

**Санкт-Петербургский государственный университет**  
**Кафедра кристаллографии**

**Рентгеновские методы  
изучения дефектов в  
кристаллах**

# Тема 2

## **Методы определения распределения примесных атомов и вакансий по кристаллографическим позициям**

- 1. По параметрам кристаллической решетки**
- 2. По межатомным расстояниям.**
- 3. На основании определения смешанных  
заселенностей кристаллографических позиций**

# **ОБЪЕКТЫ РАССМОТРЕНИЯ**

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ С ТОЧЕЧНЫМИ  
ДЕФЕКТАМИ**

**ДИФРАКЦИОННАЯ КАРТИНА**

**Трехмерная обратная решетка и  
незначительные эффекты диффузного  
рассеяния, связанные с проявлениями  
ближнего порядка**

# **Определение смешанной заселенности кристаллографических позиций**

- **Требования к эксперименту**
- **Уточнение методом наименьших квадратов**
- **Использование Фурье-метода**

# Требования к эксперименту

$I(h) = k|DF(h)|^2 L P_y A(\mu)(1+\alpha) + P(h) + B$ , где

$h$  - вектор обратной решетки

$k$  - масштабный множитель;

$LP$  - факторы Лоренца (интегральности) и поляризационный;

$y$  - поправка на экстинкцию;

$D$  поправка на аномальное рассеяние;

$\alpha$ - поправка на тепловое диффузное рассеяние;

$A(\mu)$  - функция пропускания, зависящая от линейного коэффициента поглощения;

$P(h)$  - вклад многократного рассеяния;

$B$  - интенсивность рассеяния фона.

# **Пути повышения точности экспериментальных интенсивностей**

- 1. Тщательный отбор образцов.**
- 2. Придание образцам сферической формы (облегчает учет поглощения и уменьшает влияние на интенсивности анизотропии рассеивающих свойств кристалла).**

**3.Использование усредненных интенсивностей независимых отражений (съемка в части обратного пространства в два или более раз превышающей независимую область ).**

**4.Проведение измерение интенсивностей рефлексов до максимально возможного значения  $\sin \theta/\lambda$  (S), которое определяется как особенностями исследуемого кристалла, так и максимально допустимым углом поворота детектора. Это позволяет впоследствии уточнить структурную модель по высокоугловым отражениям.**

- 5. Исключение влияния на интенсивности многократного рассеяния (Съемка каждого отражения не менее двух раз, при вращении кристалла вокруг вектора рассеяния, что не должно влиять на интенсивность однократных отражений).**
- 6. Внесение после поправок на LP-фактор, поглощение, экстинкцию, а при известных константах упругости и на тепловое диффузное рассеяние.**



# **Выводы**

- **Основным критерием достоверности определения заселенности кристаллографических позиций служит согласованность между данными химического анализа исследуемого вещества и составом кристалла, полученным в результате структурного исследования.**
- **Так как элементный состав может существенно варьировать от кристалла к кристаллу, желательно чтобы химический анализ был сделан для образца, используемого в дифракционном эксперименте.**

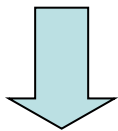
# **Возможности уточнения заселенностей методом наименьших квадратов**

**Смешанный фактор заселенности  $P_j$ :**

$$P_j = \sum m_{ij} \quad , \quad \text{где } m_{ij} - \text{доли элементов } i \text{ в позиции}$$
$$\sum_i m_{ij} \leq 1$$

**Факторы атомного рассеяния кристаллографических позиций:**

$$f_j = \sum_i m_{ij} f_i,$$



**Состав кристаллографических позиций может быть  
уточнен в результате оптимизации структурной  
модели МНК (подгонка  $|F_e(h)|$  и  $|F_v(h)|$  - экспериментальных  
и вычисленных структурных амплитуд).**

# **Пути ослабления влияние корреляций между структурными параметрами на результаты уточнения**

- 1) Ввод ограничений на валовой химический состав кристалла.**
- 2) Оптимизация серий моделей с фиксированными параметрами заселенности, которые заданы с некоторым шагом;**
- 3) Уточнение заселенности по ближнемуугловому массиву рефлексов, на которые влияние неопределенностей температурных факторов мало.**

# **Другие источники ошибочного определения заселенностей:**

- а) ошибки химического анализа**
- б) значительные неточности  
оптимизируемых моделей**
- в) существенное влияние экстинкции  
на интенсивности малоугловых  
отражений.**

# **Сокращение числа вариантов на начальном этапе**

- Пренебрегаем непропорциональностью кривых  $f_i(S)$  и, помещаем в анализируемую  $j$ -ю позицию только один из возможных основных элементов.**
- Уточняем, не накладывая ограничений, параметр заселенности  $P_j$  (значение которого может стать больше единицы).**
- В этом случае заключительное значение  $P_j$  удовлетворяет приближенному соотношению:  
 $P_j z_j \approx z_i$ , где  $z_i, z_j$  - число электронов у соответствующих химических элементов.**

- Для оценки возможностей применения рентгеноструктурного метода в каждом конкретном случае можно использовать параметр:

$Q_j = m_{Bj} K_j \Delta z / F(000)$ , где  $m_{Bj}$  – доля примесного элемента В в j-ой позиции,

$K_j$  - кратность j-ой позиции,

$\Delta z$  - разница в числе электронов у А и В элементов (основного и примесного)

$F(000)$  - число электронов, соответствующее содержимому элементарной ячейки кристалла (рассеивающая способность кристалла)

- Если роль матрицы  $A$  выполняет вакансия  $\square$ ,  
то  $Q_j = m_{Vj} K_j z_j / F(000)$ ,  
т.е. определяет содержание примеси  $V$  в  
позиции  $j$  в мас. %.

**Концентрация примеси в конкретной  
кристаллографической позиции может быть  
надежно определена МНК, если параметр  
 $Q_j \geq 0.004$  (определен эмпирически)**

# Возможности Фурье-метода при локализации примесных атомов

Возможности Фурье-метода при локализации примесных атомов, внедренных в пустоты известной структуры, определяются реальной погрешностью карт разностного Фурье-синтеза ( $\delta\rho$ ):

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = 1/V \sum [ |F_{\text{э}}(\mathbf{h})| - |F_{\text{в}}(\mathbf{h})| ] \exp(-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{r}) ,$$

где  $V$  - объем элементарной ячейки,

$\mathbf{h}$  - вектор обратной решетки,

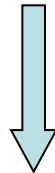
$|F_{\text{э}}(\mathbf{h})|$  и  $|F_{\text{в}}(\mathbf{h})|$  - соответственно, экспериментальные и вычисленные для модели из сферических невзаимодействующих атомов структурные амплитуды.



# Деформационная электронная плотность

- При точных экспериментальных данных и корректной модели матричной структуры  $\delta\rho$  характеризует перераспределение электронной плотности в реальном кристалле по отношению к модели из свободных атомов ("прокристаллу"), т.е. эффекты химического связывания, и называется деформационной электронной плотностью (ДЭП).

**Интенсивности высокоугловых отражений  
связаны, в основном, с рассеянием на  
близких к сферическим внутренним  
электронных оболочках атомов**



Искажения ДЭП из-за неадекватности  
структурной модели (рассчитывается для  
сферических невзаимодействующих атомов)  
реальному кристаллу можно уменьшить, если  
рассчитывать структурные факторы  $F_v(\mathbf{h})$  по  
результатам высокоугловой оптимизации ( $S \geq 0.7$   
 $\text{\AA}^{-1}$ ) известной модели структуры.

## Погрешности $\sigma(\delta\rho)$ на картах ДЭП

- При выполнении описанных выше требований к эксперименту и структурной модели  
средний уровень среднеквадратичной погрешности  $\sigma(\delta\rho)$ :

в центросимметричных кристаллах:

0.04-0.06 э·Å<sup>-3</sup>,

в нецентросимметричных кристаллах:

и 0.06-0.08 э·Å<sup>-3</sup>.

В положениях атомов  $\sigma(\delta\rho)$  возрастает, в основном, из-за погрешности масштабного множителя:

для легких атомов - до 0.1-0.2 э·Å<sup>-3</sup>,

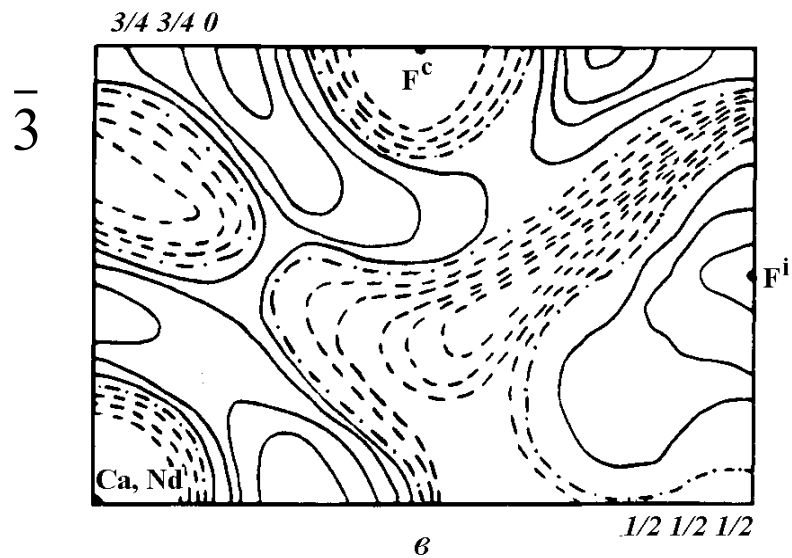
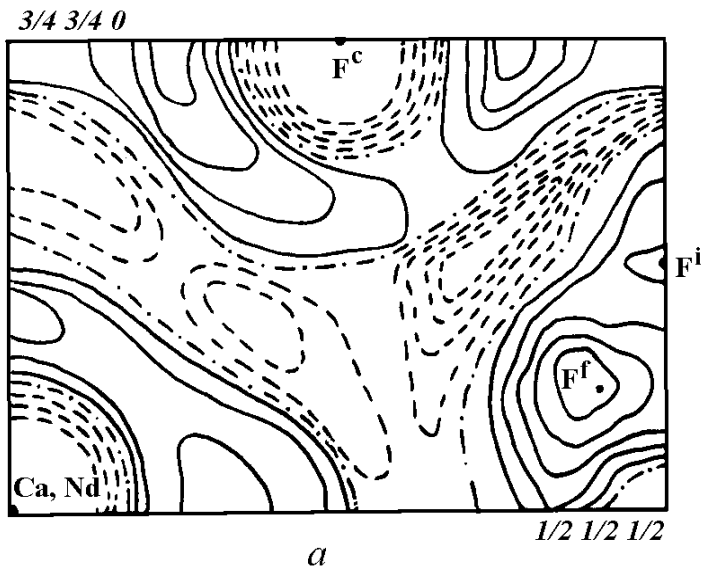
для 3d-элементов - до 0.2-0.4 э·Å<sup>-3</sup>.

Заключение о заселенности выявленных на картах ДЭП позиций можно сделать методом проб и ошибок по исчезновению соответствующих максимумов после включения в модели примесных атомов

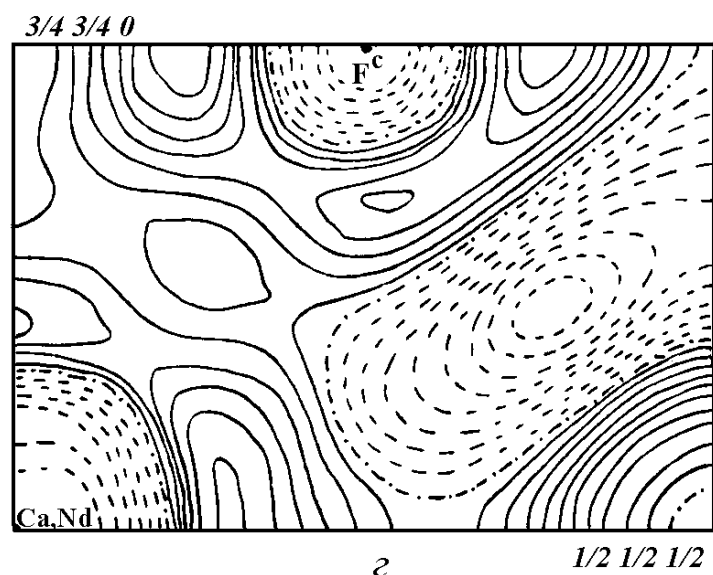
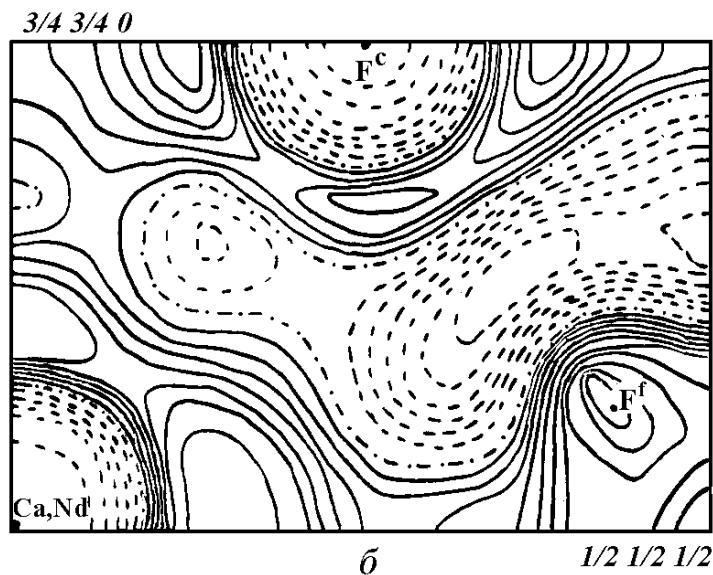
- Следует иметь в виду, что эффекты асферичности электронной плотности на картах  $\delta\rho$ , связанные с беспорядком в распределении атомов и тепловым размытием, хорошо имитируют друг друга.

# Деформационная электронная плотность в плоскости (110) кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ , (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ )

**X = 0.1**



**X = 0.2**



**f-F не включены**

**f-F включены**

# Выводы

- Изучение распределения примесных атомов и вакансий по позициям известной структуры производится практически всегда методом проб и ошибок, при котором надо рассматривать ряд вариантов и тщательно обосновывать корректность полученных результатов. Выбранная модель обязательно должна быть обоснована кристаллохимически и подтверждена результатами других независимых исследований, в первую очередь данными химических анализов.
- Автоматизировать определение элементного состава кристаллографических позиций, к сожалению, невозможно.
- Выполнение условий, позволяющих получать набор интегральных интенсивностей, максимально свободный от систематических и случайных ошибок, существенно расширяет возможности рентгеноструктурного метода при определении смешанной заселенности кристаллографических позиций, но при этом ощутимо удлиняет время эксперимента.
- Описанные приемы помогают избежать грубых ошибок, объективно оценивать точность и достоверность получаемых результатов. Их использование позволяет выявлять ошибки, возможные при химических анализах.

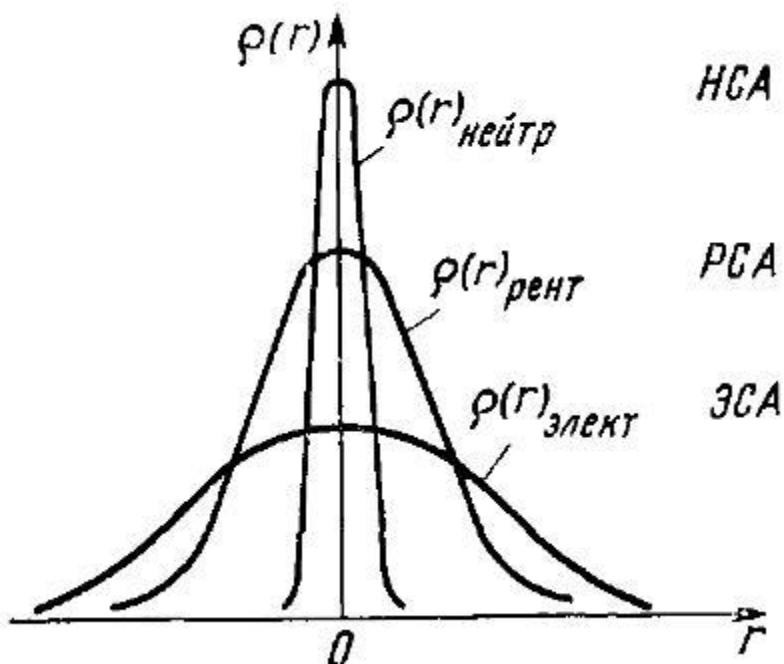
# СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО (РСА), НЕЙТРОНОСТРУКТУРНОГО (НСА) И ЭЛЕКТРОНОСТРУКТУРНОГО (ЭСА) АНАЛИЗОВ КРИСТАЛЛОВ

Роль возбудителя дифракционных эффектов могут выполнять:

1. Рентгеновские (X)лучи. Рассеиваются электронами.
2. Поток нейтронов. Рассеиваются ядрами.
3. Поток электронов. Рассеиваются в электромагнитном поле атомов на электростатическом потенциале, создаваемом ядрами и электронами.

Методы РСА, НСА и ЭСА, в целом, идентичны.

# Точность определения координат атомов



Сравнение размытости  
максимумов плотности  
рассеивающей материи

**ЭСА > РСА > НСА**

Точность фиксации  
координат ядер в НСА,  
центров тяжести  
электронного облака в РСА  
и максимумов силового поля  
в ЭСА определяется  
размытостью максимумов  
плотности рассеивающей  
материи и понижается в  
ряду:

**НСА > РСА > ЭСА**

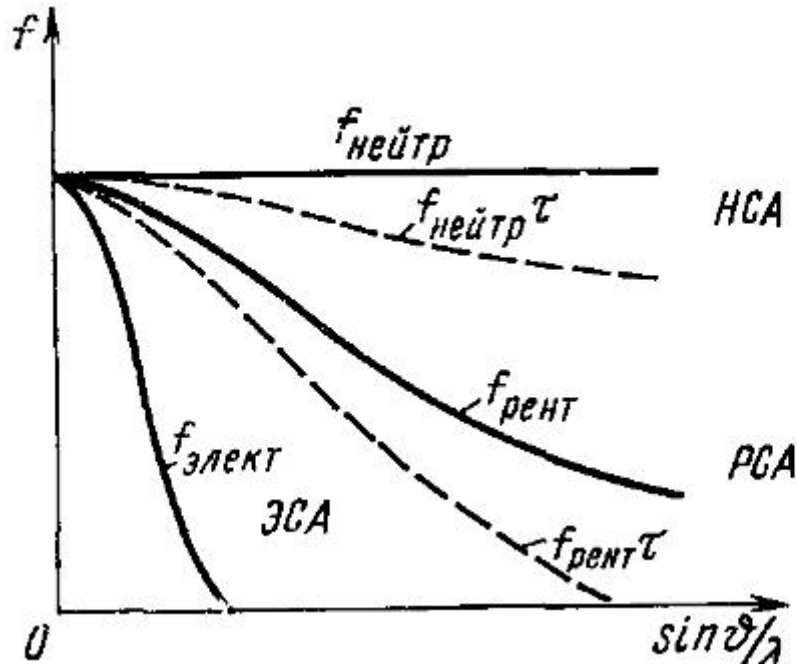
$\delta\rho(r)_{\text{нейтр}}$  - ядерная плотность

$\delta\rho(r)_{\text{рент}}$  - электронная плотность

$\delta\rho(r)_{\text{элект}}$  - плотность электростатического потенциала



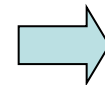
# Сходимость рядов Фурье



Ослабление факторов атомного рассеяния с увеличением угла дифракции

Ряд Фурье для  $\delta\rho(r)_{\text{нейтр}}$  не является сходящимся

Ряд Фурье для  $\delta\rho(r)_{\text{элект}}$  сходится слишком быстро (исчезают детали распределения)



**PCA!!!**

Определяется скоростью ослабления  $F_{hkl}$  с углом дифракции (увеличением индексов отражений).

Сходимость рядов Фурье находится в обратной зависимости от остроты максимумов плотности материи и падает в ряду:  
**ЭСА > PCA > HCA**