



Doctoral Thesis

The three-dimensional pair distribution function method for analyzing single crystal diffuse scattering - theory, software development and application

Author(s):

Simonov, Arkadiy

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010266429> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 21974

***THE THREE-DIMENSIONAL PAIR DISTRIBUTION FUNCTION
METHOD FOR ANALYZING SINGLE CRYSTAL DIFFUSE
SCATTERING –THEORY, SOFTWARE DEVELOPMENT AND
APPLICATION.***

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZÜRICH

presented by

ARKADIY SIMONOV

Dipl. phys. Lomonosov Moscow State University, Russia

born on 15.09.1986

citizen of Russia

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Walter Steurer, ETH Zürich
Prof. Dr. Reinhard Neder, University of Erlangen
Prof. Dr. Bernd Schönfeld, ETH Zürich
Dr. Thomas Weber, ETH Zürich

2014

Abstract

In order to understand the properties of materials the determination of their structure is essential. If a material can be grown as a well-ordered single crystal, its structure can be fully determined with conventional crystallographic methods based on Bragg scattering. Such methods provide the average structure, a mathematical model in which the crystal consists of a perfectly periodic lattice of identical unit cells. However, many important materials depart from this ideal. Due to disorder, their real structure locally deviates from the average structure. The structure of such materials can be investigated using diffuse scattering, a weak structured signal which appears in addition to Bragg peaks in the diffraction images. Although a number of methods have been developed over the years to analyze diffuse scattering from single crystals, all have their limitations. Contrary to single crystals, diffuse scattering from powder samples can be routinely interpreted using the Pair Distribution Function (PDF) analysis. In this approach the total scattering from a powder sample is Fourier transformed to extract information about the distribution of pairs of atoms in the real structure.

This work continues the efforts of Miroslav Kobas and Philippe Schaub, former PhD students from the Laboratory of Crystallography at ETH Zürich, who have shown the three dimensional extension of powder PDF, the 3D-PDF, and especially three dimensional *difference* pair distribution function (3D- Δ PDF) can be used for qualitative and quantitative interpretation of single crystal disorder. The aim of the project described in this thesis was to extend this result and develop methods and tools for routine 3D- Δ PDF analysis. It was shown that without loss of generality the short range order can be described using only three basic types of correlations: substitutional correlation, which describes dependencies between occupancies of disordered sites, size-effect, which describes the relaxation around disordered sites, and atomic displacement correlations. The numerical values of such correlations can be obtained through least squares refinements. The 3D- Δ PDF approach can efficiently be applied not only on the level of atoms, but also on the level of molecules.

In the course of this project the program YELL for performing 3D- Δ PDF refinements was designed and implemented using C++ programming language. The program is thoroughly documented and released for Mac and Windows operating systems. YELL is a free software and its source code is available under the GPL license.

The 3D- Δ PDF approach was tested on diffuse scattering from four crystals. In the first case of a complex intermetallic compound hP386-Al_{57.4}Cu_{3.5}Ta_{39.0} the quality of experiment did not allow to extract quantitative diffuse scattering profiles. However, the model of disorder derived from the average structure could qualitatively reproduce observed diffuse scattering. The diffuse scattering from Ge₄Bi₂Te₇, tris-*t*-butyl-1,3,5-benzene tricarboxamide and PbTe could be successfully analyzed and short range order models could be quantitatively refined with YELL. Furthermore, the tris-*t*-

butyl-1,3,5-benzene tricarboxamide example was used to assess the reliability of single crystal diffuse scattering analysis. It was shown that 3D- Δ PDF can provide excellent accuracy which is mostly determined by the quality of data reduction, in particular compensation for experimental systematic errors coming from background scattering, the resolution function and geometrical distortions.

Zusammenfassung

Für das Verständnis der Eigenschaften von Materialien ist die Kenntnis ihrer Strukturen von entscheidender Bedeutung. Für den Fall, dass Materialien als wohlgeordnete Einkristalle verfügbar sind, können deren Strukturen vollständig mit konventionellen kristallographischen Methoden anhand der Braggstreuung bestimmt werden. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen ist die mittlere Struktur, also ein mathematisches Modell, das den Kristall als ein perfektes periodisches Gitter identischer Einheitszellen beschreibt. Viele wichtige Materialien weichen jedoch von diesem Idealbild ab. Aufgrund von Fehlordnung ist deren reale Struktur auf lokaler Ebene nicht mit der mittleren Struktur identisch. Die strukturellen Eigenschaften solcher Materialien können mit Hilfe der diffusen Streuung, welches ein schwaches strukturiertes Signal ist, das zusätzlich zu Braggreflexen in einem Streubild beobachtet werden kann, untersucht werden. Zwar wurden im Laufe der Jahre eine Vielzahl von Methoden zur Untersuchung diffuser Streuung von Einkristallen entwickelt, jedoch sind alle mit Einschränkungen verbunden. Im Gegensatz zu Einkristallen wird die diffuse Streuung von Pulverproben routinemässig mit der Paarverteilungsmethode (*Pair Distribution Function*, PDF) analysiert. Bei diesem Ansatz wird die totale Streuung einer Pulverprobe fouriertransformiert, um die Information über die Verteilung der atomaren Paare in der Realstruktur zu erhalten.

Diese Dissertation führt die Arbeiten von früheren Doktoranden am Labor für Kristallographie an der ETH Zürich, Miroslav Kobas und Philippe Schaub, fort. Sie konnten zeigen, dass die Erweiterung der Pulver PDF auf drei Dimensionen (3D-PDF) und insbesondere die dreidimensionale Differenzpaarverteilungsfunktion (3D- Δ PDF) geeignet sind um qualitative und quantitative Untersuchungen von Fehlordnung in Einkristallen durchzuführen. Die Absicht des in dieser Dissertation beschriebenen Projekts war es die bisherigen Ergebnisse zu erweitern und neue Methoden und Werkzeuge für den Routinegebrauch der 3D- Δ PDF zu entwickeln. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist lokale Ordnung ohne Verlust der Allgemeinheit durch nur drei fundamentale Korrelationstypen zu beschreiben, nämlich der substitutionellen Korrelation, welche die Abhängigkeit zwischen den Besetzungen verschiedener fehlgeordneter Lagen beschreibt, den Grösseneffekt, der die Relaxationen um die fehlgeordneten Lagen repräsentiert und Korrelationen zwischen den Verschiebungen von Atomen. Die Quantifizierung der Nahordnungskorrelationen kann beispielsweise über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgen. Die 3D- Δ PDF Methode kann über die atomare Ebene hinaus auch effizient für die Untersuchung fehlgeordneter Molekularstrukturen eingesetzt werden.

Im Verlaufe dieses Projektes wurde das Computerprogramm YELL zur Ausführung von 3D- Δ PDF Verfeinerungen entwickelt und in der Programmiersprache C++ implementiert. Das Programm ist umfangreich dokumentiert und für Mac und Windows Betriebssysteme verfügbar. YELL ist ein freies Programm und steht mit seinem Programmcode unter der GPL Lizenz der Allgemeinheit zur Verfügung.

Der 3D- Δ PDF Ansatz wurde anhand der diffusen Streuung von vier Kristallen getestet. Im Fall der komplexen intermetallischen Verbindung hP386- $\text{Al}_{57,4}\text{Cu}_{3,5}\text{Ta}_{39,0}$ war es aufgrund der Qualität der experimentellen Daten nicht möglich quantitative diffuse Streuprofile zu extrahieren. Die beobachtete diffuse Streuung konnte jedoch mit einem aus der Interpretation der mittleren Struktur abgeleiteten Fehlordnungsmodell qualitativ reproduziert werden. Die diffuse Streuung von $\text{Ge}_4\text{Bi}_2\text{Te}_7$, Tris-t-butyl-1,3,5-benzol Tricarboxamid und PbTe konnten ebenfalls erfolgreich untersucht und deren Nahordnungsparameter mit YELL quantitativ verfeinert werden. Darüber hinaus wurde am Beispiel von Tris-t-butyl-1,3,5-benzol Tricarboxamids die Zuverlässigkeit der Ergebnisse von Einkristallrealstrukturanalysen basierend auf diffuser Streuung diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass mit der 3D- Δ PDF Methode eine exzellente Genauigkeit erzielt werden kann, die im Wesentlichen von der Qualität der Datenreduktion, insbesondere der Korrektur systematischer experimenteller Fehler durch Hintergrundstreuung, Auflösungsfunktion und geometrischer Verzerrungen, bestimmt wird.