

**Применение методов рентгеновской дифракции
в исследованиях тонких пленок
и приповерхностных слоев твердых тел**

Александр Митяев, Павел Чижов

**Учебно-методическое руководство,
лекционный курс**

Московский Физико-Технический Институт, г. Долгопрудный, 2010 г.

Оглавление

Введение.	4
Лекция 1. Теоретические основы метода рентгенофазового анализа.....	5
1.1. Рентгеновское излучение, источники рентгеновского излучения.....	5
1.2. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.....	6
1.3. Контрольные вопросы к Лекции 1.	10
Лекция 2. Основы кристаллографии.....	11
2.1. Кристаллы и их симметрия.....	11
2.2. Обратное пространство.	16
2.3. Контрольные вопросы к Лекции 2.	18
Лекция 3. Первичная обработка дифрактограмм. Профильный анализ.	19
3.1. Понятие о профильном анализе.	19
3.2. Общий вид дифракционного максимума. Профильная функция. Функции фона.	20
3.3. Нелинейный МНК. Результаты профильного анализа. Критерии качества.	24
3.4. Контрольные вопросы к Лекции 3.	27
Лекция 4. Качественный рентгенофазовый анализ.	28
4.1. Понятие о качественном фазовом анализе.	28
4.2. База данных ICDD PDF-2.....	29
4.3. Проведение качественного рентгенофазового анализа.	31
4.4. Контрольные вопросы к Лекции 4.	33
Лекция 5. Основы структурного анализа.	34
5.1. Основы структурного анализа.	34
5.2. Контрольные вопросы к Лекции 5.	35
Лекция 6. Количественный рентгенофазовый анализ.....	36
6.1. Зависимость интенсивности рефлексов фазы от ее содержания в многофазной смеси.....	36

6.2. Бесстандартный количественный РФА.	39
6.3. Контрольные вопросы к Лекции 6.	42
Лекция 7. Метод Ритвельда.	43
7.1. Метод Ритвельда.	43
7.2. Контрольные вопросы к Лекции 7.	49
Лекция 8. Влияние микроструктуры на дифракционные данные. Текстура и уширения рефлексов.	50
8.1. Текстурирование образцов.	50
8.2. Влияние микроструктуры образца.	54
8.3. Контрольные вопросы к Лекции 8.	58
Лекция 9. Рентгеновская рефлектометрия.	59
9.1. Рентгеновская рефлектометрия.	59
9.2. Вопросы к Лекции 9.	63
Лекция 10. Особенности работы с тонкими пленками и приповерхностными слоями.	64
10.1. Особенности работы с тонкими пленками и приповерхностными слоями.	64
10.2. Вопросы к Лекции 10.	67

Введение.

Порошковая дифрактометрия – один из мощных методов неразрушающего исследования материалов. Спектр задач, которые позволяет решать метод порошковой дифракции, чрезвычайно широк и включает в себя качественную идентификацию фаз в смеси, количественный фазовый анализ (в том числе определение содержания аморфной составляющей), уточнение и определение структур, текстурный анализ, определение размеров области когерентного рассеяния (ОКР), оценку микро- и макронапряжений, изучение тонких пленок, кинетики твердофазных процессов. Метод позволяет одинаково эффективно работать как с массивными образцами, так и с микропробами, анализировать металлы, сплавы, керамику, поликристаллические образцы, покрытия, тонкие пленки и др. При всем многообразии проб и типов материалов метод порошковой дифракции не требует сложной и дорогостоящей пробоподготовки. Универсальность, высокая достоверность и уникальность получаемых данных делают метод порошковой дифрактометрии одним из наиболее востребованных в науке и производстве.

Целью данного курса является ознакомление с основными понятиями, принципами и особенностями порошковой дифрактометрии. Основы метода будут продемонстрированы на примере задачи по определению качественного и количественного фазового состава смеси. Возможности порошковой дифракции для анализа тонких пленок предлагается оценить в рамках задачи по определению толщины тонких пленок методом рентгеновской рефлектометрии. Регистрация дифрактограмм во время практических занятий осуществляется на дифрактометре ARL X`TRA.

Лекция 1. Теоретические основы метода рентгенофазового анализа.

1.1. Рентгеновское излучение, источники рентгеновского излучения.

Метод порошковой рентгенографии основан на исследовании дифракции рентгеновского излучения на поликристаллических или других объектах и расшифровке полученных данных – так называемых дифрактограмм. Рентгеновское излучение представляет собой электромагнитные волны с энергией фотонов от 5×10^{-2} до 10^2 Å (250 КэВ – 100 эВ в шкале энергий), то есть находится между ультрафиолетовым и гамма-излучением (см. Рис. 1.1).

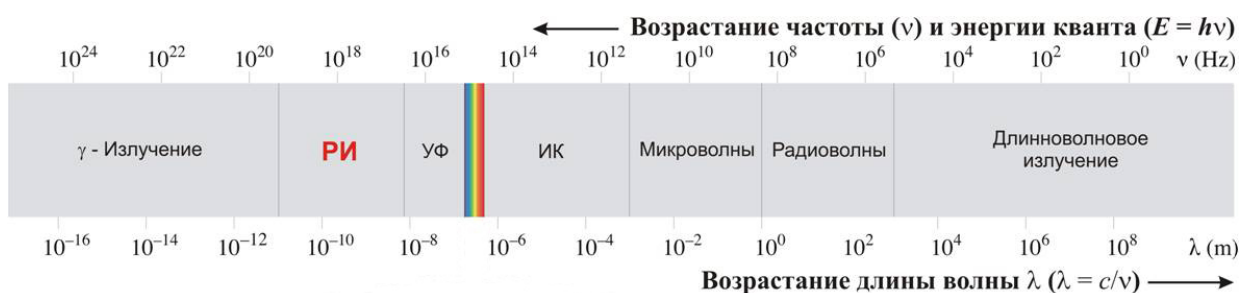


Рис. 1.1. Шкала электромагнитного излучения.

Рентгеновское излучение может возникать при переходах в электронных оболочках атомов и при ускорении заряженных частиц. Обе группы явлений широко используются для конструирования источников рентгеновского излучения. Наиболее часто используемый для научных исследований и в промышленности источник рентгеновского излучения – рентгеновская трубка. Принципиальная схема рентгеновской трубки приведена на Рис. 1.2.

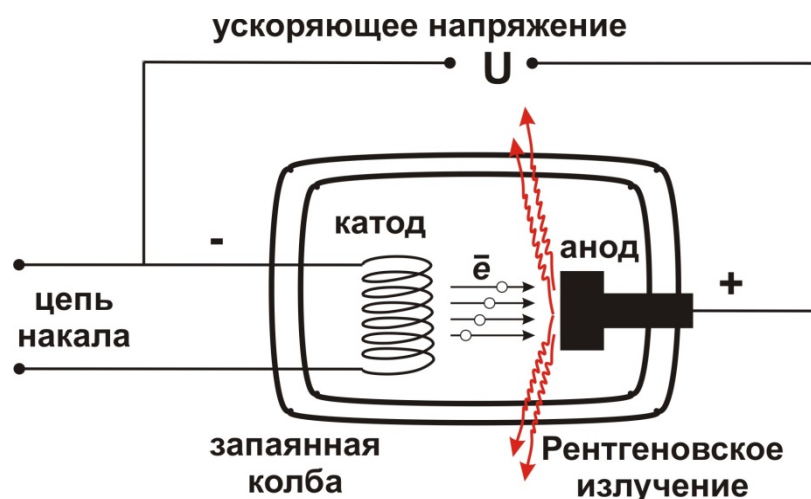


Рис. 1.2. Принципиальная схема рентгеновской трубки.

Электроны, испущенные катодом, ускоряются под действием разности потенциалов между катодом и анодом и ударяются об анод, где происходит два процесса: торможение электронов с испусканием так называемого тормозного рентгеновского излучения

(сплошной или белый спектр) и выбивание электронов из внутренних электронных оболочек атомов анода. Освободившиеся места в оболочках атомов занимают другими электронами атома с внешних уровней, при этом происходит испускание рентгеновского излучения с характеристической длиной волны, соответствующей энергии электронного перехода. Таким образом, материал анода определяет набор характеристических частот рентгеновского излучения, испускаемого трубкой (Закон Мозли $E \sim Z^2$, где Z – атомный номер элемента анода).

Типичный спектр испускания рентгеновской трубки приведен на рис. 1.3. Наличие как высокоинтенсивных характеристических полос, так и широкой области белого спектра приводит к необходимости использования различных методик монохроматизации, фильтрации или дискриминации излучения на стадии детектирования.

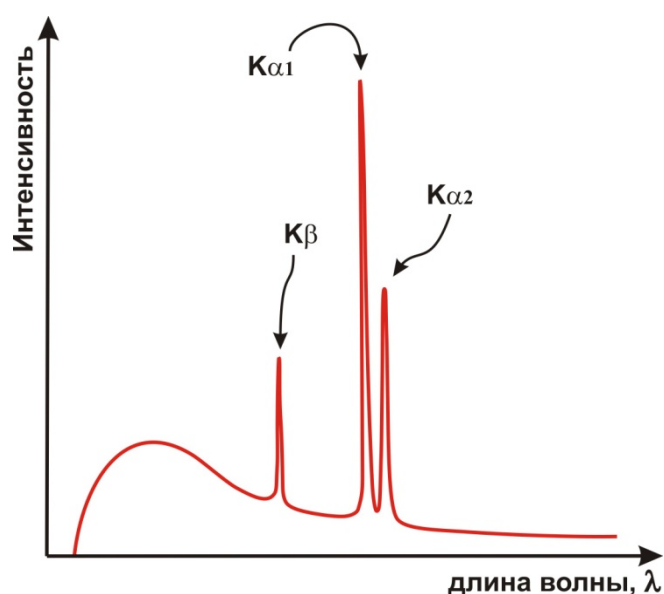


Рис. 1.3. Типичный вид спектра испускания рентгеновской трубки.

Другими источниками рентгеновского излучения, заслуживающими упоминания, являются естественные и искусственные нестабильные изотопы, распадающиеся по механизму К-захвата и синхротронные источники, в которых высокоинтенсивное рентгеновское излучение белого спектра возникает в результате ускоренного движения релятивистских электронов.

1.2. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом возможно протекание различных процессов: упругого (без изменения длины волны), неупругого (с изменением длины волны) рассеяния и фотоэффекта. Явления фотоэффекта состоит во взаимодействии фотона с электроном из оболочки атома (обычно внутренней, т.к. их сечения рассеяния значительно больше). В дальнейшем происходит релаксация этой

системы за счет перехода электрона с внешнего уровня на образовавшуюся вакансию с испусканием фотона с энергией, соответствующей разнице электронных уровней (рентгеновская флуоресценция). Схема фотоэффекта с последующей рентгеновской флуоресценцией показана Рис. 1.4. В результате явления рентгеновской флуоресценции при взаимодействии рентгеновского излучения с веществом возникает набор характеристических линий $\lambda_S = \lambda_{K,L,M,\dots}$ с энергией не больше энергии исходного излучения.

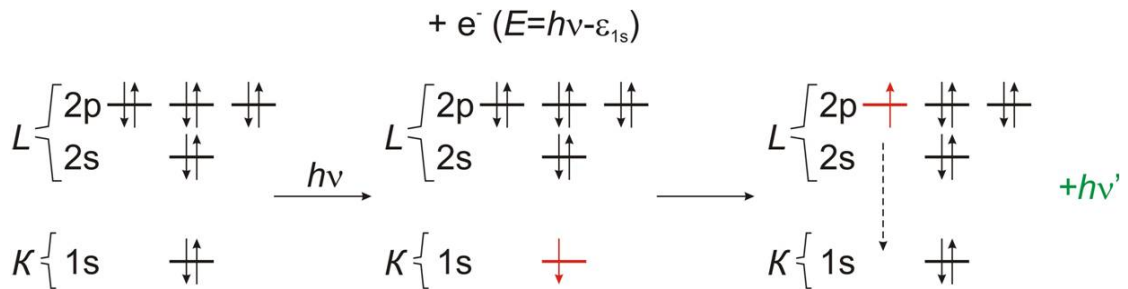


Рис. 1.4. Фотоэффект и рентгеновская флуоресценция.

При рассеянии с изменением длины волны (его называют обычно комптоновским рассеянием или эффектом Комптона) происходит упругое взаимодействие фотона со слабосвязанным электроном. В результате этого часть энергии преобразуется в энергию отдачи электрона и длина волны рассеянного излучения приобретает угловую зависимость: $\lambda_S = \lambda_p + \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \alpha)$ (см. Рис. 1.5).

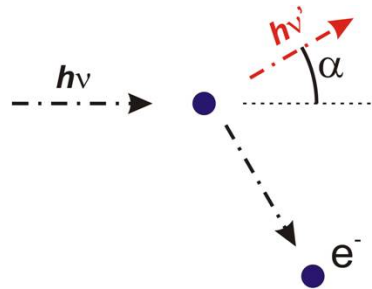


Рис. 1.5. Схема комптоновского рассеяния.

Рассеяние без изменения энергии излучения называют релеевским. Важно отметить, что рассеяние рентгеновского излучения происходит, в основном, на электронах, а вклад ядер минимален и обычно не учитывается. При релеевском рассеянии каждый электрон, на котором происходит рассеяние, можно рассматривать как источник сферической волны.

Для суммарного описания всех видов поглощения и рассеяния пользуются уравнением Бугера-Лаберта-Бэра $I(x) = I_0 e^{-\mu x}$, где μ – линейный коэффициент

поглощения. Для более детального описания взаимодействия рентгеновского излучения с веществом применяют уравнения Гамильтона – Дарвина:

$$\frac{\partial I_P}{\partial \mathbf{t}_P} = \mu I_P + \sigma I_S$$

$$\frac{\partial I_S}{\partial \mathbf{t}_S} = \mu I_S + \sigma I_P'$$

где I_P – интенсивность первичного пучка с направлением распространения \mathbf{t}_P , I_S – интенсивность вторичного пучка с направлением распространения \mathbf{t}_S , σ – сечение рассеяния для векторов \mathbf{t}_P , \mathbf{t}_S .

В общем случае как комптоновское, так и релеевское рассеяния являются ненаправленными. В случае, если вещество является кристаллическим, то есть обладает периодичностью с периодом, по порядку величины сравнимым с длиной волны рентгеновского излучения, возникает явление дифракции. Рассмотрим одномерную периодическую систему с периодом a (Рис. 1.6).

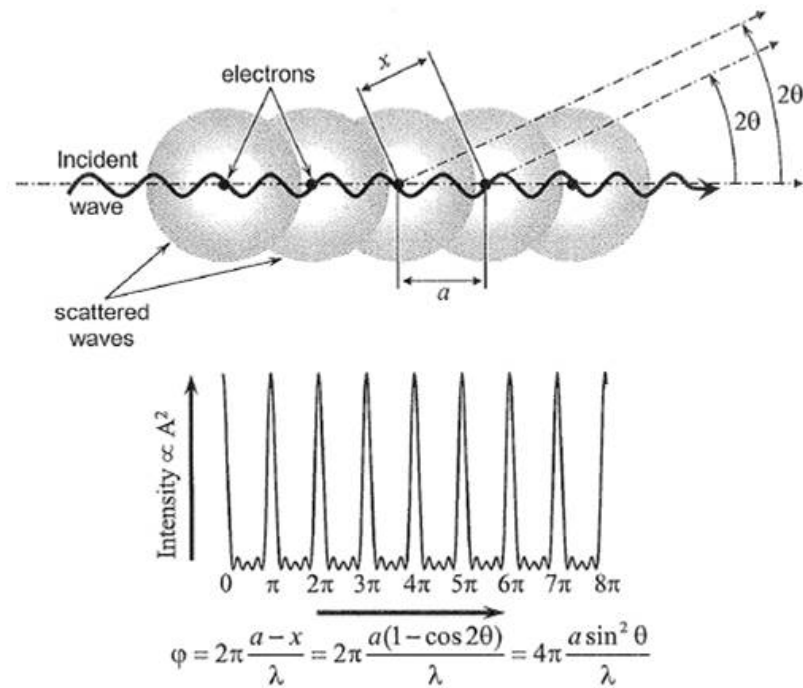


Рис. 1.6. Возникновение дифракции на периодической структуре.

Очевидно, что в данном случае при рассеянии без изменения длины волны (фактически, релеевском рассеянии) каждый точечный рассеиватель является источником сферических волн. В результате интерференции этих волн появляется пространственное распределение интенсивности (амплитуды) максимумов и минимумов.

Угол между исходным пучком и дифрагированным называют дифракционным и обозначают 2θ . При проведении дифракционного эксперимента измеряют зависимость интенсивности дифрагированного пучка от дифракционного угла $I(2\theta)$. Возникновение максимумов на зависимости $I(2\theta)$ определяется периодичностью в строении вещества и описывается законом Брэгга-Вульфа: $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$. Закон Брэгга-Вульфа имеет простой геометрический смысл и легко выводится из условия: максимум интенсивности возникает при разности хода рентгеновских лучей кратном целому числу волн (см. Рис. 1.7).

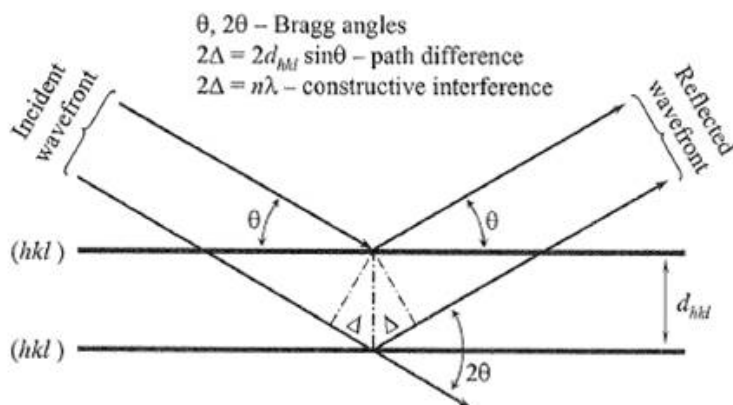


Рис. 1.7. К выводу закона Брэгга-Вульфа.

Закон Брэгга-Вульфа позволяет рассматривать дифракцию как отражение от семейств кристаллографических плоскостей. Расстояние между соседними плоскостями в семействе параллельных плоскостей называется межплоскостным расстоянием d_{hkl} .

1.3. Контрольные вопросы к Лекции 1.

1. Какие процессы происходят при облучении вещества рентгеновским излучением?
2. Опишите типичный спектр рентгеновской трубки и объясните появление каждой составляющей в нем.
3. С чем связано появление максимумов на дифракционной картине?
4. Расскажите схему возникновения рентгеновской флуоресценции.
5. Выведите закон Бугера-Ламберта-Бэра из уравнений Гамильтона-Дарвина. Какое условие необходимо для соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бэра?

Лекция 2. Основы кристаллографии.

2.1. Кристаллы и их симметрия.

Кристаллическое состояние отличается от аморфного наличием дальнего порядка в строении и периодичности. Наличие трехмерной периодичности и дальнего порядка позволяет выделить три базисных вектора \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , смещения на целое их число приводит к самосовмещению кристалла. Пусть $\mathbf{t} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ ($n, m, p \in Z$) – вектор трансляции, $T_{nmp}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} + \mathbf{t} = \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ – трансляция вектора \mathbf{r} . Тогда условием периодичности запишется в виде $\rho(T_{nmp}(\mathbf{r})) = \rho(\mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}) = \rho(\mathbf{r})$. Подобное условие выполняется не только для электронной плотности ρ , но и для всех свойств кристалла. Набор наименьших по длине базисных векторов (a, b, c) формирует элементарную ячейку кристалла. В кристаллографии обычно пользуются метрикой элементарной ячейки, то есть указывают модули базисных векторов и углы между ними: $|a|$, $|b|$, $|c|$, α , β , γ (так называемые, параметры элементарной ячейки). Отметим, что кроме условия наименьшей длины базисных векторов, при выборе элементарной ячейки важна ее симметрия, речь о которой в этой главе пойдет далее. Зная распределение электронной плотности внутри элементарной ячейки $\rho(\mathbf{r})$, можно описать весь кристалл путем трансляций.

Любой кристалл, таким образом, с необходимостью обладает трансляционной симметрией. Помимо трансляций в кристалле также возможно наличие других видов (элементов) симметрии. Элементы симметрии разделяют на две большие группы: закрытые и открытые элементы симметрии.

Закрытые элементы симметрии характеризуются отсутствием трансляционной части, многократное применение закрытого элемента симметрии приводит к самосовмещению. К закрытым элементам относятся поворотные и поворотно-инверсионные оси.

Поворотные оси обозначаются \mathbf{n} , где \mathbf{n} – порядок оси. Поворотная ось порядка \mathbf{n} производит поворот на $360/\mathbf{n}$ градусов. Частным случаем поворотной оси является единичный элемент $\mathbf{1}$. Пример действия поворотных осей представлен на Рис. 2.1а.

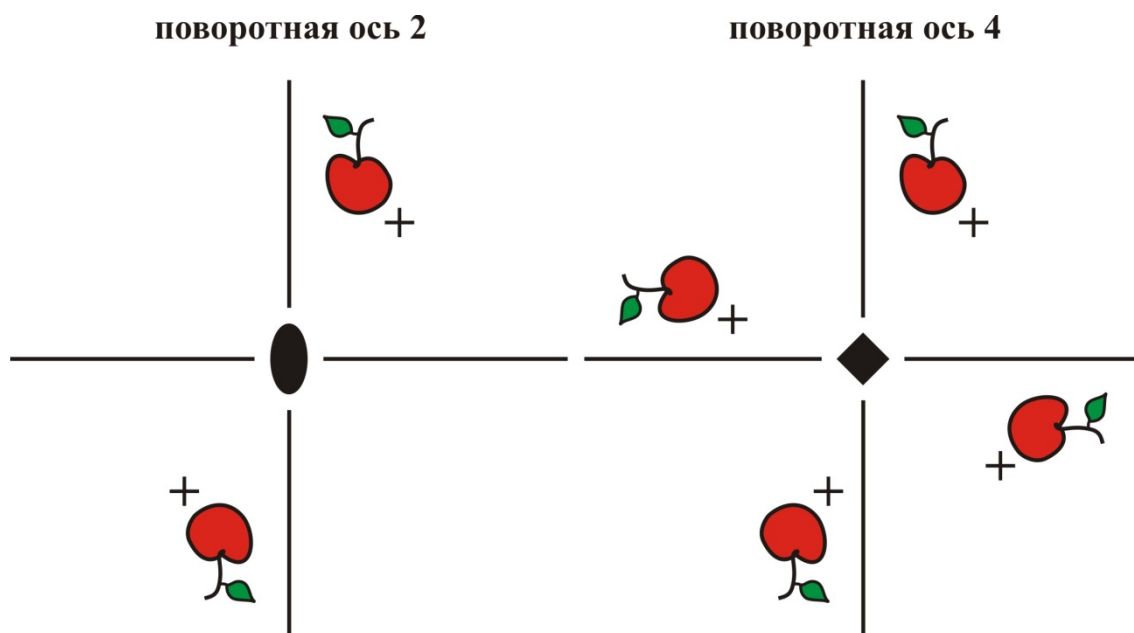


Рис. 2.1а. Поворотные оси.

Инверсионно-поворотные оси $-n$ или \bar{n} . После совершения операции поворота производится инверсия. Частным случаем инверсионно-поворотной оси являются инверсия -1 и плоскость отражения (обозначается m): $m \equiv -2$. Пример действия инверсионно-поворотных осей представлен на Рис. 2.1б.

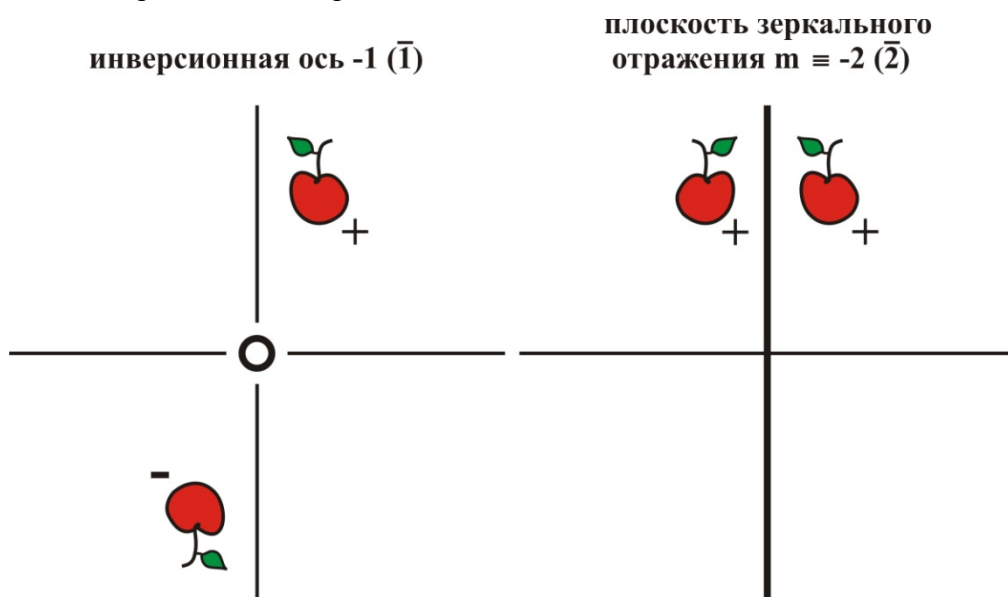


Рис. 2.1б. Инверсионно-поворотные оси.

Открытые элементы симметрии характеризуются наличием трансляционной части, их многократное применение не приводит к самосовмещению (совмещение возможно путем операции трансляции). К открытым элементам симметрии относятся винтовые оси и плоскости скользящего отражения.

Винтовые оси обозначаются n_k . Как и для поворотной оси n означает порядок оси и указывает угол поворота. Индекс k отвечает за трансляционную часть и показывает, на

какую часть периода необходимо произвести трансляцию вдоль оси. Если ось \mathbf{n}_k параллельна кристаллографическому направлению \mathbf{a} с параметром элементарной ячейки a , то смещение вдоль этого направления составит $(\mathbf{k}/\mathbf{n}) \cdot a$. Пример действия винтовых осей представлен на Рис. 2.2а.

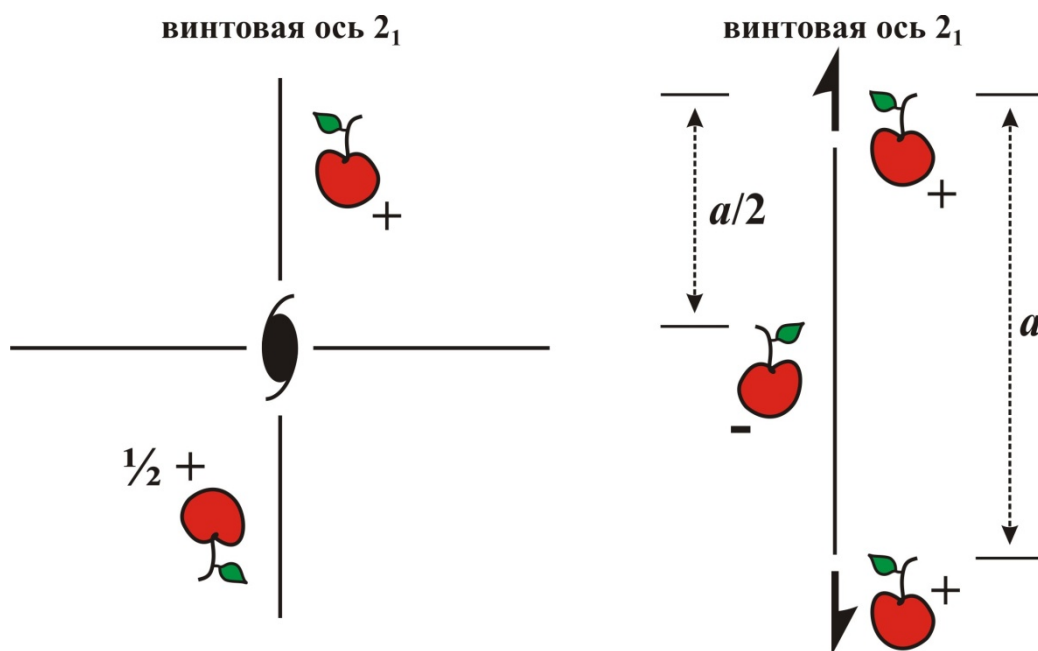


Рис. 2.1а. Винтовые оси.

Плоскости скользящего отражения – \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , \mathbf{n} . Действие плоскости скользящего отражения состоит из отражения \mathbf{m} и трансляции на половину периода вдоль кристаллографического направления a , b , c или по диагонали (для плоскости \mathbf{n}). Пример действия плоскости скользящего отражения представлен на Рис. 2.2б.

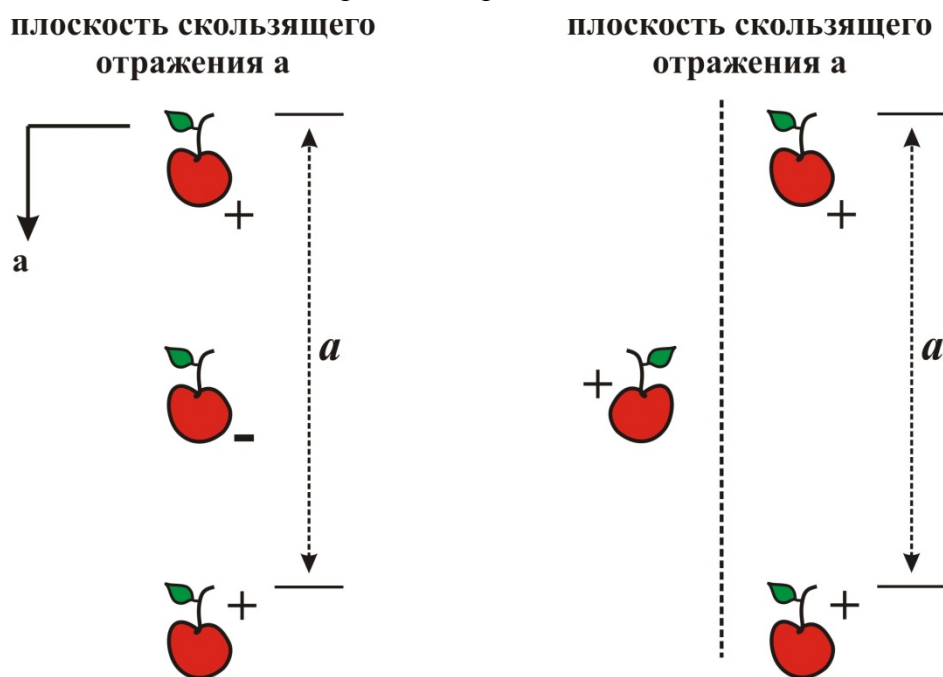


Рис. 2.1а. Поворотные оси.

Наличие в кристаллах элементов симметрии, отличных от трансляционных, позволяет разграничить все кристаллы по 7 сингониям и накладывает ограничения на параметры элементарных ячеек (см. Табл. 1).

Кроме трансляционной симметрии кратной периоду элементарной ячейки, возможно возникновение специальных трансляций, называемых центрировками. В зависимости от центрировки выделяют примитивную Р (нецентрированную), базоцентрированную А, В, С (трансляция на вектор диагонали одной из граней), объемноцентрированную I (трансляция на вектор объемной диагонали ячейки), гранецентрированную F (трансляция на вектор диагонали любой из граней) и ромбоэдрическую R (трансляция на треть объемной диагонали гексагональной ячейки) ячейки. Варианты центрированных ячеек приведены на Рис. 2.2.

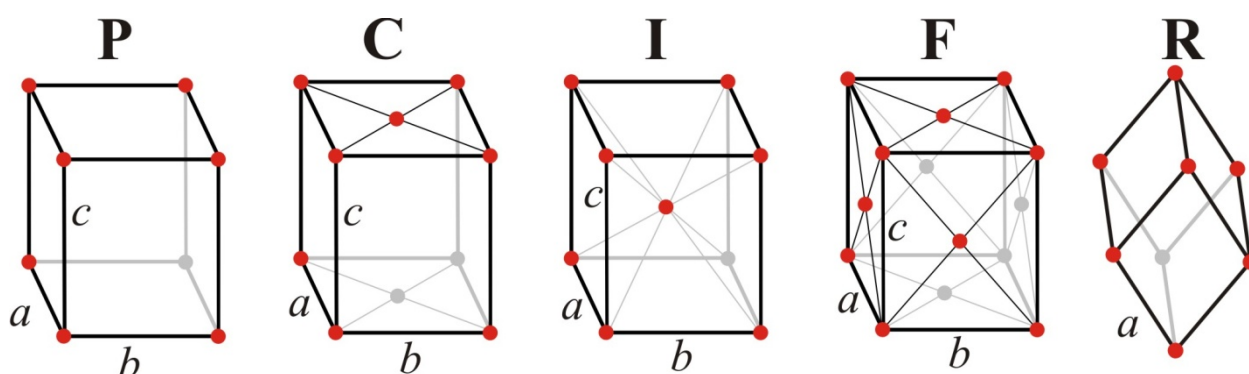


Рис. 2.2. Центрировка ячеек.

Сочетание различных сингоний с всевозможными центрировками приводит к 14 решеткам Бравэ (см. Табл. 1).

Табл. 1.

Сингонии, условия на параметры элементарных ячеек и возможные центрировки.

Сингония	Определяющие элементы симметрии	условия на параметры элементарных ячеек	Возможные центрировки
триклинная	нет осей выше 1 порядка	отсутствуют	Р
моноклинная	существует и единственно направление, вдоль которого ось не выше 2 порядка	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	Р, С
орторомбическая	существует более одного направления, вдоль которых оси не выше 2 порядка	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Р, С, I, F
тетрагональная	существует и единственно	$a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Р, I

	направление, вдоль которого ось 4 порядка		
тригональная	существует и единственно направление, вдоль которого ось 3 порядка	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	P
		$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$	R
гексагональная	существует и единственно направление, вдоль которого ось 6 порядка	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	P
кубическая	существует более одного направления, вдоль которых оси 3 порядка	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F

Сочетания трансляционной симметрии, центрировок и всевозможных элементов симметрии образуют 230 пространственных групп, называемых также Федоровскими (в честь русского ученого Е. С. Федорова, который впервые математически вывел все возможные кристаллографические группы).

Рассмотрим набор кристаллографических плоскостей – плоскостей, пересекающих все узлы кристаллической решетки. Построение подобных наборов плоскостей – лишь отражение симметрии кристалла, реальных плоскостей в кристалле не существует. Как уже было сказано в лекции 1, расстояние между соседними ближайшими плоскостями d рассчитывается по формуле Брэгга-Вульфа. На Рис. 2.3 представлены три примера кристаллографических плоскостей.

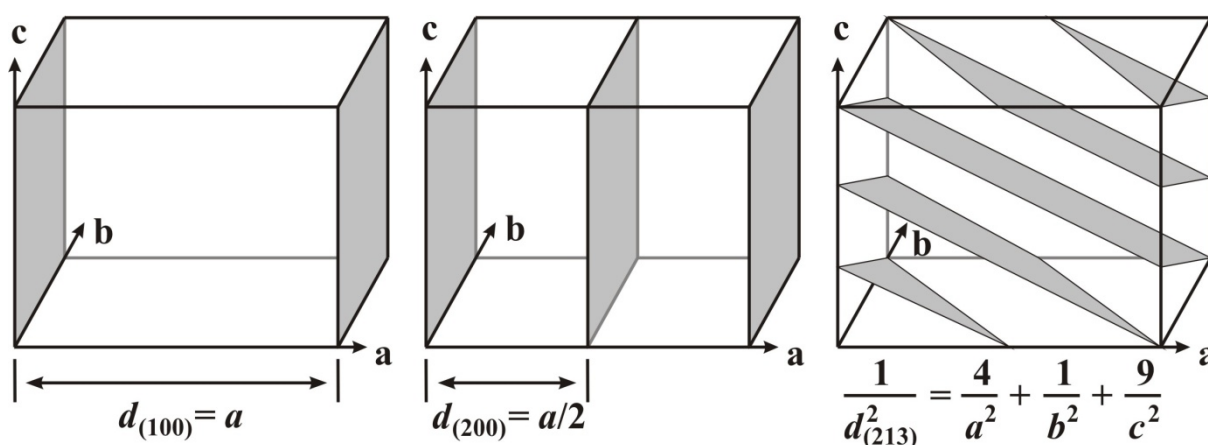


Рис. 2.3. Кристаллографические плоскости 100, 200 и 213.

Индексы семейства кристаллографических плоскостей (h, k, l) – число долей, на которые делит ближайшая к началу элементарной ячейки плоскость оси a , b , c , соответственно. Индексы (h, k, l) называют индексами Миллера. Зная параметры

элементарной ячейки и перебирая всю совокупность индексов Миллера (h, k, l), можно вычислить всю совокупность возможных для данного кристалла межплоскостных расстояний d_{hkl} .

2.2. Обратное пространство.

Введем ещё одно важное в кристаллографии понятие – понятие обратного пространства. Обратное пространство – трехмерная дифракционная решетка – является фурье-образом прямого пространства (кристаллической решетки). Расстояния в обратном пространстве имеют размерность обратной длины, а вектора обратного пространства a^* , b^* , c^* связаны с векторами прямого пространства a , b , c следующими соотношениями:

$$a^* = \frac{[b, c]}{\langle a, b, c \rangle}, b^* = \frac{[c, a]}{\langle a, b, c \rangle}, c^* = \frac{[a, b]}{\langle a, b, c \rangle}$$

В обратном пространстве семейства кристаллографических плоскостей вырождаются в точечные максимумы.

Удобным геометрическим образом, позволяющим связать ориентацию кристалла и первичного пучка в прямом пространстве с обратной решеткой, является построение Эвальда. Пусть сфера с радиусом $|k_0|$ (k_0 – волновой вектор первичного пучка) касается начала координат (см. Рис. 8).

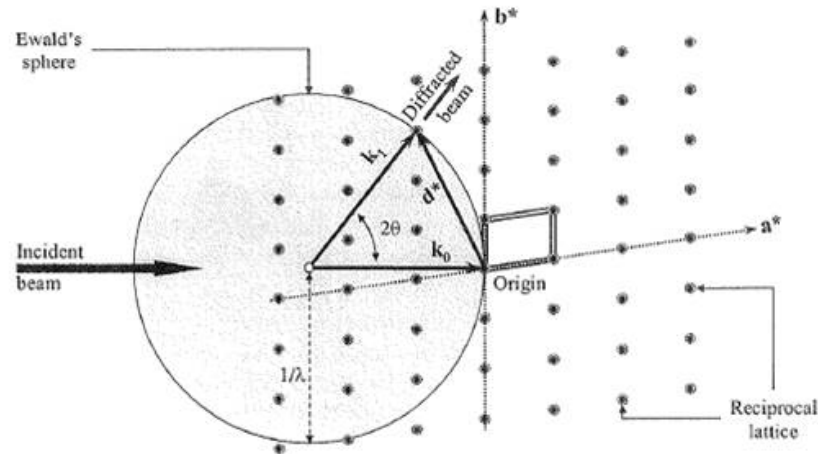


Рис. 2.4. Построение Эвальда.

Тогда условие возникновения максимума на дифрактограмме – попадание максимума в обратном пространстве на сферу Эвальда.

В монокристалльном дифракционном эксперименте суть измерения заключается в последовательном выведении узлов обратной решетки на сферу Эвальда и регистрация их интенсивностей. В порошковом дифракционном эксперименте за счет наличия в поликристаллическом образце множества хаотично ориентированных кристаллитов

дифракционная картина становится осесимметричной (см. Рис. 9), а обратное пространство состоит не из точечных максимумов, а из набора колец.

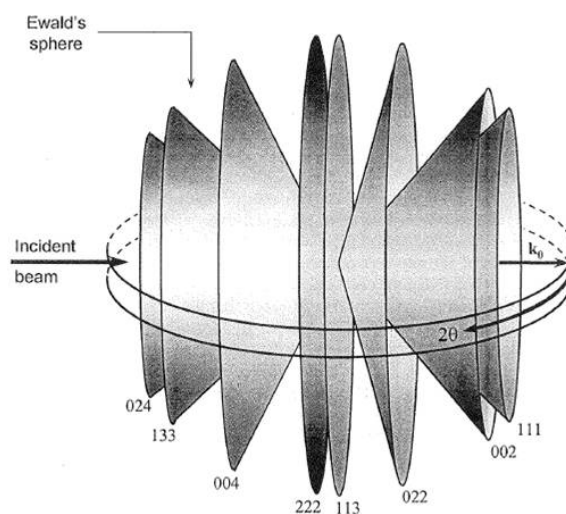


Рис. 2.5. Построение Эвальда в случае порошкового эксперимента.

Для порошкового эксперимента, таким образом, задача переходит в одномерную – для регистрации всех отражений достаточно провести сканирование по дифракционному углу 2θ .

2.3. Контрольные вопросы к Лекции 2.

1. Расскажите о трансляционной симметрии кристаллов.
2. С чем связана ограниченность числа пространственных групп?
3. Существует ли поворотная ось 5-го порядка?
4. Рассчитайте межплоскостное расстояние d_{110} для кубического кристалла с параметром $a = 4.0 \text{ \AA}$.
5. В чем отличия порошкового и монокристалльного дифракционного эксперимента?

Лекция 3. Первичная обработка дифрактограмм. Профильный анализ.

3.1. Понятие о профильном анализе.

Получаемые на порошковом дифрактометре экспериментальные данные – дифрактограммы – для большинства экспериментальных задач ($\omega/2\theta$ и θ - θ сканирование, 2θ сканирование при исследовании тонких пленок в режиме скользящего пучка) феноменологически представляют собой массив из двух столбцов $\{2\theta^k, I^k\}_N$ (число строк N в массиве с индексом $k = 0 - N$ определяется заданным угловым диапазоном и величиной шага сканирования). В зависимости $I(2\theta)$ для определенных величин 2θ присутствуют острые максимумы (т.н. дифракционные отражения, или рефлексы – Рис. 3.1).

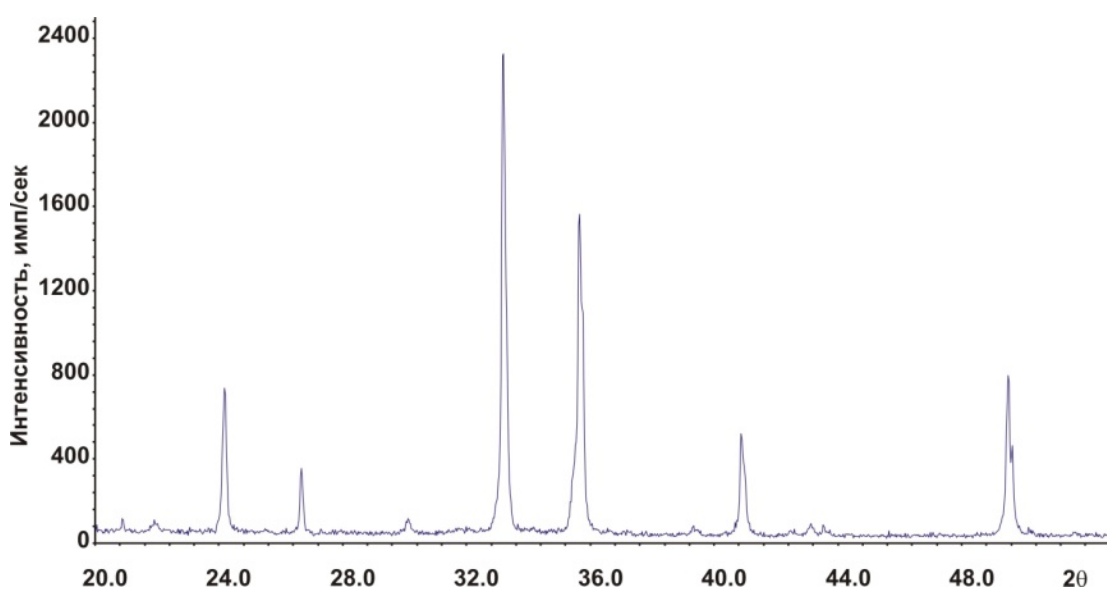


Рис. 3.1 Типичный вид дифрактограммы.

Формирование таких максимумов с точки зрения кинематической теории рентгеновской дифракции было рассмотрено в Лекции №1. Точное определение положения и интенсивности дифракционных максимумов обычно выполняется на первых этапах обработки дифрактограммы и необходимо как для качественного фазового анализа, так и для расчета кристаллографических параметров индивидуальных соединений (уточнения параметров элементарной ячейки). Эта задача усложняется, с одной стороны, необходимостью определять интегральные величины для каждого максимума (положение рефлекса i есть координата $2\theta_i$ его центра тяжести:

$$2\theta_i = \frac{\int_{2\theta_{\min}}^{2\theta_{\max}} I(2\theta) \times 2\theta \times d(2\theta)}{\int_{2\theta_{\min}}^{2\theta_{\max}} I(2\theta) \times d(2\theta)} \quad (3.1)$$

интенсивность рефлекса – площадь под рефлексом), а с другой – возможными наложениями рефлексов на дифрактограмме и дискретным характером съемки. Для повышения точности определения основных параметров рефлексов обычно используют математическую процедуру – т.н. профильный анализ (Profile Fitting английском варианте). Процедура профильного анализа основана на моделировании экспериментальной дифрактограммы суммой аппроксимирующих функций для фона ($B(2\theta)$) и отдельных дифракционных максимумов ($P_i(2\theta, I_i, H_i, 2\theta)$, i – некоторый порядковый номер рефлекса на дифрактограмме):

$$I_{theor}(2\theta) = B(2\theta) + \sum_i P_i(2\theta, I_i, H_i, 2\theta) \leftrightarrow I_{exp}(2\theta) \quad (3.2)$$

Очевидно, что для выполнения подобной операции необходимо выбрать тип указанных функций и условие минимума в вариационной задаче. Таким условием обычно является минимизация функционала отклонения:

$$\min \Phi = \sum_{k=1}^{k=N} w_k (I_{exp}^k - I_{theor}^k)^2 \quad (3.3)$$

Легко видеть, что указанный функционал является квадратом нормы отклонения экспериментальной дифрактограммы от рассчитанной (k – номер точки на экспериментальной дифрактограмме) с некоторым статистическим весом w_k . В качестве весовой функции обычно используют функцию $w_k = \frac{1}{\sigma_k^2}$, где σ_k – стандартное отклонение для измеренной интенсивности в точке k . Т.к. для рассматриваемых экспериментальных величин можно принять $\sigma_k = \frac{1}{\sqrt{I_{exp}^k}}$, то $w_k = \frac{1}{I_{exp}^k}$. В ряде программных пакетов в ходе профильного анализа можно выбирать единичную ($w_k = 1$) весовую функцию или функцию $w_k = \frac{1}{\sigma_k^2}$; первый вариант может использоваться тогда, когда нам необходимо повысить относительный вклад точек с высокой интенсивностью в функционал отклонения.

3.2. Общий вид дифракционного максимума. Профильная функция. Функции фона.

Общий вид дифракционного максимума показан на Рис. 3.2. Среди параметров рефлекса выделяют следующие:

- 1) Абсолютная интенсивность I_{abs} .
- 2) Интегральная интенсивность I_{int} .
- 3) Положение рефлекса (положение его центра тяжести) $2\theta_i$.

- 4) Ширина на половине абсолютной высоты (Full Width on Half Maximum, $FWHM$), называемая зачастую полушириной (Halfwidth, H).
- 5) Фоновая кривая, которая не относится собственно к рефлексу, но должна быть учтена при вычислении всех основных параметров.

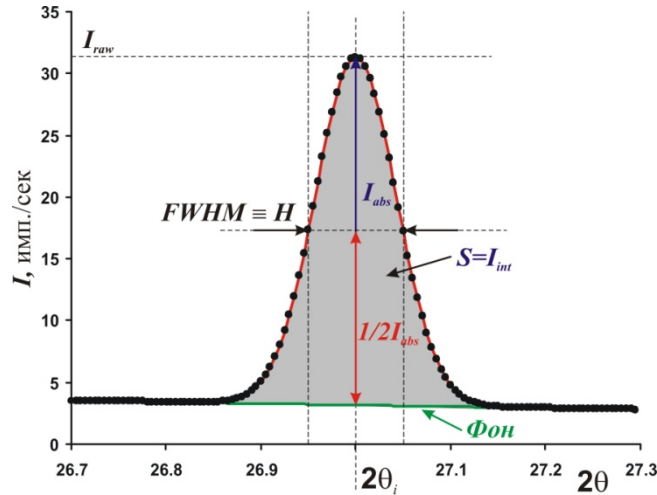


Рис. 3.2 Общий вид дифракционного максимума.

Теоретически форма рефлекса (а, точнее, предел последовательностей точек на дифрактограмме при шаге съемки, стремящемся к нулю) может быть описана строго – как сумма свертки трех основных функций: инструментальной, спектральной, и функция образца) и функции фона. Однако, несмотря на практическую возможность формализации всех четырех из указанных функций, на практике обычно пользуются аппроксимационными функциями.

В качестве аппроксимационных функций, описывающих дифракционные максимумы, обычно применяют функции, тем или иным образом сходные с двумя базовыми: функцией Гаусса $G(x) = \frac{C_G}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2)$, $C_G = 4 \ln 2$ и функцией Лоренца

$L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H} (1 + C_L x^2)^{-1}$, $C_L = 4$ (Рис. 3.3). В качестве переменной x рассматривается

отклонение от нормированное отклонение от максимума: $x = \frac{2\theta - 2\theta_i}{H_i}$. Следует отметить,

что профильные функции в указанном виде нормированы на 1 – в таком приближении варьируемые коэффициенты перед профильными функциями в (3.3) совпадают с интегральными интенсивностями рефлексов, например аппроксимирующая функция для рефлекса i будет записываться как $P_i(2\theta_i, I_i, H_i, 2\theta) = I_i P(2\theta_i, H_i, 2\theta)$.

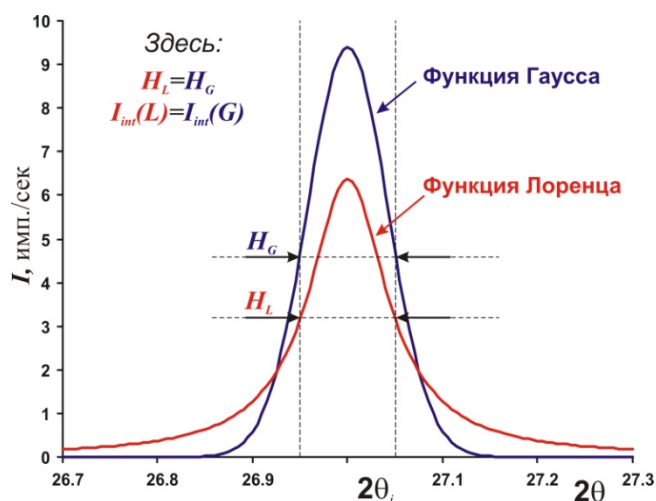


Рис. 3.3. Базовые профильные функции.

Т.к. реальная форма рефлексов может отличаться от формы базовых функций (являться некоторой промежуточной функцией), то в реальных задачах профильного анализа используют либо функцию псевдо-Войта $PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x)$, $\eta = 0 - 1$ (Рис. 3.4, слева), либо функцию Пирсона

$$PVII(x) = \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - 1/2)} \frac{C_p^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} (1 + C_p x^2)^{-\beta}, C_p = 4(2^{1/\beta} - 1), \beta = 1 - \infty \quad (\text{Рис. 3.5, справа}).$$

Обе функции в предельных случаях совпадают (функция псевдо-Войта) или стремятся к базовым ($PVII(x) \equiv L(x)$ при $\beta = 1$ и $PVII(x) \rightarrow G(x)$ при $\beta \rightarrow \infty$).

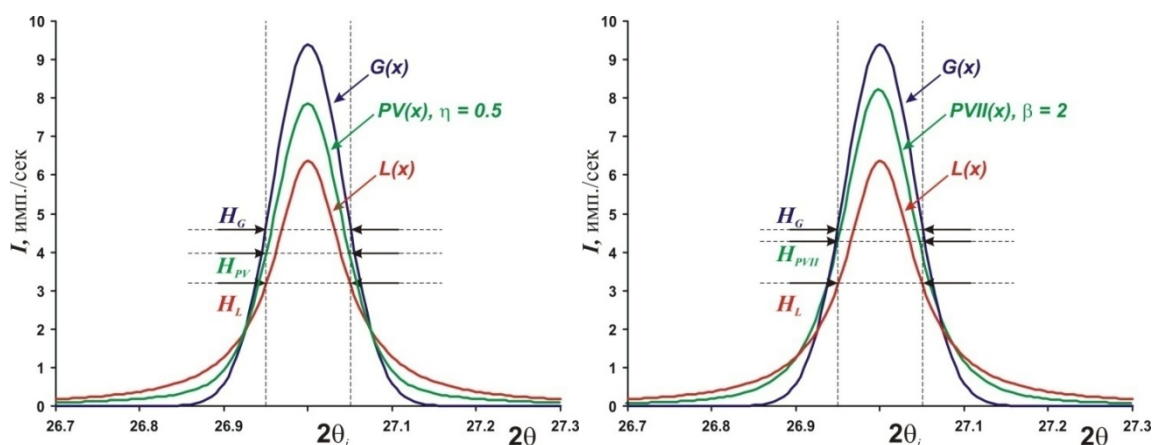


Рис. 3.4. Функция псевдо-Войта (слева) и Пирсона (справа).

Следует отметить, что для гауссовский вклад в профильную функцию рефлекса обычно связывают с т.н. «инструментальным» вкладом (ср. со сверткой основных функций), а лоренцевский – с вкладом образца. Для современных дифракционных инструментов, т.о., профильные функции обычно близки к Лоренцевским – вклад инструмента мал по сравнению с вкладом образца.

Очевидно, что варьируемыми переменными для профильных функций **каждого** из рефлексов будут являться интенсивность I_i , полуширина H_i , положение $2\theta_i$. Параметры формы профильной функции (η для функции псевдо-Войта, β для функции Пирсона) могут уточняться как одновременно для всего набора рефлексов (или их отдельных групп), так и для индивидуальных максимумов. При уточнении дифрактограмм однофазных образцов корректно вводить функциональную зависимость для H_i : $H_i = H(2\theta_i)$; это позволяет сократить число варьируемых переменных. В качестве такой зависимости может быть использована, например, зависимость Кальотти:

$$H = \sqrt{W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta} \quad (3.4)$$

В этом случае число варьируемых переменных сокращается до трех (а для дифрактограмм плохого качества – и до меньших величин за счет уточнения только постоянного и линейного углового вклада в полуширину). Возможность задания функциональной связи для H_i предоставляют не все программные пакеты!

Все описанные выше профильные функции являются симметричными относительно $2\theta_i$. Поскольку реальные максимумы (особенно на малых углах, $2\theta < 15 - 25^\circ$) обладают выраженной асимметрией (Рис. 3.5), в уточнение либо вводят дополнительный параметр асимметрии α (фактически домножая симметричную профильную функцию на асимметризирующий множитель: $P_{asym} = P \times \left(1 - \alpha \frac{x \times |x|}{\tan \theta}\right)$), либо уточняя отдельно полуширины (и, возможно, параметры формы) для правой и левой частей максимума – используя т.н. разделенные (Split) функции.

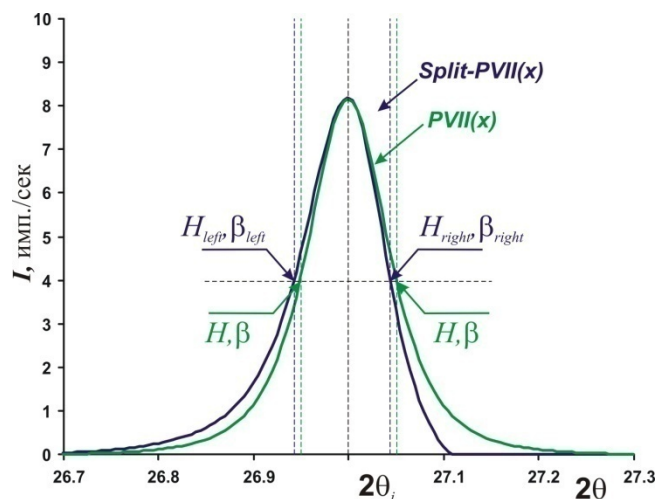


Рис. 3.5. Асимметрия рефлекса.

При работе с полихроматическим излучением (например, $K\alpha_1/K\alpha_2$ дублет) в уточнение автоматически вводятся дополнительные функции, описывающие

дополнительные максимумы (Рис. 3.6). При этом для индивидуального рефлекса параметры профильных функций (полуширина, форма) для $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ совпадают с высокой точностью и в уточнении приравняются друг к другу, дифракционные углы связаны простым соотношением - например, для медного анода, $\frac{\sin \theta_{\alpha_1}}{\sin \theta_{\alpha_2}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1.5406}{1.5443} = 0.9976$, а интенсивность максимума $K\alpha_2$ равна примерно половине интенсивности максимума $K\alpha_1$ (0.498 для Cu – излучения). Стоит отметить, что положением рефлекса считается величина $2\theta_1$ для излучения $K\alpha_1$. Возможность работы с дуохроматическим излучением существует в подавляющем большинстве программных пакетов для профильного анализа.

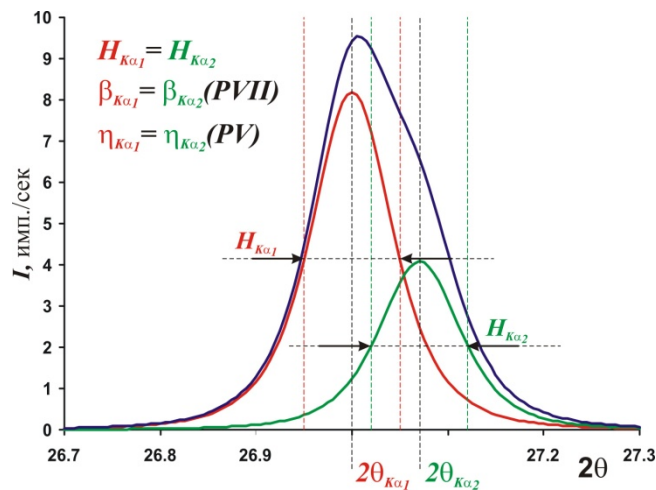


Рис. 3.6. Форма рефлекса для дуохроматического излучения.

Для описания фона обычно используют полиномиальную функцию θ (или $\tan \theta$) заданного порядка (-1 – 15). В зависимости от типа программного пакета полином может являться полиномом Чебышева, обычной степенной функцией и т.п. Варьируемыми переменными являются коэффициенты полинома. В некоторых программных пакетах (напр., WinXRD) функция фона не уточняется – фон вычитается вручную перед проведением профильного анализа.

3.3. Нелинейный МНК. Результаты профильного анализа. Критерии качества.

Т.к. вариационная задача (3.2) (и ее запись в дискретной форме, 3.5) является нелинейной:

$$\begin{aligned}
 I_{calc}^1(B, I_i, H_i, 2\theta_i, \dots) &= I_{exp}^1 \\
 I_{calc}^2(B, I_i, H_i, 2\theta_i, \dots) &= I_{exp}^2 \\
 &\dots \\
 I_{calc}^N(B, I_i, H_i, 2\theta_i, \dots) &= I_{exp}^N
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

то оптимизацию обычно проводят методом нелинейного МНК, включающего линейризацию задачи разложением ряд Тейлора до первого порядка:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial I_{calc}^1(B)}{\partial B} \Delta B + \frac{\partial I_{calc}^1(k)}{\partial k} \Delta I_i + \dots &= I_{exp}^1 - I_{calc}^1(B, I_i, \dots) \\
 \frac{\partial I_{calc}^2(B)}{\partial B} \Delta B + \frac{\partial I_{calc}^2(k)}{\partial k} \Delta I_i + \dots &= I_{exp}^2 - I_{calc}^2(B, I_i, \dots) \\
 \dots & \\
 \frac{\partial I_{calc}^N(B)}{\partial B} \Delta B + \frac{\partial I_{calc}^N(k)}{\partial k} \Delta I_i + \dots &= I_{exp}^N - I_{calc}^N(B, I_i, \dots)
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

и решение задачи линейного МНК с проведением ряда последовательных итераций. Т.к. диагоналируемая матрица имеет размерность $M \times M$, где M – число уточняемых переменных, то профильный анализ является требовательным к вычислительным ресурсам процессом. С другой стороны, сходимость итерационного процесса нарушают возникающие корреляции – появление линейной зависимости между столбцами матрицы коэффициентов в левой части уравнения (3.6). В связи с этим для сложных случаев необходимо последовательно увеличивать вариационное пространство – работая с малыми участками дифрактограммы и т.п. В ряде программных пакетов кроме метода нелинейного МНК для решения вариационной задачи используются другие методы нелинейной оптимизации (например, метод максимальной энтропии).

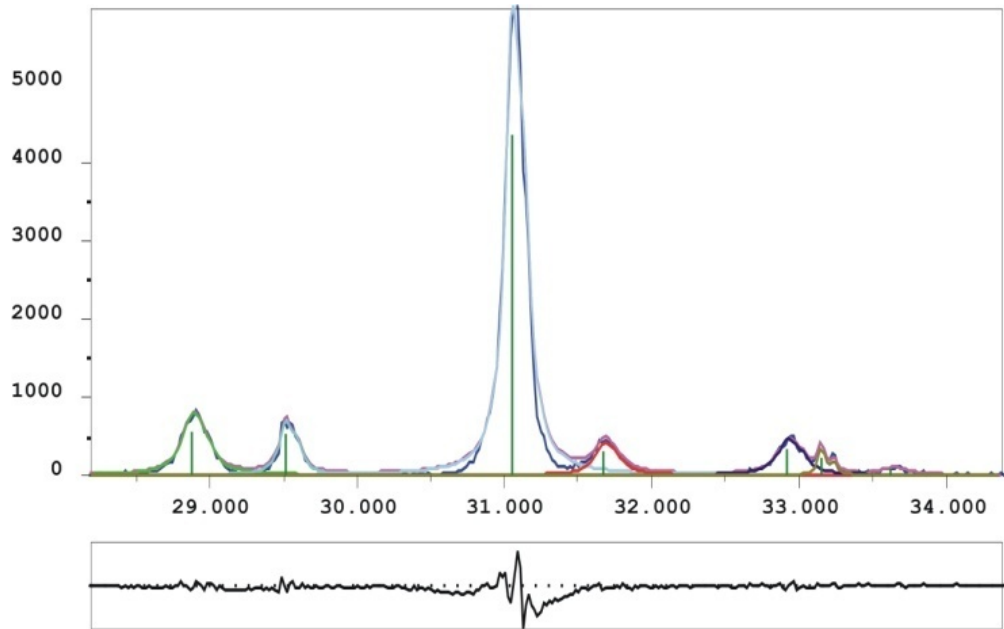


Рис. 3.7. Результат профильного анализа.

Для оценки качества решения вариационной задачи (т.н. уточнения) применяют критерии качества – факторы недовольности R и wR , а также параметр χ^2 :

$$R = 100\% \times \frac{\sum_j |I_{\text{эксн}} - I_{\text{теор}}|}{\sum_j I_{\text{эксн}}} \quad (3.7)$$

$$wR = 100\% \times \left[\frac{\sum_j w(I_{\text{эксн}} - I_{\text{теор}})^2}{\sum_j (I_{\text{эксн}})^2} \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

$$wR = 100\% \times \left[\frac{\sum_j w(I_{\text{эксн}} - I_{\text{теор}})^2}{\sum_j (I_{\text{эксн}})^2} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

Обычными величинами критериев качества для корректно проведенного профильного анализа являются $R < 5\%$, $1 < \chi^2 < 2$.

Полученные в ходе уточнения значения варьируемых переменных можно экспортировать в текстовый файл для последующей обработки.

3.4. Контрольные вопросы к Лекции 3.

1. В чем заключается сущность профильного анализа?
2. Какие подходы применяются для проведения профильного анализа?
3. Какие профильные функции используются в профильном анализе и в чем заключаются их различия?
4. Каковы критерии правильности проведения профильного анализа?
5. В чем заключаются основные трудности при описании профиля?

Лекция 4. Качественный рентгенофазовый анализ.

4.1. Понятие о качественном фазовом анализе.

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) необходим для детектирования присутствия в смеси тех или иных соединений (фаз), без определения их количественного содержания. Теоретические основы качественного рентгенофазового анализа можно кратко изложить в виде следующих утверждений:

1) Каждое кристаллическое соединение обладает некоторой уникальной структурой, характеризующейся симметрией (т.н. группой симметрии – пространственной группой), метрикой элементарной ячейки (величинами параметров a, b, c и углов элементарной ячейки α, β, γ) и распределением атомов в ячейке.

2) Поскольку вид порошковой дифрактограммы индивидуального соединения зависит от метрики элементарной ячейки (положения дифракционных максимумов - рефлексов) и распределения атомов в ячейке (интенсивности рефлексов), то каждое соединение характеризуется собственной, уникальной дифрактограммой.

3) При регистрации дифрактограммы смесей соединений результат представляет собой наложение дифрактограмм индивидуальных соединений, причем положение рефлексов, относящихся к отдельным фазам, не меняется, а относительная интенсивность зависит от содержания фаз в смеси.

4) Сравнивая положения и интенсивности рефлексов на экспериментальной дифрактограмме с дифрактограммами индивидуальных соединений, можно определить наличие или отсутствие того или иного соединения в смеси.

Из изложенных выше утверждений непосредственно вытекает порядок проведения качественного рентгенофазового анализа, а именно:

1) Определение положения и интенсивности рефлексов на экспериментальной дифрактограмме (см. Лекцию №3).

2) Сравнение полученного массива рефлексов с дифракционными стандартами – рентгенограммами индивидуальных соединений.

3) Определение присутствующих в смеси соединений.

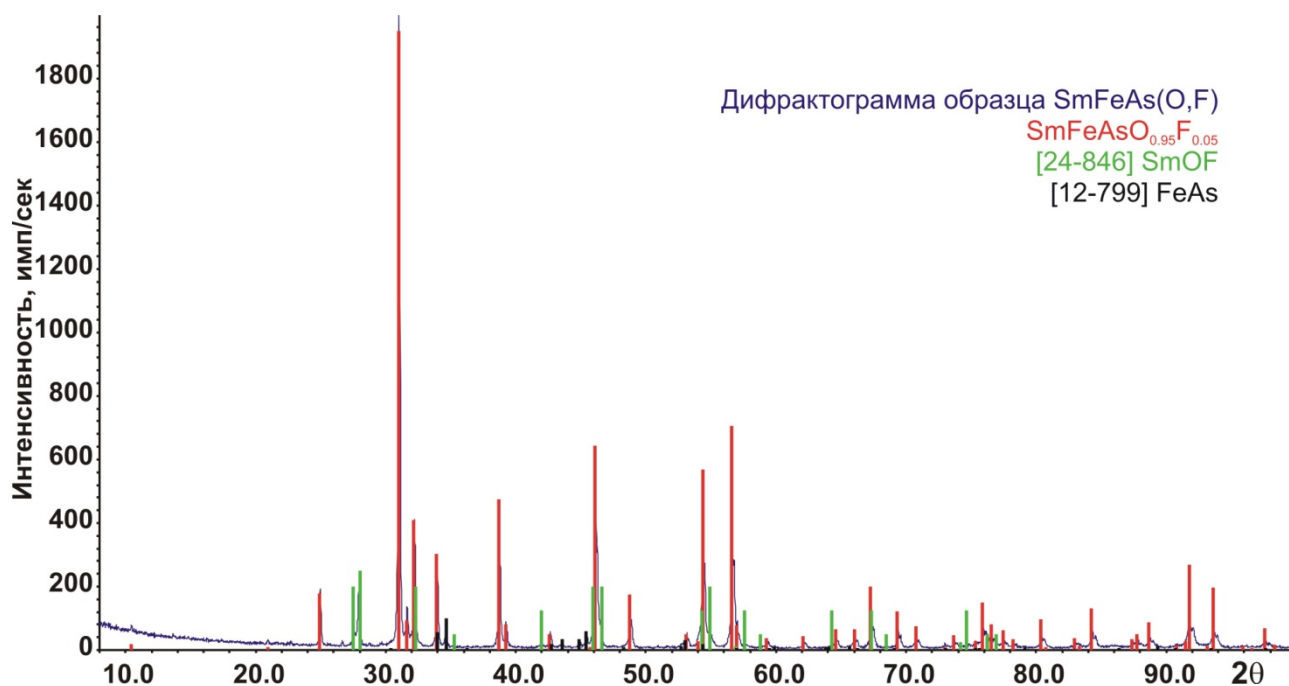


Рис. 4.1. Результаты качественного рентгенофазового анализа образца ВТСП SmFeAs(O,F).

На Рис. 4.1 графически показаны результаты качественного фазового анализа для образца ВТСП SmFeAs(O,F).

Процесс качественного рентгенофазового анализа в значительной степени облегчается существованием международной базы данных (БД) дифракционных стандартов (выпускается компанией ICDD – International Center for Diffraction Data) – базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File – 2). Наличие информации о дифрактограммах соединений в электронном виде позволяет в той или иной степени автоматизировать процесс качественного фазового анализа.

4.2. База данных ICDD PDF-2.

В базе данных ICDD PDF-2, как уже было сказано выше, хранится информация о дифрактограммах индивидуальных соединений. Поскольку подобные данные могут незначительно отличаться для образцов, полученных разными способами, типов дифракционных инструментов и методов пробоподготовки, обычно для одного и того же соединения в БД присутствует несколько учетных записей (т.н. карточек). В каждой карточке обязательно присутствуют следующие данные:

1) Номер карточки (состоит из трех групп цифр – «ящик», «том», «страница» - например **00-046-1045**; до 2003 года номер состоял из двух групп цифр – «том» и «страница», см., например, Рис. 4.1).

2) Формула соединения (для старых карточек – иногда приближенная) – например, ***SiO₂***.

3) Систематическое название – например, ***Silicon Dioxide***.

4) Авторы карточки (и/или ссылка на статью).

5) Список рефлексов: межплоскостное расстояние d – относительная интенсивность I (от 0 до 100 или от 0 до 999) – индексы Миллера h,k,l (если дифрактограмма проиндексирована).

Также, в зависимости от качества карточки, в ней могут быть представлены:

6) Тривиальное название - например, ***Silica***.

7) Название минерала (если возможно и/или актуально) – например, ***Quartz***.

8) Кристаллографическая информация: пространственная группа, параметры элементарной ячейки, Z - число формульных единиц в ячейке, кристаллографическая плотность ***D_x***, показатель качества индирования дифрактограммы ***F₃₀***.

9) Экспериментальная плотность ***D_m***.

10) Цвет соединения.

11) Корундовое число I/I_{cor} (используется для количественного фазового анализа).

12) Комментарий авторов (метод синтеза, пробоподготовка, температура и давление в момент регистрации дифрактограммы, результаты химического анализа и т.п.).

Составители PDF-2, основываясь на полноте данных, источнике и т.п., присваивают каждой карточке т.н. «параметр качества»:

***** или **S – Star** - наилучшее качество

I – Indexed – среднее качество

O – Obsolete – сомнительные данные

B – Blank (пустое поле качества) – данные скорее неверны

D – Deleted – удаленные карточки

C – Calculated – дифрактограмма рассчитана по данным о кристаллической структуре соединения.

При качественном фазовом анализе следует рассматривать, в основном, карточки качества ***** и **C**, иногда (если для данной фазы нет других стандартов) – **I**.

База данных может быть подключена как к внешнему поисковому (Search/Match) ПО, так и поисковому движку разработки ICDD – т. н. DDView.

4.3. Проведение качественного рентгенофазового анализа.

После определения положения и интенсивности рефлексов на экспериментальной дифрактограмме приступают к поиску соответствий в базе данных PDF-2. Поиск соответствий может проводиться рядом методов:

- 1) Автоматизированный поиск (по всему массиву рефлексов).
- 2) Поиск фаз по наиболее сильным рефлексам (метод Ханавальта).
- 3) Поиск фаз по рефлексам на малых углах (метод Финка).

В ходе автоматизированного поиска анализируется соответствие набора рефлексов из карточек дифракционных стандартов набору экспериментальных рефлексов. В большинстве программных пакетов для автоматизированного поиска можно указать ряд параметров, влияющих на получаемые результаты, как-то:

1) Окно совпадения (обычно в единицах 2θ) – для большинства задач составляет $0.05 - 0.1^\circ 2\theta$. Рефлекс стандарта считается совпавшим с экспериментальным в том случае, если их положения находятся в рамках одного окна совпадения.

2) Минимальное число рефлексов из карточки стандарта, которое должно совпасть с экспериментальными.

3) Минимальная относительная интенсивность рефлекса (данная опция позволяет не учитывать малые рефлексы дифракционных стандартов и/или эксперимента в ходе автоматизированного поиска).

4) Максимальное число рефлексов стандарта, отсутствующих (т.е. не совпавших с экспериментальными) на дифрактограмме.

и тому подобные переменные. Результаты поиска сортируются по т.н. критерию совпадения (Figure of Merit, FOM), показывающему качество совпадения экспериментальной и стандартной дифрактограмм. Обычно максимальное значение FOM соответствует максимальному совпадению.

Метод поиска по сильным рефлексам (метод Ханавальта) заключается в сравнении положения наиболее интенсивных (например, с относительной интенсивностью $> 70\%$) рефлексов стандарта с заданным пользователем значением дифракционного угла или межплоскостного расстояния (точнее, диапазоном углов/расстояний). Полученные результаты программа сортирует по номеру карточки стандарта.

Метод поиска по рефлексам на малых углах (метод Финка) основан на том факте, что при малых значениях дифракционных углов (больших межплоскостных расстояниях) абсолютное число рефлексов значительно меньше, чем на больших углах. Это позволяет проводить быстрый поиск и идентификацию фаз по пикам с наибольшими

межплоскостным расстояниями. В настоящее время этот способ (в отличие от первых двух) применяется весьма редко.

Для получения более надежных результатов поиска указанные методы комбинируют с другими ограничениями (фактически, дополнительными SQL запросами к БД). Одним из основных типов ограничений является указание элементного состава пробы. Элементный состав можно указать как наиболее строго (т.е. предположения присутствия всех указанных элементов и только их), так и с некоторой вариативностью (за счет изменения логических выражений). Так, например, запрос (Mg AND Al AND O) ONLY ограничит набор фаз только сложными оксидами магния и алюминия, а запрос Mg OR Al OR O приведет к получению набора, в который входят все соединения магния, все соединения алюминия и все соединения кислорода.

Также можно проводить поиск (вводить ограничения) на название соединения, его природу (например, сплавы или органические соединения), качество дифракционных стандартов и т.п.

Структура реляционных баз данных (на каждый SQL запрос формируется, фактически, новая таблица) позволяет практически неограниченно добавлять те или иные ограничения на поиск фаз.

Можно рекомендовать следующую последовательность действий:

- 1) Введение ограничений на элементный состав пробы.
- 2) Автоматизированный поиск
- 3) Поиск микропримесей методом Ханавальта.

Решение о присутствии той или иной фазы в смеси принимают на основании следующих критериев:

- На дифрактограмме должны присутствовать (полностью разрешенными или в виде частично разрешенных рефлексов) **все(!)** рефлексы дифракционного стандарта. Если на экспериментальной дифрактограмме есть только часть рефлексов – вероятнее всего, эта фаза в смеси отсутствует.
- Соотношение интенсивностей рефлексов может меняться из-за текстурирования образца, но если рефлекс, интенсивность которого в карточке стандарта составляет 1-2% отн., становится наиболее интенсивным – присутствие фазы в смеси вызывает сомнения.

Очевидно, что элементный состав образца и элементный состав определенной в ходе качественного анализа фазы должны коррелировать.

Результаты качественного РФА обычно записываются в виде набора фаз с указанием номеров карточек соответствующих дифракционных стандартов.

4.4. Контрольные вопросы к Лекции 4.

1. Какие задачи позволяет решить качественный рентгенофазовый анализ?
2. Какие шаги необходимо совершить для успешного выполнения качественного рентгенофазового анализа?
3. Какую информацию дают базы данных?
4. Расскажите об алгоритмах поиска неизвестных фаз по дифракционным данным.

Лекция 5. Основы структурного анализа.

5.1. Основы структурного анализа.

В лекциях 1, 2 показано, что набор углов 2θ , при которых возможно появление дифракционных максимумов определяется параметрами элементарной ячейки. Амплитуда рефлекса определяется рассеянием излучения на электронной плотности:

$$A_{hkl} \sim A_0 \int \rho(\mathbf{r}) e^{2i\pi(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)\mathbf{r}} d\mathbf{r} \sim A_0 F_{hkl},$$

где введено понятие структурной амплитуды F_{hkl} . В приближении сферически симметричных атомов выражение для структурной амплитуды запишется в виде $F_{hkl} = \sum_j f_j(d_{hkl}^*) e^{2i\pi(ha^* + kb^* + lc^*)(x_j a + y_j b + z_j c)}$, где $f_j(d_{hkl}^*)$ – рассеивающий фактор j -го атома (табличная функция), x_j, y_j, z_j – координаты j -го атома (в базисе векторов элементарной ячейки). Суммирование ведется по всем атомам в элементарной ячейке. Интенсивность рефлекса $I_{hkl} \sim |A_{hkl}|^2 \sim I_0 |F_{hkl}|^2$ определяется, таким образом, тем, какие и где атомы располагаются в элементарной ячейке. Знание параметров элементарной ячейки, координат и типов атомов в ней позволяет смоделировать рентгенограмму того или иного соединения, то есть построить теоретическую дифрактограмму, которую можно сравнивать с экспериментальными данными.

Существуют методы, которые позволяют решать и прямую задачу – по совокупности дифракционных данных восстанавливать кристаллические структуры соединений. Накопленную совокупность кристаллографических данных сообщество ученых объединяет в базы, в которых можно отыскать данные об известных на сегодняшний момент структурах. Общепринятым на данный момент является формат данных *cif* (crystallographic information file), в котором описаны структурные данные о той или иной структуре (симметрия, параметры элементарной ячейки, координаты атомов), информация об условиях эксперимента и ссылка на публикацию.

5.2. Контрольные вопросы к Лекции 5.

1. Что такое теоретическая рентгенограмма?
2. Какие структурные параметры влияют на интенсивность рефлексов?
3. Расскажите о кристаллографическом формате cif.

Лекция 6. Количественный рентгенофазовый анализ.

Количественный рентгенофазовый анализ, как следует из названия, необходим для определения количественного содержания соединений в смеси. Очевидно, что проведение корректного количественного РФА возможно только после исчерпывающего с точки зрения отнесения рефлексов качественного анализа. С другой стороны, использование метода нестандартного количественного РФА позволяет, в ряде случаев, точнее идентифицировать микропримеси, что дает возможность использовать данные количественного РФА при решении задач качественного анализа.

6.1. Зависимость интенсивности рефлексов фазы от ее содержания в многофазной смеси.

При взаимодействии пучка рентгеновского излучения с поликристаллическим многофазным образцом (Рис. 6.1) протекает целый ряд процессов, среди которых можно выделить два основных – поглощение рентгеновского пучка в образце и его дифракция на упорядоченных участках вещества.

Если рассматривать прохождение монохроматического первичного пучка вдоль оси l через набор кристаллитов i с длиной сечения l_i , коэффициентами поглощения μ_i и сечениями рассеяния в заданном направлении (например, в направлении соответствующем некоторому рефлексу одной из фаз многофазной смеси) σ_i и считать экстинкцию (увеличение интенсивности первичного пучка за счет дифрагированного) нулевой, то первое из уравнений Гамильтона-Дарвина (см. Лекцию 1) интегрируется явно:

$$I_p(l) = I_p^0 e^{-\sum_i \mu_i l_i}, l = \sum_i l_i \quad (6.1)$$

а второе записывается следующим образом:

$$dI_s = \sigma(l)I(l) - \mu_l I_s = \sigma(l)I_p^0 e^{-\sum_i \mu_i l_i} - \mu_l I_s, l = \sum_i l_i \quad (6.2)$$

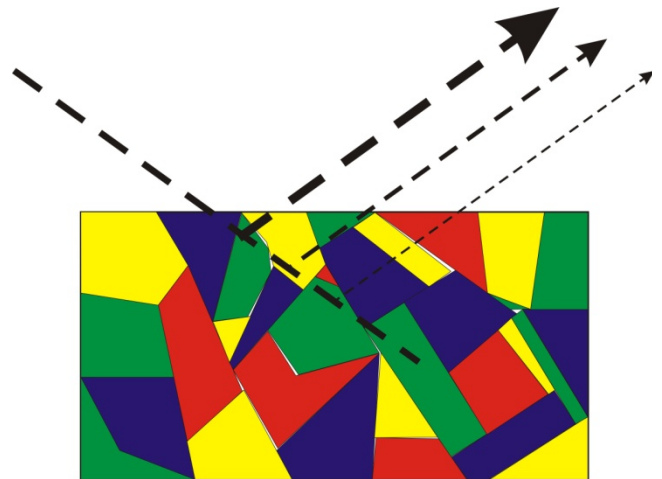


Рис. 6.1. Взаимодействие рентгеновского излучения с поликристаллическим образцом.

Для определения интенсивности вторичного пучка, необходимо, т.о., знать порядок расположения кристаллитов отдельных фаз вдоль оси l , что, очевидно, невозможно для большинства задач. Однако считая корректным введение т.н. «среднего» коэффициента поглощения (задающегося условием $\mu_i l_i = \bar{\mu} l \left(l = \sum_i l_i \right) \forall l$ можно упростить выражение

6.2. Введение среднего коэффициента поглощения смеси не приводит к значительным погрешностям только в том случае, если $\mu_j \bar{r}_j \ll 1 \forall j$ (\bar{r}_j - средний размер кристаллитов фазы j). При нарушении указанного условия случайный процесс поглощения первичного и вторичного пучков сменяется Марковским – это приводит к явлению микроабсорбции, искажающему результаты количественного фазового анализа.

Зависимость сечения рассеяния от координаты можно представить простой функцией типа $\sigma_i = \begin{cases} \sigma_k, i = k \\ 0, i \neq k \end{cases}$ (формирование рефлекса происходит только для кристаллитов заданной фазы k), и в этом случае уравнение 6.2 также может быть проинтегрировано (в предположении бесконечного образца и симметричной геометрии – длины пробегов первичного и вторичного пучков совпадают):

$$I_S = \sigma_k \times \frac{\sum_i l_k}{\sum_i l_i} \times \frac{\sin \theta}{2\bar{\mu}} \times I_P^0 \quad (6.3)$$

В данном случае для интегрирования была введена новая переменная – координата z по оси нормали к поверхности образца – $l = \frac{z}{\sin \theta}$. При близкой к изотропной форме частиц отношение сумм длин пробегов в фазе k к общей сумме длин пробегом можно сопоставить с объемной долей фазы k в образце:

$$\frac{\sum_i l_k}{\sum_i l_i} = \frac{\sum_i V_k}{\sum_i V_i} = v_k \quad (6.4)$$

Очевидно, что в этом случае и средний коэффициент поглощения рассчитывается как $\bar{\mu} = \sum_i v_i \mu_i$. Учитывая, что интенсивность рефлекса для чистой фазы k равна:

$$I_S^0 = \sigma_k \times \frac{\sin \theta}{2\mu_k} \times I_P^0 \quad (6.5)$$

можно вывести зависимость интенсивности рефлекса фазы k от ее содержания в смеси фаз:

$$I_S = I_S^0 \times v_k \times \frac{\mu_k}{\bar{\mu}} \quad (6.6)$$

Отсюда можно рассчитать массовую долю w фазы в смеси, исходя из интенсивностей рефлексов чистой фазы и коэффициентов поглощения и плотностей других фаз (т. н. формула Клюга; приведена для смеси двух фаз – a и b):

$$w_a = \frac{\frac{I_a}{I_a^0} \times \frac{\mu_b}{\rho_b}}{\frac{\mu_a}{\rho_a} - \frac{I_a}{I_a^0} \left(\frac{\mu_a}{\rho_a} - \frac{\mu_b}{\rho_b} \right)} \quad (6.7)$$

Использование этой формулы в практических целях неудобно. Обычно при проведении количественного фазового анализа «классическими» методами (о полнопрофильных методах – т.н. бесстандартном количественном рентгенофазовом анализе см. раздел 6.2 и Лекцию 7) используют либо метод добавок (закрывающийся в построении зависимости интенсивности рефлекса фазы от количества такой же фазы, добавленной к исходной смеси) либо метод внутреннего стандарта – построение зависимости отношений интенсивностей рефлексов фаза/внутренний стандарт при разных количествах внутреннего стандарта.

Оригинальным развитием подхода является применение метода внешнего стандарта – т.н. корундовых чисел. Корундовое число (Reference Intensity Ratio) равно отношению интенсивностей наиболее сильных рефлексов фазы и корунда в их смеси с массовыми долями 50%:

$$RIR_k = \frac{I_k^{\max}}{I_{Al_2O_3}^{\max}} \Big|_{w_k=50\%} \quad (6.8)$$

Тогда массовые доли кристаллических фаз в смеси могут быть рассчитаны по простому уравнению:

$$w_k = \frac{I_k^{\max} / RIR_k}{\sum_i I_i^{\max} / RIR_i} \quad (6.9)$$

В этом методе, в отличие от методов добавок и внутреннего стандарта, невозможно рассчитать содержание аморфных фаз. Обычно величины RIR приводятся в базе данных ICDD PDF-2 (Лекция 4).

6.2. Бесстандартный количественный РФА.

Упомянутый выше метод бесстандартного количественного РФА является в настоящее время своеобразным «стандартом» в области исследования сложных объектов. Бесстандартный количественный РФА основан на моделировании экспериментальной дифрактограммы с целью получения наилучшего приближения «теория-эксперимент». Входящими экспериментальными данными в этом случае служит набор зарегистрированных интенсивностей I в зависимости от величины дифракционного угла 2θ . Общее выражение для угловой зависимости интенсивности в теоретической модели представлено ниже:

$$I_{теор}(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

Как видно из вышеприведенной формулы, интенсивность в каждой точке складывается из некоторой фоновой интенсивности $B(2\theta)$ и интенсивностей, относящихся к рефлексам (обозначаемых индексами Миллера h,k,l) одной или нескольких фаз (в приведенной формуле – одной фазы). Интенсивность каждого конкретного рефлекса связана с кристаллической структурой соответствующей ему фазы (через величины квадратов модулей структурных амплитуд $|F_{hkl}|^2$), фактором повторяемости p_{hkl} (зависит от симметрии соединения) и текстурным фактором T_{hkl} , описывающим упорядочение кристаллитов данной фазы в образце. Рефлекс на дифрактограмме обычно имеет вид размазанной дельта-функции, обычно моделируемой т.н. профильными функциями $P_{hkl}(2\theta_{hkl}-2\theta)$. В качестве таких функций используются функции Лоренца и Гаусса, или «смешанные» функции (типа псевдо-Войт или Пирсон VII).

Влияние геометрии эксперимента обычно учитывается в смешанном члене LPG (Lorentz – factor + Polarization + Geometry), фиксированном для данного типа дифракционного инструмента/геометрии съемки.

Общий множитель k (в случае нескольких фаз – набор таких множителей $\{k_i\}$, по одному для каждой фазы i) служит для учета влияния интенсивности первичного пучка на аналитический сигнал. При наличии в смеси нескольких фаз из величин этих множителей можно определить массовые доли w_i фаз в смеси по формуле:

$$w_i = \frac{Z_i M_i V_i \times k_i}{\sum_i Z_i M_i V_i \times k_i}$$

где Z_i – число формульных единиц в ячейке для фазы i , M_i – относительная молекулярная масса формульной единицы для фазы i , V_i – объем элементарной ячейки для фазы i .

Из приведенной выше формулы очевидно, что **содержание кристаллических фаз в смеси** при использовании метода бесстандартного рентгенофазового анализа **всегда нормировано на 100%**. Для анализа содержания аморфной фазы следует использовать другие методы.

Минимизация отклонения «теория-эксперимент» проводится путем варьирования набора переменных (общих и индивидуальных для каждой фазы). К таким переменным относятся:

1. k_i , параметры фона
2. Параметры элементарной ячейки + профильные параметры
3. Текстура
4. Структурные параметры

Фон обычно описывают неким гладким полиномом степени n от величины дифракционного угла 2θ . Набор из $n+1$ коэффициентов и задает кривую фона.

Параметры элементарной ячейки фазы $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ задают положение соответствующих рефлексов, а профильные параметры – форму этих рефлексов. К профильным параметрам обычно относят коэффициенты W, V, U , описывающие зависимость полуширины рефлекса FWHM от величины дифракционного угла ($FWHM = \sqrt{W + U \tan \theta + V \tan^2 \theta}$). Для «смешанных» функций типа псевдо-Войт и Пирсон VII также существуют параметры «формы» (**Shape**) рефлекса: параметр Войта η (изменяется в пределах 0 – 1) и показатель степени Пирсона β (изменяется в пределах 1 - ~10).

Для описания текстуры в бесстандартном количественном РФА обычно применяют одноосную модель Марча-Долласа, в которой интенсивность рефлекса зависит от отклонения соответствующего дифракционного вектора d_{hkl} от некоторой оси текстурирования (также задаваемой индексами Миллера). Степень текстурирования задается безразмерным параметром τ , изменяющимся в пределах 0 - $+\infty$. Если $\tau = 1$ – образец нетекстурирован, $0 < \tau < 1$ соответствует случаю пластинчатых кристаллов, $\tau > 1$ – случаю игольчатых кристаллов. Для большинства образцов τ находится в пределах 0.3 – 3. Порядок выбора оси текстурирования описан в п. 5.6.

Варьирование структурных параметров обычно требуется только в случае образования твердых растворов, и выходит за рамки рутинного количественного РФА.

Качество проведенной минимизации отклонения (т.н. качество уточнения) оценивают по нескольким параметрам, в частности:

- Общему виду разностной дифрактограммы (зависимости $I_{\text{эксп}}(2\theta) - I_{\text{теор}}(2\theta)$). При высоком качестве уточнения максимумы на разностной дифрактограмме отсутствуют или незначительны по абсолютной величине.

- Профильному фактору недостоверности (профильному **R**-фактору), рассчитываемому по формуле:

$$R_p = 100\% \times \frac{\sum_j |I_{\text{эксп}} - I_{\text{теор}}|}{\sum_j I_{\text{эксп}}}$$

Обычные значения фактора недостоверности при качественном уточнения составляют 3-7%. **При работе с дифрактометром X'TRA, из-за низких абсолютных значений фоновой интенсивности, нормальными являются значения 10-15%.**

- Величине χ^2 , зависящей как от суммарной разности между теоретической и экспериментальной дифрактограммами, так и от количества уточняемых параметров/числа рефлексов на дифрактограмме. **Оптимальное значение χ^2 равно 1, при значениях 1 – 3 уточнение можно считать нормальным.** Если величина χ^2 меньше 1, то это указывает на низкую величину соотношения «сигнал/шум» в дифракционном эксперименте (требуется более длительная регистрация).

Оценку качества уточнения проводят, основывая на нескольких из упомянутых критериев, однако вид разностной дифрактограммы является наиболее корректным из них.

Очевидно, что проведение количественного рентгенофазового анализа нестандартным методом требует наличия специального программного обеспечения, позволяющего автоматизировать большую часть операций.

6.3. Контрольные вопросы к Лекции 6.

1. Перечислите основные методы проведения количественного рентгенофазового анализа и укажите основные различия между ними.
2. В чем заключаются недостатки и преимущества стандартных и нестандартного методов?
3. В чем заключается сущность явления микроабсорбции?
4. Расскажите о методе количественного фазового анализа с использованием корундовых чисел.
5. Какие параметры и в каком порядке необходимо уточнять при проведении нестандартного анализа?

Лекция 7. Метод Ритвельда.

7.1. Метод Ритвельда.

Метод Ритвельда (по имени автора – Хьюго Ритвельда) и его варианты являются на сегодняшний день самыми мощными инструментами для исследования структуры вещества с использованием порошковой рентгеновской дифракции. Связано это с тем, что применение метода Ритвельда дает возможность строго учесть и/или уточнить большинство факторов, влияющих на дифрактограмму.

Метод Ритвельда основан на моделировании экспериментальной дифрактограммы с целью получения наилучшего приближения «теория-эксперимент». Входящими экспериментальными данными в этом случае служит набор зарегистрированных интенсивностей I в зависимости от величины дифракционного угла 2θ . Общее выражение для угловой зависимости интенсивности в теоретической модели представлено ниже:

$$I_{теор}(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

Как видно из вышеприведенной формулы, интенсивность в каждой точке складывается из некоторой фоновой интенсивности $B(2\theta)$ и интенсивностей, относящихся к рефлексам (обозначаемых индексами Миллера h,k,l) одной или нескольких фаз (в приведенной формуле – одной фазы). Интенсивность каждого конкретного рефлекса связана с кристаллической структурой соответствующей ему фазы (через величины квадратов модулей структурных амплитуд $|F_{hkl}|^2$), фактором повторяемости p_{hkl} (зависит от симметрии соединения) и текстурным фактором T_{hkl} , описывающим упорядочение кристаллитов данной фазы в образце (см. Лекцию 8). Профильные функции, используемые в методе Ритвельда, совпадают с таковыми, рассмотренными в Лекции 3.

Влияние геометрии эксперимента обычно учитывается в смешанном члене LPG (Lorentz – factor + Polarization + Geometry), фиксированном для данного типа дифракционного инструмента/геометрии съемки.

Общий множитель k (в случае нескольких фаз – набор таких множителей $\{k_i\}$, по одному для каждой фазы i) служит для учета влияния интенсивности первичного пучка на аналитический сигнал. При наличии в смеси нескольких фаз из величин этих множителей можно определить массовые доли w_i фаз в смеси по формуле:

$$w_i = \frac{Z_i M_i V_i \times k_i}{\sum_i Z_i M_i V_i \times k_i} \quad (7.1)$$

где Z_i – число формульных единиц в ячейке для фазы i , M_i – относительная молекулярная масса формульной единицы для фазы i , V_i – объем элементарной ячейки для фазы i .

Из приведенной выше формулы очевидно, что **содержание кристаллических фаз в смеси** при использовании метода бесстандартного рентгенофазового анализа **всегда нормировано на 100%**. Для анализа содержания аморфной фазы следует использовать другие методы.

Минимизация отклонения «теория-эксперимент» проводится путем варьирования набора переменных (общих и индивидуальных для каждой фазы). К таким переменным относятся:

1. k_i , параметры фона
2. Параметры элементарной ячейки/сдвиг нуля
3. Профильные параметры
4. Текстура
5. Структурные параметры

Решением вариационной задачи является набор переменных, доставляющий минимум функционалу отклонения (весовая схема $w_k = \frac{1}{I_{\text{exp}}^k}$)

$$\min \Phi = \sum_{k=1}^{k=N} w_k (I_{\text{exp}}^k - I_{\text{theor}}^k)^2 \quad (7.2)$$

Легко просматриваются значительные математические аналогии между методом Ритвельда и профильным анализом. Методы совпадают с точки зрения «идеологии» создания вариационной задачи и отличаются пространством варьируемых переменных. Если в ходе профильного анализа интенсивности всех рефлексов и их положения варьируются независимо, то в методе Ритвельда они задаются параметрами элементарной ячейки/сдвигом нуля и структурными параметрами каждой из фаз/коэффициентом пропорциональности, соответственно. Промежуточными, по сравнению с профильным анализом и методом Ритвельда, являются методы Паули (варьирование параметров элементарной ячейки + независимое варьирование интенсивностей) и ЛеБея (интенсивности уточняются по определенной итерационной процедуре).

При уточнении по методу Ритвельда фон, как и в случае профильного анализа, обычно описывают неким гладким полиномом заданной степени. Достаточность степени полинома задается условием как минимум трехкратного отношения всех коэффициентов полинома к погрешностям в их вычислении при том условии, что увеличение степени нарушает указанное соотношение.

Параметры элементарной ячейки фазы $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ задают положение соответствующих рефлексов, а профильные параметры – форму этих рефлексов. В отличие от профильного анализа, в методе Ритвельда функциональная зависимость для $H(2\theta)$ задается и уточняется **всегда** – либо в виде зависимости Кальотти $H = \sqrt{W + V \tan \theta + U \tan^2 \theta}$ для функции Пирсона или гауссовской составляющей функции псевдо-Войта, либо в виде зависимости $H_L = \frac{LX}{\cos \theta} + LY \tan \theta$ для лоренцевской составляющей. Стоит отметить, что при использовании функции псевдо-Войта параметр Войта η в явном виде обычно не уточняется, а задается в виде функции от величин U, V, W, LX, LY . Для функции Пирсона показатель степени β уточняют как зависящий от дифракционного угла по формуле типа Кальотти.

Для описания текстуры в нестандартном количественном РФА обычно применяют одноосную модель Марча-Долласа, в которой интенсивность рефлекса зависит от отклонения соответствующего дифракционного вектора d_{hkl} от некоторой оси текстурирования (также задаваемой индексами Миллера). Степень текстурирования задается безразмерным параметром τ , изменяющимся в пределах $0 - +\infty$. Если $\tau = 1$ – образец нетекстурирован, $0 < \tau < 1$ соответствует случаю пластинчатых кристаллов, $\tau > 1$ – случаю игольчатых кристаллов. Для большинства образцов τ находится в пределах $0.3 - 3$. Более подробно работа с текстурированными образцами рассмотрена в Лекции 8.

При уточнении кристаллической структуры возможно варьирование всех структурных параметров: координат атомов, параметров атомного смещения в виде тензоров заданного ранга и т.п. Обычно при обработке порошкового эксперимента ограничиваются уточнением атомных координат и параметров атомного смещения в изотропном приближении.

В связи с возможностью возникновения корреляций и общей нестабильностью процесса нелинейного МНК (см. Лекцию 3) переменные в вариационное пространство включают в следующем порядке:

- 1) k_i , параметры фона.
- 2) Параметры элементарной ячейки, сдвиг нуля.
- 3) Профильные параметры.
- 4) Текстура.
- 5) Координаты тяжелых атомов.
- 6) Координаты легких атомов + параметры атомного смещения тяжелых атомов.
- 7) Параметры атомного смещения легких атомов.

В отличие от монокристалльного эксперимента одновременное уточнение заселенности атомной позиции и параметра атомного смещения по порошковым данным всегда приводит к возникновению корреляции, близкой к единичной.

Качество проведенной минимизации отклонения (т.н. качество уточнения) оценивают по нескольким параметрам, в частности:

- Общему виду разностной дифрактограммы (зависимости $I_{\text{экс}}(2\theta) - I_{\text{теор}}(2\theta)$). При высоком качестве уточнения максимумы на разностной дифрактограмме отсутствуют или незначительны по абсолютной величине.

- Профильному (3.7) и взвешенному профильному (3.8) факторам недоверности

Обычные значения фактора недоверности при качественном уточнения составляют 3-7%. При работе с дифрактометром X'TRA, из-за низких абсолютных значений фоновой интенсивности, нормальными являются значения 10-15%.

- Величине χ^2 (3.8). Оптимальное значение χ^2 равно 1, при значениях 1 – 3 уточнение можно считать нормальным. Если величина χ^2 меньше 1, то это указывает на низкую величину соотношения «сигнал/шум» в дифракционном эксперименте (требуется более длительная регистрация).

- Оценку качества уточнения кристаллической структуры проводят с использованием т.н. Бреговского фактора недоверности

$$R_I = 100\% \times \frac{\sum_{h,k,l} |I_{\text{exp}}^{hkl} - I_{\text{calc}}^{hkl}|}{\sum_{h,k,l} I_{\text{exp}}^{hkl}} \quad (7.3)$$

Оценку качества уточнения проводят, основывая на нескольких из упомянутых критериев, однако вид разностной дифрактограммы является наиболее корректным из них.

На Рис. 7.1 приведены теоретическая, экспериментальная и разностная дифрактограммы для уточнения структуры ВТСП SmFeAs(O,F) по трехфазной смеси (уточнение в программе Jana2000).

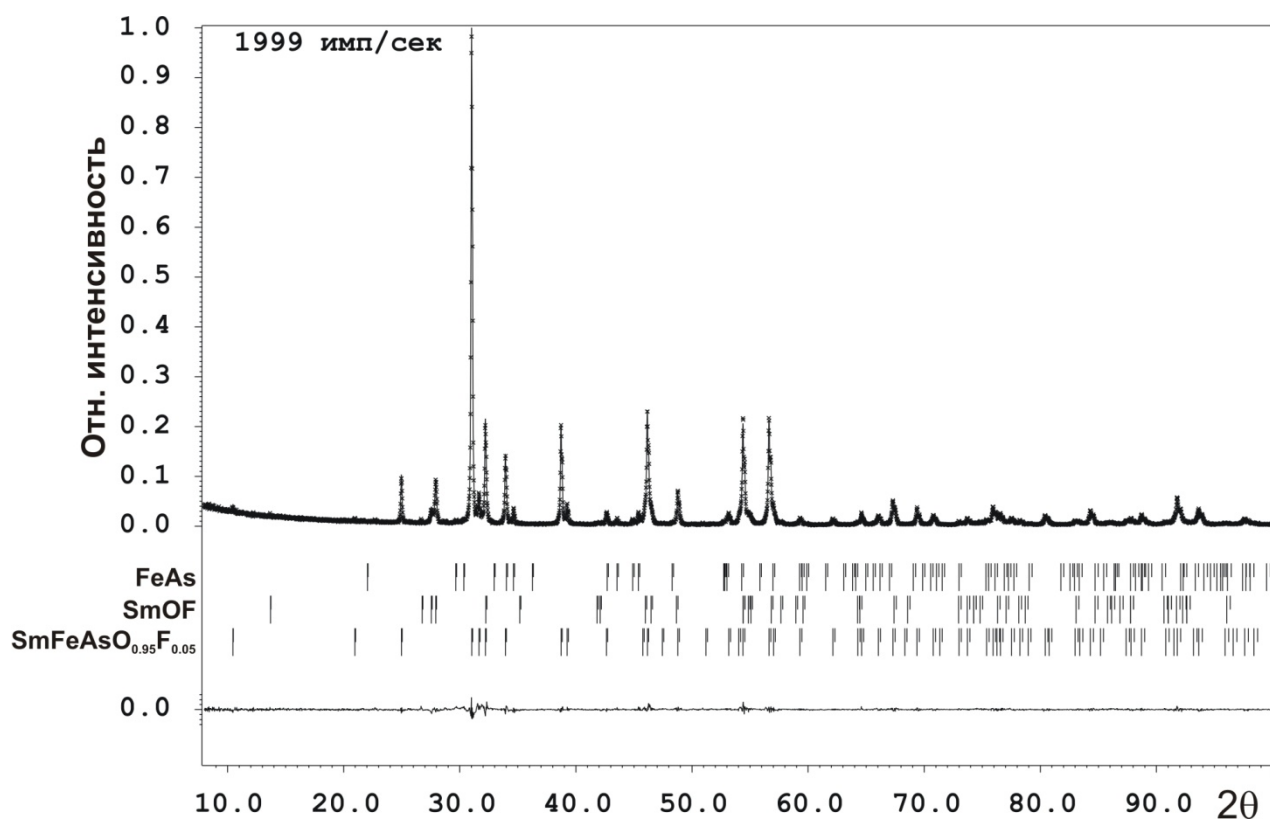


Рис. 7.1 Уточнение кристаллической структуры $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$.

Результаты уточнения (для информации) приведены в Табл. 7.1

Таблица 7.1. Параметры порошкового эксперимента для PCA $\text{SmFeAs}(\text{O}_{0.95}\text{F}_{0.05})$.

Состав	SmFeAs(O _{0.95} F _{0.05})	
Пространственная группа	P4/nmm (№ 129)	
a, Å	3.93401(4)	
c, Å	8.4852(2)	
V, Å ³	131.32	
Z	2	
ρ _{calc}	7.550 g/cm ³	
T	22 °C	
Излучение	CuKα ₁₊₂	
Диапазон 2θ	8.0° ÷ 100.0°	
Метод уточнения	метод Ритвельда	
Программный комплекс	JANA2000	
Общее количество точек	4601	
Общее число уточняемых параметров	36	
Число наблюдаемых рефлексов (I _{obs} >3σ(I _{obs}))	55	
Число уточняемых структурных параметров	7	
R _P , R _{WP} , χ ²	7.3%, 10.6%, 0.60	
R _I	1.3%	
Примесные фазы		
Фаза	SmOF	FeAs
w, % масс	9.55(9)	8.81(14)
R _I	2.8%	2.4%

Приведенные результаты показывают, что результаты уточнения кристаллической структуры могут быть весьма надежны ($R_I = 1.3\%$) даже при наличии примесных фаз.

7.2. Контрольные вопросы к Лекции 7.

1. В чем сущность метода Ритвельда?
2. Какие параметры уточняются при проведении анализа методом Ритвельда и за что они отвечают?
3. Каковы критерии правильности проведенного уточнения?
4. Для каких целей применяют метод Ритвельда?

Лекция 8. Влияние микроструктуры на дифракционные данные.

Текстура и уширения рефлексов.

8.1. Текстурирование образцов.

Одним из основных предположений, принимаемых при теоретическом рассмотрении процесса дифракции на поликристаллических образцах (порошках) является предположение о случайной ориентации кристаллитов в пробе. В этом случае обратные

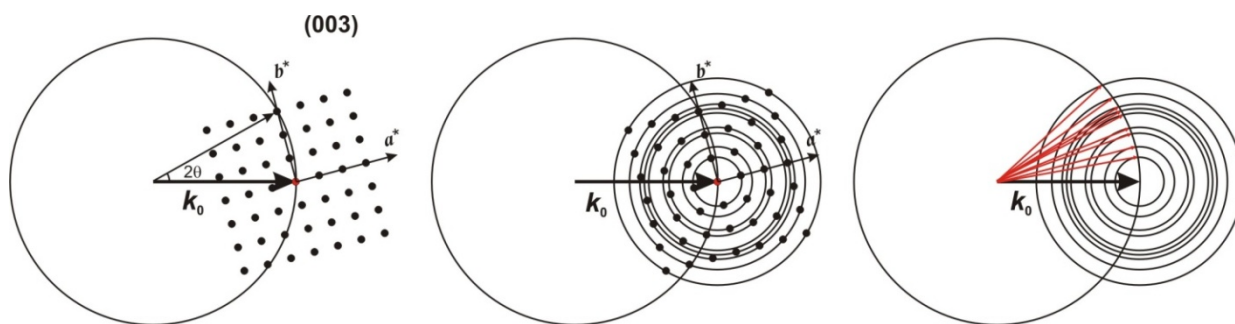


Рис. 8.1 Формирование дифрактограммы поликристаллического образца.

решетки кристаллитов также ориентированы относительно направления первичного пучка случайным образом, и каждый из рефлексов описывает в обратном пространстве сферу с равномерным распределением вероятности (плотности вероятности) присутствия рефлекса на ее поверхности (Рис. 8.1).

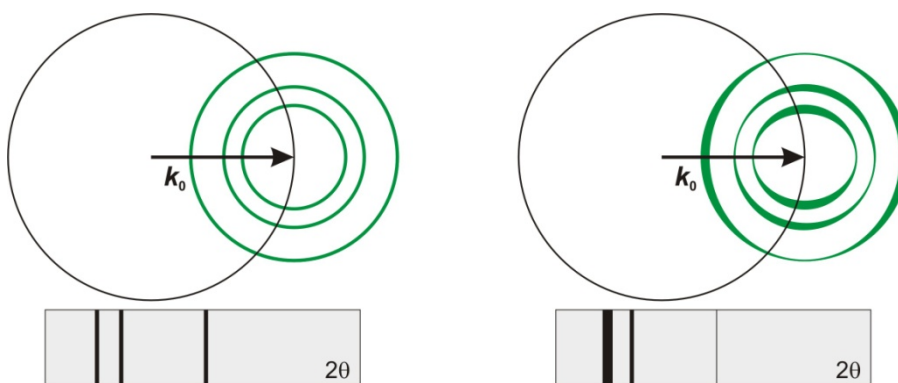


Рис. 8.2. Изменение интенсивностей рефлексов при текстурировании. Толщина сфер соответствует вероятности нахождения рефлекса на этих участках.

Если же предположение о случайной ориентации кристаллитов в образце нарушается, то распределение рефлексов по поверхности таких сфер становится неизотропным. Из-за этого при регистрации дифрактограммы некоторые рефлексы будут усиливаться, а некоторые – ослабляться по сравнению с дифрактограммой неупорядоченной пробы (Рис. 8.2). Очевидно, что изменение интенсивностей рефлексов будет зависеть как от типа и степени упорядочения кристаллитов, так и от взаимной ориентации образца и первичного пучка (ср. с Рис. 8.2).

При рассмотрении простейших моделей упорядочения полезно выделить два крайних случая: упорядочение кристаллитов – пластинок и кристаллитов – иголок (Рис. 8.3). Если считать выделенное кристаллографическое направление (нормаль к плоскости пластинок и ось иголок, соответственно) т.н. **осью текстурирования**, то для дифрактограмм, зарегистрированных в геометрии «на отражение» можно сформулировать следующие качественные закономерности:

- 1) Для «пластинок» рефлексы с векторами обратной решетки, параллельными оси текстурирования усиливаются, с перпендикулярными – ослабляются.
- 2) Для «иголок» ситуация меняется на противоположную.

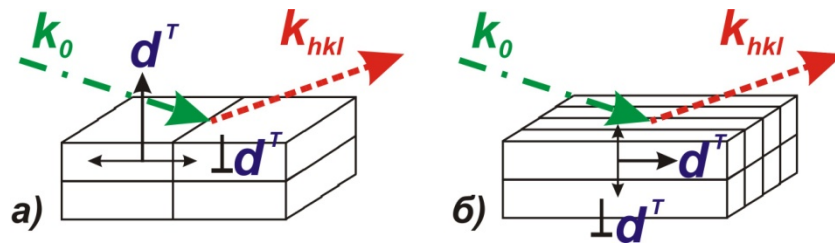


Рис. 8.3. Упорядочение «пластинок» (а) и «иголок» (б).

На Рис. 8.4 приведен пример дифрактограмм хлорида натрия (NaCl) – для неупорядоченного образца и для образца, текстурированного вдоль направления $[111]$ (физически это соответствует упорядочению кристаллитов-«пластинок» - октаэдров и искаженных октаэдров). Усиление рефлексов (111) и (222) , параллельных оси текстурирования хорошо заметно.

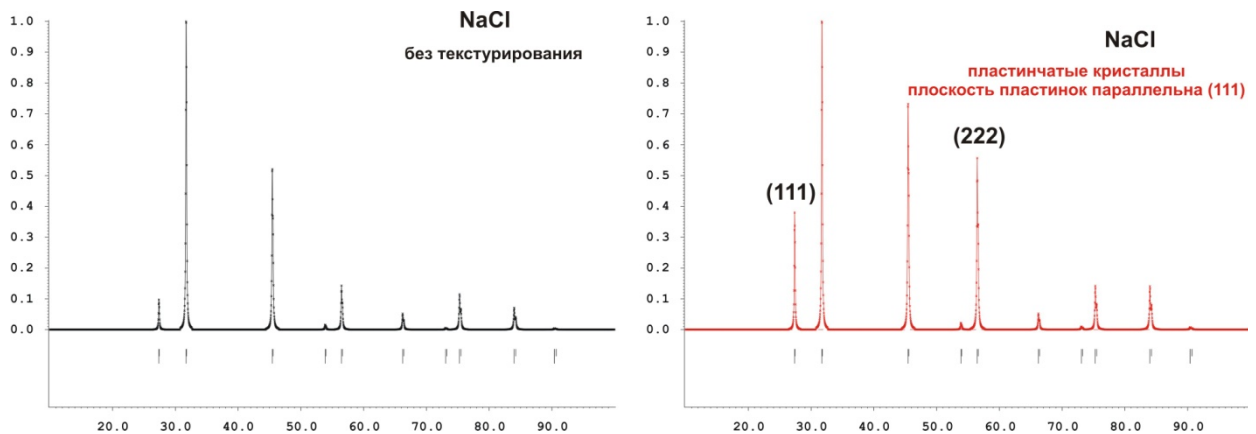


Рис. 8.4. Дифрактограммы неупорядоченного и текстурированного образцов NaCl.

Очевидно, что текстурирование может приводить к ошибкам и в качественном фазовом анализе (например, при очень сильном текстурировании будут видны рефлексы только одной кристаллографической зоны) и в ходе проведения уточнений по методу Ритвельда. В последнем случае влияние текстуры учитывают введением в выражение для теоретической дифрактограммы т.н. текстурного множителя T_{hkl} .

$$I_{теор}(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

Для определения функциональной зависимости $T(hkl)$ применяют те или иные математические модели; наиболее распространены т.н. одноосные модели, рассматривающие упорядочение «иголок» и «пластинок» вдоль единственной выделенной оси.

В случае одноосного текстурирования наиболее сильное влияние текстура будет оказывать на рефлексы, параллельные и перпендикулярные оси текстурирования. Т.о., можно предположить существование зависимости $T_{hkl}(\phi_{hkl})$, где ϕ_{hkl} – угол между рефлексов (hkl) и осью текстурирования. Поскольку зависимость будет также изменяться при варьировании степени упорядочения (неизвестной экспериментатору), в нее вводят варьируемые в ходе полнопрофильного уточнения переменные. Одним из наиболее часто употребляемых моделей одноосного текстурирования (фактически, зависимости $T_{hkl}(\phi_{hkl})$) является т.н. модель Марча-Долласа (τ - варьируемая переменная):

$$T_{hkl} = \left(\tau^2 \cos^2 \phi + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi \right)^{-3/2} \quad 8.1$$

Легко видеть, что при $\tau = 1$ модель соответствует неупорядоченному образцу ($T_{hkl} = 1 \forall h, k, l$), при $\tau > 1$ реализуется случай «иголок» (усиливаются рефлексы с $\phi_{hkl} = 90^\circ$, ослабляются рефлексы с $\phi_{hkl} = 0^\circ$), а при $\tau < 1$ – случай пластинок.

Уточнение текстуры требует правильного выбора оси текстурирования. Для ее определения существует ряд эмпирических правил:

- 1) Для слоистых структур – нормаль к слоям (например, [001] для графита).
- 2) Для хорошо закристаллизованных образцов – нормаль к естественным граням кристаллов (например, [111] для NaCl).
- 3) Для структур, характеризующихся пространственными группами с выделенной осью симметрии – указанная ось симметрии ([010] для моноклинной сингонии, [001] для тетрагональной и гексагональной сингоний).
- 4) При большой разности в длинах ребер ячейки кристаллы быстрее растут (и формируют, соответственно, «иголки» или «пластинки») вдоль меньших ребер элементарной ячейки.
- 5) При неверном выборе оси текстурирования качество уточнения повышается незначительно, а $\tau = 1 \pm 3\sigma$. В этом случае можно использовать метод «проб и ошибок».

Более строго упорядочение кристаллитов в образце описывается т.н. функцией распределения ориентировок (Orientation Distribution Function, ODF), являющуюся плотностью вероятности ориентации кристаллита в соответствии с тремя эйлеровскими углами. Т.о., ODF является функцией трех переменных, что затрудняет ее визуализацию. Определение ODF требует регистрации полюсных фигур – зависимости интенсивности того или иного рефлекса данной фазы в образце от ориентации образца относительно первичного пучка. Подобные полюсные фигуры (зависящие от двух углов – угла вращения φ и угла наклона χ , обычно изображаются в полярных координатах) регистрируют с использованием специальной двукружной гониометрической приставки. Типичный вид полюсных фигур показан на Рис. 8.5.

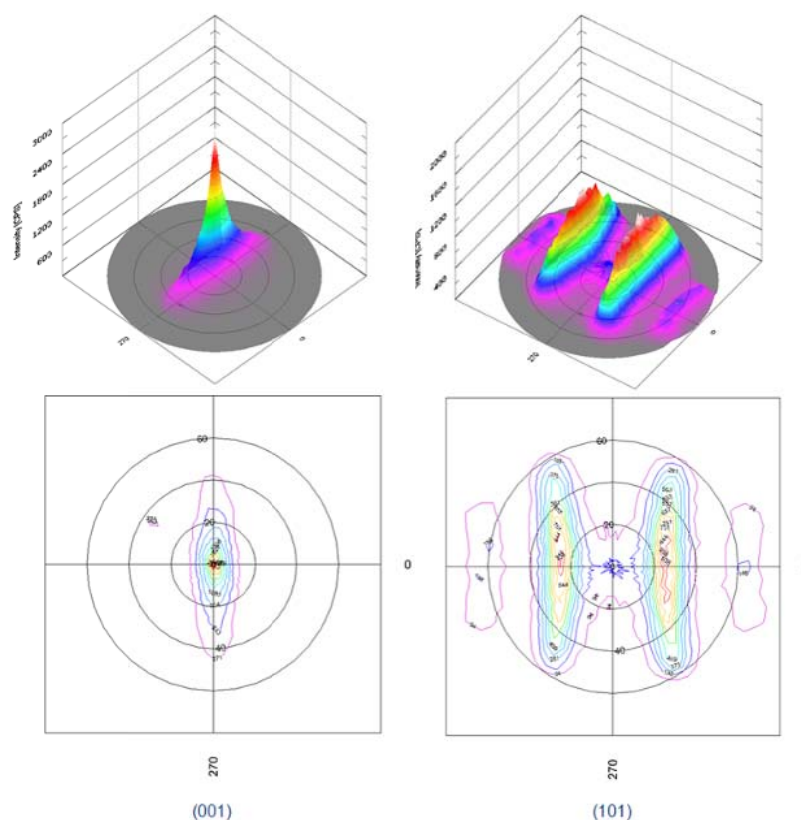


Рис. 8.5. Полюсные фигуры для рефлексов [001] и [101] титанового сплава ВТ-01 (Данные предоставлены НСМН БелГУ).

Т.к. упорядочение кристаллитов в образцах возникает при любом виде неізотропного воздействия (градиент обобщенных сил – температуры, химического потенциала, напряженности электромагнитного поля, упругих сил и т.п.), то для уменьшения нежелательного текстурирования следует избегать подобных воздействий (например, прессования) на порошковую пробу. Уменьшить текстурирование также

позволяет тщательное истирание порошков и разведение пробы аморфным веществом (крахмалом, получение суспензий в эпоксидной смоле и т.п.).

8.2. Влияние микроструктуры образца.

Уширение рефлексов на рентгенограмме возникает вследствие двух эффектов: наличия микронапряжений и размерного эффекта.

При анализе размеров частиц, определяемых из данных дифракции, вводят понятие ОКР (Области Когерентного Рассеяния). ОКР – упорядоченный участок вещества, на котором возможно когерентное рассеяние волнового пакета рентгеновского излучения. Длина когерентности для $\text{CuK}_\alpha \sim 1$ мкм, поэтому ОКР $> 1 - 2$ мкм можно считать бесконечно большими. ОКР зависит не только от размера частиц, но и от наличия протяженных дефектов, таких как дислокация. Таким образом, «дифракционный» размер частиц обычно меньше «микроскопического».

В самом простом случае уширение рефлексов зависит только от размерных эффектов. Первая стадия анализа – профильный анализ (см. Лекцию 3) с извлечением величин полуширин рефлексов. Отметим, что физическим смыслом обладает лишь интегральная ширина H (отношение интегральной интенсивности пика I_{int} к абсолютной интенсивности пика I_{abs}).

Следующий необходимый шаг – учет инструментального уширения H_{inst} , определяемое по стандартному хорошо закристаллизованному образцу (обычно LaB_6). Далее рассчитывают исправленное значение $H_{\text{corr}} = H - H_{\text{inst}}$. Для оценки ОКР используют формулу Шеррера $H_{\text{corr}} = \frac{K\lambda}{r \cos \theta}$, где введены обозначения K – константа Шеррера, определяющая проекцию объемной ОКР на плоскость, перпендикулярную распространению рентгеновского излучения (величина, обычно близкая к единице), λ – длина волны рентгеновского излучения CuK_α , θ – брэгговский угол, величина H_{corr} – уширение, связанное с природой образца, выраженное в радианах. Использование формулы Шеррера позволяет провести оценку размеров ОКР даже по одному рефлексу.

Схема уширения рефлексов в связи с микронапряжениями представлена на Рис. 8.1.

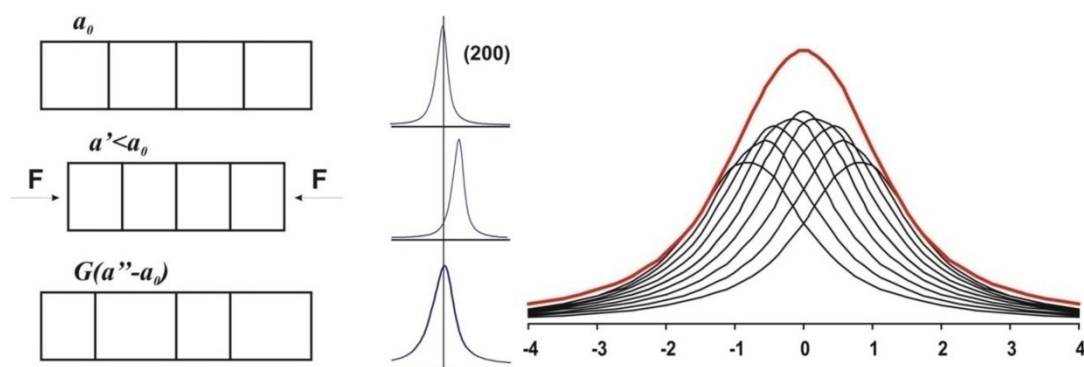


Рис. 8.1. Возникновение уширения рефлекса вследствие микронапряжений.

Макронапряжения – систематическое изменение параметров элементарных ячеек – приводит к сдвигу рефлексов в ту или иную сторону. В случае же микронапряжений, сжатия-растяжения происходят хаотически, что приводит к эффективному уширению рефлексов. Уширение, связанное с наличием микронапряжений рассчитывается по формуле $H_{\varepsilon} \sim \varepsilon \tan \theta$.

При возможности наличия как факторов размерности, так и напряжений, возможно разделение вкладов на основании различной угловой зависимости уширения:

$$H_{\text{ОКР}} \sim \frac{1}{r \cos \theta}, \text{ а } H_{\varepsilon} \sim \varepsilon \tan \theta.$$

Разделение вкладов проводится простой линеаризацией экспериментальной зависимости $H(q)$. Подобный подход называется метод Вильямсона-Холла.

Другой подход – проведение уточнения методом Ритвельда. Гауссовская (инструментальная) составляющая аппроксимируется функцией Кальотти $H^2(\theta) = W + V \times \text{tg}(\theta) + U \times \text{tg}^2(\theta)$, (см. Лекцию 7), а лоренцевская (связанная с образцом) составляющая – выражением $H_L \sim \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta$, где X отвечает за малость ОКР, а Y – за концентрацию микронапряжений. Достоинством подхода, который носит название метода фундаментальных параметров, является получение параметров микроструктуры одновременно со структурным уточнением и отсутствие необходимости наличия стандартного образца.

Хорошей иллюстрацией возможностей порошковой дифракции по отношению к определению микроструктуры материалов является Механоактивация термоэлектрика Bi_2Te_3 . Суть эксперимента заключалась в последовательном увеличении времени помола и регистрации дифрактограмм после каждой стадии. Полученные экспериментальные данные показаны на Рис. 8.2, а результат анализа методом фундаментальных параметров – на Рис. 8.3.

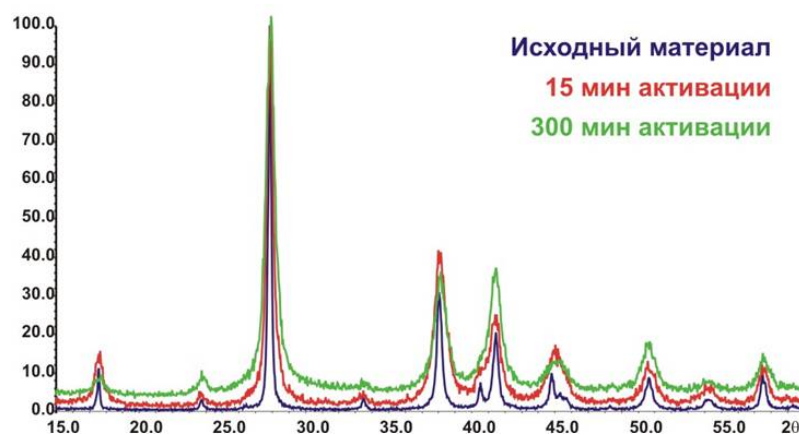


Рис. 8.2. Рентгенограммы Bi_2Te_3 после разного времени активации.

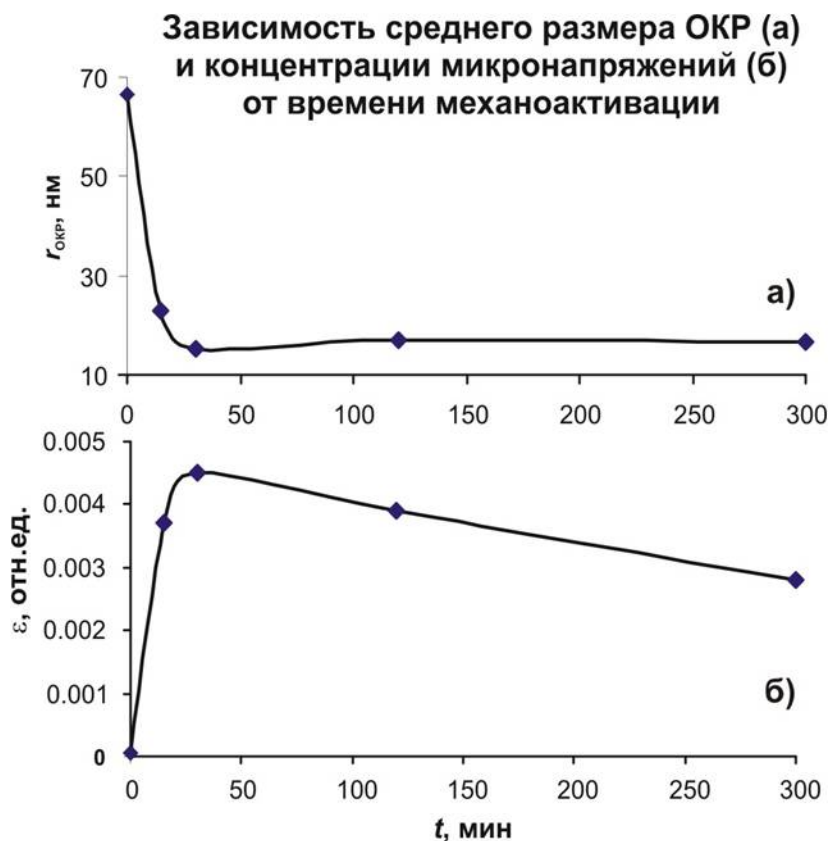


Рис. 8.3. Результаты анализа данных порошковой дифракции.

Полученные тенденции согласуются с физикой процесса – во время помола размер частиц сначала резко уменьшается, что соответствует измельчению основной массы образца, затем наступает равновесие между процессами сегрегации и дробления. Концентрация микронапряжений сначала резко растет, после чего наступает плавный спад.

Перечисленные методы далеко не исчерпывают арсенал порошковой дифрактометрии по отношению к анализу реальной структуры веществ. Отметим бурно развивающийся в современной науке полнопрофильный метод моделирования рентгенограмм (WPPM, Whole Powder Pattern Modelling), основанный на прямом расчете

рентгенограммы, исходя из микроструктурных параметров, без использования аналитических профильных функций.

8.3. Контрольные вопросы к Лекции 8.

1. В чем сущность явления текстурирования и как оно влияет на интенсивности рефлексов?
2. Каким образом учитываю текстуру в полнопрофильных методах?
3. Какую информацию можно извлечь из полюсных фигур? из функций распределения ориентировок?
4. Какие факторы влияют на уширение рефлексов на рентгенограмме?
5. Расскажите о методах расчета размеров ОКР и концентраций микронапряжений.

Лекция 9. Рентгеновская рефлектометрия.

9.1. Рентгеновская рефлектометрия.

Особняком от методов традиционной рентгеновской дифракции стоит метод рентгеновской рефлектометрии. В этом методе нет условия кристалличности исследуемого вещества, поэтому работа возможно и с аморфными материалами. В качестве объектов исследования для рефлектометрии подходящими являются различные тонкие пленки и гетероструктуры.

В рефлектометрическом эксперименте производят измерение интенсивности рентгеновского пучка, отраженного от образца на малых углах падения (типичные диапазон сканирования $0-5^\circ$ по θ). Отражение от поверхности и границ раздела происходит из-за разности в электронных плотностях соседних слоев, что соответствует разнице в показателях преломления сред. До некоторого критического угла θ_c происходит полное внешнее отражение, затем интенсивность начинает резко снижаться (см. Рис. 9.1). Знание критического угла позволяет определять плотность пленки, а характер спада интенсивности определяет шероховатость границ раздела. В случае, если образец представляет собой пленку на подложке или гетероструктуру в области после критического угла наблюдаются осцилляции из-за интерференции отраженных лучей от разных поверхностей. Период между осцилляциями позволяет определять толщину пленки или толщины составляющих в гетероструктуре.

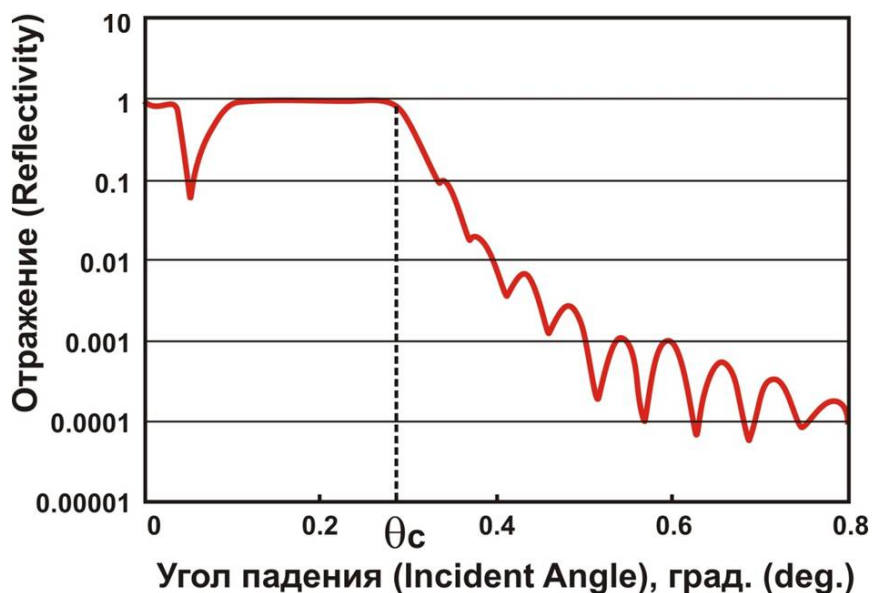


Рис. 9.1. Пример рефлектограммы.

Покажем, как связаны плотность пленки с показателем преломления и значением критического угла (Рис. 9.2).

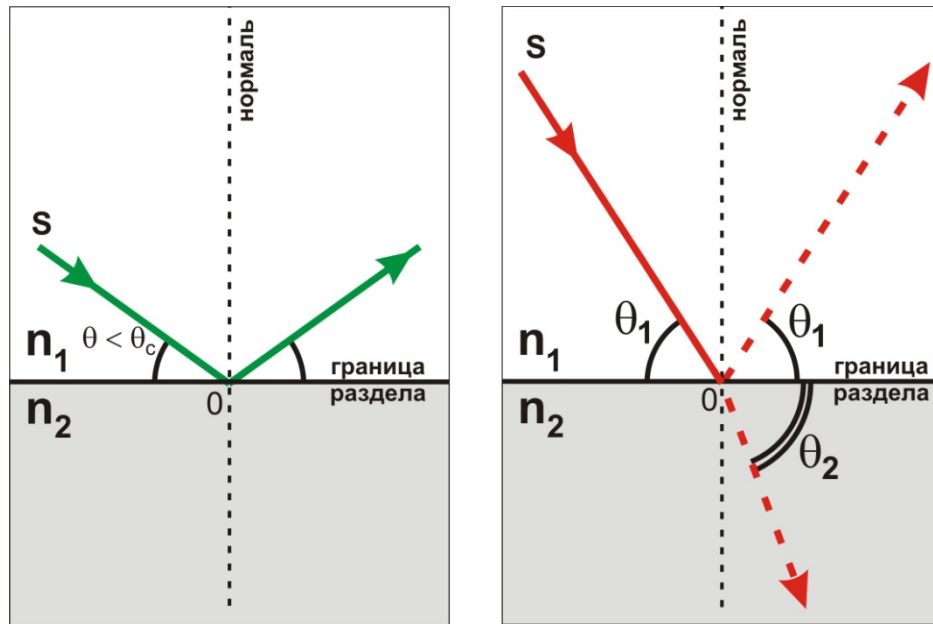


Рис. 9.2. К выводу взаимосвязи плотности и критического угла.

До критического угла происходит полное отражение, после критического угла – часть излучения отражается, часть проходит в глубь образца. Соотношение угла падения и угла рефракции определяется законом Снелла:

$$n_2 \cos(\theta_2) = n_1 \cos(\theta_1) \quad (9.1)$$

Условие на критический угол запишется в виде: $n_1 = 1$ (воздух, вакуум), $\cos(\theta_2) = 1$, $\theta_1 = \theta_c$. Тогда

$$n_2 = \cos(\theta_c) \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2} \quad (9.2)$$

В последнем переходе использовано условие малости угла θ_c .

Показатель преломления в общем случае является комплексной величиной:

$$n = 1 - \delta + i\beta = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} n_e \quad (9.3)$$

где n – показатель преломления, δ – рассеивание, β – абсорбция, λ – длина волны излучения, r_0 – боровский радиус, n_e – электронная плотность.

$$n_e = f \cdot n_a = (Z + f' + if'') \cdot n_a = (Z + f' + if'') \frac{N_a}{A} \rho \quad (9.4)$$

где f – атомный фактор рассеяния, f' – составляющая, отвечающая за рассеяние, f'' – составляющая, отвечающая за поглощение, n_a – концентрация атомов, Z – количество электронов атома, N_a – число Авогадро, A – атомная масса, ρ – плотность.

Сопоставляя уравнения (9.3) и (9.4), получаем взаимосвязь действительной и мнимой части показателя преломления с плотностью вещества.

$$\begin{cases} \delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \frac{N_a}{A} (Z + f') \rho \\ \beta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \frac{N_a}{A} f'' \rho \end{cases} \quad (9.5)$$

В выражения также входят величины атомных форм-факторов, то есть необходимо знание элементного состава.

Вдали от края поглощения можно принять $\beta = 0$, тогда

$$\frac{r_0 \lambda^2}{\pi} (Z + f') \frac{N_a}{A} \rho = \theta_c^2 \quad (9.6)$$

Зная элементный состав пленки, рассчитываем её плотность по соотношению $\rho \sim \theta_c^2$.

Рассмотрим теперь возникновение осцилляций на кривых рентгеновской рефлектометрии. Используя построение (см. Рис. 9.3), аналогичное тому, которое использовали в Лекции 1 при выводе уравнения Брэгга-Вульфа, напомним условие максимума на интерференционной картине:

$$2d \sin \theta = m \lambda \quad (9.7)$$

Углы θ и θ_m связаны законом Снелла:

$$n_2 \cos(\theta) = n_1 \cos(\theta_m) \quad (9.8)$$

Подставляя выражение для показателя преломления из (9.2) в уравнение (9.8) и используя малость углов θ , θ_m , θ_c , получаем

$$\theta^2 = \theta_m^2 - \theta_c^2 \quad (9.9)$$

Подставляя теперь (9.9) в (9.7) получаем условие возникновения максимума порядка m :

$$\theta_m^2 = \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2} + \theta_c^2 \quad (9.10)$$

Если θ_m и θ_{m+1} – углы, соответствующие двум соседним максимумам,

$$d = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{\theta_{m+1}^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2}} \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\theta_{m+1} - \theta_m} \quad (9.11)$$

Таким образом, измеряя разницу положений максимумов (период осцилляций), возможно прямое определение толщины пленки.

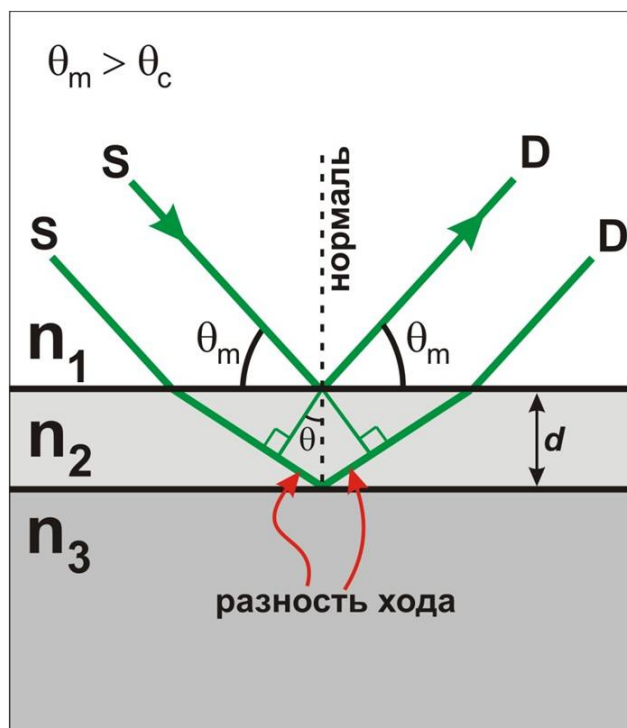


Рис. 3. Возникновение максимумов на кривых рефлектотрии (d – толщина пленки, λ – длина волны излучения, m – порядок интерференции, θ – угол распространения излучения в пленке, θ_m – угол падения излучения).

Ограничениями метода являются малая шероховатость границ раздела, толщина покрытий в диапазоне $\sim [1 - 200]$ nm, различия в электронной плотности слоев не менее $\sim 0.02\%$.

9.2. Вопросы к Лекции 9.

1. Что такое критический угол? Какую информацию о пленке он позволяет извлечь?
2. Каким образом из данных рентгеновской рефлектометрии возможно рассчитать толщину пленки?
3. Какую роль по отношению к исследованию методом рефлектометрии играет шероховатость образца?
4. Какие приближения необходимо использовать при выводе соотношения между толщиной пленки и периодом осцилляций?

Лекция 10. Особенности работы с тонкими пленками и приповерхностными слоями.

10.1. Особенности работы с тонкими пленками и приповерхностными слоями.

Все теоретические вопросы, рассмотренные в Лекциях 1-8 одинаково верны как при работе с объемными образцами, так и при работе с пленками. Однако в плане проведения экспериментальных методик, позволяющих регистрировать дифракционные данные с самых тонких приповерхностных слоев, имеются существенные отличия.

Работа с тонкими пленками и приповерхностными слоями выделяется в самостоятельный рентгеновский эксперимент, если толщина интересующей области меньше глубины проникновения рентгеновского излучения в исследуемое вещество или глубины выхода рентгеновского излучения из вещества. Величины глубин можно оценить по формуле $\sin\theta/2\mu$, где μ - линейный коэффициент поглощения (см. Лекцию 1), то есть зависят от материала и дифракционного угла. Таким образом, в традиционной геометрии Брэгга-Брентано, когда нормаль к образцу лежит в плоскости главной фокусирующей окружности, глубины проникновения и выхода растут с ростом дифракционного угла 2θ и превышают значение нескольких микрон. Если исследуемая пленка обладает меньшей толщиной, необходима постановка принципиально другого эксперимента, который бы позволил сохранять малую глубину проникновения/выхода на протяжении всего диапазона сканирования по 2θ .

В дифрактометрии тонких пленок разработаны методы, позволяющие эффективно работать именно с поверхностью. Попытка зафиксировать угол падения θ и производить сканирование только плечом детектора в геометрии Брэгга-Брентано приводит к нарушению условий фокусировки (см. Рис. 10.1). Важно отметить, что расфокусировка является функцией угла и проблема не решается простым изменением расстояния образец-источник или образец-детектор (так называемая, асимметричная геометрия).

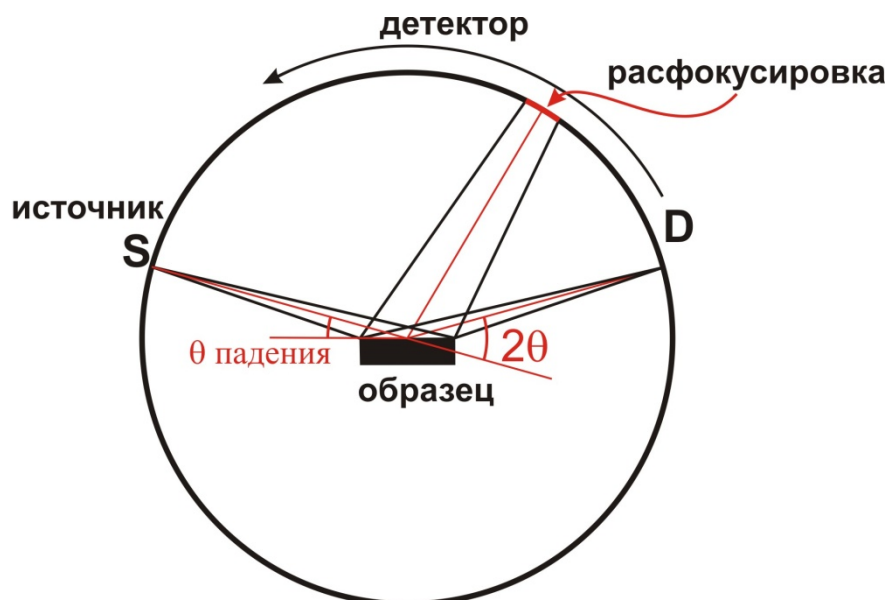


Рис. 10.1. Возникновение расфокусировки в геометрии Брэгга-Брентано

Этого недостатка лишена геометрия Гинье (Зеемана-Болина) на отражение. Схема геометрии представлена на Рис. 10.2. За счет того, что образец находится не в центре фокусирующей окружности, а касается ее, условия фокусировки соблюдаются для всех отражающих положений на окружности, не зависимо от положения источника. Для исследования тонких пленок угол падения θ фиксируют на малых значения порядка 6° . Недостатком такой геометрии является высокая асимметрия профиля рефлексов и приближение вогнутого образца, которой в реальности обычно обладает плоской формой.

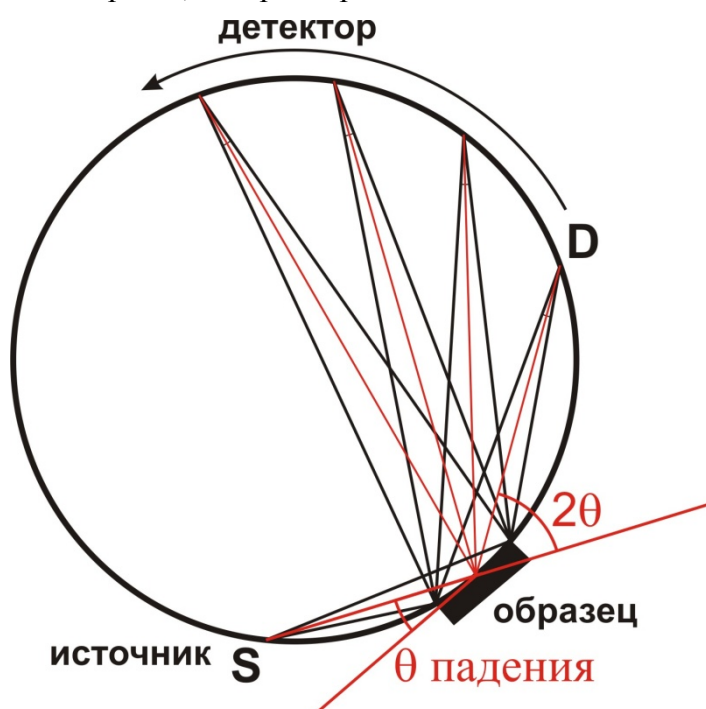


Рис. 10.2. Геометрия камеры Гинье на отражение.

Другим подходом, получившим в настоящее время повсеместное распространение, является переход от оптики расходящегося рентгеновского пучка к оптике параллельного

с использованием параболических зеркал Гегбеля. Для параллельного пучка не нужна фокусировка, поэтому возможно работать в геометрии скользящего падения или скользящего выхода (см. Рис. 10.3).

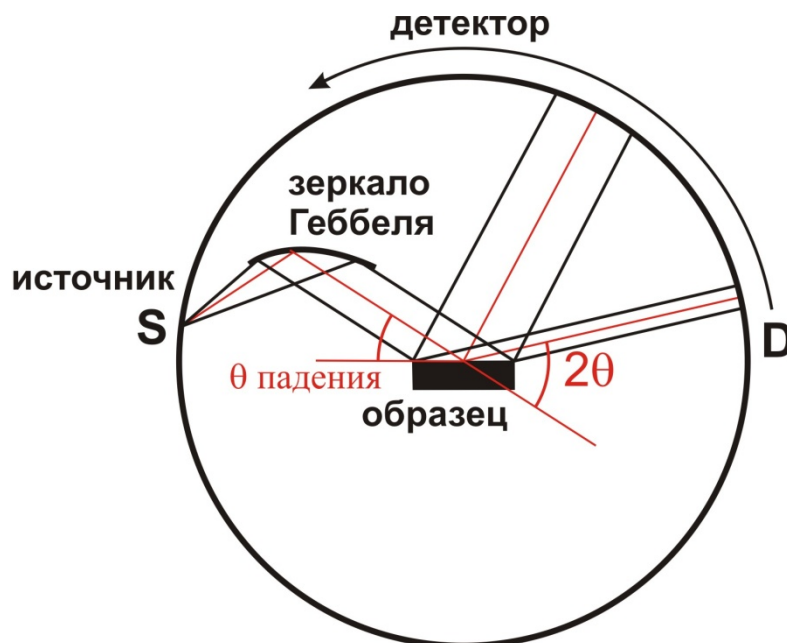


Рис. 10.3. Геометрия скользящего падения в оптике параллельного пучка.

За счет работы в скользящем режиме повышается оптический путь, проходимый излучением в поверхностных слоях, поэтому возможно получение дифракционных данных с пленок толщиной до $\sim 100 \text{ \AA}$.

10.2. Вопросы к Лекции 10.

1. В чем состоят особенности порошкового эксперимента при работе с тонкими пленками?
2. Чем отличаются геометрии съемки Зеемана-Болина от Брэгга-Брентано?
3. В чем состоят преимущества оптики параллельного пучка?
4. С какой целью в дифрактометрии тонких пленок используют геометрии скользящих падения и выхода?