



**Лаборатория Неорганической Кристаллохимии
Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ**

Примеры применения порошковой
рентгеновской дифракции.
Сочетание с другими дифракционными
методами.

Содержание

1. Рентгеновская дифракция для тонких пленок.

1.1 Дифракция на системе «тонкая пленка – подложка».

1.2 Асимметричные геометрии съемки

1.3 Геометрия «скользящего пучка».

1.4 Полное внешнее отражение. Рефлектометрия.

2. Малоугловое рассеяние РИ (МУРР, SAXS)

2.1 Дифракция на индивидуальной наночастице. Однородное приближение.

2.2 Система многих частиц. Межчастичная интерференция.

2.3 Некоторые подходы к анализу данных МУРР. Формула Гинье.

2.4 Малоугловой дифрактометр.

3. Другие дифракционные методы для порошка.

3.1 Электронная дифракция

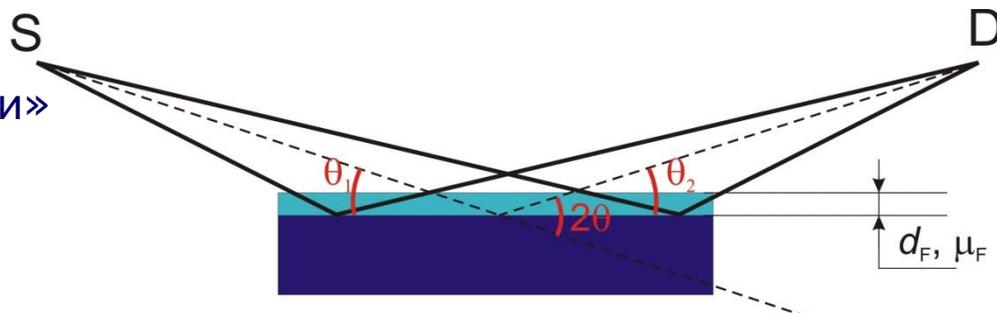
3.2 Электронная микроскопия высокого разрешения.

3.3 Дифракция нейтронов

1.1 Дифракция на системе «тонкая пленка-подложка»

Особенности объектов

- Не «бесконечно поглощающие слои»
- Значительное текстурирование (эпитаксиальные пленки)
- Особенности для $\rho(z)$.
- Аморфизация пленок



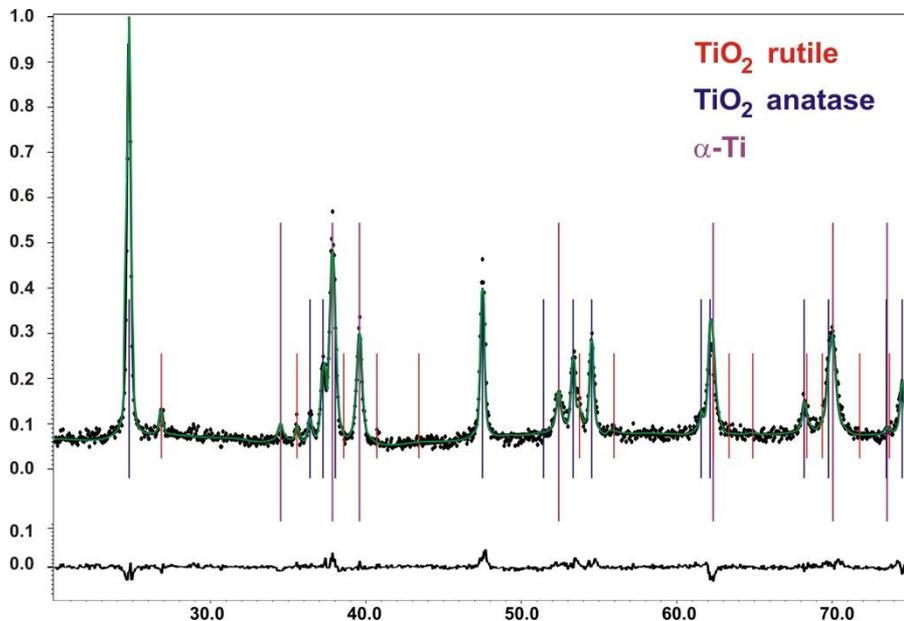
$$I_F = I_F^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{2\mu_F d_F}{\sin \theta}\right) \right)$$

$$I_S = I_S^\infty \exp\left(-\frac{2\mu_F d_F}{\sin \theta}\right)$$

$$d_F = 0.46(2) \text{ мкм}$$

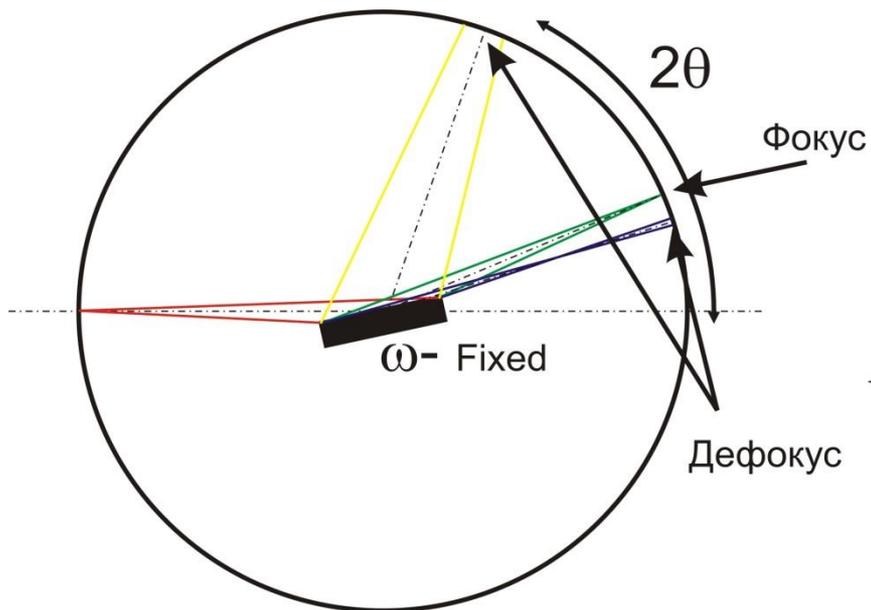
$$w(\text{Anatase}) = 91(1)\%$$

$$w(\text{Rutile}) = 9(1)\%$$



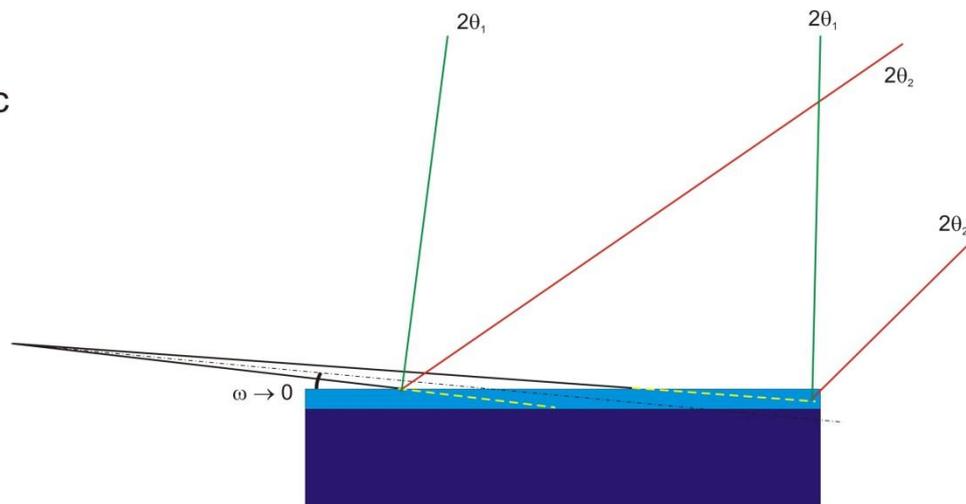
1.2 Асимметричные геометрии съемки

2θ – сканирование ($\omega > 0$)



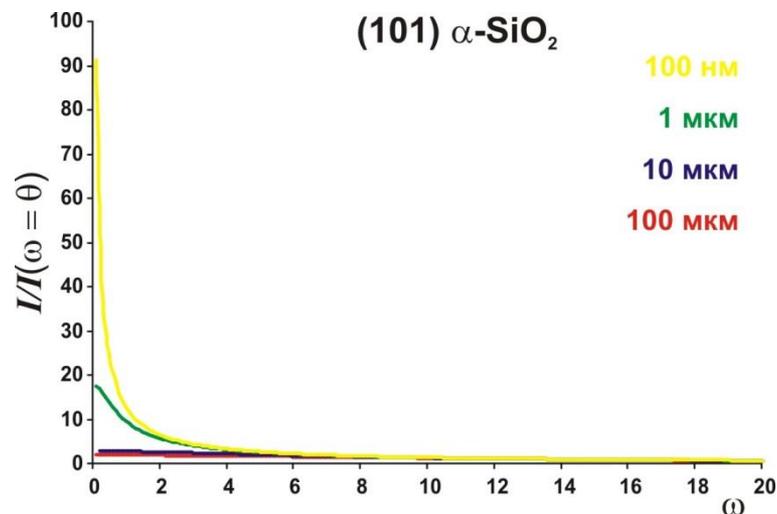
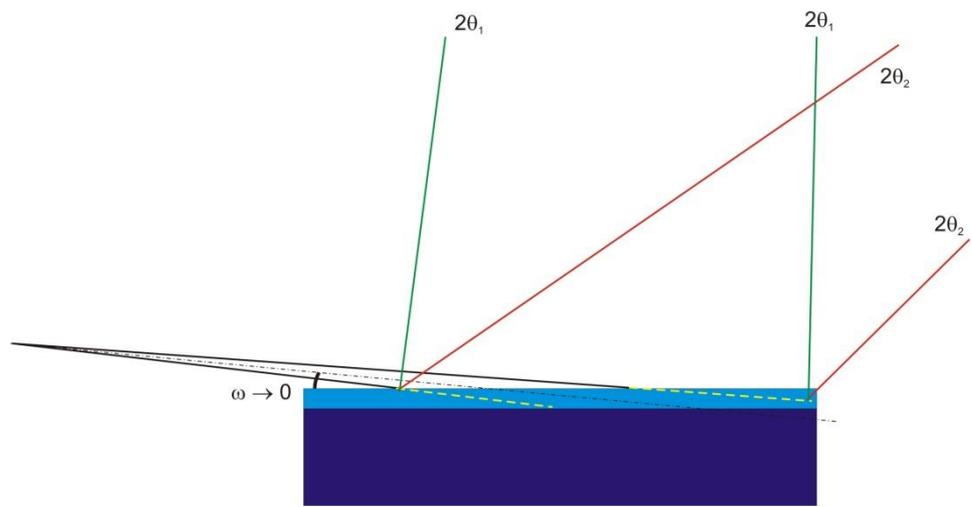
Пленки на монокристаллической подложке

Режим скользящего пучка ($\omega \rightarrow 0$)



$$I = I_0 e^{-\mu l} = I_0 e^{-\frac{\mu d}{\sin \omega}}$$

1.3 Геометрия «скользящего пучка»

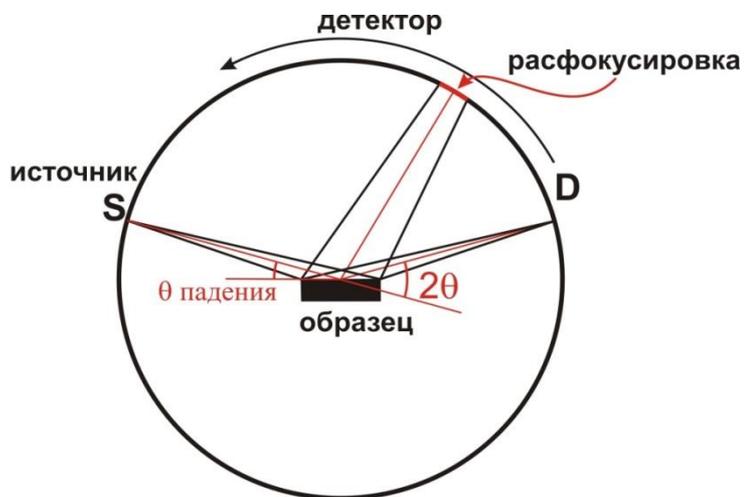


$$I_S^F = \sigma I_P^0 \frac{1}{\mu_F} \frac{\sin(2\theta - \omega)}{\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)} \left(1 - e^{-\mu_F d_F \left(\frac{\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)}{\sin \omega \sin(2\theta - \omega)} \right)} \right)$$

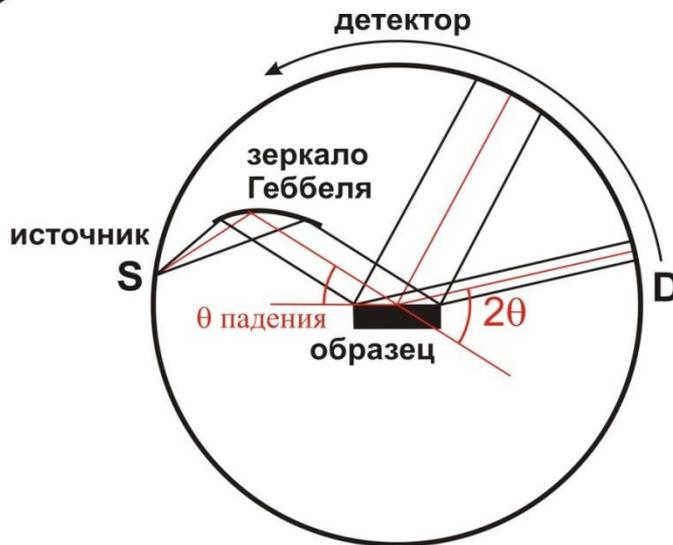
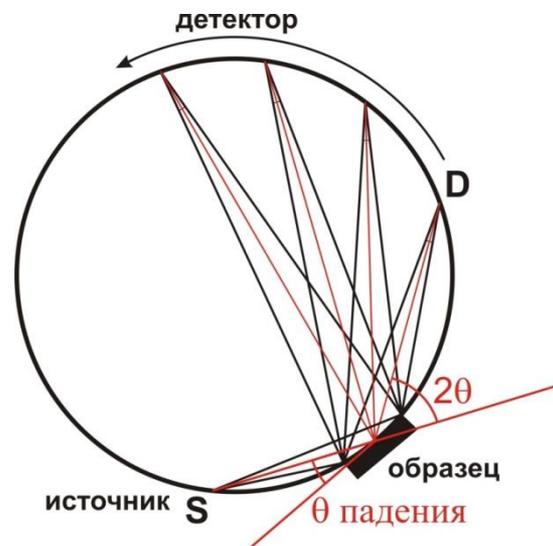
1.3 Геометрия «скользящего пучка»

Проблема дефокуса вторичного пучка

Брегг-Брентано



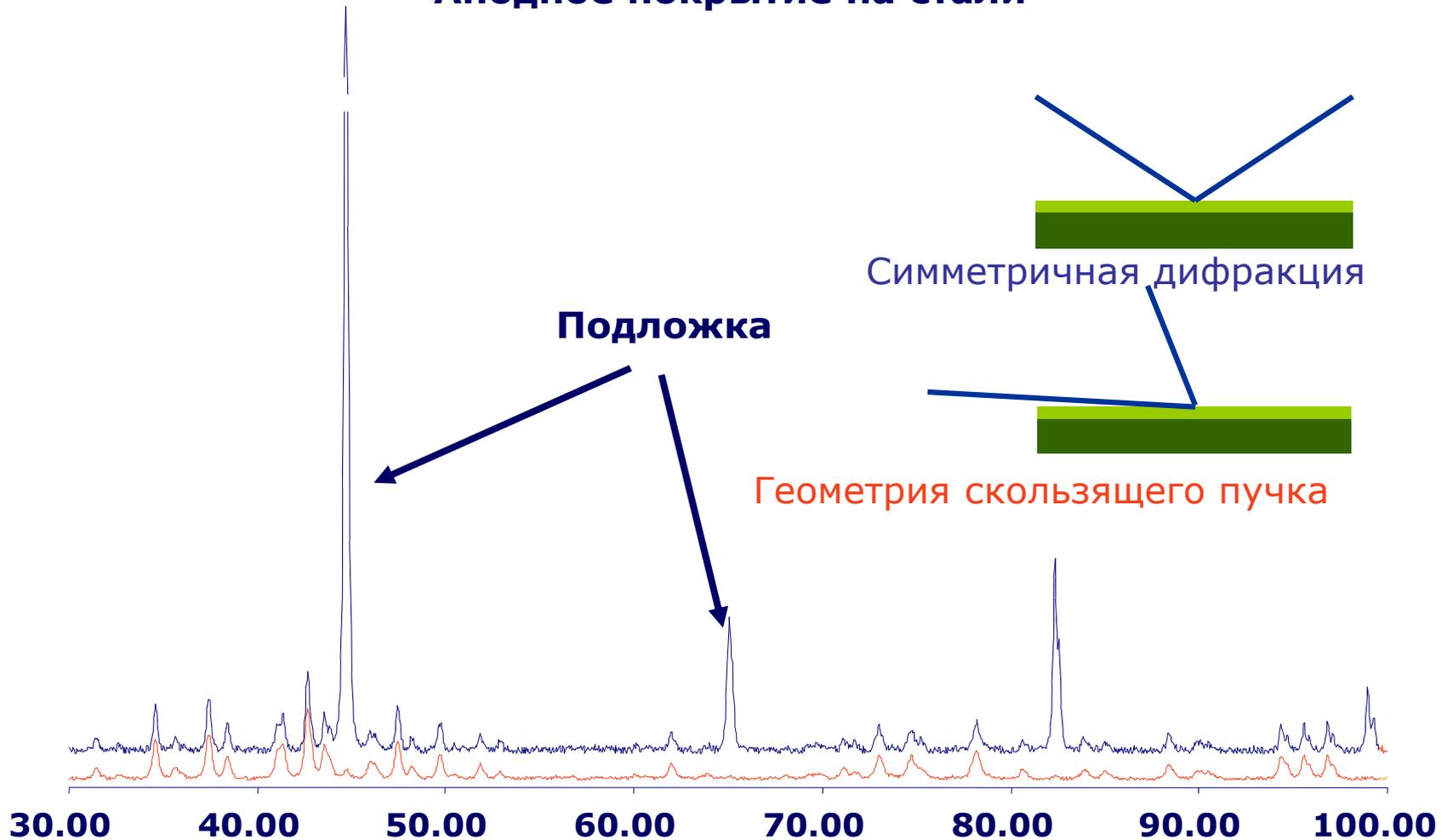
Зееман-Болин



Использование зеркал Гебеля – стандарт для исследований тонких пленок

1.3 Геометрия «скользящего пучка»

Анодное покрытие на стали



Подавление рефлексов подложки при использовании геометрии скользящего пучка

ГОСТ Р 8.968-2010

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
8.698—
2010

Государственная система обеспечения единства
измерений

РАЗМЕРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОЧАСТИЦ И ТОНКИХ ПЛЕНОК

Методика выполнения измерений с помощью
малоуглового рентгеновского дифрактометра

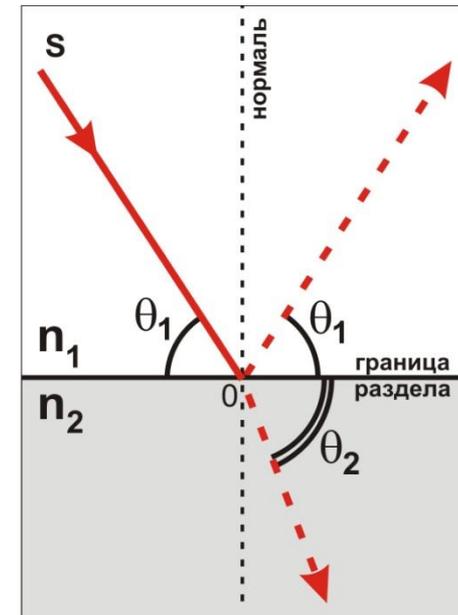
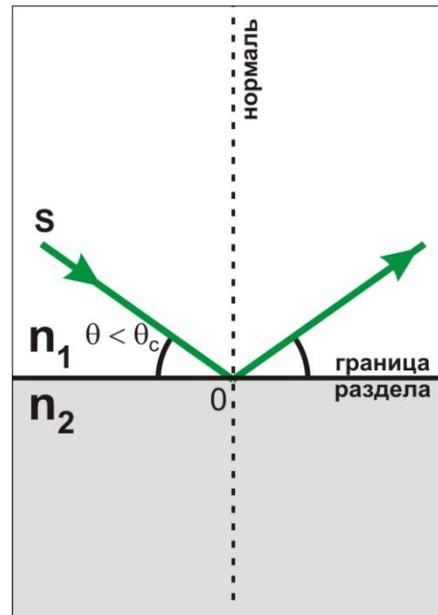
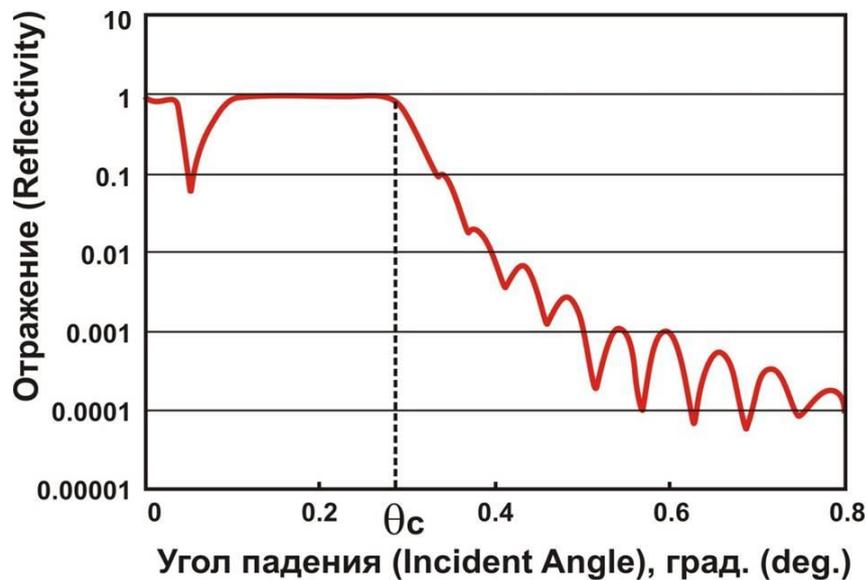
Издание официальное

БЗ 2—2010/1095



Москва
Стандартинформ
2010

1.4 Полное внешнее отражение. Рефлектометрия.



$$n_2 \cos(\theta_2) = n_1 \cos(\theta_1)$$

Тогда для малых значений угла падения критический угол:

$$n_2 = n_1 \cos(\theta_c) \approx n_1 \left(1 - \frac{\theta_c^2}{2}\right)$$

Чем это может помочь?

1.4 Полное внешнее отражение. Рефлектометрия.

Как рассчитать показатель преломления?

$$n = 1 - \delta + i\beta = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} n_e$$

r_0 – боровский радиус, λ – длина волны, n_e – концентрация электронов, а именно:

$$n_e = f \cdot n_a = (Z + f' + i f'') \cdot n_a = (Z + f' + i f'') \frac{N_a}{A} \rho$$

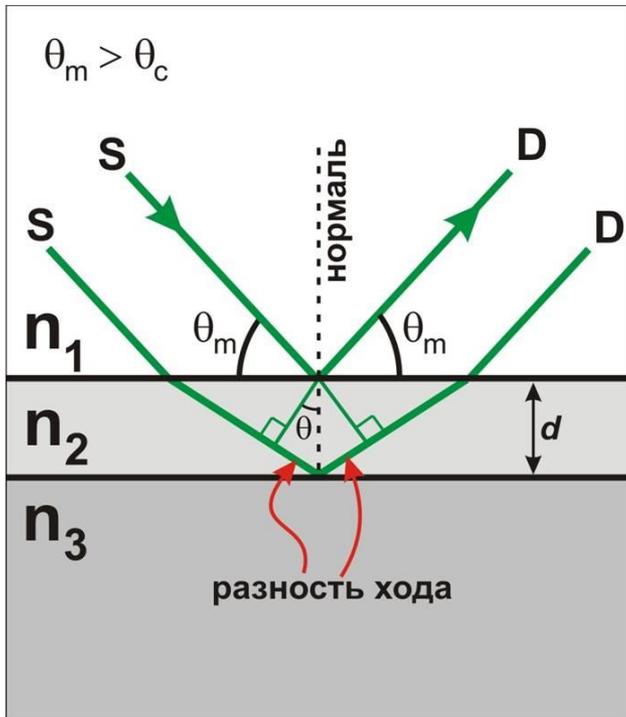
f – атомный фактор рассеяния, n_a – концентрация атомов

$$\begin{cases} \delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \frac{N_a}{A} (Z + f') \rho \\ \beta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \frac{N_a}{A} f'' \rho \end{cases}$$

При допущении малости β :

$$\frac{r_0 \lambda^2}{\pi} (Z + f') \frac{N_a}{A} \rho = \theta_c^2$$

1.4 Осцилляции Киссига



**Закон Брегга как условие
позитивной интерференции:**

$$2d \sin \theta = m\lambda$$

Закон Снелла:

$$n_2 \cos(\theta) = n_1 \cos(\theta_m)$$

Т.к. для малых углов:

$$n_2 = \cos(\theta_c) \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2}$$

То:

$$\theta^2 = \theta_m^2 - \theta_c^2$$

$$\theta_m^2 = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \theta_c^2$$

Положение максимума порядка m :

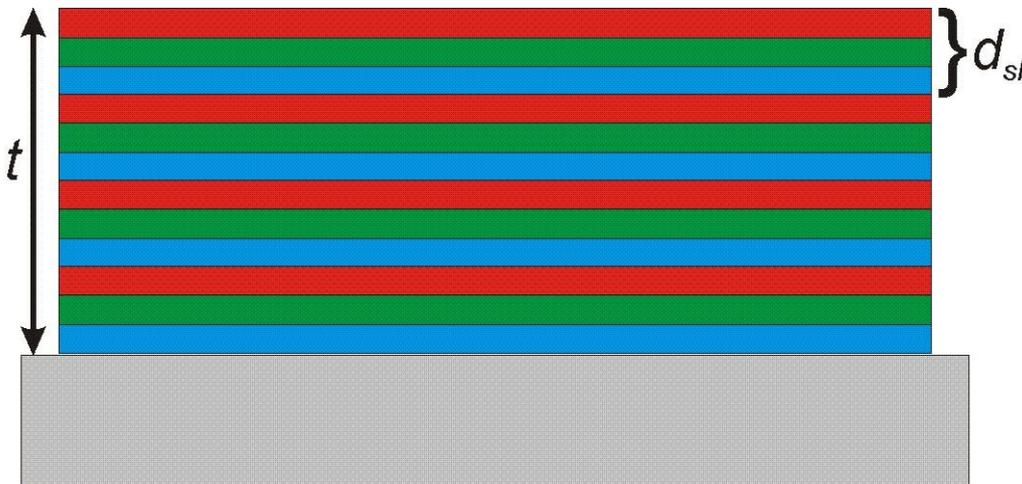
$$d = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{\theta_{m+1}^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2}} \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\theta_{m+1} - \theta_m}$$

1.4 Рефлектометрия для гетероструктур

Для идеальных пленок (с диффузными граничными слоями):

$$R(s) = R_F(s) \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{isz} \frac{\partial \rho}{\partial z} dz \right|^2$$

Также возможна и дифракция на сверхрешетках:



$$2d_{sl} \sin \theta = n\lambda \leftrightarrow 2 \frac{d_{sl}}{l} \sin \theta = \lambda$$
$$s = 2\pi \frac{2 \sin \theta}{n\lambda} \leftrightarrow 2\pi \frac{2 \sin \theta}{l\lambda} \rightarrow n \leftrightarrow l$$
$$d_{sl} = 2\pi \left(\frac{1}{s_n} - \frac{1}{s_{n-1}} \right)$$

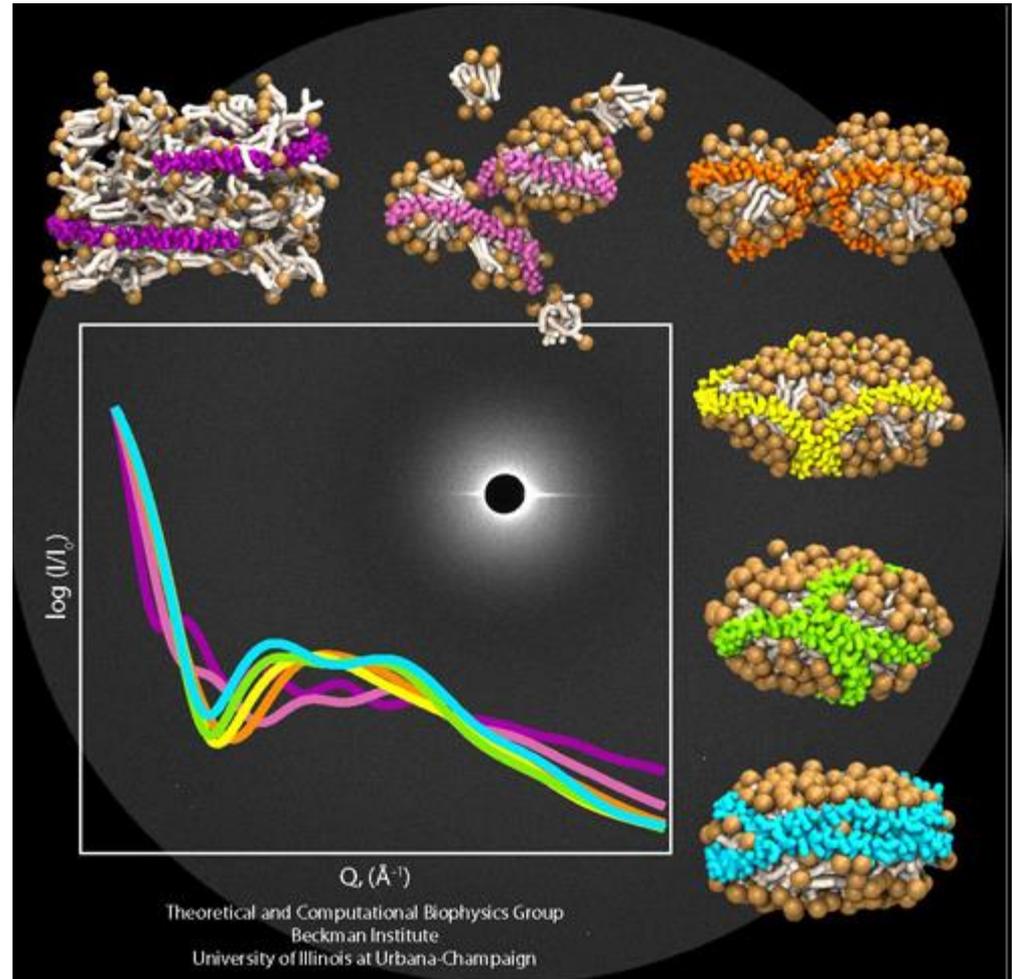
В таких системах зачастую наблюдается суперпозиция осцилляций Киссига

J.Daillant, A.Gibaud. X-Rays and Neutron Reflectivity. Principles and Applications. Springer, 1999.

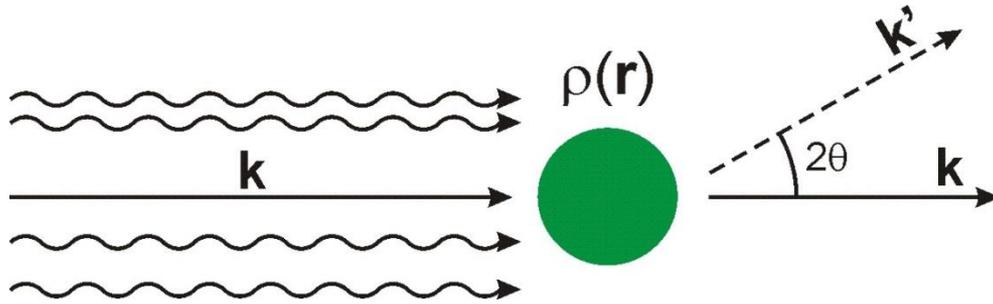
2. Малоугловое рассеяние РИ.

Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)

- Упругое рассеяние РИ
- Диапазон углов $2\theta = 0.1 - 3.5^\circ$
- Длины волн в лабораторных установках: $2.2 - 0.7 \text{ \AA}$
- Характерные размеры неоднородностей $100 - 20 \text{ нм}$
- Исследование упорядоченных наносистем, полимеров, биологических объектов, неорганических наночастиц,

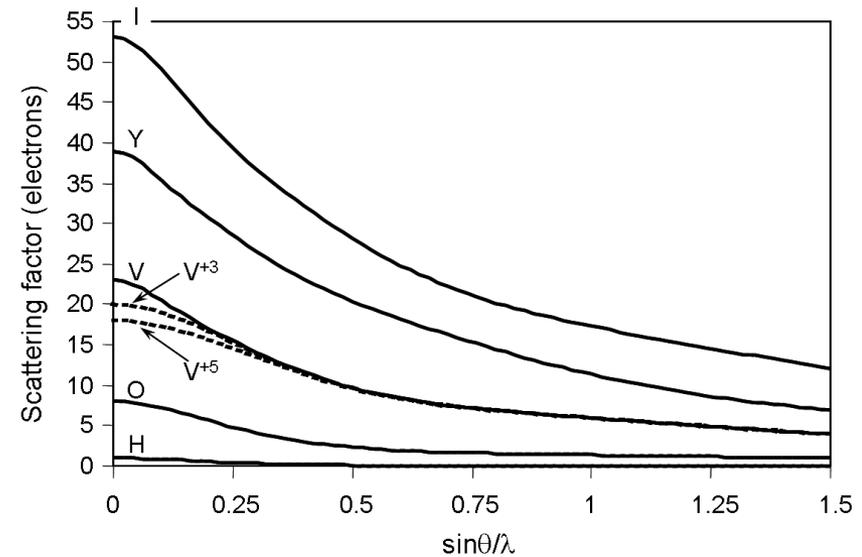
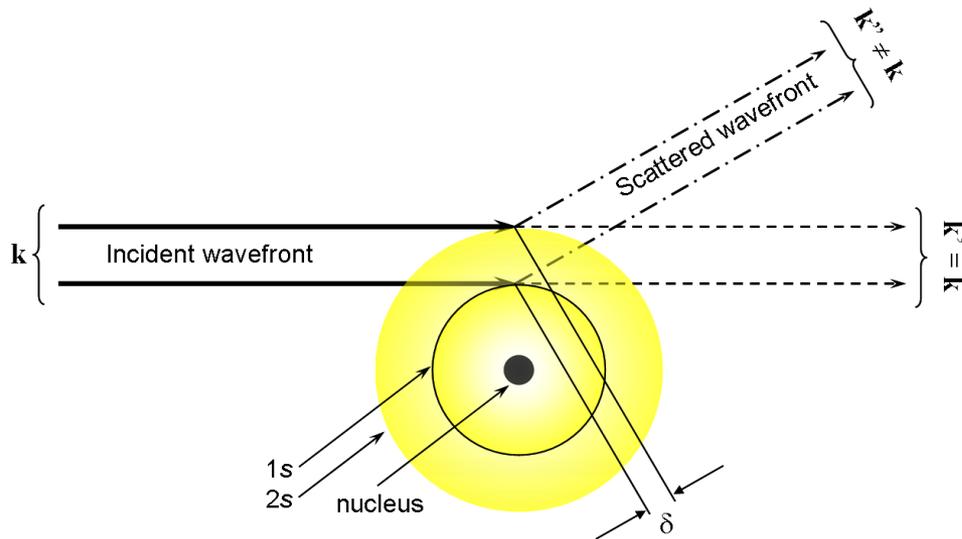


2.1 Дифракция на индивидуальной наночастице



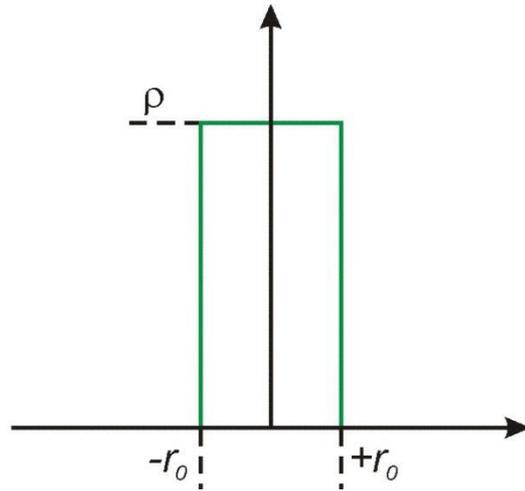
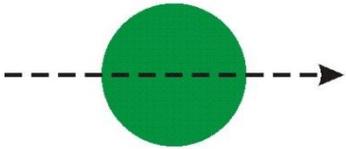
$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Аналогичная задача для атома:



2.1 Однородное приближение

Однородная
сферическая
частица:



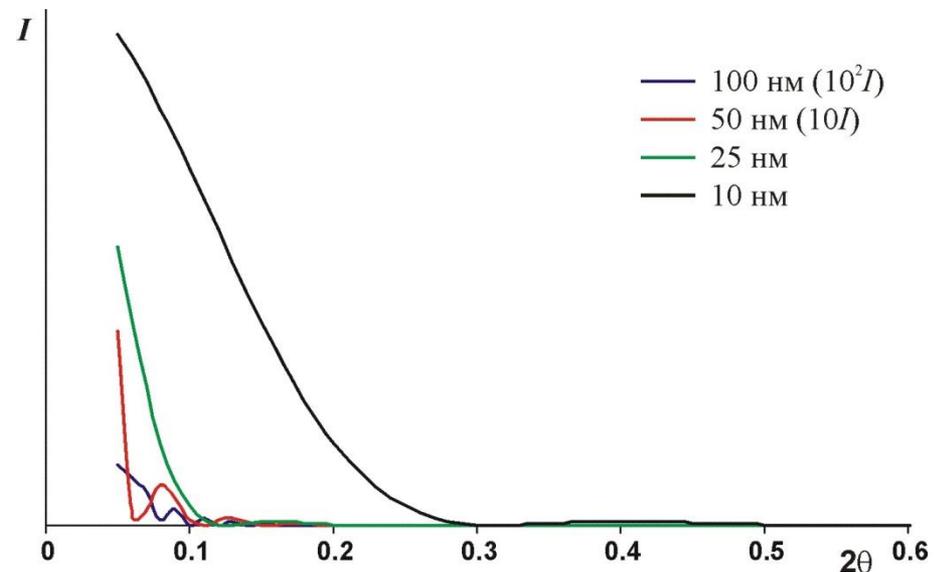
$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(r) = \begin{cases} \rho_0, & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases}$$

Тогда:

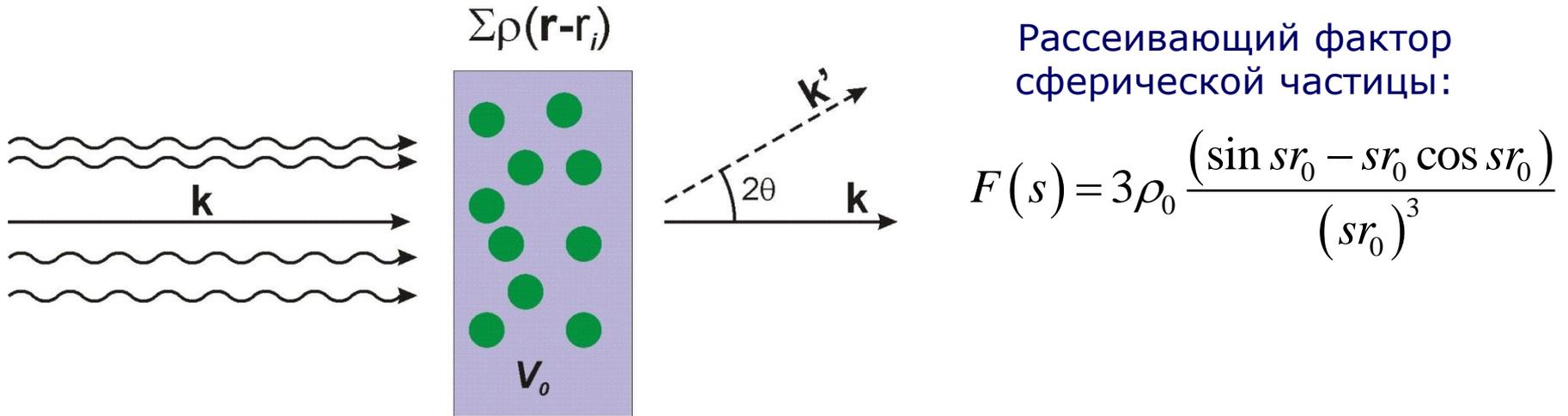
$$A(s) = 3A_0\rho_0 \frac{(\sin sr_0 - sr_0 \cos sr_0)}{(sr_0)^3}$$

$$s = 2\pi|\mathbf{q}|$$

Чем меньше радиус частицы –
тем более «размазана»
дифракционная картина



2.2 Система многих частиц



Тогда (для среднего числа частиц $\langle N \rangle$):

$$I(s) = \langle N \rangle |F(s)|^2 \left\{ 1 - \frac{1}{v_1} \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr \right\}$$

где:

$$s = 2\pi |\mathbf{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}, P(r) = \frac{p(r)}{v_1^2}, v_1 = \frac{V_0}{\langle N \rangle}$$

$p(r)$ – усредненная по направлениям функция распределения частиц (вероятность обнаружить частицу на расстоянии r от данной)

2.2 Межчастичная интерференция

Для разбавленных систем (V_1 велико):

$$I^0(s) = \langle N \rangle |F(s)|^2 \quad \text{информация о рассеянии на отдельных частицах}$$

Для концентрированных систем (V_1 мало):

$$I(s) = I^0(s) - \langle N \rangle |F(s)|^2 \frac{1}{V_1} \int_0^\infty [1 - P(r)] \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr \quad \text{межчастичная интерференция}$$

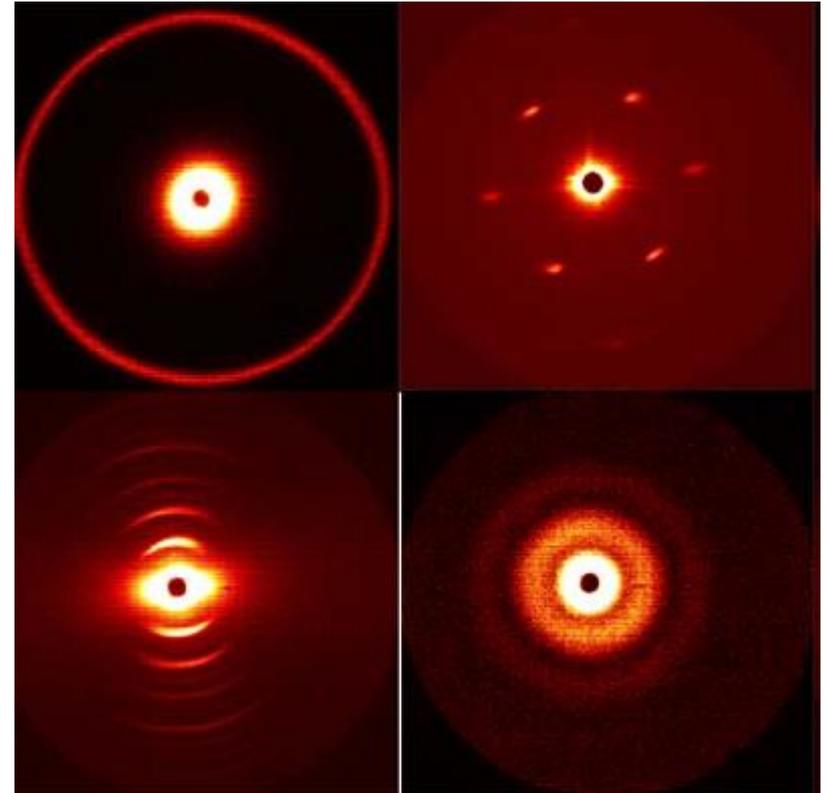
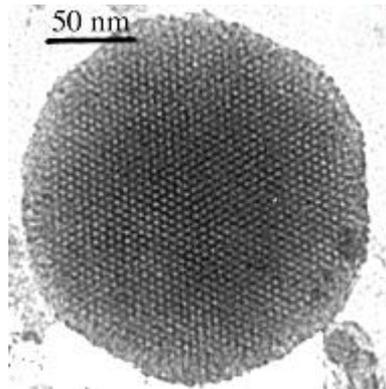
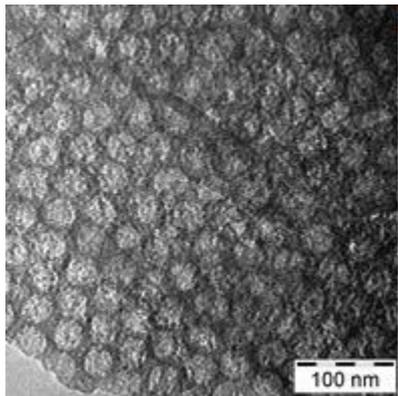
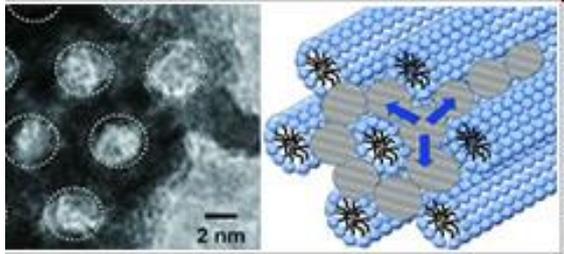
Следует работать с разбавленными системами!

Согласно ГОСТ 8.268-2010 расстояние между частицами должно не менее чем в 10 раз превосходить их линейные размеры ($V_1 \sim 1000V$)

На качество данных критически влияет контраст: $g(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_s$

2.2 Межчастичная интерференция

Упорядочение наночастиц.



Для упорядоченных систем межчастичная интерференция неизбежна и даже желательна (информация об упорядочении)

2.3 Некоторые подходы к обработке данных МУРР

В начальной области кривой рассеяния (формула Гинье):

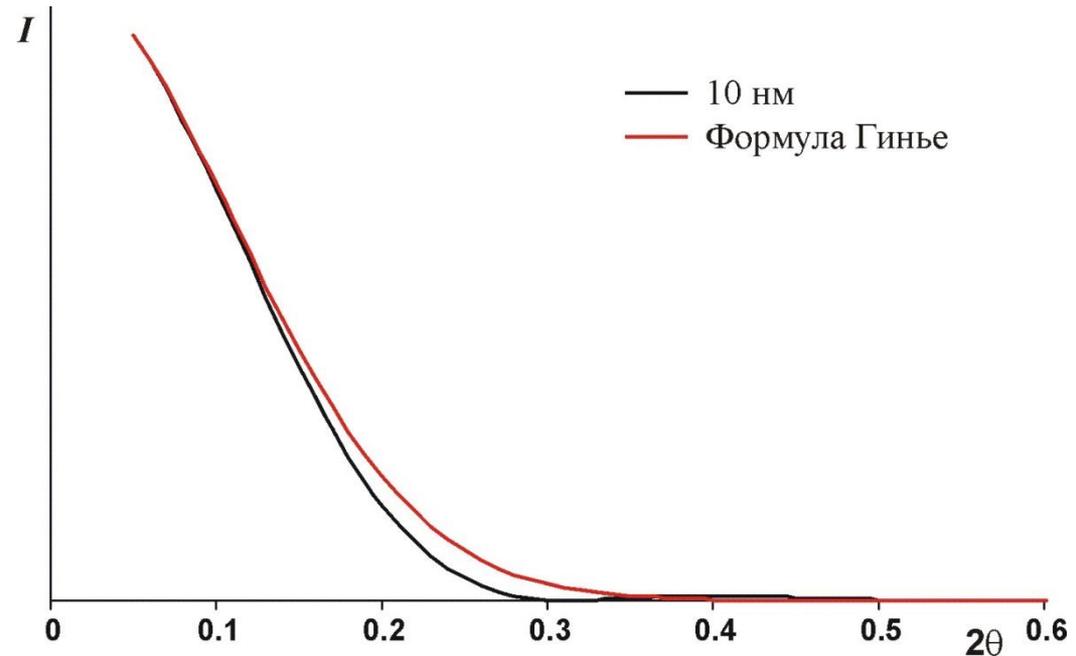
$$I(s) = I(0) \exp\left(-\frac{s^2 R_g^2}{3}\right)$$

Здесь:

$$R_g^2 = \frac{\int \rho(\mathbf{r}) r^2 d\mathbf{r}}{\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}$$

**Электронный радиус инерции
частицы**

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R^2 \quad \text{Для шара радиуса } R$$



Максимальный размер частицы можно определить по формуле

$$l_m = 2\pi \frac{\int_0^\infty \frac{I(s)}{I(0)} s ds}{\int_0^\infty \frac{I(s)}{I(0)} s^2 ds}$$

здесь максимальный размер – максимальный линейный размер внутри частицы!

2.3 Полидисперсные системы

Средний форм-фактор полидисперсной системы:

$$\langle F^2(s) \rangle = \int_0^{\infty} \langle F_0^2(s, R) \rangle m^2(R) D(R) dR$$

Здесь $m^2(R)$ - функция $V(R)$, $D(R)$ - распределение по величине R ,

$$\langle F_0^2(s, R) \rangle, F_0(0, R) = 1$$

Существуют два подхода к определению распределения $D(R)$:

- 1. Предположение вида распределения с дальнейшим варьированием параметров**
- 2. Расчет $D(R)$ непосредственно из экспериментальных данных для известной формы частиц (ГОСТ 8.268-2010)**

$$D(R) = \frac{Const}{R^2} \int_0^{\infty} \left[s^4 I(s) - \lim_{s \rightarrow \infty} \{s^4 I(s)\} \right] \left\{ \cos 2sR \left[1 - \frac{2}{(sR)^2} \right] - \frac{2 \sin sR}{sR} \left[1 - \frac{1}{2(sR)^2} \right] \right\} ds$$

**Для
сферических
частиц.**

2.3 Первичная обработка данных МУРР

$$I_{\text{exp}}(s) = (K(s) * I(s)) \times A(s) \times LPG$$

Необходима коррекция (ГОСТ 8.268-2010):

- На конечные размеры пучка (т.е. $K(s)$)
- На поглощение

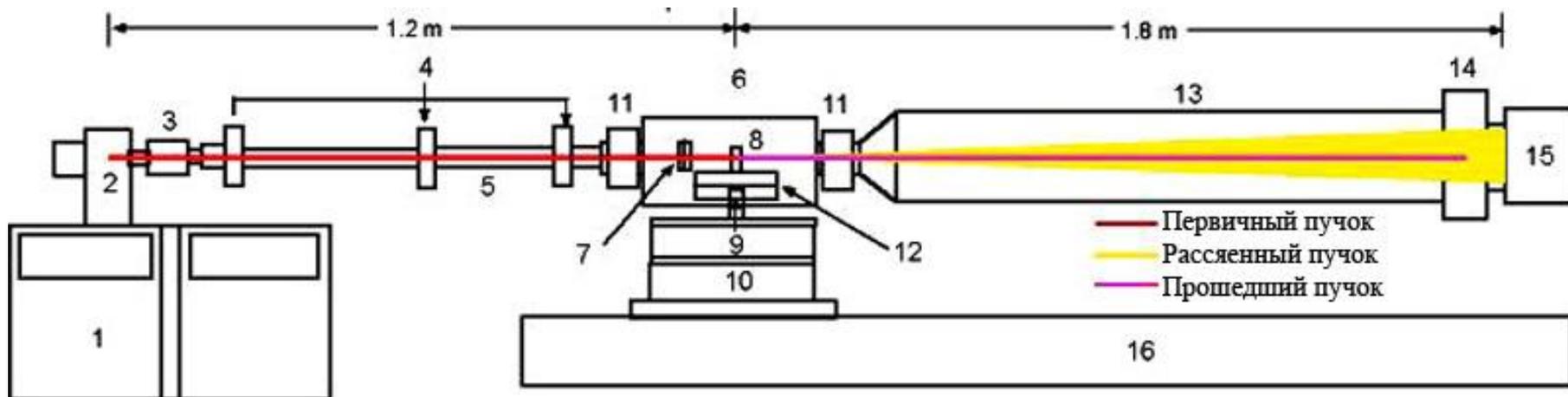
$$I'(s) = I_{\text{exp}}(s) \times \frac{I_P}{I_{\text{exp}}(0)}$$

- На рассеяние на кювете без образца (но с дисперсионной средой)

$$I_{\text{обр}}(s) = I'_{\text{обр+кювета}}(s) - I'_{\text{кювета}}(s)$$

Только после учета этих факторов можно обрабатывать кривую рассеяния!

2.4 Малоугловой дифрактометр



1. Генератор
2. Источник
3. Фокусирующий монохроматор
4. Вакуумные щели

5. Вакуумный волновод
6. Камера образца
7. Щели образца
8. Образец

9. Z-привод.
10. Двухружнй гониометр
11. Вакуумный затвор
12. X-Y привод

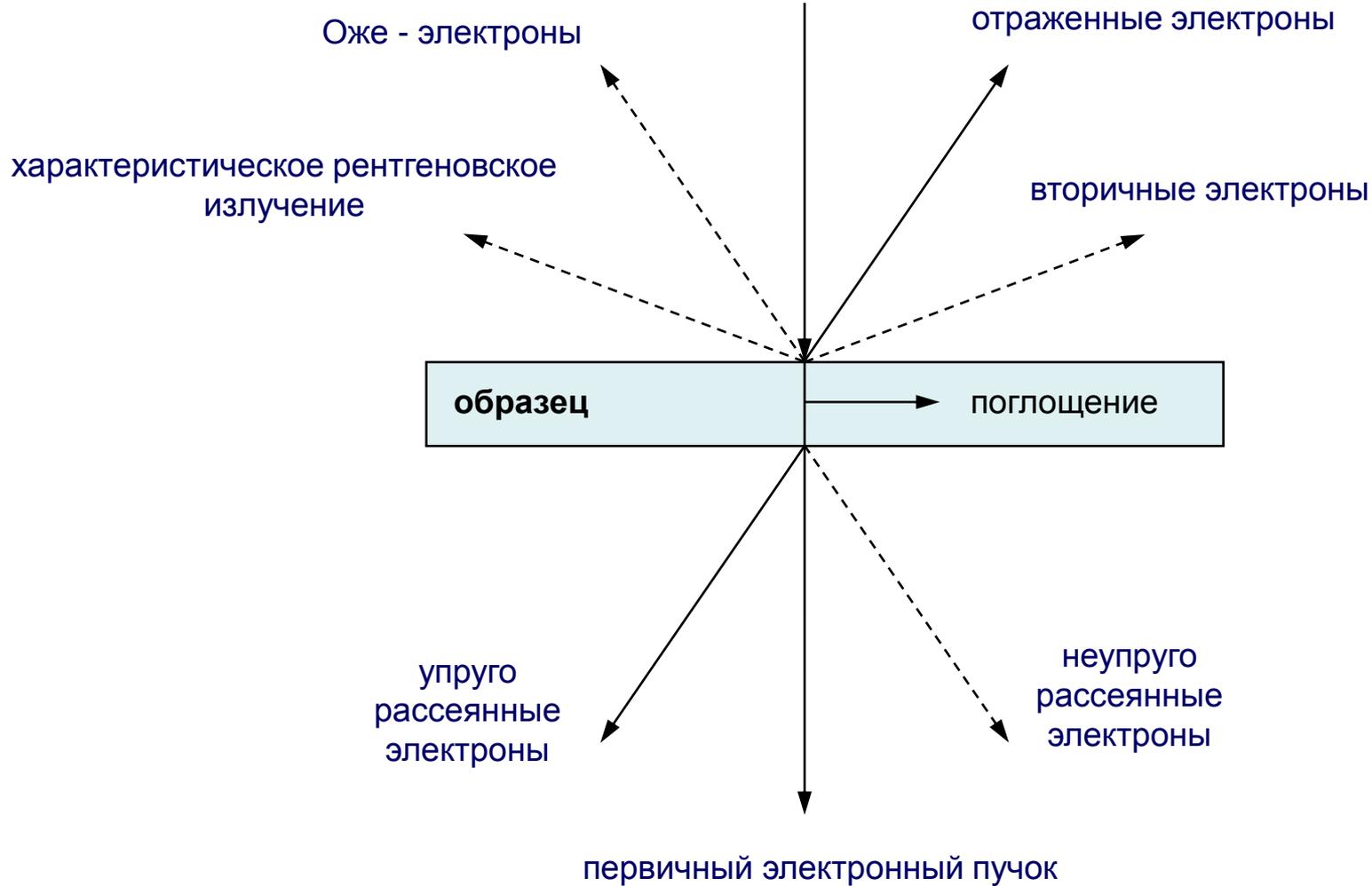
13. Вакуумный волновод
14. Камера ловушки пучка
15. 2D детектор
16. Оптический столик



Существуют также приставки к
обычным порошковым
дифрактометрам

3.1 Электронная дифракция

первичный электронный пучок

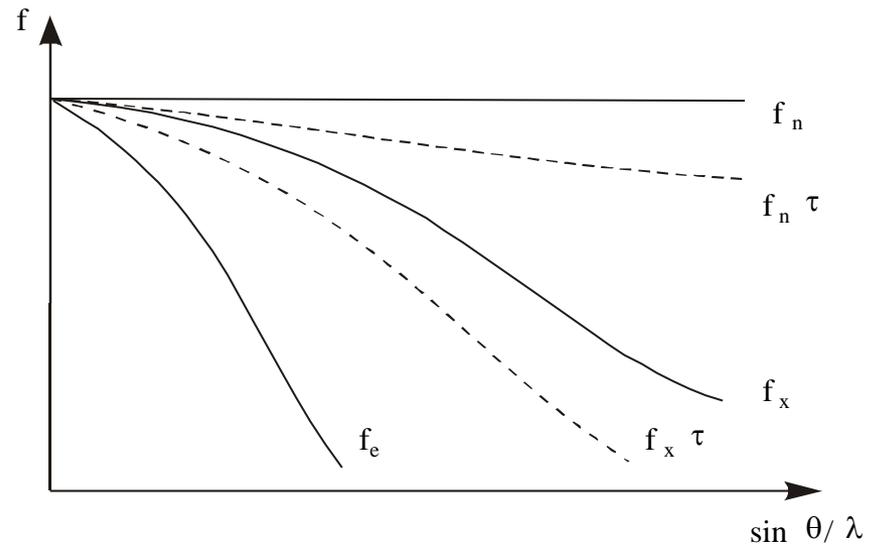
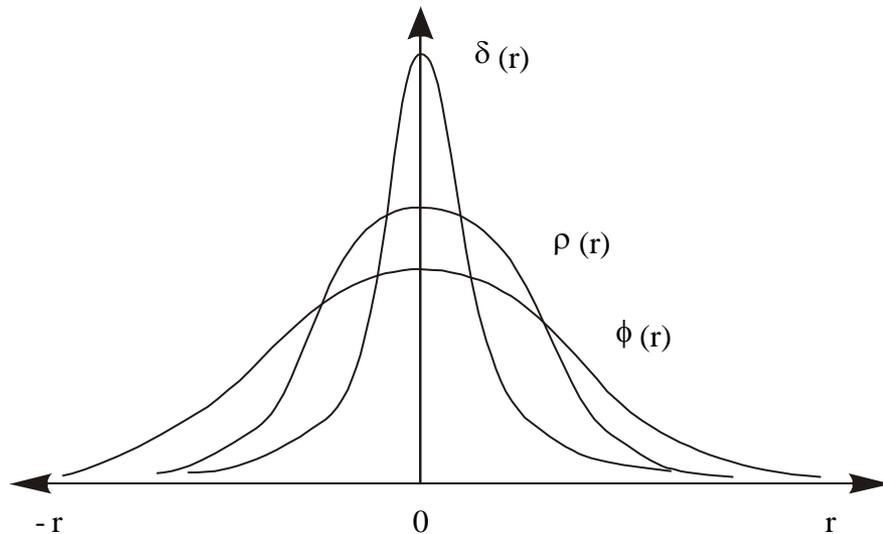


3.1 Электронная дифракция

Взаимодействие электронов с веществом намного сильнее, чем рентгеновских квантов!

$$F_{hkl} = \int_{\Omega} \varphi(\mathbf{r}) e^{-2\pi i(ha^* + kb^* + lc^*) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Электростатический потенциал играет такую же роль, как и электронная плотность при дифракции РИ



Характерные размеры образцов:

Электроны
 10^{-5} мм

Рентген
0.1-1 мм

Нейтроны
1-10 мм

3.1 Электронная дифракция

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U}} = \frac{1.226}{\sqrt{U}}$$

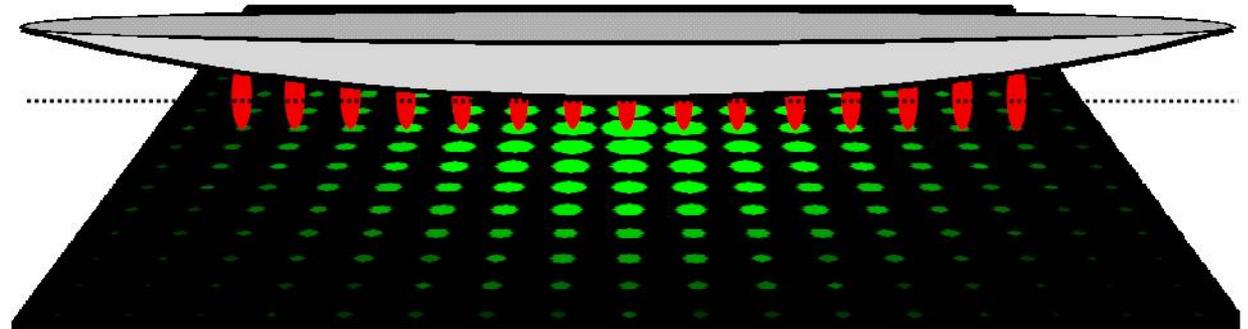
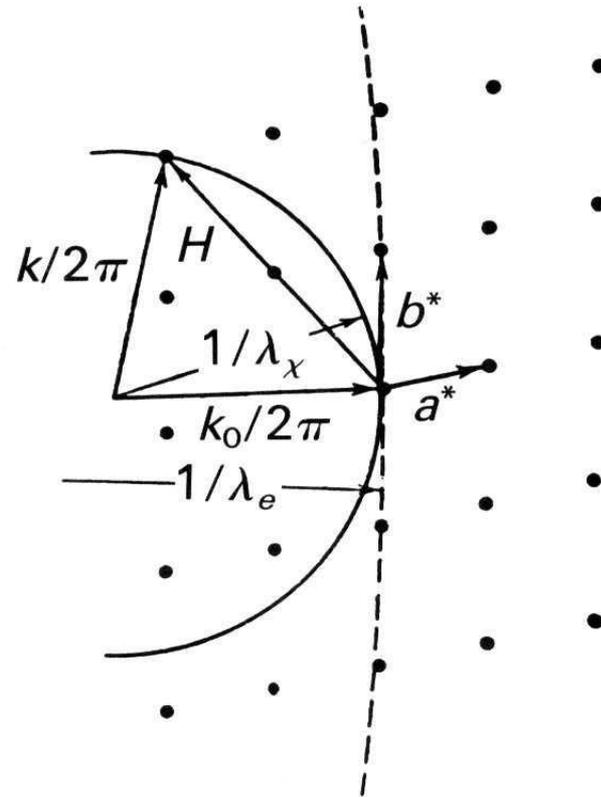
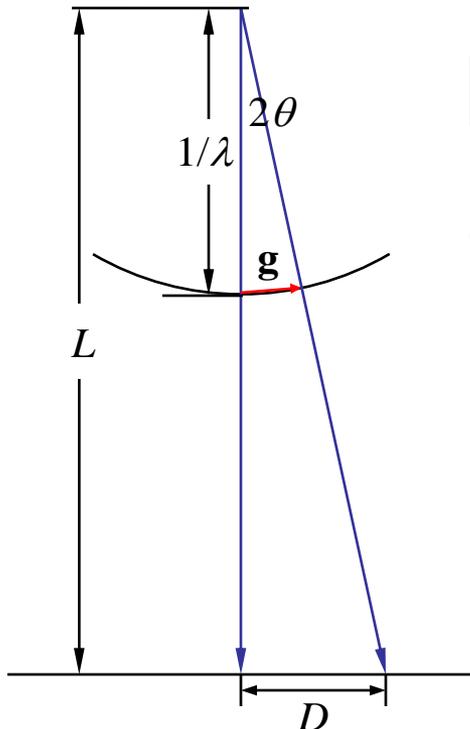
$$U = 100 \text{ кВ} \Rightarrow \lambda = 0.037 \text{ \AA}$$

$$U = 500 \text{ кВ} \Rightarrow \lambda = 0.0142 \text{ \AA}$$

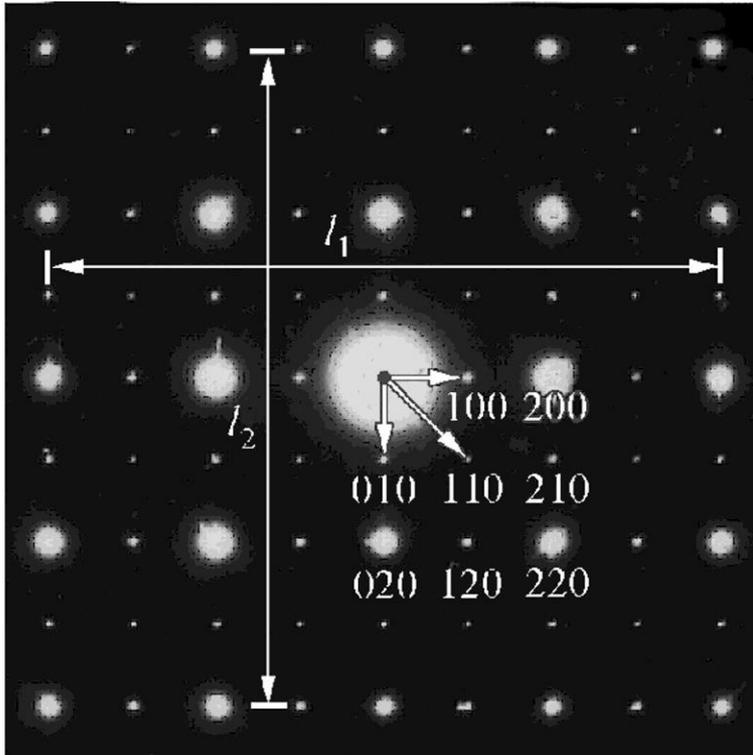
$$|\mathbf{g}_{hkl}| \lambda = D / L$$

$$|\mathbf{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

$$d_{hkl} = \lambda L / D$$



3.1 Электронная дифракция



Определение межплоскостных расстояний

$$d_i = \frac{L\lambda}{r_i}$$

Определение базисных векторов

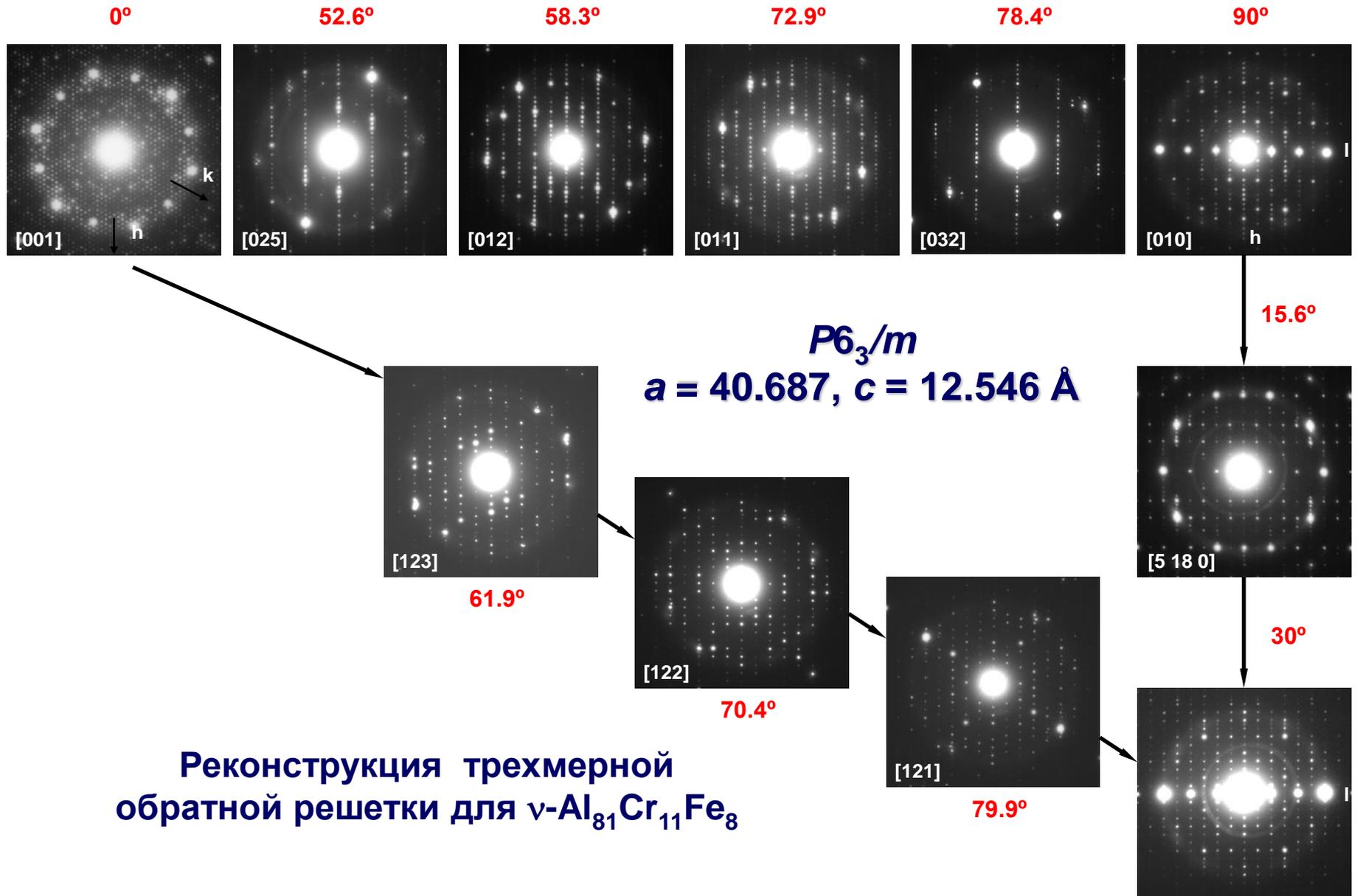
(h_1, k_1, l_1) и (h_2, k_2, l_2)

$$\mathbf{g}_{hkl} = m\mathbf{g}_1 + n\mathbf{g}_2, (m, n) \in \mathbb{Z} \quad \forall \mathbf{g}_{hkl}$$

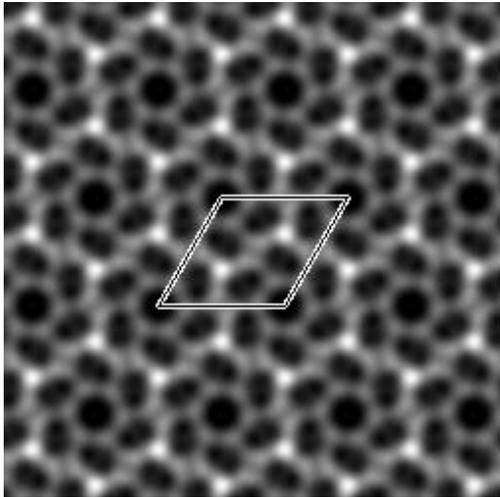
Определение индекса зоны:

$$g_t = [g_1 \times g_2] = \begin{vmatrix} \mathbf{a}^* & \mathbf{b}^* & \mathbf{c}^* \\ h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{vmatrix}$$

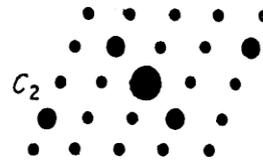
3.1 Электронная дифракция



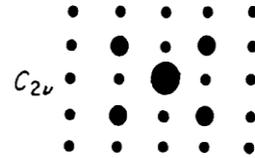
3.1 Электронная дифракция



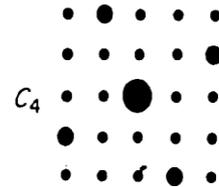
Определение Лауэ-класса (всего 11)...



-1, 2/m



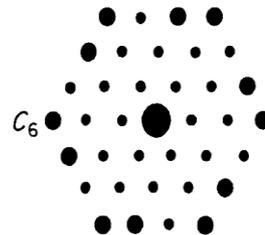
2/m, mmm



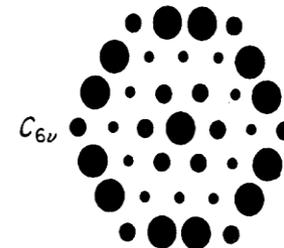
4/m



4/mmm, m-3m



6/m, -3, m-3

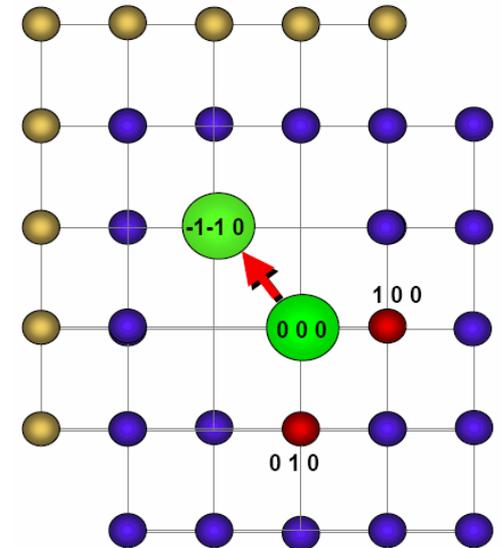
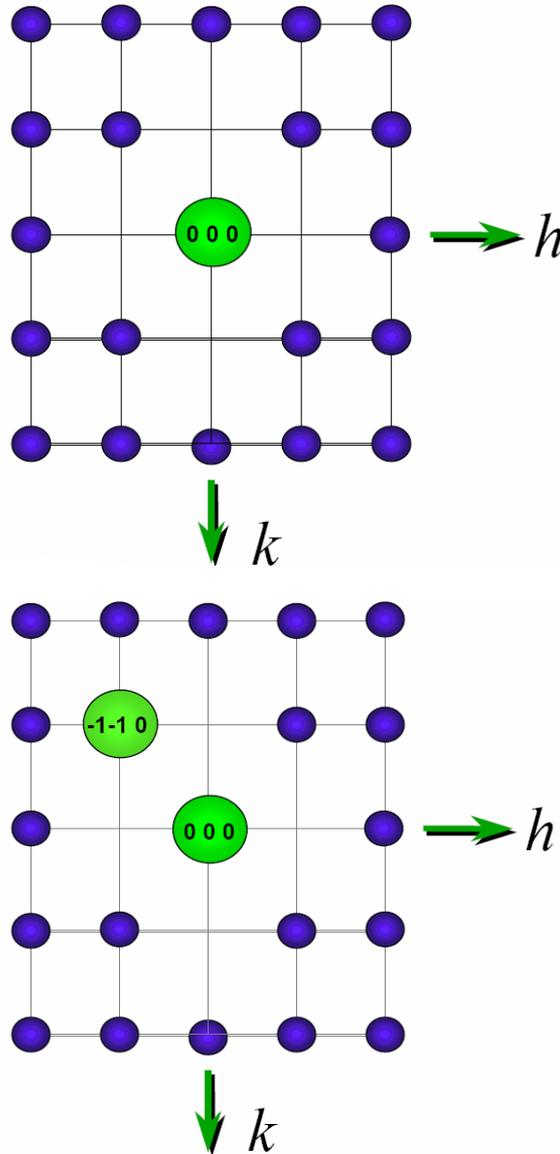
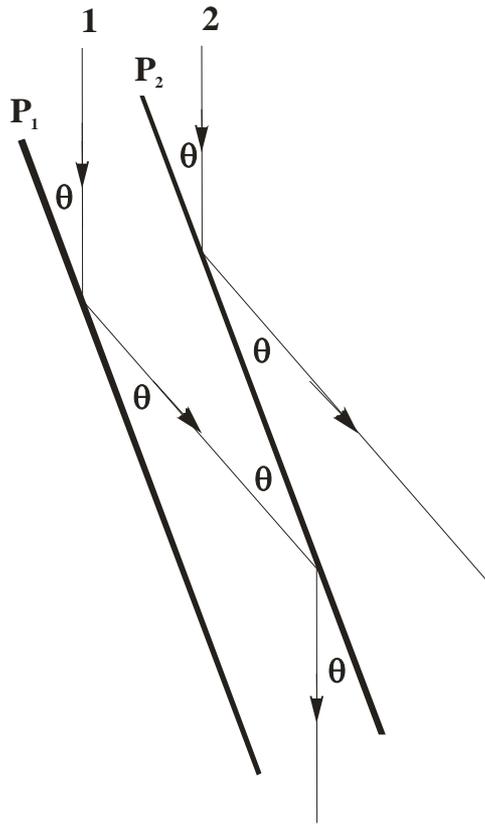


-3m, 6/mmm, m-3m

.....а кристаллографических точечных групп 32

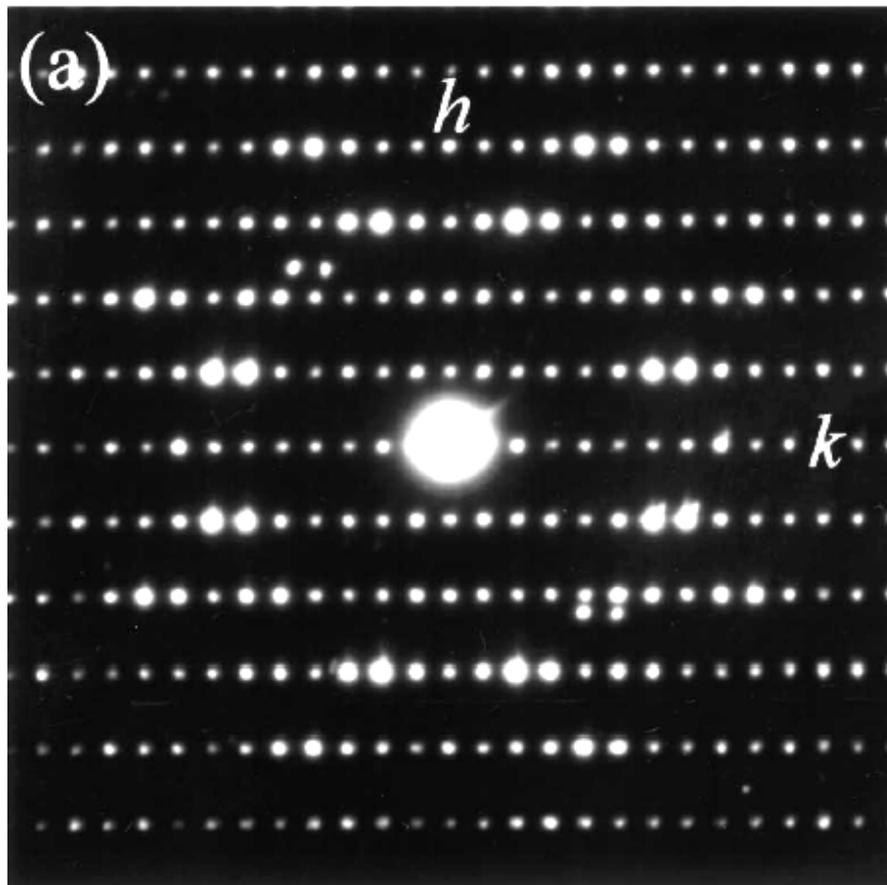
3.1 Электронная дифракция

Многократное рассеяние (двойная дифракция)



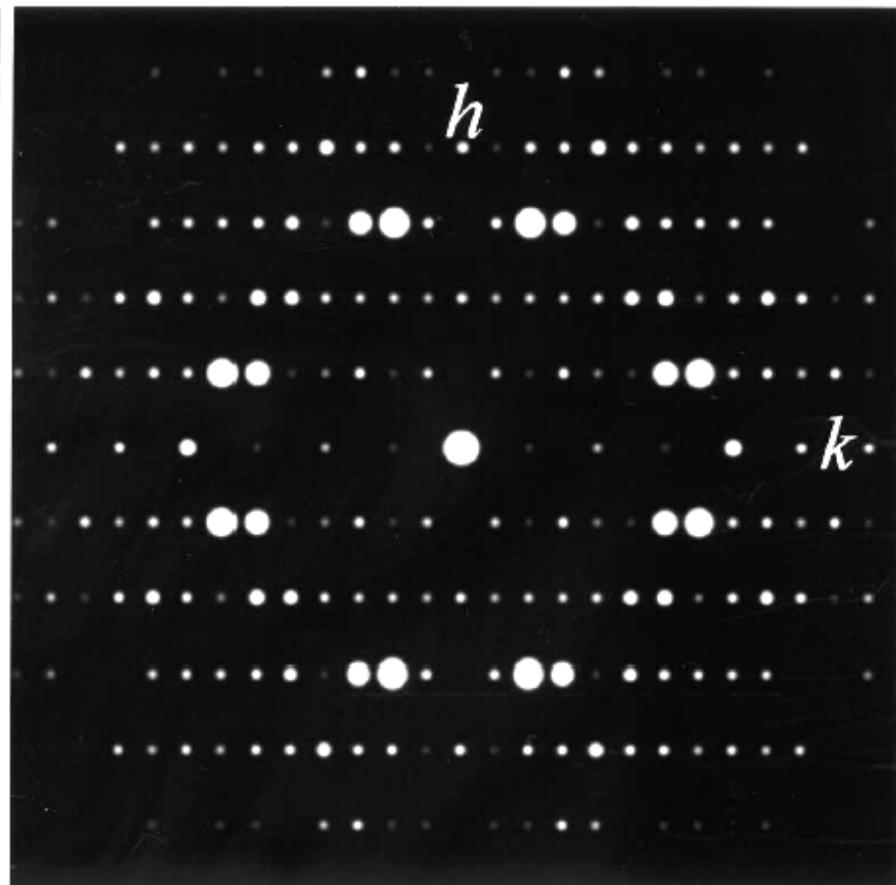
3.1 Электронная дифракция

эксперимент



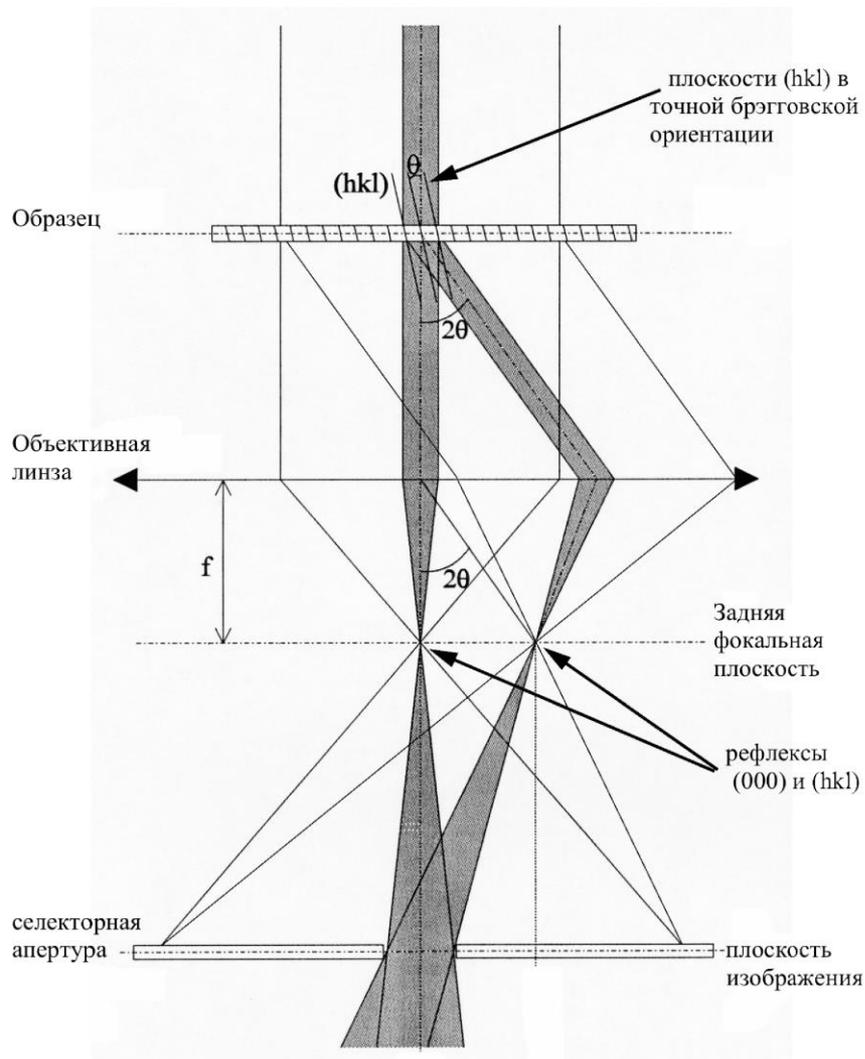
Ti_9Se_2 [001]

кинематический расчет

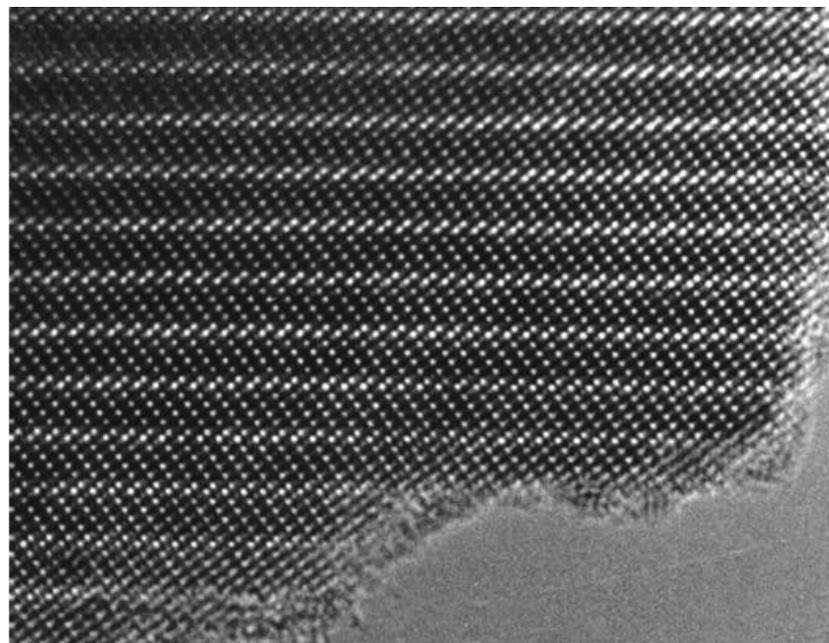


$Pbam$ (55), $a = 6.917 \text{ \AA}$, $b = 15.505 \text{ \AA}$, $c = 3.454 \text{ \AA}$

3.2 Электронная микроскопия высокого разрешения



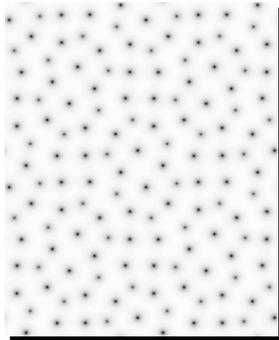
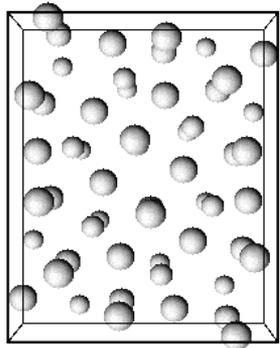
В отличие от РИ, в электронном микроскопе можно получать и прямое изображение:



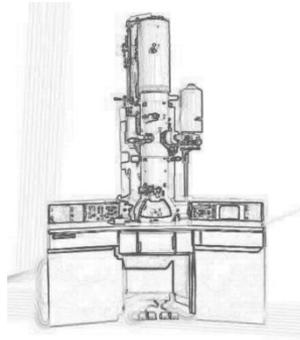
3.2 Электронная микроскопия высокого разрешения

High Resolution Electron Microscopy (HREM)

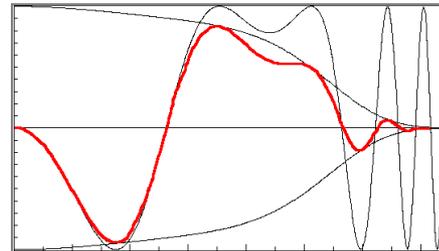
Структура



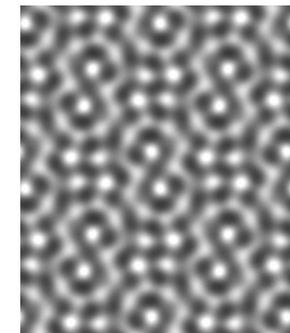
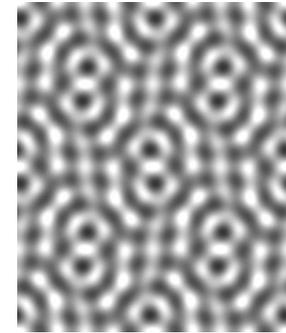
Проекция
потенциала



$$T(u) = f(\Delta f, C_s, C_c, \alpha)$$

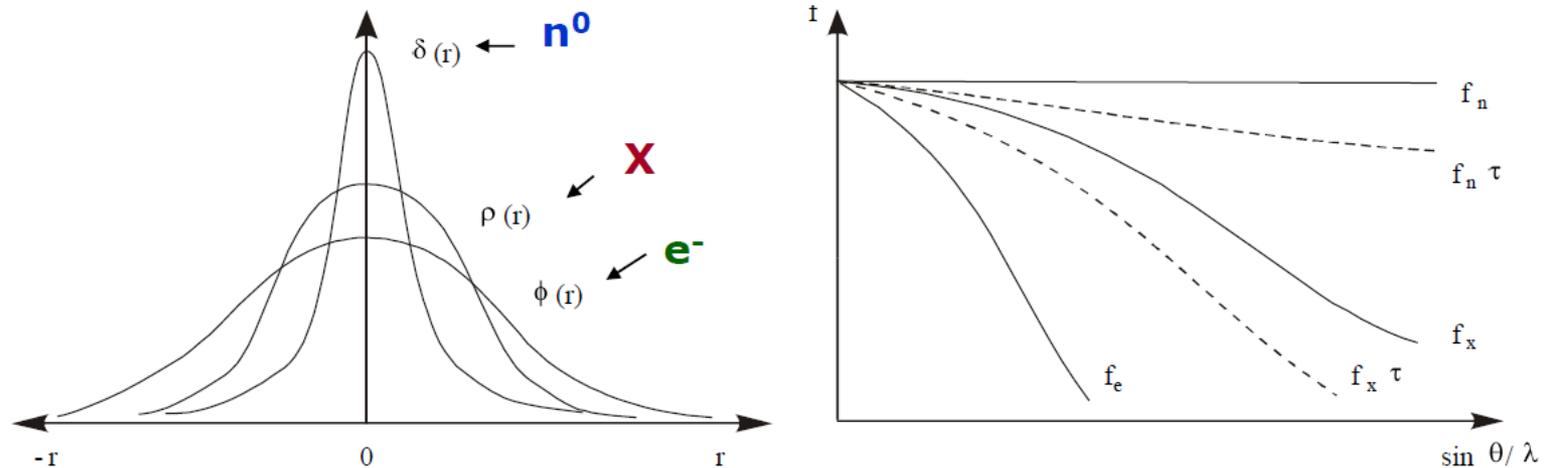


Функция
передачи
контраста



Изображение

3.3 Дифракция нейтронов (ND)



$$F_i^{atom}(\mathbf{q}) = Const = b_i \Rightarrow F_{hkl} = \sum_i g_i t_i(\mathbf{q}_{hkl}) e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} b_i$$

- Ядерные сечения рассеяния b_i не зависят от \mathbf{q}
- Ядерные b_i нерегулярно изменяются от элемента к элементу – можно работать с легкими элементами на фоне тяжелых.
- Ядерные b_i разные для разных изотопов – изотопное контрастирование + «нулевая матрица»:

$$b(\text{H}) = -0.37 \quad b(^{56}\text{Fe}) = 1.01$$

$$b(\text{D}) = 0.67 \quad b(^{57}\text{Fe}) = 0.23$$

- Магнитное рассеяние

3.3 Дифракция нейтронов

1. Нейтроны слабо взаимодействуют с веществом.
2. Обычный источник нейтронов – ядерный реактор – имеет белый спектр
3. Яркость нейтронных источников невелика (по сравнению с X-Rays)
4. Скорость нейтронов конечна – легко делить по энергии.

$$F(\mathbf{q}) \Rightarrow F(|\mathbf{q}|) \Rightarrow |\mathbf{q}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$



Time of Flight (TOF)

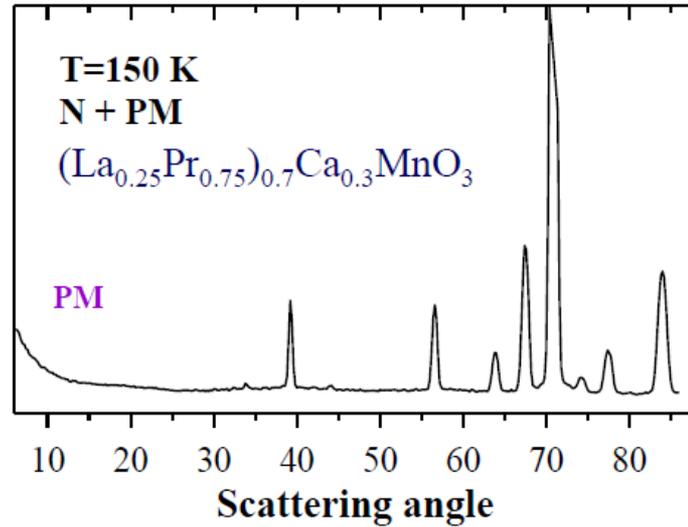
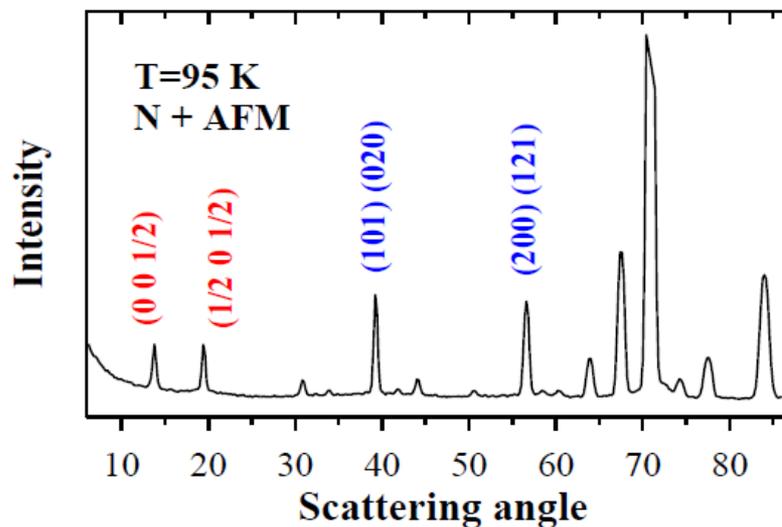
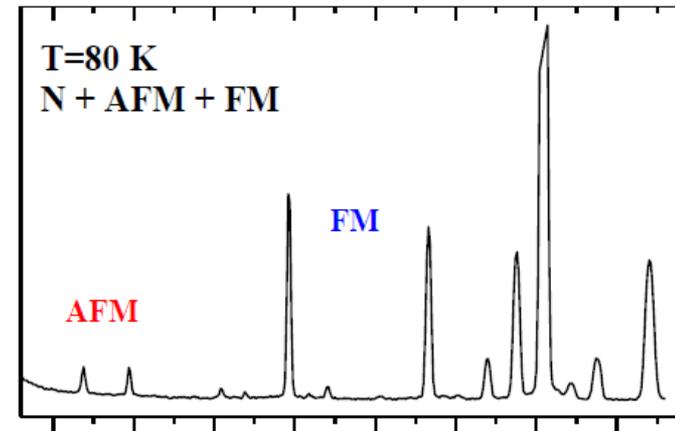
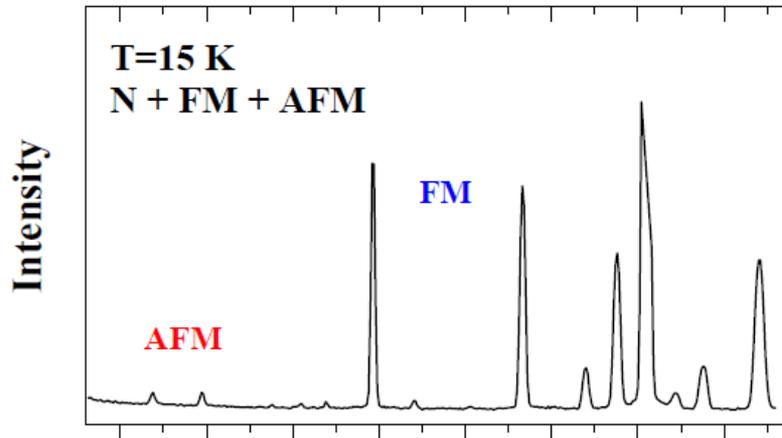
1. Белый спектр – сканирование по $|\mathbf{q}|$ за счет изменения длины волны.
2. Один или несколько фиксированных углов
3. Спектр источника уточняют по стандарту
4. Быстро и просто

Constant Wavelength (CW)

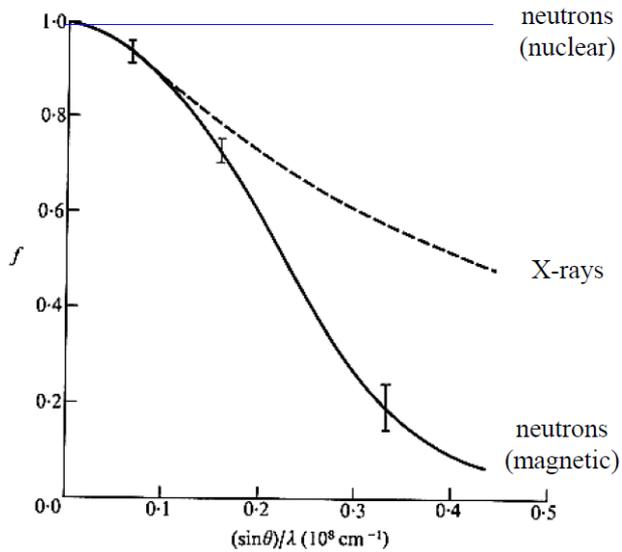
1. Монохроматический спектр – сканирование по $|\mathbf{q}|$ за счет изменения угла
2. Устанавливается монохроматор
3. Система позиционно-чувствительных детекторов
4. Долго, сложно, высокоточно.

3.3 Дифракция нейтронов - Магнитная структура

1. FM – изменение интенсивности обычных рефлексов
2. AFM – обычно появление новых рефлексов (магнитная сверхструктура)

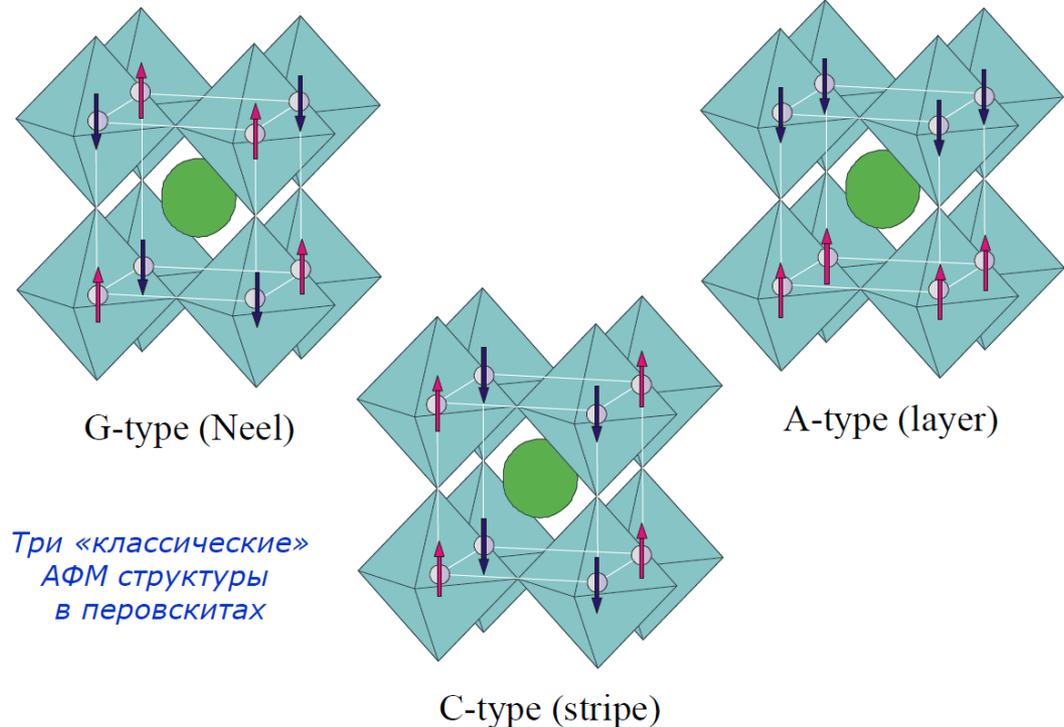


3.3 Дифракция нейтронов - Магнитная структура



1. Магнитный вклад быстро спадает с ростом q
2. Лучше исследовать в CW режиме
3. Уникальный метод исследования магнитной структуры

1. РФ – Дубна (TOF), Гатчина (CW)
2. Для эксперимента нужно много (несколько грамм) образца



C-type (stripe)

Summary

- 1. Дифракционные методы применимы к исследованию практически любых объектов в конденсированном состоянии.**
- 2. Тонкие пленки обычно изучают при малых углах падения первичного пучка: при больших углах рассеяния это позволяет увеличить интенсивность, при малых – исследовать эффекты полного внешнего отражения и дифракции на сверхрешетках.**
- 3. Для дисперсных систем рассеяние в области малых углов несет в себе информацию о размерах, форме и упорядочении частиц.**
- 4. Дифракционные методы не ограничиваются XRD/SAXS/XRR – методы ED и HREM являются одними из наиболее мощных в исследовании вещества на микроуровне. При этом в методе HREM дифрагировавшее излучение вновь интерферирует – «Фурье синтез» непосредственно в приборе.**
- 5. А еще есть ND – замечательный метод исследования и кристаллической, и магнитной структуры вещества.**