

**Studium nanokrystalických materiálů pomocí nekonvenčních metod rozptylu
rentgenového záření.
Study of nanocrystalline materials using unconventional X-ray scattering methods**

Vedoucí / školitel: RNDr. Milan Dopita, PhD., e-mail: dopita@gmail.com

Konzultant: Mgr. Zdeněk Matěj, PhD., e-mail: matej@karlov.mff.cuni.cz

Zásady pro vypracování

Cílem práce je aplikace nekonvenčních rozptylových metod, jmenovitě i) Debyeovy obecné rozptylové funkce a ii) metody celkového rozptylu (anglicky total scattering method) ke studiu mikrostruktury nanokrystalických materiálů. Práce bude vyváženě kombinovat obojí – jak teoretickou / výpočetní část sestávající z pochopení, rozvoje a optimalizace metod, tak experimentální část tvořenou rtg. rozptylovými měřeními na laboratorních (případně synchrotronových) zdrojích.

1. Studium doporučené odborné literatury, literaturní rešerže.
2. Debyeova obecná rozptylová funkce: simulace difrakčních záznamů, tvorba atomistických modelů nanokrystalických materiálů.
3. Metoda totálního rozptylu: korekce a normalizace experimentálních dat, extrakce celkové rozptylové strukturní funkce $S(\mathbf{Q})$, výpočet atomové párové distribuční funkce (PDF). Fitování mikrostrukturních modelů v recipročním i přímém prostoru.
4. Aplikace metod ke studiu mikrostruktury nanokrystalických materiálů.

Seznam odborné literatury

1. B. E. Warren, X-ray diffraction, Dower Publications, INC, New York, 1990.
2. A. Guinier, X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, Dower Publications, INC, New York, 1994.
2. P. Debye, Ann. Phys., 351, 6, 1915, 809.
3. T. Egami and S. J. L. Billinge, Underneath the Bragg Peaks, Elsevier, Ltd, Oxford, 2003.
4. Aktuální články z odborných periodik.

Předběžná náplň práce

Náplň práce bude využití méně běžných metod rozptylu rentgenového záření vhodných ke studiu mikrostruktury nanomateriálů. Především užití Debyeovy obecné rozptylové rovnice [2] a metody totálního rozptylu [3]. Aplikace Debyeovy rovnice předpokládá znalost atomistického modelu studovaného materiálu, tzn. typů a souřadnic jednotlivých atomů daného klastru s jejichž znalostí lze spočítat koherentně rozptýlenou intenzitu a porovnat ji s experimentálně změřenými daty. Tato metoda je vhodná k testování rozličných atomistických modelů pro popis daného nanokrystalického klastru. Dále dovoluje studovat vliv odchylek od třídídimenzionální periodicity ideálního krystalu způsobených například přítomností různých mřížových defektů na difrakční záznam.

Metoda totálního rozptylu kombinující informace obsažené jak v Bragovském tak i difúzním rozptylu poskytuje detailní informace o lokálním a střednědosahovém atomovém uspořádání studovaného materiálu. Je vhodná pro studium materiálů, které lze s obtížemi, případně je to přímo nemožné, studovat pomocí klasických krystalografických metod, jako jsou difrakce na monokrystalech, či refinování polykrystalických difrakčních záznamů pomocí Rietveldovy metody.

Mezi takové materiály patří nanomateriály, vysoce porušené materiály – materiály s turbostratickými defekty, rozličné neuspořádané systémy, různé typy skel či kapaliny. Metoda totálního rozptylu je velice citlivá na kvalitu měřených dat a pečlivé provedení normalizace měřených dat a experimentálních korekcí.

Náplní práce bude testování, rozvoj a optimalizace těchto metod. Vyvinuté metodiky budou aplikovány na vybrané nanokrystalické materiály studované v současné době na KFPL, jako jsou například: nanokrystalické oxidy kovů (Ti, Ce, Zr, Zn), nanokrystalické silně porušené turbostratické materiály na bázi uhlíku, nanokrystalické hydridy uranu a další.

Další informace: <http://www.xray.cz/tmp/bak-DSE-PDF-details-2015.pdf>

Předběžná náplň práce v anglickém jazyce

The main topic of the work will be the application of less commonly used X-ray scattering methods for investigation of nanomaterials microstructure. Namely the use of general Debye scattering equation (DSE) [2] and total scattering method (TS) [3]. The application of the Debye scattering equation suggest the knowledge of atomistic model of studied material, i.e. the types and coordinates of individual atoms in investigated cluster. The DSE allows to calculate the coherently scattered intensity and to compare it with experimentally measured data. The DSE method is convenient for testing of various atomistic models for description of studied nanocrystalline material. Besides, it allows to study the influence of deviations from three-dimensional periodicity of ideal crystal caused for example by the presence of different lattice defects on the scattering pattern.

The total scattering method combining the information contained in both the Bragg as well as the diffuse scattering offers the detailed information on the short and intermediate range atomic orders of studied material. It is useful for study of materials, which are difficult to study using classical crystallographic methods as are the single-crystal diffraction or refinement of the polycrystalline diffraction patterns using the Rietveld method. These are the nanomaterials, highly perturbed materials, materials with turbostratic defects, different types of disordered systems or various types of glasses, gels and liquids. The TS method is extremely sensitive to the quality of measured data and careful performance of measured data normalization and experimental corrections.

The subject of the work will be testing, improvement and optimization of DSE and TS methods. Developed procedures will be applied on selected nanocrystalline materials currently studied at the KFPL, as are for example: nanocrystalline metal (Ti, Ce, Zr, Zn) oxides, nanocrystalline highly perturbed turbostratic carbon based materials, nanocrystalline uranium hydrides and others.

Obrazová příloha

Debye general scattering equation*

– Coherently scattered intensity in the electron units

$$I_{eu}(Q) = \sum_{i=1} \sum_{j=1} f_i(Q) f_j^*(Q) \frac{\sin Qr_{ij}}{Qr_{ij}} \quad Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

*P. Debye: Ann. Phys., 46, (1915), 809.

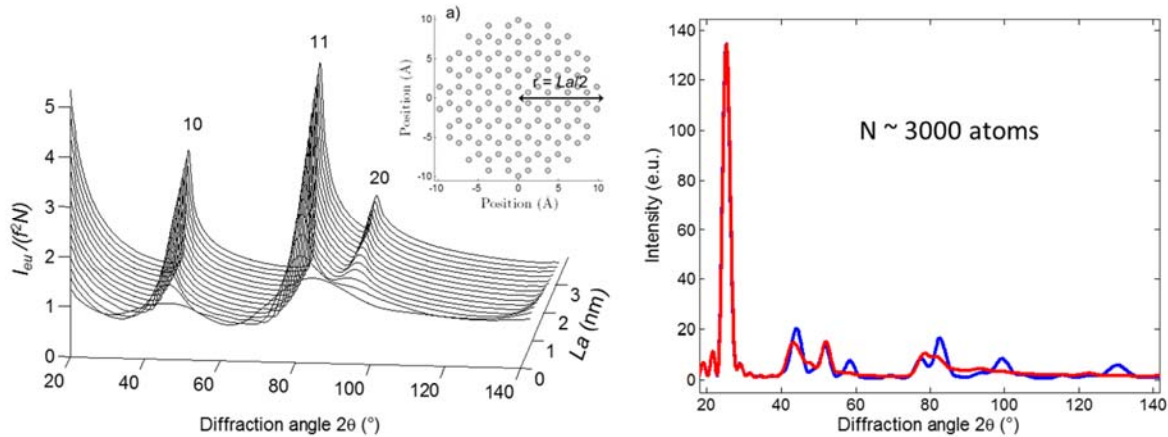


Fig. 1. General Debye scattering equation. Simulation of the coherently scattered intensity from two-dimensional carbon layers of different diameter L_a (left). Simulated coherently scattered intensity distribution from perfect graphitic cluster (blue curve) and highly perturbed – turbostratic carbon cluster (red curve). Both containing approximately 3000 atoms.

PDF – pair distribution function / theory^{*, **, ***}

1.) Measured intensity

$$I^{meas}(Q) = K(I_{eu}^{coh} + I_{eu}^{inc} + I_{eu}^{mul})LPA$$

2.) Structure function, (properly normalized and corrected powder diffraction pattern)

$$S(Q) = \frac{I_{eu}^{coh} - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}{\langle f \rangle^2}$$

f is the sample average scattering factor

3.) Pair distribution function:

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$

$\rho(r)$, ρ_0 microscopic pair density, and average number density

- PDF is generated from the normalized scattering function $S(Q)$
- PDF is representation of diffraction data in real space
- Contains information from both Bragg (long range) and diffuse scattering (short range order)
- Very sensitive to the measured data quality
- For good resolution in real space, the diffraction pattern has to be measured to high Q

*B.E. Warren et al., JACERS, 19, (1936), 202.

**B.E. Warren, X-ray diffraction, Dover, New York, 1990.

***T. Egami and S. J. L. Billinge, Underneath the Bragg peaks, Pergamon Press, Elsevier, Oxford, England, 2003.

Fig. 2. Brief sketch of total scattering method (TS) / pair distribution function (PDF) theory.

The pair distribution function (PDF) from 2D structure

- The $G(r)$ gives the probability of finding the atom in the distance “ r ” from another atom
- The number of atoms in distance “ r ” (number of atoms on each circle) gives the intensity of each peak

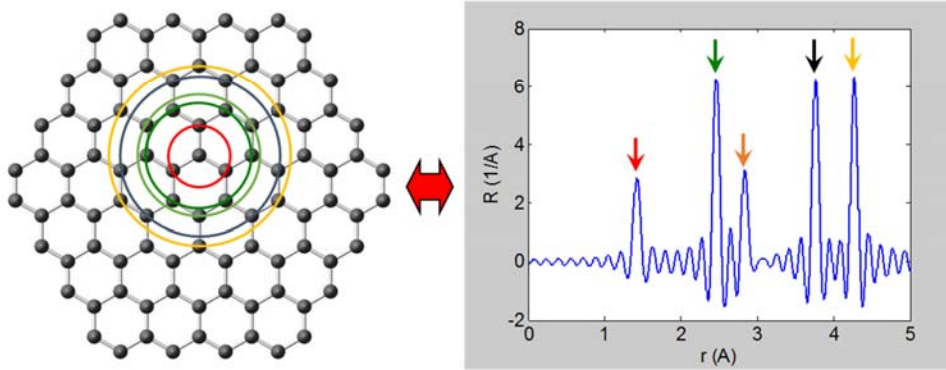


Fig. 3. Simulation of the pair distribution function (PDF) from two-dimensional hexagonal structure.

PDF of crystalline graphite
and nanocrystalline highly disturbed – turbostratic carbon

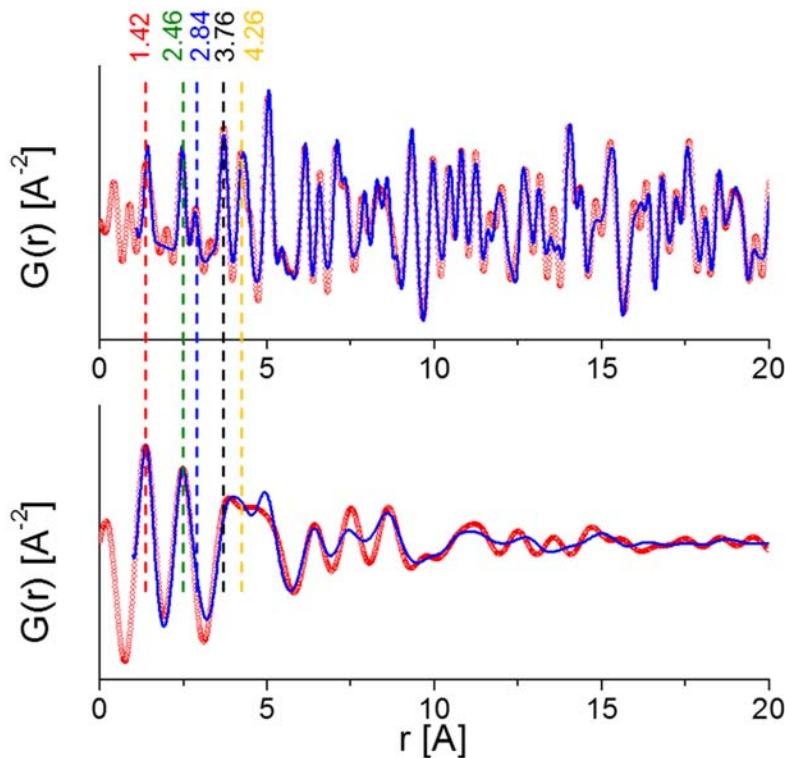


Fig. 4. Comparison of measured pair distribution function (PDF) of perfect graphitic structure (top) with highly disturbed – turbostratic carbon material (bottom).