

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Московский физико-технический институт (государственный университет)»

УТВЕРЖДАЮ

Ректор МФТИ

_____ Н.Н. Кудрявцев

**Программа
краткосрочного повышения квалификации преподавателей и научных
работников высшей школы по направлению
«Методы диагностики и исследования наноструктур»
на базе учебного курса**

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

Цель Изучение физических основ рентгеновской дифракции для исследования тонких пленок и приповерхностных слоев твердых тел.

Категория слушателей специалисты

Срок обучения 24 часа

Форма обучения с частичным отрывом от работы

Режим занятий 8 часов в день

Целью данного курса является ознакомление с физическими основами рентгеновских дифракционных методов, а также с особенностями применения методов рентгеновской дифракции в исследовании тонких плёнок и приповерхностных слоев твердых тел.

Требования к уровню освоения учебного курса

Преподаватели должны:

- Знать:
 - область применения рентгеновского дифракции (РД);
 - физические принципы РД;
 - устройство рентгеновского дифрактометра;
 - основы кристаллографии.

- Иметь навыки:
 - сбора, систематизации и анализа научно-технической и другой профессиональной информации в области применения РД;
 - включать приобретенные знания о РД в уже имеющуюся систему знаний и применять эти знания в самостоятельных методических разработках;
 - переносить полученные знания о РД на смежные предметные области и к использованию этих знаний для построения междисциплинарных методических разработок.
- Иметь представление:
 - о первичной обработке дифрактограмм;
 - об основах структурного анализа;
 - о методе Ритвельда;
 - о влиянии микроструктуры на дифракционные данные;
 - о рентгеновской рефлектометрии;
 - об особенностях работы с тонкими плёнками и приповерхностными слоями.

Научные работники должны:

- 1.Знать:
 - область применения рентгеновского дифракции (РД);
 - физические принципы РД;
 - устройство рентгеновского дифрактометра;
 - основы кристаллографии;
 - основы структурного анализа.
- 2.Иметь навыки:
 - проведения локального элементного состава поверхности с помощью РД;
 - сбора, систематизации и анализа научно-технической и другой профессиональной информации в области применения РД;
 - планирования и проведения исследований и экспериментов с использованием РД;
 - генерировать новые плодотворные научно-технические и инновационные идеи с использованием РД;
 - переносить полученные знания о РД на смежные предметные области и к использованию этих знаний для создания новых объектов техники и технологии и для инновационной деятельности;
- 3.Иметь представление:
 - о первичной обработке дифрактограмм;
 - о методе Ритвельда;
 - о влиянии микроструктуры на дифракционные данные;
 - о рентгеновской рефлектометрии;
 - об особенностях работы с тонкими плёнками и приповерхностными слоями.

Учебный курс «Применение методов рентгеновской дифракции в исследованиях тонких пленок и приповерхностных слоев твердых тел» состоит из дистанционной и очной частей.

Дистанционная часть учебного образовательного курса обеспечивает слушателя необходимым объёмом знаний по выбранной тематике, включая подготовку слушателя к проведению лабораторного практикума. Задача дистанционной составляющей учебного курса – подготовить слушателя к очному посещению лаборатории в Московском физико-техническом институте.

В дистанционной (теоретической) части учебного курса рассмотрена природа рентгеновского излучения, изложены физические основы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, основы кристаллографии, физические основы методов рентгеновской

дифракции и рентгеновской рефлектометрии, современные подходы к постановке дифракционного эксперимента, качественному и количественному рентгенофазовому анализу, обработке данных рентгеновской рефлектометрии.

Теоретическая часть учебного курса состоит из девяти лекций:

Лекция 1. Теоретические основы метода рентгенофазового анализа

Физические основы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. Когерентное и некогерентное рассеяние. Комптон-эффект, рентгеновская флуоресценция. Интенсивность и амплитуда дифракционных максимумов. Взаимосвязь когерентного рассеяния и структуры вещества, понятие о рассеянии на периодических атомных системах. Уравнения Лауэ для трехмерного кристалла, закон Брегга-Вульфа. Понятие об обратном пространстве, сфера Эвальда.

Лекция 2. Основы кристаллографии

Кристалл как упорядоченная атомная система. Периодичность кристаллов, размерность кристаллов. Кристаллическая решетка, понятие об элементарной ячейке. Вектора элементарной ячейки, симметрия кристаллической решетки. Решетки Браве, сингония кристаллов. Точечная и трансляционная симметрия кристаллов, основная теорема кристаллографии. Открытые и закрытые элементы симметрии, основные виды и математическое выражение операций симметрии. Трехмерные пространственные группы.

Лекция 3. Обработка дифракционного эксперимента. Профильный анализ

Общий вид дифракционного максимума. Понятие о профильной функции. Инструментальный (гауссовский) вклад и вклад образца (лоренцевский). Основные профильные функции: функция Лоренца, функция Гаусса, функция Войта, функция псевдо-Войта, функция Пирсона. Сравнительный анализ профильных функций. Полуширина рефлекса. Инструментальная угловая зависимость полуширины (зависимость Кальотти), лоренцевский вклад. Асимметрия рефлекса. Фон дифрактограммы, полиномиальные модели и ручной учет фона. Практические аспекты профильного анализа: порядок уточнения, сходимость МНК.

Лекция 4. Качественный рентгенофазовый анализ (РФА). Использование баз данных ICDD

Качественный РФА: основы метода. Критерии совпадения, фактор качества. Основные ошибки качественного РФА, их причины: наложение рефлексов, текстура, образование твердых растворов. Базы данных дифракционных стандартов ICDD. Нумерация стандартов в базах данных ICDD, информация записи (карточки). Качество стандартов, основные категории. Основные механизмы поиска, их сочетание.

Лекция 5. Основы структурного анализа. Теоретическая рентгенограмма

Электронная плотность как рассеивающий фактор для рентгеновских лучей. Атомное приближение, форм-факторы атомов. Фазы и амплитуды рефлексов, Фурье-синтез. Координаты атомов, параметры атомных смещений. CIF-файлы. Структурная амплитуда рефлекса. Общее выражение для интенсивности рефлекса.

Лекция 6. Количественный рентгенофазовый анализ. Методы внутреннего и внешнего стандартов

Теоретические основы количественного рентгенофазового анализа. Зависимость интенсивности рефлекса от объемной доли фазы в смеси. Общее выражение для расчета объемных долей фаз. Метод внутреннего стандарта, основные стандартные материалы. Метод внешнего стандарта, корундовые числа. Использование корундовых чисел в количественном РФА. Микроабсорбция, наложение рефлексов, текстурирование.

Лекция 7. Метод Ритвельда

Теоретические основы метода Ритвельда. Выражение для расчета интенсивности рефлексов. Выбор профильной функции. Подбор структурной модели для каждой из фаз в смеси. Учет фона, выбор степени полинома, экспериментальный фон. Учет геометрии съемки. Понятие о факторе достоверности (R-факторе). Разностная дифрактограмма. Порядок уточнения параметров, нестабильность уточнения. Основные пакеты программ для проведения уточнения методом Ритвельда: RIETAN2000, Jana2000, GSAS, MAUD. Полнопрофильное уточнение как бесстандартный фазовый анализ.

Лекция 8. Влияние микроструктуры на дифракционные данные. Текстура и уширения рефлексов

Понятие текстурирования. Текстура и обратное пространство. Основные модели текстуры. Причины текстурирования, зависимость текстурирования от пробоподготовки и геометрии съемки. Методы минимизации текстуры. Основные модели текстуры в полнопрофильном уточнении: модель Марча-Долласа, модель многоосного текстурирования и сферических гармоник. Исследование текстуры образца. Построение полюсных фигур. Функции распределения ориентировок.

Причины уширения рефлексов на дифрактограмме. Понятие об ОКР (области когерентного рассеяния). Влияние размера ОКР вдоль зоны на ширину рефлекса. Методы расчета размера ОКР. Микронапряжения в кристаллитах. Угловая зависимость уширения. Метод фундаментальных параметров. Характерные зависимости размера ОКР и концентрации микронапряжений от времени механоактивации образцов.

Лекция 9. Рентгеновская рефлектометрия

Основы явления рентгеновской рефлектометрии. Полное внешнее отражение. Критический угол и показатели преломления сред. Закон Снелла. Возникновение интерференционной картины. Взаимосвязь между положением максимумов и толщиной пленки. Рассеяние на неоднородностях электронной плотности. Закон Френеля. Шероховатость границ раздела. Описание экспериментальной кривой рефлектометрии, варьируемые параметры. Возможности и ограничения метода.

Очная (экспериментальная) часть учебного курса заключается в изучении принципов функционирования порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X`TRA (Thermo Fisher Scientific), программы управления и первичной обработки данных WinXRD, программного пакета для количественного фазового анализа методом Ритвельда GSAS и программы для обработки данных рентгеновской рефлектометрии IMD XOP.

В ходе работы слушатель знакомится:

- 1) с устройством и оптической схемой дифрактометра,
- 2) с управляющей программой дифрактометра и программами обработки результатов

и обучается:

- 3) регистрации дифрактограмм в различных режимах съемки
- 4) юстировке дифрактометра методом деления пучка пополам и с использованием образца-стандарта
- 5) интерпретации дифрактограмм с извлечением данных о качественном и количественном составе смеси
- 6) интерпретации данных рентгеновской рефлектометрии, определению толщин пленок

Методические рекомендации по реализации учебной программы

На дистанционную и очную части учебного курса отводится по 12 часов соответственно. Полное содержание лекций в электронной дистанционной части учебного курса находится на сайте www.nanoobr.ru. Для контроля степени освоения теоретической части учебного курса (лекций) используются **тестовые вопросы** для самопроверки и **контрольные вопросы**.

Тестовые вопросы к курсу «Применение методов рентгеновской дифракции в исследованиях тонких плёнок и приповерхностных слоев твердых тел»

Лекция 1. Теоретические основы метода рентгенофазового анализа

1.1 При рентгеновской дифракции длина волны излучения

- А) Увеличивается
Б) уменьшается
В) Не меняется

1.1 Спектр испускания рентгеновской трубки представляет собой

- А) узкую монохроматическую линию
Б) непрерывное главное распределение
В) набор узких монохроматических линий
Г) суперпозицию набора узких монохроматических линий и непрерывного спектра

1.3 По значениям дифракционных углов уравнение Брэгга-Вульфа позволяет рассчитать

- А) Межплоскостные расстояния
Б) расстояния между атомами
В) Напряжение рентгеновской трубки
Г) линейный коэффициент поглощения

Лекция 2 Основы кристаллографии

2.1 В объемно-центрированной ячейке атом находится

- А) В центре ячейки
Б) в центре грани ячейки
В) нигде из указанных положений
Г) про положение атомов ничего сказать нельзя

2.2 Элементарная ячейка кристалла задается условиями $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$.

Симметрия этого кристалла

- А) моноклинная
Б) ромбическая
В) не выше моноклинной
Г) о симметрии ничего сказать нельзя

2.3 В плоскости симметрии А трансляция осуществляется

- А) вдоль оси А
Б) вдоль любой оси
В) вдоль осей В и С
Г) о направлении трансляции ничего сказать нельзя

Лекция 3. Первичная обработка дифрактограмм. Профильный анализ.

3.1 Для описания реальной формы дифракционных рефлексов может быть использована

- А) функция псевдо-Войта
Б) функция Пирсона
В) функция Лоренца
Г) любая из предложенных функций

3.2 Положение максимума при проведении профильного анализа определяют
А) минимизацией параметров профильных функций
Б) по положению максимума дифракционного пика
В) по виду производной интенсивности по углу в окрестности дифракционного пика
Г) по положению центра тяжести рефлекса

3.3 При проведении профильного анализа определяют
А) положения, интенсивности, полуширины рефлексов
Б) параметры элементарной ячейки и координаты атомов
В) вид профильной функции
Г) фазовый состав смеси

Лекция 4. Качественный рентгенофазовый анализ

4.1 Идентификация фаз проводится
А) По всем рефлексам
Б) по наиболее сильным рефлексам
В) может проводиться всеми указанными методами
Г) по рефлексам на малых углах

4.2 Порошковая база данных ICDD содержит
А) структурную информацию о соединениях
Б) порошковые рентгенограммы соединений
В) Рекламную информацию о базе данных ICDD
Г) информацию о ведущих ученых в области порошковой дифракции

4.3 Проведение качественного фазового анализа упрощается
А) при знании элементного состава
Б) при увеличении числа рефлексов на рентгенограмме
В) при наличии аморфной фазы
Г) ни в каком из перечисленных случаев

Лекция 5. Основы структурного анализа

5.1 Интенсивность дифракционных рефлексов зависит
А) от выбранного кристаллографического направления
Б) от координат атомов в ячейке
В) от типа атомов в ячейке
Г) все вышеперечисленные

5.2 Cif-файлы содержат информацию
А) о симметрии кристаллов
Б) координаты атомов
В) параметры элементарной ячейки
Г) все вышеперечисленные данные

5.3 Положение дифракционных максимумов определяется
А) параметрами элементарной ячейки
Б) координатам атомов в ячейке
В) типом атомов в ячейке
Г) всем вышеперечисленным

Лекция 6. Количественный рентгенофазовый анализ

6.1 Соотношение интенсивностей рефлексов на рентгенограмме зависит
А) от интенсивности рентгеновского излучения
Б) от разрешения детектора

В) от текстуры образца

Г) от времени съемки

6.2 Корундовое число RIR - это

А) отношение количеств формульных единиц фазы к корунду в элементарных ячейках

В) отношение интенсивностей наиболее сильных рефлексов фазы и корунда в их смеси с массовыми долями 50%

Б) отношение молярной массы одной формульной единицы корунда к массе одной формульной единицы фазы

Г) отношение рентгенографической плотности корунда и исследуемой фазы

6.3 В фазовом анализе методом Ритвельда в качестве стандарта используют

А) корунд

Б) кремний

В) кварц

Г) не используют стандарт

Лекция 7. Метод Ритвельда

7.1 При обработке рентгенограмм по методу Ритвельда в первую очередь следует варьировать

А) шкальные факторы, параметры фона

Б) параметры элементарной ячейки

В) профильные параметры

Г) параметры, описывающие текстуру

7.2 Нестабильность уточнения методом Ритвельда возникает

А) при работе с соединениями железа

Б) при наличии коррелирующих параметров

В) при высокой симметрии одной из фаз

Г) при наличии близко расположенных рефлексов

7.3 Структурное уточнение методом Ритвельда можно считать верным, если

А) получены низкие значения факторов недостоверности

Б) разностная дифрактограмма отражает только инструментальные шумы

В) получены разумные межатомные расстояния

Г) верно все вышеперечисленное

Лекция 8. Влияние микроструктуры на дифракционные данные. Текстура и уширения рефлексов.

8.1 Причиной уширения дифракционных рефлексов может быть

А) малость ОКР

Б) микронапряжения в материале

В) инструментальные факторы

Г) Все вышеперечисленное

8.2 Текстурирование образцов влияет

А) на положение максимумов интенсивности на дифрактограмме

Б) на расстояния между атомами в кристаллической структуре

В) на интенсивности рефлексов

Г) ни на что из вышеперечисленного

8.3 Модель текстурирования Марча-Долласа не применима для случая

А) игольчатых кристаллитов

Б) пластинчатых кристаллитов

В) отсутствия текстурирования

Г) многоосного текстурирования

Лекция 9. Рентгеновская рефлектометрия.

9. Рассчитайте межплоскостное расстояние d_{110} для кубического кристалла с параметром $a = 4 \text{ \AA}$.
10. В чем отличия порошкового и монокристалльного дифракционного эксперимента?
11. В чем заключается сущность профильного анализа?
12. Какие подходы применяются для проведения профильного анализа?
13. Какие профильные функции используются в профильном анализе и в чем заключаются их различия?
14. Каковы критерии правильности проведения профильного анализа?
15. В чем заключаются основные трудности при описании профиля?
16. Какие задачи позволяет решить качественный рентгенофазовый анализ?
17. Какие шаги необходимо совершить для успешного выполнения качественного рентгенофазового анализа?
18. Расскажите об алгоритмах поиска неизвестных фаз по дифракционным данным.
19. Что такое теоретическая рентгенограмма?
20. Какие структурные параметры влияют на интенсивность рефлексов?
21. Расскажите о кристаллографическом формате cif.
22. Перечислите основные методы проведения количественного рентгенофазового анализа и укажите основные различия между ними.
23. В чем заключаются недостатки и преимущества стандартных и нестандартных методов?
24. В чем заключается сущность явления микроабсорбции?
25. Расскажите о методе количественного фазового анализа с использованием корундовых чисел.
26. Какие параметры и в каком порядке необходимо уточнять при проведении нестандартного анализа?
27. В чем сущность метода Ритвельда?
28. Какие параметры уточняются при проведении анализа методом Ритвельда и за что они отвечают?
29. Каковы критерии правильности проведенного уточнения?
 - . Для каких целей применяют метод Ритвельда?
30. В чем сущность явления текстурирования и как оно влияет на интенсивности рефлексов?
31. Каким образом учитывают текстуру в полнопрофильных методах?
32. Какую информацию можно извлечь из полюсных фигур? из функций распределения ориентировок?
33. Какие факторы влияют на уширение рефлексов на рентгенограмме?
34. Расскажите о методах расчета размеров ОКР и концентраций микронапряжений
35. Что такое критический угол? Какую информацию о пленке он позволяет извлечь?
36. Каким образом из данных рентгеновской рефлектометрии возможно рассчитать толщину пленки?

37. Какую роль по отношению к исследованию методом рефлектометрии играет шероховатость образца?
38. Какие приближения необходимо использовать при выводе соотношения между толщиной пленки и периодом осцилляций?
39. В чем состоят особенности порошкового эксперимента при работе с тонкими пленками?
40. Чем отличаются геометрии съемки Зеемана-Болина от Брэгга-Брентано?
41. В чем состоят преимущества оптики параллельного пучка?
42. С какой целью в дифрактометрии тонких пленок используют геометрии скользящих падения и выхода?

В конце очной части учебного курса слушатели готовят отчеты по **темам контрольных рефератов**, которые используются для контроля степени усвоения всего учебного курса на базе экспериментальных результатов и их обработки с применением знаний из дистанционной части курса.

Темы контрольных рефератов по курсу
«Применение методов рентгеновской дифракции в исследованиях тонких пленок и приповерхностных слоев твердых тел»

1. Основные физические явления при взаимодействии рентгеновского излучения с веществом.
2. Кристаллы и их симметрия.
3. Первичная обработка дифрактограмм. Профильный анализ.
4. Качественный рентгенофазовый анализ
5. Количественный рентгенофазовый анализ.
6. Метод Ритвельда
7. Основы метода рентгеновской рефлектометрии

№	Название учебного курса и лекций	Всего, час.	в том числе (указать часы)			Форма контроля
			Дистанционные лекции (самостоятельное изучение, дистанционное общение с преподавателем, вопросы-ответы через email, форум, чат и др.)	Самостоятельная работа. Подготовка ответов на контрольные вопросы	Очный практикум или другое практическое задание	
	«Применение методов рентгеновской дифракции в исследованиях тонких пленок и приповерхностных слоев твердых тел»	24 ч.	9 ч.	3 ч.	12 ч.	Контрольные вопросы (электронная зачетка) Реферат
1.	Теоретические основы метода рентгенофазового анализа		1 ч.	1/3 ч.		
2.	Основы кристаллографии		1 ч.	1/3 ч.		

3.	Обработка дифракционного эксперимента, профильный анализ		1 ч.	1/3 ч.	
4.	Качественный рентгенофазовый анализ, использование баз данных ICDD		1 ч.	1/3 ч.	
5.	Основы структурного анализа, теоретическая рентгенограмма		1 ч.	1/3 ч.	
6.	Количественный рентгенофазовый анализ, методы внутреннего и внешнего стандартов		1 ч.	1/3 ч.	
7.	Метод Ритвельда		1 ч.	1/3 ч.	
8.	Влияние микроструктуры на дифракционные данные, текстура и уширения рефлексов		1 ч.	1/3 ч.	
9.	Рентгеновская рефлектометрия		1 ч.	1/3 ч.	
Итоговый контроль				Контрольные вопросы (электронная зачётка)	Реферат

Список литературы (основной и дополнительной), а также других видов учебно-методологических материалов и пособий, необходимых для изучения (конспектов лекций, видеолекций, лазерных дисков и др.).

Список литературы и др. дополнительных источников информации в кол-ве – 13.

1. Ковба Л.М. Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976.
2. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976
3. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1982
4. Вайнштейн Б.К. Кристаллография. т.1. М.:1979
5. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of Powder Diffraction and structural characterization of materials. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2003
6. Jacovazzo C. Fundamentals of Crystallography. Oxford University Press, 1992.

7. Young R.A. The Rietveld Method. Oxford University Press, 1993.
8. Massa W. Crystal Structure Determination. Berlin: Springer, 1999
9. В.А.Артамонов, Ю.Л.Словохотов. Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии. М.: Издательский центр «Академия», 2005
10. David W.I.F., Shankland K., McCusker L.B., Baerlocher Ch. Structure determination from powder diffraction data. Oxford University Press, 2002.
11. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач МНК. – М.: Наука, 1986.
12. Daillant J., Gibaud. A. X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications. Berlin: Springer, 2008.
13. Pietsch U., Holy V., Baumbach. T. High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures. Berlin: Springer, 2004.