

Санкт-Петербургский государственный университет
Кафедра кристаллографии

Рентгеновские методы изучения дефектов в кристаллах

ТЕМА 3

Нерегулярные смешанослойные и смешанорядные структуры

Объекты рассмотрения

Твердые растворы с плоскостными и линейными дефектами, представляющие собой нерегулярные композитные структуры, состоящие из двух и более неупорядоченно чередующихся двумерных или одномерных подструктур (слоев , столбцов) соразмерных или несоразмерных.

**Количественная характеристика возможно с
использованием вероятностно-статистических
моделей**

(разработаны для нерегулярных смешанослойных структур)

Основы теории

- **Количественное описание** одномерно-неупорядоченных смешанослойных структур реализуется в рамках вероятностно-статистической модели.
- **Основное допущение:** вероятность нахождения произвольного слоя в кристалле зависит только от его ближайших соседей (т.е. рассматриваются небольшие значения фактора ближнего порядка R).



Все реальные кристаллы являются мозаичными (размеры ОКР = порядка сотен – тысяч ангстрем)

Формула, связывающая интенсивность волны, рассеянной квазиоднородной смешанослойной структурой, с параметрами вероятностно-статистической модели (Drits, Tchoubar, 1990):

$$I(\theta) = \text{const} [\text{Tr}\{[\Phi][W]\} + 2\text{ReTr}\{[\Phi][W][Q]n\}],$$

где Tr – след (trace) матрицы,

Re – действительная часть второго слагаемого;

$[W]$, $[\Phi]$ и $[Q]$ – матрицы, описывающие структурную модель.

Вероятностные параметры, описывающие двухкомпонентную смешанослойную структуру с $R = 1$.

W_i - вероятность нахождения слоя типа i в области когерентного рассеяния: $W_j = 1 - W_i$ (W_1, W_2);

P_{ij} - вероятность следования слоя типа j за слоем типа i вдоль данного направления: $P_{ii} = 1 - P_{ij}$, $P_{ji} = (W_i / W_j) P_{ij}$

($P_{11}, P_{22}, P_{12}, P_{21}$).

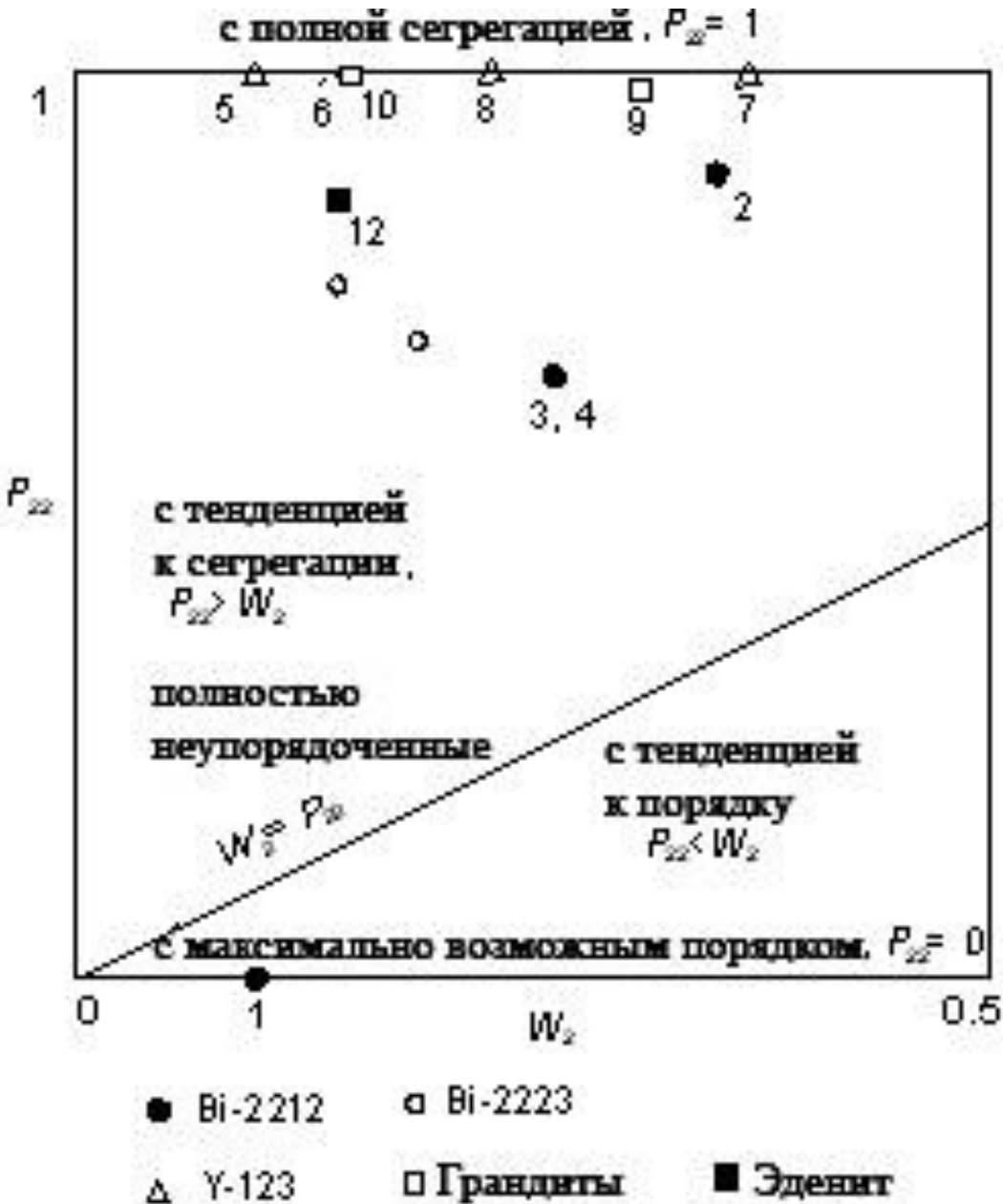
$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} W_1 & 0 \\ 0 & W_2 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{\Phi} = \begin{bmatrix} \Phi_1^* \Phi_1 & \Phi_1^* \Phi_2 \\ \Phi_2^* \Phi_1 & \Phi_2^* \Phi_2 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_{11} \varphi_1 & P_{12} \varphi_1 \\ P_{21} \varphi_2 & P_{22} \varphi_2 \end{bmatrix},$$

где $\Phi_i^* \Phi_j$ ($i, j = 1, 2$) – произведение структурной амплитуды Φ_j слоя типа j и ее комплексно-сопряженной величины Φ_i^* слоя типа i ;
 $\varphi_i = \exp(2\pi i z^* h_i)$ – фазовый множитель:

h_i - высота слоя типа i ,

$z^* = 2 \sin \theta / \lambda$ характеризует положение точки вдоль оси c^* обратного пространства.

Классификация по характеру распределения слоев ($W_2 < W_1, R = 1$)



Чередование слоев полностью описывается соотношением двух независимых параметров:

W_2 и P_{22} : W_2 - вероятность встречаемости примесных слоев ($0 < W_2 < 0.5$); P_{22} - вероятность следования примесных слоев друг за другом ($0 \leq P_{22} \leq 1$)

1. $W_2 = P_{22}$ – полный беспорядок в распределении слоев ($R = 0$).
2. $P_{22} = 0$ слои примеси не могут следовать один за другим, они распределены среди слоев матрицы с максимально возможной при $R = 1$ степенью порядка.
3. При $P_{11} = P_{22} = 1$ наблюдается полная сегрегация слоев каждого типа.

- Коэффициент сегрегации слоев (Sato, 1965) : $K_c = 1 - (1 - P_{22})/(1 - W_2)$.

$K_c = 1$ - полная сегрегация слоев,

$K_c = 0$ – полный беспорядок в их распределении.

Масштаб структурной неоднородности (максимально возможная толщина пакетов примесных слоев)(Иванова и др., 1994): $l = W_2 P_{22} L$, где

L (средним размер ОКР вдоль нормали к слоям) = $(W_1 h_1 + W_2 h_2) M$, где h_1, h_2 – высоты чередующихся слоев, M – общее число слоев в ОКР.

Величина l изменяется от высоты элементарного примесного слоя в структурах с максимально возможным порядком в распределении слоев до $L/2$ в структурах с $P_{22} \rightarrow 1$ и $W_2 \rightarrow 0.5$.

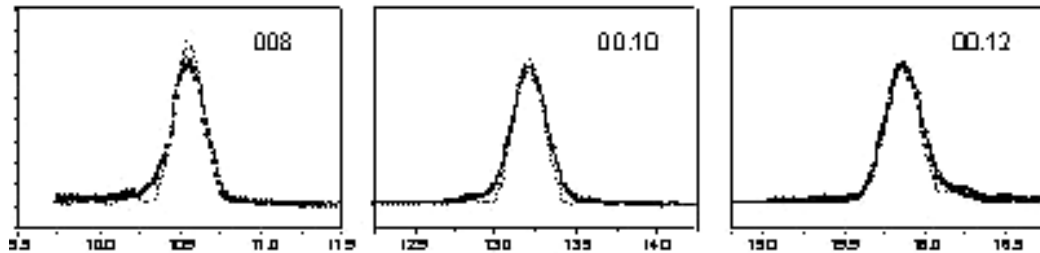
Отличительные особенности дифракционных картин нерегулярных смешанослойных структур

- Нецелочисленность серии базальных рефлексов, уширение и асимметрия их профилей.
- В общем случае (Mering, 1949) рефлексы 00/ двухкомпонентной нерегулярной структуры располагаются между ближайшими максимумами, соответствующими периодическим структурам, слои которых чередуются в реальном кристалле. Чем выше концентрация слоев данного типа, тем ближе располагаются рефлексы смешанослойного кристалла к базальным рефлексам периодической структуры, состоящей только из этих слоев.

По дифракционным эффектам среди нерегулярных структур можно различить три семейства (Иванова и др., 1994; Дриц и др., 1994; Drits, 1997):

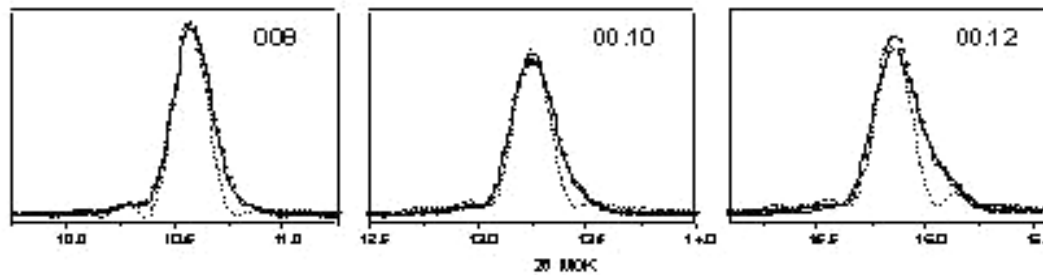
- Слои различаются по структуре и высоте.
- Слои также различаются по структуре, но значения их высот кратны друг другу.
- Слои отличаются по элементному составу позиций при одинаковом структурном мотиве, а их высоты близки друг к другу.

ОСОБЕННОСТИ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН НЕРЕГУЛЯРНЫХ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР (Иванова, Франк-Каменецкая, 2001)



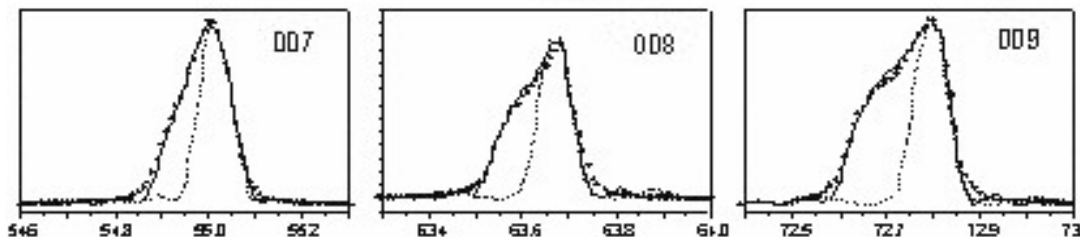
(1 семейство)

“Разносторонняя” асимметрия базальных отражений. Слои ($\Delta h \approx 3\text{\AA}$) отличаются по структуре



(2 семейство)

“Односторонняя” асимметрия базальных отражений. Слои ($\Delta h \approx 0.1\text{\AA}$) отличаются по заселенности катионных позиций



(3 семейство)

“Односторонняя” асимметрия, переходящая в расщепление.
Слои ($\Delta h \approx 0.01\text{\AA}$) различаются по содержанию кислорода



Определение параметров нерегулярных смешанослойных структур

- Моделирование – метод проб и ошибок.

Рассчитанные по модели дифракционные картины сравнивают с экспериментальными, добиваясь наилучшей сходимости.

Для расчета интенсивности задают z -координаты атомов в структуре каждого типа слоя.

При моделировании дифракционной картины варьируют:

- элементный состав и высоты слоев (соответствующие межплоскостным расстояниям),
- вероятностные параметры: W_i , P_{ij} и M (общее число слоев в ОКР).

Значения рассчитанных интенсивностей исправляют на LP-фактор

Рентгендифракционный эксперимент

(можно делать и на порошках , и на монокристаллах)

- Четырехкружный монокристальный автодифрактометр позволяет измерять интенсивности рефлексов неограниченных монокристаллов размером 0.2 – 0.5 мм при $2\theta/\theta$ сканировании в любом кристаллографическом направлении.

- В порошковом автодифрактометре (например, в отечественном дифрактометре типа ДРОН) возможно исследование более крупных (до 2 см в диаметре), но обязательно ограненных кристаллов .

В этом случае измерение дифракционной картины возможно лишь при $2\theta/\theta$ сканировании вдоль ряда обратной решетки, перпендикулярного грани кристалла, совмещенной с плоскостью держателя образца. Если на кристалле присутствуют боковые грани, их можно прикрыть свинцовой пластинкой.

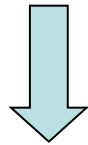
Монохроматизация

- Для того, чтобы устранить ошибки при разложении экспериментальных профилей рефлексов на $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ и $K\beta$ –составляющие, необходимо, чтобы дифрактометр был снабжен монохроматором, установленном на первичном или дифрагированном пучке. В последнем случае, если используется $K\alpha$ –серия, можно воспользоваться методом Решингера (Гинье, 1961) для вычитания вклада $K\alpha_2$ –излучения.

Условия съемки

- Перед съемкой образца следует обязательно отъюстировать прибор по эталонному кристаллу.
- Для уменьшения инструментальных эффектов необходимо установить узкую **коллимационную щель** (обычно 0.05 – 0.1 мм) перед детектором. Ширина щели определяется уширением рефлекса и подбирается экспериментально для каждого конкретного образца так, чтобы ее дальнейшее уменьшение не приводило к изменению полуширины рефлексов.

Выбор шага сканирования (в наших экспериментах $0.01 - 0.02 \cdot 2\theta$) также определяется уширением и формой профиля рефлекса. Практика показала, что число измеренных точек на профиле должно быть не менее 20 – 30 для ближнеугловых и 50 – 60 для дальнеугловых рефлексов. Необходимо, кроме того, измерить интенсивности хотя бы в 30 точках фона до и после рефлекса, так как при моделировании неупорядоченных структур очень большое значение имеет форма "крыльев" максимумов и их изменение с углом дифракции.



Чем меньше полуширина дифракционного максимума, тем меньше следует выбрать ширину коллимационной щели и шаг сканирования, и наоборот.

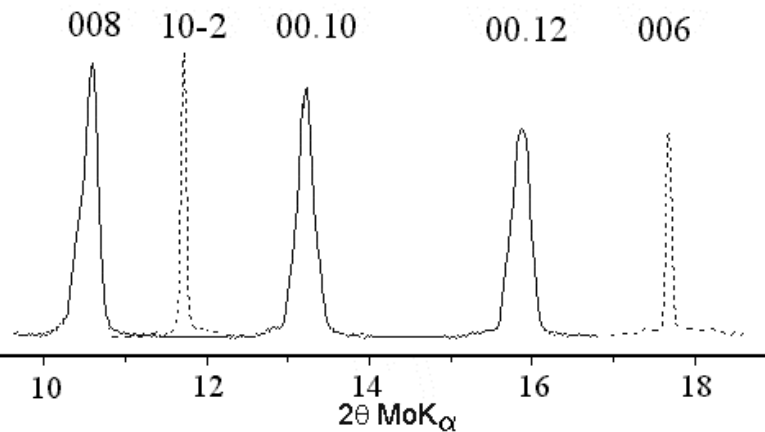
Уменьшение ширины щели приводит к существенному ослаблению измеряемой интенсивности и требует, соответственно, возрастания экспозиции в точке, что в совокупности с малым шагом сканирования вызывает значительное увеличение времени эксперимента.

Выбор рентгеновского излучения
Зависит от поглощающей способности
образца.

Для увеличения дифрагирующего объема у
сильнопоглощающих кристаллов
целесообразно использовать
коротковолновое (Mo или Ag) излучение. Для
увеличения разрешающей способности
метода часто приходится (в ущерб глубине
проникновения рентгеновских лучей в
образец) применять более длинноволновое
излучение (Cu или Co).

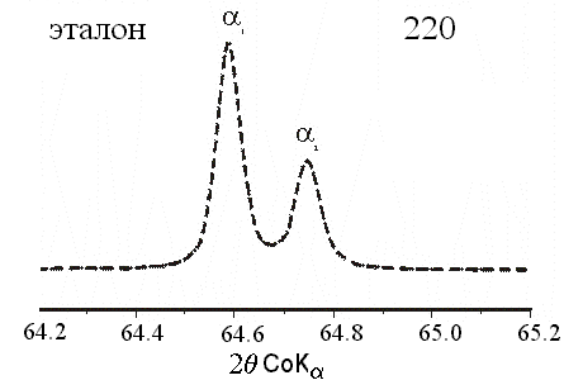
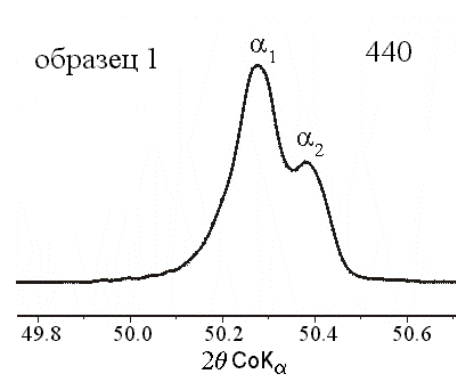
Оценка вклада инструментального фактора

Сравнение ширины рефлексов образца (сплошные линии) и эталона (пунктирные линии), измеренных при одних и тех же параметрах съемки



**Четырехкружный
дифрактометр.
Эталон - сферический 0.2 мм
монокристалл рубина.**

Порошковый дифрактометр ДРОН.
Эталон - монокристалл кварца



Расчитанные интенсивности сравнивают с измеренными, используя стандартные факторы расходимости RI и RF .

Достоверность полученных в результате моделирования параметров полезно подтвердить аналитическими данными о среднем химическом составе образца и известными для данного изоморфного ряда изменениями метрики кристаллической решетки или интенсивностей реперных отражений.

Заключение

- Необходимо отдавать себе отчет, что метод проб и ошибок всегда предполагает возможность неоднозначной трактовки полученных результатов. Наложение эффектов от различных вариантов проявления смешанослойности усложняет интерпретацию дифракционной картины и увеличивает неоднозначность ее моделирования.

Несомненное достоинство описанного выше подхода – возможность по объективным критериям исключать из рассмотрения недостоверные модели.

Для уменьшения числа анализируемых вариантов важно обращать внимание на кристаллохимическую и структурную обоснованность модели и следовать принципу «Не усложнять моделируемую систему без необходимости».