



Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Спецкурс

Физические основы рентгеновского дифракционного анализа

Русаков Вячеслав Серафимович

Москва - 2023

Материалы к Главе IV.

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА

- §1. Классификация методов рентгеновской дифрактометрии**
- §2. Полихроматический метод (метод Лауэ)**
- §3. Метод порошка (поликристалла, Дебая-Шерера)**
- §4. Метод вращения кристалла**
- §5. Рентгеновская дифрактометрия**
 - 5.1. Высокоразрешающая дифрактометрия**
 - 5.2. Энергодисперсионная дифрактометрия**
 - 5.3. Рентгеновская дифракционная топография**
- §6. Возможности рентгеновской дифрактометрии**

§1. Классификация методов рентгеновской дифрактометрии

В основе всех дифракционных методов исследования структуры кристаллов лежит получение и анализ функциональной зависимости интенсивности рассеянного (дифрагированного) излучения от вектора рассеяния (дифракции) $I\left(\mathbf{H} \equiv \frac{\mathbf{k}-\mathbf{k}_0}{2\pi} = \frac{\mathbf{s}-\mathbf{s}_0}{\lambda}\right)$, т.е. пространственного (\mathbf{s}) или спектрального ($\lambda, E_{\text{X-ray}}$) распределения интенсивности дифракционной картины.

В общем случае регистрируемая интенсивность является функцией угла дифракции 2ϑ ($H = \frac{2\sin\vartheta}{\lambda}$), длины волны λ (энергии $E_{\text{X-ray}}$) излучения и обобщенной координаты x точки пространства, где расположен образец, – $I(\vartheta, \lambda, x)$.

Классификация методов

1. Рентгеновская дифрактометрия – регистрация $I(2\vartheta)$.
2. Рентгеновская спектрометрия (спектроскопия) – регистрация $I(\lambda)$.
3. Рентгеновская дифракционная топография – регистрация $I(x)$.

Классические методы получения дифракционной картины от кристалла

1. Полихроматический метод (метод Лауэ).
2. (Монохроматический) Метод порошка (поликристалла) (метод Дебая-Шерера).
3. (Монохроматический) Метод вращения кристалла (+ перемещение кассеты с рентгеновской пленкой – рентгеногонометрический метод).

§1. Классификация методов рентгеновской дифрактометрии

Классификация методов по способу регистрации дифракц. спектра

- **Рентгенографический** (фотографический) – одновременная регистрация РИ на рентгеновской пленке; информация об интенсивности дифракционного спектра содержится в почернении пленки; для измерения почернения используются микрофотометры;
- **Дифрактометрический** – последовательная (последовательно-одновременная) регистрация РИ счетчиком-детектором квантов РИ при движении счетчика и объекта (или источника РИ) по той или иной заданной схеме;
- **Дифрактометрический энергодисперсионный** – анализ дифрагированного излучения по энергии $E_{X\text{-ray}}$ (длине волны λ) с помощью полупроводникового энергодисперсионного детектора при полихроматическом методе получения дифракционной картины как с поли-, так и с монокристаллического объекта.

Классификация по агрегатному состоянию исследуемого объекта: монокристалл, поликристалл, аморфное вещество, жидкость или газ.

Рентгеновские дифракционные исследования могут проводиться как в обычных условиях (комнатная температура, атмосферное давление), так и при «особых» условиях (низкие и высокие температуры, вакуум, высокие давления, магнитные и электрические поля и т.д.). Возможно создание комбинированных условий.

§2. Полихроматический метод (метод Лауэ)

В полихроматическом методе Лауэ (1913 г.) используются неподвижный монокристалл и непрерывный (сплошной) спектр рентгеновского излучения $\Delta\lambda$!!!

Монокристалл работает как спектральный прибор: из всего непрерывного спектра рентгеновского излучения выбираются только те волны, для которых при заданной ориентации монокристалла выполняются условия главных максимумов интерференционной функции Лауэ.

Интерференционная функция Лауэ:

$$I_{MNP}(\mathbf{H}) \propto |\varphi_{MNP}(\mathbf{H})|^2 = \frac{\sin^2 M\psi_a}{\sin^2 \psi_a} \cdot \frac{\sin^2 N\psi_b}{\sin^2 \psi_b} \cdot \frac{\sin^2 P\psi_c}{\sin^2 \psi_c}.$$

$$\psi_a = \frac{k - k_0}{2} \cdot a = H\pi,$$

$$\psi_b = \frac{k - k_0}{2} \cdot b = K\pi,$$

$$\psi_c = \frac{k - k_0}{2} \cdot c = L\pi;$$

$$a(\cos \alpha_a - \cos \alpha_{0a}) = H\lambda,$$

$$b(\cos \alpha_b - \cos \alpha_{0b}) = K\lambda,$$

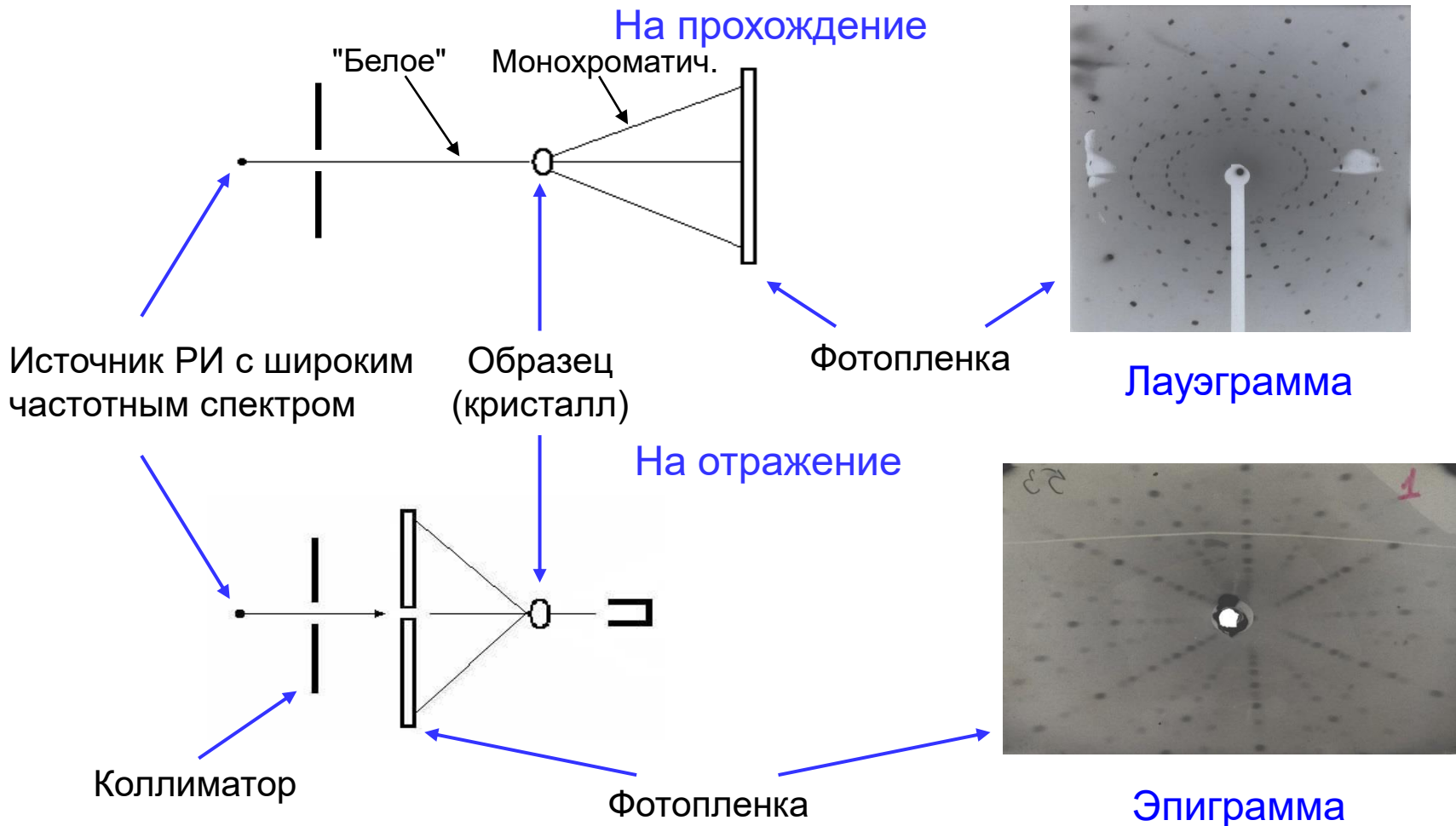
$$c(\cos \alpha_c - \cos \alpha_{0c}) = L\lambda.$$

$$H, K, L \in 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Из трех углов $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ и $\alpha_{0a}, \alpha_{0b}, \alpha_{0c}$, задающих направления в пространстве, только два являются независимыми !!!

§2. Полихроматический метод (метод Лауэ)

Рассеянное излучение регистрируется **рентгенографически** – плоскими фотопленками, расположенными либо позади (**лауэграмма**), либо впереди (**эпиграмма**) кристалла. При этом плоскость фотопленки перпендикулярна первичному пучку.



§2. Полихроматический метод (метод Лауэ)

Метод Лауэ **не является основным методом** в структурном исследовании. Для этого есть два основания:

1. Дифракционные пятна на лауэграмме являются результатом наложения дифрагированных лучей разных априори не известных длин волн, отраженных в общем случае в разных порядках; необходимы дополнительные исследования для определения порядков наблюдаемых отражений, что имеет важное значение для определения группы симметрии кристалла.

2. Оценка интегральной интенсивности дифрагированных лучей, необходимая для расшифровки структуры, является очень ненадежной; на интенсивность, т.е. степень почернения, и размер дифракционных пятен влияют разные порядки отражения и разные длины волн, при этом необходимо знать и учитывать спектральные распределения интенсивности первичного пучка, фотографического действия на пластину и поглощения в кристалле рентгеновских лучей).

Основная область применения метода Лауэ – определение симметрии и ориентировки кристалла. В тех случаях, когда кристалл плохо огранен или не огранен вообще, метод Лауэ является исходным пунктом структурного исследования.

§2. Полихроматический метод (метод Лауэ)

Интенсивные разработки теории и техники эксперимента, проведенные в последние десятилетия, позволили решить большинство проблем, возникающих при использовании метода Лауэ.

При использовании высокоинтенсивных пучков в широком диапазоне длин волн синхротронного излучения метод Лауэ оказался **самым быстрым методом сбора дифракционных данных** с фемтосекундной (10^{-15} с) экспозицией. Такая скорость измерений дает возможность изучать переходные процессы и структуры, возникающие в реальных кристаллохимических реакциях.

Цель обработки данных дифракционного эксперимента – приведение набора экспериментально измеренных интегральных интенсивностей дифрагированных лучей (т.е. степеней почернения и размеров дифракционных пятен) $I(\mathbf{H})$ **к структурной амплитуде рассеяния** – Фурье-трансформанте элементарной ячейки $F(\mathbf{H})$, которая используются для расшифровки или уточнения атомной структуры кристалла:

$$I(\mathbf{H}) \propto |F(\mathbf{H})|^2, \quad F(\mathbf{H}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{H}) e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j},$$

где $|F(\mathbf{H})|^2$ – **структурный фактор (множитель)**, $f_j(\mathbf{H})$ – **атомная амплитуда рассеяния** (Фурье-трансформанта) рассеивающего j -го атома в элементарной ячейке, $e^{2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j}$ – **фазовый множитель** j -го атома.

§2. Полихроматический метод (метод Лауэ)

Три основных этапа обработки данных в методе Лауэ:

1. Расчет теоретической лауэграммы с определением центров всех дифракционных пятен и соответствующих им длин волн рентгеновского излучения, используя условия Лауэ и геометрию эксперимента.
2. Определение интегральной интенсивности каждого дифракционного рефлекса на экспериментальной лауэграмме с помощью микрофотометра с учетом реальной формы дифракционных пятен.
3. Приведение набора интегральных интенсивностей рефлексов к единой шкале с учетом размытия, вытянутости и перекрывания соседних пятен.
4. Разработка многопараметрической модели описания оцифрованных изображений – положений (в соответствии с условиями Лауэ) и интегральных интенсивностей (в соответствии с предполагаемой структурной амплитудой $F(\mathbf{H})$) отдельных дифракционных пятен. При этом в модель вводятся параметры элементарной ячейки, координаты атомов в элементарной ячейке, типы атомов с их атомными амплитудами рассеяния $f(\mathbf{H})$.
5. Поиск оптимальных значений всех параметров модели (параметров элементарной ячейки, координат и типов всех атомов в элементарной ячейке) в процессе подгонки результатов расчетов в рамках многопараметрической модели к оцифрованному изображению на лауэграмме.

§3. Метод порошка (поликристалла, Дебая-Шеррера)

В методе порошка (поликристалла, Дебая-Шеррера) (1916 г.) используется монохроматическое (характеристическое или синхротронное) рентгеновское излучение и поликристаллический образец, состоящий из множества мелких ($< \sim 1$ мкм) кристалликов, хаотически ориентированных по отношению к первичному пучку рентгеновских лучей ($\Delta\alpha_{0a}, \Delta\alpha_{0b}, \Delta\alpha_{0c}$) !!!

В облучаемом образце найдется достаточное число кристалликов, ориентация которых удовлетворяет условию Вульфа-Брэгга:

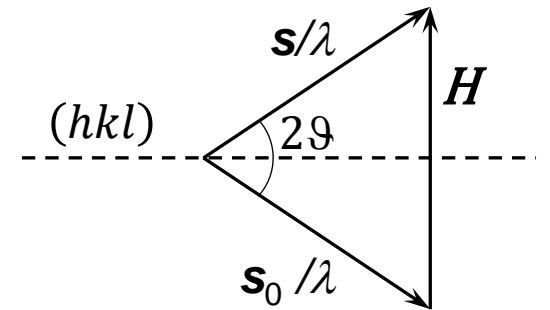
$$2 d_{(hkl)} \sin \vartheta = n\lambda.$$

Условия Лауэ:

$$\mathbf{H} \equiv \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{H}(H, K, L), |\mathbf{H}| = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}.$$

Свойство обратной решетки:

$$|\mathbf{H}(H, K, L)| = n |\mathbf{H}(h, k, l)| = \frac{n}{d_{(hkl)}}.$$



§3. Метод порошка (поликристалла, Дебая-Шеррера)

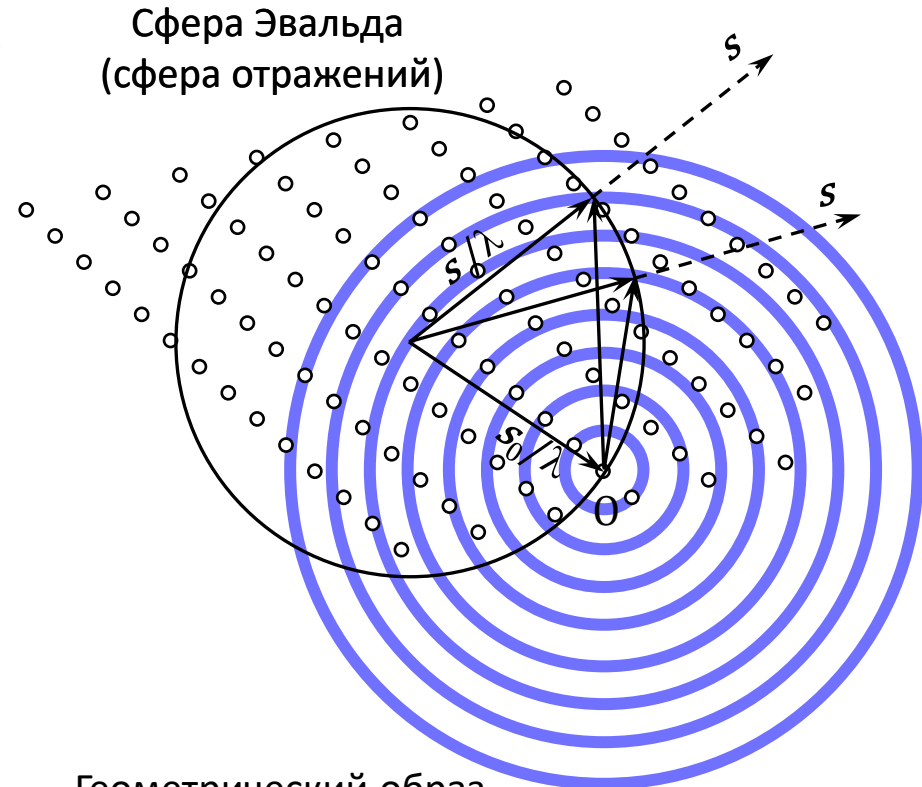
Метод Дебая-Шеррера (1916 г.)

При сечении сферой Эвальда (отражений) геометрического образа Фурье-трансформанты поликристалла волновые векторы $\mathbf{k} = k\mathbf{s}$ рассеянного излучения, выходящие из центра сферы Эвальда и опирающиеся на соответствующие круговые сечения геометрического образа Фурье-трансформанты поликристалла, образуют в пространстве **систему коаксиальных дифракционных конусов** с углами раствора 4ϑ , где ϑ определяется формулой Вульфа-Брэгга:

$$2 d_{(hkl)} \sin \vartheta = n\lambda.$$

Всё дифрагирующее излучение будет распространяться по образующим дифракционных конусов, коаксиальных с первичным пучком.

Построение Эвальда



Геометрический образ
Фурье-трансформанты
поликристалла

§3. Метод порошка (поликристалла, Дебая-Шеррера)

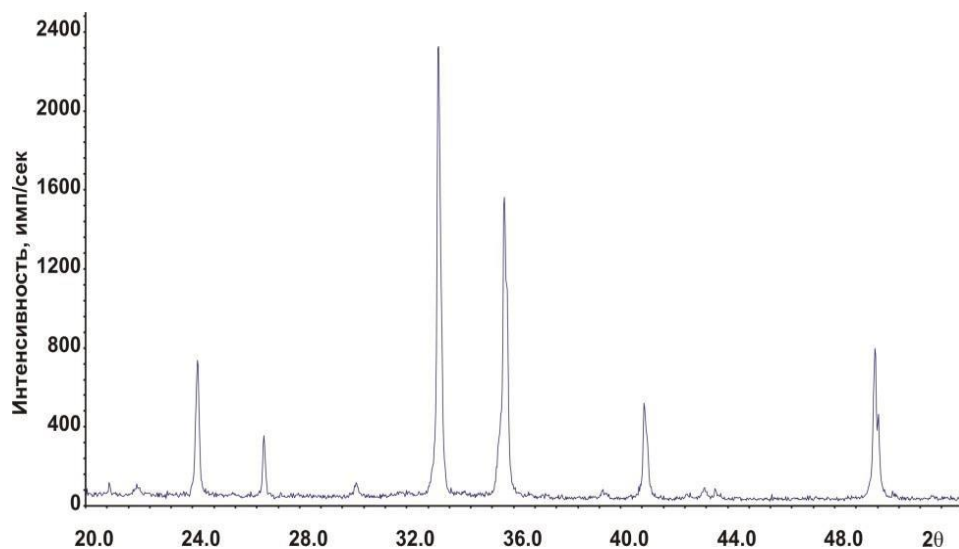
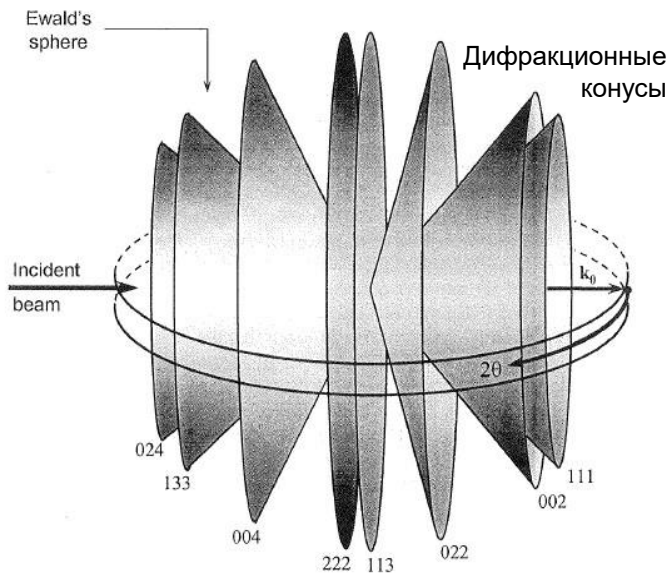
Метод Дебая-Шеррера

$$\Delta\alpha_{0a}, \Delta\alpha_{0b}, \Delta\alpha_{0c} !!!$$

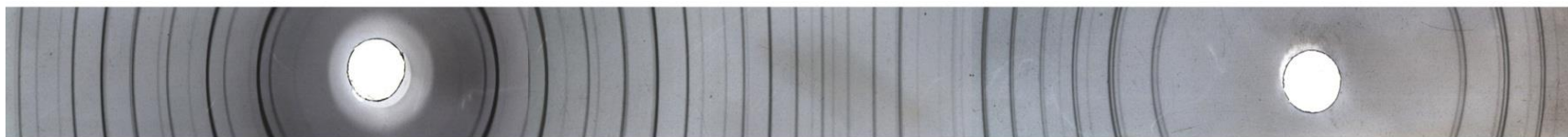
$$\begin{aligned} a(\cos \alpha_a - \cos \alpha_{0a}) &= H\lambda, \\ b(\cos \alpha_b - \cos \alpha_{0b}) &= K\lambda, \\ c(\cos \alpha_c - \cos \alpha_{0c}) &= L\lambda. \end{aligned} \Rightarrow$$

Закон (уравнение) Вульфа-Брэгга:

$$2 d_{(hkl)} \sin \vartheta = n\lambda$$



Порошковая дифрактограмма



Порошковая рентгенограмма – дебаеграмма

§3. Метод порошка (поликристалла, Дебая-Шеррера)

Регистрировать дебаеграмму (порошковую рентгенограмму) можно как на плоскую, так и на цилиндрическую пленку.

В первом случае дифракционная картина представляет собой систему концентрических окружностей с центром, находящимся в точке пресечения плоской пленки и первичного пучка.

Во втором случае дифракционная картина имеет вид дуг, образующихся при пересечении дифракционных конусов с цилиндрической пленкой. Достоинство второго случая – более полный охват дифракционного спектра.

По измеренным в результате анализа дебаеграмм углам дифракции 2ϑ по формуле Вульфа-Брэгга $2 d_{(hkl)} \sin \vartheta = n\lambda$ находят межплоскостные расстояния d_{hkl} . Эти расстояния описываются квадратичной формой решетки $d_{hkl} = f(h, k, l; a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$, которая позволяет определить параметры элементарной ячейки исследуемого кристалла.

Проводя фотометрирование интенсивности дифракционной картины, можно определить значения структурного фактора (квадрата модуля структурных амплитуд) $|F(\mathbf{H})|^2$, что обеспечивает принципиальную возможность расшифровки кристаллической структуры.

Метод поликристалла используется при идентификации кристаллических веществ, фазовом анализе, измерении параметров элементарной ячейки, координат атомов и размеров частиц.

Обратная решетка и её свойства

Квадратичная форма примитивной пространственной решетки

Выразим межплоскостное расстояние $d_{(hkl)}$ для семейства параллельных узловых плоскостей через его индексы Миллера (hkl) и параметры элементарной ячейки a, b, c и α, β, γ .

Запишем **квадратичную форму решетки** (для семейства плоскостей (hkl)):

$$\begin{aligned} \left(1/d_{(hkl)}\right)^2 &= H^2(h, k, l) = (ha^* + kb^* + lc^*)^2 = \\ &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk(a^*b^*) + 2hl(a^*c^*) + 2kl(b^*c^*). \end{aligned}$$

Выразим базис обратной решетки через базис прямой решетки, воспользовавшись определением обратной решетки:

$$\mathbf{a}^{*2} = (1/v)^2 [\mathbf{bc}]^2, \quad \mathbf{b}^{*2} = (1/v)^2 [\mathbf{ca}]^2, \quad \mathbf{c}^{*2} = (1/v)^2 [\mathbf{ab}]^2,$$

и математическим соотношением $[\mathbf{qr}] \cdot [\mathbf{st}] = (\mathbf{qs})(\mathbf{rt}) - (\mathbf{qt})(\mathbf{rs})$:

$$(\mathbf{a}^* \mathbf{b}^*) = (1/v)^2 [\mathbf{bc}] \cdot [\mathbf{ca}] = (1/v)^2 \{(\mathbf{bc})(\mathbf{ca}) - (\mathbf{ba})c^2\},$$

В результате в общем случае триклинной решетки получим:

$$\begin{aligned} \left(1/d_{(hkl)}\right)^2 &= (1/v)^2 \{s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{13}hl + 2s_{23}kl\}, \\ s_{11} &= b^2c^2 \sin^2 \alpha, & s_{12} &= abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma), \\ s_{22} &= a^2c^2 \sin^2 \beta, & s_{13} &= ab^2c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta), \\ s_{33} &= a^2b^2 \sin^2 \gamma, & s_{23} &= a^2bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha). \end{aligned}$$

§4. Метод вращения кристалла

Метод вращения кристалла – способ получения дифракционной картины, возникающей при рассеянии **монохроматического РИ на монокристалле, вращаемом** около заданного направления.

Получаемая при этом дифракционная картина на пленке или пластинке – **рентгенограмма вращения**.

Вращению монокристалла около заданного направления соответствует вращению его обратной решетки около того же направления, проходящего через начало координат при неподвижной сфере Эвальда.

В отражении участвуют все те узлы hkl обратной решетки (и, следовательно, кристаллографические (узловые) плоскости (hkl) прямой решетки), которые при вращении пересекают сферу Эвальда (отражений).

Пересечение узлами обратной решетки сферы Эвальда порождает селективные максимумы, располагающиеся на горизонтальных линиях рентгенограммы вращения, перпендикулярных к оси вращения кристалла – **слоевых линиях** (см. следующий слайд).

Каждая слоевая линия на рентгенограмме вращения представляет собой отображение плоскости обратной решетки кристалла, перпендикулярной к оси вращения, на цилиндрическую или плоскую поверхность.

Линия, лежащая в одной плоскости с первичным пучком рентгеновских лучей, называется **нулевой слоевой линией**. Все остальные линии нумеруются по мере удаления от нулевой слоевой линии.

§4. Метод вращения кристалла

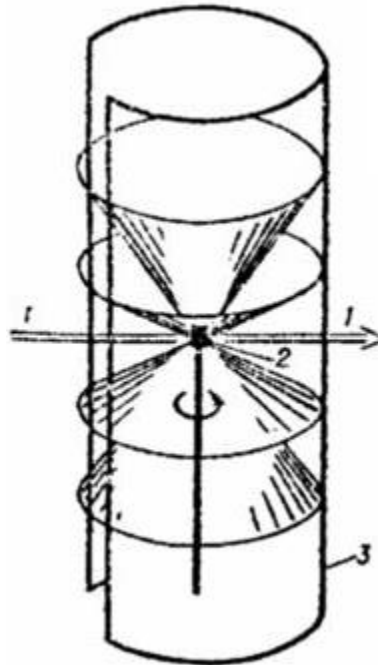
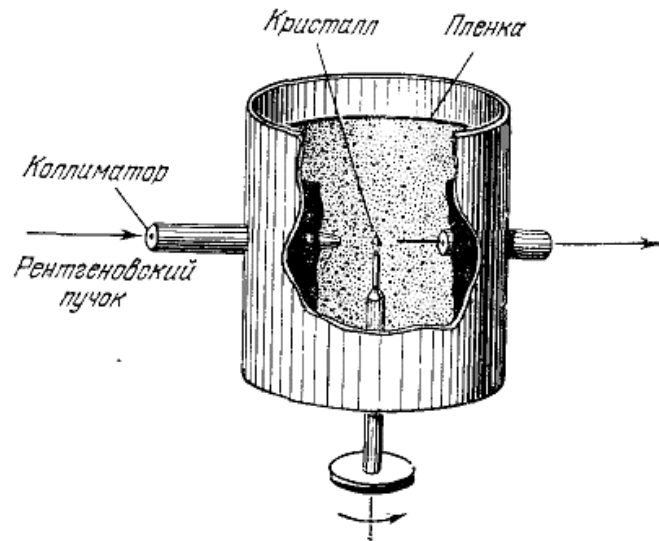
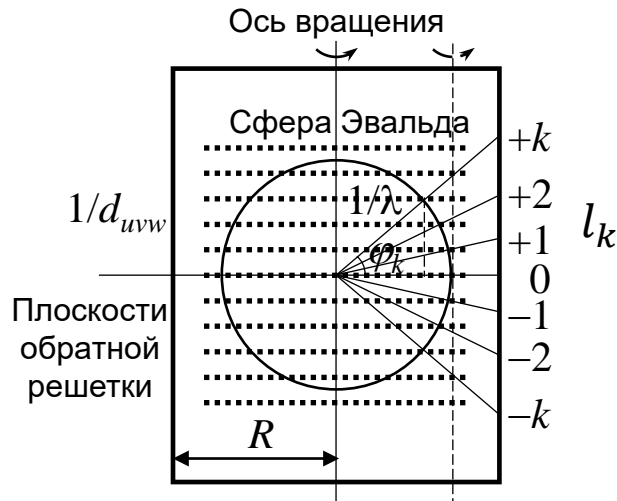
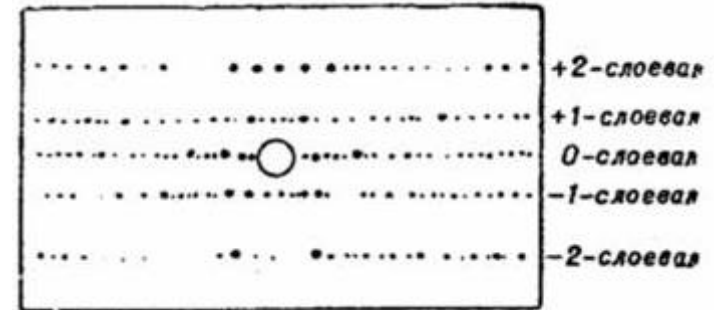


Схема съемки и рентгенограмма вращения

Набор слоевых линий



Прямое и обратное пространства:

$$\operatorname{tg} \varphi_k = l_k / R, \quad \sin \varphi_k = \frac{k / d_{uvw}}{1 / \lambda}$$

По расстоянию между слоевыми линиями l_k на рентгенограммах вращения можно определить период d_{uvw} решетки кристалла по направлению оси вращения $[uvw]$:

$$d_{uvw} = \frac{k\lambda}{\sin(\operatorname{arctg}(l_k/R))}$$

где λ – длина волны характеристич. излучения, k – номер слоевой линии, R – радиус фотопленки, l_k – расстояние между слоевыми линиями 0 и k .

§4. Метод вращения кристалла

Разновидности метода вращения кристалла

В зависимости от интервала углов вращения метод разделяется на:

- а) **метод полного вращения** (кристалл непрерывно вращается во время съемки в одном и том же направлении);
- б) **метод качания** (кристалл поворачивается в обе стороны в пределах ограниченного углового интервала).

В зависимости от геометрической формы фотопленки различают съемку:

- а) **на пластинку**, помещенную на расстоянии R от монокристалла сзади (если смотреть от источника излучения), параллельно оси вращения кристалла;
- б) **на цилиндрическую пленку**, ось которой является осью вращения кристалла (наибольшее распространение).

В зависимости от угла между первичным лучом и осью вращения кристалла различают:

- а) **прямые съемки** – ось вращения перпендикулярна к первичному лучу
- б) **косые съемки** – ось вращения образует произвольный заданный угол с первичным лучом.

§4. Метод вращения кристалла

Преимущества метода качания над методом вращения:

1. Интерференционные кривые качания выражены намного лучше (при одинаковой экспозиции большее время съемки каждого из рефлексов).
2. Экспозиция рентгенограммы качания меньше в отношении $\alpha/360^\circ$, где α – угловой интервал качания.
3. Рентгенограммы качания много менее чувствительны к плохой юстировке кристалла.

Главный недостаток метода вращения – неизвестно расположение узловой плоскости по отношению к осям кристалла в момент создания данного интерференционного пятна.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

Метод рентгеновской дифрактометрии – последовательная (последовательно-одновременная) регистрация рассеянного РИ ионизационным способом – счетчиком-детектором квантов РИ при движении счетчика и (или) образца по заданной схеме.

Интенсивность дифракционной картины **измеряется непосредственно по числу квантов**, рассеянных в данном направлении в единицу времени.

В методе рентгеновской дифрактометрии поперечный размер пучка РИ определяется размером образца ($< \sim 10$ мм), что значительно увеличивает интенсивность дифракц. картин (в рентгенографических методах используются узкие пучки РИ, определяемые маленьким размером кристалла – $< \sim 1$ мкм).

При фотографической регистрации дифракционной картины (рентгенограммы) условия фокусировки должны соблюдаться по всей поверхности фотопленки одновременно, так как рассеянное излучение фиксируется всей фотопленкой одновременно.

При ионизационном способе регистрация дифракционного спектра (дифрактограммы) проводится последовательно в узких угловых интервалах, что позволяет широко использовать в рентгеновской дифрактометрии **фокусирующие методы (рентгенооптические схемы)**, поскольку в этом случае условие фокусировки должно выполняться только в той области пространства, в которой в данный момент находится щель счетчика.

Фокусирующие методы обеспечивают более высокую разрешающую способность при значительной светосиле.

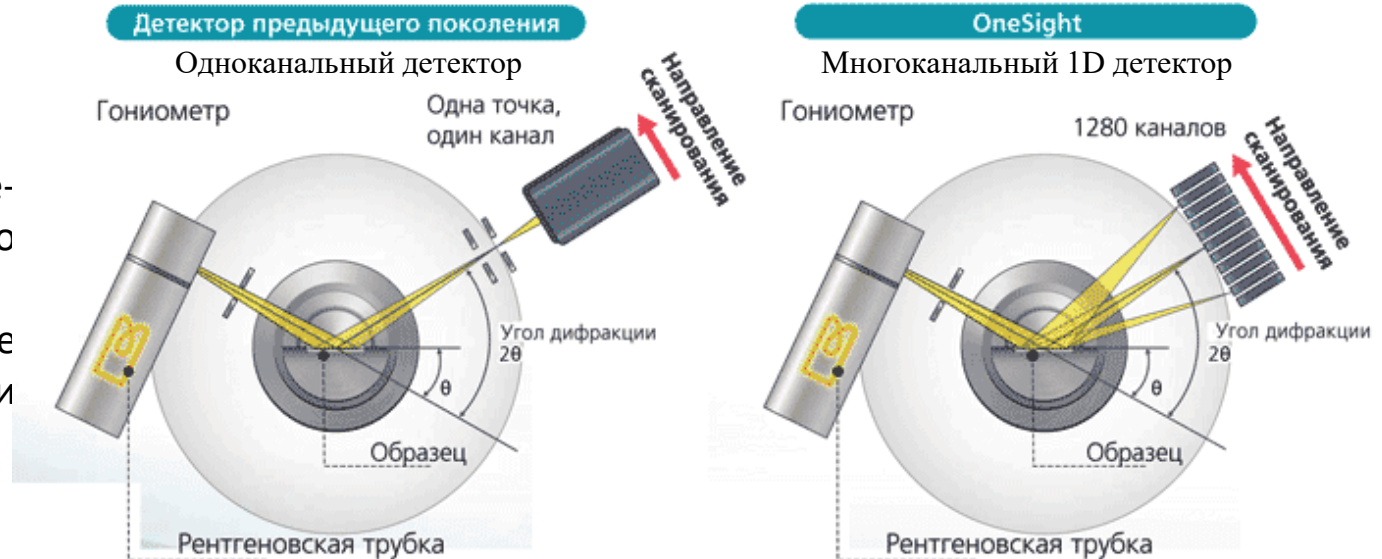
§5. Рентгеновская дифрактометрия

Основные узлы рентгеновского дифрактометрического устройства:

- **гониометр**, обеспечивающий перемещение образца (или источника) и счетчика квантов РИ относительно первичного пучка и измерение углов дифракции с точностью до $(0.01^\circ \div 0.001^\circ)$,
- **источник рентгеновского излучения** (рентгеновская трубка или синхротронное излучение),
- **счетчик (детектор) квантов РИ**, укрепленный на гониометре, с соответствующим электронным и измерительным устройством.

Схема регистрации по Брэггу-Брентано:

в отражающем положении находятся только кристаллографические плоскости, параллельные плоской поверхности образца.

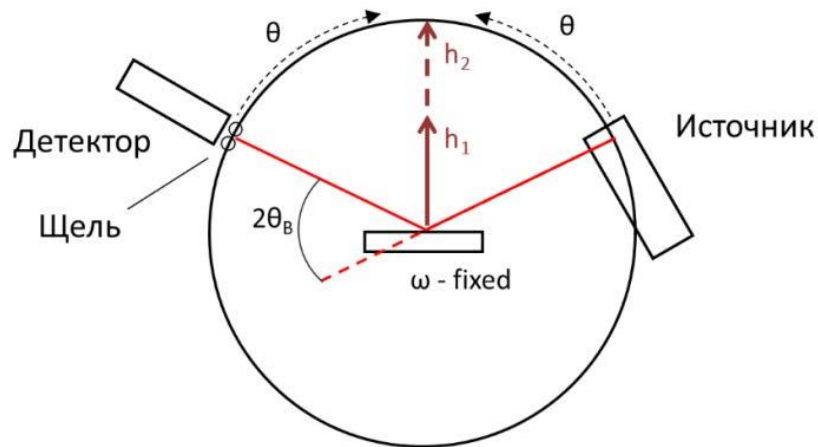


Поскольку **регистрация** дифракционного спектра проводится при дифрактометрическом способе **в разные моменты времени**, необходима **высокая стабилизация интенсивности** первичного рентгеновского пучка.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

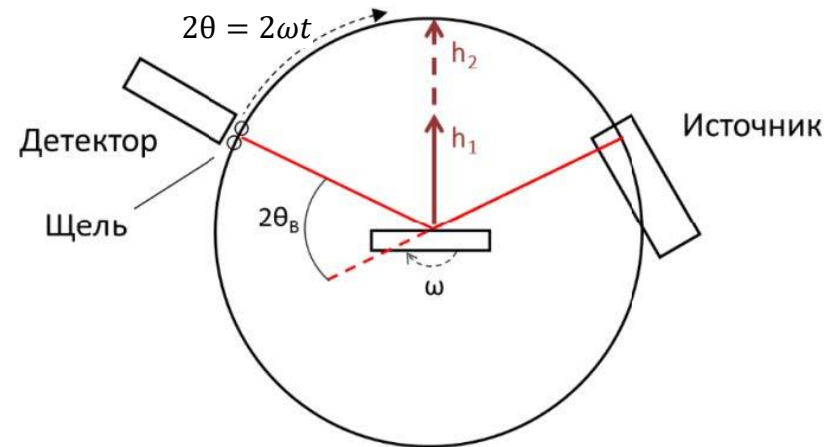
Варианты сканирования

Схема ϑ - ϑ -сканирования



Зеркальный поворот (навстречу друг-другу) источника и детектора на угол ϑ (образец неподвижен).

Схема ϑ - 2ϑ -сканирования



Поворот (в одном направлении) образца на угол ϑ , а детектора – на угол 2ϑ (источник неподвижен).

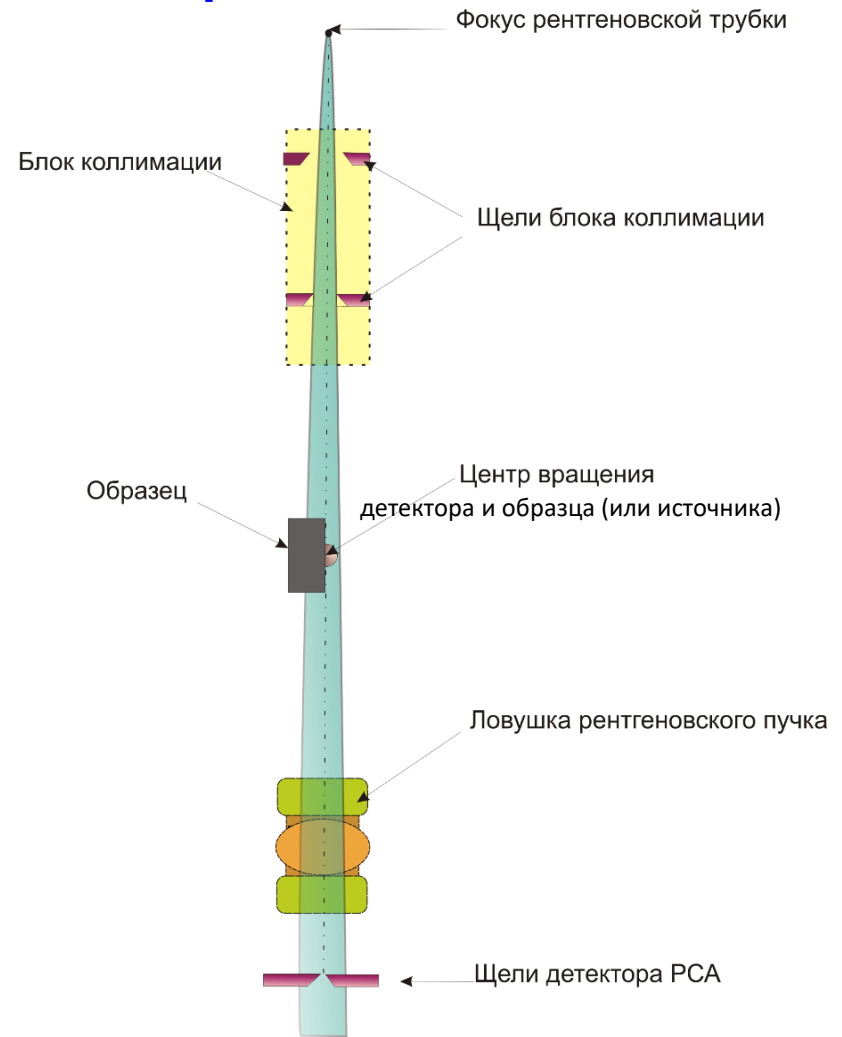
§5. Рентгеновская дифрактометрия

Юстировка дифрактометра

При измерении углов отражения дифрактометрическим методом необходимо знать положение нуля счетчика, так как, в отличие от метода поликристалла с фотографической регистрацией, в дифрактометре регистрируется только одна половина дифракционного спектра.

В отъюстированном дифрактометре **плоскость образца совпадает с осью гониометрического устройства и с прямой линией, проходящей через центры коллимирующих щелей, формирующей первичный пучок, фокус трубки и центр приемной щели счетчика.**

Существует несколько методов калибровки и юстировки дифрактометра: по эталонам, по максимуму интенсивности пучка, проходящего через узкую щель, установленную на оси гониометра.



Взаимное расположение рентгеновского пучка, образца, оси вращения и щелей детектора.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

Внешний вид современных дифрактометров



Многофункциональный рентгеновский дифрактометр **ДРОН-8М** (Россия)



Рентгеновский дифрактометр **D8 Advance** (компания Bruker AXS, Германия)

§5. Рентгеновская дифрактометрия

Внешний вид современных дифрактометров



Универсальный рентгеновский дифрактометр для анализа порошков, тонких пленок, наноматериалов и твердых тел
Empyrean (Malvern PANalytical)



Универсальный многоцелевой рентгеновский дифрактометр со встроенной системой интеллектуального управления
SmartLab 3 (Rigaku)

§5. Рентгеновская дифрактометрия

Внешний вид современных настольных дифрактометров



СУР-01 "Реном"
(ЗАО "НТЦ Экспертцентр")



КОЛИБРИ
(АО «ИЦ «Буревестник»")



Aeris Research
(Malvern PANalytical)



MiniFlex-600
(Rigaku)

§5. Рентгеновская дифрактометрия

Настольный

Спектрометр универсальный рентгеновский
СУР-01 «РЕНОМ»

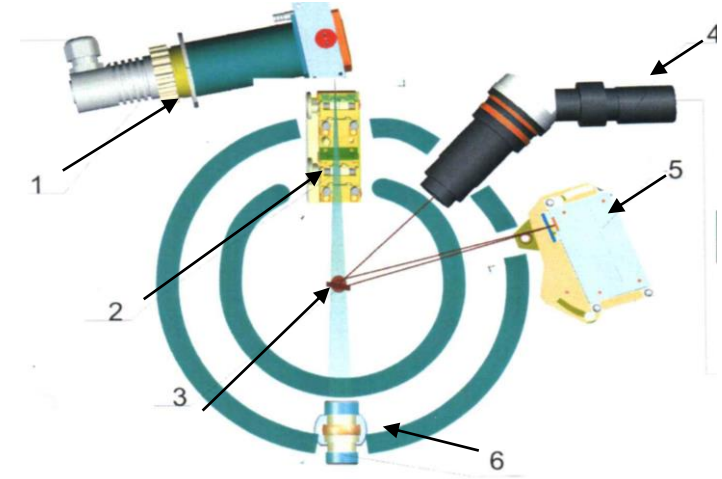
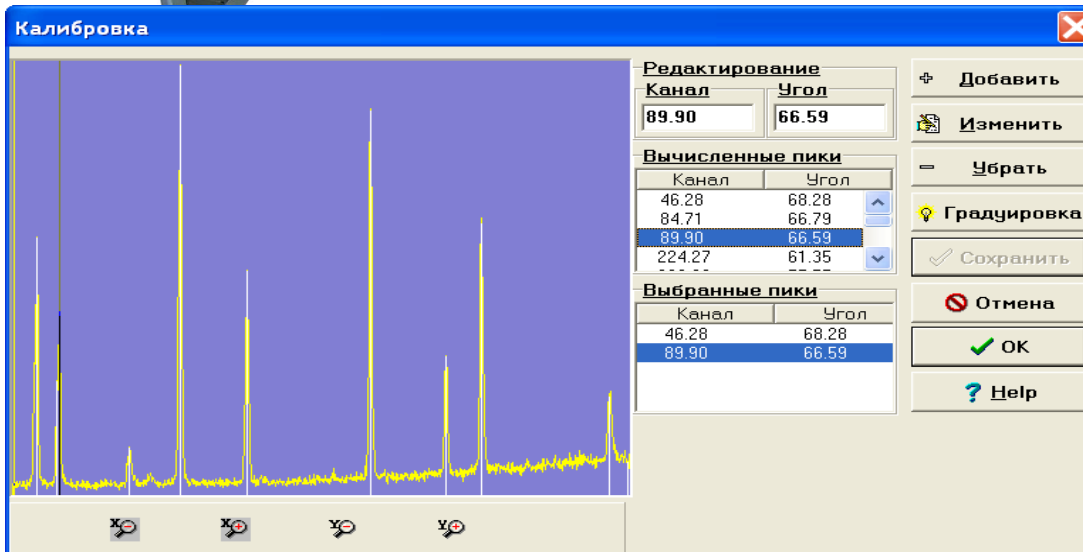


Рис. 2.2. Блок-схема системы сканирования для РФА;

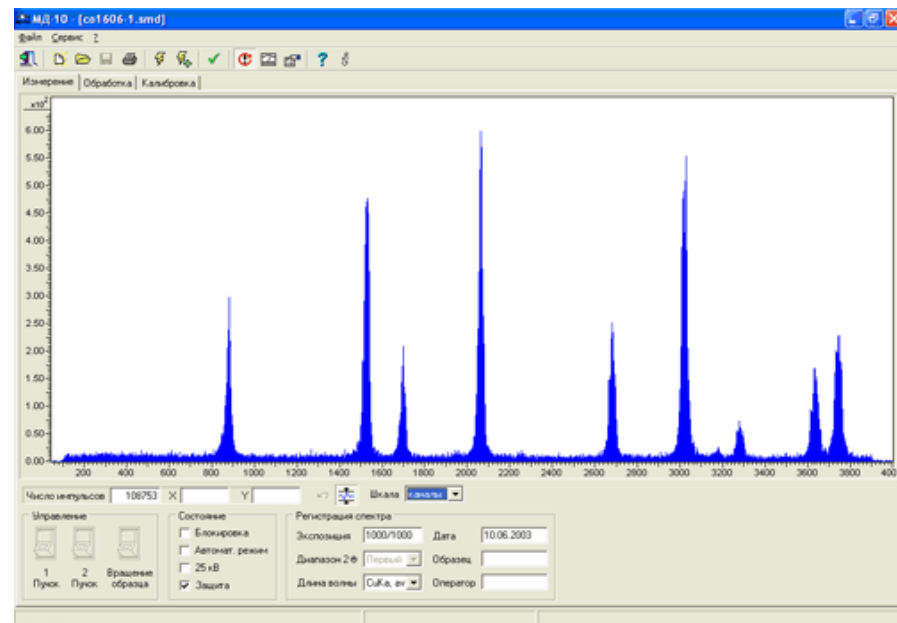
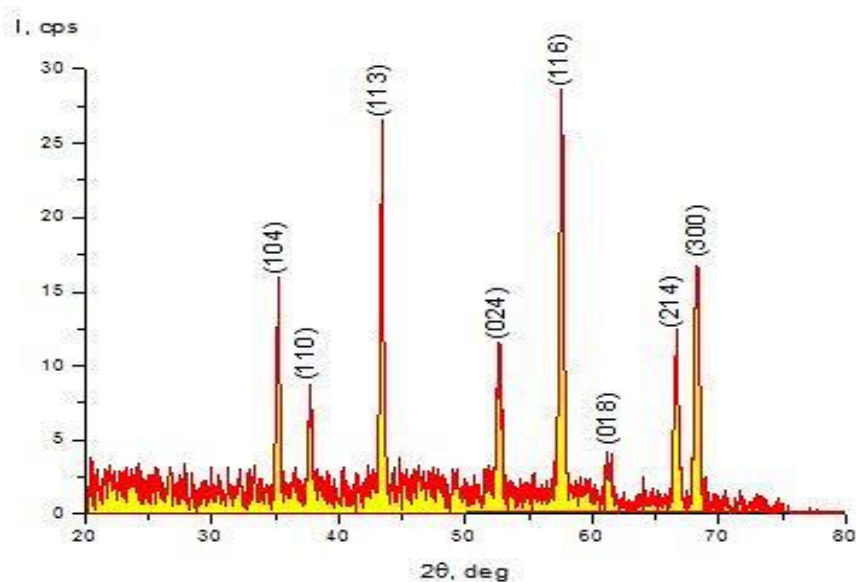


- 1 – рентгеновская трубка,
- 2 – блок коллимации,
- 3 – держатель с исследуемым веществом,
- 4 – оптическая система выбора микроучастков,
- 5 – детектор РСА СЕР-06,
- 6 – ловушка рентгеновского пучка.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

Запись дифракционного спектра в дифрактометре может быть проведена **автоматически** либо **дискретно** по точкам, путем измерения числа рассеянных образцом квантов в заданный угловой интервал в единицу времени, либо **непрерывно** с помощью самопишущего электронного потенциометра.

Дифракционная картина, регистрируемая дифрактометрическим методом, представляет собой зависимость интенсивности рассеянного образцом излучения от угла дифракции $I(2\theta)$. Она может быть представлена как в виде **таблиц**, так и **графически**.



Фрагменты рентгеновских дифрактограмм поликристаллических образцов
(cps – counts per second)

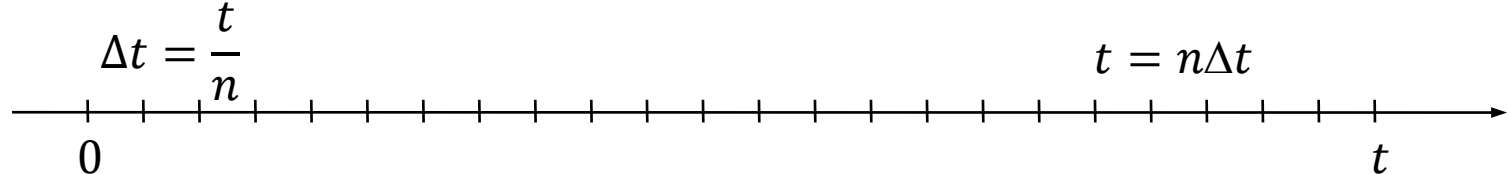
§5. Рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновская дифрактограмма и распределение Пуассона

Пусть $P_t(N)$ – вероятность испускания (поглощения, регистрации) N квантов рентгеновского излучения за время t .

Разобьем весь интервал t на малые интервалы $\Delta t \equiv t/n$ такие, что:

$n \equiv \frac{t}{\Delta t} \gg \langle N \rangle = \bar{\nu}t$, где $\bar{\nu}$ – средняя частота актов регистрации квантов.



$P_t(N) = P_n(N)$ – вероятность того, что при n испытаниях N раз реализуется регистрация, вероятность которой при одном испытании $p \rightarrow \infty$ при $n \rightarrow \infty$ и $np \rightarrow const$.

Процесс регистрации квантов описывается предельным случаем биномиального распределения – распределением Пуассона $P(N)$:

$$P_n(N) = C_n^N p^N (1-p)^{n-N} \xrightarrow{n \rightarrow \infty, p \rightarrow 0} P_t(N) = \frac{\langle N \rangle^N}{N!} e^{-\langle N \rangle},$$

$$\langle N \rangle = np, \quad S_N = \sqrt{np} = \sqrt{\langle N \rangle}.$$

Для интенсивности $N(\nu)$ стандартное отклонение статистических ошибок:

$$\underline{S_{N(2\vartheta)}} = \sqrt{\langle N(2\vartheta) \rangle} \cong \underline{\sqrt{N(2\vartheta)}}, \quad \frac{S_{N(2\vartheta)}}{N(2\vartheta)} = \frac{\sqrt{N(2\vartheta)}}{N(2\vartheta)} = \frac{1}{\sqrt{N(2\vartheta)}} \sim \frac{1}{\sqrt{t}} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0.$$

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.1. Высокоразрешающая дифрактометрия

С целью регистрации дифракционного рассеяния $I(\vartheta)$ в 1914 г. отцом и сыном (Генри и Лоуренсом) Брэггами был создан первый прибор, который при широком спектральном составе рентгеновского излучения является **однокристалльным рентгеновским спектрометром** ($I(\lambda)$), поскольку:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \rightarrow \Delta\vartheta = n \frac{\Delta\lambda}{2d \cos \vartheta}.$$

Схема ϑ - 2ϑ -сканирования

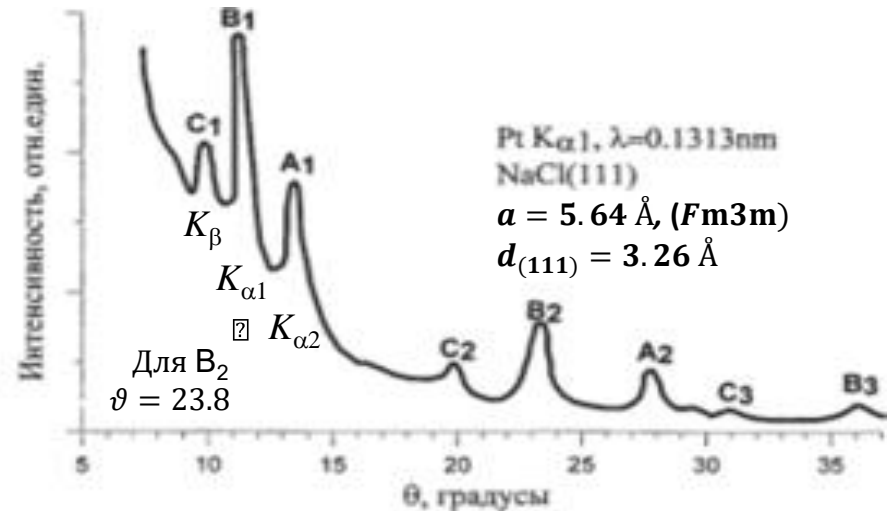
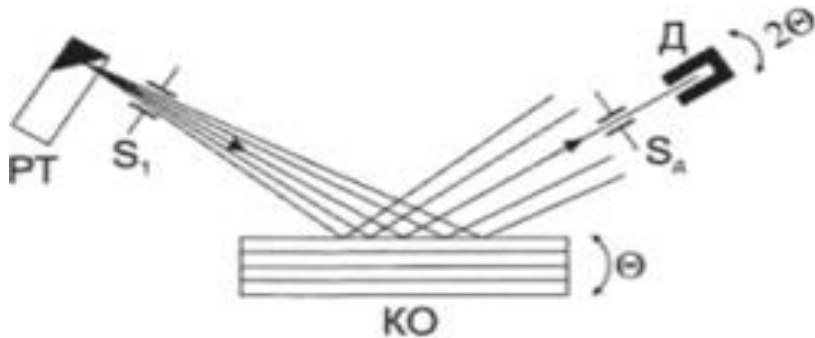


Схема однокристалльного рентгеновского спектрометра (а) и первая кривая дифракционного отражения, полученная Брэггом (б).

Дифракционные максимумы A_n, B_n, C_n соответствуют различным порядкам отражения спектральных линий Pt: $K_{\alpha 2}$ (A), $K_{\alpha 1}$ (B) и K_{β} (C) (n – порядок отражения).

PT – источник рентгеновского излучения, S – щели и коллиматоры, Д – детектор, КО – кристалл-образец.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.1. Высокорастворимая дифрактометрия

При повороте кристалла-образца и детектора в режиме ϑ - 2ϑ (или источника и детектора в режиме ϑ - ϑ) в широком угловом диапазоне интенсивность, регистрируемая детектором, неоднократно возрастает до максимума и уменьшается до минимума. Из углового положения дифракционных максимумов определяется параметр кристаллической решетки или длина волны излучения.

Кристалл, являясь дифракционной решеткой, обладает угловой **дисперсией**:

$$D \cong \Delta\vartheta = n \frac{\Delta\lambda}{2d \cos \vartheta} = \operatorname{tg} \vartheta \frac{\Delta\lambda}{\lambda}.$$

Широкий спектральный состав рентгеновского (в том числе характеристического – $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1-2}$) излучения от рентгеновских трубок – $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$, значительно превосходит угловую ширину $\Delta\vartheta/\vartheta \sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ так называемой **кривой дифракционного отражения** (КДО) – зависимости интенсивности счета от угла поворота образца, которая определяется интерференционной функцией Лауэ (дифракционной длиной кристалла) и настройкой аппаратуры (расходимостью падающего пучка РИ).

Однокристалльный рентгеновский спектрометр позволяет исследовать **совершенство структуры монокристаллов** либо по анализу интенсивности дифракционного рассеяния, либо по анализу формы кривой КДО, когда ее ширина значительно превосходит $\Delta\lambda/\lambda$ (например, для мозаичных кристаллов).

Применение однокристалльного спектрометра **позволяет определять параметры решетки монокристаллов** с точностью до 10^{-6} .

§5. Рентгеновская дифрактометрия

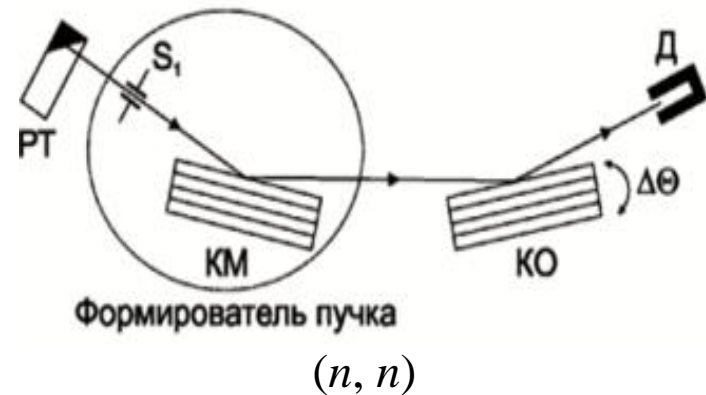
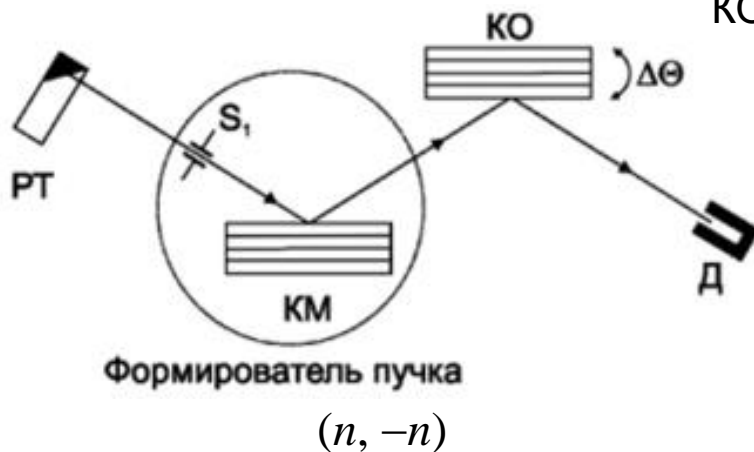
5.1. Высокорастворимая дифрактометрия

Чтобы получить спектральный состав и необходимую расходимость первичного рентгеновского излучения – создать **монохроматичный, с малой угловой расходимостью, линейно поляризованный пучок плоской рентгеновской волны** в схеме спектрометра можно использовать дополнительный кристалл-монохроматор (КМ), установленный между источником рентгеновского излучения и кристаллом-образцом (КО).

Такой метод **двухкристального рентгеновского спектрометра** ($I(\lambda)$) лежит в основе современных многокристальных рентгеновских дифрактометров ($I(2\vartheta)$).

КМ неподвижен в брэгговском положении.

КО может поворачиваться в интервале углов $\Delta\vartheta$.



Схемы **двухкристального рентгеновского дифрактометра с расположением кристаллов в параллельной ($n, -n$) и антипараллельной (n, n) установках.**

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.1. Высокоразрешающая дифрактометрия

В случае **параллельного расположения** $(n, -n)$ кристалла-монокроматора и кристалла-образца суммарная угловая дисперсия схемы равна $D_{\Sigma} = D_1 - D_2$. Это **позволяет устранить влияние спектрального состава излучения** и добиться углового разрешения $\sim 10^{-5} \div 10^{-6}$.

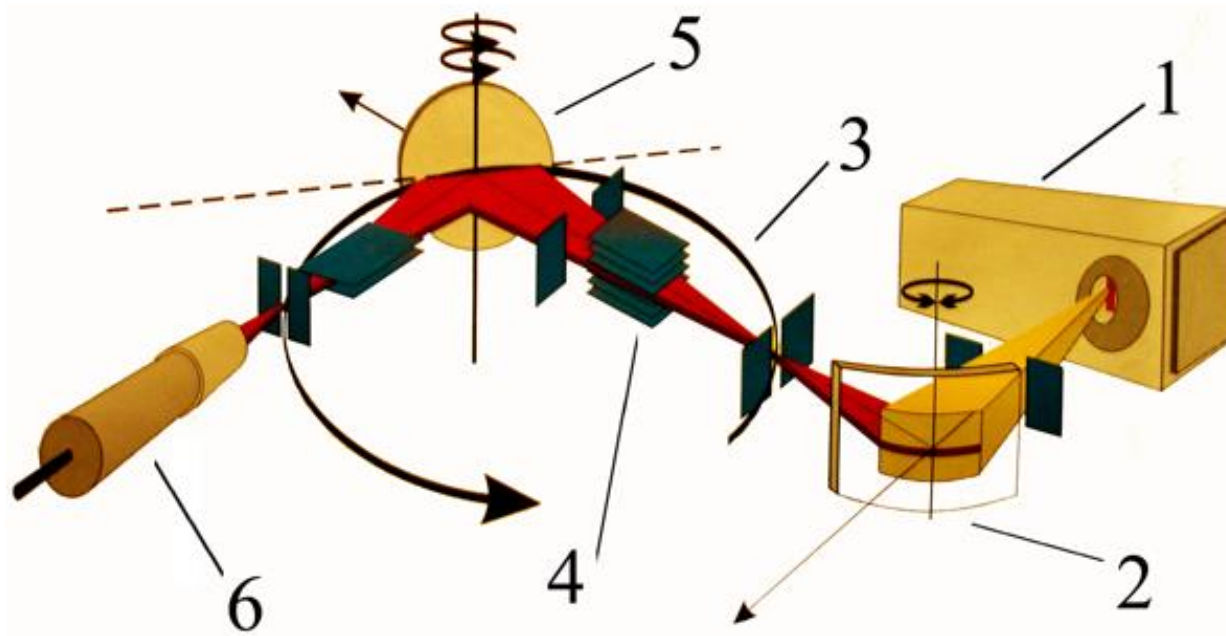
В случае **антипараллельного расположения** (n, n) суммарная дисперсия равна $D_{\Sigma} = D_1 + D_2$. Кривая дифракционного отражения значительно уширяется, а ее вид в основном соответствует форме спектральной линии. При соответствующем выборе кристалла-монокроматора и использовании асимметричного отражения **удаётся достичь угловой расходимости падающего излучения $< \sim 1''$** .

Двухкристальные схемы с параллельным расположением кристаллов $(n, -n)$ обычно применяются для изучения параметров кривых дифракционного отражения (КДО) кристаллов.

Двухкристальные схемы с антипараллельным расположением кристаллов (n, n) используются для изучения ширины и тонкой структуры спектральных линий в рентгеновской спектроскопии.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.1. Высокоразрешающая дифрактометрия



Рентгеновская схема дифрактометра с фокусировкой по Брэггу-Брентано.
1 – рентгеновская трубка, 2 – кристалл-монокроматор, 3 – гониометр,
4 – фокусирующие щели (коллиматоры), 5 – образец, 6 – детектор.

На двухкристальном дифрактометре измеряются кривые дифракционного отражения КДО (кривые качания) – зависимость интенсивности отражения от угла поворота кристалла.

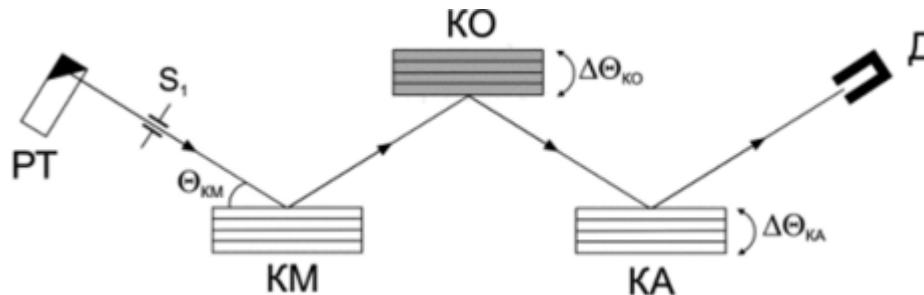
§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.1. Высокоразрешающая дифрактометрия

Эксперименты по высокоразрешающей дифрактометрии требуют создания **высококоллимированного и монохроматизированного** рентгеновского пучка. Этот пучок, отражаясь от кристалла-образца, претерпевает размытие как из-за дефектов структуры и искажений поверхности образца, а также из-за аппаратных искажений. Поэтому, отраженный пучок должен быть зарегистрирован с **высоким угловым разрешением**.

Решение первой части этой проблемы состоит в установке различных рентгенооптических элементов на пути пучка (**щели, кристалл-монохроматор КМ, параболические и многослойные зеркала**), а второй – в установке после кристалла-образца перед детектором **кристалла-анализатора КА**. В зависимости от требуемого углового разрешения анализирующим элементом могут являться также узкие **щели** перед детектором, **координатные детекторы** и т.д.

Расположение элементов по схеме (см. рис.) с учетом вращения кристалла-образца и кристалла-анализатора вместе с детектором является основой для экспериментов по методу **трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТРД)**.



§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.1. Высокоразрешающая дифрактометрия

В качестве **кристалла-монокроматора** и **кристалла-анализатора** в методе трехкристальной рентгеновской дифрактометрии (ТРД) используют высоко-совершенные монокристаллы при параллельном бездисперсионном расположении кристаллов $(n, -n, n)$, практически не влияющим на разрешение и результирующие кривые.

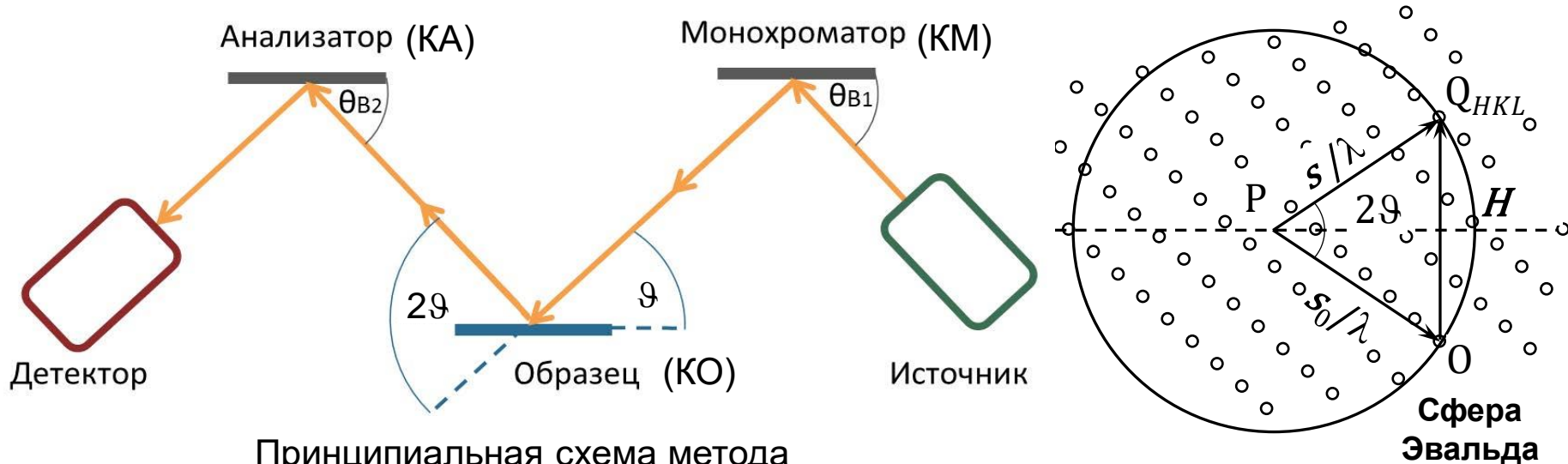
При схеме $(n, -n, n)$ можно получать в угловом пространстве пучки рентгеновских лучей с **малой угловой расходимостью порядка нескольких угловых секунд**.

При этом **сечения пучков** задаются размерами фокуса рентгеновской трубки и размерами выходных щелей коллиматоров (выходных щелей синхротрона и коллиматоров). С учетом максимальной отбираемой мощности от источника и локальности исследований размеры пучков достигают 0.1–1 мм в плоскости рассеяния и 1–8 мм – в перпендикулярной ей плоскости.

Записываемые в методе ТРД кривые $I(2\vartheta_{КО}, \vartheta_{КА})$ получили название **“кривые трехкристальной рентгеновской дифрактометрии”**.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.1. Высокоразрешающая дифрактометрия



Принципиальная схема метода трехкристалльной дифрактометрии (ТРД) (углы θ_{B1} , θ_{B2} – фиксированы).

$$\mathbf{H} \equiv \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} = \mathbf{H}(H, K, L).$$

Трехкристалльные моды сканирования (узла обратной решетки):

- $\vartheta-2\vartheta$ -сканирование – вращение образца и детектора с КА с $\omega_{\text{обр}}:\omega_{\text{д}} = 1:2$ (или $\vartheta-\vartheta$ -сканирование – вращение источника с КМ и детектора с КА с $\omega_{\text{ист}}:\omega_{\text{д}} = -1:1$) – сечение узла обр. реш. **параллельно** вектору дифракции \mathbf{H} ;
- ϑ -сканирование – вращение образца при неподвижных детекторе с КА и источнике с КМ – сечение узла **перпендикулярно** вектору дифракции \mathbf{H} ;
- 2ϑ -сканирование – вращение детектора с КА при неподвижных образце и источнике с КМ – сечение узла **вдоль** сферы Эвальда.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.2. Энергодисперсионная дифрактометрия

Воспользуемся соотношением Планка $E_\gamma = h\nu$ и выразим длину волны через энергию кванта E_γ : $\lambda = hc/E_\gamma$. Получим **формулу Вульфа-Брэгга** в виде:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda = n hc/E_\gamma \rightarrow E_\gamma(d) = \frac{nhc}{2d \sin \vartheta}.$$

Как видим, при облучении **поликристаллического** образца пучком рентгеновских лучей с **непрерывным спектром** можно измерить сразу большой набор межплоскостных расстояний d , если **детектором с высоким энергетическим разрешением** регистрировать спектральное распределение лучей $I(E_\gamma)$, рассеянных под определенным углом 2ϑ к первичному пучку.

Такой метод регистрации дифракционной картины называется методом рентгеновской дифрактометрии с дисперсией по энергии или **энергодисперсионной дифрактометрией (ЭДД)**.

Особенности метода рентгеновской энергодисперсионной дифрактометрии:

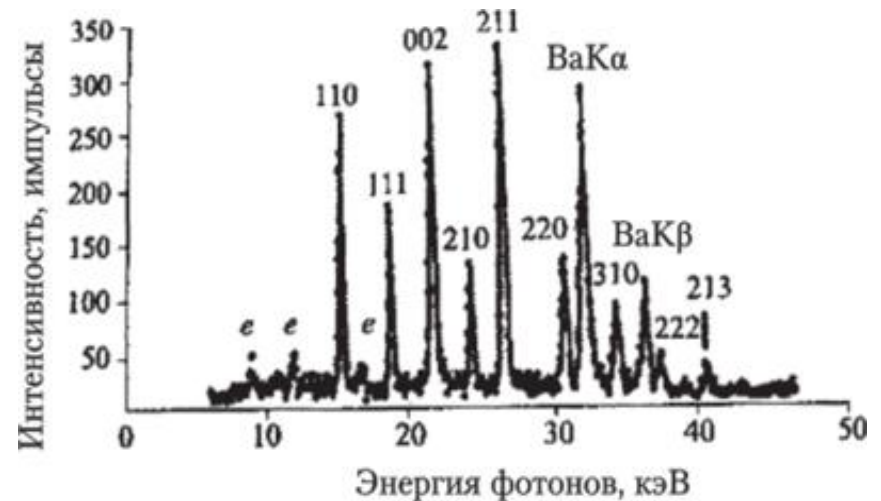
- простота механической конструкции (гониометра) энергодисперсионной дифрактометрической установки ($2\vartheta - \text{const}$),
- возможность проводить съемку при фиксированном положении детектора ($2\vartheta - \text{const}$),
- высокая скорость регистрации дифракционной картины, которая измеряется одновременно во всем интервале доступных энергий рентгеновского спектра.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.2. Энергодисперсионная дифрактометрия



Схема энергодисперсионного дифракционного эксперимента с использованием **полупроводникового детектора** (ППД). Угол $2\theta_0$ фиксирован.



Энергодисперсионная дифрактограмма образца BaTiO_3 , зарегистрированная Ge ППД (вместе с дифракционными пиками наблюдаются пики характеристич. флуоресц. излучения от атомов Ba).

При измерении методом ЭДД дифракционный спектр будет иметь вид распределения пиков интенсивности брэгговского отражения в зависимости от энергии рентгеновских лучей $I(E_\gamma)$, а не от угла дифракции $I(2\vartheta)$, как в обычной рентгеновской дифрактометрии.

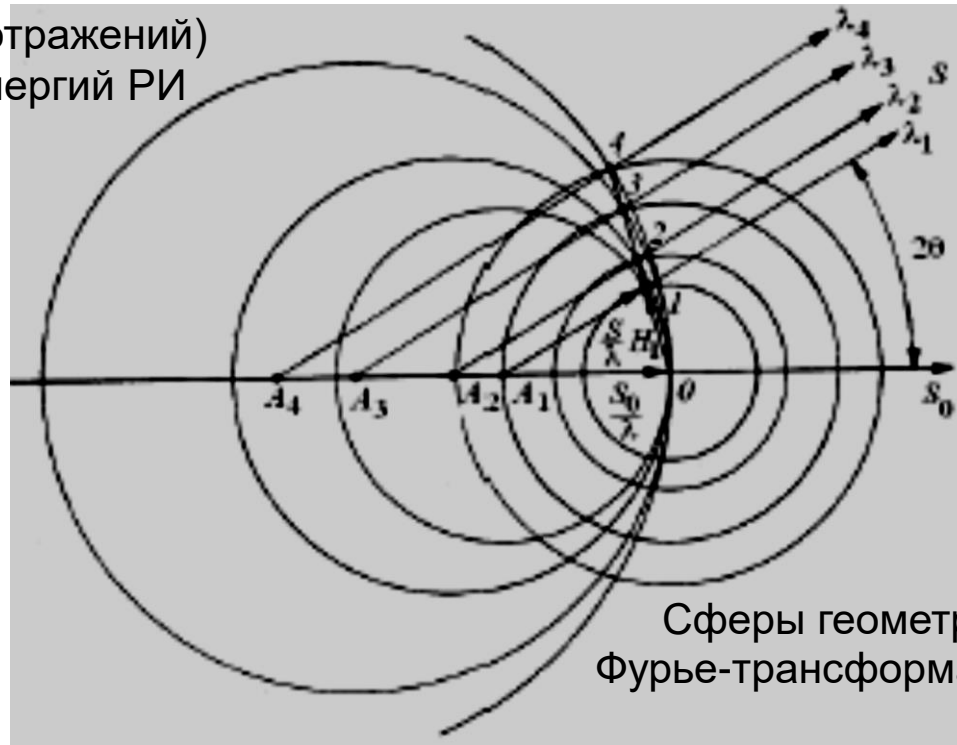
При этом **разные порядки отражения не перекрываются друг с другом и регистрируются как отдельные пики при разных энергиях** (например, пики 110 и 220 или 111 и 222), как это происходит при регистрации методом Лауэ, поэтому проблемы разделения гармоник для метода ЭДД не существует.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.2. Энергодисперсионная дифрактометрия

Построение Эвальда

Сферы Эвальда (отражений)
для различных энергий РИ



$2\theta - \text{const} !$

Сферы геометрического образа
Фурье-трансформанты поликристалла

Параллельные пучки РИ с различной длиной волны (энергией), пересекающие сферы геометрического образа Фурье-трансформанты поликристалла.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.2. Энергодисперсионная дифрактометрия

При измерении методом ЭДД с фиксированным положением детектора $1/\sin \vartheta$ оказывается **масштабным множителем** ($E_\gamma = \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \frac{nhc}{2d}$), с помощью которого **можно менять положение дифракционных линий, расстояние между ними и даже их число**, которое можно зарегистрировать при данном интервале энергий излучения на одной дифрактограмме!

В зависимости от задачи при выборе соответствующего угла регистрации с помощью ЭДД можно либо получать дифрактограмму с максимальным числом наблюдаемых рефлексов, либо раздвигать дифракционные рефлексы для устранения их взаимного перекрытия, либо выбрать характерные линии для отслеживания изменений образца в процессе исследуемой реакции.

Метод ЭДД очень удобен для исследования структуры веществ **при внешних воздействиях или в процессе реакций**. Обычно при таких исследованиях образец помещается в специальную ячейку, и доступ рентгеновских лучей к нему ограничен небольшим окном, сделанным в этой ячейке ($2\vartheta - \text{const}$).

Разработка методов ЭДД началась с момента появления в 1960-х годах **полупроводниковых детекторов (ППД)**, обладающих высоким энергетическим разрешением. Метод часто применяется в качестве метода рентгеноструктурного анализа при воздействии температуры и сверхвысоких давлений, для построения диаграмм состояния, а также для исследования химических реакций в реальном времени.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.3. Рентгеновская дифракционная топография

Метод рентгеновской дифракционной топографии (РДТ) – регистрация изменения интенсивности излучения в широком (или в сканирующем узком) дифрагированном пучке для заданного брэгговского отражения как функции положения в кристалле – $I(x)$ (получение изображения всего кристалла).

Рентгеновская дифракционная топография (РДТ) – метод исследования пространственной неоднородности кристаллической структуры – топография плоскостей кристаллической решетки.

В таких экспериментах изменение интенсивности по ширине (или при сканировании узкого) дифрагированного пучка регистрируется фотографическим способом или двухкоординатным детектором и тем самым карта рассеянной интенсивности регистрируется в функции положения в кристалле.

В связи с использованием **источников синхротронного излучения** стало возможно использовать эти методы для быстрых высокоразрешающих исследований.

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.3. Рентгеновская дифракционная топография

Пусть имеется первичный рентгеновский пучок большого сечения с параллельным ходом лучей. Если поместить в него кристалл в отражающем положении (в геометрии Брэгга), то рефлекс будет иметь размеры кристалла и отображать его внутреннее строение (см. следующий слайд).

При использовании рентгеновских трубок РДТ осуществляется для тонких кристаллических пластин с помощью так называемого **метода Ланга** (1958 г.) – сканированием пластины в геометрии Лауэ под падающим на нее тонким рентгеновским пучком при синхронном движении образца под падающим и фотопластинки под отраженным тонкими пучками (рис. а).

В результате получается изображение – **рентгеновская топограмма** всего кристалла (рис. б).

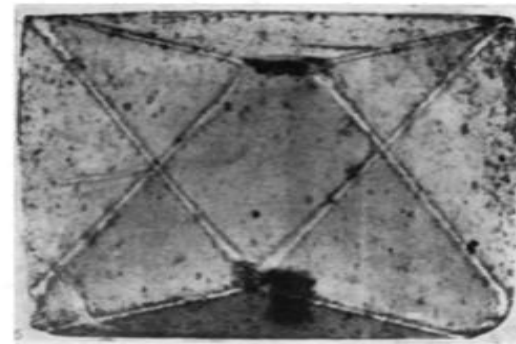
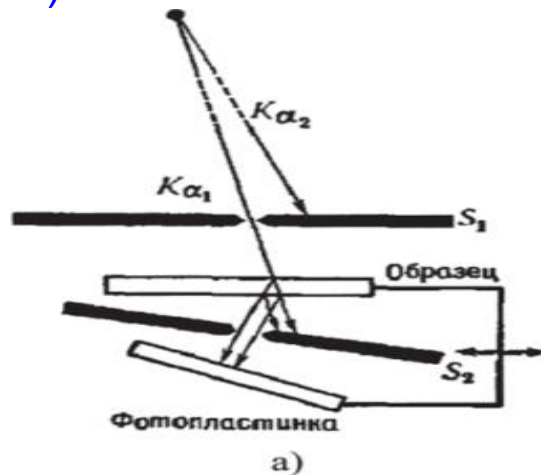
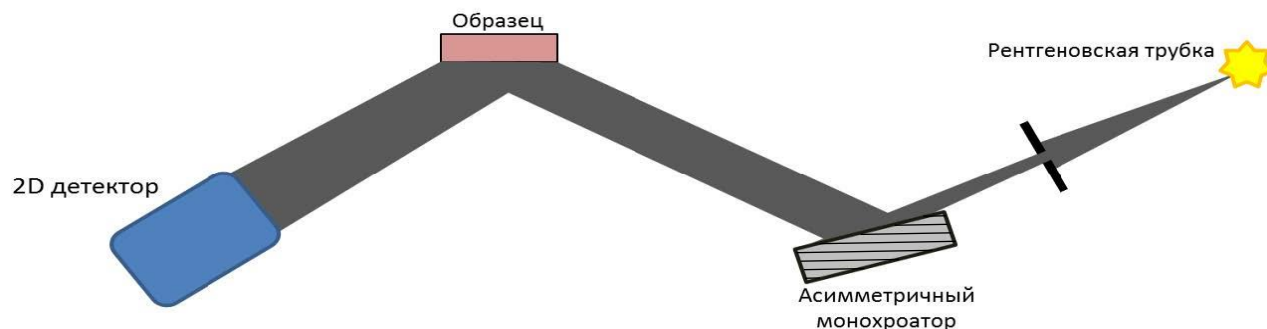
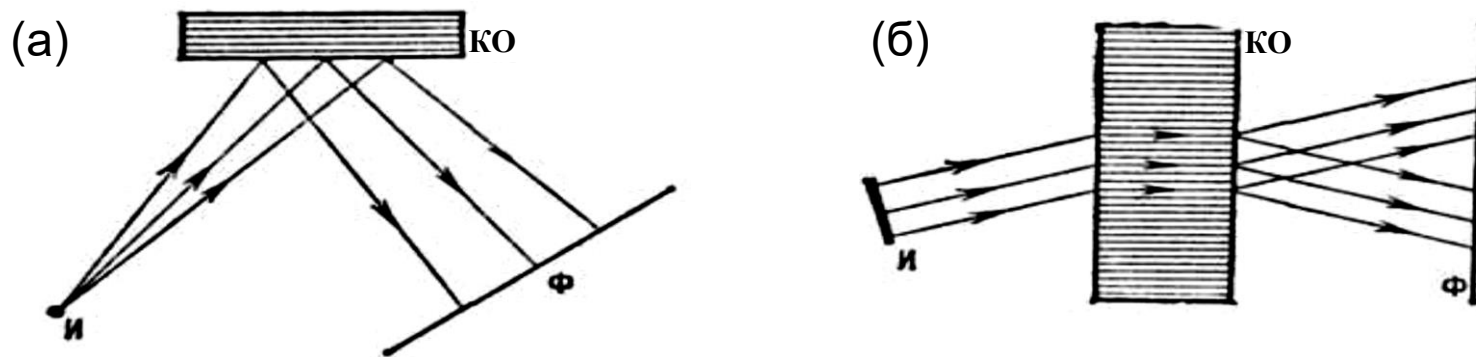


Схема съемки (а) и топограмма природного алмаза (б), полученная по методу Ланга.

5.3. Рентгеновская дифракционная топография



Принципиальная схема рентгеновской топографии в геометрии Брэгга (2D – двухкоординатный детектор)



Схемы измерения рентгеновских топограмм

(И – источник рентгеновского излучения, КО – кристаллический образец, Ф – фотопластинка):

- (а) **метод Шульца** (в геометрии Брэгга) с использованием непрерывного спектра РИ для исследования блочных кристаллов (повороты блоков приводят к смещению их изображения на фотопластинке),
- (б) **метод Бормана** (в геометрии Лауэ) с использованием монохроматического РИ (дефекты, для которых не выполняется условие Вульфа-Брэгга, поглощают излучение, что приводит к их изображению на фотопластинке).

§5. Рентгеновская дифрактометрия

5.3. Рентгеновская дифракционная топография

Если в кристалле имеется какое-нибудь нарушение, например, дислокация, то при прохождении сквозь него у волны возникает фазовый сдвиг по сравнению с волной, не прошедшей через такое нарушение. Такой **фазовый контраст** приводит к изменению изображения соответствующего места на **топограмме** по сравнению с другими областями кристалла.

Каким именно образом проявится дефект – просветлением или почернением, зависит от толщины кристалла и экстинкционной длины.

На топограммах наблюдают также **границы крупных блоков мозаики, полосы скольжения, интерференционные эффекты маятникового решения**. Изучение этих явлений – предмет так называемой **теории изображения**, интенсивно развиваемой в последние годы не только для дифракции рентгеновских лучей, но и для дифракции электронов и нейтронов.

Съемка по методу Ланга требует суммарной экспозиции несколько часов, при съемке **в пучке синхротронного излучения время экспозиции – секунды**, что позволяет в принципе изучать процессы изменения реальной структуры при деформации, фазовых переходах и т.п.

§6. Возможности рентгеновской дифрактометрии

Рентгеновская дифрактометрия (**XRD**) позволяет исследовать поликристаллические и монокристаллические объекты, как в виде объемных материалов, так и в виде тонких пленок.

В поликристаллических объектах XRD позволяет:

- провести качественный и полуколичественный фазовый анализ,
- прецизионно определить параметры элементарной ячейки,
- определить расположения атомов в элементарной ячейке (полнопрофильный анализ – метод Ритвельда),
- определить размеры областей когерентного рассеяния (размер кристаллитов),
- исследовать текстуру поликристаллических материалов.

В монокристаллических образцах XRD дает возможность оценить:

- ориентировку кристалла,
- параметры кристаллической решетки,
- толщины слоев,
- степень структурного совершенства (плотность дислокаций, мозаичность),
- период сверхрешётки,
- состав твёрдого раствора,
- качество (гладкость) интерфейсов,
- деформацию решётки и степень релаксации структуры.