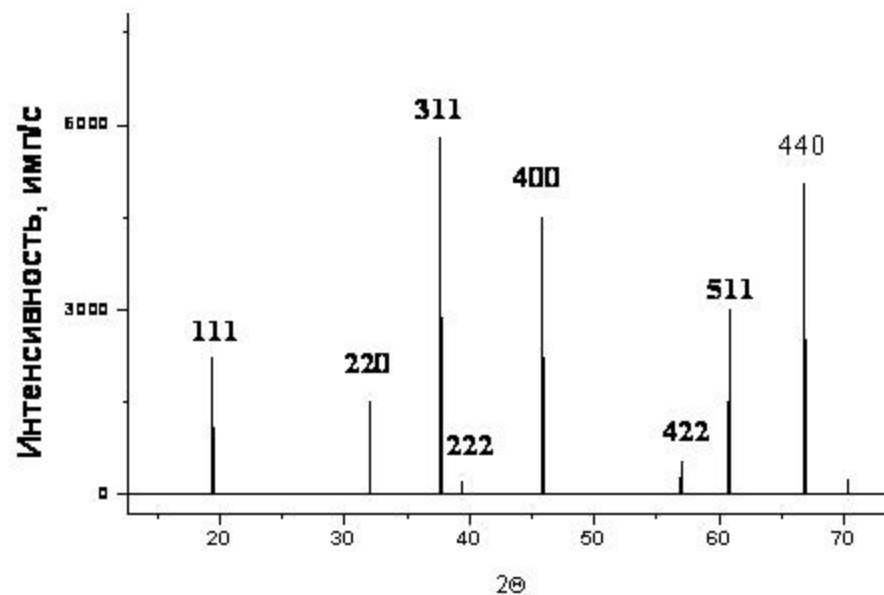
АНАЛИЗ УШИРЕНИЯ И ФОРМЫ ДИФРАКЦИОННЫХ ПИКОВ

Основные формулы рентгеноструктурного анализа поликристаллов (модель идеального кристалла)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

$$I_{hkl} = kLPGF_{hkl}^2$$

$$F_{hkl} = \sum_j^N n_j T_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$





**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ
(ОБЛАСТЕЙ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ)**

Интенсивность рассеяния малым кристаллом

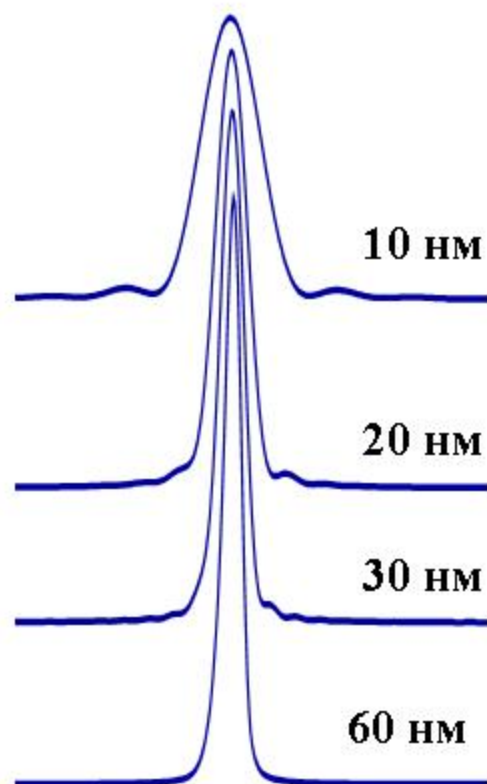
$$I(s) = LPGF^2 \Lambda$$

Λ - функция Лауэ

$$\Lambda = \frac{\sin^2 N_1 \pi \xi}{\sin^2 \pi \xi} \frac{\sin^2 N_2 \pi \eta}{\sin^2 \pi \eta} \frac{\sin^2 N_3 \pi \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}$$

$$\vec{s} = \xi \vec{a}^* + \eta \vec{b}^* + \zeta \vec{c}^*$$

Уширение дифракционных пиков вследствие уменьшения размера наночастиц



Формула Шеррера

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

Сателлитные максимумы при

$$h, k, l \pm \frac{3}{2N}, \quad h, k, l \pm \frac{5}{2N}, \quad h, k, l \pm \frac{7}{2N},$$

Распределение частиц по размерам

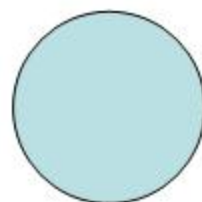
$$I(s) \sim \int \frac{\sin^2 \pi Ls}{L(\pi s)^2} g(L) dL$$

$$D = \bar{L}$$

$$\bar{L} = \frac{\int L dV}{V} \quad - \text{средняя объемная величина}$$

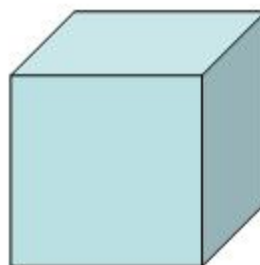
ФОРМА ЧАСТИЦЫ

Для порошка, состоящего из одинаковых сферических частиц диаметром d :



$$L = 0.75d$$

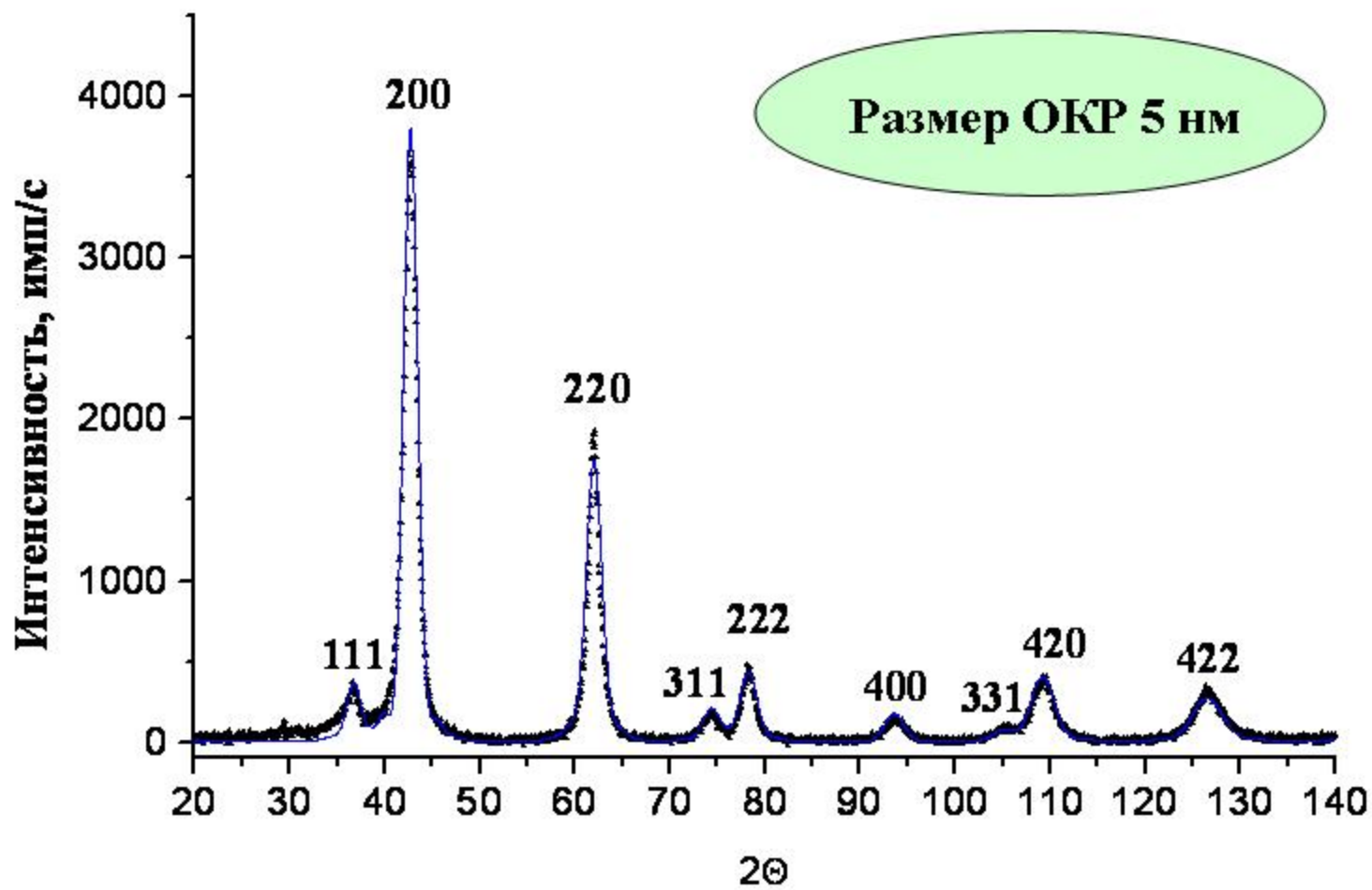
Для порошка, состоящего из частиц кубической формы с длиной ребра a :



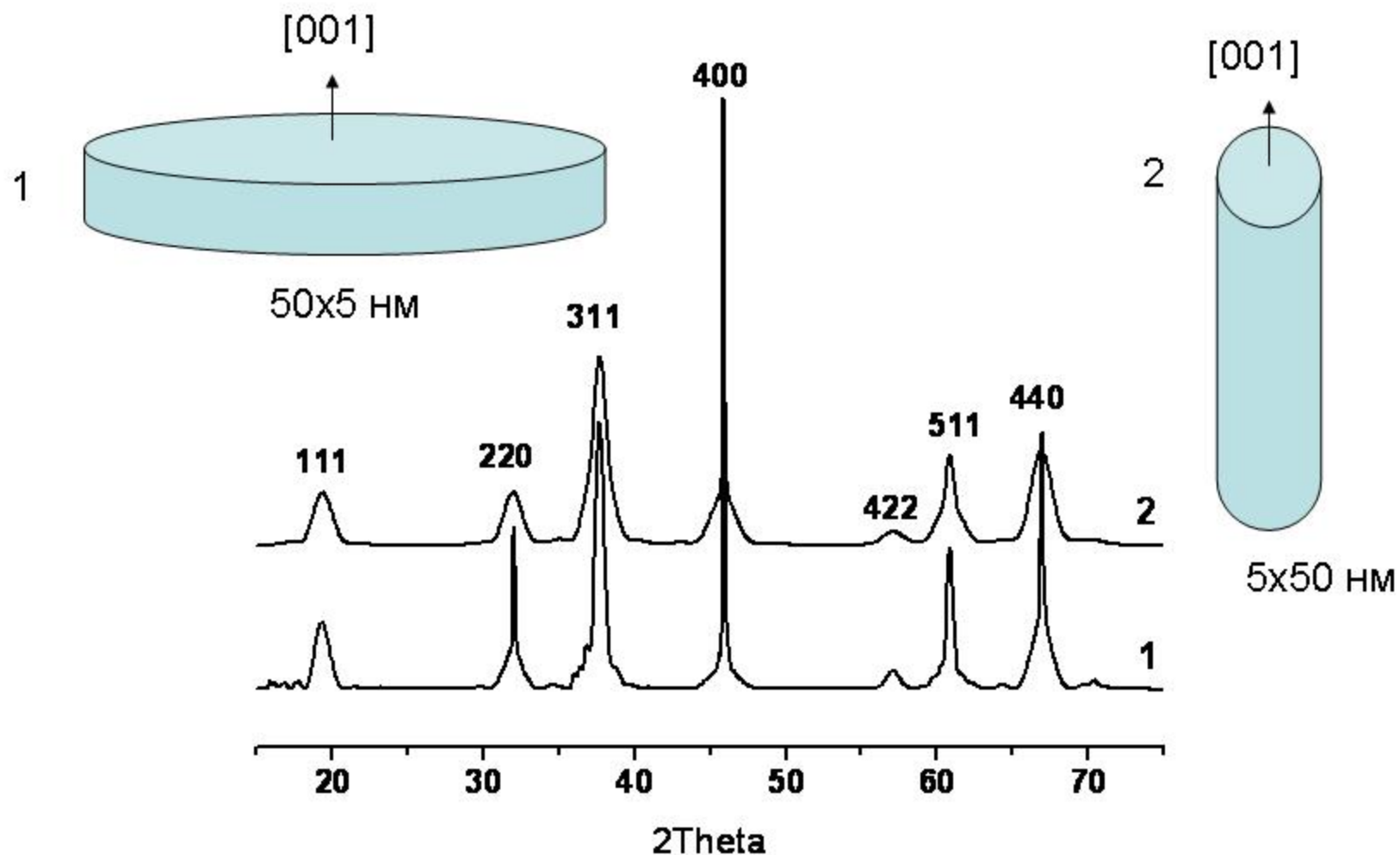
$$L_{100} = a$$

$$L_{111} = 0.87a$$

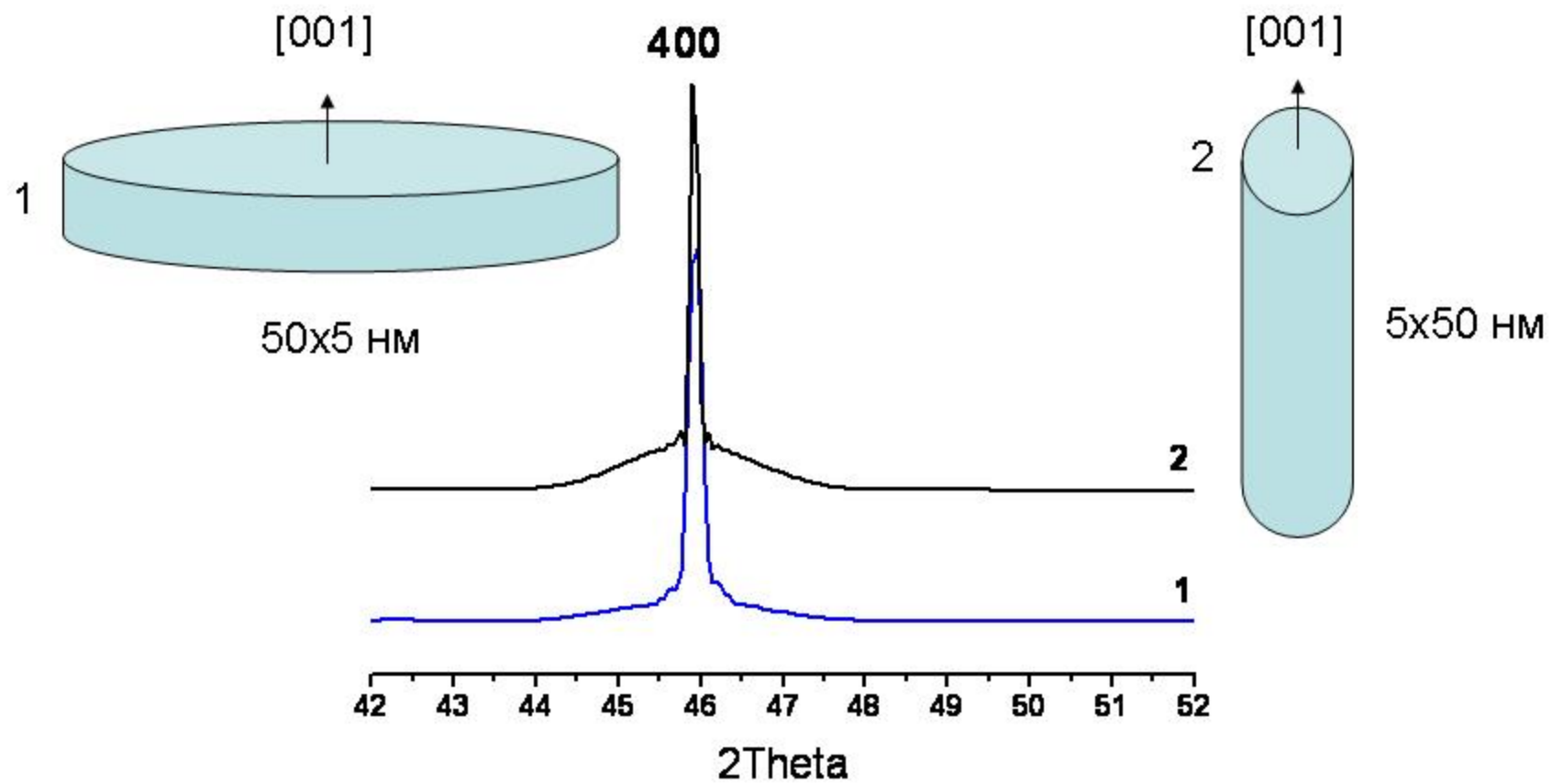
Экспериментальная и расчетная (сплошная линия) рентгенограммы образца MgO. $R_p=7.2\%$.



Наночастицы шпинели (кубическая симметрия) в форме тонкой пластины и тонкой нити



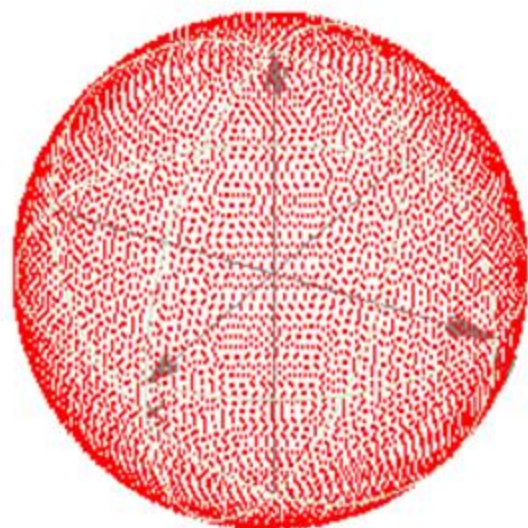
Форма пика 400



РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯНИЯ ОТ АНСАМБЛЯ СЛУЧАЙНЫМ ОБРАЗОМ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

Интенсивность в точке $2\theta_j$ является суммой интенсивностей по всем точкам сферы радиуса S_j

$$s_j = \frac{2s \sin \theta_j}{\lambda}$$



перебор координат ξ, η, ζ в обратном пространстве

$$\vec{s} = \xi \vec{a}^* + \eta \vec{b}^* + \zeta \vec{c}^*$$

рентгенограмма

$$I(s) = L P G F^2 \Lambda$$

МИКРОНАПРЯЖЕНИЯ – МИКРОИСКАЖЕНИЯ – МИКРОДЕФОРМАЦИИ

Уравнение Брэгга:

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

Дифференцируя, можно получить

$$2(\Delta\theta) = -2\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\max} \operatorname{tg} \theta$$

Принимая

$$\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\max}$$

получим

$$\beta(2\theta) = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta$$

КАК СВЯЗАНЫ ДЕФОРМАЦИИ С ДЕФЕКТАМИ СТРУКТУРЫ?

Дефекты.

1. Точечные.
2. Линейные (дислокации).
3. Планарные (дефекты упаковки, границы блоков).
4. Объемные (включения).

Классификация дефектов кристаллов по М.А.Кривоглазу

Дефекты 1 класса не вызывают изменения δ -образного распределения интенсивности дифракционного максимума (т.е. уширения линий), но приводят (в общем случае) к смещению линий, изменению их интегральной интенсивности и *появлению диффузного рассеяния*.

Дефекты 2 класса приводят к исчезновению δ -образных (брегговских) составляющих на дифракционных картинах. Распределение интенсивности рассеяния становится плавным и даже в пределах бесконечного кристалла не может быть разбито на линии и фон.

Распределение интенсивности для кристалла со смещениями атомов из узлов решетки

$$I(\mathbf{s}) = I_0(\mathbf{s}) + I_1(\mathbf{s})$$

$I_1(\mathbf{s})$ - диффузное рассеяние, вызванное смещениями атомов из положения равновесия

$I_0(\mathbf{s}) = kLPGF^2 \Lambda(\mathbf{s})$ для кристалла конечных размеров

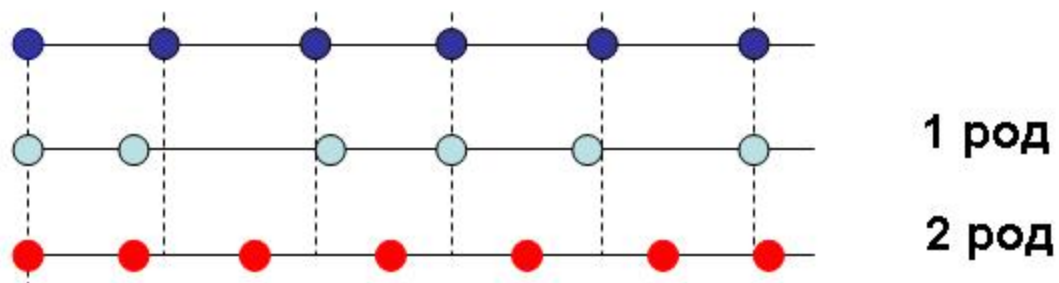
$I_0(\mathbf{s}) = kLPGF^2 \delta(\mathbf{s})$ для бесконечного кристалла

Классификация несовершенств (дефектов) кристаллической структуры по А.Гинье

Несовершенства 1-го рода вызывают флуктуации межатомных (межплоскостных) расстояний, которые не приводят к исчезновению дальнего порядка (дальний порядок нарушен не более, чем порядок на малых расстояниях)

Несовершенства 2-го рода вызывают флуктуации межатомных (межплоскостных) расстояний, которые приводят к исчезновению дальнего порядка

Классификация по А.Гинье



1 род: расстояние $A_0 A_n$ близко к величине na ,
флуктуация $[A_0 A_n - na]$ сохраняет амплитуду,
не зависящую от n

2 род: дальний порядок нарушается,
флуктуация $[A_0 A_n - na]$ возрастает с ростом n ,

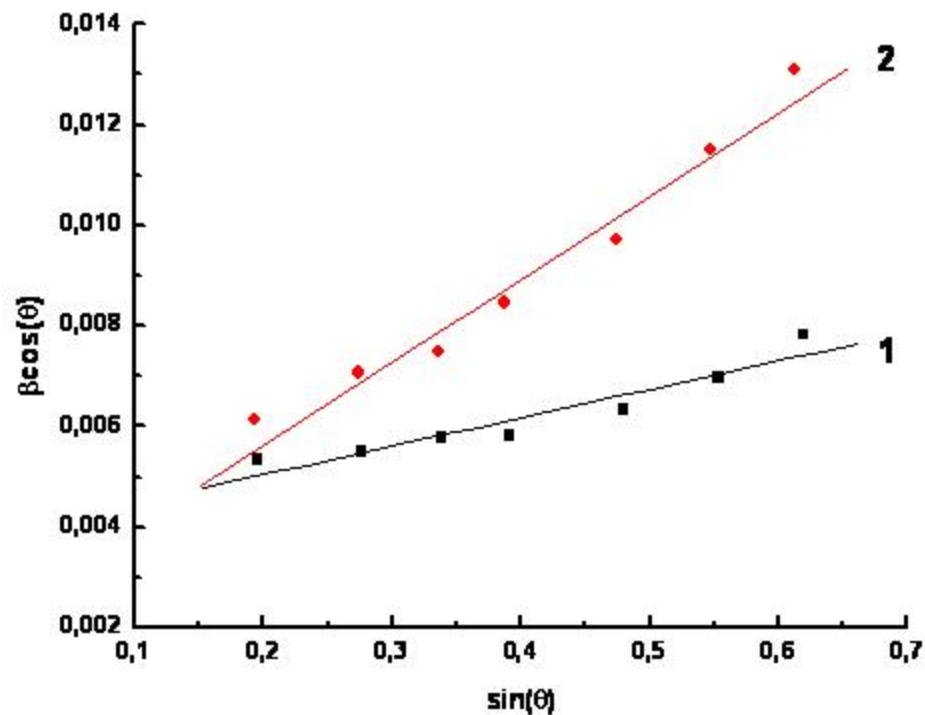
РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ОКР И ВЕЛИЧИНЫ МИКРОИСКАЖЕНИЙ

1. Метод Вильямсона-Холла
2. Метод гармонического (Фурье) анализа
3. Методы моделирования дифракционных картин (параметрами модели могут величины D и ε)

МЕТОД ВИЛЬЯМСОНА-ХОЛЛА

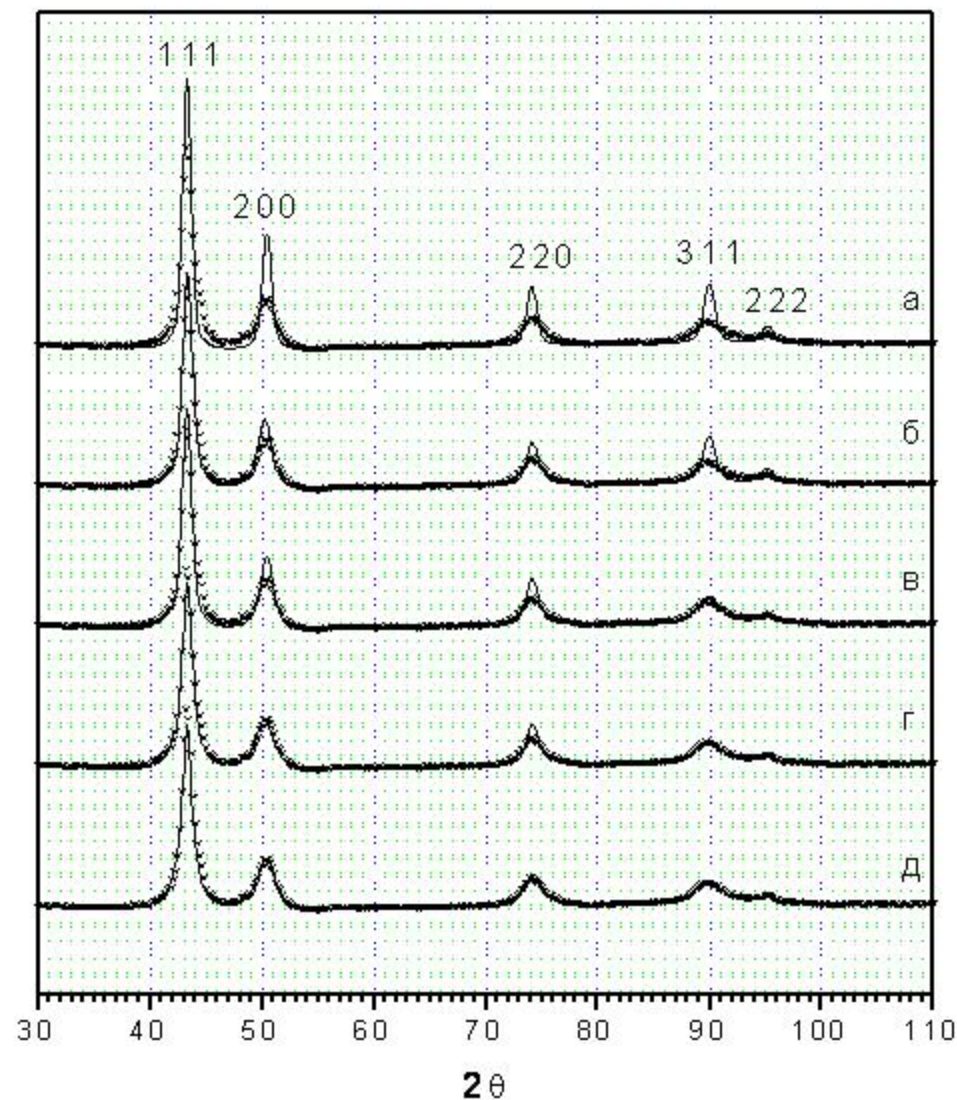
$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 4\epsilon \operatorname{tg} \theta$$

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta$$



ПАРАКРИСТАЛЛ:

микрофотография частицы сплава 20%In-80%Ni



- размер ОКР $D=10$ нм

- $D=10$ нм + ДУ

- $D=10$ нм +
микроискажения

- $D=10$ нм + ДУ +
микроискажения

- $D_{111}=12$ нм, $D_{110} = 6$ нм
+ ДУ + микроискажения

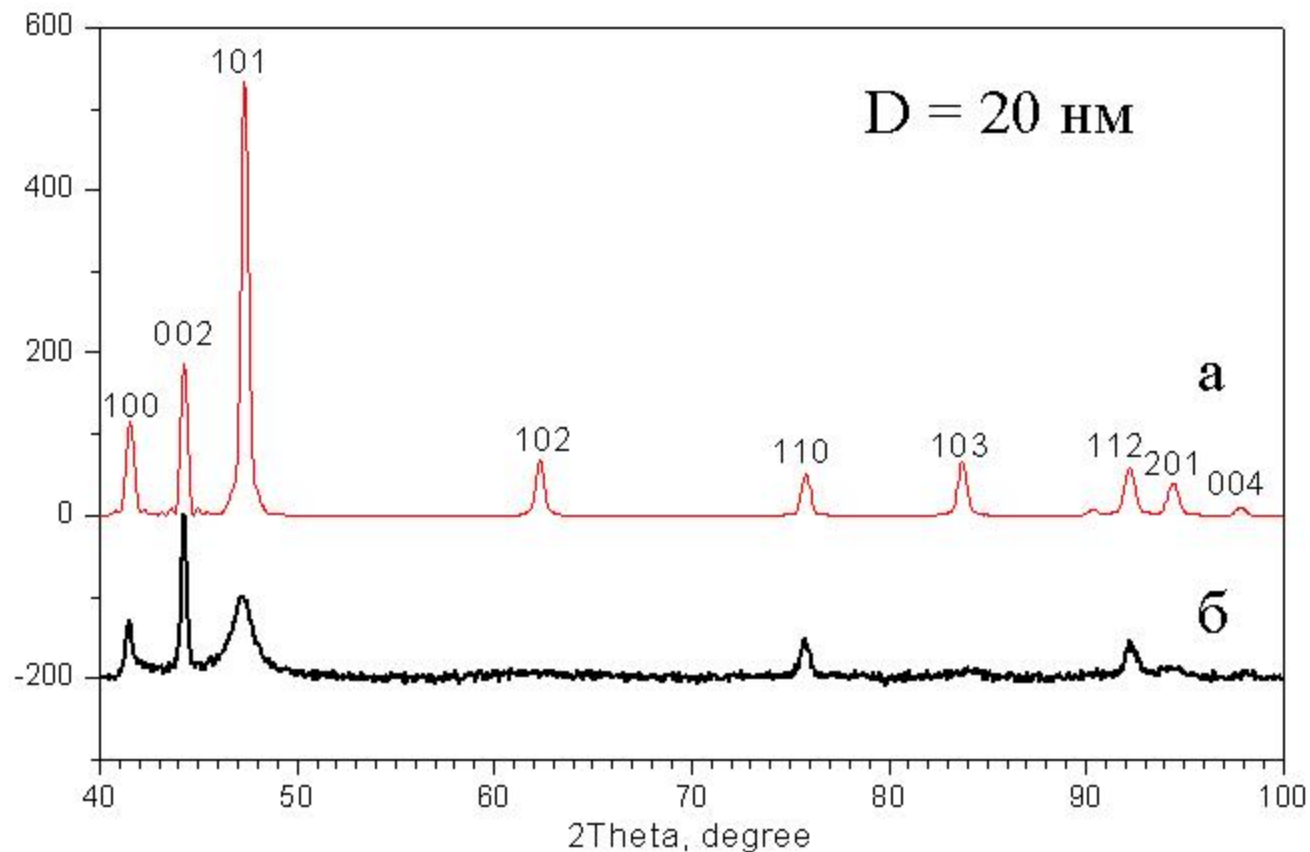
**ОДНОМЕРНО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЕ КРИСТАЛЛЫ
И 1D НАНОСТРУКТУРЫ**

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ

Рентгенограммы образца гексагонального Co :

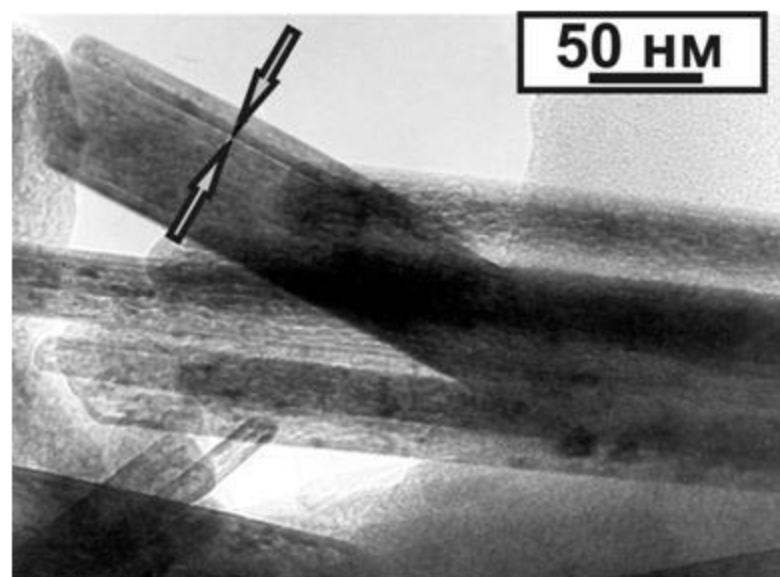
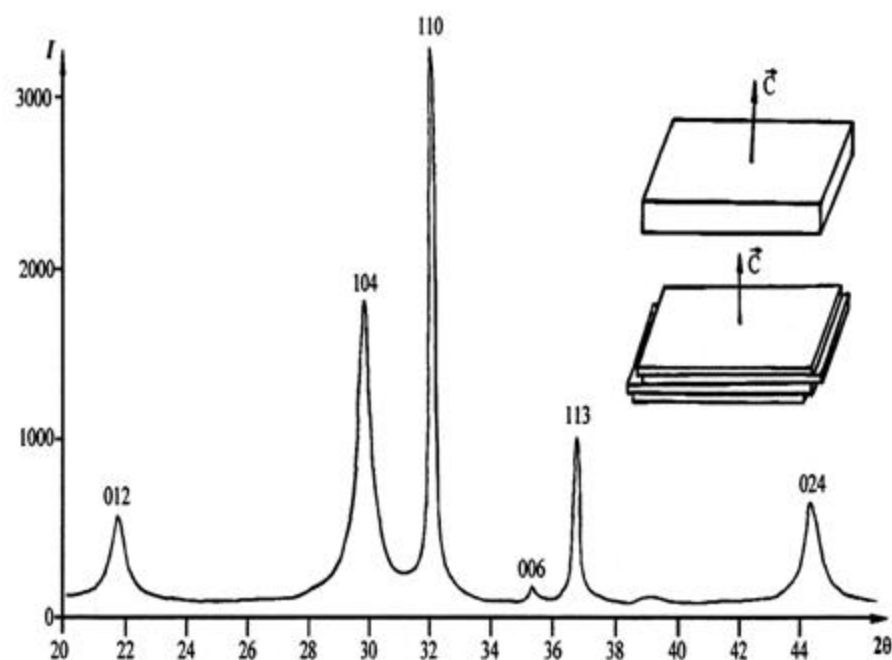
а – частицы с идеальной кристаллической структурой (расчет)

б – частицы, содержащие около 20% ДУ (эксперимент)



Антифазные границы

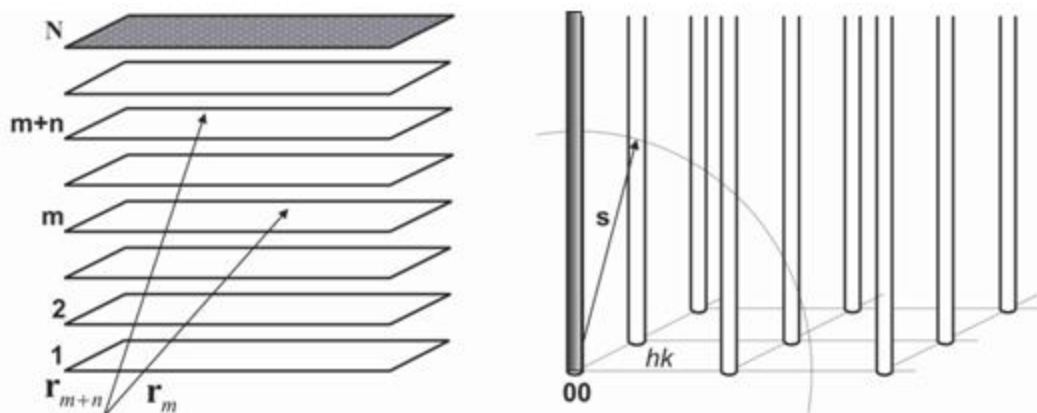
в образцах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных дегидратацией гетита



Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Solovyeva L.P., Sadykov V.A., Andrianova M.P.

//Materials Science and Engineering.-A149.-1991.-P.121-127.

Дифракция на одномерно разупорядоченных системах



$$i_{hk}(l) = \frac{1}{\Omega\sigma} \left\{ \text{TraceFW} + 2 \text{Re} \sum_n^{N-1} \frac{N-n}{N} \text{TraceFWQ}^n \right\}$$

$$i_{hk}(s) = i_{hk} G(\varepsilon_h, \varepsilon_k)$$

$$I_{hk}(s) = \frac{1}{4\pi s^2} \int_A i_{hk}(s) dA$$

ПАРАМЕТРЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

N - число слоев
S, G - параметры ближнего порядка в чередовании
и смещении слоев

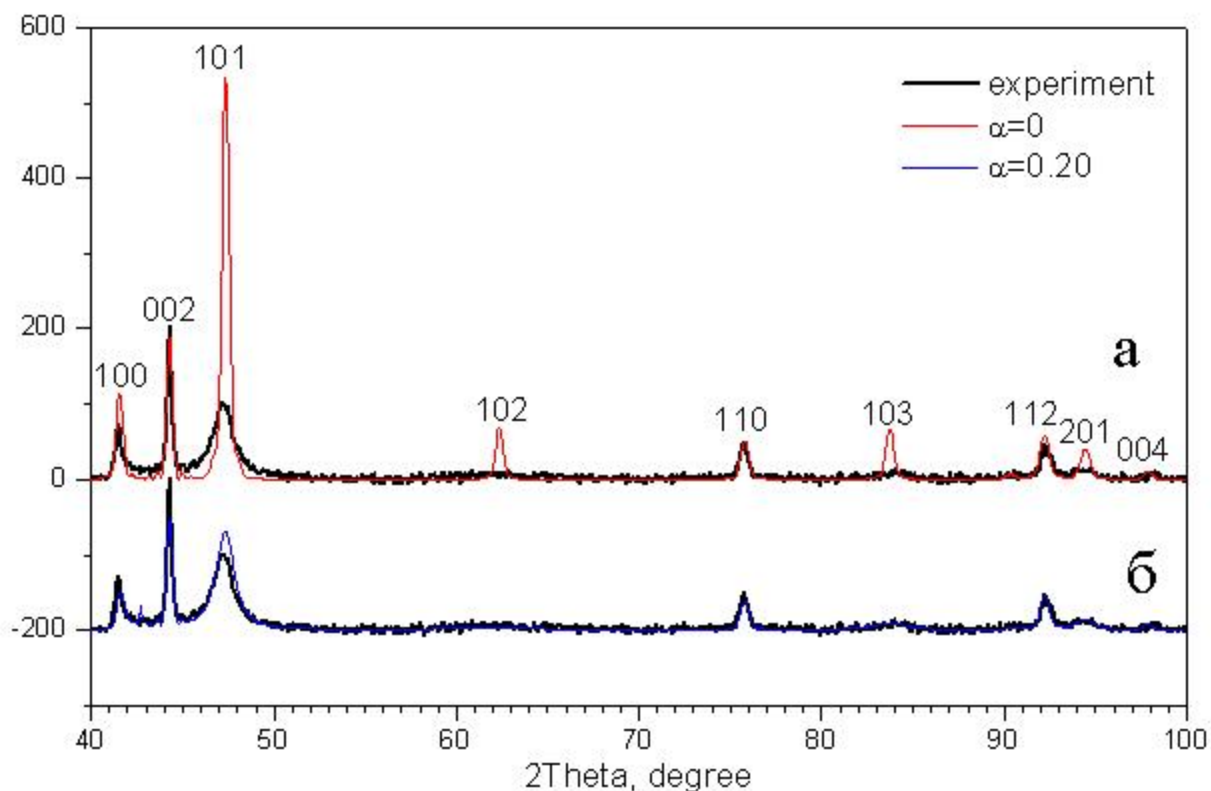
S=0	w_A, w_B, w_C	<i>вероятности наличия слоев A, B, C</i>
S=1	$w_{AA}, w_{AB}, w_{BA}, w_{BC} \dots$	<i>вероятности следования слоев друг за другом</i>
S=2	$w_{AAA}, w_{AAB}, w_{ABA},$ $w_{ABB} \dots$	<i>вероятности следования слоя A за парой AA, слоя B за парой AA и т.д.</i>

ВЛИЯНИЕ СЛУЧАЙНО РАСПРЕДЕЛЕННЫХ ДЕФЕКТОВ УПАКОВКИ

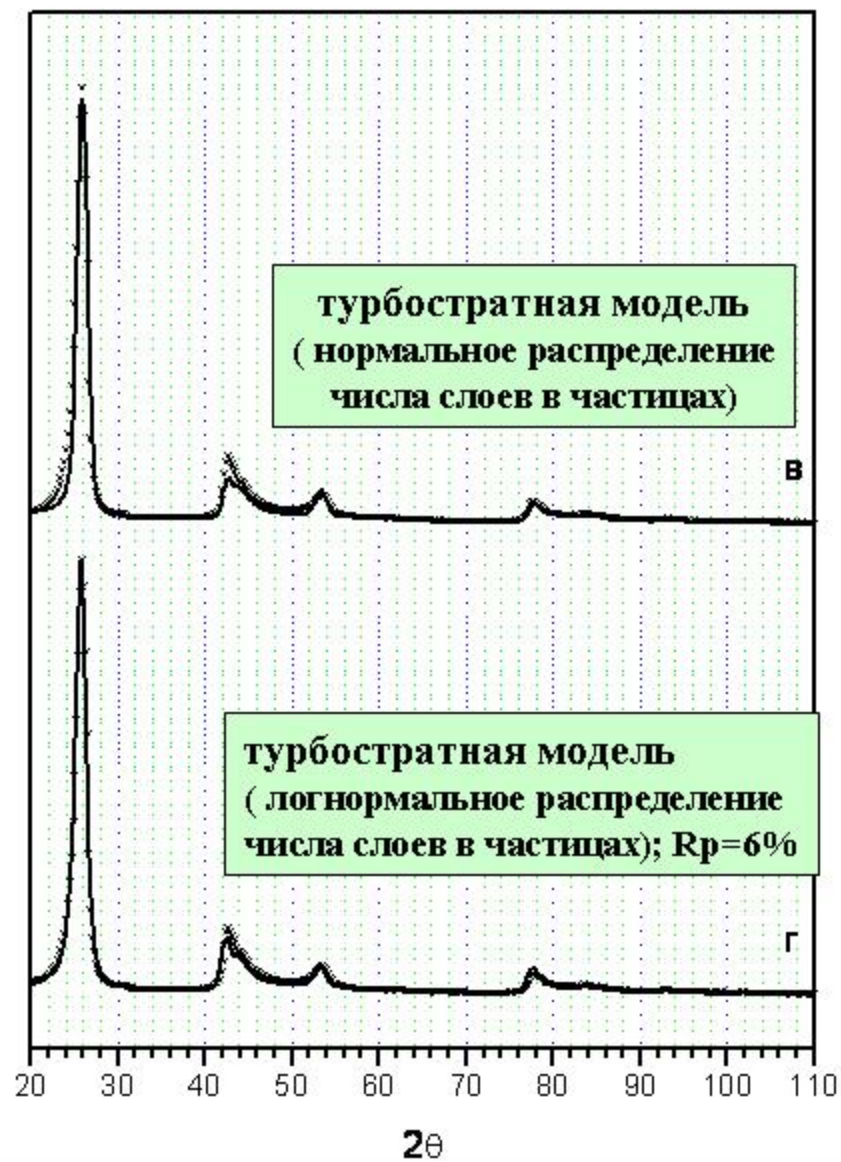
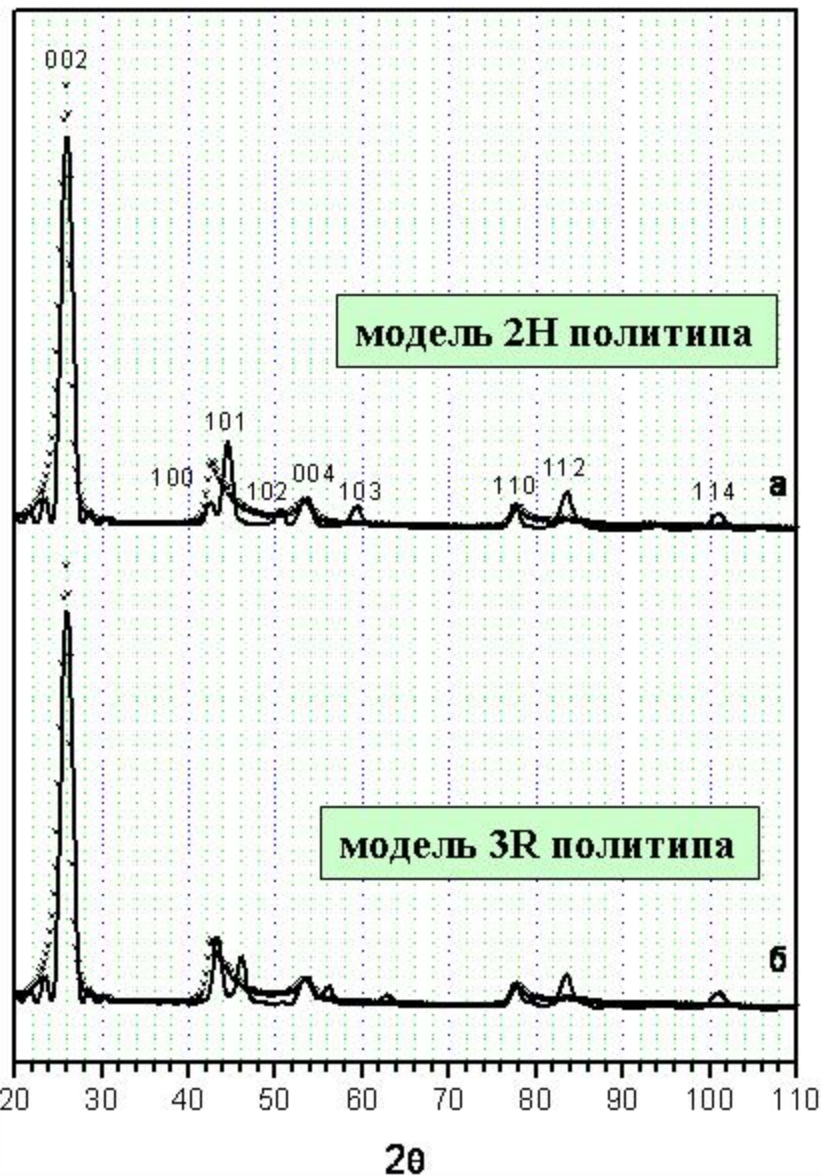
Рентгенограммы образца гексагонального Co :

а – частицы с идеальной кристаллической структурой

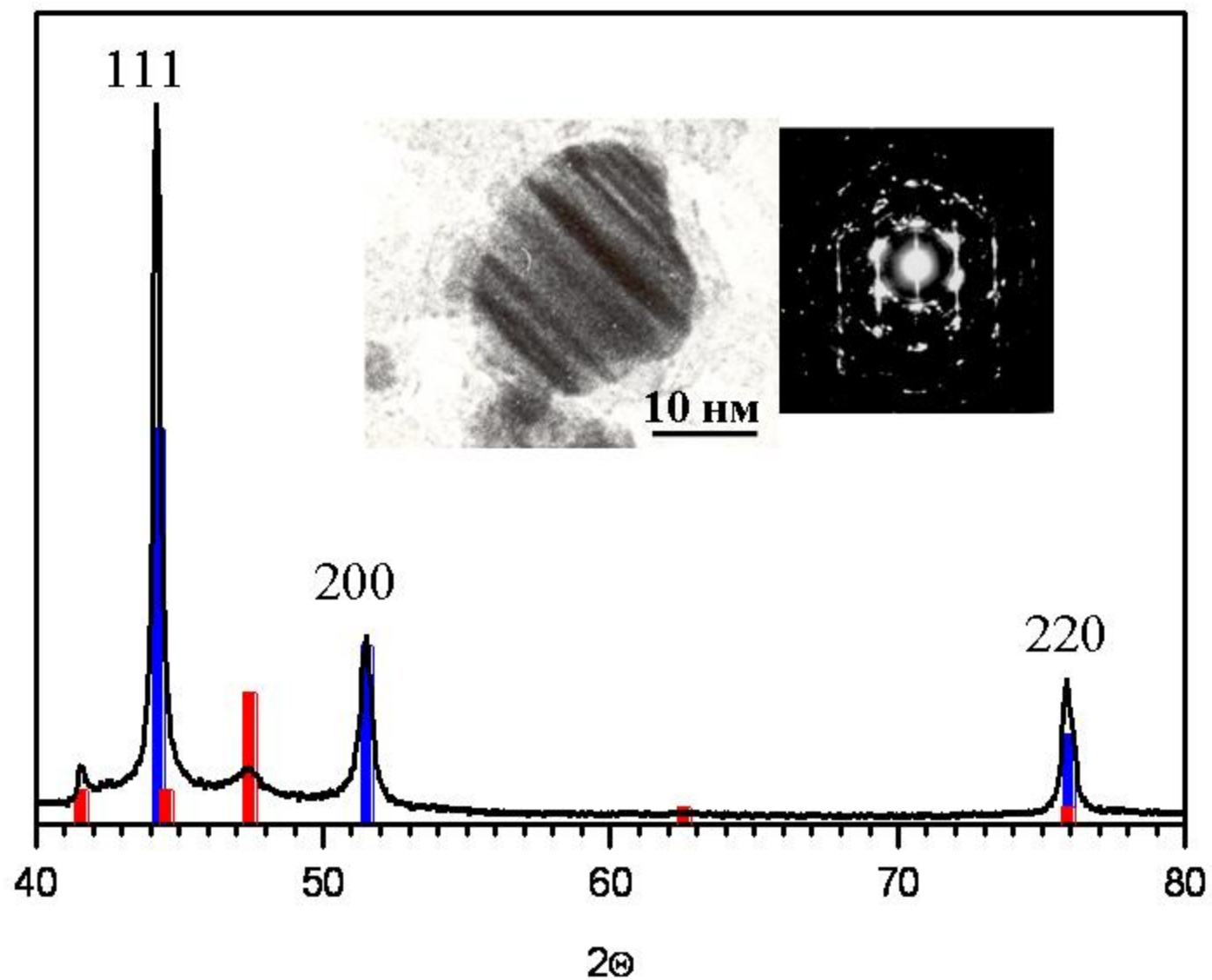
б – частицы, содержащие около 20% ДУ



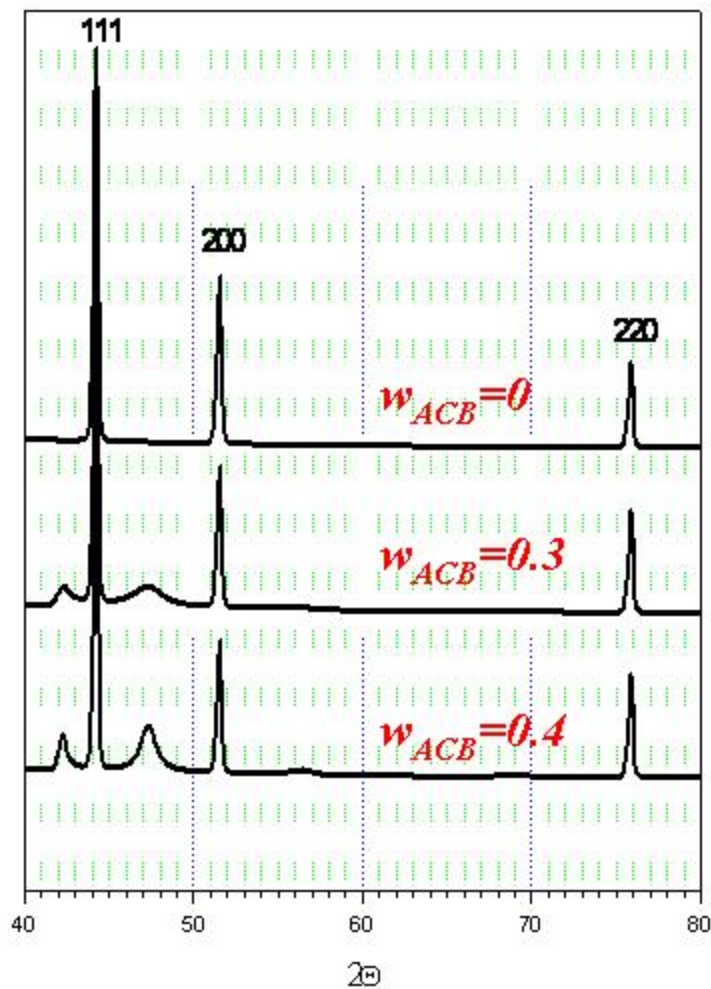
Экспериментальная и расчетные рентгенограммы для образца турбостратного углерода.



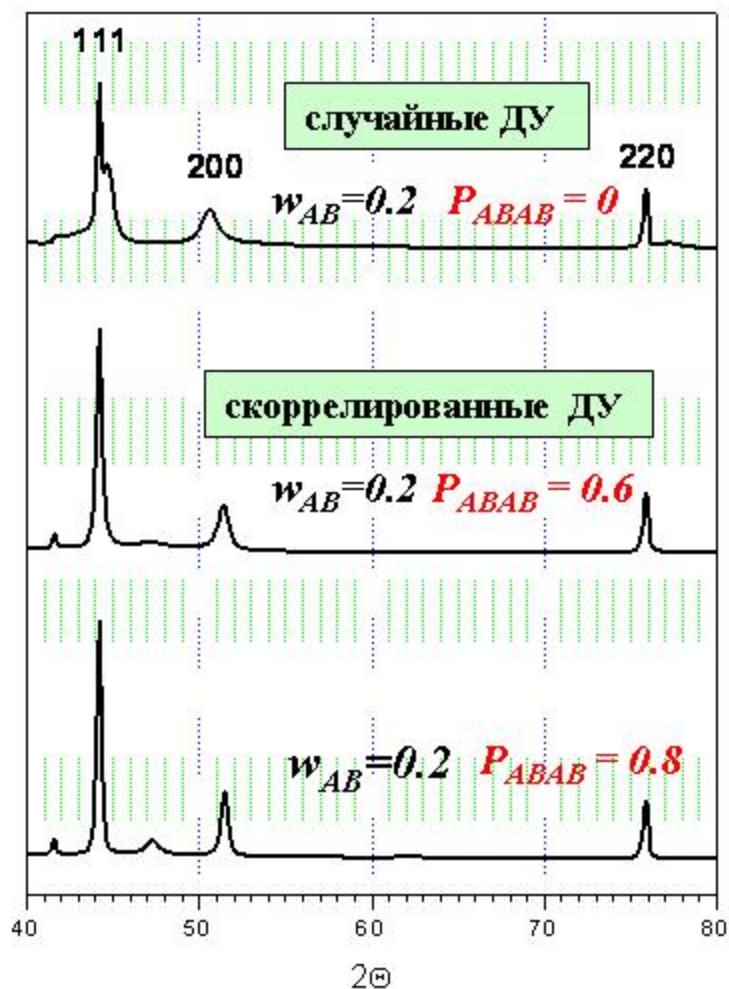
Микрофотография, электронная дифракция и рентгенограмма образца, содержащего наноструктурированные частицы кобальта.



Теоретические рентгенограммы для моделей микродвойников ABCACBABC (а) и когерентных доменов г.ц.к.-г.п.у. ABCABABC (б).

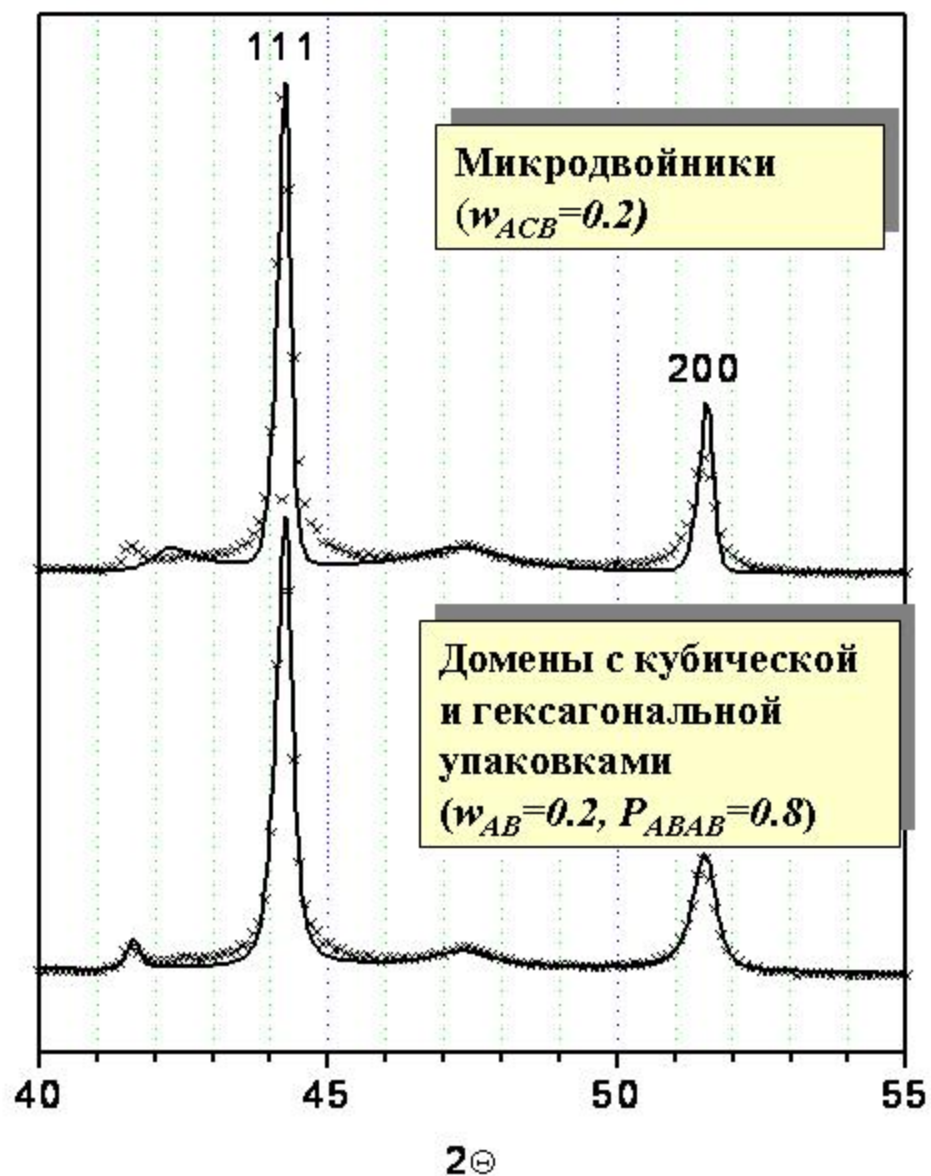


а

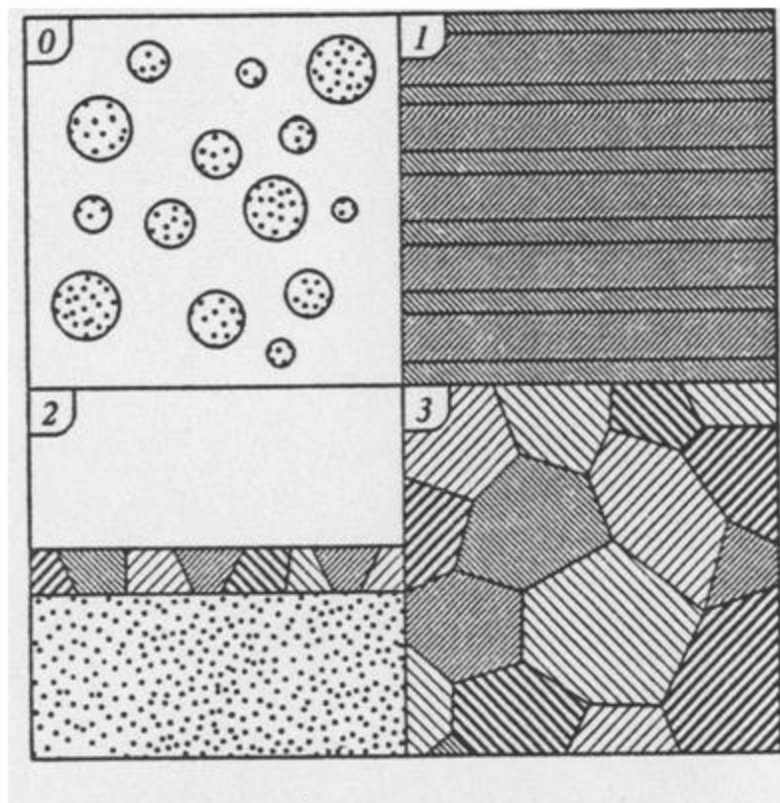


б

Расчетные и экспериментальная рентгенограммы

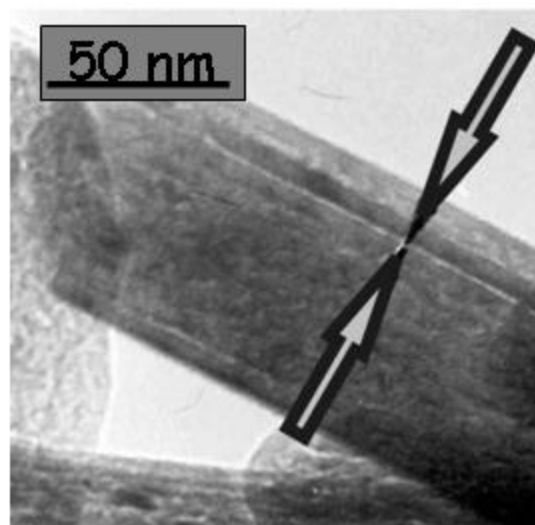


КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ (Siegel R.W. In Proc. of NATO ASI, 1993. V.233, P.509)



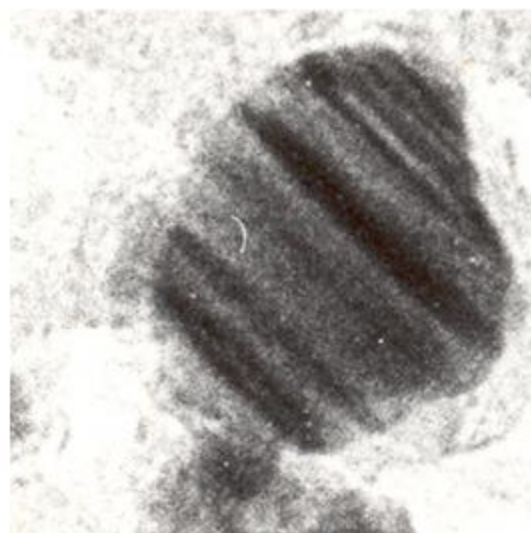
- *Нульмерные системы (изолированные друг от друга частицы).*
- *Одномерные наноструктуры.*
- *Двумерные наноструктуры.*
- *Трёхмерные наноструктуры.*

Примеры 1D наноструктур



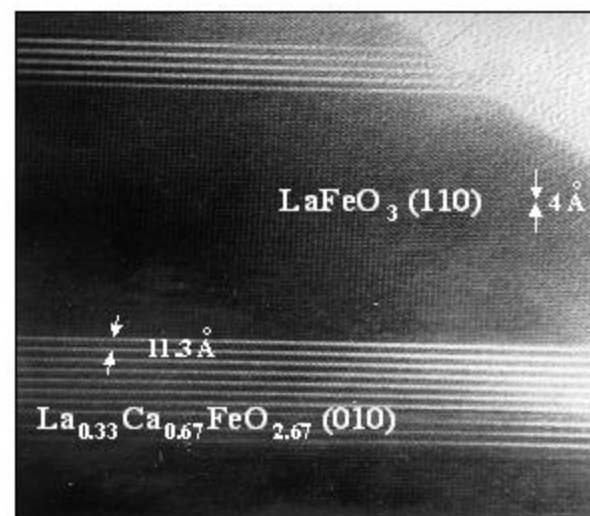
Планарные дефекты
в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

(В.А.Садыков и др., 1991)



1D наноструктура
в частицах Co

(А.А.Хасин и др., 1998)



Доменная структура
 $\text{La}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}\text{FeO}_{3-\delta}$

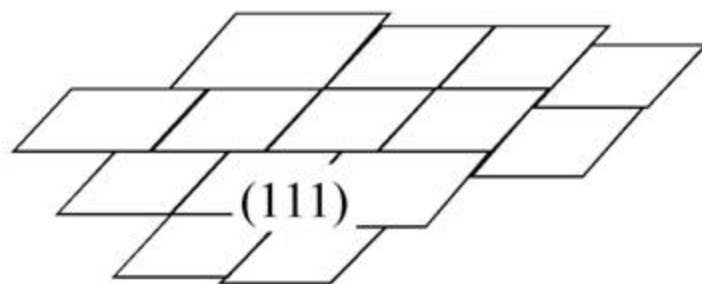
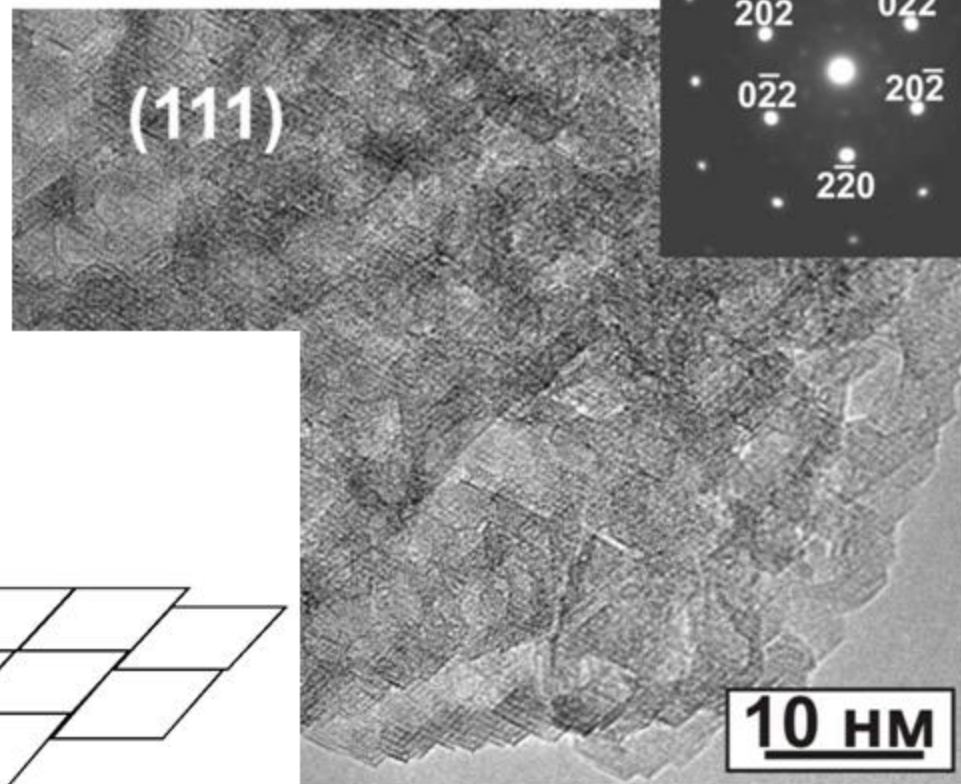
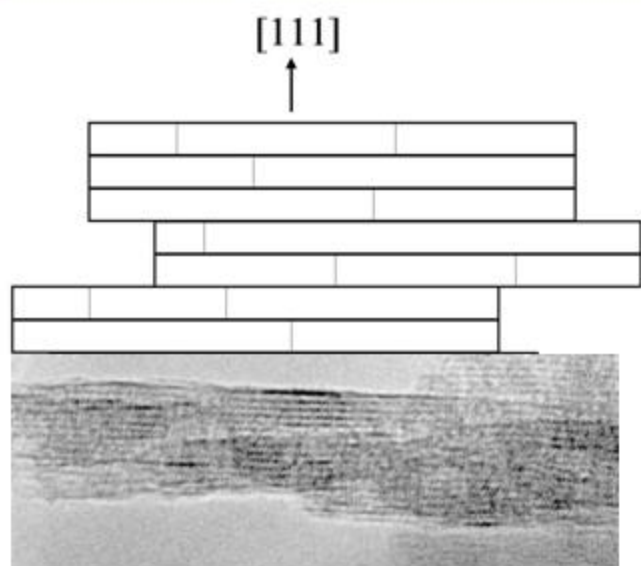
(Л.А.Исупова и др., 2000)

КОГЕРЕНТНЫЕ 3D НАНОСТРУКТУРЫ:

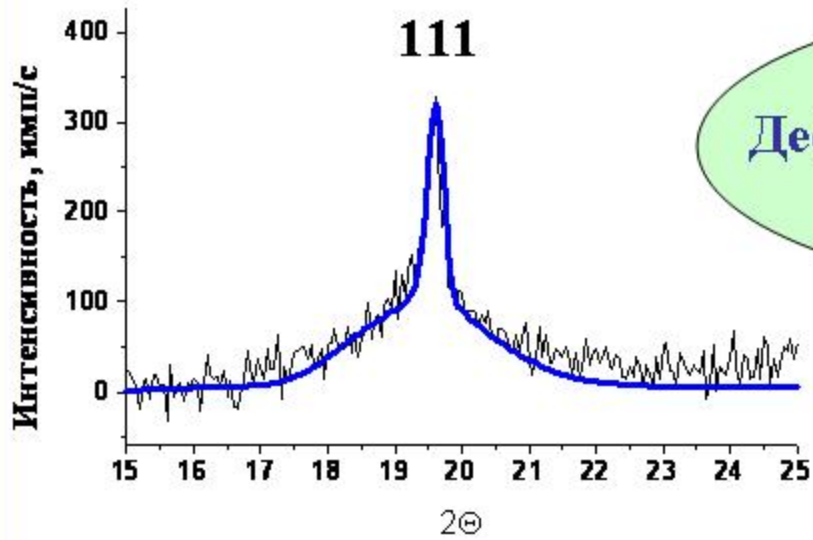
примеры, подходы к моделированию

Наноструктура η - Al_2O_3

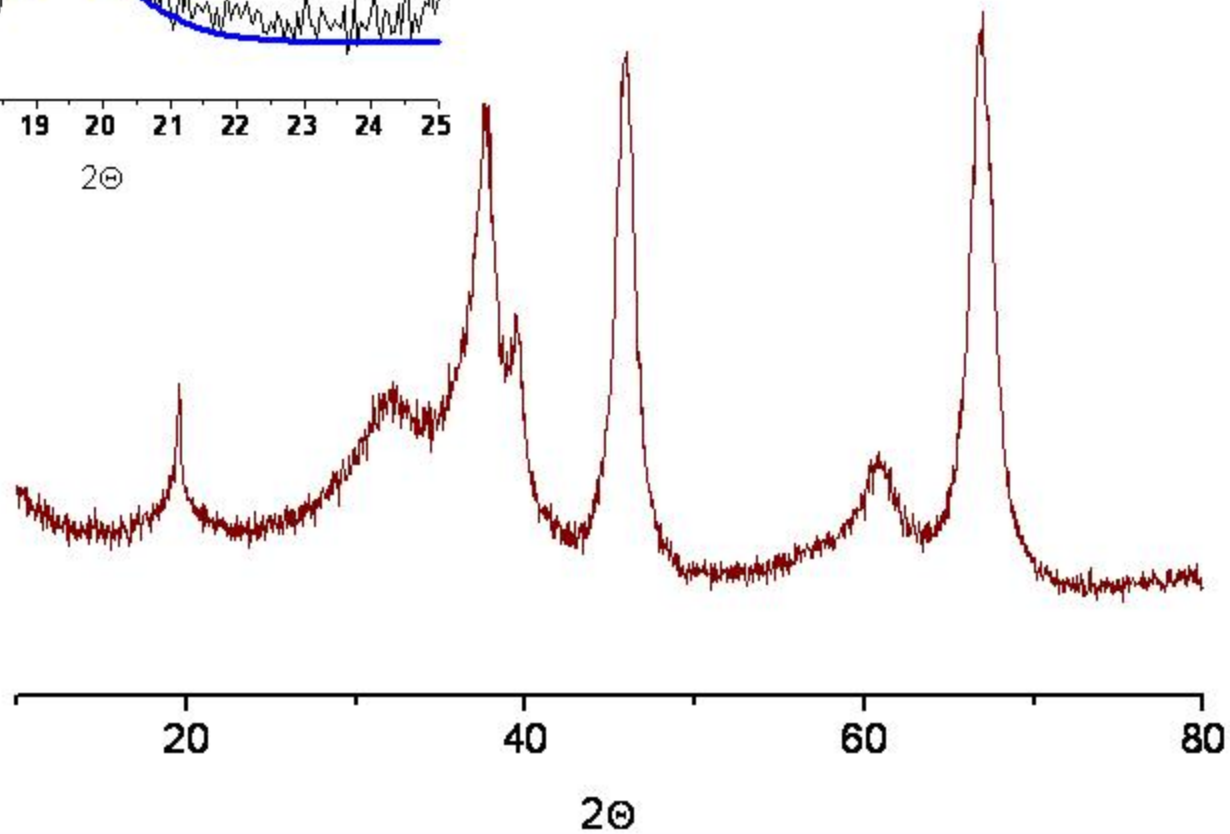
Боковая проекция пластин



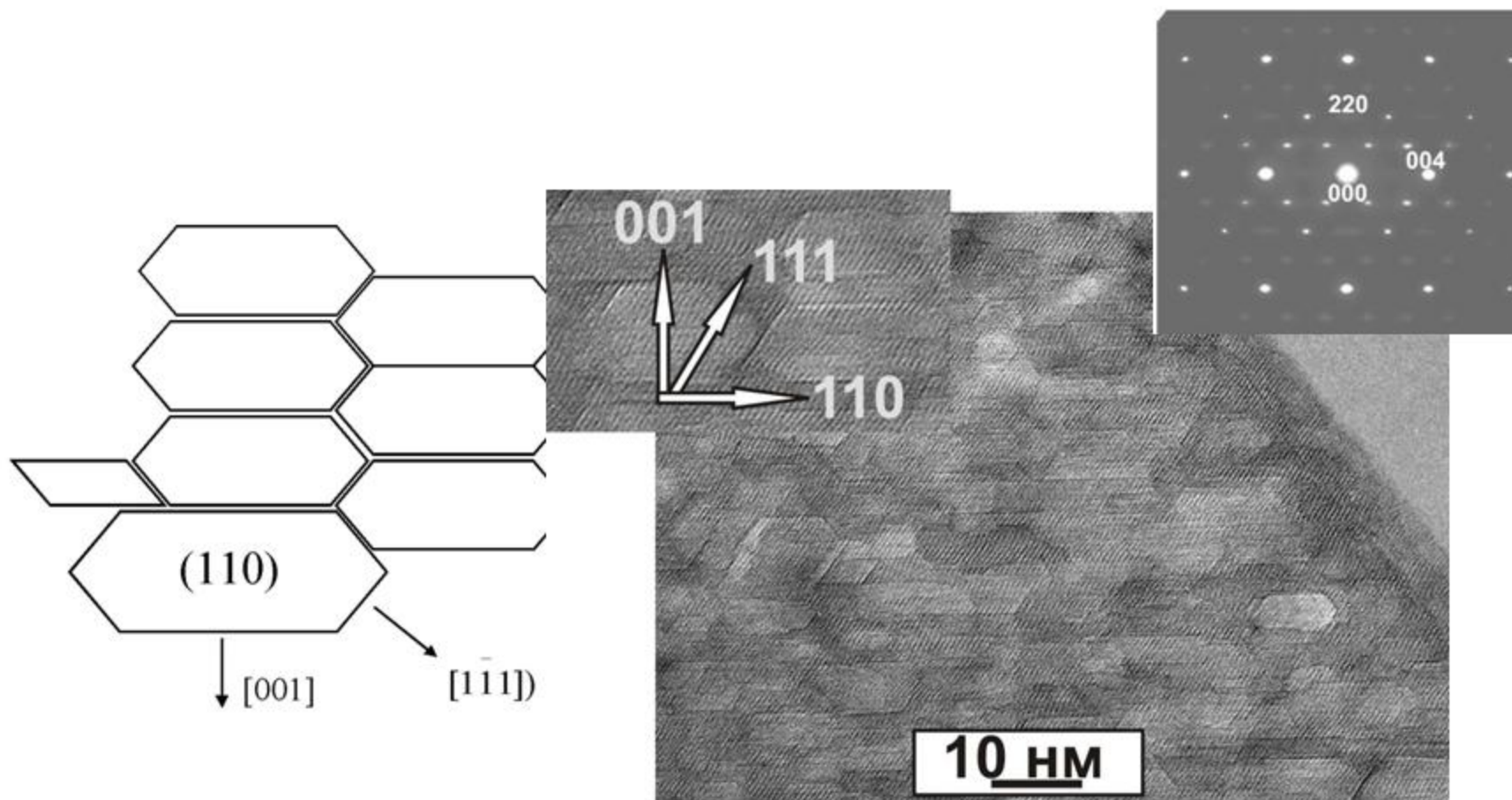
η - Al_2O_3 : форма пика 111



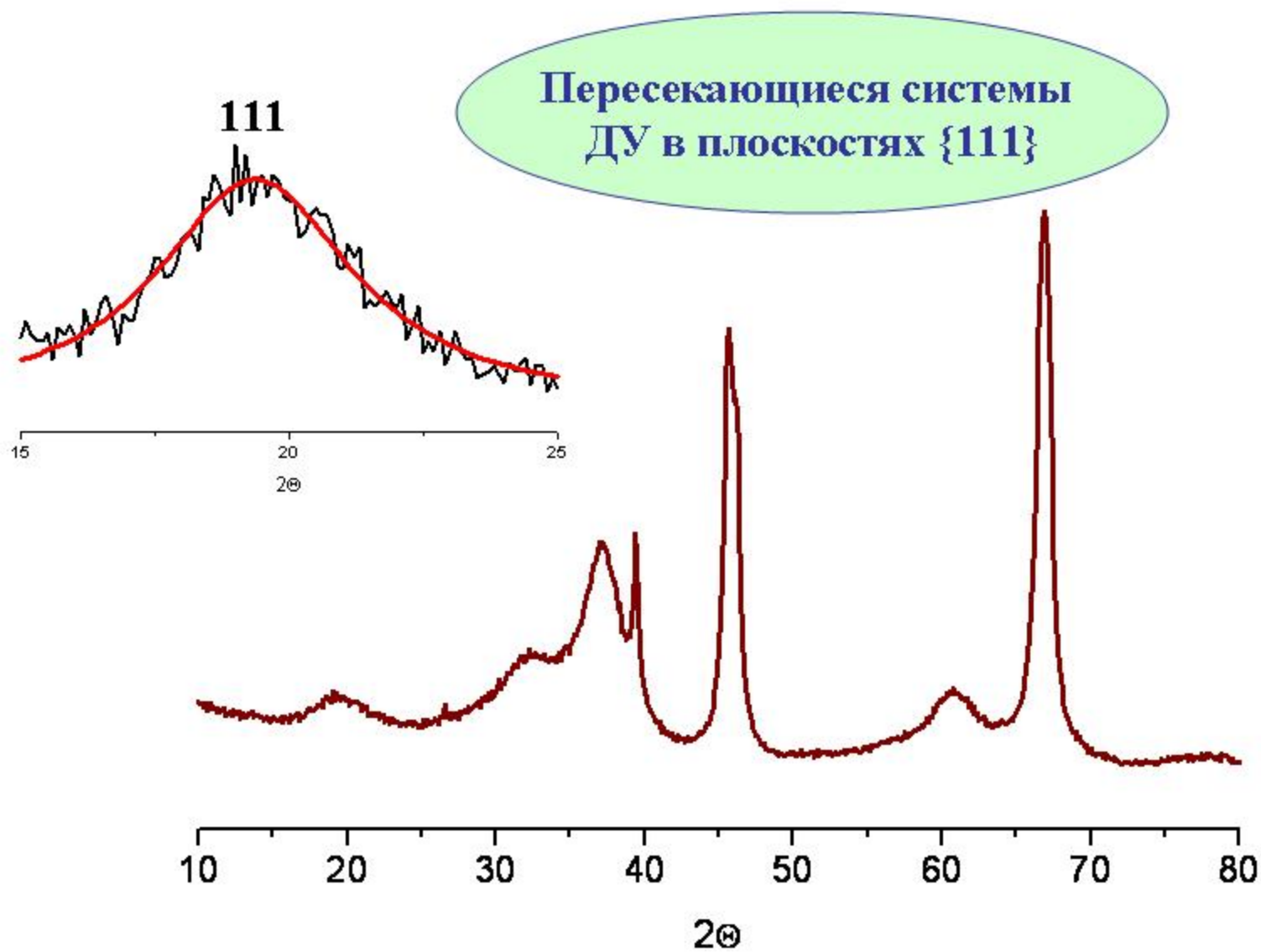
Дефекты упаковки $(111)\frac{a}{4}[\bar{1}10]$



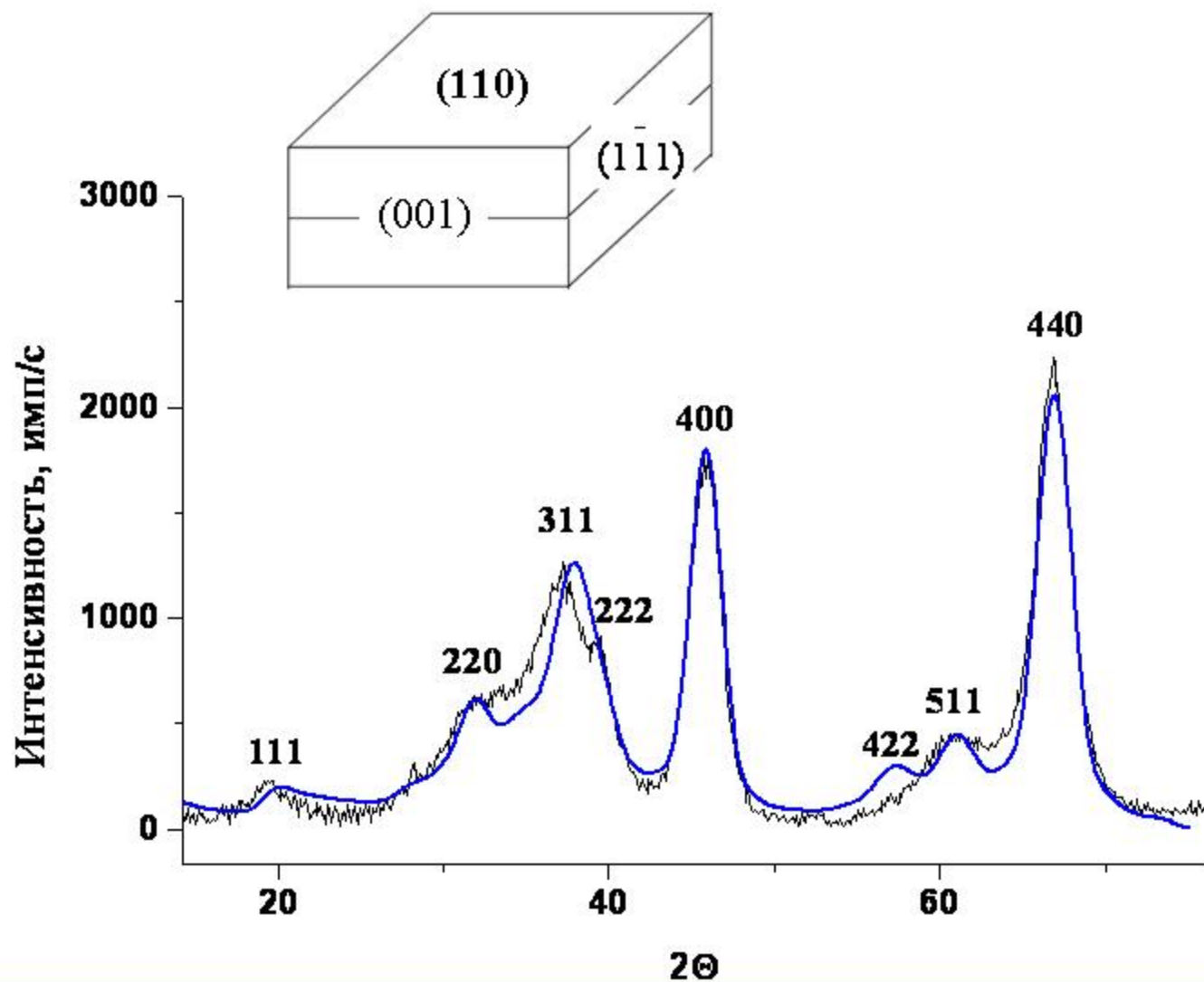
Наноструктура γ - Al_2O_3 бемитного ряда



γ -Al₂O₃ бемитного ряда: форма пика 111



Экспериментальная и модельная (синяя линия, $R_f=9.5\%$)
дифракционные картины для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ псевдобемитного ряда



Структурная иерархия в низкотемпературных формах оксида алюминия

