

**WZÓR SCHERRERA
– STULECIE BŁĘDNYCH PRAKTYK
SCHERRER FORMULA
– THE CENTURY OF ERRONEOUS PRACTICES**

Paweł E. Tomaszewski

*Institut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
Polska Akademia Nauk
P. Nr 1410, 50-950 Wrocław 2
e-mail: p.tomaszewski@int.pan.wroc.pl*

Abstract
Tekst artykułu
Podziękowanie
Piśmiennictwo cytowane

Dr Paweł E. Tomaszewski jest fizykiem-krytalografem, absolwentem Uniwersytetu Wrocławskiego. Zajmuje się badaniami strukturalnych przemian fazowych, ostatnio w nanokryształach; jest autorem baz danych o tych przemianach. Równolegle zbiera i publikuje materiały dotyczące życia i działalności naukowej i społecznej prof. Jana Czochralskiego (1885–1953); ostatnio wydał obszerną biografię pt. „Powrót. Rzecz o Janie Czochralskim” (Oficyna Wydawnicza ATUT, Wrocław 2012; latem 2013 r. ukazało się jej tłumaczenie na język angielski – „Jan Czochralski restored”).

ABSTRACT

We present the sources of uncertainty in the evaluation of grain size in nano-material. The calculations are made for the same diffraction pattern using Scherrer and Williamson-Hall methods. As an example we use the CoCr_2O_4 nanocrystal. The comparison of results from different calculations, methods and programs is made just to show how important is the (correct) choice of a method and its internal parameters. The data from well known Scherrer formula, show that the difference in obtained results exceeds 100% up to even about 350%. This indicates that in any case the Scherrer formula could not give the correct and reliable value for crystallite size. As a consequence, the wide use of this formula is a great error providing the incorrect results.

Keywords: Scherrer formula, nanomaterials, diffraction studies, grain size

Słowa kluczowe: Wzór Scherrera, nanomateriały, badania dyfrakcyjne, rozmiar kryształitów

W dniu 26 lipca 1918 r. Peter Debye (1884–1966) przedstawił, na posiedzeniu Królewskiego Towarzystwa Naukowego w Getyndze, krótką pracę Paula Scherrera (1890–1969) z Instytutu Fizyki miejscowego Uniwersytetu [1], w której znalazło się zdanie, że teoria przewiduje iż szerokość połówkowa linii dyfrakcyjnej zależy od wielkości krystalitów (dokładniej – od długości krawędzi kostki sześcienniej) według podanego wzoru. Dziś ten słynny wzór znany jest dobrze wszystkim krystalografom i badaczom nanomateriałów, i stosowany do rutynowego obliczenia wielkości krystalitów¹ w preparacie proszkowym na podstawie dyfraktogramu rentgenowskiego. Współczesny zapis mówi, że

$$D_v = (K \lambda) / (\beta_r \cos \Theta)$$

gdzie: β_r oznacza szerokość połówkową refleksu leżącego pod kątem 2Θ , K jest stałą Scherrera przyjmującą arbitralne wartości (w wersji oryginalnej $K = 0,93945$), λ oznacza długość fali promieniowania, D_v – objętościowo ważoną wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny odbijającej promieniowanie.

Autorytet obu badaczy oraz niemożność zweryfikowania poprawności podanego wzoru przez dziesięciolecia, spowodowały niemal bezkrytyczne przyjęcie go jako poprawnej miary wielkości krystalitów. W oryginalnej pracy nie było wyprowadzenia wzoru. Wprawdzie próbowano opisać różne warianty wzoru i opracować konieczne poprawki, ale nie zmieniło to istoty rzeczy – wzoru nie da się stosować w praktyce doświadczalnej. Wzór Scherrera zawdzięcza swoją wyjątkową popularność modzie na badania nanomateriałów, jaka zapanowała w ostatnich latach. Badacze własności nanomateriałów potrzebują bowiem jakiegoś parametru, który w sposób możliwie prosty, czy nawet prymitywny, pozwoli scharakteryzować badany materiał przy pomocy jednej liczby, najlepiej o wymiarze długości. A wzór Scherrera spełnia to oczekiwanie – daje wielkość „pasującą” do wyobrażeń o wielkości krystalitów w granicach – od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Do tego rozwój programów obliczeniowych wyliczających (często błędnie!) m. in. „wielkość ziaren” pozwala na bezkrytyczne podejście do otrzymanych wartości. Tymczasem nawet pobieżna analiza wzoru wskazuje, że nie jest możliwe otrzymanie dobrego wyniku. Gorzej, nie da się nawet oszacować błędu takich wyliczeń!

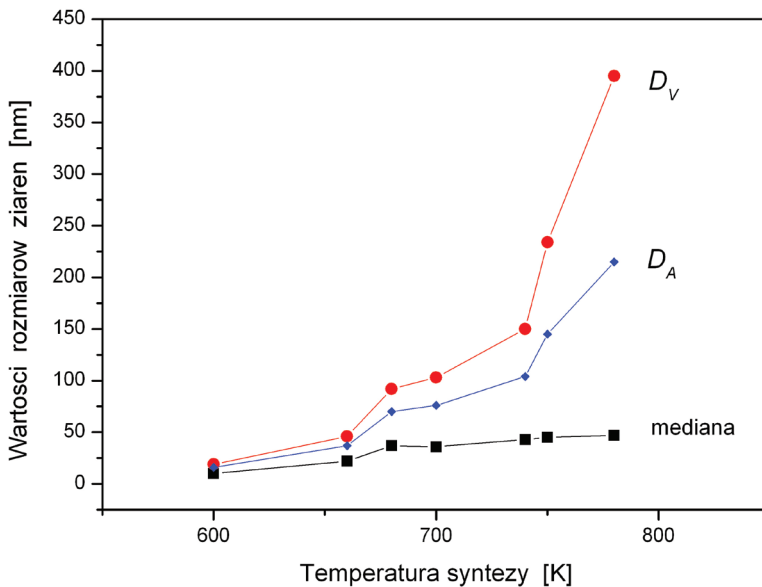
Zobaczymy, jak przebiegają obliczenia wielkości krystalitów i co autorzy podają w swoich publikacjach. Przypomnę, że mam na uwadze prace, w których nie jest analizowana charakterystyka mikrostruktury ziaren nanoproszku, a tylko podana wielkość krystalitów jako pewien „techniczny” parametr badanego materiału.

- Problem zaczyna się już na etapie definicji mierzonej czy też obliczanej wielkości. W publikacjach spotykamy nazwy: *rentgenowski rozmiar ziarna*, *pozorny*

¹ Wielu autorów zamiennie stosuje termin „ziarno” odnoszący się jednak do obiektu, który może być złożony z kilku krystalitów. W niniejszej pracy zakładam, że ziarno ma tylko jeden krystalit, a więc można oba terminy używać zamiennie.

rozmiar krystalitu, *prawdziwy* rozmiar krystalitu, *efektywny średni* rozmiar krystalitu czy *standaryzowany* rozmiar krystalitu, przy czym najczęściej nie wiadomo, co się pod daną nazwą kryje.

- Zazwyczaj mówi się o jakiejś wielkości „średniej”, ale bez sprecyzowania o jaką średnią chodzi. A jest kilka rodzajów średnich związanych z rozkładem wielkości ziaren w preparacie proszkowym, np. średnia arytmetyczna, średnia ważona powierzchniowo, średnia ważona objętościowo, mediana i dominanta. Podawana w publikacjach wartość nie jest najczęściej żadną z tych średnich matematycznych, a tylko pewnym wygodnym wyobrażeniem. Warto zauważyć, że pomiary dyfrakcyjne dla typowego rozkładu (z „ogonem” po stronie większych ziaren) dają wartości dużo większe od średniej najbardziej prawdopodobnej (dominandy) uzyskiwanej np. z analizy w mikroskopie elektronowym (patrz Rys. 1). Tylko dla ziaren o tych samych rozmiarach (co praktycznie nie jest spotykane) obie wartości pokrywają się.



Rysunek 1. Rozbieżność w ocenie wielkości ziaren rośnie wraz z temperaturą otrzymywania nanokrystalicznego żelaza (dane liczbowe z pracy Nattera [2]). D_A – średnia ważona powierzchniowo, D_V – średnia ważona objętościowo

Figure 1. The difference between grain size calculated as a surface weighted mean (D_A), a volume weighted mean (D_V) and a median, grows with the temperature of producing of nanocrystalline iron (data taken from [2])

- Zazwyczaj w próbce mamy ziarna nie tylko o różnych rozmiarach, ale i o różnych kształtach. Ale nawet dla ziaren tego samego kształtu nie podaje się w pracach informacji o rodzaju „rozmiaru”. Jest bowiem kilka definicji rozmiaru, np. średnica Fereta, średnica Martina, średnica równoważnika kołowego czy równoważnika kuli [3]. Dla konkretnego kształtu ziarna wielkości te znacznie

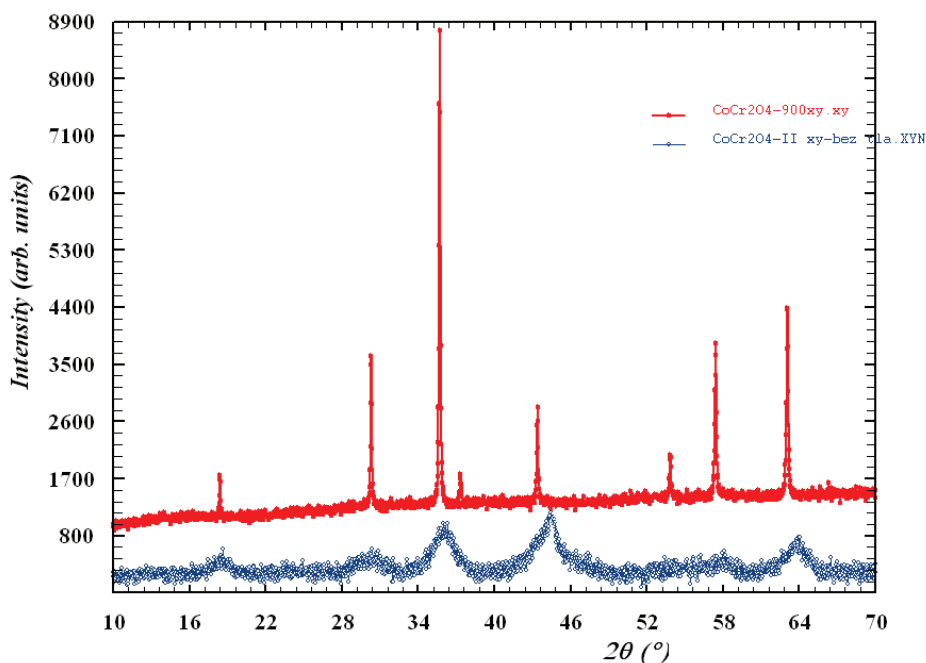
mogą się różnić. Jeśli krystalit ma postać zbliżoną do płytki, to który z nasuwających się w sposób oczywisty rozmiarów jest tym właściwym? Tzw. „standaryzowany” rozmiar krystalitu też nie rozwiązuje problemu; przybliżanie pręcików czy płytek przez sześcian (a więc różnych rozmiarów przez taką jedną liczbę) jest zbyt grubym „przybliżeniem”. A pamiętajmy, że metoda Scherrera daje tylko jedną liczbę! Spotykane czasem twierdzenie, że z różnic w wynikach można odtworzyć kształt ziarna jest tylko w części uzasadnione. Nie wolno zapominać o pomijanym elemencie – deformacjach, które mogą równie dobrze wyjaśniać rozbieżności w „rozmiarach” wyznaczonych metodą Scherrera z różnych refleksów (patrz dalej).

- Zauważmy, że we wzorze Scherrera mamy jeden parametr – stałą Scherrera K . Jej wartość zależy od tak wielu czynników, że dla badanego materiału w praktyce jest nieznana badaczowi, a więc arbitralnie przyjmuje się jakąś wartość. Prowadzi to oczywiście do wyników, które mogą mieć niewiele wspólnego z rzeczywistym rozmiarem krystalitów. W literaturze spotyka się zasadniczo dwie wartości: $K = 0,9$ lub $K = 1$, ale trudno w konkretnej pracy znaleźć uzasadnienie dla takiego a nie innego wyboru. Są prace pokazujące, że tak na prawdę parametr K może przybierać wartości od około 0,62 do około 2,08. Błąd pochodzący tylko od takiej a nie innej wartości K może więc sięgać... 335%.
- Zauważmy, że we wzorze Scherrera mamy zależność od kąta dyfrakcji. Prowadzi to do prostego wniosku – wyliczenia rozmiaru krystalitów z różnych linii dyfrakcyjnych dają różne wyniki. Który jest poprawny? Czy w ogóle można mówić o jakimś jednym poprawnym wyniku? Często wybiera się do obliczeń najsilniejszą linię, co nie ma żadnego uzasadnienia fizycznego. Jeśli dodatkowo taka linia jest lekko rozszczepiona (jako złożona z kilku linii zgodnie z symetrią kryształu), to wynik będzie zafałszowany (ziarna mniejsze niż są w rzeczywistości). Są zwolennicy wyboru linii przy najniższym kącie i tacy preferujący największy kąt braggowski. Znowu bez jakiegokolwiek uzasadnienia. A może policzyć średnią arytmetyczną z wszystkich (czy tylko z kilku wybranych?) linii dyfrakcyjnych? Na ile taka średnia jest miarodajna? Czy choć powie coś o rzędzie wielkości krystalitów? Problem próbowali rozwiązać w 1953 r. G.K. Williamson i W.H. Hall [4] dopisując do wzoru na wielkość krystalitów (a właściwie na poszerzenie linii dyfrakcyjnej) składnik deformacyjny opisany zależnością Taylora: $\beta_d = 4\epsilon \tan\Theta$, gdzie ϵ oznacza średnie ważone odkształcenia sieciowe. Zaproponowali, by wykonać wykres zależności $(B-b)\cos\Theta$ od $4\epsilon \sin\Theta$ dla każdej linii dyfrakcyjnej (B oznacza zmierzoną szerokość linii, b – poszerzenie aparaturowe linii lub szerokość linii dla kryształu wzorcowego czy też dla próbki wzorcowej). Ekstrapolacja do zera prostej aproksymującej wyliczenia dla wielu refleksów (czyli dla $4\epsilon \sin\Theta = 0$) daje jedną wartość $m = \lambda/D$, czyli to, czego zwykły badacz potrzebował – rozmiar krystalitów D . Natomiast nachylenie prostej pokazuje wielkość deformacji krystalitów. Im większe nachylenie, tym wynikowa wielkość krystalitów jest większa od wartości wyliczonych z poszczególnych linii dyfrakcyjnych. Tylko dla sytuacji bezdeformacyjnej (prosta aprok-

symacyjna leży poziomo na wykresie) wartości dla poszczególnych linii są porównywalne z wartością z ekstrapolacji. Piszę „porównywalne”, bo rzadko kiedy punkty doświadczalne leżą dokładnie na prostej aproksymacyjnej.

- We wzorze Scherrera mamy wielkość zdefiniowaną jako szerokość połówkową linii dyfrakcyjnej. W praktyce stosuje się także tzw. szerokość całkową linii (zwaną też szerokością Lauego), która jest zazwyczaj większa od połówkowej. A więc znowu mamy źródło niepewności co do poprawności naszych wyliczeń. Żeby było ciekawiej, spotkałem się niedawno z pracą biorącą do obliczeń... połowę szerokości połówkowej (bo autor myślał, że „szerokość połówkowa” to „połowa szerokości”!).
- Najpoważniejszym źródłem niepewności i błędów jest sam profil linii dyfrakcyjnej. Wiadomo, że aż kilka czynników wpływa na kształt linii i wydobyć z niej wkładu pochodzącego od próbki jest zadaniem bardzo skomplikowanym. Dla wygody przyjmuje się, że linia dyfrakcyjna jest splotem części pochodzącej od próbki i części aparaturowej. W praktyce stosuje się kilka podejść do zagadnienia. Pierwsze – zakładamy, że poszerzenie aparaturowe jest znikome i obliczeń dokonujemy dla całej zmierzonej szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnej B (wynik jest więc zaniżony: wielkość ziaren mniejsza niż w rzeczywistości). Takie podejście jest uzasadnione, gdy krystality są bardzo małe, a więc linie bardzo szerokie. Drugie – to zastosowanie najprostszej poprawki wprowadzonej przez Wooda i Rachingera w 1949 r. – zwykłe odjęcie szerokości połówkowej wzorca od szerokości badanej linii (szerokość połówkowa linii czystej, fizycznej lub inaczej poszerzenie linii pochodzące wyłącznie od wielkości krystalitów wynosi: $\beta = B - b$). W tym przypadku wyliczona wielkość krystalitów jest największa i też zła. Trzecie podejście to zastosowanie poprawki Warrena i Biscoe’a z 1938 r. ($\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$) lub poprawki Haldera-Wagnera z 1966 r. ($\beta = (B^2 - b^2)/B$). Takie poprawki powodują, że otrzymane wartości zbliżone są do tych bez stosowania poprawki (por. Rys. 3.). Należy zauważyć, że przyjęcie modelu, w którym poszerzenie linii dyfrakcyjnych pochodzi zarówno od wielkości krystalitów (ich „małości”) jak i deformacji ziaren (a tak jest w większości badanych nanomateriałów), ma poważne konsekwencje. Przede wszystkim opis profilu powinien być robiony przy pomocy funkcji pseudo-Voigta – splotu funkcji Gaussa i Lorentza. Wymusza to na badaczu stosowanie wzorów dotyczących tylko takiej właśnie sytuacji, a więc poprawki Haldera-Wagnera. Nie wolno więc stosować innych poprawek zakładających, że profil linii dyfrakcyjnej jest opisywany tylko funkcją Gaussa lub tylko funkcją Lorentza. Należałoby więc usunąć z przedstawionej poniżej analizy wyniki otrzymane z uwzględnieniem „złych” poprawek. Niestety, wiele osób publikujących wyniki badań zupełnie się tym nie przejmuje i w ich publikacjach znajdujemy wyniki z założenia błędne. Takie rutynowe (czy raczej bezmyślne?) stosowanie metody Scherrera z dowolną z podanych wyżej poprawek sprawia, że w omówionym poniżej przykładzie stało się konieczne pokazanie wyników dla wszystkich rodzajów poprawek.

- Nie jest to koniec kłopotów. Aby dobrze wyznaczyć szerokość połówkową linii dyfrakcyjnej należy profil linii możliwie dobrze dopasować do jakiegoś wzorca, najczęściej do funkcji pseudo-Voigta. Zaawansowane programy komputerowe pozwalają na taką analizę i w efekcie uzyskujemy potrzebne parametry. Wydawałoby się, że aproksymacja powinna być jednoznaczna, a więc nie powinna wpływać na wartość wyznaczonej szerokości połówkowej. Niestety, każdy program pracuje inaczej, każdy pozwala na dość dużą swobodę w doborze parametrów aproksymacyjnych. W efekcie można uzyskać różne szerokości połówkowe prowadzące do różnych wartości wielkości krystalitów. I na to nie ma rady! (patrz dalej!) Warto zauważyć, że program *XPowder* [5] generuje wykresy Williamsona-Halla dla różnych profili (Gauss, Lorentz i pseudo-Voigt), pokazując w ten sposób jak różne wyniki można otrzymać dla rozmiaru krystalitów! Nie wolno też zapominać, że dla nanokrystalłów szerokości połówkowe mogą być istotnie różne dla różnych linii dyfrakcyjnych w przeciwieństwie do obrazu dla klasycznego preparatu proszkowego (pomijając słabą zależność od kąta dyfrakcji, szerokości linii są porównywalne). W krystalografii klasycznej obserwowane poszerzenie jest wynikiem nałożenia się kilku (węższych) linii leżących pod niewiele różniącymi się kątami.



Rysunek 2. Dyfraktogramy nanokrystalłów CoCr_2O_4 . Górny – dla próbki wygrzewanej w 900°C i opisanej w pracy, dolny – dla próbki wygrzewanej w 230°C

Figure 2. X-ray diffraction patterns for CoCr_2O_4 annealed at 900°C and analyzed in the paper (upper curve), and annealed at 230°C (bottom curve)

Zobaczmy teraz, jak wygląda sytuacja w konkretnym przypadku dyfraktogramu nanomateriału. Analiza dotyczy nankoryształów CoCr_2O_4 otrzymanych metodą hydrotermalną a następnie wygrzewanych w kilku temperaturach. Dyfraktogramy zostały wykonane na dyfraktometrze X'Pert firmy PANalytical z zastosowaniem monochromatycznego promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Na Rysunku 2 przedstawiono dwa dyfraktogramy dla skrajnych temperatur wygrzewania; dalszej analizie poddano tylko dyfraktogram dla próbki wystarzonej w 900°C .

Badany kryształ CoCr_2O_4 ma 6 wyraźnych linii dyfrakcyjnych dostępnych w zakresie kątów 2θ od 18 do 63 stopni. W analizie wyników wykorzystane zostały trzy procedury ręcznego dopasowania profili dyfrakcyjnych: X'Pert, X Powder [5] i WinPLOTR [6]. Choć dopasowanie było dobre we wszystkich przypadkach, to otrzymane szerokości połówek – różne, prowadząc do różnych wyliczonych wielkości kryształitów.

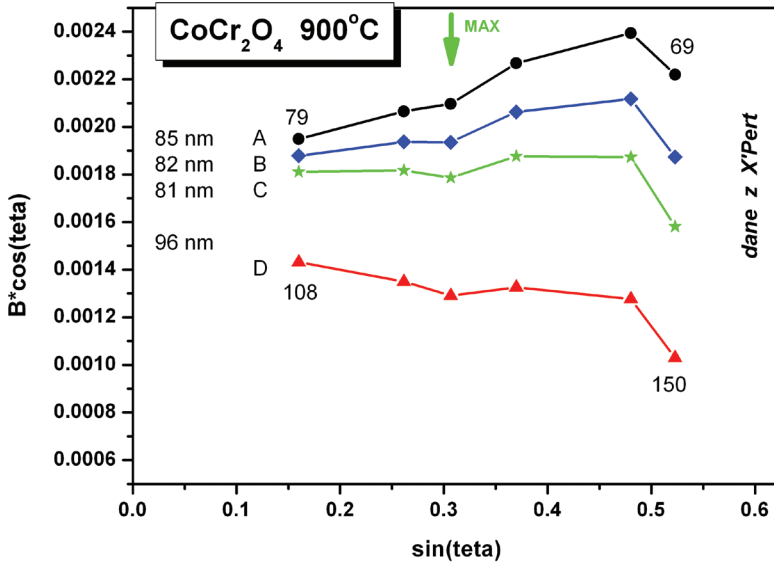
Program dostępny w dyfraktometrze X'Pert pozwalał na wyliczenie wielkości ziaren bez poprawki na poszerzenie aparaturowe lub z prostą poprawką (różnicą); w każdym przypadku możliwe było zastosowanie dwóch wartości stałej Scherrera ($K = 0,9$ i $K = 1$). Jak widać, dla każdej linii dyfrakcyjnej można otrzymać cztery różne wartości na wielkość kryształitów!

Opracowany został program pozwalający na wyliczenie dwóch pozostałych rodzajów poprawek na poszerzenie aparaturowe. Otrzymaliśmy więc osiem różnych wartości dla każdej linii dyfrakcyjnej (cztery rodzaje podejścia do poprawki aparaturowej po dwie wartości parametru K). W ten sposób uzyskaliśmy 48 wartości na rozmiar kryształitów w badanej próbce (8 wartości dla każdej z 6 linii dyfrakcyjnych).

Ale to nie wszystkie możliwości. Zastosowanie analizy Williamsona-Halla dało kolejne 4 wartości pochodzące z aproksymacji danych dla poszczególnych linii dyfrakcyjnych przy czterech założonych rodzajach poprawek na poszerzenie aparaturowe i po dwie możliwości dla stałej K (0,9 i 1). Razem – osiem nowych wartości.

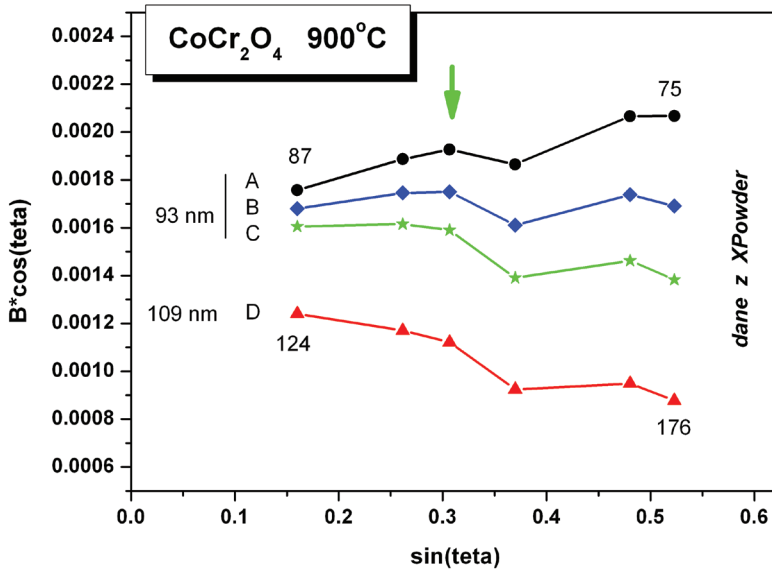
Podsumowując powyższe wyliczenia mamy „do wyboru” 56 wartości uważanych za „rozmiar kryształitów”. Nie zapominajmy, że taką samą liczbę możliwości dostajemy dla każdego typu dopasowania profili dyfrakcyjnych (w naszym przykładzie – dla X'Pert, X Powder i WinPLOTR). W efekcie mamy... **168** wartości.

Wszystkie wymienione wyżej możliwości pokazaliśmy na poniższych wykresach z analiz Williamsona-Halla dla danych pochodzących z programu X'Pert (Rys. 3a), X Powder (Rys. 3b) i WinPLOTR (Rys. 3c). Dla ułatwienia porównania wszystkie trzy rysunki wykonane zostały w tej samej skali. Różnice w wynikach są dobrze widoczne. Ze względu na klarowność obrazu, na rysunkach pominięte zostały wartości otrzymane dla $K = 9,0$.

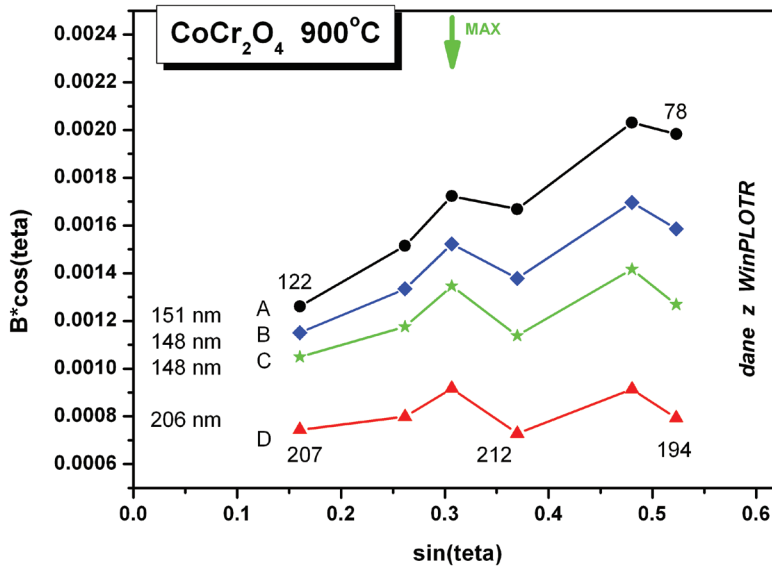


Rysunek 3a. Wykres Williamsona-Halla dla nanokryształów CoCr_2O_4 . Zespół krzywych odpowiada obliczeniom z programu X'Pert. Różne krzywe odpowiadają wynikom uzyskanym z zastosowaniem różnego rodzaju poprawek na poszerzenie aparaturowe linii dyfrakcyjnej (A – bez poprawki, B – z poprawką Warrena-Biscoe, C – z poprawką Haldera-Wagnera, D – z poprawką Wooda-Rachingera). Skrajne punkty na wykresie opisane zostały liczbą będącą wartością rozmiaru kryształitów wyliczoną według wzoru Scherrera przy założeniu, że $K = 1,0$. Liczby z lewej strony rysunku są wartościami otrzymanymi metodą W-H. Strzałka pokazuje wyniki dla najsilniejszej linii dyfrakcyjnej.

Figure 3a. Williamson-Hall plot for nanocrystalline CoCr_2O_4 . The set of data is from diffraction line approximation made by X'Pert program. Different curves correspond to different types of correction for instrumental broadening of diffraction line (A – without any correction, B – Warren-Biscoe correction, C – Halder-Wagner correction and D – Wood-Rachinger correction). Each experimental point on W-H plot is described by the value of grain size calculated by Scherrer formula with $K = 1.0$. Numbers on the left side of figure correspond to data from W-H method. The arrow shows the data for the strongest diffraction line

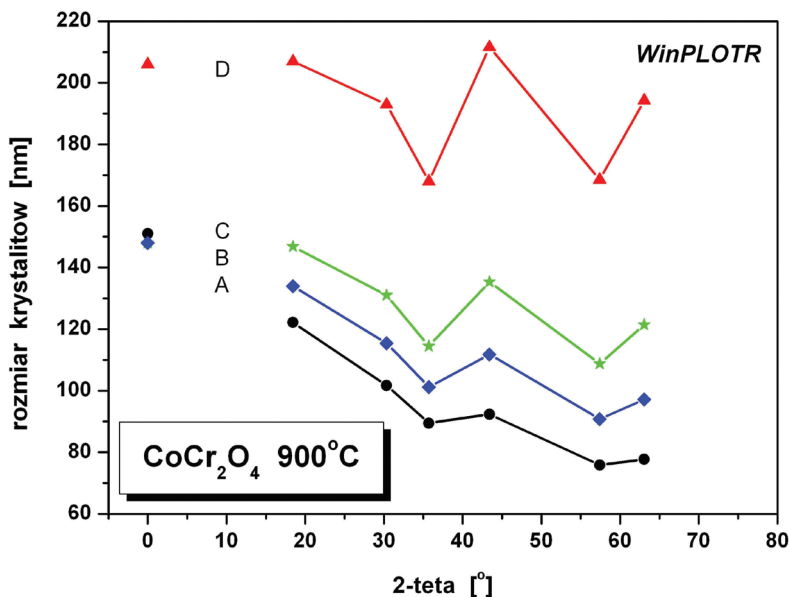


Rysunek 3b. Wykres Williamsona-Halla dla nanokryształów CoCr_2O_4 . Zespół krzywych odpowiada obliczeniom z programu XPOWder. Oznaczenia – jak w opisie Rysunku 3a
 Figure 3b. Williamson-Hall plot for nanocrystalline CoCr_2O_4 . The set of data is from diffraction line approximation made by XPOWder program. See comments on Figure 3a



Rysunek 3c. Wykres Williamsona-Halla dla nanokryształów CoCr_2O_4 . Zespół krzywych odpowiada obliczeniom z programu WinPLOTR. Oznaczenia – jak w opisie Rysunek 3a
 Figure 3c. Williamson-Hall plot for nanocrystalline CoCr_2O_4 . The set of data is from diffraction line approximation made by FullProf program. See comments on Figure 3a

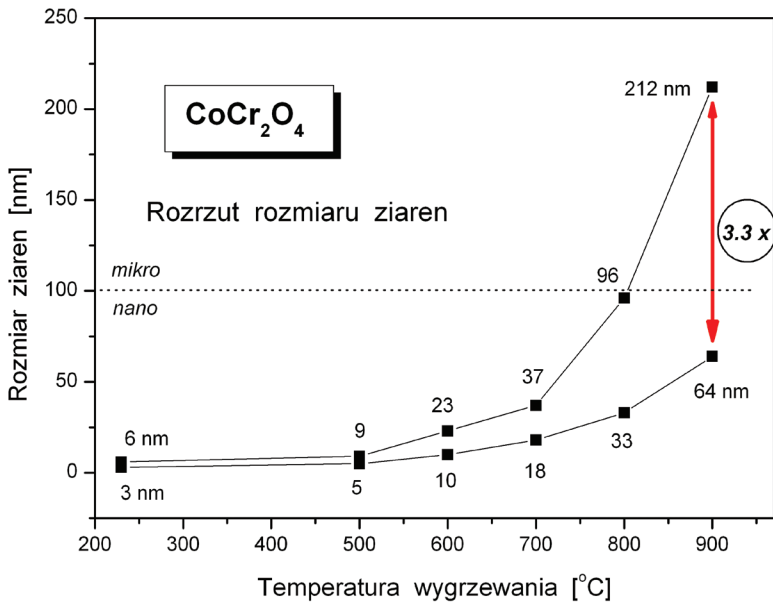
Jako podsumowanie powyższych analiz warto spojrzeć na wartości rozmiaru krystalitów w funkcji kąta dyfrakcji, a więc w zależności od linii dyfrakcyjnej użytej do obliczeń. Dla uproszczenia na Rysunku 4 pokazano wyniki tylko dla danych z programu WinPLOTR.



Rysunek 4. Zależność wyznaczonych rozmiarów krystalitów od wykorzystanej do obliczeń linii dyfrakcyjnej dla nanokrystalłów CoCr_2O_4 . Zespół krzywych odpowiada obliczeniom z programu WinPLOTR. Oznaczenia, jak w opisie Rysunku 3a

Figure 4. The diffraction angle dependence of calculated crystallite size for nanocrystalline CoCr_2O_4 . The set of data is from diffraction line approximation made by WinPLOTR program. See comments on Figure 3a

Na koniec warto zastanowić się, jak zmienia się wielkość „błędu” czyli rozrzut wartości w zależności od wielkości „rzeczywistej” krystalitów. W tym celu przeanalizowano dyfraktogramy dla serii próbek CoCr_2O_4 o różnej zakładanej wielkości krystalitów. Wiadomo, że wygrzewanie próbek w różnych temperaturach prowadzi do zmiany wielkości ziaren. Dla każdego dyfraktogramu sporządzona została analiza podobna do opisanej wyżej. Okazało się, że rozrzut wielkości krystalitów zmienia się od 100% dla najmniejszych ziaren (wyznaczonych jako 3–6 nm) aż do 335% dla ziaren o rozmiarze oszacowanym na 64–212 nm. Rozrzut ten przedstawiono na Rysunku 5.



Rysunek 5. Rozbieżność w ocenie wielkości krystalitów rośnie wraz z temperaturą otrzymywania nanokrystalicznego CoCr_2O_4 . Na wykresie podano skrajne wartości otrzymane zgodnie z zasadami opisanymi w podpisie do Rysunku 3

Figure 5. The difference between crystallite size grows with the temperature of producing of nanocrystalline CoCr_2O_4 . The extreme values taken from Figure 3 are plotted, only.

Problem rozbieżności w wynikach uzyskiwanych różnymi metodami jest znany od dawna. Ukazało się szereg publikacji pokazujących jak wielkie mogą być różnice, gdy do tego samego dyfraktogramu zastosujemy różne metody analizy danych doświadczalnych. I to wydaje się być zrozumiałe w świetle przedstawionych w niniejszej pracy źródeł niepewności. Dlatego badacze zazwyczaj stosują tylko jedną metodę uznając (błędnie), że pomijają w ten sposób problem takiej rozbieżności. Niestety, rozbieżności w uzyskanych wynikach mają głębszą przyczynę i występują także dla tej jednej wybranej metody, co starałem się pokazać w niniejszej pracy.

O ile wiem, nikt nie analizował rozbieżności w wynikach otrzymanych tą samą metodą, np. przy pomocy wzoru Scherrera, przy zastosowaniu różnych wariantów poprawek, różnych metod aproksymacji profili, itp. Znana analiza „okrągłostołowa” przeprowadzona w latach 2000-2004 przez Światową Unię Krystalograficzną [8] nie jest w pełni miarodajna, bo porównywano wyniki pomiarów i obliczeń wykonanych w różnych laboratoriach i różnymi metodami, choć dla takich samych próbek.

Pokazane w pracy wyniki wyraźnie wskazują, że stosowanie wzoru Scherrera lub jego rozwinięcia w metodzie Williamsona-Halla, nie może prowadzić do dobrych wyników; ich wartość jest bez znaczenia wobec tak wielkiego rozrzutu wyznaczonych wartości liczbowych. Gorzej, mamy do czynienia z wprowadzaniem czytelników publikacji w błąd, czyli z pewnego rodzaju fałszowaniem rzeczywistości. Wzór jest poprawny tylko na poziomie bardzo ogólnej teorii. Niestety, w prak-

tyce laboratoryjnej² jest po prostu „niestosowalny”. Wielość źródeł błędów oraz koniecznych założeń modelowych sprawiają, że nawet nie jest możliwe oszacowanie błędu obliczenia jakiegoś „średniego rozmiaru” krystalitu. Spotykane w publikacjach szacowanie błędów czy nawet podawanie wartości rozmiaru krystalitu z dwoma miejscami znaczącymi po przecinku (np. [9]), świadczy tylko o niewiedzy autorów i, niestety, recenzentów. W tej sytuacji wzór Scherrera, niezależnie od ewentualnych jego modyfikacji, należy uważać za jedno z większych nieporozumień stulecia. I co ważniejsze – nie powinien być w ogóle stosowany! Niestety, prostota (zgodna!) metody Scherrera nie daje nadziei na zastąpienie jej innymi metodami, bardziej pracochłonnymi. Jedyny ratunek jest w działaniach osób i firm tworzących oprogramowania samodzielne lub dołączone do dyfraktometrów proszkowych – powinni zastąpić metodę Scherrera w tych programach inną metodą lub zestawem metod, jak to zrobił Jose Daniel **Martin** Ramos z Granady w programie *XPowder12* [5]. Do tego czasu jedynym sensownym rozwiązaniem problemu (należy przecież w publikacji podawać jakieś wartości!) jest nie tylko dokładny opis zastosowanej metody obliczeniowej, uwzględnionych poprawek, ale przedstawienie pełnego zakresu wyznaczonych wartości – właśnie w postaci wykresu Williamsona-Halla, jak na Rysunku 3. Każde inne pokazanie rozmiaru krystalitów wprowadza czytelnika w błąd!

PODZIĘKOWANIA

Serdecznie dziękuję panu Maciejowi Ptakowi z INTiBS PAN za udostępnienie dyfraktogramów CoCr_2O_4 .

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1918, **26**, 98.
- [2] H. Natter, M. Schmelzer, M.-S. Löffler, C.E. Krill, A. Fitch, R. Hempelmann, J. Phys. Chem. B, 2000, **104**, 2467.
- [3] R.J. Matyi, L.H. Schwartz, J.B. Butt, Catal. Rev. - Sci. Eng., 1987, **29**, 41.
- [4] G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metall., 1953, **1**, 22.
- [5] J.D. Martin, XPowder12, ver. 02.12 (2012).
- [6] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal – WinPLOTR, ver. Sept. 2012.
- [7] M. Bortolotti, L. Lutterotti, I. Lombardelli, J. Appl. Cryst., 2009, **42**, 538.
- [8] D. Balzar, N. Audebrand, M.R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J.I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C.N. McCowan, N.C. Popa, P.W. Stephens, B.H. Toby, J. App. Cryst., 2004, **37**, 911.
- [9] J.-D. Lin, J.-G. Duh, J. Mater. Sci., 1997, **32**, 5779.

Praca wpłynęła do Redakcji 20 maja 2013

² Opis metody i poprawek w trzecim tomie „Tablic Międzynarodowych” nie oznacza, że stosowanie wzoru Scherrera da dobre wyniki!