

F7030 Rentgenový rozptyl na tenkých vrstvách

O. Čaha
PřF MU

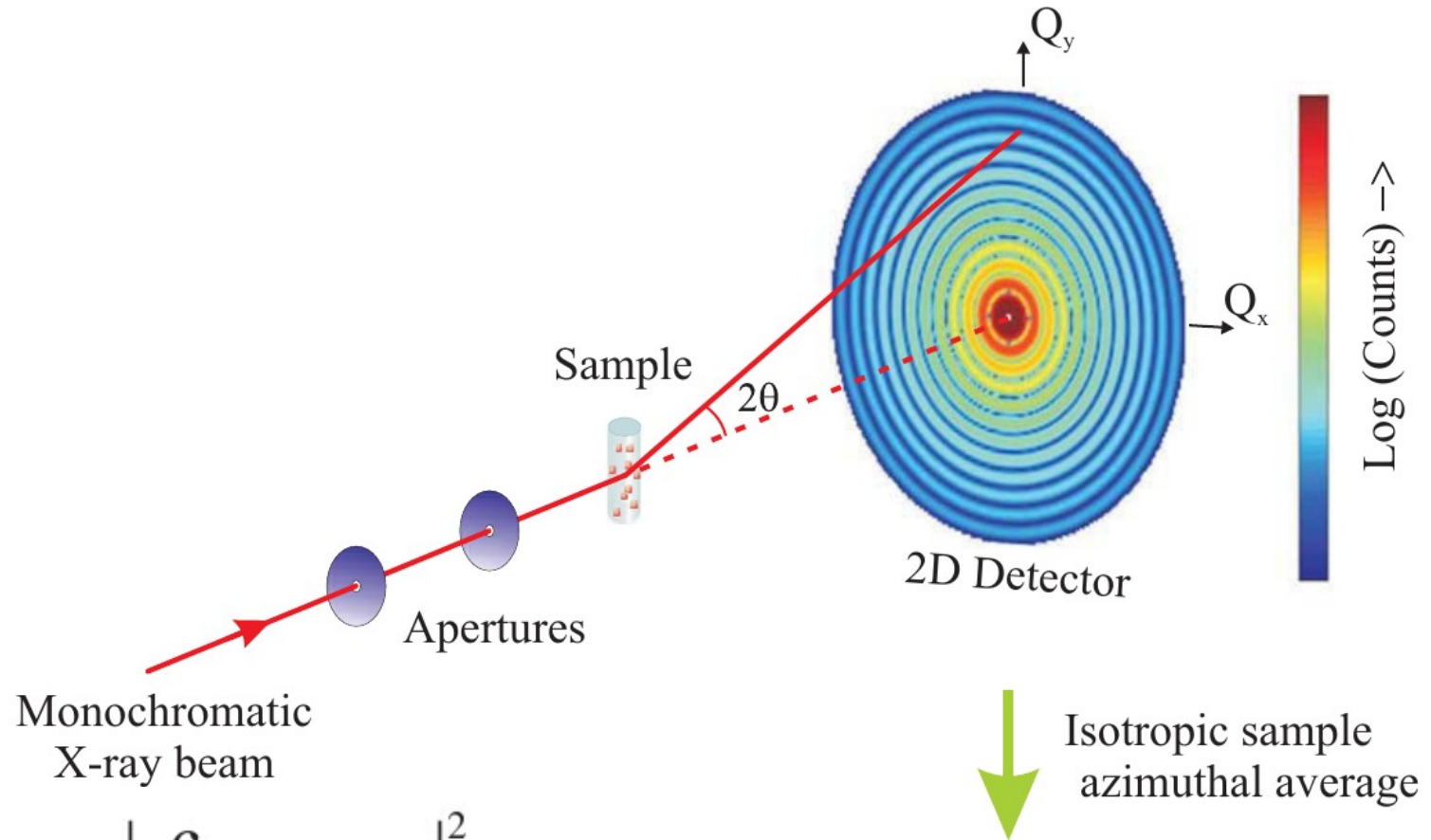
Prezentace k přednášce
Numerické simulace
Příklady experimentů
Vybrané vztahy

Syllabus

1. Experimentální technika: zdroje, vznik rtg záření, goniometry, optické prvky (monochromátory, kolimátory, zrcadla, fokusační optika), detektory. Základní experimenty: polykrystalové a monokrystalové metody, mapování reciprokého prostoru
2. Kinematická teorie rozptylu: úvod do teorie rozptylu, rozptyl na elektronu, izolovaném atomu, krystal, strukturní a geometrický faktor, omezená velikost krystalu
3. Difrakce na polykrystalech I: strukturní faktor, velikost krystalitu (Scherrerova formule), vliv deformace na polohy a šířky difrakčních maxim, zbytková napětí, kvantifikace fázového složení (vnitřní normál)
4. Polykrystaly II: Full profile fitting; Texture, ODF (orientation distribution function); Debyeův vztah, PDF (pair distribution function).
5. SAXS: teoretický popis, řídké roztoky – Guinierův a Porodův vztah, uspořádané částice – long range a short-range order
6. Dokonalé, téměř dokonalé krystaly, epitaxní vrstvy: Kinematická teorie na monokrystalu a epitaxní vrstvě – polohy difrakcí, truncation rod, deformace v epitaxní vrstvě, relaxace. Mozaikový krystal
7. Dynamická teorie rtg reflexe: Jednovlnná aproximace – hloubka vniku, reflexe na hladkém rozhraní, multivrstvy (formalismus přenosové matice), TRXRF
8. Dynamická teorie rtg difrakce: Dvojevlnná aproximace: případ Bragg a Laue, Borrmannův jev, stojatá vlna, GID, epitaxní vrstvy
9. Semikinematická teorie I: DWBA, Rozptyl na drsných rozhraních – popis drsného rozhraní, příklady: fraktálové rozhraní, dvouúrovňové, vicinální, spekulární odraz a nespekulární rozptyl, drsné multivrstvy
10. Semikinematická teorie II: GISAXS na částicích na povrchu a uvnitř vzorku, Difuzní rozptyl na defektech v krystalu v okolí difrakce
11. Experimentální rozlišení Experimentální rozlišení v reciprokém prostoru: analyzer streak, detector streak, monochromator streak, DuMondovy grafy, disperzní a nedisperzní uspořádání, koherenční šířka a délka
12. Další rentgenové metody: Fluorescenční spektroskopie, absorpční spektroskopie – XAFS, XMCD.

SAXS

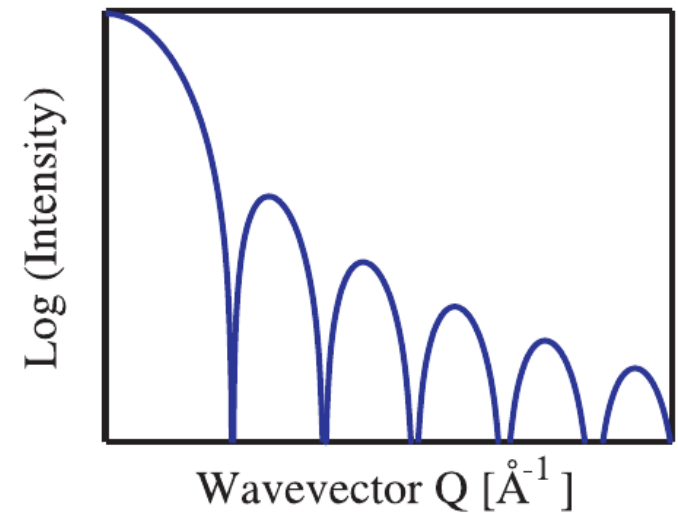
Izolovaná částice



$$I_1^{SAXS}(\mathbf{Q}) = (\rho_{sl,p} - \rho_{sl,0})^2 \left| \int_{V_p} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} dV_p \right|^2$$

$$\mathcal{F}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} dV_p$$

$$I_1^{SAXS}(\mathbf{Q}) = \Delta\rho^2 V_p^2 |\mathcal{F}(\mathbf{Q})|^2.$$



SAXS

Izolovaná částice

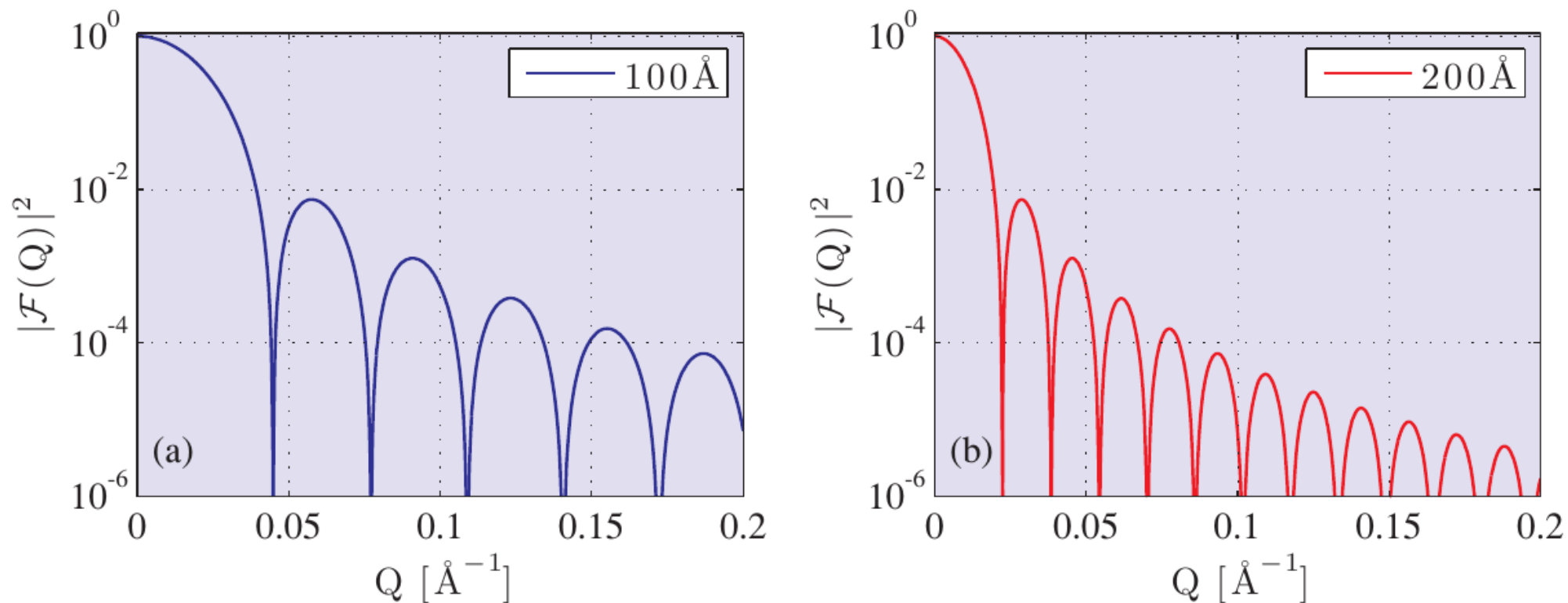


Fig. 4.12 Calculated small-angle scattering from a sphere (Eq. (4.23)). (a) Radius $R=100$ Å. (b) $R=200$ Å.

$$\begin{aligned}\mathcal{F}(Q) &= \frac{1}{V_p} \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{iQr \cos \theta} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr = \frac{1}{V_p} \int_0^R 4\pi \frac{\sin(Qr)}{Qr} r^2 dr \\ &= 3 \left[\frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{Q^3 R^3} \right] \equiv \frac{3J_1(QR)}{QR}\end{aligned}$$

SAXS

Limita malých Q
Guinierův vztah:

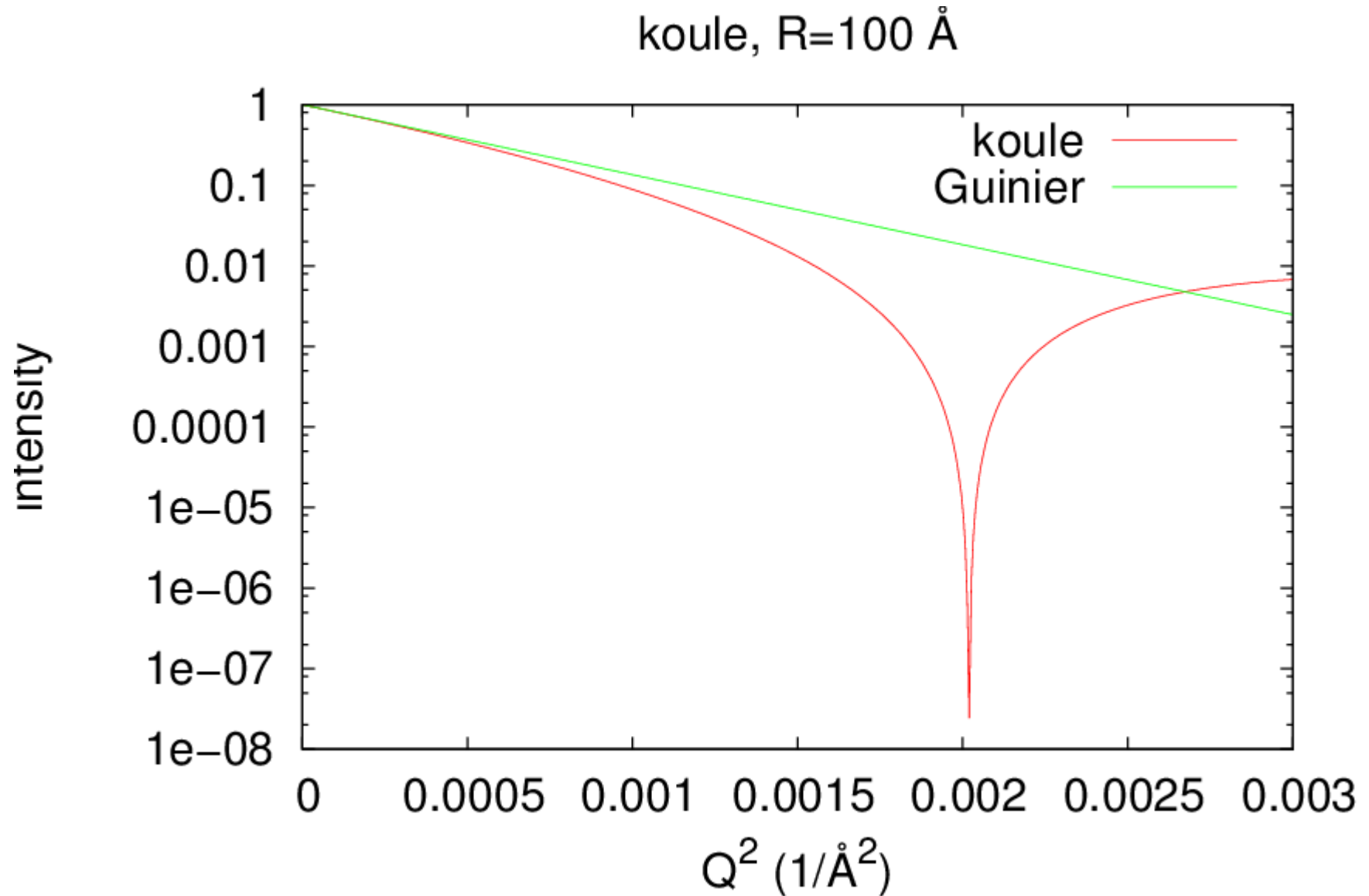
$$I_1^{SAXS}(\mathbf{Q}) \approx \Delta\rho^2 V_p^2 e^{-Q^2 R_g^2/3}$$

$$\ln(I) = \ln(I_0) - \left(\frac{R_G^2}{3}\right) q^2$$

$$R_g^2 = \frac{\int_{V_p} \rho_{sl,p}(\mathbf{r}) r^2 dV_p}{\int_{V_p} \rho_{sl,p}(\mathbf{r}) dV_p}$$

Kinematicá teorie

SAXS, rozptyl na kouli, Guinierův graf – $\log(I)$ jako funkce Q^2



SAXS

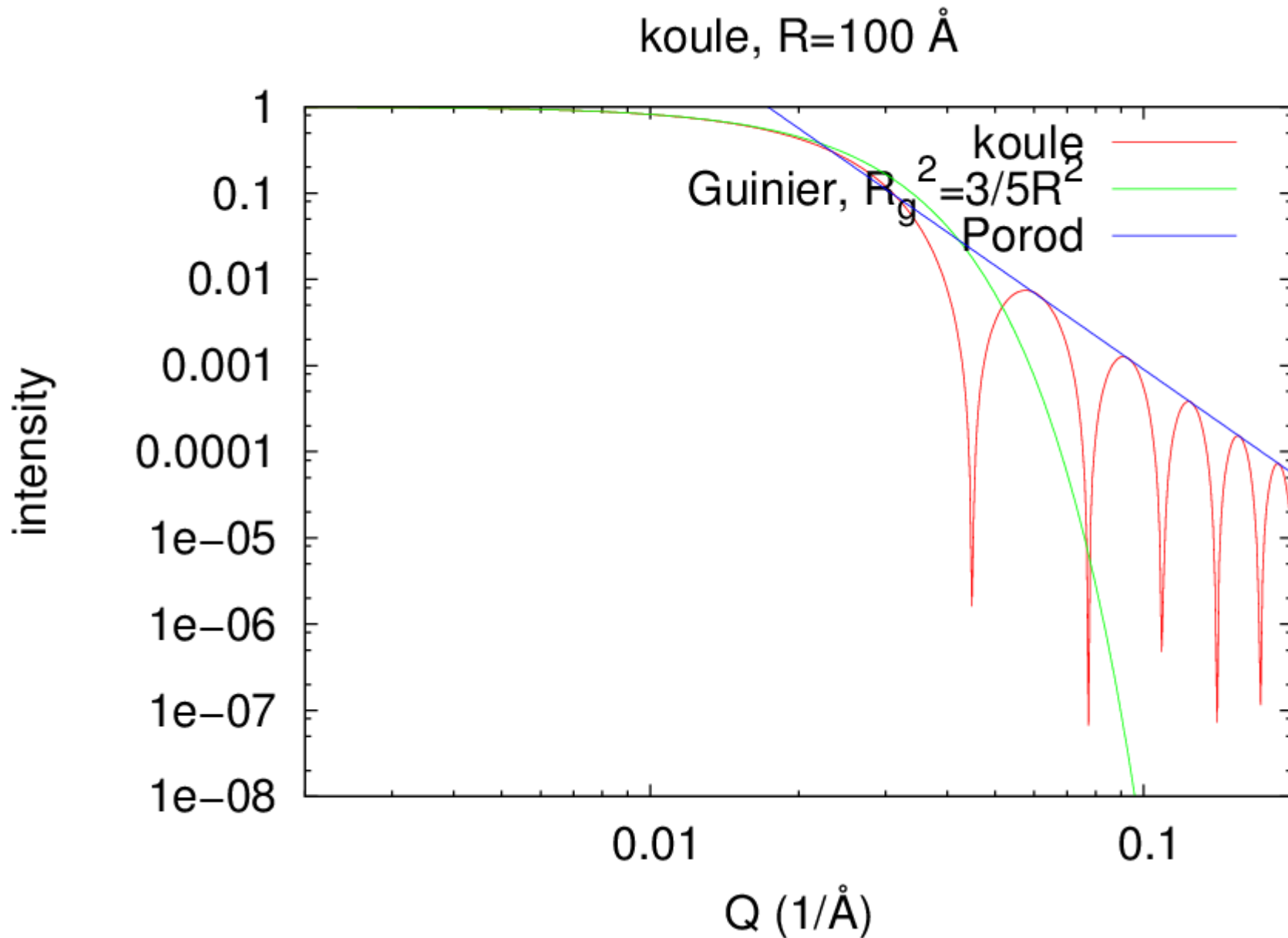
Porodův zákon – limita velkých Q

$$I_1^{SAXS}(Q) = \frac{2\pi\Delta\rho^2}{Q^4} S_p$$

	$ \mathcal{F}(Q) ^2$	Radius of gyration R_g	Porod exponent n
Sphere ($d = 3$)	$\left(\frac{3J_1(QR)}{QR}\right)^2$	$\sqrt{\frac{3}{5}} R$	-4
Disc ($d = 2$)	$\frac{2}{Q^2 R^2} \left(1 - \frac{J_1(2QR)}{QR}\right)$	$\sqrt{\frac{1}{2}} R$	-2
Rod ($d = 1$)	$\frac{2Si(QL)}{QL} - \frac{4\sin^2(QL/2)}{Q^2 L^2}$	$\sqrt{\frac{1}{12}} L$	-1

Kinematická teorie

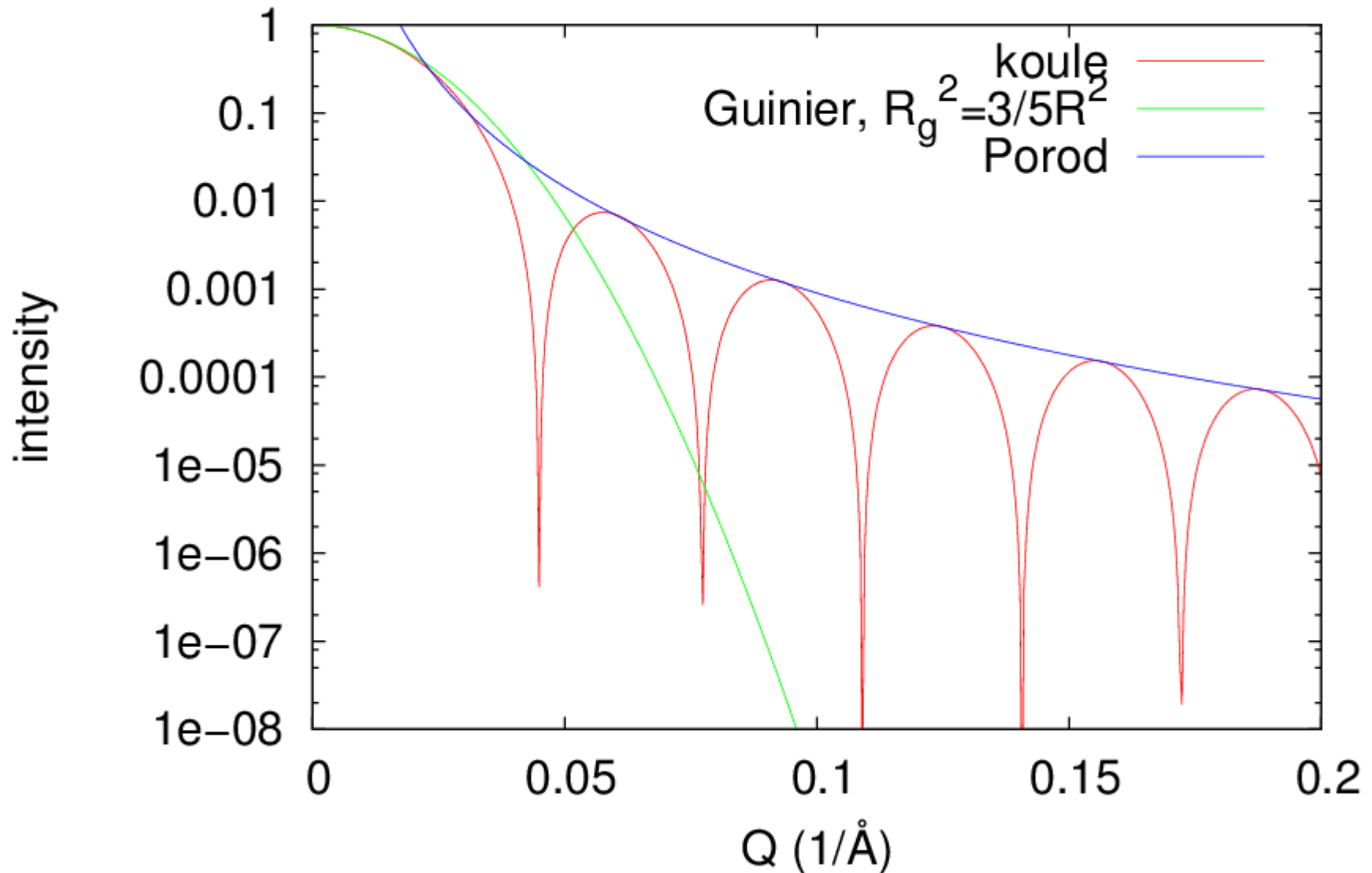
SAXS, rozptyl na kouli, Porodova aproximace: intenzita úměrná Q^{-4}



Kinematicá teorie

SAXS, rozptyl na kouli, Guinierova a Porodova aproximace

koule, $R=100 \text{ \AA}$



SAXS

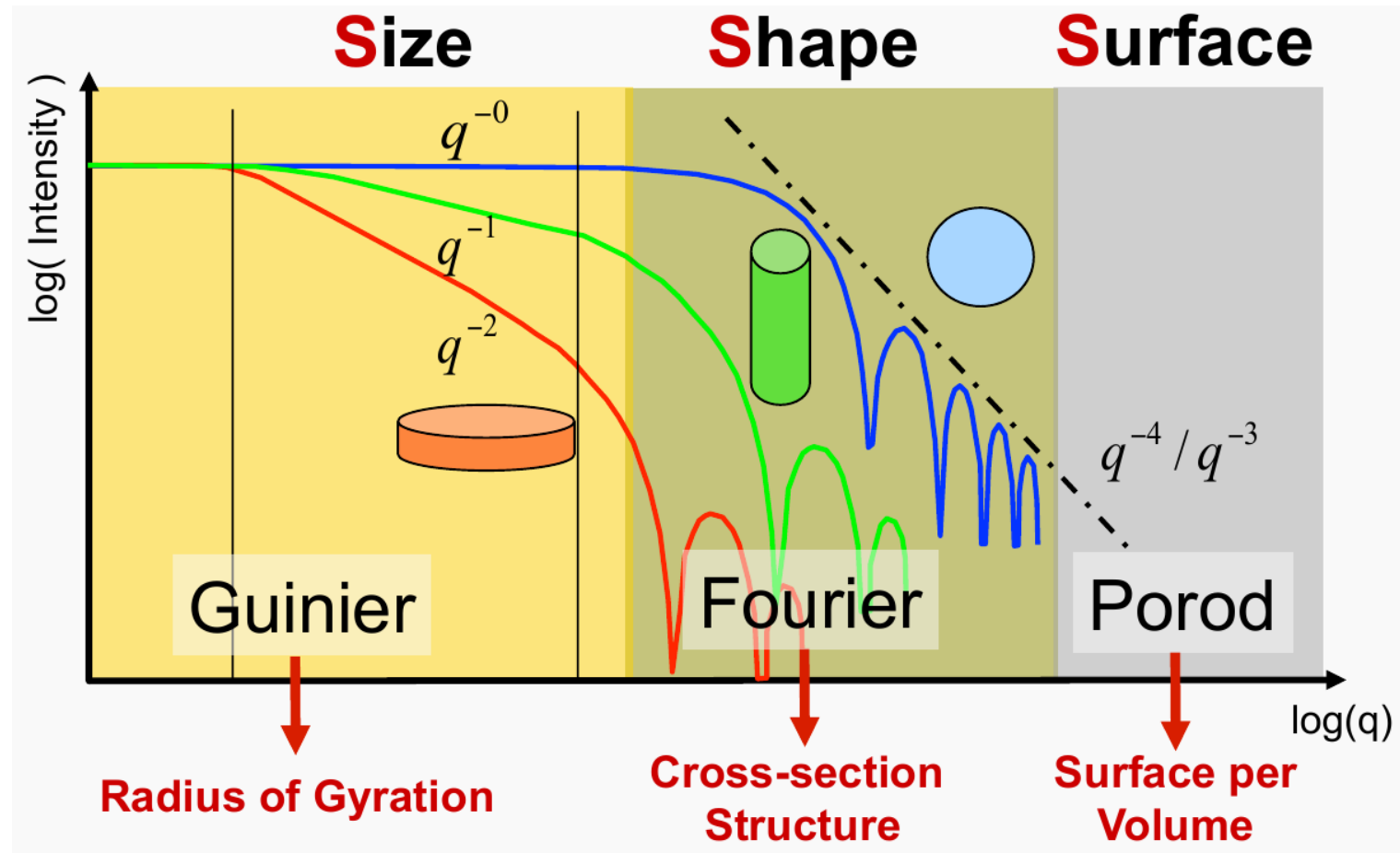
Porodův invariant

$$Q = \int_{q=0}^{\infty} q^2 I(q) dq$$

$$I(q \rightarrow \infty) = B + \frac{K}{q^4}$$

$$V = K \frac{I_0}{\int_0^{\infty} I(2\theta) \cdot (2\theta)^2 \cdot d(2\theta)}; K = \frac{\lambda^3 a^2}{4\pi}$$

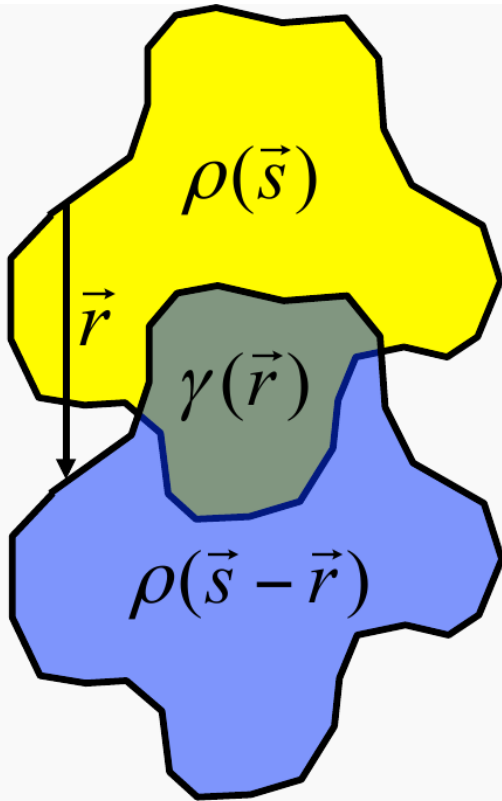
$$I(h)/Q \rightarrow \frac{1}{\pi} \cdot \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{h^4}; \frac{S}{V} = \pi \cdot \lim I(h) h^4 / Q$$



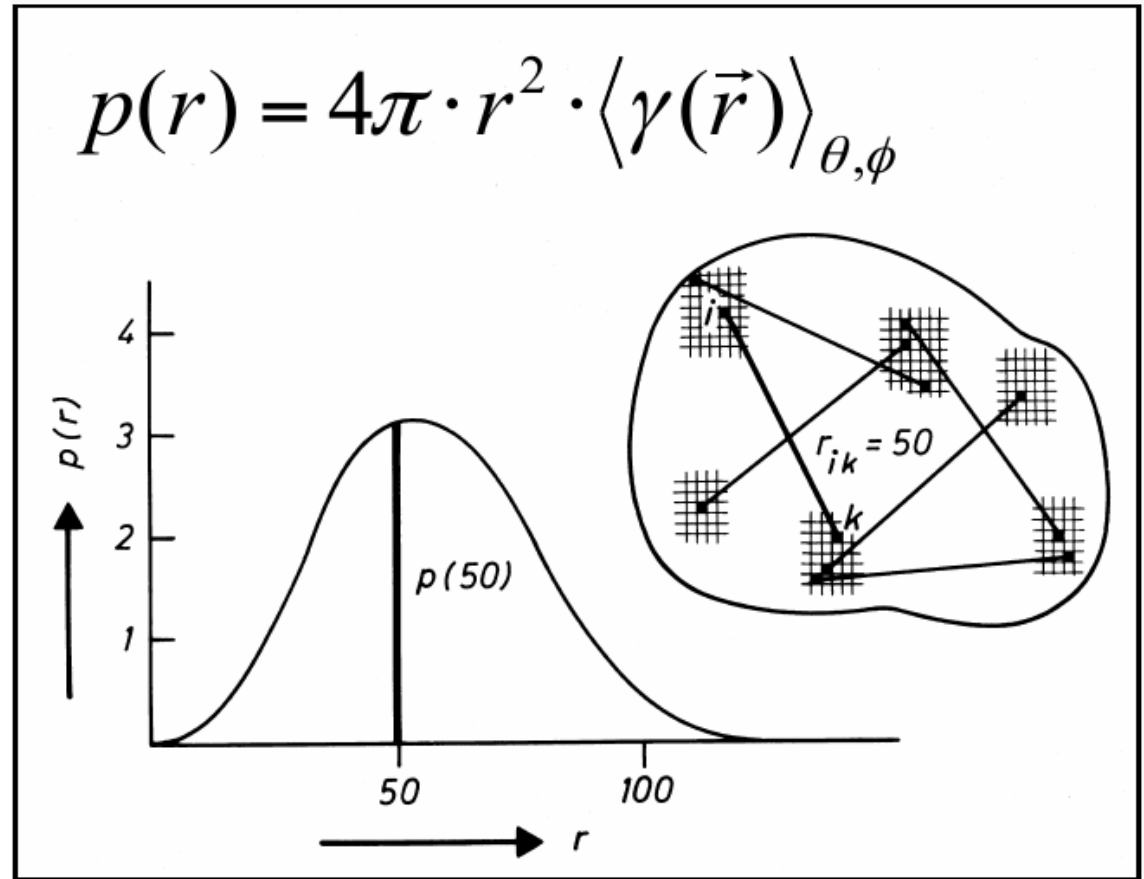
SAXS

$$p(r) = \frac{r^2}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) \frac{\sin qr}{qr} q^2 dq.$$

Distance distribution function $p(r)$



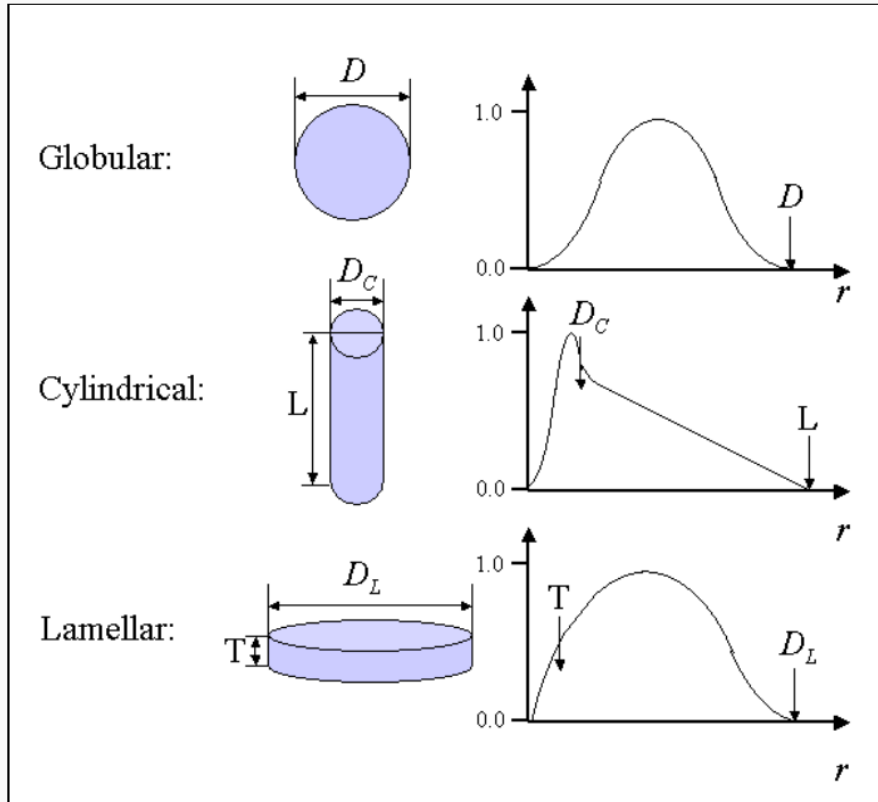
$$\gamma(\vec{r}) = \iiint_V \rho(\vec{s}) \rho(\vec{s} - \vec{r}) d\vec{s}$$



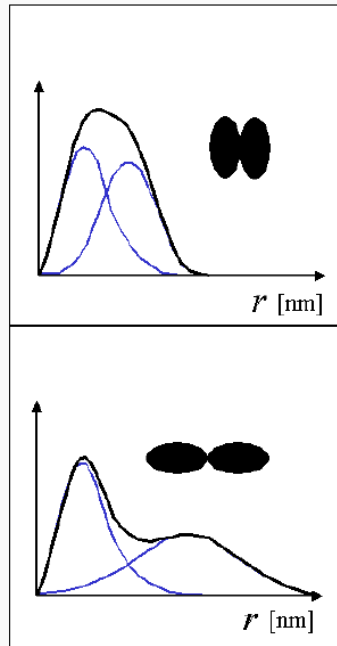
$$p(r) = 4\pi \cdot r^2 \cdot \langle \gamma(\vec{r}) \rangle_{\theta, \phi}$$

SAXS

Characteristic Features (Homogeneous Particles):



Aggregates:

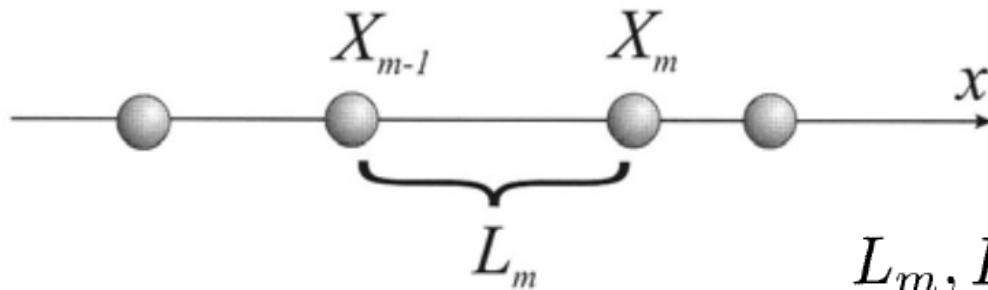


SAXS

Uspořádané částice

$$G(\vec{Q}) = \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{-i\vec{Q}(\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \right\rangle$$

Short-range order



Hendricks-Teller model,
Pukite Surf. Sci 161, 39 (1985).

L_m, L_n are statistically independent

$$\xi = \langle e^{-iQ_{\parallel} L} \rangle$$

$$G_{\parallel}(Q_{\parallel}) = N \left[1 + 2\text{Re} \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right) \right] (1 - \delta_{Q_{\parallel},0}) + N^2 \delta_{Q_{\parallel},0}$$

SAXS

Uspořádané částice

Short-range order
Gama rozdělení

$$f(x) = \frac{1}{\Gamma(k)\theta^k} x^{k-1} e^{-x/\theta}$$

Střední hodnota

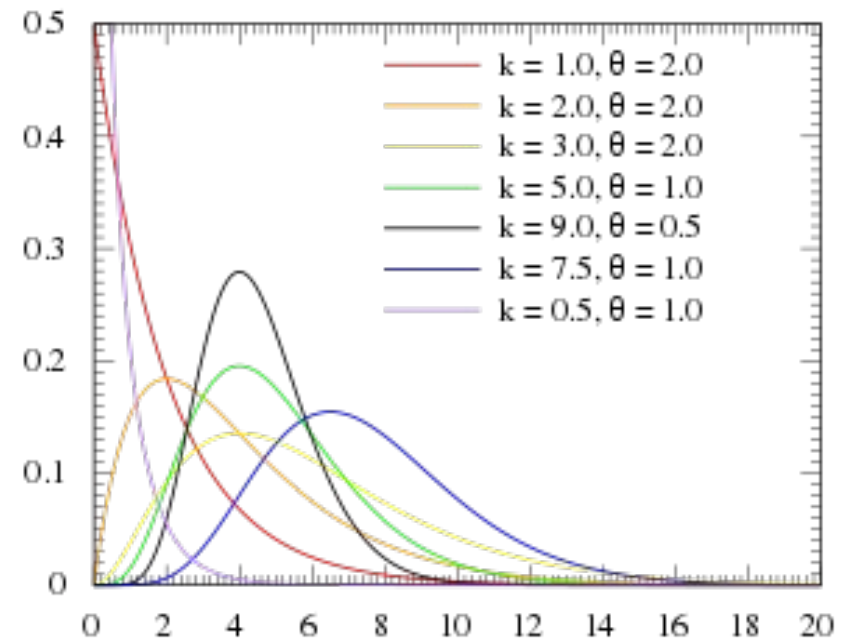
$$k\theta$$

Rozptyl

$$k\theta^2$$

Charakteristická funkce

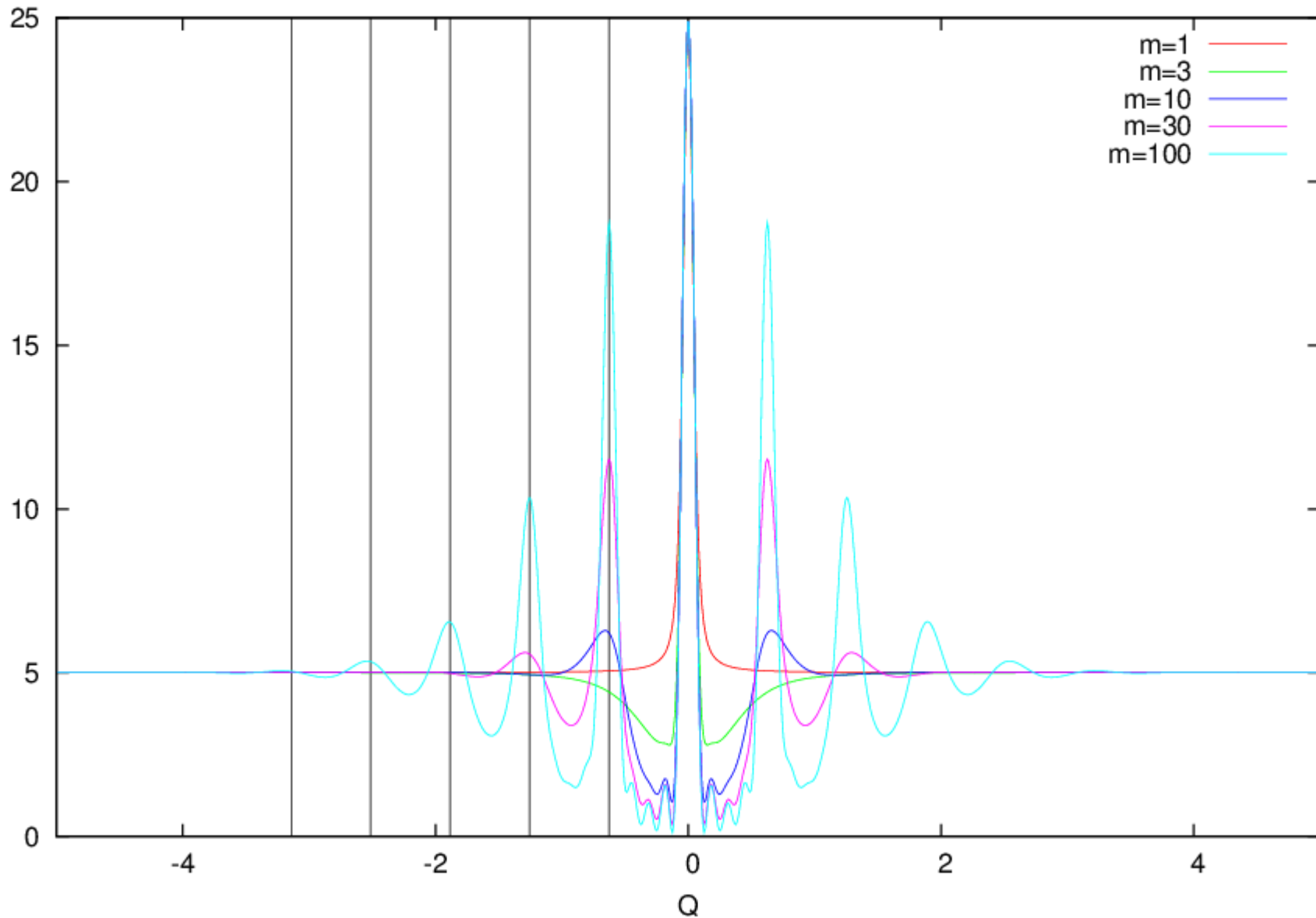
$$(1 - \theta it)^{-k}$$



Kinematická teorie

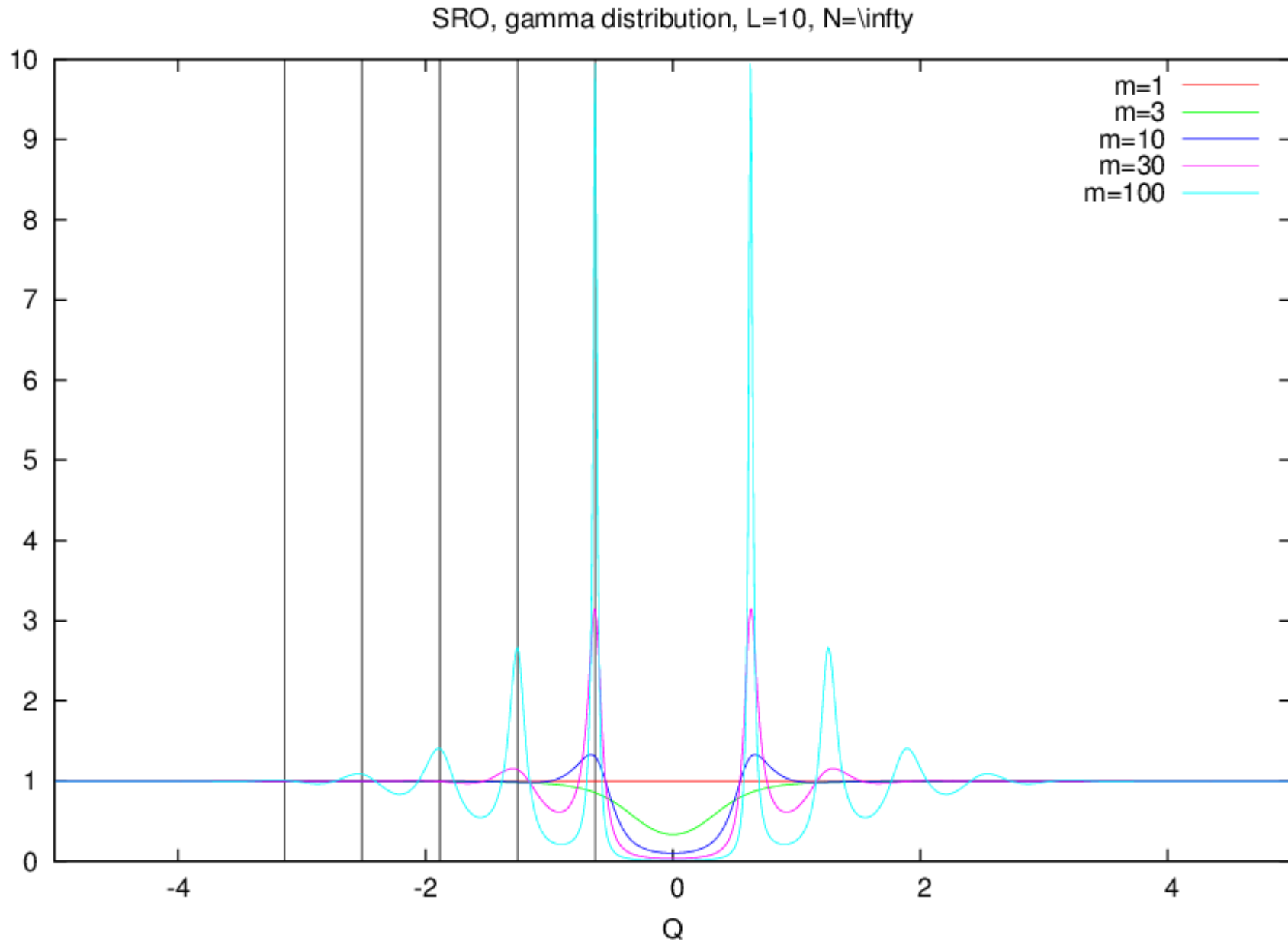
Maloúhlý rozptyl na uspořádaných částicích

SRO, gamma distribution, $L=10$, $N=5$



Kinematická teorie

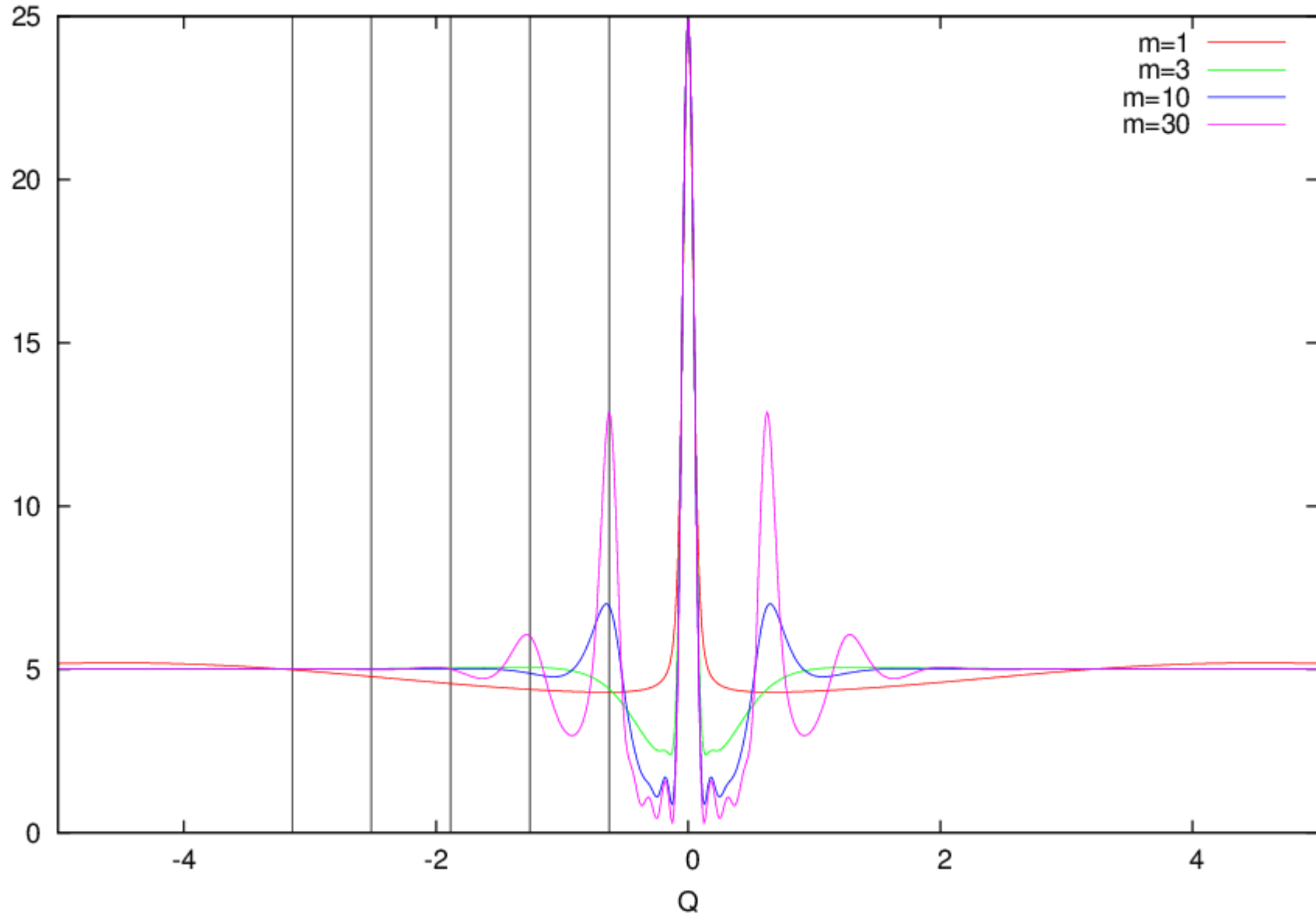
Maloúhlý rozptyl na uspořádaných částicích



Kinematická teorie

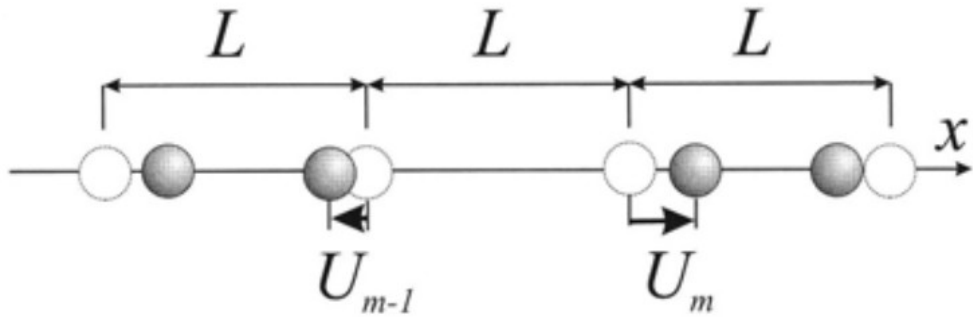
Maloúhlý rozptyl na uspořádaných částicích

SRO, shifted gamma distribution, $L=10$, $L_0=1.0$, $N=5$



SAXS

Long-range order



$$\langle U_m \rangle = 0$$

$$\langle U_m U_n \rangle = \sigma^2 \delta_{mn}$$

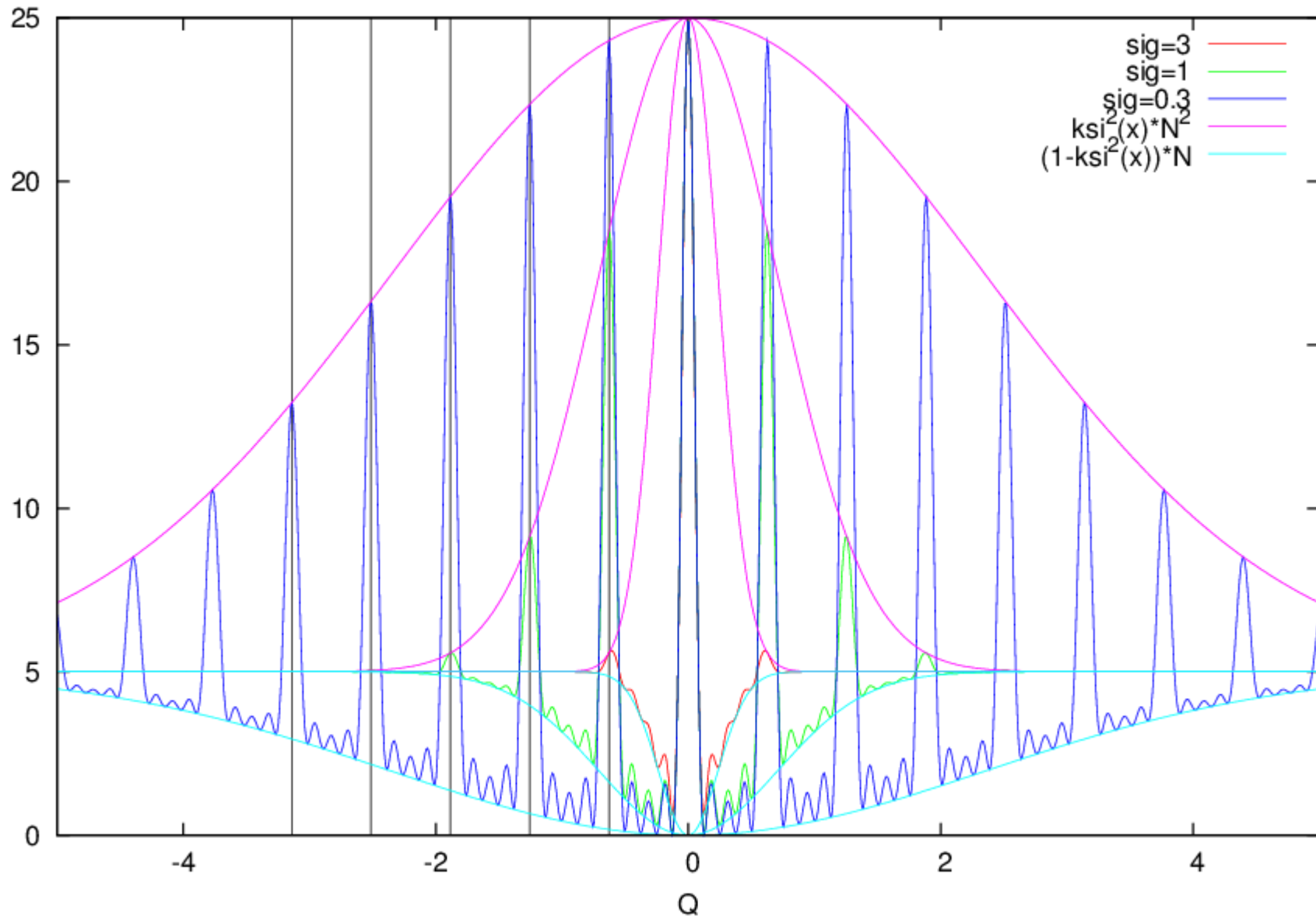
$$G_{\parallel}(Q_{\parallel}) = N(1 - D^2) + D^2 \left| \sum_{m=1}^N e^{-iQ_{\parallel} Lm} \right|^2$$

$$D = \langle E^{-iQ_{\parallel} U} \rangle \equiv e^{-\sigma^2 Q_{\parallel}^2 / 2}$$

Kinematická teorie

Maloúhlý rozptyl na uspořádaných částicích

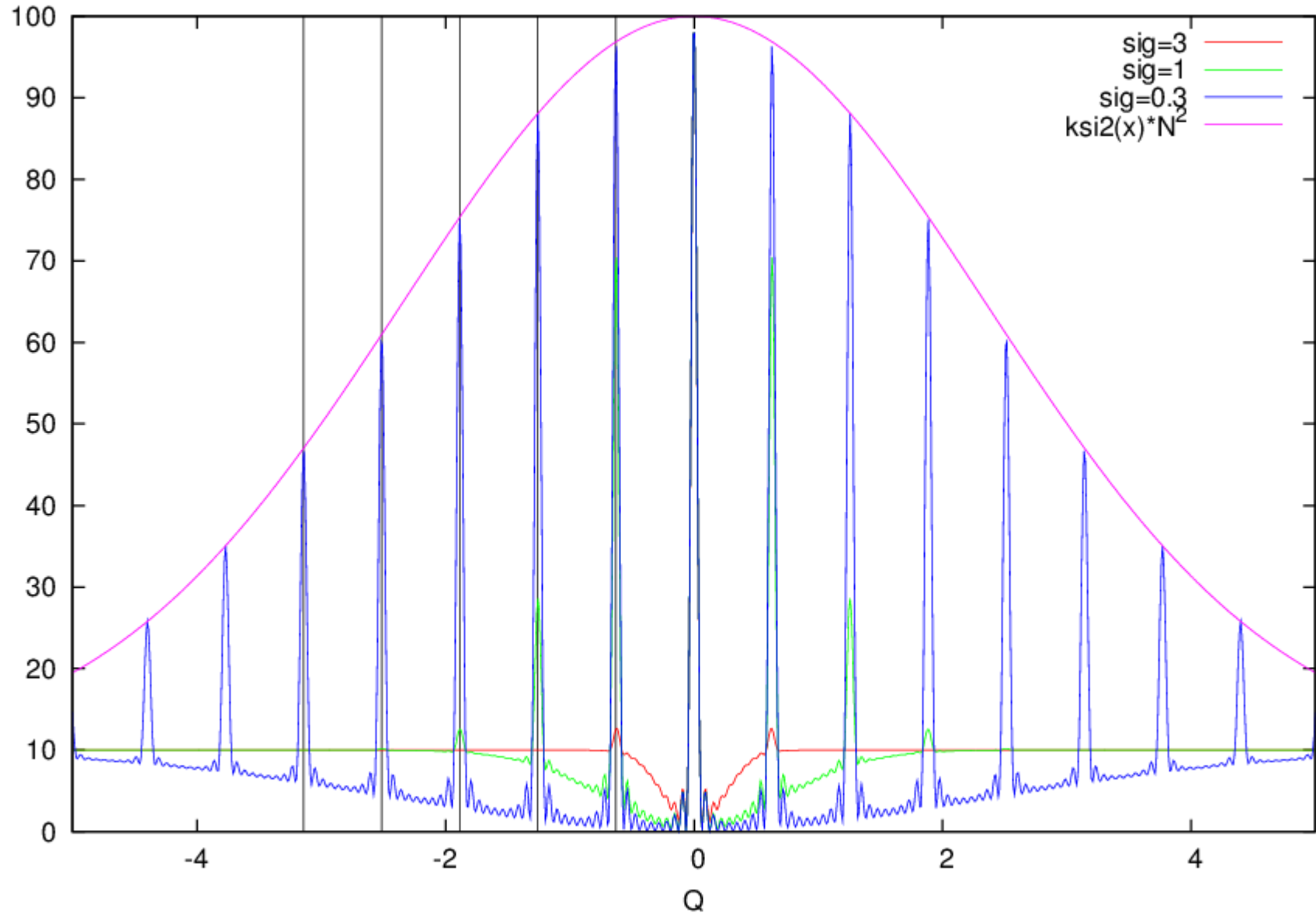
LRO, normal distribution, L=10, N=5



Kinematická teorie

Maloúhlý rozptyl na uspořádaných částicích

LRO, normal distribution, L=10, N=10



Kinematicá teorie

Maloúhlý rozptyl na uspořádaných částicích

measured data is plotted. We define $w(\mathbf{r}_{\parallel})$, the probability of finding a dot with its center in point \mathbf{r}_{\parallel} under the condition that the origin $(0, 0)$ is occupied by another dot center. For completely non-correlated dots $w = N/A = n$ holds, n is the area density of the dots. We denote as

$$p(\mathbf{r}_{\parallel}) = w(\mathbf{r}_{\parallel}) - n \quad (14.7)$$

SRO:

$$p^{\text{FT}}(\mathbf{Q}_{\parallel}) = 2\text{Re} \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right)$$

$$G_{\parallel}(\mathbf{Q}_{\parallel}) = N \left[1 + 4\pi^2 n \delta^{(2)}(\mathbf{Q}_{\parallel}) + 2\pi \int_0^{\infty} dx x p(x) J_0(Q_{\parallel} x) \right]$$

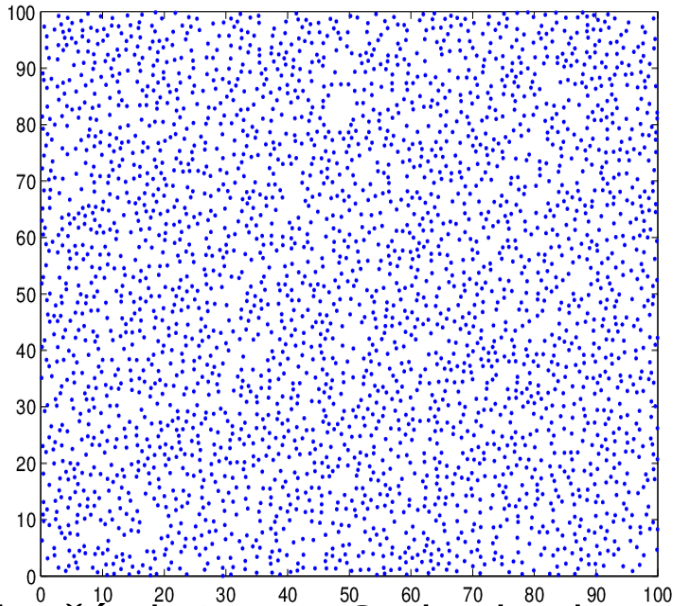
Tuhé koule

$$p(x) = \begin{cases} -n & |x| < 2R \\ 0 & |x| \geq 2R \end{cases}$$

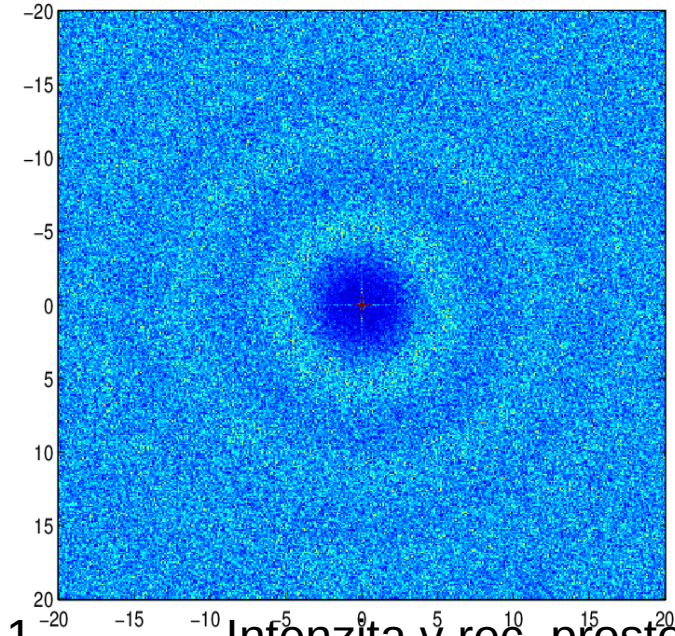
$$G_{\parallel}(Q_{\parallel}) = N \left[1 + 4\pi^2 n \delta^{(2)}(\mathbf{Q}_{\parallel}) - 4\Theta \frac{J_1(2Q_{\parallel}R)}{Q_{\parallel}R} \right]$$

Kinematická teorie

Maloúhlý rozptyl na uspořádaných částicích v 2D

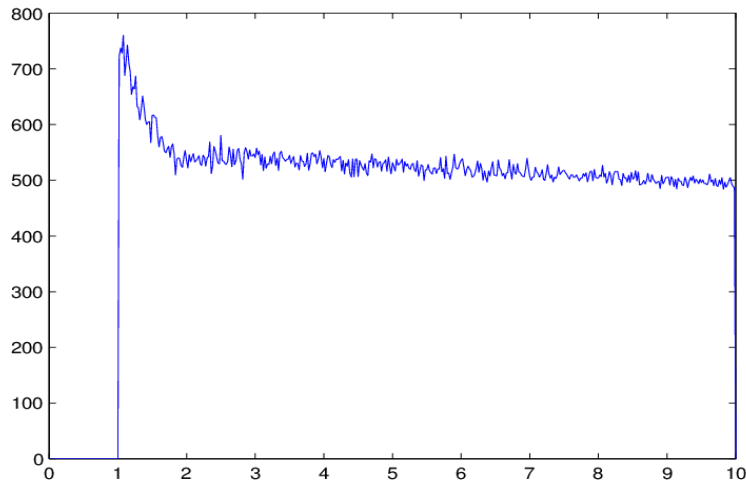


Poloha částic Monte Carlo simulace pro minimální vzdálenost 1

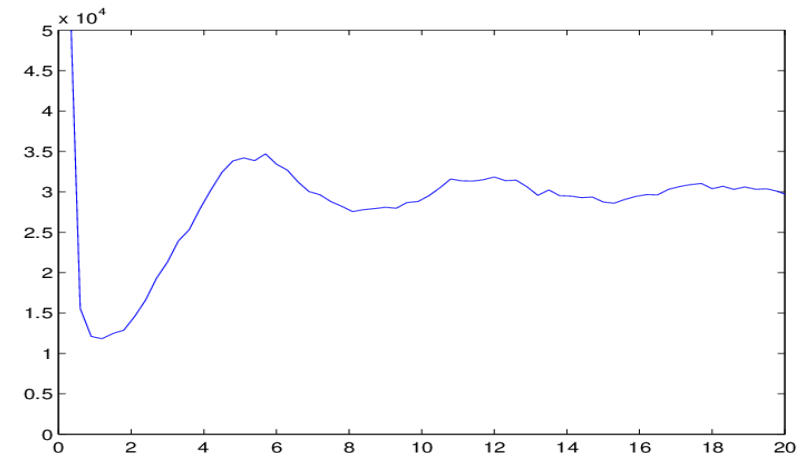


Intenzita v rec. prostoru

Pravděpodobnost nalezení částice na vzdálenosti



směrově středovaná intenzita



SAXS

Does the intensity drop down at small angles ?

Yes: The sample is too concentrated or interacting (e.g., charged particles)

- The peak position q_{peak} indicates the approximate inter-particle distance d .

$$d = \frac{2\pi}{q_{peak}}$$

No: The sample is dilute.

