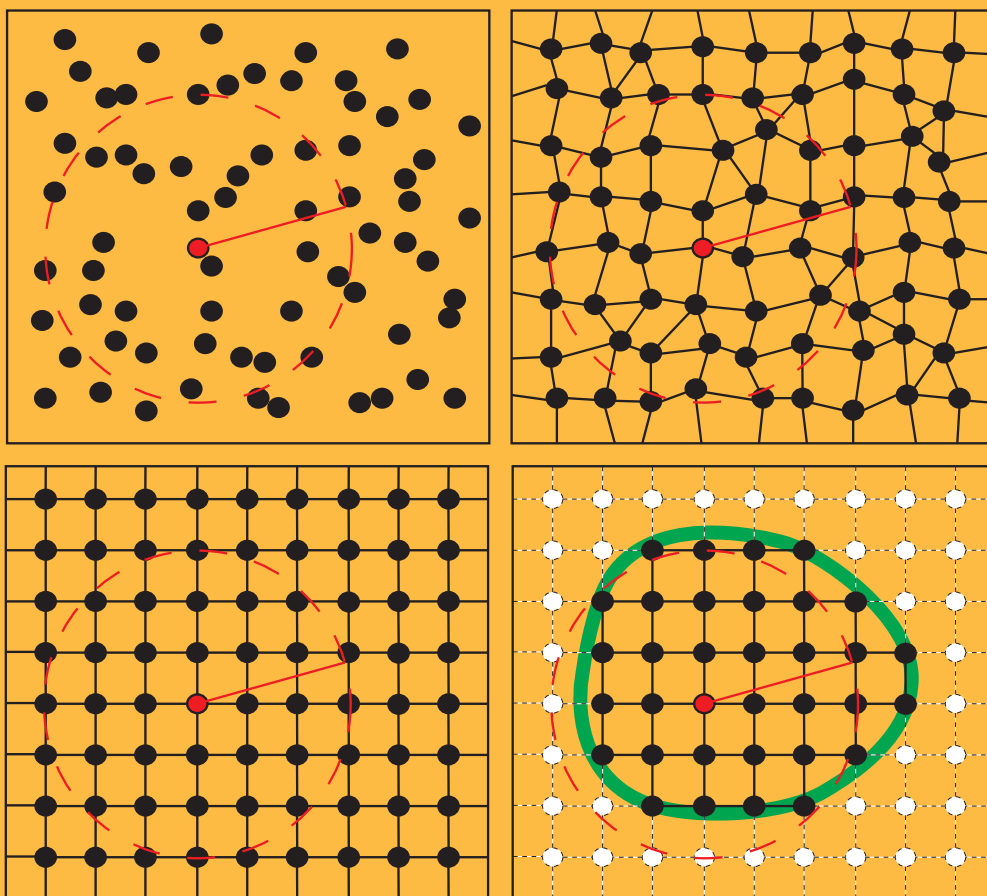


ROMAN PIELASZEK

NANODYFRAKCJA



Luty 2021

Kopia studenta

Wyłączenie odpowiedzialności

“Nanodyfrakcja” to brudnopis książki, która najpewniej nie będzie dokończona, dlatego zostaje udostępniona “jak jest”, dla minimalnego choćby pożytku Czytelnika. Może zawierać (i na pewno zawiera) braki oraz błędy, od odpowiedzialności za które autor niniejszym uchyla się.

Tytuł: ‘Nanodyfrakcja rentgenowska’

Autor: Roman Pielaszek

Wersja: 0.1

ISBN: 83-89585-47-2

© Roman Pielaszek, wszelkie prawa zastrzeżone

Licencja nieprofesjonalnego użytkownika prywatnego

Tej kopii można używać do celów stricte osobistych (nie zawodowych), tylko w wersji elektronicznej na urządzeniu będącym prywatną własnością Czytelnika. W pozostałych przypadkach zabrania się użytkowania, w tym: wyświetlania, zapisu, przechowywania, utrwalania, kopiowania, modyfikacji, drukowania, udostępniania, rozpowszechniania, prezentacji tak w całości jak i we fragmentach. Licencje pozbawione ograniczeń można szybko nabyć w cenie kilkudziesięciu złotych kontaktując się pod adresem licensing.ac.pr@pielaszek.com (kliknij tutaj).

Spis treści

1	Pomiar dyfrakcyjny	9
1.1	Geometrie pomiaru	9
1.1.1	Geometria Bragg-Brentano (<i>odbicie</i>)	9
1.1.2	Geometria Debye’a-Scherrer’a (<i>transmisja</i>)	9
1.2	Skale pomiarowe	9
1.2.1	Skala wektora rozpraszania $q \left[\text{\AA}^{-1} \right]$	10
1.2.2	Skala $2\theta [^\circ]$	10
1.2.3	Skala energii $e [keV]$	13
2	Ustalanie rozmiaru krystalitów	14
2.1	Zasada działania	14
2.2	Proszki monodispersyjne	18
2.2.1	Metoda Scherrer’a	18
2.3	Proszki polidispersyjne	19
2.3.1	Metoda <i>Integral Breadth</i> (<i>uogólniona</i>)	21
2.3.2	Metoda Scherrer’a uogólniona, $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$	23
2.3.3	Metoda Warren’a-Averbach’a	25
2.3.4	Nanokrystały dużych molekuł	27
2.3.4.1	Analiza poza przestrzenią odwrotną	27
2.3.5	Metody bezpośredniego dopasowania	29
2.3.5.1	Dopasowanie Pearson VII dla metody $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$	31
2.3.6	Narzędzia internetowe	32
2.3.6.1	Science24.com/tth2q	32
2.3.6.2	Science24.com/fw145m	32
2.3.6.3	Science24.com/xrd	34
2.4	Oszacowanie i redukcja błędów pomiarowych	34
2.4.1	Błąd oznaczenia stałej sieci nanokrystalitów	37
2.4.2	Błąd oznaczenia rozmiaru ziarna nanokrystalitów	38
2.4.3	Określanie poziomu tła pików, reguła -3%	39
2.5	Kształt krystalitów	40
2.6	Ograniczenia metod rentgenowskich	40

3	Podstawy fizyczne	42
3.1	Interferencja fal	44
3.1.1	Wektor rozpraszania	44
3.1.2	Natężenie fali rozproszonej na grupie atomów	46
3.2	Równanie Debye'a	49
3.3	Równanie Debye'a dla kryształów, warunek Bragg'a	52
3.4	Proszki monodispersyjne	55
3.4.1	Profil linii i stała Scherrer'a dla kryształów prostopadłościennych	56
3.4.2	Profil linii i stała Scherrer'a dla kryształów kulistych	59
3.4.3	Prawo Porod'a dla kryształów kulistych	61
3.4.3.1	Profil linii bragowskiej	61
3.4.3.2	Profil niskokątowy	63
3.5	Proszki polidispersyjne	63
3.5.1	Rozkład wielkości ziaren proszku	64
3.5.2	Dystrybucja kształtu wielościanów	65
3.5.3	Profil linii proszków polidispersyjnych (wielościany)	67
3.5.4	Profil linii proszków polidispersyjnych (ziarna kuliste)	71
3.5.5	$FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$ - metoda Scherrer'a dla proszków polidispersyjnych	72
3.5.5.1	Funkcja Pearson VII w metodzie $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$	76
3.5.6	Metoda <i>Integral Breadth</i> (uogólniona)	76
3.5.7	Prawo Porod'a dla proszków polidispersyjnych	78
3.5.8	Granice stosowalności metody Scherrera	80
3.5.9	Granice stosowalności metody Warren'a-Averbach'a	84
3.5.9.1	Oryginalna teoria	84
3.5.9.2	Interpretacja otrzymywanych wielkości	87
3.6	Błędy pomiarowe	93
3.6.1	Oszacowanie błędów pomiarowych stałej sieci	93
3.6.2	Oszacowanie błędów pomiaru rozmiaru ziarna	94
4	Metody numeryczne	96
4.1	Definicje	97
4.1.1	Funkcja rozkładu radialnego, RDF	97
4.1.1.1	RDF kryształów	97
4.1.1.2	RDF ciał amorficznych i cieczy	99
4.1.1.3	RDF a rozmiar kryształu	99
4.1.2	Funkcja korelacji par, PCF	100
4.1.2.1	PCF vs. RDF	101
4.1.3	Dystrybucja kształtu, SD	101
4.1.3.1	Dystrybucja kształtu a PCF	101
4.1.3.2	Obliczanie DYSTRYBUCJI KSZTAŁTU	104
4.1.4	Rozkład wielkości ziaren	106

4.1.5	Funkcja korelacji warstw	108
4.2	Numeryczne obliczanie dyfraktogramów proszkowych	111
4.2.1	Metoda bezpośrednia, funkcja korelacji par	111
4.2.2	Model proszku monodispersyjnego, RDF i dystrybucja kształtu	113
4.2.3	Model proszku z rozkładem wielkości ziaren	114
4.2.4	Model proszku polidispersyjnego dla kryształów z błędami ułożenia	116
4.2.4.1	Wielowarstwowa RDF, <i>MLRDF</i>	116
5	Przykłady doświadczalne	119
5.1	Definicje, materiały i metody	120
5.1.1	Struktura najgęstszego upakowania (<i>close packing</i>)	120
5.1.1.1	Węglik krzemu SiC	121
5.1.1.2	Diamant	122
5.1.1.3	Azotek galu GaN	123
5.1.2	Politypia	123
5.1.2.1	Warstwy politypowe	123
5.1.2.2	Błędy ułożenia	125
5.1.3	Mikrostruktura polikryształów nanometrowych	125
5.1.3.1	Ułożenie kryształitów w proszku	126
5.1.4	Metody doświadczalne w badaniu mikrostruktury	129
5.1.4.1	Dyfrakcja proszkowa	129
5.1.4.2	Rozpraszanie niskokątowe (<i>SAS</i>)	131
5.2	Badania nanokryształów metodą <i>ab initio</i>	132
5.2.1	Analiza danych doświadczalnych metodą obliczeń <i>ab initio</i>	133
5.2.1.1	Algorytm genetyczny	133
5.2.2	Wyniki	134
5.2.3	Wnioski	135
5.3	Wpływ metody syntezy na mikrostrukturę nanokryształów	137
5.3.1	Wyznaczanie <i>GSD</i> metodą $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$	138
5.3.2	Względna szerokość <i>GSD</i> a metoda syntezy	138
5.3.3	Wnioski	140
5.4	Niskokątowe pomiary mikrostruktury nanoproszków	142
5.4.1	Materiał, eksperyment i analiza danych	142
5.4.1.1	Wyznaczanie średniego rozmiaru kryształów	144
5.4.1.2	Charakteryzacja aglomeratów i struktury fraktalnej proszku	145
5.4.2	Wyniki	146
5.4.3	Dyskusja wyników i wnioski	147
5.4.3.1	Pomiar rozmiaru ziarna i zanieczyszczeń powierzchni	147
5.4.3.2	Przemiany mikrostruktury proszku w czasie wysokociśnieniowego zagęszczania	150
5.5	Wpływ ciśnienia na strukturę nanokryształów <i>GaN</i>	152

5.5.1	Wprowadzenie	152
5.5.2	Materiał i eksperyment	152
5.5.3	Model wprowadzania błędów ułożenia	152
5.5.4	Operatory zmiany sekwencji	158
5.5.5	Rozkład długości domen	160
5.5.6	Rozkład długości domen kryształu nieuporządkowanego	161
5.5.7	Rozkład długości domen w kryształach nanometrowych	164
5.5.8	Rozkład długości domen a dyfrakcja	165
5.5.9	Wyniki eksperymentalne	165
5.5.10	Wnioski	168
6	Dodatki	169
6.1	Wzory do bezpośredniego użycia, kody QR	169
6.1.1	Profil linii polidispersyjnej - ziarna kuliste	169
6.1.2	Profil linii polidispersyjnej - ziarna wielościenne	173
6.1.2.1	Kierunek czołowy, $D=1$	173
6.1.2.2	Kierunek krawędziowy, $D=2$	176
6.1.2.3	Kierunek wierzchołkowy, $D=3$	179
	Bibliografia	182

Wstęp

O dyfrakcji i nanomateriałach

Dyfrakcja rentgenowska, która powstała na przełomie wieków XIX i XX, naśladowała zwykłą optykę dyfrakcyjną zastępując szczeliny siatki dyfrakcyjnej za pomocą periodycznie ułożonych atomów w kryształach, oświetlanych odpowiednio krótszą falą - promieniami rentgenowskimi. Wynalazek tyle prosty co genialny, pozwolił na dokładny pomiar odległości absurdalnie małych, równych odległościom między atomami, a więc ułamkom nanometra. Kryształy, na których prowadzono doświadczenia można było wziąć do ręki, tak więc zewnętrzny rozmiar siatki dyfrakcyjnej (kryształ) w porównaniu do rozmiarów jej szczelin (atomów) był praktycznie nieskończenie duży. To, czasami nieme, założenie pozwoliło znakomicie uprościć odpowiednie teorie fizyczne, nawet tak dalece jak w przypadku równania Bragg'a:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

gdzie n jest liczbą całkowitą, λ jest długością fali rentgenowskiej (typowo $\lambda \approx 1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$), d jest odległością między płaszczyznami atomów w kryształach, zaś θ jest kątem pod którym zaobserwowano pik Bragowski. Równanie Bragg'a pozwala z doświadczalnie obserwowanego kąta θ , pod którym widać maximum natężenia promieni ugiętych przez kryształ wydobyć dokładną odległość między płaszczyznami atomów d . A więc trywialnie prosto zmierzono wielkości dotąd niemierzalnie małe. Równanie Bragg'a razem z kilkoma równie prostymi formułami *kinematycznej teorii dyfrakcji* znakomicie działa od ponad stu lat.

Jednak współczesność razem z powszechnym wykorzystaniem nanotechnologii podważyła wygodne założenie o nieskończonym rozmiarze kryształu. Nanokryształy są jak najbardziej skończonych rozmiarów, nawet w zestawieniu z małością molekuł, które je budują. Sprawia to, że teoria dyfrakcji wymaga uogólnienia, które wprowadziłoby parametr rozmiaru kryształu (a jeszcze lepiej: rozkładu wielkości kryształów) bezpośrednio do jej formuł.

Z doświadczeń dyfrakcyjnych prowadzonych na nanokryształach wiadomo, że znane od ponad stu lat metody analizy danych dyfrakcji proszkowej są mało dokładne w odniesieniu do granicznie małych polikryształów nanometrowych. Próby zastosowania równania Scherrer'a do określenia rozmiaru kryształu czy metody Warren'a-Averbach'a do znalezienia rozkładu wielkości ziaren nanoproszku nie zgadzają się dostatecznie dobrze z bardzo już udoskonalonymi

metodami komplementarnymi, takimi jak mikroskopia transmisyjna (TEM).

W książce zostanie pokazanych kilka praktycznych technik opracowania danych dyfrakcyjnych pozwalających na możliwie dokładną ocenę zarówno średniego rozmiar nanokryształów jak i rozkładu ich wielkości. Opisane będą też techniki obliczeniowe pozwalające na wyznaczenie widm dyfrakcyjnych nanoproszków z dowolną strukturą politypową oraz błędami ułożenia.

Rozdział 1

Pomiar dyfrakcyjny

1.1 Geometrie pomiaru

1.1.1 Geometria Bragg-Brentano (*odbicie*)

1.1.2 Geometria Debye’a-Scherrer’a (*transmisja*)

1.2 Skale pomiarowe

W dyfrakcji rentgenowskiej używa się najczęściej trzech skali (czyli osi odciętych, X), w których wyrażone są obserwowane natężenia: *skali wektora rozpraszania*, *skali kąta 2θ* oraz *skali energii*. Każda z tych skali jest przydatna w innej sytuacji.

Skala wektora rozpraszania q jest najlepsza do obliczeń i opracowywania danych. Bardzo skraca te obliczenia, ułatwia porównywanie różnych danych (eliminuje długość fali) i utrudnia pomyłki.

Skala kąta 2θ jest najczęściej używaną skalą przy pomiarach dyfrakcyjnych, ponieważ jest to po prostu skala na goniometrze, na którym jest zamocowany detektor. Już z daleka “na oko” widać, jaki jest kąt 2θ , co czyni ją intuicyjną, szczególnie w środowisku osób zajmujących się doświadczalną stroną dyfrakcji. Pomiar w skali kąta są też najdokładniejsze, dlatego są najczęściej praktykowane.

Skala energii jest używana w dość rzadkich sytuacjach, kiedy pomiar w skali kąta jest niemożliwy, na przykład ze względu na próbkę obudowaną dodatkowym sprzętem pomiarowym (jak komory chłodzące, grzejące czy ciśnieniowe). Można wtedy oświetlić próbkę przez małą, nieruchomą dziurkę za pomocą wiązki białej, tzn. niemonochromatycznej, czyli mieszaniny kwantów rentgenowskich o różnych energiach, rys. 5.9. Przez inną małą (też nieruchomą) dziurkę z drugiej strony próbki wylatują kwanty “przefiltrowane” przez kryształy, tzn. tylko kwanty o takich energiach, które po wpadnięciu na kryształ zostały ugięte dokładnie w kierunku apertury (dziurki) wylotowej. Zliczanie wylatujących kwantów i ich energii pozwala odtworzyć taki sam obraz dyfrakcyjny, jaki widzielibyśmy w tradycyjnej geometrii kątowej.

Wszystkie wspomniane skale są w praktyce potrzebne, dlatego przydatna jest także biegłość w posługiwaniu się nimi i przechodzeniu od jednej do drugiej.

1.2.1 Skala wektora rozpraszania $q \left[\text{\AA}^{-1} \right]$

Skala wektora rozpraszania q jest naturalną skalą w teorii dyfrakcji (zobacz wektor $\mathbf{q} \sim \mathbf{S} - \mathbf{S}_0$ na rys. 3.2 w §3.1.1). Wektor rozpraszania $\mathbf{q}$ bierze się z odjęcia od wektora fali rozproszonej $\mathbf{S}$ wektora fali padającej $\mathbf{S}_0$ i podzielenia różnicy przez długość fali λ (a także, już tylko dla wygody, pomnożenia przez 2π). Moduł wektora rozpraszania $q = |\mathbf{q}|$ nazywany jest w dyfrakcji proszkowej zwyczajowo tą samą nazwą “wektora rozpraszania”, chociaż jest skalarem.

Skala wektora rozpraszania ma tą przewagę nad innymi skalami, że równania i wzory dyfrakcyjne są w niej mniej-więcej o połowę krótsze. Bierze się to z faktu, że wektor rozpraszania $q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ naturalnie uwzględnia długość fali padającej λ (jest do niej unormowany), więc nie trzeba w każdym równaniu przez nią dzielić. Skala q także “prostuje” krzywoliniową zależność szerokości profili linii od kąta, pod którym zostały zmierzone (rys. 1.1 i rys. 1.2), dzięki czemu nie trzeba za każdym razem używać trygonometrycznych zależności od kąta rozpraszania.

Inną zaletą skali q jest podobieństwo do najpopularniejszej skali pomiarowej 2θ . Jeśli zasłonić oś odciętych, trudno na pierwszy rzut oka odróżnić dane wyrażone o obu skalach, rys. 1.2. To wielkie ułatwienie, ponieważ pozwala w ilościowo poprawnej skali wektora rozpraszania q używać całej intuicji nabytej w czasie pomiarów prowadzonych w skali 2θ . Dodatkowo, można tu szybko porównywać profile pików z kątów wysokich i niskich bez ryzyka dużego błędu, jak w skali 2θ .

1.2.2 Skala 2θ [°]

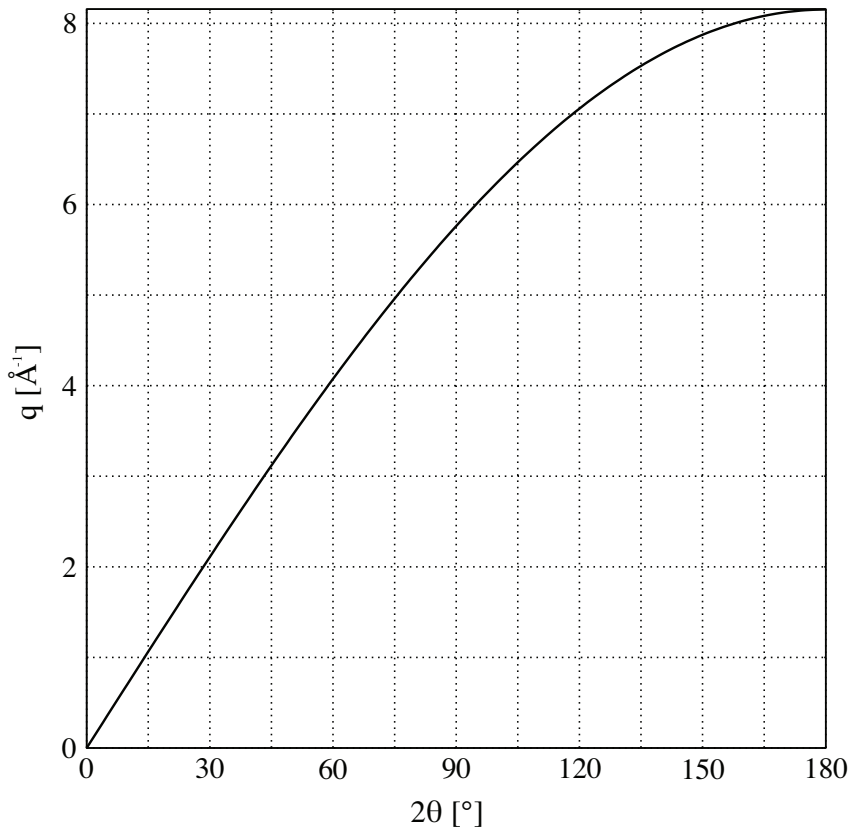
Jest to najpopularniejsza skala w dyfrakcji rentgenowskiej (i nie tylko). Zależność natężenia od kąta 2θ (dolna krzywa na rys. 1.2) to jest to, co “wychodzi” z prawie wszystkich dyfraktometrów, dlatego dane właśnie w tej skali widzimy zazwyczaj jako pierwsze.

Główną wadą skali 2θ jest fakt, że w razie zmiany długości fali λ , zmieniają się też kąty, pod którymi obserwujemy piki dyfrakcyjne. Dla złagodzenia tego problemu przyjęło się porównywać dane rentgenowskie w skali 2θ dla najpopularniejszej fali o długości $\lambda = 1.54056 \text{\AA}$, która jest emitowana przez najczęściej używane w lampach rentgenowskich anody miedziane Cu . Jest to “milczący standard”, stąd w razie braku opisu można zakładać, że dane prezentowane w funkcji kąta 2θ są dla fali miedziowej¹.

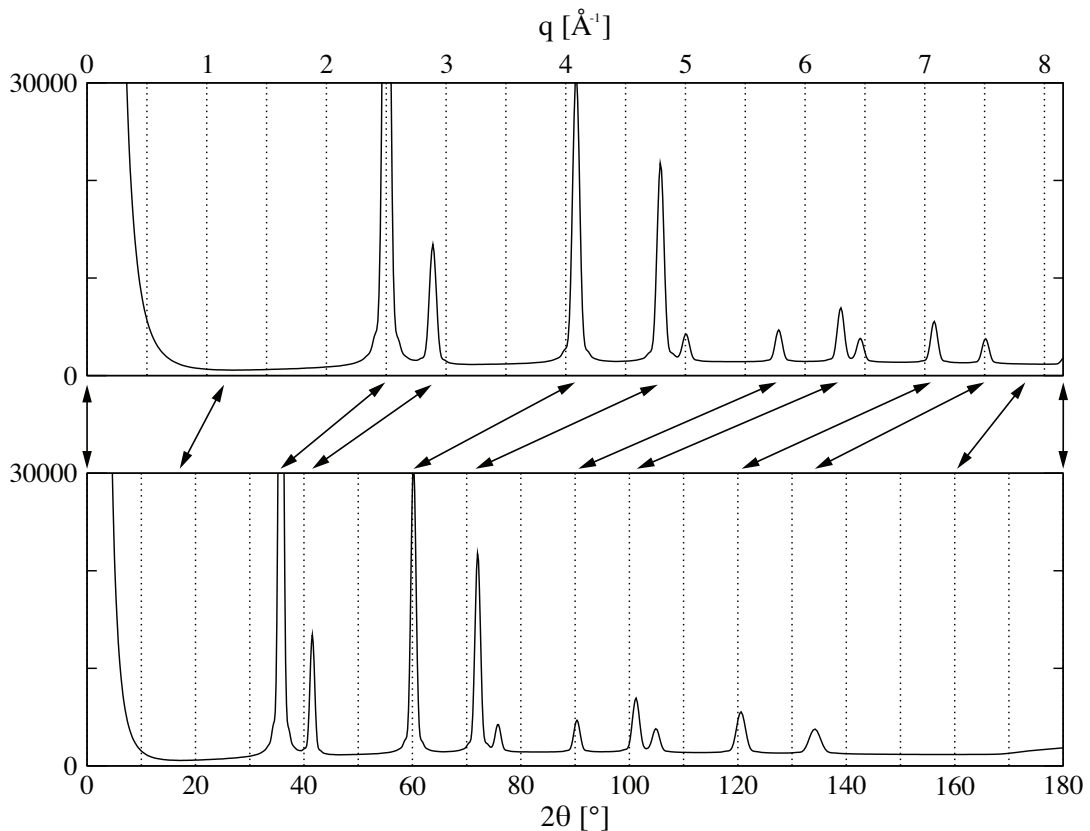
Przejsie od skali 2θ do skali wektora rozpraszania odbywa się zgodnie ze wzorem:

¹W rzeczywistości, lampy rentgenowskie emitują promieniowanie charakterystyczne w tzw. *dubletach*, czyli zamiast kwantów o jednej długości mamy mieszaninę kwantów o dwóch długościach fali, bardzo zbliżonych. Promieniowanie charakterystyczne powstaje w wyniku “upadku” elektronu z drugiej powłoki L na pierwszą (najbliższą jądra atomu) powłokę K , która wcześniej została opróżniona na skutek bombardowania wysokoenergetycznymi elektronami z katody lampy. Dublety biorą się z faktu, że “spadające” z orbitalu $2p$ elektrony mogą się różnić spinami, które są w oddziaływaniu z polem magnetycznym orbitalu (*sprzężenie spin-orbita*), przez co różnią się też nieco energią.

Dublety w lepszych dyfraktometrach są filtrowane: słabszy obcina się albo na monochromatorze krystalicznym albo (starsza metoda) przy pomocy filtru z cienkiej niklowej blaszki. W dalszym ciągu będziemy zakładać, że promieniowanie padające jest ściśle monochromatyczne, czyli wszystkie padające kwanty mają dokładnie taką samą energię (długość fali).



Rysunek 1.1: Zależność wektora rozpraszania $q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ od kąta 2θ dla fali Cu , $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Dla kątów poniżej 60° zależność jest prawie liniowa, więc profile pików z tego zakresu kątów można z sobą porównywać. Dla wyższych kątów linie będą się bardzo poszerzać z kątem, dlatego analiza profilu linii powinna być prowadzona po przeliczeniu danych do skali wektora rozpraszania q , rys. 2.12.



Rysunek 1.2: Porównanie skali kąta $2\theta [^\circ]$ (fala $Cu \lambda = 1.54056 \text{\AA}$) ze skalą wektora rozpraszania $q [\text{\AA}^{-1}]$ dla tego samego zakresu danych dyfrakcyjnych (symulacja $SiC 10nm$). Oba obrazy są podobne, ale skala 2θ jest “ściśnięta” dla kątów poniżej 90° , zaś “rozciągnięta” dla kątów większych od 90° . Odpowiednio zmieniają się też profile pików: poniżej 90° piki są zawężone, powyżej 90° - poszerzone. Z tego powodu wzory operujące w skali 2θ są bardziej skomplikowane - muszą uwzględniać deformacje pików wynikające z geometrii pomiaru.

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}, \quad (1.1)$$

gdzie θ jest połową kąta 2θ , zaś λ jest długością fali w Å. Ångström to jednostka równa $10^{-10}m$, czyli $0.1nm$. Jej nazwa pochodzi od nazwiska szwedzkiego fizyka Andrzeja Jonasza (Anders'a Jonas'a) Ångström'a (1814-1874). Wyrażenie odwrotne będzie oczywiście:

$$2\theta = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda q}{4\pi} \right) \quad (1.2)$$

1.2.3 Skala energii $e [keV]$

Zamiast obserwować rozpraszanie promieniowania o ustalonej długości fali w funkcji zmiennego kąta 2θ , można sytuację odwrócić: ustalić kąt, a uzmiennić długość fali padającej. Realizacja praktyczna wymaga źródła promieniowania białego (polichromatycznego), czyli w praktyce *synchrotronu*.

Synchrotrony są to wielkie instalacje (najmniejsze jak pęta tramwajowa, największe jak duży stadion) podobne do akceleratorów, gdzie elektrony (albo częściej: pozytony) pędzą w kółko w próżniowych rurach, utrzymywane polem magnetycznym magnesów. Na zakrętach (są tam magnesy) elektrony zmieniają swój pęd, przez co emitują światło w praktycznie całym spektrum: od widzialnego, przez nadfiolet aż do promieni X. Dodatkowo, natężenie tego promieniowania jest zazwyczaj wiele rzędów wielkości większe od promieniowania lampy rentgenowskiej.

Rozdział 2

Ustalanie rozmiaru krystalitów

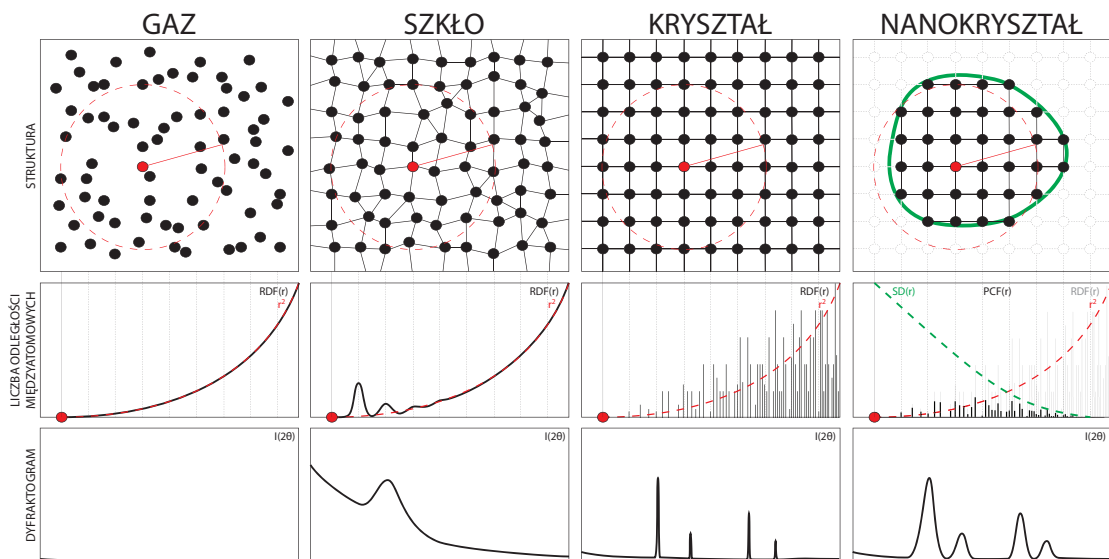
2.1 Zasada działania

W metodach obrazowych, np. w mikroskopii, obserwujemy obraz materiału zbliżony do rzeczywistego. W metodach spektroskopowych, interferencyjnych i dyfrakcyjnych obserwujemy piki, czyli ostre maksima, wskazujące na jakąś szczególną własność materiału. W przypadku dyfrakcji rentgenowskiej wyraźne piki są dowodem występowania w materiale pewnych odległości międzyatomowych nieporównanie częściej od innych.

FUNKCJA ROZKŁADU RADIALNEGO. Statystykę odległości międzyatomowych pomaga zanalizować funkcja opisująca prawdopodobieństwo znalezienia atomu w odległości r od wybranego atomu odniesienia (początku układu współrzędnych) nazywana FUNKCJĄ ROZKŁADU RADIALNEGO, czyli RADIAL DISTRIBUTION FUNCTION $RDF(r)$. Na rys. 2.1 pokazano struktury i odpowiadające im funkcje $RDF(r)$ dla gazów, szkielek, kryształów i nanokryształów.

W gazie cząsteczki doświadczają dość odległych, swobodnych przelotów. Oddziaływania pomiędzy cząsteczkami sprowadzają się do zderzeń, nie ma siły utrzymującej cząsteczkę we w miarę stałej odległości od siebie. Dlatego dystanse między cząsteczkami są przypadkowe, zaś prawdopodobieństwo znalezienia atomu w odległości r rośnie w sposób ciągły jak r^2 (kwadratowo, ponieważ tak rośnie powierzchnia sfery o promieniu r , na której szukamy atomów). Dla gazu $RDF(r)$ jest więc parabolą.

W przypadku szkła i innych ciał amorficznych mamy sytuację podobną do cieczy przechodzonej: cząsteczki są w bezpośrednim sąsiedztwie, ale ich ruch względem siebie jest “zamrożony”, jak stopklatka filmu. Odległości między najbliższymi sąsiadami są dość zbliżone (ale nie identyczne), dlatego $RDF(r)$ ma wyraźne maksimum dla r odpowiadającego odległości do pierwszych sąsiadów. Maksima odpowiadające odległości do drugich, trzecich i kolejnych sąsiadów są coraz bardziej rozmyte, ponieważ niedookreślenie odległości najbliższych sąsiadów kumuluje się wraz z sięganiem do kolejnych. Owo niedookreślenie odległości powiększone w przypadku sięgania do drugich, trzecich i dalszych sąsiadów odpowiednio 2, 3 i więcej razy w końcu robi się większe niż same odległości międzycząsteczkowe (błąd ponad 100%) i prawdopodobieństwo znalezienia odległego atomu rośnie dalej monotonicznie, bez maksimów, jak w gazie.



Rysunek 2.1: Różnice struktur atomowych i obrazów dyfrakcyjnych różnych klas materiałów. FUNKCJA ROZKŁADU RADIALNEGO $RDF(r)$ podaje średnią liczbę atomów w odległości r od dowolnie wybranego atomu odniesienia. **W gazie** odległości atomów są nieskorelowane, $RDF(r) \sim r^2$, brak maksimum dyfrakcyjnych. **W szklach** odległości do pierwszego sąsiada są zbliżone, chociaż nieidentyczne, co daje rozmyte maksimum $RDF(r)$. Odległości do kolejnych sąsiadów są coraz bardziej przypadkowe (maksima $RDF(r)$ coraz bardziej rozmyte), brak dalekiego uporządkowania, widoczne (zwykle) pojedyncze, bardzo rozmyte maksimum dyfrakcyjne. **W kryształach idealnych** odległości do kolejnych sąsiadów są ściśle określone, widoczne są ostre maksima dyfrakcyjne. **W nanokryształach** nieskończona, dyskretna funkcja $RDF(r)$ odpowiedniego kryształu idealnego jest wygaszona przez DYSTRYBUCJĘ KSZTAŁTU $SD(r)$ kryształu i znika dla odległości większych niż dystans pomiędzy najbardziej odległymi atomami kryształu; tak wygaszona funkcja $RDF(r)$ nazywa się FUNKCJĄ KORELACJI PAR, $PCF(r)$. Maksima dyfrakcyjne są jak w kryształach idealnych, ale poszerzone: tym szersze im szybciej maleje $SD(r)$, im kryształ mniejszy. Funkcja $SD(r)$ opisuje obrys kryształu w przestrzeni prostej i określa profil jego linii dyfrakcyjnych w przestrzeni odwrotnej.

Nazywamy to brakiem dalekiego uporządkowania.

W przypadku kryształu idealnego (nieskończonego, bez błędów strukturalnych czy naprężeń) odległości do pierwszego i kolejnych sąsiadów są ściśle określone. W kryształcie idealnym funkcja prawdopodobieństwa znalezienia atomu będzie miała ostre piki w odległościach kolejnych sąsiadów, wszędzie indziej wyniesie zero, ponieważ z definicji nie znajdziemy w kryształcie idealnym atomu w pozycji międzywęzłowej.

Przypadek nanokryształu jest podobny do kryształu idealnego - krystalit¹ jest wycięty z nieskończonego kryształu idealnego, więc sieć krystaliczna krystalitu dziedziczy symetrię kryształu ale jest ograniczona przestrzennie.

DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU, FUNKCJA KORELACJI PAR. Matematyczną realizacją wycięcia krystalitu z nieskończonej struktury krystalicznej jest pomnożenie wartości funkcji $RDF(r)$ kryształu idealnego przez wartość funkcji opisującej zewnętrzny obrys krystalitu, zwanej DYSTRYBUCJĄ KSZTAŁTU, SHAPE DISTRIBUTION $SD(r)$. Uzyskany histogram odległości międzyatomowych nazywamy FUNKCJĄ KORELACJI PAR, PAIR CORRELATION FUNCTION $PCF(r)$, ponieważ podaje on liczbę par atomów w krystalicie odległych od siebie o r :

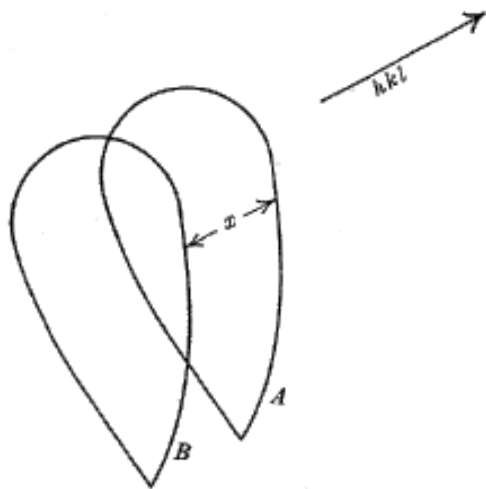
$$PCF(r) = RDF(r) \cdot SD(r) \quad (2.1)$$

Oczywiście, największa odległość międzyatomowa w krystalicie to dystans między atomami leżącymi na przeciwległych jego końcach, np. na biegunach krystalitu w kształcie kuli. Funkcja $PCF(r)$ znika (jest zawsze zero) dla odległości większych niż ten dystans. DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU jest tylko obwiednią nałożoną na $RDF(r)$, dlatego piki $RDF(r)$ i $PCF(r)$ są w identycznych miejscach (patrz rys. 2.1), różnią się tylko natężeniami (czyli wysokością).

DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU krystalitu $SD(r)$ zaczyna się od wartości 1, tzn. $SD(0) = 1$, ponieważ prawdopodobieństwo znalezienia w krystalicie atomu odległego o zero (czyli jego samego) jest 1. Potem DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU krystalitu monotonicznie maleje (pierwszych sąsiadów nie mają atomy powierzchniowe, drugich sąsiadów - kolejne w głąb krystalitu, itd.) i osiąga zero tuż za największą odległością obecną w krystalicie (dla żadnego atomu odniesienia z krystalitu nie można znaleźć atomu w tym samym krystalicie w odległości większej niż największy wymiar krystalitu). Tak więc miejsce zerowania się DYSTRYBUCJI KSZTAŁTU krystalitu wyznacza jego największy rozmiar.

DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU $SD(r)$ ma prostą interpretację geometryczną (rys. 2.2), którą po raz pierwszy (wedle mojej wiedzy) pokazali Stokes i Wilson w latach czterdziestych [1]. Prawdopodobieństwo znalezienia odległości międzyatomowej x w krystalicie, w pewnym kierunku (hkl) jest proporcjonalne do objętości części wspólnej tego krystalitu i jego własnej kopii ("cienia") przesuniętego względem oryginału o odległość x w kierunku (hkl). Oczywiście, kopie krystalitu rozsunięte bardziej niż o wielkość krystalitu nie będą miały części wspólnej. Po podzieleniu objętości części wspólnej przez objętość krystalitu dostajemy unormowaną dystrybucję kształtu $SD(x)$, tzn. dla $x = 0$ prawdopodobieństwo będzie 1.

¹Terminów *krystalit*, *nanokryształ* i *ziarno* będziemy używać zamiennie. We wszystkich przypadkach chodzi o ograniczony przestrzennie kryształ. W przypadku nanokryształów mówimy zazwyczaj o rozmiarach nie większych niż 100nm.



314

A. R. STOKES AND A. J. C. WILSON

perpendicular to the reflecting plane. There is an alternative way of expressing the integral which is more convenient for calculation, though it is not so easy to see its physical significance. In Fig. 1, A represents the crystal and B a 'ghost' displaced a distance x in the hkl direction. Let V_z be the volume common to the crystal and the ghost. Then

$$\beta = \frac{\lambda V}{\cos \theta \int V_z dx}, \quad (3)$$

the integration being over all values of x for which there is a common volume. It appears likely that equations (2) and (3) are true also for non-cubic crystals, but we have not been able to construct a satisfactory proof.

Equation (3) is used to find K for cubic crystals having the external form of a rectangular parallelepiped, a tetrahedron or an octahedron. The results are rather surprising. The 111 dimension of a cube is $\sqrt{3}$ times as great as the 100 dimension, so that we should expect the 111 reflexion to be sharper than the 100. Actually its integral breadth is about 15% greater. Again, the dimensions of an octahedron decrease in the order 100, 110, 111; but the integral breadths increase in the order 110, 100, 111.

To check the method it is applied to a spherical crystal; agreement with

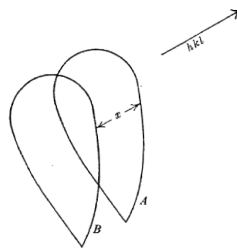


Fig. 1.

Rysunek 2.2: Funkcja "cienia" Stokes'a i Wilson'a. Prawdopodobieństwo znalezienia odległości międzyatomowej x w krystalicie, w pewnym kierunku (hkl) jest proporcjonalne do części wspólnej tego krystalitu i jego własnej kopii ("cienia") przesuniętego względem oryginału o odległość x w kierunku (hkl). *Reprodukcja z [1].*

Zasadą działania rentgenowskich metod pomiaru wielkości krystalitów jest fakt, że bezpośrednio obserwowalny profil pików rentgenowskiego jest transformatą Fouriera DYSTRYBUCJI KSZTAŁTU krystalitu $SD(r)$ opisującej jego obrys:

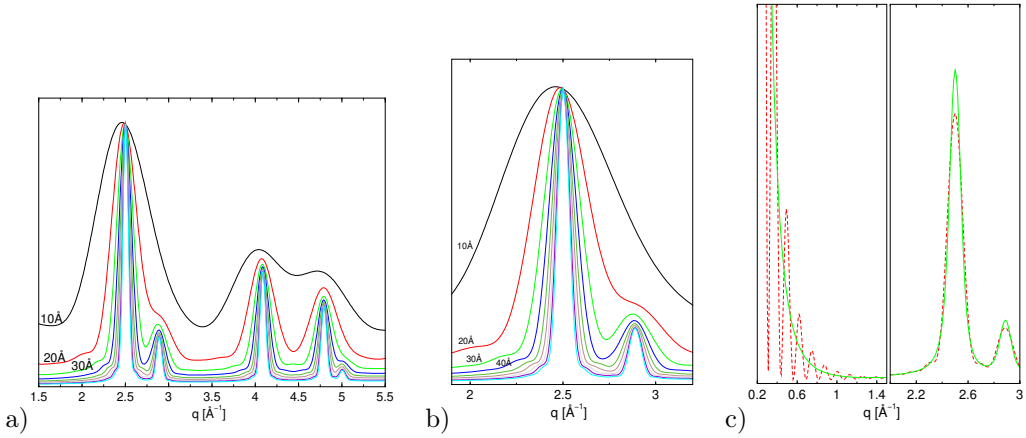
$$LP(q) = FT(SD(r)), \quad (2.2)$$

gdzie $LP(q)$ jest profilem linii dyfrakcyjnej (funkcją dzwonową opisującą kształt pików jak na rys. 2.4), a FT to *Fourier Transform*, czyli transformata Fouriera.

Rysunek 2.3 pokazuje dyfraktogramy nanoproshku SiC wyliczone dla krystalitów o różnych rozmiarach. Szerokość linii silnie zależy od rozmiaru ziarna. Znając zatem profil linii dyfrakcyjnej (pików rentgenowskiego) możemy wyznaczyć DYSTRYBUCJĘ KSZTAŁTU krystalitu, czyli informację o uśrednionym obrysie wszystkich krystalitów oświetlonych wiązką promieni rentgenowskich².

Informacja o mikrostrukturze nanoproshku obecna w danych XRD jest bardzo bogata, co sprawia, że istnieje wiele metod jej analizy i prezentacji. Dalej zaprezentujemy kilka wybranych, możliwie prostych w użyciu i użytecznych. Dla dociekliwych, w rozdziale zatytułowanym *Podstawy fizyczne* pokażemy skąd biorą się najważniejsze zależności. Niecierpliwi mogą ten rozdział bezpiecznie pominąć.

²Zwykle oświetlamy ok. 1cm^2 próbki na głębokość kilku, np. 10 mikronów. Daje to ok. 1mm^3 rozpraszającego materiału, czyli jednocześnie analizujemy ponad 10^{12} nanokrystalitów (zakładając rozmiar 10nm i nawet bardzo luźno nasypany proszek). Zatem informacja niesiona przez rozproszone promienie X jest statystycznie dość kompletna.



Rysunek 2.3: **(a)** Profile dyfrakcyjne nanoproszku SiC o strukturze regularnej (kubicznej) wyliczone dla krystalitów o rozmiarach od 10Å do 90Å (1 do 9nm); **(b)** refleks SiC (111). Na osi odciętych wektor rozpraszania $q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ [w odwrotnych Ångström'ach], czyli odpowiednik tradycyjnego kąta 2θ [w stopniach katowych] uwzględniający długość fali λ padających promieni X. **(c)** Porównanie dyfraktogramów SiC dla proszku monodispersyjnego (linia przerywana) i polidispersyjnego (linia ciągła) w części niskokątowej (lewa strona) i bragowskiej (prawa strona).

2.2 Proszki monodispersyjne

2.2.1 Metoda Scherrer'a

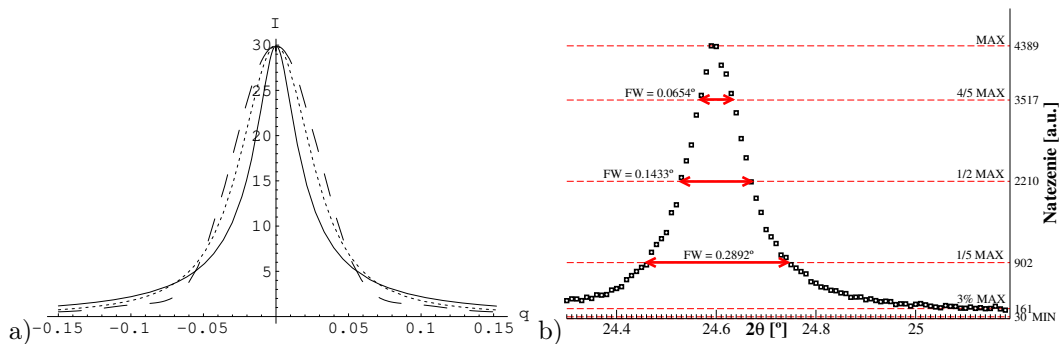
Metoda Scherrer'a jest najczęściej używaną techniką szybkiego szacowania rozmiaru krystalitów. Wykorzystuje ona fakt, że szerokość połówkowa linii dyfrakcyjnej jest dla proszków monodispersyjnych (wszystkie ziarna identycznego rozmiaru) odwrotnie proporcjonalna do rozmiaru krystalitu R (3.32). **Równanie Scherrer'a w jednostkach wektora rozpraszania** jest:

$$R = \frac{2\pi K}{FWHM_q}, \quad (2.3)$$

gdzie K jest stałą Scherrer'a, zaś $FWHM$ to *Full Width at Half Maximum*, czyli szerokość pików połowie jego wysokości, nazywana też *szerokością połówkową*. Równanie Scherrer'a (2.3) podaje rozmiar krystalitów w Ångström'ach, czyli dla uzyskania nanometrów wynik należy podzielić przez 10. Szerokość połówkowa $FWHM_q$ jest dana w jednostkach wektora rozpraszania [Å^{-1}], czyli w Ångström'ach odwrotnych. Pamiętając o zależności (3.86) można zapisać **równanie Scherrer'a dla skali kąta 2θ** jako:

$$R = \frac{K\lambda}{FWHM_{2\theta} \cos(\theta)} \cdot \frac{360^\circ}{2\pi}, \quad (2.4)$$

gdzie $FWHM_{2\theta}$ jest szerokością połówkową wyrażoną w stopniach skali 2θ . We wzorze (2.4) długość fali λ i rozmiar R mają te same jednostki, tzn. jeśli podajemy λ w [Å] to otrzymamy rozmiar w [Å], jeśli podajemy λ w [nm] otrzymamy rozmiar w [nm]. Należy zwrócić uwagę, że pod cosinusem jest θ , a nie 2θ , więc kąt 2θ pod którym zmierzono maksimum należy przed



Rysunek 2.4: **(a)** Linie dyfrakcyjne obliczone dla trzech proszków polidispersyjnych o tym samym *średnim* rozmiarze ziarna 10nm i trzech różnych dyspersjach rozmiarów: 1nm , 5nm oraz 10nm (odpowiednio: linia przerywana, kropkowana i ciągła). Pomimo jednakowego *średniego* rozmiaru krystalitów, szerokości połówkowe linii znacznie się różnią. Odpowiednie rozmiary ziaren otrzymane metodą Scherrer’a wyniosłyby odpowiednio: 10nm , 12nm i 19nm . Oznacza to, że rozmiar otrzymywany z metody Scherrer’a *nie jest rozmiarem średnim*. W praktyce ogranicza to stosowalność metody Scherrer’a do proszków monodispersyjnych (dyspersja rozmiarów wielokrotnie mniejsza niż średni rozmiar). **(b)** Przykładowa linia dyfrakcyjna ZnO_{100} o $I_{\max} = 4389$, $I_{\text{sum}} = 99700$, kroku pomiarowym $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$ i położeniu maksimum $2\theta_{\max} = 24.59^\circ$ zmierzona dla długości fali $\lambda = 1.2\text{\AA}$ z szerokością połówkową $FWHM \approx 0.1433^\circ$, szerokością w $\frac{1}{5}$ maksimum $FW\frac{1}{5}M \approx 0.2892^\circ$, szerokością w $\frac{4}{5}$ maksimum $FW\frac{4}{5}M \approx 0.0654^\circ$.

wstawieniem do cosinusa podzielić przez dwa. Stała Scherrer’a K jest bezwymiarowa, wbrew nazwie nie jest stała (zależy głównie od kształtu krystalitu) i wynosi około jedności. Dalej wyliczymy ją dla dwóch ważnych przypadków: kryształów prostopadłościennych ($K \approx 0.89$) i o kształcie zbliżonym do kuli ($K \approx 1.1$).

Najważniejszą zaletą metody Scherrer’a jest prostota. Wadą jest jej zachowanie dla proszków polidispersyjnych (mieszanina krystalitów o różnych rozmiarach): wbrew rozpowszechnionemu pogładowi, obliczany z niej rozmiar nie jest w takich przypadkach ani *rozmiarem średnim*, ani *medianą*, ani inną dobrze zdefiniowaną statystyczną miarą rozmiaru (dlatego mówi się czasem o “rozmiarze Scherrer’a”), rys. 2.4a. Niestety, większość realnie występujących proszków jest polidispersyjna, dlatego dalej podamy sposoby ominięcia tego kłopotu.

Granice stosowalności metody Scherrer’a w jej oryginalnej postaci zostały określone w §3.5.8.

Przykład. Dla pików dyfrakcyjnego z rys. 2.4b mamy:

$$R = \frac{1.1 \cdot 1.2\text{\AA}}{0.1433^\circ \cdot \cos(12.3^\circ)} \cdot \frac{360^\circ}{2\pi} \approx 540\text{\AA} = 54\text{nm}$$

2.3 Proszki polidispersyjne

Polidispersyjność proszku oznacza, że jego ziarna nie są tego samego rozmiaru, tylko mamy mieszaninę ziaren o różnych rozmiarach (pewien rozrzut wielkości). Ten rozrzut opisywany jest ROZKŁADEM WIELKOŚCI ZIAREN, GRAIN SIZE DISTRIBUTION $GSD(r; \langle R \rangle, \sigma)$, rys. 2.5.

ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN $GSD(r; \langle R \rangle, \sigma)$ jest to krzywa określająca prawdopodo-

bieństwo wystąpienia (w proszku) ziarna o rozmiarze r . Do zdefiniowania rozkładu używa się zwykle (aczkolwiek niekoniecznie) dwóch parametrów: *średniego rozmiaru* $\langle R \rangle$ i *dyspersji* σ , będącej miarą rozrzutu rozmiarów wokół wartości średniej $\langle R \rangle$. Im dyspersja mniejsza, tym ziarna mniej się od siebie różnią i szerokość krzywej $GSD(r)$ jest mniejsza. Oba parametry mają wymiar długości, zwykle $[nm]$. Dyspersja σ jest miarą szerokości ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN i jej podwojona wartość, czyli 2σ , odpowiada mniej-więcej szerokości połówkowej tego rozkładu, rys. 2.5. Pomocna bywa też bezwymiarowa, względna szerokość rozkładu wielkości, wzięta z podzielenia jego dyspersji przez średnią: $\frac{\sigma}{\langle R \rangle}$.

Funkcji matematycznych mogących służyć za przybliżenie faktycznego rozkładu wielkości ziaren materiału są dziesiątki. Wybór funkcji rozkładu zależy od przyjętego mechanizmu syntezy proszku³, informacji eksperymentalnych⁴, własności matematycznych ułatwiających jego użycie⁵, a najczęściej - od wszystkich tych czynników jednocześnie. Częstym wyborem jest rozkład log-normalny.

W teorii dyfrakcji jedyny jak dotąd rozkład statystyczny prowadzący do analitycznych (czyli w miarę prostych) formuł opisujących natężenie rozproszonego promieniowania to rozkład wykładniczo-potęgowy, rys. 2.5. W granicach dostępnych precyzji pomiarowych jego krzywizna jest praktycznie identyczna z najpopularniejszym rozkładem log-normalnym, rys. 2.7. **Wykładniczo-potęgowy ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN** ma postać:

$$GSD(R; R_0, m) = A \frac{R^m}{e^{R/R_0}}, \quad (2.5)$$

gdzie $A = \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)}$ jest stałą normującą, Γ jest funkcją gamma Eulera, zaś m i R_0 są pewnymi parametrami możliwymi potem do wyrażenia jako średni rozmiar ziarna $\langle R \rangle$ i dyspersja rozmiarów σ .

Dla ustalenia samego średniego rozmiaru ziarna w proszku polidispersyjnym, można użyć prostej metody *Integral Breadth* (§2.3.1), która pozwala wyliczyć statystycznie poprawny *rozmiar średni* tylko na podstawie dwóch natężeń⁶ pików: integralnego i maksymalnego.

Ustalenie ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN w proszkach polidispersyjnych najprościej uzyskać przy pomocy metody Scherrer'a uzupełnionej o drugi parametr szerokości linii (metoda $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$, patrz §2.3.2). W oryginalnej metodzie Scherrer'a, do rozwiązania równania z jedną niewiadomą (rozmiar) wystarczyła jedna dana: szerokość pików zmierzona w połowie jego wysokości. W metodzie $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$, do ustalenia dwóch niewiadomych (rozmiar średni i dyspersja rozmiarów) potrzebne są dwie dane, np. dwie szerokości linii zmierzone odpowiednio na $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ wysokości pików. Dalej pokażemy jak to zrobić.

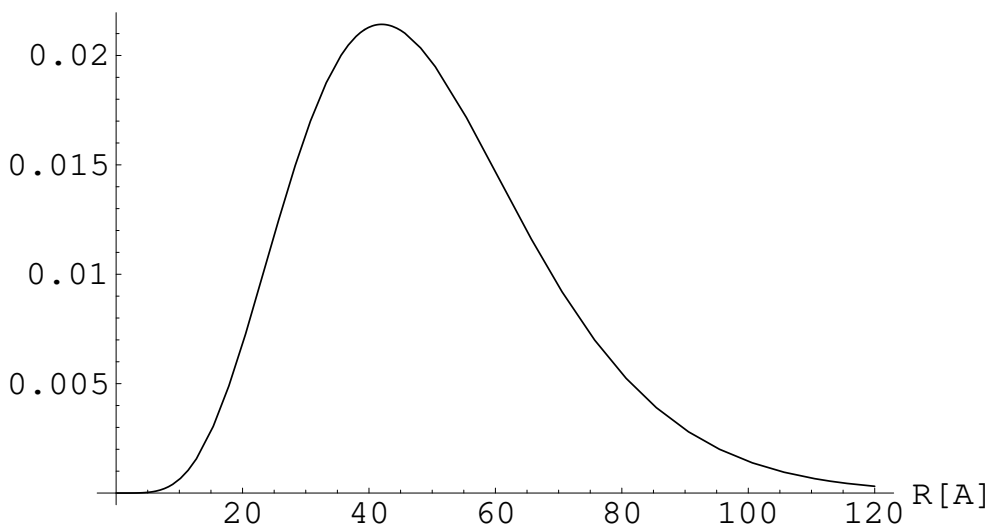
Inna możliwość to bezpośrednie dopasowanie funkcji profilu linii do pików doświadczalnych. Jest to zapewne technika optymalna, bo pozwala na uzyskanie najlepszej dokładności i wychwy-

³Np. Kołmogorow wykazał [2], że wszelkie procesy związane z rozdrabnianiem (mieleniem) prowadzą do rozkładu log-normalnego

⁴Np. fotografie SEM i TEM mogą naprowadzić na postać rozkładu wielkości grającego rolę w konkretnej próbce.

⁵Np. całkowalność albo istnienie momentów wyższych rzędów wynikających z przyjętej teorii.

⁶Tu pokażemy unowocześnioną i uproszczoną wersję klasycznej metody *Integral Breadth*.



Rysunek 2.5: Wykładniczo-potęgowy ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN (3.44), wykreślony dla parametrów $R_0 = 8$, $m = \frac{21}{4}$. Średnia wielkość ziarna wynosi w tym przypadku $\langle R \rangle = 50 \text{ \AA}$, zaś dyspersja $\sigma = 20 \text{ \AA}$. Podwojona dyspersja, 2σ , odpowiada mniej-więcej szerokości połówkowej ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN.

cenie ewentualnych osobliwości w danych (np. asymetryczne piki). Może ona jednak stwarzać niedoświadczonym lub po prostu bardzo zajęтым eksperymentatorom kłopot z powodu dużej pracochłonności. Dlatego pokażemy sposób użycia usługi on-line, która pozwala uzyskać potrzebne informacje wprost z danych dyfrakcyjnych w kilkanaście sekund.

2.3.1 Metoda *Integral Breadth* (uogólniona)

Historycznie, metoda *Integral Breadth* (poszerzenia całkowitego) została opracowana przez Stokes'a i Wilson'a w latach 40-tych XX-tego wieku. Polegała ona na zastąpieniu w równaniu Scherrer'a (2.4) szerokości piku mierzonej w połowie jego wysokości przez szerokość integralną, tj. szerokość prostokąta o powierzchni i wysokości równej odpowiednio powierzchni i wysokości piku. Powierzchnia piku nazywana jest jego *natężeniem całkowitym* albo *natężeniem integralnym* i dotyczy powierzchni pod pikiem razem z jego ramionami do (teoretycznie) nieskończoności. Natężenie integralne piku można uzyskać dodając zliczenia ze wszystkich punktów pomiarowych tworzących pik⁷ i mnożąc tę sumę przez krok licznika (jednostkowy kąt pomiaru). Wysokość piku odczytujemy bezpośrednio ze skali natężeń (oś rzędnych) w razie potrzeby odejmując od natężenia maksimum poziom tła (jeśli tło jest znaczące).

Korzystając z (3.91) prezentujemy uogólnioną ale jednocześnie prostszą i dokładniejszą wersję metody *Integral Breadth*, niewymagającą podawania kąta i stałej Scherrer'a. **Dla ziaren**

⁷Niestety, w przypadku, kiedy piki na siebie nachodzą albo tło jest znaczące i nierówne sytuacja nieco się komplikuje - trzeba wtedy użyć odpowiednich programów fitujących. Proponujemy także przeczytać uwagi na temat określania poziomu tła w sekcji 2.4.3.

zbliżonych do kuli (najczęstszy przypadek) **średni rozmiar wynosi:**

$$\langle R \rangle = \frac{8\pi}{3} \frac{I_{max}}{I_{int}}, \quad (2.6)$$

gdzie I_{max} jest natężeniem zmierzonym w maksimum pików, I_{int} jest natężeniem integralnym pików, $\langle R \rangle$ jest średnim rozmiarem krystalitów danym w [Å]. Należy pamiętać, że natężenie integralne (powierzchnię pików) I_{int} można otrzymać z sumy natężeń wszystkich punktów pików I_{sum} mnożąc ją przez krok pomiaru $\Delta 2\theta$ i przeliczając do jednostek wektora rozpraszania (3.93). **Natężenie integralne pików można zatem zapisać jako:**

$$I_{int} = \frac{4\pi^2}{\lambda} \frac{\cos(\theta)}{360^\circ} \cdot \Delta 2\theta \cdot I_{sum} \quad (2.7)$$

gdzie I_{sum} jest sumą natężeń wszystkich zmierzonych punktów pików, zaś $\Delta 2\theta$ to długość pojedynczego kroku goniometru w skali 2θ . Na przykład, dla pików zmierzonych w zakresie od 19° do 20° skali 2θ z krokiem 0.01° mielibyśmy 101 punktów i $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$, oczywiście. Kąt θ jest położeniem środka analizowanej linii; należy pamiętać o podzieleniu przez 2 pozycji linii wziętej z tradycyjnej skali 2θ .

W ogólnym przypadku średni rozmiar ziarna wynosi:

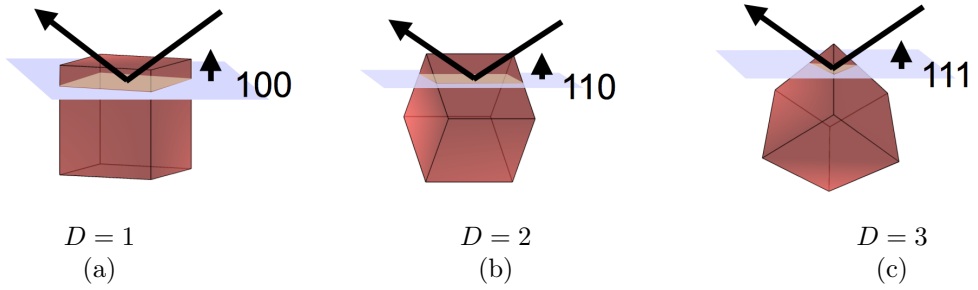
$$\langle R \rangle = \frac{I_{max}}{I_{int}} \pi(1 + D), \quad (2.8)$$

gdzie D jest parametrem zależnym od kształtu krystalitu i kierunku krystalograficznego. Parametr D wynosi (rys. 2.6):

- $D = 1$ dla kryształów prostopadłościennych w kierunkach czołowych (np. $hkl = n00, 0n0, 00n$),
- $D = 1\frac{2}{3}$ dla kryształów zbliżonych kształtem do kuli (niezależnie od kierunku),
- $D = 2$ dla kryształów prostopadłościennych w kierunkach krawędziowych (np. $hkl = nn0, n0n, 0nn$),
- $D = 3$ dla kryształów prostopadłościennych w kierunkach wierzchołkowych (np. $hkl = nnn$).

Główną zaletą metody jest podawanie rzeczywiście *średniego* rozmiaru ziarna, bez względu na postać i szerokość ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN. Kolejną zaletą jest prostota (o ile dysponujemy wiarygodnym określeniem natężenia integralnego pików, co nie jest trudne, patrz §2.4.3). Wadą jest brak informacji o szerokości ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN (dyspersji) i konieczność przyjęcia jakiegoś kształtu ziarna. Niestety, ta ostatnia wada jest w metodach rentgenowskich trudna do wyeliminowania⁸, §2.5. W przypadkach wątpliwych zapewne najczęstszym wyborem będzie kształt podobny do kuli.

⁸Informacja o kształcie ziarna jest, co prawda, zawarta w dystrybucji kształtu krystalitu, ale jej wiarygodne wydobycie wymagałoby natężeń rzędu setek tysięcy i milionów zliczeń w maksimum pików. Takie natężenia nie są dostępne, na dzień dzisiejszy, poza najsilniejszymi synchrotronami, więc podawanie odpowiednich receptur miałyby się za celem.



Rysunek 2.6: Kierunki charakterystyczne kryształów wielościennych, czyli ograniczonych płaszczyznami: (a) czołowy, (b) krawędziowy i (c) wierzchołkowy.

Przykład. Dla pikę dyfrakcyjnego z rys. 2.4b mamy:

$$I_{int} = \frac{4\pi^2}{1.2\text{\AA}} \frac{\cos(12.3^\circ)}{360^\circ} \cdot 0.01^\circ \cdot 99700 \approx 89\text{\AA}^{-1}$$

$$\langle R \rangle = \frac{8\pi}{3} \frac{I_{max}}{I_{int}} \approx 413.1\text{\AA} \approx 41\text{nm}$$

2.3.2 Metoda Scherrer'a uogólniona, $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$

Metoda Scherrer'a, wspaniale działająca dla proszków monodispersyjnych, niestety zawodzi w przypadku mieszaniny ziaren o różnych rozmiarach, rys. 2.4. W przypadku polidispersyjnym potrzebujemy uzyskać nie jeden parametr rozmiaru, a dwa: rozmiar średni $\langle R \rangle$ i dyspersję σ . Aby uogólnić metodę Scherrer'a na przypadek polidispersyjny potrzeba więc dostarczyć więcej informacji: zamiast pojedynczej szerokości w połowie wysokości, $FWHM$, należy zmierzyć na tym samym pikę dwie szerokości na różnych wysokościach, np. na $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jego maksimum, czyli odpowiednio: $FW_{\frac{1}{5}}M$ i $FW_{\frac{4}{5}}M$.

Korzystając z dalej wyprowadzonych zależności (3.85) i (3.86), podajemy wzory na średni rozmiar ziarna i dyspersję GSD w proszku polidispersyjnym jako funkcję bezpośrednio mierzalnych szerokości $FW_{\frac{1}{5}}M$ i $FW_{\frac{4}{5}}M$ proszkowej linii dyfrakcyjnej:

$$\langle R \rangle = \frac{2BC}{FW_{\frac{4}{5}}M} \cdot \frac{\lambda \cdot 360^\circ}{4\pi^2 \cos(\theta)} \quad (2.9)$$

$$\sigma = \frac{2B\sqrt{C}}{FW_{\frac{4}{5}}M} \cdot \frac{\lambda \cdot 360^\circ}{4\pi^2 \cos(\theta)},$$

gdzie pomocnicze współczynniki A, B i C wynoszą⁹:

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

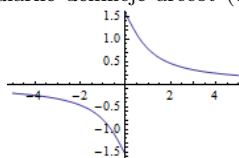
zaś pozostałe parametry to: λ - długość fali padającego promieniowania rentgenowskiego oraz θ - połowa kąta 2θ , pod którym zmierzono analizowaną linię dyfrakcyjną. Szerokości $FW_{\frac{1}{5}}M$ i $FW_{\frac{4}{5}}M$ dane są w skali 2θ .

Otrzymane wartości $\langle R \rangle$ i σ mają jednostki takie same jak podana długość fali λ , tzn. jeśli podano λ w $[nm]$, to oba parametry rozkładu też będą dane w $[nm]$, jeśli λ jest wyrażona w $[\text{\AA}]$, to $\langle R \rangle$ i σ także będą mianowane w $[\text{\AA}]$.

Na rys. 2.7 przedstawiono przykłady oznaczeń ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN metodą $FW_{\frac{1}{5}}/_{\frac{4}{5}}M$ dla dyfraktogramów proszkowych *SiC* wyliczonych teoretycznie (*ab initio*¹⁰). Przedstawione dyfraktogramy zostały wyliczone przy założeniu 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 (3.85) otrzymując parametry $\langle R \rangle$ i σ . Następnie wykreślono na ich podstawie ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN (3.51), widoczny w dolnej części rys. 2.7 (czerwona krzywa) razem z log-normalnym ROZKŁADEM WIELKOŚCI ZIAREN użytym podczas obliczania profili dyfrakcyjnych (czarna, urwana krzywa). Z rys. 2.7 widać, że użyty wykładniczo-potęgowy ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN dobrze emuluje rozkład log-normalny w praktycznych zastosowaniach.

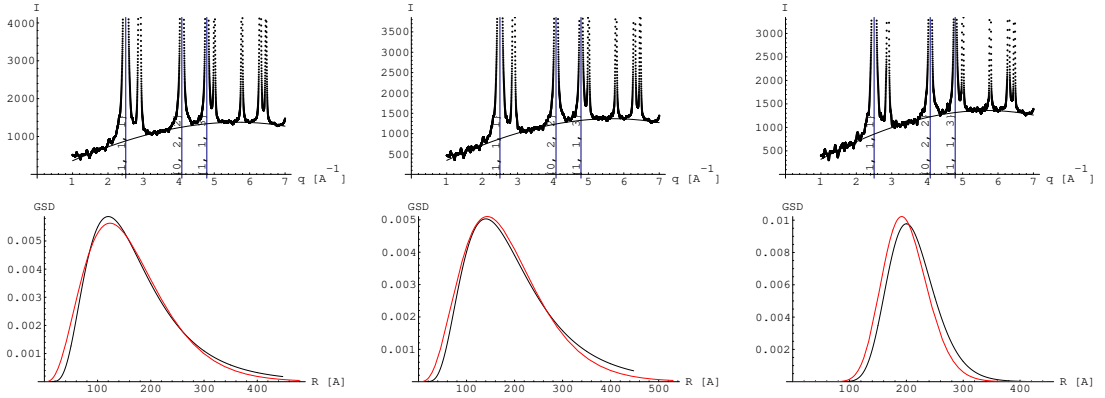
Bezpośredni pomiar szerokości pików może być technicznie kłopotliwy. Istnieje proste rozszerzenie metody $FW_{\frac{1}{5}}/_{\frac{4}{5}}M$ polegające na dopasowaniu pików popularną funkcją Pearson VII i prostym przeliczeniu wartości otrzymanych z fitowania na szerokości $FW_{\frac{1}{5}}M$ oraz $FW_{\frac{4}{5}}M$. Opisano to w §2.3.5.1 i §3.5.5.1.

⁹Proszę zwrócić uwagę, że istnieją przynajmniej dwie popularne definicje arccot (cotangensa odwrotnego):



ciągła i symetryczna. Tutaj korzystamy z wersji symetrycznej:

¹⁰Określenie "*ab initio*" jest używane także w chemii kwantowej na opis jednej z metod obliczeniowych. Zbieżność nazw jest przypadkowa - obliczenia numeryczne dyfrakcji nie mają związku z chemią kwantową.



Rysunek 2.7: Przykłady zastosowania metody $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$ (metoda Scherrer'a dla proszku polidispersyjnego) wyznaczania ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN symulowanego nanoproszku SiC . Stosowany w metodzie potęgowo-wykładniczy ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN odtwarza rozkład log-normalny użyty podczas wyliczania dyfraktogramów *ab initio*. Górny wiersz przedstawia wyliczone dyfraktogramy, dolny: rozkład log-normalny użyty przy ich wyliczaniu (czarna, urwana linia) i rozkład wykładniczo-potęgowy wyznaczony z użyciem metody $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$.

Przykład. Dla pików dyfrakcyjnych z rys. 2.4b mamy:

$$\begin{aligned}
 A &= \arctg \left(277069 - 105723 \frac{0.2892^\circ}{0.0654^\circ} \right) = -5.2549 \cdot 10^{-6} \\
 B &= 0.001555 + 0.00884 \cdot \text{ctg} (0.002237 + 2101 \cdot 5.2549 \cdot 10^{-6}) = 0.6673 \\
 C &= -0.6515 + 463695 \cdot 5.2549 \cdot 10^{-6} = 1.7852, \\
 \langle R \rangle &= \frac{2 \cdot 0.6673 \cdot 1.7852}{0.0654^\circ} \cdot \frac{1.2 \text{ \AA} \cdot 360^\circ}{4\pi^2 \cos(12.3^\circ)} = 413 \text{ \AA} \approx 41 \text{ nm} \\
 \sigma &= \frac{2 \cdot 0.6673 \cdot \sqrt{1.7852}}{0.0654^\circ} \cdot \frac{1.2 \text{ \AA} \cdot 360^\circ}{4\pi^2 \cos(12.3^\circ)} = 309 \text{ \AA} \approx 31 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

2.3.3 Metoda Warren'a-Averbach'a

W 1950 roku Warren i Averbach przedstawili metodę wyznaczania średniego rozmiaru krystalitów oraz rozkładu ich wielkości na podstawie kształtu maksimów dyfrakcyjnych [3]. Wybrane maksimum dyfrakcyjne typu $(00l)$, 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. 3.18. Początek układu współrzędnych oraz wierzchołek maksimum umieszcza się w środku tego zakresu (rys. 3.18b). Współczynniki rozwinięcia A_n dane są przez:

$$\begin{aligned}
 A_n &= \frac{1}{2N+1} \sum_{k=-N}^N I_k \cos \left(\frac{2\pi kn}{2N+1} \right), \\
 \Delta r &= \frac{2\pi}{\Delta q},
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Rodzaj proszku	$\langle L \rangle$	$\langle R \rangle_{Err\%}$			
		formuła	$\hat{c} = 0$	$\hat{c} = \frac{1}{2}$	$\hat{c} = 1$
pojedyncze kuliste ziarno	$\frac{2}{3}R$	0	0%	-	-
wykładniczo-potęgowy GSD	$\frac{2}{3} \frac{\langle R \rangle^2 - \sigma^2}{\langle R \rangle}$	$\left(\frac{\sigma}{\langle R \rangle} \right)^2$	0%	$\sim 25\%$	$\sim 100\%$
log-normalny GSD	$\frac{2}{3} \frac{\langle R \rangle}{1 + \left(\frac{\sigma}{\langle R \rangle} \right)^2}$	$\left(\frac{\sigma}{\langle R \rangle} \right)^2$	0%	25%	100%
dowolny GSD	$\frac{1}{A \cdot \langle R^{-1} \rangle}$	-	0%	-	-

Tablica 2.1: Zestawienie średnich długości kolumn komórek elementarnych $\langle L \rangle$ oraz błędów średnich rozmiarów ziaren $\langle R \rangle$ otrzymywanych z metody Warren’a-Averbach’a dla różnych mikrostruktur proszków krystalicznych. Dla trzech proszków o względnych szerokościach ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN $\hat{c} = \frac{\sigma}{\langle R \rangle}$ z zakresu od 0 do 1 podano niepewność wyznaczonego średniego rozmiaru ziarna.

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. 3.18b); Δq jest całkowitą szerokością analizowanego refleksu; $n \cdot \Delta r$ określa odległość w przestrzeni prostej odpowiadającą współczynnikiowi A_n . Otrzymane z rozwinięcia (2.10) wartości współczynników A_n układają się na szybko malejącej krzywej (rys. 3.18c). Druga pochodna krzywej tworzonej przez współczynniki rozwinięcia A_n jest rozkładem długości kolumn komórek elementarnych ($CLD(L)$, *Column Length Distribution*), z wagą proporcjonalną do objętości każdej kolumny:

$$-\frac{d^2 A_n}{dn^2} \simeq CLD(L), \quad (2.11)$$

Rozkład wyraża więc *ułamek objętości* kryształu przypadający na kolumny o różnych długościach (rys. 3.19b). Krzywa (2.11) bywa interpretowana jako rozkład wielkości kryształitów. Jak pokazano w §3.5.9, poza szczególnymi przypadkami, uzyskanie rozkładu wielkości kryształitów tą techniką jest trudne lub niemożliwe. Można natomiast uzyskać średni rozmiar ziarna, pod warunkiem, że (i) znamy lub założymy przybliżony kształt ziarna oraz (ii) proszek jest monodispersyjny. Rozmiar ziarna dostaje się przez pomnożenie średniej długości kolumn komórek elementarnych $\langle L \rangle$ przez stałą właściwą dla kształtu ziarna (np. $\frac{3}{2}$ dla ziaren kulistych). Wielkość $\langle L \rangle$ dostaje się z przecięcia osi x z extrapolowaną prostą poprowadzoną przez pierwsze punkty ciągu A_n . Choć stopień pracochłonności analizy danych tą metodą jest większy niż np. dla metody Scherrer’a czy *Integral Breadth*, jej ograniczenia (i wyniki) są podobne.

W tabeli 2.1 zestawiamy wielkości otrzymywane z analizy W-A dla proszków o różnych mikrostrukturach, czyli wartości $\langle L \rangle$ oraz wartości błędów metody dla najczęściej spotykanych przypadków.

Zależność średniej długości kolumn $\langle L \rangle$ od szerokości ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN oznacza, że w realnych przypadkach do uzyskania rozmiaru ziaren metodą Warren’a-Averbach’a 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 proszków polidispersyjnych obraz mikrostruktury może być zniekształcony (możliwe

błędy rzędu nawet 100% i więcej). Metoda Warren’a-Averbach’a nie umożliwia wyznaczenia pełnego rozkładu wielkości ziaren (poza szczególnymi przypadkami)¹¹ ani nie podaje dyspersji rozmiarów σ .

2.3.4 Nanokryształy dużych molekuł

Skrajnie małe rozmiary kryształów nanometrowych są szczególnie kłopotliwe w interpretacji danych rentgenowskich dla materiałów złożonych ze stosunkowo dużych molekuł (lub komórek elementarnych). Założeniem dyfrakcji rentgenowskiej jest, że komórka elementarna kryształu, w której mieści się jedna (czasem więcej) molekuł związku chemicznego budującego kryształ, jest powielona w kryształach bardzo, bardzo, bardzo wiele razy. Podobnie jak wielki dom zbudowany z małych cegieł. Nazywamy to *symetrią translacyjną*, w ramach której obserwator przeskakując do sąsiedniej komórki elementarnej kryształu widziałby takie samo otoczenie jak z poprzedniej: a więc niekończący się szereg komórek elementarnych w każdym kierunku. W przypadku małych molekuł nieorganicznych, takich jak NaCl , to założenie jest nieźle spełnione: ich komórki elementarne mają po kilka Å są więc rzędy wielkości mniejsze od nanokryształów, nawet 10nm , a tym bardziej większych.

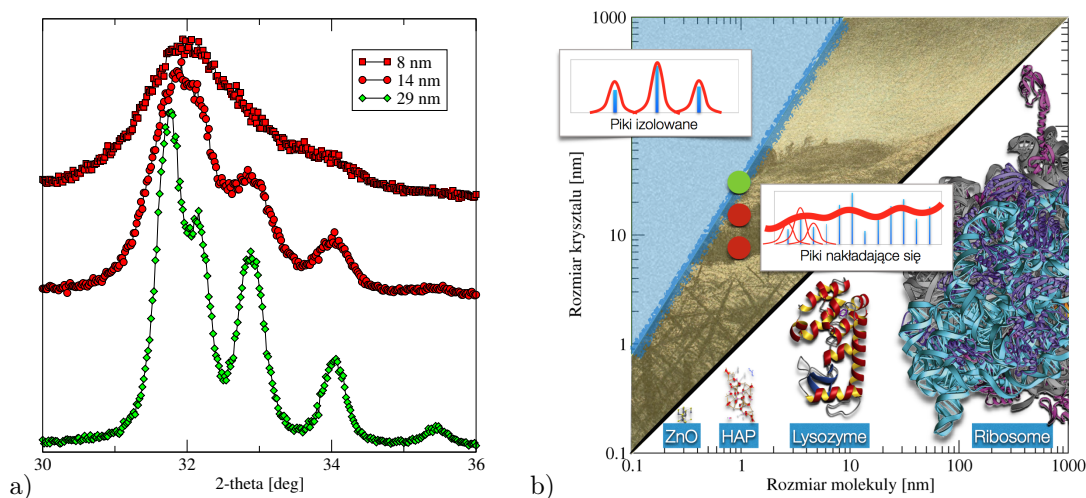
Niektóre materiały mają jednak duże komórki elementarne i stałe sieci rzędu 1nm i więcej. Ich kryształ o rozmiarach kilku nm zawierałby tylko kilka komórek elementarnych w każdym kierunku. Jest to spory kłopot, bowiem mamy tu niekorzystny spłot dwóch efektów: duża komórka elementarna oznacza zwykle wiele blisko sąsiadujących pików rentgenowskich (gęsty “las”), zaś mały rozmiar kryształu oznacza, że piki te są bardzo szerokie. W efekcie bliskie sobie, szerokie piki nakładają się i zamiast izolowanych maksimum obserwujemy ciągłą, mocno pofałdowaną funkcję natężenia, rys. 2.8. Niestety, większość metod rentgenowskich polega na analizie *pików* rentgenowskich, a więc *maksimum natężenia w przestrzeni odwrotnej*. Brak izolowanych pików utrudnia lub wyklucza wykonanie takiej analizy. W przypadkach pośrednich (nakładające się piki, ale jednak rozróżnialne) możliwe jest użycie narzędzi matematycznych dopasowujących (*fitujących*) do danych doświadczalnych przewidywany teoretycznie dyfraktogram. Procedura ta wymaga sporej wprawy i wielkiej pokory: łatwo jest uzyskać doskonałe dopasowanie błędnego modelu, co może wprowadzić niedoświadczonego eksperymentatora w przekonanie, że ustalił (mikro)strukturę materiału. Granica “analizowalności” splecionych (nakładających się) pików jest płynna; dużą sztuką jest trafne określenie tej granicy.

2.3.4.1 Analiza poza przestrzenią odwrotną

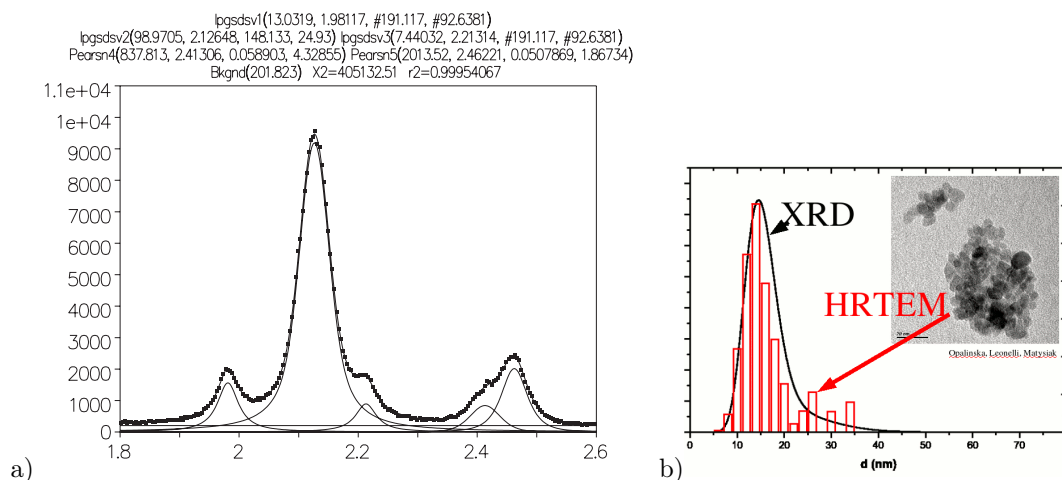
Piki nanokryształów dużych molekuł nakładają się w przestrzeni odwrotnej, często uniemożliwiając klasyczną analizę profilu linii, rys. 2.8. Na szczęście znając analityczny wzór na profil linii proszku polidispersyjnego (3.76, 3.68, 3.69, 3.70) możemy stransformować ten profil do przestrzeni innych niż odwrotna¹². Można tam przeprowadzić operację matematyczną polegającą na

¹¹Sami autorzy nie przypisywali jej zresztą takiej własności. Mowa o tym dopiero w pracach pochodnych. Obiegową opinię ukształtowały jednak te ostatnie, nie oryginał.

¹²Niekoniecznie musi to oznaczać przestrzeń prostą (przestrzeń odległości międzyatomowych), ponieważ różne typy transformacji (sinusowa, cosinusowa, zespolona, mocy) zastosowane kolejno w różnych porządkach dadzą



Rysunek 2.8: Klasyczna rentgenowska analiza rozmiaru nanokryształów wymaga wyraźnie widocznych pików bragowskich. Im mniejszy rozmiar ziarna, tym piki szersze (a). Jednocześnie: im większa molekula tworząca kryształ, tym więcej (gęściej) pików na dyfraktogramie. Małe kryształy dużych molekuł, np. nano-hydroxyapatyt (a), dadzą więc piki nakładające się - trudne lub niemożliwe do analizy metodami przestrzeni odwrotnej. Rysunek (b) pokazuje przybliżoną granicę “ziemi niczyjej”, czyli proporcję rozmiarów molekuly i kryształu, poza którą piki są zbyt splecione by można je było rozróżnić. W takich przypadkach potrzebna jest specjalna operacja matematyczna, podobna do hybrydyzacji w chemii kwantowej, która “scala” liczne nakładające się piki w jeden i dokonuje jego analizy. Narzędzie <http://science24.com/xrd> używa takiej techniki, rys. 2.16.



Rysunek 2.9: a) Przykład dopasowania danych doświadczalnych. Trzy linie nanoproshku ZrO_2 zostały dofitowane jednocześnie przy pomocy profilu dla polidispersyjnych proszków o ziarnach kulistych (3.76). b) Porównanie rozkładów wielkości ziarna otrzymanych metodą rentgenowska (linia ciągła) oraz z mikroskopii TEM dla tego samego materiału.

scaleniu wszystkich pików obecnych na dyfraktogramie, po czym przeprowadzić analizę profilu tego (już pojedynczego) “superpiku”. Owo scalenie można porównać do *hybrydyzacji* znanej z chemii kwantowej. Jest to operacja stricte matematyczna, tworząca byt co prawda niefizyczny ale wygodny pojęciowo i obliczeniowo.

Procedura “piku zhybrydowanego” ma jasne zalety: znika problem splecionych (nakładających się) pików, rośnie natężenie analizowanej linii, a więc i dokładność analizy. Procedura ta ma też wady: wynik będzie poprawny o ile we wszystkich pikach spodziewamy się podobnego profilu, a więc sprawdzi się raczej dla materiałów jednofazowych¹³. Procedura jest trudna do samodzielnego zastosowania, dlatego została zaimplementowana w narzędziu internetowym <http://science24.com/xrd>, rys. 2.16.

Dla zanalizowania dyfraktogramu z silnie splecionymi pikami należy przeciągnąć plik z danymi XRD do dużego żółtego pola na stronie science24.com/xrd i tam go upuścić, rys. 2.15. Dane zostaną przesłane na serwer obliczeniowy, a wynik obliczeń mikrostruktury w postaci rozkładu wielkości ziaren po kilku sekundach zostanie wyświetlony w okienku aplikacji¹⁴, rys. 2.16.

2.3.5 Metody bezpośredniego dopasowania

Wyrażenie (3.76) opisuje kształt pików dyfrakcyjnego. Technicznie, jest to krzywa dzwonowa (rys. 2.4) podoba do krzywej Gaussa i może być bezpośrednio dopasowana do danych doświadczalnych. Typowo, dyfraktogram składa się z wielu pików dyfrakcyjnych, rys. 2.9a. Przy po-

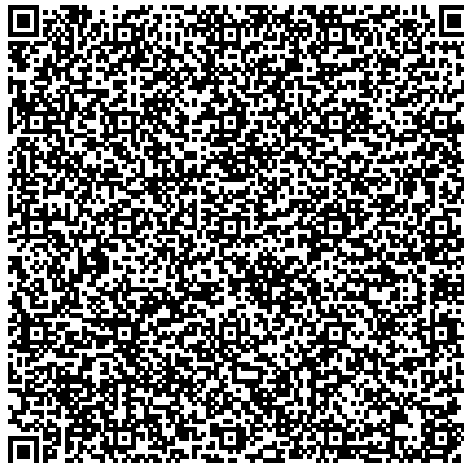
informacje o różnych fizycznych interpretacjach. Ten wątek nie będzie rozwijany, wykracza poza ramy książki.

¹³Trwają prace nad rozszerzeniem tej techniki na materiały wielofazowe.

¹⁴Obecnie obsługiwane są wyłącznie materiały jednofazowe. W przypadku wykrycia dwóch faz lub znaczącego dodatku fazy amorficznej, narzędzie powinno zatrzymać analizę i poinformować o niespełnieniu założeń jej protokołu.


 $LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór (3.76)

```
(pow(Rsr,3)*(3*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*(2 + (pow(q,2)*(-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*(-2 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)\ ) - 6*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),1.5)* cos((-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)) - (6*q*(-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*pow(sigma,2)* (1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))* sin((-2 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,4)*(-3 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* (-2 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*(-1 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*
pow(sigma,6)*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))
```


 $\frac{d}{dq} LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$ - pochodna

```
(3*sqrt(2/M_PI)*(-(Rsr*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*(pow(q,2)*pow(Rsr,4) +
6*pow(q,2)*pow(sigma,4) + pow(Rsr,2)*(4 - 5*pow(q,2)*pow(sigma,2)))) -
pow(q,2)*Rsr*(pow(Rsr,4) - 5*pow(Rsr,2)*pow(sigma,2) +
6*pow(sigma,4))*cos((-2 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*
atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)) + Rsr*sqrt(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))* ((pow(q,2)*pow(sigma,4) +
pow(Rsr,2)*(4 + pow(q,2)*pow(sigma,2))) * cos((-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)) +
q*Rsr*(pow(Rsr,2) - 3*pow(sigma,2)) * sin((-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))) + q*(pow(Rsr,2)
- 3*pow(sigma,2))* (pow(q,2)*pow(sigma,4) + pow(Rsr,2)*(3 +
pow(q,2)*pow(sigma,2))) * sin((-2 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*
atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/ (pow(q,5)*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) *
(pow(Rsr,6) - 6*pow(Rsr,4)*pow(sigma,2) + 11*pow(Rsr,2)*pow(sigma,4) -
6*pow(sigma,6))))
```

Rysunek 2.10: Wzór (3.76) na profil linii dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego o ziarnach kulistych (po lewej) oraz jego pochodna (po prawej) w formie kodu QR do wczytania telefonem komórkowym i przeniesienia bezpośrednio do programu fitującego. Formuła jest w formacie języka C/C++, podana jako zwykły tekst (zacytowany poniżej). Użyte w programie zmienne to: $Rsr \Leftrightarrow \langle R \rangle$, $sigma \Leftrightarrow \sigma$ oraz wektor rozpraszania q .

mocy (3.76) można dopasować wszystkie piki lub tylko niektóre z nich. Do dopasowywania (ang. *fitting*) danych doświadczalnych stosuje się specjalistyczne programy komputerowe. Większość (jeśli nie wszystkie) posiadają możliwość zdefiniowania funkcji użytkownika. Wprowadzając tam (jednorazowo) nieco długi wzór (3.76) uzyskujemy bezpośrednio informacje o rozkładzie wielkości kryształitów, ponieważ parametrami fitowania są wielkości $\langle R \rangle$ oraz σ mające bezpośrednią fizyczną interpretację i po zakończeniu fitowania (zwykle kilka sekund) otrzymujemy ich wartości. Dla ułatwienia, wzór (3.76) oraz jego pochodną wydrukowano (rys. 2.10) jako kod QR (zobacz także rozdział Dodatki). Można go wczytać przy pomocy telefonu komórkowego, gdzie pojawi się jako zwykły tekst, zawierający wzór matematyczny zapisany w składni języka C/C++. Stamtąd łatwo przenieść go (np. wysyłając sobie e-mail'em) do komputera i skopiować do programu fitującego jako funkcję użytkownika. Można też wkleić go do własnego kodu obliczeniowego.

Pearson VII Grain Size Distribution Calculator								
1. a_2 :	0.03196	a_3 :	0.72952	====>	$\langle R \rangle = 141.92 \text{ \AA}$	$\sigma = 119.68 \text{ \AA}$	$\langle R \rangle / \sigma = 1.19$	FWHM = 0.0319672 $\text{\AA}^{-1}$
2. a_2 :	0.033316	a_3 :	0.72952	====>	$\langle R \rangle = 136.17 \text{ \AA}$	$\sigma = 114.83 \text{ \AA}$	$\langle R \rangle / \sigma = 1.19$	FWHM = 0.0333162 $\text{\AA}^{-1}$
3. a_2 :	0.033316	a_3 :	0.71769	====>	$\langle R \rangle = 134.43 \text{ \AA}$	$\sigma = 115.39 \text{ \AA}$	$\langle R \rangle / \sigma = 1.16$	FWHM = 0.0333162 $\text{\AA}^{-1}$
4. a_2 :	0.01649	a_3 :	0.74432	====>	$\langle R \rangle = 279.20 \text{ \AA}$	$\sigma = 230.47 \text{ \AA}$	$\langle R \rangle / \sigma = 1.21$	FWHM = 0.0164973 $\text{\AA}^{-1}$
5. a_2 :	0.01852	a_3 :	0.75501	====>	$\langle R \rangle = 251.18 \text{ \AA}$	$\sigma = 204.28 \text{ \AA}$	$\langle R \rangle / \sigma = 1.23$	FWHM = 0.0185272 $\text{\AA}^{-1}$
6. a_2 :	0.01815	a_3 :	0.77375	====>	$\langle R \rangle = 260.73 \text{ \AA}$	$\sigma = 206.79 \text{ \AA}$	$\langle R \rangle / \sigma = 1.26$	FWHM = 0.0181521 $\text{\AA}^{-1}$
Calculate GSD								

Rysunek 2.11: Bezpłatne narzędzie <http://science24.com/tth2q/>. Formularz do obliczania ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN na podstawie dwóch parametrów szerokości pików dopasowanego krzywą Pearson VII. Przykład obliczenia dla nanoproszków *SiC* z tabeli 5.2.

Istnieje także szereg specjalistycznych programów komputerowych służących do analizy danych dyfrakcyjnych, w tym do dopasowywania całych dyfraktogramów. Wiele z nich jest dostępnych pod adresem <http://www.ccp14.ac.uk/mirror/mirror.htm>.

Na rys. 2.9 pokazano przykład dopasowania krzywych dzwonowych profili pików polidyspersyjnych (ziarna kuliste) danych wzorem (3.76) do danych doświadczalnych. Dopasowano jednocześnie trzy nakładające się piki, a następnie porównano otrzymane rozkłady wielkości ziaren z analogicznymi rozkładami pochodzącymi z analizy zdjęć mikroskopii TEM¹⁵.

2.3.5.1 Dopasowanie Pearson VII dla metody $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$

Programy fitujące zwykle mają kilka predefiniowanych profili używanych do dopasowań. Często obecna jest krzywa nazywana Pearson VII. Jest to praktycznie funkcja Lorentz'a podniesiona do potęgi (a_3), która jest jednym z parametrów Pearson VII. Użycie Pearson VII do dopasowania danych doświadczalnych pozwala szybko obliczyć ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN nanoproszku korzystając “po drodze” z metody $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$, rys. 2.11.

Rozwiązując proste równanie (patrz §3.5.5.1) można opisać szerokości pików na $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jego maksimum za pomocą parametrów a_2 i a_3 funkcji Pearson VII:

$$FW_{\frac{1}{5}}M = 2 \frac{a_2 \sqrt{-1 + 5^{1/a_3}}}{\sqrt{-4 + 2^{2+1/a_3}}} \quad (2.12)$$

$$FW_{\frac{4}{5}}M = 2 \frac{a_2 \sqrt{-1 + \left(\frac{5}{4}\right)^{1/a_3}}}{\sqrt{-4 + 2^{2+1/a_3}}} \quad (2.13)$$

W ten sposób, dostając w wyniku fitowania funkcji Pearson VII wartości parametrów a_2 oraz a_3 , dostajemy automatycznie wielkości $FW_{\frac{1}{5}}M$ oraz $FW_{\frac{4}{5}}M$. Możemy je zatem wstawić bezpośrednio do wzorów (2.9), jeżeli dane doświadczalne były w funkcji 2θ . W przypadku danych w funkcji wektora rozpraszania q , wielkości $FW_{\frac{1}{5}}M$ oraz $FW_{\frac{4}{5}}M$ należy wstawić do prostszych wzorów (3.85).

¹⁵Podziękowania dla A.Opalińskiej, C.Leonelli, H.Matysiaka.

Science24.com $2\theta \Rightarrow q$ (the scattering vector) converter

In order to convert diffraction file from two-theta (in plain text X-Y format) to scattering vector units, please follow:

1. Enter wavelength in Å:
2. Pick your two-theta plain text file to be converted: No file selected.
3. Press this button to send file:

Rysunek 2.12: Bezpłatne narzędzie <http://science24.com/tth2q/> do przeliczania danych dyfrakcyjnych z formatu 2θ do skali wektora rozpraszania q .

2.3.6 Narzędzia internetowe

2.3.6.1 Science24.com/tth2q

Proste narzędzie dostępne pod adresem <http://science24.com/tth2q/> pozwala na konwersję pliku z danymi dyfrakcyjnymi w jednostkach 2θ do skali wektora rozpraszania q . Formularz ma tylko dwa pola:

- pole długości fali (domyślnie $Cu = 1.54056\text{\AA}$)
- pole do wskazania pliku do przesłania (plik musi mieć format tekstowy, dwukolumnowy: 2θ + natężenie, separowane spacją lub tabulatorem)

Po przesłaniu pliku z danymi 2θ , po chwili powinno pojawić się okienko pozwalające zapisać na lokalnym dysku skonwertowany plik w skali wektora rozpraszania, rys. 2.12.

2.3.6.2 Science24.com/fw145m

Bezpłatne narzędzie dostępne pod adresem <http://science24.com/fw145m/> jest zestawem formularzy obliczeniowych dla wielu prezentowanych tu wielkości. Formularz ma następujące sekcje:

Grain Size Distribution Calculator wylicza $\langle R \rangle$ i σ ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN na podstawie szerokości linii mierzonej na $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości. Szerokości muszą być podane w jednostkach wektora rozpraszania $\text{\AA}^{-1}$, rys. 2.13

Pearson VII Grain Size Distribution Calculator wylicza $\langle R \rangle$ i σ ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN na podstawie parametrów a_2 i a_3 dopasowanej krzywej Pearson VII (§2.3.5.1). Fitowanie i szerokości a_2 oraz a_3 muszą być podane w jednostkach wektora rozpraszania $\text{\AA}^{-1}$, rys. 2.11.

Grain Size Distribution Plotter zwraca plik tekstowy zawierający krzywą wykładniczo-potęgowego ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN wyliczoną zgodnie z (2.5) dla zadanych w formularzu $\langle R \rangle$ i σ . Format pliku to pary rozmiar-gęstość prawdopodobieństwa. Taki plik można łatwo wczytać do dowolnego programu robiącego wykresy (np. Excel), rys. 2.14.

$\langle R \rangle$ error estimation wylicza błąd pomiarowy średniej wielkości ziarna spowodowany szumem, zgodnie z §2.4. Formularz wymaga podania liczby fotonów (zliczeń) w maximum analizowanego piku, rys. 2.19.

Grain Size Distribution Calculator
Please note that $FW1/5M > FW4/5M$ (otherwise result '!!' will be seen)

1. FW1/5M: 0.02582 Å ⁻¹	FW4/5M: 0.00583 Å ⁻¹ ==>	<R>=407.88Å σ=305.39Å <R>/σ=1.34
2. FW1/5M: Å ⁻¹	FW4/5M: Å ⁻¹ ==>	<R>=?Å σ=?Å <R>/σ=?
3. FW1/5M: Å ⁻¹	FW4/5M: Å ⁻¹ ==>	<R>=?Å σ=?Å <R>/σ=?
4. FW1/5M: Å ⁻¹	FW4/5M: Å ⁻¹ ==>	<R>=?Å σ=?Å <R>/σ=?
5. FW1/5M: Å ⁻¹	FW4/5M: Å ⁻¹ ==>	<R>=?Å σ=?Å <R>/σ=?
6. FW1/5M: Å ⁻¹	FW4/5M: Å ⁻¹ ==>	<R>=?Å σ=?Å <R>/σ=?

Rysunek 2.13: Bezpłatne narzędzie <http://science24.com/fw145m/>. Formularz obliczenia ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN metodą $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$. Wprowadzane wartości muszą być w jednostkach wektora rozpraszania. Przykład obliczenia ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN dla piksu z rys. 2.4b.

Grain Size Distribution Plotter
In order to obtain normalized distribution, fractions must be normalized

1. <R>: 141.92 Å	σ: 119.68 Å	fraction: 1 a.u.
2. <R>: Å	σ: Å	fraction: a.u.
3. <R>: Å	σ: Å	fraction: a.u.
4. <R>: Å	σ: Å	fraction: a.u.
5. <R>: Å	σ: Å	fraction: a.u.
6. <R>: Å	σ: Å	fraction: a.u.

Output curve units: ☐ Ångstroms ☒ nanometers ☐ microns

Rysunek 2.14: Bezpłatne narzędzie <http://science24.com/fw145m/>. Formularz zapisania krzywej wykładniczo-potęgowej ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN jako pliku tekstowego do użycia w wykresach i prezentacjach. Przykład obliczenia ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN dla piksu z rys. 2.4b.

Lattice constant error estimation wylicza błąd pomiarowy stałej sieci spowodowany szumem, zgodnie z §2.4. Formularz wymaga podania liczby fotonów (zliczeń) w maximum analizowanego piksu, rozmiaru ziarna, kąta 2θ analizowanego piksu i długości fali λ , rys. 2.18.

2.3.6.3 Science24.com/xrd

Inną możliwością bezpośredniej analizy danych jest użycie bezpłatnej aplikacji webowej dostępnej pod adresem <http://science24.com/xrd> (rys. 2.15 i 2.16). Jest to zdalny pulpit serwera usług naukowych, gdzie plik z danymi dyfrakcyjnymi¹⁶ można bezpośrednio przeciągnąć do żółtego “ładowiska” ograniczonego przerywaną linią i tam go upuścić. Upuszczone dane są wysyłane na serwer, gdzie odbywa się ich analiza według teorii opisanej w tej książce. Przetwarzanie trwa typowo kilka-kilkanaście sekund, po czym do okna przeglądarki wysyłane są wyniki: oryginalny dyfraktogram w skali wektora rozpraszania, funkcja interferencyjna, krzywe ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN w nanometrach oraz tabela z liczbami opisującymi mikrostrukturę nanoproshku, gdzie znajdziemy m.in. parametry $\langle R \rangle$ i σ . Można wysłać cały zestaw plików (zaznaczamy kilka plików i przeciągamy zaznaczenie). Można też upuścić dodatkowy plik na już obecne dyfraktogramy - zostanie wtedy dołączony do zestawu¹⁷.

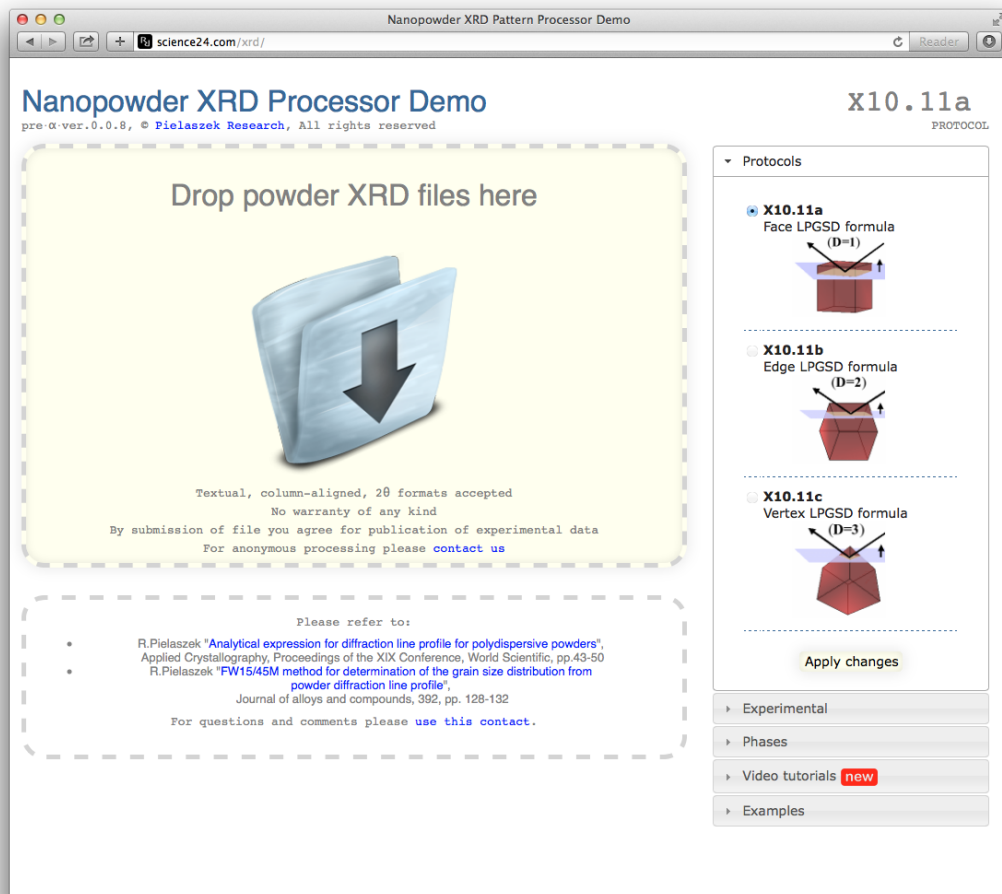
2.4 Oszacowanie i redukcja błędów pomiarowych

Za błędy pomiarowe w dyfrakcji rentgenowskiej rutynowo przyjmuje się liczby zwracane przez oprogramowanie fitujące dane doświadczalne. Niestety, wartości błędów uzyskiwane podczas fitowania z reguły są parametrami numerycznymi metody najmniejszych kwadratów i nie mają związku z wyznaczanymi wielkościami (np. stałą sieci) ani w ogóle z teorią dyfrakcji. Błędy tak uzyskane mogą być zaniżone, co z kolei może prowadzić do błędnych wniosków na temat badanych zjawisk fizycznych. Z tego względu poniżej prezentujemy proste oszacowanie błędów oparte na teorii dyfrakcji i raczej konserwatywne, tzn. błędy rzeczywiste nie powinny przekraczać prezentowanych, rys. 2.17.

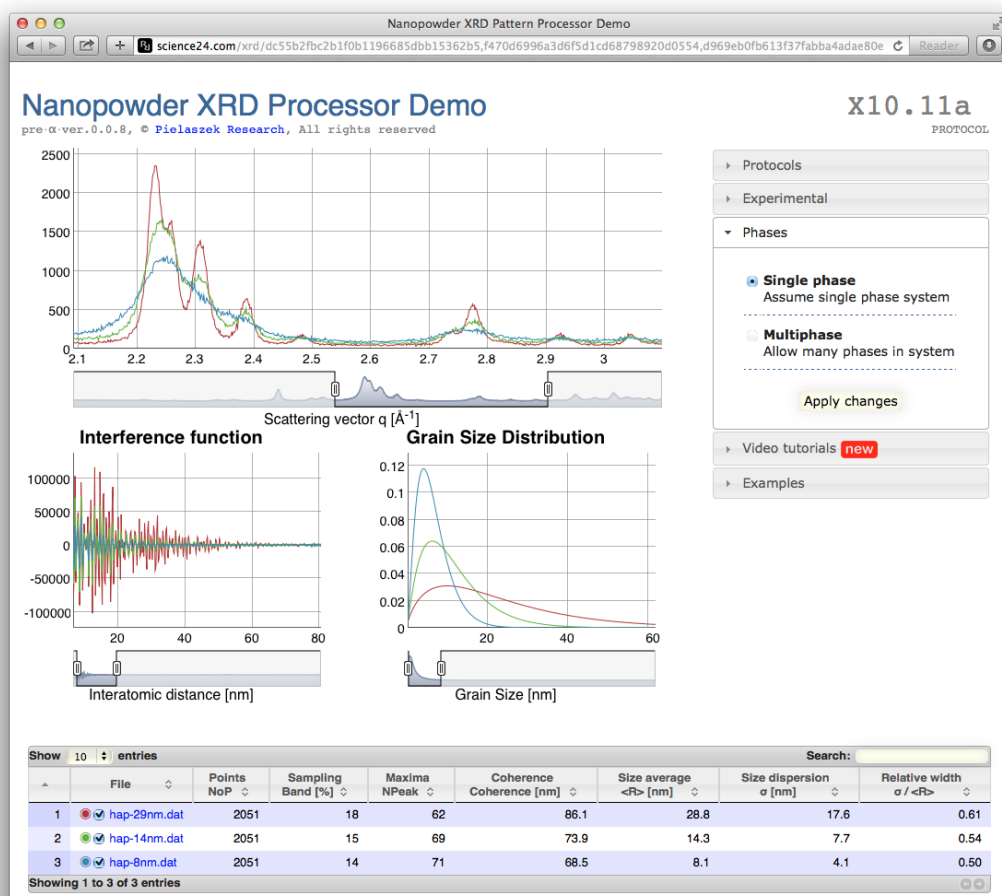
Założeniem podanych niżej twierdzeń jest dobre dopasowanie. To znaczy, że wszystkie punkty dopasowanego profilu muszą mieścić się w zakresie szumu krzywej doświadczalnej (bardzo blisko chwilowej wartości średniej profilu doświadczalnego), w całym zakresie analizowanego piksu. Złe dopasowanie danych wprowadza dodatkowy błąd systematyczny, zaś poniższe twierdzenia dotyczą tylko niepewności powodowanej szumem.

¹⁶Obecnie akceptowane są formaty tekstowe, tj. pliki XY, gdzie w pierwszej kolumnie każdej linii znajduje się kąt 2θ , zaś w drugiej natężenie. Obie wartości muszą być oddzielone spacją lub tabulatorem. Separatorem dziesiętnym w liczbach musi być kropka, nie przecinek.

¹⁷Aplikacja jest rozwijana, dlatego lista aktualnie dostępnych funkcji może się zmieniać, niektóre mogą czasowo nie być aktywne. Filmy instruktażowe dotyczące korzystania z aplikacji dostępne są pod adresem <http://science24.com/fw145m>. Twórcy aplikacji będą wdzięczni za wszelkie uwagi Użytkowników. Prosimy kierować je pod adres support@science24.com.

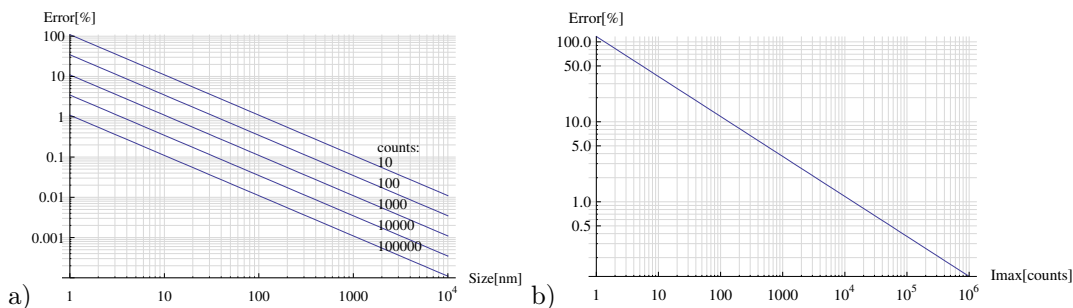


Rysunek 2.15: Bezpłatna aplikacja webowa pozwalająca analizować dyfrakcyjne dane nanoprośzków metodą przeciągnij-i-upuść dostępna pod adresem <http://science24.com/xrd>. Po przeciągnięciu plików tekstowych z danymi XRD i upuszczeniu na żółte pole dane są przesyłane do serwera usług naukowych, gdzie są analizowane według opisanej tu teorii dyfrakcji. Po krótkim czasie (kilka, kilkanaście sekund) wyniki są wysyłane z powrotem do okna przeglądarki.



Rysunek 2.16: Bezpłatna aplikacja webowa pozwalająca analizować dyfrakcyjne dane nanoproszków metodą przeciągnij-i-upuść dostępna pod adresem <http://science24.com/xrd>. Wyświetlane są: oryginalne dyfraktogramy, funkcja interferencyjna, krzywe ROZKŁADÓW WIELKOŚCI ZIAREN oraz tabela z wynikami liczbowymi. Zarówno wykresy jak i tabela są interaktywne - można dane przesuwać i sortować. Zawartość tabeli można skopiować i wkleić np. do Excel'a. Przeciągając wiele plików na raz, można szybko analizować i porównywać duże zestawy danych dyfrakcyjnych.

Na rysunku widać wynik analizy trzech dyfraktogramów hydroksyapatytu (HAP) o rozmiarach kryształów 8, 14 i 29 nm. Aplikacja wylicza poprawne ROZKŁADY WIELKOŚCI ZIAREN pomimo silnie splecionych (nakładających się) pików, ponieważ nie korzysta podczas obliczeń z przestrzeni odwrotnej. Klasyczna analiza profilu linii w przestrzeni odwrotnej byłaby bardzo trudna lub niemożliwa dla tak silnie nakładających się linii.



Rysunek 2.17: (a) Oszacowanie błędu stałej sieci Δd wynikającego z ograniczonej liczby zarejestrowanych fotonów (statystyka pomiaru). Precyzja pomiaru jest większa dla większych rozmiarów ziarna (węższe piki) i lepszych statystyk pomiaru. Przedstawiono warianty dla 10, 100, 1000, 10000 i 100000 zliczeń w maksimum pików dla fali Cu i kąta 2θ ustalonego na 30° . (b) Oszacowanie błędu rozmiaru ziarna ΔR wynikającego z ograniczonej liczby zarejestrowanych fotonów. Precyzja wyznaczenia rozmiaru jest większa dla lepszych statystyk pomiaru.

Lattice constant error estimation
Peak intensities shall be expressed in counts (net height of the peak).

1.	Peak height: 4389	counts	Grain size: 41.3	nm	Two-theta: 24.6	deg	Wavelength: 1.2	Å	==>	ERR _{<d>} = 0.01194 %
2.	Peak height:	counts	Grain size:	nm	Two-theta:	deg	Wavelength: 1.54056	Å	==>	ERR _{<d>} = ?? %
3.	Peak height:	counts	Grain size:	nm	Two-theta:	deg	Wavelength: 1.54056	Å	==>	ERR _{<d>} = ?? %
4.	Peak height:	counts	Grain size:	nm	Two-theta:	deg	Wavelength: 1.54056	Å	==>	ERR _{<d>} = ?? %
5.	Peak height:	counts	Grain size:	nm	Two-theta:	deg	Wavelength: 1.54056	Å	==>	ERR _{<d>} = ?? %
6.	Peak height:	counts	Grain size:	nm	Two-theta:	deg	Wavelength: 1.54056	Å	==>	ERR _{<d>} = ?? %

Rysunek 2.18: Bezpłatne narzędzie <http://science24.com/fw145m/>. Formularz obliczenia błędu stałej sieci spowodowanego szumem. Przykład obliczenia dla pików z rys. 2.4b.

2.4.1 Błąd oznaczenia stałej sieci nanokryształów

Zgodnie z (3.137), procentowy błąd oznaczenia stałej sieci Δd wynikający z ograniczonej statystyki pomiaru (liczby zliczeń) analizowanej linii można oszacować jako:

$$\Delta d \cong 100\% \cdot \frac{0.58 \cdot \lambda}{\sin(\theta) R \sqrt{I_{max}}} \quad (2.14)$$

$$\Delta d_{Cu} \cong 100\% \cdot \frac{0.9}{\sin(\theta) R \sqrt{I_{max}}} \quad (2.15)$$

$$\Delta d_{2\theta=30^\circ Cu} \cong 100\% \cdot \frac{3.47}{R \sqrt{I_{max}}} \quad (2.16)$$

gdzie I_{max} jest natężeniem analizowanego pików w jego maksimum (nie chodzi o natężenie integralne), danym w zliczeniach, R jest przybliżonym rozmiarem kryształitów proszku w [Ångström'ach] zaś θ jest połową kąta bragowskiego 2θ , pod którym widoczna jest analizowana linia.

Wzór (2.14) jest wariantem ogólnym, który zapisano także dla dwóch przypadków szczególnych: (2.15) dla często używanej fali Cu oraz (2.16) dla tejże fali Cu i ustalonego kąta 30° . Ten ostatni wariant został wykreślony na rys. 2.17a w funkcji rozmiaru ziarna dla czterech wariantów

<R> error estimation

Peak intensities shall be expressed in counts (net height of the peak).

1.	Peak height: 4389	counts	==>	ERR<R> = 1.766 %
2.	Peak height:	counts	==>	ERR<R> = ?? %
3.	Peak height:	counts	==>	ERR<R> = ?? %
4.	Peak height:	counts	==>	ERR<R> = ?? %
5.	Peak height:	counts	==>	ERR<R> = ?? %
6.	Peak height:	counts	==>	ERR<R> = ?? %

Rysunek 2.19: Bezpłatne narzędzie <http://science24.com/fw145m/>. Formularz obliczenia błędów pomiaru rozmiaru ziarna i dyspersji rozmiarów ziaren na podstawie wysokości pików w jego maximum. Przykład obliczenia błędu dla pików z rys. 2.4b.

natężenia maximum: 10, 100, 1000, 10000 oraz 100000 zliczeń.

Błąd stałej sieci jest tym większy im krystalizacja mniejsza, ponieważ pliki są wtedy szersze, a więc jednoznaczne ustalenie położenia pików jest odpowiednio trudniejsze. Błąd stałej sieci powiększa słaba statystyka (mało zliczeń), co oczywiste.

Pod adresem <http://science24.com/fw145m/> dostępne jest bezpłatne narzędzie internetowe, które wylicza błąd stałej sieci nanokryształów spowodowany szumem, rys. 2.18.

Przykład. Dla pików dyfrakcyjnych z rys. 2.4b właściwy będzie wzór (2.14) ze względu na długość fali 1.2Å przy jakiej dyfraktogram został zmierzony. Mamy:

$$\Delta d \cong 100\% \cdot \frac{0.58 \cdot \lambda}{\sin(\theta) R \sqrt{I_{max}}} = 100\% \cdot \frac{0.58 \cdot 1.2\text{\AA}}{\sin(12.3^\circ) \cdot 413\text{\AA} \cdot \sqrt{4389}} = 0.0119\%$$

2.4.2 Błąd oznaczenia rozmiaru ziarna nanokryształów

Zgodnie z (3.138), procentowy błąd oznaczenia rozmiaru ziarna ΔR z profilu pików dyfrakcyjnych można przybliżyć jako:

$$\Delta R \cong 100\% \cdot \frac{1.17}{\sqrt{I_{max}}}, \quad (2.17)$$

gdzie I_{max} jest liczbą zliczeń w maksimum analizowanego pików. Czyli im większa liczba zliczeń (lepsza statystyka) tym mniejszy błąd oznaczenia jego rozmiaru. Wykres wielkości błędu ΔR w funkcji natężenia w maksimum linii pokazano na rys. 2.17b. Narzędzie internetowe <http://science24.com/fw145m/> posiada gotowy formularz obliczający ten błąd, rys. 2.19.

Przykład. Dla pików dyfrakcyjnych z rys. 2.4b mamy:

$$\Delta R \cong 100\% \cdot \frac{1.17}{\sqrt{I_{max}}} = 100\% \cdot \frac{1.17}{\sqrt{4389}} = 1.766\%$$

Przyjęty poziom tła	rozmiar średni $\langle R \rangle$			dyspersja σ		
	161 zliczeń	30 zliczeń	błąd	161 zliczeń	30 zliczeń	błąd
Metoda Scherrer'a	56nm	54nm	4%	-	-	-
Metoda <i>Integral Breadth</i>	56nm	41nm	37%	-	-	-
Metoda $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$	45nm	41nm	10%	31nm	31nm	0%

Tablica 2.2: Rozmiary ziaren otrzymane trzema metodami dla pików z rys. 2.4b przy poziomie tła ustalonym intuicyjnie (161 zliczeń) oraz przy pomocy reguły “-3%” (30 zliczeń). Metoda *Integral Breadth* jest szczególnie wrażliwa na poziom tła.

2.4.3 Określanie poziomu tła pików, reguła -3%

Większość metod rentgenowskich wymaga albo ustalenia szerokości pików na określonych wysokościach (np. w połowie maksimum) albo ustalenia integralnego natężenia pików. W obu przypadkach potrzebna jest znajomość zarówno natężenia maksimum pików (co jest łatwe) jak i efektywnego zera czyli poziomu natężenia, do którego asymptotycznie zmierzają oba ramiona pików. Ten poziom natężenia, często nazywany *poziomem tła*, to wartość, którą należy odjąć od natężeń wszystkich punktów pików aby otrzymać profil niezakłócony wpływem pików sąsiednich, szumem termicznym, szumem aparatury, efektem Comptona czy innymi komponentami natężenia związanymi ze zliczaniem kwantów “niestrukturalnych”.

Ustalenie poziomu tła wydaje się łatwym zadaniem i często wykonuje się je “na oko”, czyli odejmuje się arbitralną, ciągłą, wolnozmienną krzywą (najczęściej wielomian), zaczepiając ją w tych częściach dyfraktogramu, gdzie natężenie jest wyraźnie najmniejsze. W przypadku pików z rys. 2.4b, byłby to poziom ok. 160 zliczeń, ponieważ właśnie to natężenie (w okolicy 25.2°) stanowi lokalne minimum.

Jednakże teoria dyfrakcji, np. rys. 2.4a wskazuje, że dla nanoproszków natężenie linii spada dość wolno i w okolicy trzy- lub czterokrotności szerokości linii ciągle wynosi ok. 3% natężenia maksimum linii.

Wynika z tego, że **do oszacowania poziomu tła należy wziąć natężenie punktu odległego od centrum pików o 3-4-krotność szerokości połówkowej** (na rys. 2.4b w okolicy 25.2° , czyli 161 zliczeń) **i odjąć od tej wartości ok. 3% natężenia maksimum pików** ($3\% \cdot 4389 \approx 131$). Tak otrzymana wartość ($161 - 131 = 30$ zliczeń) będzie bardziej poprawną estymatą poziomu tła niż wartość określona intuicyjnie.

Znaczenie określenia poziomu tła dla jakości oznaczeń rentgenowskich jest zaskakująco duże. Dla przykładu z rys. 2.4b: przy ustaleniu poziomu tła metodą intuicyjną (na 161 zliczeń) rozmiar ziarna może być przeszacowany nawet o 40%, tylko z uwagi na zaniżony poziom tła. Szczególnie wrażliwa na sposób odjęcia tła jest metoda *Integral Breadth*, ponieważ nawet niewielkie tło scałkowane po pełnej szerokości pików daje znaczący wkład w natężenie integralne, będące podstawą działania metody. Mniej wrażliwe są metody oparte na pomiarze szerokości linii. W razie istotnych i trudnych do określenia kształtów tła najlepszą techniką jest bezpośrednie dopasowanie profili linii dyfrakcyjnych opisane w sekcji 2.3.5.

2.5 Kształt kryształitów

Każda linia dyfrakcyjna jest etykietowana tzw. indexem Millera, czyli trójką liczb naturalnych hkl , odpowiadającą rodzinie odbijających płaszczyzn krystalicznych dla tego kierunku. Tak więc piki rentgenowskie są “kierunkowe”.

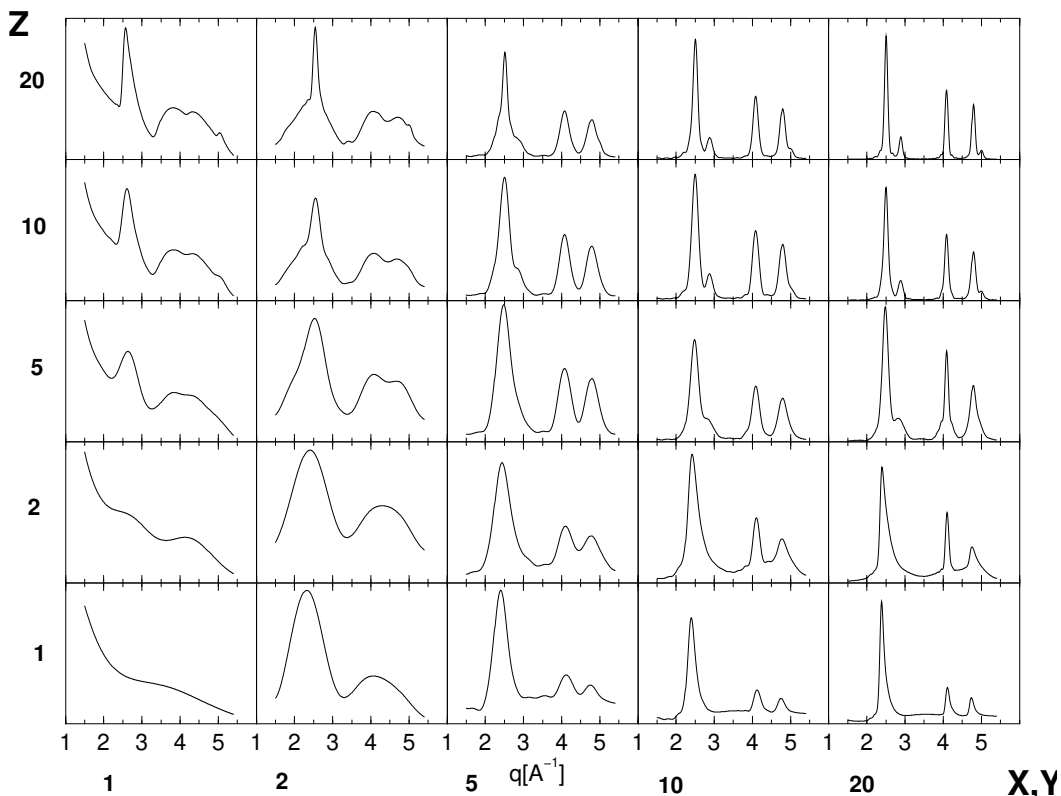
Jednocześnie wiadomo, że istnieją kryształy o silnej anizotropii kształtu, np. rosnące w kształcie cienkich płytek lub długich igieł. Można powiedzieć, że ich rozmiar też jest “kierunkowy”, tzn. w jedną stronę znacząco inny niż w drugą. Np. igła o podstawie pojedynczych nm może mieć wysokość setek nm i więcej.

Skoro znamy profile pików rentgenowskich dla różnych kierunków hkl z osobna, to również możemy wyliczyć rozmiary kryształitów dla różnych kierunków hkl z osobna. Intuicja podpowiada, że rozmiary te powinny odpowiadać wydłużeniu kryształu w kierunku opisanym przez index Millera analizowanego pików. A więc powinniśmy być w stanie podać dość kompletny (choć uśredniony) kształt kryształitów.

Niestety, praktyka zdaje się nie potwierdzać intuicji, rys. 2.20. Zależność między anizotropią kryształu i kształtem pików rzeczywiście istnieje, jednak nie widać prostej odpowiedniości między kierunkiem wydłużenia kryształu i poszerzeniem odpowiedniej rodziny pików. Zależność *kształt kryształu - profile linii* jest bardziej złożona, dlatego ograniczymy się do stwierdzenia, że opisane wyżej metody nadają się dobrze do raczej dla kryształów objętościowych. W przypadku kryształów o dużej anizotropii kształtu należy zachować większą ostrożność.

2.6 Ograniczenia metod rentgenowskich

Informacje na temat mikrostruktury kryształów otrzymuje się z analizy profilu, czyli kształtu, pików dyfrakcyjnych. Wyżej opisane procedury pozwalają na ustalenie rozmiarów kryształitów właśnie przez analizę profilu linii. Na profil linii wpływa jednak nie tylko rozmiar kryształów. Piki mogą zostać zdeformowane np. przez obecne w kryształach naprężenia, błędy strukturalne czy artefakty powstające w czasie pomiaru (np. poszerzenie aparaturowe, rozbieżność wiązki, przesunięcie próbki, itp.). Niestety, praktycznie wszystkie wspomniane efekty powodują *poszerzenie* (nigdy zważenie) linii dyfrakcyjnych, co może być błędnie uznane za dowód na mały rozmiar kryształitów (albo sztucznie pomniejszać zmierzoną wartość ich rozmiaru). Z tych względów jest rzeczą największej wagi aby pomimo dostępności automatycznych narzędzi do analizy danych, pozostawać w ścisłym kontakcie z kompetentnymi fachowcami z dziedziny dyfrakcji rentgenowskiej. Pomogą oni ustalić, czy wspomniane pasożytnicze efekty są dostatecznie małe, aby można je było zaniedbać lub wskażą skuteczne techniki analizy danych pozwalające uwzględnić te efekty.



Rysunek 2.20: Profile pików nanokryształów SiC zbudowanych z od 1 do 20 warstw $Z = 001h$ (kubicznie: 111) oraz od 1 do 20 komórek elementarnych w kierunkach $X = 100h$ i $Y = 010h$. Np. kolumna $X = Y = 5$ oznacza igły SiC o podstawie 5×5 komórek elementarnych i wysokości $Z = 1 \dots 20$ warstw. Wiersz $Z = 1$ to płytki złożone z pojedynczej warstwy SiC. Przekątna $X = Y = Z$ odpowiada coraz większym (1...20) nanokryształom objętościowym. Profile linii nanokryształów silnie “płytkowych” i silnie “igłowych” są trudne w interpretacji.

Rozdział 3

Podstawy fizyczne

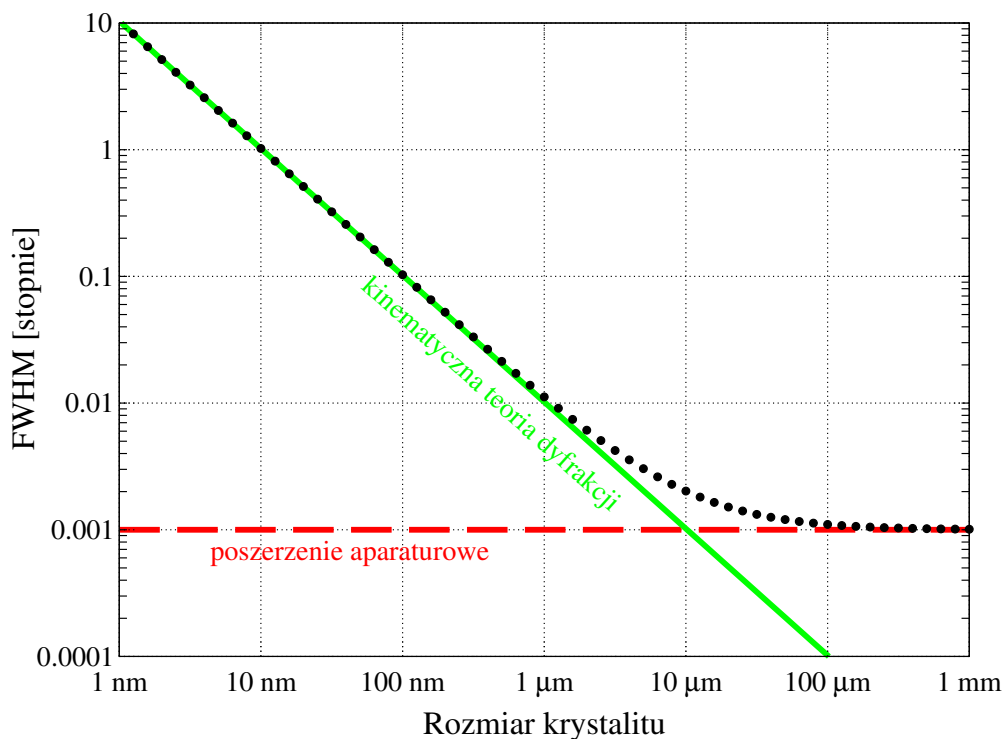
Teoria dyfrakcji promieni X dzieli się na dwie główne gałęzie: teorię dynamiczną i kinematyczną (inaczej: geometryczną). Pierwsza z nich uwzględnia interferencję fali padającej i fal wielokrotnie ugiętych w kryształ, druga zakłada, że fala padająca ulega w kryształach pojedynczemu ugięciu. Ponadto, teoria 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 $1\mu\text{m}$ oraz kryształy mozaikowe [4][5][6]. Nanokryształy spełniają wymogi 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 [4]:

$$I(\vec{q}) = I_o |F|^2 \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_i \vec{q} \cdot \vec{a}_i)}{\sin^2(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \vec{a}_i)}, \quad (3.1)$$

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 (3.1) 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 Gauss'a $N_i^2 e^{-\frac{N_i^2 x_i^2}{4\pi}}$, skłania do wniosku, że linie bragowskie mają kształt gausowski. Ponieważ mierzone w praktyce linie dyfrakcyjne rzadko bywają podobne do krzywych Gauss'a, przybliża się je często innymi funkcjami, np. Lorentz'a, Voigt'a czy Pearson'a. Ma to zazwyczaj na celu jak najdokładniejsze wyznaczenie średniej ważonej profilu, czyli pozycji refleksu oraz jego natężenia.

Arbitralność wyboru krzywej opisującej profil linii dyfrakcyjnej jest zrozumiała tak długo, jak długo ten profil jest kształtowany bardziej przez aparaturę pomiarową niż badane kryształy.



Rysunek 3.1: 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 $1\mu\text{m}$ jest rozmiar kryształu (ciągła zielona linia). Obliczono na podstawie równania i stałej Scherrer’a (2.4).

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 $10\mu\text{m}$ zaś zaburza ten profil już od $3-4\mu\text{m}$ (rys. 3.1).

Z drugiej strony, z rys. 3.1 widać, że linie dyfrakcyjne kryształów submikronowych, a szczególnie nanokryształów, są bardzo szerokie i przez to wpływ zniekształceń aparaturowych jest zaniedbywalny. Na profil linii dyfrakcyjnej tak małych krystalitów wpływ ma przede wszystkim mikrostruktura materiału, czyli kształt, rozmiar i naprężenia ziaren. Dokładnych kształtów linii dyfrakcyjnych teoria kinematyczna jednak nie podaje, zaś linie nanoproszków mierzone doświadczalnie nie spełniają gausowskiego przybliżenia kształtu maksimum dyfrakcyjnego.

Punktem wyjścia dalszych rozważań będzie wzór Debye’a, który uzależnia natężenie promieniowania rozproszonego na klastrze atomów uśrednione po wszystkich przestrzennych orientacjach tego klastra, w funkcji wektora rozpraszania q . Wzór Debye’a można traktować jako

¹Rozdzielczość laboratoryjnych dyfraktometrów proszkowych wynosi typowo kilka minut kątowych. Rozdzielczości sekundy można uzyskać na dyfraktometrach wysokorozdzielczych (wymaga to użycia monochromatorów kryształicznych).

odpowiednik wyrażenia (3.1) 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 będzie rozwinięta doprowadzając do analitycznych wzorów na profile proszkowych linii dyfrakcyjnych. W rozdziale 4 omówiono zaś metody obliczeń dyfrakcyjnych *ab initio*.

Dla porządku zaczniemy jednak od wyprowadzenia wzoru Debye’a.

3.1 Interferencja fal

Weźmy pojedynczy elektron, atom lub inny (w dobrym przybliżeniu) punktowy obiekt, na który pada monochromatyczna i równoległa wiązka promieni rentgenowskich. Przyjmijmy, że amplituda padającej fali jest:

$$E_0 = |E_0| \cos(\omega t), \quad (3.2)$$

gdzie ω jest częstością kątową (lub pulsacją, czyli liczbą pełnych cykli 2π cosinusiody na sekundę), a t to czas. Po rozproszeniu na punktowym obiekcie może zmienić się moduł i faza fali rozproszonej. Nową amplitudę można zapisać jako:

$$E_1 = |E_0| \cdot f \cdot \cos(\omega t + \varphi), \quad (3.3)$$

gdzie wielkość f to czynnik rozpraszania, najczęściej *atomowy czynnik rozpraszania*, czyli siła rozpraszająca obiektu. W przypadku atomów, f zależy od liczby elektronów w atomie, czyli od liczby atomowej Z . Dla promieni rentgenowskich $f = f(2\theta)$ zależy od kąta rozpraszania, dla dyfrakcji neutronów - nie zależy. W każdym razie, f jest stały dla danego typu atomów (pierwiastka) i jego wartość odszukuje się z tablic.

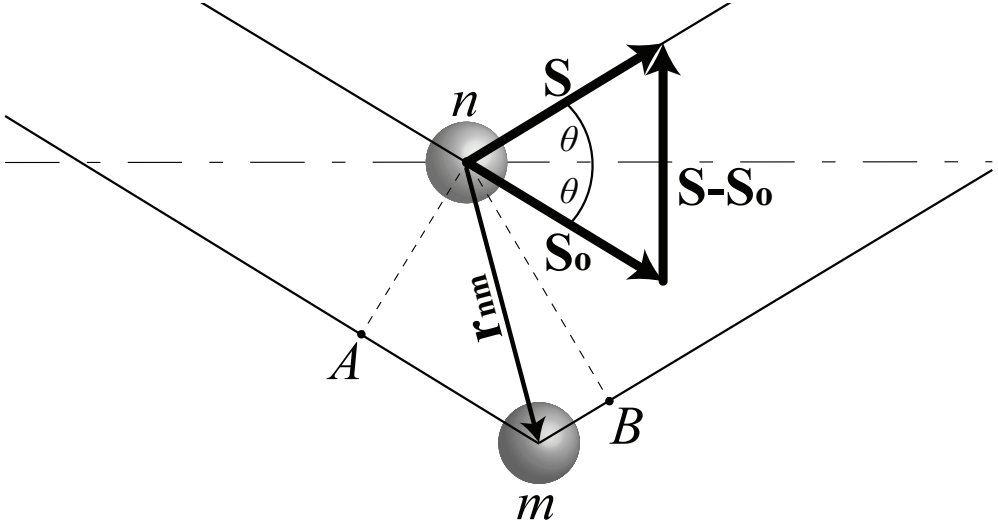
Wielkość φ jest zmianą fazy w czasie rozproszenia. W przypadku rozpraszania na pojedynczym elektronie i (przeważnie) na atomie, $\phi = \pi$. Oznacza to, że promień rozproszony ma fazę przeciwną do padającego. Jeśli zmiana fazy jest identyczna dla wszystkich rozpraszających obiektów, to fakt ten nie wnosi istotnej informacji, dlatego zazwyczaj można go zignorować.

W przypadku rozpraszania jednej fali padającej na grupie wielu obiektów, np. na atomach kryształu, najwygodniej będzie wyrazić φ jako funkcję wzajemnych położeń tych obiektów względem siebie i względem fali padającej.

3.1.1 Wektor rozpraszania

Rozważmy falę padającą jednocześnie na dwa atomy n oraz m , które umieścimy na końcach wektora $\mathbf{r}_{nm}$, rys. 3.2. Kierunki fali padającej i rozproszonej wyrazimy jako jednostkowe wektory, odpowiednio: $\mathbf{S}_0$ i $\mathbf{S}$. Kąt pomiędzy wektorami fali padającej $\mathbf{S}_0$ i rozproszonej $\mathbf{S}$ nazwiemy² 2θ .

²Potrzeba używania połówek i całości tego kąta zachodzi prawie tak samo często. Nazwanie większego podwojonym skraca zapis bardziej niż nazywanie mniejszego połówkowym. Pozbywamy się wyrażen typu $\frac{1}{2}\theta$.



Rysunek 3.2: Rozpraszanie na parze atomów n i m . Fala padająca z kierunku wektora $\mathbf{S}_0$ ugina się pod kątem 2θ . Różnica dróg optycznych fal rozproszonych w kierunku wektora $\mathbf{S}$ przez oba atomy wynosi $|Am| + |mB|$.

Różnica dróg optycznych fal rozproszonych przez atomy n i m będzie:

$$\begin{aligned}\delta &= |Am| + |mB| \\ &= \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{r}_{nm} + (-\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nm}) \\ &= -\mathbf{r}_{nm} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0),\end{aligned}$$

gdzie iloczyny skalarne $\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{r}_{nm}$ oraz $\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_{nm}$ są, oczywiście, rzutami (cieniami) jednego wektora na drugi. Stąd różnica faz:

$$\varphi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda} = -\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r}_{nm} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}, \quad (3.4)$$

gdzie λ to długość fali (zarówno padającej jak i rozproszonej), zaś oznaczony symbolem $\mathbf{q}$ wektor powstały z różnicy jednostkowych wektorów fali rozproszonej i padającej nazwiemy *wektorem rozpraszania*:

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \quad (3.5)$$

Wektor $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$ tworzy podstawę trójkąta równoramiennego zbudowanego z wektorów jednostkowych $\mathbf{S}$ oraz $\mathbf{S}_0$, pomiędzy którymi kąt wynosi 2θ . W takim razie³ długość wektora $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$ wynosi $|\mathbf{S} - \mathbf{S}_0| = 2 \sin \theta$. Wynika stąd, że długość (moduł) wektora rozpraszania to:

$$q = |\mathbf{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (3.6)$$

³Wektory jednostkowe $\mathbf{S}$ i $\mathbf{S}_0$ tworzą ramiona trójkąta równoramiennego, którego podstawą jest wektor $\mathbf{S} - \mathbf{S}_0$. Połowa tej podstawy to $|\mathbf{S}| \sin \theta = 1 \cdot \sin \theta = \sin \theta$. Zatem cała podstawa to $|\mathbf{S} - \mathbf{S}_0| = 2 \sin \theta$.

3.1.2 Natężenie fali rozproszonej na grupie atomów

Amplituda fali jest chwilową wartością zmiennego pola elektrycznego w funkcji czasu t :

$$E = |E| \cdot \cos(\omega t) \quad (3.7)$$

Jako taka, jest co chwilę inna; jej wartości ciągle się zmieniają od $-|E|$ do $+|E|$. Zmieniają się o wiele zbyt szybko (jakieś $3 \cdot 10^{18}$ razy na sekundę), żeby nadążyć z ich rejestracją jakimkolwiek znanym przyrządem. Nie mogąc zmierzyć dostatecznie szybko chwilowej wartości pola elektrycznego, nie znamy także jego aktualnej fazy. To wielka szkoda, ponieważ znając amplitudę i fazę można byłoby rozwiązać prosty układ równań, znaleźć dokładne pozycje rozpraszających obiektów i zbudować tą drogą mikroskop rentgenowski zdolny bezpośrednio pokazać atomy.

Tymczasem, musimy radzić sobie obserwując pod odpowiednio dużymi (mierzalnymi) kątami *średnie energie* fali rozproszonej. W praktyce mierzymy intensywność plamek na różnego typu detektorach. Plamki te biorą się z reakcji chemicznej (folie fotograficzne), ze wzbudzenia atomów na wyższy poziom energii (*image plate*), z jonizacji gazu (komory jonizacyjne), itp. W każdym przypadku metodą działania detektora jest konwersja *energii* kwantu rentgenowskiego do innej, obserwowalnej postaci. Energia fali elektromagnetycznej wyrażana jest tzw. wektorem Poynting'a $\mathbf{P} \cong \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ (gdzie $\mathbf{E}$ i $\mathbf{B}$ są, odpowiednio, wektorami pola elektrycznego i magnetycznego fali), a uśredniona energia (moc chwilowa) pola jest $\langle \mathbf{P} \rangle \cong \langle \mathbf{E} \times \mathbf{B} \rangle \cong \langle \mathbf{E}^2 \rangle \cong E^2$, czyli jest uśrednionym kwadratem sinusoidy zmiennego pola elektrycznego, zatem - jego amplitudy. Wynika stąd, że do obserwacji wystarczy kwadrat amplitudy, zwany *natężeniem fali*:

$$I = |E|^2 \quad (3.8)$$

Ważną i konieczną własnością natężenia jest *nieobecność* członu związanego z aktualną fazą fali elektromagnetycznej. Przejście od niemierzalnych amplitud do mierzalnych natężeń polega nie tyle na policzeniu kwadratu lub pierwiastka (co jest łatwe) ile na *pozbyciu się czasu* z wyrażen opisujących falę rozproszoną (3.7). Technicznie rzecz biorąc, dla uzyskania natężenia trzeba w wyrażeniu na amplitudę (i) wykreślić człon $\cos(\omega t)$, (ii) podnieść moduł amplitudy do kwadratu.

Weźmy grupę atomów⁴ oświetlonych wiązką równoległą o amplitudzie E_0 (3.2), podobnie jak na rys. 3.2. Wektory $\mathbf{r}_{nm}$ określają położenia atomów względem siebie nawzajem (np. atomu n względem atomu m), a nie położenia względem początku układu współrzędnych. Amplituda emitowana w kierunku wektora $\mathbf{S}$ będzie sumą amplitud wszystkich rozproszeń (3.3). Uwzględ-

⁴Dla uproszczenia zapisu nie podajemy dokładnej liczby atomów, ale pamiętamy, że każde rozproszenie jest równie prawdopodobne i każdy atom "dostaje" ten sam ułamek fali padającej. Odpowiednio, wkłady od rozproszeń na każdym z atomów dają razem 100% fali rozproszonej. W praktyce, normowanie wyniku do liczby rozproszeń nie ma znaczenia, ponieważ obserwowane natężenia są i tak względne (nie znamy liczby oświetlonych atomów).

niając wyrażenie na różnicę faz (3.4) wyniesie to:

$$\begin{aligned} E_1 &= |E_0| \cdot \sum_n \sum_m f_n f_m \cdot \cos(\omega t + \varphi_{nm}) \\ &= |E_0| \cdot \sum_n \sum_m f_n f_m \cdot \cos(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

gdzie E_0 jest amplitudą fali padającej, E_1 jest amplitudą fali rozproszonej, obie sumy przebiegają po wszystkich atomach, a rozproszenia są na parach liczonych “każdy z każdym” (cztery typy par: nm , mn , nn oraz mm , a więc także przypadek “atom sam ze sobą”). Dla przypadku dwóch atomów z rys. 3.2, mielibyśmy sumę czterech rozproszonych amplitud:

$$\begin{aligned} E_1 &= |E_0| \cdot f_n \cdot f_n \cdot \cos(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{0}) \\ &+ |E_0| \cdot f_m \cdot f_m \cdot \cos(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{0}) \\ &+ |E_0| \cdot f_n \cdot f_m \cdot \cos(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}) \\ &+ |E_0| \cdot f_m \cdot f_n \cdot \cos(\omega t - (-\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm})) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Korzystając z twierdzenia cosinusów⁵ przepisujemy to jako:

$$\begin{aligned} E_1 &= |E_0| \cdot f_n \cdot f_n \cdot \cos(\omega t) \\ &+ |E_0| \cdot f_m \cdot f_m \cdot \cos(\omega t) \\ &+ |E_0| \cdot f_n \cdot f_m \cdot (\cos(\omega t) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}) + \sin(\omega t) \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm})) \\ &+ |E_0| \cdot f_m \cdot f_n \cdot (\cos(\omega t) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}) - \sin(\omega t) \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm})) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Człony z sinusami upraszczają się, a każdy element sumy będzie zawierał wyraz $|E_0| \cos(\omega t)$. Wracając do ogólnego przypadku wielu atomów mamy więc:

$$\begin{aligned} E_1 &= |E_0| \cdot \cos(\omega t) \cdot \sum_n \sum_m f_n f_m \cdot \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}) \\ &= |E_0| \cdot \cos(\omega t) \cdot A(\mathbf{q}) \\ &= E_0 \cdot A(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (3.12)$$

czyli wyjściową amplitudę fali padającej E_0 pomnożoną przez pewien niezależny od czasu czynnik $A(\mathbf{q})$ ją modulujący. Wartość czynnika $A(\mathbf{q})$ zależy od kierunku obserwacji fali rozproszonej $\mathbf{q}$ oraz od pozycji obiektów rozpraszających względem siebie $\mathbf{r}_{nm}$. Ponadto, łącznie dla wszystkich orientacji $\mathbf{q}$, wartość $A(\mathbf{q})$ powinna sumować się do 1. Zgodnie z przepisem na natężenie, wykreślamy z wyrażenia na amplitudę (3.12) człon $\cos(\omega t)$ i podnosimy do kwadratu moduł amplitudy $|E_0|$. Oznaczając natężenie fali padającej jako $I_0 = |E_0|^2$, a natężenie fali rozproszonej

⁵ $\cos(x \pm y) = \cos(x) \cos(y) \mp \sin(x) \sin(y)$

jako $I_1 = |E_1|^2$, mamy:

$$\begin{aligned} I_1(\mathbf{q}) &= |E_0|^2 \cdot A(\mathbf{q}) \\ &= I_0 \cdot A(\mathbf{q}) \\ &= I_0 \cdot \sum_n \sum_m f_n f_m \cdot \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{nm}}) \end{aligned} \quad (3.13)$$

W powyższym wyrażeniu I_0 oznacza absolutne natężenie promieniowania padającego, zaś I_1 - absolutne natężenie promieniowania rozproszonego. W praktyce I_0 to liczba fotonów (“na sztuki”) padających na próbkę, zaś I_1 to liczba fotonów (też “na sztuki”) rozproszonych przez próbkę. Prawdopodobieństwo oddziaływania fotonów z daną próbką jest stałe (nie zależy od liczby fotonów), więc zwiększając I_0 (np. dwa razy), proporcjonalnie zwiększamy także I_1 . Dzieląc obie strony wyrażenia (3.13) przez I_0 (czyli normując do natężenia promieniowania padającego) otrzymamy wyrażenie na względne natężenie rozproszone:

$$I(\mathbf{q}) = \frac{I_1(\mathbf{q})}{I_0} = \sum_n \sum_m f_n f_m \cdot \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{nm}}) \quad (3.14)$$

gdzie $I(\mathbf{q})$ jest częścią (ułamkiem) natężenia padającego, rozproszonego w kierunku określonym przez wektor rozpraszania $\mathbf{q}$.

W dyfrakcji, spektroskopii, a nawet w zwykłej fotografii najważniejsza jest nie tyle znajomość absolutnego natężenia (wartości liczbowej) poszczególnych pixeli, ile względnej relacji między pixelami obrazu. Na przykład, dla zrozumienia treści zdjęcia nie jest ważne czy dany pixel ma wartość rzędu tysięcy czy milionów (czy naświetlamy obraz silnym światłem w słoneczny dzień czy słabszym w pochmurny), ale ważne czy punkty ciemniejsze i jaśniejsze są w prawdziwych proporcjach i tworzą wyraźny, kontrastowy obraz z dużą ilością szczegółów⁶. Z tego powodu wyrugowanie z naszych wzorów natężeń absolutnych po pierwsze upraszcza te wzory, a po wtóre zbliża nasz opis do rzeczywistości doświadczalnej, w której najczęściej nie znamy natężeń absolutnych a tylko względne (wartości I_0 w ogóle się nie mierzy).

W celu dalszego uproszczenia wyrażenia (3.14) można pominąć symbole sumowania (notacja Einstein’a⁷), pamiętając, że indenty przebiegają po wszystkich oświetlonych atomach próbki. W takim zapisie natężenie promieniowania rozproszonego na grupie atomów, których względne położenia dane są wektorami $\mathbf{r}_{\mathbf{nm}}$, obserwowane w kierunku $\mathbf{q}$ będzie:

$$I(\mathbf{q}) = f_n f_m \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{nm}}), \quad (3.15)$$

gdzie f_n, f_m są atomowymi czynnikami rozpraszania atomów n oraz m .

⁶Zaniedbanie natężeń absolutnych na rzecz względnych jest wybiegiem mającym na celu jak największe uproszczenie teorii. Uważny Czytelnik zauważy, że tutaj oraz w dalszych wyprowadzeniach operujemy tylko ciągłymi funkcjami natężenia, nic sobie nie robiąc z kwantowej natury promieniowania. Natężenia absolutne są ważnym elementem wiarygodności pomiaru (odstęp sygnału od szumu) i będą musiały pojawić się z powrotem w czasie szacowania błędów pomiarowych dyfrakcji.

⁷Podobno (przekaz ustny, nie znalazłem potwierdzenia pomimo prawie 90 sekund googlowania) nie tyle Einstein’a, ile jego drukarza. Zauważył on, że nawet przy braku znaku sumowania formuła jest dalej jednoznaczna. Za to o wiele krótsza i czytelniejsza.

3.2 Równanie Debye’a

Możliwych odległości i orientacji między parami atomów jest w makroskopowych próbkach nanomateriałów zbyt dużo, żeby wyrażenie (3.15) było praktyczne. Możliwe do obserwacji są natężenia od wielkich grup atomów, najlepiej w uśrednionych orientacjach: nanomateriały (np. nanoproszki, żele, nanoceramiki, stopy, szkła, fulereny, itp.) w swoich próbkach objętościowych najpewniej będą “promować” przypadkowe orientacje cegiełek (np. nanokryształów) je budujących, a więc i par atomowych wewnątrz tych cegiełek. Dlatego korzystniejsze byłoby uzyskanie natężenia uśrednionego po wszystkich możliwych orientacjach:

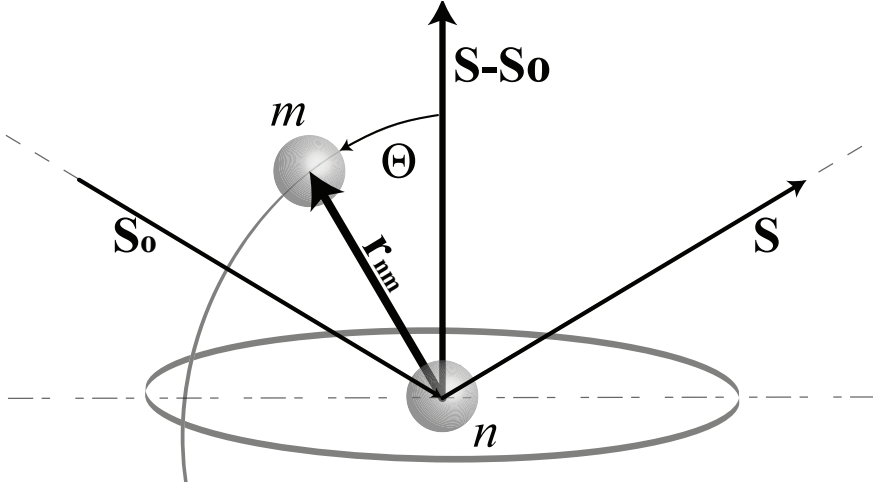
$$I(q) = \langle I(\mathbf{q}) \rangle = f_n f_m \langle \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}) \rangle \quad (3.16)$$

Uśrednienie natężenia emitowanego w kierunku przestrzennym $\mathbf{q}$ przez parę atomów (n, m) o czynnikach atomowych, odpowiednio f_n i f_m , odległych od siebie o $r = |\mathbf{r}|$ osiągniemy poprzez wycalkowanie po pełnym kącie bryłowym natężenia dla orientacji $\mathbf{r}$ i unormowanie do powierzchni sfery całkowania. Zwykle całka pewnej funkcji $f(r, \Theta, \phi)$ we współrzędnych sferycznych wygląda następująco:

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} f(r, \Theta, \phi) r^2 \sin \Theta dr d\Theta d\phi, \quad (3.17)$$

gdzie $r^2 \sin \Theta d\Theta d\phi$ jest elementem powierzchni sfery o promieniu r , po której całkujemy. W tak wybranym układzie współrzędnych (rys. 3.3) całkę po ϕ można porównać do pełnego obrotu Ziemi wokół własnej osi (dzień/noc), zaś całkę po Θ do pochylania osi Ziemi (pory roku) aż do zamiany biegunów miejscami. W naszym przypadku całkowanie po r w ogóle nie występuje, ponieważ chcemy uśredniać tylko orientacje, ignorując długość wektora $\mathbf{r}$ (całka jest więc powierzchniowa, nie objętościowa). Ponieważ chcemy *uśredniać*, a nie sumować, podzielimy wynik całkowania przez powierzchnię sfery dopisując czynnik $\frac{1}{4\pi r^2}$ (podobnie jak licząc średnią długość zapalki, po zsumowaniu długości wszystkich, dzielimy wynik przez ich liczbę). Całka po ϕ sprowadza się do pomnożenia wyniku przez 2π , ponieważ iloczyn skalarny $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ zależy tylko od kąta Θ (tak jak pora roku zależy tylko od *nachylenia* osi Ziemi, a nie zależy od godziny zegarowej, czyli *obrotu* wokół tej osi), rys. 3.3.

Wykonując całkę po wszystkich orientacjach, czyli przechodząc od wielkości wektorowych $\mathbf{q}, \mathbf{r}$ do ich modułów q, r , **przechodzimy od krystalografii monokrystalicznej do proszkowej**. Kierunki trójwymiarowe znikają, orientacje konkretnej pary atomów w konkretnie zorientowanym kryształcie zastępują miliony identycznych par zorientowanych równomiernie w każdym możliwym kierunku (proszek idealny). Orientacje trójwymiarowego wektora rozpraszania $\mathbf{q}$, a więc plamki na kliszy z dyfrakcji monokrystalicznej, zastępują tzw. pierścienie Debye’a-Scherrer’a, czyli koncentryczne jasne okręgi na kliszy, o promieniu odpowiadającym modułowi $q = |\mathbf{q}|$. Odtąd skalar $q = |\mathbf{q}|$ będzie oznaczał moduł wektora rozpraszania, jednak dla zwięzłości dalej będziemy go nazywać po prostu “wektorem rozpraszania”, bo nie powoduje to nieporozumień.



Rysunek 3.3: Całka po wszystkich orientacjach pary atomów (n, m) pozwala przejść od krystalografii monokrystalicznej (trójwymiarowej) do krystalografii proszkowej.

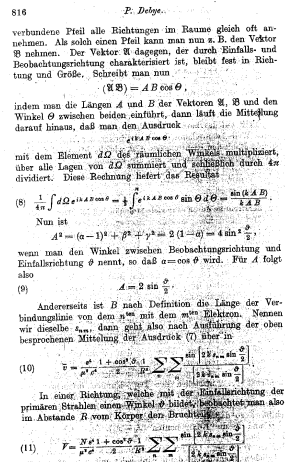
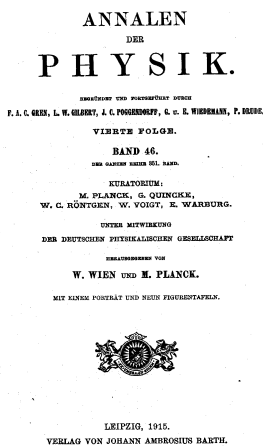
Podobnie, wektor łączący oba rozpraszające atomy przestaje mieć orientację (całką ją “zjada”), ale zachowuje swoją długość $r = |\mathbf{r}|$, czyli odległość między tymi atomami.

Przechodząc od $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ do skalarów wykonujemy iloczyn skalarny $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = qr \cos(\Theta)$. Czynniki typu $\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ możemy uśrednić następująco:

$$\begin{aligned}
 \langle \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \rangle &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\Theta=0}^{\pi} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) r^2 \sin \Theta d\Theta d\phi \\
 &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \int_{\Theta=0}^{\pi} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) r^2 \sin \Theta d\Theta \\
 &= \frac{1}{4\pi r^2} 2\pi \int_{\Theta=0}^{\pi} \cos(qr \cos(\Theta)) r^2 \sin \Theta d\Theta
 \end{aligned}$$

Czynniki 2π oraz r^2 skracają się. Podstawmy teraz $u = \cos \Theta$. W takim razie $du = -\sin \Theta d\Theta$, dolna granica całkowania zmieni się: $\Theta = 0 \rightarrow u = \cos(0) = 1$, zaś górna: $\Theta = \pi \rightarrow u = \cos(\pi) = -1$. Dostaniemy:

$$\begin{aligned}
 \langle \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \rangle &= -\frac{1}{2} \int_{u=1}^{-1} \cos(qr u) du \\
 &= -\frac{1}{2} \frac{1}{qr} [\sin(qr \cdot -1) - \sin(qr \cdot 1)] \\
 &= -\frac{1}{2} \frac{1}{qr} [-\sin(qr) - \sin(qr)] \\
 &= \frac{\sin(qr)}{qr}
 \end{aligned}$$



Rysunek 3.4: Piotr Józef Wilhelm (Petrus Josephus Wilhelmus) Debye (1884-1966), strona tytułowa lipskich *Annalów Fizyki* Nr 46 z 1915 roku oraz strona zawierająca wzór (3.19).

Fotografia: Copyright by Museum Boerhaave: 'vrij beschikbaar voor publicatie / freely available for publication'

Tak więc natężenie obserwowane pod kątem odpowiadającym wektorowi rozpraszania $q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ pochodzące od pary atomów (n, m) o uśrednionej orientacji będzie:

$$I(q) = f_n f_m \frac{\sin(q \cdot r_{nm})}{q \cdot r_{nm}} \quad (3.18)$$

Natężenia są addytywne, więc dla realnego układu wielu atomów dowolnego rodzaju (krystalicznego, bezpostaciowego, cieczy, gazu, itp.) o czynnikach atomowych f_n , obserwowane natężenie będzie:

$$I(q) = \sum_n \sum_m f_n f_m \frac{\sin(q \cdot r_{nm})}{q \cdot r_{nm}} \quad (3.19)$$

Sumy w powyższym wyrażeniu przebiegają po wszystkich parach atomów oświetlonych wiązką, łącznie z elementami typu $n = m$, które odpowiadają rozproszeniu na pojedynczym atomie n (tworzy on "parę" sam ze sobą). Osobliwie, w takim przypadku $r_{nn} = 0$, zerują się licznik i mianownik. Dlatego trzeba tu pamiętać, że funkcja $\sin(x)/x$ dla $x = 0$ przyjmuje wartość 1.

Wyrażenie (3.19) jest nazywane wzorem Debye'a. Podał je w 1915 roku [7] holendersko-niemiecko-amerykański fizyk i chemik Piotr (Peter) Debye (1884-1966), rys. 3.4. Jest to jedno z najsilniejszych i jednocześnie najogólniejszych twierdzeń w teorii dyfrakcji.

3.3 Równanie Debye'a dla kryształów, warunek Bragg'a

W roku 1915 Piotr Debye pokazał [7], że natężenie promieniowania rozproszonego przez dowolny⁸ układ atomów, dane w jednostkach elektronowych, wynosi:

$$I(q) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin(q \cdot r_{i,j})}{q \cdot r_{i,j}}, \quad (3.20)$$

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 kryształit, dostarcza w efekcie dyfraktogram proszku złożonego z takich właśnie, przypadkowo zorientowanych kryształitów.

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 typu⁹, 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 $(21) \Leftrightarrow C - Si$.

Teraz równanie Debye'a (3.20) można przepisać:

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

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_n} \frac{\sin(q \cdot r_{(mn)i,j})}{r_{(mn)i,j}}, \quad (3.21)$$

gdzie pierwsze dwie sumy są po wszystkich typach par, dwie ostatnie - po wszystkich parach tego samego typu. Ponieważ wielu¹⁰ 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. 3.5:

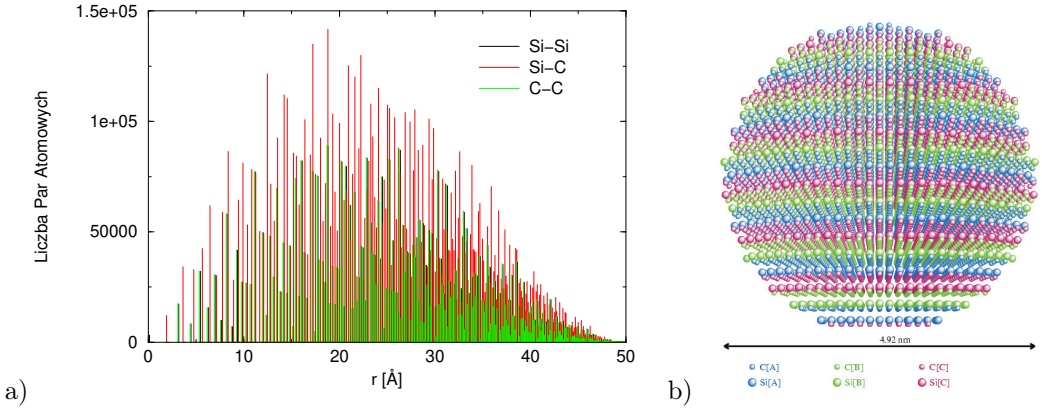
$$PCF_{(mn)}(r) = \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_n} \delta(r - r_{(mn)i,j}), \quad (3.22)$$

gdzie δ jest deltą Diraca. Zmodyfikowane równanie Debye'a (3.21) przyjmuje postać:

⁸zarówno krystaliczny jak amorficzny

⁹Oczywiście, 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 .

¹⁰szczególnie w kryształach



Rysunek 3.5: **(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.

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

lub:

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \int_0^R \frac{PCF_{(mn)}(r)}{r} \sin(q \cdot r) dr, \quad (3.23)$$

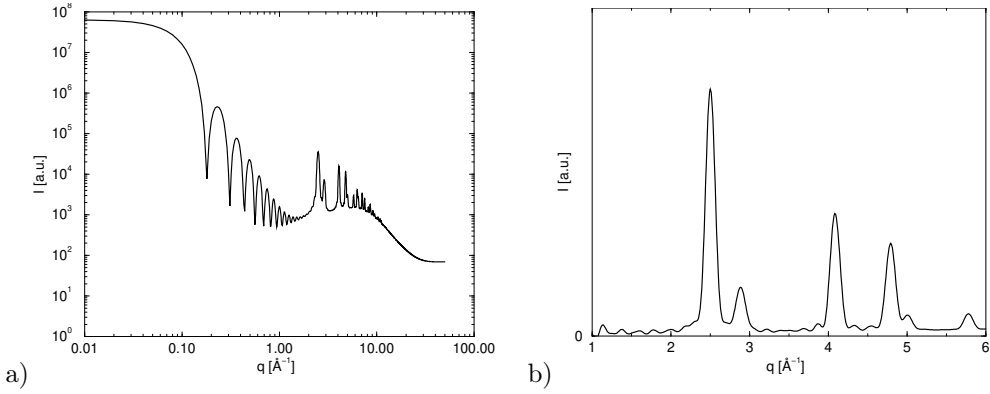
gdzie R jest wielkością (np. średnicą) kryształitu. Operując funkcją korelacji par unormowaną do jedności, należy (3.23) dodatkowo pomnożyć przez całkowitą liczbę par atomów w kryształicie. Ponieważ:

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

całka w (3.23) jest transformatą furierowską, *Fourier Transform FT*, a dokładniej: transformatą sinusów funkcji $PCF(r)/r$:

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \cdot FT \left(\frac{PCF_{(mn)}(r)}{r} \right) \quad (3.24)$$

Korzystając z (3.24) można obliczyć dyfraktogram proszkowy *dowolnego* zbioru atomów bez względu na jego strukturę, uporządkowanie czy skład, zarówno w zakresie rozpraszania niskokątowego (*SAS*) jak i dyfrakcji bragowskiej, rys. 3.6. 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 niewiele większych. 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).



Rysunek 3.6: Dyfraktogram proszkowy obliczony dla modelu pokazanego na rys.3.5 ($R = 50\text{\AA}$) 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

Korzystając z 2.1, wzór Debye’a można przepisać do postaci:

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

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

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \cdot \left[FT \left(\frac{RDF_{(mn)}(r)}{r} \right) * FT (SD(r)) \right] \quad (3.25)$$

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

$$\begin{aligned} FT \left(\frac{RDF(r)}{r} \right) &= \int_0^\infty \frac{RDF(r)}{r} \cos(q \cdot r) dr = \int_0^\infty \sum_{hkl} \sum_{j=1}^\infty \frac{1}{r} \delta(r - j d_{hkl}) \cos(q \cdot r) dr \\ &= \sum_{hkl} \sum_{j=1}^\infty \int_0^\infty \frac{1}{r} \delta(r - j d_{hkl}) \cos(q \cdot r) dr = \sum_{hkl} \frac{1}{d_{hkl}} \sum_{j=1}^\infty \frac{\cos(j \cdot q \cdot d_{hkl})}{j} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Szereg (3.26) jest rozbieżny o ile:

$$\begin{aligned} q \cdot d_{hkl} &= 2n\pi \\ \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \cdot d_{hkl} &= 2n\pi \\ 2d_{hkl} \sin \theta &= n\lambda, \end{aligned} \quad (3.27)$$

czyli o ile spełniony jest **warunek Bragg’a**. 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 (3.26) dla $q = q_{hkl} = \frac{2n\pi}{d_{hkl}}$ wynosi:

$$FT\left(\frac{RDF(r)}{r}\right) = \sum_{hkl} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\delta_{q,q_{hkl}}}{j d_{hkl}} \cos(j \cdot q \cdot d_{hkl}) = \sum_{hkl} \delta_{q,q_{hkl}} \frac{1}{d_{hkl}} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} = \sum_{hkl} \frac{1}{d_{hkl}} \delta(q - q_{hkl}) \quad (3.28)$$

Dla wartości wektora rozpraszania q niespełniających warunku Bragg’a, suma szeregu (3.26) jest skończona, a więc zaniedbywalna w porównaniu do (3.28). 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 (3.25) z transformatą dystrybucji kształtu kryształitu $SD(r; R)$, czyli profilem linii dyfrakcyjnej, daje dyfraktogram proszkowy.

3.4 Proszki monodispersyjne

Metody stosowane dotychczas. Tradycyjna, nienanokrystaliczna, dyfrakcja proszkowa opisywana jest w oparciu o kinematyczną teorię dyfrakcji Laue’go. Zakłada ona brak ugięć wielokrotnych oraz stałość absorpcji w kryształach. Założenia te są dobrze spełnione dla nanokryształów, mających często formę proszków.

Przyjmując, że wszystkie kryształy w proszku są identyczne, tzn. mają takie same rozmiary i kształty, można wydatnie uprościć matematyczny opis dyfrakcji proszkowej. Jest to podejście standardowo używane w teorii dyfrakcji. Zasadnicze, interferencyjne równanie teorii kinematycznej (3.1) (patrz np. wyrażenie (3.48) w pracy [4] lub (3.6) w pracy [8]) zostało wyprowadzone dla natężenia promieniowania rozproszonego na *monokryształach* a więc przy założeniu periodycznej struktury atomowej przyjmując ponadto prostopadłościenny kształt kryształu (lewa gałąź diagramu przedstawionego na rys. 3.7). Pomimo tego, równanie interferencyjne jest punktem wyjścia tradycyjnych metod analizy *proszkowych* (a więc nie monokrystalicznych) danych dyfrakcyjnych, takich jak metoda Warren’a-Averbach’a lub metoda Scherrer’a. Na rys. 3.7 zestawiono najważniejsze metody analizy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego rozwinięte w ramach kinematycznej teorii dyfrakcji, zaznaczając ich wzajemne powiązania.

Jak wspomniano, równanie Debye’a jest “czysto proszkowe”, tzn. zakłada losową orientację

drobiny. Dysponując równaniem Debye'a w wersji dla kryształów (§3.2), łatwo wyprowadzimy najważniejsze wielkości teorii kinematycznej (proszki monodispersyjne), pokazując przy okazji zgodność obu podejść. W dalszej części (§3.5) do tak wyprowadzonych wielkości dodamy ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN, żeby uzyskać bardziej funkcjonalną teorię - nadającą się dla szerokiej klasy realnych nanoproczków.

3.4.1 Profil linii i stała Scherrer'a dla kryształów prostopadłościanych

Dla kryształów, których przekrój jest stały na całej ich długości (rys. 3.8), np. w kształcie graniastosłupa, dystrybucja kształtu jest odcinkiem (rys. 3.9a) i dana jest wzorem:

$$SD(r; R) = \begin{cases} 0 & r < 0 \\ -\frac{1}{R}r + 1 & 0 \leq r \leq R \\ 0 & R < r \end{cases}, \quad (3.29)$$

gdzie R jest rozmiarem (tutaj: długością) kryształu. Posiada ona analityczną transformatę Fourier'a, czyli **profil linii dyfrakcyjnej** $LP(q)$, w postaci (rys. 3.9b):

$$LP(q) = FT(SD(r; R)) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1 - \cos qR}{q^2 R}, \quad (3.30)$$

gdzie R jest rozmiarem (tutaj: długością) kryształu zaś q jest wektorem rozpraszania. Natężenie w maksimum profilu jest proporcjonalne do rozmiaru kryształu:

$$\lim_{q \rightarrow 0} LP(q) = \lim_{q \rightarrow 0} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1 - \cos qR}{q^2 R} = \frac{R}{\sqrt{2\pi}} \quad (3.31)$$

Porównując wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej (3.30) z połową wysokości tej linii (3.31) otrzymujemy:

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

Po prostych przekształceniach dostajemy:

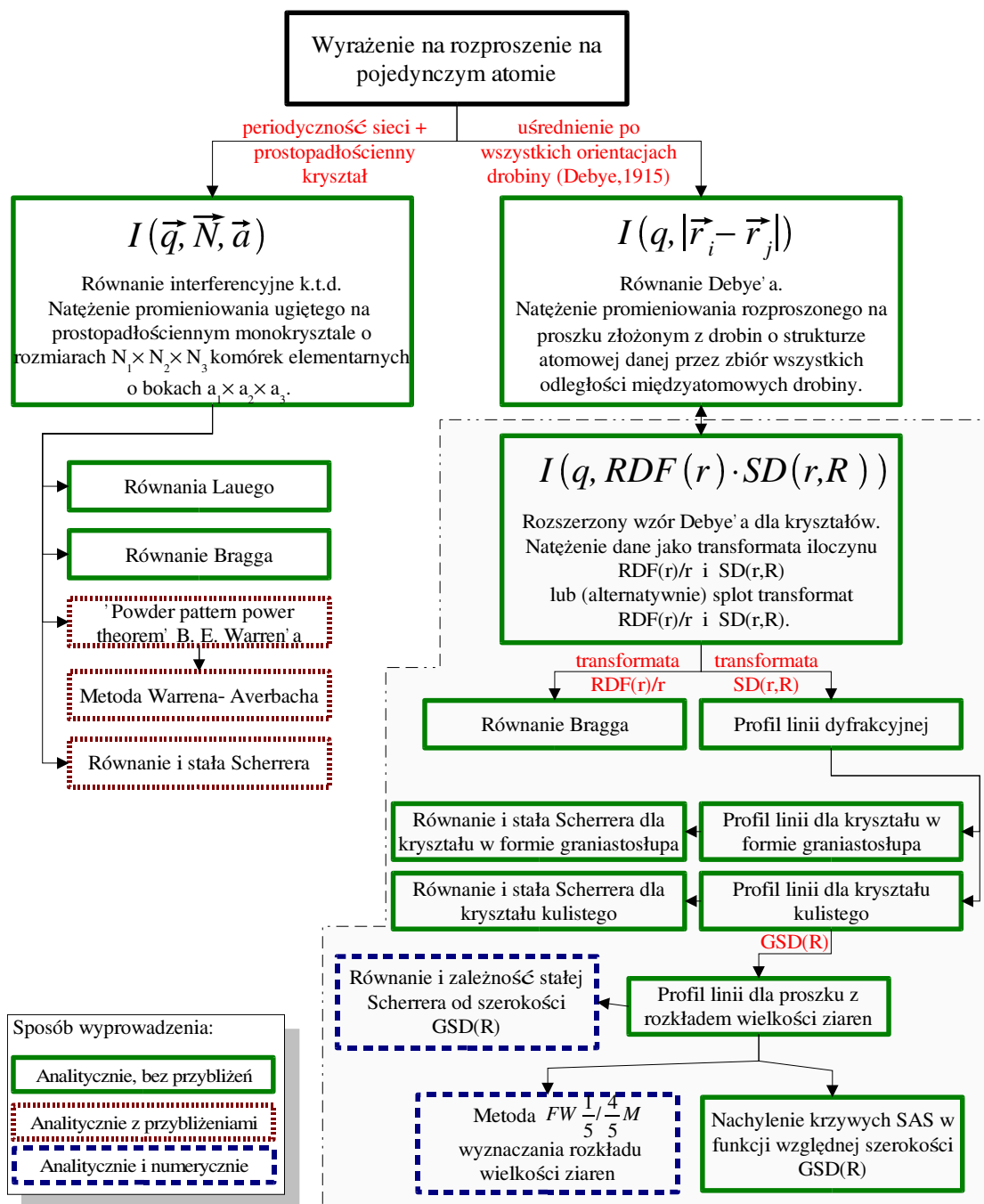
$$\frac{-4 + q^2 R^2 + 4 \cos qR}{q^2 R} = 0$$

Podstawiając $x = qR$ i zanedbując mianownik mamy:

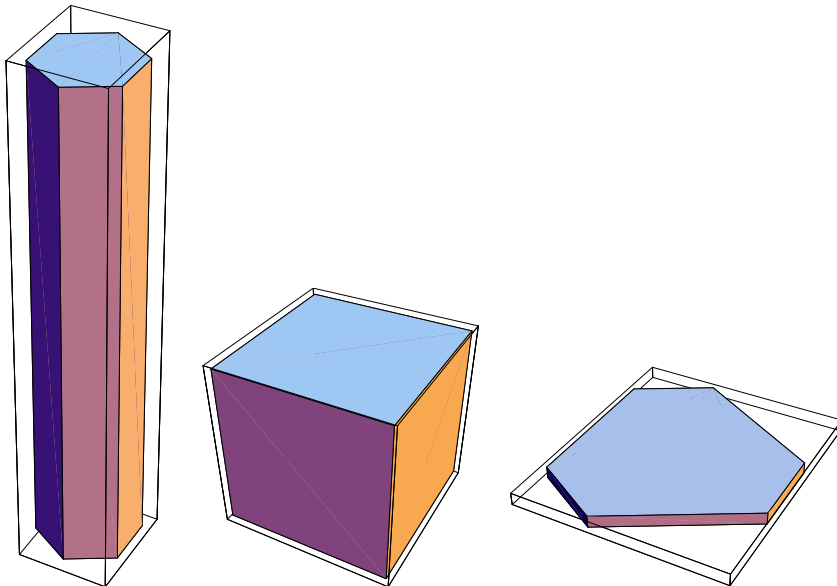
$$(x^2 - 4) + 4 \cos x = 0 \quad (3.32)$$

Powyższe równanie jest równaniem przestępnym, którego jedyny nieujemny pierwiastek, x_o , można wyznaczyć graficznie (rys. 3.9c) lub numerycznie z dowolną precyzją. Wynosi on:

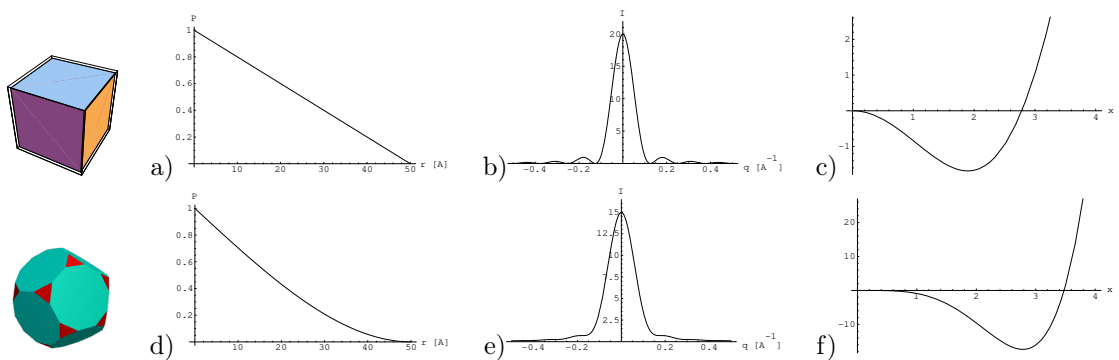
$$x_o \approx 2.78311476$$



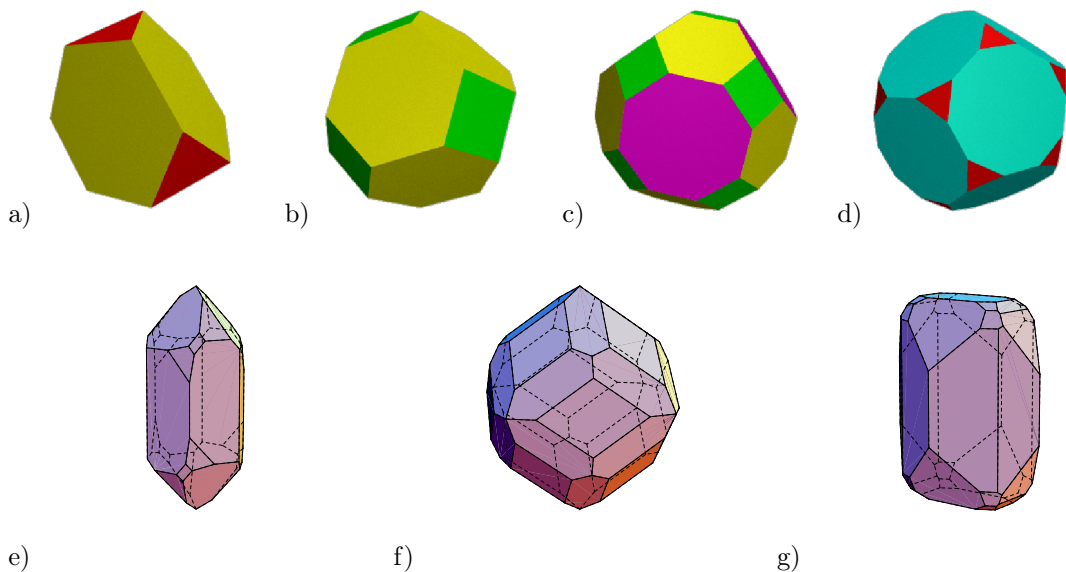
Rysunek 3.7: Kinematyczna teoria dyfrakcji (k.t.d.). Jej rdzeniem jest równanie interferencyjne (lewa gałąź). Rozwinięcie wzoru Debye'a (prawa gałąź) pozwala podać równania wiążące mikrostrukturę kryształitów i natężenie rozproszonego na nich promieniowania. Wyprowadzenia odpowiadające części diagramu zakreślonej linią przerywaną przedstawiono w rozdziale 3. Oznaczenia: $RDF(r)$ -FUNKCJA ROZKŁADU RADIALNEGO; $SD(r; R)$ -DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU; $GSD(R)$ -ROZKŁAD WIELKOŚCI ZIAREN.



Rysunek 3.8: Kryształy odznaczające się stałością przekroju na całej długości, np. w kształcie graniastosłupa lub prostopadłościanu.



Rysunek 3.9: (a,d) Dystrybucja kształtu, (b,e) profil linii dyfrakcyjnej i (c,f) rozwiązanie graficzne równań przestępnych wyznaczającego stałą Scherrer'a dla kryształów prostopadłościennych (górny wiersz) i w kształcie zbliżonym do kuli (dolny wiersz). Pierwiastek równania i stała Scherrer'a wynoszą odpowiednio (c) 2.78311476 i $K \approx 0.88589294$ dla kryształów prostopadłościennych oraz (f) 3.47665688 i $K \approx 1.10665425$ dla zbliżonych kształtem do kuli.



Rysunek 3.10: Kształty kryształów dobrze opisywanych dystrybucją kształtu kuli. **(a)** ścięty sześćścian, **(b)** ścięty ośmiościan, **(c)** ścięty dwunastościan, **(d)** kryształ kwarcu, **(e)** kryształ granatu, **(f)** kryształ topazu. *Reprodukcje wielościanów z [9], modele minerałów wyliczono używając [10].*

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 Scherrer'a:

$$FWHM = \frac{2x_o}{R} = \frac{2\pi K}{R}, \quad (3.33)$$

gdzie K jest stałą Scherrer'a. Z rozwiązania równania przestępnego (3.32) i równania Scherrer'a (3.33) wynika **wartość stałej Scherrer'a dla kryształów prostopadłościennych**:

$$K = \frac{2x_o}{2\pi} \approx 0.89 \quad (3.34)$$

3.4.2 Profil linii i stała Scherrer'a 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. 3.10).

We wszystkich wspomnianych przypadkach dystrybucja kształtu kuli jest bardzo dobrym przybliżeniem dystrybucji kształtu kryształu. Dystrybucja kształtu kuli (rys. 3.9d) jest znana

w postaci analitycznej:

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

oraz posiada analityczną transformatę Fourier'a, czyli **profil linii dyfrakcyjnej** $LP(q)$ **proszku złożonego z identycznych krystalitów w kształcie kuli** (rys. 3.9e):

$$LP(q) = FFT(SD(r; R)) = \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{2 + q^2 R^2 - 2 \cos qR - 2qR \sin qR}{q^4 R^3}, \quad (3.35)$$

gdzie R jest średnicą krystalitów zaś q jest wektorem rozpraszania. Natężenie maksimum profilu wynosi:

$$\lim_{q \rightarrow 0} LP(q) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{2 + q^2 R^2 - 2 \cos qR - 2qR \sin qR}{q^4 R^3} = \frac{3R}{4\sqrt{2\pi}} \quad (3.36)$$

Porównując wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej (3.35) z połową wysokości tej linii (3.36) otrzymujemy:

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

Po prostych przekształceniach dostajemy:

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

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

$$(x^2 - 4)^2 - 16(2 - \cos x - x \sin x) = 0 \quad (3.37)$$

Powyższe równanie jest przestępne i posiada pojedynczy dodatni pierwiastek, x_o , który można znaleźć graficznie (rys. 3.9f) lub numerycznie z dowolną skończoną precyzją. Wynosi 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 Scherrer'a:

$$FWHM = \frac{2x_o}{R} = \frac{2\pi K}{R}, \quad (3.38)$$

gdzie K jest stałą Scherrer'a. Z rozwiązania równania przestępnego (3.37) i równania Scherrer'a

(3.38) wynika wartość stałej Scherrer’a dla kryształów w kształcie zbliżonym do kuli:

$$K = \frac{2x_o}{2\pi} \approx 1.11 \quad (3.39)$$

3.4.3 Prawo Porod’a dla kryształów kulistych

Dalsza analiza profilu linii dyfrakcyjnej (3.35):

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

może prowadzić do ustalenia, w jakich warunkach profil linii maleje jak $I \sim q^{-4}$, czyli spełnia prawo Porod’a. Aby to ustalić przepisujemy licznik (3.35), podstawiając jak poprzednio $x = qR$ i zaniedbując stałe:

$$x^2 + 2(1 - \cos x - x \sin x) \quad (3.40)$$

Analiza przebiegu powyższej funkcji (rys. 3.11a) pokazuje, że jest ona przedziałami wolno-zmienna. Istotnie, jej pochodna (rys. 3.11b):

$$\frac{d}{dx} [x^2 + 2(1 - \cos x - x \sin x)] = x \sin^2 \frac{x}{2} \quad (3.41)$$

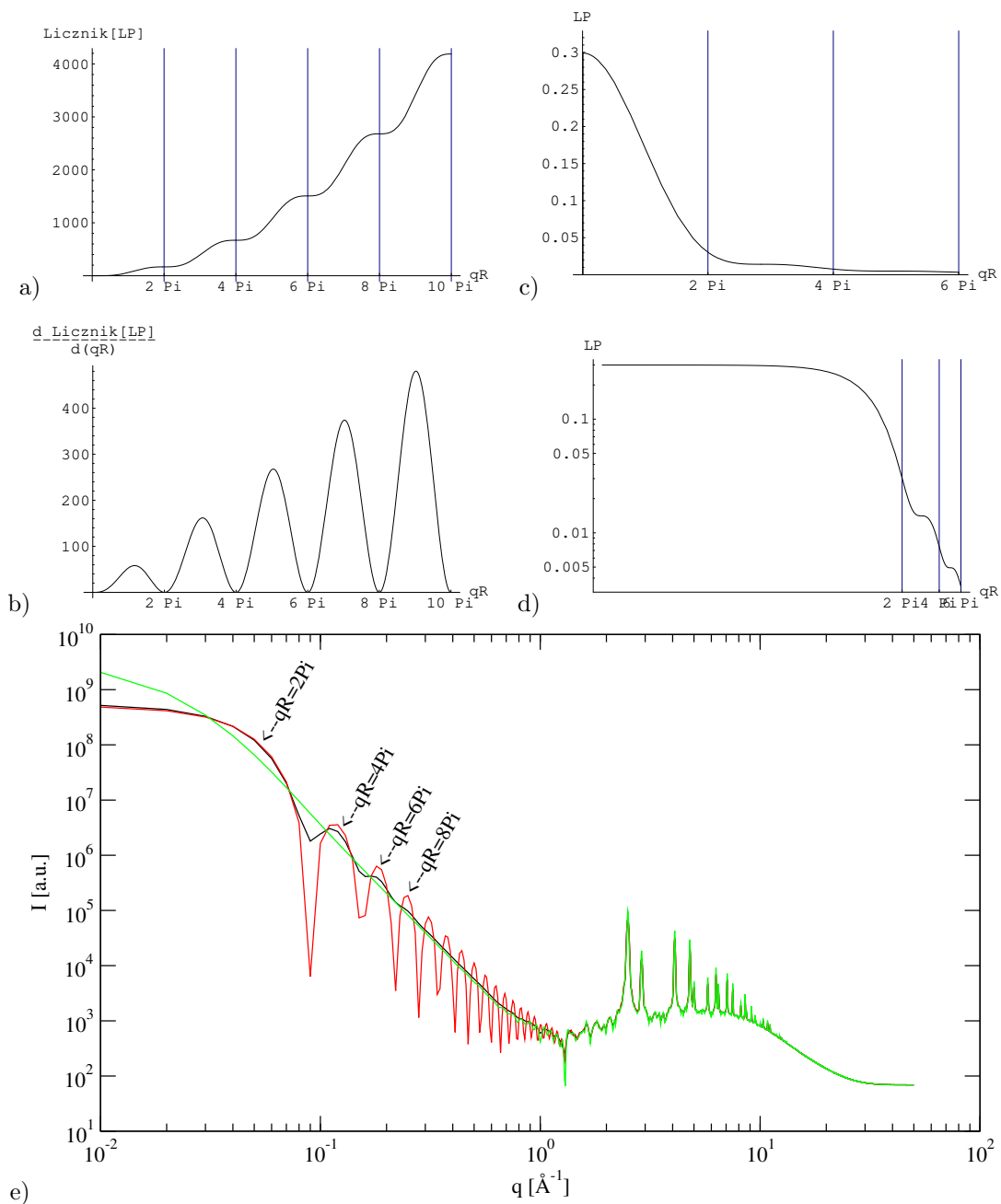
znika dla $x = 2n\pi$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Tak więc w otoczeniu $qR \approx 2n\pi$, możemy traktować licznik (3.35) jako stały i zapisać wyrażenie na profil linii dyfrakcyjnej w postaci:

$$LP(q) = \frac{const}{q^4}, \quad (3.42)$$

czyli jako prawo Porod’a. 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.

3.4.3.1 Profil linii bragowskiej

Pierwszy obszar profilu linii bragowskiej, gdzie spełnione jest prawo Porod’a ($qR = 2\pi$) znajduje się w końcowej części ramienia tego profilu w skali liniowej (rys. 3.11c). 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 opisywanych dalej przykładów 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.



Rysunek 3.11: a) Licznik wyrażenia na profil linii dyfrakcyjnej (3.40) 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 Porod'a. 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).

3.4.3.2 Profil niskokątowy

W skali log-log (rys. 3.11d i e) na profilu rozpraszania niskokąowego 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 zbrocze 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 z profilu rozpraszania niskokąowego dla proszków o niezbyt szerokim rozkładzie wielkości ziaren.

3.5 Proszki polidispersyjne

Alternatywnym do równania interferencyjnego K.T.D podejściem do opisu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego jest równanie Debye'a [7]. Równanie to umożliwia obliczenie dyfraktogramu proszkowego w zakresie kąta pełnego jedynie w oparciu o znajomość rozkładu odległości międzyatomowych w rozpraszającej drobnie. Teoria ta nie wymaga periodyczności sieci krystalicznej, zakłada zaś przypadkową orientację drobin¹¹; ponadto przyjmuje, podobnie jak teoria Laue'go, brak ugięć wielokrotnych oraz stałość absorpcji. Założenie dotyczące przypadkowej orientacji drobin (krystalitów) 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 i strukturze atomowej.

Na początku lat czterdziestych ubiegłego wieku Stokes i Wilson podali związek pomiędzy szerokością integralną linii bragowskich a pewną funkcją, obliczaną jako objętość części wspólnej krystalitu i jego własnej kopii ("ducha" lub "cienia" krystalitu, ang. *shadow*) przesuniętej względem oryginału w kierunku rozpraszania [1], rys. 2.2. 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 Stokes'a i Wilson'a [11, str.41][12][13]. Guinier pisze o tej funkcji, że "wykazuje własności analogiczne do funkcji będącej transformatą Fouriera profilu linii Debye'a-Scherrer'a poszerzonych w efekcie małego rozmiaru kryształu (Bertaut [14])" oraz że "nie ma (ona) intuicyjnego związku z formą drobin" [12, str.12]. W latach późniejszych, korzystając z własności transformaty funkcji Stokes'a i Wilson'a, obliczono profile linii dyfrakcyjnych dla krystalitów o niektórych kształtach (np. [15][16]).

W dalszym ciągu spróbujemy rozwinąć tradycyjną teorię Debye'a oraz połączyć ją z podejściem Stokes'a i Wilson'a oraz Bertaut i Guinier. Korzystając z równania Debye'a dla periodycznej sieci krystalicznej wyprowadzimy, bez dodatkowych założeń, wyrażenia wiążące kształt i rozmiar (nano)krystalitów z profilem linii dyfrakcyjnej proszków polidispersyjnych, przy czym

¹¹Ponieważ tutaj "drobiną" będzie zawsze nanokryształ, będziemy używać tego drugiego określenia. Dodatkowe (z punktu widzenia teorii Debye'a) założenie o periodyczności sieci drobin zostało wykorzystane przy wyprowadzaniu rozszerzonej wersji wzoru Debye'a dla kryształów.

rolę funkcji Stokes'a i Wilson'a spełni w tym podejściu DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU kryształu, posiadająca przejrzystą interpretację fizyczną.

3.5.1 Rozkład wielkości ziaren proszku

Aby otrzymać profil linii dyfrakcyjnej pochodzącej od proszku zawierającego ziarna o różnych wielkościach, należy scałkować wyrażenie na profil linii z żądanym ROZKŁADEM WIELKOŚCI ZIAREN (GSD). Na przykład, dla ziaren zbliżonych do kuli, należałoby obliczyć całkę $GSD(r, R)$ z (3.35):

$$LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma) = \int_0^\infty GSD(r, R) \cdot \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{2 + q^2 R^2 - 2 \cos qR - 2qR \sin qR}{q^4 R^3} dR \quad (3.43)$$

Postać samej funkcji ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN podyktowana jest zazwyczaj mechanizmem syntezy proszku. Najczęstszym wyborem jest rozkład log-normalny. Niestety, wyrażenie (3.43) jest niecałkowalne analitycznie dla szerokiej klasy asymetrycznych krzywych dzwonowych w tym również dla rozkładu log-normalnego. Całka (3.43) istnieje jednak w postaci analitycznej dla potęgowo-wykładniczego ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN (2.5). Rozkład wykładniczo potęgowy (rys. 2.5) 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, rys. 2.7. Unormowany rozkład (2.5) ma postać:

$$GSD(R; R_0, m) = \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)} R^m e^{-R/R_0} \quad (3.44)$$

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

$$\langle R \rangle = \int_0^\infty GSD(R; R_0, m) R dR = \int_0^\infty \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)} R^m e^{-R/R_0} R dR = (m+1)R_0, \quad (3.45)$$

moment drugiego rzędu:

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^\infty GSD(R; R_0, m) R^2 dR = \int_0^\infty \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)} R^m e^{-R/R_0} R^2 dR = (m+1)(m+2)R_0^2, \quad (3.46)$$

zaś dyspersja:

$$\sigma = \sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2} = \sqrt{(1+m)R_0^2} = R_0 \sqrt{m+1} \quad (3.47)$$

Wygodnym parametrem rozkładu jest tzw. *współczynnik zmienności* (*Coefficient of Variation*, CV , $\hat{c}$), będący miarą względnej szerokości rozkładu. Oblicza się go przez podzielenie dyspersji

przez wartość oczekiwaną. Dla rozkładu wykładniczego wynosi on:

$$\hat{c} = \frac{\sigma}{\langle R \rangle} = \frac{\sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}}{\langle R \rangle} = \frac{R_0 \sqrt{m+1}}{R_0(m+1)} = \frac{1}{\sqrt{m+1}} \quad (3.48)$$

Parametry R_0 i m rozkładu (2.5) powiązane są z jego wartością oczekiwaną i dyspersją w następujący sposób:

$$R_0 = \frac{\sigma^2}{\langle R \rangle} \quad (3.49)$$

$$m = \frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1 \quad (3.50)$$

Parametr m (a dokładnie: $m+1$) może być traktowany jako miara względnej szerokości rozkładu (3.44). Duża wartość m oznacza rozkład wąski zaś mała - szeroki. Ostatnie dwa wyrażenia pozwalają na przepisanie rozkładu (3.44) z użyciem parametrów $\langle R \rangle$ i σ posiadających bezpośrednią interpretację fizyczną zamiast R_0 i m :

$$GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) = \frac{R^{\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1} \left(\frac{\langle R \rangle}{\sigma^2} \right)^{\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2}}}{e^{\frac{R \langle R \rangle}{\sigma^2}} \Gamma \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} \right)}, \quad (3.51)$$

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 (3.51) przypomina kształtem rozkład log-normalny i może być z powodzeniem traktowany jako jego funkcjonalny odpowiednik, rys. 2.7. Maksimum rozkładu (3.51) znajduje się w:

$$R_{max} = \langle R \rangle - \frac{\sigma^2}{\langle R \rangle}, \quad (3.52)$$

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

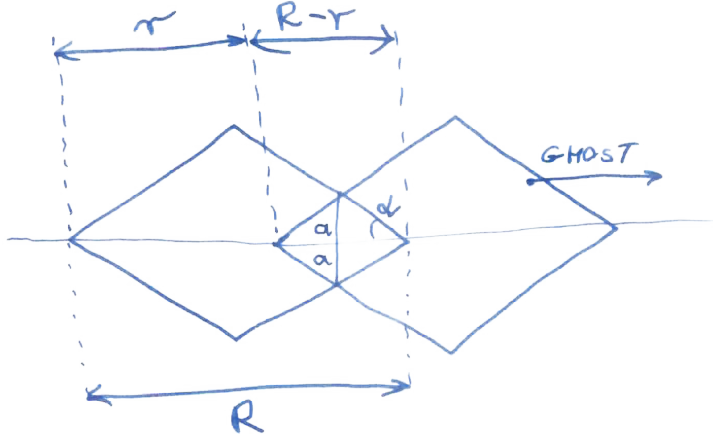
3.5.2 Dystrybucja kształtu wielościanów

Jak pokazano w §3.4.1, dystrybucja kształtu prostopadłościanu “wyciąganego” równolegle do którejś z jego osi, a więc w kierunku czołowym (rys. 2.6a), wynosi:

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

Dla kierunku krawędziowego (rys. 2.6b), powierzchnia przekroju części wspólnej będzie (rys. 3.12):

$$s(r; R) = a \cdot (R - r) = \frac{\tan(\alpha) \cdot (R - r)}{2} \cdot (R - r) = \frac{1}{2} \tan(\alpha) \cdot (R - r)^2, \quad (3.53)$$



Rysunek 3.12: Powierzchnia części wspólnej kryształitu o rozmiarze R i jego “cienia” “wyciągniętego” na odległość r w kierunku krawędziowym.

podczas gdy powierzchnia przekroju całego kryształitu jest:

$$S(R) = s(0; R) = a \cdot R = \frac{\tan(\alpha) \cdot R}{2} \cdot R = \frac{1}{2} \cdot \tan(\alpha) \cdot R^2, \quad (3.54)$$

skąd dystrybucja kształtu (powierzchnia części wspólnej unormowana do całości):

$$SD(r; R) = \frac{s(r; R)}{S(R)} = \frac{\tan(\alpha) \cdot (R-r)^2}{\tan(\alpha) \cdot R^2} = \left(\frac{R-r}{R}\right)^2 = \left(1 - \frac{r}{R}\right)^2. \quad (3.55)$$

Jak widać, kąt α występuje w tym samym kontekście zarówno w formule na część wspólną jak i na całość kryształitu i skraca się. Podobnie jest z innymi parametrami kształtu (np. grubością kryształitu, którą tu celowo pominięto). Łatwo pokazać, że analogicznie będzie w przypadku wierzchołkowym (rys. 2.6c): parametr a będzie miał wymiar powierzchni, będzie funkcją $(R-r)^2$ i znów skróci się podczas normowania do całości kryształitu, zaś dystrybucja kształtu wyniesie:

$$SD(r; R) = \left(1 - \frac{r}{R}\right)^3. \quad (3.56)$$

W ogólności, **DYSTRYBUCJE KSZTAŁTU wielościanów wypukłych mają ogólną postać:**

$$SD_D(r; R) = \begin{cases} 0 & r < 0 \\ \left(1 - \frac{r}{R}\right)^D & 0 \leq r \leq R \\ 0 & r > R \end{cases}, \quad (3.57)$$

gdzie wykładnik D w przestrzeni trójwymiarowej przyjmuje wartości 1, 2 lub 3, zależnie od kierunku:

- $D = 1$ dla kierunku czołowego
- $D = 2$ dla kierunku krawędziowego
- $D = 3$ dla kierunku wierzchołkowego.

Warto zauważyć, że prosta postać SD bierze się ze zniesienia parametrów szczegółowo opisujących postać krawędzi, tzn. kąta między ścianami krystalitu w przypadku krawędziowym lub wielu kątów - w przypadku wierzchołkowym. Oznacza to, że (i) profil linii nie zależy od tych kątów oraz że (ii) w przestrzeni trójwymiarowej istnieją tylko trzy fundamentalne dystrybucje kształtu dla kryształów wielościennych¹². W przypadku krystalitów w kształcie sześciangu, trzy fundamentalne kierunki mają proste przełożenie na indeksy Millera (hkl) linii dyfrakcyjnych:

- kierunek czołowy ($D = 1$) odpowiada liniom typu $n00, 0n0, 00n$
- kierunek krawędziowy ($D = 2$) odpowiada liniom typu $nn0, n0n, 0nn$
- kierunek wierzchołkowy ($D = 3$) odpowiada liniom typu nnn ,

gdzie n jest liczbą naturalną.

3.5.3 Profil linii proszków polidispersyjnych (wielościanny)

Profil pików dyfrakcyjnych dla kryształów wielościennych jest transformatą Fourier'a ich dystrybucji kształtu (3.57) i można go zapisać jako:

$$LP_D(q; R) = FT(SD_D(r; R)) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{1+D} ({}_1F_2) \left(1, \frac{2+D}{2}, \frac{3+D}{2}; \frac{-q^2 R^2}{4} \right), \quad (3.58)$$

gdzie symbol $({}_1F_2)$ oznacza uogólnioną funkcję hypergeometryczną. Funkcja hypergeometryczna jest zdefiniowana jako szereg:

$${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\prod_{i=1}^p (a_i)_k z^k}{\prod_{i=1}^q (b_i)_k k!}, \quad (3.59)$$

gdzie:

$$(a)_k = \prod_{j=0}^k (a + j - 1), \quad (3.60)$$

Symbol $(a)_k$ nazywamy symbolem Pochhammer'a.

Historia funkcji (lub szeregów) hypergeometrycznych sięga *XVII*w. Zajmowali się nimi Leonard Euler (1707-1783), Karol F. Gauss (1777-1855, czasem bywają nazywane jego nazwiskiem), Bernard Riemann (1826-1866) i inni. W postaci (3.59), szereg hypergeometryczny podał w 1828 roku Tomasz Clausen (1801-1885) dla $p = 3$ i $q = 2$. Leonard Pochhammer (1841-1920) wprowadził powyższą notację. Została ona później zmodyfikowana przez Ernesta W. Barnes'a (1874-1953).

Pożytek z funkcji hypergeometrycznych polega na tym, że można przy ich pomocy wyrazić w jednolity sposób wszystkie funkcje elementarne, wiele stałych oraz funkcji specjalnych,

¹²Dystrybucję kształtu dowolnego wielościangu wypukłego, np. dla ściętego prostopadłościanu, można otrzymać przez złożenie odpowiednich dystrybucji elementarnych (np. $D = 1$ dla odcinka prostopadłościennego, a potem $D = 3$ dla fragmentu ściętego).

np. $\cos(z) = ({}_0F_1)(1, 1; 2; -z)$, $\operatorname{erf}(z) = \frac{2z}{\sqrt{\pi}}({}_1F_1)(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; -z^2)$, $\pi = 4 - \frac{8}{9}({}_3F_2)(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1; \frac{5}{2}, \frac{5}{2}; -1)$. Można także, co istotne dla nas, zapisać w ten sposób profile pików dyfrakcyjnych. Ale chyba najistotniejsze, że całka na hypergeometrycznej funkcji profilu linii $LP_D(q; R)$ prowadząca do wyrażenia na profil linii dla proszków polidispersyjnych:

$$LPGSD_D(q; R_0, m) = \int_{R=0}^{\infty} GSD(R; R_0, m) \cdot LP_D(q; R) dR$$

istnieje dla rzeczywistych q oraz rzeczywistych i dodatnich: średniego rozmiaru ziaren $\langle R \rangle$ i dyspersji rozmiarów ziaren σ , co pokrywa się z fizycznymi więzami dla tych wielkości. Całka ta wynosi:

$$LPGSD_D = \frac{1}{2^{D+\frac{1}{2}}} \langle R \rangle \Gamma(D+1) \frac{({}_3F_2)\left(1, \frac{1+W^2}{2}, \frac{2+W^2}{2}; \frac{2+D}{2}, \frac{3+D}{2}; -\left(\frac{U}{W}\right)^2\right)}{\Gamma\left(\frac{2+D}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3+D}{2}\right)}, \quad (3.61)$$

gdzie $W = \frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ zaś $U = q\sigma$. Przy zapewnieniu, że $\langle R \rangle$ i σ są rzeczywiste i dodatnie (co już założyliśmy), istnieje także całka:

$$\int_{q=-\infty}^{\infty} LPGSD_D(q) = \sqrt{2\pi}, \quad (3.62)$$

czyli powierzchnia całkowita profilu linii (natężenie integralne pików). Natężenie w maksimum linii ($q = 0$) wynosi:

$$LPGSD_{max}(\langle R \rangle; D) = \lim_{q \rightarrow 0} LPGSD_D = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\langle R \rangle}{1+D}. \quad (3.63)$$

Szczególnie ciekawe są przypadki $D = 1, 2, 3$, czyli profile linii w przestrzeni trójwymiarowej. Chociaż wyrażenie (3.61) wygląda na pierwszy rzut oka dość nieprzystępnie, okazuje się, że szereg hypergeometryczny $({}_3F_2)$ można rozwinąć i uprościć. Co więcej, po rozwinięciu pozostaną w nim tylko: stałe, funkcje elementarne, parametry rozkładu wielkości ziaren i wektor rozpraszania q .

Po rozwinięciu szeregu hypergeometrycznego (3.61) dla $D = 1$ i redukcji do postaci funkcji elementarnych, zapiszemy go jako **profil linii polidispersyjnego proszku dla reflexów w kierunkach czołowych**:

$$LPGSD_{D=1}(q; R_0, m) = \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}} \left((1 + q^2 R_0^2)^{m/2} - \cos(m \arctan(q R_0)) \right)}{m q^2 R_0 (1 + q^2 R_0^2)^{m/2}} \quad (3.64)$$

Podobnie postąpimy z szeregiem (3.61) dla $D = 2$. Otrzymamy w ten sposób **profil linii**

polidispersyjnego proszku dla reflexów w kierunkach krawędziowych:

$$LPGSD_{D=2}(q; R_0, m) = \frac{2\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{(m-1)mq^3R_0^2(1+q^2R_0^2)^{m/2}} \cdot \left[(m-1)qR_0(1+q^2R_0^2)^{m/2} + qR_0 \cos(m \arctan(qR_0)) + \sin(m \arctan(qR_0)) \right] \quad (3.65)$$

Analogicznie, dla $D = 2$, otrzymamy **profil linii polidispersyjnego proszku dla reflexów w kierunkach wierzchołkowych:**

$$LPGSD_{D=3}(q; R_0, m) = \frac{3\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{(m-2)(m-1)mq^4R_0^3(1+q^2R_0^2)^{m/2}} \cdot \left[((m^2-3m+2)q^2R_0^2-2)(1+q^2R_0^2)^{m/2} + 2(1+q^2R_0^2) \cos((m-2) \arctan(qR_0)) \right] \quad (3.66)$$

Warto zauważyć, że profil linii bez przeszkód istnieje w przestrzeniach więcej niż trójwymiarowych¹³ ($D > 3$):

$$LPGSD_{D=4}(q; R_0, m) = \frac{4\sqrt{\frac{2}{\pi}}}{(m-3)(m-2)(m-1)mq^5R_0^4(1+q^2R_0^2)^{m/2}} \cdot \left[((m^2-3m+2)q^2R_0^2-6)(m-3)qR_0(1+q^2R_0^2)^{m/2} + 6(1+q^2R_0^2)^{\frac{3}{2}} \sin((m-3) \arctan(qR_0)) \right] \quad (3.67)$$

Odpowiednie wyrażenia w jednostkach $\langle R \rangle$ i σ są nieco dłuższe, ale składają się wyłącznie z funkcji elementarnych i można je bezpośrednio stosować, np. w programach fitujących. Podstawienie do (3.64) zależności (3.49) i (3.50) oraz wykonanie prostych przekształceń pozwala przejść od parametrów rozkładu wykładniczo-potęgowego (R_0, m) do parametrów fizycznych $(\langle R \rangle, \sigma)$. **Profil linii polidispersyjnego proszku dla reflexów w kierunkach czołowych, w jed-**

¹³Wzór na profil linii dla $D = 4$ podajemy jako ciekawostkę. Zjawisko dyfrakcja najwyraźniej nie jest ograniczone wymiarami przestrzeni do $D = 3$.

nostkach fizycznych $\langle R \rangle$ oraz σ ma postać:

$$LPGSD_{D=1}(q; \langle R \rangle, \sigma) = \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}} \langle R \rangle}{q^2 \sigma^2 \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1 \right)} \cdot \left[1 - \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2} \right)^{\frac{1}{2} - \frac{\langle R \rangle^2}{2\sigma^2}} \cos \left(\frac{(\langle R \rangle^2 - \sigma^2) \arctan \left(\frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \right)}{\sigma^2} \right) \right] \quad (3.68)$$

Powyższe wyrażenie ma wektor rozpraszania q w liczniku i w mianowniku. Technicznie, może to spowodować osobliwość (błąd dzielenia przez zero) przy próbie obliczenia natężenia linii w jej centrum. Oczywiście, wyrażenie (3.68) jest jak najbardziej określone dla $q = 0$ i na mocy (3.63) jego wartość wynosi tam $\frac{\langle R \rangle}{\sqrt{2\pi}}$. W razie trudności obliczeniowych, należy środek profilu obliczać osobno: dla $q = 0$ jako wartość podstawiać $\frac{\langle R \rangle}{\sqrt{2\pi}}$, zaś wszędzie indziej wartość wyrażenia (3.68).

Profil linii polidispersyjnego proszku dla reflexów w kierunkach krawędziowych, w jednostkach fizycznych $\langle R \rangle$ oraz σ ma postać:

$$LPGSD_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma) = \frac{2\sqrt{\frac{2}{\pi}} \langle R \rangle}{q^2 \sigma^2 \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1 \right)} \cdot \left[1 + \frac{(\langle R \rangle^2 + q^2 \sigma^2) \sin \left(\frac{(2\sigma^2 - \langle R \rangle^2) \arctan \left(\frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \right)}{\sigma^2} \right)}{q \langle R \rangle \left(\langle R \rangle^2 - 2\sigma^2 \right) \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2} \right)^{\frac{\langle R \rangle^2}{2\sigma^2}}} \right] \quad (3.69)$$

Podobnie jak poprzednio, w razie trudności obliczeniowych, należy środek profilu obliczać osobno: dla $q = 0$ jako wartość podstawiać $\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\langle R \rangle}{3}$, zaś wszędzie indziej wartość wyrażenia (3.69).

Profil linii polidispersyjnego proszku dla reflexów w kierunkach wierzchołkowych, w jednostkach fizycznych $\langle R \rangle$ oraz σ ma postać

$$LPGSD_{D=3}(q; \langle R \rangle, \sigma) = \frac{3\sqrt{\frac{2}{\pi}} \langle R \rangle}{q^2 \sigma^2 \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1 \right)} \cdot \left[1 + \frac{2\langle R \rangle^2 \left(\left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2} \right)^{\frac{3}{2} - \frac{\langle R \rangle^2}{2\sigma^2}} \cos \left(\frac{(\langle R \rangle^2 - 3\sigma^2) \arctan \left(\frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \right)}{\sigma^2} \right) - 1 \right)}{q^2 (\langle R \rangle^4 - 5\langle R \rangle^2 \sigma^2 + 6\sigma^4)} \right] \quad (3.70)$$

Jak poprzednio, w razie trudności obliczeniowych, należy środek profilu obliczać osobno: dla $q = 0$ jako wartość podstawiać $\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\langle R \rangle}{4}$, zaś wszędzie indziej wartość wyrażenia (3.70).

3.5.4 Profil linii proszków polidispersyjnych (ziarna kuliste)

Wyrażenie (3.43) na profil linii dyfrakcyjnej dla proszku z niezerową dyspersją wielkości ziaren kulistych wyrazimy dla prostoty najpierw w zmiennych R_0 i m , podstawiając (3.44):

$$LPGSD(q; R_0, m) = \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{R_0^{-1-m}}{\Gamma(1+m)} R^m e^{-R/R_0} \cdot \frac{2 + q^2 R^2 - 2 \cos qR - 2qR \sin qR}{q^4 R^3} dR \quad (3.71)$$

Całka (3.71) 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:

$$\begin{aligned} LPGSD(q; R_0, m) &= \frac{3}{\sqrt{2\pi} q^4 R_0 \Gamma(m+1)} \cdot \\ &\left\{ \frac{2\Gamma(m-2)}{R_0^2} - \frac{2(1+q^2 R_0^2)^{1-\frac{m}{2}} \cos[(m-2) \arctan qR_0] \Gamma(m-2)}{R_0^2} \right. \\ &\left. + q^2 \Gamma(m) - \frac{2q(1+q^2 R_0^2)^{\frac{(1-m)}{2}} \sin[(m-1) \arctan qR_0] \Gamma(m-1)}{R_0^2} \right\}. \end{aligned} \quad (3.72)$$

W powyższym wzorze funkcje gamma Eulera występują w liczniku i mianowniku, dlatego można je uprościć. **Najprostsza postać wyrażenia na profil linii dyfrakcyjnej proszku złożonego z kulistych ziaren z wykładniczo-potęgowym rozkładem wielkości jest:**

$$\begin{aligned} LPGSD(q; R_0, m) &= \frac{(1+q^2 R_0^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{\sqrt{2\pi} q^4 R_0^3 m(m-1)(m-2)} \cdot \\ &\left\{ 3(1+q^2 R_0^2)^{\frac{m+1}{2}} (2+q^2 R_0^2(m-1)(m-2)) \right. \\ &- 6(1+q^2 R_0^2)^{\frac{3}{2}} \cos[(m-2) \arctan qR_0] \\ &\left. - 6qR_0(1+q^2 R_0^2)(m-2) \sin[(m-1) \arctan qR_0] \right\}. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Wyrażenie (3.73) składa się wyłącznie z funkcji elementarnych i może być wygodnie używane zarówno w obliczeniach numerycznych jak i do dalszych przekształceń symbolicznych. Natężenie linii w jej maksimum ($q = 0$) można obliczyć przechodząc w (3.73) do granicy $q \rightarrow 0$:

$$LPGSD_{max}(\langle R \rangle) = \lim_{q \rightarrow 0} LPGSD = \frac{3(m+1)R_0}{4\sqrt{2\pi}} = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \langle R \rangle = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\langle R \rangle}{1 + \frac{2}{3}} \quad (3.74)$$

Powierzchnia pików (natężenie integralne) jest stała i wynosi:

$$\int_{q=-\infty}^{\infty} LPGSD(q) dq = \sqrt{2\pi} \quad (3.75)$$

Podstawienie do (3.73) zależności (3.49) i (3.50) oraz wykonanie prostych przekształceń pozwala przejść od parametrów rozkładu wykładniczo-potęgowego (R_0, m) do parametrów fizycznych $(\langle R \rangle, \sigma)$. Otrzymujemy tą drogą wyrażenie na **profil linii dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego jako funkcję $\langle R \rangle$ i σ , mających bezpośrednią fizyczną interpretację**, rys. 2.4a:

$$LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma) = \frac{\langle R \rangle^3}{\sqrt{2\pi} q^4 \sigma^6 \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2}\right)^{\frac{\langle R \rangle^2}{2\sigma^2}} \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1\right) \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 2\right) \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3\right)} \cdot \quad (3.76)$$

$$\left\{ 3 \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2}\right)^{\frac{\langle R \rangle^2}{2\sigma^2}} \left(2 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2} \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 2\right) \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3\right)\right) \right.$$

$$\left. - 6 \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cos \left[\left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3\right) \arctan \frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \right] \right.$$

$$\left. - 6 \frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \left(1 + \frac{q^2 \sigma^4}{\langle R \rangle^2}\right) \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 3\right) \sin \left[\left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 2\right) \arctan \frac{q\sigma^2}{\langle R \rangle} \right] \right\} .$$

Wyrażenie powyższe, będąc dokładnym odpowiednikiem (3.73), jest użyteczne jako wzór na profil linii dyfrakcyjnej proszku z rozkładem wielkości ziaren wyrażony w zrozumiałych jednostkach, ale jest od (3.73) dłuższe. Dlatego do przekształceń algebraicznych wykorzystywać będziemy raczej (3.73) niż (3.76) pamiętając o ich wzajemnej równoważności.

Powyższe wyrażenie ma wektor rozpraszania q w liczniku i w mianowniku. Technicznie, może to spowodować osobliwość (błąd dzielenia przez zero) przy próbie obliczenia natężenia linii w jej centrum. Oczywiście, wyrażenie (3.76) jest jak najbardziej określone dla $q = 0$ i na mocy (3.74) jego wartość wynosi tam $\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\langle R \rangle}{2^{\frac{2}{3}}}$. W razie trudności obliczeniowych, należy środek profilu obliczać osobno: dla $q = 0$ jako wartość podstawiać $\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\langle R \rangle}{2^{\frac{2}{3}}}$, zaś wszędzie indziej wartość wyrażenia (3.76).

Wyrażenie (3.76) na proszkową linię dyfrakcyjną z rozkładem wielkości ziaren jest uogólnieniem wzoru (3.35) na linię dyfrakcyjną proszku monodispersyjnego i w szczególnym przypadku zerowej dyspersji powinno się do niego upraszczać. Istotnie, przechodząc w (3.76) z dyspersją do granicy $\sigma \rightarrow 0$, dostajemy:

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma) = \frac{3}{\sqrt{2\pi}} \frac{2 + q^2 \langle R \rangle^2 - 2 \cos q \langle R \rangle - 2q \langle R \rangle \sin q \langle R \rangle}{q^4 \langle R \rangle^3}, \quad (3.77)$$

czyli wyrażenie monodispersyjne.

3.5.5 $FW \frac{1}{5} / \frac{4}{5} M$ - metoda Scherrer'a dla proszków polidispersyjnych

W §3.4.1 i §3.4.2 aby wyprowadzić równanie Scherrer'a 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 wartości $h = \frac{1}{5}$ i $h = \frac{4}{5}$. O proszku zakładamy, że jego rozkład wielkości ziaren

jest postaci (3.44). Dla uproszczenia równań posługiwać się będziemy profilem linii (3.73) 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 (3.73) z ułamkiem wysokości tej linii h (3.74) otrzymujemy:

$$\frac{(1 + q^2 R_0^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{\sqrt{2\pi} q^4 R_0^3 m(m-1)(m-2)} \cdot \left\{ \begin{aligned} & 3 (1 + q^2 R_0^2)^{\frac{m+1}{2}} (2 + q^2 R_0^2 (m-1)(m-2)) \\ & - 6 (1 + q^2 R_0^2)^{\frac{3}{2}} \cos[(m-2) \arctan q R_0] \\ & - 6 q R_0 (1 + q^2 R_0^2) (m-2) \sin[(m-1) \arctan q R_0] \end{aligned} \right\} = h \frac{3(m+1)R_0}{4\sqrt{2\pi}}. \quad (3.78)$$

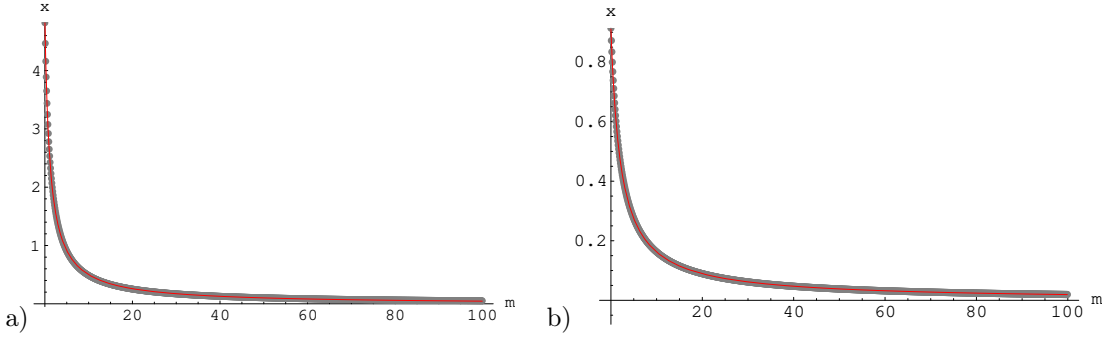
Po przeniesieniu prawej strony równania ze zmienionym znakiem na lewą, sprowadzeniu do wspólnego mianownika i przegrupowaniu wyrazów dostajemy:

$$\frac{(1 + q^2 R_0^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{q^4 R_0^4 (m+1)m(m-1)(m-2)} \cdot \left\{ \begin{aligned} & (1 + q^2 R_0^2)^{\frac{m+1}{2}} [8 - q^2 R_0^2 (h q^2 R_0^2 m(m+1) - 4) (m-1)(m-2)] \\ & - 8 (1 + q^2 R_0^2)^{\frac{3}{2}} \cos[(m-2) \arctan q R_0] \\ & - 8 q R_0 (1 + q^2 R_0^2) (m-2) \sin[(m-1) \arctan q R_0] \end{aligned} \right\} = 0 \quad (3.79)$$

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

$$\frac{(1 + x^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{x^4 (m+1)m(m-1)(m-2)} \cdot \left\{ \begin{aligned} & (1 + x^2)^{\frac{m+1}{2}} [8 - x^2 (h x^2 m(m+1) - 4) (m-1)(m-2)] \\ & - 8 (1 + x^2)^{\frac{3}{2}} \cos[(m-2) \arctan x] \\ & - 8 x (1 + x^2) (m-2) \sin[(m-1) \arctan x] \end{aligned} \right\} = 0 \quad (3.80)$$

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



Rysunek 3.13: Numeryczne rozwiązania równania przestępnego (3.81) 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).

mamy:

$$\begin{aligned}
 (1+x^2)^{\frac{m+1}{2}} [8 - x^2 (hx^2 m(m+1) - 4) (m-1)(m-2)] \\
 - 8 (1+x^2)^{\frac{3}{2}} \cos [(m-2) \arctan x] \\
 - 8x (1+x^2) (m-2) \sin [(m-1) \arctan x] = 0
 \end{aligned} \quad (3.81)$$

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 , dla dwóch ustalonych $h = \frac{1}{5}$ i $h = \frac{4}{5}$ tworzy monotoniczne krzywe $x_{h=1/5}(m)$ i $x_{h=4/5}(m)$, pokazane na rys. 3.13 w postaci punktów. Postaci analitycznej tych krzywych niestety nie znamy. Można jednak wykreślić je dla szerokiego zakresu wartości m , który całkowicie pokrywa interesujący przedział zmienności tego parametru¹⁴. Do tak wykreślonych krzywych można następnie dopasować arbitralnie wybraną funkcję elementarną i traktować ją dalej jako przybliżenie nieznaney analitycznie funkcji $x(m)$. Numeryczne rozwiązania równań (3.81) możemy przybliżyć funkcjami *cotangens*¹⁵ otrzymując:

$$x_{h=1/5}(m) \cong -0.0081 + 0.0208 \cdot \text{ctg}(0.004238 + 0.003675 \cdot m) \quad (3.82)$$

$$x_{h=4/5}(m) \cong 0.001555 + 0.00884 \cdot \text{ctg}(0.00972 + 0.00453 \cdot m) \quad (3.83)$$

Powyższe krzywe $x(m)$, stanowiące rozwiązania równania (3.81) wraz z ich dopasowaniem funkcją ctg pokazano, odpowiednio, na rys. 3.13 a i b. Pamiętając, że podstawiliśmy $x = qR_0$, znając

¹⁴Parametr 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 traktowania proszku jako bezdyspersyjnego. Dlatego przy analizie profilu linii dyfrakcyjnych proszków o niezerowej dyspersji rozkładu wielkości ziaren wystarczy ograniczyć się do $0 < m < 100$.

¹⁵Próbowałem godzinami wielu różnych nieliniowo malejących funkcji ale właściwe rozwiązanie (cotangens) pasuje idealnie, w pełnym zakresie zmienności, w każdym powiększeniu, z dokładnością do punktu ekranowego) odnalazł Ryszard Kutner (@fuw.edu.pl) po trzech sekundach obserwacji, za co uprzejmie dziękuję.

rozwiązania $x_{1/5}(m)$ i $x_{4/5}(m)$ w postaci funkcji (3.82) i (3.83) oraz dysponując zmierzonymi szerokościami linii $FW\frac{1}{5}M$ i $FW\frac{4}{5}M$, możemy zapisać układ równań:

$$\begin{cases} x_{1/5}(m) = qR_0 \\ x_{4/5}(m) = qR_0 \end{cases} = \begin{cases} x_{1/5}(m) = \frac{1}{2} \cdot FW\frac{1}{5}M \cdot R_0 \\ x_{4/5}(m) = \frac{1}{2} \cdot FW\frac{4}{5}M \cdot R_0 \end{cases}, \quad (3.84)$$

którego dwie niewiadome R_0 i m można łatwo obliczyć metodą podstawiania. Następnie, korzystając z tożsamości (3.49) i (3.50), można przejść ze zmiennych (R_0, m) do $(\langle R \rangle, \sigma)$.

Wzory¹⁶ 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:

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &= \frac{2BC}{FW\frac{4}{5}M} \\ \sigma &= \frac{2B\sqrt{C}}{FW\frac{4}{5}M}, \end{aligned} \quad (3.85)$$

gdzie pomocnicze współczynniki A, B i C wynoszą:

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

Dysponując szerokościami pików i pozycjami linii wyrażonymi w stopniach skali 2θ , można je przeliczyć do szerokości w skali wektora rozpraszania według wzoru:

$$\begin{aligned} FWxM_q &= \frac{4\pi \sin(\theta + \Delta\theta)}{\lambda} - \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \approx \frac{4\pi}{\lambda} \cos(\theta) \cdot \Delta\theta \frac{2\pi}{360^\circ} \\ &= \frac{4\pi}{\lambda} \cos(\theta) \cdot \frac{FWxM_{2\theta}}{2} \cdot \frac{2\pi}{360^\circ} \\ &= \frac{4\pi^2 \cos(\theta)}{\lambda \cdot 360^\circ} \cdot FWxM_{2\theta}, \end{aligned} \quad (3.86)$$

gdzie λ jest długością fali w [Å], $FWxM_{2\theta}$ jest szerokością linii¹⁷ w stopniach skali 2θ , zaś θ stanowi połowę kąta 2θ określającego pozycję (środek) analizowanej linii. Wersje wzorów (3.85) w skali 2θ zapisano jako wyrażenie (2.9).

¹⁶Przypomnienie: operujemy tutaj 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 Å⁻¹. Odpowiednio, wielkości związane z rozmiarami w przestrzeni prostej (np. $\langle R \rangle$ i σ) są wyrażone w Å. Dysponując szerokościami $FW\frac{1}{5}M$ i $FW\frac{4}{5}M$ w stopniach skali 2θ , można otrzymać ich wersje w skali wektora rozpraszania podstawiając każdą z tych szerokości do wzoru (3.86) w miejsce $FWxM_{2\theta}$.

¹⁷czyli kątową odległością między dwoma punktami dyfraktogramu. Mogą być one wzięte na dowolnej (x) wysokości linii, niekoniecznie w połowie (*Half*) wysokości, stąd litera x zamiast H w symbolu $FWHM$.

3.5.5.1 Funkcja Pearson VII w metodzie $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$

Metoda wyznaczania rozkładu wielkości ziaren na podstawie pomiaru dwóch szerokości linii dyfrakcyjnej w $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości (§3.5.5) jest tylko tak precyzyjna jak wspomniane pomiary szerokości. Precyzję tę można podnieść poprzez dopasowanie do mierzonej linii dyfrakcyjnej dowolnej krzywej dzwonowej o minimum dwóch parametrach szerokości, pod warunkiem, że jakość dopasowania nie budzi zastrzeżeń. Często obecna w programach fitujących jest krzywa Pearson VII o postaci:

$$P7(x, a_0, a_1, a_2, a_3) = \frac{a_0}{\left[1 + 4 \left(\frac{x-a_1}{a_2}\right)^2 (2^{1/a_3} - 1)\right]^{a_3}}, \quad (3.87)$$

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 (3.87) z $h = \frac{1}{5}$ oraz $h = \frac{4}{5}$ otrzymujemy równanie na szerokość krzywej Pearson VII w $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ jej wysokości:

$$\frac{1}{\left[1 + 4 \left(\frac{\Delta x}{a_2}\right)^2 (2^{1/a_3} - 1)\right]^{a_3}} = h \quad (3.88)$$

Interesujące nas rozwiązania wynoszą:

$$FW_{\frac{1}{5}}M = 2\Delta x = 2 \frac{a_2 \sqrt{-1 + 5^{1/a_3}}}{\sqrt{-4 + 2^{2+1/a_3}}} \quad (3.89)$$

$$FW_{\frac{4}{5}}M = 2\Delta x = 2 \frac{a_2 \sqrt{-1 + \left(\frac{5}{4}\right)^{1/a_3}}}{\sqrt{-4 + 2^{2+1/a_3}}} \quad (3.90)$$

Wyrażenia te są funkcją parametrów a_2 i a_3 , będących bezpośrednim wynikiem działania programów fitujących (np. PeakFit). Można wstawić je do wzorów (3.85) na rozkład wielkości ziaren, otrzymując prostą praktyczną metodę na jego ustalenie, rys. 2.11.

3.5.6 Metoda *Integral Breadth* (uogólniona)

Natężenie integralne i natężenie w maksimum to jedno z najłatwiejszych do zmierzenia parametrów piku. Znając wartości obu tych natężeń można ustalić średni rozmiar krystalitów.

Rysunek 2.4 oraz wyrażenia (3.63) i (3.74) wskazują, że szczególną własnością pików proszków polidispersyjnych jest zależność natężenia w ich maksimum od średniego rozmiaru ziarna $\langle R \rangle$ przy braku zależności od dyspersji rozmiarów σ . Skoro natężenie integralne pików proszków polidispersyjnych (wyrażenia (3.62) i (3.75)) dane w jednostkach elektronowych jest stałe i wynosi $\sqrt{2\pi}$, zaś natężenia w maksimum są dane wyrażeniami (3.63) i (3.74), można porównać doświadczalnie zmierzone natężenie integralne piku I_{int} i natężenie w maksimum piku I_{max} do

odpowiednich wyrażen teoretycznych:

$$\frac{I_{int}}{I_{max}} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\langle R \rangle}{1+D}},$$

skąd **średni rozmiar ziarna**:

$$\langle R \rangle = \frac{I_{max}}{I_{int}} \pi (1 + D), \quad (3.91)$$

gdzie I_{int} jest zmierzonym natężeniem integralnym pików, I_{max} jest natężeniem zmierzonym w maksimum pików, $\langle R \rangle$ jest rozmiarem *średnim* krystalitów danym w [Å], zaś D jest parametrem zależnym od kształtu krystalitu i kierunku krystalograficznego. Parametr D wynosi (rys. 2.6):

- $D = 1$ dla kryształów prostopadłościennych w kierunkach czołowych (np. $hkl = n00, 0n0, 00n$),
- $D = 1\frac{2}{3}$ dla kryształów zbliżonych kształtem do kuli (niezależnie od kierunku),
- $D = 2$ dla kryształów prostopadłościennych w kierunkach krawędziowych (np. $hkl = nn0, n0n, 0nn$),
- $D = 3$ dla kryształów prostopadłościennych w kierunkach wierzchołkowych (np. $hkl = nnn$).

W szczególnie użytecznym przypadku kryształów podobnych do kuli średni rozmiar ziarna wynosi:

$$\langle R \rangle = \frac{8\pi}{3} \frac{I_{max}}{I_{int}} \approx 8 \frac{I_{max}}{I_{int}}. \quad (3.92)$$

Warto zauważyć, że natężenie integralne I_{int} jest całką pików, czyli jego powierzchnią. W praktyce doświadczalnej mierzymy dyskretne natężenia w kolejnych kątach 2θ , a sumę tych dyskretnych natężeń I_{sum} także nazywa się *natężeniem integralnym* - mamy więc konflikt oznaczeń. Aby w przypadku dyskretnych natężeń otrzymać powierzchnię pików I_{int} , należy pomnożyć sumę natężeń wszystkich zmierzonych punktów pików I_{sum} przez krok¹⁸ licznika $\Delta 2\theta$ przeliczonego do jednostek wektora rozpraszania według (3.86):

$$I_{int} = \frac{4\pi^2}{\lambda} \frac{\cos(\theta)}{360^\circ} \cdot \Delta 2\theta \cdot I_{sum}, \quad (3.93)$$

$$I_{sum} = \sum_{i=1}^N I_i \quad (3.94)$$

gdzie I_i jest natężeniem i -tego z ogólnej liczby N zmierzonych punktów pików, zaś $\Delta 2\theta$ to długość pojedynczego kroku goniometru w skali 2θ . Na przykład, dla pików zmierzonych w zakresie od 20° do 21° skali 2θ z krokiem 0.01° mielibyśmy $N = 101$ punktów i $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$, oczywiście. Kąt θ jest (podzielonym przez 2) położeniem środka analizowanej linii w skali 2θ .

¹⁸Zakładamy, że krok jest stały, np. 0.1° . Dla zmiennego kroku $\Delta 2\theta$ należy każde natężenie z osobna wymnożyć przez odpowiadający mu zakres kąta i dodać tak otrzymane cząstkowe powierzchnie do siebie.

3.5.7 Prawo Porod’a dla proszków polidispersyjnych

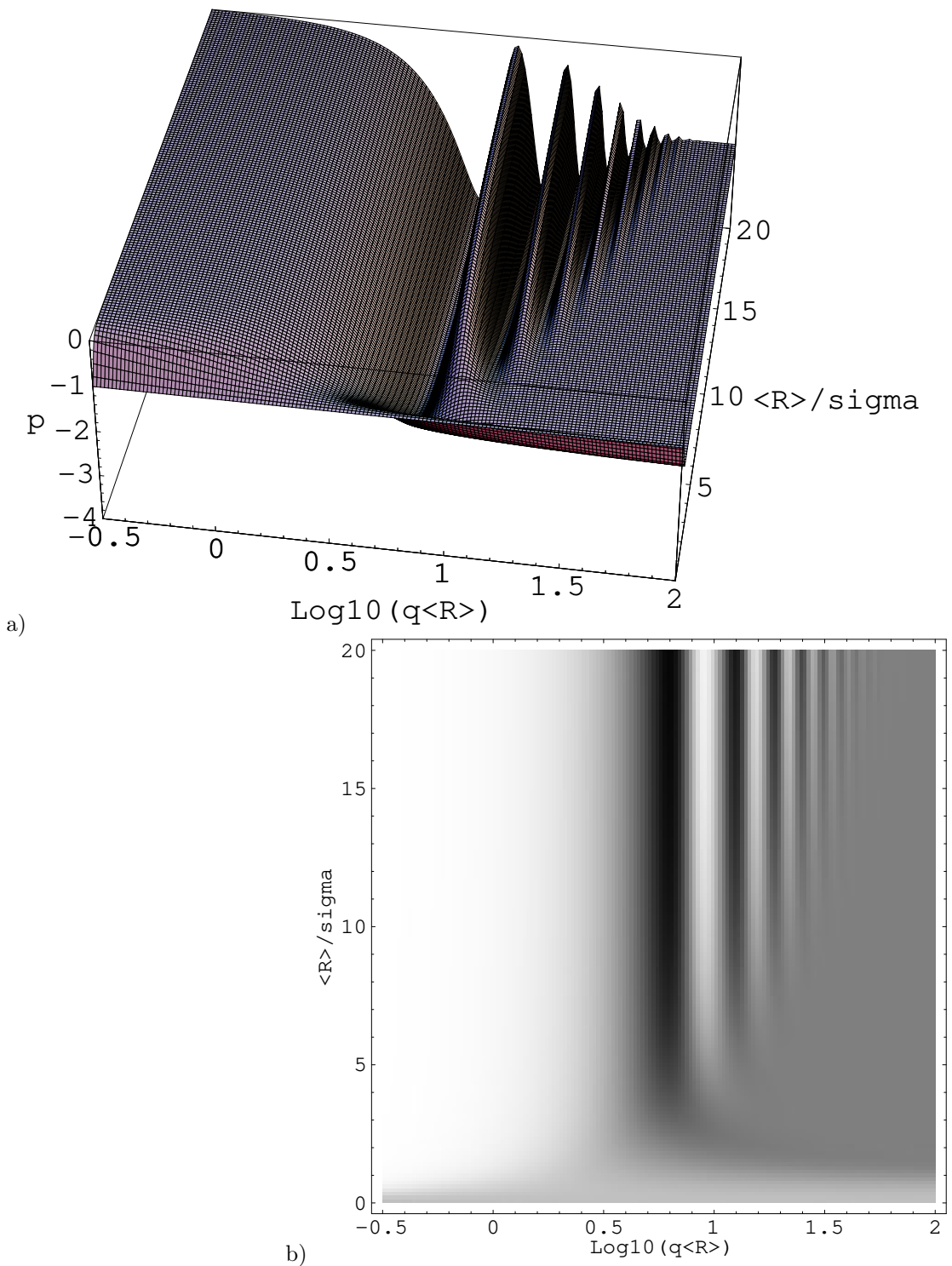
W §3.4.3 w przypadku proszków bez dyspersji rozmiarów stwierdziliśmy, że spełniają one prawo Porod’a, czyli w pewnych obszarach profil ich linii dyfrakcyjnych maleje jak q^{-4} . Znając analityczną postać wyrażenia (3.73) na profil linii dyfrakcyjnej proszku z rozkładem rozmiarów ziaren (GRAIN SIZE DISTRIBUTION, *GSD*) ustalimy jak zależy nachylenie profilu linii od szerokości tego rozkładu. 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 (3.44). Profil jego linii dyfrakcyjnej dany jest przez (3.73). Wyrażenie to umożliwia wyznaczenie nachylenia p krzywej dyfrakcyjnej dla proszku w funkcji parametru m (będącego miarą względnej szerokości *GSD*, por. §3.5.1):

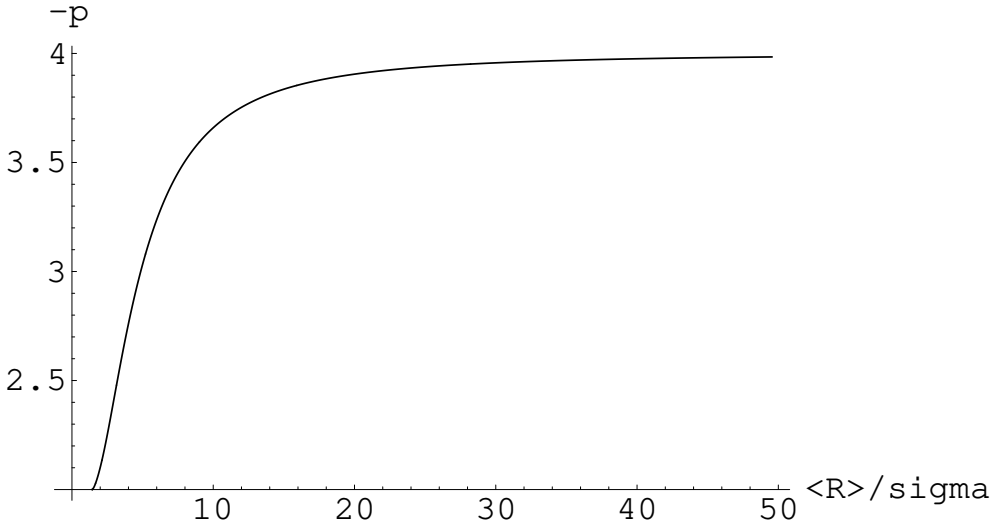
$$p(x, m) = -2\sqrt{1+x^2} \frac{(1+x^2)^{\frac{m}{2}} [(m-2)(m-1)x^2+4] + [(m^2+m-1)x^2-4] \cos(m \arctan x) - 4mx \sin(m \arctan x)}{(1+x^2)^{\frac{1+m}{2}} [(m-2)(m-1)x^2+2] - 2(1+x^2)^{\frac{3}{2}} \cos((m-2) \arctan x) - 2(m-2)x(1+x^2) \sin((m-1) \arctan x)}, \quad (3.95)$$

gdzie $x = qR_0$. Na rys. 3.14 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. 3.14b 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 Porod’a jest spełnione w przypadku rozkładu wykładniczo-potęgowego tylko dla dużych wartości $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$, czyli wąskich rozkładów, rys. 3.15. Proszki posiadające szerokie rozkłady mogą więc rozpraszać nawet jak $I \sim q^{-2}$.

Warto wspomnieć jeszcze o alternatywnej interpretacji nachylenia wysokokątowego odcinka krzywej *SAS*, wiążącej to nachylenie z wymiarem fraktalnym powierzchni rozpraszających drobin: $D_s = 6 - (-p)$ [17]. 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 powierzchni, skoro jego ścianę powierzchniową buduje niewiele atomów, zaś kryształy mają z natury powierzchnie atomowo gładkie. Nie ma sprzeczności między obiema interpretacjami.



Rysunek 3.14: (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 zbocze q^{-4} odpowiada $\text{Log}_{10}(q\langle R \rangle) = \text{Log}_{10}(2\pi) \approx 0.798$.



Rysunek 3.15: 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 Porod'a ($p = -4$), dla szerokich rozkładów (małe wartości $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$) nachylenia są mniejsze ($-p \in (2 \div 4)$).

3.5.8 Granice stosowalności metody Scherrera

W §3.4.2 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 $h = \frac{1}{2}$. O proszku zakładamy, że jego rozkład wielkości ziaren jest postaci (3.44). Dla uproszczenia równań posługiwać się będziemy profilem linii (3.73) 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 (3.73) z ułamkiem wysokości tej linii h (3.31) otrzymujemy:

$$LP_{GSD}(q; R_0, m) = h \frac{3(m+1)R_0}{4\sqrt{2\pi}}, \quad (3.96)$$

zaś rozwijając lewą stronę:

$$\begin{aligned} & \frac{(1 + q^2 R_0^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{\sqrt{2\pi} q^4 R_0^3 m(m-1)(m-2)} \cdot \\ & \left\{ 3(1 + q^2 R_0^2)^{\frac{m+1}{2}} (2 + q^2 R_0^2 (m-1)(m-2)) \right. \\ & \quad \left. - 6(1 + q^2 R_0^2)^{\frac{3}{2}} \cos[(m-2) \arctan q R_0] \right. \\ & \quad \left. - 6q R_0 (1 + q^2 R_0^2) (m-2) \sin[(m-1) \arctan q R_0] \right\} = h \frac{3(m+1)R_0}{4\sqrt{2\pi}}. \end{aligned} \quad (3.97)$$

Po przeniesieniu prawej strony równania ze zmienionym znakiem na lewą, sprowadzeniu do wspólnego mianownika i przegrupowaniu wyrazów dostajemy:

$$\begin{aligned} & \frac{(1 + q^2 R_0^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{q^4 R_0^4 (m+1)m(m-1)(m-2)} \cdot \\ & \left\{ (1 + q^2 R_0^2)^{\frac{m+1}{2}} [8 - q^2 R_0^2 (h q^2 R_0^2 m(m+1) - 4) (m-1)(m-2)] \right. \\ & \quad - 8 (1 + q^2 R_0^2)^{\frac{3}{2}} \cos [(m-2) \arctan q R_0] \\ & \quad \left. - 8 q R_0 (1 + q^2 R_0^2) (m-2) \sin [(m-1) \arctan q R_0] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3.98)$$

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

$$\begin{aligned} & \frac{(1 + x^2)^{-\frac{m+1}{2}}}{x^4 (m+1)m(m-1)(m-2)} \cdot \\ & \left\{ (1 + x^2)^{\frac{m+1}{2}} [8 - x^2 (h x^2 m(m+1) - 4) (m-1)(m-2)] \right. \\ & \quad - 8 (1 + x^2)^{\frac{3}{2}} \cos [(m-2) \arctan x] \\ & \quad \left. - 8 x (1 + x^2) (m-2) \sin [(m-1) \arctan x] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3.99)$$

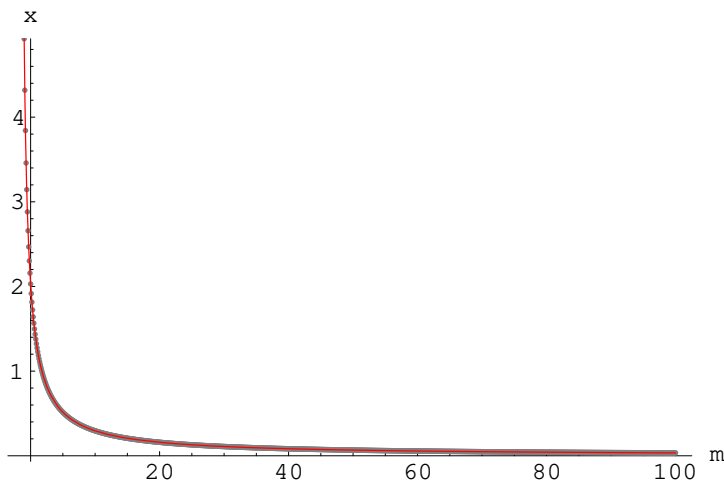
Po zaniedbaniu mianownika i pierwszego członu $(1 + x^2)^{-\frac{m+1}{2}}$, który zawsze jest różny od zera mamy:

$$\begin{aligned} & (1 + x^2)^{\frac{m+1}{2}} [8 - x^2 (h x^2 m(m+1) - 4) (m-1)(m-2)] \\ & \quad - 8 (1 + x^2)^{\frac{3}{2}} \cos [(m-2) \arctan x] \\ & \quad - 8 x (1 + x^2) (m-2) \sin [(m-1) \arctan x] = 0 \end{aligned} \quad (3.100)$$

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. 3.16 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 parametru. Do tak wykreślonej krzywej można następnie dopasować arbitralnie wybraną funkcję elementarną i traktować ją dalej jako przybliżenie nieznanej analitycznie funkcji $x(m)$. Linia ciągła na rys. 3.16 to dopasowanie funkcji *cotangens* do ciągu rozwiązań równania (3.100):

$$x_{h=0.5}(m) \cong 0.000585 + 0.004636 \cdot \text{ctg}(0.002288 + 0.00135 \cdot m) \quad (3.101)$$

Z rys. 3.16 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



Rysunek 3.16: Numeryczne rozwiązania równania przestępnego (3.100) 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: $x_{h=0.5}(m) = 0.000585 + 0.004636 \cdot \text{ctg}(0.002288 + 0.00135m)$.

poprzednio podstawiliśmy $x = qR_0$ i dysponując zależnością $x(m)$ można napisać:

$$q = \frac{x(m)}{R_0}, \quad (3.102)$$

co nie jest jeszcze równaniem Scherrera, gdyż w mianowniku zamiast *średniego* rozmiaru ziarna jest wielkość R_0 . Aby otrzymać równanie Scherrera należy pomnożyć (3.102) obustronnie przez 2, gdyż dopiero $FWHM = 2q$ jest szerokością połówkową profilu linii:

$$FWHM = 2 \frac{\langle R \rangle}{2\pi} \frac{x(m)}{R_0} \frac{2\pi}{\langle R \rangle} = K \frac{2\pi}{\langle R \rangle}, \quad (3.103)$$

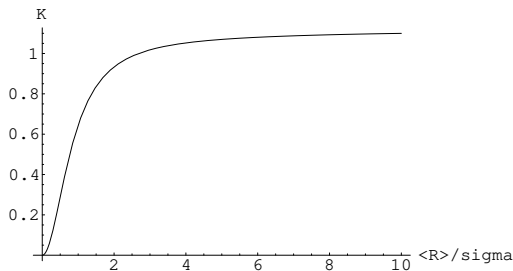
gdzie:

$$K = 2 \frac{\langle R \rangle}{2\pi} \frac{x(m)}{R_0}. \quad (3.104)$$

Wyrażenie (3.103) ma postać równania Scherrera, ale z (3.104), (3.49) oraz (3.50) wynika, że stała Scherrera wynosi:

$$K = K(m) = \frac{\langle R \rangle}{\pi} \frac{x(m)}{R_0} \frac{1}{\langle R \rangle} = \frac{\langle R \rangle}{\pi} \frac{x(m)}{\sigma^2} \frac{\langle R \rangle}{\sigma^2} = \frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} \frac{x(m)}{\pi} = \frac{(m+1)x(m)}{\pi}, \quad (3.105)$$

czyli, że stała Scherrera dla proszków z niezerową dyspersją rozkładu wielkości ziaren (3.44) jest funkcją parametrów tego rozkładu, a więc nie jest to, *par excellence*, stała.



Rysunek 3.17: 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 $\langle R \rangle = \text{const}$).

Dla omawianego rozkładu wielkości ziaren zależność $K(m)$ ma następującą postać:

$$K(m) = \frac{(m+1)}{\pi} 0.000585 + 0.004636 \cdot \text{ctg}(0.002288 + 0.00135 \cdot m), \quad (3.106)$$

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

$$\begin{aligned} FWHM(\langle R \rangle, \sigma) = \Delta q &= K \frac{2\pi}{\langle R \rangle} \\ &= \frac{2(m+1)}{\langle R \rangle} 0.000585 \\ &\quad + 0.004636 \cdot \text{ctg}(0.002288 + 0.00135m) \\ &= \frac{2 \langle R \rangle}{\sigma^2} 0.000585 \\ &\quad + 0.004636 \cdot \text{ctg} \left(0.002288 + 0.00135 \left(\frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1 \right) \right) \end{aligned} \quad (3.107)$$

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

$$\frac{\langle R \rangle}{\sigma} = \sqrt{m+1}, \quad (3.108)$$

można przedstawić wartości K w zależności od tego parametru, czyli funkcję $K(\frac{\langle R \rangle}{\sigma})$, co pokazano na rys. 3.17. 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 innych 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. 3.17 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 stałej¹⁹ Scherrera. Stosunek ten jest dla materiałów tego samego pochodzenia zawsze podobny (por. §5.3), 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 monodispersyjnych (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 szukamy²⁰. 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 najprostszą i niezwykle elegancką. Z przedstawionych przykładów wynika jednak, że w zastosowaniach bardziej wymagających potrzebne są raczej metody znalezienia rozrzutu wielkości ziaren.

3.5.9 Granice stosowalności metody Warren’a-Averbach’a

W badaniach mikrostruktury proszków krystalicznych standardem oznaczania rozmiaru i rozkładu wielkości krystalitów²¹ jest metoda Warren’a-Averbach’a (W-A). W oparciu o twierdzenie mówiące, że *profil linii dyfrakcyjnej jest transformatą furierowską dystrybucji kształtu krystalitu*, można powiedzieć, że metoda W-A jest w istocie analizą dystrybucji kształtu kryształu. W niniejszym paragrafie przedyskutowano wielkości otrzymywane metodą W-A dla proszków polidispersyjnych w świetle informacji podanych wcześniej.

Dyskusję metody Warren’a-Averbach’a rozpoczniemy od krótkiego przypomnienia jej istoty.

3.5.9.1 Oryginalna teoria

W 1950 roku Warren i Averbach przedstawili metodę wyznaczania średniego rozmiaru krystalitów oraz rozkładu ich wielkości na podstawie kształtu maksimów dyfrakcyjnych [3]. Istota tej metody jest następująca: wybrane maksimum dyfrakcyjne typu (00*l*), po niezbędnych korektach

¹⁹Jakkolwiek dziwnie by to nie zabrzmiało.

²⁰Średni rozmiar ziarna jest jednym z parametrów rozkładu wielkości ziaren.

²¹Metoda Warren’a-Averbach’a umożliwia również badanie naprężeń sieci krystalicznej na podstawie asymetrii linii dyfrakcyjnej. Część naprężeniowa tej teorii nie będzie tutaj dyskutowana.

(odjęcie tła, korekty na poszerzenie instrumentalne, itp.) rozwija się w szereg cosinusów w zakresie obejmującym oba jego ramiona do miejsc, gdzie natężenie znika, rys. 3.18. Początek układu współrzędnych oraz wierzchołek maksimum umieszcza się w środku tego zakresu (rys. 3.18b). Współczynniki rozwinięcia A_n dane są przez:

$$A_n = \frac{1}{2N+1} \sum_{k=-N}^N I_k \cos\left(\frac{2\pi kn}{2N+1}\right), \quad (3.109)$$

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

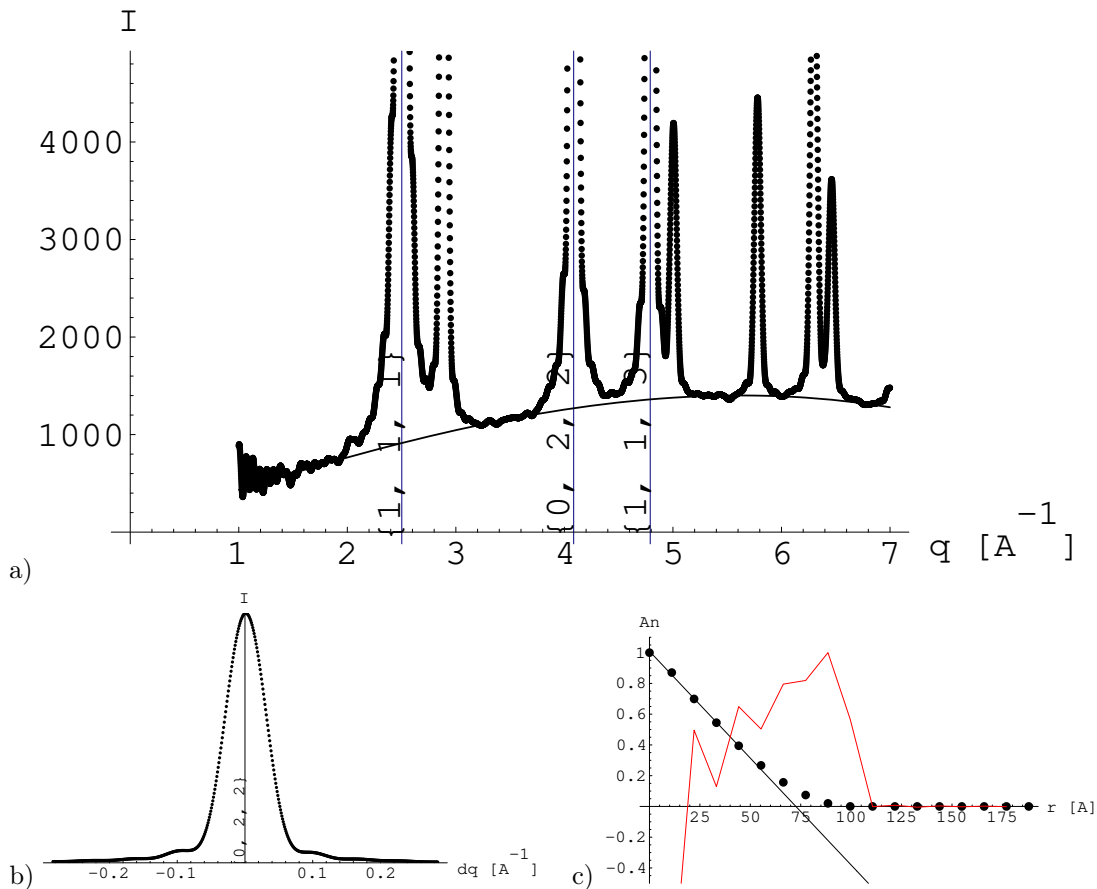
gdzie I_k jest ciągiem $2N+1$ punktów pomiarowych tworzących badany refleks w funkcji wektora rozpraszania q (I_0 jest natężeniem w maksimum linii, rys. 3.18b); Δq jest całkowitą szerokością analizowanego refleksu; $n \cdot \Delta r$ określa odległość w przestrzeni prostej odpowiadającą współczynnikiowi A_n . Otrzymane z rozwinięcia (3.109) wartości współczynników A_n układają się na szybko malejącej krzywej (rys. 3.18c). Według [18] 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. 3.19a) 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:

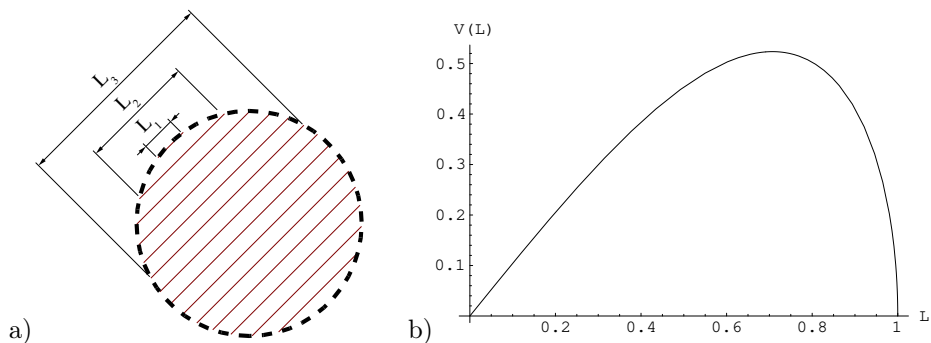
$$-\frac{d^2 A_n}{dn^2} \simeq CLD(L), \quad (3.110)$$

Rozkład wyraża więc *ułamek objętości* kryształu przypadający na kolumny o różnych długościach, a nie *liczbę* kolumn (rys. 3.19b). Według [8, str.273-275] metodę Warren’a-Averbach’a 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. 3.18 przedstawiono przykład analizy Warren’a-Averbach’a 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. 3.19b i takiego samego rozkładu otrzymanego metodą W-A z analizy dyfraktogramu obliczonego *ab initio* (rys. 3.18c, czerwona łamana linia) widać, że mają one



Rysunek 3.18: Analiza wielkości kryształitów metodą Warren’a-Averbach’a. a) Obliczony *ab initio* dyfraktogram (ziarno SiC o średnicy $100\text{\AA}$ bez dyspersji rozmiaru). b) Skorygowany profil linii dyfrakcyjnej $\text{SiC}(022)$ przedstawiony w funkcji odległości od środka linii, dq . c) Współczynniki szeregu cosinusów, A_n (kropkowana krzywa), powstałego z rozwinięcia profilu (b) noszą dwie informacje: średnią długość kolumny w kryształach (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 3.19: (a) Wielkością wyznaczaną w metodzie Warren’a-Averbach’a jest średnia (ważona) długość kolumn $\langle L \rangle$ komórek elementarnych w kryształach. (b) Ułamek objętości zajmowany przez kolumny o długości L w kryształach kulistych o jednostkowej średnicy.

zbliżony charakter. Wyliczona z analizy W-A średnia długość kolumny w krystalicie $\langle L \rangle$ dla testowego dyfraktogramu (rys. 3.18) wynosi 72.6 Å. Nie jest to rozmiar 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 krystalitu 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:

$$\langle L \rangle = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{R}{2}\right)^3}{\pi \left(\frac{R}{2}\right)^2} = \frac{4}{3} \frac{R}{2} = \frac{2}{3}R, \quad (3.111)$$

skąd rozmiar ziarna:

$$R = \frac{3}{2} \langle L \rangle \quad (3.112)$$

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 0.01 Å^{-1} , wynik obarczony jest 10% błędem. Powstaje pytanie, czy rozmiar krystalitu 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 3.

3.5.9.2 Interpretacja otrzymywanych wielkości

Wiedząc z rozdziału 3, że profil proszkowej linii dyfrakcyjnej jest transformatą furierowską dystrybucji kształtu rozpraszającego kryształu łatwo zauważyć, że analiza danych dyfrakcyjnych metodą Warren'a-Averbach'a, 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. 3.18c i 3.9d). 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. 3.18c) i, według [18], 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. §3.4.2), można użyć jawnej postaci dystrybucji kształtu kuli $SD(r; R)$ danej wzorem (3.35) i zapisać współczynnik kierunkowy prostej ekstrapolującej średnią długość kolumn w metodzie Warren'a-Averbach'a jako:

$$a = \left. \frac{d}{dr} SD(r; R) \right|_{r=0} = \left. \frac{d}{dr} \frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3} \right|_{r=0} = \left. \frac{3(r^2 - R^2)}{2R^3} \right|_{r=0} = -\frac{3}{2R}, \quad (3.113)$$

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

$$f(r) = -\frac{3}{2R}r + 1, \quad (3.114)$$

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

$$\langle L \rangle = -\frac{1}{a} = \frac{2}{3}R \quad (3.115)$$

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 monodispersyjnego istnieje liniowa relacja pomiędzy rozmiarem ziarna a długością kolumny komórek elementarnych wyznaczaną metodą Warren'a-Averbach'a, co stanowi podstawę jej działania. Sprawdźmy teraz postać tej samej relacji dla proszków złożonych z kulistych ziaren z rozrzutem rozmiarów. Procedury Warren'a-Averbach'a użyjemy w odniesieniu do dystrybucji kształtu uśrednionej po rozmiarach wszystkich kryształitów w proszku $\langle SD \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= -\frac{1}{a} = -\frac{1}{\left. \frac{d}{dr} \langle SD \rangle \right|_{r=0}} = -\frac{1}{\left. \frac{d}{dr} \int_0^\infty GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) \cdot SD(r; R) dR \right|_{r=0}} \\ &= -\frac{1}{\int_0^\infty GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) \cdot \left. \frac{d}{dr} SD(r; R) \right|_{r=0} dR} \end{aligned} \quad (3.116)$$

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:

$$\langle L \rangle = \frac{1}{A \cdot \int_0^\infty GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) \cdot R^{-1} dR} = \frac{1}{A \cdot \langle R^{-1} \rangle} \quad (3.117)$$

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 szczególnych przypadkach, np. o ile zachowana jest równość:

$$\frac{1}{\langle R^{-1} \rangle} = \langle R \rangle \quad (3.118)$$

$$\frac{1}{\int_0^\infty GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) \cdot R^{-1} dR} = \int_0^\infty GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) \cdot R dR \quad (3.119)$$

Jest to prawda, np. gdy:

$$GSD(R; \langle R \rangle, \sigma) = \delta(R - \langle R \rangle) \Rightarrow \sigma = 0, \quad (3.120)$$

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, w ogólności, **metoda Warren'a-Averbach'a działa poprawnie pod warunkiem braku rozrzutu wielkości kryształitów** 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 Warren'a-Averbach'a, scałkujemy dystrybucję kształtu kuli (3.29) z wykładniczo-potęgowym rozkładem wielkości ziaren (3.44) i znajdziemy pochodną tej całki dla r bliskich zera. Całka wynosi:

$$\begin{aligned} \langle SD \rangle (r \approx 0; R_0, m) &= \int_0^\infty \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)} R^m e_0^{-R/R_0} \cdot \frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3} dR \\ &= 1 + \frac{r^3 \Gamma(m-2) - 3r R_0^2 \Gamma(m)}{2R_0^3 \Gamma(m+1)}, \end{aligned} \quad (3.121)$$

gdzie m i R_0 są parametrami wykładniczo-potęgowego rozkładu wielkości ziaren, zaś Γ jest funkcją gamma Euler'a. 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:

$$a = \frac{d}{dr} \langle SD \rangle (r \approx 0, R_0, m) \Big|_{r=0} = \frac{3(r^2 \Gamma(m-2) - R_0^2 \Gamma(m))}{2R_0^3 \Gamma(m+1)} \Big|_{r=0} = -\frac{3}{2mR_0}, \quad (3.122)$$

skąd średnia długość kolumny wyznaczanej z analizy W-A jest, po podstawieniu (3.49) i (3.50):

$$\langle L \rangle = -\frac{1}{a} = \frac{2mR_0}{3} = \frac{2}{3} \frac{\langle R \rangle^2 - \sigma^2}{\langle R \rangle}, \quad (3.123)$$

Średni rozmiar ziarna wynosi:

$$\langle R \rangle = \frac{3}{2} \langle L \rangle \left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{4}{9} \frac{\sigma^2}{\langle L \rangle^2}} \right) \quad (3.124)$$

Wyrażenie pod pierwiastkiem można rozwinąć w szereg względem $\frac{\sigma}{\langle L \rangle}$ wokół zera i zaniedbać wyższe wyrazy:

$$\langle R \rangle \approx \frac{3}{2} \langle L \rangle \left[1 + \left(\frac{2}{3} \frac{\sigma}{\langle L \rangle} \right)^2 \right] \quad (3.125)$$

Korzystając dla $\langle L \rangle$ z przybliżenia monodispersyjnego (3.112) i pamiętając, że współczynnik zmienności $\hat{c}$ rozkładu jest $\hat{c} = \frac{\sigma}{\langle R \rangle}$, można powyższe zapisać jako:

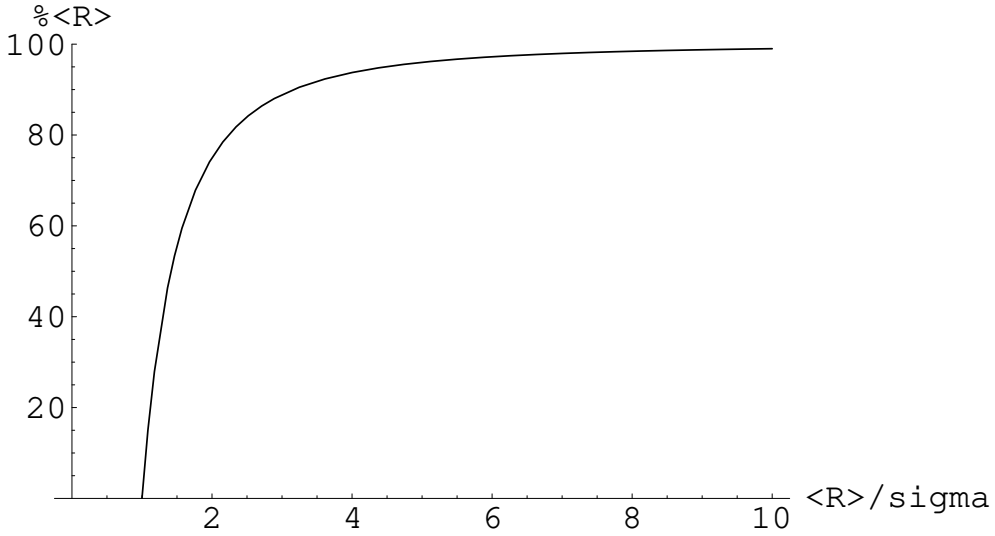
$$\langle R \rangle \approx \frac{3}{2} \langle L \rangle \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\langle R \rangle} \right)^2 \right] \approx \frac{3}{2} \langle L \rangle [1 + \hat{c}^2] \quad (3.126)$$

Procentowy błąd metody stanowi wyraz dodany do jedności pod nawiasem kwadratowym:

$$\langle R \rangle_{Err\%} \approx 100\% \cdot \left(\frac{\sigma}{\langle R \rangle} \right)^2 = 100\% \cdot \hat{c}^2 \quad (3.127)$$

Jak widać średnia długość kolumny (3.123) 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 (3.123) redukuje się do postaci odpowiadającej proszkowi bez dyspersji rozmiarów ziaren (3.115). Oznacza to, że **metoda Warren’a-Averbach’a poprawnie funkcjonuje dla proszków z nieznaczną dyspersją rozmiarów**, co pokazano na rys. 3.20. W praktyce doświadczalnej mamy często do czynienia ze znacznymi dyspersjami. Rozrzut wielkości ziaren zawsze obecny w rzeczywistych proszkach może być przyczyną istotnych 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 Dys-trybucja kształtu odpowiadająca uśrednionemu ziarnu w proszku o log-normalnym rozkładzie



Rysunek 3.20: Średni rozmiar ziarna otrzymywany metodą Warren'a-Averbach'a (podany tu jako procent rzeczywistego rozmiaru ziarna, $\% \langle R \rangle$) 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 .

wielkości ziaren dla r bliskich zera wynosi:

$$\begin{aligned} \langle SD \rangle (r \approx 0; R_{ln}, \sigma_{ln}) &= \int_0^{\infty} \frac{1}{\sigma_{ln} R \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{(\ln(R) - R_{ln})^2}{2\sigma_{ln}^2} \right) \cdot \frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3} dR \\ &= \frac{2e^{3R_{ln}} - 3e^{2R_{ln} + \frac{\sigma_{ln}^2}{2}} r + e^{\frac{9\sigma_{ln}^2}{2}} r^3}{2e^{3R_{ln}}}, \end{aligned} \quad (3.128)$$

gdzie R_{ln} jest medianą zaś σ_{ln} dyspersją rozkładu normalnego zmiennej $\log(R)$. Pochodna tej dystrybucji, wzięta w zerze i stanowiąca współczynnik kierunkowy dla ekstrapolacji w metodzie Warren'a-Averbach'a jest:

$$a = \left. \frac{d}{dr} \langle SD \rangle (r \approx 0, R_{ln}, \sigma_{ln}) \right|_{r=0} = \left. \frac{d}{dr} \frac{2e^{3R_{ln}} - 3e^{2R_{ln} + \frac{\sigma_{ln}^2}{2}} r + e^{\frac{9\sigma_{ln}^2}{2}} r^3}{2e^{3R_{ln}}} \right|_{r=0} = -\frac{3}{2e^{R_{ln} - \frac{\sigma_{ln}^2}{2}}}, \quad (3.129)$$

zatem średnia długość kolumny (por. (4.6)):

$$\langle L \rangle = -\frac{1}{a} = \frac{2}{3} e^{R_{ln} - \frac{\sigma_{ln}^2}{2}} = \frac{2}{3} e^{R_{ln} + \frac{\sigma_{ln}^2}{2} - \sigma_{ln}^2} = \frac{2}{3} \langle R \rangle e^{-\sigma_{ln}^2}, \quad (3.130)$$

zaś średni rozmiar ziarna:

$$\langle R \rangle = \frac{3}{2} \langle L \rangle e^{\sigma_{ln}^2} \quad (3.131)$$

Pamiętając, że współczynnik zmienności $\hat{c}$ rozkładu log-normalnego (4.9) jest $\hat{c} = \frac{\sigma}{\langle R \rangle} = \sqrt{e^{\sigma_{ln}^2} - 1}$, można powyższe przepisać jako:

$$\langle R \rangle = \frac{3}{2} \langle L \rangle \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\langle R \rangle} \right)^2 \right] = \frac{3}{2} \langle L \rangle [1 + \hat{c}^2], \quad (3.132)$$

skąd procentowy błąd metody wyjmiemy łatwo jako ów dodatek do jedynki pod nawiasem kwadratowym:

$$\langle R \rangle_{Err\%} = 100\% \cdot \left(\frac{\sigma}{\langle R \rangle} \right)^2 = 100\% \cdot \hat{c}^2 \quad (3.133)$$

Podobnie jak w przypadku rozkładu wykładniczo-potęgowego, otrzymywana z metody W-A średnia długość kolumny $\langle L \rangle$ jest nie tylko funkcją rozmiaru ale też i dyspersji rozmiarów ziaren, której *a priori* nie znamy. Wyznaczany zaś średni rozmiar ziarna $\langle R \rangle$ jest nie tylko liniową funkcją średniej długości kolumny $\langle L \rangle$ (czego oczekiwaliśmy) ale też kwadratową funkcją względnej szerokości $\hat{c}$ rozkładu wielkości ziaren (co jest niepożądane). W praktyce nietrudno spotkać proszki, w których $\hat{c} \approx 1$ (por. §5.2 oraz rys. 5.14) i błąd oznaczenia $\langle R \rangle$ osiąga sto procent. Tak więc **nie można precyzyjnie podać rozmiaru ziaren bez znajomości dyspersji, a więc bez wyznaczenia pełnego rozkładu ich wielkości** (por. [19]).

Rozkład wielkości ziaren w metodzie W-A W dość powszechnie panującej opinii metoda Warren’a-Averbach’a bezpośrednio wyznacza rozkład wielkości ziaren proszku jako drugą pochodną szeregu cosinusów A_n analizowanej linii dyfrakcyjnej [18, str.652]. Utożsamienie rozkładu długości kolumn komórek elementarnych (który metoda W-A rzeczywiście wyznacza) i rozkładu wielkości ziaren jest jednak nadinterpretacją, która pojawiła się w pracach nawiązujących do oryginalnej książki Warrena [8]. 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* ” [8, str.272].

W rzeczywistości przejście od rozkładu długości kolumn komórek elementarnych do rozkładu wielkości ziaren nie jest proste [20]. 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. §3.4.1). Dystrybucja kształtu ziaren charakteryzujących się stałością przekroju poprzecznego na całej swojej długości, czyli posiadających formę graniastoslupa (rys. 3.8) ma postać linii prostej załamanej w miejscu odpowiadającym długości ziarna (rys. 3.9a). 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 kierunkowi, w którym kryształ ma stały przekrój. W praktyce sytuację taką spotyka się w nielicznych materiałach o strukturze regularnej, np. $NaCl$.

3.6 Błędy pomiarowe

Oznaczenie stałej sieci polega na ustaleniu pozycji pików jakąś metodą, najczęściej fitowania jednej lub więcej linii jednocześnie. Fitowanie nie musi być jednoznaczne, a jego wynik jest estymatą mierzonej wartości. Estymatą o błędzie, na który wpływ ma wiele czynników, w tym szum. Spróbujemy tu podać oszacowanie błędu stałej sieci i rozmiaru ziarna *spowodowanego szumem*. Oszacowanie nie uwzględnia innych źródeł błędów, np. systematycznych błędów metod pomiarowych (por. §3.5.8, §3.5.9).

Założenie: dopasowanie profilu linii (albo pomiar jej szerokości) jest dobre, to znaczy dopasowany profil mieści się w zakresie szumu pomiarowego krzywej doświadczalnej (blisko chwilowej wartości średniej sygnału, nigdy nie wychodzi poza amplitudę szumu) w całym zakresie analizowanego pików.

3.6.1 Oszacowanie błędów pomiarowych stałej sieci

Weźmy dystrybucję kształtu kuli $SD(r, R)$ daną przez (3.29) oraz jej transformatę furierowską, czyli profil linii dyfrakcyjnej $LP(q, R)$ dany przez (3.35) i unormujmy profil do jedności w jego maksimum (nie chodzi o natężenie integralne) dzieląc go przez (3.36):

$$LP_{exp}(q, R) = I_{max} \frac{4\sqrt{2\pi}}{3R} \frac{3(2 + q^2 R^2 - 2\cos(qR) - 2qR\sin(qR))}{\sqrt{2\pi} q^4 R^3}$$

$$LP_{exp}(q, R) = 4I_{max} \frac{2 + (qR)^2 - 2\cos(qR) - 2qR\sin(qR)}{(qR)^4},$$

gdzie I_{max} jest natężeniem *zmierzonego* profilu w jego maksimum (nie chodzi o natężenie integralne). Znajdźmy drugą pochodną profilu linii, żeby potem ustalić jego punkty przegięcia:

$$\frac{d^2}{dq^2} LP(q, R) = \frac{8}{q^6 R^4} [20 + 3(qR)^2 + (-20 + 7(qR)^2) \cos(qR) + qR(-20 + (qR)^2) \sin(qR)]$$

Za chwilę będziemy ją przyrównywać do zera, więc zaniedbajmy mianownik (i tak nie może się zerować), a także stałe przed nawiasem kwadratowym:

$$20 + 3(qR)^2 + (-20 + 7(qR)^2) \cos(qR) + qR(-20 + (qR)^2) \sin(qR) = 0$$

Traktując qR jako pojedynczą zmienną, numerycznie łatwo ustalić, że miejsce zerowe drugiej pochodnej (punkt przegięcia) profilu wypada dla $qR = \pm 3.05105$. Obliczymy natężenie profilu w miejscu przegięcia. W tym celu w wyrażeniu na profil linii $LP(q, R)$ podstawiamy $qR = 3.05105$:

$$I_{flex} = LP(q, R) \Big|_{qR=3.05105} = 0.588488 I_{max}$$

Amplituda szumu w miejscu przegięcia profilu będzie odpowiednio (z rozkładu Bernoulli’ego):

$$\Delta I_{flex} = \sqrt{I_{flex}} = 0.767129 \sqrt{I_{max}}$$

Chcąc znaleźć nachylenie profilu w najbardziej stromym miejscu, czyli w punkcie przegięcia, musimy obliczyć wartość pochodnej tamże. Najpierw sama pochodna:

$$\frac{d}{dq} LP(q, R) = -16 I_{max} R \frac{\left[qR \cos\left(\frac{qR}{2}\right) - 2 \sin\left(\frac{qR}{2}\right) \right]^2}{(qR)^5}$$

Na koniec z podstawieniem $qR = 3.05105$ mamy:

$$\left. \frac{d}{dq} LP(q, R) \right|_{qR=3.05105} = 0.209334 I_{max} R$$

Niedokładność położenia linii znajdziemy z amplitudy szumu w punkcie przegięcia po podzieleniu go przez tangens kąta nachylenia profilu w tym miejscu, czyli przez pochodną profilu:

$$\Delta q = \frac{\Delta I_{flex}}{\frac{d}{dq} LP(q, R)} = \frac{0.767129 \sqrt{I_{max}}}{0.209334 I_{max} R} = \frac{3.66462}{\sqrt{I_{max}} R} \quad (3.134)$$

Niedokładność oznaczenia odległości międzypłaszczyznowych $d = \frac{2\pi}{q}$ będzie zatem:

$$\Delta d = \frac{\frac{2\pi}{q_o} - \frac{2\pi}{q_o + 2\Delta q}}{\frac{2\pi}{q_o + 2\Delta q}} = \frac{7.32924}{q_o R \sqrt{I_{max}}} = \frac{0.58324 \cdot \lambda}{\sin(\theta) R \sqrt{I_{max}}}, \quad (3.135)$$

gdzie q_o jest położeniem linii doświadczalnej w funkcji wektora rozpraszania. Ustalając promieniowanie Cu o długości fali $\lambda = 1.54056 \text{Å}$ mamy:

$$\Delta d_{Cu} \cong \frac{0.9}{\sin(\theta) R \sqrt{I_{max}}}, \quad (3.136)$$

Czyli im większe ziarno i kąt bragowski 2θ , tym mniejszy błąd oznaczenia stałej sieci. Z drugiej strony: w przypadku fotonów rentgenowskich, natężenie kolejnych linii I_{max} spada z kątem, co powiększa błąd Δd . Te dwie tendencje w przybliżeniu znoszą się. Ustalając jakiś wygodny kąt bragowski, np. $2\theta = 30^\circ$ (odpowiednie $q_o = \frac{4\pi \sin(15^\circ)}{1.54056 \text{Å}} = 2.1112 \text{Å}^{-1}$), błąd Δd można przybliżyć jako:

$$\Delta d_{2\theta=30^\circ Cu} \cong \frac{3.47}{\sqrt{I_{max}} R} \quad (3.137)$$

Na rys. 2.17a przedstawiono zależność wielkości błędu stałej sieci od rozmiaru ziarna i statystyki pomiaru analizowanego piku dyfrakcyjnego.

3.6.2 Oszacowanie błędów pomiaru rozmiaru ziarna

Korzystając ze wzoru (3.134):

$$\Delta q = \frac{3.66462}{\sqrt{I_{max}} R}$$

można oszacować niedokładność oznaczenia rozmiaru ziarna $R = \frac{2\pi}{FWHM}$ jako:

$$\Delta R = \frac{\frac{2\pi K}{FWHM} - \frac{2\pi K}{FWHM+2\Delta q}}{\frac{2\pi K}{FWHM+2\Delta q}} = \frac{1.16648}{\sqrt{I_{max}}}, \quad (3.138)$$

gdzie I_{max} jest liczbą zliczeń w maksimum analizowanego piku. Czyli: im większa liczba zliczeń (lepiej statystyka) tym mniejszy błąd oznaczenia jego rozmiaru.

Na rys. 2.17b przedstawiono zależność wielkości błędu rozmiaru krystalitów od statystyki pomiaru analizowanego piku dyfrakcyjnego i rozmiaru ziarna.

Rozdział 4

Metody numeryczne

Obliczenia numeryczne dyfrakcji są dość podobne do korzystania z teorii analitycznej, ale dają więcej “swobody manewru” tam, gdzie teoria wiąże nas swoimi założeniami (np. że ziarna mają być kuliste). Z wad: są bardziej pracochłonne i wymagają użycia pojęć, które w czasie wypro- wadzania teorii co prawda gdzieś się pojawiły, ale zaraz potem znikły wycałkowane w niebyt. W obliczeniach numerycznych, niestety, musimy tych pośrednich pojęć używać bezpośrednio i to ilościowo (komputery nie lubią “stałych proporcjonalnych do...” albo “małych drugiego rzędu”). Musi być konkretnie, dlatego pobieżnie wzmiankowane w poprzednich rozdziałach pojęcia muszą być opisane tutaj z bolesnymi szczegółami. W pierwszej części (§4.1) podano więcej informacji na temat:

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

Dwie pierwsze funkcje opisują statystykę odległości międzyatomowych i są nierzadko utożsa- miane. Najszerzej stosowana $RDF(r)$ oznacza średnią gęstość elektronową wokół wybranego 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. kryształitu) 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 w obliczeniach kluczowym pojęciem i stanowiąca matematyczny opis mikrostruktury nanokryształów mierzonej dyfrakcyjnie. W szczególnym przypadku obiektów o rozmiarach makroskopowych, np. dużych kryształitów, 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 krystalitów w obliczanych *ab initio* dyfraktogramach proszkowych.

W paragrafie 4.2, przy okazji prezentowania podstaw obliczeń *ab initio* dyfraktogramów proszkowych, dokonano przekształceń wzoru Debye’a. Pokazano, że jest on równoważny fu-rierowskiej transformacie funkcji korelacji par krystalitu. 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.

4.1 Definicje

4.1.1 Funkcja rozkładu radialnego, RDF

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):

$$RDF(r)dr = 4\pi r^2 \rho(r)dr, \quad (4.1)$$

gdzie $\rho(r)$ jest liczbą atomów w jednostce objętości w odległości r (od dowolnie wybranego atomu odniesienia). Funkcję rozkładu radialnego przedstawiono na rys. 4.1.

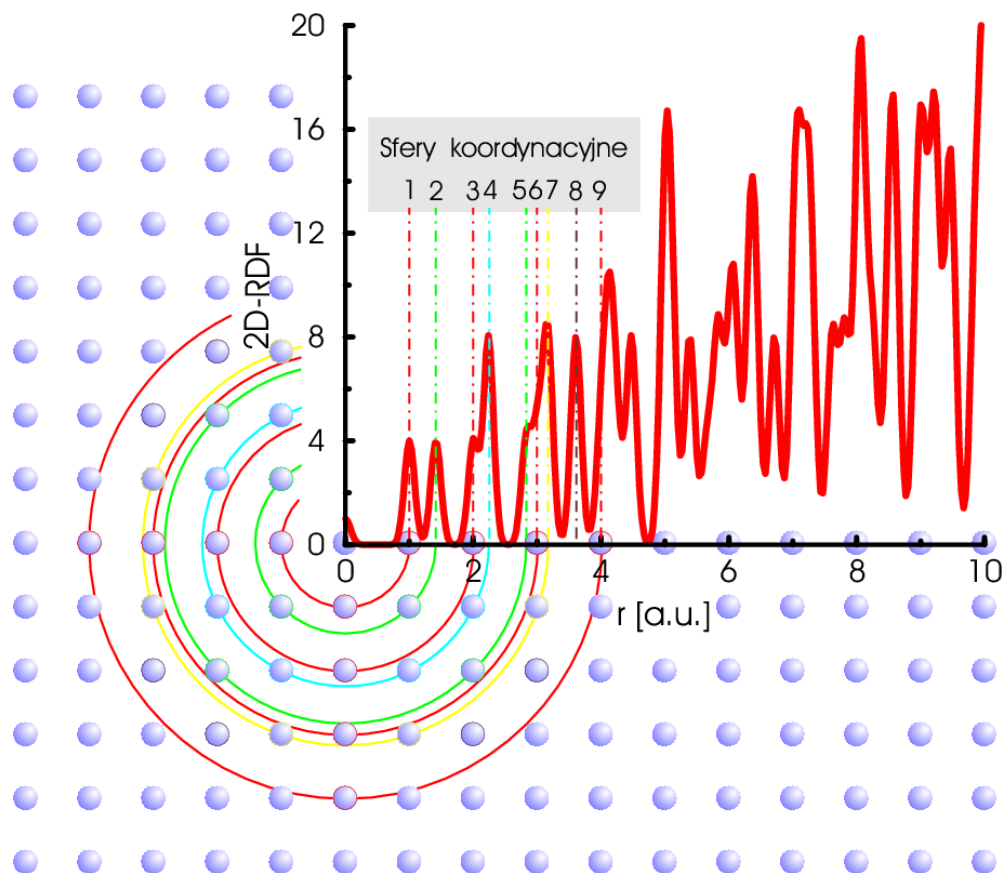
Fizyczne znaczenie $RDF(r)$ polega na opisie *średniego* otoczenia *dowolnego* atomu w rozważanej strukturze (np. krystalicznej). Funkcja rozkładu radialnego odnoszona do atomów rozumianych jako punkty w przestrzeni jest dyskretna. Jej nieskończenie wąskie maksima odpowiadają kolejnym odległościom międzyatomowym. W praktyce ruchy termiczne atomów powodują, że szerokość maksimów $RDF(r)$ jest skończona (rys. 4.1). Postać $RDF(r)$ zależy też od stopnia uporządkowania struktury: jest różna w kryształach, ciałach amorficznych i cieczach.

4.1.1.1 RDF kryształów

Periodyczny przestrzenny rozkład atomów w kryształach powoduje “gromadzenie się” atomów na stosunkowo nielicznych sferach, nazywanych sferami koordynacyjnymi (rys. 4.1). 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. 4.1).

Dzięki istnieniu w kryształach uporządkowania dalekiego zasięgu wyraźne maksima mierzonych 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 dyfrakcyjnych¹ powoduje, że dla bardzo dużych r (rzędu kilkudziesięciu sfer koordynacyjnych) odległość sąsiednich maksimów $RDF(r)$ staje się mniejsza

¹Z 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.



Rysunek 4.1: 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.

niż ich szerokość połówkowa i maksima te zlewają się. Ogranicza to użyteczność mierzonych 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 elementarna²⁾) 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:

$$RDF(r) = \sum_j RDF_j(r), \quad (4.2)$$

gdzie indeks j przebiega wszystkie atomy komórki elementarnej.

4.1.1.2 RDF 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 $RDF(r)$ stanowi często używane kryterium amorficzności (rys. 2.1) 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 [21]. 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.

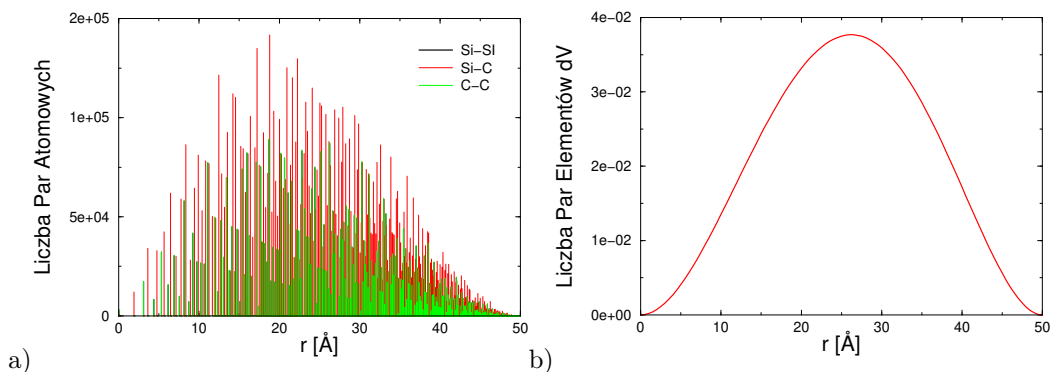
4.1.1.3 RDF a rozmiar kryształu

Postać FUNKCJI ROZKŁADU RADIALNEGO $RDF(r)$ z definicji nie zależy od wyboru początku układu współrzędnych, gdyż opisuje strukturę nieskończenie rozciągłą, 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 $RDF(r)$ rozumieć

²Co 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 4.2: 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).

będziemy 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*, $PCF(r)$).

4.1.2 Funkcja korelacji par, PCF

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 krystalitu. W praktyce jest to histogram odległości pomiędzy wszystkimi parami atomów w krystalicie [22]. 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. 4.2a) jest statystyką odległości pomiędzy atomami pojedynczego krystalitu. Dysponując FUNKCJĄ KORELACJI PAR atomów krystalitu, można obliczyć dyfraktogram proszku składającego się z takich, przypadkowo zorientowanych, krystalitów. Właśnie dyskretna postać funkcji $PCF(r)$, w zakresie małych r (odzwierciedlająca istnienie uporządkowania bliskiego zasięgu) i dużych r (uporządkowanie dalekiego zasięgu³), pociąga za sobą powstawanie maksimów interferencyjnych (tzw. refleksów bragowskich).
2. Ciągła FUNKCJA KORELACJI PAR (patrz rys. 4.2b) jest statystyką odległości pomiędzy wszystkimi elementami objętości dV należącymi do pojedynczego kawałka ciągłej materii. Znając tę funkcję np. dla aglomeratu zbudowanego z układu kilku-kilkudziesięciu ziaren

³Warunkiem dyskretności postaci $PCF(r)$ dla dużych r jest periodyczność sieci.

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.

4.1.2.1 PCF vs. 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. 4.3).

W układach ograniczonych przestrzennie funkcje $PCF(r)$ oraz $RDF(r)$ związane są zależnością, rys. 4.3:

$$PCF(r) = RDF(r) \cdot SD(r; R), \quad (4.3)$$

gdzie $SD(r; R)$ jest to DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU krystalitu o rozmiarze R . Funkcję tę omówimy dokładnie w następnym paragrafie.

4.1.3 Dystrybucja kształtu, SD

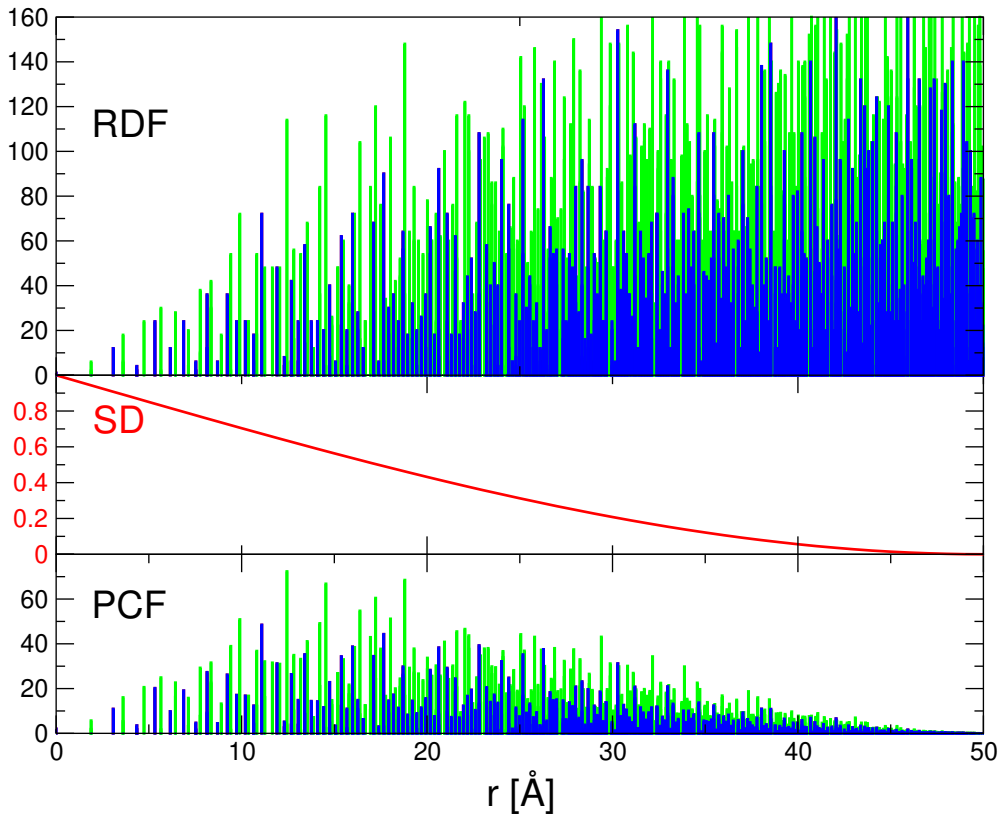
DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU (*Shape Distribution*, $SD(r; R)$) jest statystycznym opisem kształtu trójwymiarowej bryły. Opisuje ona kształt poprzez podanie rozkładu prawdopodobieństwa parametru, będącego funkcją współrzędnych losowo wybranych punktów należących do tej bryły [23], np.

- 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.

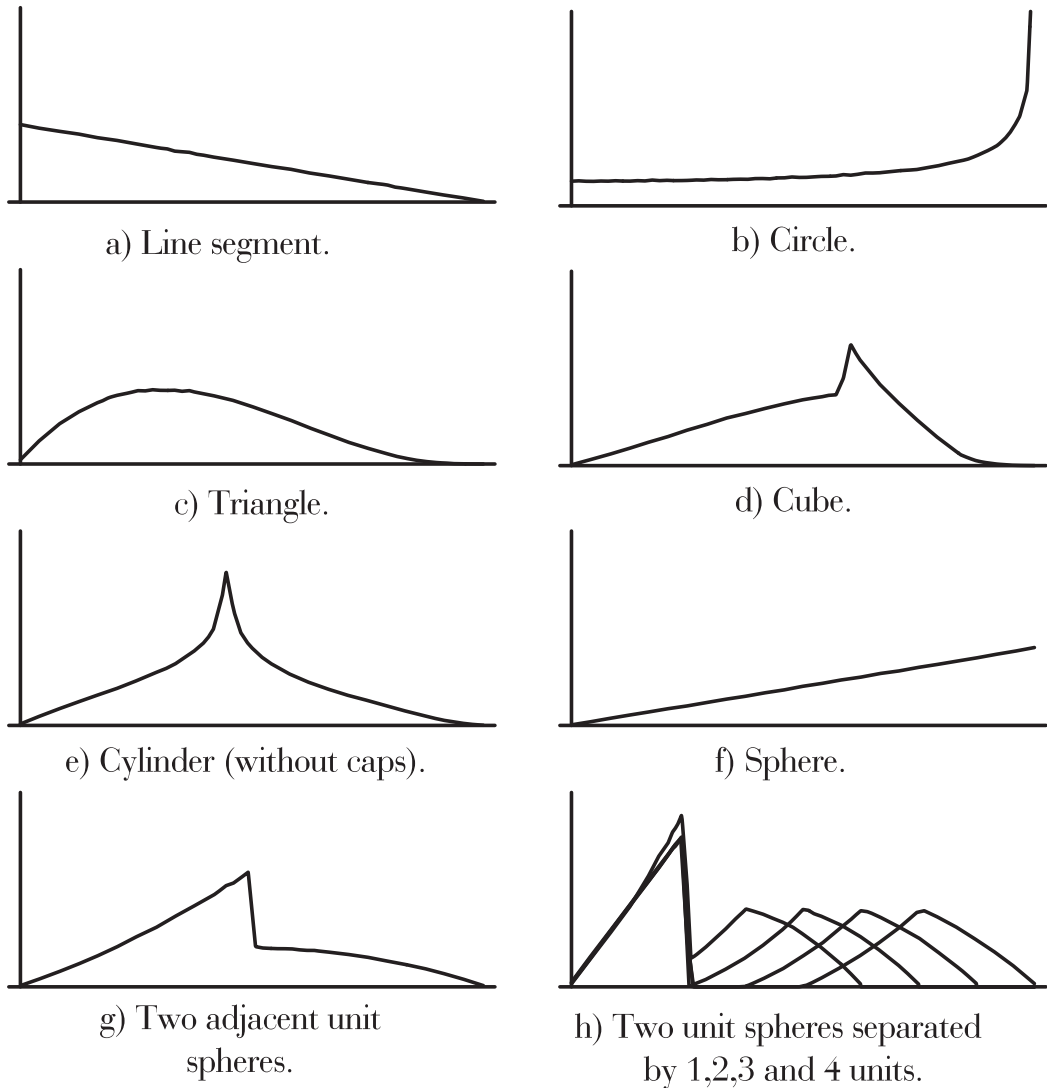
Dystrybucje kształtu mierzące prawdopodobieństwa odległości pomiędzy dwoma losowymi punktami powierzchni kilku prostych figur przedstawione są na rys. 4.4.

4.1.3.1 Dystrybucja kształtu a 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 (4.3). Przyczyna, dla której dokonujemy rozdzielenia funkcji korelacji par na te dwie składowe



Rysunek 4.3: **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.



Rysunek 4.4: 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. *Reprodukcja z pracy [23] "Matching 3D Models with Shape Distributions" (Shape Modeling International 2001) Thomasa Funkhouser'a za zgodą autora.*

$PCF(r) = SD(r; R) \cdot RDF(r)$ 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 kryształu zależy oczywiście od kształtu kryształu, a ten zazwyczaj nie jest dokładnie znany. Szczególnie w przypadku nanokryształów, ustalenie wyglądu ziarna metodami mikroskopowymi może być trudne. Zresztą nawet znajomość kształtu ziarna nie przesądza kształtu kryształu, gdyż często mamy do czynienia z ziarnami będącymi aglomeratami wielu kryształów. Z braku szczegółowych informacji o kształcie kryształu 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.

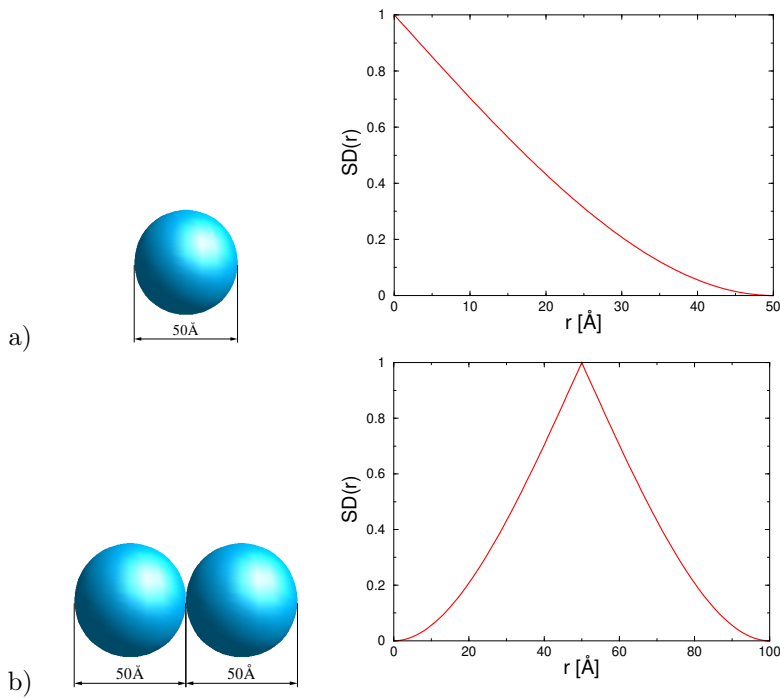
Ze względu na zakres zastosowań można wyróżnić dwie najważniejsze dystrybucje kształtu (patrz rys. 4.5):

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

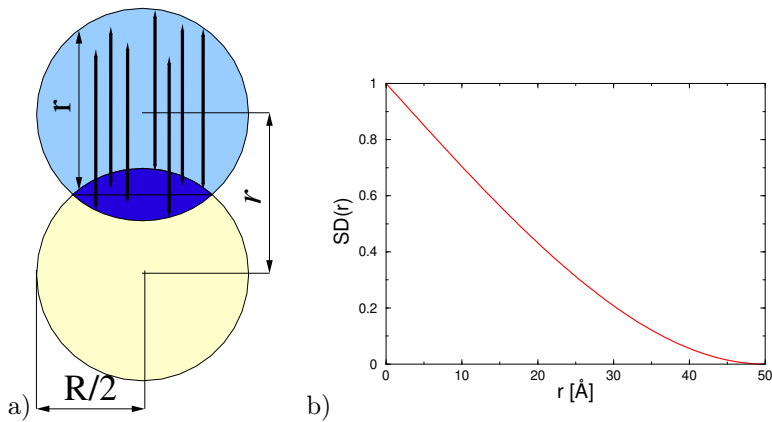
W dalszym ciągu pod pojęciem DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU rozumiana będzie pierwsza z tych dystrybucji.

4.1.3.2 Obliczanie DYSTRYBUCJI KSZTAŁTU

Wyobraźmy sobie w przestrzeni ziarno (okruch materii) o rozmiarze (średnicy) R . Oznaczmy przez $\vec{A}$ dowolny punkt w jego objętości. Następnie umieścimy 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. 4.6. Ponieważ $|r| = |\vec{B} - \vec{A}|$, więc $r = \pm |\vec{B} - \vec{A}|$, czyli $SD(r; R)$ jest parzysta (symetryczna względem osi OY).

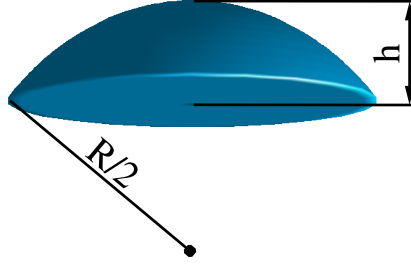


Rysunek 4.5: Dystrybucje kształtu dla: a) kuli o średnicy 50Å , b) dwóch sąsiadujących kul o średnicach 50Å



Rysunek 4.6: a) Metoda geometryczna obliczania dystrybucji kształtu dla kuli o rozmiarze (średnicy) $R = 50\text{Å}$ (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 oddległych o r . b) Dystrybucja kształtu dla kuli o średnicy 50Å (wzór 4.4)

Dystrybucję kształtu prostych figur geometrycznych można opisać wyrażeniem analitycznym. Dystrybucja kształtu $SD(r; R)$ kuli o rozmiarze⁴ (średnicy) R jest proporcjonalna do objętości części wspólnej dwóch kul o rozmiarze R , których środki są odległe od siebie o r (patrz rys. 4.6). Objętość odcinka kuli, czyli połowa części wspólnej dwóch kul o promieniu $\frac{R}{2}$ wynosi [24]:



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

Stąd, wyrażenie na dystrybucję kształtu dla kuli o rozmiarze (średnicy) R (rys. 4.6) wynosi:

$$SD(r; R) = \begin{cases} 0 & r < 0 \\ \frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3} & 0 \leq r \leq R \\ 0 & R < r \end{cases} \quad (4.4)$$

Dystrybucję kształtu obiektów niesferycznych mogą być obliczone metodami Monte Carlo [23]. W niniejszej pracy będziemy korzystać głównie z dystrybucji kształtu kuli.

4.1.4 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 nanome-

⁴Symbol R oznacza tutaj „rozmiar”. Rozmiarem kuli jest jej średnica. Dlatego R oznacza w odniesieniu do kuli średnicę, nie promień.

trowych jest to najczęściej rozkład log-normalny:

$$GSD(R; R_{ln}, \sigma_{ln}) = \frac{1}{\sigma_{ln} R \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{[\ln(R/R_{ln})]^2}{2\sigma_{ln}^2} \right), \quad (4.5)$$

gdzie R_{ln} jest wartością średnią zaś σ_{ln} dyspersją rozkładu normalnego zmiennej losowej $\log(R)$ (nie samego R)⁵ [25], rys. 4.7. Wartość oczekiwana rozkładu log-normalnego wynosi:

$$\langle R \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{\sigma_{ln} R \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{[\ln(R/R_{ln})]^2}{2\sigma_{ln}^2} \right) R dR = e^{R_{ln} + \frac{\sigma_{ln}^2}{2}}, \quad (4.6)$$

moment rzędu drugiego:

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{\sigma_{ln} R \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{[\ln(R/R_{ln})]^2}{2\sigma_{ln}^2} \right) R^2 dR = e^{2(R_{ln} + \sigma_{ln}^2)}, \quad (4.7)$$

zaś dyspersja⁶:

$$\sigma = \sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2} = \sqrt{e^{2(R_{ln} + \sigma_{ln}^2)} - e^{2R_{ln} + \sigma_{ln}^2}} \quad (4.8)$$

Wygodnym parametrem rozkładu jest tzw. *współczynnik zmienności* (*Coefficient of Variation*, CV , $\hat{c}$), będący miarą względnej szerokości rozkładu. Oblicza się go przez podzielenie dyspersji przez wartość oczekiwaną. Dla rozkładu log-normalnego wynosi on:

$$\hat{c} = \frac{\sigma}{\langle R \rangle} = \frac{\sqrt{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}}{\langle R \rangle} = \sqrt{\sigma_{ln}^2 - 1} \quad (4.9)$$

Powszechnie używa się modyfikacji rozkładu log-normalnego odwołującej się nie do R_{ln} (mediana rozkładu normalnego zmiennej $\log(R)$), lecz do *maksimum rozkładu log-normalnego*, R_{max} :

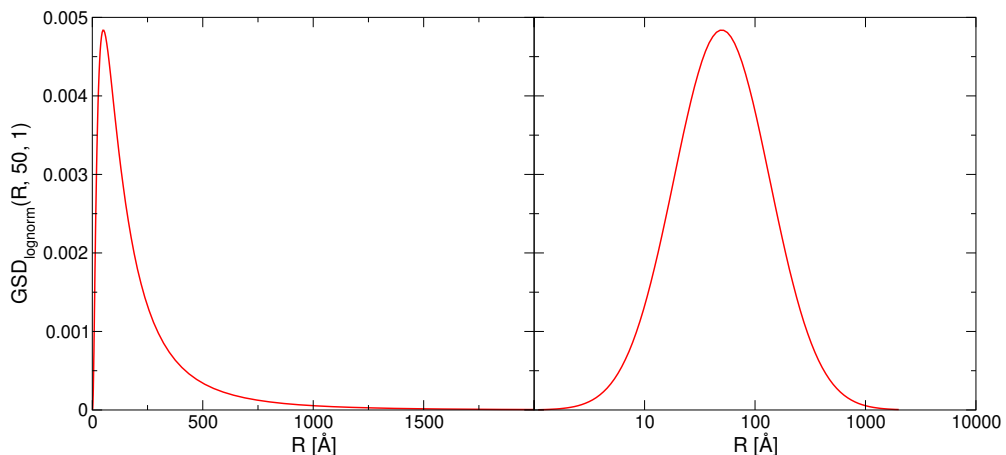
$$GSD(R; R_{max}, \sigma_{ln}) = \frac{1}{\sigma_{ln} R \sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{[\ln(R/R_{max}) - \sigma_{ln}^2]^2}{2\sigma_{ln}^2} \right) \quad (4.10)$$

W dalszym ciągu “rozkład log-normalny” będzie oznaczał jego wersję zmodyfikowaną (4.10), chyba, że zostanie wyraźnie zasygnalizowane użycie wersji podstawowej (4.5). Wielomodowy rozkład log-normalny $GSD_{mm}(R)$ jest sumą rozkładów jednomodowych:

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

⁵Indeks przy symbolu dyspersji σ_{ln} podkreśla, że odnosi się ona do rozkładu normalnego zmiennej $\log(R)$, w odróżnieniu do dyspersji σ rozkładu log-normalnego zmiennej R .

⁶Należy wyraźnie odróżnić zmienne tradycyjnie opisujące rozkład log-normalny (R_{ln} i σ_{ln}) 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 4.7: Przykład log-normalnego ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN o parametrach $(R_{max}, \sigma_{ln}) = (50, 1)$. 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.

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich modach rozkładu. Asymetryczność rozkładu log-normalnego (rys. 4.7) odzwierciedla niezerowe prawdopodobieństwo znalezienia w proszku ziaren dużo większych niż średnie (istnieje szansa na wykrywanie dużych kryształitów), przy ostrym ograniczeniu wielkości ziaren od dołu.

4.1.5 Funkcja korelacji warstw

Rozważmy zespół statystyczny składający się z dużej liczby N nieskończonych, kryształów o strukturze najgęstszego upakowania⁷ (patrz rys. 5.5). Umieścimy każdy z nich w osobnym, 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 nazwijmy⁸ A (tzn. znajdującą w pozycji A).
5. Niech jego odpowiednik w warstwie $z = 1$ będzie⁹ umieszczony w punkcie $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 1)$. War-

⁷W szczególności mogą to być politypowe struktury nieuporządkowane.

⁸Umawiamy się nazywać warstwy przesunięte o $(0, 0, z) \rightarrow A$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z) \rightarrow B$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z) \rightarrow C$.

⁹Skoro 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).

stwę 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:

$$S_{z=0} = A, S_{z=1} = B \quad (4.11)$$

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 prawdopodobieństwo¹⁰ tego, że z -ta warstwa kryształu będzie odpowiednio w pozycji A , B lub C :

$$LCF_{l,z} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta_{l,S_z^k}, \quad (4.12)$$

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

Dla poszczególnych warstw wyrażenie (4.12) przyjmuje następujące postacie:

$$LCF_{A,z} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta_{A,S_z^k} \quad (4.13)$$

$$LCF_{B,z} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta_{B,S_z^k} \quad (4.14)$$

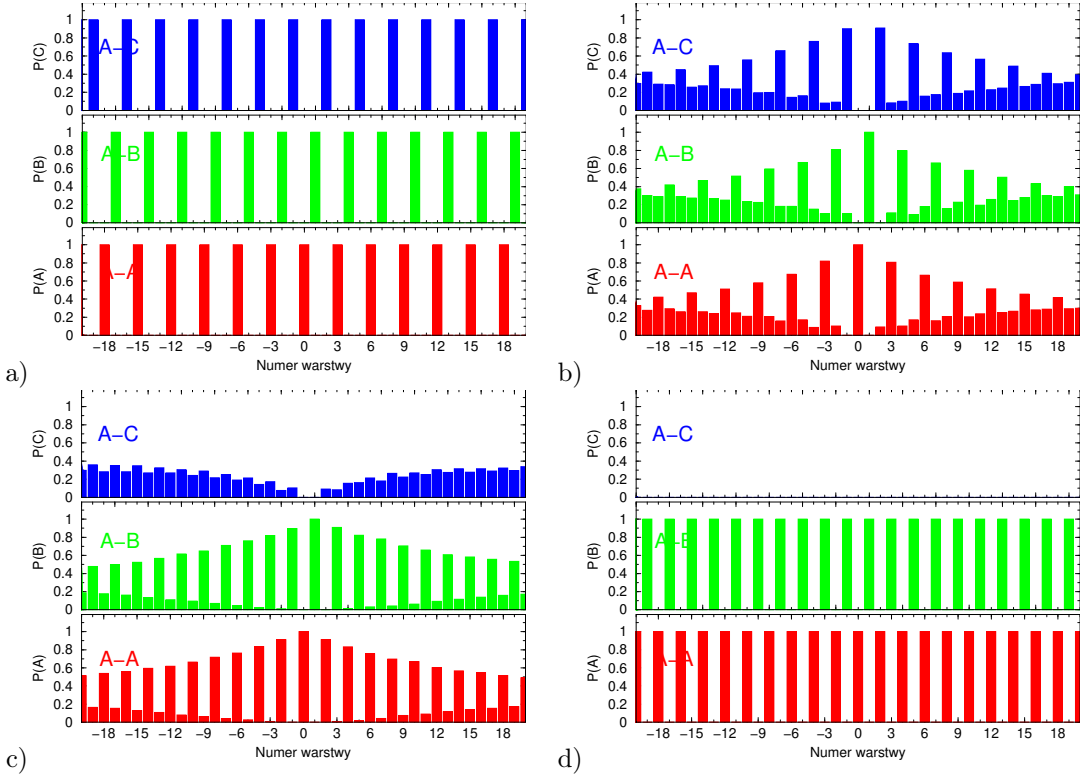
$$LCF_{C,z} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \delta_{C,S_z^k} \quad (4.15)$$

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.4.8. Dla struktur uporządkowanych (periodycznych w kierunku krystalograficznym c) LCF jest periodyczna i ma okres równy okresowi struktury. Dla struktur nieuporządkowanych LCF ¹¹ jest zbieżna do stałej wartości $\frac{1}{3}$ (rys.4.8b,c). W tym przypadku zbieżność jest słaba (osiągana jest dla $|z| \approx 20$). Dla struktur silnie nieuporządkowanych (gdzie parametr *hexagonalności* $P(h) \in (0.3 \div 0.7)$) LCF zbiega do $\frac{1}{3}$ bardzo szybko - już dla warstw $|z| < 5$ będących najbliższymi sąsiadami warstwy odniesienia $z = 0$.

¹⁰Ściśle 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 .

¹¹Na rys. 4.8 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 4.8: 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 $\frac{1}{3}$.

4.2 Numeryczne obliczanie dyfraktogramów proszkowych

Natężenie promieniowania rozproszonego przez dowolny¹² układ atomów, dane w jednostkach elektronowych, wynosi [7]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin(q \cdot r_{i,j})}{q \cdot r_{i,j}}, \quad (4.16)$$

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 (4.16) do doświadczalnych danych dyfrakcyjnych [18]. 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 nieefektywne dla ziaren większych od ok. $20nm$. Dalej zostaną przedstawione 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 nanokrystalitów.

4.2.1 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 typu¹³, 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) $\Leftrightarrow C - Si$.

Teraz równanie Debye'a (4.16) można przepisać:

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

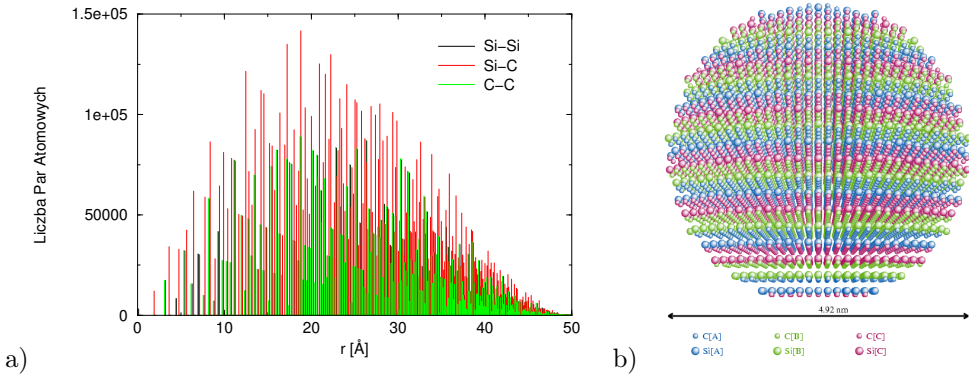
$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_n} \frac{\sin(q \cdot r_{(mn)i,j})}{r_{(mn)i,j}}, \quad (4.17)$$

gdzie pierwsze dwie sumy są po wszystkich typach par, dwie ostatnie - po wszystkich parach tego samego typu. Ponieważ wielu¹⁴ 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*

¹²zarówno krystaliczny jak amorficzny

¹³Oczywiście, 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 .

¹⁴szczególnie w krystalach



Rysunek 4.9: 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.

Function, PCF), rys. 4.9:

$$PCF_{(mn)}(r) = \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{j=1}^{N_n} \delta(r - r_{(mn)i,j}), \quad (4.18)$$

gdzie δ jest deltą Diraca. Zmodyfikowane równanie Debye'a (4.17) przyjmuje postać:

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

lub:

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \int_0^R \frac{PCF_{(mn)}(r)}{r} \sin(q \cdot r) dr, \quad (4.19)$$

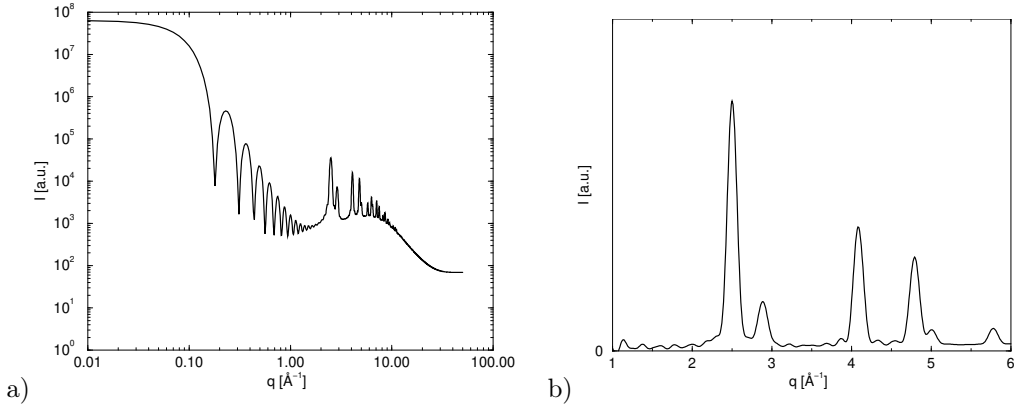
gdzie R jest wielkością (średnicą) modelu. Operując funkcją korelacji par unormowaną do jedności (por. rys. 4.2a i b), należy (4.19) dodatkowo pomnożyć przez całkowitą liczbę par atomów w krystalicie. Ponieważ:

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

całka w (4.19) 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):

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \cdot FFT \left(\frac{PCF_{(mn)}(r)}{r} \right) \quad (4.20)$$

Korzystając z (4.20) można obliczyć dyfraktogram proszkowy dowolnego klastra atomów bez względu na jego strukturę, uporządkowanie czy skład, zarówno w zakresie rozpraszania



Rysunek 4.10: Dyfraktogram proszkowy obliczony dla modelu pokazanego na rys.4.9 ($R = 50\text{\AA}$) 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

niskokątowego (SAS) jak i dyfrakcji bragowskiej, rys. 4.10. 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.

4.2.2 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 (§4.1.2.1). W układach nieskończonych (np. dla dużych kryształów) jest to prawda, jednak w ogólności wielkości te wiąże DYSTRYBUCJA KSZTAŁTU rozważanego obiektu (np. nanokryształu), rys. 4.3:

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

gdzie $SD(r; R)$ jest DYSTRYBUCJĄ KSZTAŁTU obiektu, zaś R jego rozmiarem. Po wstawieniu powyższego równania do (4.20), wzór Debye’a może być przepisany do postaci:

$$I(q) = \frac{1}{q} \sum_{m=1}^L \sum_{n=1}^L f_m f_n \cdot FFT \left(\frac{RDF_{(mn)}(r) \cdot SD(r; R)}{r} \right), \quad (4.21)$$

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 (4.21) trwa sekundy. Aby otrzymać model fizycznego proszku konieczne jest wprowadzenie ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN.

4.2.3 Model proszku z rozkładem wielkości ziaren

Postać ROZKŁADU WIELKOŚCI ZIAREN ($GSD(r; R)$, §4.1.4) nanoproszku zależy od mechanizmu jego syntezy. Najczęściej przyjmuje on formę rozkładu log-normalnego (rys. 4.7) jednomodowego:

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

lub wielomodowego:

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

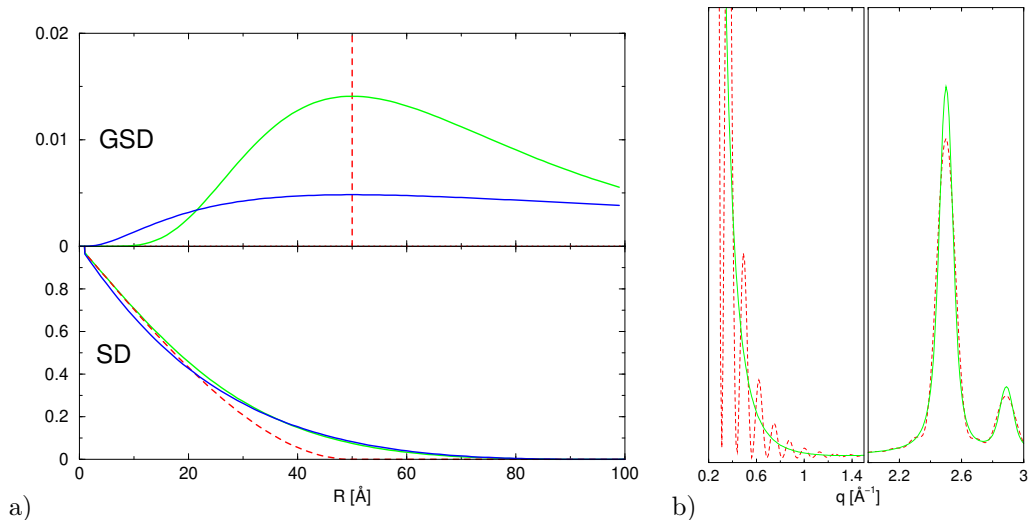
gdzie sumowanie przebiega po wszystkich modach rozkładu. Aby wprowadzić niezerową dyspersję rozmiarów ziaren proszku, należy zmodyfikować dystrybucję kształtu ziarna tak, aby opisywała rozmiar nie jednego, konkretnego lecz *średniego* ziarna proszku. Przejście od dystrybucji kształtu ziarna $SD(r; R)$ do uśrednionej dystrybucji kształtu ziarna $\langle SD \rangle$ można zapisać, rys. 4.11:

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

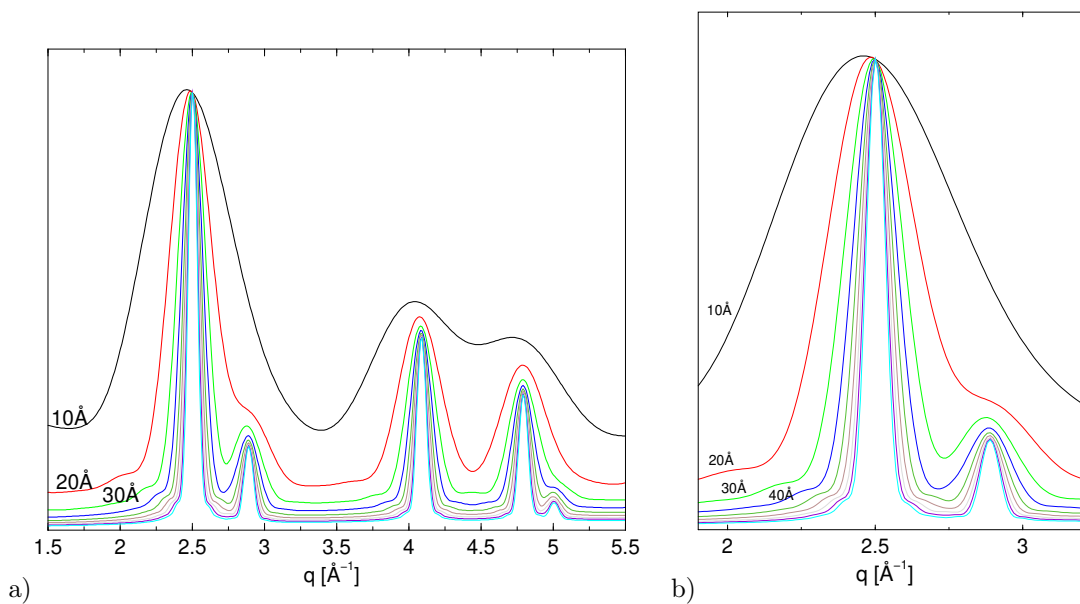
lecz w praktyce:

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

Ponieważ rozkład log-normalny jest niezerowy dla wszystkich dodatnich argumentów, konieczne jest arbitralne ustanowienie największej użytecznej wielkości ziarna. Taką granicą może być np. $R \cong 10 \cdot R_{max} \sigma_{ln}$, gdzie R_{max} jest oczekiwanym maksimum $GSD(r; R)$ zaś σ_{ln} jego dyspersją. Dystrybucje kształtu (np. rys. 4.5 i 4.11a) są wolnozmiennie i całkowalne numerycznie w zanedbywalnym czasie. Wprowadzenie rozkładu wielkości ziaren praktycznie nie zwiększa czasu obliczeń opisanego w paragrafie 4.2.2. Zastosowanie go w obliczeniach dyfrakcji przeprowadza natomiast proszek monodispersyjny w polidispersyjny, który dobrze opisuje rzeczywistość fizyczną. Widać to chociażby poprzez porównanie profili dyfrakcyjnych, rys. 4.11b. Dyfraktogramy obliczone metodą Debye'a z uwzględnieniem rozkładu wielkości ziaren stanowią dobre przybliżenie krzywych mierzonych eksperymentalnie.



Rysunek 4.11: (a) DYSTRYBUCJE KSZTAŁTU (*SD*) odpowiadające trzem log-normalnym ROZKŁADOM WIELKOŚCI ZIAREN (*GSD*) posiadającym to samo maksimum $R_{max} = 50$ Å lecz różne dyspersje: $\sigma_{ln} = 0$ (delta Diraca, linia przerywana), $\sigma_{ln} = 0.5$ i $\sigma_{ln} = 1$. (b) Dyfraktogramy *SiC* obliczone dla *GSD*: $\sigma_{ln} = 0$ (linia przerywana) i $\sigma_{ln} = 0.5$ (linia ciągła). Proszek polidispersyjny stanowi dobre przybliżenie proszku rzeczywistego. Znikają oscylacje interferencyjne.



Rysunek 4.12: (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 $R_{max} = 10$ Å do 90 Å przy dyspersji $\sigma_{ln} = 0.1$. (b) refleks *SiC* (111).

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 4.1: 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.

4.2.4 Model proszku polidispersyjnego dla kryształów z błędami ułożenia

W nanokryształach o strukturze najgęstszego upakowania (np. SiC , GaN , *diamentu*) możliwa jest obecność błędów ułożenia. Ich obecność łamie symetrię hexagonalną kryształu, co silnie wpływa na zjawisko dyfrakcji.

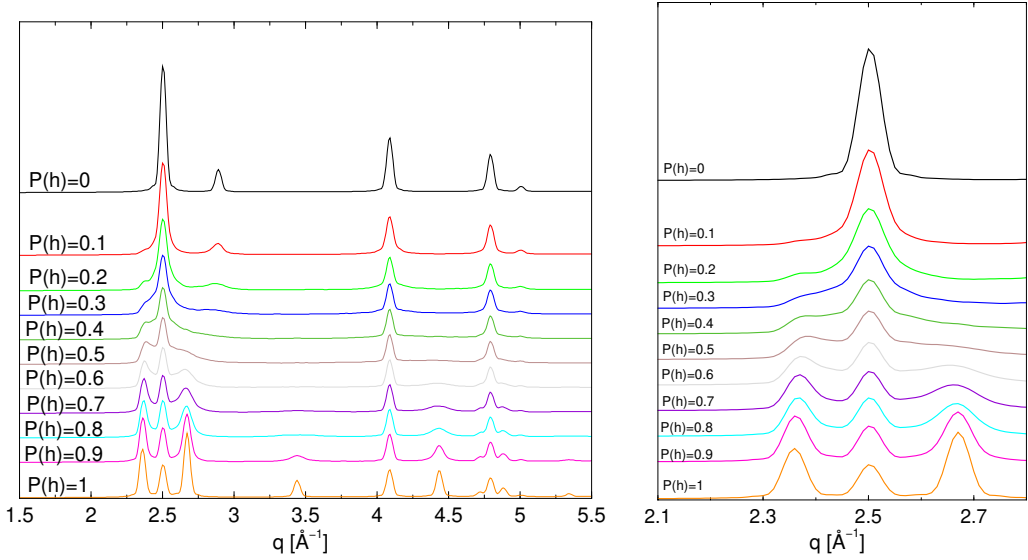
Błędy ułożenia mają naturę statystyczną i dlatego mogą być opisane przez prawdopodobieństwo ich wystąpienia, czyli $P(h)$ (*parametr hexagonalności*, patrz §5.1.2.2).

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 $P(h)$.

4.2.4.1 Wielowarstwowa RDF , $MLRDF$

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.4.1.

Każdy atom takiej zagęszczonej (niefizycznej) sieci może być atomem odniesienia, gdyż jego otoczenie odpowiada *średniemu* w całym kryształ. $RDF(r)$ takiej struktury zawiera wszystkie



Rysunek 4.13: Stadia nieuporządkowania SiC pomiędzy czystą strukturą kubiczną i hexagonalną. Parametr *hexagonalności* 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. 4.8.

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 wyboru 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. 4.8, i razem z $MLRDF(r)$ prowadzą do $RDF(r)$ uśrednionego po sekwencjach politypowych występujących we wszystkich ziarnach proszku:

$$\langle RDF \rangle(r) = \sum_{z=0}^N \sum_{l}^{A,B,C} LCF_{z,l} \cdot MLRDF_{z,l}(r), \quad (4.22)$$

gdzie N jest liczbą warstw w strukturze, l jest pozycją warstwy (A, B lub C). Dla struktur nieuporządkowanych LCF jest zbliżona do stałej wartości $\frac{1}{3}$ (rys. 4.8b,c). Dla struktur silnie nieuporządkowanych ($0.3 < P(h) < 0.7$) funkcja $MLRDF(r)$ nabiera sensu fizycznego już przy $r \sim$ drugich sąsiadów:

$$\langle RDF \rangle(r) = 0.33(3) \cdot MLRDF(r). \quad (4.23)$$

Aby obliczyć dyfraktogram dla modelu proszku posiadającego jednocześnie:

- log-normalny rozkład wielkości ziaren, rys. 4.12
- dowolną konfigurację błędów ułożenia zadaną przez $P(h)$, rys. 4.13.

i znając $\langle RDF \rangle(r)$ niosącą informację o średnim otoczeniu atomowym w całym proszku (uśrednionym po lokalnym nieporządku wszystkich konkretnych ziaren), można użyć wzoru (4.21) zastępując RDF przez $\langle RDF \rangle$.

Rozdział 5

Przykłady doświadczalne

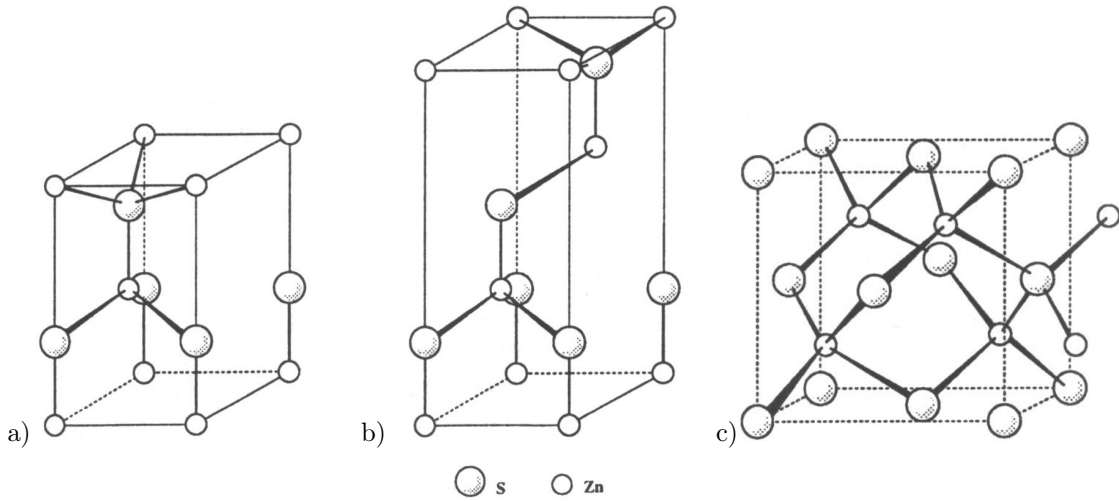
W §5.2 przedstawiono użycie metod *ab initio* do określania mikrostruktury i jednowymiarowego nieuporządkowania w nanoproszkach *SiC*, w oparciu o prezentowane w części teoretycznej zmodyfikowane równanie Debye’a oraz algorytmy genetyczne.

W §5.3 wykorzystano metodę $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$ 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. Okazuje się, że względna szerokość rozkładu wielkości ziaren $\frac{\sigma}{\langle R \rangle}$ może być odciskiem palca metody syntezy nanoproszku.

W §5.4 pokazano, że rozpraszanie niskokątowe jest techniką komplementarną do badania profili refleksów bragowskich. Jest ono 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 §5.5, jest wysokociśnieniowa przemiana strukturalna nanokryształów *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 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.



Rysunek 5.1: Struktury *wurcytu* i *sfalerytu*: a) *wurcyt*, czyli α – ZnS z dwuwarstwową komórką typu $2H$; b) *sfaleryt*, czyli β – ZnS narysowany jako trzywarstwowa komórka $3C$; c) ten sam *sfaleryt* narysowany jako komórka kubiczna. Rys. za [26].

Struktura	kubiczna $3C$	hexagonalna $2H$		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>diamant</i>	3.56683	2.5221	4.119	2.5221	2.05931
<i>GaN</i>	4.5027	3.189	5.186	3.189	2.595

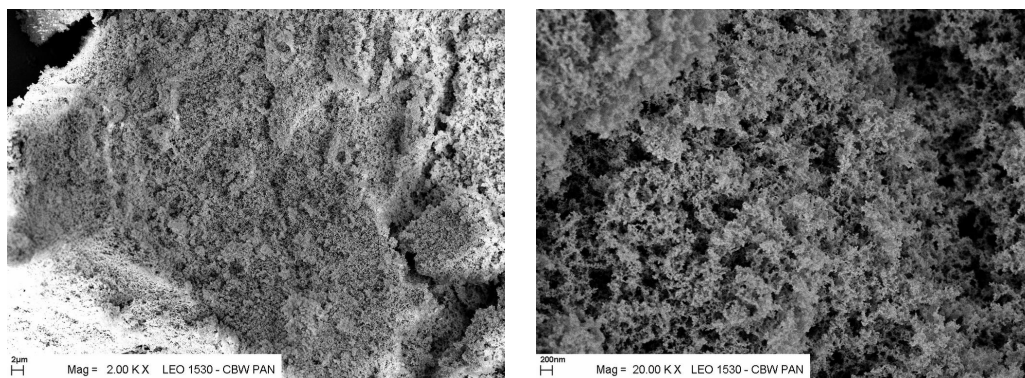
Tablica 5.1: Parametry sieci *SiC*, *GaN* i *diamentu* [Å]. W strukturach kubicznej i hexagonalnej podane wartości mają sens rozmiaru komórki elementarnej kryształu. Parametr sieci c struktur nieuporządkowanych jednowymiarowo (z błędami ułożenia) ma wartość nieokreśloną, dlatego zamiast c podaje się dla takich struktur grubość pojedynczej warstwy hexagonalnej, oznaczoną tutaj c_o .

5.1 Definicje, materiały i metody

5.1.1 Struktura najgęstszego upakowania (*close packing*)

Struktura atomowa węgla krzemu *SiC*, azotku galu *GaN* i *diamentu* jest strukturą najgęstszego upakowania, podobnie jak w modelowej strukturze blendy cynkowej (ZnS), rys. 5.1. Sieć krystaliczna ZnS jest zbudowana z dwóch identycznych podsieci cynku i siarki. W węgliku krzemu są to odpowiednio podsieci węgla i krzemu. W diamencie obie podsieci są obsadzone atomami węgla. Wszystkie te materiały krystalizują w strukturze typu *wurcytu* (rys. 5.1a), typu *sfalerytu*¹ (rys. 5.1b), obu tych strukturach lub ich mieszaninie, tworząc kryształy z jednowymiarowym nieuporządkowaniem. Parametry sieci *SiC*, *GaN* i *diamentu* zestawiono w tabeli 5.1.

¹Struktura *sfalerytu*, czyli *kubiczna* nazywana jest również strukturą *regularną*. Nazwy “kubiczna” i “regularna” są równoważne i stosowane w krystalografii równie często. W tej pracy będziemy używać pierwszej z nich.

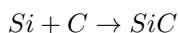


Rysunek 5.2: Gąbczasta mikrostruktura nanokrystalicznego SiC otrzymanego metodą rozkładu związków krzemooorganicznych i wygrzewania sieci ACC .

5.1.1.1 Węglik krzemu SiC

Węglik krzemu krystalizuje w strukturze blendy cynkowej, rys. 5.1a, (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 hexagonalnej), 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. 5.1b,c). Jest to struktura $3C$ o symetrii regularnej (znana też jako: “kubiczna”, “struktura sfalerytu”). Znany jest również cały szereg politypowych struktur SiC , np. $4H$, $6H$, $8H$, $10H$, $15R$, $21R$, $54R$, $594R$ [27]. Węglik krzemu wyjątkowo krystalizuje także w strukturze $2H$, czyli wurcytu. Nanokryształy $2H$ węglika krzemu zostały znalezione w meteorycie Murchison’a [28].

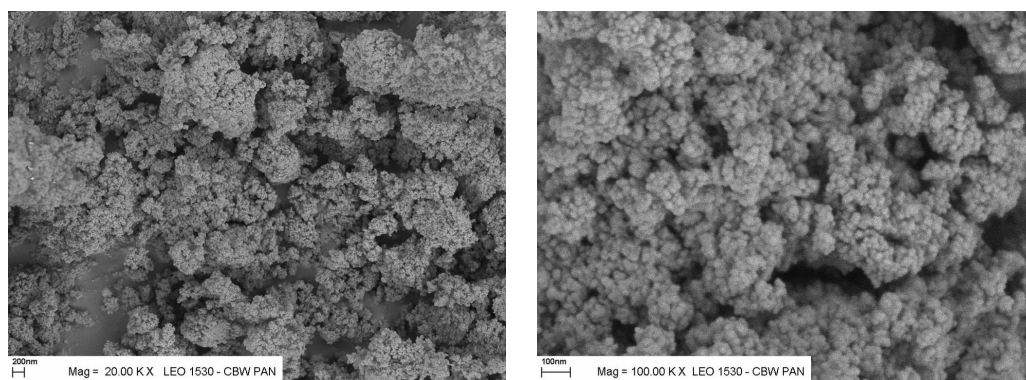
Mikrometrowe polikryształy SiC (rys. 5.6) otrzymuje się najczęściej na drodze bezpośredniej syntezy z pierwiastków (tzw. metoda SHS). Reakcja chemiczna mieszaniny rozdrobnionego węgla i krzemu:



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

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. 5.7), k6 i k8 [29].

Kolejna technika polega na pirolizie związków krzemooorganicznych 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 roz-



Rysunek 5.3: Nanokrystaliczny *diamant* zaglomerowany w struktury fraktalne.

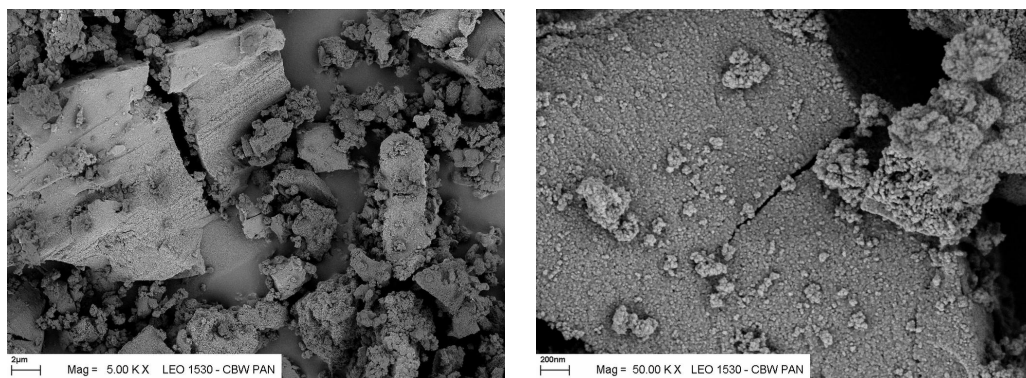
miarach (rys. 5.2). Materiał jest bardziej zanieczyszczony niż ten otrzymywany z płomienia, ale dzięki precyzyjnie kontrolowanym warunkom wzrostu ziarna mają mniejszy rozrzut wielkości. Tą metodą otrzymano próbki o symbolach 157k (rys. 5.2), ew3k i h1k [30].

5.1.1.2 Diamant

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. 5.1c (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 hexagonalnej.

Diamant otrzymuje się z innych odmian węgla (np. z grafitu) w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, często z dodatkami metali katalizującymi wzrost jego kryształów. Wyso-ciśnieniowe procesy syntezy diamentu mogą być w ogólności równowagowe (kwazistatyczne) 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. 5.3. 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 przypadku diament syntezuje w całej objętości komory, w której następuje eksplozja. Ma postać luźnych (niezaglomerowanych) kryształów. W ten sposób zostały zsyntetyzowane próbki dia16, kl5 i kl30.
- Diamant tworzy się w wyniku przemiany fazowej grafitu w warunkach eksplozji. Tą techniką można otrzymać polikryształy zarówno nanometrowe jak i większe (nawet do mikro-



Rysunek 5.4: Zaglomerowane bloki nanokrystalicznego GaN .

metrów). Polikryształy diamentu otrzymywane tą drogą są zaglomerowane i spieczone. Zawierają dużo błędów ułożenia. Próbka nazywana “dalan” jest komercyjnie dostępnym materiałem otrzymywanym tą techniką.

5.1.1.3 Azotek galu GaN

Stabilną fazą krystalograficzną objętościowych kryształów GaN jest w warunkach normalnych struktura wurcytu, nazywana też politypem $2H$ (rys. 5.1a). Wysokociśnieniową modyfikacją GaN powyżej 50 GPa jest struktura soli kamiennej [31] (rys. 5.1b). Przy pomocy metod amotermalnych (reakcja galu z amoniakiem w obecności soli amonu i odpowiedniej temperaturze) udało się otrzymać GaN o strukturze czysto kubicznej [32][33], 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.

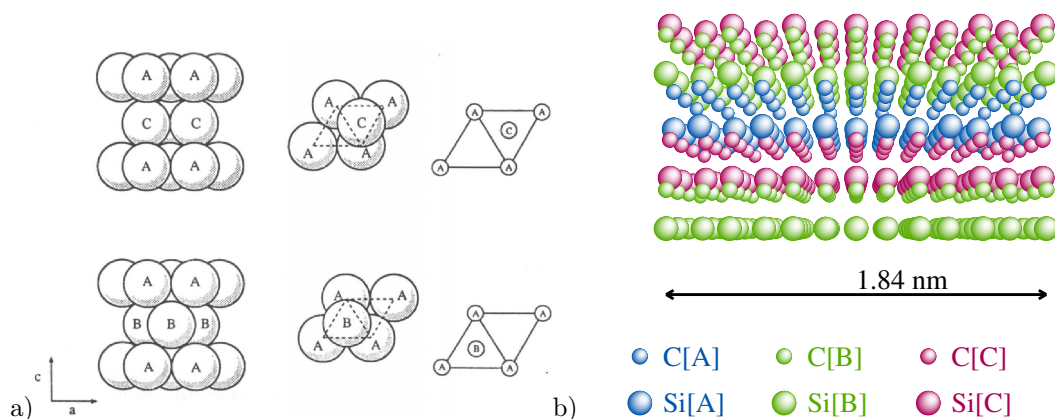
Badany nanokrystaliczny azotek galu (rys. 5.4) został otrzymany z pirolizy polimerów imidku galu, $\{Ga(NH)_{3/2}\}_n$ w temperaturach od 600 do 1100°C [34].

5.1.2 Politypia

Zjawisko politypii zostało odkryte 90 lat temu. W roku 1912 Baumhauer [35] opisał zdolność materiału do krystalizowania w postaci struktur różniących się tylko w jednym kierunku krystalograficznym.

5.1.2.1 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. 5.5b. Monowarstwa diamentu składa się z par atomów węgla; azotku galu - z par $Ga - N$, itd.



Rysunek 5.5: (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.

W kryształach o symetrii hexagonalnej (np. SiC , GaN , *diament*) układane na sobie kolejno warstwy (0001) mogą przyjmować jedną z trzech pozycji względem wybranego układu współrzędnych (rys. 5.5a). Pozycje te nazywane są tradycyjnie A, B i C i określają typ monowarstwy. W hexagonalnym układzie współrzędnych (kąt między osiami X i Y wynosi 120 stopni), wektory przesunięcia płaszczyzn wynoszą:

- A: $(0, 0)$
- B: $(\frac{2}{3}a, \frac{1}{3}a)$
- C: $(\frac{1}{3}a, \frac{2}{3}a)$,

gdzie a jest parametrem sieci.

W strukturze najgęstszego upakowania kolejne warstwy atomów lub cząsteczek, układane kolejno na sobie, tworzą SEKWENCJĘ POLITYPOWĄ (*stacking sequence*), rys. 5.5a. 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) [36][37][38] dzieli wszystkie warstwy na dwa rodzaje: hexagonalne (h) i kubiczne (c). Warstwa y jest hexagonalna 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.:

- $ABCABC\underline{ABACBACBA}$ w notacji ABC odpowiada:
- $xccccch\underline{ccccccx}$ w notacji hc .
- $ABABAB\underline{ABCBCBCBC}$ w notacji ABC odpowiada:

- $xhhhhhhchhhhhhx$ 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. $...ccccchcc...$. W kryształach hexagonalnym (sekwencja $...hhhhhhhhhh...$) błąd ułożenia to wtrącenie warstwy kubicznej, np. $...hhhhhhhhchh...$. W kryształach nieuporzędkowanych mówi się o rozkładach długości domen hexagonalnych i kubicznych, które są reprezentowane w notacji Jagodzińskiego przez sekwencje warstw h i c .

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

5.1.2.2 Błędy ułożenia

Kryształy z błędami ułożenia to takie, których okres politypowy przekracza fizyczny rozmiar kryształu [39]. 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 kryształitu 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 hexagonalności*).

5.1.3 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, superstruktury.

makroskopowe zaburzenia (defekty) struktury atomowej krystalitów 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 dalej 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. Tutaj przyjmiemy, że jest nim nanokrystal z jednolity pod względem struktury atomowej.

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.

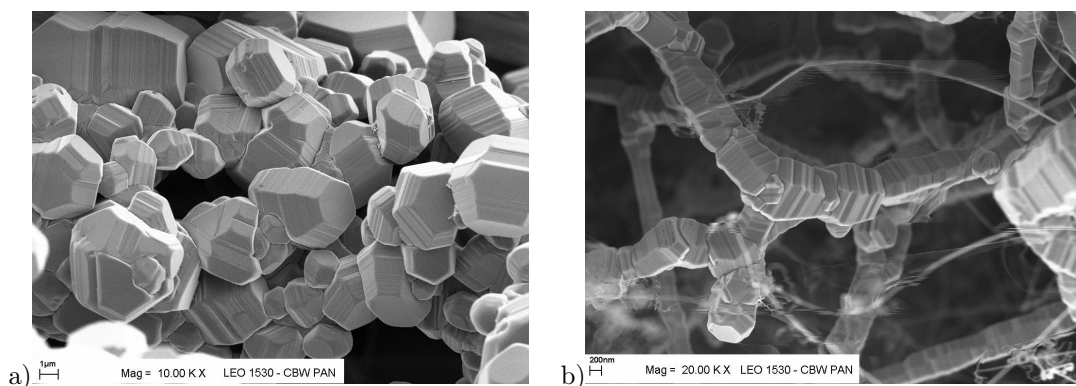
5.1.3.1 Ułożenie krystalitów w proszku

Przestrzenne ułożenie krystalitów w proszku zdeterminowane jest przez siły ich wzajemnego oddziaływania. Może to być zarówno przyciąganie elektrostatyczne jak siły Van der Waals’a 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 [40]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6}d^3 - \frac{\pi}{6}(d-2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6}d^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{d}, \quad (5.1)$$

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. 5.6a)



Rysunek 5.6: Mikrostruktura ziaren SiC o rozmiarach mikrometrowych. (a) SiC krystalizując w czasie syntezy z pierwiastków (SHS) tworzy najczęściej układy przypadkowo pozzrastanych ziaren. (b) Wyjątkowo rzadko obserwuje się inną mikrostrukturę proszku, np. sieć łańcuchów mikrokryształicznych.

- 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. 5.2, 5.7).

Ułożenie przypadkowe - proszki mikrometrowe Ten rodzaj ułożenia jest charakterystyczny dla proszków złożonych ze stosunkowo dużych ziaren (rzędu μm i więcej).

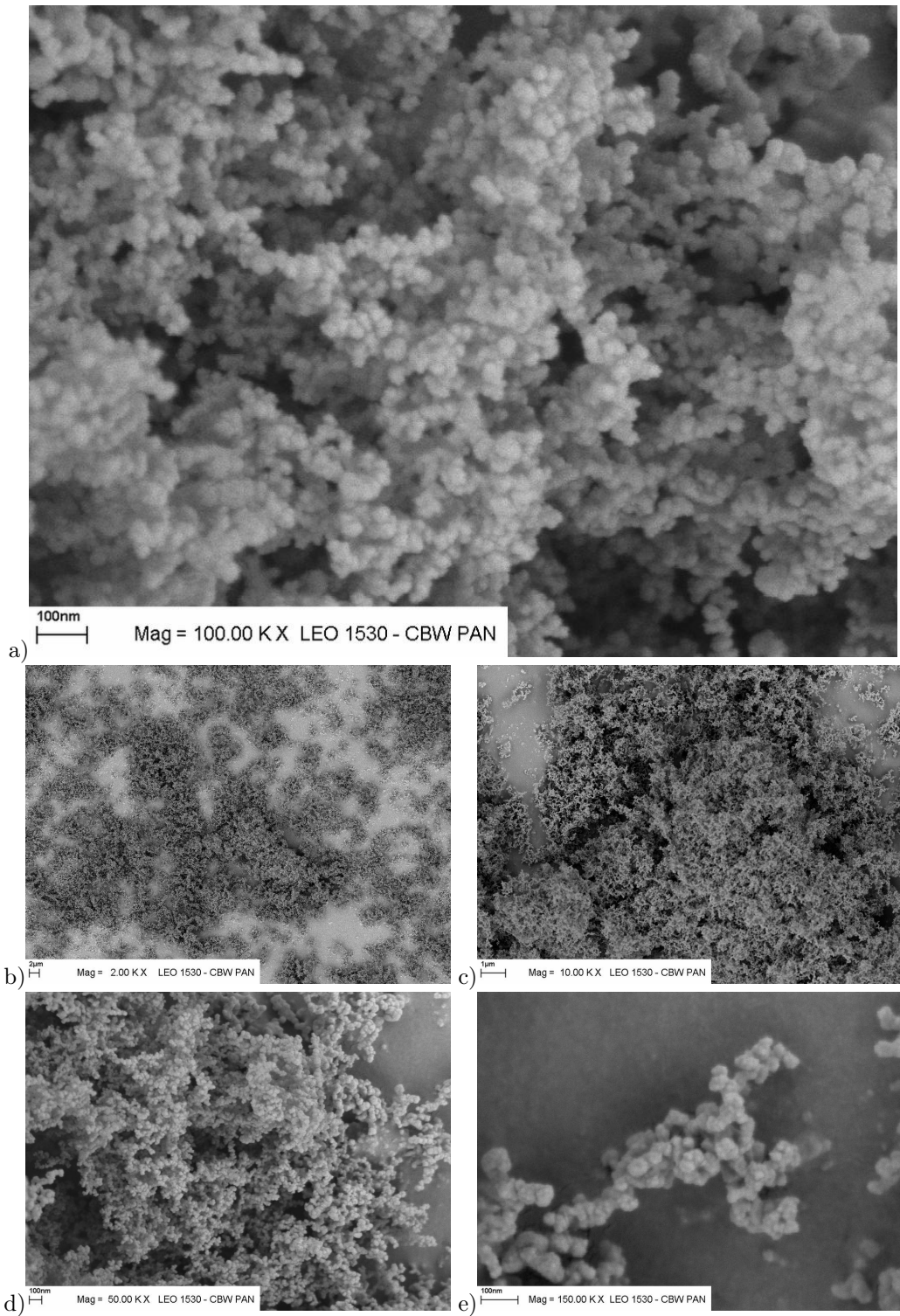
Siły adhezji działające na niewielkiej powierzchni styku ziaren są zbyt słabe aby stworzyć z dużych kryształów trwałą superstrukturę (rys. 5.6). Proszek zachowuje się w sposób podobny do sypkiego piasku lub cieczy: gęsto wypełnia objętość którą ma do dyspozycji, rys. 5.6a. Wypełnienie objętości przez 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. 5.7.

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 węgiel krzemu (SiC), czyste tlenki (Al_2O_3), azotki (Si_3N_4), szkła niekrzemianowe i wiele innych. Ceramiki są twardsze i sztywniejsze



Rysunek 5.7: 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 $1 < D_m < 3$.

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.

5.1.4 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 samowyjaśniających (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:

- DYFRAKCJA PROSZKOWA w zakresie wysokich kątów (tzw. części bragowskiej widma) pozwala obserwować strukturę atomową kryształów i jej zaburzenia. Warunki brzegowe dyfrakcji (dystrybucja kształtu kryształu) 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.

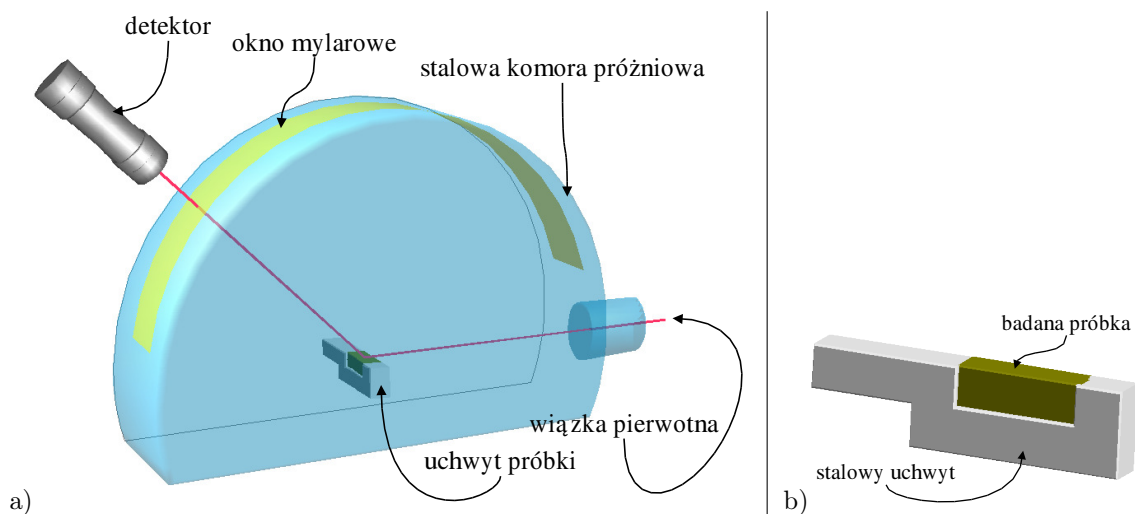
5.1.4.1 Dyfrakcja proszkowa

Rozpraszanie promieni rentgenowskich (lub neutronów²) 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

²Promienie X i neutrony mogą być stosowane zamiennie we wszystkich opisanych tu przypadkach.

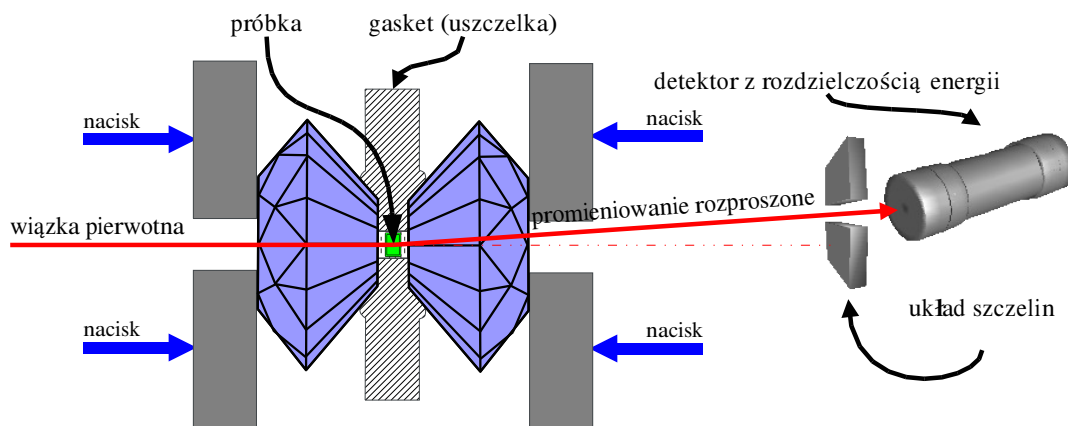


Rysunek 5.8: Schemat układu pomiarowego stacji B2 (DESY) konstrukcji CBW PAN do pomiarów proszkowych. (a) komora próżniowa prowadzi wiązkę synchrotronową do próbki i dalej ugięte promieniowanie do detektora bez rozproszeń na powietrzu. (b) specjalny uchwyt eliminuje rozpraszanie na szkło kapilary dając pewność, że 100% mierzonego natężenia pochodzi od badanego materiału.

materiału anody. Układ z rozdzielczością kąta pozwala na pomiar danych o wysokiej rozdzielczości i dużym stosunku sygnału do szumu. Stosunek ten można dodatkowo poprawić stosując synchrotronowe źródło promieni X.

Krzywe dyfrakcyjne nanoproszków - w porównaniu do polikrystałów 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. 5.8a). Próżniowy układ dyfrakcyjny, konstrukcji CBW PAN, pracuje na linii B2 laboratorium HASYLAB synchrotronu DESY w Hamburgu. Dodatkowo posiada on specjalnie zaprojektowany uchwyt do próbek (rys. 5.8b), 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-Scherrer'a.

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 silnej wiązki przez warstwy materiału otaczającego próbkę).

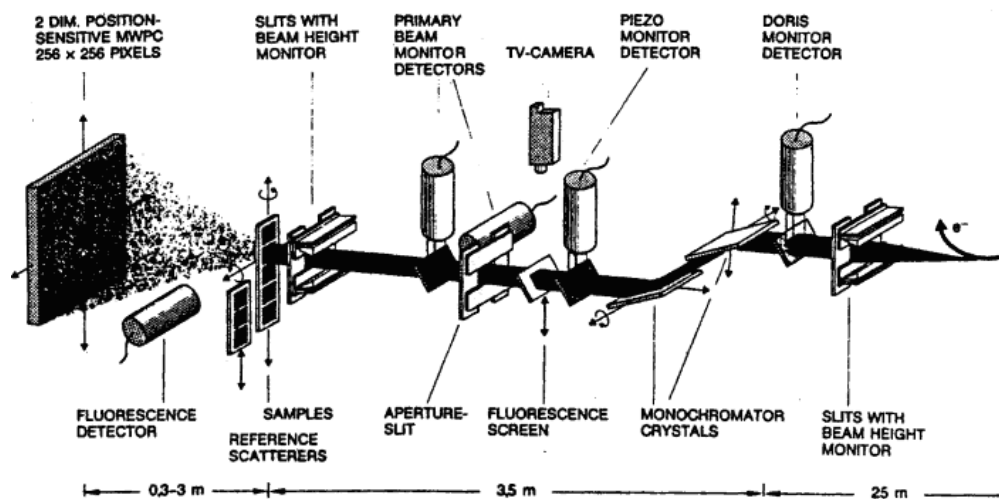


Rysunek 5.9: Wysokociśnieniowa komórka diamentowa. Umieszczenie próbki pomiędzy dwoma diamentami i jej mechaniczne ściśnięcie śrubą pozwala osiągnąć ciśnienia rzędu setek GPa . Ze względu na niewielki kąt dostępny dla promieniowania rozproszonego pożądane jest użycie białej wiązki pierwotnej i detektora z rozdzielczością energii.

Przykładem zastosowania układu z rozdzielczością energii jest wysokociśnieniowy pomiar dyfrakcyjny *in situ* w kowadłach diamentowych (rys. 5.9). Próbkę umieszczoną jest w niewielkim otworze wykonanym w blaszce (gaskecie). Dwa monokryształy diamentu, umocowane 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 przekroczyły w przypadku opisanych 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 .

5.1.4.2 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 nanomateriału, średnie relacje geometryczne pomiędzy ziarnami (na co nie jest czuła dyfrakcja wysokokątowa). Eksperymenty *SAS* są w istocie identyczne z doświadczeniami dyfrakcji wysokokątowej (rys. 5.10), z tą tylko różnicą, że w *SAS* mierzymy tylko jedną linię dyfrakcyjną (o



Rysunek 5.10: Schemat układu pomiarowego rozpraszania niskokątowego (*SAXS*) w HASY-LAB, 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 $0.001 \text{ \AA}^{-1}$.

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 ugięcia³. 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. 5.10), w praktyce można określić średnie otoczenie krystalitów proszku nie dalej niż na odległość 3 – 4 sąsiadów.

5.2 Badania nanokryształów metodą *ab initio*

Nanokryształy 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 nanokryształy 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

³Problemy techniczne przy pomiarach *SAS* jest oczywiście więcej. Głównie to rozpraszanie na powietrzu i krawędziach szczelin definiujących wiązkę.

nanokryształów, 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 kryształitu 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 [26]. Jednak w przypadku nanokryształów, gdzie mamy najwyżej kilka błędów ułożenia rozłożonych losowo w krystalicie (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 [41].

5.2.1 Analiza danych doświadczalnych metodą obliczeń *ab initio*

Przy pomocy metod obliczeniowych opisanych w rozdziale 4.2, w szczególności korzystając z uśredniania jednowymiarowego nieuporządkowania z użyciem wielowarstwowej funkcji rozkładu radialnego $MLRDF(R)$ (§4.2.4), można obliczyć dyfraktogram nanoproszku złożonego z kryształitów o różnych wielkościach (GSD) i jednocześnie zawierających błędy ułożenia zdefiniowane statystycznie poprzez prawdopodobieństwo ich wystąpienia.

Obliczenia dokonywane są przez program *rpnano*⁴, będący implementacją algorytmów opisanych w rozdziale 4.2. Stosowany rozkład wielkości ziaren jest log-normalny (por. paragraf 4.2.3) i posiada dwa parametry: położenie maksimum R_{max} i dyspersję σ_{ln} . Trzecią zmienną jest *parametr hexagonalności*, $P(h)$, będący prawdopodobieństwem znalezienia warstwy typu h w kryształach (por. 4.2.4). Po ustaleniu wartości powyższych trzech parametrów⁵ 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.

5.2.1.1 Algorytm genetyczny

Zadaniem algorytmu genetycznego [42] używanego do sterowania przebiegiem obliczeń *ab initio* jest takie manipulowanie wartościami parametrów R_{max} , σ_{ln} 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_{ln} i $P(h)$), oblicza *ab initio* 20 odpowiadających im dyfraktogramów i wylicza dopa-

⁴Pakiet *rpnano* dostępny jest pod adresem <http://dev.pielaszek.net/public/nar/>. Problemy i pytania prosimy zgłaszać pod adresem support@science24.com.

⁵Niekiedy konieczne jest dodatkowo podanie wartości czynnika temperaturowego B .

sowania obliczonych modeli do danych doświadczalnych. Następnie z całej populacji wybiera się osobniki najlepiej dopasowane (trójki R_{max} , σ_{ln} 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 (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.).

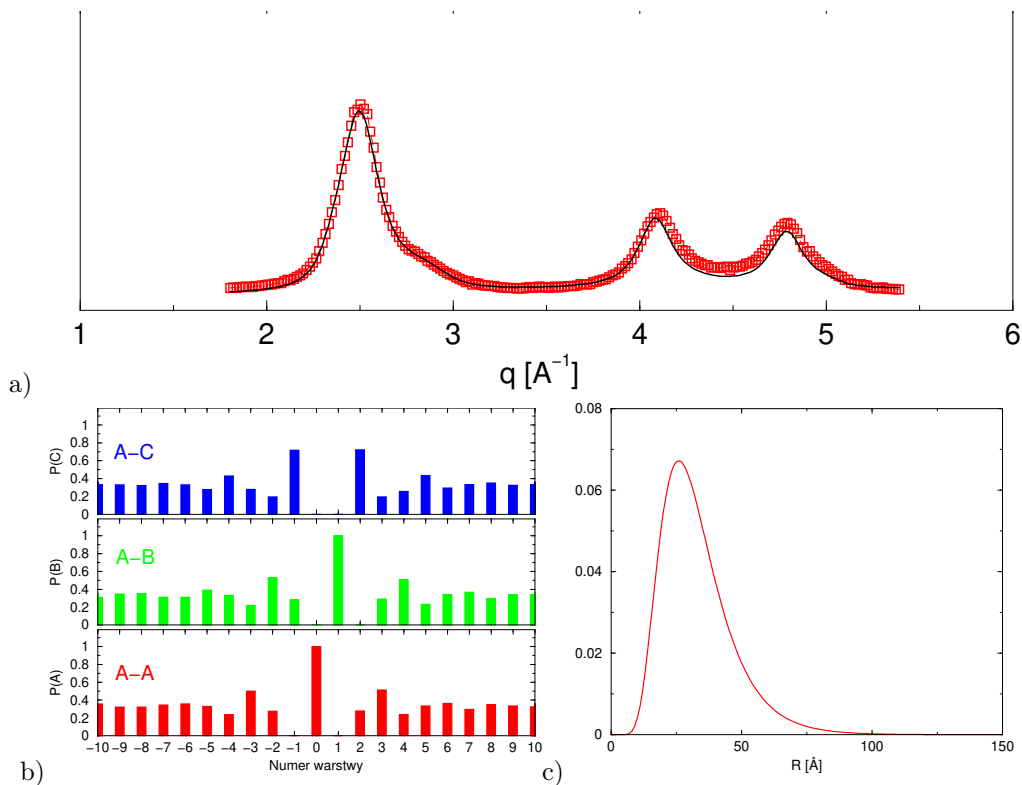
W każdym nowym pokoleniu część osobników na krzyżowaniu i mutacjach zyskuje, a część traci. Osobniki lepiej dostosowane przetrwają kolejną selekcję i przeniosą dobrze pasujące wartości R_{max} , σ_{ln} i $P(h)$ do kolejnego cyklu, zaś chybione trójki R_{max} , σ_{ln} i $P(h)$ znikną bezpotomnie. Stagnacji procesu przeciwdziałają mutacje, które wprowadzają do układu “nowe pomysły” na R_{max} , σ_{ln} 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_{ln} i $P(h)$.

Przykłady charakteryzacji proszków nanokrystalicznych przy pomocy opisanej metody pokazano na rys. 5.11 i 5.12. Obie krzywe dyfrakcyjne zmierzone zostały na wysokorozdzielczym dyfraktometrze proszkowym linii B2 synchrotronu DESY z użyciem komory próżniowej (por. 5.1.4.1). Krzywa z rys. 5.11a to dyfraktogram nanokrystalicznego *SiC* otrzymanego metodą pirolizy związków krzemooorganicznych i izotermicznego wygrzewania materiału amorficznego, krzywa z rys. 5.12 to nanometrowy *SiC* syntezowany w płomieniu, por. 5.1.1.1.

5.2.2 Wyniki

Pierwsza z analizowanych próbek *SiC* była syntezowana w dwustopniowym procesie. W pierwszym kroku dokonuje się termicznego rozkładu związków krzemooorganicznych w temperaturze 800°C uzyskując materiał amorficzny. Następnie przez kontrolowane wygrzewanie (1400°C w czasie 1h) doprowadza się do nukleacji i wzrostu nanokryształów *SiC*. Zgodnie z oczekiwaniami rozkład wielkości ziaren takiego materiału jest stosunkowo wąski (patrz rys. 5.11c). Materiał zawiera 30% błędów ułożenia warstw. Funkcja korelacji warstw (rys. 5.11b) pokazuje, że porządek struktury 3C materiału jest zachowany na odcinku (średnio) jedynie 3 warstw. W odległości pięciu warstw od dowolnej warstwy odniesienia krystalitu, 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 najgęstsze 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 140Å. Frakcja mniejszych krystalitów posiada stosunkowo szeroki rozkład wielkości, zaś krystality większe mają lepiej zdefiniowany rozmiar. Żadna z tradycyjnych metod dyfrakcyjnych nie dostarcza informacji na temat wielomodowych rozkładów

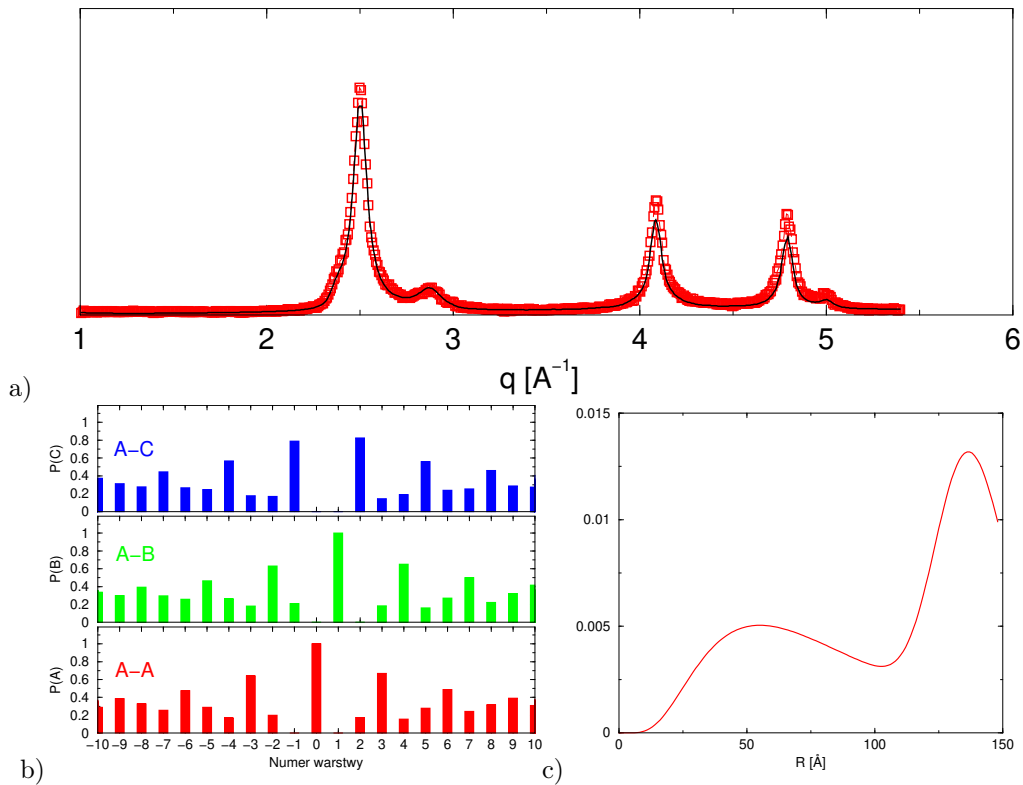


Rysunek 5.11: Charakteryzacja próbki nanokrystalicznego SiC . (a) dopasowanie krzywej obliczonej *ab initio* przy pomocy algorytmów genetycznych (czarna ciągła linia) danych doświadczalnych (czerwone kwadraty); (b) funkcja korelacji warstw pokazuje, że uporządkowanie zanika już przy 5-tej warstwie; parametr hexagonalności wynosi $P(h) = 0.3$; (c) rozkład wielkości ziaren (jednomodowy) o maksimum w $R_{\max} = 27\text{\AA}$, $\sigma_{ln} = 0.4$.

wielkości ziaren. W materiale istnieje 20% warstw hexagonalnych (błędów ułożenia). Jest to niewielka różnica w stosunku do próbki pierwszej, jednak porównanie funkcji korelacji warstw obu materiałów (rys. 5.11b i 5.12b) 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.

5.2.3 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 $2 - 3\text{\AA}$, czyli grubości pojedynczej warstwy atomowej. Właśnie z taką precyzją została wyznaczona wielkość krystalitu w próbce SiC otrzymanej z pirolizy związków krzemooorganicznych.



Rysunek 5.12: 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 hexagonalności wynosi $P(h) = 0.2$; (c) rozkład wielkości ziaren o dwóch maksimach w $R_{\max} = 55\text{\AA}$, $\sigma_{ln} = 0.6$ (55%) i $R_{\max} = 137\text{\AA}$, $\sigma_{ln} = 0.1$ (45%).

Jak widać z rys. 5.11a i 5.12a, dopasowaniu podlega nie pojedyncza linia dyfrakcyjna a cały dyfraktogram, ponieważ przedstawiony w rozdziale 4.2 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 hexagonalne. Jedyną i - jak widać z dopasowań - wystarczającą definicją nieporządku jest prawdopodobieństwo pojawienia się błędu w strukturze. Dla struktur o 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) [26].

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. §5.1.1.2).

5.3 Wpływ metody syntezy na mikrostrukturę nanokryształów

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).

5.3.1 Wyznaczanie GSD metodą $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$

Do wyznaczenia rozkładu wielkości ziaren nanoproshków *SiC* i *diamentu* użyto opisanej w §2.3.2 metody $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$. Dla zwiększenia dokładności oznaczeń, do refleksów bragowskich dopasowano funkcję Pearson VII. Do wyznaczenia rozkładu wielkości ziaren wzięto szerokości $FW_{\frac{1}{5}}M$ i $FW_{\frac{4}{5}}M$ dopasowanej funkcji Pearson VII, zgodnie z opisem umieszczonym w §2.3.5.1. 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.

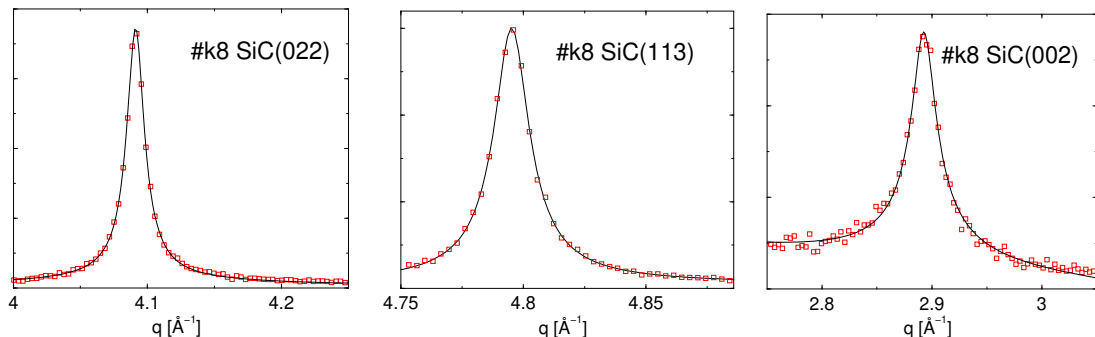
Ze względu na wymagania jakościowe, do oznaczania dyspersji GSD użyto tylko niektórych zestawów danych *SiC* i *diamentu*, najczęściej otrzymanych z pomiarów na wysokorozdzielczym dyfraktometrze proszkowym linii B2 synchrotronu DESY w warunkach próżni (paragraf 5.1.4.1). Badane materiały były otrzymywane na trzy sposoby (por. §5.1.1.1 i §5.1.1.2):

- Piroliza związków krzemoorganicznych a następnie izotermiczne wygrzewanie produktów rozkładu (amorficznego *SiC*) w temperaturze 1200 – 1800K i ciśnieniu atmosferycznym. Próbki *SiC*: 157k, ew3k, h1k [30].
- Synteza płomieniowa w ciśnieniu atmosferycznym. Próbki *SiC* : k1, k1c, k1v, k2, k6v, k8 [29].
- Eksplozja w temperaturze ok. 3000K i ciśnieniu 12 GPa. Próbki *diamentu*: dalan, kl5, kl30 [proszki diamentowe dostępne komercyjnie].

Po dopasowaniu funkcji Pearson VII do najsilniejszych linii dyfrakcyjnych (rys. 5.13), otrzymane parametry a_2 i a_3 tej krzywej (tabela 5.2) podstawiono do wzorów opisanych w §2.3.5.1 otrzymując średni rozmiar krystalitu w proszku $\langle R \rangle$ i dyspersję rozkładu wielkości ziaren σ (tabela 5.2). Można do tego celu użyć m.in. narzędzia internetowego <http://science24.com/fw145m/>, rys 2.11. Z podzielenia tych wielkości otrzymano wartość „*monodispersyjności*”, wielkości charakteryzującej względną szerokość GSD .

5.3.2 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. Prawidłowość ta pozostaje prawdziwa nawet dla proszków znacznie różniących się średnim rozmiarem ziarna (tabela 5.2). Po przeanalizowaniu wszystkich posiadanych materiałów istotnie dało się je pogrupować według właściwej im względnej szerokości rozkładu wielkości ziarna, rys. 5.14. Z rys. 5.14 widać, że zależnie od genezy proszków nanokrystalicznych, ich względne dyspersje różnią się nawet dwa razy: *diament* otrzymywany z eksplozji (II) ma rozkład wielkości krystalitów przeszło dwukrotnie szerszy niż *SiC* (V) posiadający ziarna podobnej wielkości, lecz otrzymywany z izotermicznego wygrzewania materiału amorficznego (por. §5.1.1.1 i §5.1.1.2). Węglik krzemu syntezowany w płomieniu posiada wartość $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ lokującą się pomiędzy tamtymi dwoma.



Rysunek 5.13: Przykłady dopasowania funkcji Pearson VII 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.

Próbka	<i>hkl</i>	<i>q</i>	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 5.2: Przykłady wyników dopasowań krzywej Pearson VII (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 krzemooorganicznych w kontrolowanej temperaturze (157k, ew3k). Wielkość $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ jest charakterystyczna dla metody otrzymywania materiału.

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 egzotermicznych, 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 gradiencie temperatury.

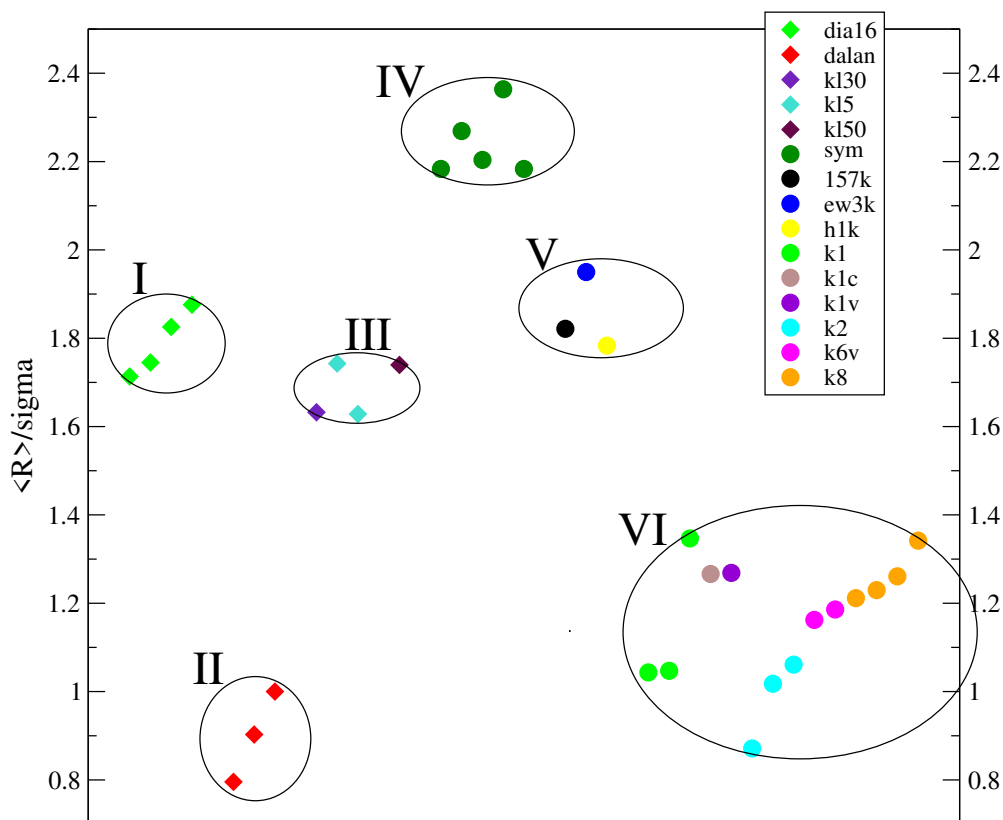
5.3.3 Wnioski

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 temperatura), rys. 5.14. 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



Rysunek 5.14: Zależność $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ rozkładu wielkości ziaren od mechanizmu syntezy nanokryształów. 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)-*diament* otrzymywany z przemiany fazowej grafitu w warunkach eksplozji, (II)-*diament* 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 $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$.

jako:

$$\begin{aligned}\sigma &\in (0.5 \langle R \rangle \div 1.25 \langle R \rangle) \\ \frac{\langle R \rangle}{\sigma} &\in (0.8 \div 2)\end{aligned}\tag{5.2}$$

Jeszcze raz spójrzmy na zależność stałej Scherrer’a K od “monodispersyjności” rozkładu wielkości ziaren (rys. 3.17). Przewidywane dla syntetyzowanych wszystkimi metodami wartości $\frac{\langle R \rangle}{\sigma}$ od 0.8 do 2 odpowiadają zakresowi silnej zmienności K . Oznacza to, że duży błąd wyznaczanego z równania Scherrer’a rozmiaru ziarna w opisanym przypadku dotyczył wszystkich badanych nanoproszków. Ta sama uwaga odnosi się do wyników uzyskiwanych metodą Warren’a-Averbach’a (rys. 3.20): dyspersja rozmiarów ziaren w rzeczywistych proszkach jest zbyt duża, aby wyniki te mogły być dokładne.

5.4 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 kryształitów, 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 kryształy i tworzące się w ten sposób ziarno fraktalne może osiągać makroskopowe rozmiary, jak na rys. 5.15. Gęstość ziarna fraktalnego nie jest stała i maleje wraz z odległością od jego środka (zarodka):

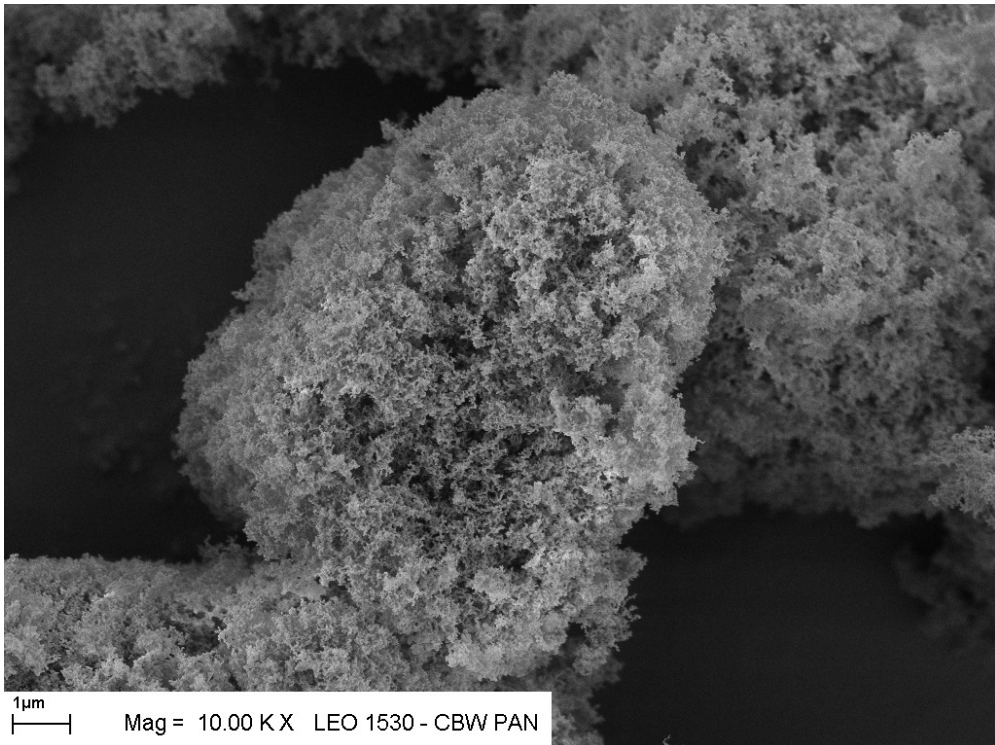
$$\rho(r) = \frac{m(r)}{V(r)} \cong \frac{r^{D_M}}{r^3} = r^{D_M-3},\tag{5.3}$$

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 (5.3) 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 wyznaczanie 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.

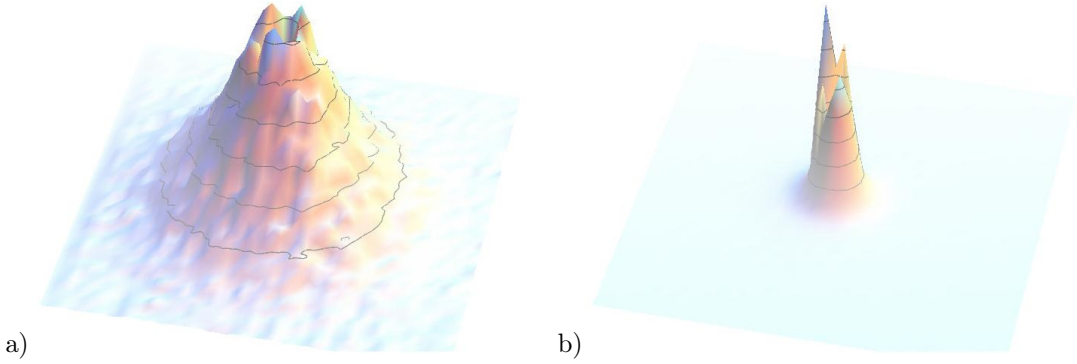
W tym rozdziale przedyskutowany zostanie wpływ ciśnienia na mikrostrukturę nanoproszków *SiC* i *diamentu* zbadany przy pomocy rozpraszania niskokątowego.

5.4.1 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



Rysunek 5.15: 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 5.16: Profile rozpraszania niskokątowego (a) luźnego nanokrystalicznego proszku SiC (b) gęstego, wysokociśnieniowego spieku SiC .

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. §5.1.4.2) zmierzono krzywe SAS w zakresie $q \in 0.03 \div 1 \text{ \AA}^{-1}$. Linia ultraniskokątowa BW4 umożliwiła rozszerzenie zakresu mierzonego rozpraszania na $q \in 0.001 \div 0.03 \text{ \AA}^{-1}$. 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. 5.16) został zintegrowany do jednowymiarowej krzywej.

5.4.1.1 Wyznaczanie średniego rozmiaru kryształów

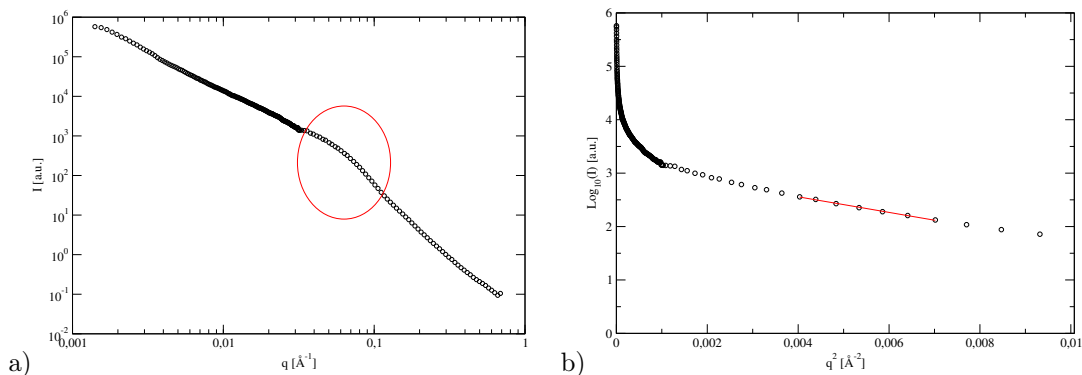
Średnią wielkość drobin (kryształitów) określa się z profilu niskokątowego używając przybliżenia Guinier [12, str.126]:

$$\log_{10} I(q) = -\frac{q^2 \langle R \rangle^2}{3} \log_{10} e + const, \quad (5.4)$$

gdzie $I(q)$ jest analizowaną krzywą niskokątową. Po wykreśleniu jej jako logarytmu dziesiątego natężenia w funkcji kwadratu wektora rozpraszania (tzw. krzywa Guinier, rys. 5.17b), średni rozmiar drobin otrzymujemy ze związku:

$$\langle R \rangle = \sqrt{\frac{3}{\log_{10} e} p_G} \approx 2.628 \sqrt{p_G}, \quad (5.5)$$

gdzie p_G jest zmierzonym nachyleniem krzywej Guinier w pobliżu wartości wektora rozpraszania spełniających warunek $qR \approx 2\pi$, rys. 5.17a. 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 Porod'a ($I(q) \sim q^{-4}$), por. §3.4.3. Na rys. 5.17a obszar ten zaznaczono elipsą.



Rysunek 5.17: 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. § 3.4.3).

5.4.1.2 Charakteryzacja aglomeratów i struktury fraktalnej proszku

Szczególną cechą rozpraszania niskokątowego jest - obok pomiarów wielkości ziaren - możliwość badania obiektów *większych* niż rozmiar ziarna proszku (lewa część krzywej z rys. 5.17a). 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. 5.15). 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 [43], 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. §3.5.7),
- zagięcie (zakreślone elipsą na rys. 5.17a), którego wykreślenie w postaci krzywej Guinier (rys. 5.17b) pozwala na wyznaczenie średniego rozmiaru ziarna w proszku,

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>diamant</i>	a16	4.04	4.05	4.00	4.02	3.93
<i>diamant</i>	atm	3.93	3.92	3.86	3.92	3.94

Tablica 5.3: Nachylenie $-p$ wysokokątowej części krzywej *SAS* dla szeregu próbek *SiC* i *diamantu* 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>diamant</i>	a16	135.9	31Å	-
<i>diamant</i>	atm	123.71	29Å	-

Tablica 5.4: Wyniki pomiarów średniego rozmiaru ziarna metodą Guinier. Pokazano zmierzzone 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 (§5.3) $\langle R \rangle_{Bragg}$. Istnieje dobra zgodność rozmiarów mierzonych obiema technikami, z systematyczną odchyłką w górę w przypadku danych *SAS*.

- część ultraniskokątową, której nachylenie pozwala określić masowy wymiar fraktalny struktury tworzonej przez ziarna proszku i/lub aglomerację ziaren.

5.4.2 Wyniki

Wyniki pomiaru nachyleń pierwszej części krzywej *SAS* (rozkład wielkości ziaren) podano w tabeli 5.3. Badane przez nas nanometrowe proszki *SiC* i *diamantu* 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 5.4. W przypadku dwóch próbek (157k i ew3k), których mikrostrukturę badano niezależnie na podstawie profilu linii bragowskich w §5.3, podano odpowiednie wartości średniego rozmiaru krystalitów $\langle R \rangle_{Bragg}$. Istnieje systematyczna zależność między rozmiarami wyznaczonymi z maksimów niskokątowych i bragowskich: pierwsze z nich są zawsze nieco większe.

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>diament</i>	a16	2.03	2.02	1.11	1.03	2.40	2.03
<i>diament</i>	atm	2.00	1.96	1.16	1.88	2.35	2.00

Tablica 5.5: 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 załamaniu 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.

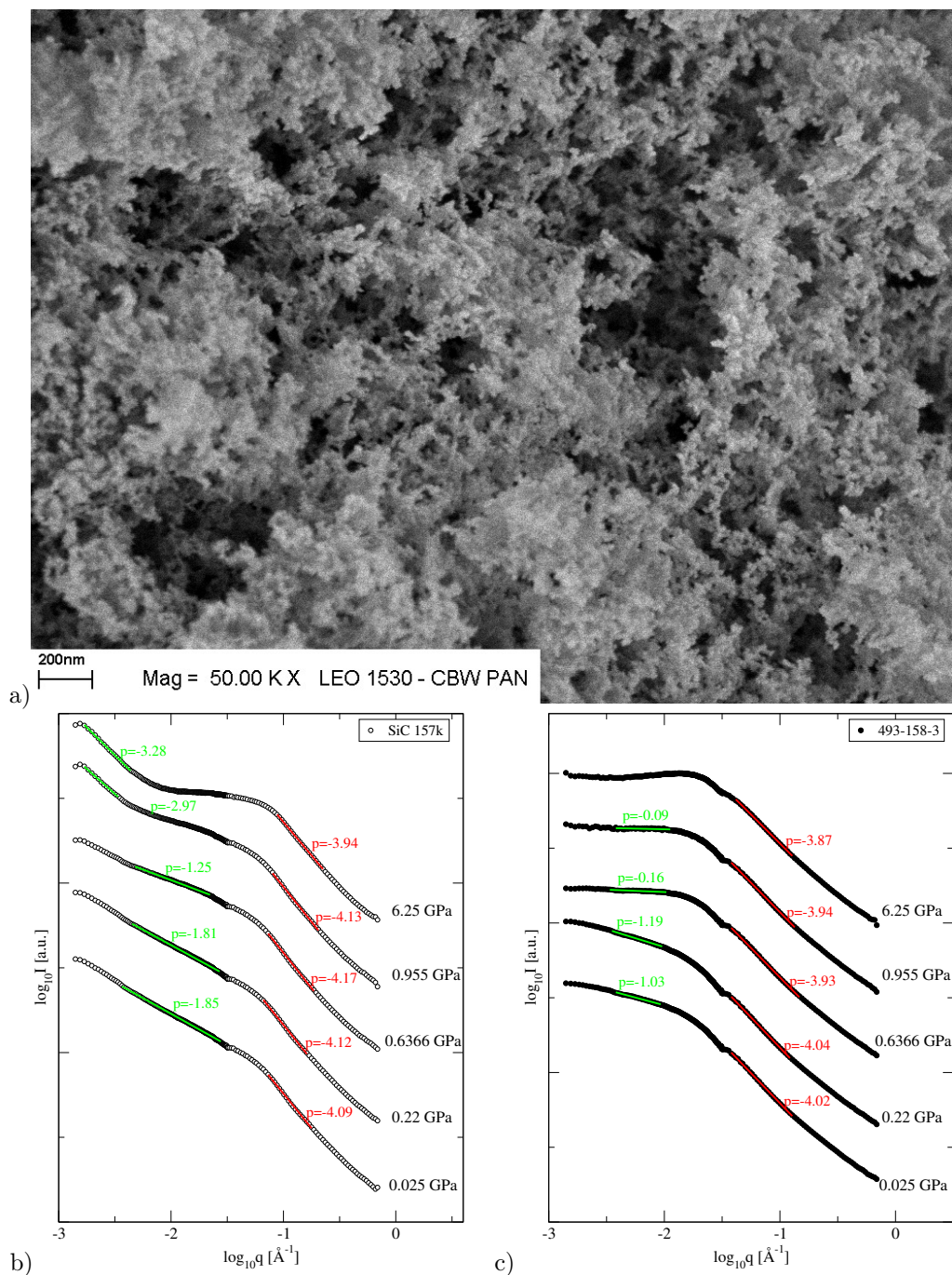
Nachylenie części ultraniskokątowej krzywej *SAS* informuje m.in. o wymiarze fraktalnym struktury tworzonej przez ziarna proszku. Nachylenia tej części *SAS* w zależności od ciśnienia użytego podczas przygotowania próbek podano w tabeli 5.5. Pięć na sześć badanych próbek posiadało fraktalną strukturę 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.

5.4.3 Dyskusja wyników i wnioski

5.4.3.1 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 koherentnie rozpraszającej struktury krystalicznej. Wkłady rozproszeń pochodzące od atomów związanych na powierzchni nanokryształu 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 nanokryształu “netto”, bez otoczki obcych molekuł związanych na jego powierzchni.



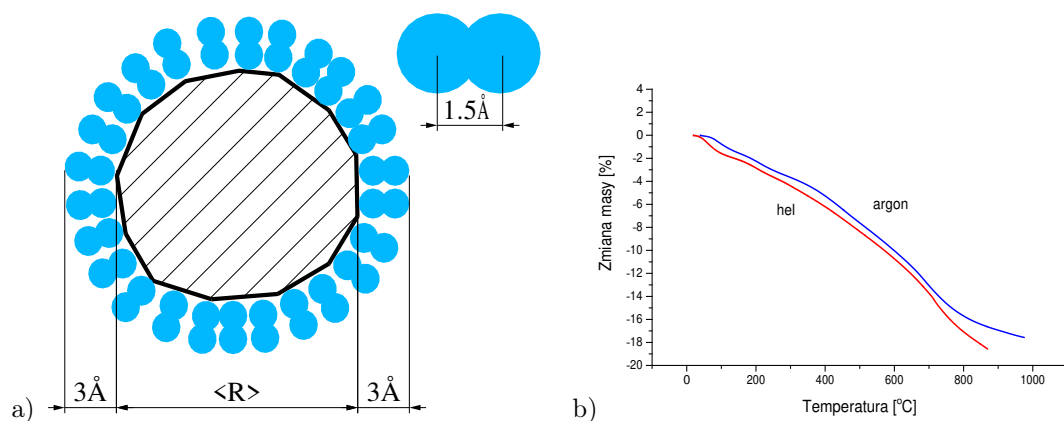
Rysunek 5.18: Fraktalna ($D_M = 1.85$) struktura nanokryształów *SiC* na zdjęciu *SEM* (a) oraz jako część krzywej niskokątowej (b) o stałym, ułamkowym nachyleniu $p = -D_M = 1.85$. Po przyłożeniu nacisku fraktal zaczyna się łamać i tworzą się aglomeraty ziaren o wielkości rzędu setek *nm*. (c) Inny 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.

- Rozpraszanie niskokątowe odbywa się na różnicach gęstości elektronowej, w proszkach - na granicach ziaren⁶. 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 nanokryształu złożonej z zaadsorbowanych na nim obcych atomów (rys. 5.19a). 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. §5.2).

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. 5.4. 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 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. 5.19a. 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 5.19b pokazano spadek ubytek masy nanoproszku w trakcie jego wygrzewania w strumieniu gazów szlachetnych: argonu i helu, unoszących z materiału uwolnione zanieczyszczenia.

⁶Oczywiście 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 (szybkozmiennie w obszarze niskich kątów).



Rysunek 5.19: 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.

5.4.3.2 Przemiany mikrostruktury proszku w czasie wysokociśnieniowego zagęszczania

Proces zagęszczania nanoproszków polikrystalicznych, można podzielić na pięć etapów [44]:

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 tarcie 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 właściwościami sieci krystalicznej czy jej defektów lecz właściwościami powierzchni i granic ziaren.
3. Sieć ziaren odkształca się elastycznie i plastycznie do momentu, kiedy nacisk osiąga wartość krytyczną - "granice płynięcia". W tych warunkach ciśnienia pękają wiązania pomiędzy poszczególnymi ziarnami. Składowa ścinająca przyłożonego nacisku powoduje przemieszczanie 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. 5.5 i rys. 5.18b 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. 5.5) stwierdzono zmniejszenie masy wymiary fraktalnego D_M , co jest spowodowane załamaniem się w tym ciśnieniu włókien poznaczanych nanokrystalów. 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. 5.18c) 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 ultraniskoątowej części krzywej *SAS* było większe niż w minimalnym ciśnieniu (tab. 5.5). 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 związać (i uwolnić) na swojej powierzchni tyle gazu ile sama waży⁷ (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 nanokrystalów się degradują [45][46][47][48][49][50][51][52]. Pokazano, że następuje to w izostatycznym ciśnieniu rzędu kilku *GPa*.

⁷Dla ziaren o średnicy 20Å.

5.5 Wpływ ciśnienia na strukturę nanokryształów GaN

5.5.1 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. [53][54]), nanokryształy GaN ulegają odkształceniom plastycznym wobec stosunkowo niewielkich⁸ sił przykładanych do ich ścian. Naprężenia sieci krystalicznej relaksują wtedy poprzez ruch dyslokacji, początkowo wzdłuż płaszczyzn (0001), gdyż te mają w strukturach hexagonalnych najmniejszą energię aktywacji. Przemieszczenia płaszczyzn krystalicznych w tym kierunku zmieniają sekwencję politypową kryształu (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. [55][56][57] oraz [58]).

5.5.2 Materiał i eksperyment

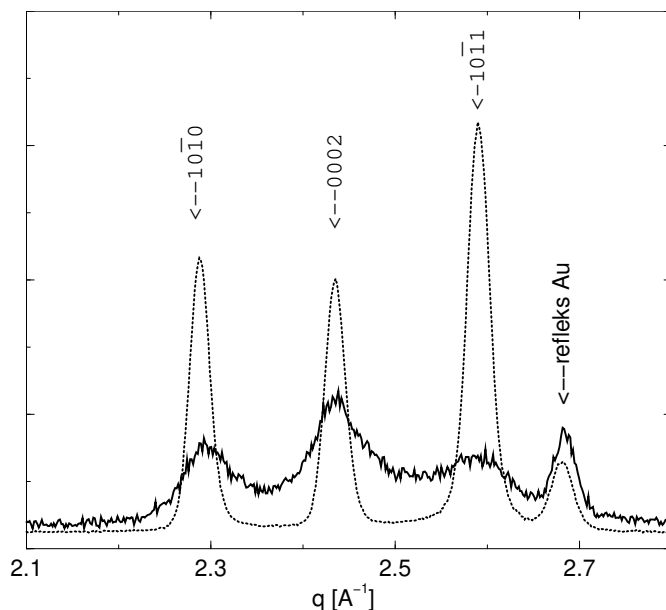
Zbadano nanokrystaliczny proszek GaN o ziarnach wielkości 20 nm zsyntezowany z polimerów metaloorganicznych [34]. Nanokryształy zostały poddane działaniu wysokiego ciśnienia, do 20 GPa , w komórce diamentowej (*Diamond Anvil Cell*, *DAC*) w temperaturze pokojowej, rys.5.9. Dane dyfrakcyjne zebrano w geometrii z ustalonym kątem detektora czułego na fotony o różnych energiach (*energy dispersive*), por. paragraf 5.1.4.1. 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. 5.20. Wskazuje to na strukturalne przemiany w azotku galu w warunkach silnych naprężeń.

5.5.3 Model wprowadzania błędów ułożenia

Błędy ułożenia mogą być wprowadzane do kryształów o strukturze najgęstszego upakowania podczas ich wzrostu bądź skutek 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. 5.1.2). Inaczej jest w przypadku istniejącego już kryształu z naprężeniami sieci: dla ich rozładowania musi nastąpić jej częściowa rekonstrukcja (odkształcenie plastyczne).

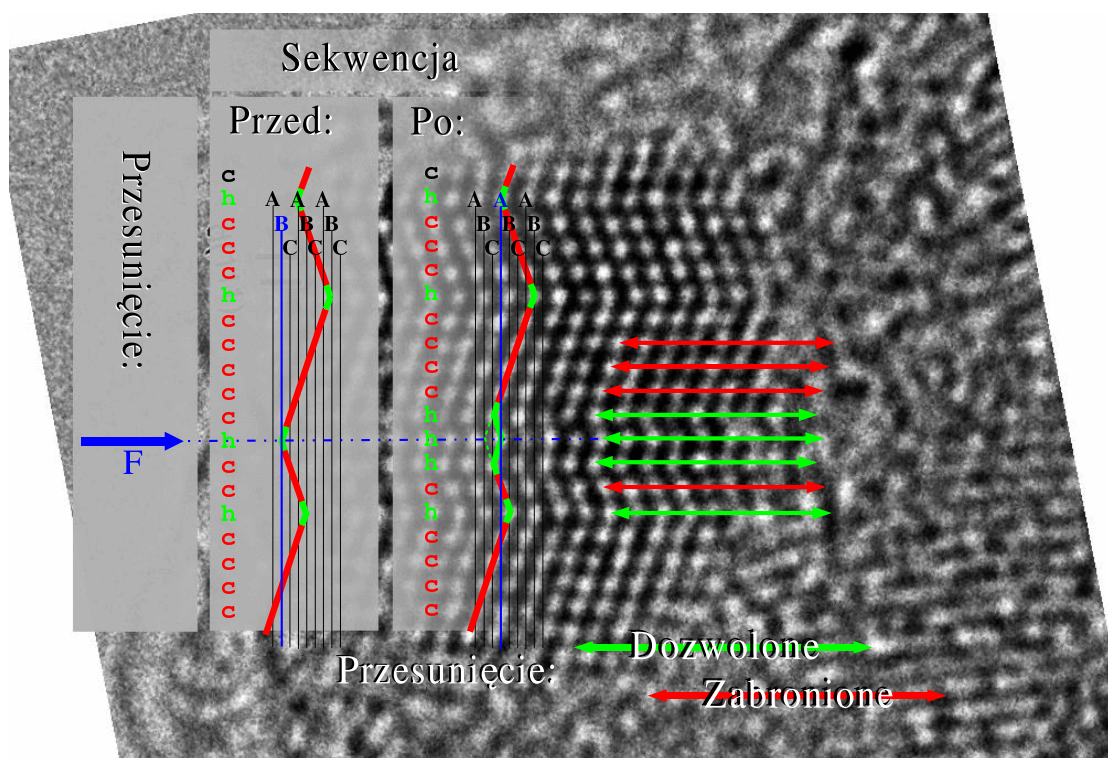
⁸Nanoproszek GaN ściskany w warunkach niehydrostatycznych ulega odkształceniom plastycznym w ciśnieniach rzędu pojedynczych GPa podczas gdy odkształcenia nanokryształów SiC i *diamentu* są wyłącznie elastyczne przynajmniej do ciśnień rzędu 40 GPa (tyle wynosi największe uzyskane przez nas ciśnienie).



Rysunek 5.20: 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 .

Jednak nie każdy mechanizm dyslokacyjny, który rekonstrukcję umożliwia jest jednakowo prawdopodobny. W strukturach najgęstszego upakowania, szczególnie zawierających błędy ułożenia, najbardziej prawdopodobna płaszczyzna poślizgu to (0001) [59, 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 [59, 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 4.2.1 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



Rysunek 5.21: Model powstawania błędów ułożenia poprzez indukowane naprężeniami (F) przesunięcia warstw hexagonalnych (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 niefizycznych (np. $ABCA\underline{BB}CABC$). W tle zdjęcie nanokryształu wykonane techniką HRTM.

- pojawiają się natomiast silne naprężenia. Wobec braku ośrodka ciśnieniowego nanokryształy 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 [59]. 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 kryształ, rys. 5.21. Jednak nie wszystkie sekwencje politypowe mogące 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 hexagonalna ($2H$) daje całkowitą swobodę wyboru miejsca pierwszego przesuw-

nięcia: każda z warstw (0001) ma wtedy obie sąsiednie warstwy będące w tej samej pozycji (np. ...ABABABAB...: każda warstwa B jest otoczona przez dwie A i odwrotnie, patrz paragraf 5.1.1), 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. 5.22. Struktura nieuporządkowana składa się z mieszaniny domen typu $2H$ i $3C$ o różnej długości, (por. paragraf 5.1.2.2).

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. ABCAB-CABC: A sąsiaduje z B i C, B sąsiaduje z A i C, C sąsiaduje z A i B), co zmusza ją do pozostawiania w pozycji wyjściowej, gdyż dowolne jej przesunięcie powodowałaby 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 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. 5.23.

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. 5.21
2. Wybierz losowo warstwę - kandydata na przesunięcie
np. 12-tą warstwę sekwencji 'BA BCAB ACBACB CAB ACBA', z rys. 5.21
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. 5.21
4. Dokonaj przesunięcia warstwy (bieżąca sekwencja zmienia się)
nowa sekwencja jest teraz 'BA BCAB ACBACA CAB ACBA', jak na rys. 5.21
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

[illegible]

Rysunek 5.22: 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: hexagonalność kryształu. Brakujące kroki symulacji odpowiadają (zablokowanym) próbom dokonania niefizycznego przesunięcia.

[illegible]

Rysunek 5.23: Przebieg symulacji wprowadzania błędów ułożenia do ziarna o wyjściowej strukturze 3C według modelu przesunięć warstw (0001). Sekwencja 60 warstw odpowiada krystalitom o średnicy około 150Å. Lewa kolumna wydruku to krok symulacji, środkowa: chwilowa struktura politypowa (warstwy h zacienione), prawa: hexagonalność kryształu. Brakujące kroki symulacji odpowiadają (zablokowanym) próbom dokonania niefizycznego przesunięcia.

(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. 5.24b:

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

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

5.5.4 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 5.6 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

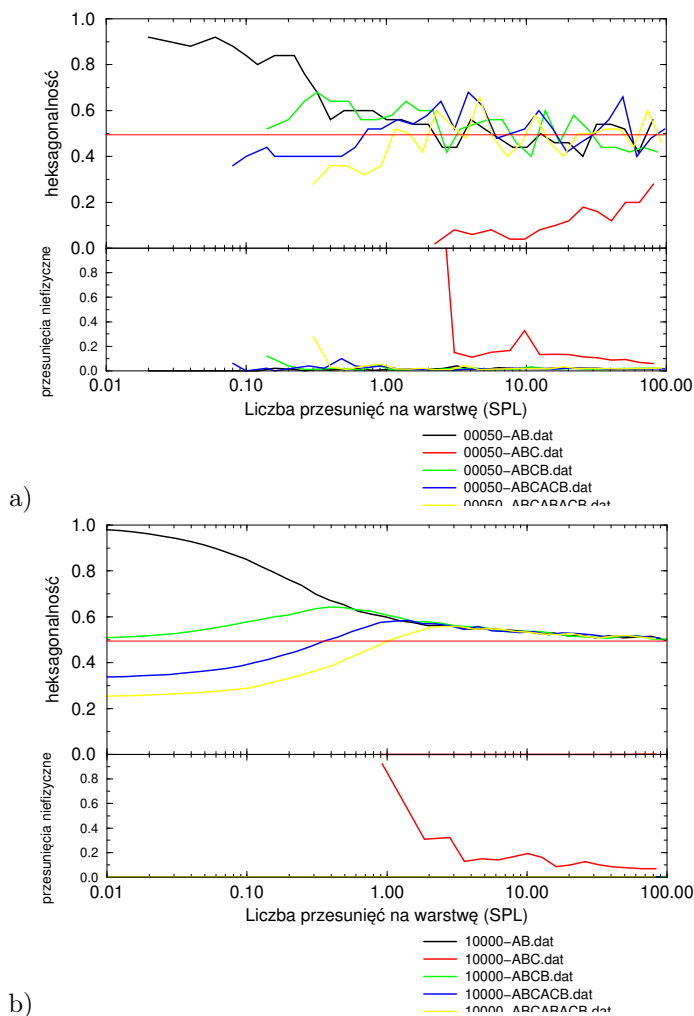
Łatwo zauważyć, że trzeci wynik jest złożeniem dwóch pierwszych, mianowicie:

- 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 niezmienną $h \rightarrow h$

Analogiczna analiza coraz dłuższych sekwencji warstw typu h (patrz np. rys. 5.22a) pokazałaby, że każdą przemianę sekwencji politypowej kryształu powstałą w oparciu o prezentowany model przesunięć płaszczyzn (0001) można zapisać jako złożenie dwóch podstawowych operacji:

$$G : chc \rightarrow hhh \quad (5.6)$$

$$P : chh \rightarrow hhc \quad (5.7)$$



Rysunek 5.24: 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 kryształ (Shifts Per Layer, SPL). Niezależnie od liczby warstw: (a) 50 warstw, ziarno około 120Å; (b) 10000 warstw, ziarno około 2.5 μm , większość politypów przechodzi w stan całkowitego nieuporządkowania po ~ 10 SPL. Wyjątek stanowi czysta struktura $3C$, która osiąga zauważalną hexagonalność wyłącznie w przypadku ziaren nanometrowych. Fluktuacje dla modelu małego ziarna (a) związane są ze słabą statystyką: pojedyncze przesunięcie może powodować wzrost hexagonalności nawet o $\frac{2}{50} \cdot 100\% = 4\%$.

		'h'	'hh'	'hhh'
I.	wyjściowa sekwencja hc	$xcc\textcolor{red}{h}ccx$	$xcc\textcolor{red}{h}ccx$	$xcc\textcolor{red}{h}h\textcolor{red}{h}ccx$
	wyjściowa sekwencja ABC	$ABC\textcolor{red}{A}CBA$	$ABC\textcolor{red}{A}CABC$	$ABC\textcolor{red}{A}C\textcolor{red}{A}CBA$
	miejsce przesunięcia			
	nowa sekwencja ABC	$ABC\textcolor{red}{B}CBA$	$ABC\textcolor{red}{B}CABC$	$ABC\textcolor{red}{B}C\textcolor{red}{A}CBA$
	nowa sekwencja hc	$x\textcolor{red}{c}h\textcolor{red}{h}h\textcolor{red}{c}x$	$x\textcolor{red}{c}h\textcolor{red}{h}ccc\textcolor{red}{x}$	$x\textcolor{red}{c}h\textcolor{red}{h}c\textcolor{red}{h}ccc\textcolor{red}{x}$
	wynik	$h \rightarrow hhh$	$hh \rightarrow hh$	$hhh \rightarrow hh + h$
II.	wyjściowa sekwencja hc		$xcc\textcolor{red}{h}h\textcolor{red}{h}ccx$	$xcc\textcolor{red}{h}h\textcolor{red}{h}ccx$
	wyjściowa sekwencja ABC		$ABCA\textcolor{red}{C}ABC$	$ABCA\textcolor{red}{C}ACBA$
	miejsce przesunięcia			
	nowa sekwencja ABC		$ABCA\textcolor{red}{B}ABC$	$ABCA\textcolor{red}{B}ACBA$
	nowa sekwencja hc		$xccc\textcolor{red}{h}h\textcolor{red}{c}x$	$xccc\textcolor{red}{h}ccc\textcolor{red}{x}$
	wynik		$hh \rightarrow hh$	$hhh \rightarrow h$
III.	wyjściowa sekwencja hc			$xcc\textcolor{red}{h}h\textcolor{red}{h}ccx$
	wyjściowa sekwencja ABC			$ABCAC\textcolor{red}{A}CBA$
	miejsce przesunięcia			
	nowa sekwencja ABC			$ABCAC\textcolor{red}{B}CBA$
	nowa sekwencja hc			$xcc\textcolor{red}{h}c\textcolor{red}{h}h\textcolor{red}{c}x$
	wynik			$hhh \rightarrow hh + h$

Tablica 5.6: Możliwe warianty zmian sekwencji hc politypu spowodowane pojedynczym przesunięciem płaszczyzny (0001) dla trzech wyjściowych sekwencji: 'h', 'hh' i 'hhh'.

oraz odpowiednich operacji odwrotnych:

$$G^{-1} : hhh \rightarrow chc \quad (5.8)$$

$$P^{-1} : hhc \rightarrow chh \quad (5.9)$$

5.5.5 Rozkład długości domen

Ewolucję rozkładu długości domen najdogodniej jest prześledzić na przykładzie bardzo długiej sekwencji czystego politypu $2H$, rys. 5.25.

- $SPL \in (0, 0.001)$ 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 krótkiej⁹ domeny hexagonalnej i to praktycznie niezależnie od jej długości. Nieco bardziej prawdopodobne są domeny najkrótsze¹⁰. 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 rozbitcie domen o bardzo zróżnicowanej długości na krótsze, o podobnych długościach. Jednocześnie operator G^{-1} tworzy przy każdym

⁹Krótkiej w porównaniu do długości domeny wyjściowej, tj. długości rzędu kilkudziesięciu warstw.

¹⁰Zwłaszcza w przypadku nanokryształów; dokładniejsza dyskusja dalej.

podziale domeny jedną izolowaną warstwę h , ich liczba jest więc niepominiernie większa od domen o większych długościach, rys. 5.25b. 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. 5.25b). 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} “rozprowadzają” 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. 5.25b 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. 5.26) z tym zastrzeżeniem, że bardzo długie domeny hexagonalne nie istnieją w nich od samego początku, więc przedmiotem dzielenia są raczej odpowiednie, długie domeny $4H$, $6H$ i $8H$. Zachowują natomiast ważność uwagi na temat konwersji nadreprezentowanych najkrótszych domen hexagonalnych i tworzenia ostatecznego rozkładu domen struktury nieuporządkowanej. Proces rozporządkowywania struktury $3C$ jest w ramach prezentowanego modelu całkowicie nieefektywny (rys. 5.26-3C). Można mówić o całkowitej rezystywności długich domen $3C$ na wprowadzanie błędów ułożenia opisywaną metodą.

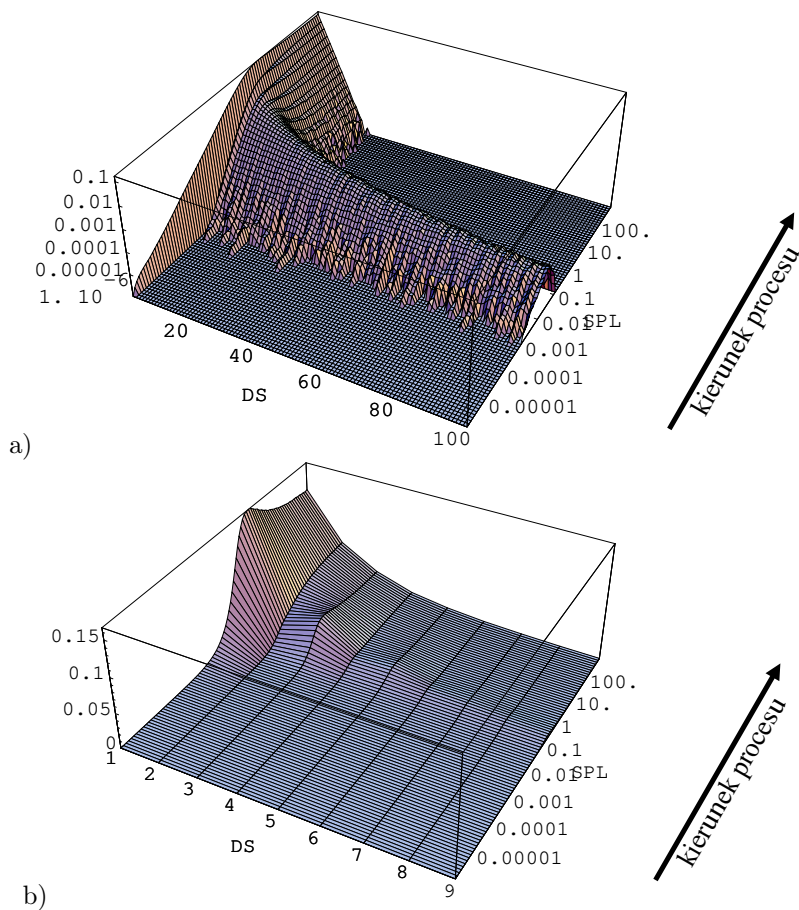
Równolegle do rozporządkowywania domen hexagonalnych następuje tworzenie (struktura $2H$) lub przekształcenie (struktury $4H$, $6H$, $8H$) rozkładu wielkości domen $3C$, rys. 5.26, kolumna II. W przypadku struktury $2H$ każdy akt podziału domeny przy pomocy operatora G^{-1} tworzy dwie domeny $3C$ o 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 hexagonalnych.

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

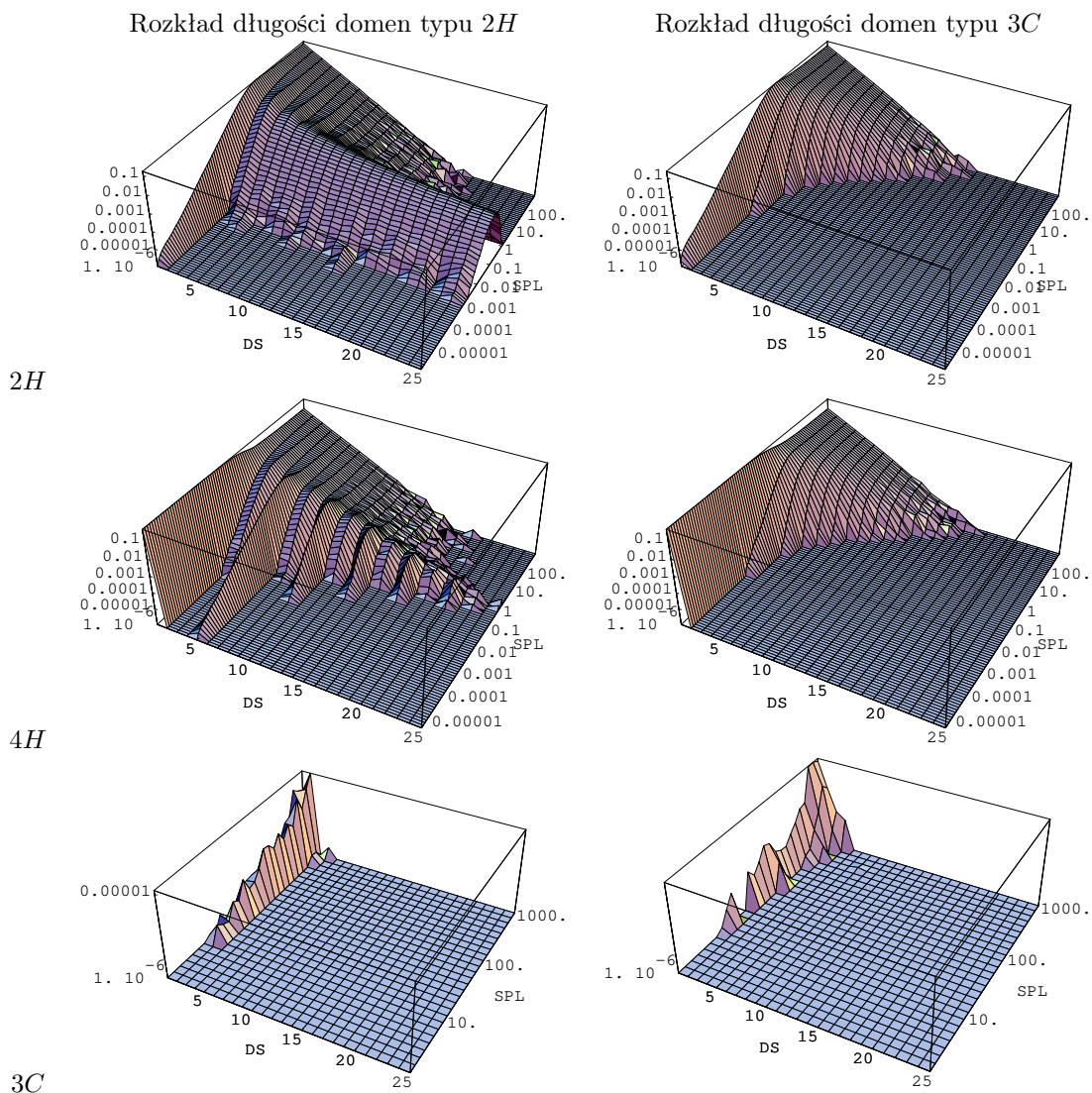
5.5.6 Rozkład długości domen kryształu nieuporządkowanego

Rozkład długości domen całkowicie nieuporządkowanego kryształu jest rozkładem wykładniczym, co dobrze widać na rys. 5.26 (prosta linia rozkładu dla $SPL > 100$ w skali logarytmicznej). Jest on dany wzorem:

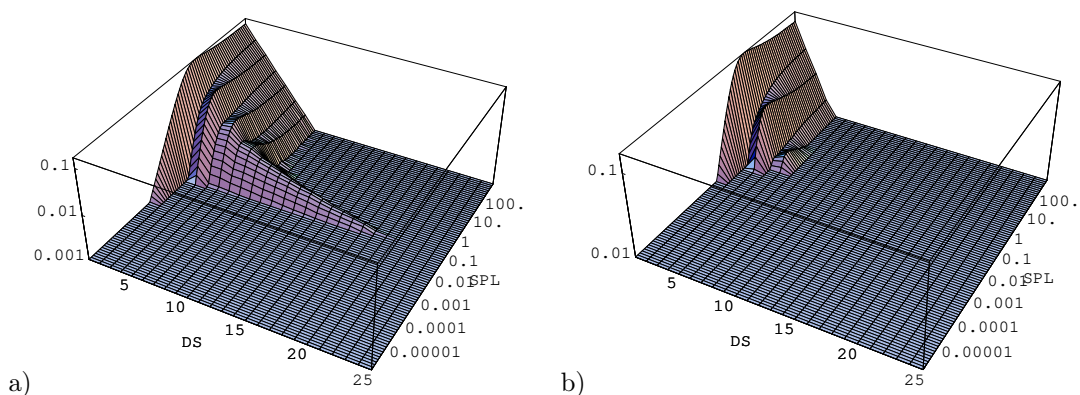
$$DSD(x) = a \exp(-ax), \quad (5.10)$$



Rysunek 5.25: ROZKŁAD DŁUGOŚCI DOMEN (DS , pozioma oś liniowa) hexagonalnych 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.



Rysunek 5.26: 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 5.27: 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 $SPL < 0.001$.

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 prawdopodobieństwem¹¹ 0.5, czyli całkowicie nieuporządkowane.

5.5.7 Rozkład długości domen w kryształach nanometrowych

Opis podany w 5.5.5 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. 5.27, 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.

¹¹Prawdopodobieństwo, 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.

5.5.8 Rozkład długości domen a dyfrakcja

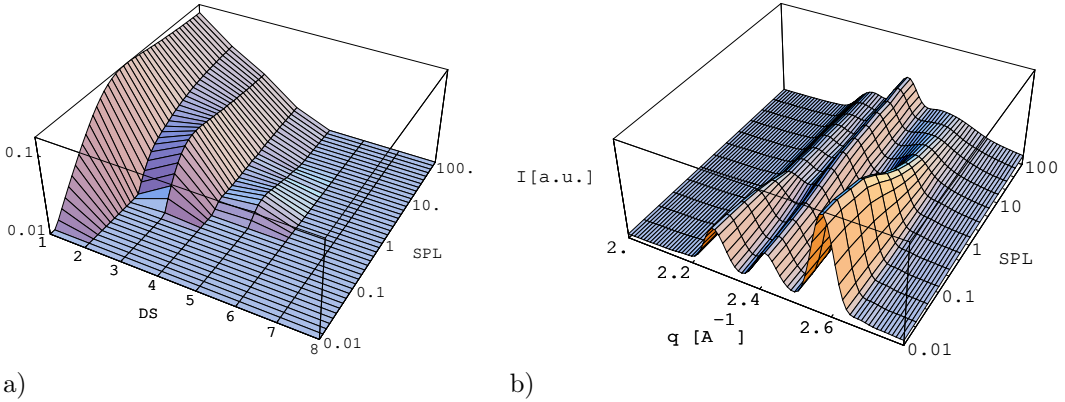
Postać rozkładu długości domen w warstwowym kryształcie częściowo lub całkowicie nieuporządkowanym ma kapitalny wpływ na jego własności dyfrakcyjne. Na rys. 5.28a wykreślono profile trzech najsilniejszych refleksów GaN ($10\bar{1}0$, 0002 i $10\bar{1}1$) odpowiadające zmieniającym się rozkładom długości domen $2H$ (5.28b) w trakcie symulowanego wprowadzania błędów ułożenia pod wpływem wysokiego ciśnienia niehydrostatycznego. Najsilniejszej degradacji w trakcie wprowadzania błędów ułożenia doznaje maksimum ($10\bar{1}1$). Odpowiada ono rodzinie płaszczyzn przecinających warstwy hexagonalne (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 $2H$ (5.28b). 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 hexagonalnych (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 nanokryształcie, 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. 5.28b) 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. 5.28a) 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.

5.5.9 Wyniki eksperymentalne

Dyfraktogramy proszkowe nanokryształów GaN zostały zmierzone w komórce diamentowej we wzrastających ciśnieniach¹², aż do $20.5 GPa$. Przedstawiono je w lewej kolumnie rys. 5.29. Jak widać na rys. 5.29, proporcje maksimumów dyfrakcyjnych ulegają silnym zmianom: natężenia najsilniejszych linii ($10\bar{1}0$) i ($10\bar{1}1$) zmniejszają się, odpowiednio, do ok. 50% i 30% wyjściowych natężeń mierzonych względem linii (0002). Linia (0002) nie zmienia się w trakcie procesu, jeśli

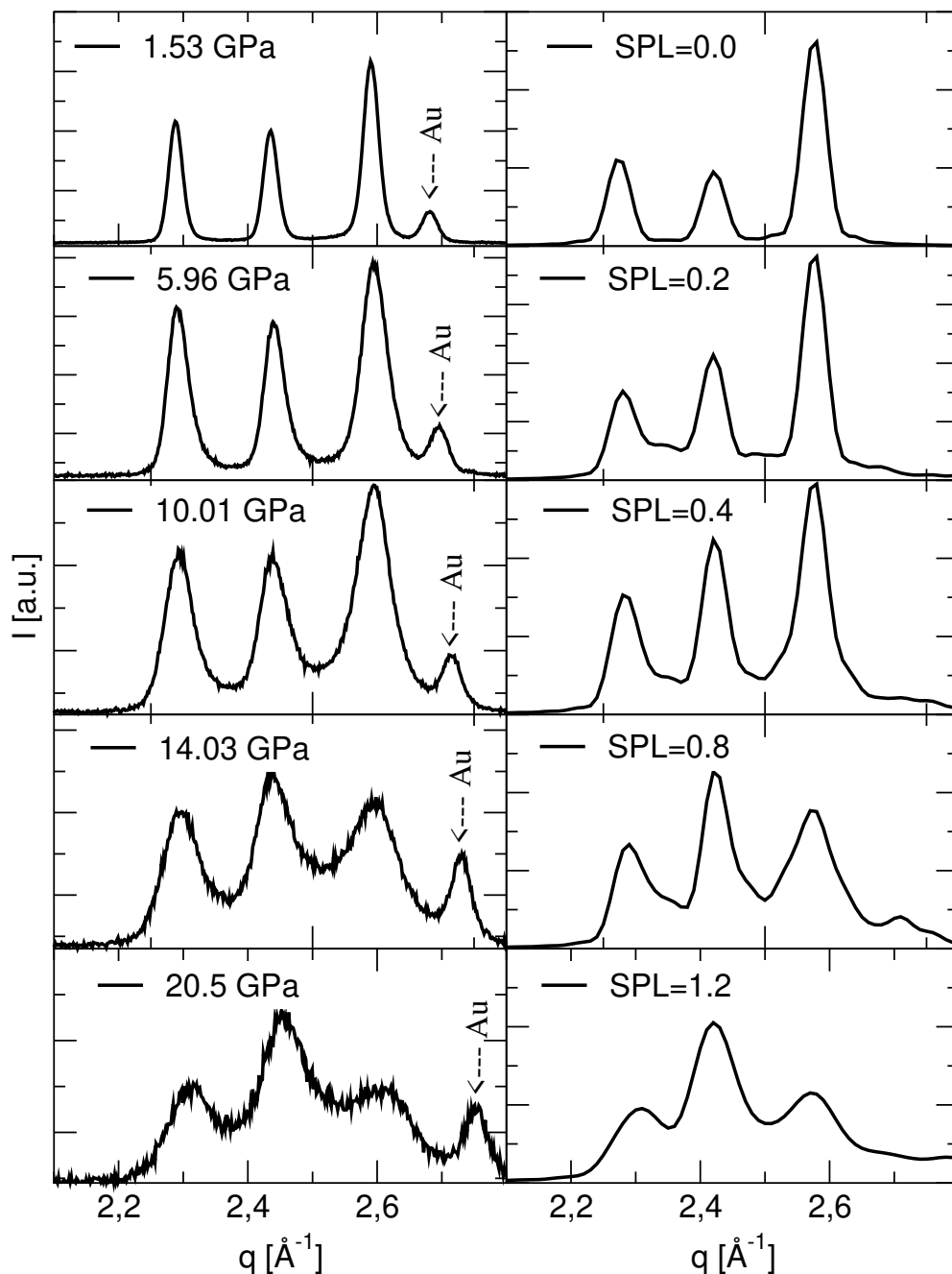
¹²Ciśnienie ustalano za pomocą pomiaru zmian wartości parametru sieci złota, którego drobiny zostały dodane do próbki azotku galu. Tak więc podane wartości p odpowiadają ciśnieniu hydrostatycznemu działającemu na drobiny złota w ośrodku tworzonemu przez nanokryształy GaN .



Rysunek 5.28: (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 4.2.4). Widoczne (od lewej) maksima: $(10\bar{1}0)$, (0002) i $(10\bar{1}1)$.

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. 5.29 pokazano dyfraktogramy obliczone numerycznie *ab initio* tak, jak to opisano w paragrafie 4.2.1. 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 5.5.3.

Porównując pary dyfraktogramów w kolejnych wierszach rys. 5.29 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 krystalograficznego. Rzeczywiste nanokryształy GaN rosną zazwyczaj w postaci kolumn hexagonalnych, 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. 5.29) 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



Rysunek 5.29: Porównanie profili dyfrakcyjnych nanokrystalicznego GaN (ziarno $200\text{\AA}$) 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 $160\text{\AA}$ 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.

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 hexagonalności z $P(h) = 0.8$ do 0.7). Od tego miejsca ($p = 10 GPa$, $SPL = 0.4$, $P(h) = 0.7$) 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. 5.28b) w porównaniu do rozmiaru nanokryształu. Nie można również wykluczyć pęknięcia rozciągniętych 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 (hexagonalność $P(h) \cong 0.6$) zaś rozkład długości domen $2H$ staje się wykładniczy (por. paragrafy 5.5.6 i 5.5.7).

5.5.10 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 strukturze $2H$ i pokrewnych (np. strukturach najgęstszego upakowania z błędami ułożenia, jak SiC czy *diamentu*). Pokazano, że opisywane w pracy (§4.2) 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.

Rozdział 6

Dodatki

6.1 Wzory do bezpośredniego użycia, kody QR

Im fizyka teoretyczna dalsza akademi a bliższa praktyki, tym więcej realnych parametrów musi uwzględniać. Ta zależność powoduje, że formuły (nawet czysto analityczne) bardzo się wydłużają. Długie wzory można jednak wprowadzić do aplikacji (np. fitujących) albo własnego kodu obliczeniowego szybko i bez ryzyka błędu. W tym celu podajemy wzory przepisane do języka C/C++ i wydrukowane w postaci kodów QR.

Można je zeskanować telefonem komórkowym, który powinien je zinterpretować jako zwykły tekst i zaproponować jakąś metodę udostępnienia (*sharing*). Wybierając np. opcję e-mail, można wysłać taki wzór samemu sobie i potem łatwo wkleić jako funkcję użytkownika (*user defined function*) w programie fitującym. Można też wkleić ja bezpośrednio do własnego kodu w C/C++.

W razie potrzeby, można przy pomocy zwykłego edytora zmienić nazwy funkcji (np. z “*pow*” na “*Java.lang.Math.pow*”) w całym tekście i tą drogą dokonać konwersji do innego języka (np. z C/C++ do Java).

6.1.1 Profil linii polidispersyjnej - ziarna kuliste

Na rys. 6.1 i 6.2 podajemy wzór na profil linii dyfrakcyjnej polidispersyjnych nanoproszków w czterech wersjach:

1. Natężenie: $LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór (3.76), rys. 6.1
2. Pochodna po q : $\frac{\delta}{\delta q} LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.1
3. Pochodna po $\langle R \rangle$: $\frac{\delta}{\delta \langle R \rangle} LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.2
4. Pochodna po σ : $\frac{\delta}{\delta \sigma} LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.2

Pochodne cząstkowe pozwalają na dużo efektywniejsze korzystanie z (i projektowanie) programów fitujących i modelujących dyfrakcję. W przypadku korzystania z wzorów należy mieć na

uwadze pozorne osobliwości (o czym jest mowa w tekście): wektor rozpraszania q może się pojawić w mianowniku, co nie znaczy, że formuła nie jest określona dla $q = 0$. Dla przypadku $q = 0$ należy podać odpowiednią wartość graniczną, zaś wszędzie indziej - wartość bezpośrednio ze wzoru.



$LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$
Wzór (3.76)

```
(pow(Rsr,3)*(3*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*(2 + (pow(q,2)*(-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* (-2 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)\ ) - 6*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),1.5)* cos((-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)) - (6*q*(-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*pow(sigma,2)* (1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))* sin((-2 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,4)*(-3 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* (-2 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*(-1 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*
pow(sigma,6)*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))
```



$LPGSD_{max}(q=0; \langle R \rangle) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\langle R \rangle}{1+1^{\frac{2}{3}}}$
Wzór (3.74)

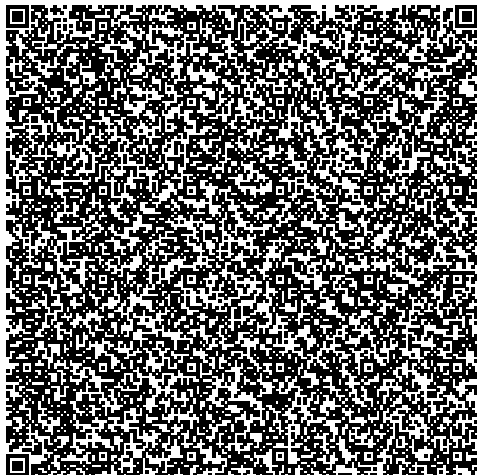
```
(3*Rsr)/(4.*sqrt(2*M_PI))
```



$\frac{\delta}{\delta q} LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$
Pochodna wzoru (3.76) po q

```
(3*sqrt(2/M_PI)*(-(Rsr*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*(pow(q,2)*pow(Rsr,4) +
6*pow(q,2)*pow(sigma,4) + pow(Rsr,2)*(4 - 5*pow(q,2)*pow(sigma,2)))) -
pow(q,2)*Rsr*(pow(Rsr,4) - 5*pow(Rsr,2)*pow(sigma,2) +
6*pow(sigma,4))*cos((-2 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*
atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)) + Rsr*sqrt(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))* ((pow(q,2)*pow(sigma,4) +
pow(Rsr,2)*(4 + pow(q,2)*pow(sigma,2))* cos((-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)) +
q*Rsr*(pow(Rsr,2) - 3*pow(sigma,2))* sin((-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))) + q*(pow(Rsr,2)
- 3*pow(sigma,2))* (pow(q,2)*pow(sigma,4) + pow(Rsr,2)*(3 +
pow(q,2)*pow(sigma,2))* sin((-2 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*
atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/ (pow(q,5)*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
(pow(Rsr,6) - 6*pow(Rsr,4)*pow(sigma,2) + 11*pow(Rsr,2)*pow(sigma,4) -
6*pow(sigma,6)))
```

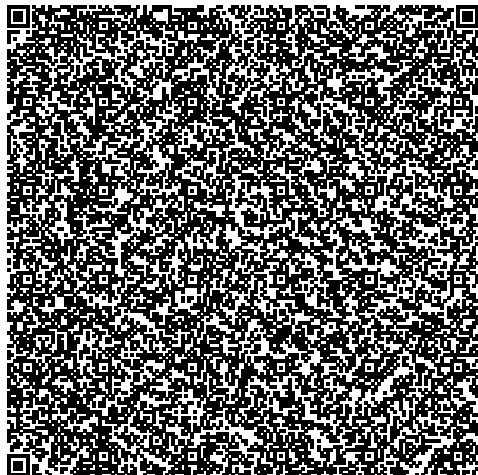
Rysunek 6.1: Wzór (3.76) na profil linii dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego o ziarnach kulistych (po lewej) oraz jego pochodna (po prawej) w formie kodu QR do wczytania telefonem komórkowym i przeniesienia bezpośrednio do programu fitującego. Dla $q = 0$, zamiast wzoru $LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$ należy stosować jego wartość graniczną i zarazem maksymalną $LPGSD_{max}$, pozbawioną q w mianowniku, którą wydrukowano poniżej. Formuła jest w formacie języka C/C++, podana jako zwykły tekst (zacytowany poniżej). Użyte w programie zmienne to: $Rsr \Leftrightarrow \langle R \rangle$, $sigma \Leftrightarrow \sigma$ oraz wektor rozpraszania q .



$$\frac{\delta}{\delta \langle R \rangle} LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$$

Pochodna wzoru (3.76) po $\langle R \rangle$

```
(-3*pow(sigma,2)*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))*(pow(q,2)*pow(Rsr,10) +
36*pow(q,2)*pow(sigma,10) + pow(Rsr,8)*(6 - 9*pow(q,2)*pow(sigma,2)) -
pow(Rsr,4)*pow(sigma,4)*(22 + 23*pow(q,2)*pow(sigma,2)) +
3*pow(Rsr,6)*(-4*pow(sigma,2) + 9*pow(q,2)*pow(sigma,4)) +
pow(Rsr,2)*(36*pow(sigma,6) - 24*pow(q,2)*pow(sigma,8))) -
6*q*pow(pow(Rsr,2) - 3*pow(sigma,2),2)* (pow(Rsr,4) -
3*pow(Rsr,2)*pow(sigma,2) + 2*pow(sigma,4))*
(q*pow(sigma,2)*(-pow(Rsr,2) + 2*pow(sigma,2)) + 2*(pow(Rsr,3) +
pow(q,2)*Rsr*pow(sigma,4))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))* cos((-2 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)) \ + 6*Rsr*sqrt(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))* (Rsr*cos((-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))*
(6*pow(Rsr,4)*pow(sigma,4)* (-1 + 2*pow(q,2)*pow(sigma,2)) +
2*pow(sigma,8)*(9 + 14*pow(q,2)*pow(sigma,2)) -
pow(Rsr,2)*pow(sigma,6)* (11 + 35*pow(q,2)*pow(sigma,2)) +
pow(Rsr,6)*(3*pow(sigma,2) - pow(q,2)*pow(sigma,4)) + (pow(Rsr,2) +
pow(q,2)*pow(sigma,4))* (pow(Rsr,6) - 6*pow(Rsr,4)*pow(sigma,2) +
11*pow(Rsr,2)*pow(sigma,4) - 6*pow(sigma,6)))* log(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) + (pow(Rsr,6) -
6*pow(Rsr,4)*pow(sigma,2) + 11*pow(Rsr,2)*pow(sigma,4) -
6*pow(sigma,6))* (q*pow(sigma,2)*(-pow(Rsr,2) + 3*pow(sigma,2)) +
2*(pow(Rsr,3) + pow(q,2)*Rsr*pow(sigma,4))*
atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))* sin((-3 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*
atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))) + 6*q*Rsr*pow(pow(Rsr,2) -
3*pow(sigma,2),2)* (2*pow(Rsr,4)*pow(sigma,2) -
pow(q,2)*pow(Rsr,4)*pow(sigma,4) + (-4 +
7*pow(q,2)*pow(Rsr,2)*pow(sigma,6) - 8*pow(q,2)*pow(sigma,8) +
(pow(Rsr,4) - 3*pow(Rsr,2)*pow(sigma,2) + 2*pow(sigma,4))* (pow(Rsr,2)
+ pow(q,2)*pow(sigma,4))* log(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) * sin((-2 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,4)*pow(sigma,2)* pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))*)
pow(pow(Rsr,6) - 6*pow(Rsr,4)*pow(sigma,2) +
11*pow(Rsr,2)*pow(sigma,4) - 6*pow(sigma,6),2))
```



$$\frac{\delta}{\delta \sigma} LPGSD(q; \langle R \rangle, \sigma)$$

Pochodna wzoru (3.76) po σ

```
(3*sqrt(2/M_PI)*(Rsr*pow(sigma,4)* pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))*)
(pow(q,2)*pow(Rsr,8) + 36*pow(q,2)*pow(sigma,8) - 2*pow(Rsr,6)*(-6 +
5*pow(q,2)*pow(sigma,2)) + pow(Rsr,4)*pow(sigma,2)* (-44 +
37*pow(q,2)*pow(sigma,6)) + pow(Rsr,2)*(36*pow(sigma,4) -
60*pow(q,2)*pow(sigma,6))) + 2*q*Rsr*pow(pow(Rsr,2) -
3*pow(sigma,2),2)* (pow(Rsr,4) - 3*pow(Rsr,2)*pow(sigma,2) +
2*pow(sigma,4))* (q*pow(sigma,2)*(-pow(Rsr,2) + 2*pow(sigma,2)) +
(pow(Rsr,3) + pow(q,2)*Rsr*pow(sigma,4))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))*
cos((-2 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)) +
pow(Rsr,2)*sqrt(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))* (cos((-3 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))*
(2*Rsr*pow(sigma,4)* (pow(q,2)*pow(Rsr,6) - 3*pow(Rsr,4)*(2 +
3*pow(q,2)*pow(sigma,2)) - pow(sigma,4)*(18 +
17*pow(q,2)*pow(sigma,2)) + pow(Rsr,2)*pow(sigma,2)* (22 +
23*pow(q,2)*pow(sigma,2)) - (pow(Rsr,2) + pow(q,2)*pow(sigma,4))*
(pow(Rsr,7) - 6*pow(Rsr,5)*pow(sigma,2) + 11*pow(Rsr,3)*pow(sigma,4) -
6*Rsr*pow(sigma,6))* log(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)) -
2*(pow(Rsr,6) - 6*pow(Rsr,4)*pow(sigma,2) + 11*pow(Rsr,2)*pow(sigma,4)
- 6*pow(sigma,6))* (q*pow(sigma,2)*(-pow(Rsr,2) + 3*pow(sigma,2)) +
(pow(Rsr,3) + pow(q,2)*Rsr*pow(sigma,4))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))*
sin((-3 + pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)) -
q*pow(pow(Rsr,3) - 3*Rsr*pow(sigma,2),2)*
(-2*pow(sigma,4)*(pow(q,2)*pow(Rsr,4) + 4*pow(sigma,2) +
5*pow(q,2)*pow(sigma,4) - pow(Rsr,2)*(3 + 5*pow(q,2)*pow(sigma,2)) +
(pow(Rsr,4) - 3*pow(Rsr,2)*pow(sigma,2) + 2*pow(sigma,4))* (pow(Rsr,2)
+ pow(q,2)*pow(sigma,4))* log(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) * sin((-2 +
pow(Rsr,2)/pow(sigma,2))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/
(pow(q,4)*pow(sigma,3)*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * pow(pow(Rsr,6) -
6*pow(Rsr,4)*pow(sigma,2) + 11*pow(Rsr,2)*pow(sigma,4) -
6*pow(sigma,6),2))
```

Rysunek 6.2: Pochodna wzoru (3.76) na profil lini dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego o ziarnach kulistych po średnim rozmiarze ziarna (po lewej) oraz po dyspersji rozmiarów (po prawej) w formie kodu QR do wczytania telefonem komórkowym i przeniesienia bezpośrednio do programu fitującego. Formuła jest w formacie języka C/C++, podana jako zwykły tekst (zacytowany poniżej). Użyte w programie zmienne to: $Rsr \Leftrightarrow \langle R \rangle$, $sigma \Leftrightarrow \sigma$ oraz wektor rozpraszania q .

6.1.2 Profil linii polidyspersyjnej - ziarna wielościenne

6.1.2.1 Kierunek czołowy, $D=1$

Na rys. 6.3 i 6.4 podajemy wzór na profil linii dyfrakcyjnej polidyspersyjnych nanoproszków w czterech wersjach:

1. Natężenie: $LPGSD_{D=1}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór (3.68), rys. 6.3
2. Pochodna po q : $\frac{\delta}{\delta q} LPGSD_{D=1}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.3
3. Pochodna po $\langle R \rangle$: $\frac{\delta}{\delta \langle R \rangle} LPGSD_{D=1}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.4
4. Pochodna po σ : $\frac{\delta}{\delta \sigma} LPGSD_{D=1}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.4

Pochodne cząstkowe pozwalają na dużo efektywniejsze korzystanie z (i projektowanie) programów fitujących i modelujących dyfrakcję. W przypadku korzystania z wzorów należy mieć na uwadze pozorne osobliwości (o czym jest mowa w tekście): wektor rozpraszania q może się pojawić w mianowniku, co nie znaczy, że formuła nie jest określona dla $q = 0$. Dla przypadku $q = 0$ należy podać odpowiednią wartość graniczną, zaś wszędzie indziej - wartość bezpośrednio ze wzoru.



$LPGSD_{D=1}(q; \langle R \rangle, \sigma)$
Wzór (3.68)

```

-((Rsr*(-1 + pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4)))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * cos(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) *
pow(sigma,2)))

```



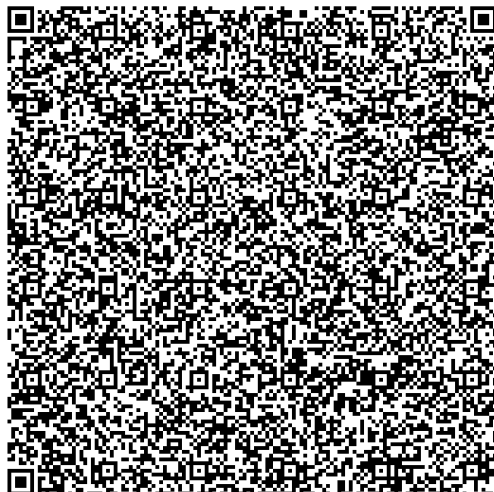
$\frac{\delta}{\delta q} LPGSD_{D=1}(q; \langle R \rangle, \sigma)$
Pochodna wzoru (3.68) po q

```

(sqrt(2/M_PI)*Rsr*(-1 + pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4)))/pow(Rsr,2),
0.5 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * cos(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(pow(q,3)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * pow(sigma,2)) -
(Rsr*((2*q*(0.5 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * pow(sigma,4) * pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4)))/pow(Rsr,2), -0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * cos(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/pow(Rsr,2)
- (2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * pow(sigma,2) * pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4)))/pow(Rsr,2), -0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * sin(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) * atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/Rsr))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))) *
pow(sigma,2)))

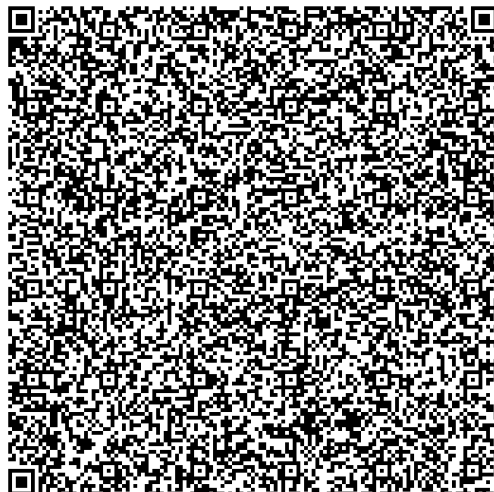
```

Rysunek 6.3: Wzór (3.68) na profil linii dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego o ziarnach wielościennych (po lewej) oraz jego pochodna (po prawej) w formie kodu QR do wczytania telefonem komórkowym i przeniesienia bezpośrednio do programu fitującego. Formuła jest w formacie języka C/C++, podana jako zwykły tekst (zacytowany poniżej). Użyte w programie zmienne to: $Rsr \Leftrightarrow \langle R \rangle$, $sigma \Leftrightarrow \sigma$ oraz wektor rozpraszania q .



$\frac{\delta}{\delta \langle R \rangle} LPGSD_{D=1}(q; \langle R \rangle, \sigma)$
Pochodna wzoru (3.68) po $\langle R \rangle$

```
(pow(Rsr,2)*(-1 + pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*pow(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)),2)*
pow(sigma,4)) - (-1 + pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
pow(sigma,2) - (Rsr*(pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))*
((-2*pow(q,2)*0.5 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,4)/
(pow(Rsr,3)*(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) - (Rsr*log(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))/ pow(sigma,2) + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* ((2*q*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,2))/ (pow(Rsr,2)*(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) -
(2*Rsr*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2))* sin(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
pow(sigma,2)
```



$\frac{\delta}{\delta \sigma} LPGSD_{D=1}(q; \langle R \rangle, \sigma)$
Pochodna wzoru (3.68) po σ

```
-((pow(Rsr,3)*(-1 + pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*pow(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)),
2)*pow(sigma,5)) + (sqrt(2/M_PI)*Rsr* (-1 + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/
(pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,3) -
(Rsr*(pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))*
((4*pow(q,2)*0.5 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,3))/
(pow(Rsr,2)*(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) +
(pow(Rsr,2)*log(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))/
pow(sigma,3) + pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* ((-4*q*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*sigma)/ (Rsr*(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) +
(2*pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,3))* sin(2*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr)))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
pow(sigma,2)
```

Rysunek 6.4: Pochodna wzoru (3.68) na profil linii dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego o ziarnach wielościennych po średnim rozmiarze ziarna (po lewej) oraz po dyspersji rozmiarów (po prawej) w formie kodu QR do wczytania telefonem komórkowym i przeniesienia bezpośrednio do programu fitującego. Formuła jest w formacie języka C/C++, podana jako zwykły tekst (zacytowany poniżej). Użyte w programie zmienne to: $Rsr \Leftrightarrow \langle R \rangle$, $sigma \Leftrightarrow \sigma$ oraz wektor rozpraszania q .

6.1.2.2 Kierunek krawędziowy, $D=2$

Na rys. 6.5 i 6.6 podajemy wzór na profil linii dyfrakcyjnej polidispersyjnych nanoproszków w czterech wersjach:

1. Natężenie: $LP GSD_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór (3.69), rys. 6.5
2. Pochodna po q : $\frac{\delta}{\delta q} LP GSD_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.5
3. Pochodna po $\langle R \rangle$: $\frac{\delta}{\delta \langle R \rangle} LP GSD_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.6
4. Pochodna po σ : $\frac{\delta}{\delta \sigma} LP GSD_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.6

Pochodne cząstkowe pozwalają na dużo efektywniejsze korzystanie z (i projektowanie) programów fitujących i modelujących dyfrakcję. W przypadku korzystania z wzorów należy mieć na uwadze pozorne osobliwości (o czym jest mowa w tekście): wektor rozpraszania q może się pojawić w mianowniku, co nie znaczy, że formuła nie jest określona dla $q = 0$. Dla przypadku $q = 0$ należy podać odpowiednią wartość graniczną, zaś wszędzie indziej - wartość bezpośrednio ze wzoru.

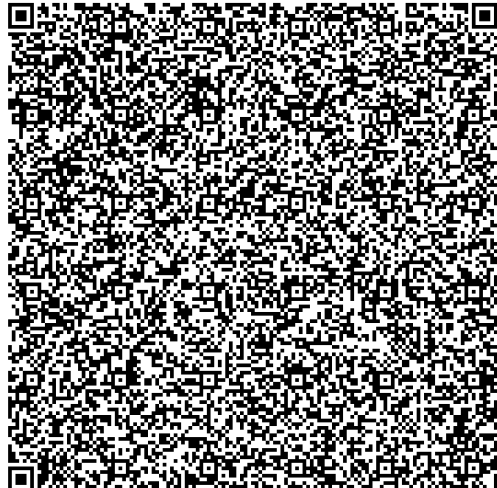


$LPGA_{SD=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$
Wzór (3.69)

```

-((sqrt(2/M_PI)*Rsr*(-1 - (Rsr*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/ (q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,2)))/
(pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))*pow(sigma,2))

```



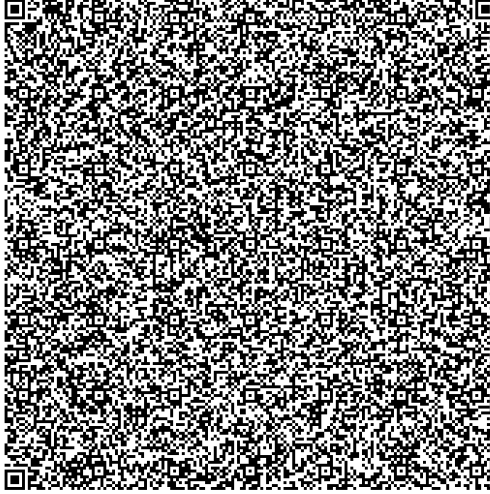
$\frac{\delta}{\delta q} LPGA_{SD=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$
Pochodna wzoru (3.69) po q

```

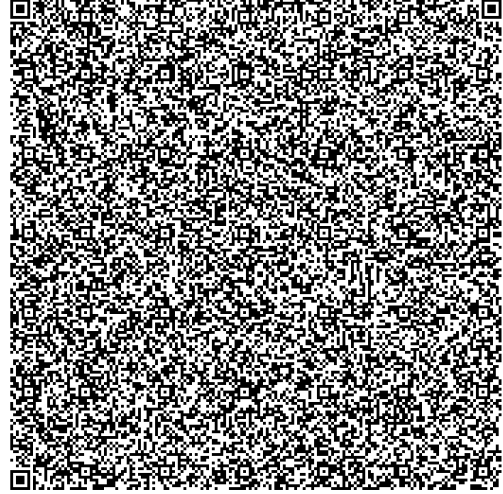
(2*sqrt(2/M_PI)*Rsr*(-1 - (Rsr*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/ (q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,2)))/
(pow(q,3)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))*pow(sigma,2)) -
(sqrt(2/M_PI)*Rsr*(-((Rsr*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* (-Rsr/(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)) + (2*pow(sigma,2))/ (Rsr*(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))))*
cos(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/ (q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,2)) + (Rsr*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/ (pow(q,2)*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,2)) - (2*(1 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
pow(sigma,2)*sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/ (Rsr*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))) +
(pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))*pow(sigma,2))

```

Rysunek 6.5: Wzór (3.69) na profil linii dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego o ziarnach wielościennych (po lewej) oraz jego pochodna (po prawej) w formie kodu QR do wczytania telefonem komórkowym i przeniesienia bezpośrednio do programu fitującego. Formuła jest w formacie języka C/C++, podana jako zwykły tekst (zacytowany poniżej). Użyte w programie zmienne to: $Rsr \Leftrightarrow \langle R \rangle$, $sigma \Leftrightarrow \sigma$ oraz wektor rozpraszania q .



$\frac{\delta}{\delta \langle R \rangle} \text{LPGSD}_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$
 Pochodna wzoru (3.69) po $\langle R \rangle$



$\frac{\delta}{\delta \sigma} \text{LPGSD}_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$
 Pochodna wzoru (3.69) po σ

```
(sqrt(2/M_PI)*pow(Rsr,2)*(-1 - (Rsr*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,2)))/
(pow(q,2)*pow(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)),2)* pow(sigma,4)) -
(sqrt(2/M_PI)* (-1 - (Rsr*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,2)))/
(pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,2)) -
(sqrt(2/M_PI)*Rsr*(-(Rsr*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* q/(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2) - (2*q*pow(sigma,2))/ (pow(Rsr,2)*
(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) -
(2*Rsr*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2))*
cos(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,2))) +
(2*pow(Rsr,2)*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*pow(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,4)) - (pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,2)) - (Rsr* pow(1
+ (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* ((-2*pow(q,2)*1 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,4))/ (pow(Rsr,3)*1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)) - (Rsr*log(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)))/
(pow(sigma,2))*sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,2)))/
(pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,2))
```

```
-((sqrt(2/M_PI)*pow(Rsr,3)*(-1 - (Rsr*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,2)))/
(pow(q,2)*pow(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)),2)* pow(sigma,5))) +
(2*sqrt(2/M_PI)*Rsr*(-1 - (Rsr*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,2)))/
(pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,3)) -
(sqrt(2/M_PI)*Rsr*(-(Rsr*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2),
1 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* ((-2*q*Rsr)/ (sigma*(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)) + (4*q*sigma)/ (Rsr*(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)) +
(2*pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/ pow(sigma,3))*
cos(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,2)) -
(2*pow(Rsr,3)*pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*pow(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* 2)* pow(sigma,5)) + (2*Rsr*
pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,3)) - (Rsr* pow(1
+ (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* ((4*pow(q,2)*1 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,3))/ (pow(Rsr,2)*1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)) + (pow(Rsr,2)*log(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)))/pow(sigma,3)\
))*sin(2*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr) -
(pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2)))/(q*(-1 +
2*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,2)))/
(pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,2))
```

Rysunek 6.6: Pochodna wzoru (3.69) na profil linii dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego o ziarnach wielościennych po średnim rozmiarze ziarna (po lewej) oraz po dyspersji rozmiarów (po prawej) w formie kodu QR do wczytania telefonem komórkowym i przeniesienia bezpośrednio do programu fitującego. Formuła jest w formacie języka C/C++, podana jako zwykły tekst (zacytowany poniżej). Użyte w programie zmienne to: $Rsr \Leftrightarrow \langle R \rangle$, $sigma \Leftrightarrow \sigma$ oraz wektor rozpraszania q .

Uwaga: kod QR tego wzoru może być już trudny do odczytania z wolnej ręki. W razie kłopotów można spróbować unieruchomić telefon względem druku. Powierzchnia kartki powinna być w trakcie odczytu płaska.

6.1.2.3 Kierunek wierzchołkowy, $D=3$

Na rys. 6.7 i 6.8 podajemy wzór na profil linii dyfrakcyjnej polidispersyjnych nanoproszków w czterech wersjach:

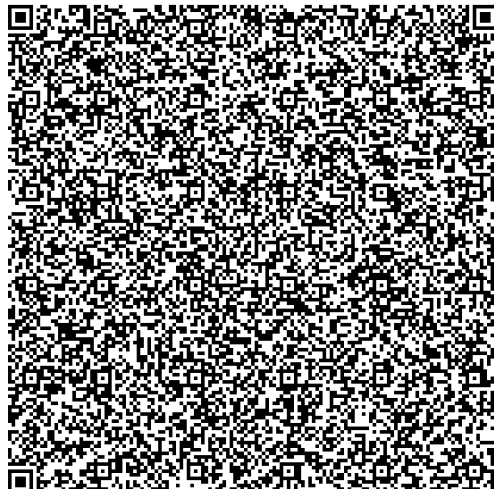
1. Natężenie: $LPGSD_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór (3.70), rys. 6.7
2. Pochodna po q : $\frac{\delta}{\delta q} LPGSD_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.7
3. Pochodna po $\langle R \rangle$: $\frac{\delta}{\delta \langle R \rangle} LPGSD_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.8
4. Pochodna po σ : $\frac{\delta}{\delta \sigma} LPGSD_{D=2}(q; \langle R \rangle, \sigma)$, wzór nie występuje w książce (za długi), rys. 6.8

Pochodne cząstkowe pozwalają na dużo efektywniejsze korzystanie z (i projektowanie) programów fitujących i modelujących dyfrakcję. W przypadku korzystania z wzorów należy mieć na uwadze pozorne osobliwości (o czym jest mowa w tekście): wektor rozpraszania q może się pojawić w mianowniku, co nie znaczy, że formuła nie jest określona dla $q = 0$. Dla przypadku $q = 0$ należy podać odpowiednią wartość graniczną, zaś wszędzie indziej - wartość bezpośrednio ze wzoru.



$LPGA_{D=3}(q; \langle R \rangle, \sigma)$
Wzór (3.70)

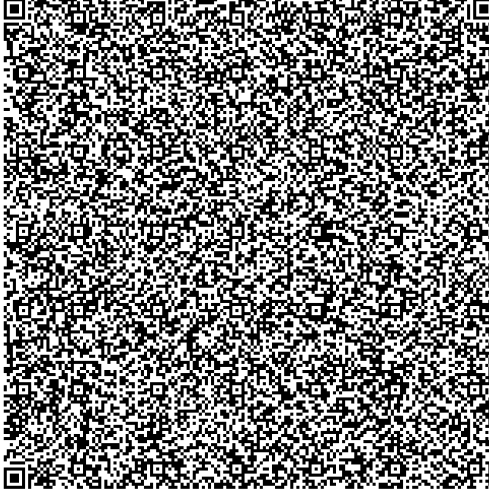
```
(-3*Rsr*(-1 - (pow(Rsr,2)*(-1 + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*(-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,4))))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
pow(sigma,2))
```



$\frac{\delta}{\delta q} LPGA_{D=3}(q; \langle R \rangle, \sigma)$
Pochodna wzoru (3.70) po q

```
(3*sqrt(2/M_PI)*Rsr*(-1 - (pow(Rsr,2)* (-1 + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*(-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,4))))/ (pow(q,3)*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,2)) - (3*Rsr*((pow(Rsr,2)*(-1
+ pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(pow(q,3)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*(-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,4)) - (pow(Rsr,2)*((2*q*(1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,4)* pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/pow(Rsr,2)
- (2*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,2)* pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 0.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* sin(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/Rsr))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*(-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*pow(sigma,4))))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
pow(sigma,2))
```

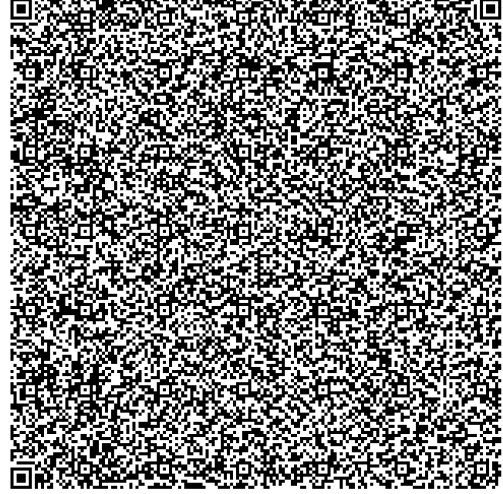
Rysunek 6.7: Wzór (3.70) na profil linii dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego o ziarnach wielościennych (po lewej) oraz jego pochodna (po prawej) w formie kodu QR do wczytania telefonem komórkowym i przeniesienia bezpośrednio do programu fitującego. Formuła jest w formacie języka C/C++, podana jako zwykły tekst (zacytowany poniżej). Użyte w programie zmienne to: $Rsr \Leftrightarrow \langle R \rangle$, $sigma \Leftrightarrow \sigma$ oraz wektor rozpraszania q .



$$\frac{\delta}{\delta \langle R \rangle} LPGSD_{D=3}(q; \langle R \rangle, \sigma)$$

Pochodna wzoru (3.70) po $\langle R \rangle$

```
(3*pow(Rsr,2)*(-1 - (pow(Rsr,2)* (-1 + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* (-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,4))))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*pow(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)),2)*
pow(sigma,4)) - (3*(-1 - (pow(Rsr,2)*(-1 + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* (-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,4))))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
pow(sigma,2)) - (3*Rsr*(pow(Rsr,3)* (-1 + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)),2)*pow(sigma,6)) + (pow(Rsr,3)*(-1 +
pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*pow(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)),2)* (-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,6)) - Rsr*(-1 + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* (-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,4)) - (pow(Rsr,2)*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))*
((-2*pow(q,2)*(1.5 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,4))/
(pow(Rsr,3)* (1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2)) - Rsr*log(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) / pow(sigma,2)) + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* ((2*q*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,2)/ (pow(Rsr,2)* (1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) -
(2*Rsr*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/pow(sigma,2))* sin(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* (-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,4))))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
pow(sigma,2))
```



$$\frac{\delta}{\delta \sigma} LPGSD_{D=3}(q; \langle R \rangle, \sigma)$$

Pochodna wzoru (3.70) po σ

```
(-3*pow(Rsr,3)*(-1 - (pow(Rsr,2)* (-1 + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* (-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,4))))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*pow(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)),2)*
pow(sigma,5)) + (3*sqrt(2*M_PI)*Rsr* (-1 - (pow(Rsr,2)*(-1 + pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* (-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,4))))/
(pow(q,2)*(-0.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,3)) - (3*Rsr*(-(pow(Rsr,4)*(-1 +
pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)),2)*pow(sigma,7)) - (pow(Rsr,4)*(-1 +
pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*pow(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)),2)* (-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,7)) + (2*pow(Rsr,2)*(-1 +
pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* (-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,5)) - (pow(Rsr,2)*pow(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* cos(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))*
(((4*pow(q,2)*(1.5 - pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* pow(sigma,3))/
(pow(Rsr,2)* (1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) +
(pow(Rsr,2)*log(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) /
pow(sigma,3)) + pow(1 + (pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2), 1.5 -
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* ((-4*q*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*sigma)/ (Rsr*(1 +
(pow(q,2)*pow(sigma,4))/pow(Rsr,2))) +
(2*pow(Rsr,2)*atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))/ pow(sigma,3))* sin(2*(-1.5 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* atan((q*pow(sigma,2))/Rsr))))/
(2.*pow(q,2)*(-1.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))* (-1 +
pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2)))pow(sigma,4))))/
(sqrt(2*M_PI)*pow(q,2)*(-0.5 + pow(Rsr,2)/(2.*pow(sigma,2))))*
pow(sigma,2))
```

Rysunek 6.8: Pochodna wzoru (3.70) na profil lini dyfrakcyjnej proszku polidispersyjnego o ziarnach wielościennych po średnim rozmiarze ziarna (po lewej) oraz po dyspersji rozmiarów (po prawej) w formie kodu QR do wczytania telefonem komórkowym i przeniesienia bezpośrednio do programu fitującego. Formuła jest w formacie języka C/C++, podana jako zwykły tekst (zacytowany poniżej). Użyte w programie zmienne to: $Rsr \Leftrightarrow \langle R \rangle$, $sigma \Leftrightarrow \sigma$ oraz wektor rozpraszania q .

Uwaga: kod QR tego wzoru może być już trudny do odczytania z wolnej ręki. W razie kłopotów można spróbować unieruchomić telefon względem druku. Powierzchnia kartki powinna być w trakcie odczytu płaska.

Bibliografia

- [1] 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. [2.1](#), [2.2](#), [3.5](#)
- [2] E. W. Montroll i M. F. Shlesinger, Nonequilibrium Phenomena II. From Stochastics to Hydrodynamics, Tom XI z serii *SSM* (North Holland, Amsterdam, 1984). [3](#)
- [3] B. E. Warren i B. L. Averbach, J. Appl. Phys. **21** (1950) 595. [2.3.3](#), [3.5.9.1](#)
- [4] William H. Zachariasen, Theory of X-Ray Diffraction in crystals (John Wiley & Sons, New York, 1945). [3](#), [3.4](#)
- [5] Maria Lefeld-Sosnowska, Zjawiska interferencji rentgenowskich pól falowych w doskonałych i zdeformowanych monokryształach krzemu (Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 1987). [3](#)
- [6] Jerzy Gronkowski "Elementy teorii dynamicznej dyfrakcji promieni X" Materiały dla studentów (skrypt), Warszawa, 1995/96. [3](#)
- [7] P. Debye, "Zerstreuung von Röntgenstrahlen", Ann.Phys. **46** (1915) 809. [3.2](#), [3.3](#), [3.5](#), [4.2](#)
- [8] B. E. Warren, X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1969). [3.4](#), [3.5.9.1](#), [3.5.9.2](#)
- [9] Roman E. Maeder, "Uniform polyhedra", The Matematica Journal **3** (Fall 1993) Issue 4. [3.10](#)
- [10] J. Enderlein, "A package for displaying crystal morphology.", The Matematica Journal **7** (1997) 72. [3.10](#)
- [11] 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). [3.5](#)
- [12] André Guinier i Gérard Fournet, Small-Angle Scattering of X-Rays (John Wiley & Sons, New York, 1955). [3.5](#), [5.4.1.1](#)
- [13] A. J. C. Wilson, X-ray Optics, wydanie drugie (Methuen, London, 1962). [3.5](#)

- [14] E. F. Bertaut, "Raies de Debye-Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines", *Acta Cryst.* **3** (1950) 14. 3.5
- [15] J. Ian Langford i D. Louër, "Diffraction Line Profiles and Scherrer Constants for Materials with Cylindrical Crystallites", *Journal of Applied Crystallography* **15** (1982) 20. 3.5
- [16] R. Vargas i D. Louër, "Diffraction Line Profiles and Scherrer Constants for Materials with Hexagonal Crystallites", *Journal of Applied Crystallography* **16** (1983) 512. 3.5
- [17] 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. 3.5.7
- [18] H. P. Klug i L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures* (John Wiley & Sons, New York, 1954). 3.5.9.1, 3.5.9.2, 3.5.9.2, 4.2
- [19] J. Ian Langford, "Crystallite Size from Diffraction Data", *International Union of Crystallography Newsletter* **24** (2000) 11. 3.5.9.2
- [20] 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. 3.5.9.2
- [21] B. Palosz, E. Grzanka, S. Gierlotka, S. Stel'makh, R. Pielaszek, U. Bismayer, J. Neuefeind, 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. 4.1.1.2
- [22] Richard Zallen, *Fizyka ciał amorficznych* (PWN, Warszawa, 1994). 4.1.2
- [23] Robert Osada, Thomas Funkhouser, Bernard Chazelle i David Dobkin, w: *ShapeModeling International* 2001, 2001. 4.1.3, 4.4, 4.1.3.2
- [24] I. N. Bronsztejn i K. A. Siemiendiajew, *Matematyka - Poradnik encyklopedyczny* (PWN, Warszawa, 1997). 4.1.3.2
- [25] Eckhard Limpert, Werner A. Stahel i Markus Abbt, "Log-normal Distributions across the Science: Keys and Clues", *Bioscience* **5** (2001) 341. 4.1.4
- [26] Svetlana Stelmakh, *Diffraction Studies and Modelling of Polytype Phase Transformation in Polycrystalline Silicon Carbide*, PhD thesis, University of Warsaw, Department of Physics, 1997. 5.1, 5.2, 5.2.3
- [27] P. T. B. Shaffer, "A Review of the Structure of Silicone Carbide", *Acta Cryst. B* **25** (1969) 477. 5.1.1.1
- [28] 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). 5.1.1.1

- [29] D. G. Keil, H. F. Calcote i R. J. Gill, w: MRS Symp.Proc, Tom 410, 1996, str. 167. [5.1.1.1](#), [5.3.1](#)
- [30] D. Kurtenbach, H. P. Martin i E. Müller, Zeitschrift für Kristallographie **12** (1997) 47 (Suppl.). [5.1.1.1](#), [5.3.1](#)
- [31] 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. [5.1.1.3](#)
- [32] Andrew P. Purdy, "Ammonothermal Synthesis of Cubic Gallium Nitride", Chem.Mater. **11** (1999) 1648. [5.1.1.3](#)
- [33] 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. [5.1.1.3](#)
- [34] 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. [5.1.1.3](#), [5.5.2](#)
- [35] H. Baumhauer, Z.Krist. **50** (1912) 33. [5.1.2](#)
- [36] H. Jagodzinski, "Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Roentgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Roentgenintensitaeten", Acta Cryst. **2** (1949) 201. [5.1.2.1](#)
- [37] 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. [5.1.2.1](#)
- [38] H. Jagodzinski, "Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Roentgeninterferenzen. III. Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen", Acta Cryst. **2** (1949) 298. [5.1.2.1](#)
- [39] J. F. Kelly, P. Barnes i G. R. Fisher, "The use of synchrotron edge topography to study poltype nearest neighbour relationships in SiC", Radiat. Phys. Chem. **45** (1995) 509. [5.1.2.2](#)
- [40] A. I. Gusev, "Effects of the nanocrystalline state in solids", Physics-Uspekhi **41** (1998) 49. [5.1.3.1](#)
- [41] 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. [5.2](#)
- [42] Danuta Rutkowska, Maciej Piliński i Leszek Rutkowski, Sieci neuronowe, algorytmy genetyczne i systemy rozmyte (PWN, Warszawa-Łódź, 1997). [5.2.1.1](#)
- [43] Dale W. Schaefer i Keith D. Keefer, "Structure of Random Porous Materials: Silica Aerogel", Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2199. [3](#)

- [44] 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. 5.4.3.2
- [45] 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. 5.4.3.2
- [46] 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. 5.4.3.2
- [47] 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. 5.4.3.2
- [48] 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. 5.4.3.2
- [49] Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka, Roman Pielaszek, Ewa Grzanka, Piotr Biczysk, 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. 5.4.3.2
- [50] 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**. 5.4.3.2
- [51] 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**. 5.4.3.2
- [52] Stanisław Gierlotka, Roman Pielaszek, Bogdan F. Pałosz, Ewa Grzanka, Helmut Ehrenberg i Michael Knapp, "Thermal expansion of diamond-SiC nanocomposites", *HASYLAB Annual Reports* **2000**. 5.4.3.2
- [53] 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. 5.5.1

- [54] 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. 5.5.1
- [55] 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. 5.5.1
- [56] Ewa Grzanka, Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka, Roman Pielaszek, Konrad Akimow, U. Bismayer i J. F. Janik, "Distribution of strain in GaN and SiC nanocrystals under extreme pressures", HASYLAB Annual Reports **2000**. 5.5.1
- [57] Ewa Grzanka, Bogdan F. Pałosz, Stanisław Gierlotka, Roman Pielaszek, Konrad Akimow, U. Bismayer i J. F. Janik, "Dislocation induced polytype transformation of GaN nanocrystals under extreme pressures", HASYLAB Annual Reports **2000**. 5.5.1
- [58] 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. 5.5.1
- [59] C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, wydanie drugie (PWN, Warszawa, 1970). 5.5.3

Lista symboli

Dyfraktogram proszkowy	zależność (krzywa) natężenia promieniowania rentgenowskiego ugiętego przez proszek (zwykle krystaliczny) od kąta wiązki pierwotnej. Założeniem dyfrakcji proszkowej jest, że każdy kryształit w proszku jest zorientowany przypadkowo i kryształitów jest nieskończenie wiele. Dzięki temu, jeśli licznik fotonów znajduje się pod kątem odbicia (bragowskim) mierzonego materiału, to zawsze znajdzie się jakiś kryształit zorientowany właściwie względem wiązki pierwotnej i licznika tak, żeby skierować rozproszone fotony z wiązki do licznika.
Kąt Bragg'a	kąt pomiędzy płaszczyzną krystaliczną a padającą na nią wiązką promieni X, pod którym nastąpi pozytywna interferencja, tzn. fale odbite od wszystkich atomów płaszczyzny znajdują się w fazie i dzięki temu nie zginą.
Pik, linia	bardzo ostre (wysokie a wąskie) lokalne maksimum
Spektroskopia	metoda badania materiałów polegająca na obserwacji spektrum (widma) energii emitowanego lub absorbowanego przez materiał, który oświetlono odpowiednio dobranym promieniowaniem wzbudzenia. Np. po oświetleniu marchewki światłem białym (pełne widmo widzialne) wyemituje ona tylko część tego widma odpowiadającą kolorowi pomarańczowemu, ponieważ pozostała część widma zostanie zaabsorbowana przez związania chemiczne karotenu obecnego w marchwi.
Stała sieci	(albo parametr sieci) najmniejsza odległość, po pokonaniu której obserwator widziałby identyczny układ atomów jak przed ruchem (patrz Symetria translacyjna). W przestrzeni 3D są 3 stałe sieci (mogą mieć takie same albo różne wartości), zwykle oznaczane a, b i c, ponieważ możliwy jest niezależny ruch w 3 kierunkach.
Symetria translacyjna	własność przestrzeni, dzięki której po przesunięciu (translacji) środka układu współrzędnych przestrzeń przechodzi sama w siebie. Np. w kryształach idealnym przeniesienie obserwatora z węzła (atomu) jednej

komórki elementarnej do odpowiadającego mu węzła sąsiedniej komórki sprawi, że będzie on widział dookoła identyczny układ atomów.

Tło

nieużyteczne natężenie rejestrowane jednocześnie z użytecznym sygnałem, często ma postać szumu. Np. dla pików dyfrakcyjnych tłem jest natężenie od fazy amorficznej, szum aparaturowy, rozpraszanie nieelastyczne Debye'a-Waller'a, efekt Comptona, itp.

Widmo, spektrum

zależność (krzywa) natężenia promieniowania w funkcji energii (albo długości fali będącej odwrotnością energii). Np. widmo emisyjne palącej się zapalki to bardzo szeroka, ciągła krzywa dzwonowa z maksimum w okolicy podczerwieni aż do koloru żółtego. Widmo emisyjne lasera He-Ne to bardzo wąski pik dla długości fali 632.8nm (kolor czerwony) i zero natężenia gdziekolwiek indziej.

Indeks

B

Błąd oznaczenia rozmiaru ziarna ΔR , 38

Błąd oznaczenia stałej sieci Δd , 37

D

dystrybucja kształtu, 101

Dystrybucja kształtu $SD(r)$, 16

F

Funkcja korelacji par $PCF(r)$, 16, 52

Funkcja rozkładu radialnego $RDF(r)$, 14

G

Gaz, dyfrakcja w, 14

K

Kryształ idealny, dyfrakcja w, 16

M

Metoda *Integral Breadth*, 21

Metoda Scherrer’a, 18

Metoda Scherrer’a uogólniona, $FW^{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$, 23

N

Nanokryształ, dyfrakcja w, 16

Narzędzie <http://science24.com/xrd>, 29, 34

P

Pair Correlation Function $PCF(r)$, 16, 52

Proszki polidispersyjne, 19

R

Radial Distribution Function $RDF(r)$, 14

Równanie Debye’a, 49

Równanie Debye’a dla kryształów, 52

Rozkład wielkości ziaren, 19

Rozkład wykładniczo-potęgowy, 20

S

Shape Distribution $SD(r)$, 16

Szkła, dyfrakcja w, 14

T

Tło, określanie poziomu, 39

Tło, reguła 3 procent, 39

W

Warunek Bragg’a, 55