



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

---

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

---

**Москва 2011. Курс для МФТИ.**

# 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.

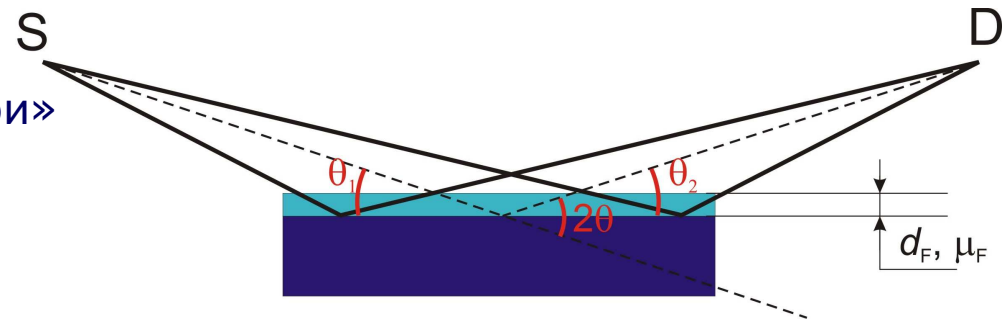
## **3. Другие дифракционные методы для порошка.**

- 3.1 Электронная дифракция
- 3.2 Электронная микроскопия высокого разрешения.

# 1.1 Дифракция на системе «тонкая пленка-подложка»

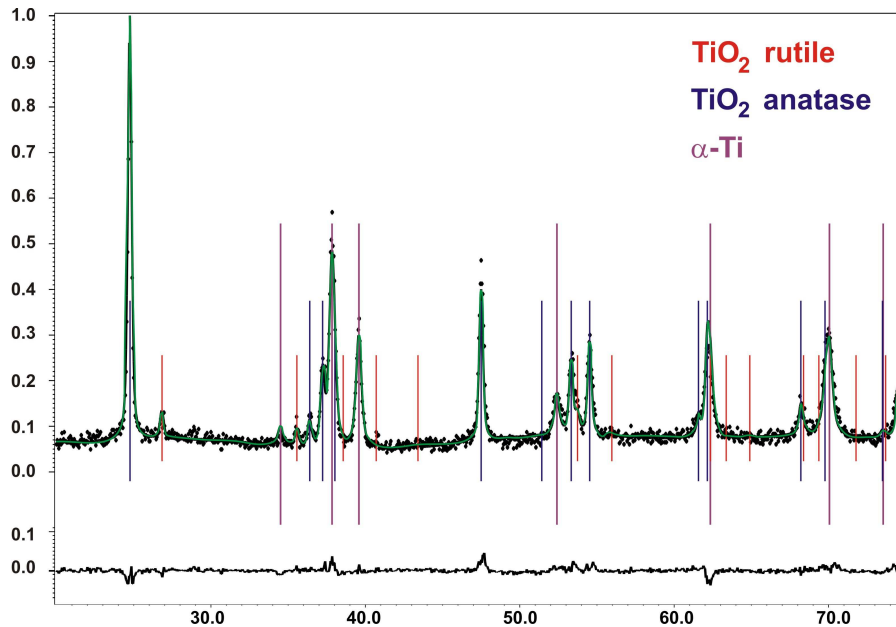
## Особенности объектов

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



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

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



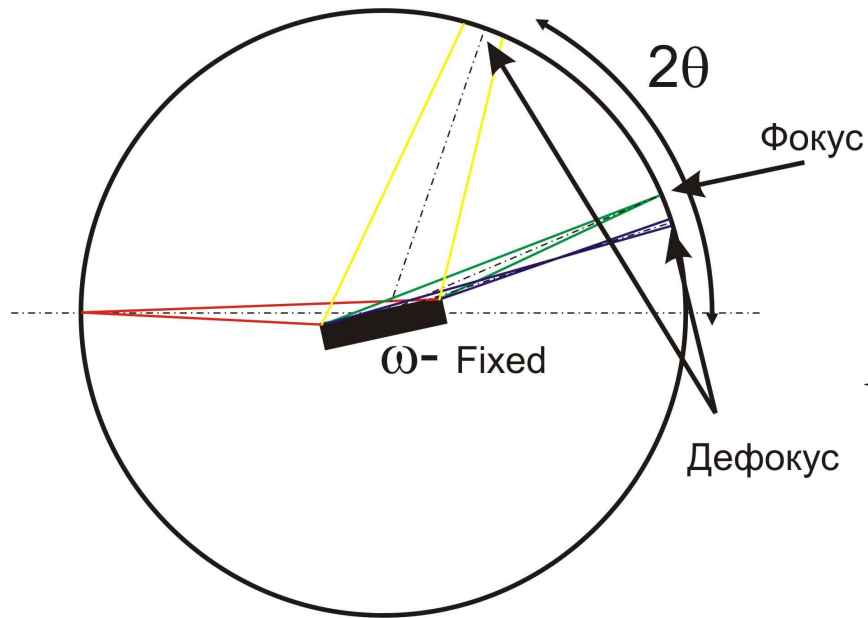
$$d_F = 0.46(2) \text{ мкм}$$

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

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

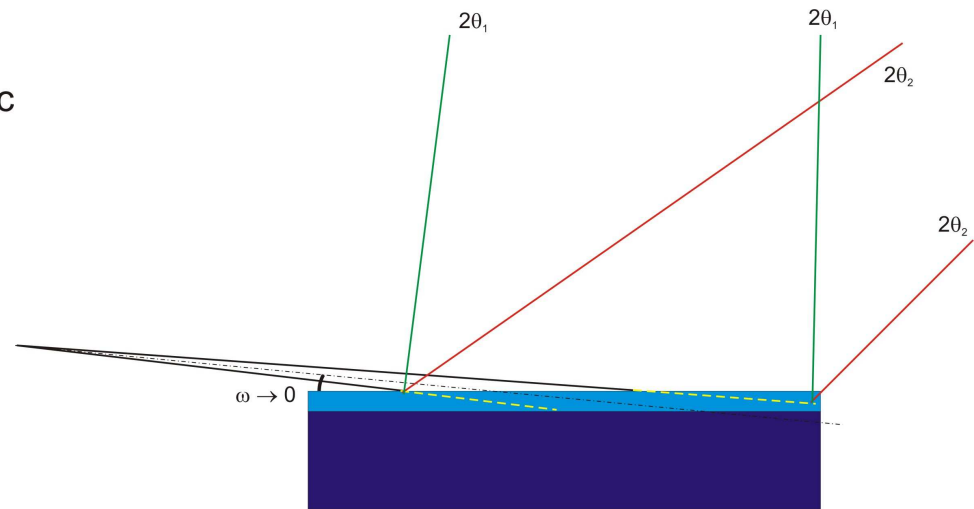
## 1.2 Асимметричные геометрии съемки

$2\theta$  – сканирование ( $\omega > 0$ )



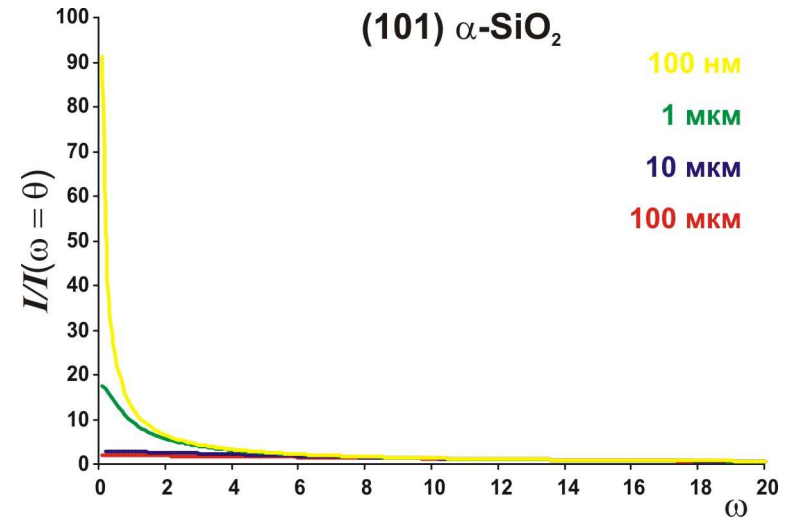
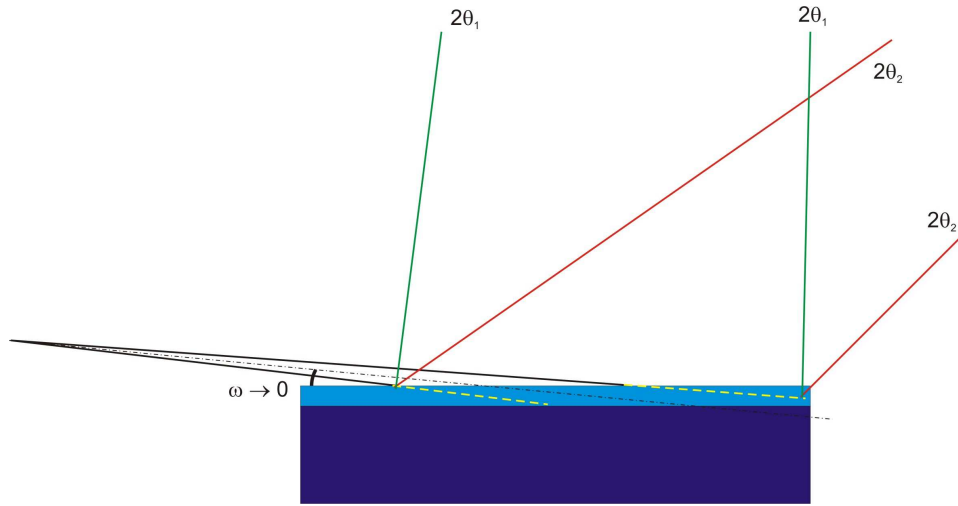
Пленки на монокристаллической подложке

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»

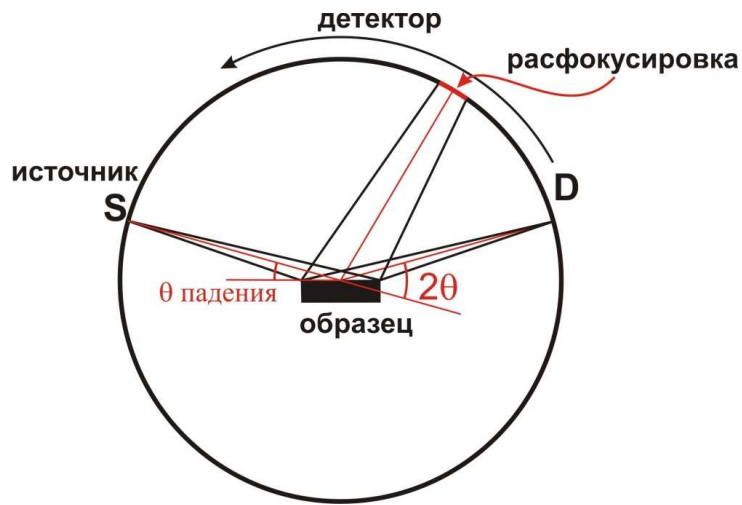


$$I_S^F = \sigma I_P^0 \frac{1}{\mu_F} \frac{\sin(2\theta - \omega)}{\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)} \left( 1 - e^{-\mu_F d_F \left( \frac{\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)}{\sin \omega \sin(2\theta - \omega)} \right)} \right)$$

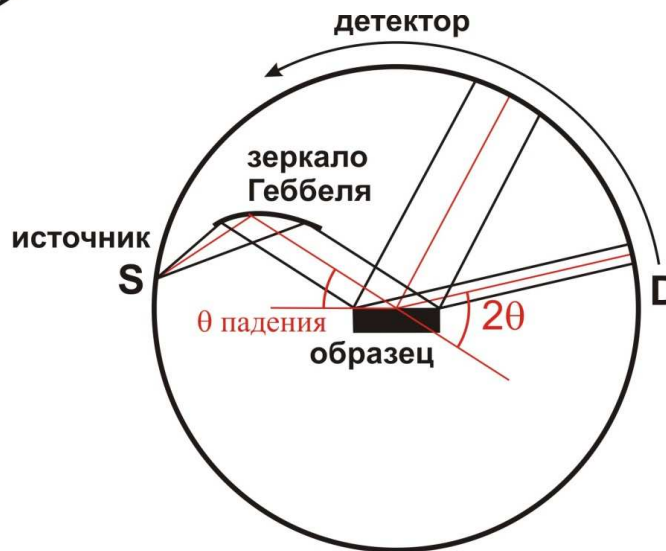
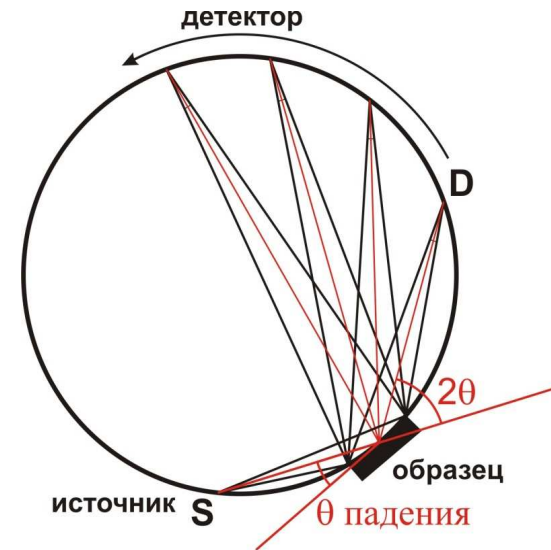
# 1.3 Геометрия «скользящего пучка»

## Проблема дефокуса вторичного пучка

### Брегг-Брентано

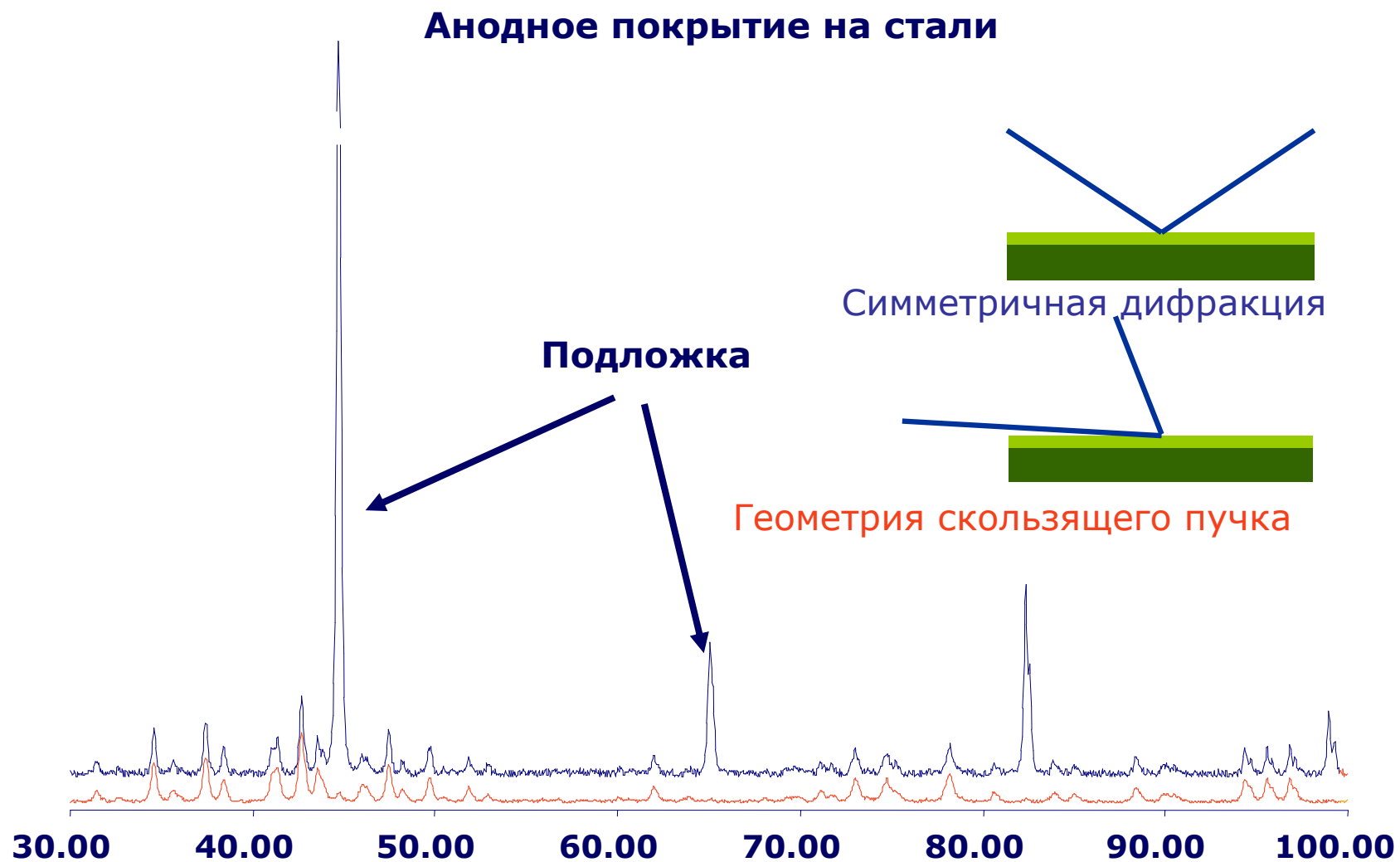


### Зееман-Болин



**Использование зеркал Гебеля – стандарт для исследований тонких пленок**

## 1.3 Геометрия «скользящего пучка»



**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

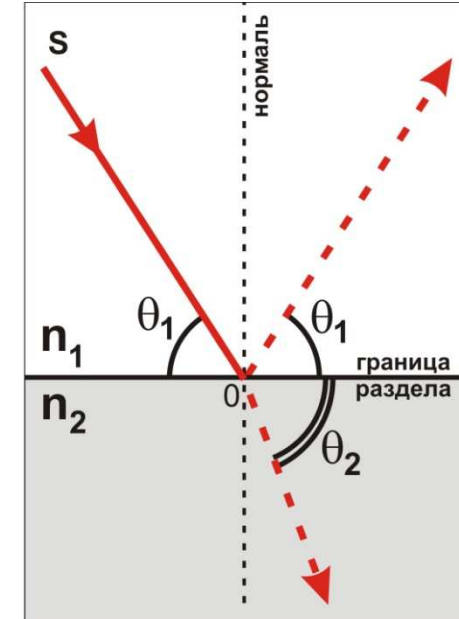
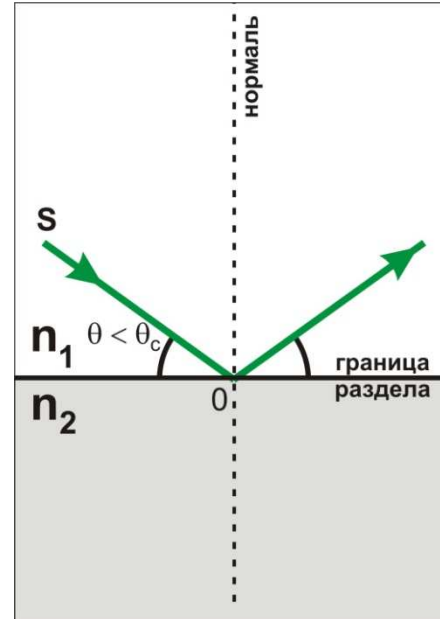
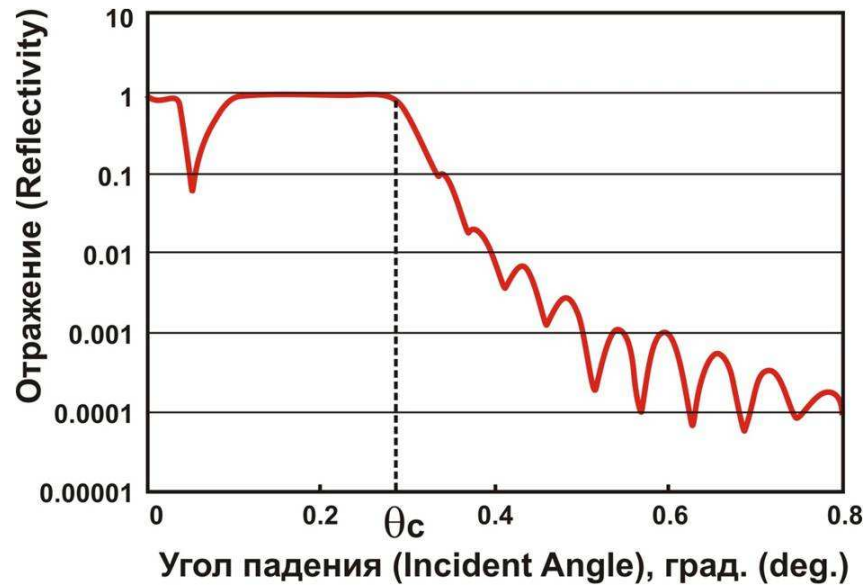
БЗ 2—2010/1095



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,  $\lambda$  – длина волны,  $n_e$  – концентрация электронов, а именно:

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

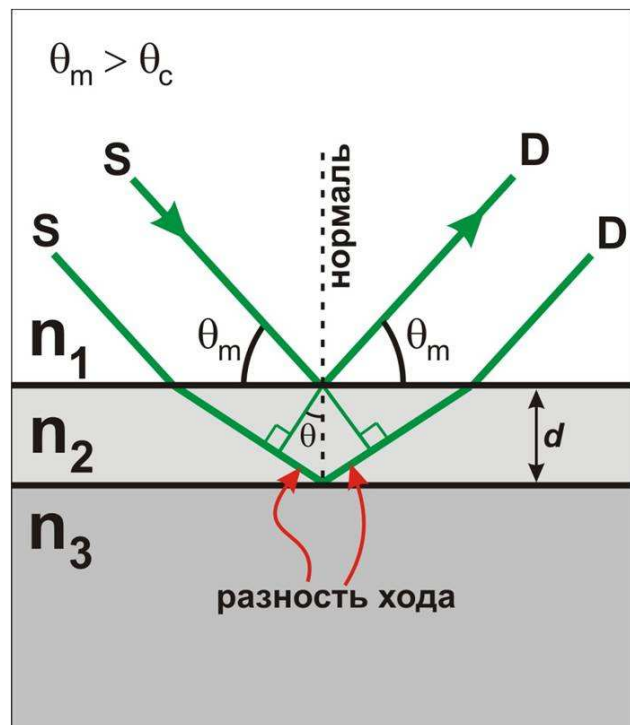
$f$  – атомный фактор рассеяния,  $n_a$  – концентрация атомов

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

**При допущении малости  $\beta$ :**

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

## 1.4 Осцилляции Киссига



**Закон Брегга как условие  
положительной 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:



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

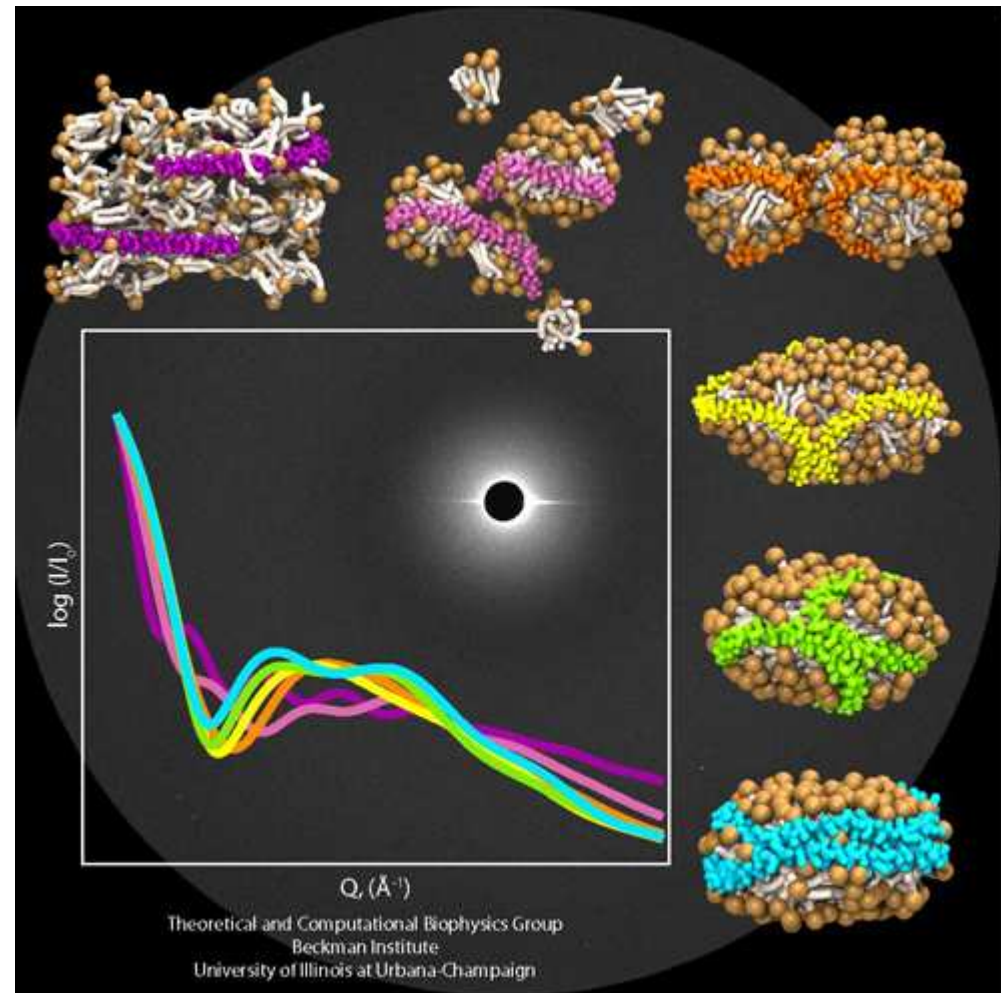
В таких системах зачастую наблюдается суперпозиция осцилляций Киссига

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

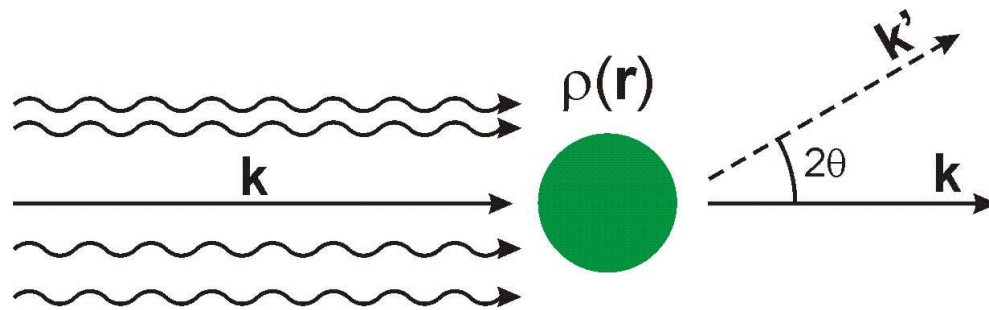
## 2. Малоугловое рассеяние РИ.

### 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,

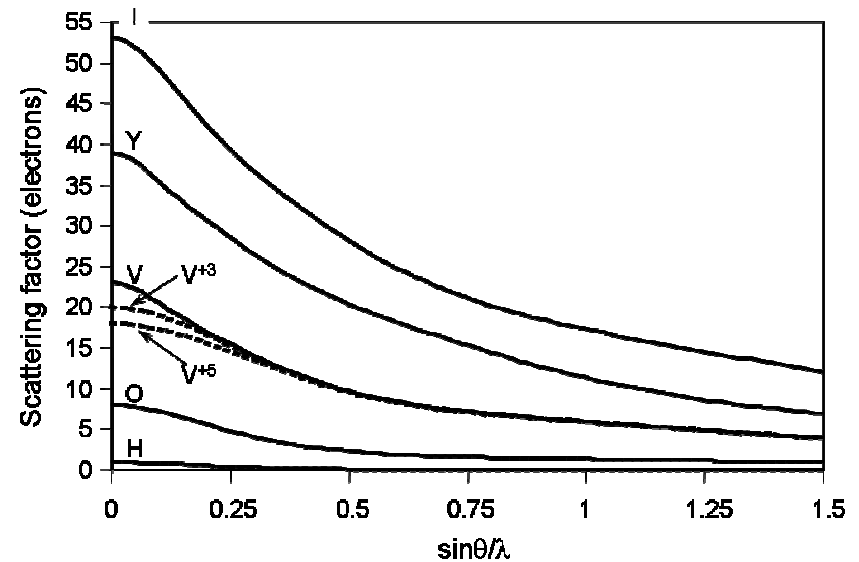
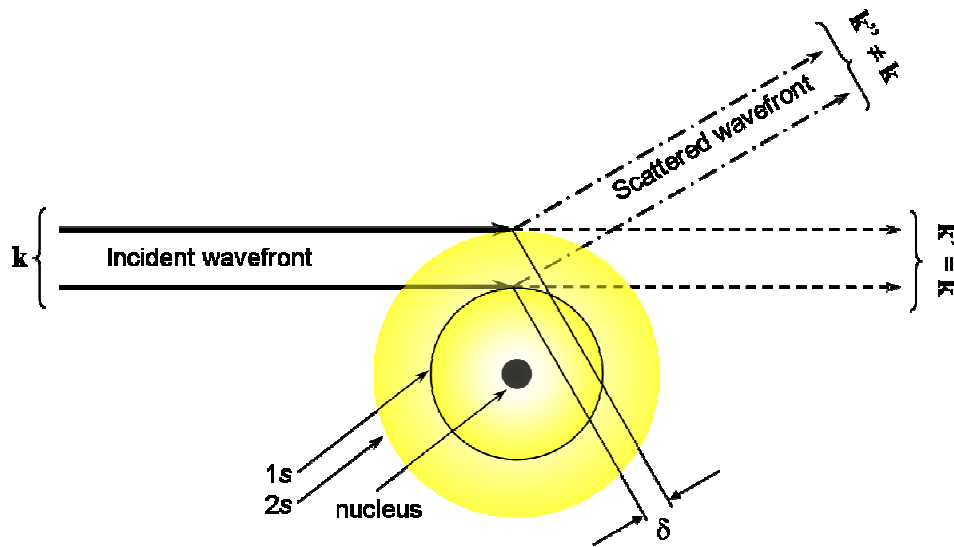


## 2.1 Дифракция на индивидуальной наночастице



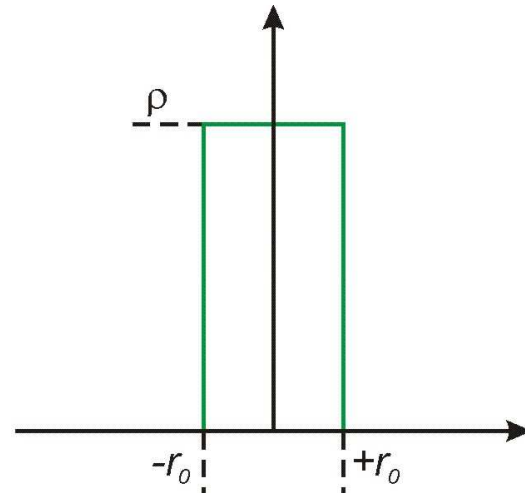
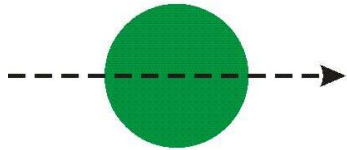
$$\hat{A} = \hat{A}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Аналогичная задача для атома:



## 2.1 Однородное приближение

Однородная  
сферическая  
частица:



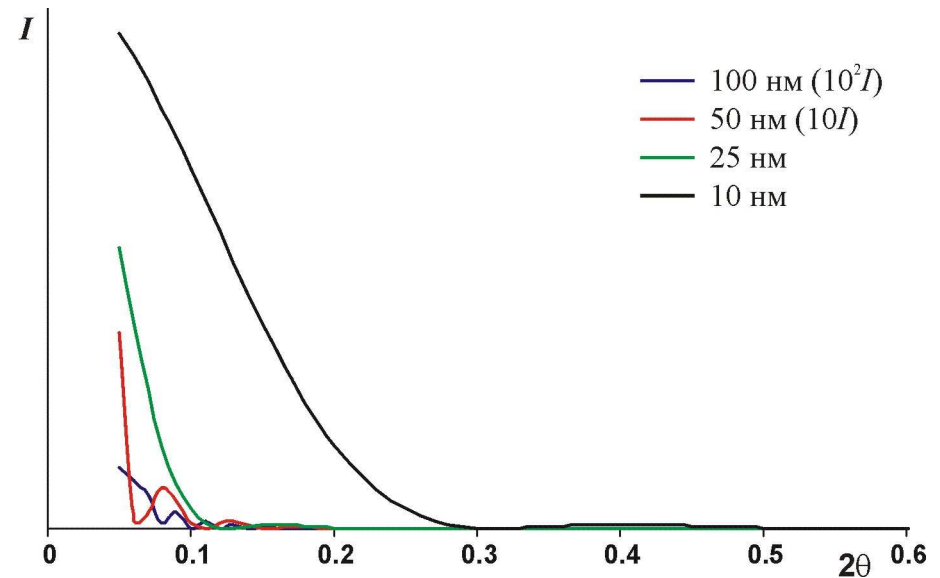
$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(r) = \begin{cases} \rho_0, & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases}$$

Тогда:

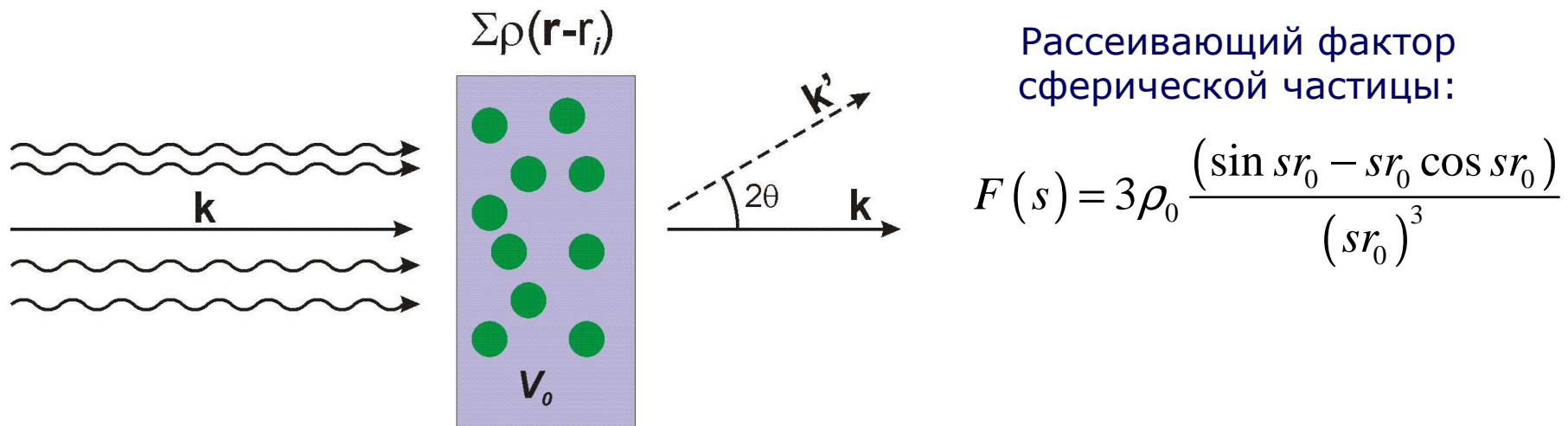
$$A(s) = 3A_0\rho_0 \frac{(\sin sr_0 - sr_0 \cos sr_0)}{(sr_0)^3}$$

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

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!**

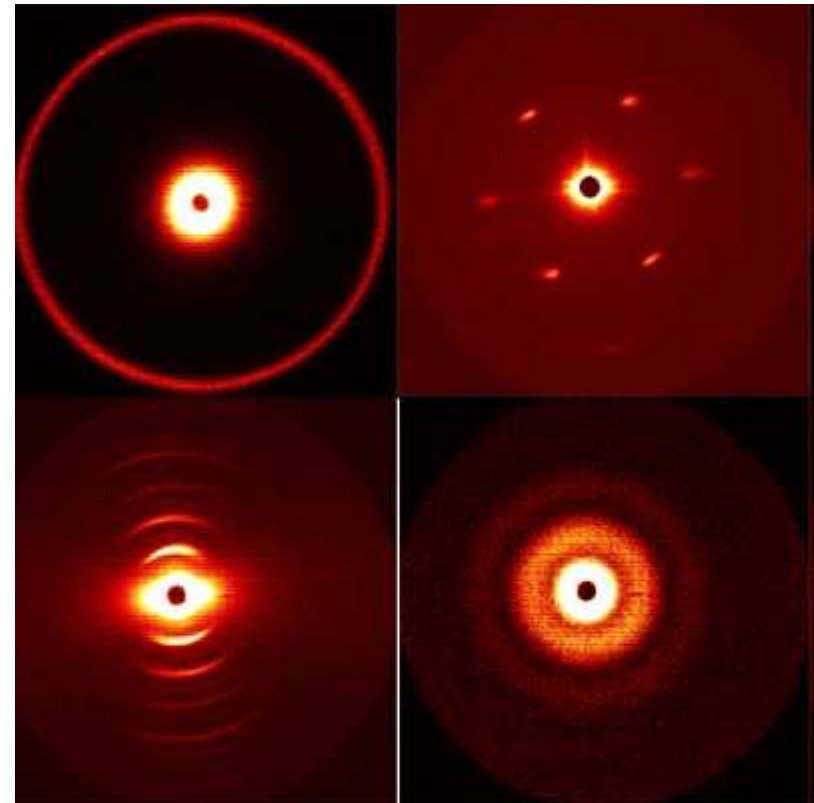
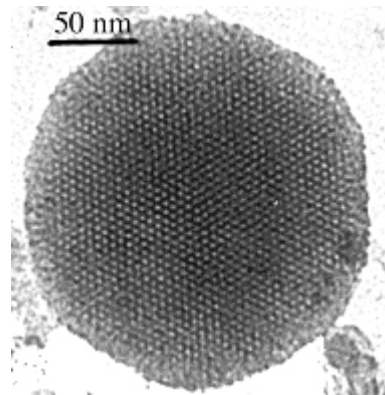
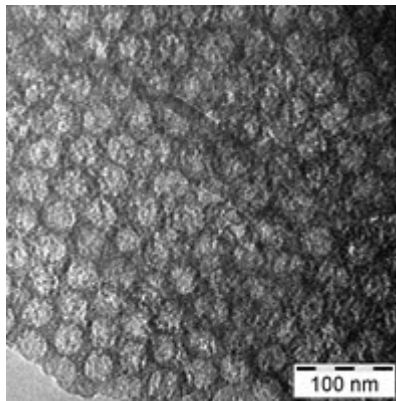
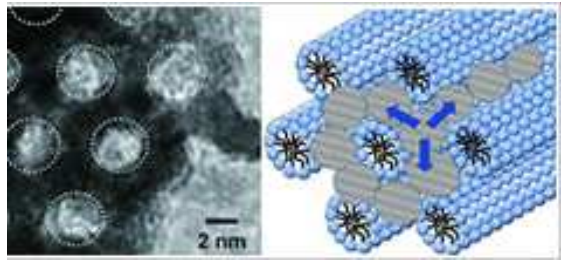
Согласно ГОСТ 8.268-2010 расстояние между частицами должно не менее чем в 10 раз превосходить их линейные размеры ( $V_1 \sim 1000V$ )

**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):**

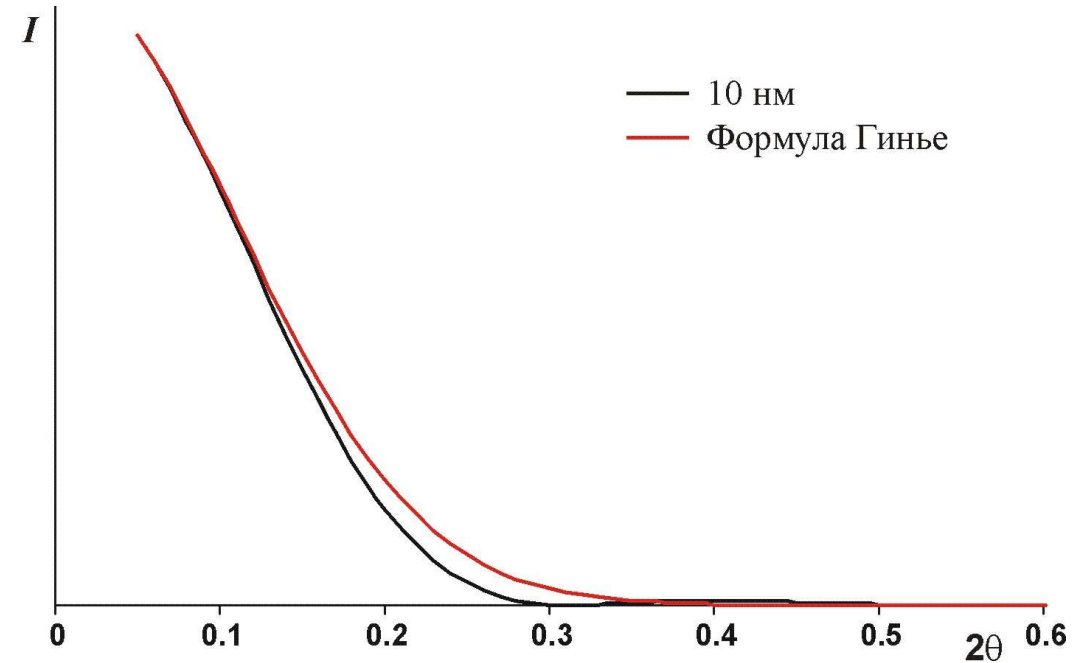
$$I(s) = I(0) \exp\left(-\frac{s^2 R_g^2}{3}\right)$$

**Здесь:**

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

**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

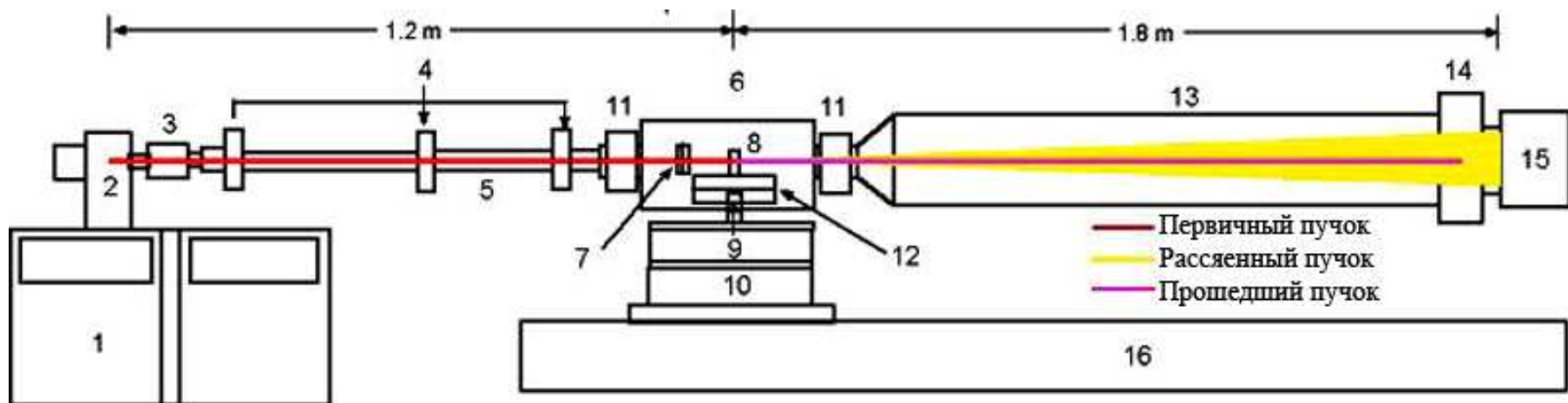
$$I'(s) = I_{\text{exp}}(s) \times \frac{I_P}{I_{\text{exp}}(0)}$$

- 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. Двухружый гониометр
- 11. Вакуумный затвор
- 12. X-Y привод

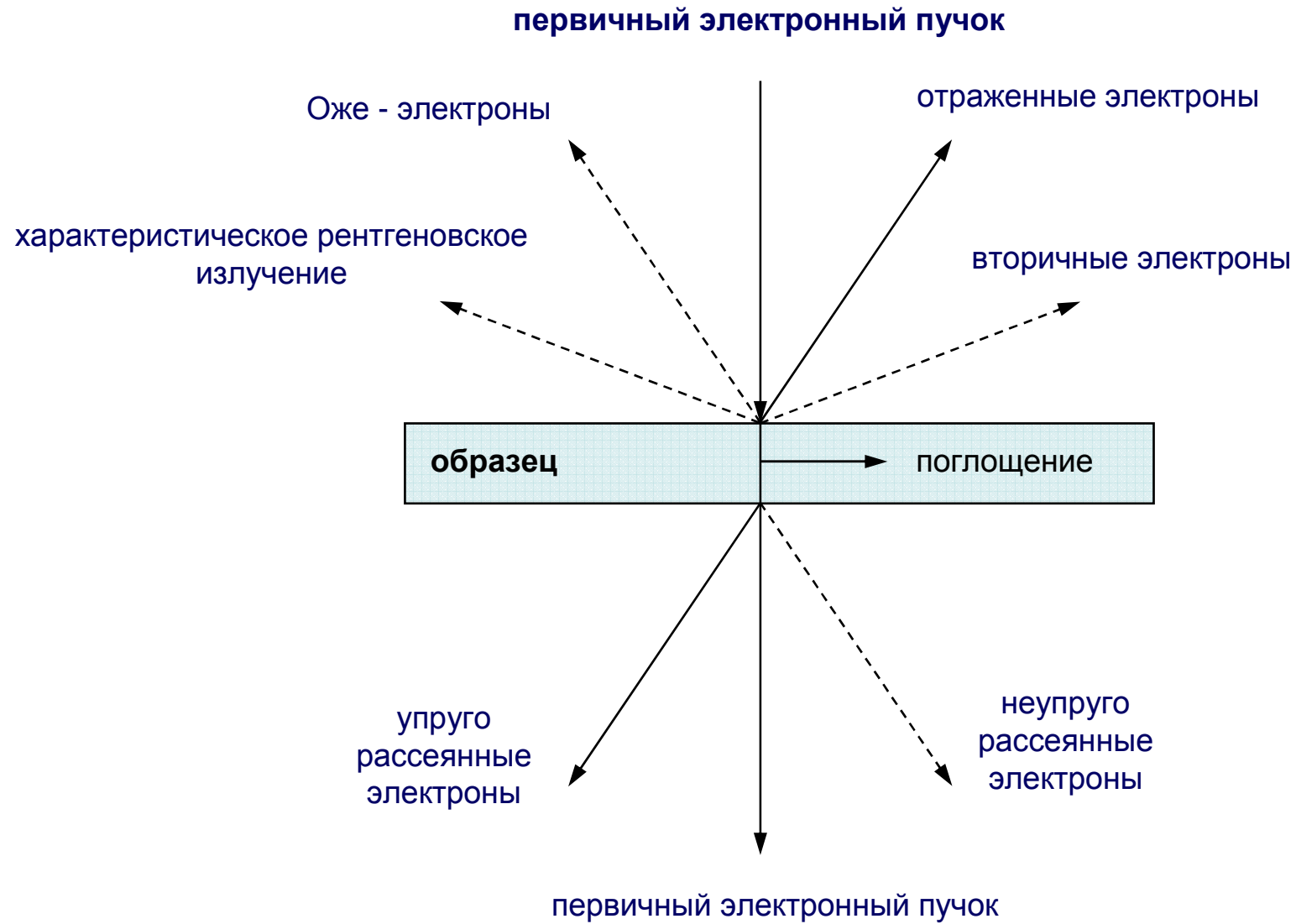
- 13. Вакуумный волновод
- 14. Камера ловушки пучка
- 15. 2D детектор
- 16. Оптический столик



Существуют также приставки к  
обычным порошковым  
дифрактометрам

## 3.1 Электронная дифракция

---

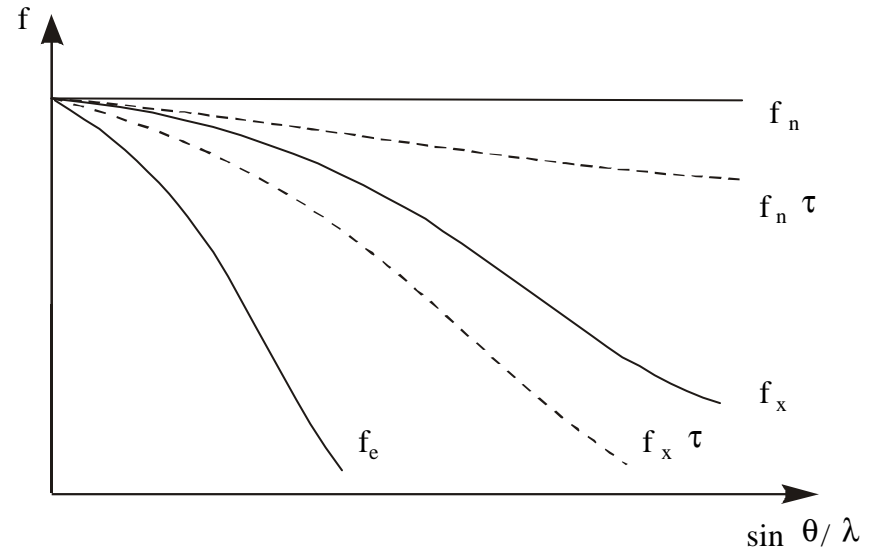
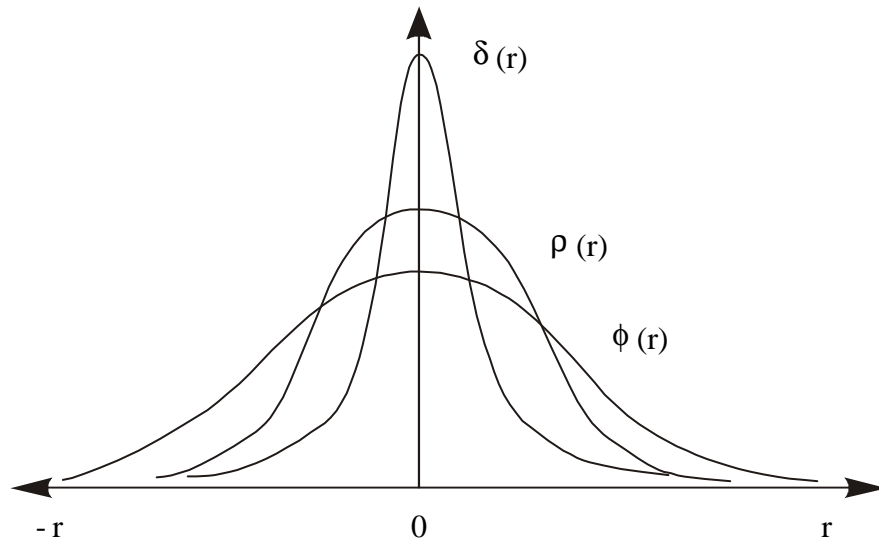


### 3.1 Электронная дифракция

**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<sup>-5</sup> мм**

**Рентген  
0.1-1 мм**

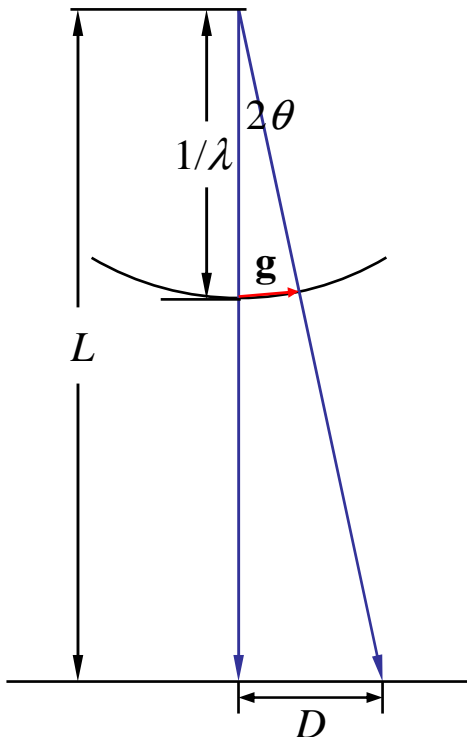
**Нейтроны  
1-10 мм**



### 3.1 Электронная дифракция

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

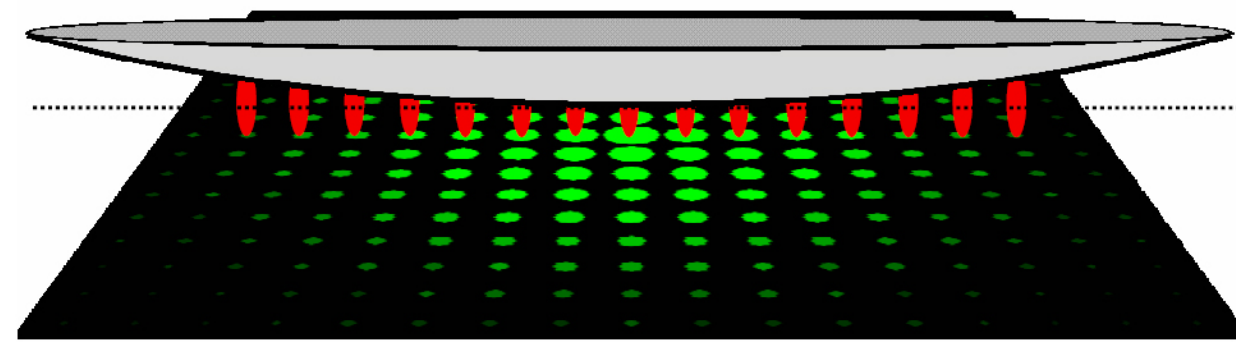
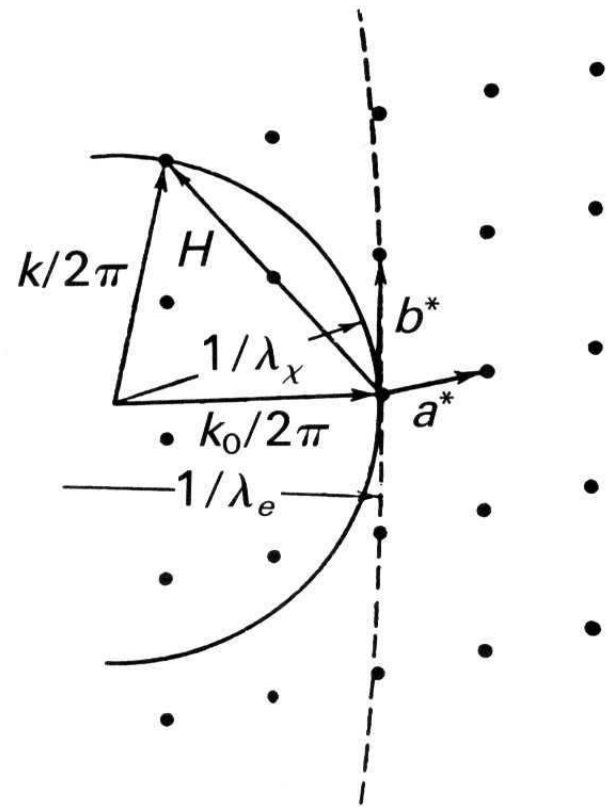
U = 100 кВ ⇒ λ = 0.037 Å  
 U = 500 кВ ⇒ λ = 0.0142 Å



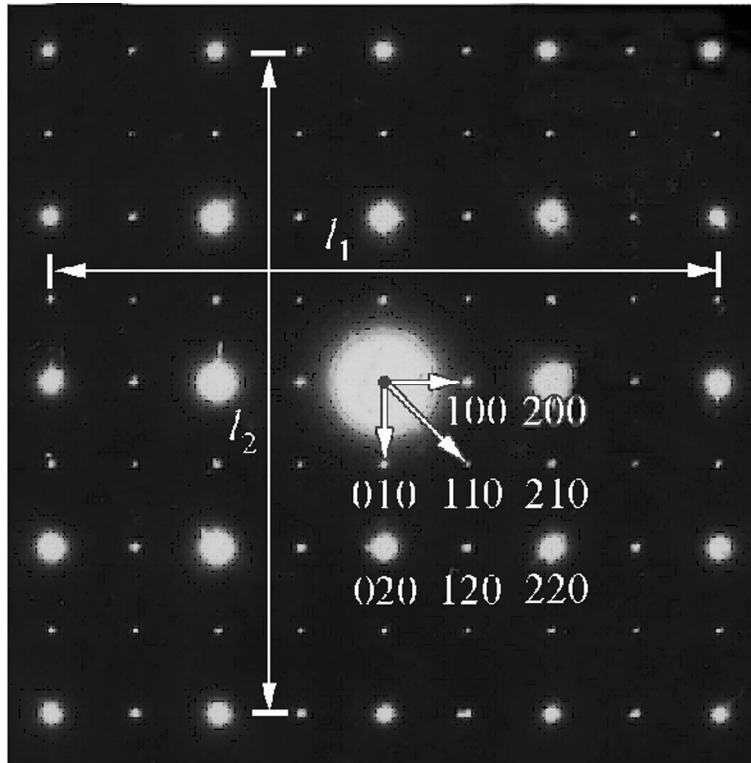
$$|\mathbf{g}_{hkl}| \lambda = D / L$$

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

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



## 3.1 Электронная дифракция



**Определение межплоскостных расстояний**

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

**Определение базисных векторов**

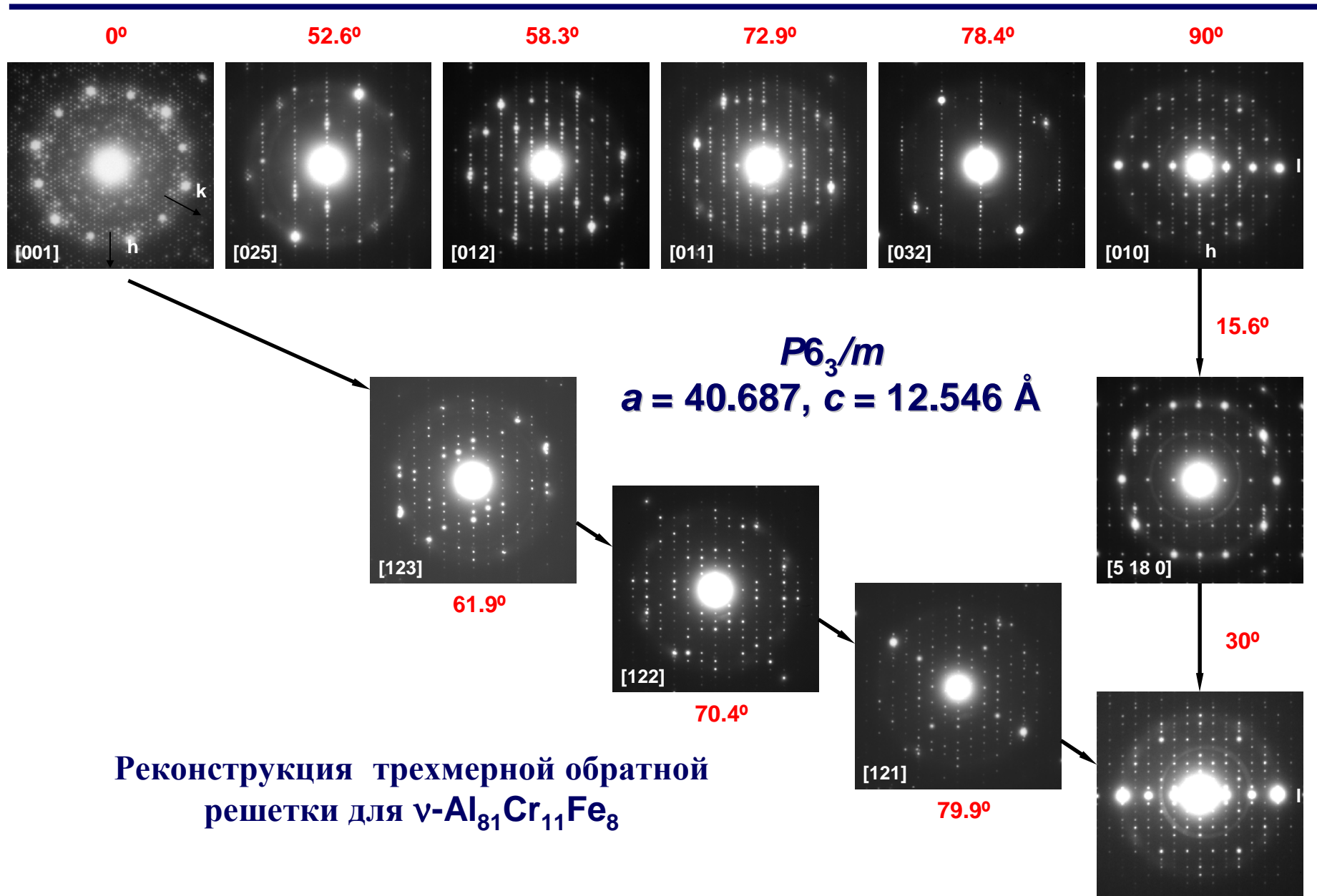
**$(h_1, k_1, l_1)$  и  $(h_2, k_2, l_2)$**

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

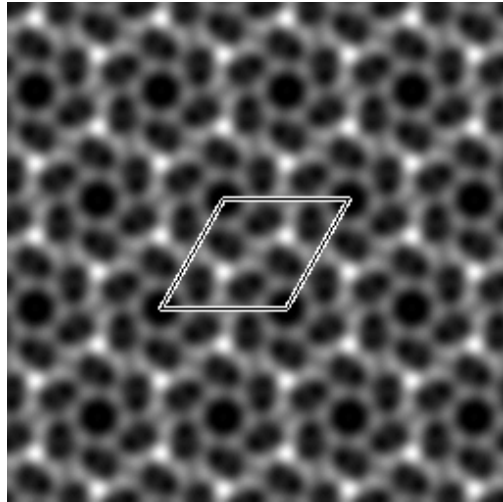
**Определение индекса зоны:**

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

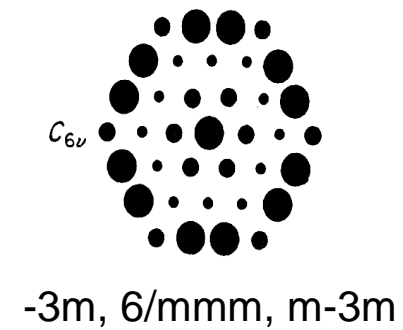
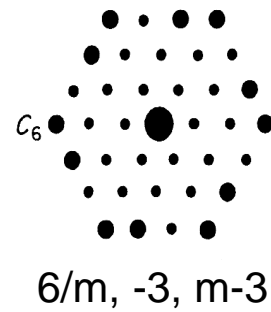
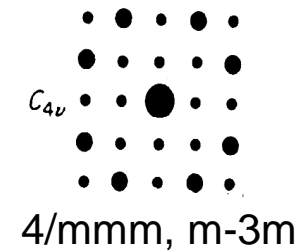
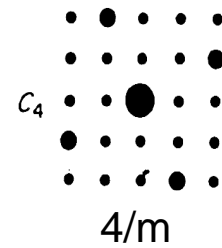
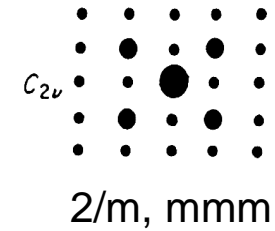
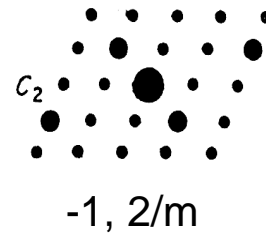
### 3.1 Электронная дифракция



## 3.1 Электронная дифракция



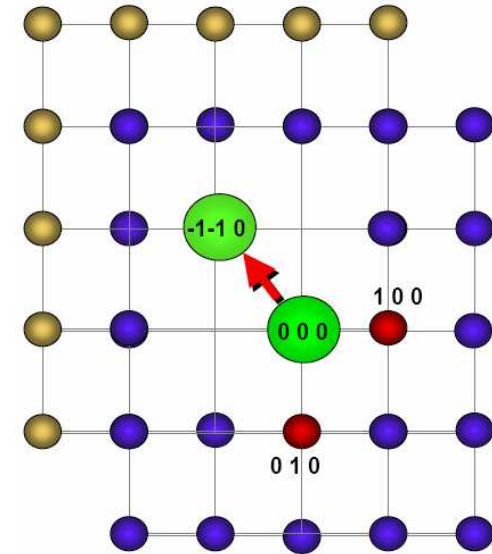
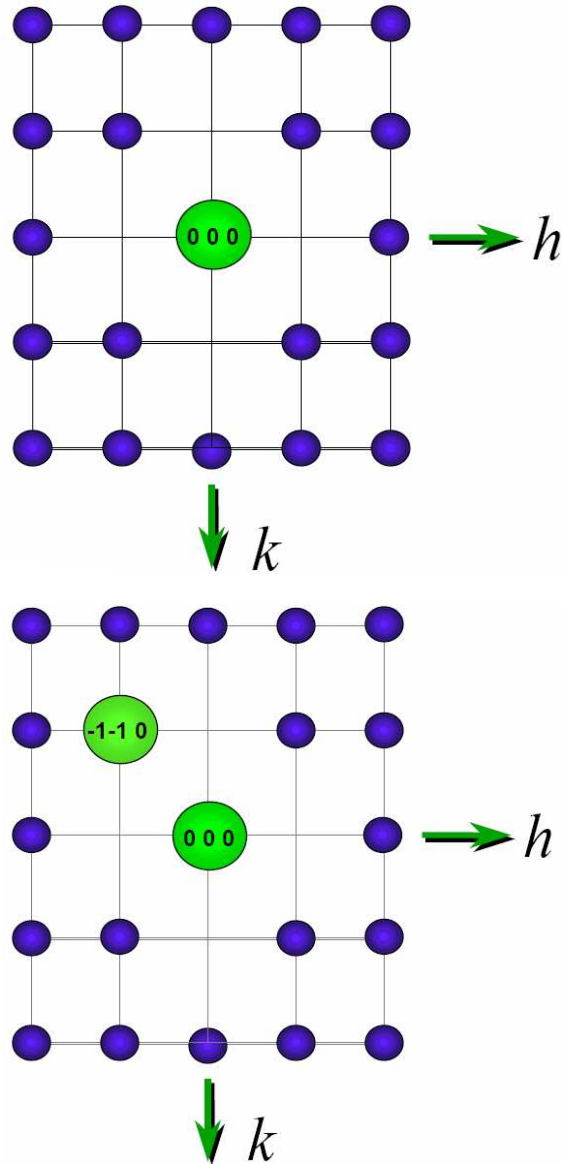
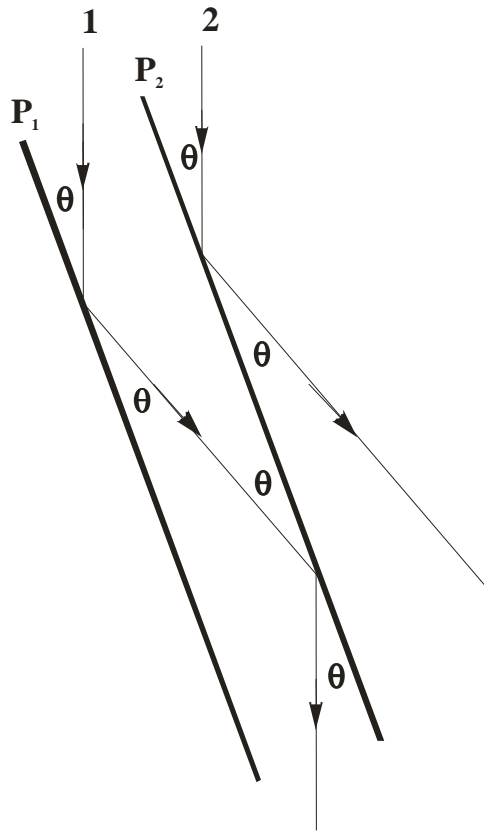
Определение Лауэ-класса (всего 11)...



....а кристаллографических точечных групп 32

### 3.1 Электронная дифракция

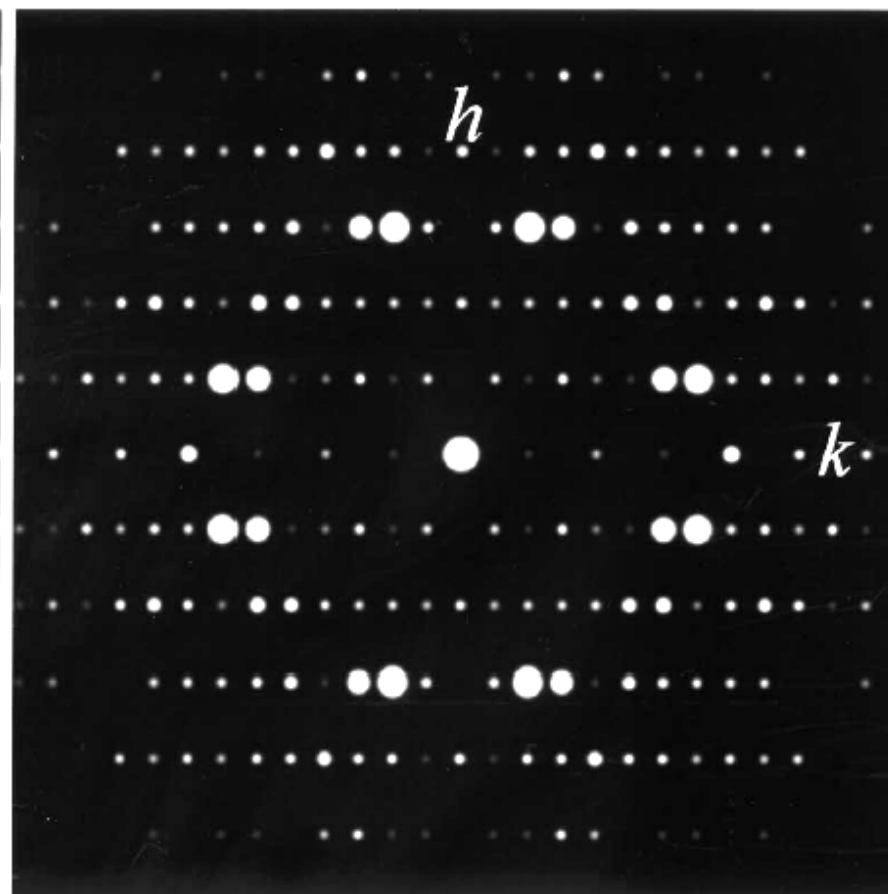
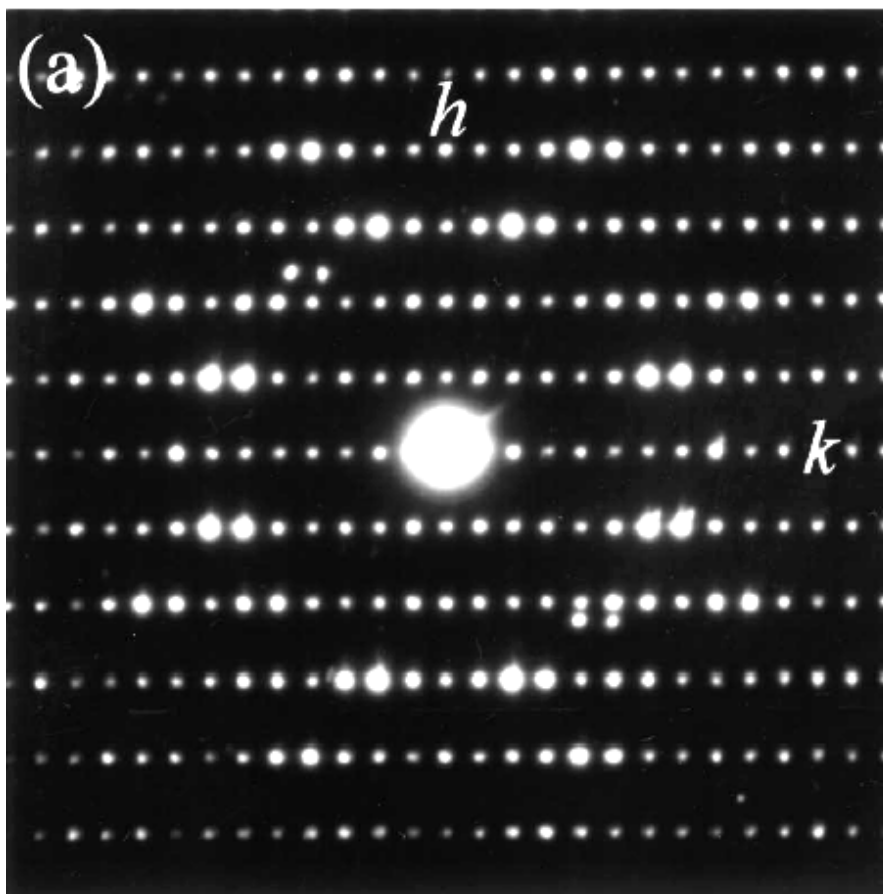
**Множественное рассеяние  
(двойная дифракция)**



### 3.1 Электронная дифракция

эксперимент

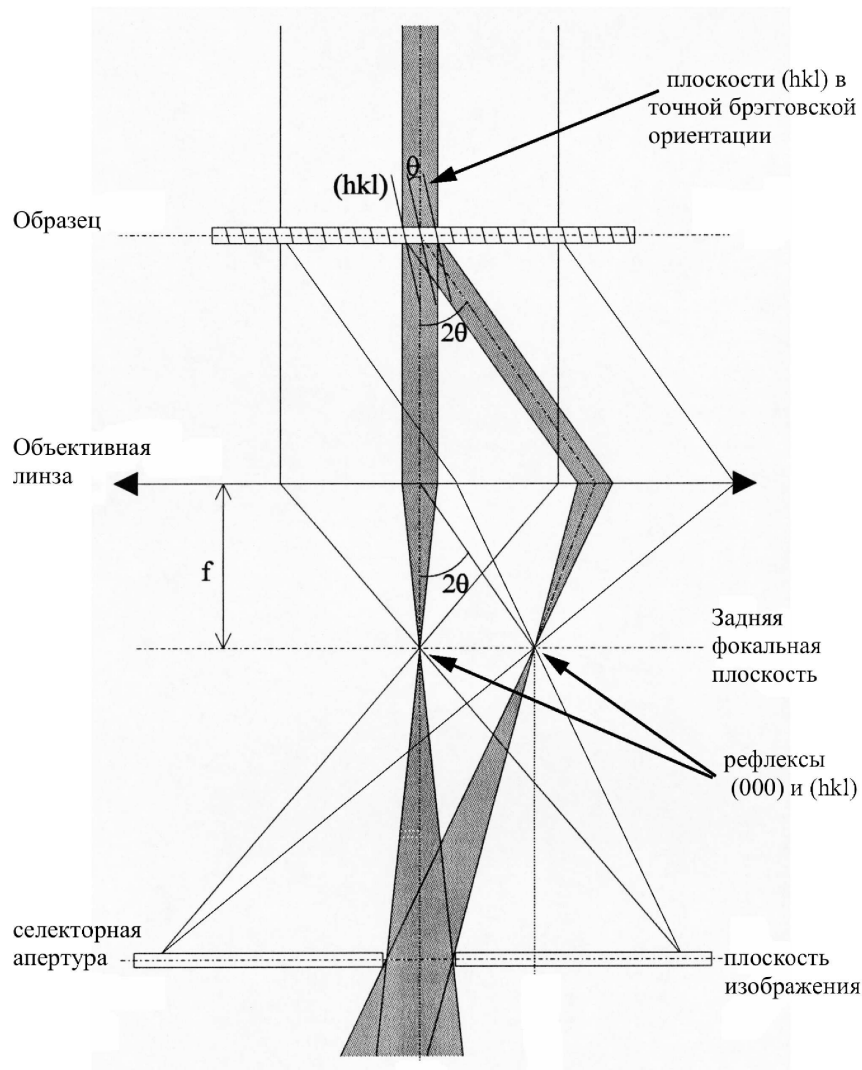
кинематический расчет



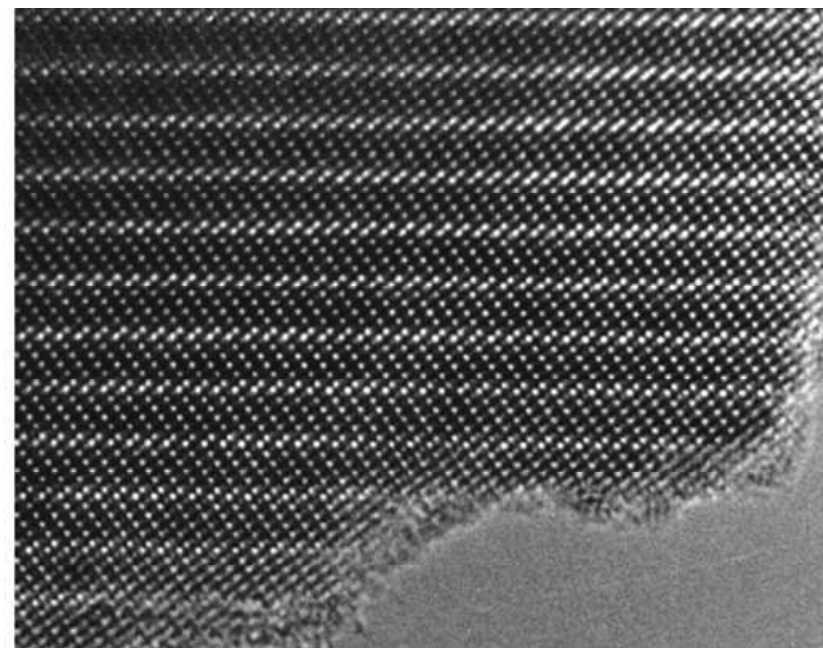
$\text{Ti}_9\text{Se}_2$  [001]

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

## 3.2 Электронная микроскопия высокого разрешения



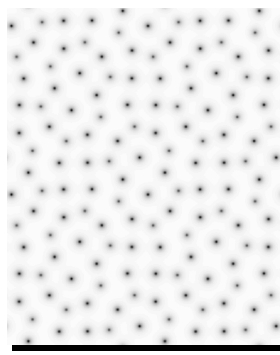
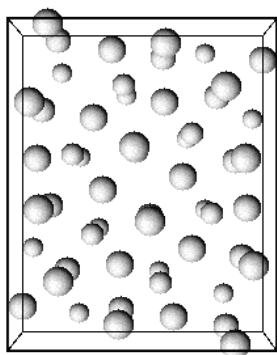
**В отличие от РИ, в электронном микроскопе можно получать и прямое изображение:**



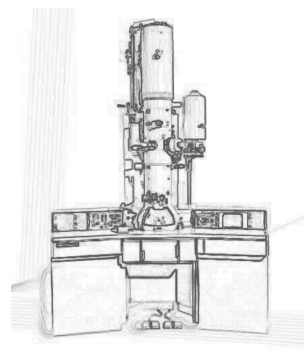
## 3.2 Электронная микроскопия высокого разрешения

### High Resolution Electron Microscopy (HREM)

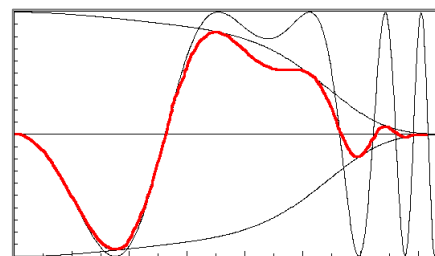
Структура



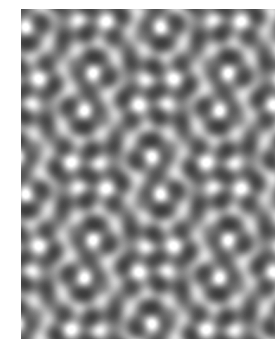
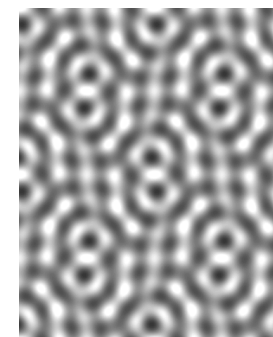
Проекция  
потенциала



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



Функция  
передачи  
контраста



Изображение



## 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.**