

Dyfrakcyjne badania mikrostruktury nanokryształów poddawanych działaniu wysokiego ciśnienia

ROMAN PIELASZEK

Praca doktorska pod kierunkiem prof. Bogdana Pałosza

Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Warszawa, 1 października 2002

mojemu Ojcu

Dyfrakcyjne badania mikrostruktury nanokryształów poddawanych działaniu wysokiego ciśnienia

ROMAN PIELASZEK

Praca doktorska pod kierunkiem prof. Bogdana Pałosza

Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Warszawa, 1 października 2002

Spis treści

1	Informacje ogólne	9
1.1	Wstęp	9
1.2	Polikrystały nanometrowe	15
1.3	Charakterystyka badanych materiałów	16
1.3.1	Węglik krzemu SiC	16
1.3.2	Diamant	19
1.3.3	Azotek galu GaN	20
1.4	Politypia	21
1.4.1	Warstwy politypowe	21
1.4.2	Błędy ułożenia	23
1.5	Mikrostruktura polikrystałów nanometrowych	23
1.5.1	Ułożenie krystalitów w proszku	24
1.6	Metody doświadczalne w badaniu mikrostruktury	26
1.6.1	Dyfrakcja proszkowa	28
1.6.2	Rozpraszanie niskokątowe (<i>SAS</i>)	30
2	Teoria i algorytmy	33
2.1	Definicje	37
2.1.1	Funkcja rozkładu radialnego	37
2.1.2	Funkcja korelacji par	41
2.1.3	Dystrybucja kształtu	43
2.1.4	Rozkład wielkości ziaren	48
2.1.5	Funkcja korelacji warstw	49
2.2	Numeryczne obliczanie dyfraktogramów proszkowych	53
2.2.1	Metoda bezpośrednia, funkcja korelacji par	53
2.2.2	Model proszku monodispersyjnego, RDF i dystrybucja kształtu	55

2.2.3	Model proszku z rozkładem wielkości ziaren	56
2.2.4	Model proszku polidispersyjnego dla kryształów z błędami ułożenia	59
2.3	Matematyczny opis dyfrakcji na nanokryształach	62
2.3.1	Profil linii dyfrakcyjnej dla kryształów w formie graniastosłupa	64
2.3.2	Równanie i stała Scherrera dla kryształów w formie graniastosłupa	65
2.3.3	Profil linii dyfrakcyjnej dla kryształów kulistych	67
2.3.4	Równanie i stała Scherrera dla kryształów kulistych	68
2.3.5	Prawo Poroda dla kryształów kulistych	70
2.3.6	Profil linii dyfrakcyjnej dla proszków	73
2.3.7	Równanie i stała Scherrera dla proszków polidispersyjnych	78
2.3.8	Metoda $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$ wyznaczania rozkładu wielkości ziaren z profilu proszkowej linii dyfrakcyjnej	83
2.3.9	Prawo Poroda dla proszków polidispersyjnych	86
2.4	Podsumowanie rozdziału	90
3	Badania mikrostruktury nanokryształów	93
3.1	Dyskusja metody Warrena-Averbacha	95
3.1.1	Oryginalna teoria	95
3.1.2	Interpretacja wielkości otrzymywanych z analizy Warrena-Averbacha	99
3.1.3	Wnioski	105
3.2	Badania struktury i mikrostruktury nanokryształów metodą <i>ab initio</i>	106
3.2.1	Analiza danych doświadczalnych metodą obliczeń <i>ab initio</i>	107
3.2.2	Wyniki	108
3.2.3	Wnioski	109
3.3	Badania mikrostruktury nanokryształów metodą $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$. Wpływ me- tody syntezy na mikrostrukturę.	112
3.3.1	Wyznaczanie <i>GSD</i>	112
3.3.2	Względna szerokość <i>GSD</i> a metoda syntezy	113
3.3.3	Wnioski	115
3.4	Niskokątowe pomiary mikrostruktury nanoproszków	116
3.4.1	Materiał, eksperyment i analiza danych	118
3.4.2	Wyniki	120
3.4.3	Dyskusja wyników i wnioski	122
3.5	Wpływ ciśnienia na strukturę nanokryształów <i>GaN</i>	127
3.5.1	Wprowadzenie	127

3.5.2	Materiał i eksperyment	128
3.5.3	Model wprowadzania błędów ułożenia	128
3.5.4	Operatory zmiany sekwencji	136
3.5.5	Rozkład długości domen	138
3.5.6	Rozkład długości domen kryształu nieuporządkowanego	140
3.5.7	Rozkład długości domen w kryształach nanometrowych	142
3.5.8	Rozkład długości domen a dyfrakcja	142
3.5.9	Wyniki eksperymentalne	143
3.5.10	Wnioski	146
3.6	Podsumowanie rozdziału	147
4	Podsumowanie i wnioski	149
4.1	Najważniejsze wyniki	151
A	Dodatkowe wyprowadzenia	153
A.1	Wyznaczanie rozkładu wielkości ziaren na podstawie dopasowania funkcji Pearson7 do profilu linii dyfrakcyjnej	153

Podziękowania

Dziękuję prof. Marii Lefeld-Sosnowskiej, prof. Marii Kamińskiej, dr Stanisławowi Gierlotce oraz prof. Bogdanowi Pałoszowi za niezapomniane wsparcie w czasie, kiedy było mi najbardziej potrzebne.

Składam serdeczne podziękowania pani **prof. Marii Lefeld-Sosnowskiej** za niezawodną pomoc okazywaną w czasie całych moich studiów doktoranckich.

Składam również serdeczne podziękowania tym wszystkim, których życzliwość i doświadczenie umożliwiły powstanie tej pracy. W szczególności dziękuję

dr Tadeuszowi Chudobie
prof. Zbigniewowi Dauterowi
prof. Tomaszowi Giebułtowiczowi
dr Stanisławowi Gierlotce
prof. Jerzemu Gronkowskiemu
mgr Ewie Grzance
prof. Marii Kamińskiej
prof. Ryszardowi Kutnerowi
prof. Marii Lefeld-Sosnowskiej
prof. Witoldowi Łojkowskiemu
dr Henrykowi Marciniakowi
prof. Władysławowi Minorowi
prof. Bogdanowi Pałoszowi
dr Adamowi Preszowi
dr Swietłanie Stelmakh.



*

Niniejsza rozprawa powstała przy wsparciu KBN (granty 7/T08A/036/18 i 7/T08A/030/19).

Rozdział 1

Informacje ogólne

1.1 Wstęp

Niniejsza rozprawa poświęcona jest dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach nanometrowych. Zostały w niej omówione zarówno oryginalne wyniki doświadczalne jak też nowe podejście teoretyczne wiążące mikrostrukturę nanokryształów z natężeniem rozpraszanego promieniowania rentgenowskiego. Zaproponowane przez autora metody badawcze stosują się do analizy rozpraszania rentgenowskiego na polikryształach submikronowych o dowolnej strukturze krystalicznej. W tej pracy wykorzystano je do opisu i badania nanokryształów o strukturze najgęstszego upakowania takich jak węglik krzemu, diament oraz azotek galu.

Motywacja. Polikryształy i ceramiki nanometrowe wykonane z materiałów super-twardych, takich jak węglik krzemu i diament łączą w sobie odporność mechaniczną tych substancji z dodatkowymi zaletami, będącymi efektem nanometrowych rozmiarów ziaren. Należą do nich duża homogeniczność (skutek małego rozmiaru ziaren), zwiększona plastyczność (skutek dyfuzji na granicach ziaren) i odporność na pękanie (skutek zatrzymywania dyslokacji na granicach ziaren). W Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN prowadzone są prace nad otrzymaniem nowych rodzajów ceramik i materiałów kompozytowych zbudowanych z kryształów nanometrowych. Niezbędną częścią tych prac jest, opisana w tej rozprawie, ilościowa charakteryzacja mikrostruktury zarówno wyjściowych nanoproszków jak i ich spieków. Obok materiałów supertwardych, CBW PAN rozwija technologię półprzewodnikową opartą na azotku galu. Nanokryształy i ceramiki azotku galu są naturalnym kandydatem na materiał podłożowy dla produkowanych przez CBW PAN niebieskich laserów.

Cel pracy. Celem pracy było opracowanie metody wyznaczania pełnego rozkładu wielkości ziaren polikryształów nanometrowych na podstawie dyfraktogramów proszkowych. Wymagało w szczególności:

- ustalenia granic stosowalności istniejących metod, w szczególności metod Warrena-Averbacha i Scherrera w odniesieniu do nanoproszków polidispersyjnych,
- opracowania metod numerycznych pozwalających obliczać *ab initio* dyfraktogramy proszkowe uwzględniające rozkład wielkości ziaren i jednowymiarowe nieuporządkowanie w nanokryształach o rozmiarze do 600Å w czasie pojedynczych sekund,
- podania analitycznego wzoru na profil linii dyfrakcyjnej dla proszku z rozkładem wielkości ziaren,
- doświadczalnego potwierdzenia skuteczności opracowanych wzorów i metod.

Opracowanie nowego podejścia teoretycznego było konieczne ze względu na niezadowalający w przypadku polikryształów nanometrowych opis dyfrakcji w ramach kinematycznej teorii dyfrakcji w jej standardowej postaci, szeroko stosowanej w badaniach polikryształów mikrometrowych.

Z doświadczeń dyfrakcyjnych prowadzonych na nanokryształach wiadomo, że znane od prawie stu lat metody analizy danych dyfrakcji proszkowej w większości nie stosują się, a w najlepszym razie są bardzo nieprecyzyjne w odniesieniu do granicznie małych, ale też przecież *polikryształów* nanometrowych. Próby zastosowania równania Scherrera do określenia rozmiaru kryształu czy metody Warrena-Averbacha do znalezienia rozkładu wielkości ziaren w proszku nie przynoszą rezultatów dających się pogodzić ani z posiadanym materiałem doświadczalnym ani z numerycznymi obliczeniami rozpraszania na nanokryształach opartymi na prawach pierwszych (*ab initio*).

Po okresie doskonalenia metod doświadczalnych¹, właśnie owe “prawa pierwsze” stały się moim punktem odniesienia, a początkowo także praktyczną metodą badań nad mikrostrukturą nanoproszków [1, 2]. Pozwoliły one poprawnie określać strukturę, dokładne rozmiary i uporządkowanie ziaren nanoproszków. Praca nad poprawą wydajności algorytmów obliczających rozpraszanie na coraz bardziej złożonych (i realistycznych) modelach proszków zaowocowała odczuwalnym przyspieszeniem tych obliczeń², ale przede wszystkim

¹Dla wyeliminowania potencjalnych źródeł błędów pomiarowych skonstruowano m.in. specjalny układ do dyfrakcji w próżni (§1.6.1) współpracujący z wysokorozdzielczym dyfraktometrem proszkowym w HASYLAB, DESY.

²Z tygodni do sekund.

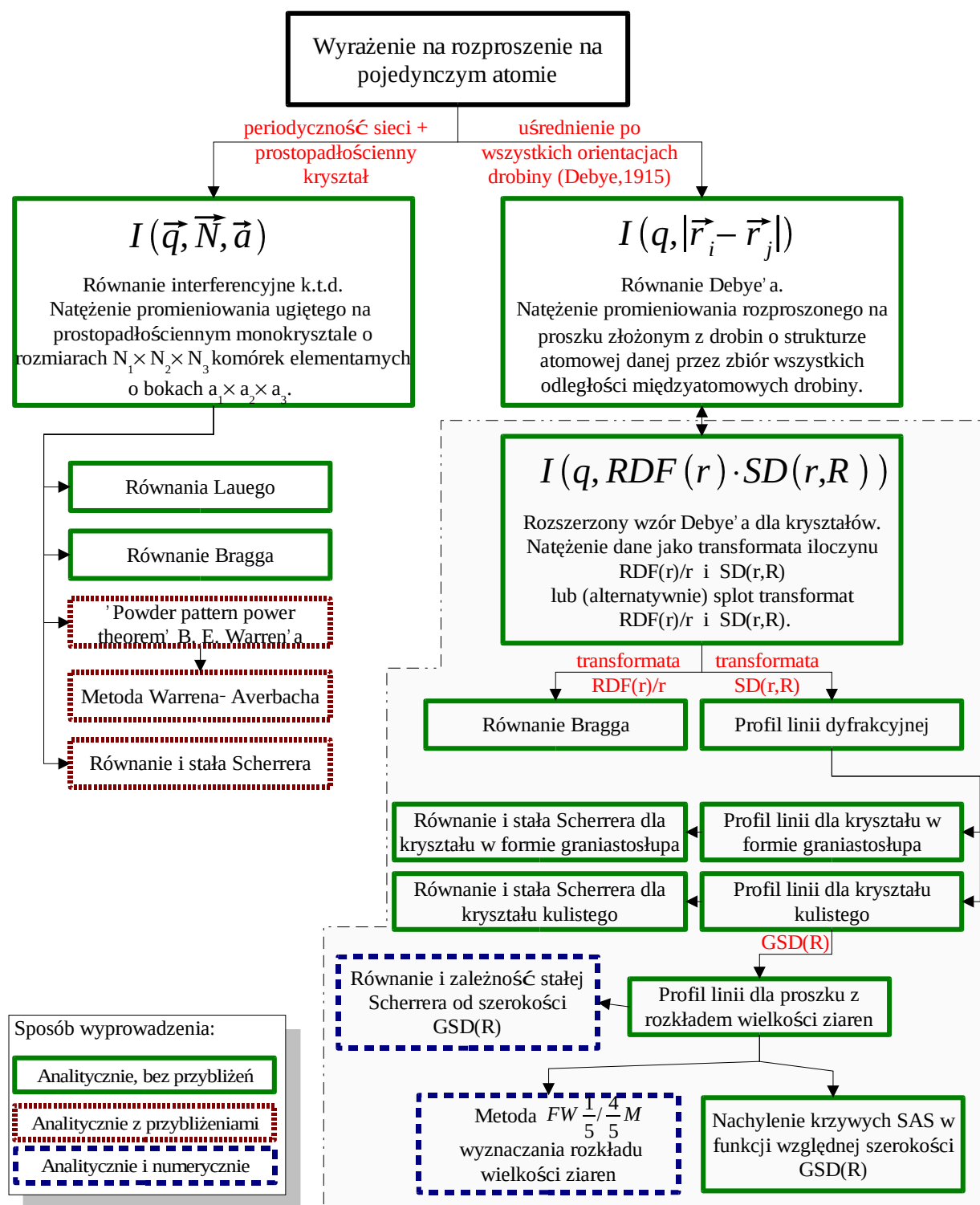
spostrzeżeniami o matematycznej naturze warunków brzegowych, które czynią dyfrakcję na nanokryształach odmienną od “klasycznej”. Trzeba powiedzieć, że bez natychmiastowego potwierdzenia lub odrzucania roboczych hipotez możliwego przez połączenie obliczeń *ab initio* z mocą dzisiejszych komputerów, praca nad sformalizowaniem opisu dyfrakcji na nanokryształach nie mogłaby być podjęta.

Metody stosowane dotychczas. Tradycyjna, nienanokrystaliczna, dyfrakcja proszkowa opisywana jest w oparciu o kinematyczną teorię dyfrakcji Lauego. Zakłada ona brak ugięć wielokrotnych oraz stałość absorpcji w kryształach. Założenia te są dobrze spełnione dla nanokryształów, mających zawsze formę *proszków*. Jednakże zasadnicze, interferencyjne równanie teorii kinematycznej (patrz np. wyrażenie (3.48) w pracy [3] lub (3.6) w pracy [4]) zostało wyprowadzone dla natężenia promieniowania rozproszonego na *monokryształach* a więc przy założeniu (i) periodycznej struktury atomowej przyjmując ponadto (ii) prostopadłościenny kształt kryształu (lewa gałąź diagramu przedstawionego na rys. 1.1 na str. 12). Te dodatkowe założenia są w przypadku dyfrakcji proszkowej nieuzasadnione. Pomimo tego, równanie interferencyjne jest punktem wyjścia tradycyjnych metod analizy proszkowych danych dyfrakcyjnych, takich jak metoda Warrena-Averbacha lub metoda Scherrera. Na rys. 1.1 zestawiono najważniejsze metody analizy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego rozwinięte w ramach kinematycznej teorii dyfrakcji, zaznaczając ich wzajemne powiązania. Część diagramu zamknięta linią przerywaną stanowi oryginalny wkład oparty na zaproponowanym przez autora wzorze Debye’a dla kryształów - część ta została omówiona w rozdziale 2.

Metoda alternatywana. Alternatywnym podejściem do opisu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego jest równanie Debye’a [5]. Równanie to umożliwia podanie dyfraktogramu proszkowego w zakresie kąta pełnego jedynie w oparciu o znajomość rozkładu odległości międzyatomowych w rozpraszającej drobiny³. Ponadto przyjmuje, podobnie jak teoria Lauego, brak ugięć wielokrotnych oraz stałość absorpcji. Założenie dotyczące przypadkowej orientacji drobin (kryształitów) pokrywa się z fizyczną rzeczywistością dyfrakcji proszkowej, będąc zaletą teorii i w niczym nie ograniczając jej ogólności. Korzystając ze wzoru Debye’a dostaje się więc natężenie promieniowania rozproszonego na proszku złożonym z identycznych drobin o dowolnym kształcie.

Na początku lat czterdziestych ubiegłego wieku Stokes i Wilson podali związek po-

³Ponieważ w tej pracy “drobina” będzie zawsze nanokryształ, będziemy używać tego drugiego określenia. Dodatkowe (z punktu widzenia teorii Debye’a) założenie o periodyczności sieci drobin zostanie wykorzystane przy wyprowadzaniu rozszerzonej wersji wzoru Debye’a dla kryształów.



Rysunek 1.1: Kinematyczna teoria dyfrakcji (k.t.d.). Jej rdzeniem jest równanie interferencyjne (lewa gałąź). Rozwinięcie wzoru Debye'a (prawa gałąź) pozwala podać równania wiążące mikrostrukturę kryształitów i natężenie rozproszonego na nich promieniowania. Wyprowadzenia odpowiadające części diagramu zakreślonej linią przerywaną przedstawiono w rozdziale 2. Oznaczenia: $RDF(r)$ -funkcja rozkładu radialnego; $SD(r; R)$ -dystrybucja kształtu; $GSD(R)$ -rozkład wielkości ziaren.

między szerokością integralną linii bragowskich a pewną funkcją, obliczaną jako objętość części wspólnej kryształitu i jego własnej kopii (“ducha” lub “cienia” kryształitu, ang. *shadow*) przesuniętej względem oryginału w kierunku rozpraszania [6]. Korzystają oni z własności tej funkcji chociaż, jak piszą, “nie jest łatwo dostrzec jej fizyczne znaczenie”. W latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych XX-go wieku opublikowano prace wiążące transformatę furierowską profilu linii dyfrakcyjnej z funkcją Stokesa i Wilsona [7, str.41][8, 9]. Guinier pisze o tej funkcji, że “wykazuje własności analogiczne do funkcji będącej transformatą Fouriera profili linii Debye’a-Scherrera poszerzonych w efekcie małego rozmiaru kryształu (Bertaut [10])” oraz że “nie ma (ona) intuicyjnego związku z formą drobin” [8, str.12]. W latach późniejszych, korzystając z własności transformaty funkcji Stokesa i Wilsona, obliczono profile linii dyfrakcyjnych dla kryształitów o niektórych kształtach (np. [11, 12]).

Zawartość pracy. Analiza mikrostruktury nanoproszków węgla krzemu, azotku galu i diamentu o rozmiarach ziaren od 3 do 30nm przeprowadzona w niniejszej pracy, wymagała rozszerzonego podejścia teoretycznego. W pracy udało się rozwinąć tradycyjną teorię Debye’a oraz połączyć ją z podejściem Stokesa i Wilsona oraz Bertaut i Guinier. Rozwijając równanie Debye’a dla periodycznej sieci krystalicznej udało się wyprowadzić, bez jakichkolwiek dodatkowych założeń, dokładne wyrażenia wiążące kształt i rozmiar (nano)kryształitów z profilem linii dyfrakcyjnej proszków bez- i polidispersyjnych, przy czym rolę funkcji Stokesa i Wilsona pełni w tym podejściu *dystrybucja kształtu* kryształu, posiadająca przejrzystą interpretację fizyczną.

Praca składa się z czterech rozdziałów. W rozdziale 1 przedstawiono wybrane informacje na temat nanomateriałów (nanomateriały, mikrostruktura, ceramiki) z szerszym omówieniem *SiC*, *GaN* i *diamentu* (struktura najgęstszego upakowania, politypia i błędy ułożenia). Opisano też układy eksperymentalne używane w badaniach mikrostruktury przedstawionych w niniejszej pracy.

W rozdziale 2 przedstawiono rozszerzoną wersję równania Debye’a (zakreślona część diagramu przedstawionego na rys. 1.1 wskazuje schematycznie na rolę jaką ono pełni oraz na jego możliwe zastosowania). Rozszerzenie polega na uwzględnieniu periodyczności sieci krystalicznej nanokryształów. Równanie Debye’a dla kryształów rozdziela się w naturalny sposób na dwie niezależne części: strukturalną i mikrostrukturalną. Pierwsza opisuje kryształ idealny czyli nieskończoną, periodyczną sieć atomów. Druga część, zwana *dystrybucją kształtu*, zawiera pełną informację jaką dyfrakcja niesie o kształcie i rozmiarze rozpraszającego kryształitu. Zatem dystrybucja kształtu stanowi kluczowy element rozszerzonego równania Debye’a. Znajomość jej postaci analitycznej oraz roli jaką pełni w opisie dyfrakcji

pozwala wyprowadzić ściśle wyrażenia na profile proszkowych linii dyfrakcyjnych.

W pracy niniejszej wyprowadzono wzory na profile linii dyfrakcyjnych dla kryształów w formie graniastosłupa i kuli oraz odpowiednie stałe Scherrera. Oprócz tego podano wzór opisujący profil maksimum dyfrakcyjnego realnie istniejących w przyrodzie proszków z rozkładem wielkości ziaren.

Analiza wyznaczonego profilu linii dyfrakcyjnej dla proszków pozwoliła podać granice stosowalności metody oznaczania rozmiarów krystalitów z równania Scherrera jak również rozkładu ich wielkości metodą Warrena-Averbacha. W pracy zaproponowano metodę określania rozkładu wielkości ziaren na podstawie szerokości linii dyfrakcyjnej mierzonej na $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości. Metoda ta (nazywana w pracy " $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$ ") jest prosta i daje wyniki pozostające w dobrej zgodności z obliczeniami *ab initio*.

Opracowane metody zastosowano w rozdziale 3 do analizy mikrostruktur nanoproszków węgla krzemu, azotku galu i diamentu o ziarnach od 3 do 30nm. Przedstawiono interpretację fizyczną wielkości otrzymywanych metodą Warrena-Averbacha dla proszków bez- i polidispersyjnych. Ponadto wyniki analizy mikrostruktury otrzymane z rozpraszania szerokokątowego promieni X porównano z wynikami badań tych samych materiałów badanych doświadczalnie metodą rozpraszania niskokątowego (*SAS*).

W rozdziale 4 zebrano i podsumowano wyniki prac teoretycznych i doświadczalnych uzyskane w ramach niniejszej rozprawy.

*

Ostatnio, niezależnie od niniejszej pracy, Scardi i Leoni ([13, IX.2001] i [14, III.2002]) oraz Popa i Balzar [15, VI.2002] otrzymali wyrażenia na profil linii dyfrakcyjnej proszku z rozkładem wielkości ziaren. Zawierają one funkcje specjalne⁴, które w praktyce ograniczają zastosowania publikowanych wzorów do dopasowań numerycznych. Autor tej pracy pracował nad tym samym problemem, z tym, że rozwiązał go i wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego prezentowane jest w postaci funkcji elementarnych. Właśnie ten wzór oraz wyniki jego dalszych przekształceń są kluczowym elementem pracy.

Równoległa praca przynajmniej trzech grup nad tym samym tematem wskazuje, że jest on aktualny i ważny⁵.

⁴Wynika to z przyjęcia log-normalnego rozkładu wielkości ziaren. Jego całka po fragmencie półosi rzeczywistej nie da się zapisać za pomocą funkcji elementarnych. Uwikłane wyrażenia Popa i Balzara dla całkowitego rozkładu wykładniczo-potęgowego biorą się zaś z całkowania go w przestrzeni prostej (taka całka rzeczywiście nie istnieje w jawnej formie). Ta sama całka w przestrzeni odwrotnej istnieje i prezentujemy ją w tej pracy.

⁵W trakcie powstawania niniejszej pracy, wyniki innych grup nie były jeszcze znane. Dlatego, poza tą uwagą, nie ma nawiązań do ich wyników - prezentujemy pracę w takiej wersji, w jakiej powstała oryginalnie.

1.2 Polikrystały nanometrowe

Z książki “Physics of new materials” [16]:

“W ostatnich latach, metodą odparowania i kondensacji w środowisku bardzo czystych gazów, a następnie konsolidacji *in situ* w ultrawysokiej próżni, zostały zsyntetyzowane klaster atomów o średnich rozmiarach z zakresu 5 – 50 *nm* dla wielu typów materiałów, włączając metale i ceramiki. Te nowe, super-drobnopiękiste materiały wykazują właściwości często istotnie różne i znacznie lepsze w porównaniu do ich grubopiękistych odpowiedników. Zmiana własności bierze się z ich małych rozmiarów, dużej części atomów ulokowanych w otoczeniu granic ziaren i oddziaływań między ziarnami. Ponieważ ich właściwości mogą być kształtowane w trakcie syntezy i obróbki, nanomateriały złożone z klasterów atomowych wydają się nosić znakomity potencjał technologiczny, nie mówiąc o bieżącym zainteresowaniu nauki ich zależnymi od rozmiaru własnościami. (...)

Różne rodzaje materiałów nanometrowych łączą trzy cechy: domeny atomowe przestrzennie zamknięte w nie więcej niż 100 *nm*, znaczący udział atomów związanych z granicami ziaren oraz istnienie oddziaływań między tworzącymi je domenami. Tak więc materiały nanometrowe zawierają zerowymiarowe klaster atomów, jednowymiarowo modulowane wielowarstwy oraz ich trójwymiarowe odpowiedniki. I choć ich synteza przez człowieka to historia raczej najnowsza, okazuje się, że materiały nanometrowe były “z nami” na długo przed nami.

Badania najstarszych meteorytów sugerują, że materiały takie stanowiły część wszechświata od jego zarania; prawdopodobnie pierwotna materia zawierająca struktury w skali nanometrowej kondensowała z naszej słonecznej mgławicy. Jednak dopiero teraz, miliardy lat później, rozpoczęła się ich synteza zaplanowana i wykonana przez człowieka. (...)

Klaster zawierające od setek do dziesiątek tysięcy atomów mogą być wytwarzane w wystarczających ilościach drogami fizycznymi lub chemicznymi, tak więc mogą być formowane w próbki nadające się do badania tradycyjnymi metodami eksperymentalnymi. Materiały te mają potencjał uruchamiania i wykorzystywania licznych efektów rozmiaru materii skondensowanej począwszy od elektronowych (tzw. efektów kwantowych) powodowanych przestrzennym ogra-

niczeniem zdelokalizowanych elektronów walencyjnych i zmienionymi własnościami kooperatywnymi atomów, jak drgania sieci czy topnienie, a kończąc na eliminacji mechanizmów zdefektowanych sieci, takich jak tworzenie dyslokacji i transport masy w ograniczonych przestrzennie ziarnach. Możliwości konstruowania nowych materiałów o unikalnych lub poprawionych właściwościach z klastarów atomowych o wybranych rozmiarach prawdopodobnie zrewolucjonizują nasze zdolności projektowania materiałów o kontrolowanych właściwościach optycznych, elektronicznych, magnetycznych, mechanicznych i chemicznych w wielu przyszłych aplikacjach.”

R.W.Siegel [16]

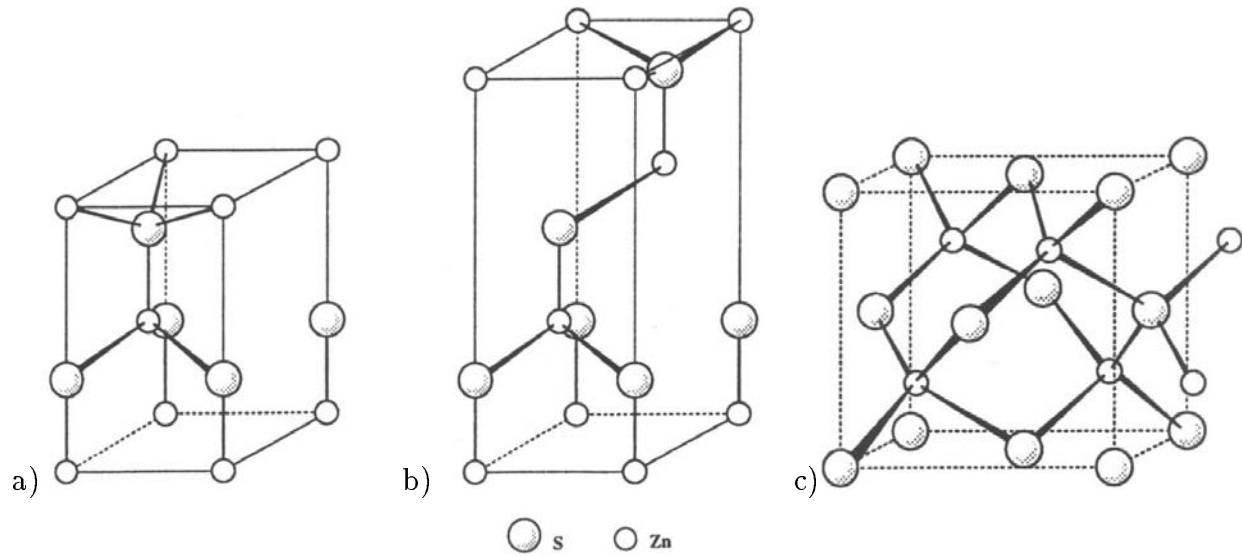
1.3 Charakterystyka badanych materiałów

Struktura atomowa wszystkich badanych materiałów, a więc węgla krzemu SiC , azotku galu GaN i *diamentu* jest strukturą najgęstszego upakowania, podobnie jak w modelowej strukturze blendy cynkowej (ZnS), rys. 1.2. Sieć krystaliczna ZnS jest zbudowana z dwóch identycznych podsieci cynku i siarki. W węglu krzemu są to odpowiednio podsieci węgla i krzemu. W diamencie obie podsieci są obsadzone atomami węgla. Wszystkie omawiane materiały krystalizują w strukturze typu *wurcytu* (rys. 1.2a), typu *sfalerytu*⁶ (rys. 1.2b), obu tych strukturach lub ich mieszaninie, tworząc kryształy z jednowymiarowym nieuporządkowaniem. Parametry sieci SiC , GaN i *diamentu* zestawiono w tabeli 1.1.

1.3.1 Węglik krzemu SiC

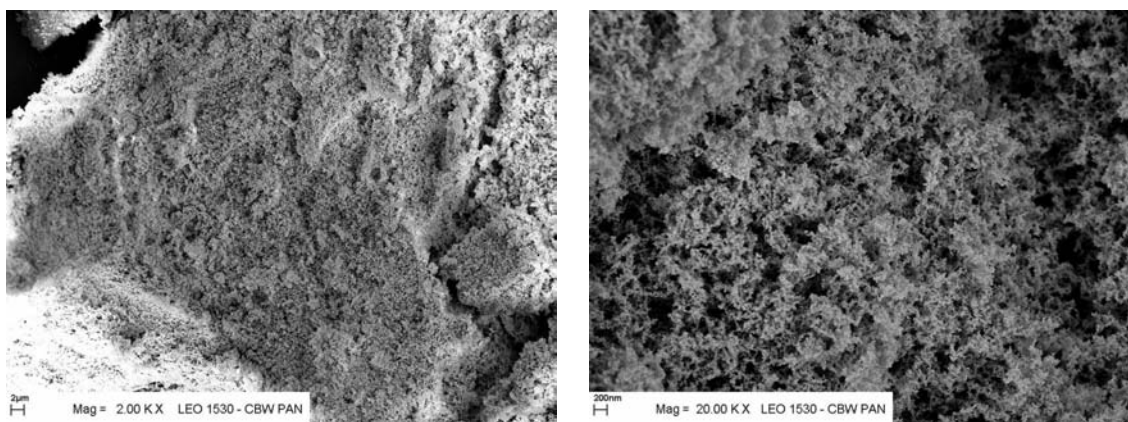
Węglik krzemu krystalizuje w strukturze blendy cynkowej, rys. 1.2a, (nazywanej też: “typ α ”, “struktura wurcytu”) oraz w wielu jej politypowych modyfikacjach. Najczęściej spotykana jest odmiana politypowa $6H$ (6-cio warstwowa komórka elementarna o symetrii heksagonalnej), zwana $\alpha - SiC$, która powstaje podczas gorącej syntezy SiC z pierwiastków. W warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury SiC krystalizuje w postaci $\beta - SiC$, struktury typu sfalerytu (rys. 1.2b,c). Jest to struktura $3C$ o symetrii regularnej (znana też jako: “kubiczna”, “struktura sfalerytu”). Znany jest również cały szereg politypowych

⁶Struktura *sfalerytu*, czyli *kubiczna* nazywana jest również strukturą *regularną*. Nazwy “kubiczna” i “regularna” są równoważne i stosowane w kryształografii równie często. W tej pracy będziemy używać pierwszej z nich.



Struktura	kubiczna $3C$	heksagonalna $2H$		1 warstwa	
	$a = b = c$	$a = b$	c	$a = b$	c_o
<i>SiC</i>	4.3596	3.07521	5.048	3.07521	2.5109
<i>diament</i>	3.56683	2.5221	4.119	2.5221	2.05931
<i>GaN</i>	4.5027	3.189	5.186	3.189	2.595

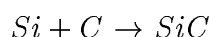
Tablica 1.1: Parametry sieci *SiC*, *GaN* i *diamentu* [Å]. W strukturach kubicznej i heksagonalnej podane wartości mają sens rozmiaru komórki elementarnej kryształu. Parametr sieci c struktur nieuporządkowanych jednowymiarowo (z błędami ułożenia) ma wartość nieokreśloną, dlatego zamiast c podaje się dla takich struktur grubość pojedynczej warstwy heksagonalnej, oznaczoną tutaj c_o .



Rysunek 1.3: Gąbczasta mikrostruktura nanokrystalicznego SiC otrzymanego metodą rozkładu związków krzemoorganicznych i wygrzewania sieci ACC .

struktur SiC , np. $4H$, $6H$, $8H$, $10H$, $15R$, $21R$, $54R$, $594R$ [18]. Węglik krzemu wyjątkowo krystalizuje także w strukturze $2H$, czyli wurcytu. Nanokryształy $2H$ węglika krzemu zostały znalezione w meteorycie Murchisona [19].

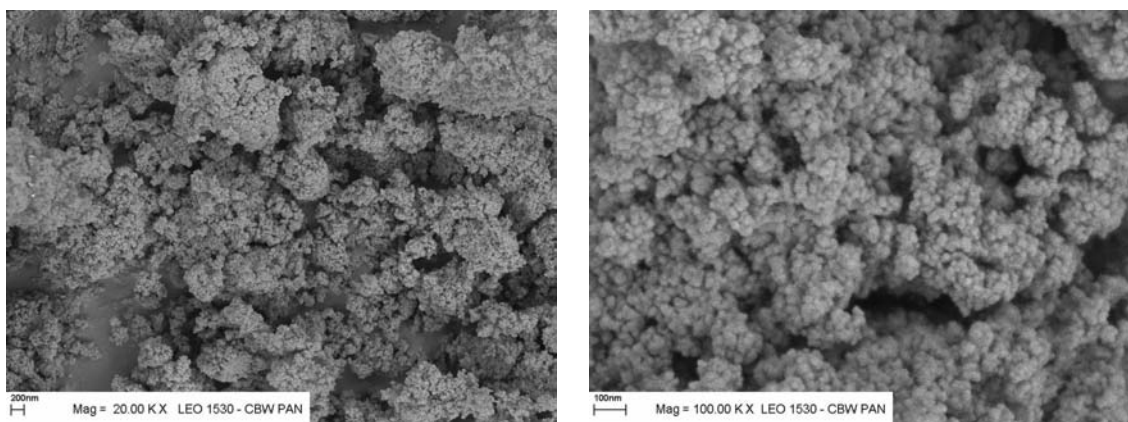
Mikrometrowe polikryształy SiC (rys. 1.7) otrzymuje się najczęściej na drodze bezpośredniej syntezy z pierwiastków (tzw. metoda SHS). Reakcja chemiczna mieszaniny rozdrobnionego węgla i krzemu:



przebiega w ciśnieniu atmosferycznym, jest silnie egzotermiczna i niekontrolowana (tj. przebiega gwałtownie aż do przereagowania wszystkich substratów) - stąd brak możliwości kontroli rozmiaru otrzymywanych kryształitów.

Węglik krzemu można otrzymać też w reakcji metanu z silanem ($CH_4 + SiH_4 \rightarrow SiC + 4H_2 \uparrow$). Płomień metanu w atmosferze silanu wytwarza duże ilości ciepła, gazowy wodór oraz nanokrystaliczny SiC o dużej czystości (poniżej 0.1% wolnego węgla i krzemu). Tą metodą zostały zsyntetyzowane próbki o symbolach k1, k2, k3 (rys. 1.8), k6 i k8 [20].

Kolejna technika polega na pirolizie związków krzemoorganicznych w kontrolowanych temperaturach. W temperaturze około $800^\circ C$ następuje rozkład organicznego polimeru i utworzenie sieci nieorganicznych molekuł, tzw. amorficznej ceramiki kowalentnej (ACC , *amorphous covalent ceramics*), fazy podobnej do szkła. Następnie przez wygrzewanie ACC w temperaturach od 900 do $1500^\circ C$ prowadzi się do kontrolowanego rozrostu ziaren SiC . Dobranie odpowiednich temperatur i czasów wygrzewania pozwala na otrzymanie nanokryształów o pożądanym rozmiarach (rys. 1.3). Materiał jest bardziej zanieczyszczony niż ten otrzymywany z płomienia, ale dzięki precyzyjnie kontrolowanym warunkom wzrostu



Rysunek 1.4: Nanokrystaliczny *diament* zaglomerowany w struktury fraktalne.

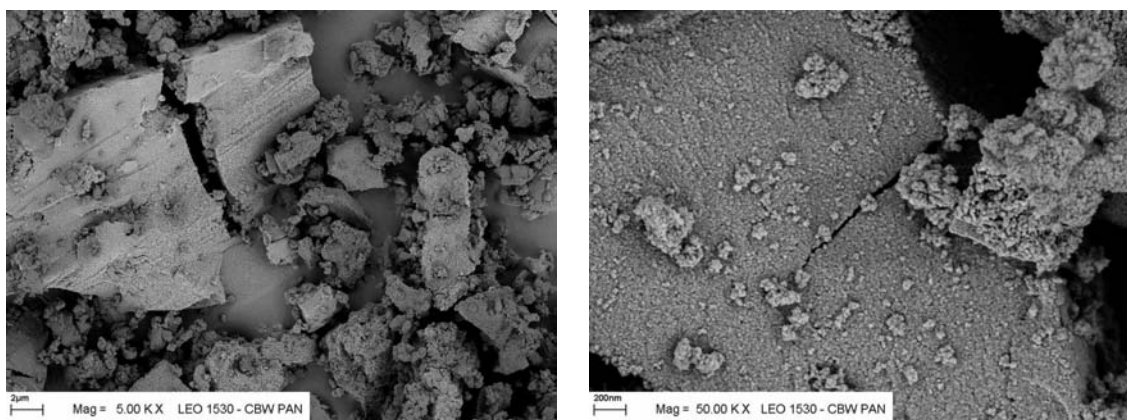
ziarna mają mniejszy rozrzut wielkości. Tą metodą otrzymano próbki o symbolach 157k (rys. 1.3), ew3k i h1k [21].

1.3.2 Diament

Mikrometrowe i większe kryształy diamentu krystalizują w strukturze kubicznej i są klasycznym jej przykładem (“struktura diamentu”). Komórka elementarna diamentu jest identyczna z komórką SiC , w której wymieniono wszystkie atomy krzemu na węgle, lub z komórką $\beta - ZnS$ z rys. 1.2c (po zamianie $Zn \rightarrow C$ i $S \rightarrow C$). Jest to struktura o bardzo wysokiej symetrii, dlatego daje nieliczne linie dyfrakcyjne, z których pierwsza (111) przypada na dość odległą wartość wektora rozpraszania $q = 3.05 \text{\AA}^{-1}$. Kubiczny diament nanokrystaliczny posiada często błędy ułożenia, co upodabnia jego strukturę do heksagonalnej.

Diament otrzymuje się z innych odmian węgla (np. z grafitu) w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, często z dodatkami metali katalizującymi wzrost jego kryształów. Wysokociśnieniowe procesy syntezy diamentu mogą być w ogólności równowagowe (kwaźistatyczne) lub nierównowagowe (dynamiczne). Do tych pierwszych zalicza się syntezę w prasach wysokociśnieniowych (np. toroidalnych) trwającą zazwyczaj godziny. Do tych drugich należy synteza nanokryształów diamentu podczas eksplozji odpowiednio przygotowanego materiału wybuchowego, rys. 1.4. Ten drugi proces trwa mikrosekundy i w odróżnieniu od pierwszego nie zapewnia jednolitych warunków ciśnienia i temperatury w całej objętości próbki. Istnieją dwie odmiany syntezy wybuchowej diamentu:

- Tworzy się on z węgla zawartego w samym materiale wybuchowym. W tym przy-



Rysunek 1.5: Zaglomerowane bloki nanokrystalicznego GaN .

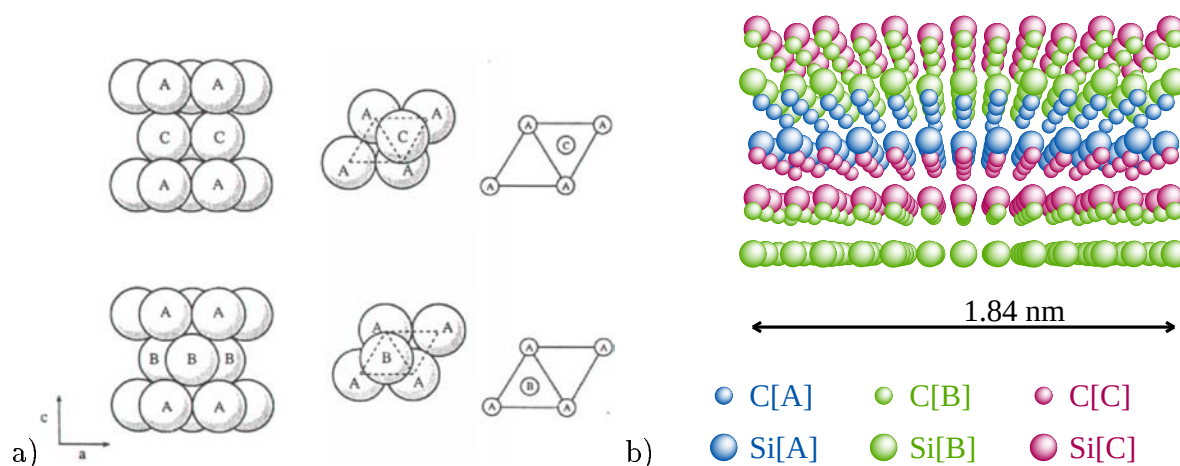
padku diament syntezuje w całej objętości komory, w której następuje eksplozja. Ma postać luźnych (niezaglomerowanych) kryształów. W ten sposób zostały zsyntetyzowane (poza CBW PAN) próbki dia16, kl5 i kl30.

- Diament tworzy się w wyniku przemiany fazowej grafitu w warunkach eksplozji. Tą techniką można otrzymać polikryształy zarówno nanometrowe jak i większe (nawet do mikrometrów). Polikryształy diamentu otrzymywane tą drogą są zaglomerowane i spieczone. Zawierają dużo błędów ułożenia. Próbka nazywana “dalan” jest komercyjnie dostępnym materiałem otrzymywanym tą techniką.

1.3.3 Azotek galu GaN

Stabilną fazą krystalograficzną objętościowych kryształów GaN jest w warunkach normalnych struktura wurcytu, nazywana też politypem $2H$ (rys. 1.2a). Wysokociśnieniową modyfikacją GaN powyżej 50 GPa jest struktura soli kamiennej [22] (rys. 1.2b). Przy pomocy metod amonotermalnych (reakcja galu z amoniakiem w obecności soli amonu i odpowiedniej temperaturze) udało się otrzymać GaN o strukturze czysto kubicznej [23, 24], jednak standardowo mikrometrowe kryształy GaN rosną w strukturze $2H$ ze sporadycznie występującymi błędami ułożenia. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru ziarna, poniżej $20 - 30\text{ nm}$ obserwuje się zwiększanie liczby błędów ułożenia w tej strukturze.

Badany nanokrystaliczny azotek galu (rys. 1.5) został otrzymany z pirolizy polimerów imidku galu, $\{Ga(NH)_{3/2}\}_n$ w temperaturach od 600 do 1100°C [25].



Rysunek 1.6: (a) Struktura najgęstszego upakowania. Istnieją dwie możliwości ułożenia nowej warstwy względem warstwy poprzedniej. Trzy możliwe pozycje politypowe oznaczają się A, B i C. (b) Wycinek (350 atomów) ze struktury kryształu SiC typu kubicznego (bez błędów ułożenia). Monowarstwy (0001) $Si - C$ w pozycjach A, B i C zostały wyróżnione kolorami.

1.4 Politypia

Zjawisko politypii zostało odkryte 90 lat temu. W roku 1912 Baumhauer [26] opisał zdolność materiału do krystalizowania w postaci struktur różniących się tylko w jednym kierunku krystalograficznym.

1.4.1 Warstwy politypowe

Pojedyncza warstwa leżących w jednej płaszczyźnie atomów lub cząsteczek, z których zbudowany jest kryształ, nazywana jest MONOWARSTWĄ, MONOWARSTWĄ MOLEKULARNĄ lub po prostu WARSTWĄ. Np. węgiel krzemu zbudowany jest z warstw zawierających pary $Si - C$, leżące w płaszczyźnie (0001), jak na rys. 1.6b. Monowarstwa diamentu składa się z par atomów węgla; azotku galu - z par $Ga - N$, itd.

W kryształach o symetrii heksagonalnej (np. SiC , GaN , *diament*) układane na sobie kolejno warstwy (0001) mogą przyjmować jedną z trzech pozycji względem wybranego układu współrzędnych (rys. 1.6a). Pozycje te nazywane są tradycyjnie A, B i C i określają typ monowarstwy. W heksagonalnym układzie współrzędnych (kąt między osiami X i Y wynosi 120 stopni), wektory przesunięcia płaszczyzn wynoszą:

- A: (0, 0)

- B: $\left(\frac{2}{3}a, \frac{1}{3}a\right)$
- C: $\left(\frac{1}{3}a, \frac{2}{3}a\right)$,

gdzie a jest parametrem sieci.

W strukturze najgęstszego upakowania kolejne warstwy atomów lub cząsteczek, układane kolejno na sobie, tworzą SEKWENCJĘ POLITYPOWĄ (*stacking sequence*), rys. 1.6a. Najprostszą formą opisu sekwencji warstw jest podanie ciągu liter A,B lub C odpowiadających pozycjom kolejnych warstw. Notacja ta, nazywana NOTACJĄ ABC, jest najogólniejsza i jednoznacznie opisuje każdą sekwencję warstw, włączając układy całkowicie nieuporządkowane.

NOTACJA JAGODZIŃSKIEGO (NOTACJA *hc*) [27, 28, 29] dzieli wszystkie warstwy na dwa rodzaje: heksagonalne (*h*) i kubiczne (*c*). Warstwa *y* jest heksagonalna jeśli obie sąsiadujące z nią warstwy są w jednakowych pozycjach: *AyA*, *ByB* lub *CyC*. Warstwa *y* jest kubiczna jeśli obie sąsiadujące z nią warstwy są w różnych pozycjach: *AyC*, *ByA* lub *CyA*. Notacja *hc* opisuje sekwencję politypową jako ciąg warstw *c* i *h*, np.:

- ABCABCABCBACBA w notacji *ABC* odpowiada:
- xcccccchccccccx w notacji *hc*.
- ABABABABCBCBCBC w notacji *ABC* odpowiada:
- xhhhhhhhhhhhhxx w notacji *hc*.

W notacji *hc* skrajne warstwy (*x*) są nieokreślone z braku jednego z sąsiadów. Zaletą notacji Jagodzińskiego jest czytelny zapis obecności (lub braku) błędów ułożenia. Kryształowi czysto kubicznemu odpowiada sekwencja ...cccccccc..., zaś każdy błąd ułożenia pojawia się w niej jako wtrącenie litery *h*, np. ...cccccchcc.... W kryształach heksagonalnych (sekwencja ...hhhhhhhhhh...) błąd ułożenia to wtrącenie warstwy kubicznej, np. ...hhhhhhhhhhh.... W kryształach nieuporządkowanych mówi się o rozkładach długości domen heksagonalnych i kubicznych, które są reprezentowane w notacji Jagodzińskiego przez najkrótsze sekwencje warstw *h* i *c*.

OKRES POLITYPOWY jest to najmniejsza liczba warstw potrzebna do zbudowania politypu (poprzez ich powielanie).

1.4.2 Błędy ułożenia

Kryształy z błędami ułożenia to takie, których okres politypowy przekracza fizyczny rozmiar kryształu [30]. Jednowymiarowa (super)struktura politypowa nie powtarza się wtedy w kryształach, a więc nie bierze udziału w konstruktywnej interferencji promieni X. W przypadku kryształów nanometrowych wielkość kryształu jest porównywalna z okresem politypowym (np. okres politypu $\alpha - SiC$ 6H wynosi około 2 nm). Jednocześnie łamana przez błędy ułożenia symetria kryształu silnie wpływa na zjawisko dyfrakcji. Stwierdzono również, że uporządkowanie dalekiego zasięgu, włączając politypie, zależy od wielkości ziarna (np. nanokryształy diamentu zawierają błędy ułożenia podczas gdy większe są od nich wolne).

Błędy ułożenia są natury stochastycznej, dlatego mogą być opisane przez prawdopodobieństwo ich zaistnienia. Prawdopodobieństwo błędu ułożenia można zdefiniować jako:

- prawdopodobieństwo znalezienia warstwy h w strukturach typu *sfalerytu*: $P(h)$
- prawdopodobieństwo znalezienia warstwy c w strukturach typu *wurcytu*: $P(c)$

Ponieważ $P(c) = 1 - P(h)$, do opisu błędów ułożenia wystarczy zaangażować tylko $P(h)$ (tak zwany *parametr heksagonalności*).

1.5 Mikrostruktura polikryształów nanometrowych

W niniejszej pracy pod pojęciem mikrostruktury proszku będziemy rozumieli:

jego morfologię w sensie mikroskopowym, czyli cechy kryształitów rozumianych jako kawałki materii, z zaniedbaniem ich struktury atomowej, np.

- wielkość lub rozkład wielkości kryształitów (ziaren),
- kształt ziaren,
- wzajemne ułożenie ziaren, np. przypadkowe lub posiadające jakieś prawidłowości, superstrukturę.

makroskopowe zaburzenia (defekty) struktury atomowej kryształitów w stosunku do ich sieci zrelaksowanej, które wpływają na ich kształt czy orientację ziaren, np.

- naprężenia sieci krystalicznej,

- defekty sieci krystalicznej,
- błędy ułożenia.

Morfologia proszku i zaburzenia struktury atomowej są ze sobą powiązane, np. w eksperymentach wysokociśnieniowych układ ziaren w proszku może implikować określone zmiany naprężeń krystalitów. I odwrotnie: wywołany naprężeniami ruch dyslokacji zmienia kształt (a czasem i rozmiar) ziaren. Nie będą w tej pracy dyskutowane *przyczyny* defektów sieci krystalicznej i mechanizmy ich powstawania lecz niektóre ich *skutki* widoczne w postaci deformacji linii dyfrakcyjnych.

W opisie mikrostruktury używa się m.in. pojęć:

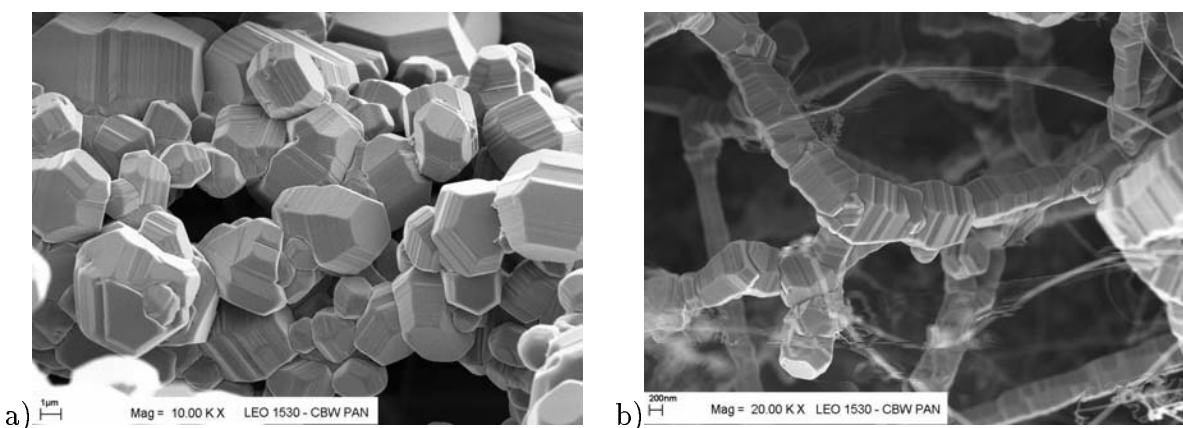
KRYSTALIT, ZIARNO: pierwotny, najmniejszy element proszku. W proszkach nanokrystalicznych jest nim najczęściej nanokryształ jednolity pod względem struktury atomowej. Dla potrzeb tej pracy będziemy pojęcia krystalitu i ziarna utożsamiać, choć istnieją również proszki, których ziarna stanowią zrosty wielu przypadkowo zorientowanych krystalitów.

AGLOMERAT: układ (zlepek) wielu ziaren. Ziarna aglomeratu przylegają do siebie na tyle ściśle, że ich powierzchnia swobodna jest mniejsza niż izolowanych ziaren. Do aglomeracji ziaren dochodzi np. w procesach zagęszczania nanoproszków. Aglomeraty ziaren nanometrowych często mają postać fraktali.

1.5.1 Ułożenie krystalitów w proszku

Przestrzenne ułożenie krystalitów w proszku zdeterminowane jest przez siły ich wzajemnego oddziaływania. Może to być zarówno przyciąganie elektrostatyczne jak siły Van der Waalsa czy - w przypadku gęstych ceramiek (spieków) - wiązania kowalencyjne, jonowe lub inne (w zależności od rodzaju materiału). Siły wiążące ziarna proszku (siły adhezji), bez względu na ich rodzaj, działają pomiędzy atomami przypowierzchniowymi i są do wielkości tych powierzchni proporcjonalne. Z drugiej strony siły prowadzące do rozseparowania ziaren, jak udary mechaniczne, czy chociażby grawitacja, rosną z momentem bezwładności i masą ziaren, a więc z ich objętością. W tej sytuacji stabilność mechaniczna proszku podyktowana jest w dużej mierze stosunkiem sił wiążących (adhezji) do sił separujących, a więc i stosunkiem powierzchni krystalitów do ich objętości [31]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6}d^3 - \frac{\pi}{6}(d-2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6}d^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{d}, \quad (1.1)$$



Rysunek 1.7: Mikrostruktura ziaren SiC o rozmiarach mikrometrowych. (a) SiC krystalizując w czasie syntezy z pierwiastków (SHS) tworzy najczęściej układy przypadkowo pozrastanych ziaren. (b) Wyjątkowo rzadko obserwuje się inną mikrostrukturę proszku, np. sieć łańcuchów mikrokryształicznych.

gdzie ΔV jest objętością materiału zgromadzonego nie dalej niż o δ od powierzchni ziarna w kształcie kuli o średnicy d i objętości V . ΔV można traktować jako obszar granic pomiędzy ziarnami, zaś wytrzymałość mechaniczna proszku jest proporcjonalna do $\frac{\Delta V}{V}$. Jak widać, wytrzymałość maleje jak $\frac{1}{d}$ co stanowi podstawę do podziału proszków na dwie klasy:

- “zwykłych”, czyli mikrometrowych, gdzie duża masa ziaren wobec słabo rozwiniętej powierzchni uniemożliwia tworzenie stabilnych struktur przestrzennych (rys. 1.7a)
- nanometrowych, gdzie nawet 50% masy tworzy obszar granic ziaren (przy założeniu jego grubości na 3-4 warstwy atomowe i średnicy ziarna 5 – 15 nm) i adhezja jest wystarczająco silna do utrzymania ziaren w pozycjach jakie przyjęły w trakcie syntezy proszku (rys. 1.3, 1.8).

Ułożenie przypadkowe - proszki mikrometrowe

Ten rodzaj ułożenia jest charakterystyczny dla proszków złożonych ze stosunkowo dużych ziaren (rzędu μm i więcej).

Siły adhezji działające na niewielkiej powierzchni styku ziaren są zbyt słabe aby stworzyć z dużych kryształów trwałą superstrukturę (rys. 1.7). Proszek zachowuje się w sposób podobny do sypkiego piasku lub cieczy: gęsto wypełnia objętość którą ma do dyspozycji, rys. 1.7a. Wypełnienie objętości przez ziarna ułożone przypadkowo jest duże (do 40 – 60%).

Ułożenia łańcuchowe i fraktalne - proszki nanometrowe

Bardzo małe kryształy (kilka i kilkanaście nm) wykazują tendencję do tworzenia superstruktur przestrzennych w trakcie ich syntezy. Duży stosunek powierzchni (a więc sił adhezji) do masy kryształitu zapewnia znaczną stabilność takich superstruktur. Mogą one mieć postać rozgałęzionych włókien, często tworzą struktury fraktalne o znacznej rozpiętości masowych wymiarów fraktalnych D_m (od 1.5 wzwyż), rys. 1.8.

Istnieje uporządkowanie dalekiego zasięgu (tj. poza drugich sąsiadów) ziaren. Odległości międzyatomowe będące wielokrotnością średnicy ziarna są bardziej prawdopodobne niż inne. Sytuacja ta nie ma analogii dla struktury atomowej.

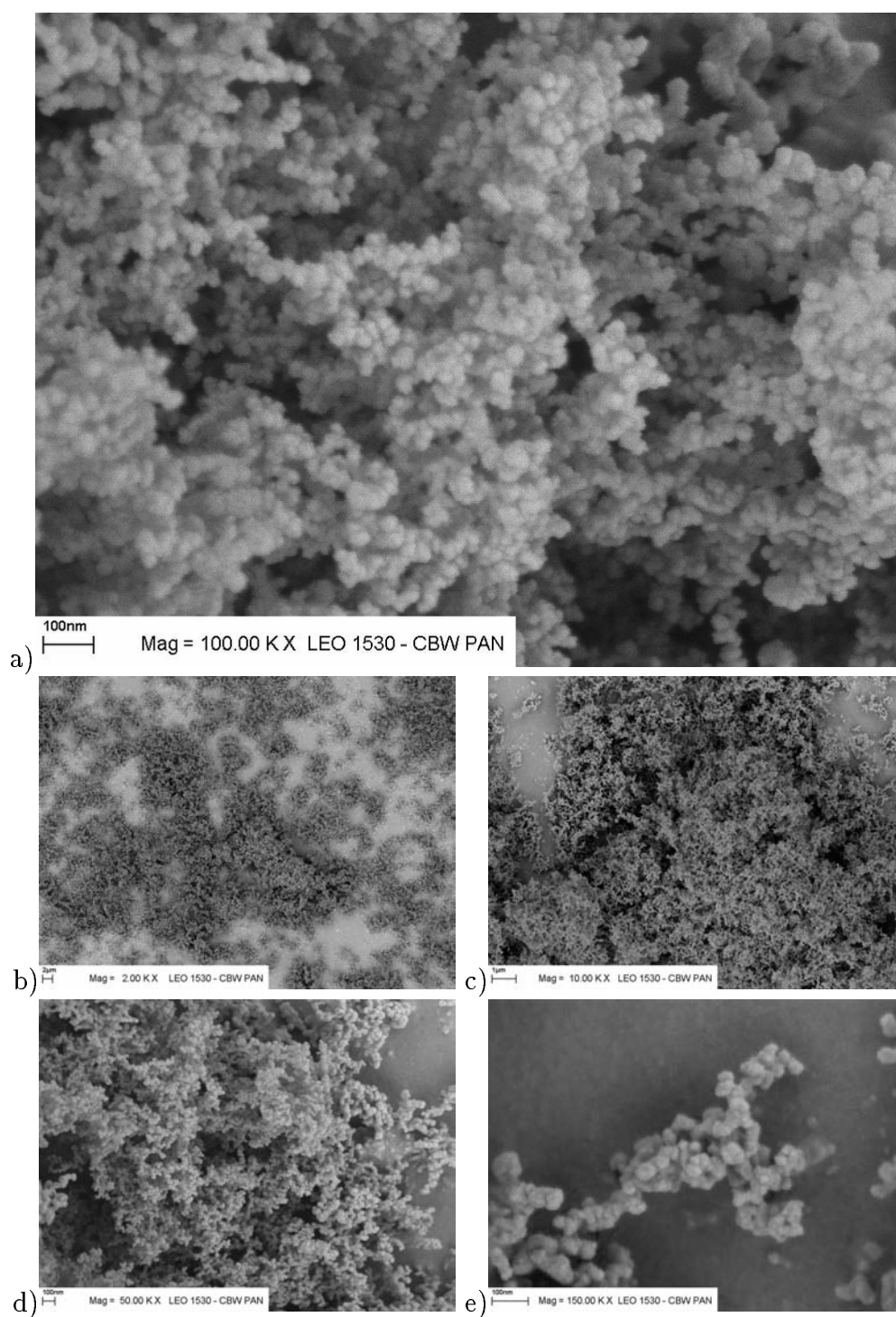
Ułożenie gęste - ceramika

Ceramika jest wytrzymałym materiałem nieorganicznym i niemetalicznym. Do zastosowań praktycznych używa się materiały takie jak węglik krzemu (SiC), czyste tlenki (Al_2O_3), azotki (Si_3N_4), szkła niekrzemianowe i wiele innych. Ceramiki są twardsze i sztywniejsze od stali, bardziej odporne na wysoką temperaturę i korozję niż metale i polimery, lżejsze od wielu metali i ich stopów.

Ceramika jest granicznym stanem zagęszczenia proszku złożonego z kryształów. Idealna ceramika ma gęstość zbliżoną do gęstości materiału z którego jest zbudowana. Kryształy stykają się ze swoimi sąsiadami całą swoją powierzchnią, wykorzystując do maksimum siły adhezji. Tworzą się wiązania chemiczne. Ziarna zachowują jednak odrębność własnych struktur krystalicznych, co utrudnia m.in. propagację dyslokacji pomiędzy nimi.

1.6 Metody doświadczalne w badaniu mikrostruktury

W pracy niniejszej korzystano z czterech metod doświadczalnych pomocnych w badaniach mikrostruktury: mikroskopii elektronowej (*Scanning Electron Microscopy SEM*), pomiarów powierzchni właściwej (*Specific Surface SS*), proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (*X-Ray Diffraction XRD*) i niskokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich i neutronów (*Small Angle Scattering SAS*). Dwie pierwsze metody dostarczają wyników samowysnawiających (fotografie, wartość powierzchni właściwej) i nie będą dokładniej omawiane. O obu zaś metodach dyfrakcyjnych trzeba powiedzieć, że są komplementarne i razem dają komplet informacji mikrostrukturalnej:



Rysunek 1.8: Przykład mikrostruktury tego samego proszku SiC o ziarnach o średnicy ok. 10 nm w różnych powiększeniach. Wyraźnie widać aglomeraty i pory o rozmiarach różniących się o rzędy wielkości (a,b,c,d,e). Układy ziaren tworzą fraktale statystyczne o wymiarze fraktalnym $1 < D_m < 3$.

- DYFRAKCJA PROSZKOWA w zakresie wysokich kątów (tzw. części bragowskiej widma) pozwala obserwować strukturę atomową kryształów i jej zaburzenia. Warunki brzegowe dyfrakcji (dystrybucja kształtu kryształu, roz. 2.3) przejawiające się w postaci profilu linii dyfrakcyjnej pozwalają też na dokładny pomiar rozkładu wielkości kryształitów w proszku.
- ROZPRASZANIE NISKOKĄTOWE pozwala określać przestrzenny rozkład kryształitów, ich rozmiary oraz aglomerację. Rozpraszanie to odbywa się na granicach między ziarnami a otoczeniem.

1.6.1 Dyfrakcja proszkowa

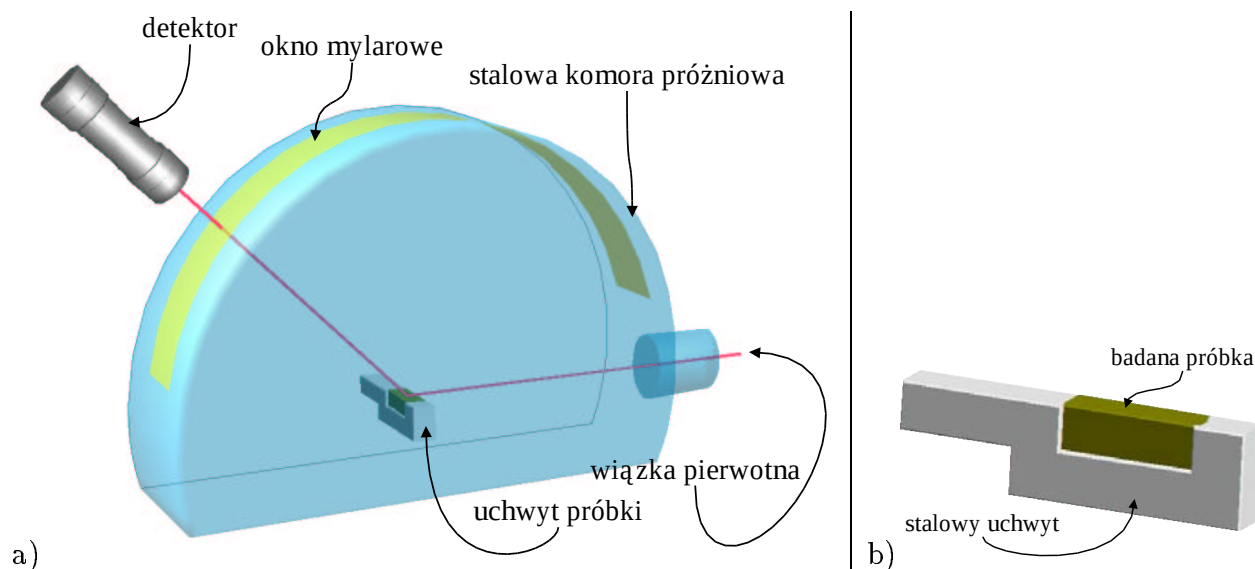
Rozpraszanie promieni rentgenowskich (lub neutronów⁷) na proszkach złożonych z nanokryształów jest bodaj najprostszą i najbardziej efektywną metodą badań struktury atomowej i rozkładu wielkości kryształitów w tych materiałach. W badaniach tych korzysta się z dyfraktometrów proszkowych, mogących pracować w dwóch geometriach:

- z rozdzielczością kąta (*angle dispersive*, ruchomy detektor przy monochromatycznej wiązce padającej)
- z rozdzielczością energii (*energy dispersive*, nieruchomy detektor przy polichromatycznej wiązce padającej)

Pierwszy układ jest bardziej rozpowszechniony, gdyż laboratoryjne źródła promieni X (lampy rentgenowskie) emitują promieniowanie o określonych długościach fali, charakterystycznych dla materiału anody. Układ z rozdzielczością kąta pozwala na pomiar danych o wysokiej rozdzielczości i dużym stosunku sygnału do szumów. Stosunek ten można dodatkowo poprawić stosując synchrotronowe źródło promieni X.

Krzywe dyfrakcyjne nanoproszków - w porównaniu do polikryształów mikrometrowych - mają bardzo szerokie maksima, a więc relatywnie mniejsze natężenia w tych maksimach i w rezultacie - mniejszy stosunek sygnału do szumu. W związku z tym nawet niewielkie ograniczenie źródeł szumów i zakłóceń w przypadku nanoproszków zdecydowanie poprawia jakość danych. Celem zlikwidowania źródeł szumu można umieścić wiązkę padającą, próbkę oraz wiązkę rozproszoną w próżni. Zapobiega to rozpraszaniu i absorpcji w powietrzu (rys. 1.9a). Próżniowy układ dyfrakcyjny, konstrukcji CBW PAN, pracuje na linii B2

⁷Promienie X i neutrony mogą być stosowane zamiennie we wszystkich przypadkach opisanych w tej pracy.

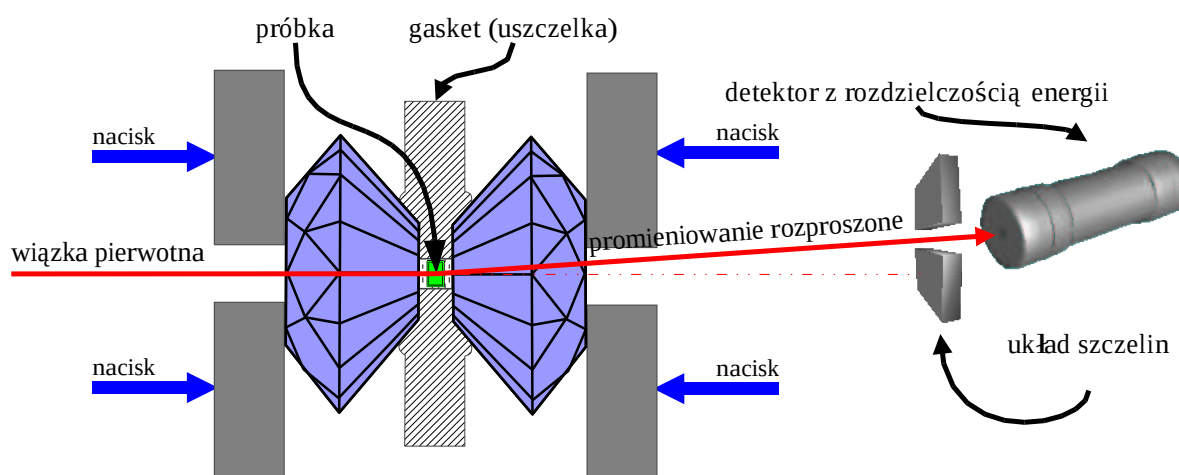


Rysunek 1.9: Schemat układu pomiarowego stacji B2 (DESY) konstrukcji CBW PAN do pomiarów proszkowych. (a) komora próżniowa prowadzi wiązkę synchrotronową do próbki i dalej ugięte promieniowanie do detektora bez rozproszeń na powietrzu. (b) specjalny uchwyt eliminuje rozpraszanie na szkle kapilary dając pewność, że 100% mierzonego natężenia pochodzi od badanego materiału.

laboratorium HASYLAB synchrotronu DESY w Hamburgu. Dodatkowo posiada on specjalnie zaprojektowany uchwyt do próbek (rys. 1.9b), który eliminuje używaną zazwyczaj szklaną kapilarę i w połączeniu z układem próżniowym gwarantuje, że fotony mają kontakt wyłącznie z próbką i detektorem. Ten unikalny układ pomiarowy pozwala na obserwację słabych refleksów (normalnie ukrytych w tle) i ilościowy pomiar rozpraszania dyfuzyjnego próbki. Układ pracuje w geometrii Debye'a-Scherrera.

Układ z rozdzielczością energii nie posiada wymienionych zalet, ale jest użyteczny w wysokociśnieniowych (i nie tylko) doświadczeniach *in situ*, gdzie aparatura wytwarzająca pożądane warunki eksperymentalne (np. prasa wysokociśnieniowa) szczelnie otacza próbkę i pozostawia niewielkie światło dla rozproszonego promieniowania. W geometrii z rozdzielczością energii do wykonania pomiaru wystarczy wąska szczelina w aparaturze. Ta geometria stosowana jest najczęściej na synchrotronach i źródłach neutronowych (z powodu białego promieniowania i możliwości przeniknięcia wiązki przez warstwy materiału otaczającego próbkę).

Przykładem zastosowania układu z rozdzielczością energii jest wysokociśnieniowy pomiar dyfrakcyjny *in situ* w kowadłach diamentowych (rys. 1.10). Próbka umieszczona jest w niewielkim otworze wykonanym w blaszce (gaskiecie). Dwa monokryształy diamentu, umo-

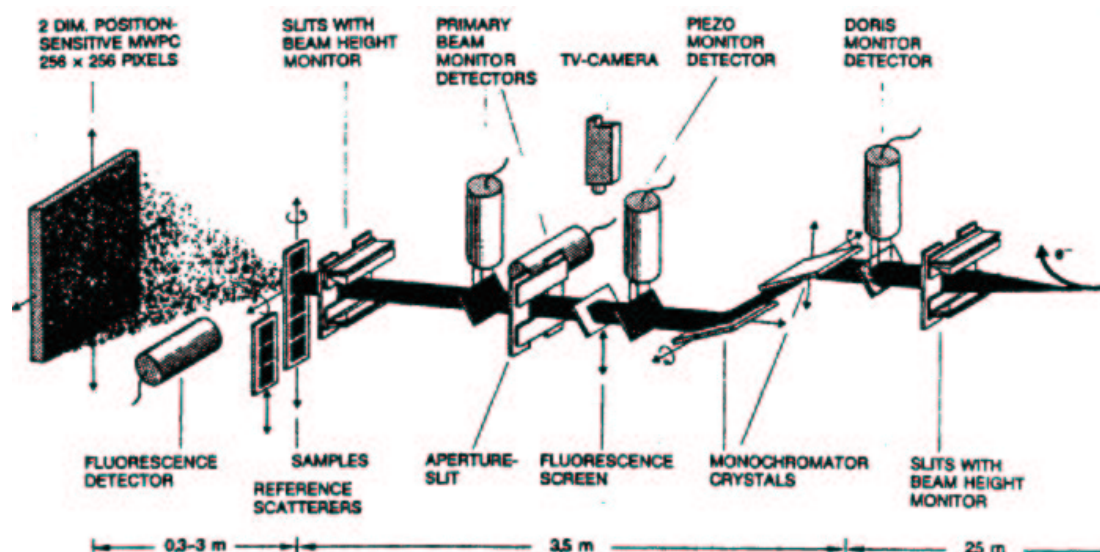


Rysunek 1.10: Wysokociśnieniowa komórka diamentowa. Umieszczenie próbki pomiędzy dwoma diamentami i jej mechaniczne ściśnięcie pozwala osiągnąć ciśnienia rzędu setek GPa . Ze względu na niewielki kąt dostępny dla promieniowania rozproszonego požądane jest użycie białej wiązki pierwotnej i detektora z rozdzielczością energii.

cowane w mechanicznym zacisku (dokręcanym śrubą) wywierają nacisk na gasket i próbkę. Przez otwory w zacisku przechodzi wiązka pierwotna. Przechodzi ona przez pierwszy monokryształ diamentu (ustawiony w położeniu nieodbijającym), następnie przez próbkę i ulega tam rozproszeniu. Promieniowanie rozproszone wychodzi z układu przez drugi monokryształ i jest rejestrowane w nieruchomym detektorze, który mierzy ilość kwantów i ich energię. Otrzymany w ten sposób dyfraktogram jest funkcją natężenia od energii (a nie kąta). Ciśnienie możliwe do uzyskania w kowadłach diamentowych sięga 500 GPa , jednak typowe warunki pracy nie przekraczają w przypadku naszych pomiarów 40 GPa . Pomiaru przyłożonego ciśnienia dokonuje się poprzez obliczenie parametru sieci wzorcowej domieszki (wskaźnika ciśnienia), której dodaje się do badanego materiału, np. $NaCl$, Au .

1.6.2 Rozpraszanie niskokątowe (SAS)

Rozpraszanie niskokątowe (*Small Angle Scattering*, SAS) promieni rentgenowskich (*Small Angle X-Ray Scattering*, $SAXS$) lub neutronów (*Small Angle Neutron Scattering*, $SANS$) jest metodą pozwalającą badać mikrostrukturę obiektów o rozmiarach do kilkudziesięciu nm . W odróżnieniu od dyfrakcji wysokokątowej, obiektami rozpraszającymi są tu nie atomy a całe ziarna obecne w proszku. SAS nie jest więc czuły na strukturę atomową - pokazuje budowę proszku, średnie relacje geometryczne pomiędzy ziarnami (na co nie jest



Rysunek 1.11: Schemat układu pomiarowego rozpraszania niskokątowego (SAXS) w HASYLAB, linia B1. Istotnym parametrem są odległości pomiędzy elementami układu: w przypadku SAS im większe tym lepiej. Stacja B1 zapewnia maksymalną odległość próbka - detektor równą 3.6 m. Linia ultraniskokątowa (USAXS) tego samego synchrotronu, BW4, z odległością próbka - detektor powyżej 16 m pozwala na osiągnięcie dolnych wartości wektora rozpraszania rzędu $0.001 \text{ \AA}^{-1}$.

czuła dyfrakcja wysokokątowa). Eksperymenty SAS są w istocie identyczne z doświadczeniami dyfrakcji wysokokątowej (rys. 1.11), z tą tylko różnicą, że w SAS mierzymy tylko jedną linię dyfrakcyjną (o indeksie $hkl = 000$) i w konstruktywnej interferencji biorą udział *wszystkie* atomy próbki - stąd natężenia ogromne w porównaniu z maksimami bragowskimi. Specyfiką pomiaru linii (000) jest obecność w mierzonej wiązce obok promieniowania rozproszonego na próbce, także nierozproszonej wiązki pierwotnej (promieniowania przechodzącego bez oddziaływania z próbką). Obszar kątowy, w którym oba strumienie fotonów się mieszają jest bezużyteczny i zatrzymuje się go na chwytce. Ogranicza to od dołu najmniejszy osiągalny pomiarowo kąt ugięcia⁸. Doświadczenia SAS są szczególnie użyteczne przy badaniach zagęszczania proszków nanokrystalicznych. Z racji opisanych ograniczeń (najlepsze stacje SAS pozwalają mierzyć natężenia ugięte pod kątami odpowiadającymi wektorowi rozpraszania nie mniejszemu od $0.001 \text{ \AA}^{-1}$, rys. 1.11), w praktyce można określić średnie otoczenie krystalitów proszku nie dalej niż na odległość 3 – 4 sąsiadów.

⁸Problemy techniczne przy pomiarach SAS jest oczywiście więcej. Głównie to rozpraszanie na powietrzu i krawędziach szczelin definiujących wiązkę.

Rozdział 2

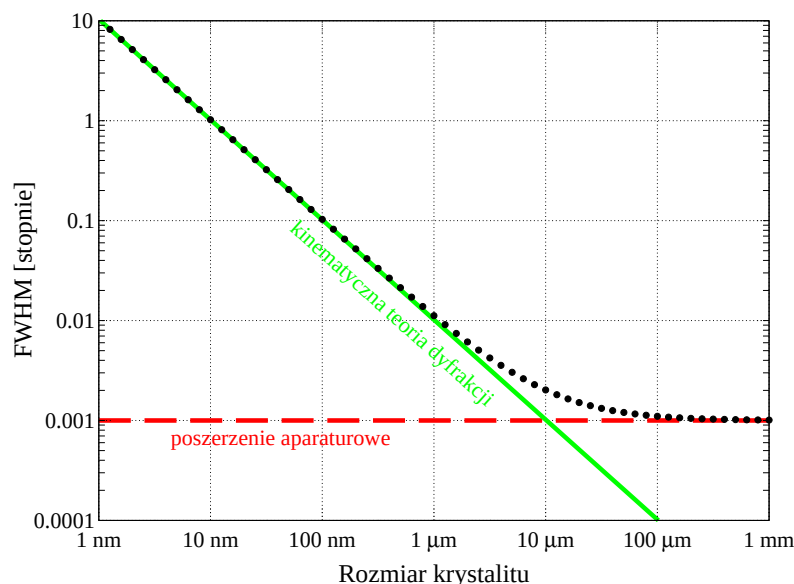
Teoria i algorytmy

Teoria dyfrakcji promieni X dzieli się na dwie główne gałęzie: teorię dynamiczną i kinematyczną (inaczej: geometryczną). Pierwsza z nich uwzględnia interferencję fali padającej i fal wielokrotnie ugiętych w kryształach, druga zakłada, że fala padająca ulega w kryształach pojedynczemu ugięciu. Ponadto teoria kinematyczna zaniedbuje absorpcję i ekstynkcję promieni X w obrębie kryształu, to znaczy zakłada, że na każdy z atomów kryształu pada fala o tej samej amplitudzie. Dlatego teoria kinematyczna stosuje się tylko do kryształów wystarczająco małych, aby spełniały warunek małej absorpcji: $\mu R \ll 1$, gdzie μ jest liniowym współczynnikiem absorpcji, zaś R - rozmiarem kryształu. W praktyce oznacza to kryształy mniejsze od $1\mu m$ oraz kryształy mozaikowe [3, 32, 33]. Nanokryształy spełniają wymagania teorii kinematycznej.

Teoria dyfrakcji ma na celu wyznaczenie natężenia ugiętego promieniowania w funkcji kąta rozproszenia i w zależności od mikroskopowych parametrów charakteryzujących kryształ. Kinematyczna teoria dyfrakcji korzysta z następującego wyrażenia [3]:

$$I(\vec{q}) = I_o |F|^2 \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N_i \vec{q} \cdot \vec{a}_i\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \vec{a}_i\right)}, \quad (2.1)$$

gdzie I_o jest natężeniem wiązki padającej, F jest czynnikiem struktury. Iloczyn jest po trzech wymiarach przestrzeni: $\vec{a}_i$ są krawędziami komórki elementarnej (jednostkami osiowymi), N_i - liczbami komórek elementarnych w kryształach w każdym z trzech kierunków $\vec{a}_i$, zaś $\vec{q}$ jest wektorem rozpraszania. Na podstawie wzoru (2.1) trudno jest wyprowadzić ogólne wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej, jednak spostrzeżenie, że oscylująca funkcja $\frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_i x_i}{\sin^2 \frac{1}{2} x_i}$ ma to samo maksimum i normalizację co krzywa Gaussa $N_i^2 e^{-\frac{N_i^2 x_i^2}{4\pi}}$, skłania do



Rysunek 2.1: Szerokość proszkowej linii dyfrakcyjnej w funkcji rozmiaru krystalitu (w stopniach kątowych, dla refleksu w $2\theta \approx 35^\circ$ i promieniowania Cu ; czarna, kropkowana linia). Przyjmując, że poszerzenie aparaturowe wynosi 3 – 4 sekundy kątowe (czerwona, przerywana linia), głównym czynnikiem kształtującym profil linii dyfrakcyjnej dla ziaren mniejszych od $1\mu m$ jest rozmiar kryształu (ciągła zielona linia). Obliczono na podstawie równania i stałej Scherrera (2.36).

wniosku, że linie bragowskie mają kształt gausowski. Ponieważ mierzone w praktyce linie dyfrakcyjne nie zawsze są krzywymi Gaussa, przybliża się je także innymi funkcjami, np. Lorentza, Voigta czy Pearsona. Ma to zazwyczaj na celu jak najdokładniejsze wyznaczenie średniej ważonej profilu, czyli pozycji refleksu. Związek tych funkcji z teorią dyfrakcji nie jest bezpośredni [34].

Arbitralność wyboru krzywej opisującej profil linii dyfrakcyjnej jest zrozumiała tak długo, jak długo ten profil jest kształtowany bardziej przez aparaturę pomiarową niż badane kryształy. Szerokość refleksów bragowskich pochodzących od polikryształów mikronowych jest mniejsza niż rozdzielczość dyfraktometrów. Przyjmując, że poszerzenie aparaturowe wysokorozdzielczego dyfraktometru proszkowego wynosi kilka sekund kątowych¹, staje się ono głównym czynnikiem kształtującym profil refleksu dla kryształów większych niż $10\mu m$ zaś zaburza ten profil już od 3 – $4\mu m$ (rys. 2.1).

Z drugiej strony, z rys. 2.1 widać, że linie dyfrakcyjne kryształów submikronowych, a

¹Rozdzielczość komercyjnych laboratoryjnych dyfraktometrów proszkowych wynosi typowo kilka minut kątowych. Rozdzielczości sekundowe można uzyskać na synchrotronowych wysokorozdzielczych dyfraktometrach proszkowych (wymaga to użycia monochromatorów krystalicznych).

szczególnie nanokryształów, są bardzo szerokie i przez to wolne od wpływu zniekształceń aparaturowych. (W tej pracy zajmujemy się nanokryształami o rozmiarze do $30nm$.) Na profil linii dyfrakcyjnej tak małych kryształitów wpływ ma wyłącznie mikrostruktura materiału, czyli kształt, rozmiar i naprężenia ziaren. Rys. 2.1 dowodzi, że skończony rozmiar (nano)kryształu ma swoje niezaburzone odbicie w obserwowanych profilach linii dyfrakcyjnych. Dokładnych kształtów linii dyfrakcyjnych teoria kinematyczna jednak nie podaje, zaś linie nanoproszków mierzone doświadczalnie nie spełniają gausowskiego przybliżenia kształtu maksimum dyfrakcyjnego.

*

W niniejszej pracy podano i przedyskutowano dokładne wyrażenia na natężenie promieniowania ugiętego na polikryształach nanometrowych z rozkładem wielkości ziaren w funkcji kąta rozpraszania. Składają się one wyłącznie z funkcji elementarnych.

*

Punktem wyjścia rozważań niniejszego rozdziału jest wzór Debye’a, który uzależnia natężenie promieniowania rozproszonego na klasterze atomów uśrednione po wszystkich przestrzennych orientacjach tego klastra, w funkcji wektora rozpraszania² q . Wzór Debye’a można traktować jako odpowiednik wyrażenia (2.1) dla proszków polikrystalicznych mierzonych w geometrii Debye’a-Scherrer’a. Formuła Debye’a jest stosowana od lat pięćdziesiątych XX wieku do obliczania *ab initio* dyfraktogramów proszkowych małych układów atomów, zarówno uporządkowanych (kryształy) jak i nieuporządkowanych (ciała amorficzne). **W tym rozdziale teoria Debye’a została rozwinięta doprowadzając do ścisłych wzorów na profile proszkowych linii dyfrakcyjnych.** Omówiono też szczegółowo metody obliczeń dyfrakcyjnych *ab initio*.

Rozdział składa się z trzech części. W pierwszej części (§2.1) wyjaśniono pojęcia niezbędne do zrozumienia i rozwinięcia teorii Debye’a:

- FUNKCJĘ ROZKŁADU RADIALNEGO $RDF(r)$,
- FUNKCJĘ KORELACJI PAR $PCF(r)$ i
- DYSTRYBUCJĘ KSZTAŁTU $SD(r; R)$.

Dwie pierwsze funkcje opisują statystykę odległości międzyatomowych i są nierzadko utożsamiane. Najszerzej stosowana $RDF(r)$ oznacza średnią gęstość elektronową wokół wybra-

²Począwszy od tego miejsca mówiąc “wektor rozpraszania” będziemy mieli na myśli nie tyle sam wektor $\vec{q}$ ile jego moduł q . Jest to skrót myślowy przyjęty w dyfrakcji proszkowej, gdzie wobec uśrednionych orientacji kryształów operuje się nie w trój- lecz w jednowymiarowej przestrzeni odwrotnej “wektora” q .

nego punktu i jest zależna od *struktury* materiału (tzn. jest różna dla różnych struktur krystalicznych, ciał amorficznych i rozcieńczonych gazów). Opisuje ona struktury nieograniczone przestrzennie (np. kryształ idealny). Funkcja korelacji par $PCF(r)$ jest ograniczoną przestrzennie odmianą $RDF(r)$. Odnosi się ona do *fizycznego obiektu* (np. kryszalitu) a nie do jego struktury i znika dla odległości r większych od rozmiaru tego obiektu. Obie wielkości łączy dystrybucja kształtu obiektu $SD(r; R)$, będąca kluczowym pojęciem w tej pracy i stanowiąca matematyczny opis mikrostruktury nanokryształów mierzonej dyfrakcyjnie. W szczególnym przypadku obiektów o rozmiarach makroskopowych, np. dużych kryszalitów, dystrybucja kształtu jest w przybliżeniu stała i równa jedności, co uzasadnia utożsamianie $RDF(r)$ i $PCF(r)$: kryształ uznajemy wtedy za nieskończony, a pojęcia “kryształ” i “struktura krystaliczna” stają się synonimami.

W pierwszej części niniejszego rozdziału wprowadzono także pojęcia FUNKCJI KORELACJI WARSTW LCF i ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN $GSD(r)$ pozwalające na uwzględnienie wpływu jednowymiarowego nieuporządkowania i rozrzutu wielkości kryszalitów w obliczanych *ab initio* dyfraktogramach proszkowych.

W paragrafie 2.2, przy okazji prezentowania podstaw obliczeń *ab initio* dyfraktogramów proszkowych, dokonano przekształceń wzoru Debye’a. Pokazano, że jest on równoważny furierowskiej transformacie funkcji korelacji par kryszalitu. Następnie został zapisany w postaci transformaty iloczynu funkcji $\frac{RDF(r)}{r}$ i $SD(r; R)$. Dzięki takiemu przekształceniu można przyspieszyć obliczenia *ab initio* o kilka rzędów wielkości i stosować je do kryszalitów o rozmiarach kilkuset Å. Co ważniejsze, nowa forma wzoru Debye’a pozwala na analityczny zapis związków pomiędzy mikrostrukturą proszku nanokrystalicznego a kształtem mierzonych linii dyfrakcyjnych.

Paragraf 2.3 wypełniony jest w całości dyskusją matematycznych związków między mikrostrukturą nanoproszku a natężeniem rozpraszanych na nim promieni X. Dzięki pojęciu dystrybucji kształtu i stwierdzeniu (wynikającym z rozszerzonego równania Debye’a), że profil proszkowej linii dyfrakcyjnej jest transformatą Fouriera dystrybucji kształtu $SD(r; R)$ rozpraszającego kryształu, wyrażenie na natężenie ugiętego promieniowania w naturalny sposób rozdziela się na dwie części: strukturalną i mikrostrukturalną. Część strukturalna upraszcza się do warunku Bragga i nie jest dalej dyskutowana. Część mikrostrukturalna to wzór na poszerzenie linii dyfrakcyjnych wynikające z rozmiaru i kształtu rozpraszającego kryształu. Ta część jest tematem pracy, dlatego omówione zostały elementarne typy mikrostruktur ziaren i odpowiadające im profile linii dyfrakcyjnych.

Znając analityczną postać i własności odpowiednich dystrybucji kształtu $SD(r; R)$,

wyprowadzono ściśle wzory na profil linii dyfrakcyjnej kryształu w kształcie graniastopuła i kuli. Na ich podstawie zostały wyznaczone stałe Scherrera dla obu rodzajów kryształów. W celu uczynienia tworzonego opisu praktycznie stosownym, podane zostało wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej proszku z rozkładem wielkości ziaren (bez jego uwzględnienia nie można otrzymać dobrej zgodności teorii z danymi doświadczalnymi). Zaproponowano także prostą metodę wyznaczania pełnego rozkładu wielkości ziaren (jego wartości średniej i dyspersji) na podstawie pomiaru szerokości linii dyfrakcyjnej w dwóch miejscach: na $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości (metoda “ $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$ ”).

Korzystając ze ściśłego wyrażenia na profil linii dyfrakcyjnej, wykazano, że równanie Scherrera dla proszków z rozkładem wielkości ziaren przestaje być liniowe (tzn. stała Scherrera nie wystarcza do znalezienia średniego rozmiaru ziarna z szerokości połówkowej linii). Przedyskutowano zależność wartości stałej Scherrera od względnej szerokości rozkładu wielkości ziaren. Wyznacza ona zakres stosowności tego prawa.

Wszystkie wyprowadzenia zawarte w rozdziale 2 zostały wykonane przez autora.

2.1 Definicje

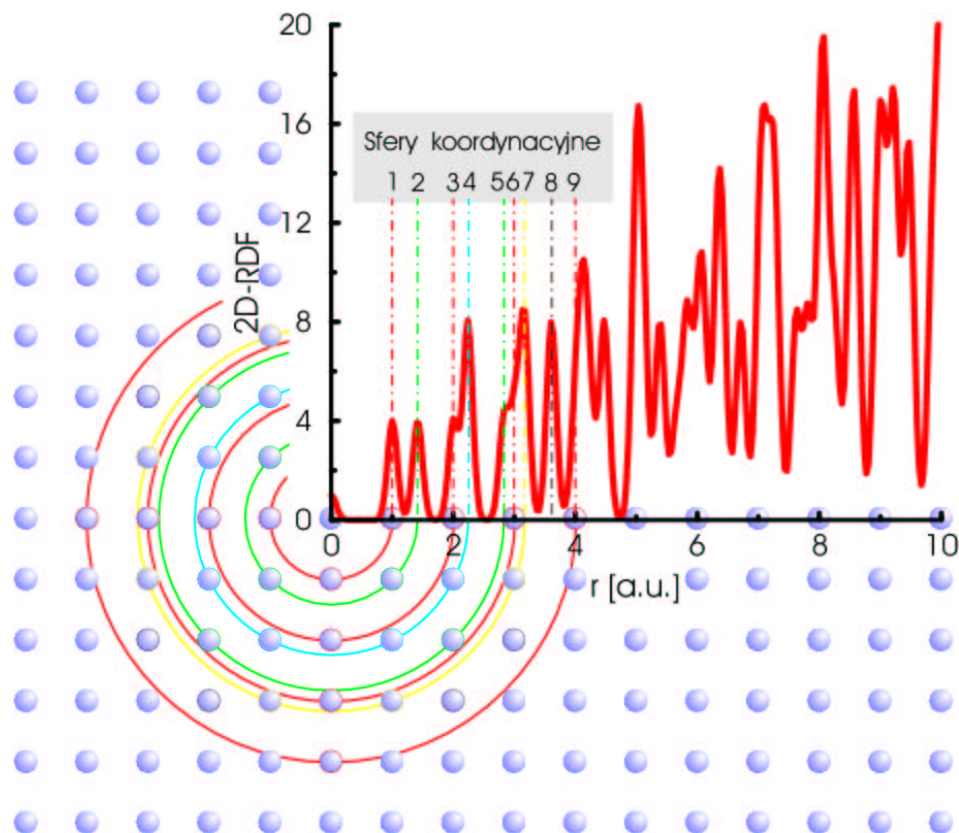
2.1.1 Funkcja rozkładu radialnego

FUNKCJA ROZKŁADU RADIALNEGO (*Radial Distribution Function*, $RDF(r)$) jest zdefiniowana następująco: $RDF(r)dr$ jest to prawdopodobieństwo znalezienia atomu w odległości z przedziału $(r, r + dr)$ od dowolnego atomu odniesienia (wybranego za początek układu współrzędnych):

$$RDF(r)dr = 4\pi r^2 \rho(r)dr, \quad (2.2)$$

gdzie $\rho(r)$ jest liczbą atomów w jednostce objętości w odległości r (od dowolnie wybranego atomu odniesienia). Funkcję rozkładu radialnego przedstawiono na rys. 2.2.

Fizyczne znaczenie $RDF(r)$ polega na opisie *średniego otoczenia dowolnego atomu* w rozważanej strukturze (np. krystalicznej). Funkcja rozkładu radialnego odnoszona do atomów rozumianych jako punkty w przestrzeni jest dyskretna. Jej nieskończenie wąskie maksima odpowiadają kolejnym odległościom międzyatomowym. W praktyce ruchy termiczne atomów powodują, że szerokość maksimów $RDF(r)$ jest skończona (rys. 2.2). Pość $RDF(r)$ zależy też od stopnia uporządkowania struktury: jest różna w kryształach, ciałach amorficznych i cieczach.



Rysunek 2.2: Schematyczny przebieg FUNKCJI ROZKŁADU RADIALNEGO $RDF(r)$ dla dwuwymiarowej sieci węzłów rozmieszczonych w odległościach jednostkowych. $RDF(r)$ wyraża liczbę węzłów leżących w odległości r od węzła wybranego za punkt odniesienia $(0,0)$. W przypadku węzłów (atomów) punktowych maksima byłyby nieskończenie wąskie i nieskończenie wysokie. W rzeczywistości, ruchy termiczne atomów, wymiary geometryczne ich powłok elektronowych, jak również rozmycie kwantowomechaniczne powodują skończoną szerokość i wysokość maksimów. W kryształach kolejne maksima $RDF(r)$ odpowiadają położeniom kolejnych sfer koordynacyjnych.

FUNKCJA ROZKŁADU RADIALNEGO dla kryształów

Periodyczny przestrzenny rozkład atomów w kryształach powoduje “gromadzenie się” atomów na stosunkowo nielicznych sferach, nazywanych sferami koordynacyjnymi (rys. 2.2). Sfery koordynacyjne stanowią kolejne warstwy atomów odległych o identyczny dystans od wybranego centrum. Dla kryształów $RDF(r)$ ma postać szeregu bardzo ostrych maksimów wypadających w odległościach właściwych dla kolejnych sfer koordynacyjnych i numerujących te sfery (rys. 2.3a).

Dzięki istnieniu w kryształach uporządkowania dalekiego zasięgu wyraźne maksima mierzone doświadczalnie funkcji $RDF(r)$ są widoczne dla stosunkowo dużych r (w praktyce widać nawet pierwszych kilkanaście maksimów). Zagęszczenie dalszych sfer koordynacyjnych w połączeniu z niską rozdzielczością danych dyfrakcyjnych³ powoduje, że dla bardzo dużych r (rzędu kilkudziesięciu sfer koordynacyjnych) odległość sąsiednich maksimów $RDF(r)$ staje się mniejsza niż ich szerokość połówkowa i maksima te zlewają się. Ogranicza to użyteczność mierzone doświadczalnie funkcji $RDF(r)$ do opisu najbliższego otoczenia atomu.

Funkcja rozkładu radialnego w strukturach krystalicznych o symetrii trójwymiarowej (czyli w takich, w których istnieje komórka elementarna⁴) można rozłożyć na składowe, z których każda odpowiada otoczeniu jednego atomu komórki elementarnej; otoczenia te są w ogólności różne i po uśrednieniu tworzą $RDF(r)$ całej struktury:

$$RDF(r) = \sum_j RDF_j(r), \quad (2.3)$$

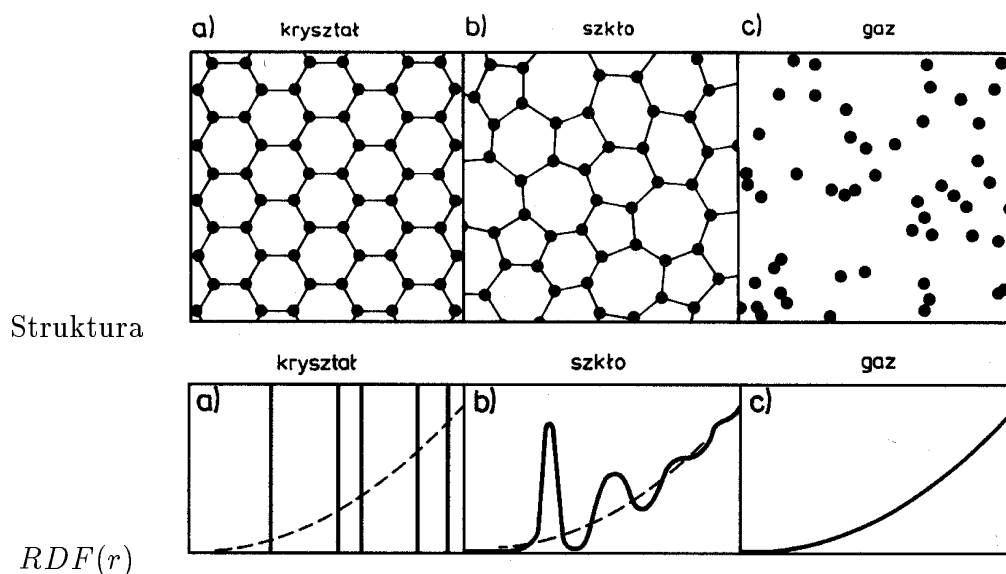
gdzie indeks j przebiega wszystkie atomy komórki elementarnej.

FUNKCJA ROZKŁADU RADIALNEGO dla ciał amorficznych i cieczy

W ciałach amorficznych i cieczach nie ma uporządkowania dalekiego zasięgu - jedynie atomy pierwszych dwóch, trzech sąsiadów znajdują się w odległościach skorelowanych wystarczająco do wytworzenia maksimów funkcji $RDF(r)$. Liczba wyraźnych maksimów $RDF(r)$

³Z własności transformaty Fouriera wynika konieczność posiadania danych dyfrakcyjnych w szerokim zakresie wektora rozpraszania q dla uzyskania RDF o wysokiej rozdzielczości ($\Delta r = \frac{2\pi}{q}$). Z racji silnego zanikania czynnika atomowego w funkcji kąta, użycie promieni X do otrzymania dyfraktogramów o $q > 10$ jest bardzo trudne, zaś $q > 15$ praktycznie niemożliwe.

⁴Co jest spełnione dla większości “normalnych” kryształów. Kryształy politypowe mają komórki elementarne rozciągłe w kierunku c i często bardzo duże. W kryształach z błędami ułożenia nie ma komórki elementarnej.



Rysunek 2.3: Schematyczne porównanie funkcji $RDF(r)$ dla a) ciał krystalicznych, b) amorficznych, c) rozcieńczonego gazu. Zasięg oscylacji $RDF(r)$ odzwierciedla zasięg uporządkowania struktury. Dla kryształów jest on nieograniczony, zerowy dla gazów. *Reprodukcje z [35], str. 19 i 46.*

stanowi często używane kryterium amorficzności (rys. 2.3b) i jest stosowana jako miara uporządkowania ciał przy opisie wstępnych stadiów krystalizacji.

W fizyce nanomateriałów $RDF(r)$ można stosować m.in. do badania stanu powierzchni nanokryształów [36]. Znając postać $RDF(r)$ dla nieskończonej struktury, można mierzyć odchylenia położenia pierwszych sfer koordynacyjnych nanokryształu od wartości “idealnych”, wnioskując tym samym o naprężeniach lub zrelaksowaniu sieci na granicy ziaren.

FUNKCJA ROZKŁADU RADIALNEGO a rozmiar kryształu

Postać FUNKCJI ROZKŁADU RADIALNEGO $RDF(r)$ z definicji nie zależy od wyboru początku układu współrzędnych, gdyż opisuje strukturę nieskończenie rozciąglą, np. nieograniczoną sieć krystaliczną. W praktyce posługujemy się nią w odniesieniu do ciał, których wymiary geometryczne są skończone, ale dużo większe niż zakres odległości r , który chcielibyśmy analizować (zazwyczaj kilkadziesiąt Å). Dla ciał o skończonych rozmiarach statystyka odległości międzyatomowych zależy od wyboru węzła początkowego - jest inna dla węzła znajdującego się w pobliżu powierzchni ciała, a inna dla węzła w jego wnętrzu. O ile prawdopodobieństwo znalezienia atomu przypowierzchniowego w kryształach mikrometrowym lub większym jest nieznaczne i możemy je zaniedbać, o tyle dla nanokryształów

jest bliskie 1.

Inaczej mówiąc, statystyka odległości międzyatomowych nieskończonego kryształu (czyli $RDF(r)$) i taka sama statystyka izolowanego nanokryształu w próżni to inne funkcje, podobne w zakresie małych r ale zupełnie różne dla dużych.

W dalszym ciągu będziemy traktować funkcję $RDF(r)$ jako właściwość *struktury* ciała a nie jej *konkretnej realizacji*, np. w postaci nanokryształu. Pomimo, że w literaturze spoza dziedziny nanotechnologii te dwa pojęcia bywają utożsamiane, pod pojęciem $RDF(r)$ rozumiemy FUNKCJĘ ROZKŁADU RADIALNEGO *struktury nieskończenie rozciągłej*. Dla układów o skończonych rozmiarach, np. izolowanych kryształów nanometrowych, jako odpowiednika $RDF(r)$ będziemy używać FUNKCJI KORELACJI PAR (*Pair Correlation Function*, $PCF(r)$).

2.1.2 Funkcja korelacji par

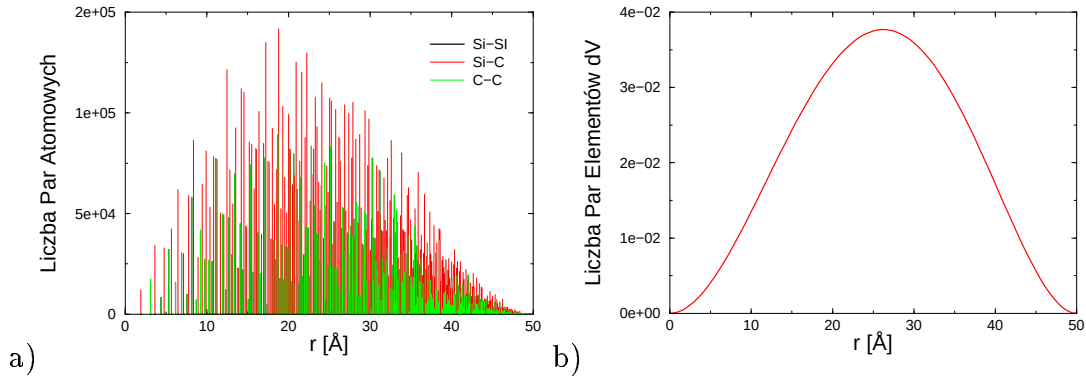
FUNKCJA KORELACJI PAR (*Pair Correlation Function*, $PCF(r)$) nazywana jest również FUNKCJĄ DYSTRYBUCJI PAR (*Pair Distribution Function*, $PDF(r)$) lub FUNKCJĄ ODLEGŁOŚCI MIĘDZYATOMOWYCH (*Interatomic Distance*, ID).

FUNKCJA KORELACJI PAR jest gęstością prawdopodobieństwa, że dwa atomy i oraz j odległe od siebie o $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ należą do tego samego kryształu. W praktyce jest to histogram odległości pomiędzy wszystkimi parami atomów w kryształiku [35]. W tej ostatniej sytuacji FUNKCJA KORELACJI PAR jest unormowana nie do jedności lecz do całkowitej liczby par atomów w drobinie ($\frac{N(N-1)}{2}$, gdzie N jest liczbą atomów w drobinie).

Zależnie od tego, czy traktujemy materię jako ciągłą albo ziarnistą, $PCF(r)$ przybiera postać, odpowiednio, ciągłą bądź dyskretną.

1. Dyskretna FUNKCJA KORELACJI PAR (patrz rys. 2.4a) jest statystyką odległości pomiędzy atomami pojedynczego kryształu. Dysponując FUNKCJĄ KORELACJI PAR atomów kryształu, można obliczyć dyfraktogram proszku składającego się z takich, przypadkowo zorientowanych, kryształów. Właśnie dyskretna postać funkcji $PCF(r)$, w zakresie małych r (odzwierciedlająca istnienie uporządkowania bliskiego zasięgu) i dużych r (uporządkowanie dalekiego zasięgu⁵), pociąga za sobą powstawanie maksimów interferencyjnych (tzw. refleksów bragowskich).
2. Ciągła FUNKCJA KORELACJI PAR (patrz rys. 2.4b) jest statystyką odległości pomiędzy wszystkimi elementami objętości dV należącymi do pojedynczego kawałka

⁵Warunkiem dyskretności postaci $PCF(r)$ dla dużych r jest periodyczność sieci.



Rysunek 2.4: a) Dyskretna FUNKCJA KORELACJI PAR dla krystalitu *SiC* w kształcie kuli o średnicy $50\text{\AA}$ (unormowana do całkowitej liczby par atomowych krystalitu), b) ciągła FUNKCJA KORELACJI PAR dla kuli o średnicy $50\text{\AA}$ (unormowana do jedności).

ciągłej materii. Znając tę funkcję np. dla aglomeratu zbudowanego z układu kilkukilkudziesięciu ziaren można wyliczyć profil rozpraszania niskokątowego takiego układu. Rozpraszanie niskokątowe ($q \ll 1$) odzwierciedla strukturę obiektów o wymiarach $r \gg \frac{2\pi}{q} \sim 6\text{\AA}$ czyli znacznie większych niż odległości międzyatomowe. Ciągła postać funkcji $PCF(r)$ jest związana z postrzeganiem takich obiektów jako ciągłej materii o ustalonej gęstości z zaniedbaniem szczegółów jej struktury atomowej. Obliczone profile rozpraszania niskokątowego proszków mają postać gładkich funkcji, najczęściej bez wyraźnych maksimów interferencyjnych.

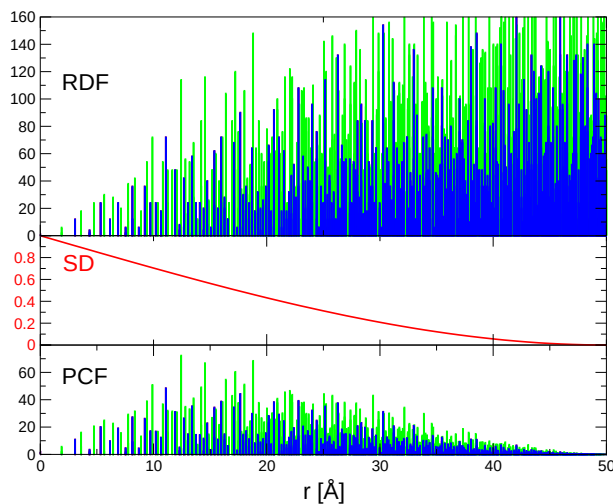
FUNKCJA KORELACJI PAR PCF a FUNKCJA ROZKŁADU RADIALNEGO RDF

Jak powiedziano, w badaniach niezwiązanych z nanotechnologią funkcje korelacji par i rozkładu radialnego są utożsamiane. Utożsamienie to jest czynione na podstawie (często niejawnego) założenia, iż ma się do czynienia z układem jednorodnym, (praktycznie) nieograniczonym w przestrzeni (np. dużym kryształem, ośrodkiem ciągłym). Jednak dla układów ograniczonych przestrzennie, jakimi niewątpliwie są kryształy nanometrowe, założenie to nie jest spełnione (patrz zanikanie $PCF(r)$ wobec nieskończonego wzrostu $RDF(r)$ na rys. 2.5).

W układach ograniczonych przestrzennie funkcje $PCF(r)$ oraz $RDF(r)$ związane są - kluczową dla tej pracy - zależnością, rys. 2.5:

$$PCF(r) = RDF(r) \cdot SD(r; R), \quad (2.4)$$

gdzie $SD(r; R)$ jest to DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU krystalitu o rozmiarze R . Funkcję tę



Rysunek 2.5: **RDF**) FUNKCJA ROZKŁADU RADIALNEGO *struktury SiC*, **SD**) DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU kuli o średnicy $50\text{\AA}$, **PCF**) FUNKCJA KORELACJI PAR *krystalitu SiC* w kształcie kuli o średnicy $50\text{\AA}$. Nieograniczenie rosnąca *RDF* (niosąca informacje o *strukturze atomowej*), po wymnożeniu przez *SD* (niosącą informacje o *kształcie ziarna*), przechodzi w *PCF krystalitu* - służącą do obliczeń *ab initio* dyfraktogramów proszkowych.

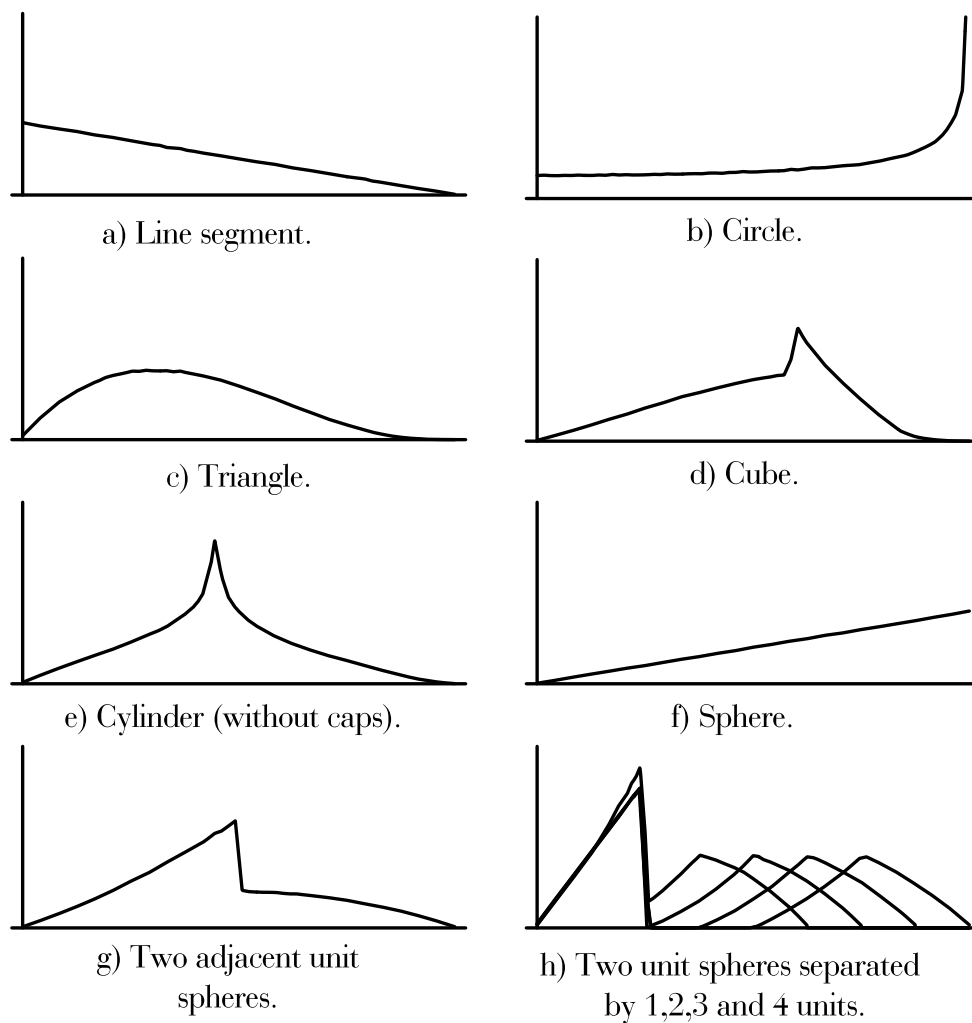
omówimy dokładnie w następnym paragrafie.

2.1.3 Dystrybucja kształtu

DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU (*Shape Distribution*, $SD(r; R)$) jest statystycznym opisem kształtu trójwymiarowej bryły. Opisuje ona kształt poprzez podanie rozkładu prawdopodobieństwa parametru, będącego funkcją współrzędnych losowo wybranych punktów należących do tej bryły [37], np.

- odległości pomiędzy dwoma losowo wybranymi punktami w objętości kuli,
- kąta utworzonego przez trzy losowo wybrane punkty na powierzchni walca,
- odległości pomiędzy środkiem kuli a losowo wybranym punktem na jej powierzchni,
- pierwiastka kwadratowego z powierzchni trójkąta rozpiętego nad trzema losowo wybranymi punktami sfery, itp.

Dystrybucje kształtu mierzące prawdopodobieństwa odległości pomiędzy dwoma losowymi punktami powierzchni kilku prostych figur przedstawione są na rys. 2.6.



Rysunek 2.6: Dystrybucje kształtu mierzące prawdopodobieństwo $P(r)$ znalezienia dwóch punktów oddległych o r , a należących do powierzchni odpowiednich figur: a) odcinka, b) okręgu, c) trójkąta, d) sześcianu, e) walca (bez podstaw), f) sfery, g) dwóch stykających się sfer jednostkowych, h) dwóch sfer jednostkowych oddległych o 1, 2, 3 i 4 jednostki. Reprodukacja z pracy [37] “Matching 3D Models with Shape Distributions” (Shape Modeling International 2001) Thomasa Funkhouser’a za zgodą autora.

Dystrybucja kształtu a FUNKCJA KORELACJI PAR (*PCF*)

Zasadnicze znaczenie dla obliczeń dyfrakcji proszkowej ma znajomość funkcji korelacji par $PCF(r)$. Funkcję tę możemy przedstawić jako iloczyn dystrybucji kształtu i funkcji rozkładu radialnego (2.4). Przyczyna, dla której dokonujemy rozdzielania funkcji korelacji par na te dwie składowe $PCF(r) = SD(r; R) \cdot RDF(r)$ leży w definicji prawdopodobieństwa warunkowego:

gęstość prawdopodobieństwa tego, że para punktów odległa o r należy do ziarna

=

prawdopodobieństwo warunkowe, że para punktów należy do ziarna o rozmiarze R pod warunkiem, że odległość między nimi wynosi r

x

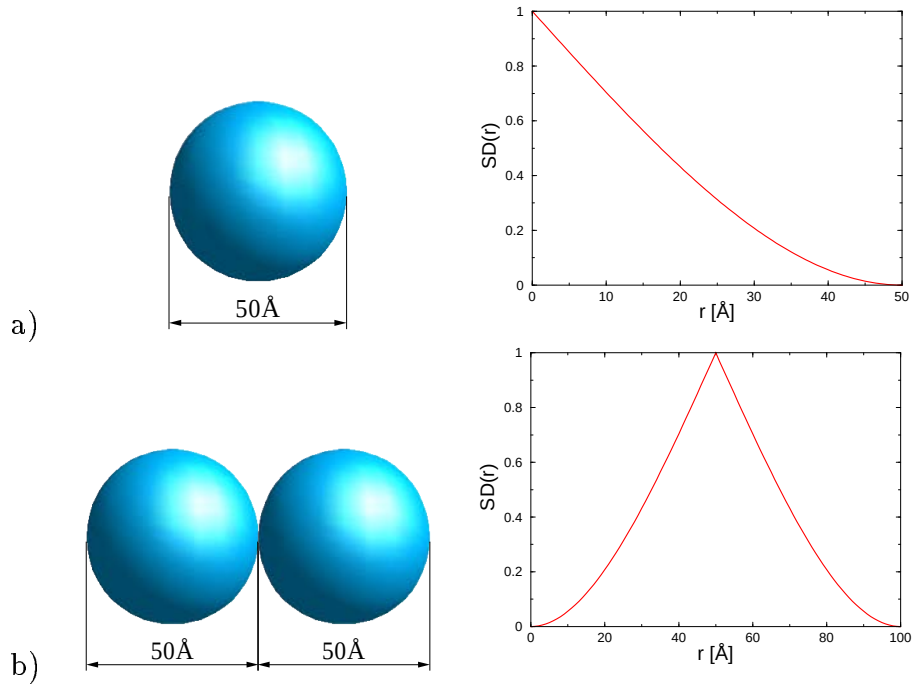
gęstość prawdopodobieństwa, że odległość dwóch punktów jest r .

UWAGA: ostatni człon jest gęstością prawdopodobieństwa bezwarunkowego, a zatem dotyczy nieograniczonego kryształu, czyli odpowiada $RDF(r)$ struktury.

Dystrybucja kształtu krystalitu zależy oczywiście od kształtu krystalitu, a ten zazwyczaj nie jest dokładnie znany. Szczególnie w przypadku nanokryształów, ustalenie wyglądu ziarna metodami mikroskopowymi praktycznie nie wchodzi w grę. Zresztą nawet znajomość kształtu ziarna nie przesądza kształtu krystalitu, gdyż często mamy do czynienia z ziarnami będącymi aglomeratami wielu krystalitów. Z braku szczegółowych informacji o kształcie krystalitu często zakłada się, że jest on izotropowy i przybliża go DYSTRYBUCJĄ KSZTAŁTU KULI. Jej postać jest zresztą jedną z nielicznych dystrybucji kształtu znanych analitycznie. Ona też będzie używana do obliczania funkcji korelacji par i dalej - dyfraktogramów proszkowych.

Ze względu na zakres zastosowań można wyróżnić dwie najważniejsze dystrybucje kształtu (patrz rys. 2.7):

1. Mierzącą prawdopodobieństwo odległości pomiędzy dwoma losowo wybranymi punktami w objętości kuli. Jest ona użyteczna do wyliczania profili dyfrakcyjnych *ziarna izolowanego*, czyli hipotetycznego proszku sporządzonego z identycznych kulistych ziaren, krystalograficznie zorientowanych względem siebie całkowicie przypadkowo (proszek idealny).
2. Mierzącą prawdopodobieństwo odległości pomiędzy dwoma losowo wybranymi punk-



Rysunek 2.7: Dystrybucje kształtu dla: a) kuli o średnicy 50 Å, b) dwóch sąsiadujących kul o średnicach 50 Å

tami należącymi do dwóch sąsiadujących kul. Jest ona użyteczna do budowania modeli mikrostruktury proszków nanometrowych i symulacji profili ROZPRASZANIA NISKOKĄTOWEGO (*SAS*).

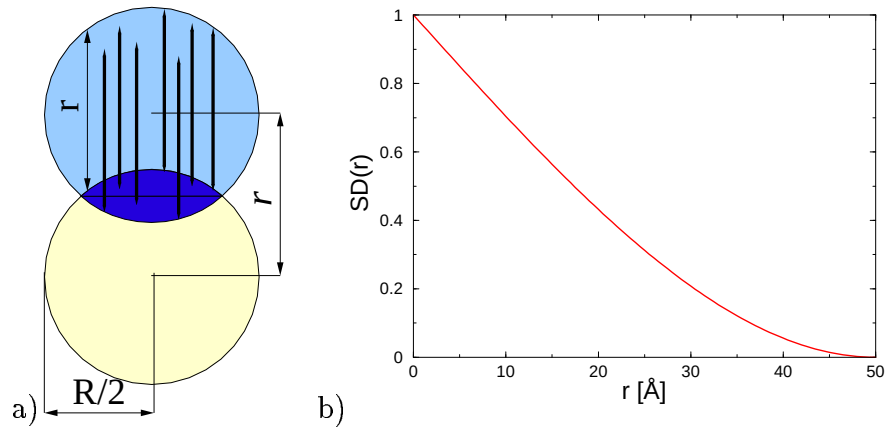
W dalszym ciągu pod pojęciem DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU rozumiana będzie pierwsza z tych dystrybucji.

Obliczanie DYSTRYBUCJI KSZTAŁTU

Wyobraźmy sobie w przestrzeni ziarno (okruch materii) o rozmiarze (średnicy) R . Oznaczmy przez $\vec{A}$ dowolny punkt w jego objętości. Następnie umieśćmy w losowym miejscu w przestrzeni drugi punkt $\vec{B}$. DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU $SD(r; R)$ ziarna jest to prawdopodobieństwo $P(r)$, że punkt $\vec{B}$ należy do ziarna, gdzie $|r| = |\vec{B} - \vec{A}|$. Oczywiście, $SD(r = 0; R) = 1$ i $SD(|r| > R; R) = 0$, rys. 2.8. Ponieważ $|r| = |\vec{B} - \vec{A}|$, więc $r = \pm|\vec{B} - \vec{A}|$, czyli $SD(r; R)$ jest parzysta (symetryczna względem osi OY).

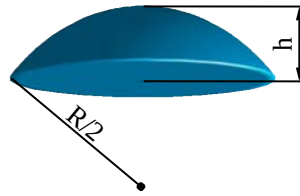
Dystrybucję kształtu prostych figur geometrycznych można opisać wyrażeniem analitycznym. Dystrybucja kształtu $SD(r; R)$ kuli o rozmiarze⁶ (średnicy) R jest proporcjo-

⁶Symbol R oznacza w całej pracy „rozmiar”. Rozmiarem kuli jest jej średnica. Dlatego R oznacza w



Rysunek 2.8: a) Metoda geometryczna obliczania dystrybucji kształtu dla kuli o rozmiarze (średnicy) $R = 50\text{\AA}$ (tutaj przekrój 2D). Prawdopodobieństwo, że dwa odległe o r punkty należą do kuli o średnicy R jest proporcjonalne do objętości części wspólnej dwóch takich kul o środkach odległych o r . b) Dystrybucja kształtu dla kuli o średnicy $50\text{\AA}$ (wzór 2.5)

nalna do objętości części wspólnej dwóch kul o rozmiarze R , których środki są odległe od siebie o r (patrz rys. 2.8). Objętość odcinka kuli, czyli połowa części wspólnej dwóch kul o promieniu $\frac{R}{2}$ wynosi [38]:



$$V_{\text{odcinka kuli}} = \frac{1}{3}\pi h^2(3R/2 - h)$$

Stąd, wyrażenie na dystrybucję kształtu dla kuli o rozmiarze (średnicy) R (rys. 2.8) wynosi:

$$SD(r; R) = \begin{cases} 0 & r < 0 \\ \frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3} & 0 \leq r \leq R \\ 0 & R < r \end{cases} \quad (2.5)$$

Dystrybucje kształtu obiektów niesferycznych mogą być obliczone metodami Monte Carlo [37]. W niniejszej pracy będziemy korzystać głównie z dystrybucji kształtu kuli.

odniesieniu do kuli średnicę, nie promień.

2.1.4 Rozkład wielkości ziaren

ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN (*Grain Size Distribution*, $GSD(r; R)$) to gęstość prawdopodobieństwa znalezienia ziarna o rozmiarze (zwykle: średnicy) R . W zależności od kontekstu GSD odnosi się do *liczby* lub *łącznej objętości* ziaren o rozmiarze z przedziału $(R, R + dR)$. W mikroskopii, gdzie GSD wyznacza się licząc na zdjęciu ziarna różnych rozmiarów mowa jest zawsze o GSD w wersji “liczbowej”. W metodach rentgenowskich, gdzie mierzony efekt jest proporcjonalny do objętości materiału rozpraszającego używa się o wersji “objętościowej” (*volume fraction*) GSD . W tej pracy wszędzie używamy drugiej postaci.

$GSD(r; R)$ jest jedną z podstawowych wielkości charakteryzujących mikrostrukturę proszków. Zależnie od metody otrzymywania $GSD(r; R)$ przyjmuje różną postać. Dla proszków nanometrowych jest to najczęściej rozkład log-normalny [16]:

$$GSD(R; R_o, \sigma_o) = \frac{1}{\sigma_o R \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{[\ln(R/R_o)]^2}{2\sigma_o^2} \right), \quad (2.6)$$

gdzie R_o jest wartością średnią zaś σ_o dyspersją rozkładu normalnego zmiennej losowej $\log(R)$ (nie samego R)⁷ [39], rys. 2.9. Wartość oczekiwana rozkładu log-normalnego wynosi:

$$\langle R \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{\sigma_o R \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{[\ln(R/R_o)]^2}{2\sigma_o^2} \right) R dR = e^{R_o + \frac{\sigma_o^2}{2}}, \quad (2.7)$$

moment rzędu drugiego:

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{\sigma_o R \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{[\ln(R/R_o)]^2}{2\sigma_o^2} \right) R^2 dR = e^{2(R_o + \sigma_o^2)}, \quad (2.8)$$

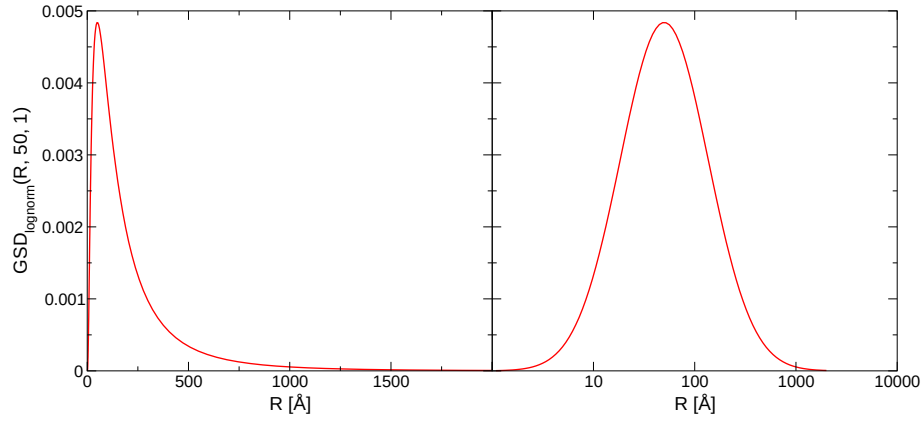
zaś dyspersja⁸:

$$\sigma = \sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2} = \sqrt{e^{2(R_o + \sigma_o^2)} - e^{R_o + \frac{\sigma_o^2}{2}}} \quad (2.9)$$

Powszechnie używa się modyfikacji rozkładu log-normalnego odwołującej się nie do R_o (me-

⁷Indeks przy symbolu dyspersji σ_o podkreśla, że odnosi się ona do rozkładu normalnego zmiennej $\log(R)$, w odróżnieniu do dyspersji σ rozkładu log-normalnego zmiennej R .

⁸Należy wyraźnie odróżnić zmienne tradycyjnie opisujące rozkład log-normalny (R_o i σ_o) od wartości oczekiwanej $\langle R \rangle$ i dyspersji σ tego rozkładu. Niektóre rozkłady, np. normalny, w naturalny sposób parametryzowane są wielkościami $\langle R \rangle$ i σ , jednak nie jest tak w przypadku rozkładu log-normalnego (ma wtedy bardzo skomplikowaną postać).



Rysunek 2.9: Przykład log-normalnego ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN o parametrach $(R_{max}, \sigma_o) = (50, 1)$. Na skali liniowej (wykres po lewej) widać asymetryczność rozkładu: prawdopodobieństwa znalezienia ziaren o $R = 10$ oraz $R = 300$ są jednakowe, pomimo, że maksimum rozkładu wypada dla $R = 50$. Wykres w skali pół-logarytmicznej (po prawej) wyjaśnia powinowactwo do rozkładu normalnego.

diany rozkładu normalnego zmiennej $\log(R)$), lecz do *maksimum rozkładu log-normalnego*, R_{max} :

$$GSD(R; R_{max}, \sigma_o) = \frac{1}{\sigma_o R \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-[\ln(R/R_{max}) - \sigma_o^2]^2}{2\sigma_o^2}\right) \quad (2.10)$$

W tej pracy “rozkład log-normalny” będzie oznaczał jego wersję zmodyfikowaną (2.10), chyba, że zostanie wyraźnie zasygnalizowane użycie wersji podstawowej (2.6). Wielomodowy rozkład log-normalny $GSD_{mm}(R)$ jest sumą rozkładów jednomodowych:

$$GSD_{mm}(R) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N GSD(R; R_{max_j}, \sigma_{o_j}),$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich modach rozkładu. Asymetryczność rozkładu log-normalnego (rys. 2.9) odzwierciedla niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia w proszku ziaren dużo większych niż średnie (istnieje szansa na wykrystalizowanie dużych krystalitów), przy ostrym ograniczeniu wielkości ziaren od dołu.

2.1.5 Funkcja korelacji warstw

Rozważmy zespół statystyczny składający się z dużej liczby N nieskończonych, kryształów o strukturze najgęstszego upakowania⁹ (patrz rys. 1.6). Umieścmy każdy z nich w osobnym,

⁹W szczególności mogą to być politypowe struktury nieuporządkowane.

kartezjańskim, prawoskrętnym układzie współrzędnych w następujący sposób:

1. Niech płaszczyzny krystaliczne (0001) kryształu będą równoległe do płaszczyzny $X - Y$ układu.
2. Jednostką osi X i Y niech będzie stała sieci a .
3. Jednostką osi Z niech będzie odległość między sąsiednimi warstwami (z będzie wtedy numerować warstwy).
4. Niech jeden z atomów warstwy $z = 0$ będzie umieszczony w punkcie $(0, 0, 0)$. Warstwę tą nazwijmy¹⁰ A (tzn. znajdującą w pozycji A).
5. Niech jego odpowiednik w warstwie $z = 1$ będzie¹¹ umieszczony w punkcie $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 1)$. Warstwę tą nazwijmy B (tzn. znajdującą w pozycji B).

Opiszmy sekwencję politypową pojedynczego kryształu ciągiem liter S_z odpowiadających pozycjom warstw, np. $\dots S_{-3}S_{-2}S_{-1}S_0S_1S_2S_3\dots = \dots ABCABCAB\dots$. Warunki 4 i 5 możemy teraz zapisać następująco:

$$S_{z=0} = A, S_{z=1} = B \quad (2.11)$$

W ten sposób definiujemy pozycję i skrętność kryształu.

FUNKCJA KORELACJI WARSTW (*Layer Correlation Function, LCF*) $LCF_{z,A}$, $LCF_{z,B}$, $LCF_{z,C}$ nazywamy prawdopodobieństwo¹² tego, że z -ta warstwa kryształu będzie odpowiednio w pozycji A , B lub C :

$$LCF_{l,z} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta_{l,S_z^k}, \quad (2.12)$$

gdzie z jest numerem warstwy; l indeksuje pozycje warstw (A , B lub C); indeks k numeruje kryształy; δ oznacza deltę Kroneckera, zaś $\dots S_z^k (= A, B, C) \dots$ opisuje sekwencję politypową k -tego kryształu.

¹⁰Umawiamy się nazywać warstwy przesunięte o $(0, 0, z) \rightarrow A$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z) \rightarrow B$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z) \rightarrow C$.

¹¹Skoro nazwaliśmy warstwę $z = 0$ 'A', warstwa $z = 1$ musi być 'B' lub 'C'. Wymagamy teraz, żeby była ona właśnie 'B'. Można to wymusić obracając w razie potrzeby kryształ wokół osi Z o 180° (co przeprowadza wszystkie warstwy 'C' na 'B' i odwrotnie).

¹²Ścisłe rzecz biorąc jest to prawdopodobieństwo warunkowe przy warunkach ustalonych w pkt.4 i 5, tzn. że w $z = 0$ zawsze znajduje się warstwa A , zaś w $z = 1$ zawsze znajduje się warstwa B .

Dla poszczególnych warstw wyrażenie (2.12) przyjmuje następujące postacie:

$$LCF_{A,z} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta_{A,S_z^k} \quad (2.13)$$

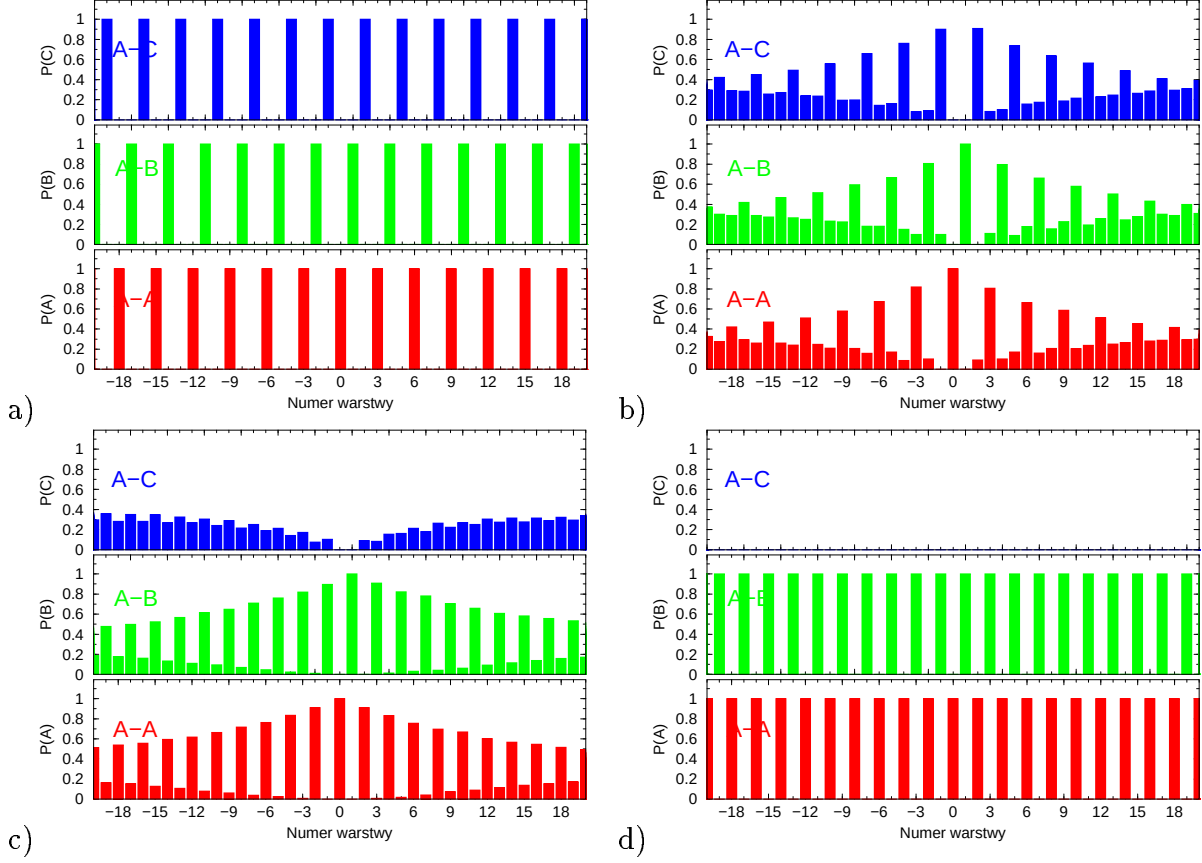
$$LCF_{B,z} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta_{B,S_z^k} \quad (2.14)$$

$$LCF_{C,z} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta_{C,S_z^k} \quad (2.15)$$

Jak widać, w przypadku gdy $z = 0$ funkcje korelacji warstw redukują się do postaci $LCF_{A,z=0} = 1$, $LCF_{B,z=0} = 0$, $LCF_{C,z=0} = 0$.

FUNKCJA KORELACJI WARSTW opisuje stopień jednowymiarowego nieuporządkowania struktury najgęstszego upakowania, rys.2.10. Dla struktur uporządkowanych (periodycznych w kierunku krystalograficznym c) LCF jest periodyczna i ma okres równy okresowi struktury. Dla struktur nieuporządkowanych LCF^{13} jest zbieżna do stałej wartości $\frac{1}{3}$ (rys.2.10b,c). W tym przypadku zbieżność jest słaba (osiągana jest dla $|z| \approx 20$). Dla struktur silnie nieuporządkowanych (gdzie *parametr heksagonalności* $P(h) \in (0.3 \div 0.7)$) LCF zbiega do $\frac{1}{3}$ bardzo szybko - już dla warstw $|z| < 5$ będących najbliższymi sąsiadami warstwy odniesienia $z = 0$.

¹³Na rys. 2.10 skrócone oznaczenia $P(A)$, $P(B)$ i $P(C)$ oznaczają $P(A) = LCF_{z,A}$, $P(B) = LCF_{z,B}$ i $P(C) = LCF_{z,C}$.



Rysunek 2.10: FUNKCJA KORELACJI WARSTW (*Layer Correlation Function, LCF*): Prawdopodobieństwo $P(A)$, $P(B)$ i $P(C)$, że odległa warstwa będzie odpowiednio w pozycji A , B lub C , gdy warstwa odniesienia $z = 0$ jest w pozycji A . LCF dla różnych rodzajów nieuporządkowania: a) czysty polityp 3C: $P(h) = 0$; b) nieuporządkowana struktura 3C: $P(h) = 0.1$; c) nieuporządkowana struktura 2H: $P(h) = 0.9$; d) czysty polityp 2H: $P(h) = 1$. Dla struktur nieuporządkowanych (b,c) i odległych warstw korelacje zanikają a LCF dąży do wartości średniej $\frac{1}{3}$.

2.2 Numeryczne obliczanie dyfraktogramów proszkowych

W roku 1915 Debye pokazał, że natężenie promieniowania rozproszonego przez dowolny¹⁴ układ atomów, dane w jednostkach elektronowych, wynosi [5]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin(q \cdot r_{i,j})}{q \cdot r_{i,j}}, \quad (2.16)$$

gdzie f_i i f_j są atomowymi czynnikami rozpraszania odpowiednich atomów i oraz j ; $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ jest wektorem rozpraszania, zaś $r_{i,j}$ odległością pomiędzy tymi atomami. Natężenie $I(q)$ jest uśrednione po wszystkich orientacjach przestrzennych. Wzór Debye'a użyty dla układu atomów tworzących pojedynczy krystalit, dostarcza w efekcie dyfraktogram proszku złożonego z takich właśnie, przypadkowo zorientowanych krystalitów.

Potencjalnie, metodą prób i błędów, można dopasować krzywą obliczoną przy pomocy (2.16) do doświadczalnych danych dyfrakcyjnych [40]. Niestety, czas obliczania dyfraktogramu dla jednego ziarna jest proporcjonalny do szóstej potęgi jego rozmiaru. Obliczenia bezpośrednie (tak jak formuła Debye'a stanowi) są przez to całkowicie nieefektywne¹⁵ dla ziaren większych od ok. $10nm$. W tej pracy przedstawione zostaną sposoby na ominięcie tego ograniczenia. Zostanie też pokazane jak można w obliczeniach dyfrakcji prowadzonych *ab initio* (metodą Debye'a) uwzględniać rozkład wielkości oraz uśrednione jednowymiarowe nieuporządkowanie nanokrystalłów.

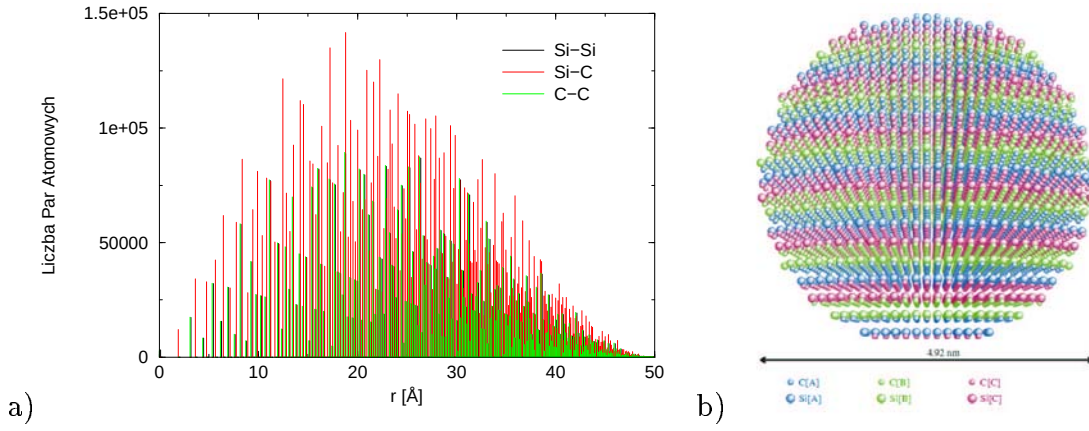
2.2.1 Metoda bezpośrednia, funkcja korelacji par

Rozważmy substancję składającą się z L rodzajów atomów, np. Si i C w przypadku SiC , ($L = 2$). Zbiór wszystkich możliwych par atomów można podzielić na L^2 podzbiorów par tego samego typu¹⁶, np. $(Si - Si)$, $(C - C)$, $(Si - C)$ i $(C - Si)$. Możemy indeksować wszystkie typy par jako (mn) , gdzie $m, n \in (1 \div L)$ opisuje skład pary, np. $(11) \Leftrightarrow Si - Si$, $(22) \Leftrightarrow C - C$, $(12) \Leftrightarrow Si - C$ i $(21) \Leftrightarrow C - Si$.

¹⁴zarówno krystaliczny jak amorficzny

¹⁵Granica rozmiaru największego ziarna obliczalnego w przeciągu pojedynczych godzin to $15 - 20nm$, jak na dzień dzisiejszy.

¹⁶Oczywiście, pary (mn) i (nm) , np. $(Si - C)$ i $(C - Si)$ są równoważne z punktu widzenia wzajemnych odległości międzyatomowych w parze, tak więc zamiast L^2 podzbiorów można by utworzyć tylko $\frac{L(L+1)}{2}$. Jednak dla prostoty zostaniemy przy L^2 .



Rysunek 2.11: a) FUNKCJA KORELACJI PAR obliczona dla (b) sferycznego ziarna SiC , politypu $3C$, o średnicy $50\text{\AA}$, 19041 atomów. Pierwsze odległości odpowiadają pierwszym sferom koordynacyjnym, ostatnie - parom atomów leżących na przeciwległych powierzchniach ziarna.

Teraz równanie Debye'a (2.16) można przepisać:

$$I(q) = \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_n} f_m f_n \frac{\sin(q \cdot r_{i,j})}{q \cdot r_{i,j}}$$

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_n} \frac{\sin(q \cdot r_{(mn)i,j})}{r_{(mn)i,j}}, \quad (2.17)$$

gdzie pierwsze dwie sumy są po wszystkich typach par, dwie ostatnie - po wszystkich parach tego samego typu. Ponieważ wielu¹⁷ parom i, j w wewnętrznej sumie odpowiada ta sama odległość międzyatomowa $r_{(mn)i,j}$, wygodnie jest skonsolidować wszystkie odległości przez wprowadzenie histogramu odległości międzyatomowych, czyli FUNKCJI KORELACJI PAR (*Pair Correlation Function, PCF*), rys. 2.11:

$$PCF_{(mn)}(r) = \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_n} \delta(r - r_{(mn)i,j}), \quad (2.18)$$

gdzie δ jest deltą Diraca. Zmodyfikowane równanie Debye'a (2.17) przyjmuje postać:

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \int_0^R PCF_{(mn)}(r) \frac{\sin(q \cdot r)}{r} dr$$

¹⁷szczególnie w kryształach

lub:

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \int_0^R \frac{PCF_{(mn)}(r)}{r} \sin(q \cdot r) dr, \quad (2.19)$$

gdzie R jest wielkością (średnicą) modelu. Operując funkcją korelacji par unornowaną do jedności (por. rys. 2.4a i b), należy (2.19) dodatkowo pomnożyć przez całkowitą liczbę par atomów w krystalicie. Ponieważ:

$$\bigwedge_{r \notin (0, R)} PCF(r) = 0,$$

całka w (2.19) jest transformatą furierowską, a dokładniej: transformatą sinusów funkcji $PCF(r)/r$. W praktyce używa się szybkiej transformaty Fouriera (*Fast Fourier Transform*, *FFT*), odrzucając jej część rzeczywistą (cosinusową):

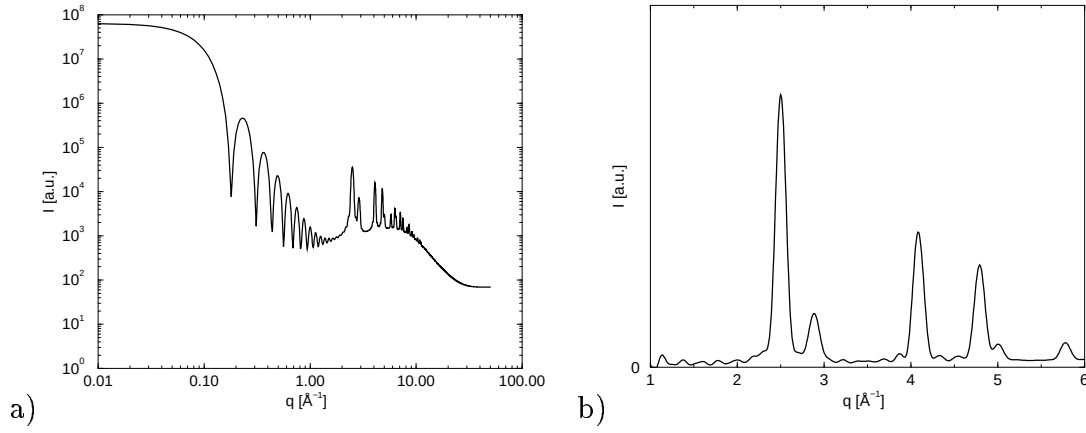
$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \cdot FFT \left(\frac{PCF_{(mn)}(r)}{r} \right) \quad (2.20)$$

Korzystając z (2.20) można obliczyć dyfraktogram proszkowy *dowolnego* klastra atomów bez względu na jego strukturę, uporządkowanie czy skład, zarówno w zakresie rozpraszania niskokątowego (*SAS*) jak i dyfrakcji bragowskiej, rys. 2.12. Część niskokątowa krzywej zawiera charakterystyczne oscylacje o okresie $\Delta q = 1/R$, gdzie R jest wielkością ziarna. Biorą się one z nadreprezentacji odległości odpowiadających wielkości ziarna, przy całkowitym braku odległości większych i mniejszych. Mamy tu do czynienia ze sztucznym modelem proszku składającego się z ziaren identycznej wielkości (proszek monodispersyjny), podczas gdy w rzeczywistości zawsze mamy do czynienia z dyspersją rozmiarów ziaren (o czym mowa w dalszej części).

Bezpośrednie obliczenie dyfraktogramu proszkowego przy pomocy opisanej metody kosztuje $\sim R^6$ operacji, gdyż liczba atomów w modelu $N \sim R^3$, więc obliczenie $PCF(r)$ wymaga $\sim N^2 = (R^3)^2 = R^6$ kroków. $PCF(r)$ można obliczyć szybciej używając pojęcia FUNKCJI ROZKŁADU RADIALNEGO $RDF(r)$ i DYSTRYBUCJI KSZTAŁTU.

2.2.2 Model proszku monodispersyjnego, RDF i dystrybucja kształtu

Funkcja $RDF(r)$ jest zwykle identyfikowana z $PCF(r)$, ponieważ $PCF(r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ jest funkcją *względnej* odległości pary atomów (§2.1.2). W układach nieskończonych (np. dla dużych kryształów) jest to prawda, jednak w ogólności wielkości te wiąże DYSTRYBUCJA



Rysunek 2.12: Dyfraktogram proszkowy obliczony dla modelu pokazanego na rys.2.11 ($R = 50\text{\AA}$) przy użyciu formuły Debye’a. a) Pełna krzywa uwzględniająca *SAS* w skali log-log. W zakresie $q \in (0.1 \div 1.5)\text{\AA}^{-1}$ widać interferencje o okresie $\Delta q = 1/R = 0.02$ spowodowane przez monodispersyjność modelu proszku. b) Część bragowska dyfraktogramu

KSZTAŁTU rozważanego obiektu (np. nanokryształu), rys. 2.5:

$$PCF(r) = RDF(r) \cdot SD(r; R),$$

gdzie $SD(r; R)$ jest DYSTRYBUCJĄ KSZTAŁTU obiektu, zaś R jego rozmiarem. Po wstawieniu powyższego równania do (2.20), wzór Debye’a może być przepisany do postaci:

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \cdot FFT \left(\frac{RDF_{(mn)}(r) \cdot SD(r; R)}{r} \right), \quad (2.21)$$

gdzie R jest rozmiarem modelu. Ponieważ wyliczenie $RDF(r)$ kosztuje tylko $\sim N^3$ operacji, zaś jej transformacja w $PCF(r)$ polega na prostym pomnożeniu przez dystrybucję kształtu, obliczenie dyfrakcji dla modelu wielkości kilkudziesięciu nm przy użyciu (2.21) trwa sekundy. Aby otrzymać model fizycznego proszku konieczne jest wprowadzenie ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN.

2.2.3 Model proszku z rozkładem wielkości ziaren

Postać ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN ($GSD(r; R)$, §2.1.4) nanoproszku zależy od mechanizmu jego syntezy. Najczęściej przyjmuje on formę rozkładu log-normalnego (rys. 2.9)

jednomodowego:

$$GSD(R; R_{max}, \sigma_o) = \frac{1}{\sigma_o R \sqrt{2\pi}} \exp \left(\frac{-[\ln(R/R_{max}) - \sigma_o^2]^2}{2\sigma_o^2} \right)$$

lub wielomodowego:

$$GSD_{mm}(R) = \frac{1}{N} \sum_j GSD(R; R_{max,j}, \sigma_{o_j}),$$

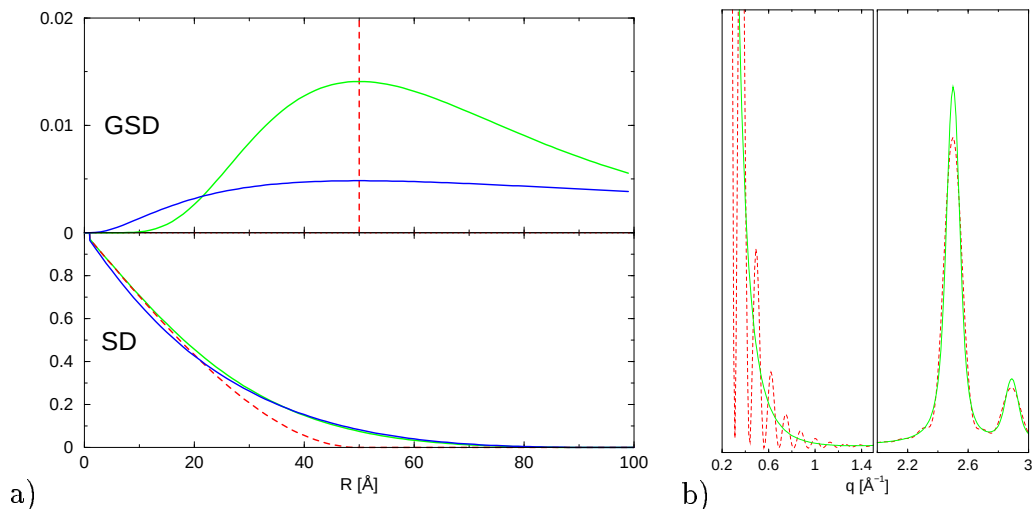
gdzie sumowanie przebiega po wszystkich modach rozkładu. Aby wprowadzić niezerową dyspersję rozmiarów ziaren proszku, należy zmodyfikować dystrybucję kształtu ziarna tak, aby opisywała rozmiar nie jednego, konkretnego lecz *średniego* ziarna proszku. Przejście od dystrybucji kształtu ziarna $SD(r; R)$ do uśrednionej dystrybucji kształtu ziarna $\langle SD \rangle$ można zapisać, rys. 2.13:

$$\langle SD \rangle(r; R_{max}, \sigma_o) = \int_0^{\infty} SD(r; R) \cdot GSD(R; R_{max}, \sigma_o) dR$$

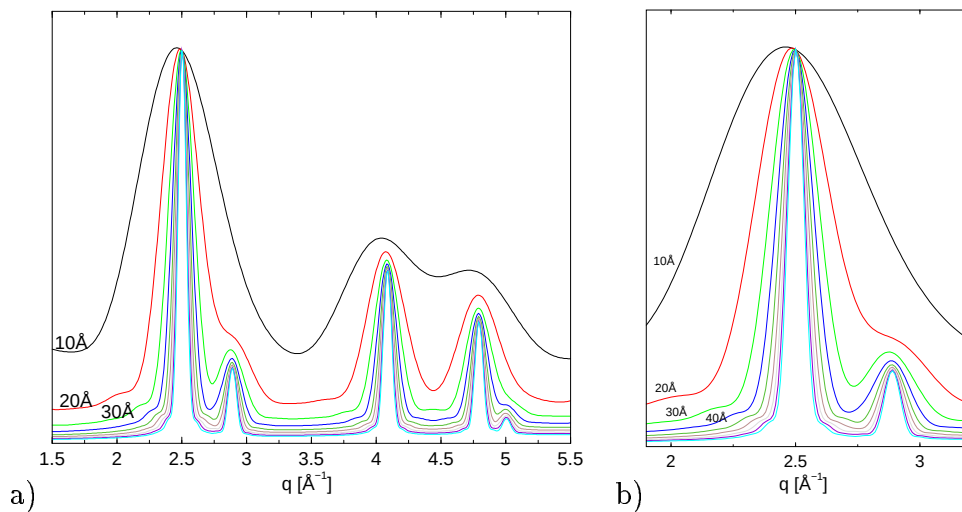
lecz w praktyce:

$$\langle SD \rangle(r; R_{max}, \sigma_o) = \int_0^{\sim 10 \cdot R_{max} \sigma_o} SD(r; R) \cdot GSD(R; R_{max}, \sigma_o) dR$$

Ponieważ rozkład log-normalny jest niezerowy dla wszystkich dodatnich argumentów, konieczne jest arbitralne ustanowienie największej użytecznej wielkości ziarna. Taką granicą może być np. $R \cong 10 \cdot R_{max} \sigma_o$, gdzie R_{max} jest oczekiwanym maksimum $GSD(r; R)$ zaś σ_o jego dyspersją. Dystrybucje kształtu (np. rys. 2.7 i 2.13a) są wolnozmiennie i całkowalne numerycznie w zanedbywalnym czasie. Wprowadzenie rozkładu wielkości ziaren praktycznie nie zwiększa czasu obliczeń opisanego w paragrafie 2.2.2. Zastosowanie go w obliczeniach dyfrakcji przeprowadza natomiast proszek monodispersyjny w polidispersyjny, który dobrze opisuje rzeczywistość fizyczną. Widać to chociażby poprzez porównanie profili dyfrakcyjnych, rys. 2.13b. Dyfraktogramy obliczone metodą Debye'a z uwzględnieniem rozkładu wielkości ziaren stanowią dobre przybliżenie krzywych mierzonych eksperymentalnie.



Rysunek 2.13: (a) DYSTRYBUCJE KSZTAŁTU (SD) odpowiadające trzem log-normalnym ROZKŁADOM WIELKOŚCI ZIAREN (GSD) posiadającym to samo maksimum $R_{max} = 50 \text{\AA}$ lecz różne dyspersje: $\sigma_o = 0$ (delta Diraca, linia przerywana), $\sigma_o = 0.5$ i $\sigma_o = 1$. (b) Dyfraktogramy SiC obliczone dla GSD : $\sigma_o = 0$ (linia przerywana) i $\sigma_o = 0.5$ (linia ciągła). Proszek polidispersyjny stanowi dobre przybliżenie proszku rzeczywistego. Znikają oscylacje interferencyjne.



Rysunek 2.14: (a) Profile dyfrakcyjne proszku SiC o strukturze regularnej wyliczone przy użyciu $RDF(r)$ i dystrybucji kształtu średniego ziarna dla rozkładów wielkości ziaren o maksimach od $R_{max} = 10 \text{\AA}$ do $90 \text{\AA}$ przy dyspersji $\sigma_o = 0.1$. (b) refleks SiC (111).

2.2.4 Model proszku polidispersyjnego dla kryształów z błędami ułożenia

W badanych przez nas nanokryształach o strukturze najgęstszego upakowania (SiC , GaN i *diamentu*) regułą jest obecność błędów ułożenia. Ich obecność łamie symetrię heksagonalną kryształu, co silnie wpływa na zjawisko dyfrakcji. Pokażemy, jak można uwzględnić ich występowanie w obliczeniach dyfrakcyjnych *ab initio*.

Błędy ułożenia mają naturę statystyczną i dlatego mogą być opisane przez prawdopodobieństwo ich wystąpienia, czyli $P(h)$ (*parametr heksagonalności*, patrz §1.4.2).

Aby obliczyć profil dyfrakcyjny nieuporządkowanego nanokryształu, konieczna jest znajomość funkcji rozkładu radialnego, $RDF(r)$ odpowiadającej jego strukturze. Ponieważ błędy ułożenia są rozmieszczone losowo w całej długości kryształu, otoczenie żadnego z atomów nie może być traktowane jako średnie w skali całego kryształu. Rozwiązaniem mogłoby być wielokrotne obliczenie otoczenia jednego atomu dla zmieniających się konfiguracji błędów ułożenia (losowanych z prawdopodobieństwem $P(h)$), po czym wzięcie średniej. Jest to jednak metoda kosztowna obliczeniowo. W niniejszym paragrafie proponujemy efektywną metodę obliczania funkcji $RDF(r)$ uśrednionej po wszystkich konfiguracjach błędów ułożenia danych prawdopodobieństwem $P(h)$.

WIELOWARSTWOWA FUNKCJA ROZKŁADU RADIALNEGO (*Multi-Layer Radial Distribution Function, MLRDF*)

Wielokrotne obliczanie $RDF(r)$ przypadkowych sekwencji politypowych może być sprowadzone do jednokrotnego obliczenia $RDF(r)$ wszystkich możliwych sekwencji. Każda warstwa w strukturze najgęstszego upakowania występuje w jednej z trzech możliwych pozycji: A , B lub C . Można stworzyć model struktury krystalicznej zawierający obsadzone atomami *wszystkie* pozycje (A , B i C) w *każdej* warstwie. Tworzy się tym samym 3-krotnie gęstsza sieć krystaliczna, Tab.2.1.

Każdy atom takiej zagęszczonej (niefizycznej) sieci może być atomem odniesienia, gdyż jego otoczenie odpowiada *średniemu* w całym kryształ. $RDF(r)$ takiej struktury zawiera wszystkie możliwe odległości międzyatomowe które mogą się pojawić przy jakichkolwiek potencjalnych sekwencjach politypowych.

Aby przeprowadzić taką WIELOWARSTWOWĄ FUNKCJĘ ROZKŁADU RADIALNEGO (*Multi-Layer Radial Distribution Function, MLRDF(r)*) w $RDF(r)$ odpowiadającą pewnemu konkretnemu modelowi nieuporządkowania, muszą być zastosowane określone reguły wy-

Warstwa	Fizyczna struktura 3C	Model struktury M-L
1	..C..C..C..C..C..C	ABCABCABCABCABCABC
2	.B..B..B..B..B..B.	ABCABCABCABCABCABC
3	A..A..A..A..A..A..	ABCABCABCABCABCABC
4	..C..C..C..C..C..C	ABCABCABCABCABCABC
5	.B..B..B..B..B..B.	ABCABCABCABCABCABC
6	A..A..A..A..A..A..	ABCABCABCABCABCABC
7	..C..C..C..C..C..C	ABCABCABCABCABCABC
8	.B..B..B..B..B..B.	ABCABCABCABCABCABC
9	A..A..A..A..A..A..	ABCABCABCABCABCABC

Tablica 2.1: Model politypowej struktury krystalicznej zawierającej 3 razy więcej atomów niż w fizycznie istniejących strukturach najgęstszego upakowania: każda warstwa ma obsadzone pozycje zarówno A, B jak i C . $RDF(r)$ takiej struktury wyczerpuje wszystkie możliwe odległości międzyatomowe (włączając wiele niefizycznych) dla wszystkich możliwych sekwencji politypowych.

boru dla odległości międzyatomowych (niektóre odległości w niefizycznej $MLRDF(r)$ są bardziej prawdopodobne, niektóre niemożliwe). Te reguły wyboru wyrażone są przez FUNKCJĘ KORELACJI WARSTW (*Layer Correlation Function, LCF*), rys. 2.10, i razem z $MLRDF(r)$ prowadzą do $RDF(r)$ uśrednionego po sekwencjach politypowych występujących we wszystkich ziarnach proszku:

$$\langle RDF \rangle(r) = \sum_{z=0}^N \sum_l^{A,B,C} LCF_{z,l} \cdot MLRDF_{z,l}(r), \quad (2.22)$$

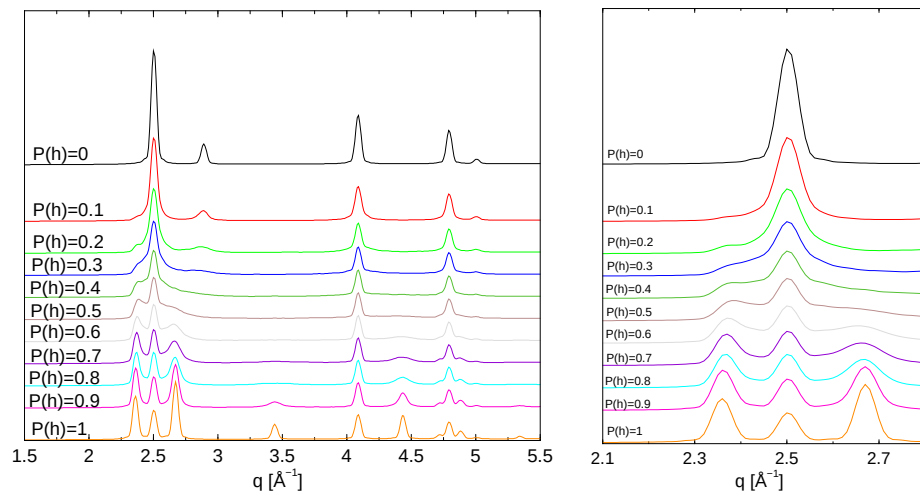
gdzie N jest liczbą warstw w strukturze, l jest pozycją warstwy (A, B lub C). Dla struktur nieuporządkowanych LCF jest zbieżna do stałej wartości $\frac{1}{3}$ (rys. 2.10b,c). Dla struktur silnie nieuporządkowanych ($0.3 < P(h) < 0.7$) funkcja $MLRDF(r)$ nabiera sensu fizycznego już przy $r \sim$ drugim sąsiadów:

$$\langle RDF \rangle(r) = 0.33(3) \cdot MLRDF(r). \quad (2.23)$$

Aby obliczyć dyfraktogram dla modelu proszku posiadającego jednocześnie:

- log-normalny rozkład wielkości ziaren, rys. 2.14
- dowolną konfigurację błędów ułożenia zadaną przez $P(h)$, rys. 2.15.

i znając $\langle RDF \rangle(r)$ niosącą informację o średnim otoczeniu atomowym w całym proszku



Rysunek 2.15: Stadia nieuporządkowania SiC pomiędzy czystą strukturą kubiczną i heksagonalną. Parametr *heksagonalności* zmienia się od $P(h) = 0$ (struktura $3C$) do $P(h) = 1$ (struktura $2H$). Profile dyfrakcyjne obliczone *ab initio* dla $GSD(r; R)$ z maksimum w $r_o = 140\text{\AA}$ i dyspersji $\sigma = 0.1$. FUNKCJE KORELACJI WARSTW (LCF) odpowiadające $P(h) = 0$ (czysta struktura $3C$), $P(h) = 0.1$ (nieuporządkowana struktura $3C$), $P(h) = 0.9$ (nieuporządkowana struktura $2H$) i $P(h) = 1$ (czysta struktura $2H$) są wykreślone na rys.2.10.

(uśrednionym po lokalnym nieporządku wszystkich konkretnych ziaren), można użyć wzoru (2.21) zastępując RDF przez $\langle RDF \rangle$.

2.3 Matematyczny opis dyfrakcji na nanokrystalach

Wzór Debye'a (2.16) stanowi punkt wyjścia do prostego matematycznego opisu dyfrakcji proszkowej. Dzięki niemu i informacjom zawartym w poprzednich paragrafach (str.53-56), wyprowadzimy wzór na natężenie promieniowania rozproszonego w funkcji wektora rozpraszania $I(q)$ z uwzględnieniem skończonych rozmiarów rozpraszających kryształów.

Poprzednio pokazano, że wzór Debye'a można przepisać do postaci (2.21):

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \cdot FFT \left(\frac{RDF_{(mn)}(r)}{r} \cdot SD(r; R) \right)$$

Definiuje on obserwowaną krzywą dyfrakcyjną jako transformatę furierowską iloczynu dwóch funkcji: rozkładu radialnego struktury $RDF(r)$ podzielonego przez r i dystrybucji kształtu krystalitu $SD(r; R)$. Na podstawie twierdzenia Stokesa (transformata iloczynu funkcji jest splotem transformat tych funkcji określonym w przestrzeni odwrotnej) można otrzymać:

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \cdot \left[FFT \left(\frac{RDF_{(mn)}(r)}{r} \right) * FFT(SD(r; R)) \right] \quad (2.24)$$

W tej postaci wzór Debye'a jest splotem dwóch funkcji: transformaty $\frac{RDF(r)}{r}$ i transformaty dystrybucji kształtu krystalitu $SD(r; R)$. Zarówno $\frac{RDF(r)}{r}$ jak i $SD(r; R)$ są funkcjami rzeczywistymi i interesujące są tylko części cosinusowe ich transformat. Rozwijając pierwszą z transformat dostajemy:

$$\begin{aligned} FFT \left(\frac{RDF(r)}{r} \right) &= \int_0^\infty \frac{RDF(r)}{r} \cos(q \cdot r) dr = \int_0^\infty \sum_{hkl} \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{r} \delta(r - j d_{hkl}) \cos(q \cdot r) dr \\ &= \sum_{hkl} \sum_{j=1}^\infty \int_0^\infty \frac{1}{r} \delta(r - j d_{hkl}) \cos(q \cdot r) dr = \sum_{hkl} \frac{1}{d_{hkl}} \sum_{j=1}^\infty \frac{\cos(j \cdot q \cdot d_{hkl})}{j} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Szereg (2.25) jest rozbieżny o ile:

$$\begin{aligned} q \cdot d_{hkl} &= 2n\pi \\ \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \cdot d_{hkl} &= 2n\pi \\ 2d_{hkl} \sin \theta &= n\lambda, \end{aligned} \quad (2.26)$$

czyli o ile spełniony jest warunek Bragga. Jest on zaś spełniony dla przeliczalnego zbioru wartości wektora rozpraszania $q = q_{hkl} = \frac{2n\pi}{d_{hkl}}$, wyznaczającego położenia refleksów bragowskich. Z kryterium całkowitego zbieżności szeregów wiadomo, że szereg typu $\sum_j \frac{1}{j}$ jest rozbieżny do $+\infty$, więc suma szeregu (2.25) dla $q = q_{hkl} = \frac{2n\pi}{d_{hkl}}$ wynosi:

$$FFT\left(\frac{RDF(r)}{r}\right) = \sum_{hkl} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\delta_{q,q_{hkl}}}{j d_{hkl}} \cos(j \cdot q \cdot d_{hkl}) = \sum_{hkl} \delta_{q,q_{hkl}} \frac{1}{d_{hkl}} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} = \sum_{hkl} \frac{1}{d_{hkl}} \delta(q - q_{hkl}) \quad (2.27)$$

Dla wartości wektora rozpraszania q niespełniających warunku Bragga, suma szeregu (2.25) jest skończona, a więc zaniedbywalna w porównaniu do (2.27). Wynika stąd, że transformata $\frac{RDF(r)}{r}$ jest szeregiem (“grzebieniem”) funkcji delta Diraca $\sum_{hkl} \delta(q - q_{hkl})$ zlokalizowanych w tych miejscach na dyfraktogramie, które odpowiadają położeniom linii bragowskich, czyli wartościom wektora rozpraszania $q = q_{hkl}$. Ów “grzebień” refleksów, spleciony na mocy (2.24) z transformatą dystrybucji kształtu krystalitu $SD(r; R)$, czyli profilem linii dyfrakcyjnej, daje¹⁸ pełną krzywą rozpraszania (czyli dyfraktogram proszkowy).

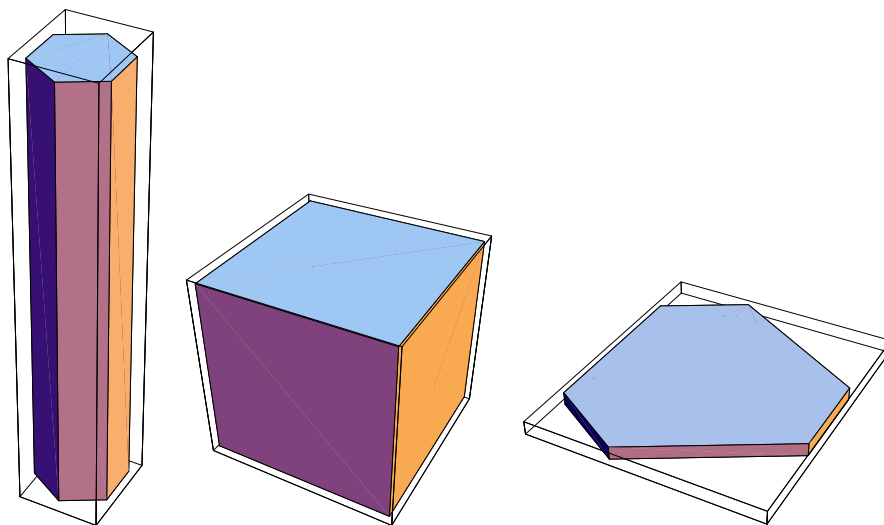
Położenia linii można łatwo obliczyć korzystając ze wzoru Bragga, dlatego zostaną dalej pominięte. Istotnym natomiast jest stwierdzenie, że **profil proszkowej linii dyfrakcyjnej jest transformatą furierowską dystrybucji kształtu rozpraszającego krystalitu**¹⁹ (por. [41] i [42]). Korzystając z tego twierdzenia wyprowadzimy w następnych paragrafach wzory na profil linii dyfrakcyjnej szczególnie ważnych rodzajów kryształów:

- kryształów w formie graniastosłupa
- kryształów kulistych lub o kształtach bliskich kuli: izotropowych oraz nieregularnych
- kryształów kulistych z rozkładem wielkości ziaren

Wyprowadzone wyrażenia sprawdzimy otrzymując na ich podstawie równanie Scherrera, wyznaczając stałą Scherrera i upewniając się, że spełniają prawo Poroda. Przedstawimy też prostą metodę określania pełnego rozkładu wielkości ziaren na podstawie pomiaru dwóch szerokości linii dyfrakcyjnej: na $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości.

¹⁸W przypadku ziaren niekulistych każdą rodzinę refleksów hkl splata się z profilem linii właściwym dla kształtu ziarna w kierunku rozpraszania.

¹⁹Jak powiedziano w paragrafie 2.1.3, dystrybucja kształtu $SD(r; R)$ jest parzystą funkcją r , dlatego profil linii dyfrakcyjnej jest transformatą *cosinusów* dystrybucji kształtu.

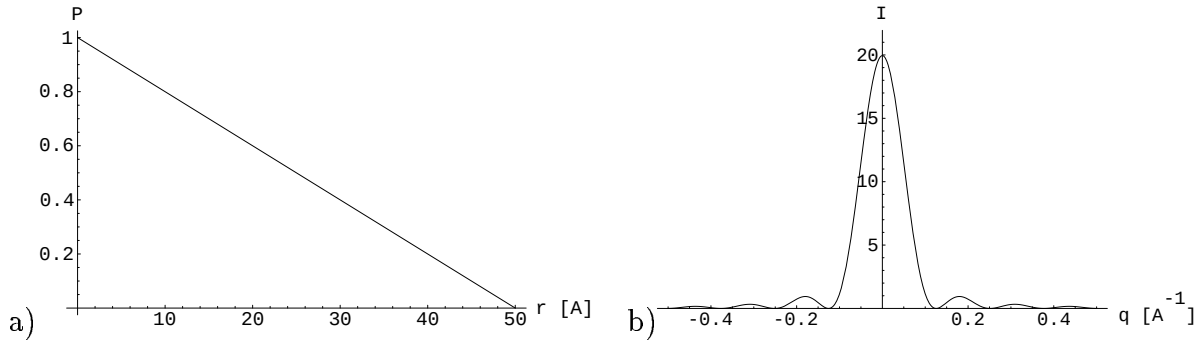


Rysunek 2.16: Kryształy odznaczające się stałością przekroju (tu: w płaszczyźnie $X - Y$) na całej swojej długości (tu: wzdłuż osi Z) posiadają dystrybucję kształtu typu odcinka (rys. 2.6a) ale wyłącznie w kierunku swojego wydłużenia. W innych kierunkach dystrybucje kształtu mają bardziej skomplikowaną postać. Sześcian posiada trzy kierunki “stałego przekroju”.

2.3.1 Profil linii dyfrakcyjnej dla kryształów w formie graniastosłupa

Najprostszą dystrybucją kształtu, mającą postać linii prostej (rys. 2.17), jest dystrybucja kształtu odcinka (por. rys. 2.6). Profil linii dyfrakcyjnej, będący jej transformatą furierowską, odnosi się do kryształów o specyficznym kształcie: muszą one “dziedziczyć” z odcinka niektóre jego własności przestrzenne, mianowicie posiadać oś symetrii, wzdłuż której przekrój kryształu nie zmienia się na całej jego długości (rys. 2.16), czyli mieć formę graniastosłupa. Do tej grupy zaliczają się kryształy o silnej anizotropii kształtu, czyli silnie wydłużone igły, jak również kryształy płasko ścięte, np. płytki. Warunek stałości przekroju spełniają także niektóre kryształy izotropowe, np. w kształcie sześcianu. Profil linii dyfrakcyjnej oparty o dystrybucję kształtu odcinka odnosi się tylko do tych linii bragowskich, których indeks odpowiada wyróżnionej osi stałego przekroju. Dystrybucja kształtu odcinka dana jest wzorem:

$$SD(r; R) = \begin{cases} 0 & r < 0 \\ -\frac{1}{R}r + 1 & 0 \leq r \leq R \\ 0 & R < r \end{cases}$$



Rysunek 2.17: a) Dystrybucja kształtu kryształu w formie graniastoslupa o długości 50 Å i jej transformata Fouriera (b) czyli profil linii dyfrakcyjnej.

Posiada ona analityczną transformatę Fouriera, czyli **profil linii dyfrakcyjnej** $LP(q)$, w postaci:

$$LP(q) = FFT(SD(r; R)) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1 - \cos qR}{q^2 R}, \quad (2.28)$$

gdzie R jest grubością ziarna (odległością między równoległymi płaskimi ścianami) zaś q jest wektorem rozpraszania. Profil linii dyfrakcyjnej jest jak widać podobny do gausowskiego (rys. 2.17b), ale *nie jest* gausowski. Natężenie maksimum profilu otrzymuje się przez przejście do granicy $q \rightarrow 0$ w wyrażeniu (2.28):

$$\lim_{q \rightarrow 0} LP(q) = \lim_{q \rightarrow 0} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1 - \cos qR}{q^2 R} = \frac{R}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.29)$$

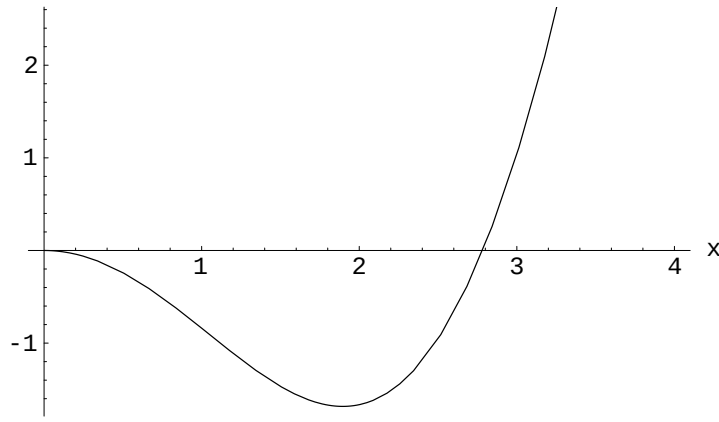
Przez przyrównanie (2.28) oraz połowy (2.29) można wyprowadzić zależność szerokości połówkowej profilu linii dyfrakcyjnej od wielkości kryształu, czyli równanie Scherrera.

2.3.2 Równanie i stała Scherrera dla kryształów w formie graniastoslupa

Porównując wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej (2.28) z połową wysokości tej linii (2.29) otrzymujemy:

$$LP(q) = \frac{1}{2} \frac{R}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1 - \cos qR}{q^2 R} = \frac{1}{2} \frac{R}{\sqrt{2\pi}}$$



Rysunek 2.18: Graficzne rozwiązanie równania przestępnego (2.30) wyznaczającego stałą Scherrera dla kryształów w formie graniastoslupa. Pierwiastek równania wynosi ok. 2.78311476, zaś stała Scherrera $K \approx 0.88589294$.

Po prostych przekształceniach dostajemy:

$$\frac{-4 + q^2 R^2 + 4 \cos qR}{q^2 R} = 0$$

Podstawiając $x = qR$ i zaniedbując mianownik mamy:

$$(x^2 - 4) + 4 \cos x = 0 \quad (2.30)$$

Powyższe równanie jest równaniem przestępnym, którego jedyny nieujemny pierwiastek, x_o , można wyznaczyć graficznie (rys. 2.18) lub numerycznie z dowolną precyzją. Wynosi on:

$$x_o \approx 2.78311476$$

Po ponownym podstawieniu $x = qR = x_o$ otrzymujemy zależność połowy szerokości profilu linii q od wielkości kryształu R :

$$q = \frac{x_o}{R}$$

Pamiętając, że szerokość połówkowa $FWHM = 2q$ (szerokość połówkowa to szerokość obu połówek profilu linii mierzona w połowie jego wysokości), otrzymujemy równanie Scherrera:

$$FWHM = \frac{2x_o}{R} = \frac{2\pi K}{R}, \quad (2.31)$$

gdzie K jest stałą Scherrera. Z rozwiązania równania przestępnego (2.30) i równania Scherrera (2.31) wynika przybliżona **wartość stałej Scherrera dla kryształów w formie graniastopuła**:

$$K = \frac{2x_o}{2\pi} \approx 0.8858929413789046806$$

Przy wyprowadzaniu równania Scherrera wykorzystano tylko analityczną postać dystrybucji kształtu odcinka nie korzystając dalej z żadnych przybliżeń, więc stała Scherrera może być wyznaczona tą metodą z dowolnie dużą precyzją²⁰. Obliczona wartość stałej K odpowiada najstarszej podanej przez Scherrera wartości $K = 0.89$. Jednak jej stosowalność jest ograniczona do kryształów posiadających szczególny kształt, opisywany przez dystrybucję kształtu odcinka. O wiele bliższe rzeczywistości fizycznej jest traktowanie kryształów jako izotropowych tworów objętościowych.

2.3.3 Profil linii dyfrakcyjnej dla kryształów kulistych

Kryształy nie wykazujące wyraźnej anizotropii kształtu mogą być traktowane jako kuliste. To samo dotyczy kryształów o kształtach nieregularnych lub anizotropowych lecz w losowych kierunkach (np. rozdrobnionych monokryształów kubicznych) oraz wielościanów foremnych o dużej liczbie ścian (rys. 2.19). We wszystkich wspomnianych przypadkach dystrybucja kształtu kuli jest bardzo dobrym lub najlepszym przybliżeniem dystrybucji kształtu kryształu. Dystrybucja kształtu kuli jest znana w postaci analitycznej (2.5):

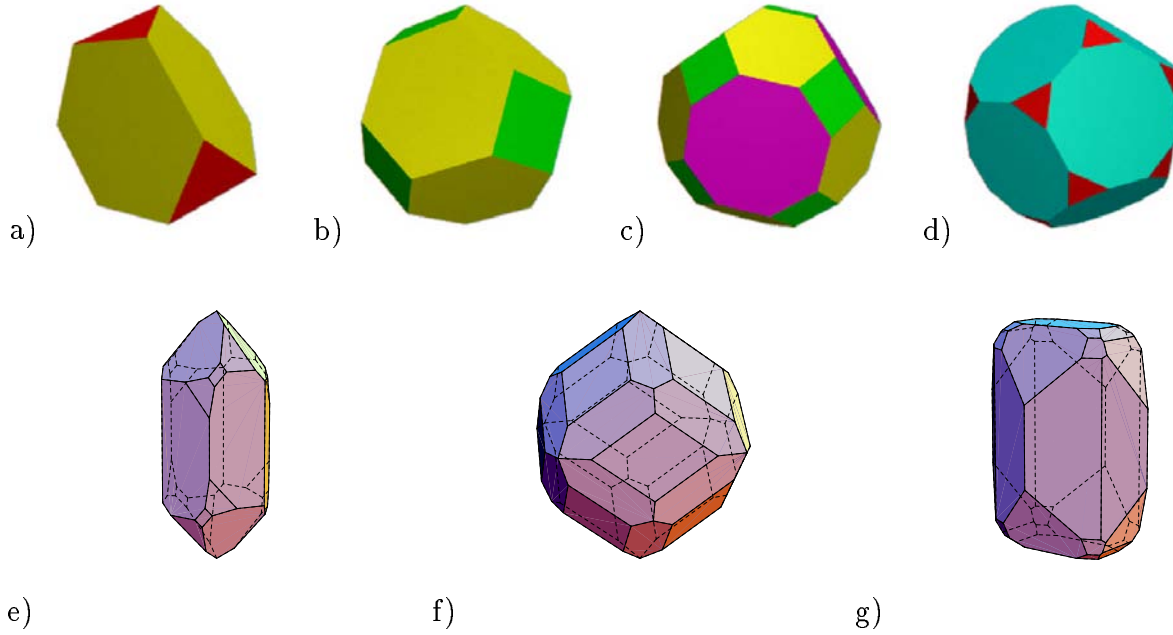
$$SD(r; R) = \begin{cases} 0 & r < 0 \\ \frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3} & 0 \leq r \leq R \\ 0 & R < r \end{cases}$$

oraz posiada analityczną transformatę Fouriera, czyli **profil linii dyfrakcyjnej $LP(q)$ proszku złożonego z identycznych kryształitów w kształcie kuli**:

$$LP(q) = FFT(SD(r; R)) = \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{2 + q^2 R^2 - 2 \cos qR - 2qR \sin qR}{q^4 R^3}, \quad (2.32)$$

gdzie R jest średnicą kryształitów zaś q jest wektorem rozpraszania. Opisywany przez (2.32) profil linii (rys. 2.20) zgadza się z kształtem maksimów otrzymywanych przy obliczaniu

²⁰Tutaj stałą Scherrera podano z dokładnością 20 cyfr znaczących z powodów “ewidencyjnych”: w takiej postaci nadaje się na unikalny klucz np. przy przeszukiwaniu literaturowych baz danych. Do analizy danych dyfrakcyjnych wystarczają 3-4 cyfry znaczące.



Rysunek 2.19: Typowe kształty kryształów są dobrze opisywane dystrybucją kształtu kuli. a) ścięty czworoscian, b) ścięty sześcián, c) ścięty ósmiościan, d) ścięty dwunastościan, e) kryształ kwarcu, f) kryształ granatu, g) kryształ topazu. *Reprodukcje wielościanów z [43], modele minerałów wyliczono używając [44].*

dyfraktogramów *ab initio*. Natężenie maksimum profilu otrzymuje się przez przejście do granicy $q \rightarrow 0$ w wyrażeniu (2.32):

$$\lim_{q \rightarrow 0} LP(q) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{2 + q^2 R^2 - 2 \cos qR - 2qR \sin qR}{q^4 R^3} = \frac{3R}{4\sqrt{2\pi}} \quad (2.33)$$

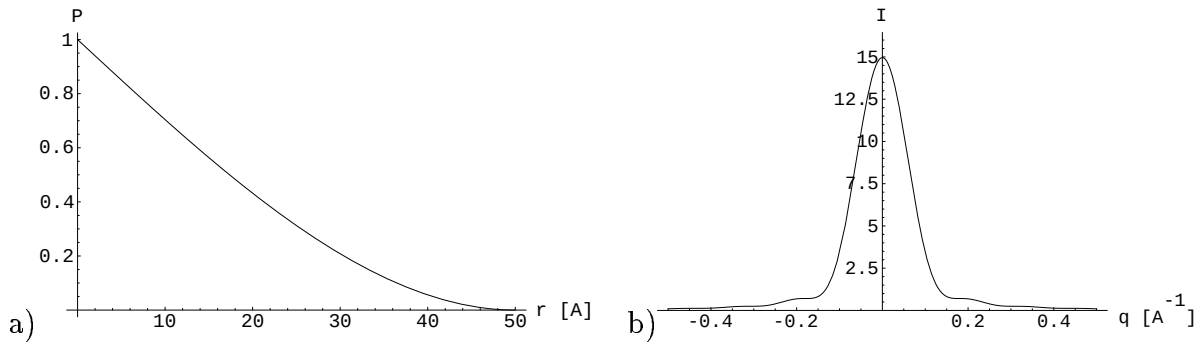
Podobnie jak poprzednio, przez porównanie (2.32) i połowy (2.33) można wyprowadzić zależność szerokości połówkowej profilu linii dyfrakcyjnej od wielkości kryształu, czyli równanie Scherrera.

2.3.4 Równanie i stała Scherrera dla kryształów kulistych

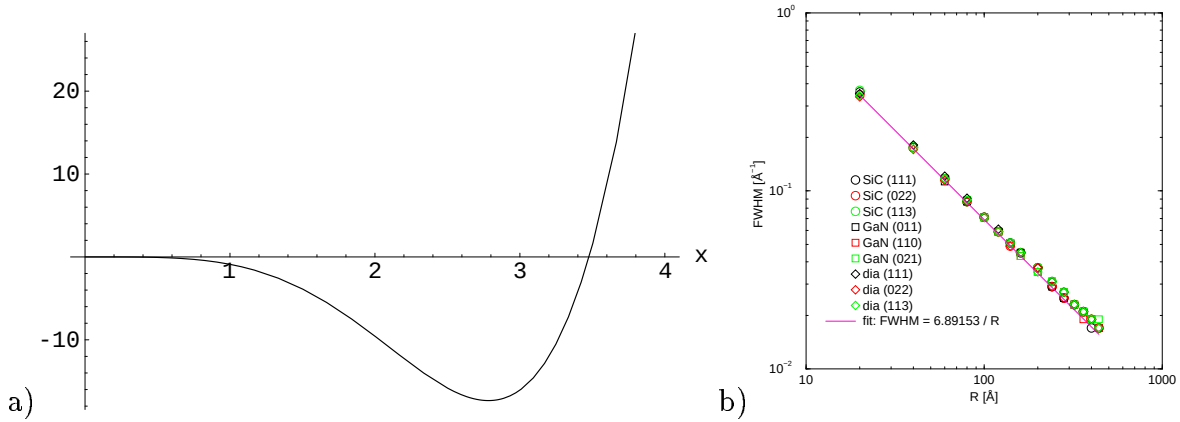
Porównując wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej (2.32) z połową wysokości tej linii (2.33) otrzymujemy:

$$LP(q) = \frac{1}{2} \frac{3R}{4\sqrt{2\pi}}$$

$$\frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{2 + q^2 R^2 - 2 \cos qR - 2qR \sin qR}{q^4 R^3} = \frac{1}{2} \frac{3R}{4\sqrt{2\pi}}$$



Rysunek 2.20: a) Dystrybucja kształtu kulistego ziarna o średnicy 50 Å i jej transformata Fouriera (b) czyli profil linii dyfrakcyjnej.



Rysunek 2.21: (a) Graficzne rozwiązanie równania przestępnego (2.34) wyznaczającego stałą Scherrera dla kryształów w kształcie kuli. Pierwiastek równania wynosi ok. 3.47665688, zaś stała Scherrera $K \approx 1.10665425$. (b) Dla porównania: stała Scherrera wyznaczona z dziewięciu refleksów *SiC*, *GaN* i *diamentu* obliczonych *ab initio* $K = 1.097 \pm 0.044$.

Po prostych przekształceniach dostajemy:

$$\frac{-16 - 8q^2R^2 + q^4R^4 + 16 \cos qR + 16qR \sin qR}{q^4R^3} = 0$$

Wprowadzając nieznikającą zmienną bezwymiarową $x = qR$ i zaniedbując mianownik mamy:

$$(x^2 - 4)^2 - 16(2 - \cos x - x \sin x) = 0 \quad (2.34)$$

Powyższe równanie jest przestępne i posiada pojedynczy dodatni pierwiastek, x_0 , który można znaleźć graficznie (rys. 2.21a) lub numerycznie z dowolną skończoną precyzją. Wy-

nosi on:

$$x_o \approx 3.47665688$$

Po ponownym podstawieniu $x = qR = x_o$ otrzymujemy zależność połowy szerokości profilu linii q od wielkości kryształu R :

$$q = \frac{x_o}{R}$$

Pamiętając, że szerokość połówkowa $FWHM = 2q$, dostajemy równanie Scherrera:

$$FWHM = \frac{2x_o}{R} = \frac{2\pi K}{R}, \quad (2.35)$$

gdzie K jest stałą Scherrera. Z rozwiązania równania przestępnego (2.34) i równania Scherrera (2.35) wynika **przybliżona wartość stałej Scherrera dla kryształów w kształcie kuli**:

$$K = \frac{2x_o}{2\pi} \approx 1.1066542545498348775 \quad (2.36)$$

Podobnie jak poprzednio, przy wyprowadzaniu równania Scherrera wykorzystano tylko analityczną postać dystrybucji kształtu kuli nie korzystając dalej z żadnych przybliżeń, więc stała Scherrera może być wyznaczona tą metodą z dowolnie dużą precyzją. Dla porównania obliczono wartość stałej Scherrera na podstawie kilku najsilniejszych refleksów *SiC*, *GaN* i *diamentu* (rys. 2.21b) z ich dyfraktogramów obliczonych *ab initio*. Z dopasowania zależności $FWHM(R)$ tych refleksów w skali log-log (rys. 2.21b) otrzymano związek $FWHM(R) = 6.89153/R$. Stąd stała Scherrera $K = \frac{6.89153}{2\pi} = 1.097 \pm 0.044$.

2.3.5 Prawo Poroda dla kryształów kulistych

Dalsza analiza profilu linii dyfrakcyjnej (2.32):

$$LP = \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{2 + q^2 R^2 - 2 \cos qR - 2qR \sin qR}{q^4 R^3}$$

może prowadzić do ustalenia, w jakich warunkach profil linii maleje jak $I \sim q^{-4}$, czyli spełnia prawo Poroda. Aby to ustalić przepisujemy licznik (2.32), podstawiając jak poprzednio $x = qR$ i zaniedbując stałe:

$$x^2 + 2(1 - \cos x - x \sin x) \quad (2.37)$$

Analiza przebiegu powyższej funkcji (rys. 2.22a) pokazuje, że jest ona przedziałami wolno-zmienna. Istotnie, jej pochodna (rys. 2.22b):

$$\frac{d}{dx} [x^2 + 2(1 - \cos x - x \sin x)] = x \sin^2 \frac{x}{2} \quad (2.38)$$

znika dla $x = 2n\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Tak więc w otoczeniu $qR \approx 2n\pi$, możemy traktować licznik (2.32) jako stały i zapisać wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej w postaci:

$$LP(q) = \frac{const}{q^4}, \quad (2.39)$$

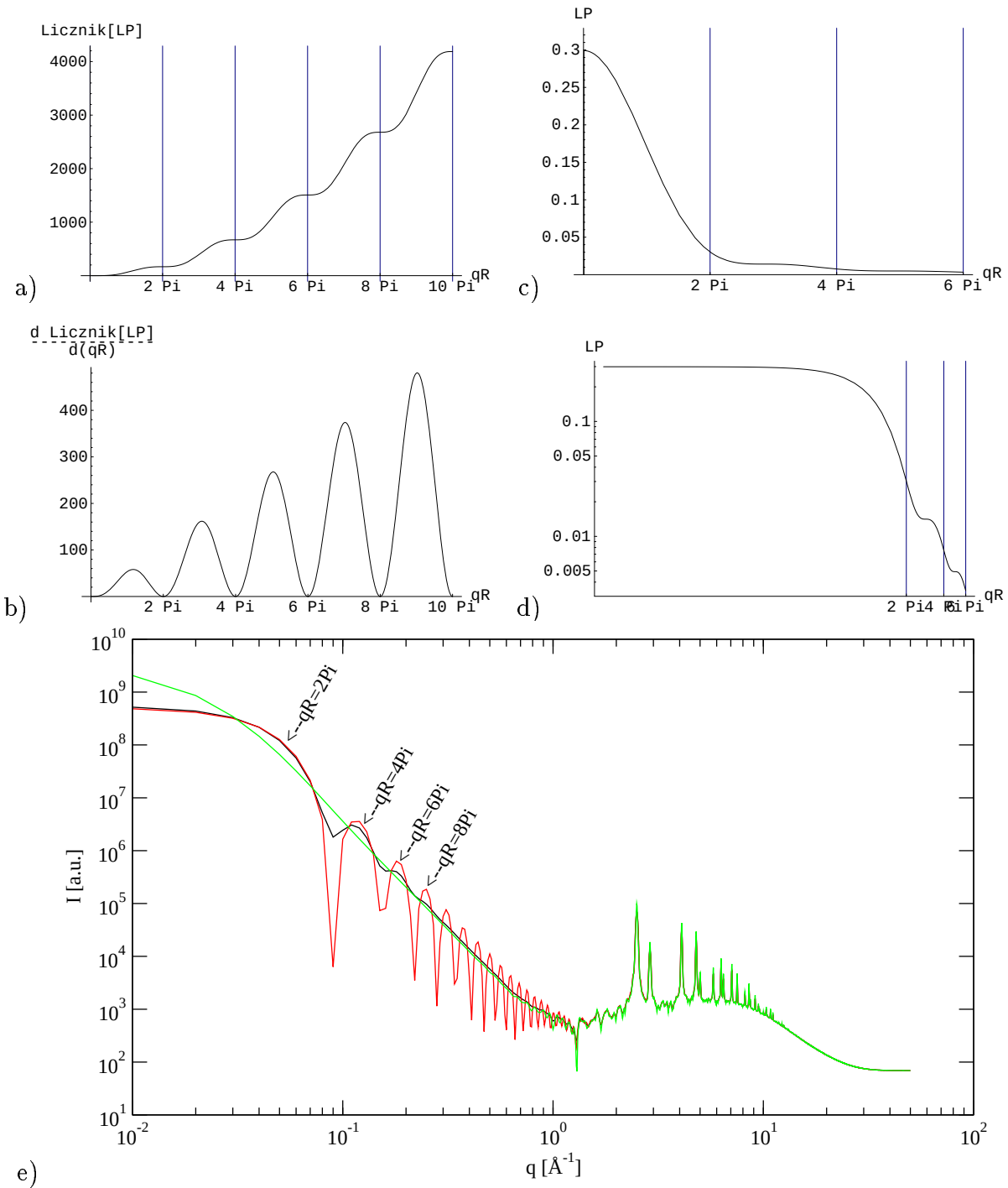
czyli jako prawo Poroda. Warunek $qR \approx 2n\pi$ jest ważny zarówno dla bragowskich linii dyfrakcyjnych jak i profilu rozpraszania niskokątowego, gdyż teoria Debye'a nie czyni żadnych założeń co do struktury atomowej rozpraszających obiektów. Jednak mierzone w obu tych przypadkach natężenia różnią się typowo o 3-4 rzędy wielkości co zmusza do ich osobnej interpretacji.

Profil linii bragowskiej

Pierwszy obszar profilu linii bragowskiej, gdzie spełnione jest prawo Poroda ($qR = 2\pi$) znajduje się w końcowej części ramienia tego profilu w skali liniowej (rys. 2.22c). Natężenie linii w tym miejscu stanowi około 10% jej maksimum i może być wykorzystane do określenia wielkości ziarna o ile nie istnieją przeszkody w postaci zniekształceń profilu w tym miejscu (np. inne maksima, błędy ułożenia, itp.). Niestety, w praktyce takie przeszkody występują często (dla badanych w tej pracy nanokrystalicznych *SiC*, *GaN* i *diamentu* - zawsze). Kolejne "porodowskie" obszary profilu ($n = 2, 3, \dots$) znajdują się daleko od maksimum linii bragowskiej i ich natężenia są na poziomie szumów.

Profil niskokątowy

W skali log-log (rys. 2.22d i e) na profilu rozpraszania niskokątowego widać zwykle kilka lub kilkanaście oscylacji odpowiadających warunkowi $qR \approx 2n\pi$ dla kolejnych $n = 1, 2, 3, \dots$. Oscylacje są obecne tylko w przypadku proszku monodispersyjnego (ziarna o tym samym rozmiarze). W realnych sytuacjach proszków polidispersyjnych (ziarna o różnych rozmiarach) oscylacje uśredniają się i widać zbocze o nachyleniu $\sim q^{-4}$. W praktyce nie sposób więc zlokalizować żadnego z miejsc, gdzie spełniony jest warunek $qR \approx 2n\pi$ za wyjątkiem $n = 1$, gdzie zagina się prosta $\sim q^{-4}$. Stanowi to podstawę wyznaczania rozmiaru ziaren



Rysunek 2.22: a) Licznik wyrażenia na profil linii dyfrakcyjnej (2.37) jest funkcją przedziałami wolnozmienną: jej pochodna (b) zeruje się dla $qR = 2n\pi$. c) Warunek $qR \approx 2\pi$ definiuje obszar profilu linii, gdzie spełnione jest prawo Poroda. Dalsze harmoniczne ($n = 2, 3, \dots$) mają wielokrotnie niższe natężenia i nie są obserwowane (z wyjątkiem SAS). d) Profil linii w skali log-log: położenie odcinka prostej o nachyleniu $I \sim q^{-4}$ pozwala ustalić wielkość rozpraszającego kryształu jako $R = \frac{2\pi}{q}$. e) Warunek $qR = 2n\pi$ na dyfraktogramie obliczonym *ab initio* dla proszku bez rozkładu wielkości ziaren (krzywa z oscylacjami) i z rozkładem log-normalnym (krzywe bez oscylacji).

z profili rozpraszania niskokątowego dla proszków o niezbyt szerokim rozkładzie wielkości ziaren.

2.3.6 Profil linii dyfrakcyjnej dla proszków

W paragrafie 2.3.3 podano wyrażenie (2.32) na profil linii dyfrakcyjnej pochodzącej od proszku złożonego z kulistych kryształów mających ten sam rozmiar R . **W praktyce doświadczalnej mamy jednak do czynienia z proszkami stanowiącymi mieszaninę ziaren o niejednakowych rozmiarach.** W takim przypadku do opisu wielkości ziarna nie wystarczy pojedynczy parametr R ; należy użyć *rozkładu wielkości ziaren*, danego co najmniej dwoma wielkościami: średnim wymiarem ziarna $\langle R \rangle$ i dyspersją σ . Aby otrzymać profil linii dyfrakcyjnej pochodzącej od takiego proszku należy scałkować wyrażenie (2.32) na profil linii z żądanym rozkładem wielkości ziaren (GSD):

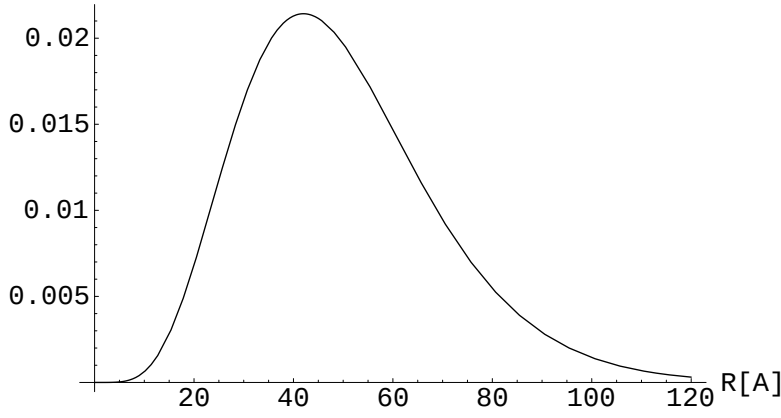
$$LP_{GSD}(q; \langle R \rangle, \sigma) = \int_0^{\infty} GSD(r, R) \cdot \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{2 + q^2 R^2 - 2 \cos qR - 2qR \sin qR}{q^4 R^3} dR \quad (2.40)$$

Postać samej funkcji rozkładu wielkości ziaren podyktowana jest zazwyczaj mechanizmem syntezy proszku. Najczęstszym wyborem jest log-normalny rozkład wielkości ziaren (użyliśmy go poprzednio wyliczając dyfraktogramy *ab initio*). Niestety, wyrażenie (2.40) jest niecałkowalne analitycznie dla szerokiej klasy asymetrycznych krzywych dzwonowych w tym również dla rozkładu log-normalnego. Całka (2.40) istnieje jednak w postaci analitycznej dla potęgowo-wykładniczego rozkładu wielkości ziaren:

$$GSD(R; R_0, m) \sim R^m e^{-R/R_0}, \quad (2.41)$$

gdzie R_0 i m są parametrami definiującymi kształt rozkładu²¹, których interpretację podamy w dalszej części. Rozkład wykładniczo potęgowy (rys. 2.23) jest analogiczny do rozkładu Poissona, jednak zmienna m ma tu charakter ciągły. Z punktu widzenia zastosowań praktycznych jest on też na tyle podobny do rozkładu log-normalnego, że może być traktowany jako jego zamiennik (pokazano to w dalszej części pracy, patrz rys. 2.28). Odwrotność całki (stała normująca) rozkładu (2.41) wynosi:

²¹Funkcje używane jako rozkłady wielkości ziaren mają najprostsza postać w “swoich własnych” zmiennych. Np. rozkład log-normalny tradycyjnie definiuje się przez podanie mediany R_o i dyspersji σ_o zmiennej $\log(R)$, zaś rozkład potęgowo-wykładniczy - zmiennymi m i R_0 . Natywne zmienne tych rozkładów nie mają ze sobą związku, natomiast wartość oczekiwana $\langle R \rangle$ i dyspersja σ są dla każdego rozkładu zdefiniowane identycznie i można je porównywać.



Rysunek 2.23: Rozkład wielkości ziaren (2.43) typu $R^m e^{-R/R_0}$ wykreślony dla parametrów $R_0 = 8$, $m = \frac{21}{4}$. Średnia wielkość ziarna wynosi w tym przypadku $\langle R \rangle = 50 \text{Å}$, zaś dyspersja $\sigma = 20 \text{Å}$.

$$A = \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)}, \quad (2.42)$$

gdzie Γ jest funkcją gamma Eulera. Unormowany rozkład (2.41) jest więc postaci:

$$GSD(R; R_0, m) = \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)} R^m e^{-R/R_0} \quad (2.43)$$

Średnia wielkość ziarna (moment rzędu 1) powyższego rozkładu wynosi:

$$\langle R \rangle = \int_0^\infty GSD(R; R_0, m) R dR = \int_0^\infty \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)} R^m e^{-R/R_0} R dR = (m+1)R_0, \quad (2.44)$$

moment drugiego rzędu:

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^\infty GSD(R; R_0, m) R^2 dR = \int_0^\infty \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)} R^m e^{-R/R_0} R^2 dR = (m+1)(m+2)R_0^2, \quad (2.45)$$

zaś dyspersja:

$$\sigma = \sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2} = \sqrt{(1+m)R_0^2} = R_0 \sqrt{m+1} \quad (2.46)$$

Parametry R_0 i m rozkładu (2.41) powiązane są z jego wartością oczekiwaną i dyspersją w następujący sposób:

$$R_0 = \frac{\sigma^2}{\langle R \rangle} \quad (2.47)$$

$$m = \frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1 \quad (2.48)$$

Parametr m (a dokładnie: $m + 1$) może być traktowany jako miara względnej szerokości rozkładu (2.43). Duża wartość m oznacza rozkład wąski zaś mała - szeroki.

Ostatnie dwa wyrażenia pozwalają na przepisanie rozkładu (2.43) z użyciem parametrów $\langle R \rangle$ i σ posiadających bezpośrednią interpretację fizyczną zamiast R_0 i m :

$$GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) = \frac{R^{\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1} \left(\frac{\langle R \rangle}{\sigma^2} \right)^{\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2}}}{e^{\frac{R \langle R \rangle}{\sigma^2}} \Gamma \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} \right)}, \quad (2.49)$$

gdzie $\langle R \rangle$ jest średnią ważoną rozkładu, czyli średnią wielkością ziarna w proszku wyrażoną w Å. σ jest dyspersją rozmiarów ziaren, czyli szerokością rozkładu, również wyrażoną w Å. Rozkład wielkości ziaren dany przez (2.49) przypomina kształtem rozkład log-normalny i może być z powodzeniem traktowany jako jego funkcjonalny odpowiednik. Maksimum rozkładu (2.49) znajduje się w:

$$R_{max} = \langle R \rangle - \frac{\sigma^2}{\langle R \rangle}, \quad (2.50)$$

czyli najliczniej występujące ziarna mają średnicę nieco mniejszą niż średnia wielkość ziarna w proszku.

Wyrażenie (2.40) na profil linii dyfrakcyjnej dla proszku z niezerową dyspersją wielkości ziaren wyrazimy dla prostoty najpierw w zmiennych R_0 i m , podstawiając (2.43):

$$LP_{GSD}(q; R_0, m) = \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{R_0^{-1-m}}{\Gamma(1+m)} R^m e^{-R/R_0} \cdot \frac{2 + q^2 R^2 - 2 \cos qR - 2qR \sin qR}{q^4 R^3} dR \quad (2.51)$$

Całka (2.51) istnieje o ile wielkości q , $(m + 1)$ oraz R_0 są rzeczywiste i dodatnie, co jest spełnione ze względu na ich sens fizyczny. Po wykonaniu całkowania otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
LP_{GSD}(q; R_0, m) = & \frac{3}{\sqrt{2\pi}q^4 R_0 \Gamma(m+1)} \cdot \\
& \left\{ \frac{2\Gamma(m-2)}{R_0^2} - \frac{2(1+q^2 R_0^2)^{1-\frac{m}{2}} \cos[(m-2) \arctan q R_0] \Gamma(m-2)}{R_0^2} \right. \\
& \left. + q^2 \Gamma(m) - \frac{2q(1+q^2 R_0^2)^{\frac{(1-m)}{2}} \sin[(m-1) \arctan q R_0] \Gamma(m-1)}{R_0^2} \right\}.
\end{aligned} \tag{2.52}$$

W powyższym wzorze funkcje gamma Eulera występują w liczniku i mianowniku, dlatego można je uprościć.

Poniżej podajemy najprostszą ścisłą postać wyrażenia na profil linii dyfrakcyjnej proszku złożonego z kulistych ziaren z wykładniczo-potęgowym rozkładem wielkości:

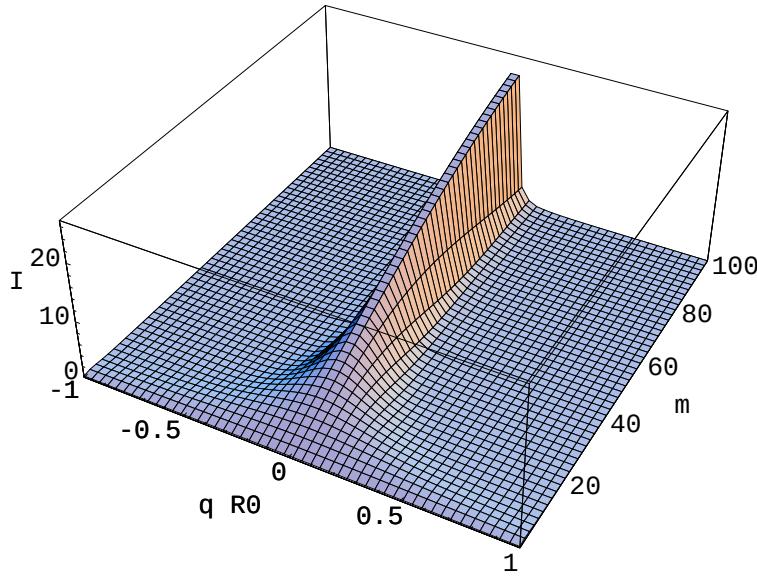
$$\begin{aligned}
LP_{GSD}(q; R_0, m) = & \frac{(1+q^2 R_0^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{\sqrt{2\pi}q^4 R_0^3 m(m-1)(m-2)} \cdot \\
& \left\{ 3(1+q^2 R_0^2)^{\frac{m+1}{2}} (2+q^2 R_0^2(m-1)(m-2)) \right. \\
& - 6(1+q^2 R_0^2)^{\frac{3}{2}} \cos[(m-2) \arctan q R_0] \\
& \left. - 6q R_0 (1+q^2 R_0^2)(m-2) \sin[(m-1) \arctan q R_0] \right\}.
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Wyrażenie (2.53) składa się wyłącznie z funkcji elementarnych i może być wygodnie używane zarówno w obliczeniach numerycznych jak i do dalszych przekształceń symbolicznych. Rysunek (2.24) pokazuje silną zależność profilu linii dyfrakcyjnej od parametru m (będącego miarą względnej szerokości rozkładu wielkości ziaren). Natężenie linii w jej maksimum ($q = 0$) można obliczyć przechodząc w (2.53) do granicy $q \rightarrow 0$:

$$\lim_{q \rightarrow 0} LP_{GSD}(q; R_0, m) = \frac{3(m+1)R_0}{4\sqrt{2\pi}} \tag{2.54}$$

Podstawienie do (2.53) zależności (2.47) i (2.48) oraz wykonanie prostych przekształceń pozwala przejść od parametrów rozkładu wykładniczo-potęgowego (R_0, m) do parametrów statystycznych ($\langle R \rangle, \sigma$).

Otrzymujemy wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego



Rysunek 2.24: Profil linii dyfrakcyjnej proszku złożonego z kulistych ziaren o rozkładzie wielkości typu $R^m \exp(-R/R_0)$. Parametr $m \sim \left(\frac{\langle R \rangle}{\sigma}\right)^2$ może być traktowany jako miara względnej szerokości rozkładu wielkości ziaren (im większe m tym względna szerokość mniejsza).

jako funkcję $\langle R \rangle$ i σ , mających bezpośrednią fizyczną interpretację:

$$\begin{aligned}
 LP_{GSD}(q; \langle R \rangle, \sigma) = & \frac{\langle R \rangle^3}{\sqrt{2\pi} q^4 \sigma^6 \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2}\right)^{\frac{\langle R \rangle^2}{2\sigma^2}} \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1\right) \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 2\right) \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3\right)} \\
 & \left\{ 3 \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2}\right)^{\frac{\langle R \rangle^2}{2\sigma^2}} \left(2 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2} \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 2\right) \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3\right)\right) \right. \\
 & \quad \left. - 6 \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cos \left[\left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3\right) \arctan \frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \right] \right. \\
 & \quad \left. - 6 \frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2}\right) \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3\right) \sin \left[\left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 2\right) \arctan \frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \right] \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.55}$$

Wyrażenie powyższe, będąc dokładnym odpowiednikiem (2.53), jest użyteczne jako ścisły wzór na profil linii dyfrakcyjnej proszku z rozkładem wielkości ziaren wyrażony w zrozumiałych jednostkach, ale jest od (2.53) dłuższe i bardziej zagmatwane. Dlatego do dalszych przekształceń algebraicznych wykorzystywać będziemy raczej (2.53) niż (2.55) pamiętając o ich wzajemnej równoważności. Wyrażenie (2.55) na proszkową linię dyfrakcyjną z roz-

kładem wielkości ziaren jest uogólnieniem wzoru (2.32) na linię dyfrakcyjną pojedynczego krystalitu i w szczególnym przypadku zerowej dyspersji powinno się do niego upraszczać. Istotnie, przechodząc w (2.55) z dyspersją do granicy $\sigma \rightarrow 0$, dostajemy:

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} LP_{GSD}(q; \langle R \rangle, \sigma) = \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{2 + q^2 \langle R \rangle^2 - 2 \cos q \langle R \rangle - 2q \langle R \rangle \sin q \langle R \rangle}{q^4 \langle R \rangle^3}, \quad (2.56)$$

czyli wyrażenie monodispersyjne.

2.3.7 Równanie i stała Scherrera dla proszków polidispersyjnych

W paragrafach 2.3.2 i 2.3.4 aby wyprowadzić równanie Scherrera porównywaliśmy wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej z połową jego wysokości. Teraz postąpimy podobnie, z tym, że chwilowo zamiast stałej $\frac{1}{2}$ przed wysokością profilu postawimy współczynnik h , któremu dopiero później przypiszemy wartość $h = \frac{1}{2}$. To uogólnienie zostanie wykorzystane w następnych paragrafach. O proszku zakładamy, że jego rozkład wielkości ziaren jest postaci (2.43). Dla uproszczenia równań posługiwać się będziemy profilem linii (2.53) w zmiennych R_0 i m , przechodząc na samym końcu do zmiennych $\langle R \rangle$ i σ .

Porównując wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej proszku o niezerowej dyspersji rozkładu wielkości ziaren (2.53) z ułamkiem wysokości tej linii h (2.54) otrzymujemy:

$$LP_{GSD}(q; R_0, m) = h \frac{3(m+1)R_0}{4\sqrt{2\pi}}, \quad (2.57)$$

zaś rozwijając lewą stronę:

$$\begin{aligned} & \frac{(1 + q^2 R_0^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{\sqrt{2\pi} q^4 R_0^3 m(m-1)(m-2)} \cdot \\ & \left\{ 3 \left(1 + q^2 R_0^2\right)^{\frac{m+1}{2}} \left(2 + q^2 R_0^2 (m-1)(m-2)\right) \right. \\ & \quad \left. - 6 \left(1 + q^2 R_0^2\right)^{\frac{3}{2}} \cos [(m-2) \arctan q R_0] \right. \\ & \quad \left. - 6 q R_0 \left(1 + q^2 R_0^2\right) (m-2) \sin [(m-1) \arctan q R_0] \right\} = h \frac{3(m+1)R_0}{4\sqrt{2\pi}}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Po przeniesieniu prawej strony równania ze zmienionym znakiem na lewą, sprowadzeniu

do wspólnego mianownika i przegrupowaniu wyrazów dostajemy:

$$\begin{aligned} & \frac{(1 + q^2 R_0^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{q^4 R_0^4 (m+1)m(m-1)(m-2)} \cdot \\ & \left\{ (1 + q^2 R_0^2)^{\frac{m+1}{2}} \left[8 - q^2 R_0^2 (h q^2 R_0^2 m(m+1) - 4) (m-1)(m-2) \right] \right. \\ & \quad - 8 (1 + q^2 R_0^2)^{\frac{3}{2}} \cos [(m-2) \arctan q R_0] \\ & \quad \left. - 8 q R_0 (1 + q^2 R_0^2) (m-2) \sin [(m-1) \arctan q R_0] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.59)$$

Korzystając z faktu, że symbole q oraz R_0 w powyższym równaniu zawsze występują parami, podstawimy $x = q R_0$ otrzymując:

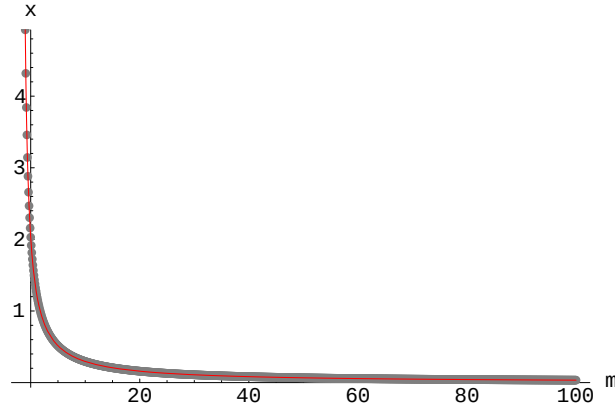
$$\begin{aligned} & \frac{(1 + x^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{x^4 (m+1)m(m-1)(m-2)} \cdot \\ & \left\{ (1 + x^2)^{\frac{m+1}{2}} \left[8 - x^2 (h x^2 m(m+1) - 4) (m-1)(m-2) \right] \right. \\ & \quad - 8 (1 + x^2)^{\frac{3}{2}} \cos [(m-2) \arctan x] \\ & \quad \left. - 8 x (1 + x^2) (m-2) \sin [(m-1) \arctan x] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.60)$$

Po zaniedbaniu mianownika i pierwszego członu $(1 + x^2)^{-\frac{m+1}{2}}$, który zawsze jest różny od zera mamy:

$$\begin{aligned} & (1 + x^2)^{\frac{m+1}{2}} \left[8 - x^2 (h x^2 m(m+1) - 4) (m-1)(m-2) \right] \\ & \quad - 8 (1 + x^2)^{\frac{3}{2}} \cos [(m-2) \arctan x] \\ & \quad - 8 x (1 + x^2) (m-2) \sin [(m-1) \arctan x] = 0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

Powyższe równanie jest równaniem przestępnym z dwoma niewiadomymi (h traktujemy jako znane), którego rozwiązaniem jest krzywa $x(m)$. Równanie to można rozwiązać numerycznie traktując zmienne m i h jako parametry. Ciąg rozwiązań ze względu na parametr m , przy ustalonym $h = \frac{1}{2}$ tworzy monotoniczną krzywą $x(m)$, pokazaną na rys. 2.25 w postaci punktów. Postaci analitycznej tej krzywej niestety nie znamy. Można jednak wykreślić ją dla szerokiego zakresu wartości m , który całkowicie pokrywa interesujący przedział zmienności tego parametru²². Do tak wykreślonej krzywej można następnie dopasować

²²W paragrafie 2.3.6 powiedziano, że m jest miarą względnej szerokości rozkładu wielkości ziaren. Praktyka pokazuje, że względna szerokość rozkładu na poziomie $\frac{\langle R \rangle}{\sigma} \approx 10$ (wartość $m \approx 100$) wystarcza już do



Rysunek 2.25: Numeryczne rozwiązania równania przestępnego (2.61) na szerokość profilu linii dla ustalonej wartości parametru h (ułamek wysokości linii) wyznaczają zależność $x(m)$ (punkty na wykresie), którą można przybliżyć funkcją typu $x(m) = A + B \cdot \text{ctg}(C + D \cdot m)$ - linia ciągła. Tutaj: połowa szerokości połówkowej, $FWHM$, ($h = \frac{1}{2}$) w funkcji parametru m rozkładu wielkości ziaren: $x_{h=0.5}(m) = 0.000585 + 0.004636 \cdot \text{ctg}(0.002288 + 0.00135m)$.

arbitralnie wybraną funkcję elementarną i traktować ją dalej jako przybliżenie nieznanej analitycznie funkcji $x(m)$. Linia ciągła na rys. 2.25 to dopasowanie funkcji *cotangens* do ciągu rozwiązań równania (2.61):

$$x_{h=0.5}(m) \cong 0.000585 + 0.004636 \cdot \text{ctg}(0.002288 + 0.00135 \cdot m) \quad (2.62)$$

Z rys. 2.25 widać, że jakość dopasowania jest bardzo dobra w całym interesującym nas zakresie wartości parametru m i funkcję $x(m)$ można traktować dalej jako znaną. Pamiętając, że poprzednio podstawiliśmy $x = qR_0$ i dysponując zależnością $x(m)$ można napisać:

$$q = \frac{x(m)}{R_0}, \quad (2.63)$$

co nie jest jeszcze równaniem Scherrera, gdyż w mianowniku zamiast *średniego* rozmiaru ziarna jest wielkość R_0 . Aby otrzymać równanie Scherrera należy pomnożyć (2.63) obustronnie przez 2, gdyż dopiero $FWHM = 2q$ jest szerokością połówkową profilu linii:

$$FWHM = 2 \frac{\langle R \rangle}{2\pi} \frac{x(m)}{R_0} \frac{2\pi}{\langle R \rangle} = K \frac{2\pi}{\langle R \rangle}, \quad (2.64)$$

traktowania proszku jako bezdyspersyjnego i uprawnia do stosowania modelu opisanego w 2.3.3. Dlatego przy analizie profili linii dyfrakcyjnych proszków o niezerowej dyspersji rozkładu wielkości ziaren wystarczy ograniczyć się do $0 < m < 100$.

gdzie:

$$K = 2 \frac{\langle R \rangle x(m)}{2\pi R_0}. \quad (2.65)$$

Wyrażenie (2.64) ma postać równania Scherrera, ale z (2.65), (2.47) oraz (2.48) wynika, że stała Scherrera wynosi:

$$K = K(m) = \frac{\langle R \rangle x(m)}{\pi} \frac{1}{R_0} = \frac{\langle R \rangle x(m)}{\pi} \frac{\langle R \rangle}{\sigma^2} = \frac{\langle R \rangle^2 x(m)}{\sigma^2 \pi} = \frac{(m+1)x(m)}{\pi}, \quad (2.66)$$

czyli, że **stała Scherrera dla proszków z niezerową dyspersją rozkładu wielkości ziaren (2.43) jest funkcją parametrów tego rozkładu**, a więc nie jest to, *par excellence*, stała. Dla omawianego rozkładu wielkości ziaren zależność $K(m)$ ma następującą postać:

$$K(m) = \frac{(m+1)}{\pi} 0.000585 + 0.004636 \cdot \text{ctg}(0.002288 + 0.00135 \cdot m), \quad (2.67)$$

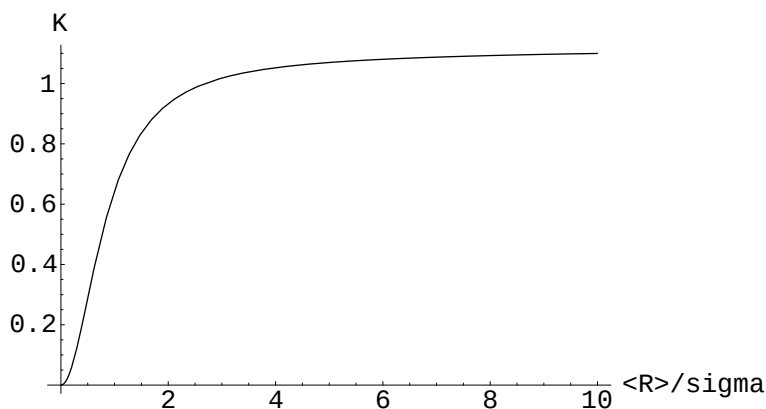
zaś pełne wyrażenie na szerokość połówkową linii dyfrakcyjnej jest (po podstawieniu $m = \frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1$):

$$\begin{aligned} FWHM(\langle R \rangle, \sigma) = \Delta q &= K \frac{2\pi}{\langle R \rangle} \\ &= \frac{2(m+1)}{\langle R \rangle} 0.000585 \\ &\quad + 0.004636 \cdot \text{ctg}(0.002288 + 0.00135m) \\ &= \frac{2 \langle R \rangle}{\sigma^2} 0.000585 \\ &\quad + 0.004636 \cdot \text{ctg} \left(0.002288 + 0.00135 \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1 \right) \right) \end{aligned} \quad (2.68)$$

Pamiętając, że odwrotność względnej szerokości rozkładu wielkości ziaren (czyli “monodispersyjność”) to:

$$\frac{\langle R \rangle}{\sigma} = \sqrt{m+1}, \quad (2.69)$$

można przedstawić wartości K w zależności od tego parametru, czyli funkcję $K(\frac{\langle R \rangle}{\sigma})$, co pokazano na rys. 2.26. Praktyczną minimalną wartość stałej K można ocenić na ok. 0.5, ponieważ odpowiada to $\frac{\langle R \rangle}{\sigma} < 1$, czyli dyspersjom σ większym od $\langle R \rangle$. W tej sytuacji ziarna wszystkich rozmiarów występują w porównywalnych ilościach: mamy mieszaninę substancji amorficznej (rozmiar bliski 0 - pojedyncze molekuly) oraz ziaren o in-



Rysunek 2.26: Wartość stałej Scherrera w zależności od $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ rozkładu wielkości ziaren (odwrotności jego względnej szerokości), $K(\frac{\langle R \rangle}{\sigma})$. Im rozkład węższy (stosunek $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ większy) tym stała Scherrera bardziej zbliża się do asymptotycznej wartości 1.10665425 właściwej dla proszku bez dyspersji rozmiarów. Dla nanokryształów *SiC* tuż po syntezie $\frac{\langle R \rangle}{\sigma} \in 1 \div 1.4$. Niektóre procesy fizyczne zmieniają względną szerokość rozkładu: np. przesiewanie proszku przez sito ma na celu jego zwężenie ($\sigma \rightarrow 0$ przy $\langle R \rangle = \text{const}$).

nych wielkościach występujących w porównywalnych proporcjach. Wartość maksymalna $K = 1.0665425$ odpowiada proszkowi składającemu się z ziaren o identycznych rozmiarach, czyli monodyspersyjnemu.

Sens zależności przedstawionej na rys. 2.26 można wyrazić następująco: **wartość stałej Scherrera zależy od względnej szerokości rozkładu wielkości ziaren**. Co więcej, **w realnie obserwowanych przypadkach zależność ta jest bardzo silna**. Na przykład nanokrystaliczne proszki *SiC* świeżo po syntezie (nie poddane żadnej segregacji) mają stosunek $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ w zakresie $1 \div 1.4$, co wypada w przedziale silnej zmienności stałej²³ Scherrera. Stosunek ten jest dla materiałów tego samego pochodzenia zawsze podobny (por. §3.3), niezależnie od wielkości zsyntetyzowanych krystalitów. Zmienia go dopiero intencjonalna segregacja (frakcjonowanie). Wyobraźmy sobie, że zsyntetyzowaliśmy krystaliczny proszek posiadający pewien rozrzut wielkości ziarna. Przy pomocy układu sit rozdzielamy go na frakcje o coraz precyzyjniej określonych rozmiarach ziaren. Jednocześnie przy pomocy dyfrakcji proszkowej i równania Scherrera staramy się określać średni rozmiar ziarna w kolejnych frakcjach. Okazuje się niestety, że dla każdej frakcji powinniśmy brać inne stałe Scherrera: mniejsze na początku rozdzielania, kiedy proszek jest jeszcze mieszaniną ziaren różnych wielkości (od, powiedzmy, $K = 0.5$) a większe dla frakcji prawie monodyspersyj-

²³ Określenie “silna zmienność stałej” jest wewnętrznie sprzeczne, jednak brak odwagi do wypromowania nowego nazewnictwa (np. “współczynnik Scherrera”) każe nam pozostać przy istniejącym.

nych (do $K = 1.1$), gdyż K zależy właśnie od szerokości rozkładu wielkości ziaren.

Pod znakiem zapytania stoją próby *dokładnego* oznaczania wielkości ziaren tą metodą w ogóle, skoro do precyzyjnego wyznaczenia wielkości ziarna potrzeba *dokładnie* znać wartość K , a ta zmienia się w funkcji szerokości rozkładu wielkości ziaren, którego właśnie szukamy²⁴. Ponieważ K może zmieniać się w szerokich granicach, od ok. 0.5 aż do 1.1, a więc nawet dwa razy, taki też jest możliwy błąd oznaczenia średniego rozmiaru krystalitów tą metodą.

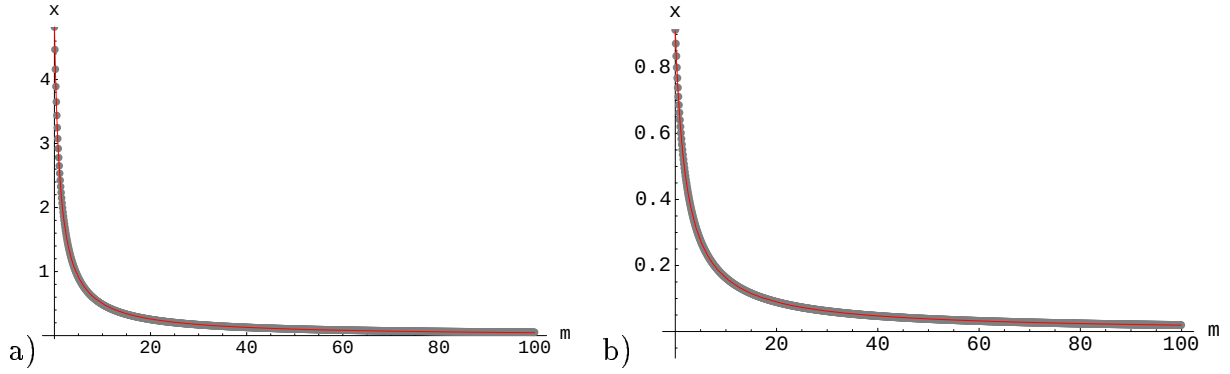
Trzeba jednak powiedzieć, że dopóki nie przeszkadza nam błąd pomiaru średniej wielkości ziarna na poziomie, przeciętnie, kilkudziesięciu procent, metoda Scherrera jest chyba najlepszą istniejącą, a również najprostszą i niezwykle elegancką. Z przedstawionych przykładów wynika jednak, że pomocna byłaby możliwość wyznaczenia z danych dyfrakcyjnych obu parametrów rozkładu wielkości ziaren: jego wartości średniej i dyspersji. I to nie tylko dla ograniczenia błędu pomiaru średniego rozmiaru ziaren ale głównie dla znalezienia rozrzutu ich wielkości.

2.3.8 Metoda $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$ wyznaczenia rozkładu wielkości ziaren z profilu proszkowej linii dyfrakcyjnej

Wielkość nazywana szerokością połówkową linii dyfrakcyjnej, $FWHM$ (*Full Width at Half Maximum*), jest bardzo chętnie stosowanym w krystalografii parametrem, głównie za sprawą łatwości jej pomiaru. W przypadku krystalicznych proszków składających się w ziaren o identycznych wielkościach istnieje prosta zależność pomiędzy szerokością połówkową a wielkością krystalitu, nazywana równaniem Scherrera, co opisano w paragrafach 2.3.2 i 2.3.4. W bardziej realistycznym przypadku proszków z rozrzutem wielkości ziaren pojedynczy parametr jakim jest $FWHM$ nie wystarczy do ustalenia obu parametrów rozkładu: jego wartości średniej²⁵ i dyspersji. Do znalezienia tych dwóch niewiadomych potrzebne są dwa równania - dlatego do wyznaczenia rozkładu wielkości ziaren użyjemy nie jednej a dwóch szerokości linii: w $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości (czyli $FW_{\frac{1}{5}}M$ i $FW_{\frac{4}{5}}M$). Teoretycznie najlepiej mierzyć szerokości linii tam gdzie różnią się najbardziej, czyli blisko wierzchołka i u podstawy linii. Z praktyki natomiast wiadomo, że niewiele punktów doświadczalnych wierzchołka i problemy z odcięciem tła u podstawy mogą powodować duże błędy pomiarowe szerokości linii. Użyte wartości $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ stanowią kompromis między teorią

²⁴Średni rozmiar ziarna jest jednym z parametrów rozkładu wielkości ziaren.

²⁵Jak pokazano w paragrafie 2.3.7 $FWHM$ nie wystarczy do dokładnego ustalenia nawet samej wartości średniej, bowiem równanie Scherrera zawodzi dla proszków z rozrzutem wielkości ziarna.



Rysunek 2.27: Numeryczne rozwiązania równania przestępnego (2.61) na szerokość profilu linii dyfrakcyjnej mierzoną na wysokości (a) $h = \frac{1}{5}$ oraz (b) $h = \frac{4}{5}$ maksimum tej linii. Ciągi rozwiązań wyznaczają zależność $x(m)$ (punkty na wykresach), którą można przybliżyć funkcją typu $x(m) = A + B \cdot \text{ctg}(C + D \cdot m)$ - (linie ciągłe).

a praktykę. Stwierdzono, że są one użyteczne zarówno dla dyfraktogramów wyliczonych numerycznie jak i zmierzonych doświadczalnie.

Podobnie jak w poprzednim paragrafie, wykorzystamy wyrażenie (2.53) na profil linii dyfrakcyjnej proszku z rozkładem wielkości ziaren w zmiennych R_0 i m . Potrzebujemy otrzymać dwa równania na szerokości linii: mierzone na $\frac{1}{5}$ oraz $\frac{4}{5}$ wysokości jej maksimum. Jest to praca identyczna do wykonanej poprzednio, kiedy otrzymaliśmy wyrażenie na szerokość linii w połowie jej wysokości (równanie Scherrera). Użyliśmy wtedy współczynnika h , który wyrażał ułamek wysokości linii i wynosił $\frac{1}{2}$. Tym razem położymy najpierw $h = \frac{1}{5}$ a potem $h = \frac{4}{5}$, zachowując wyprowadzenie od (2.57) do (2.61) bez żadnej zmiany. Numeryczne rozwiązanie równań (2.61) daje dwie krzywe $x(m)$ o nieznanej postaci analitycznej, które jednak możemy przybliżyć funkcjami *cotangens* otrzymując:

$$x_{h=1/5}(m) \cong -0.0081 + 0.0208 \cdot \text{ctg}(0.004238 + 0.003675 \cdot m) \quad (2.70)$$

$$x_{h=4/5}(m) \cong 0.001555 + 0.00884 \cdot \text{ctg}(0.00972 + 0.00453 \cdot m) \quad (2.71)$$

Powyższe krzywe $x(m)$, stanowiące rozwiązania równania (2.61) i ich dopasowania funkcją ctg pokazano, odpowiednio, na rys. 2.27 a i b. Pamiętając, że podstawiliśmy $x = qR_0$, znając rozwiązania $x_{1/5}(m)$ i $x_{4/5}(m)$ w postaci funkcji (2.70) i (2.71) oraz dysponując zmierzonymi szerokościami linii $FW\frac{1}{5}M$ i $FW\frac{4}{5}M$, możemy zapisać układ równań:

$$\begin{cases} x_{1/5}(m) = qR_0 \\ x_{4/5}(m) = qR_0 \end{cases} = \begin{cases} x_{1/5}(m) = \frac{1}{2} \cdot FW\frac{1}{5}M \cdot R_0 \\ x_{4/5}(m) = \frac{1}{2} \cdot FW\frac{4}{5}M \cdot R_0 \end{cases}, \quad (2.72)$$

którego dwie niewiadome R_0 i m można łatwo obliczyć metodą podstawiania. Następnie, korzystając z tożsamości (2.47) i (2.48), można przejść ze zmiennych (R_0, m) do $(\langle R \rangle, \sigma)$.

Wzory²⁶ na średni rozmiar ziarna w proszku i dyspersję GSD jako funkcję mierzalnych wielkości $FW_{\frac{1}{5}}M$ i $FW_{\frac{4}{5}}M$ proszkowej linii dyfrakcyjnej mają postać:

$$\begin{aligned}\langle R \rangle &= \frac{2BC}{FW_{\frac{4}{5}}M} \\ \sigma &= \frac{2B\sqrt{C}}{FW_{\frac{4}{5}}M},\end{aligned}\tag{2.73}$$

gdzie pomocnicze współczynniki A, B i C wynoszą:

$$\begin{aligned}A &= \arctg \left(277069 - 105723 \frac{FW_{\frac{1}{5}}M}{FW_{\frac{4}{5}}M} \right) \\ B &= 0.001555 + 0.00884 \cdot \ctg(0.002237 - 2101 \cdot A) \\ C &= -0.6515 - 463695 \cdot A\end{aligned}$$

Na rys. 2.28 przedstawiono przykłady oznaczeń rozkładu wielkości ziaren zaproponowaną metodą dla dyfraktogramów proszkowych wyliczonych teoretycznie (*ab initio*). Przedstawione dyfraktogramy zostały otrzymane metodami opisanymi w paragrafie 2.2.3 przy użyciu log-normalnego rozkładu wielkości ziaren. Na tak otrzymanym dyfraktogramie dokonano pomiaru szerokości linii (111) oraz (113) na $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ wysokości, użyto wzorów (2.73) otrzymując parametry $\langle R \rangle$ i σ . Następnie wykreślono na ich podstawie rozkład wielkości ziaren (2.49), widoczny po prawej stronie rys. 2.28 (czerwona krzywa) razem z log-normalnym rozkładem wielkości ziaren użytym podczas obliczania profili dyfrakcyjnych (czarna, urwana²⁷ krzywa). Z rys. 2.28 widać wyraźnie, że użyty w proponowanej metodzie wykładniczo-potęgowy rozkład wielkości ziaren, chociaż istotnie różni się w sensie matematycznym od rozkładu log-normalnego, dobrze oddaje jego charakter²⁸. W praktycznych

²⁶Przypomnienie: w części teoretycznej na dyfraktogramach operujemy wyłącznie w jednostkach wektora rozpraszania $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$. Szerokości linii dyfrakcyjnych $FW_{\frac{1}{5}}M$ i $FW_{\frac{4}{5}}M$ wyrażone są więc w q , czyli $\text{\AA}^{-1}$. Odpowiednio, wielkości związane z rozmiarami w przestrzeni prostej (np. $\langle R \rangle$ i σ) są wyrażone w $\text{\AA}$.

²⁷Jak powiedziano w paragrafie 2.2.3, maksymalny rozmiar ziarna przy obliczaniu profili dyfrakcyjnych proszków metodą '*ab initio*' podlega ograniczeniom. Dlatego otrzymany rozkład wielkości ziaren początkowo ma postać log-normalną lecz po przekroczeniu zadanego limitu rozmiaru, dalsze obliczenia są zaniechywane. Oznacza to, że powyżej tego limitu rozkład urywa się (jest zawsze zero).

²⁸Największą zaletą rozkładu wykładniczo-potęgowego, jest to, że istnieje analityczna postać całki profilu proszkowej linii dyfrakcyjnej (2.51), a dzięki temu - opisywana metoda wyznaczania rozkładu wielkości

zastosowaniach jest on z pewnością wystarczający. Trzeba natomiast powiedzieć, że każda ilościowa analiza profilu linii dyfrakcyjnej, włączając w to opisywaną metodę $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$, jest wrażliwa na wszelkie zniekształcenia linii, np. pochodzące od błędów ułożenia czy naprężeń sieci krystalicznej, co szerzej omówiono w “Uwagach praktycznych” dodatku A.1.

Przedstawione na rys. 2.28 porównanie jest - jak się wydaje - jedyną dostępną formą weryfikacji poprawności rozkładów wielkości ziaren otrzymywanych opisaną metodą. Alternatywne (głównie mikroskopowe) metody wyznaczania wielkości ziaren zawodzą dla obiektów tak małych jak kilka czy kilkadziesiąt nanometrów. Brak w literaturze wskazań co do metod charakteryzacji obiektów o rozmiarach większych niż skala atomowa (gdzie mamy np. EXAFS) lecz mniejszych od zdolności rozdzielczej metod mikroskopowych. Dyfrakcja rentgenowska z teorią uwzględniającą warunki brzegowe rozpraszania (dystrybucja kształtu nanokrystalów) pozwala na wypełnienie tej luki.

W Dodatku A.1 przedstawiono uzupełnienie opisaną metodę polegające na bezpośrednim wykorzystaniu parametrów funkcji Pearson7, otrzymywanych podczas dopasowywania linii dyfrakcyjnych tą właśnie krzywą w popularnych programach krystalograficznych.

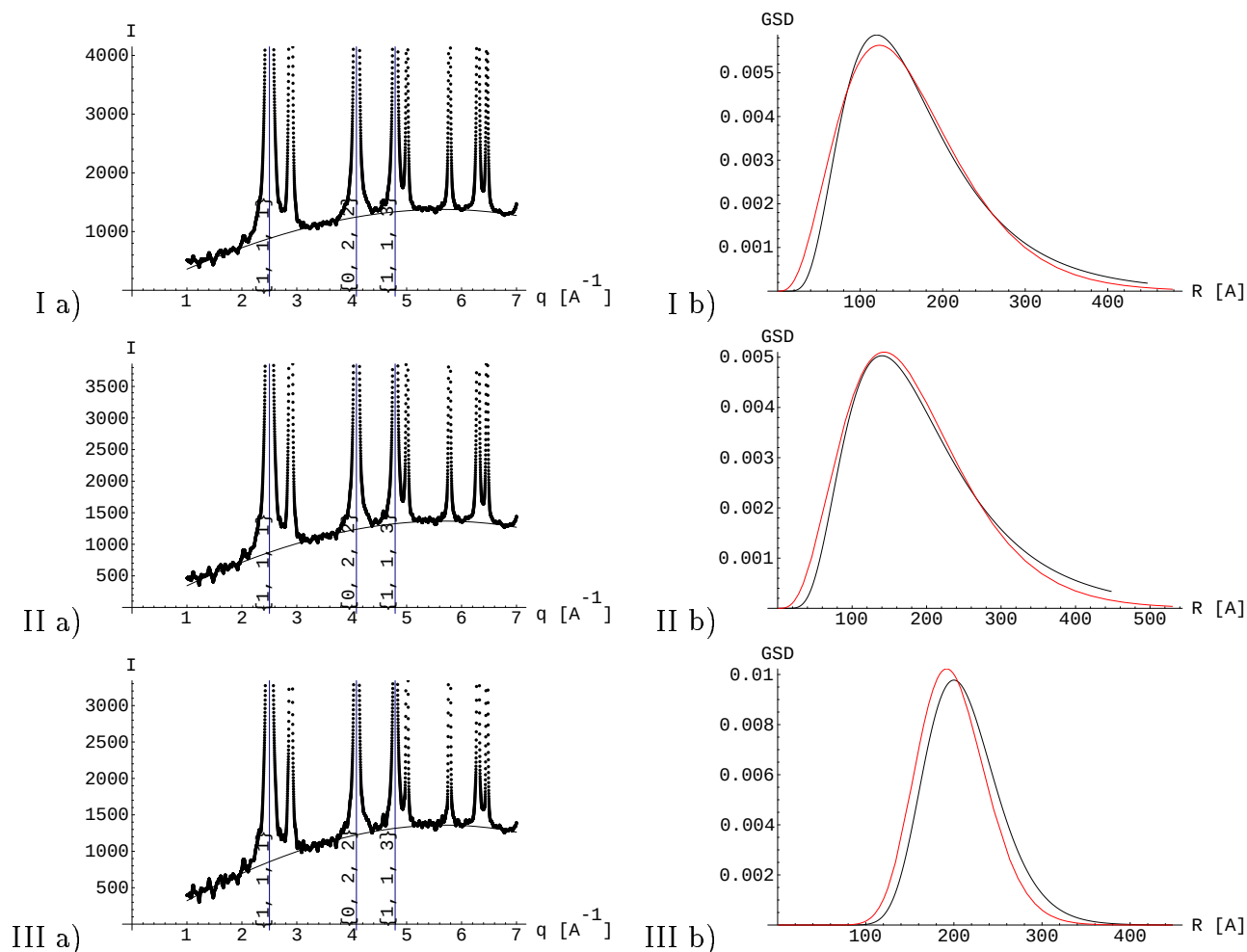
2.3.9 Prawo Poroda dla proszków polidispersyjnych

Rozważając w §2.3.5 przypadek proszków bez dyspersji rozmiarów stwierdziliśmy, że spełniają one prawo Poroda, czyli w pewnych obszarach profil ich linii dyfrakcyjnych maleje jak q^{-4} . Znając analityczną postać wyrażenia (2.53) na profil linii dyfrakcyjnej proszku z rozkładem rozmiarów ziaren (*Grain Size Distribution, GSD*) ustalimy jak zależy nachylenie profilu linii od szerokości tego rozkładu. W poprzedzających paragrafach powiedziano, że używany przez nas wykładniczo-potęgowy rozkład wielkości ziaren (§2.3.6) dobrze odzwierciedla charakter rozkładu log-normalnego, standardowo stosowanego do opisu rozrzutu wielkości. Pokażemy wyjątek od tej reguły wskazując jednocześnie sposób eksperymentalnego rozróżnienia możliwych form²⁹ *GSD*. Używane w tym paragrafie pojęcie nachylenia profilu linii dyfrakcyjnej p oznacza współczynnik nachylenia krzywej $I(q)$ w skali log-log, czyli wykładnik p krzywej $I(q) \sim q^p$ w skali liniowej. Dyskutowane własności nachylenia p mają zastosowanie głównie w odniesieniu do rozpraszania niskokątowego (*SAS*).

Przyjmijmy, że posiadamy proszek o wykładniczo-potęgowym rozkładzie wielkości ziaren (2.43). Profil jego linii dyfrakcyjnej dany jest przez (2.53). Wyrażenie to umożliwia wyznaczenie nachylenia p krzywej dyfrakcyjnej dla proszku w funkcji parametru m (będą-

ziaren.

²⁹Chodzi o formę rozkładu w sensie formuły matematycznej: log-normalny, Poissona, Maxwella, itd.



Rysunek 2.28: Przykłady zastosowania metody $FW_{\frac{1}{5}}^{\frac{1}{4}}M$ wyznaczania rozkładu wielkości ziaren. Stosowany w metodzie potęgowo-wykładniczy rozkład wielkości ziaren odtwarza rozkład log-normalny użyty podczas wyliczania dyfraktogramów *ab initio*.

I a, II a, III a - teoretyczne dyfraktogramy proszków SiC z log-normalnym rozkładem wielkości ziaren

I b, II b, III b - rozkłady wielkości ziaren:

- czarna, urwana linia - rozkład log-normalny użyty do obliczeń dyfraktogramów;
- czerwona linia - rozkład wykładniczo-potęgowy otrzymany w wyniku użycia metody $FW_{\frac{1}{5}}^{\frac{1}{4}}M$ w odniesieniu do linii dyfrakcyjnych I:(111), II:(111) i III:(113).

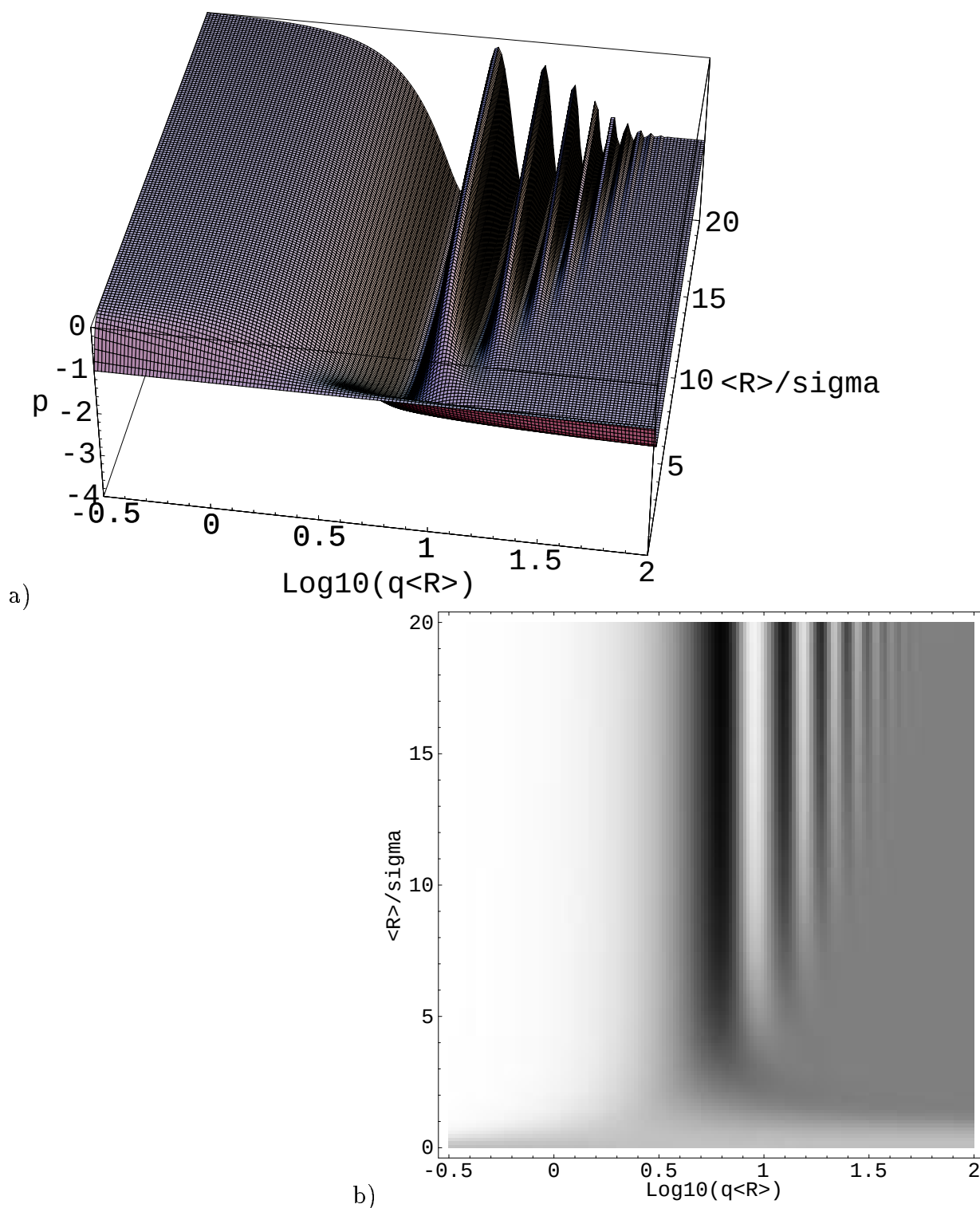
cego miarą względną szerokości GSD , por. §2.3.6):

$$p(x, m) = -2\sqrt{1+x^2} \frac{(1+x^2)^{\frac{m}{2}} [(m-2)(m-1)x^2+4] + [(m^2+m-1)x^2-4] \cos(m \arctan x) - 4mx \sin(m \arctan x)}{(1+x^2)^{\frac{1+m}{2}} [(m-2)(m-1)x^2+2] - 2(1+x^2)^{\frac{3}{2}} \cos((m-2) \arctan x) - 2(m-2)x(1+x^2) \sin((m-1) \arctan x)}, \quad (2.74)$$

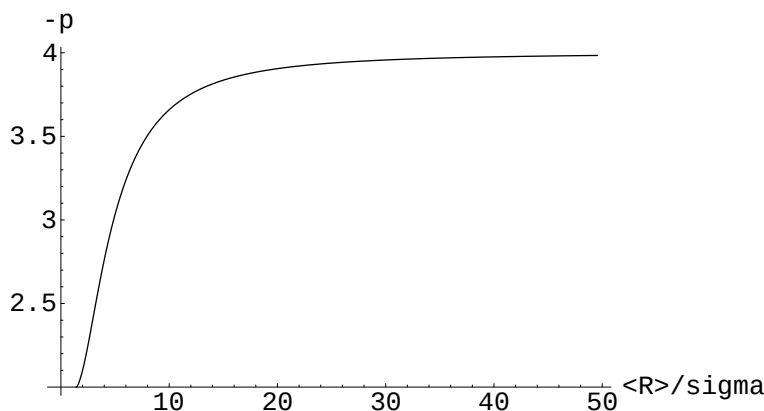
gdzie $x = qR_0$. Na rys. 2.29 wykreślono powyższą zależność w funkcji $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$, czyli “monodispersyjności” proszku (po przejściu od jednostek R_0, m do $\langle R \rangle, \sigma$). Dla dużych wartości $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ (ziarna niemal identycznych rozmiarów) widoczne są oscylacje nachylenia krzywej niskokątowej. W miarę zwiększania się rozrzutu rozmiarów ziaren znikają oscylacje wyższych rzędów i w końcu (dla $\frac{\langle R \rangle}{\sigma} < 5$) natężenie rozpraszania niskokątowego maleje monotonicznie. Jeżeli więc na doświadczalnej krzywej widoczne są periodyczne zmiany nachyleń, to na podstawie ich liczby można ocenić rozrzut rozmiarów ziaren proszku. Na rys. 2.29b widać też, że najszerszym GSD ($\frac{\langle R \rangle}{\sigma} < 4$) towarzyszy zmniejszone nachylenie krzywej niskokątowej (czarno-białe prążki przechodzą na dole rysunku w jednolicie szary kolor odpowiadający nachyleniu $p \cong -2$). Istotnie, prawo Poroda jest spełnione w przypadku rozkładu wykładniczo-potęgowego tylko dla dużych wartości $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$, czyli wąskich rozkładów, rys. 2.30. Proszki posiadające szerokie rozkłady mogą więc rozpraszać nawet jak $I \sim q^{-2}$.

Z drugiej strony krzywe niskokątowe dla proszków z log-normalnym GSD posiadają nachylenie $p = -4$ niezależnie od szerokości tego rozkładu, rys. 2.22e. Wynika z tego, że nachylenie krzywej niskokątowej zależy od postaci rozkładu wielkości ziaren, może więc być wskazaniem z jaką jego formą mamy do czynienia. Często otrzymywany wynik $p = -4$ może wskazywać na rozkład log-normalny jako najpowszechniejszy w materiałach polikrystalicznych. Jest to niesprzeczne z intuicją i fizyką statystyczną (np. Kołmogorow wykazał [45], że wszelkie procesy związane z rozdrabnianiem (mieleniem) prowadzą do rozkładu log-normalnego). Otrzymanie wartości $p = -2$ wskazywałoby na rozkład potęgowo-wykładniczy.

Warto wspomnieć jeszcze o konkurencyjnej interpretacji nachylenia wysokokątowego odcinka krzywej SAS , wiążącej to nachylenie z wymiarem fraktalnym powierzchni rozpraszających drobin: $D_s = 6 - (-p)$ [46]. Nierówność powierzchni drobin jest w gruncie rzeczy substytutem rozkładu ich wielkości. Innymi słowy, można mówić albo o chropowatości powierzchni drobin o identycznych rozmiarach albo, równoważnie, o rozrzucie rozmiarów drobin o idealnie gładkich powierzchniach. Wybór interpretacji zależy od natury materiału rozpraszającego. W przypadku nanokryształu trudno oczekiwać chropowatości



Rysunek 2.29: (a) Nachylenie krzywej niskokątowej p dla proszku o potęgowo-wykładniczym rozkładzie wielkości ziaren (GSD). (b) Rysunek (a) zrzutowany na płaszczyznę (kolory: $p = 0$:biały, -4 :czarny, -2 :szary) pokazuje, że liczba obserwowanych oscylacji nachylenia krzywej SAS zależy od względnej szerokości GSD . Pierwsze zboczne q^{-4} odpowiada $\text{Log}_{10}(q < R >) = \text{Log}_{10}(2\pi) \approx 0.798$.



Rysunek 2.30: Zależność największego nachylenia obserwowanego na krzywej *SAS* dla proszku o potęgowo-wykładniczym rozkładzie wielkości ziaren w funkcji odwrotności względnej szerokości tego rozkładu $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$. Proszki o niewielkim rozrzucie rozmiarów ziaren (duże wartości $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$) spełniają prawo Poroda ($p = -4$), dla szerokich rozkładów (małe wartości $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$) nachylenia są mniejsze ($-p \in (2 \div 4)$).

powierzchni, skoro jego ścianę powierzchniową buduje niewiele atomów, zaś kryształy mają z natury powierzchnie atomowo gładkie. Nie ma sprzeczności między obiema interpretacjami.

2.4 Podsumowanie rozdziału

- Podano szczegółowy opis obliczeń *ab initio* dyfraktogramów polikryształów nanometrowych. Na uwagę zasługuje fakt, że przedstawione techniki pozwalają na całkowicie ścisłe obliczenia dla ziaren wielkości setek Å, uwzględniające rozkład ich wielkości oraz obecność błędów ułożenia w strukturach najgęstszego upakowania.
- Wykazano, że wykorzystując fakt periodyczności sieci krystalicznej rozpraszających drobin (np. nanokryształów), wzór Debye'a można rozdzielić się na dwie części: strukturalną i mikrostrukturalną. Jest to formalne potwierdzenie intuicyjnego spostrzeżenia, że obserwowany dyfraktogram proszkowy jest splotem położeń (część strukturalna) i profili (część mikrostrukturalna) linii dyfrakcyjnych.
- Podano analityczne wzory na profil linii dyfrakcyjnej dla trzech mikrostruktur proszków: z ziarnami w formie graniastosłupa, kulistymi i ziarnami kulistymi z rozkładem wielkości ziaren. Wyprowadzone wyrażenia składają się wyłącznie

z funkcji elementarnych i nie zawierają żadnych przybliżeń.

- Wyprowadzono równania i określono stałe Scherrera dla znalezionych profili linii dyfrakcyjnych. W przypadku proszku z rozkładem wielkości ziaren **podano zależność wartości stałej Scherrera od względnej szerokości tego rozkładu i określono granice stosowalności metody Scherrera.**
- Wobec ograniczonej stosowalności (nieliniowości) równania Scherrera dla proszków polidispersyjnych, **opracowano nową metodę wyznaczania rozkładu wielkości ziaren.** Na podstawie szerokości linii dyfrakcyjnej mierzonej w dwóch miejscach: w $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości pozwala ona na podanie pełnego rozkładu wielkości ziaren.
- **Podano analityczny wzór na nachylenie krzywej rozpraszania niskokątowego (*SAS*) w funkcji parametrów rozkładu wielkości ziaren rozpraszającego proszku.**

Elementy wyróżnione pogrubioną czcionką stanowią oryginalny wkład tej pracy i - według najlepszej wiedzy autora - nie były wcześniej publikowane.

Podane w rozdziale 2.3 wzory i metody zostaną użyte w rozdziale 3 do analizy danych doświadczalnych zebranych dla nanokryształów *SiC*, *GaN* i *diamentu*. Jednak ich stosowalność nie ogranicza się do polikryształów nanometrowych: są prawdziwe w ramach założeń kinematycznej teorii dyfrakcji, czyli nawet dla proszków o ziarnach mikronowych.

Rozdział 3

Badania mikrostruktury nanokryształów

Nanokryształy, będąc obiektami o granicznie małych rozmiarach, sprowadzają wpływ innych, poza rozmiarem, czynników kształtujących profil linii dyfrakcyjnej do minimum. Umożliwia to bardzo dokładne badania mikrostruktury odsłaniające szczegóły niemożliwe do opisanego przy pomocy grubych przybliżeń, wówczas, gdy inne niż strukturalne czynniki silnie wpływają na kształt refleksów.

Metoda Warrena-Averbacha jest standardową procedurą wyznaczania średniego rozmiaru kryształitów i rozkładu ich wielkości. Jest ona oparta na furierowskiej analizie profilu linii dyfrakcyjnej. Na podstawie informacji zawartych w części teoretycznej pracy pokażemy, że - podobnie jak równanie Scherrera - pracuje ona dobrze tylko dla proszków monodispersyjnych, a więc zakres jej praktycznych zastosowań jest wąski. Ponadto - wbrew dość rozpowszechnionej opinii - nie wyznacza ona bezpośrednio rozkładu wielkości ziaren proszku¹. Paragraf 3.1 niniejszego rozdziału stanowi zarazem ilościową interpretację wielkości otrzymywanych z analizy Warrena-Averbacha i uzasadnienie porzucenia przez nas tej techniki w badaniach mikrostruktury nanoproszków.

Trzeba jasno powiedzieć, że rezygnacja z klasycznej metody Warrena-Averbacha nie jest spowodowana żadnymi szczególnymi własnościami fizycznymi nanokryształów, nieobecnymi w kryształach większych a mającymi wpływ na zjawisko dyfrakcji, których to własności metoda nie uwzględnia. Przeciwnie, wyliczany na jej podstawie rozmiar jest

¹Otrzymywany w metodzie Warrena-Averbacha *rozkład długości kolumn* komórek elementarnych, poza szczególnymi przypadkami, niezwykle trudno jest przeprowadzić w rozkład wielkości ziaren [47]. Oba te rozkłady są jednak często utożsamiane, nawet w poważnych opracowaniach, np. [40, str.652], podczas gdy w oryginalnej pracy [4] o rozkładzie wielkości ziaren nie ma mowy.

równie dokładny dla wszystkich polikrystałów: zarówno nano- jak i mikrometrowych. Problem polega na tym, że *nie jest to rozmiar średni*². W nanokryształach łatwo to dostrzec po poddaniu dyfraktogramów teoretycznych obliczonych *ab initio* klasycznej analizie mikrostrukturalnej.

W kolejnym paragrafie przedstawiono użycie metod *ab initio* do określania mikrostruktury i jednowymiarowego nieuporządkowania w nanoproszkach *SiC*, w oparciu o prezentowane w części teoretycznej zmodyfikowane równanie Debye’a oraz algorytmy genetyczne.

Jak powiedziano, klasyczne metody analizy danych rentgenowskich używane w badaniach mikrostruktury są nieskuteczne w przypadku nanokrystałów. Celem niniejszej pracy było stworzenie takiego opisu dyfrakcji, który wprowadza parametry rozkładu wielkości ziaren proszku *explicite* do wyrażen na natężenie ugiętego promieniowania rentgenowskiego (rozdział 2.3). Wzory na profil linii dyfrakcyjnej wyprowadzone w ramach tej pracy pozwoliły na opracowanie (§2.3.8) wygodnej i prostej metody “ $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$ ” wyznaczania pełnego rozkładu wielkości ziaren na podstawie pomiaru szerokości linii dyfrakcyjnych na $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ ich wysokości.

Metoda “ $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$ ” została wykorzystana do wykonania dużej liczby oznaczeń rozkładu wielkości ziaren nanoproszków *SiC* i *diamentu* syntezowanych różnymi technikami. Zbadano korelacje pomiędzy metodą otrzymywania materiału a postacią rozkładu wielkości ziaren. Doświadczalne wyznaczenie rozrzutu rozmiarów ziaren dla statystycznie istotnej liczby próbek, w połączeniu z prezentowaną wcześniej analizą stosowalności tradycyjnych metod badań mikrostruktury do proszków polidispersyjnych, służy ocenie przydatności tych metod w praktyce.

Pomiary rozpraszania niskokątowego nanokrystałów są techniką komplementarną do badania profili refleksów bragowskich. Są one głównym źródłem informacji o fraktalnej mikrostrukturze nanoproszków. Ustalono wartość masowego wymiaru fraktalnego oraz zbadano proces degeneracji (łamania) fraktala w czasie wysokociśnieniowego zagęszczania proszków *SiC* i *diamentu*.

Ostatnim doświadczeniem opisanym w niniejszym rozdziale jest wysokociśnieniowa przemiana strukturalna nanokrystałów *GaN* polegająca na tworzeniu się błędów ułożenia. Zaproponowano prosty mechanizm relaksacji naprężeń polegający na losowych przesunięciach warstw (0001) kryształu. Symulacja takiego procesu relaksacji połączona z obliczeniami *ab initio* dyfraktogramów pozwala zrekonstruować obserwowane doświadczalnie linie

²W paragrafie 3.1 pokażemy, że zamiast momentu statystycznego rzędu 1 (czyli wartości średniej) rozkładu wielkości ziaren, metoda Warrena-Averbacha wyznacza moment rzędu -1 nie mający fizycznej interpretacji.

dyfrakcyjne o asymetrycznych i złożonych profilach, a co za tym idzie - ilościowo opisać przemianę strukturalną.

Zebrany materiał doświadczalny został pomyślany przede wszystkim jako ilustracja podanego w części teoretycznej opisu dyfrakcji proszkowej uwzględniającego “najważniejszy z defektów” kryształu: jego brzeg. Rozdział ten stanowi jednocześnie przegląd informacji o mikrostrukturze nanokrystalicznych proszków *SiC*, *diamentu* i *GaN* oraz jej przemian pod wpływem wysokiego ciśnienia.

3.1 Dyskusja metody Warrena-Averbacha

W badaniach mikrostruktury proszków krystalicznych standardem oznaczania rozmiaru i rozkładu wielkości kryształitów³ jest metoda Warrena-Averbacha (W-A). W oparciu o twierdzenie mówiące, że *profil linii dyfrakcyjnej jest transformatą furierowską dystrybucji kształtu kryształitu*, można powiedzieć, że metoda W-A jest w istocie analizą techniczną dystrybucji kształtu kryształu. W niniejszym paragrafie przedyskutowano wielkości otrzymywane metodą W-A w świetle informacji zawartych w części teoretycznej pracy.

Dyskusję metody Warrena-Averbacha rozpoczniemy od krótkiego przypomnienia jej istoty.

3.1.1 Oryginalna teoria

W 1950 roku Warren i Averbach przedstawili metodę wyznaczania średniego rozmiaru kryształitów oraz rozkładu ich wielkości na podstawie kształtu maksimum dyfrakcyjnych [48]. Istota tej metody jest następująca: wybrane maksimum dyfrakcyjne typu (00 l), po niezbędnych korektach (odjęcie tła, korekty na poszerzenie instrumentalne, itp.) rozwija się w szereg cosinusów w zakresie obejmującym oba jego ramiona do miejsc, gdzie natężenie znika, rys. 3.1. Początek układu współrzędnych oraz wierzchołek maksimum umieszcza się w środku tego zakresu (rys. 3.1b). Współczynniki rozwinięcia A_n dane są przez:

$$A_n = \frac{1}{2N+1} \sum_{k=-N}^N I_k \cos\left(\frac{2\pi kn}{2N+1}\right), \quad (3.1)$$

$$\Delta r = \frac{2\pi}{\Delta q},$$

³Metoda Warrena-Averbacha umożliwia również badanie naprężeń sieci krystalicznej na podstawie asymetrii linii dyfrakcyjnej. Część naprężeniowa tej teorii nie będzie tutaj dyskutowana.

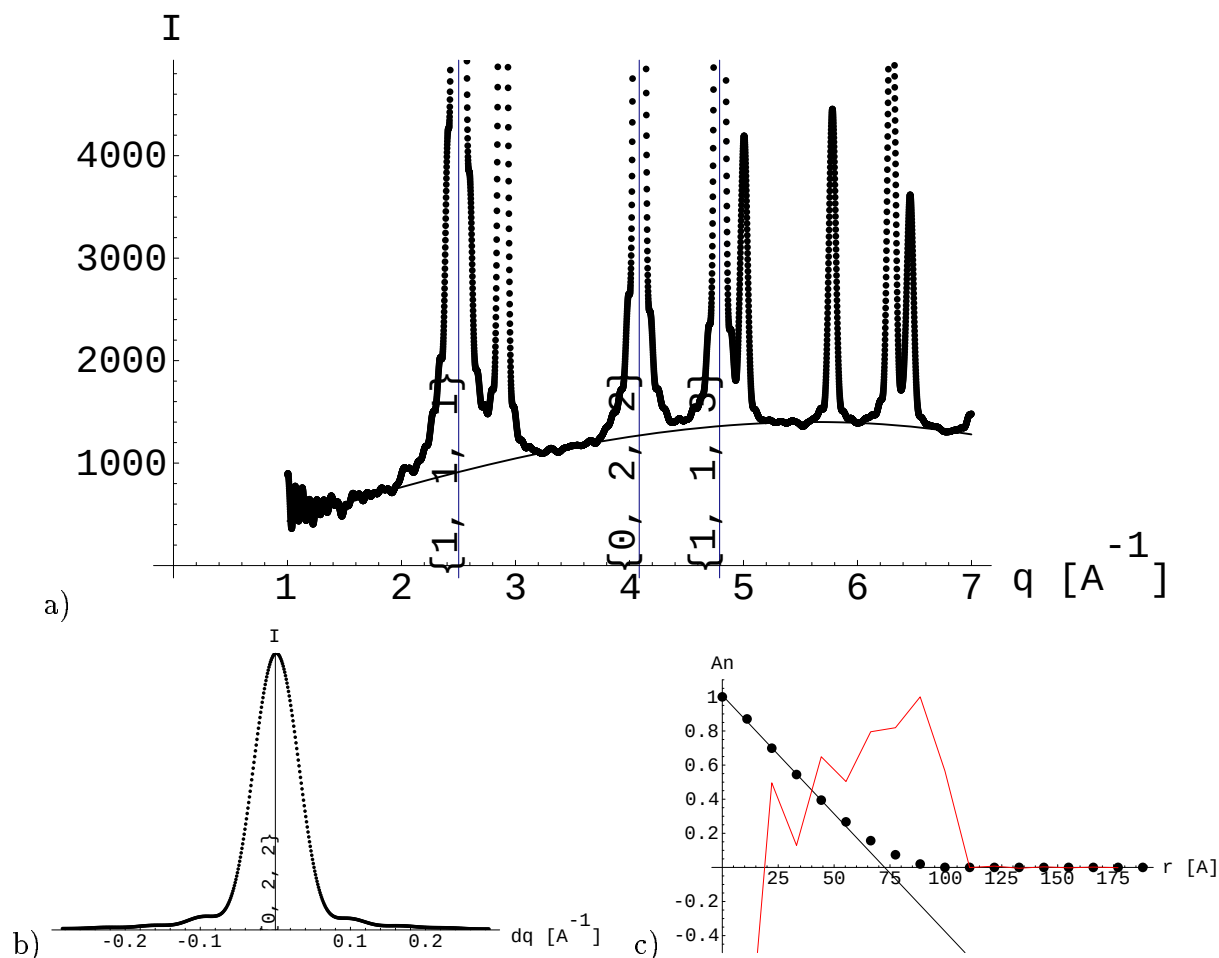
gdzie I_k jest ciągiem $2N + 1$ punktów pomiarowych tworzących badany refleks w funkcji wektora rozpraszania q (I_0 jest natężeniem w maksimum linii, rys. 3.1b); Δq jest całkowitą szerokością analizowanego refleksu; $n \cdot \Delta r$ określa odległość w przestrzeni prostej odpowiadającą współczynnikowi A_n . Otrzymane z rozwinięcia (3.1) wartości współczynników A_n układają się na szybko malejącej krzywej (rys. 3.1c). Według [40] jej początkowe nachylenie ekstrapolowane aż do przecięcia z osią X wyznacza średnią długość $\langle L \rangle$ kolumn złożonych z komórek elementarnych kryształu ułożonych jedna za drugą (rys. 3.2a) w kierunku $(00l)$. Średnia $\langle L \rangle$ jest średnią ważoną, której waga jest równa objętości kolumny, gdyż natężenie promieniowania jest proporcjonalne do objętości materiału rozpraszającego. Wielkość $\langle L \rangle$ opisuje *długość* kolumny komórek elementarnych (a nie *liczbę* komórek elementarnych) i jest liczona w Å.

Druga pochodna krzywej tworzonej przez współczynniki rozwinięcia A_n jest rozkładem długości kolumn komórek elementarnych ($CLD(L)$, *Column Length Distribution*), również z wagą proporcjonalną do objętości każdej kolumny:

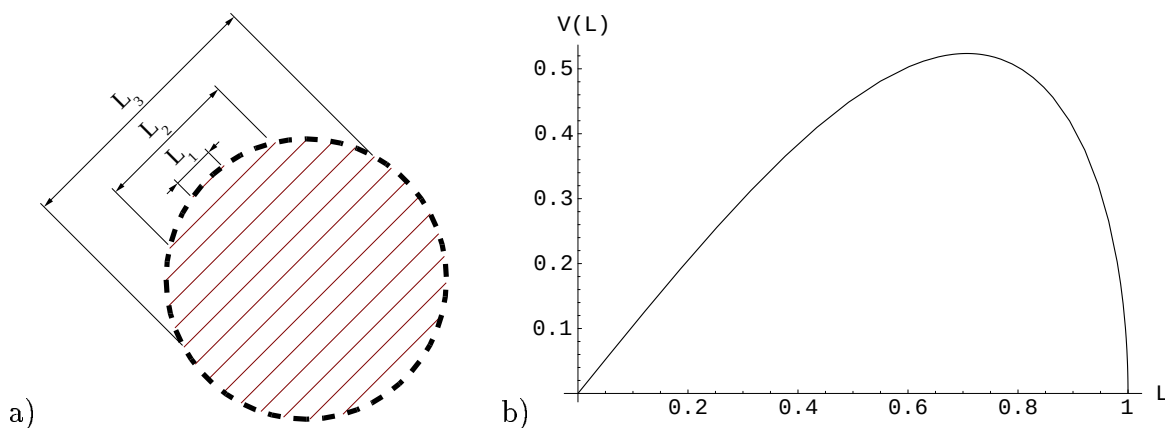
$$-\frac{d^2 A_n}{dn^2} \simeq CLD(L), \quad (3.2)$$

Rozkład wyraża więc *ułamek objętości* kryształu przypadający na kolumny o różnych długościach, a nie *liczbę* kolumn (rys. 3.2b). Według [4, str.273-275] metodę Warrena-Averbacha stosowaną początkowo do refleksów z grupy $(00l)$ można używać dla dowolnego refleksu dyfraktogramu proszkowego. Zarówno rozkład długości kolumn komórek elementarnych jak i jego wartość średnia $\langle L \rangle$ odnosi się zawsze do konkretnego kierunku krystalograficznego, zdefiniowanego przez indeks refleksu (hkl) , którego dotyczy analiza. Profil (szerokość) linii (hkl) odnosi się więc do rozmiaru (szerokości) kryształu w kierunku $[hkl]$ w przestrzeni prostej. “Kierunkowość” metody W-A powoduje, że zastosowana do różnych refleksów kryształów o silnej anizotropii kształtu daje różne wyniki dla każdego z kierunków.

Na rys. 3.1 przedstawiono przykład analizy Warrena-Averbacha przeprowadzonej na podstawie dyfraktogramu “idealnego” ziarna w kształcie kuli o średnicy 100Å , bez dyspersji rozmiaru, obliczonego numerycznie (*ab initio*), nie zawierającego z definicji poszerzeń, przesunięć lub asymetrii pochodzących od układu eksperymentalnego. Z porównania kształtu rozkładu długości kolumn z rys. 3.2b i takiego samego rozkładu otrzymanego metodą W-A z analizy dyfraktogramu obliczonego *ab initio* (rys. 3.1c, czerwona łamana linia) widać, że mają one zbliżony charakter. Wyliczona z analizy W-A średnia długość kolumny w kryształcie $\langle L \rangle$ dla testowego dyfraktogramu (rys. 3.1) wynosi 72.6Å . Nie jest to roz-



Rysunek 3.1: Analiza wielkości kryształitów metodą Warrena-Averbacha. a) Obliczony *ab initio* dyfraktogram (ziarno *SiC* o średnicy $100\text{\AA}$ bez dyspersji rozmiaru). b) Skorygowany profil linii dyfrakcyjnej *SiC*(022) przedstawiony w funkcji odległości od środka linii, dq . c) Współczynniki szeregu cosinusów, A_n (kropkowana krzywa), powstałego z rozwinięcia profilu (b) niosą dwie informacje: średnią długość kolumny w kryształ (z ekstrapolacji początkowego nachylenia A_n , tutaj: $72.6\text{\AA}$) oraz rozkład długości kolumn (druga pochodna A_n , traktowanego jak funkcja ciągła, wzięta z minusem, tutaj: czerwona łamana linia).



Rysunek 3.2: (a) Wielkością wyznaczaną w metodzie Warrena-Averbacha jest średnia (ważona) długość kolumn $\langle L \rangle$ komórek elementarnych w kryształ. (b) Ułamek objętości zajmowany przez kolumny o długości L w kryształ kulistym o jednostkowej średnicy.

miar ziarna ale średnia długość kolumny komórek elementarnych. Zazwyczaj interesujący jest jednak właśnie rozmiar, lecz aby go na podstawie $\langle L \rangle$ obliczyć trzeba znać kształt ziarna. Kształt kryształitu najczęściej nie jest z góry znany i często przyjmuje się, że jest kulisty. W takim wypadku średnia długość kolumny $\langle L \rangle$ odpowiada wysokości walca o objętości równej objętości naszego ziarna i podstawie równej wielkiemu kołu naszego ziarna. Trzymając się oznaczeń, w których R jest rozmiarem, a więc tutaj średnicą (nie promieniem!) ziarna piszemy:

$$\langle L \rangle = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{R}{2}\right)^3}{\pi \left(\frac{R}{2}\right)^2} = \frac{4}{3} \frac{R}{2} = \frac{2}{3}R, \quad (3.3)$$

skąd rozmiar ziarna:

$$R = \frac{3}{2} \langle L \rangle \quad (3.4)$$

Tak więc otrzymaną z analizy W-A średnią długość kolumny należy pomnożyć przez $\frac{3}{2}$ aby uzyskać rozmiar ziarna. W tym testowym przypadku $R = \frac{3}{2} \langle L \rangle = \frac{3}{2} 72.6 = 108.9 \text{Å}$.

Pomimo że analizowane dane pochodziły z obliczeń numerycznych wykonanych dla proszku bez dyspersji rozmiarów, były wolne od szumu i próbkowane z krokiem 0.01Å^{-1} , **wynik obarczony jest 10% błędem**. Powstaje pytanie, czy rozmiar kryształitu obliczany ze średniej długości kolumn $\langle L \rangle$ jest rozmiarem *średnim* $\langle R \rangle$ ziarna w proszku? Zanim odpowiemy na to pytanie, spróbujemy zinterpretować sens analizy W-A w świetle informacji zawartych w rozdziale 2.3.

3.1.2 Interpretacja wielkości otrzymywanych z analizy Warrena-Averbacha

Wiedząc z rozdziału 2.3, że profil proszkowej linii dyfrakcyjnej jest transformatą furierowską dystrybucji kształtu rozpraszającego kryształu łatwo zauważyć, że analiza danych dyfrakcyjnych metodą Warrena-Averbacha, polegająca na wykonaniu cosinusowej transformaty Fouriera przeprowadza analizowaną linię dyfrakcyjną z powrotem w dystrybucję kształtu ziarna (por. kropkowaną linię rozwinięcia w szereg cosinusów z rys. 3.1c i 2.20a). Korzystając z metody W-A wyznacza się najpierw pochodną dystrybucji kształtu w punkcie $r = 0$, będącą współczynnikiem kierunkowym a prostej używanej potem do ekstrapolacji rozmiaru ziarna. Rozwiązanie równania tej prostej wyznacza miejsce jej przecięcia z osią X (rys. 3.1c) i, według [40], średnią długość kolumny komórek elementarnych w kryształach.

Należy podkreślić, że średnia długość kolumny komórek elementarnych otrzymywana z doświadczalnych danych dyfrakcyjnych metodą W-A jest uśredniona podwójnie. Raz, bo w każdym kryształach mamy zbiór kolumn różnych długości; dwa, bo mamy w proszku mieszaninę kryształów o różnych rozmiarach. Jeśli porównać kryształy do ziemniaków a kolumny do frytek, to średnia długość frytek otrzymanych z jednego ziemniaka jest pierwszym stopniem uśrednienia, a średnia frytka zrobiona z wielu ziemniaków o różnych wielkościach - drugim.

Prześledzimy wyniki procedury W-A zastosowanej do kilku typów proszków, wyprowadzając relacje pomiędzy długością kolumny (*frytki*) a rozmiarem ziarna (*ziemniaka*) dla kilku rodzajów proszków. Najpierw zajmiemy się proszkiem bez rozrzutu rozmiarów ziaren, potem przejdziemy do bardziej realnych układów z niezerową dyspersją rozkładu wielkości ziaren.

Rozmiar ziarna w proszku monodispersyjnym

Przyjmując, że mamy do czynienia z kryształami objętościowymi (por. §2.3.3), można użyć jawnej postaci dystrybucji kształtu kuli $SD(r; R)$ danej wzorem (2.5) i zapisać współczynnik kierunkowy prostej ekstrapolującej średnią długość kolumn w metodzie Warrena-Averbacha jako:

$$a = \left. \frac{d}{dr} SD(r; R) \right|_{r=0} = \left. \frac{d}{dr} \frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3} \right|_{r=0} = \left. \frac{3(r^2 - R^2)}{2R^3} \right|_{r=0} = -\frac{3}{2R}, \quad (3.5)$$

gdzie R jest rzeczywistym, poszukiwanym rozmiarem ziarna. W tej sytuacji równanie prostej ekstrapolującej jest postaci:

$$f(r) = -\frac{3}{2R}r + 1, \quad (3.6)$$

gdyż dystrybucja kształtu w $r = 0$ wynosi 1. Miejsce zerowe prostej, czyli średnia długość kolumny $\langle L \rangle$ otrzymywana z metody W-A wynosi:

$$\langle L \rangle = -\frac{1}{a} = \frac{2}{3}R \quad (3.7)$$

Otrzymaliśmy więc wynik identyczny jak w oryginalnej teorii. W celu obliczenia średniej długości kolumny $\langle L \rangle$ dla bardziej realnych układów - proszków z rozrzutem wielkości ziaren - wymagane jest uśrednienie dystrybucji kształtu ziarna po rozmiarach wszystkich ziaren obecnych w proszku.

Rozmiar ziarna w proszku polidispersyjnym

Poprzednio pokazaliśmy, że dla proszku o jednym wymiarze ziarna istnieje liniowa relacja pomiędzy rozmiarem ziarna a długością kolumny komórek elementarnych wyznaczaną metodą Warrena-Averbacha, co stanowi podstawę jej działania. Sprawdźmy teraz postać tej samej relacji dla proszków złożonych z kulistych ziaren z rozrzutem rozmiarów. Procedury Warrena-Averbacha użyjemy w odniesieniu do dystrybucji kształtu uśrednionej po rozmiarach wszystkich krystalitów w proszku $\langle SD \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= -\frac{1}{a} = -\frac{1}{\left. \frac{d}{dr} \langle SD \rangle \right|_{r=0}} = -\frac{1}{\left. \frac{d}{dr} \int_0^\infty GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) \cdot SD(r; R) dR \right|_{r=0}} \\ &= -\frac{1}{\int_0^\infty GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) \cdot \left. \frac{d}{dr} SD(r; R) \right|_{r=0} dR} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Pochodna dystrybucji kształtu w zerze ma postać $\frac{d}{dr} SD(r; R) = -\frac{A}{R}$, gdzie A jest stałą zależną od kształtu ziarna, np. $A = \frac{3}{2}$ dla kryształów kulistych czy $A = 1$ dla kryształów w formie graniastoslupa. Stąd:

$$\langle L \rangle = \frac{1}{A \cdot \int_0^\infty GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) \cdot R^{-1} dR} = \frac{1}{A \cdot \langle R^{-1} \rangle} \quad (3.9)$$

Tak więc średnia długość kolumny komórek elementarnych otrzymywana z analizy W-A jest proporcjonalna do odwrotności momentu statystycznego rzędu -1 rozkładu wielkości ziaren $\langle R^{-1} \rangle$. Przeciwnie do momentu rzędu 1 , który jest wartością średnią rozkładu $\langle R \rangle$ (czyli średnim rozmiarem ziarna), moment $\langle R^{-1} \rangle$ nie jest stowarzyszony z żadną fizycznie interpretowalną wielkością. Założenie teorii W-A o liniowej relacji pomiędzy średnią długością kolumny $\langle L \rangle$ a średnim rozmiarem ziarna $\langle R \rangle$ jest więc spełnione tylko w szczególnym przypadku, o ile zachowana jest równość:

$$\frac{1}{\langle R^{-1} \rangle} = \langle R \rangle \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{\int_0^\infty GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) \cdot R^{-1} dR} = \int_0^\infty GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) \cdot R dR \quad (3.11)$$

Jest to prawda wtedy i tylko wtedy, gdy:

$$GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) = \delta(R - \langle R \rangle) \Rightarrow \sigma = 0, \quad (3.12)$$

czyli gdy rozkład wielkości ziaren ma postać delty Dirac'a. Wtedy całki po obu stronach równania znikają i otrzymujemy tożsamość $\frac{1}{R^{-1}} = R$. Innymi słowy **metoda Warrena-Averbacha działa poprawnie tylko pod warunkiem braku rozrzutu wielkości krystalitów** w proszku ($\sigma = 0$). Jednak rzeczywiste proszki zawsze posiadają pewną dyspersję rozmiarów ziaren. Postaramy się określić wpływ dyspersji na możliwe błędy na przykładzie wykładniczo-potęgowego i log-normalnego rozkładu wielkości ziaren.

Średni rozmiar ziarna w proszku o wykładniczo-potęgowym rozkładzie wielkości ziaren

W celu wyprowadzenia relacji pomiędzy średnim rozmiarem ziarna a średnią długością kolumny komórek elementarnych wyznaczaną metodą Warrena-Averbacha, scałkujemy dystrybucję kształtu kuli (2.5) z wykładniczo-potęgowym rozkładem wielkości ziaren (2.43) i znajdziemy pochodną tej całki dla r bliskich zera. Całka wynosi:

$$\begin{aligned} \langle SD \rangle (r \approx 0; R_0, m) &= \int_0^\infty \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)} R^m e_0^{-R/R_0} \cdot \frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3} dR \\ &= 1 + \frac{r^3 \Gamma(m-2) - 3r R_0^2 \Gamma(m)}{2R_0^3 \Gamma(m+1)}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

gdzie m i R_0 są parametrami wykładniczo-potęgowego rozkładu wielkości ziaren. Jest to dystrybucja kształtu średniego ziarna proszku dla $r \approx 0$. Podobnie jak poprzednio obliczymy pochodną tej dystrybucji, stanowiącą współczynnik kierunkowy prostej, używanej w metodzie W-A do ekstrapolacji średniego rozmiaru ziarna:

$$a = \frac{d}{dr} \langle SD \rangle (r \approx 0, R_0, m) \Big|_{r=0} = \frac{3(r^2 \Gamma(m-2) - R_0^2 \Gamma(m))}{2R_0^3 \Gamma(m+1)} \Big|_{r=0} = -\frac{3}{2mR_0}, \quad (3.14)$$

skąd średnia długość kolumny wyznaczonej z analizy W-A jest (po podstawieniu (2.47) i (2.48)):

$$\langle L \rangle = -\frac{1}{a} = \frac{2mR_0}{3} = \frac{2}{3} \frac{\langle R \rangle^2 - \sigma^2}{\langle R \rangle}, \quad (3.15)$$

Średni rozmiar ziarna wynosi:

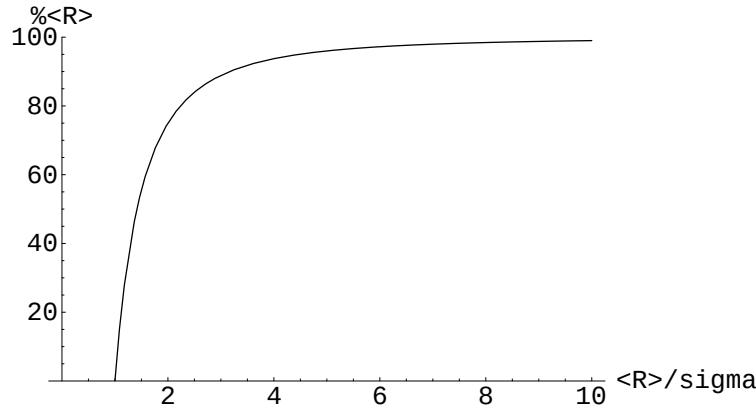
$$\langle R \rangle = \frac{3}{4} \langle L \rangle + \sqrt{\frac{9}{16} \langle L \rangle^2 + \sigma^2} \quad (3.16)$$

Jak widać średnia długość kolumny (3.15) dla proszków z rozkładem wielkości ziaren zależy od dyspersji tego rozkładu. Dla dyspersji wyraźnie mniejszych od $\langle R \rangle$ zależność ta jest słaba z powodu drugiej potęgi przy obu zmiennych. W granicy $\sigma \rightarrow 0$ wyrażenie (3.15) redukuje się do postaci odpowiadającej proszkowi bez dyspersji rozmiarów ziaren (3.7). Oznacza to, że **metoda Warrena-Averbacha poprawnie funkcjonuje dla proszków z nieznaczną dyspersją rozmiarów**, co pokazano na rys. 3.3. W praktyce doświadczalnej mamy często do czynienia z większymi dyspersjami. Rozrzut wielkości ziaren zawsze obecny w rzeczywistych proszkach może być przyczyną znacznych rozbieżności wyników otrzymywanych metodą W-A i technikami mikroskopowymi. Dla upewnienia się, że wyniki analizy W-A zależą od szerokości rozkładu wielkości ziaren proszku nie tylko dla rozkładu wykładniczo-potęgowego, sprawdzony zostanie jeszcze przypadek najpowszechniej występującego rozkładu log-normalnego.

Średni rozmiar ziarna w proszku o log-normalnym rozkładzie wielkości ziaren

Dystrybucja kształtu odpowiadająca uśrednionemu ziarnu w proszku o log-normalnym rozkładzie wielkości ziaren dla r bliskich zera wynosi:

$$\langle SD \rangle (r \approx 0; R_o, \sigma_o) = \int_0^\infty \frac{1}{\sigma_o R \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(R/R_o))^2}{2\sigma_o^2}\right) \cdot \frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3} dR$$



Rysunek 3.3: Średni rozmiar ziarna otrzymywany metodą Warrena-Averbacha (podany tu jako procent rzeczywistego rozmiaru ziarna, $\% < R >$) zależy od względnej szerokości rozkładu wielkości ziaren. Metoda W-A dobrze pracuje dla proszków monodispersyjnych (duże wartości $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$). Dla rozkładów bardzo szerokich ($\frac{\langle R \rangle}{\sigma} < 1$) metoda jest nieskuteczna, gdyż styczna do używanego w tej metodzie szeregu cosinusów A_n nie przecina osi X .

$$= \frac{2e^{3R_o} - 3e^{2R_o + \frac{\sigma_o^2}{2}r} + e^{\frac{9\sigma_o^2}{2}r^3}}{2e^{3R_o}}, \quad (3.17)$$

gdzie R_o jest medianą zaś σ_o dyspersją rozkładu normalnego zmiennej $\log(R)$. Pochodna tej dystrybucji, wzięta w zerze i stanowiąca współczynnik kierunkowy dla ekstrapolacji w metodzie Warrena-Averbacha jest:

$$a = \left. \frac{d}{dr} < SD > (r \approx 0, R_o, \sigma_o) \right|_{r=0} = \left. \frac{d}{dr} \frac{2e^{3R_o} - 3e^{2R_o + \frac{\sigma_o^2}{2}r} + e^{\frac{9\sigma_o^2}{2}r^3}}{2e^{3R_o}} \right|_{r=0} = -\frac{3}{2e^{R_o - \frac{\sigma_o^2}{2}}}, \quad (3.18)$$

zatem średnia długość kolumny (por. (2.7)):

$$< L > = -\frac{1}{a} = \frac{2}{3}e^{R_o - \frac{\sigma_o^2}{2}} = \frac{2}{3}e^{R_o + \frac{\sigma_o^2}{2} - \sigma_o^2} = \frac{2}{3} < R > e^{-\sigma_o^2}, \quad (3.19)$$

zaś średni rozmiar ziarna:

$$< R > = \frac{3}{2} < L > e^{\sigma_o^2} \quad (3.20)$$

Podobnie jak w przypadku rozkładu wykładniczo-potęgowego, otrzymywana z metody W-A średnia długość kolumny $< L >$ jest nie tylko funkcją rozmiaru ale też i dyspersji rozmiarów ziaren, której *a priori* nie znamy. Wyznaczany zaś średni rozmiar ziarna $< R >$ jest nie tylko liniową funkcją średniej długości kolumny $< L >$ (czego oczekiwaliśmy)

ale też wykładniczą funkcją wariancji σ_o^2 rozkładu wielkości ziaren⁴ (co jest niepożądane). W praktyce często spotyka się proszki, w których $\sigma_o < 1$ (por. §3.2) i błąd oznaczenia $\langle R \rangle$ nie przekracza stu procent. Jednak w ogólności silna zależność średniego rozmiaru ziarna wyznaczanego metodą W-A od dyspersji σ_o może prowadzić do wyników całkowicie przypadkowych. Tak więc **nie można precyzyjnie podać rozmiaru ziaren bez znajomości dyspersji, a więc bez wyznaczenia pełnego rozkładu ich wielkości** (por. [49]).

Rozkład wielkości ziaren w metodzie Warrena-Averbacha

W dość powszechnie panującej opinii metoda Warrena-Averbacha bezpośrednio wyznacza rozkład wielkości ziaren proszku jako drugą pochodną szeregu cosinusów A_n analizowanej linii dyfrakcyjnej [40, str.652]. Trzeba wyraźnie powiedzieć, że utożsamienie rozkładu długości kolumn komórek elementarnych (który metoda W-A rzeczywiście wyznacza) i rozkładu wielkości ziaren jest nadinterpretacją, która pojawiła się w pracach nawiązujących do oryginalnej książki Warrena [4]. W oryginale autor nie tylko nie mówi o rozkładzie wielkości ziaren, ale dodatkowo wskazuje, że możliwość uzyskania rozkładu długości domen *“ma raczej ograniczone znaczenie, ponieważ druga pochodna wielkości mierzonej doświadczalnie, jak A_n , jest obciążona dużym błędem i co więcej, metoda oddzielania czynników związanych z rozmiarem i naprężeniami sieci jest ograniczona do małych wartości n ”* [4, str.272]. Klug i Alexander [40], chociaż rozdział poświęcony metodzie Warrena-Averbacha zaczerpnęli niemal dosłownie z książki Warrena [4], usunęli cytowaną uwagę, dołączając za to utożsamienie obu rozkładów.

W rzeczywistości przejście od rozkładu długości kolumn komórek elementarnych do rozkładu wielkości ziaren nie jest proste [47]. Druga pochodna szeregu A_n , czyli dystrybucji kształtu, (wzięta z minusem) *nie może być interpretowana bezpośrednio jako rozkład wielkości ziaren* z wyjątkiem jednego szczególnego przypadku: wybranych refleksów ziaren o bardzo specyficznych kształtach (por. §2.3.1). Dystrybucja kształtu ziaren charakteryzujących się stałością przekroju poprzecznego na całej swojej długości, czyli posiadających formę graniastosłupa (rys. 2.16) ma postać linii prostej załamanej w miejscu odpowiadającym długości ziarna (rys. 2.17). Druga pochodna takiej linii daje ostre maksimum w miejscu wyznaczającym rozmiar ziarna, zaś w przypadku mieszaniny krystalicznych prostopadłościanów o różnych długościach dostaniemy rozkład wielkości ziaren. Dotyczyć to będzie jednak tylko rodziny maksimów dyfrakcyjnych o indeksach odpowiadających kie-

⁴Dokładnie: funkcją dyspersji rozkładu normalnego zmiennej $\log(R)$.

runkowi, w którym kryształ ma stały przekrój. W praktyce sytuację taką spotyka się w nielicznych materiałach o strukturze regularnej, np. *NaCl*.

3.1.3 Wnioski

Matematyczny opis warunków brzegowych dyfrakcji prezentowany w rozdziale 2.3 pozwala nazwać i dokładniej zrozumieć wielkości pojawiające się w niektórych teoriach dyfrakcji proszkowej. Dystrybucja kształtu kryształu występuje nie tylko u Warrena i Averbacha ale również u Stokesa, Wilsona, Poroda i Guinier. Ten ostatni nazywa ją “funkcją charakterystyczną drobiny” i pisze [8, str.12]:

“Funkcja charakterystyczna $\gamma_0(r)$ została wprowadzona przez Poroda [50]. Nie ma ona intuicyjnego związku z postacią drobiny.”

Dystrybucja kształtu prostych brył, w szczególności kuli, posiada analityczne transformaty Fouriera opisujące bezpośrednio krzywizny mierzonych linii dyfrakcyjnych, co wielokrotnie wykorzystano w tej pracy. Dwa pierwsze wyrazy jej rozwinięcia stały się podstawą teorii rozpraszania niskokątowego Guinier [8]. Bertaut (1950) a za nim Warren i Averbach wiązali transformatę Fouriera proszkowej linii dyfrakcyjnej (Debye’a-Scherrera) z rozkładem długości kolumn komórek elementarnych, co pokazano w tym rozdziale. Pojęcie dystrybucji kształtu pozwoliło na ilościową interpretację wielkości otrzymywanych klasyczną metodą W-A.

W tabeli 3.1 zestawiamy wyniki pokazujące, co jest rezultatem analizy Warrena-Averbacha proszków o różnych mikrostrukturach, czyli czym są otrzymywane z tej analizy wartości $\langle L \rangle$ i $\langle R \rangle$. Istnienie zależności średniej długości kolumn $\langle L \rangle$ (i co za tym idzie, $\langle R \rangle$) od szerokości rozkładu wielkości ziaren oznacza, że **w realnych przypadkach do uzyskania rozmiaru ziaren metodą Warrena-Averbacha potrzebna jest znajomość dyspersji ich rozkładu wielkości**. Ogranicza to stosowalność metody do proszków prawie monodispersyjnych lub dobrze znanych (np. pochodzących z jednego źródła). W przypadku niespełnienia tych założeń otrzymywany obraz mikrostruktury może być silnie zniekształcony. Jednocześnie **metoda Warrena-Averbacha nie umożliwia wyznaczenia pełnego rozkładu wielkości ziaren**⁵.

Z tych powodów metoda W-A nie została użyta w niniejszej pracy.

⁵ Jak powiedziano, sami autorzy metody wcale nie przypisywali jej takiej własności. Mowa o tym dopiero w pracach pochodnych. Obiegową opinię ukształtowały jednak te ostatnie, nie oryginał.

	dystrybucja kształtu	$\langle L \rangle$	$\langle R \rangle$
oryginalna teoria W-A	-	$\frac{2}{3}R$	$\frac{3}{2}\langle L \rangle$
pojedyncze kuliste ziarno	$\frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3}$	$\frac{2}{3}R$	$\frac{3}{2}\langle L \rangle$
wykl.-potęgowy GSD	$1 + \frac{r^3 \Gamma(m-2) - 3rR_0^2 \Gamma(m)}{2R_0^3 \Gamma(m+1)}$	$\frac{2}{3} \frac{\langle R \rangle^2 - \sigma^2}{\langle R \rangle}$	$\frac{3}{4}\langle L \rangle + \sqrt{\frac{9}{16}\langle L \rangle^2 + \sigma^2}$
log-normalny GSD	$\frac{2e^{3R_0} - 3e^{\frac{\sigma_0^2}{2}} r + e^{\frac{9\sigma_0^2}{2}} r^3}{2e^{3R_0}}$	$\frac{2}{3}e^{R_0 - \frac{\sigma_0^2}{2}}$	$\frac{3}{2}\langle L \rangle e^{\sigma_0^2}$
dowolny GSD	-	$\frac{1}{A \cdot \langle R^{-1} \rangle}$	-

Tablica 3.1: Zestawienie dystrybucji kształtu, wynikających z nich średnich długości kolumn komórek elementarnych $\langle L \rangle$ oraz średnich rozmiarów ziaren $\langle R \rangle$ otrzymywanych z metody Warrena-Averbacha dla różnych mikrostruktur proszków krystalicznych. W przypadku proszków o niezerowych dyspersjach rozmiaru ziaren $\langle L \rangle$ i $\langle R \rangle$ są funkcjami tych dyspersji.

3.2 Badania struktury i mikrostruktury nanokrystałów metodą *ab initio*

Nanokrystały o strukturze najgęstszego upakowania zawierające błędy ułożenia stanowią szczególnie trudny obiekt przy próbach charakteryzacji ich struktury atomowej i mikrostruktury metodami dyfrakcyjnymi. O ile w kryształach mikrometrowych istnienie błędów ułożenia nie jest regułą (np. nie ma ich zazwyczaj w *diamencie* i *GaN*), o tyle nanokrystały prawie zawsze zawierają znaczną ich liczbę. Problem z błędami ułożenia polega na tym, że tworzą one dodatkowe maksima natężenia położone bardzo blisko refleksów strukturalnych materiału. Dla nanokrystałów, których linie dyfrakcyjne są niezwykle szerokie ze względu na rozmiar ziarna, oznacza to *poszerzenie* i *deformację* refleksów strukturalnych, co w oczywisty sposób utrudnia, a często wręcz uniemożliwia wyznaczenie ich szerokości i położenia. Trudno jest bowiem rozseparować wkłady wielkości kryształu i błędów ułożenia w szerokość linii, nie mówiąc o ilościowej analizie jej profilu (rozkład wielkości ziaren). Próby “włączenia” błędów ułożenia do struktury i obliczania zbioru refleksów zawierających również te wynikające z jednowymiarowego nieuporządkowania były podejmowane dla kryształów mikrometrowych [17]. Jednak w przypadku nanokrystałów, gdzie mamy najwyżej kilka błędów ułożenia rozłożonych losowo w kryształicie (ma on kilkanaście warstw atomów), trudno stworzyć *jeden* model struktury kryształu, skoro mamy do czynienia z mieszaniną ogromnej ilości kryształów, z których każdy ma *inną* strukturę krystaliczną, dającą (z osobna) *inny* obraz dyfrakcyjny.

Skoro trudno jest oddzielić w dyfraktogramie efekty pochodzące od rozmiaru i błędów ułożenia, dobrym wyjściem jest podejście odwrotne: raczej składanie niż rozdzielanie.

Można bowiem obliczyć dyfraktogram *ab initio* tak, aby zawierał oba wspomniane komponenty i spróbować dopasować ich relacje tak, żeby osiągnąć zgodność z danymi doświadczalnymi [2].

3.2.1 Analiza danych doświadczalnych metodą obliczeń *ab initio*

Przy pomocy metod obliczeniowych opisanych w rozdziale 2.2, w szczególności korzystając z uśredniania jednowymiarowego nieuporządkowania z użyciem wielowarstwowej funkcji rozkładu radialnego $MLRDF(R)$ (§2.2.4), można obliczyć dyfraktogram nanoproszku złożonego z krystalitów o różnych wielkościach (GSD) i jednocześnie zawierających błędy ułożenia zdefiniowane statystycznie poprzez prawdopodobieństwo ich wystąpienia.

Obliczenia dokonywane są przez program *rpnano*⁶, będący implementacją algorytmów opisanych w rozdziale 2.2. Stosowany rozkład wielkości ziaren jest log-normalny (por. paragraf 2.2.3) i posiada dwa parametry: położenie maksimum R_{max} i dyspersję σ_o . Trzecią zmienną jest *parametr heksagonalności*, $P(h)$, będący prawdopodobieństwem znalezienia warstwy typu h w kryształce (por. 2.2.4). Po ustaleniu wartości powyższych trzech parametrów⁷ obliczany jest metodą *ab initio* dyfraktogram proszkowy badanego materiału. Trwa to od jednej do dwóch sekund. Opisany pojedynczy cykl obliczeniowy zamknięty jest w pętli kontrolowanej przez algorytm genetyczny.

Algorytm genetyczny

Zadaniem algorytmu genetycznego [51] używanego do sterowania przebiegiem obliczeń *ab initio* jest takie manipulowanie wartościami parametrów R_{max} , σ_o i $P(h)$, żeby osiągnąć jak najlepszą zgodność obliczanych na ich podstawie dyfraktogramów z charakteryzowanymi krzywymi doświadczalnymi. Algorytm genetyczny buduje populację 20 osobników (trójek parametrów R_{max} , σ_o i $P(h)$), oblicza *ab initio* 20 odpowiadających im dyfraktogramów i wylicza dopasowania obliczonych modeli do danych doświadczalnych. Następnie z całej populacji wybiera się osobniki najlepiej dopasowane (trójki R_{max} , σ_o i $P(h)$ najwierniej odwzorowujące dane doświadczalne) i krzyżuje się je ze sobą. Krzyżowanie polega na częściowej wymianie “informacji genetycznej” (np. dwa osobniki wymieniają się między sobą wartościami parametru R_{max}). Następuje też mutacja, polegająca na losowej zmianie wartości losowo wybranych parametrów. Jednak prawdopodobieństwo mutacji jest małe

⁶Pakiet *rpnano* dostępny jest pod adresem <http://www.unipress.waw.pl/~pielasze>.

⁷Niekiedy konieczne jest dodatkowo podanie wartości czynnika temperaturowego B .

(0.1) zaś krzyżowania duże (1). Tak utworzone nowe pokolenie przechodzi tą samą procedurę co ich rodzice (wylicza się funkcje dopasowania, dokonuje selekcji, krzyżuje, mutuje, itd.).

W każdym nowym pokoleniu część osobników na krzyżowaniu i mutacjach zyskuje, a część traci. Osobniki lepiej dostosowane przetrwają kolejną selekcję i przeniosą dobrze pasujące wartości R_{max} , σ_o i $P(h)$ do kolejnego cyklu, zaś chybione trójki R_{max} , σ_o i $P(h)$ znikną bezpotomnie. Stagnacji procesu przeciwdziałają mutacje, które wprowadzają do układu “nowe pomysły” na R_{max} , σ_o i $P(h)$. Dzięki temu algorytm genetyczny jest dość stabilny i nie zatrzymuje się zazwyczaj na lokalnych maksimach dopasowania, nawet przy trudnych problemach optymalizacyjnych, a do takich należy ustalanie wartości trzech silnie skorelowanych parametrów R_{max} , σ_o i $P(h)$.

Przykłady charakteryzacji proszków nanokrystalicznych przy pomocy opisanej metody pokazano na rys. 3.4 i 3.5. Obie krzywe dyfrakcyjne zmierzone zostały na wysokorozdzielczym dyfraktometrze proszkowym linii B2 synchrotronu DESY z użyciem komory próżniowej (por. 1.6.1). Krzywa z rys. 3.4a to dyfraktogram nanokrystalicznego SiC otrzymanego metodą pirolizy związków krzemoorganicznych i izotermicznego wygrzewania materiału amorficznego, krzywa z rys. 3.5 to nanometrowy SiC syntezowany w płomieniu, por. 1.3.1.

3.2.2 Wyniki

Pierwsza z analizowanych próbek SiC była syntezowana w dwustopniowym procesie. W pierwszym kroku dokonuje się termicznego rozkładu związków krzemoorganicznych w temperaturze $800^{\circ}C$ uzyskując materiał amorficzny. Następnie przez kontrolowane wygrzewanie ($1400^{\circ}C$ w czasie $1h$) doprowadza się do nukleacji i wzrostu nanokrystalitów SiC . Zgodnie z oczekiwaniami rozkład wielkości ziaren takiego materiału jest stosunkowo wąski (patrz rys. 3.4c). Materiał zawiera 30% błędów ułożenia warstw. Funkcja korelacji warstw (rys. 3.4b) pokazuje, że porządek struktury $3C$ materiału jest zachowany na odcinku (średnio) jedynie 3 warstw. W odległości pięciu warstw od dowolnej warstwy odniesienia kryształitu, znika wszelka korelacja z typem warstw poprzedzających. Oznacza to, że możemy z jednakowym prawdopodobieństwem spotkać tam warstwę w pozycji A , B lub C , niezależnie od tego, w jakiej pozycji była warstwa odniesienia. Jest to przypadek bardzo silnego nieuporządkowania struktury najgęstszego upakowania.

Druga z analizowanych próbek SiC była syntezowana przez spalanie silanu w metanie. Rozkład wielkości ziaren otrzymany dla tej próbki jest dwumodowy. Proszek jest mieszaniną dwóch frakcji o rozmiarach ziaren ok. 55 i $140\text{\AA}$. Frakcja mniejszych kryształitów

posiada stosunkowo szeroki rozkład wielkości, zaś krystality większe mają lepiej zdefiniowany rozmiar. Żadna z tradycyjnych metod dyfrakcyjnych nie dostarcza informacji na temat welomodowych rozkładów wielkości ziaren. W materiale istnieje 20% warstw heksagonalnych (błędów ułożenia). Jest to niewielka różnica w stosunku do próbki pierwszej, jednak porównanie funkcji korelacji warstw obu materiałów (rys. 3.4b i 3.5b) pokazuje, że korelacje pomiędzy pozycjami kolejnych warstw są znacznie silniejsze i zanikają całkowicie dopiero po ok. 10-ciu warstwach. Rozkład wielkości ziaren ma większą szerokość niż poprzedni, co wiąże się z obecnością dwóch frakcji ziaren o różnych rozmiarach.

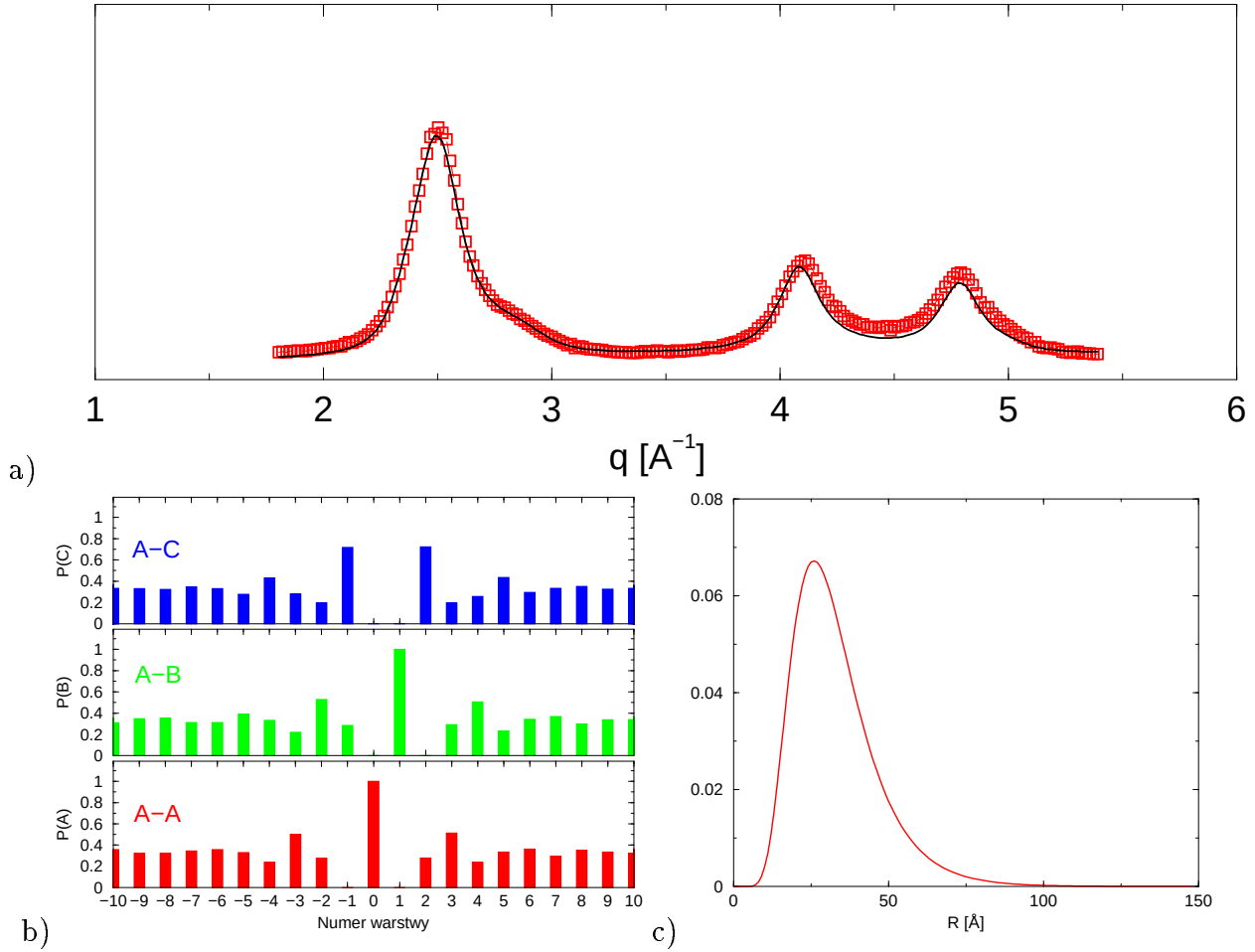
3.2.3 Wnioski

Ilościowe wyznaczenie rozkładu wielkości ziaren proszku nanokrystalicznego jest możliwe nawet w obecności bardzo licznych (30%) błędów ułożenia, pod warunkiem zastosowania silnego narzędzia, jakim są obliczenia dyfrakcji przy wykorzystaniu praw pierwszych (*ab initio*). Na uwagę zasługuje fakt, iż precyzja oznaczenia rozmiaru krystalitów rośnie wraz ze zmniejszaniem ziarna. Dla materiałów o kryształach mniejszych niż 5 nm precyzja ta sięga $2 - 3\text{ Å}$, czyli grubości pojedynczej warstwy atomowej. Właśnie z taką precyzją została wyznaczona wielkość krystalitu w próbce *SiC* otrzymanej z pirolizy związków krzemoorganicznych.

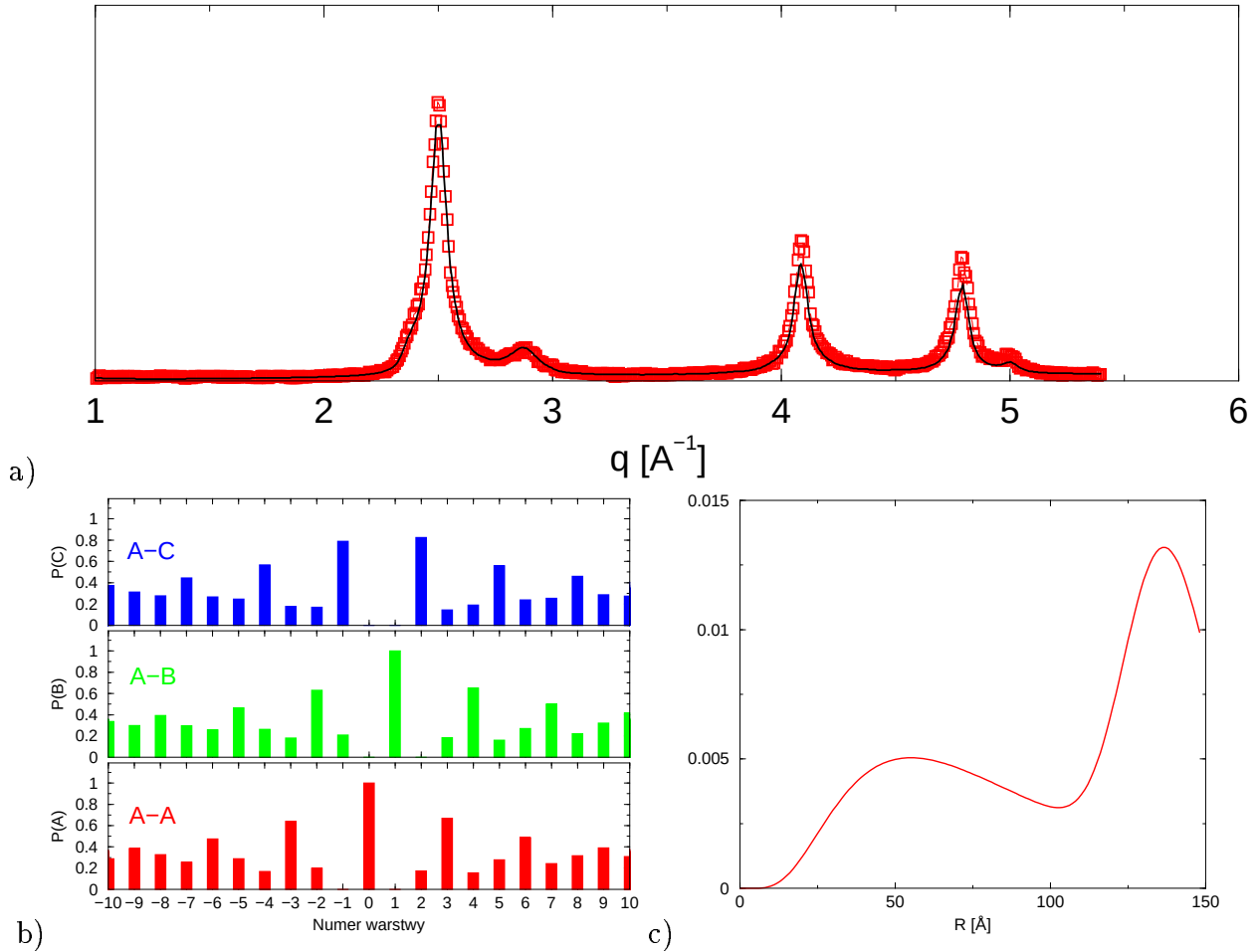
Jak widać z rys. 3.4a i 3.5a, dopasowaniu podlega nie pojedyncza linia dyfrakcyjna a cały dyfraktogram, ponieważ przedstawiony w rozdziale 2.2 formalizm Debye'a w ogóle nie wprowadza pojęć takich jak układ płaszczyzn czy linia dyfrakcyjna (w obliczeniach *ab initio* operuje się na obiektach takich jak atom, ziarno i proszek). W tej teorii dyfrakcja odbywa się w całej przestrzeni odwrotnej, a nie tylko w węzłach jej sieci jak w przypadku bragowskim.

Takie uogólnienie oprócz oczywistych zalet (bez niego ilościowe dyfrakcyjne badania nanokryształów w ogóle nie byłyby możliwe) ma też wady w postaci znacznej komplikacji obliczeń dyfrakcyjnych i ich dużych kosztów numerycznych. Oprogramowanie powstałe przy okazji tej pracy w praktyce usuwa obie te niedogodności.

Niejako "przy okazji" rozkładu wielkości ziaren otrzymuje się z dopasowania krzywych obliczanych *ab initio* także statystyczną charakterystykę nieporządku w nanokryształach. Zastosowany model struktury z błędami ułożenia nie narzuca żadnych ograniczeń na miejsca, gdzie błędy pojawiają się w strukturze. Oznacza to brak podziału kryształu na domeny kubiczne i heksagonalne. Jedyńą i - jak widać z dopasowań - wystarczającą definicją nieporządku jest prawdopodobieństwo pojawienia się błędu w strukturze. Dla struktur o



Rysunek 3.4: Charakteryzacja próbki nanokrystalicznego SiC . (a) dopasowanie krzywej obliczonej *ab initio* przy pomocy algorytmów genetycznych (czarna ciągła linia) danych doświadczalnych (czerwone kwadraty); (b) funkcja korelacji warstw pokazuje, że uporządkowanie znika już przy 5-tej warstwie; parametr heksagonalności wynosi $P(h) = 0.3$; (c) rozkład wielkości ziaren (jednomodowy) o maksimum w $R_{max} = 27\text{\AA}$, $\sigma_o = 0.4$.



Rysunek 3.5: Charakteryzacja próbki nanokrystalicznego SiC . (a) dopasowanie krzywej obliczonej *ab initio* przy pomocy algorytmów genetycznych (czarna ciągła linia) danych doświadczalnych (czerwone kwadraty); (b) funkcja korelacji warstw pokazuje, że uporządkowanie znika przy 10-tej warstwie; parametr heksagonalności wynosi $P(h) = 0.2$; (c) rozkład wielkości ziaren o dwóch maksimach w $R_{max} = 55\text{\AA}$, $\sigma_o = 0.6$ (55%) i $R_{max} = 137\text{\AA}$, $\sigma_o = 0.1$ (45%).

niewielkiej zawartości błędów ułożenia, powiedzmy do 5%, model domenowy i statystyczny są sobie równoważne, ponieważ sporadycznie pojawiające się warstwy h w naturalny sposób dzielą kubiczny kryształ na domeny. Jednak dla dużych koncentracji warstw typu h , a z takimi mamy do czynienia w *SiC*, sukces modelu statystycznego w poprawnym opisie obserwowanej dyfrakcji oznacza brak tendencji warstw h do grupowania się. Można powiedzieć, że jest to strukturalna właściwość *SiC* wynikająca z nanometrowego rozmiaru kryształów, gdyż w mikronowych polikryształach *SiC* istnieją duże domeny typu c wolne od błędów ułożenia oddzielone obszarami silnie nieuporządkowanymi (zawierającymi mieszaninę warstw c i h) [17].

Podobnie jak w *SiC*, błędy ułożenia rozsiane są przypadkowo na całej długości nanokryształów *GaN* jak również nanokryształów diamentu otrzymywanych z przemiany fazowej grafitu podczas eksplozji (por. §1.3.2).

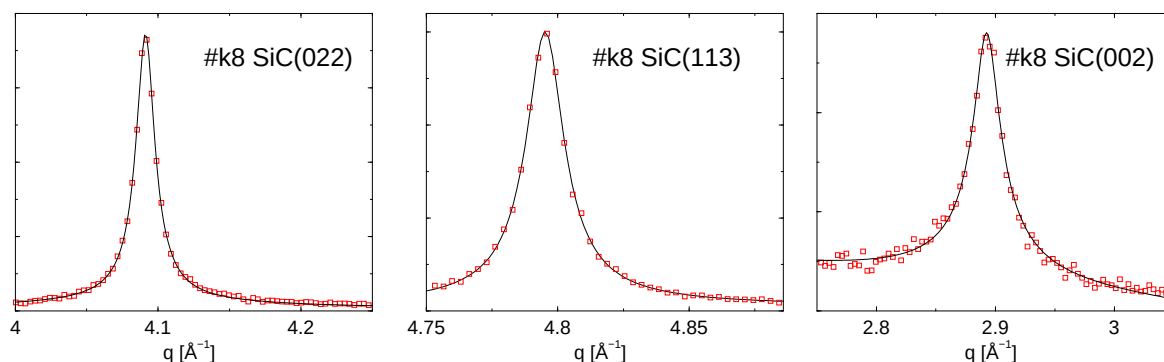
3.3 Badania mikrostruktury nanokryształów metodą $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$. Wpływ metody syntezy na mikrostrukturę.

Rozkład wielkości ziaren (*Grain Size Distribution GSD*) stanowi odcisk, ślad po zakończonym procesie syntezy nanokryształów. Analiza procesów termodynamicznych towarzyszących ich wzrostowi wykracza poza ramy niniejszej pracy. Zaprezentowane zostaną jednak fakty doświadczalne świadczące o tym, że względna szerokość *GSD* jest wartością stałą dla materiałów otrzymanych jedną metodą. Ponadto zostanie oszacowany przedział dyspersji *GSD* otrzymywanych w czterech rodzajach procesów syntezy (od syntezy izotermicznej po eksplozję materiału wybuchowego).

3.3.1 Wyznaczanie *GSD*

Do wyznaczenia rozkładu wielkości ziaren nanoproszków *SiC* i *diamentu* użyto opisanej w §2.3.8 metody $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$. Dla zwiększenia dokładności oznaczeń, do refleksów bragowskich dopasowano funkcję Pearson7. Do wyznaczenia rozkładu wielkości ziaren wzięto szerokości $FW_{\frac{1}{5}}M$ i $FW_{\frac{4}{5}}M$ dopasowanej funkcji Pearson7, zgodnie z opisem umieszczonym w Dodatku A.1. W przypadkach linii dyfrakcyjnych zniekształconych przez lokalne maksima pochodzące od błędów ułożenia, wykonano dopasowanie części linii obejmującej kilka punktów pomiarowych wokół maksimum oraz jedno z ramion wolne od zniekształceń.

Ze względu na wymagania jakościowe, o których mowa w Dodatku A.1, do oznaczania



Rysunek 3.6: Przykłady dopasowania funkcji Pearson7 do linii (022), (113) i (002) *SiC* otrzymanych z tego samego pomiaru. Odpowiednie dyspersje rozkładu wielkości ziaren wyznaczone z tych linii wynoszą: $\sigma(002) = 230\text{\AA}$, $\sigma(113) = 207\text{\AA}$ i $\sigma(002) = 121\text{\AA}$. Linia (002) jest około siedmiokrotnie słabsza od linii (022) i (113), co odbija się na jej statystyce i uniemożliwia prawidłowe wyznaczenie dyspersji rozkładu wielkości ziaren.

nia dyspersji *GSD* mogły zostać użyte tylko niektóre zestawy danych *SiC* i *diamentu*, najczęściej otrzymane z pomiarów na wysokorozdzielczym dyfraktometrze proszkowym linii B2 synchrotronu DESY w warunkach próżni (paragraf 1.6.1). Badane materiały były otrzymywane na trzy sposoby (por. § 1.3.1 i 1.3.2):

- Piroliza związków krzemoorganicznych a następnie izotermiczne wygrzewanie produktów rozkładu (amorficznego *SiC*) w temperaturze 1200 – 1800K i ciśnieniu atmosferycznym. Próbki *SiC*: 157k, ew3k, h1k [21].
- Synteza płomieniowa w ciśnieniu atmosferycznym. Próbki *SiC* : k1, k1c, k1v, k2, k6v, k8 [20].
- Eksplozja w temperaturze ok. 3000K i ciśnieniu 12 GPa. Próbki *diamentu*: dalan, kl5, kl30 [proszki diamentowe dostępne komercyjnie].

Po dopasowaniu funkcji Pearson7 do najsilniejszych linii dyfrakcyjnych (rys. 3.6), otrzymane parametry a_2 i a_3 tej krzywej (tabela 3.2) podstawiono do wzorów opisanych w dodatku A.1 otrzymując średni rozmiar krystalitu w proszku $\langle R \rangle$ i dyspersję rozkładu wielkości ziaren σ (tabela 3.2). Z podzielenia tych wielkości otrzymano wartość „*monodispersyjności*”, wielkości charakteryzującej względną szerokość *GSD*.

Próbka	hkl	q	a_2	a_3	$\langle R \rangle$	σ	$\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$
<i>SiC</i> k6v	022	4.08	0.0319672	0.7295257	141.9	119.7	1.18
<i>SiC</i> k6v	113	4.78	0.0333162	0.7295257	134.2	115.5	1.16
<i>SiC</i> k6v	222	4.99	0.0333162	0.7176996	109.9	94.4	1.16
<i>SiC</i> k8	022	4.10	0.0164973	0.7443229	279.2	230.5	1.21
<i>SiC</i> k8	044	8.18	0.0185272	0.75501	251.2	204.3	1.23
<i>SiC</i> k8	113	4.79	0.0181521	0.7737516	260.7	206.8	1.26
<i>SiC</i> 157k	022	4.10	0.2026393	1.1512892	27.8	15.7	1.77
<i>SiC</i> 157k	113	4.78	0.2138783	1.1921648	26.6	14.6	1.82
<i>SiC</i> ew3k	022	4.10	0.2476773	1.3118399	23.5	12.1	1.95

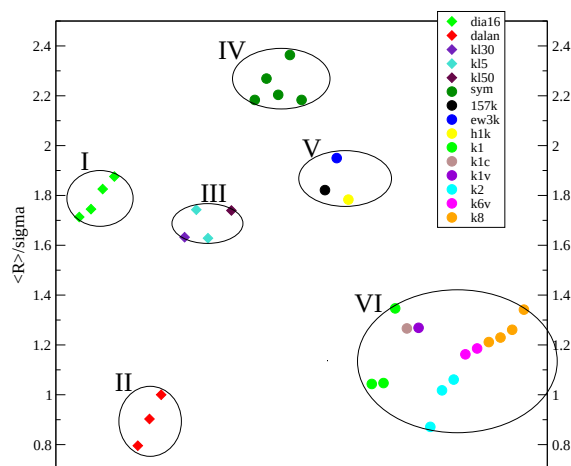
Tablica 3.2: Przykłady wyników dopasowań krzywej Pearson7 (parametry a_2 i a_3) do najsilniejszych linii dyfrakcyjnych (o indeksie hkl i położeniu q) próbek *SiC* otrzymywanych dwoma metodami: w płomieniu (k6v, k8) oraz z pirolizy materiałów krzemoorganicznych w kontrolowanej temperaturze (157k, ew3k). Wielkość $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ jest charakterystyczna dla metody otrzymywania materiału.

3.3.2 Względna szerokość GSD a metoda syntezy

Stwierdzono, że stosunek wyznaczonej doświadczalnie dyspersji σ do wartości średniej $\langle R \rangle$ rozkładu wielkości ziaren jest w przybliżeniu stały i charakterystyczny dla miejsca syntezy materiału. Prawdliwość ta pozostaje prawdziwa nawet dla proszków znacznie różniących się średnim rozmiarem ziarna (tabela 3.2). Po przeanalizowaniu wszystkich posiadanych materiałów istotnie dało się je pogrupować według właściwej im względnej szerokości rozkładu wielkości ziarna, rys. 3.7. Z rys. 3.7 widać, że zależnie od genezy proszków nanokrystalicznych, ich względne dyspersje różnią się nawet dwa razy: *diamant* otrzymywany z eksplozji (II) ma rozkład wielkości kryształitów przeszło dwukrotnie szerszy niż *SiC* (V) posiadający ziarna podobnej wielkości, lecz otrzymywany z izotermicznego wygrzewania materiału amorficznego (por. 1.3.1 i 1.3.2). Węglik krzemu syntezowany w płomieniu posiada wartość $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ lokującą się pomiędzy tamtymi dwoma.

Zaobserwowano następujące ogólne prawidłowości:

- proszki otrzymywane przez wzrost z fazy gazowej (synteza z węgla uwalnianego z materiału wybuchowego, płomień silanu) mają szersze rozkłady wielkości ziaren niż materiał syntezowany w ciele stałym (piroliza krzemoorganików, synteza diamentu z grafitu). Wiąże się to prawdopodobnie transportem masy w trakcie syntezy.
- proszki otrzymywane w warunkach dużego gradientu temperatur, w silnie egzoter-



Rysunek 3.7: Zależność $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ rozkładu wielkości ziaren od mechanizmu syntezy nanokrystalów. Różne próbki tego samego pochodzenia, nawet o ziarnach bardzo różniących się wielkością (tutaj: od 25 do 270 Å), wykazują zawsze podobny stosunek $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$. (I, III)-*diamant* otrzymywany z przemiany fazowej grafitu w warunkach eksplozji, (II)-*diamant* otrzymywany węgla zawartego w dynamicie w czasie jego eksplozji, (V)-*SiC* otrzymywany metodą izotermicznej pirolizy związków krzemooorganicznych, (VI)-*SiC* otrzymywany w płomieniu silanu w metanie. (IV)-symulowane dane *SiC* pokazano dla oszacowania niepewności pomiaru $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$.

micznych, gwałtownych procesach w ośrodku o małej przewodności cieplnej (przemiana fazowa grafitu otaczającego jądro wybuchu, płomień silanu) mają szersze rozkłady wielkości ziaren niż materiał syntezowany w mniejszych gradientach temperatury i ośrodkach lepiej przewodzących ciepło. Wiąże się to prawdopodobnie transportem ciepła w trakcie syntezy.

Można powiedzieć, że najwęższe rozkłady wielkości ziaren osiąga się w kwazistatycznych procesach wzrostu w ciele stałym (np. podczas długotrwałego wygrzewania materiału amorficznego w piecu o stałej temperaturze), zaś najszersze w syntezach gazowych przy dużym gradientie temperatury.

3.3.3 Wnioski

Z doświadczalnych pomiarów szerokości rozkładu wielkości ziaren proszków otrzymywanych różnymi technikami wynika, że procesy transportu masy i ciepła w trakcie syntezy proszków nanokrystalicznych mają silny wpływ na rozrzut ich wielkości.

Spośród proszków otrzymywanych czterema technikami, najmniejszą względną szerokość *GSD* zapewniła synteza *SiC* w warunkach kwazistatycznych (grupa V, stała tempe-

ratura), rys. 3.7. Jest to proces prowadzony w amorficznym ciele stałym w warunkach izotermicznych, co zapewnia jednolite warunki wzrostu w całej objętości substratu. Uzyskaną względną szerokość rozkładu (dyspersja około dwukrotnie mniejsza od średniego rozmiaru ziarna) można więc traktować jako najmniejszą możliwą do uzyskania. Jest to minimum wynikające z samej termodynamiki procesu wzrostu (która nie jest tutaj dyskutowana) i wiele węższych rozkładów w tym mechanizmie wzrostu uzyskać się nie da.

Najszersze GSD otrzymano dla proszków *diamentu* syntezowanych z węgla uwalnianego z materiału wybuchowego w czasie jego eksplozji (grupa II). Są one około dwukrotnie szersze niż poprzednie (dyspersja porównywalna lub nieco mniejsza od średniego rozmiaru ziarna). Możliwość powstawania proszków o jeszcze szerszych GSD jest prawdopodobnie fizycznie ograniczona przez szybkość transportu ciepła i masy w gorącym gazie powstałym wskutek wybuchu. Ponieważ warunki w jądrze eksplozji są już ekstremalne ($p \simeq 12 \text{ GPa}$, $T \simeq 3000 \text{ K}$) nie należy się spodziewać dyspersji wiele większych niż wartość średniego rozmiaru ziarna.

Te dwa wnioski pokazują, że **zakres dyspersji rozkładu wielkości ziaren możliwych do otrzymania w procesach wzrostu z fazy amorficznej jest skończony i jego oszacowanie można podać jako:**

$$\begin{aligned} \sigma &\in (0.5 < R > \div 1.25 < R >) \\ \frac{< R >}{\sigma} &\in (0.8 \div 2) \end{aligned} \quad (3.21)$$

Jeszcze raz spójrzmy na zależność stałej Scherrera K od “monodyspersyjności” rozkładu wielkości ziaren (rys. 2.26). Przewidywane dla syntetyzowanych wszystkimi metodami wartości $\frac{< R >}{\sigma}$ od 0.8 do 2 odpowiadają zakresowi silnej zmienności K . Oznacza to, że duży błąd wyznaczanego z równania Scherrera rozmiaru ziarna dotyczy wszystkich realnie spotykanych nanoproszków. Ta sama uwaga odnosi się do wyników uzyskiwanych metodą Warrena-Averbacha (rys. 3.3): dyspersja rozmiarów ziaren w rzeczywistych proszkach jest zbyt duża, aby wyniki te mogły być dokładne.

3.4 Niskokątowe pomiary mikrostruktury nanoproszków

Ze względu na rozbudowaną powierzchnię małych ziaren i duże siły adhezji wiążące ziarna w trwałe struktury, nanoproszki nie są mieszaniną oddzielnych krystalitów, lecz podczas syntezy poszczególne ziarna łączą się w rozgałęzione łańcuchy, które luźno wypełniają

przestrzeń, tworząc struktury fraktalne. Skłonność nanokryształów do tworzenia fraktali masowych jest funkcją ich rozmiaru: w proszkach o ziarnie poniżej 10 nm takie zachowanie jest regułą. Wzrost fraktala odbywa się we wszystkich kierunkach: do zarodka dołączają nowo zsyntetyzowane krystality i tworzące się w ten sposób ziarno fraktalne może osiągać makroskopowe rozmiary, jak na rys. 3.8. Gęstość ziarna fraktalnego nie jest stała i maleje wraz z odległością od jego środka (zarodka):

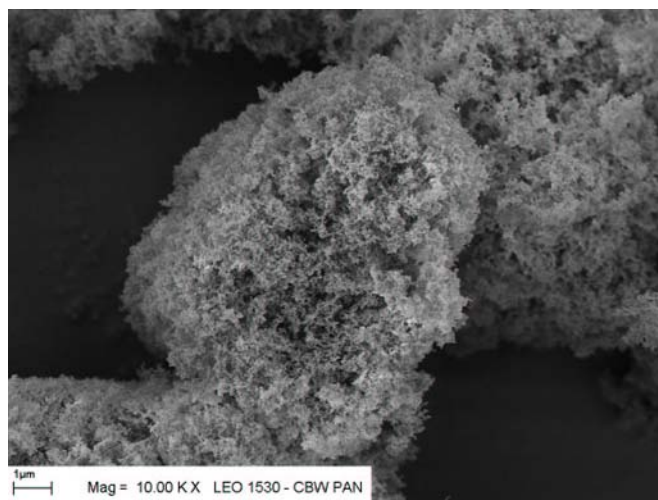
$$\rho(r) = \frac{m(r)}{V(r)} \cong \frac{r^{D_M}}{r^3} = r^{D_M-3}, \quad (3.22)$$

gdzie D_M jest masowym wymiarem fraktalnym zawsze mniejszym od 3. Ponieważ najczęściej $D_M \in 1 \div 2$, proszki nanokrystaliczne są niekiedy bardzo lekkie (kilkanaście gramów wypełnia objętość 1 dm³). Dzięki związkowi (3.22) gęstości ziaren fraktalnych z wymiarem D_M , rozpraszanie niskokątowe promieni rentgenowskich (*Small Angle X-Ray Scattering*, *SAXS*), które odbywa się na zmianach gęstości elektronowej, umożliwia wyznaczenie wymiaru D_M . Chociaż fraktalne ziarna nanokrystalicznych *SiC* i *diamentu* są dość odporne mechanicznie, przyłożenie dużego nacisku podczas zagęszczania proszku łamie gałęzie fraktala i zmienia mikrostrukturę proszku.

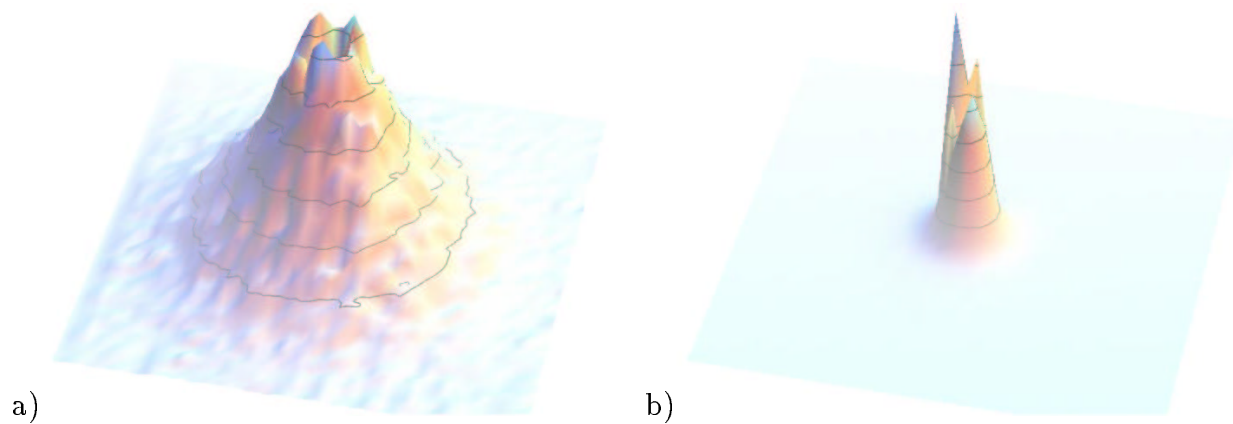
W tym rozdziale przedyskutowany zostanie wpływ ciśnienia na mikrostrukturę nanoproszków *SiC* i *diamentu* zbadany przy pomocy rozpraszania niskokątowego.

3.4.1 Materiał, eksperyment i analiza danych

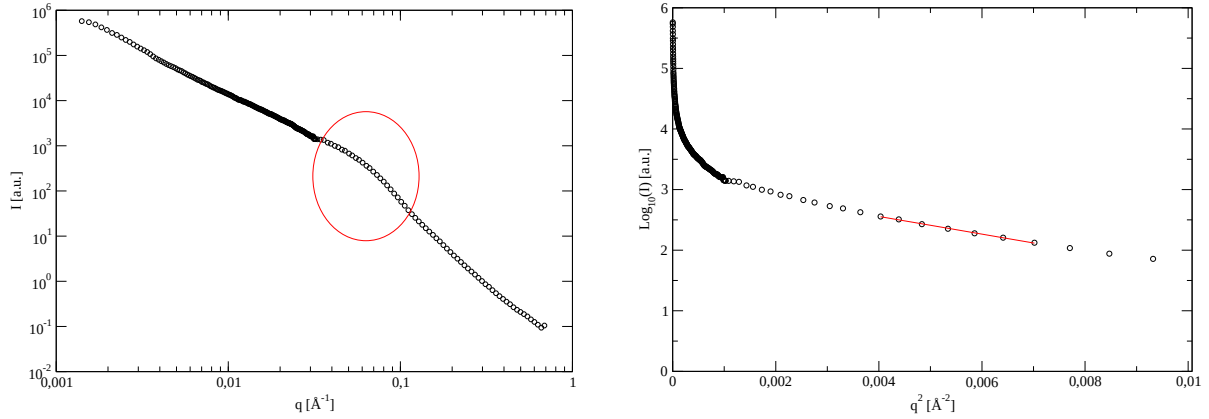
Do pomiarów rentgenowskiego rozpraszania niskokątowego (*SAXS*) i ultraniskokątowego (*USAXS*) użyto sześciu zestawów próbek nanokrystalicznych *SiC* (4) i *diamentu* (2). Każdy z 6-ciu zestawów składał się z sześciu próbek tego samego materiału zagęszczonych w prasie izostatycznej w ciśnieniach 0.03, 0.13, 0.22, 0.64, 0.96 i 6.3 GPa. Pierwszych pięć ciśnień otrzymano w prasie ręcznej, najwyższe - w prasie hydraulicznej. Pomiary przeprowadzono na dwóch liniach synchrotronu DESY w Hamburgu. Na linii B1 (rozpraszanie niskokątowe, por. §1.6.2) zmierzono krzywe *SAS* w zakresie $q \in 0.03 \div 1 \text{Å}^{-1}$. Linia ultraniskokątowa BW4 umożliwiła rozszerzenie zakresu mierzonego rozpraszania na $q \in 0.001 \div 0.03 \text{Å}^{-1}$. Na obu stacjach badawczych zainstalowane są dwuwymiarowe detektory drutowe o rozdzielczości 512 × 512 punktów i układ do prowadzenia wiązki rozproszonej w próżni. Otrzymany z detektora dwuwymiarowy profil niskokątowy (rys. 3.9) został zintegrowany do jednowymiarowej krzywej.



Rysunek 3.8: Ziarna fraktalne mogą być bardzo duże chociaż składają się z nanokryształów. Zachowują własności właściwe dla skali nano pomimo, że widać je gołym okiem (to na zdjęciu ma ok. 0.01 mm średnicy, czyli tyle co punkt drukarki atramentowej). Gęstość ziarna fraktalnego nie jest stała, lecz maleje z odległością od jego środka jak r^{D_M-3} . Taka struktura jest dość odporna mechanicznie - załamuje się dopiero w ciśnieniu kilku tysięcy atmosfer. Na zdjęciu nanokrystaliczny SiC (#k1).



Rysunek 3.9: Profile rozpraszania niskokątowego (a) luźnego nanokrystalicznego proszku SiC (b) gęstego, wysokociśnieniowego spieku SiC .



Rysunek 3.10: Wyznaczanie rozmiaru R krystalitów z SAS metodą Guinier. (b) Krzywą SAS wykreśla się w skali $\log I(q^2)$ i bada nachylenie odcinka odpowiadającego wartościom $q \approx \frac{2\pi}{R}$. (a) Rejon krzywej SAS , gdzie $q \approx \frac{2\pi}{R}$ można poznać po załamaniu widocznym w skali log-log (por. § 2.3.5).

Wyznaczanie średniego rozmiaru kryształów

Średnią wielkość drobin (krystalitów) określa się z profilu niskokątowego używając przybliżenia Guinier [8, str.126]:

$$\log_{10} I(q) = -\frac{q^2 < R >^2}{3} \log_{10} e + const, \quad (3.23)$$

gdzie $I(q)$ jest analizowaną krzywą niskokątową. Po wykreśleniu jej jako logarytmu dziesiętnego natężenia w funkcji kwadratu wektora rozpraszania (tzw. krzywa Guinier, rys. 3.10b), średni rozmiar drobin otrzymujemy ze związku:

$$< R > = \sqrt{\frac{3}{\log_{10} e}} p_G \approx 2.628 \sqrt{p_G}, \quad (3.24)$$

gdzie p_G jest zmierzonym nachyleniem krzywej Guinier w pobliżu wartości wektora rozpraszania spełniających warunek $qR \approx 2\pi$, rys. 3.10a. Obszar $q \approx \frac{2\pi}{R}$ jest łatwy do rozpoznania na krzywej SAS wykreślonej w skali log-log, gdyż ogranicza od lewej zakres q , gdzie spełnione jest prawo Poroda ($I(q) \sim q^{-4}$), por. §2.3.5. Na rys. 3.10a obszar ten zaznaczono elipsą.

Charakteryzacja aglomeratów i struktury fraktalnej proszku

Nachylenie krzywej SAS w skali log-log jest zdeterminowane postacią rozkładu wielkości ziaren (patrz §2.3.9). Ustalono, że nachylenie $p = -4$ odpowiada rozkładowi log-normalnemu zaś $p = -2$ rozkładowi wykładniczo-potęgowemu. Szczególną cechą rozpraszania niskokątowego jest - obok pomiarów wielkości ziaren - możliwość badania obiektów *większych* niż rozmiar ziarna proszku (lewa część krzywej z rys. 3.10a). Obiekty te to układy ziaren pozostające w pewnych geometrycznych relacjach względem siebie. Spodziewane relacje to:

1. Brak jakichkolwiek relacji. Luźny proszek z niepowiązanymi, stosunkowo odległymi od siebie ziarnami, najlepiej zawieszona drobin w cieczy. Krzywa SAS takiego układu dla $q \ll \frac{2\pi}{\langle R \rangle}$ powinna mieć stałe nachylenie $p = 0$.
2. Aglomeraty ziaren. Część ziaren związana w “super ziarna” o wielokrotnie większym rozmiarze niż ziarna pierwotne (krystality). Krzywa SAS powinna składać się z segmentów o nachyleniu właściwym dla GSD każdego “podproszku”, występujących w obszarze q właściwym dla średniego rozmiaru ziarna (lub aglomeratu) każdego “podproszku”.
3. Fraktale masowe. Rozgałęzione aglomeraty ziaren mogące osiągać rozmiary porównywalne z objętością próbki (rys. 3.8). Rozpraszają jak pojedyncze ziarna ale o zmiennej gęstości. Gęstość fraktala masowego o wymiarze D_M jest funkcją odległości od jego centrum: $\rho(r) = \frac{m(r)}{V(r)} \cong \frac{r^{D_M}}{r^3} = r^{D_M-3}$. Rozpraszanie na takich strukturach daje, według [52], nachylenia krzywej niskokątowej $p = -D_M$.

Krzywa niskokątowa posiada typowo trzy rejony niosące trzy różne informacje:

- część wysokokątową o - zazwyczaj - stałym nachyleniu właściwym dla formy rozkładu wielkości ziaren proszku (por. §2.3.9),
- zagięcie (zakreślone elipsą na rys. 3.10a), którego wykreślenie w postaci krzywej Guinier (rys. 3.10b) pozwala na wyznaczenie średniego rozmiaru ziarna w proszku,
- część ultraniskokątową, której nachylenie pozwala określić masowy wymiar fraktalny struktury tworzonej przez ziarna proszku i/lub aglomerację ziaren.

Próbka \ Ciśnienie	$-p$				
	0.03 GPa	0.22 GPa	0.64 GPa	0.96 GPa	6.3 GPa
<i>SiC</i> 157k	4.09	4.12	4.17	4.13	3.94
<i>SiC</i> ew3k	3.97	3.91	3.95	3.93	3.83
<i>SiC</i> k9	4.00	4.11	4.15	3.84	4.06
<i>SiC</i> 493-158-3	4.02	4.04	3.93	3.94	3.87
<i>diament</i> a16	4.04	4.05	4.00	4.02	3.93
<i>diament</i> atm	3.93	3.92	3.86	3.92	3.94

Tablica 3.3: Nachylenie $-p$ wysokokątowej części krzywej *SAS* dla szeregu próbek *SiC* i *diamentu* zagęszczanych w pięciu różnych ciśnieniach. Nachylenie jest z reguły bliskie $p = -4$ i nie widać jego systematycznej zależności od ciśnienia.

Próbka		$-p_G$	$\langle R \rangle_{SAS}$	$\langle R \rangle_{Bragg}$
<i>SiC</i>	157k	146.12	32Å	27Å
<i>SiC</i>	ew3k	141.69	31Å	24Å
<i>SiC</i>	k9	1819.7	112Å	-
<i>SiC</i>	493-158-3	1701.1	108Å	-
<i>diament</i>	a16	135.9	31Å	-
<i>diament</i>	atm	123.71	29Å	-

Tablica 3.4: Wyniki pomiarów średniego rozmiaru ziarna metodą Guinier. Pokazano zmierzone nachylenie krzywej Guinier $-p_G$ oraz odpowiadający temu nachyleniu rozmiar $\langle R \rangle_{SAS}$. Dla porównania podano średni rozmiar krystalitu wyznaczony z profilu linii bragowskich (§3.3) $\langle R \rangle_{Bragg}$. Istnieje dobra zgodność rozmiarów mierzonych obiema technikami, z systematyczną odchyłką w górę w przypadku danych *SAS*.

3.4.2 Wyniki

Wyniki pomiaru nachyleń pierwszej części krzywej *SAS* (rozkład wielkości ziaren) podano w tabeli 3.3. Badane przez nas nanometrowe proszki *SiC* i *diamentu* niezależnie od ciśnienia, w którym zagęszczano próbkę wykazują zawsze podobne nachylenie bliskie $p = -4$. Świadczy to o niezmienności postaci rozkładu wielkości krystalitów w ciśnieniu, co jest wynikiem oczekiwanym.

Wyniki pomiaru średniego rozmiaru ziarna metodą Guinier (zagięcie krzywej *SAS*) dla wszystkich badanych próbek zestawiono w tabeli 3.4. W przypadku dwóch próbek (157k i ew3k), których mikrostrukturę badano niezależnie na podstawie profilu linii bragowskich w §3.3, podano odpowiednie wartości średniego rozmiaru krystalitów $\langle R \rangle_{Bragg}$. Istnieje

Próbka \ Ciśnienie	$-p$					D_M
	0.03 GPa	0.22 GPa	0.64 GPa	0.96 GPa	6.3 GPa	-
<i>SiC</i> 157k	1.85	1.81	1.25	2.97	3.28	1.85
<i>SiC</i> ew3k	1.84	1.55	0.67	0.49	3.30	1.84
<i>SiC</i> k9	0.77	0.78	0.03	0.08	0.00	0.77
<i>SiC</i> 493-158-3	1.03	1.19	0.16	0.09	0.00	1.03
<i>diamant</i> a16	2.03	2.02	1.11	1.03	2.40	2.03
<i>diamant</i> atm	2.00	1.96	1.16	1.88	2.35	2.00

Tablica 3.5: Nachylenie $-p$ ultraniskokątowej części krzywej *SAS* w zależności od ciśnienia, w którym zagęszczano nanokrystaliczne proszki *SiC* i *diamentu*. Nachylenie w najmniejszym ciśnieniu odpowiada masowemu wymiarowi fraktalnemu proszku D_M . Spadek nachyleń w ciśnieniu 0.64 GPa świadczy o załamywaniu się struktur fraktalnych (wszystkie próbki). Ponowny wzrost nachylenia w ciśnieniu 6.3 GPa (próbki 157k, ew3k, a16 i atm) jest spowodowany tworzeniem się aglomeratów ziaren.

systematyczna zależność między rozmiarami wyznaczonymi z maksimów niskokątowych i bragowskich: pierwsze z nich są zawsze nieco większe.

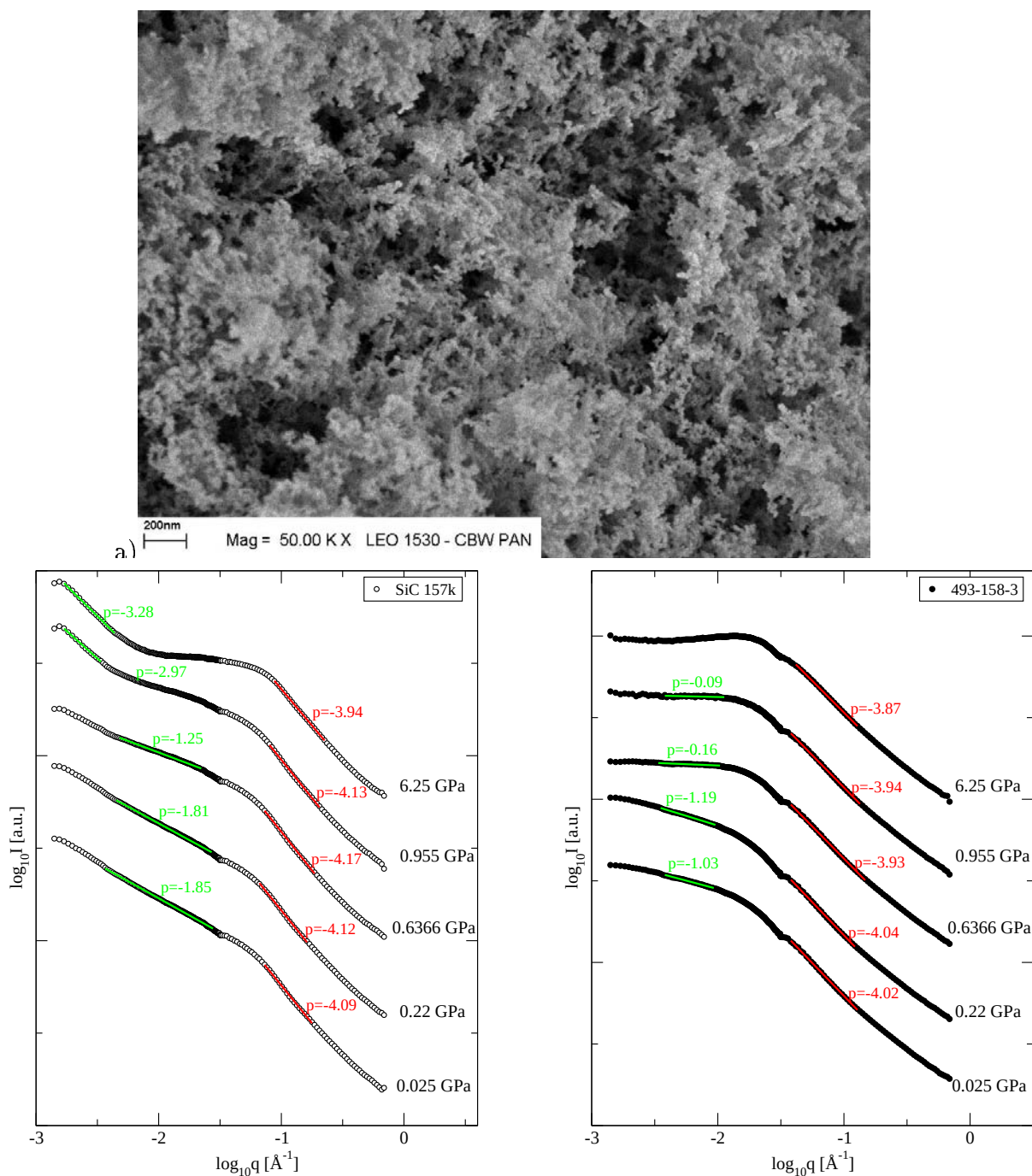
Nachylenie części ultraniskokątowej krzywej *SAS* informuje m.in. o wymiarze fraktalnym struktury tworzonej przez ziarna proszku. Nachylenia tej części *SAS* w zależności od ciśnienia użytego podczas przygotowania próbek podano w tabeli 3.5. Pięć na sześć badanych próbek posiadało fraktalną strukturę ziaren o wymiarze D_M pomiędzy 1 i 2. Jedynie proszek o największych ziarnach (k9, $\langle R \rangle \approx 112 \text{Å}$) ma wymiar D_M mniejszy od jedności, co oznacza krótkie, jednowymiarowe ciągi pozlepianych ziaren. Widać wyraźną zależność wymiaru fraktalnego od ciśnienia przyłożonego podczas formowania próbek.

3.4.3 Dyskusja wyników i wnioski

Pomiar rozmiaru ziarna i zanieczyszczeń powierzchni

Porównanie wartości średniego rozmiaru ziarna zmierzonego w dwóch eksperymentach: (i) dyfrakcji bragowskiej i (ii) rozpraszania niskokątowego przeprowadzonych dla tego samego proszku może dostarczyć informacji na temat substancji zaadsorbowanych na powierzchni nanokryształów. Jest to możliwe, gdyż oba doświadczenia wyznaczają rozmiar ziarna bazując na nieco innych mechanizmach fizycznych:

- Wielkość ziarna wyznaczana z profilu linii bragowskich ma znaczenie rozmiaru ko-



Rysunek 3.11: Fraktalna ($D_M = 1.85$) struktura nanokryształów *SiC* na zdjęciu *SEM* (a) oraz jako część krzywej niskokątowej (b) o stałym, ułamkowym nachyleniu $p = -D_M = 1.85$. Po przyłożeniu nacisku fraktal zaczyna się łamać i tworzą się aglomeraty ziaren o wielkości rzędu setek *nm*. (c) Inny proszek *SiC* ewoluuje w ciśnieniu od struktury fraktalnej ($p = -1$) do struktury luźnych ziaren ($p = 0$). Można też zauważyć w 6.3 *GPa* niewielkie maksimum interferencyjne, które świadczy o tendencji do periodycznego układania się uwolnionych kryształitów.

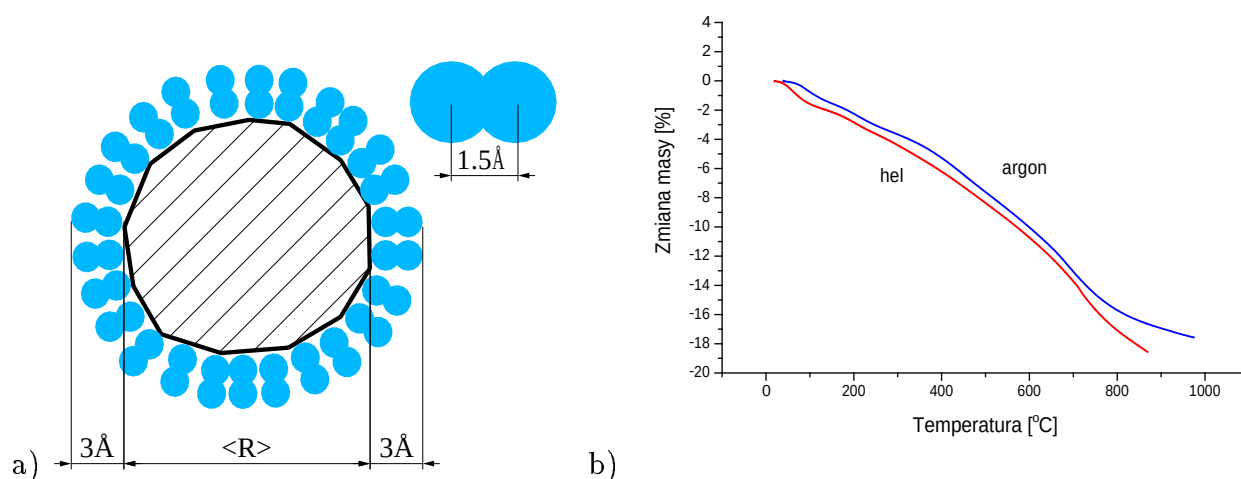
herentnie rozpraszającej struktury krystalicznej. Wkłady rozproszeń pochodzące od atomów związanych na powierzchni nanokrystału ale nie znajdujących w węzłach jego sieci krystalicznej znoszą się wzajemnie nie uczestnicząc w konstruktywnej interferencji. Nie stanowią one składnika bragowskich maksimów interferencyjnych, dlatego pomiar szerokości tych maksimów mówi o rozmiarze nanokrystału “netto”, bez otoczki obcych molekuł związanych na jego powierzchni.

- Rozpraszanie niskokątowe odbywa się na różnicach gęstości elektronowej, w proszkach - na granicach ziaren⁸. Dla niskokąowego maksimum $hkl = (000)$ padające promieniowanie jest przez atomy “uginane w przód”, a tym samym fazy fal rozproszonych na *wszystkich* atomach automatycznie spełniają warunek konstruktywnej interferencji. I to niezależnie od pozycji atomu (w sieci krystalicznej lub poza nią). Dlatego *SAS* nie jest czułe na strukturę atomową materiału i otrzymywany tą techniką rozmiar ziarna jest rozmiarem “brutto”, czyli uwzględnia kryształ łącznie ze wszystkimi zaadsorbowanymi na jego powierzchni molekułami.

Zgodnie z powyższym, różnica $\Delta R = R_{SAS} - R_{Bragg}$ rozmiarów wyznaczanych dla tych samych proszków z linii bragowskich i z krzywych *SAS* powinna odpowiadać grubości otoczki nanokrystału złożonej z zaadsorbowanych na nim obcych atomów (rys. 3.12a). Trzeba jednak wyraźnie powiedzieć, że do zaobserwowania tak nieznacznych różnic rozmiaru konieczna jest niezwykle ostrożna analiza danych doświadczalnych. Np. sama obecność błędów ułożenia powoduje poszerzenie linii odpowiadające znacznie większym różnicom rozmiarów niż spodziewana grubość zanieczyszczeń okołokrystalicznych. Dlatego autor odważył się porównywać rozmiary ziaren otrzymanych z danych niskokątowych wyłącznie z rozmiarami pochodzącymi z metody *ab initio* wyznaczania rozkładu wielkości ziaren (metoda ta uwzględnia obecność błędów ułożenia w strukturze, por. §3.2).

Na podstawie systematycznej różnicy $\Delta R = R_{SAS} - R_{Bragg}$ można przypuszczać, że badane próbki nanokrystalicznego *SiC* posiadały na swojej powierzchni warstwę obcych molekuł o grubości ok. 3Å, tab. 3.4. Prosty eksperyment przeprowadzony w czasie przygotowywania próbek nanokrystalicznego *SiC* do pomiarów dyfrakcyjnych pozwala na stwierdzenie, że na powierzchni ziaren adsorbuje się powietrze: nanoproszek umieszczony w

⁸Oczywiście w rzeczywistości promieniowanie podlega jednakowym prawom niezależnie od kąta i zawsze rozprasza się na elektronach w *całej* objętości próbki. Uzasadnienie uproszczenia można znaleźć w równaniu Debye’a: małe odległości międzyatomowe R (wewnątrz jednego ziarna) wnoszą w obraz dyfrakcyjny wolnozmiennie w obszarze niskokątowym składowe $\frac{\sin qR}{qR}$ i profil *SAS* efektywnie formują składowe pochodzące od dużych odległości międzyziarnowych (szybkoszmiennie w obszarze niskich kątów).



Rysunek 3.12: a) Średni rozmiar $\langle R \rangle$ nanokryształów SiC zmierzony na podstawie linii bragowskich SiC był o ok. 6Å mniejszy od rozmiaru wyznaczonego z rozpraszania niskokątowego tego samego materiału. Różnica mogłaby pochodzić od zaadsorbowanego na powierzchni nanokryształów powietrza (promień kowalencyjny tlenu i azotu wynosi ok. 0.75Å , więc długość całej cząsteczki to ok. 3Å); b) ubytek masy nanoproszku w trakcie jego wygrzewania w strumieniu gazów szlachetnych.

eksykatorze próżniowym podczas wypompowywania zeń powietrza gwałtownie “wrze” przez kilkanaście sekund. Po doprowadzeniu powietrza na kilka minut i ponownym jego odpompowaniu wrzenie następuje znów, ale jest słabsze. Rzeczywiście, promień kowalencyjny azotu i tlenu wynosi ok. 0.75Å , a więc całkowita długość cząsteczki N_2 i O_2 wynosi ok. 3Å . Odpowiada to zmierzonej dyfrakcyjnie grubości otoczki molekularnej na nanokryształach SiC , rys. 3.12a. Hipotezę o zaadsorbowanym na nanokryształach powietrzu potwierdzają także pomiary TGA (*Thermal Gravity Analysis*) w połączeniu ze spektrometrią masową: nanokryształy po wygrzaniu w próżni stają się lżejsze o masę odpowiadającą w przybliżeniu pojedynczej warstwie cząsteczek gazu na swej powierzchni (tlen i azot mają zbliżone masy cząsteczkowe). Obok azotu i tlenu emitowane są NO , NO_2 , CO , CO_2 i H_2O . Na rysunku 3.12b pokazano spadek ubytku masy nanoproszku w trakcie jego wygrzewania w strumieniu gazów szlachetnych: argonu i helu, unoszących z materiału uwolnione zanieczyszczenia.

Przemiany mikrostruktury proszku w czasie wysokociśnieniowego zagęszczania

Proces zagęszczania nanoproszków polikrystalicznych, można podzielić na pięć etapów [53]:

1. Wyjściowy materiał składa się z mieszaniny pojedynczych ziaren, ich łańcuchów i

aglomeratów. Stopień zagęszczenia jest mały i proces przebiega dzięki elastyczności wiązań pomiędzy ziarnami. Na tym etapie wyjściowa sieć ziaren odkształca się elastycznie ale ziarna nie przemieszczają się względem siebie.

2. Zagęszczanie przyspiesza z powodu odkształceń kwazi-plastycznych. Sieć ziaren deformuje się i przebudowuje poprzez poślizgi i obroty ziaren. Przemieszczanie ziaren w nanoproszkach jest ograniczone dużymi siłami tarcia ziaren. Opory spowodowane tarciami są znaczne ze względu na liczne punkty kontaktów między ziarnami. To zachowanie może być porównane do przekroczenia granicy plastyczności w ciałach stałych. Należy jednak zaznaczyć, że nie jest ono powodowane własnościami sieci krystalicznej czy jej defektów lecz własnościami powierzchni i granic ziaren.
3. Sieć ziaren odkształca się elastycznie i plastycznie do momentu, kiedy nacisk osiąga wartość krytyczną - "granicę płynięcia". W tych warunkach ciśnienia pękają wiązania pomiędzy poszczególnymi ziarnami. Składowa ścinająca przyłożonego nacisku powoduje przemieszczenia ziaren i zapadanie dużych porów. Przebudowa struktury ziaren i makroskopowa deformacja porów zwiększa liczbę kontaktów między ziarnami. Stykające się ziarna obracają się i ślizgają aby osiągnąć minimum energii powierzchniowej.
4. Proszek stale zagęszcza się w miarę postępu kwazi-plastycznej przebudowy układu ziaren. Zagęszczanie przebiega względnie szybko dopóki materiał nie osiągnie gęstości bliskiej wartości teoretycznej.
5. Gęsty i jednolity kompakt nanokrystaliczny jest ściskany dalej tak jak na to pozwalają własności mechaniczne jego sieci krystalicznej i granic ziaren. Stanowi on na tym etapie jednolity materiał.

Pierwszy etap, który nie powoduje jeszcze przemieszczania ziaren a jedynie naprężenia ich sieci krystalicznej następuje dla badanych nanoproszków *SiC* i *diamentu* w ciśnieniach ok. 0 – 0.2 *GPa* (tab. 3.5 i rys. 3.11b i c). W ciśnieniu 0.6 *GPa* obserwuje się pierwsze istotne zmiany struktury fraktalnej ziaren - jest to drugi etap zagęszczania. We wszystkich badanych proszkach (tab. 3.5) stwierdzono zmniejszenie masowego wymiary fraktalnego D_M , co jest spowodowane załamywaniem się w tym ciśnieniu włókien pozrastanych nanokrystalików. Proszek gwałtownie zmniejsza swoją objętość. Trzeci etap zagęszczania zaobserwowano w ciśnieniu ok. 6 *GPa*. Zakończony zostaje proces degradacji struktury

fraktalnej. Proszek składa się bądź z osobnych ziaren bądź z bardzo krótkich ich łańcuchów, które przemieszczają się względem siebie szukając orientacji minimalizującej energię powierzchniową. Dla jednej z próbek *SiC* (rys. 3.11c) zaobserwowano niewielkie maksimum interferencyjne wskazujące na tworzenie się periodycznej sieci ziaren w proszku. W czterech z sześciu próbek, w najwyższym ciśnieniu 6.3 GPa , nachylenie ultraniskokątowej części krzywej *SAS* było większe niż w minimalnym ciśnieniu (tab. 3.5). Jest to spowodowane tworzeniem się z rozbitych fraktali gęstych aglomeratów ziaren o rozmiarach kilkuset *nm*. Czwarty i piąty etap zagęszczania nie zostały osiągnięte dla przyłożonych w eksperymencie ciśnień.

Fraktalność struktury proszków nanokrystalicznych jest faktem ważnym ze względu na zastosowania. Wytrzymała mechanicznie (nie degraduje się do 2000 atmosfer!) sieć obiektów o rozmiarach kwantowych pozwalająca z wiązać (i uwolnić) na swojej powierzchni tyle gazu ile sama waży⁹ (czyli około 1 dm^3 na każdy gram nanoproszku) posiada wiele potencjalnych zastosowań. Jednym z nich jest bezpieczne, niskociśnieniowe przechowywanie materiałów pędnych (np. wodoru). Ważna jest przy tym nie tylko powierzchnia aktywna ale i sama budowa fraktala (gęstość malejąca od centrum ziarna), która pozwala na szybkie uwalnianie dużego strumienia cząstek. Innym przykładem zastosowań fraktalnych ziaren nanometrowych jest optoelektronika. Świecący na niebiesko porowaty krzem z wodorem związanym na swojej powierzchni wywołał swego czasu duże poruszenie wśród fizyków szukających źródeł niebieskiego światła. Spiekanie z nanoproszków gęstych, supertwardych i plastycznych ceramiek wymaga ich zagęszczania, a więc znajomości mechanizmu i warunków w jakich fraktale nanokryształów się degradują [1, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Pokazano, że następuje to w izostatycznym ciśnieniu rzędu kilku *GPa*.

3.5 Wpływ ciśnienia na strukturę nanokryształów *GaN*

3.5.1 Wprowadzenie

Relaksacja naprężeń sieci krystalicznej w nanometrowych polikryształach azotku galu jest procesem, który jednocześnie zmienia strukturę i mikrostrukturę tego materiału. W odróżnieniu od materiałów supertwardych, takich jak węgiel krzemu czy diament (por. [61, 62]), nanokryształy *GaN* ulegają odkształceniom plastycznym wobec stosunkowo niewielkich¹⁰

⁹Dla ziaren o średnicy 20 Å .

¹⁰Nanoproszek *GaN* ściskany w warunkach niehydrostatycznych ulega odkształceniom plastycznym w ciśnieniach rzędu pojedynczych *GPa* podczas gdy odkształcenia nanokryształów *SiC* i *diamentu* są wy-

sił przykładanych do ich ścian. Naprężenia sieci krystalicznej relaksują wtedy poprzez ruch dyslokacji, początkowo wzdłuż płaszczyzn (0001), gdyż te mają w strukturach heksagonalnych najmniejszą energię aktywacji. Przemieszczenia płaszczyzn krystalicznych w tym kierunku zmieniają sekwencję politypową krystalitu (a więc jego strukturę) co stanowi mierzalny metodami dyfrakcyjnymi ślad po całym procesie. Poniżej prezentujemy wyniki symulacji numerycznej wprowadzania błędów ułożenia do struktury $2H$. Dyfraktogramy obliczone metodą *ab initio* na poszczególnych jego etapach zostaną porównane do danych doświadczalnych zmierzonych dla GaN we wzrastających ciśnieniach niehydrostatycznych (por. [63, 64, 65] oraz [66]).

3.5.2 Materiał i eksperyment

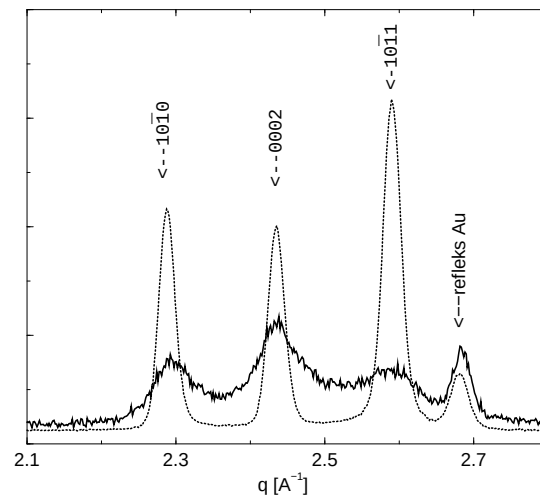
Zbadano nanokrystaliczny proszek GaN o ziarnach wielkości 20 nm zsyntezowany z polimerów metaloorganicznych [25]. Nanokryształy zostały poddane działaniu wysokiego ciśnienia, do 20 GPa , w komórce diamentowej (*Diamond Anvil Cell*, *DAC*) w temperaturze pokojowej, rys.1.10. Dane dyfrakcyjne zebrano w geometrii z ustalonym kątem detektora czułego na fotony o różnych energiach (*energy dispersive*), por. paragraf 1.6.1. Zewnętrzny nacisk był przenoszony na nanokryształy GaN bez pośrednictwa ośrodka ciśnieniowego (warunki niehydrostatyczne). Pomiar ciśnienia odbywał się poprzez badanie parametru sieci złota, dodanego w niewielkiej ilości do próbek GaN .

Zaobserwowano zmianę względnych natężeń linii dyfrakcyjnych połączoną z ich silną deformacją i podniesieniem poziomu tła, rys. 3.13. Wskazuje to na strukturalne przemiany w azotku galu w warunkach silnych naprężeń.

3.5.3 Model wprowadzania błędów ułożenia

Błędy ułożenia mogą być wprowadzane do kryształów o strukturze najgęstszego upakowania podczas ich wzrostu bądź wskutek relaksacji naprężeń sieci krystalicznej. Podczas wzrostu nowych warstw kryształu nie ma ograniczeń co do wyboru pozycji politypowych tych warstw, dlatego tworząca się struktura błędów ułożenia może być dowolna (w szczególności możliwe są błędy typu *extrinsic*, por. 1.4). Inaczej jest w przypadku istniejącego już kryształu z naprężeniami sieci: dla ich rozładowania musi nastąpić jej częściowa rekonstrukcja (odkształcenie plastyczne). Jednak nie każdy mechanizm dyslokacyjny, który rekonstruk-

łącznie elastyczne przynajmniej do ciśnień rzędu 40 GPa (tyle wynosi największe uzyskane przez nas ciśnienie).



Rysunek 3.13: Dyfraktogramy proszkowe tej samej próbki nanokrystalicznego *GaN* mierzone w warunkach normalnych w *DAC*: przed (linia przerywana) i po przyłożeniu a następnie zdjęciu ciśnienia 20 *GPa*.

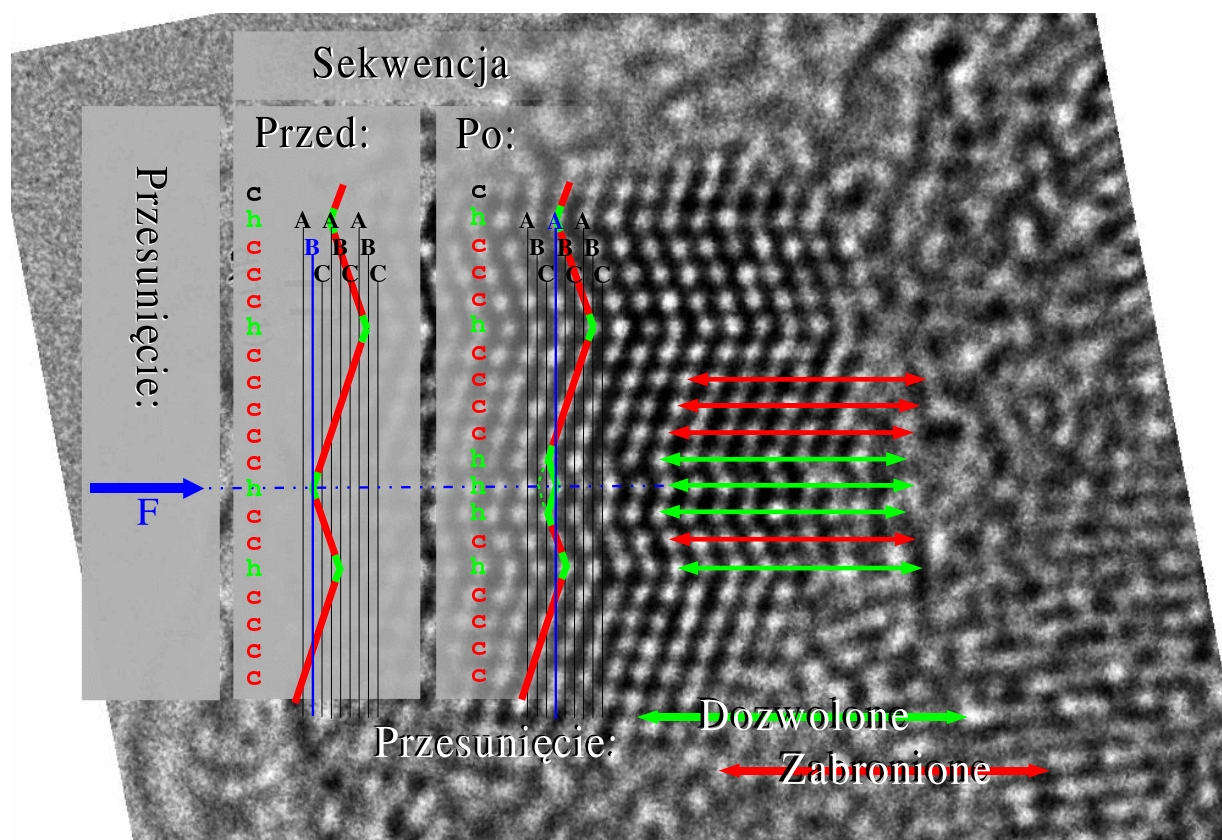
cję umożliwia jest jednakowo prawdopodobny. W strukturach najgęstszego upakowania, szczególnie zawierających błędy ułożenia, najbardziej prawdopodobna płaszczyzna poślizgu to (0001) [67, str.587]. Dlatego w warunkach stopniowo wzrastającego nacisku (a więc i naprężeń) w pierwszym rzędzie można oczekiwać poślizgów wzdłuż tych właśnie płaszczyzn (w coraz wyższych ciśnieniach uruchamiać się będą również mechanizmy dyslokacyjne dla płaszczyzn krystalicznych o większych energiach aktywacji ruchu dyslokacji). Poślizgi wzdłuż płaszczyzn (0001) oprócz niskiej energii aktywacji mają też tę szczególną cechę, że przemieszczenie (czyli wektor poślizgu) nie musi być równy wektorowi translacyjnemu sieci [67, str.588]. Częściowe przemieszczenie *zmienia strukturę politypową kryształu* i daje tym samym szansę obserwacji postępów procesu relaksacji naprężeń metodami dyfrakcyjnymi. Wykorzystując prosty model przesunięć warstw (0001) i opisane w paragrafie 2.2.1 obliczenia *ab initio* dyfrakcji na nanokryształach postaramy się prześledzić proces powstawania błędów ułożenia spowodowany naprężeniami sieci krystalicznej w czystej strukturze $2H$ na przykładzie nanokryształów azotku galu.

Aby wyjaśnić obserwowane doświadczalnie zmiany dyfraktogramów *GaN* przyjęty został prosty model powstawania błędów ułożenia w wysokim ciśnieniu niehydrostatycznym. W pierwszej fazie zagęszczania proszku nanokrystalicznego ziarna przemieszczają się względem siebie formując układ zbliżony do najgęściej upakowanego. W tej fazie mamy do czynienia z łamaniem ewentualnych struktur fraktalnych ziaren i gwałtownym zmniejszaniem objętości próbki. Po zakończeniu tego procesu ziarna proszku zostają “uwięzione” w swoich

położeniach przez swych sąsiadów. Dalsze zwiększanie nacisku nie powoduje już gwałtownego zapadania się materiału - pojawiają się natomiast silne naprężenia. Wobec braku ośrodka ciśnieniowego nanokrystały oddziałują ze sobą bezpośrednio. Naprężenia powstające w punktach styku ziaren relaksują poprzez poślizgi wzdłuż płaszczyzn (0001). Obserwuje się, że deformacja kryształu przez poślizg jest niejednorodna [67]. Mamy do czynienia z jednoczesnymi poślizgami wzdłuż wielu równoległych płaszczyzn kryształu, pomiędzy którymi istnieje niezdeformowana jego część. W nanokryształach płaszczyzny te są siłą rzeczy nieodległe i w granicznym przypadku cały proces deformacji plastycznej można przedstawić jako ciąg przesunięć *pojedynczych* warstw (0001) przy zachowaniu niezmiennego położenia wszystkich atomów nienależących do aktualnie przesuwanej warstwy.

Proces przesuwania pojedynczych płaszczyzn (0001) prowadzi do zmian sekwencji politypowej w kryształach, rys. 3.14. Jednak nie wszystkie sekwencje politypowe mogą się pojawić w opisywanym procesie są dozwolone: dwie sąsiednie płaszczyzny nie mogą być w tych samych pozycjach (...AA..., ...BB..., ...CC...). Z racji tych ograniczeń uwzględnione mogą być tylko przesunięcia nie prowadzące do zabronionych konfiguracji warstw. Jak łatwo stwierdzić tylko czysta struktura heksagonalna ($2H$) daje całkowitą swobodę wyboru miejsca pierwszego przesunięcia: każda z warstw (0001) ma wtedy obie sąsiednie warstwy będące w tej samej pozycji (np. ...ABABABABAB...: każda warstwa B jest otoczona przez dwie A i odwrotnie, patrz paragraf 1.3), dzięki czemu sama może przejść do alternatywnej pozycji (np. z B do C lub z A do C). Po wprowadzeniu pierwszego i następnych błędów ułożenia rośnie liczba warstw kubicznych w związku z czym w procesie relaksacji naprężeń zwiększa się ilość przesunięć niedozwolonych. Proces ten, prowadzony w opisany sposób, zbiega do struktury całkowicie nieuporządkowanej, rys. 3.15. Struktura nieuporządkowana składa się z mieszaniny domen typu $2H$ i $3C$ o różnej długości, (por. paragraf 1.4.2).

Przeciwnie do czystej struktury $2H$, czysta struktura $3C$ gwarantuje niemal całkowitą odporność na przesunięcia wprowadzane według proponowanego modelu. W strukturze kubicznej *prawie* każda warstwa sąsiaduje z dwiema innymi, będącymi w różnych pozycjach (np. ABCABCABC: A sąsiaduje z B i C, B sąsiaduje z A i C, C sąsiaduje z A i B), co zmusza ją do pozostawania w pozycji wyjściowej, gdyż dowolne jej przesunięcie powodowałoby powstanie zabronionej sekwencji dwóch identycznych warstw. “Prawie” każda, gdyż dwie warstwy powierzchniowe mają tylko jednego sąsiada, a co za tym idzie - możliwość relaksacji naprężenia przez przesunięcie do innej pozycji. Powierzchnia jest jedynym miejscem, gdzie mogą tworzyć się błędy ułożenia. Pomimo tego, że w przypadku kryształów



Rysunek 3.14: Model powstawania błędów ułożenia poprzez indukowane naprężeniami (F) przesunięcia warstw heksagonalnych (0001) w GaN . Przesunięcie pojedynczej warstwy (tutaj z pozycji B na A) powoduje silną zmianę sekwencji politypowej (z ...*chc*... na ...*hhh*...). Z racji ograniczeń krystalograficznych możliwe są tylko takie przesunięcia, które nie prowadzą do sekwencji нефизycznych (np. ABCA**BB**CABC). *W tle zdjęcie nanokryształu wykonane techniką HRTM.*

nanometrowych dwie warstwy powierzchniowe stanowią istotną część wszystkich warstw kryształu, rozporządkowanie struktur $3C$ poprzez przesunięcia pojedynczych warstw jest zdecydowanie trudniejsze niż jakichkolwiek innych politypów, rys.3.16.

Symulację wprowadzania jednowymiarowego nieporządku prowadzono według następującego algorytmu:

1. Ustal wyjściową sekwencję politypową
np. 19-warstwowa sekwencja 'BA BCAB ACBACB CAB ACBA', jak na rys. 3.14
2. Wybierz losowo warstwę - kandydata na przesunięcie
np. **12-tą** warstwę sekwencji 'BA BCAB ACBACB CAB ACBA', z rys. 3.14
3. Sprawdź, czy jej przesunięcie nie doprowadzi do niefizycznej sekwencji
jeśli nie: kontynuuj
jeśli tak: wróć do kroku 2 (ponów losowanie)
tutaj: przesunięcie prowadzi do sekwencji 'BA BCAB ACBACA CAB ACBA', dozwolonej, jak na rys. 3.14
4. Dokonaj przesunięcia warstwy (bieżąca sekwencja zmienia się)
nowa sekwencja jest teraz 'BA BCAB ACBACA CAB ACBA', jak na rys. 3.14
5. Kontynuuj od kroku 2 z bieżącą sekwencją

Prawdopodobieństwo udanego (fizycznego) przesunięcia warstwy w kroku 3-4 jest w zasadzie proporcjonalne do liczby warstw h w kryształach. Liczba przesunięć określa stopień zaawansowania procesu rozporządkowywania struktury wyjściowej i jest unormowana do liczby warstw (*Przesunięcia na warstwę, Shifts Per Layer, SPL*). Określa ona liczbę *wszystkich* przesunięć, czy raczej "prób przesunięć", włączając w to również te nieefektywne.

Proces implementacji błędów ułożenia według założonego mechanizmu można podzielić na dwie fazy, rys. 3.17b:

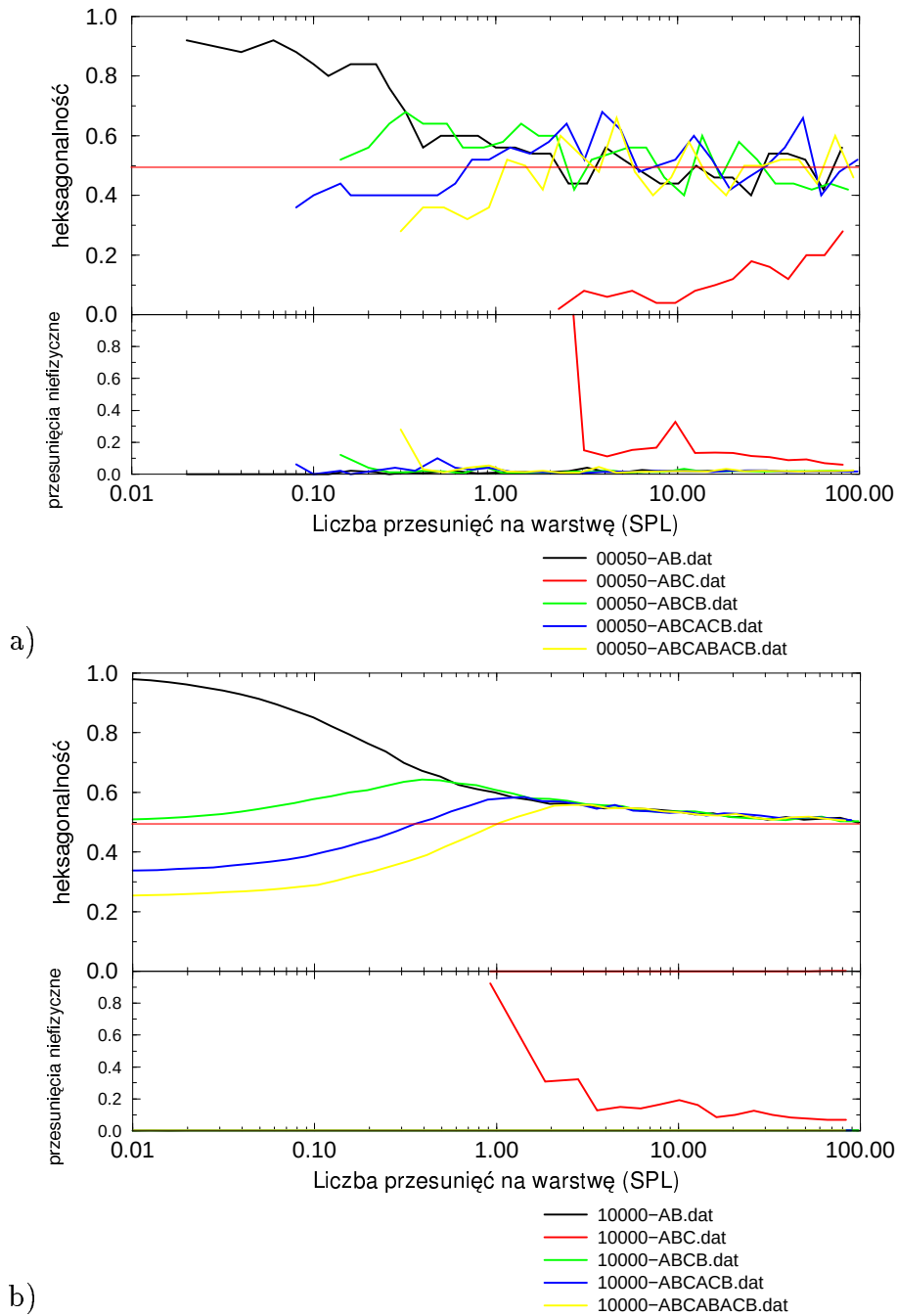
1. wzrost heksagonalności w przedziale $SPL \in (0, 1)$
2. spadek heksagonalności powyżej $\sim 1 SPL$

Aby wyjaśnić powody istnienia maksimum heksagonalności dla większości politypów potrzebna jest dokładniejsza analiza zmian sekwencji politypowych w trakcie procesu wprowadzania błędów ułożenia.

Rysunek 3.15: Przebieg symulacji wprowadzania błędów ułożenia do ziarna o wyjściowej strukturze $2H$ według modelu przesunięć warstw (0001). Sekwencja 60 warstw odpowiada krystalitom o średnicy około $150\text{\AA}$. Lewa kolumna wydruku to krok symulacji, środkowa: chwilowa struktura politypowa (warstwy h zacienione), prawa: heksagonalność kryształu. Brakujące kroki symulacji odpowiadają (zablokowanym) próbom dokonania niefizycznego przesunięcia.

0	xccx	0.0000
30	xhccx	0.0167
59	xhccx	0.0167
95	xhccx	0.0167
130	xhccx	0.0333
137	xhhccx	0.05
158	xhhccx	0.0667
168	xhhccx	0.0667
184	xhhccx	0.0667
185	xhhccx	0.0667
187	xhhccx	0.0667
192	xhhccx	0.0667
205	xhhccx	0.0833
207	xhhccx	0.0833
212	xhhccx	0.0833
217	xhccx	0.0667
247	xhccx	0.0833
250	xhccx	0.0833
257	xhccx	0.0833
258	xccx	0.0667
280	xccx	0.0667
282	xccx	0.0667
289	xccx	0.0667
306	xhccx	0.0833
316	xhccx	0.0667
323	xhccx	0.0833
346	xhhccx	0.1
349	xhhccx	0.0833
352	xhhccx	0.0833
358	xhhccx	0.0667
385	xhhccx	0.0667
387	xhccx	0.05
391	xhccx	0.05
395	xhhccx	0.0667
408	xhhccx	0.0667
410	xhccx	0.05
413	xhhccx	0.0667
415	xhhccx	0.0667
417	xhhccx	0.0667
430	xhhccx	0.0667
432	xhhccx	0.0667
439	xhccx	0.05
440	xhccx	0.05
456	xhccx	0.05
458	xhhccx	0.0667
464	xhhccx	0.0667
488	xhccx	0.05
494	xhccx	0.0667
495	xhccx	0.0667
497	xhccx	0.05
505	xhccx	0.05
513	xhccx	0.05
527	xhccx	0.05
538	xhccx	0.05
542	xhccx	0.05
543	xhccx	0.05
545	xhhhccx	0.0833
555	xhchhccx	0.0833
557	xhchhccx	0.0833
563	xhchhccx	0.0833
592	xhchhccx	0.0833

Rysunek 3.16: Przebieg symulacji wprowadzania błędów ułożenia do ziarna o wyjściowej strukturze $3C$ według modelu przesunięć warstw (0001). Sekwencja 60 warstw odpowiada krystalitom o średnicy około $150\text{\AA}$. Lewa kolumna wydruku to krok symulacji, środkowa: chwilowa struktura politypowa (warstwy h zacienione), prawa: heksagonalność kryształu. Brakujące kroki symulacji odpowiadają (zablokowanym) próbom dokonania niefizycznego przesunięcia.



Rysunek 3.17: Proces rozporządkowania pięciu struktur politypowych: $2H$ (sekwencja AB), $3C$ (ABC), $4H$ (ABCB), $6H$ (ABCACB) i $8H$ (ABCABACB) prowadzonego według modelu przesunięć warstw (0001). Liczba przesunięć została unormowana do liczby warstw w kryształach (*Shifts Per Layer, SPL*). Niezależnie od liczby warstw: (a) 50 warstw, ziarno około $120\text{\AA}$; (b) 10000 warstw, ziarno około $2.5\text{ }\mu\text{m}$, większość politypów przechodzi w stan całkowitego nieuporządkowania po $\sim 10\text{ SPL}$. Wyjątek stanowi czysta struktura $3C$, która osiąga zauważalną heksagonalność wyłącznie w przypadku ziaren nanometrowych. *Fluktuacje dla modelu małego ziarna (a) związane są ze słabą statystyką: pojedyncze przesunięcie może powodować wzrost heksagonalności nawet o $\frac{2}{50} \cdot 100\% = 4\%$.*

3.5.4 Operatory zmiany sekwencji

Zgodnie z przyjętym mechanizmem powstawania błędów ułożenia, efekt przesunięcia pojedynczej warstwy (0001) zależy od pozycji obu warstw z nią sąsiadujących. W tabeli 3.6 wymieniamy wszystkie warianty sekwencji politypowych mogących powstać na skutek przesunięcia pojedynczej warstwy h dla trzech konfiguracji jej otoczenia:

- przesuwamy samotną warstwę h (' h ' otoczone warstwami typu c):
wynik: $chc \rightarrow hhh$, kreacja dwóch dodatkowych warstw h
- przesuwamy parę warstw typu h (' hh ' otoczone warstwami typu c):
wynik: $chh \rightarrow hhc$, liczba warstw h niezmienniona lecz wynikowa para jest przesunięta o jedną pozycję
- przesuwamy trójkę warstw typu h (' hhh ' otoczone warstwami typu c):
wynik: $chhh \rightarrow hhch$, lub: $hhhc \rightarrow hchh$, lub: $hhh \rightarrow chc$, wtrącenie warstwy c w sekwencję bądź anihilacja dwóch warstw h , zależnie od miejsca przyłożonego przesunięcia

Łatwo zauważyć, że trzeci wynik jest złożeniem dwóch pierwszych, mianowicie:

- przejście: $hhh \rightarrow chc$ jest przejściem odwrotnym w stosunku do wyniku pierwszego
- przejście: $chhh \rightarrow hhch$ można rozłożyć na: przesunięcie $chh \rightarrow hhc$ (wynik drugi) i zachowanie skrajnej warstwy h niezmiennionej $h \rightarrow h$

Analogiczna analiza coraz dłuższych sekwencji warstw typu h (patrz np. rys. 3.15a) pokazałaby, że każdą przemianę sekwencji politypowej kryształu powstałą w oparciu o prezentowany model przesunięć płaszczyzn (0001) można zapisać jako złożenie dwóch podstawowych operacji:

$$G : chc \rightarrow hhh \quad (3.25)$$

$$P : chh \rightarrow hhc \quad (3.26)$$

oraz odpowiednich operacji odwrotnych:

$$G^{-1} : hhh \rightarrow chc \quad (3.27)$$

$$P^{-1} : hhc \rightarrow chh \quad (3.28)$$

		'h'	'hh'	'hhh'
I.	wyjściowa sekwencja hc	xcc <h>cc</h> x	xcc <h>h</h> ccx	xcc <h>hh</h> ccx
	wyjściowa sekwencja ABC	ABC <h>A</h> CBA	ABC <h>A</h> CABC	ABC <h>A</h> CACBA
	miejsce przesunięcia			
	nowa sekwencja ABC	ABC <h>B</h> CBA	ABC <h>B</h> CABC	ABC <h>B</h> CACBA
	nowa sekwencja hc	xc <h>hh</h> cx	xc <h>h</h> cccx	xc <h>hh</h> chccx
	wynik	h→hhh	hh→hh	hhh→hh+h
II.	wyjściowa sekwencja hc		xcc <h>h</h> ccx	xcc <h>hh</h> ccx
	wyjściowa sekwencja ABC		ABCA <h>C</h> ABC	ABCA <h>C</h> CACBA
	miejsce przesunięcia			
	nowa sekwencja ABC		ABCA <h>B</h> ABC	ABCA <h>B</h> CACBA
	nowa sekwencja hc		xccc <h>h</h> cx	xccc <h>h</h> cccx
	wynik		hh→hh	hhh→h
III.	wyjściowa sekwencja hc			xcc <h>hh</h> ccx
	wyjściowa sekwencja ABC			ABCAC <h>A</h> CBA
	miejsce przesunięcia			
	nowa sekwencja ABC			ABCAC <h>B</h> CBA
	nowa sekwencja hc			xc <h>h</h> ch <h>h</h> cx
	wynik			hhh→hh+h

Tablica 3.6: Możliwe warianty zmian sekwencji hc politypu spowodowane pojedynczym przesunięciem płaszczyzny (0001) dla trzech wyjściowych sekwencji: 'h', 'hh' i 'hhh'.

3.5.5 Rozkład długości domen

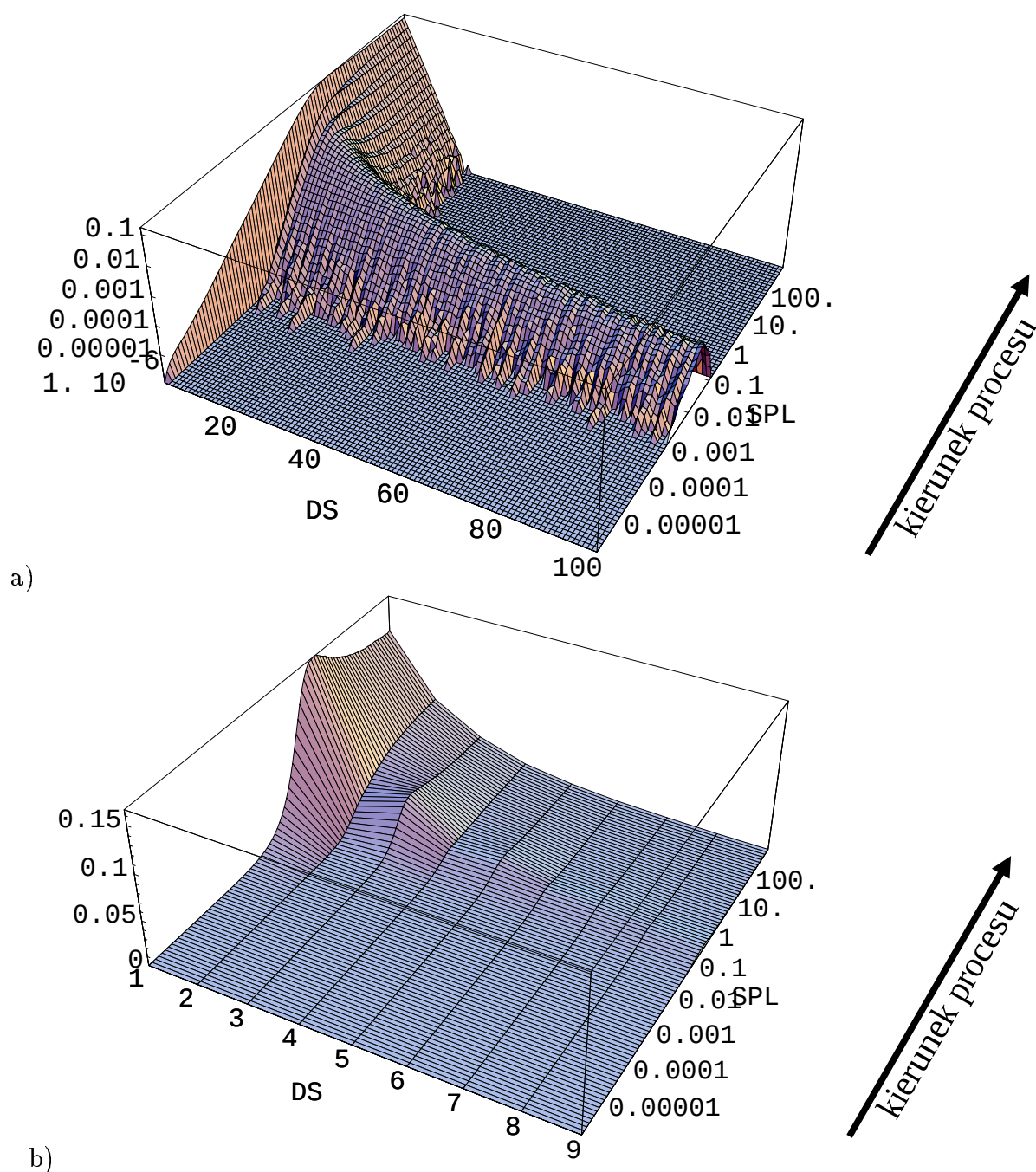
Ewolucję rozkładu długości domen najdogodniej jest prześledzić na przykładzie bardzo długiej sekwencji czystego politypu $2H$, rys. 3.18.

- $SPL \in (0, 0.001)$ W początkowej fazie procesu operator G^{-1} dzieli każdą długą wyjściową domenę $2H$ na dwie mniejsze (wciąż duże), tworząc jedną izolowaną warstwę h (wzrost liczebności domen o długości 1) i dwie warstwy c .
- $SPL \in (0.001, 0.01)$ W pewnym momencie gwałtownie wzrasta prawdopodobieństwo znalezienia krótkiej¹¹ domeny heksagonalnej i to praktycznie niezależnie od jej długości. Nieco bardziej prawdopodobne są domeny najkrótsze¹². Kryształ osiąga przejściowy stan nieuporządkowania, w którym rozkład długości domen jest “biały” (prawdopodobieństwo znalezienia każdej długości jest podobne).
- $SPL \in (0.01, 1)$ W dalszym ciągu następuje rozbiecie domen o bardzo zróżnicowanej długości na krótsze, o podobnych długościach. Jednocześnie operator G^{-1} tworzy przy każdym podziale domeny jedną izolowaną warstwę h , ich liczba jest więc niepomrotnie większa od domen o większych długościach, rys. 3.18b. Przy tej okazji anomalnie wzrasta też liczba domen o długości 3, z racji własności operatora G . Kolejną możliwą konwersją jest “doklejenie” wędrujących domen ‘hh’ do powstających w dużych ilościach domen o długościach 1 i 3. Zwiększa to prawdopodobieństwo powstania domen 3 i 5 (maksima na rys. 3.18b). Dokonuje się inwersja obsadzeń domen o długościach 2 – 3, 4 – 5, itd. na korzyść tych nieparzystych.
- $SPL \in (0.1, 10)$ Równolegle operacje P i P^{-1} “rozpraszają” nierównowagowe domeny o nieparzystych długościach. W ten sposób równolegle do podziału domen dłuższych na krótsze następuje konwersja nadreprezentowanych najkrótszych domen w kryształ. Maksima z rys. 3.18b zanikają.
- $SPL > 10$ Następuje uformowanie ostatecznego rozkładu wielkości domen charakterystycznego dla kryształu całkowicie nieuporządkowanego.

Proces wprowadzania błędów ułożenia do innych politypów ($4H$, $6H$, $8H$) przebiega podobnie (rys. 3.19) z tym zastrzeżeniem, że bardzo długie domeny heksagonalne nie istnieją w nich od samego początku, więc przedmiotem dzielenia są raczej odpowiednie, długie

¹¹Krótkiej w porównaniu do długości domeny wyjściowej, tj. długości rzędu kilkudziesięciu warstw.

¹²Zwłaszcza w przypadku nanokryształów; dokładniejsza dyskusja dalej.



Rysunek 3.18: ROZKŁAD DŁUGOŚCI DOMEN (DS , pozioma oś liniowa) heksagonalnych w trakcie wprowadzania błędów ułożenia do krystalitu o strukturze $2H$ i długości 1000000 warstw. Zaawansowanie procesu tworzenia nieporządku wyrażone jest w przesunięciach na warstwę (*Shifts Per Layer*, SPL , pozioma oś logarytmiczna), a jego kierunek zaznaczono strzałką. Liczba domen (oś pionowa) została unormowana do liczby domen w krystalicie. W skali logarytmicznej (a) widać fazę procesu ("kanał"), w której spektrum długości domen jest białe. W skali liniowej (b) widać maksima rozkładu dla domen o długościach nieparzystych (1, 3, 5). W ostatniej fazie procesu ($SPL > 100$) domeny budują wykładniczy rozkład długości - stan całkowitego nieuporządkowania.

domeny $4H$, $6H$ i $8H$. Zachowują natomiast ważność uwagi na temat konwersji nad-reprezentowanych najkrótszych domen heksagonalnych i tworzenia ostatecznego rozkładu domen struktury nieuporządkowanej. Proces rozporządkowywania struktury $3C$ jest w ramach prezentowanego modelu całkowicie nieefektywny (rys. 3.19-3C). Można mówić o całkowitej rezystywności długich domen $3C$ na wprowadzanie błędów ułożenia opisywaną metodą.

Równolegle do rozporządkowywania domen heksagonalnych następuje tworzenie (struktura $2H$) lub przekształcenie (struktury $4H$, $6H$, $8H$) rozkładu wielkości domen $3C$, rys. 3.19, kolumna II. W przypadku struktury $2H$ każdy akt podziału domeny przy pomocy operatora G^{-1} tworzy dwie domeny $3C$ o długości 1 (warstwy typu c). Tak więc od samego początku procesu następuje przyrost ich liczby. W innych politypach domeny $3C$ występują natywnie, np. w $4H$ mają one długość 1, i następuje tylko ich konwersja do innych długości w okolicznościach podobnych do opisanych poprzednio dla domen heksagonalnych.

Pod koniec procesu rozporządkowywania ($SPL > 10$) tworzy się końcowy rozkład wielkości domen $3C$ odpowiadający strukturze całkowicie nieuporządkowanej, identyczny z rozkładem domen $2H$.

3.5.6 Rozkład długości domen kryształu nieuporządkowanego

Rozkład długości domen całkowicie nieuporządkowanego kryształu jest rozkładem wykładniczym, co dobrze widać na rys. 3.19 (prosta linia rozkładu dla $SPL > 100$ w skali logarytmicznej). Jest on dany wzorem:

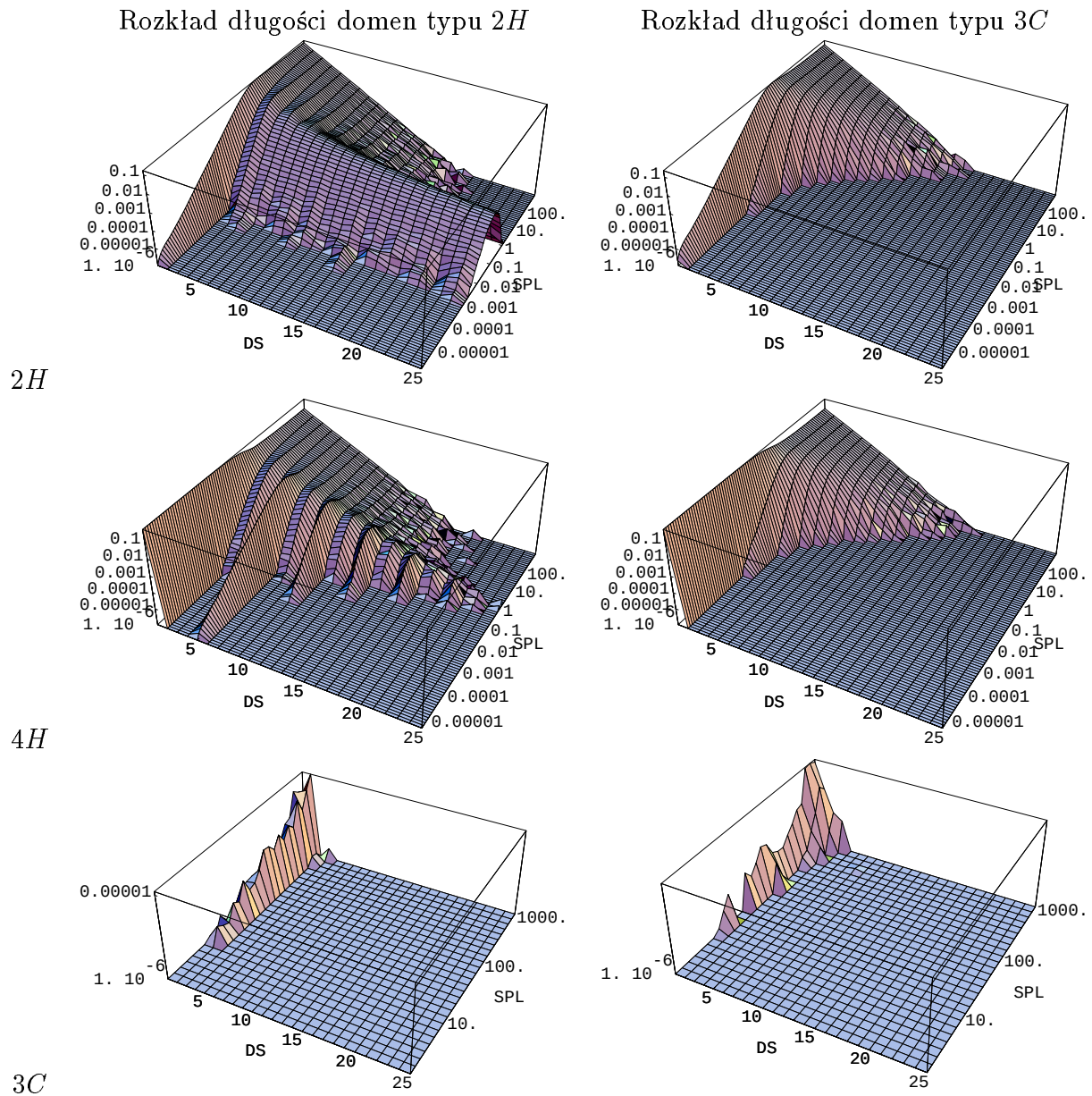
$$DSD(x) = a \exp(-ax), \quad (3.29)$$

gdzie $a = \ln 2$. Lub podstawiając a :

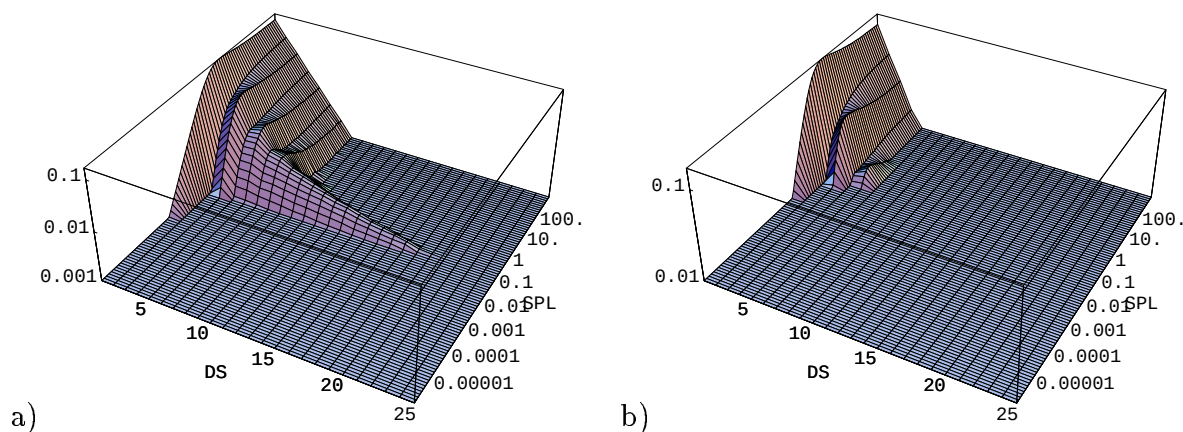
$$DSD(x) = \frac{\ln 2}{2^x}$$

Jest to zgodne z przewidywaniami, ponieważ właśnie taki rozkład długości miałyby domeny budowane poprzez losowanie kolejnych warstw (h lub c) z równym prawdopodobieństwem¹³ 0.5, czyli całkowicie nieuporządkowane.

¹³Prawdopodobieństwo, że wylosujemy warstwę h : $P(h) = \frac{1}{2}$, że wylosujemy dwie pod rząd: $P(hh) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{2^2}$, trzy: $P(hhh) = \frac{1}{2^3}$, itd.



Rysunek 3.19: Rozkład długości domen (*Domain Size*, DS , pozioma oś liniowa) typu $2H$ (lewa kolumna) i $3C$ (prawa kolumna) podczas procesu wprowadzania błędów ułożenia do czystych politypów $2H$, $4H$ i $3C$ (kolejne wiersze). Wzrastającej liczbie przesunięć na warstwę (*Shift Per Layer*, SPL , pozioma oś logarytmiczna) towarzyszy ewolucja rozkładu wielkości domen aż do stanu odpowiadającego całkowitemu nieuporządkowaniu (przy $SPL \simeq 100$). Wyjątek stanowi struktura $3C$.



Rysunek 3.20: Rozkład długości domen $2H$ w trakcie wprowadzania błędów ułożenia do kryształu nanometrowego: 1000-warstwowego (a) i 100-warstwowego (b). Przy rozporządkowywaniu mniejszych nanokryształów nie ma fazy białego spektrum długości domen. Natomiast tworzenie finalnego rozkładu wykładniczego przebiega podobnie jak dla dużych kryształów (konwersja najkrótszych domen na dłuższe i “prostowanie” inwersji obsadzeń domen o długościach 2 – 3, 4 – 5). Dla zachowania zgodności z poprzednimi rysunkami zachowano, niepotrzebną tutaj, skalę $SPL < 0.001$.

3.5.7 Rozkład długości domen w kryształach nanometrowych

Opis podany w 3.5.5 pozostaje w mocy także w odniesieniu do kryształów nanometrowych, z tym jednak zastrzeżeniem, że prawdopodobieństwo znalezienia domeny o długości większej niż rozmiar kryształu musi zniknąć. Nanokryształy są obiektami nie większymi niż kilkadziesiąt/kilkaset nanometrów, co odpowiada 100 – 1000 warstw. W takim przypadku, rys. 3.20, nie obserwujemy (poza największymi nanokryształami) fazy procesu rozporządkowania z bardzo szerokim rozkładem długości domen. W dalszym ciągu jest jednak obecna inwersja obsadzeń domen o długościach 2 – 3, 4 – 5, itd., na korzyść nieparzystych. Zostaje ona przełamana, tak jak w przypadku dużych kryształów, i tworzy się ostateczny, wykładniczy rozkład długości domen kryształu nieuporządkowanego.

3.5.8 Rozkład długości domen a dyfrakcja

Postać rozkładu długości domen w warstwowym kryształcie częściowo lub całkowicie nieuporządkowanym ma kapitalny wpływ na jego własności dyfrakcyjne. Na rys. 3.21a wykreślono profile trzech najsilniejszych refleksów GaN ($10\bar{1}0$, 0002 i $10\bar{1}1$) odpowiadające zmieniającym się rozkładom długości domen $2H$ (3.21b) w trakcie symulowanego wprowadzania błędów ułożenia pod wpływem wysokiego ciśnienia niehydrostatycznego. Najsilniejszej de-

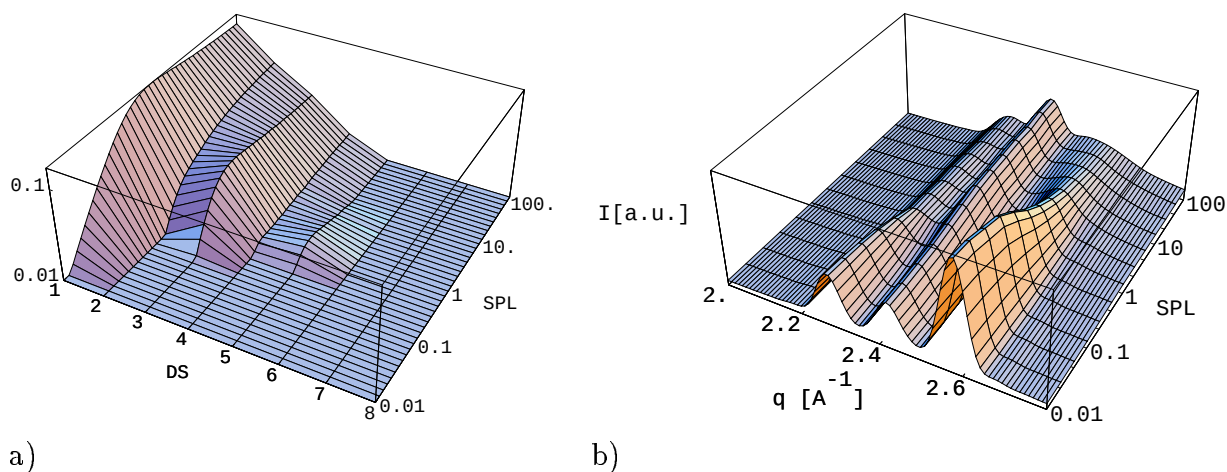
gradacji w trakcie wprowadzania błędów ułożenia doznaje maksimum ($10\bar{1}1$). Odpowiada ono rodzinie płaszczyzn przecinających warstwy heksagonalne (0001) pod kątem ostrym. Gładka w strukturze $2H$ płaszczyzna ($10\bar{1}1$) jest “cięta” przez błędy ułożenia na coraz krótsze paski o szerokości kryształu i długości 1 – 3 – 5 warstw, wynikającej z rozkładu długości domen $2H$ (3.21b). Jest to wyraźnie widoczne w fazie wyrównywania inwersji obsadzeń domen o długościach 4 – 5, w której zmniejsza się liczba domen najdłuższych (5). Podobny proces ma miejsce w odniesieniu do maksimum ($10\bar{1}0$), odpowiadającego płaszczyznom prostopadłym do warstw heksagonalnych (0001). Natężenie maksimum (0002) pozostaje w zasadzie niezmienione, jeśli nie liczyć silnie podniesionego poziomu tła. Tło jest bardzo charakterystycznym elementem profili dyfrakcyjnych struktur nieuporządkowanych a bierze się ze znacznej liczby obiektów zbyt krótkich (domeny o długościach 1 i 2) i ułożonych wzajemnie w sposób eliminujący konstruktywną interferencję. Końcowy stan całkowitego nieuporządkowania kryształu osiąga po wprowadzeniu ok. 10 przesunięć na jedną warstwę. Oznaczałoby to przejście ponad stu dyslokacji w pojedynczym nanokryształe, co jest liczbą dużą, ale jest możliwe (obserwuje się doświadczalnie, że dojście do stanu całkowitego nieuporządkowania wymaga przyłożenia ciśnienia rzędu kilkudziesięciu *GPa* i/lub aktywacji termicznej).

Hipotezę o chwilowym istnieniu układu z przewagą domen o długościach nieparzystych wydają się potwierdzać jego szczególne własności dyfrakcyjne. Mianowicie, w stadium procesu rozporządkowania odpowiadającemu $SPL \approx 1$ mamy (rys. 3.21b) już do czynienia z domenami całkowicie rozdrobnionymi, równie rozdrobnionymi jak dla $SPL \approx 100$ - obie fazy procesu różnią się tylko proporcjami obsadzeń długości 1 – 3 – 5 i 2 – 4. Odpowiadające tym fazom dyfraktogramy proszkowe (rys. 3.21a) różnią się jednak w sposób zasadniczy, co pozwala na ich odróżnienie, np. przez porównanie proporcji natężeń linii (0002) i ($10\bar{1}1$). Zostało to zaobserwowane doświadczalnie.

3.5.9 Wyniki eksperymentalne

Dyfraktogramy proszkowe nanokryształów *GaN* zostały zmierzone w komórce diamentowej we wzrastających ciśnieniach¹⁴, aż do 20.5 *GPa*. Przedstawiono je w lewej kolumnie rys. 3.22. Jak widać na rys. 3.22, proporcje maksimów dyfrakcyjnych ulegają silnym zmianom: natężenia najsilniejszych linii ($10\bar{1}0$) i ($10\bar{1}1$) zmniejszają się, odpowiednio, do

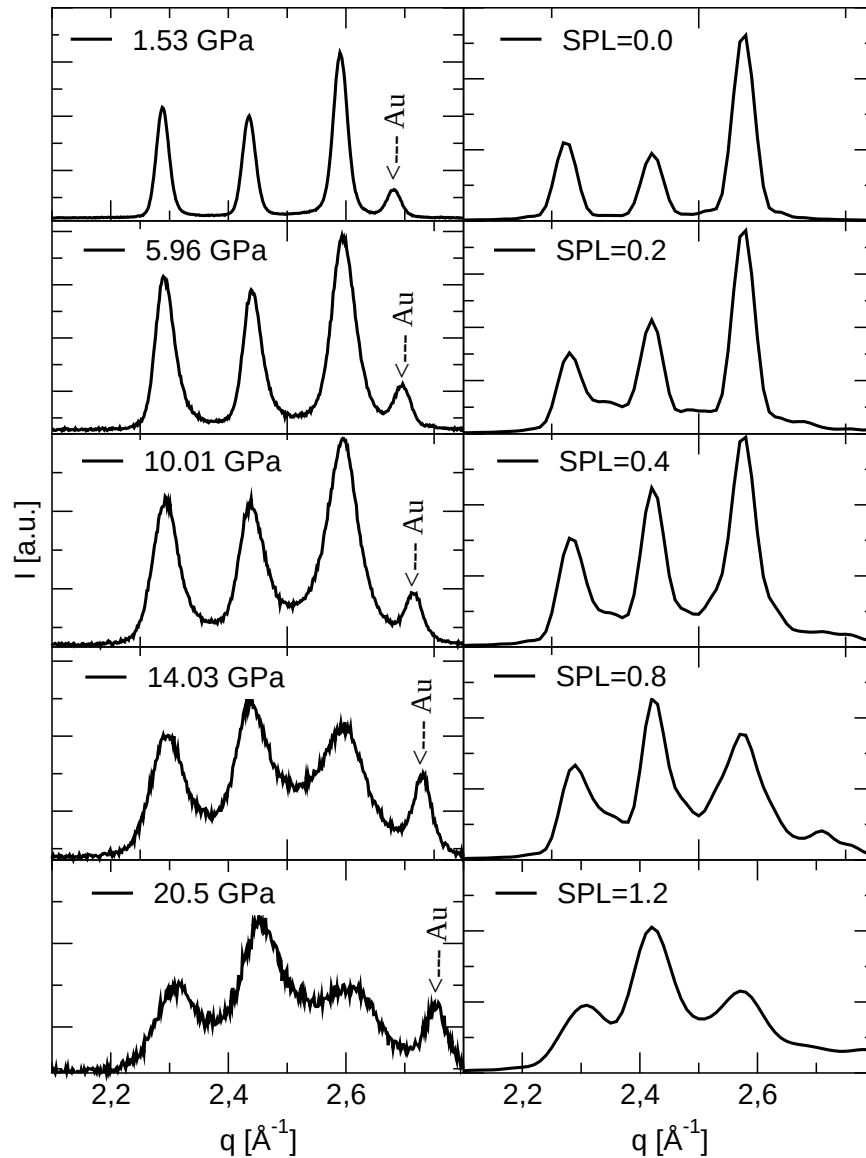
¹⁴Ciśnienie ustalano za pomocą pomiaru zmian wartości parametru sieci złota, którego drobiny zostały dodane do próbek azotku galu. Tak więc podane wartości *p* odpowiadają ciśnieniu hydrostatycznemu działającemu na drobiny złota w ośrodku tworzonym przez nanokryształy *GaN*.



Rysunek 3.21: (a) Rozkład długości domen (DS , pozioma oś liniowa) typu $2H$ w trakcie procesu wprowadzania błędów ułożenia do sferycznego ziarna GaN o grubości 80 warstw ($100\text{\AA}$ średnicy). Postęp rozporządkowywania wyrażony jest w liczbie przesunięć płaszczyzn (0001) unormowanej do liczby warstw (*Shifts Per Layer*, SPL , pozioma oś logarytmiczna). (b) Dyfraktogramy proszkowe GaN odpowiadające kolejnym stadiom procesu z rys. (a) symulowane zmodyfikowaną metodą Debye'a (model proszku polidispersyjnego dla kryształów z błędami ułożenia $MLRDF/LCF$, patrz 2.2.4). Widoczne (od lewej) maksima: $(10\bar{1}0)$, (0002) i $(10\bar{1}1)$.

ok. 50% i 30% wyjściowych natężeń mierzonych względem linii (0002) . Linia (0002) nie zmienia się w trakcie procesu, jeśli nie liczyć podniesionego tła. Wszystkie linie dyfrakcyjne silnie poszerzają się. Zaobserwowane zmiany były trwałe: po zdjęciu ciśnienia kształt i proporcje natężeń pozostały takimi jak w 20.5 GPa . Pokazuje to, iż w materiale zaszły trwałe zmiany strukturalne, jakimi są wprowadzone w czasie procesu zagęszczania błędy ułożenia. W prawej kolumnie rys. 3.22 pokazano dyfraktogramy obliczone numerycznie *ab initio* tak, jak to opisano w paragrafie 2.2.1. Podczas obliczania dyfraktogramów użyto struktur krystalicznych GaN , będących wynikiem wprowadzania błędów ułożenia do czystej struktury $2H$ za pomocą przesunięć pojedynczych warstw (0001) tak, jak to opisano w paragrafie 3.5.3.

Porównując pary dyfraktogramów w kolejnych wierszach rys. 3.22 widać, że obliczenia *ab initio* (krzywe po prawej) odtwarzają jakościowo przebieg krzywych doświadczalnych (po lewej). Wraz ze wzrastającym ciśnieniem refleksy widoczne na dyfraktogramach doświadczalnych poszerzają się i podnosi się natężenie tła. Odpowiednie krzywe teoretyczne zachowują się analogicznie. Różnice natężeń refleksów widoczne przy niskich ciśnieniach wynikają z przyjętego kształtu i rozmiaru ziaren. W symulacji używano kulistych modeli krystalitów, w których mamy tę samą liczbę atomów wzdłuż każdego kierunku krystalolo-



Rysunek 3.22: Porównanie profili dyfrakcyjnych nanokrystalicznego *GaN* (ziarno 200 Å) zmierzonych w wysokim ciśnieniu w komórce diamentowej w warunkach niehydrostatycznych (lewa kolumna) z krzywymi symulowanymi (prawa kolumna). Do symulacji użyto kulistych modeli ziaren *GaN* o średnicy 160 Å z sekwencją politypową modyfikowaną metodą wprowadzania przesunięć warstw (0001). Liczba przesunięć na warstwę (*Shifts Per Layer*, *SPL*) określa stan nieuporządkowania struktury. Do obliczenia dyfraktogramów proszkowych użyto wzoru Debye’a. Widoczne (od lewej) maksima: (10 $\bar{1}$ 0), (0002) i (10 $\bar{1}$ 1). Ostatnie, czwarte maksimum krzywych eksperymentalnych pochodzi od kryształów złota, używanego jako wskaźnik ciśnienia.

graficznego. Rzeczywiste nanokryształy GaN rosną zazwyczaj w postaci kolumn heksagonalnych, co drastycznie zmniejsza ilość par atomowych leżących w kierunkach ukośnych, również w kierunku $(10\bar{1}1)$, zmniejszając tym samym natężenie odpowiedniego refleksu. Różnica szerokości linii jest związana z wielkością modeli użytych podczas obliczeń dyfrakcji, którą ustalono na $160\text{\AA}$ z powodów ograniczeń numerycznych. Rozmiar mierzonych nanokryształów GaN jest większy, stąd szerokość linii dyfrakcyjnych - mniejsza. Wraz ze wzrostem ciśnienia (kolejne wiersze rys. 3.22) wpływ opisanych różnic kształtu i rozmiaru ziarna na obraz dyfrakcyjny zmniejsza się. Po (lewej) stronie rzeczywistych nanokryształów razem z ciśnieniem pojawiają się naprężenia sieci krystalicznej nieco poszerzając linie dyfrakcyjne (przejście od 1.53 do 5.96 GPa). Po (prawej) stronie krzywych symulowanych struktura błędów ułożenia (rozkład długości domen $2H$) staje się najsilniejszym czynnikiem kształtującym obraz dyfrakcyjny począwszy od przejścia z 0.2 do 0.4 SPL (co odpowiada zmniejszeniu heksagonalności z $P(h) = 0.8$ do 0.7). Od tego miejsca ($p = 10\text{ GPa}$, $SPL = 0.4$, $P(h) = 0.7$) wpływ kształtu i rozmiaru ziaren staje się tylko poprawką do kształtu dyfraktogramu określanego przede wszystkim przez strukturę błędów ułożenia gdyż koherentnie rozpraszające domeny $2H$ stają się małe (por. rys. 3.21b) w porównaniu do rozmiaru nanokryształu. Nie można również wykluczyć pękania rozciągłych w przestrzeni płytek i igieł GaN w wysokich ciśnieniach niehydrostatycznych, co także zbliża proporcje maksimów mierzonych do symulowanych. W ciśnieniu 20.5 GPa nanokryształy GaN osiągają stan bliski całkowitemu nieuporządkowaniu (heksagonalność $P(h) \cong 0.6$) zaś rozkład długości domen $2H$ staje się wykładniczy (por. paragrafy 3.5.6 i 3.5.7).

3.5.10 Wnioski

Zaproponowany prosty model poprzez przesunięcie pojedynczych warstw (0001) jest - jak sądzimy - jednym z prawdopodobnych mechanizmów relaksacji naprężeń w strukturach $2H$. Przemawiają za tym dwa fakty: najmniejsza energia przejścia dyslokacji właśnie wzdłuż płaszczyzn (0001) oraz obecność w doświadczalnych danych dyfrakcyjnych charakterystycznych zmian powodowanych przez błędy ułożenia, tworzące się na skutek tych dyslokacji. Na przykładzie nanokryształów GaN pokazano, że obserwowane w wysokich ciśnieniach gwałtowne zmiany własności dyfrakcyjnych materiału można wyjaśnić za pomocą prezentowanego modelu. Mając pełną świadomość, że model ten nie uwzględnia szeregu zjawisk, które z pewnością zachodzą równolegle do wyżej opisanych (jak np. ścinanie kryształów wzdłuż warstw (0001)), można powiedzieć, że przesunięcia pojedynczych warstw (0001) są jednym z mechanizmów relaksacji naprężeń w nanokryształach o struk-

turze $2H$ i pokrewnych (np. strukturach najgęstszego upakowania z błędami ułożenia, jak *SiC* czy *diamentu*). Pokazano, że opisywane w pracy (§2.2) metody obliczeń *ab initio* w dyfrakcji proszkowej pozwalają śledzić przemiany dowolnie złożonych struktur atomowych, w tym ewolucję jednowymiarowego nieuporządkowania nanokryształów, niemożliwe do uchwycenia tradycyjnymi technikami.

3.6 Podsumowanie rozdziału

W rozdziale zaprezentowano sposoby użycia opracowanych metod do analizy praktycznych zagadnień.

- Korzystając z informacji zawartych w części teoretycznej pokazano, że metoda Warrena-Averbacha w przypadku proszków z szerokimi rozkładami wielkości ziaren prowadzi do błędnych wyników, nawet w przypadku, gdy dane nie są obciążone błędem pomiarowym.
- Obliczenia *ab initio* połączone z dopasowaniem danych doświadczalnych (np. przy pomocy algorytmu genetycznego) pozwalają otrzymać pełny opis struktury atomowej i mikrostruktury materiałów nanometrowych. Taką analizę można stosować do proszków, które poddawane są dalszym badaniom, np. spiekaniu bądź określaniu wpływu wielkości ziarna na własności fizyczne nanomateriałów.
- Do analizy dużych ilości danych doświadczalnych można stosować prostą metodę " $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$ ". Wyznacza ona pełny rozkład wielkości ziaren, ale jest wrażliwa na zniekształcenia linii dyfrakcyjnych pochodzących np. od błędów ułożenia (wady tej nie mają obliczenia *ab initio*, które jednak są trudniejsze obliczeniowo).
- Analiza rozpraszania niskokątowego (*SAS*) pozwala na badanie ułożenia ziaren, w tym fraktali, w nanoproszku. Ilościowe informacje o procesie pękania się łańcuchów fraktali w nanoproszku mają podstawowe znaczenie w projektowaniu procesów produkcji supertwardych ceramiek nanometrowych.
- Obliczenia teoretyczne dyfrakcji pozwalają śledzić metodami dyfrakcyjnymi złożone procesy w zachodzące w ziarnach nanometrowych. Pokazano na przykład, że nanokryształy *GaN* w wysokim ciśnieniu niehydrostatycznym ulegają odkształceniom

plastycznym powodowanym przez relaksację naprężeń ich sieci krystalicznej. Symulacja tego procesu oparta na prostym modelu przesunięć warstw (0001) w połączeniu z obliczeniami *ab initio* dyfrakcji na modyfikowanych strukturalnie nanoziarnach pozwala wiernie odtworzyć obserwowane doświadczalnie, silnie zniekształcone wysokociśnieniowe krzywe dyfrakcyjne.

Rozdział 4

Podsumowanie i wnioski

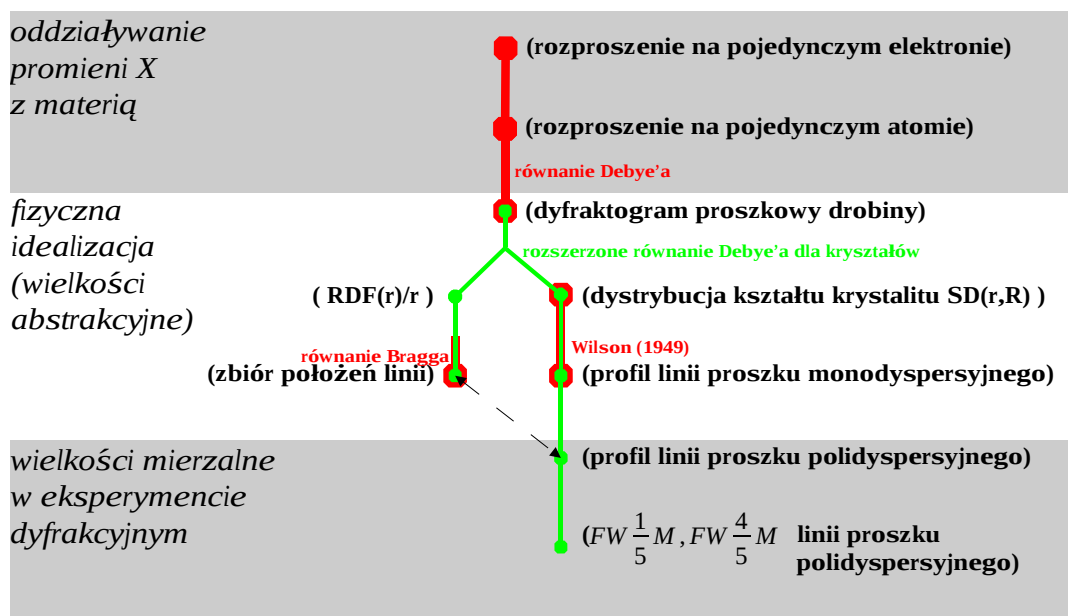
Pracę niniejszą poświęcono dyfrakcji na polikryształach nanometrowych. Składają się na nią trzy główne części: obliczenia numeryczne dyfrakcji proszkowej, rozważania teoretyczne oraz eksperymentalna weryfikacja wyników otrzymanych w dwu pierwszych częściach.

Korzystając z informacji zawartych w części teoretycznej pracy wykazano, że tradycyjne metody analizy proszkowych danych dyfrakcyjnych (Warrena-Averbacha i Scherrera), wywodzące się z kinematycznej teorii dyfrakcji w jej standardowej postaci, są bardzo wrażliwe na szerokość rozkładu wielkości ziaren. Dają one prawidłowy obraz mikrostruktury nanoproszku tylko w szczególnych przypadkach.

Celem pracy było wyprowadzenie ze wzoru Debye’a takich metod analizy danych rentgenowskich, które pozwoliłyby na precyzyjną charakteryzację mikrostruktury polikryształów nanometrowych i stanowiłyby funkcjonalny odpowiednik złożonych obliczeń numerycznych *ab initio*. Zostało to zrealizowane na drodze przekształceń analitycznych wzoru Debye’a (por. rys. 1.1 na str.12).

Na rys. 4.1 (str.150) przedstawiono diagram wyjaśniający powiązania istniejących i nowych elementów kinematycznej teorii dyfrakcji opartych na równaniu Debye’a. Otrzymane *równanie Debye’a dla kryształów* pozwoliło zinterpretować dyfraktogram proszkowy jako splot położenia linii dyfrakcyjnych (dyktowanych przez strukturę atomową) oraz profili linii (uzależnionych od kształtu kryształitów). Oddzielono więc *strukturę* atomową materiału od *mikrostruktury* ziaren tworzących proszek (rozgałęzienie diagramu z rys. 4.1).

Najważniejszym wynikiem prac teoretycznych było podanie wyrażenia na profil linii dyfrakcyjnej proszku z rozkładem wielkości ziaren. Podano je w formie analitycznej i składa się ono wyłącznie z funkcji elementarnych. Na jego podstawie opracowano, m.in. nową metodę “ $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$ ”. Jest to nie tylko *najprostsza* ale - według naszej najlepszej wiedzy



Rysunek 4.1: Elementy opisu zjawiska dyfrakcji ujęte w pracy. Przejście od praw pierwszych (oddziaływanie fotonów z materią) do wielkości bezpośrednio mierzonych w eksperymencie. Czerwonymi, grubymi liniami oznaczono znane segmenty teorii. Zielonymi, cienkimi liniami oznaczono segmenty przedstawione w pracy.

- *jedyna* istniejąca metoda bezpośredniego wyznaczania *pełnego* rozkładu wielkości ziaren z proszkowych danych dyfrakcyjnych (patrz część “wielkości mierzalne w eksperymencie dyfrakcyjnym” diagramu z rys. 4.1).

W ramach pracy opracowano ponadto oryginalne, efektywne metody obliczania *ab initio* dyfraktogramów proszkowych uwzględniających:

- log-normalny (jedno- lub wielomodowy) rozkład wielkości ziaren
- kształt nanokryształów
- obecność błędów ułożenia

Opracowanie wymienionych metod numerycznych i teoretycznych wynikało z potrzeby ilościowej charakteryzacji mikrostruktury polikryształów nanometrowych w czasie badań prowadzonych w CBW PAN nad nanoproszkami *SiC*, *GaN* i *diamentu*. Najważniejsze spostrzeżenia doświadczalne poczynione w trakcie tych badań to:

- Dla badanych nanokryształów *SiC* i *diamentu*, średni rozmiar ziarna podzielony przez dyspersję rozmiarów w proszku $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ jest stały dla metody syntezy materiału.

- Zakres zmienności $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ dla badanych nanoproszków nie wykraczał poza wartości graniczne ($0.8 \div 2$), odpowiadające skrajnym warunkom syntezy: podczas eksplozji (0.8) i w czasie długotrwałego izotermicznego wygrzewania (2).
- Nanokryształy *SiC* i *diamentu* w trakcie syntezy tworzą struktury fraktalne o wymiarowości $D_M = 2$ (*diamant*) i $D_M \in 1 \div 2$ (*SiC*).
- W procesie wysokociśnieniowego zagęszczania struktury fraktalne nanokryształów są łamane w ciśnieniu kilku kilobarów.
- Relaksacja naprężeń w nanokryształach *GaN* następuje w znaczącej części poprzez generowanie błędów ułożenia. Zaproponowano prosty mechanizm tej przemiany strukturalnej polegający na losowym przesuwaniu pojedynczych warstw (0001) kryształu. Wyjaśnia on obserwowane *in situ* efekty dyfrakcyjne.

Na koniec autor pozwoli sobie na następującą refleksję:

Czytając prace opisujące badania mikrostruktury różnych materiałów polikrystalicznych zawsze zastanawiała mnie tendencja do uzmienniania w opisie dyfrakcji tylu stałych, ile akurat trzeba, żeby dostać zgodność danych dyfrakcyjnych i mikroskopowych (te ostatnie traktuje się jako wyrocznię, bo przecież na zdjęciu dokładnie widać kryształy). Wynika to oczywiście ze słabości opisu związków między mikrostrukturą a obserwowanym rozpraszaniem. Jednym z objawów tej słabości jest brak kryterium pokazującego jak blisko rzeczywistości jest tworzony przez autorów model mikrostruktury i w efekcie - ucieczka w analizę zdjęć. Tymczasem takim kryterium powinna być (jak zawsze) jakość odwzorowania przez teorię danych doświadczalnych. Rzecz w tym, że jak dotąd jedyną teorią dającą dobre odwzorowanie doświadczeń na polikryształach nanometrowych były obliczenia *ab initio*, a te można prowadzić tylko dla najmniejszych nanokryształów. Stąd wzięła się pokusa wyekstrahowania fizycznej treści będącej przyczyną sukcesu metod *ab initio* i zapisania jej w niniejszej pracy tak prosto, jak to tylko możliwe.

4.1 Najważniejsze wyniki

- Wyprowadzenie wzoru Debye'a dla kryształów opisującego dyfraktogram proszkowy jako spłot położeń linii bragowskich i profilu linii, będącego transformatą *dystrybucji kształtu* krysztalitu.

- Wyprowadzenie analitycznego i składającego się wyłącznie z funkcji elementarnych wzoru na profil linii dyfrakcyjnej proszku z rozkładem wielkości ziaren.
- Ilościowa analiza wielkości otrzymywanych metodą Warrena-Averbacha dla proszków z rozrzutem rozmiarów ziaren i ustalenie granic stosowalności tej metody.
- Opracowanie nowej metody wyznaczania pełnego rozkładu wielkości ziaren z szerokości linii dyfrakcyjnej w $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości.
- Doświadczalne stwierdzenie związku pomiędzy postacią rozkładu wielkości ziaren a techniką otrzymywania materiału: badane nanoproszki *SiC* i *diamentu* posiadają stały dla metody ich otrzymywania stosunek $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ (wartości średniej do szerokości rozkładu wielkości ziaren).

Dodatek A

Dodatkowe wyprowadzenia

A.1 Wyznaczanie rozkładu wielkości ziaren na podstawie dopasowania funkcji Pearson7 do profilu linii dyfrakcyjnej

Zaprezentowana w paragrafie 2.3.8 metoda wyznaczania rozkładu wielkości ziaren na podstawie pomiaru dwóch szerokości linii dyfrakcyjnej w $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości jest tylko tak precyzyjna jak wspomniane pomiary szerokości. Precyzję tę można podnieść poprzez dopasowanie do mierzonej linii dyfrakcyjnej dowolnej krzywej dzwonowej o dwóch parametrach szerokości, pod warunkiem, że jakość dopasowania nie budzi zastrzeżeń. Jednym z wyborów może być krzywa Pearson7 o postaci:

$$P7(q, a_0, a_1, a_2, a_3) = \frac{a_0}{\left[1 + 4 \left(\frac{q-a_1}{a_2}\right)^2 2^{1/a_3} - 1\right]^{a_3}}, \quad (\text{A.1})$$

gdzie a_0 jest natężeniem w maksimum linii, a_1 - położeniem linii, zaś a_2 i a_3 parametryzują szerokość linii. Kładąc $a_0 = 1$ i $a_1 = 0$ i porównując wyrażenie (A.1) z $h = \frac{1}{5}$ oraz $h = \frac{4}{5}$ otrzymujemy równanie na szerokość krzywej Pearson7 w $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości:

$$\frac{1}{\left[1 + 4 \left(\frac{\Delta q}{a_2}\right)^2 2^{1/a_3} - 1\right]^{a_3}} = h \quad (\text{A.2})$$

Interesujące nas rozwiązania wynoszą:

$$FW\frac{1}{5}M(a_2, a_3) = 2\Delta q = 2\frac{a_2\sqrt{-1 + 5^{1/a_3}}}{\sqrt{-4 + 2^{2+1/a_3}}} \quad (\text{A.3})$$

$$FW\frac{4}{5}M(a_2, a_3) = 2\Delta q = 2\frac{a_2\sqrt{-1 + \left(\frac{5}{4}\right)^{1/a_3}}}{\sqrt{-4 + 2^{2+1/a_3}}} \quad (\text{A.4})$$

Wyrażenia te są funkcją parametrów a_2 i a_3 , będących bezpośrednim wynikiem działania programów fitujących (np. PeakFit). Można wstawić je do wzorów (2.73) na rozkład wielkości ziaren, otrzymując prostą praktyczną metodę na jego ustalenie:

$$\begin{aligned} A &= \operatorname{arccotg} \left[277069 - 105723 \frac{FW\frac{1}{5}M(a_2, a_3)}{FW\frac{4}{5}M(a_2, a_3)} \right] \\ B &= 0.001555 + 0.00884 \cdot \operatorname{ctg} [0.002237 - 2101 \cdot A] \\ C &= -0.6515 - 463695 \cdot A \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \frac{2BC}{FW\frac{4}{5}M(a_2, a_3)} \\ \sigma &= \frac{2B\sqrt{C}}{FW\frac{4}{5}M(a_2, a_3)} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Uwagi praktyczne W paragrafie 2.3.7 pokazano, że zależność szerokości linii dyfrakcyjnej od rozmiaru ziarna jest bardzo silna, szczególnie w zakresie rozmiarów liczonych w nanometrach. Dlatego wyznaczenie *rozmiaru* krystalitu z profilu linii dyfrakcyjnej jest pewne. Nie jest natomiast pewne, czy wyznaczony rozmiar jest rozmiarem *średnim*.

Pojęcie “rozmiar średni”, podobnie jak “dyspersja”, ma ściśle zdefiniowany sens statystyczny i - jak pokazano w tej pracy - żadna metoda nie wyznacza tylko jednej z tych wielkości z osobna. Doświadczalne ustalenie dwóch zmiennych w zamiast jednej wymaga zaś odpowiednio bardziej informatywnych danych doświadczalnych. Dlatego do wiarygodnego wyznaczenia rozkładu wielkości ziaren potrzebne są dane dyfrakcyjne bardzo dobrej jakości, praktycznie gładkie krzywe (rys. 3.6). Dobra *statystyka pomiaru ma zasadnicze znaczenie przy wyznaczaniu wartości średniej i dyspersji* rozkładu wielkości ziaren.

Innymi słowy: z “typowych” danych proszkowych (próbkowanych rzadko i ze znacznym szumem) da się *oszacować* (wcale nie średni!) rozmiar krystalitu ale nie da się obliczyć rozmiaru średniego i dyspersji rozkładu wielkości ziaren. W przypadku nanokryształów nie jest problemem uzyskanie dobrych danych nawet na najprostszym laboratoryjnym dy-

fraktometrze proszkowym, jednak nawyki (dyfrakcjonistów nie zajmujących się na codzień badaniami mikrostruktury) mierzenia “pięciu punktów na pik” mogą zdyskwalifikować pomiar. Ponadto ważny jest wybór linii dyfrakcyjnych poddawanych analizie: ich profil powinien być wolny od czynników niezwiązanych z rozmiarem ziarna (np. naprężeń, błędów ułożenia, domieszek innych faz krystalicznych, itp.)

Bibliografia

- [1] Stanisław Gierlotka, Bogdan F. Pałosz, Roman Pielaszek, Svetlana Stel'makh i S. Doyle, "Simultaneous analysis of the small- and wide-angle scattering from nanometric SiC based on the ab initio pattern simulation", Materials Science Forum **278-281** (1998) 106.
- [2] Roman Pielaszek, Stanisław Gierlotka, Ewa Grzanka, Svetlana Stel'makh i Bogdan F. Pałosz, "X-ray characterization of nanostructured materials", Diffusion and Defect Forum **208-209** (2002) 267.
- [3] William H. Zachariasen, Theory of X-Ray Diffraction in crystals (John Wiley & Sons, New York, 1945).
- [4] B. E. Warren, X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1969).
- [5] P. Debye, "Zerstreuung von Röntgenstrahlen", Ann.Phys. **46** (1915) 809.
- [6] A. R. Stokes i A. J. C. Wilson, "A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines", Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **38** (1942) 313.
- [7] A. J. C. Wilson, X-ray Optics (The Diffraction of X-rays by Finite and Imperfect Crystals), Methuen's Monographs on Physical Subjects (Methuen, London, 1949).
- [8] André Guinier i Gérard Fournet, Small-Angle Scattering of X-Rays (John Wiley & Sons, New York, 1955).
- [9] A. J. C. Wilson, X-ray Optics, wydanie drugie (Methuen, London, 1962).
- [10] E. F. Bertaut, "Raies de Debye-Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines", Acta Cryst. **3** (1950) 14.

- [11] J. Ian Langford i D. Louër, "Diffraction Line Profiles and Scherrer Constants for Materials with Cylindrical Crystallites", *Journal of Applied Crystallography* **15** (1982) 20.
- [12] R. Vargas i D. Louër, "Diffraction Line Profiles and Scherrer Constants for Materials with Hexagonal Crystallites", *Journal of Applied Crystallography* **16** (1983) 512.
- [13] Paolo Scardi i Matteo Leoni, "Diffraction line profiles from polydisperse crystalline systems", *Acta Cryst.* **A57** (2001) 604.
- [14] Paolo Scardi i Matteo Leoni, "Whole powder pattern modelling", *Acta Cryst.* **A58** (2002) 190.
- [15] N. C. Popa i D. Balzar, "An analytical approximation for a size-broadened profile given by the lognormal and gamma distributions", *Journal of Applied Crystallography* **35** (2002) 338.
- [16] *Physics of New Materials* edytor: Francisco E. Fujita, wydanie drugie (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [17] Svetlana Stelmakh, *Diffraction Studies and Modelling of Polytype Phase Transformation in Polycrystalline Silicon Carbide*, PhD thesis, University of Warsaw, Department of Physics, 1997.
- [18] P. T. B. Shaffer, "A Review of the Structure of Silicone Carbide", *Acta Cryst. B* **25** (1969) 477.
- [19] T. L. Daulton, R. S. Lewis i S. Amari, "Polytype Variations in Presolar SiC Grains: Microstructural Characterization by Transmission Electron Microscopy", *Meteoritics & Planetary Science* **33** (1998) 4 (Supplement, A37-A38).
- [20] D. G. Keil, H. F. Calcote i R. J. Gill, w: *MRS Symp.Proc*, Tom 410, 1996, str. 167.
- [21] D. Kurtenbach, H. P. Martin i E. Müller, *Zeitschrift für Kristallographie* **12** (1997) 47 (Suppl.).
- [22] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodora, O. Shimomura i K. Takemura, "Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN", *Phys. Rev. B* **49** (1999) 14.

- [23] Andrew P. Purdy, "Ammonothermal Synthesis of Cubic Gallium Nitride", Chem.Mater. **11** (1999) 1648.
- [24] Jolin A. Jegier, Stuart McKernam, Andrew P. Purdy i Wayne L. Gladfelter, "Ammonothermal Conversion of Cyclotrigallazane to GaN: Synthesis of Nanocrystalline and Cubic GaN from $[H_2GaNH_2]_3$ ", Chem.Mater. **12** (2000) 1003.
- [25] J. F. Janik i J. R. Wells, "Gallium Imide, $\{Ga(NH)_{3/2}\}_n$, a New Polymeric Precursor for Gallium Nitride Powders", Chem. Mater. **8** (1996) 2708.
- [26] H. Baumhauer, Z.Krist. **50** (1912) 33.
- [27] H. Jagodzinski, "Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Roentgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Roentgenintensitaeten", Acta Cryst. **2** (1949) 201.
- [28] H. Jagodzinski, "Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Roentgeninterferenzen. II. Berechnung der fehlgeordneten dichtesten Kugelpackungen mit Wechselwirkungen der Reichweite 3", Acta Cryst. **2** (1949) 208.
- [29] H. Jagodzinski, "Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Roentgeninterferenzen. III. Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen", Acta Cryst. **2** (1949) 298.
- [30] J. F. Kelly, P. Barnes i G. R. Fisher, "The use of synchrotron edge topography to study polytype nearest neighbour relationships in SiC", Radiat. Phys. Chem. **45** (1995) 509.
- [31] A. I. Gusev, "Effects of the nanocrystalline state in solids", Physics-Uspekhi **41** (1998) 49.
- [32] Maria Lefeld-Sosnowska, Zjawiska interferencji rentgenowskich pól falowych w doskonalex i zdeformowanych monokryształach krzemu (Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 1987).
- [33] Jerzy Gronkowski "Elementy teorii dynamicznej dyfrakcji promieni X" Materiały dla studentów (skrypt), Warszawa, 1995/96.
- [34] B. E. Warren, Progress in Metal Physics, Tom 8 (Pergamon, New York, 1959), str. 147.

- [35] Richard Zallen, *Fizyka ciał amorficznych* (PWN, Warszawa, 1994).
- [36] B. Palosz, E. Grzanka, S. Gierlotka, S. Stel'makh, R. Pielaszek, U. Bismayer, J. Neufeind, H.-P. Weber, Th. Proffen, R. Von Dreele i W. Palosz, "Analysis of short and long range atomic order in nanocrystalline diamonds with application of powder diffractometry", *Zeitschrift für Kristallographie* **217** (2002) 1.
- [37] Robert Osada, Thomas Funkhouser, Bernard Chazelle i David Dobkin, w: *ShapeModeling International 2001*, 2001.
- [38] I. N. Bronsztejn i K. A. Siemiendiajew, *Matematyka - Poradnik encyklopedyczny* (PWN, Warszawa, 1997).
- [39] Eckhard Limpert, Werner A. Stahel i Markus Abbt, "Log-normal Distributions across the Science: Keys and Clues", *Bioscience* **5** (2001) 341.
- [40] H. P. Klug i L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures* (John Wiley & Sons, New York, 1954).
- [41] T. Ino i N. Minami, "X-ray Diffraction by Small Crystals", *Acta Cryst.* **A35** (1979) 163.
- [42] N. Minami i T. Ino, "Diffraction from Small Crystallites", *Acta Cryst.* **A35** (1979) 171.
- [43] Roman E. Maeder, "Uniform polyhedra", *The Matematica Journal* **3** (Fall 1993) Issue 4.
- [44] J. Enderlein, "A package for displaying crystal morphology.", *The Matematica Journal* **7** (1997) 72.
- [45] E. W. Montroll i M. F. Shlesinger, *Nonequilibrium Phenomena II. From Stochastics to Hydrodynamics*, Tom XI z serii *SSM* (North Holland, Amsterdam, 1984).
- [46] H. D. Bale i P. W. Schmidt, "Small-angle X-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties", *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 596.
- [47] C. E. Krill i R. Birringer, "Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis", *Philosophical Magazine A* **77** (1998) 621.

- [48] B. E. Warren i B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 595.
- [49] J. Ian Langford, "Crystallite Size from Diffraction Data", *International Union of Crystallography Newsletter* **24** (2000) 11.
- [50] G. Porod, "Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen", *Kolloid-Z.* **124** (1951) 83.
- [51] Danuta Rutkowska, Maciej Piliński i Leszek Rutkowski, *Sieci neuronowe, algorytmy genetyczne i systemy rozmyte* (PWN, Warszawa-Łódź, 1997).
- [52] Dale W. Schaefer i Keith D. Keefer, "Structure of Random Porous Materials: Silica Aerogel", *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 2199.
- [53] Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka, Svetlana Stel'makh, Adam Witek, Roman Pielaszek, Ewa Grzanka, Evgeni A. Ekimov, A. Gavriluk, U. Bismayer i S. Werner, w: *Proceedings of 5th National Symposium of Synchrotron Radiation Users*, Warsaw, 1999, str. 125.
- [54] Bogdan F. Pałosz, Svetlana Stel'makh, Stanisław Gierlotka, Evgeni A. Ekimov, Roman Pielaszek, V. Filonenko, V. Gryaznov i A. Gavriluk, "Sintering of compacts from nanocrystalline diamonds without sintering agent", *Material Research Society Symp. Proceedings* **499** (1998) 115.
- [55] Roman Pielaszek, Svetlana Stel'makh, Stanisław Gierlotka, Bogdan F. Pałosz, Dirk Kurtenbach i U. Bismayer, "Evolution of microstructure of nanocrystalline SiC under high pressure", *Materials Science Forum* **321-324** (1999) 346.
- [56] Bogdan F. Pałosz, Evgeni A. Ekimov, Stanisław Gierlotka, Svetlana Stel'makh, Roman Pielaszek, Adam Witek, Ewa Grzanka, Adam Presz, H. Boysen i U. Bismayer, "Preparation of SiC-diamond composites", *HASYLAB Annual Reports I* (1998) 587.
- [57] Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka, Roman Pielaszek, Ewa Grzanka, Piotr Biczuk, Andrzej Grzegorzczuk, Evgeni A. Ekimov i U. Bismayer, "Nanokompozyty diamentu i SiC z Al otrzymane metodą strefowego nasycania nanokryształów fazą ciekłą pod wysokim ciśnieniem", *Działalność Naukowa PAN* **9** (2000) 88.
- [58] Roman Pielaszek, Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka, Svetlana Stel'makh, Ewa Grzanka i G. Goerigk, "Change of microstructure of nanocrystalline SiC powder in high-pressure", *HASYLAB Annual Reports* **1999**.

- [59] Roman Pielaszek, M. Avdeev, Ewa Grzanka, Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka i Svetlana Stel'makh, "Change of microstructure of nanocrystalline SiC and diamond powders in high-pressure high-temperature conditions", Budapest Neutron Research Center KFKI Annual Reports **1999**.
- [60] Stanisław Gierlotka, Roman Pielaszek, Bogdan F. Pałosz, Ewa Grzanka, Helmut Ehrenberg i Michael Knapp, "Thermal expansion of diamond-SiC nanocomposites", HASYLAB Annual Reports **2000**.
- [61] Roman Pielaszek, Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka, Svetlana Stel'makh i U. Bismayer, "A model of strain distribution in nanocrystalline SiC and diamond at very high pressures, in-situ x-ray diffraction study and computer modeling", Material Research Society Symp. Proceedings **538** (1999) 561.
- [62] Roman Pielaszek, Maria Aloszyna, Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka i Svetlana Stel'makh, "Modelling of strain distribution in non-hydrostatically pressed nanocrystalline SiC, in-situ diffraction study", Material Research Society Symp. Proceedings **501** (1998) 305.
- [63] Roman Pielaszek, Stanisław Gierlotka, Ewa Grzanka, Svetlana Stel'makh i Bogdan F. Pałosz, "Influence of High Pressure on the Polytype Structure of Nanocrystalline GaN", Diffusion and Defect Forum **208-209** (2002) 189.
- [64] Ewa Grzanka, Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka, Roman Pielaszek, Konrad Aki-mow, U. Bismayer i J. F. Janik, "Distribution of strain in GaN and SiC nanocrystals under extreme pressures", HASYLAB Annual Reports **2000**.
- [65] Ewa Grzanka, Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka, Roman Pielaszek, Konrad Aki-mow, U. Bismayer i J. F. Janik, "Dislocation induced polytype transformation of GaN nanocrystals under extreme pressures", HASYLAB Annual Reports **2000**.
- [66] Bogdan F. Pałosz, Svetlana Stel'makh, Stanisław Gierlotka, Maria Aloszyna, Roman Pielaszek, Peter Zinn, Thomas Peun, U. Bismayer i D. G. Keil, "Evolution of disordering in SiC under high pressure high temperature conditions: In-situ powder diffraction study", Materials Science Forum **278-281** (1998) 612.
- [67] C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, wydanie drugie (PWN, Warszawa, 1970).