

Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru známé kubické látky

Rozšířená webová verze zadání úlohy dostupná na: <http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/kfes/vyuka/lp/>

Prášková difrakce - princip metody

Podmínkou pro difrakci rentgenového záření o vlnové délce λ na osnově rovin s difrakčními indexy hkl a mezirovinnou vzdáleností d_{hkl} je, aby záření dopadalo na tyto roviny pod úhlem θ_{hkl} , který splňuje Braggovu rovnici [1]

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda . \quad (1)$$

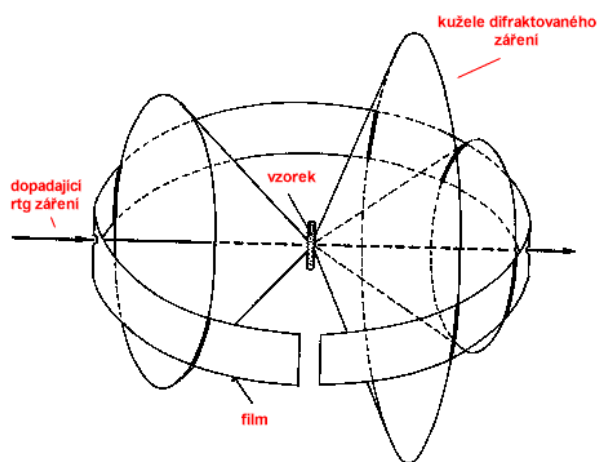
V případě monokrystalu je možné tuto podmínku splnit vhodnou orientací krystalu vzhledem k dopadajícímu svazku záření.

V případě polykrystalického nebo práškového vzorku s náhodnou orientací jednotlivých krystalových zrn je pravděpodobné, že některá zrna budou orientována tak, že zmíněné roviny (hkl) budou právě v difrakční poloze. Tato pravděpodobnost bude tím větší, čím větší bude počet zrn v ozářeném objemu. Záření difraktované rovinami (hkl) jednoho zrna se bude dále šířit ve směru, který svírá úhel $2\theta_{hkl}$ se směrem dopadajícího záření. Kdybychom natáčeli uvažované krystalové zrno kolem osy totožné s normálou difraktujících rovin, zůstávaly by roviny (hkl) stále v difrakční poloze (neboť stále svírají úhel θ_{hkl} s dopadajícím svazkem) a difraktované paprsky by se posouvaly po ploše kužele s vrcholovým úhlem $4\theta_{hkl}$ a s osou ležící ve směru dopadajícího záření. Po této kuželové ploše se budou šířit i difraktované paprsky od všech zrn, jejichž roviny (hkl) jsou právě v difrakční poloze.

Zatím jsme diskutovali pouze jedinou osnovu rovin. Vezmeme-li v úvahu všechny další osnovy rovin, jejichž mezirovinné vzdálenosti spolu s danou vlnovou délkou rentgenového záření mohou splňovat difrakční podmínku, dostaneme jako výsledný difrakční jev soustavu kuželových ploch s osami podél dopadajícího záření a s vrcholovými úhly 4θ , danými mezirovinnými vzdálenostmi rovin. Je tedy zřejmé, že měřením difrakčních úhlů můžeme určit mezirovinné vzdálenosti.

Debyeova- Scherrerova metoda

Nejjednodušší způsob je založen na záznamu difraktovaných paprsků na film uložený ve válcové komůrce, v jejímž středu se nachází vzorek. Geometrie vychází z Obrázku 1. Práškový vzorek je nanesen na tenkou tyčinku, potaženou amorfni vrstvičkou lepidla. K vnitřním stěnám komůrky je přiložen film. Svazek rtg záření je vycloněn vstupní štěrbinou kruhového průřezu s průměrem 0.5-1 mm. V dnešní době se konstruují i Debyeovy-Scherrerovy goniometry, kdy se místo filmu používají detektory rtg záření. Aby byly splněny podmínky Debyeovy-Scherrerovy metody, tj. velký počet náhodně orientovaných zrn v ozářeném objemu, je při malých rozměrech

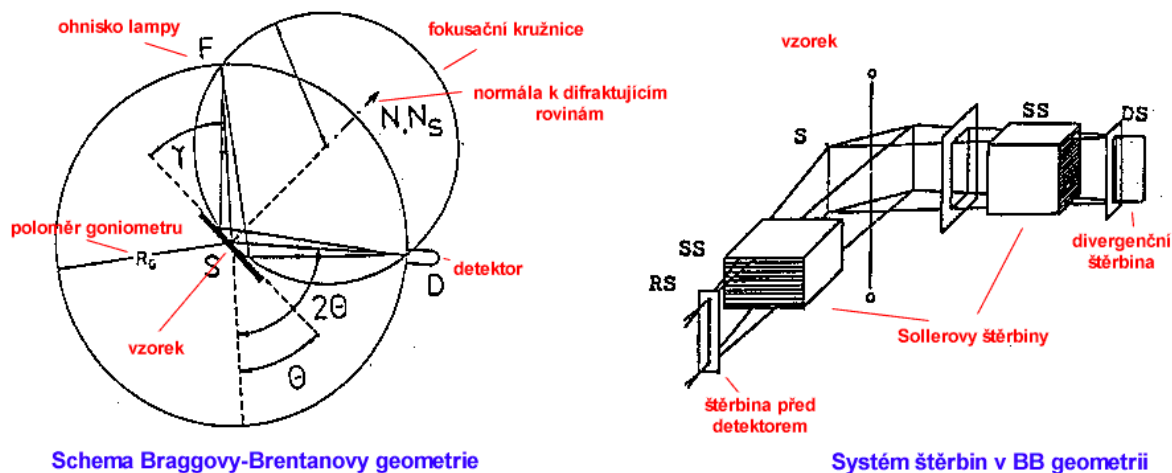


Obrázek 1

vzorku zapotřebí jemných prášků s rozměry zrn v oboru 10^{-5} - 10^{-7} m. Vzorek je třeba vycentrovat do středu (osy) komůrky (goniometru). Během expozice se vzorek otáčí kolem osy, aby se zvýšila pravděpodobnost nastavení dalších krystalových zrn do reflexní polohy.

Konvenční prášková difrakce

Za konvenční práškovou difrakci lze v současnosti označit difraktometrii v Braggově-Brentanově parafokusním uspořádání (Obrázek 2).



Obrázek 2

V tomto uspořádání je práškový vzorek natlačen do plochého držáku umístěného v ose goniometru. Snímání záznamu se provádí při pohybu detektoru rychlostí 2θ a pohybu vzorku rychlostí θ . Jedná se o případ symetrické difrakce, kdy úhel dopadu je stejný jako úhel odchodu. Registruje se tak vždy difrakce na rovinách (hkl) splňujících difrakční podmínku pro dané θ , které jsou orientovány rovnoběžně s povrchem vzorku. Znamená to, že pro různá (hkl) dostáváme informaci z různě orientovaných zrn.

Instrumentální chyby

Ve všech difrakčních geometriích se projevují instrumentální chyby. V případě Braggova-Brentanova uspořádání je nejvýznamnějším efektem vysunutí vzorku z osy. To vede k posunu difrakčních linií a k jejímu rozmazání. Difraktovaný svazek se totiž fokusuje v jiném místě než je detektor. Z geometrického náčrtu (Obrázek 2) lze odvodit funkční závislost posunu linií na difrakčním úhlu ($\sim \cos\theta/R_g$), kterou lze využít při vyhodnocování mřížového parametru.

Vlnová délka

Dosud jsme předpokládali dopadající záření jediné vlnové délky. Získání monochromatického záření pomocí difrakce na krystalu-monochromátoru je spojeno s úbytkem intenzity v primárním svazku a proto se pro běžná měření využívá nejintenzivnějších složek charakteristického spektra použité rtg lampy: dubletu $K\alpha_1$, $K\alpha_2$. Rozdíl vlnových délek tohoto dubletu je natolik malý, že se projeví rozštěpením difrakcí pouze u vyšších difrakčních úhlů. To vyplývá přímo z Braggovy rovnice (1). Nutno zdůraznit, že v tomto případě se jedná o dvě difrakce od téže osnovy rovin pro dvě různé vlnové délky, obsažené v dopadajícím svazku rtg záření. Další komponenty ve spektru rtg lampy (čáry $K\beta$ a spojité záření) se potlačují pomocí absorbních filtrů či monochromátorů.

Složky charakteristického záření (v 10^{-10} m)				
anoda	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{α}	K_{β}
Mo	0.70261	0.71354	0.706253	0.632253
Cu	1.54050	1.54434	1.5418	1.39217
Co	1.78889	1.792801	1.79019	1.620703

Tabulka 1 Pozn: Střední vlnová délka K_{α} se používá, není-li dublet rozlišitelný.

studovaného materiálu vysokých hodnot. Nejčastěji používanou rtg lampou je lampa s měděnou anodou, jejíž vlnová délka složky $K_{\alpha 1}$ leží zhruba uprostřed vlnových délek běžně vyráběných lamp (Tabulka 1).

Vyhodnocení práškového difraktogramu

Práškový difraktogram obsahuje řadu cenný údajů o mikrostruktuře zkoumaného materiálu. Jelikož je ovšem difrakce, na rozdíl např. od elektronové mikroskopie, metodou nepřímou, není vždy jednoduché všechny obsažené informace „dešifrovat“. Prvním nezbytným krokem je co možno nejpresnější určení parametrů (Tabulka 2) naměřených difrakčních profilů jednotlivých difrakcí a dále korekce instrumentálních vlivů.

Typ parametru	Mikrostrukturní charakteristika materiálu
Polohy difrakčních píků ($2\theta_0$)	mřížové parametry - geometrie krystalové mříže - poruchy krystalové mříže, zbytková napětí
	kvalitativní fázová analýza
Integrální intenzity (I)	struktura krystalové mříže (strukturní motiv, druh atomů, ..)
	~ ozářenému objemu vhodně orientovaných krystalitů - přednostní orientace krystalitů, kvantitativní fázová analýza
	Debyeovy-Wallerovy faktory (střední kvadratické výchylky atomů)
Šířky ($FWHM$ – pološířka, integrální šířka)	velikost koherentně difraktujících oblastí - krystalitů vnitřní nehomogenní mikroskopická napětí, poruchy krystalové mříže (dislokace, dislokační smyčky)
Tvarové parametry (Fourierovy koeficienty, poměr integrální šířky a pološířky)	rozdělení poruch, velikostí částic, indikace typu poruch

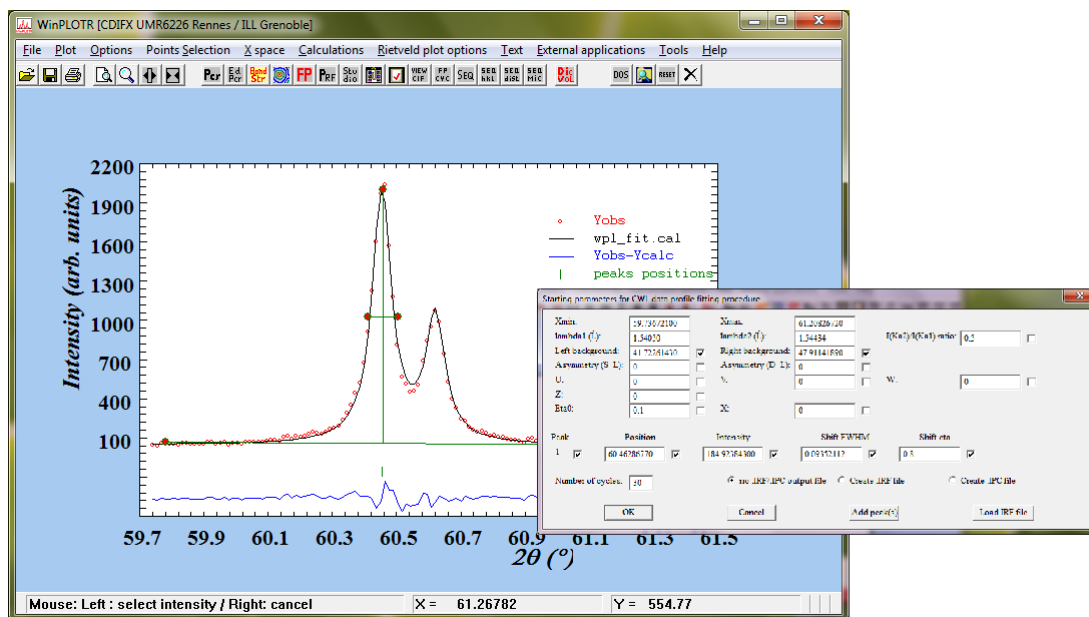
Tabulka 2

V současnosti existují asi tři skupiny metod zpracování difrakčních záznamů:

- 1) Přímá analýza profilů izolovaných difrakčních linií.
- 2) Aproximace skupin difrakčních profilů pomocí vhodných analytických funkcí.
- 3) Aproximace celého záznamu najednou součtem funkcí obsahujících vliv tvarových a instrumentálních faktorů či dokonce závislých na atomové struktuře látky (Rietveldova metoda).

V mnoha případech jsou jednotlivé difrakční profily více či méně překryté a není možné použít první metodu. Tato situace nastává často např. pro nanokrystalické, nebo silně defektní materiály, látky s nižší symetrií, vícefázové materiály a tenké vrstvy.

Mřížové parametry se určují z poloh difrakčních linií (Tabulka 1). Pro jejich co nejpřesnější určení je vhodné použít druhou výše uvedenou metodu. V dnešní době existuje řada vhodných programů. Použít lze např. program WinPlotr [2] (Obrázek 3). Vedle jednoduchého ovládání (postup – podle instrukcí u úlohy), umožňuje program i řešení problému oddělení pozadí a rozdělení $K\alpha$ dubletu. Podrobnější popis funkcí používaných k popisu difrakčních profilů (Gaussova, Cauchyova, pseudo-Voigtova funkce aj.) lze nalézt ve webové verzi návodu k úloze [3].



Obrázek 3

Indexace práškových difrakčních záznamů

Indexováním difraktogramu rozumíme přiřazení difrakčních indexů jednotlivým difrakčním liniím. S výjimkou kubické soustavy není pořadí indexů libovolné, neboť nestejně délky krystalografických os a nestejně úhly mezi nimi vedou obecně k různým mezirovinným vzdálenostem pro různá pořadí indexů (pořadí indexů souvisí s úseky vyřatými na osách a , b , c). Nutno si též uvědomit, že u práškové metody zastupují zvolené difrakční indexy celý soubor ekvivalentních rovin. Například u kubické soustavy difrakční indexy 200 značí druhý řád difrakce od rovin s Millerovými indexy (100), (010), (001), (-100), (0-10), (00-1). Některé linie odpovídají difrakcím i na neekvivalentních rovinách, které se přesně překrývají v důsledku stejné mezirovinné vzdálenosti. U kubické soustavy jsou to např. 221 a 300, neboť v obou případech je $h^2 + k^2 + l^2 = 9$. Výskyt nebo naopak nepřítomnost difrakcí určitého typu souvisí se symetrií krystalů a tohoto difrakčního jevu se tedy dá využít při strukturní analýze.

Indexovací postupy pro kubickou soustavu

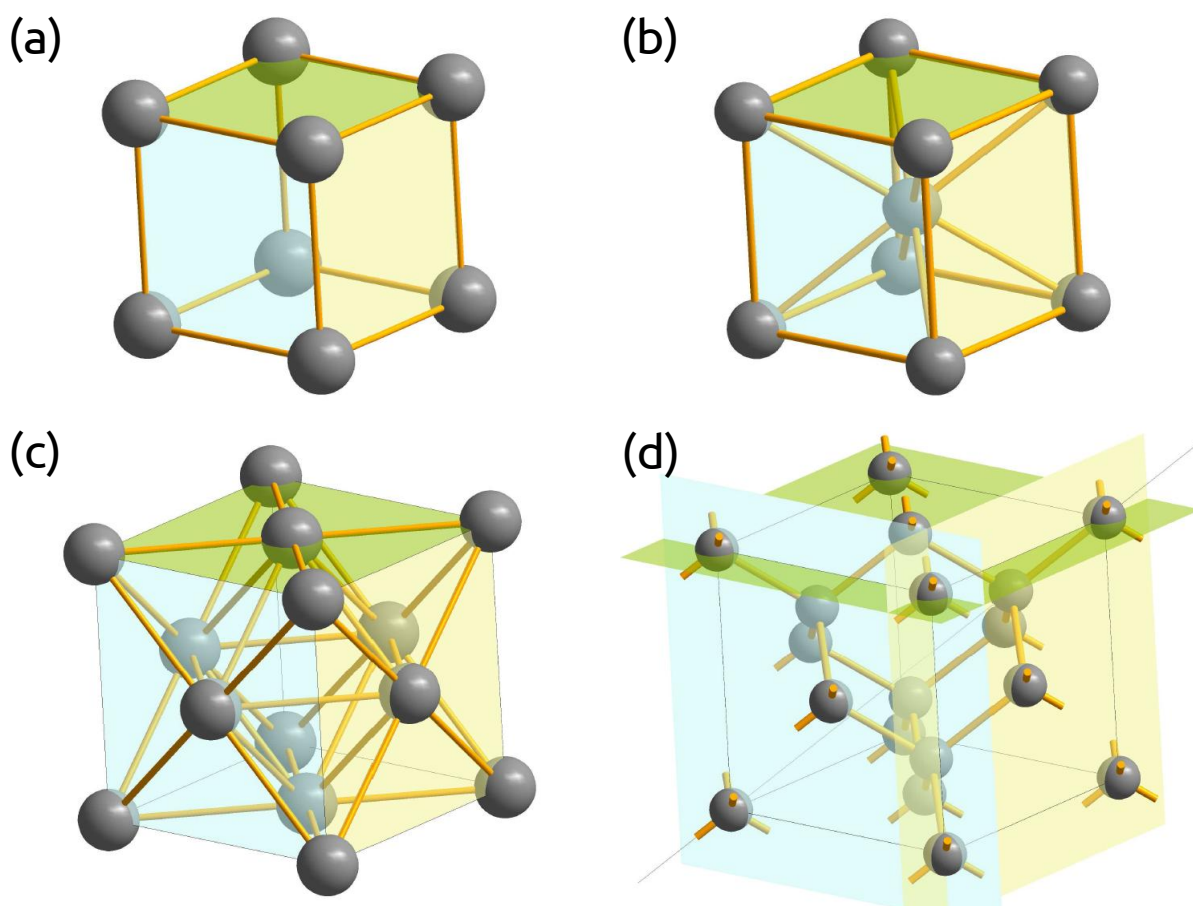
Difrakce všech typů se mohou vyskytovat pouze u krystalů s primitivní mříží (Obrázek 4a). Prostorovým (Obrázek 4b) nebo plošným (Obrázky 4c-4d) centrováním určité typy difrakcí vymizí. Při indexování difrakčního záznamu látky kubické soustavy vycházíme ze vztahu

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (2)$$

kde a je jediný měřený mřížový parametr, délka hrany jednotkové buňky, a h, k, l jsou difrakční indexy. Posloupnost hodnot $(1/d_{hkl})^2$ je úměrná součtu kvadrátů difrakčních indexů, přičemž koeficient úměrnosti je roven $1/a^2$. Toho můžeme využít jak k indexování difrakcí, tak k přibližnému stanovení mřížového parametru, ovšem za předpokladu, že známe strukturní typ zkoumané látky, tj. systém vyhasínání reflexí. Předpokládejme například, že zkoumaná látka patří k jednomu ze strukturních typů na Obrázku 4. Abychom současně určili i strukturní typ, postupujme následujícím způsobem. Pomocí změřených hodnot mezirovinných vzdáleností vypočteme hodnoty

$$Q_i = \frac{1/d_{h_i, k_i, l_i}^2}{1/d_{h_1, k_1, l_1}^2} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}, \quad (3)$$

kde index 1 značí první difrakci záznamu (s nejnižším θ) a index i označuje i -tou difrakci. Tyto poměry nezávisí na velikosti mřížového parametru, pouze na dovolených hodnotách



Obrázek 4 (a) primitivní kubická mřížka, (b) prostorově centrovaná, (c) plošně centrovaná kubická mřížka, (d) mřížka typu diamantu

h, k a l pro každý strukturní typ. Porovnáním s tabelovanými posloupnostmi hodnot Q_i (Tabulka 3) můžeme ihned rozhodnout o které z těchto strukturních typů se jedná. Pro indexování difrakčních linií pak použijeme vyhasínací pravidla pro danou mříž či strukturní typ (Tabulka 4) a sestavíme posloupnost difrakčních indexů s rostoucím součtem jejich

kvadrátů a indexujeme postupně od první linie. Přibližné hodnoty mřížového parametru (a_{hkl}), vypočtené z poloh jednotlivých difrakcí, pak určíme z výše uvedeného vztahu (2).

a	primitivní	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
b	prostorově centrovaná	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c	plošně centrovaná	1.0	1.33	2.66	3.67	4.0	5.33	6.33	6.67	8.0	9.0
d	typ diamantu	1.0	2.66	3.67	5.33	6.33	8.0	9.0	10.67	11.67	13.33

Tabulka 3 Poměry Q pro různé kubické strukturní typy.

Vyhodnocení mřížových parametrů

Mřížové parametry jsou jedním ze základních krystalografických údajů. U nových látek jde především o co nejpresnější jejich určení. U známých fází pak jsou středem zájmu jejich odchylky od tabelovaných údajů resp. mřížových parametrů pro tzv. ideální krystal. V těchto případech totiž mohou podat cennou informaci o tzv. reálné struktuře konkrétních materiálů (poruchy krystalové mříže, napětí).

Z geometrického hlediska je k určení mřížových parametrů zapotřebí měřit polohy nejméně tolika difrakcí, kolik nezávislých mřížových parametrů má daná krystalová mříž. Vzhledem k systematickým chybám v určování difrakčních úhlů a vzhledem k vyšší přesnosti měření mezirovinných vzdáleností s rostoucím difrakčním úhlem je účelné k výpočtu použít co nejvíce difrakcí s vyššími difrakčními úhly.

Pro kubické látky lze vypočítat mřížový parametr pro každé difrakční maximum přímo z mezirovinné vzdálenosti. Pro vyhodnocení se tedy nabízí určit střední hodnotu ze všech difrakcí. Tento postup je ovšem nesprávný právě díky uvedeným systematickým chybám. Pro určení hodnoty mřížového parametru se používá extrapolační funkce závislá na použité difrakční geometrii. Pro konvenční difraktometri (Braggovo-Brentanovo symetrické uspořádání) se používá funkce $\cos\theta \cot\theta$, která

Vyhasínací podmínky dané symetrií struktury		
	typ mříže	vyskytující se difrakční maxima
a	primitivní (P)	h, k, l libovolná
b	prostorově centrovaná (I)	$h+k+l = 2n$
c	plošně centrovaná (F)	h, k, l všechna sudá nebo všechna lichá
d	typ diamantu (F)	h, k, l všechna sudá taková, že $h+k+l=4n$, nebo všechna lichá

Tabulka 4

dobře popisuje úhlovou závislost instrumentálních posuvů, zejména v důsledku vysunutí povrchu vzorku z osy goniometru. Nejpresnější hodnota mřížového parametru se pak získá extrapolací k $\theta = 90^\circ$.

Poměrně obecný vztah pro výpočet mřížového parametru kubických látek lze napsat jako

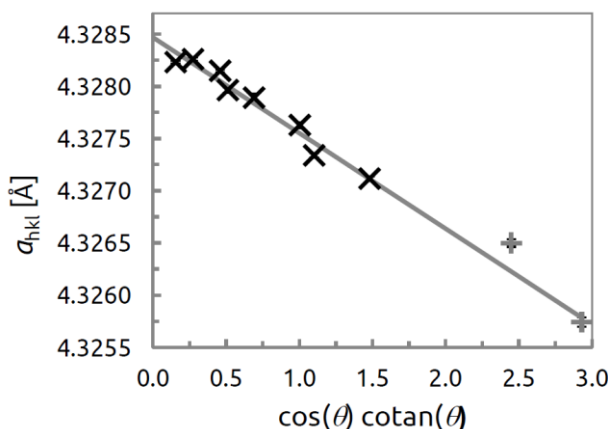
$$a_{hkl} = a_e + S_1^{hkl} a_0 \sigma + D \chi_a^{hkl} a_0 + s \cos \theta \cot \theta, \quad (4)$$

kde a_{hkl} je mřížový parametr spočtený pro difrakci hkl , a_e je extrapolovaný mřížový parametr, a_0 je mřížový parametr v ideálním krystalu, s je konstanta, která zahrnuje vliv instrumentálních faktorů. Druhý člen na pravé straně zahrnuje vliv zbytkových napětí ve

vzorku a třetí člen vliv některých poruch krystalové mříže. Bez vlivu těchto efektů lze použít jednoduchý vztah (Obrázek 5)

$$a_{hkl} = a_e + s \cos \theta \cot \theta . \quad (5)$$

Vliv makroskopických homogenních napětí se projevuje pouze v kompaktních, tedy nikoli práškových vzorcích. Tato napětí vedou ke změně střední mezirovinové vzdálenosti rovin v souvislosti s jejich orientací vůči povrchu vzorku (v konvenční práškové difraktometrii registrujeme roviny (hkl) vždy pouze těch krystalků, kde jsou orientovány rovnoběžně s povrchem). Ve výrazu je σ homogenní napětí a S_1^{hkl} tzv.



rentgenografická elastická konstanta **Obrázek 5** a_{hkl} vs. $\cos \theta \cot \theta$ pro vzorek TiC. závislá na elastických konstantách či modulech. Pro elasticky anizotropní prostředí může způsobit rozptyl hodnot a_{hkl} v závislosti na extrapolační funkci.

Vliv určitých defektů, zejména vrstevných chyb se může projevit i v práškových vzorcích. Ve třetím členu obecného vztahu (4) je D konstanta, která zahrnuje koncentraci poruch a χ_a^{hkl} je tzv. orientační faktor, který určuje směrovou závislost a_{hkl} a závisí na typu poruchy. V některých případech lze tak i příslušnou poruchu detekovat.

Pro binární a vyšší tuhé roztoky, které mohou existovat v širokém oboru koncentrací je zajímavé sledovat změnu mřížových parametrů s koncentrací atomů jedné složky. Naopak při známých závislostech mřížového parametru na koncentraci je možné ze změřeného mřížového parametru v konkrétním materiálu určit koncentraci atomů příměsi.

Literatura

- [1] **V. Valvoda**, *Rentgenografické difrakční metody*, UK Praha. 1983.
- [2] **T. Roisnel a J. Rodriguez-Carvajal**, *WinPLOTR (FullProf Suite)*. [Online] 2006. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/programs87c.html?pagina=WinPlotr>.
- [3] **R. Kužel**, *Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru známé kubické látky*. [Online] 2002. <http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/kfes/vyuka/lp/>.