



HISTORIE - 250. ROZHOVORY

Dne 1. 3. 2001 se v Ústavu makromolekulární chemie AV ČR konaly jubilejní 250. Rozhovory o aktuálních otázkách v rentgenové a neutronové strukturní analýze. Akce trvala celý den, od rána až do večerních hodin, probíhala ve třech posluchárnách ústavu a zúčastnila se jí téměř stovka lidí z České republiky i ze Slovenska. Tyto Rozhovory byly pojaty jako přehledka významné části strukturně zaměřených laboratoří v obou republikách, zejména těch, které mají bohatou tradici. Samozřejmě, že v omezeném časovém rozsahu se nedostalo na všechny, které si to zaslouží. Pozváni tentokrát byli především zástupci akademických institucí.

Přednášky tematicky pokryly velkou část současných aplikací rtg a neutronové difrakce v ČR a SR v chemii, fyzice, biologii, mineralogii, nauce o materiálech, ale byly také krátkým ohlédnutím za historií jednotlivých skupin.

Kromě přednášek byla uspořádána výstavka fotografií z historie Krystalografické společnosti a jejich předchůdců,

a to z nejrůznějších akcí. Dále byla vystavena většina tiskovin vydaných společností v posledních letech - knihy, bulletiny, cirkuláře, pozvánky apod.

V tomto a následujícím čísle časopisu jsou publikovány příspěvky, které zaslali autoři referátů. Tyto příspěvky nebyly recenzovány. K zaslání obdobných příspěvků vyzýváme i zástupce pracovišť, na které se v nabitém programu nedostalo a nebo, kteří nemohli přijet. Dle ohlasů lze akci pokládat za vydařenou a určitě stojí za úvahu občas uspořádat podobně přehledkově zaměřené akce, kromě běžných specializovaných. I proto, aby se podařilo krystalografickou komunitu udržet pohromadě i v dnešní době, kdy je nezbytná specializace a všichni jsou pod tlakem produkovat stále více a více publikací, grantů a zpráv.

Doufejme, že se dočkáme i 300. a někteří i dalších jubilejních Rozhovorů.

R. Kužel

LABORATOŘ ROTAN VE FYZIKÁLNÍM ÚSTAVU AV ČR

Zbyněk Šourek

Fyzikální ústav AV ČR, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8

Abstract

The past, present and future activity of the colleagues working in the actual Laboratory Rotan in the Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic in Praha, is mentioned. The laboratory is equipped with an X-ray generator with rotating anode, powder diffractometer with Göbel mirror and triple axis diffractometer. The majority of activity concentrates in the phase analysis and thin layer characterisation of various materials.

Ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR je celkem 12 rentgenových laboratoří s asi 18 zdroji záření. U příležitosti konání jubilejních 250. Rozhovorů se pokusíme jejich dnešní práci i kus historie přiblížit. Soustředíme se především na Laboratoř Rotan (obr. 1) a několik laboratoří, z nichž její dnešní pracovníci přišli.

Fyzikální ústav, resp. jeden z jeho předchůdců, Ústav technické fyziky ČSAV, stál u zrodu konání prvních Rozhovorů o aktuálních otázkách v mikrorentgenu a až do jejich 26. reprízy byl jejich jediným pořadatelem. Úvodní referát k zahájení Rozhovorů přednesla tehdejší naše pracovnice A. Kochanovská. Hlavní překážky v rozvoji oboru v té době viděla zejména v nedostatku komunikace, přístrojového vybavení a vzdělání pracovníků a snaha o jejich překonání byla dána do vínku novým Rozhovorům. Podle datování tohoto referátu se první Rozhovory konaly 21. dubna 1954, druhé v červnu téhož roku a po prázdninách pak v pravidelných měsíčních intervalech, zpočátku vždy v budově ČSAV na Národní třídě v Praze. V polovině dosavadního číslování jsme byli v roce 1976, kdy se 27. října konaly 125. Rozhovory, to už v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze na Petřinách a hybnou silou

byl především A. Línek. Historická data jsem načerpal z archivu J. Čermáka, který pečlivě střeží M. Čerňanský.

Zaměříme se zhruba na tři laboratoře FZÚ. Názvy skupin se měnily, v povědomí však zůstávají dobře známé jejich vůdčí osobnosti. Shodou okolností se v průběhu let na jejich čele sešly tři přední dámy české krystalografie: A. Kochanovská, R. Bubáková a M. Polcarová.

Laboratoř pro zkoumání polykrystalických materiálů založila v našem ústavu A. Kochanovská. Její význam pro českou krystalografii je nesporně obrovský, necítím se povolán jej znovu hodnotit, její jméno se jistě při této příležitosti ještě objeví. Ve fyzikálně-výzkumném oddělení Škodových závodů, jehož pracovníci mnohými reorganizacemi přešli až do našeho ústavu, pracovala od jeho založení v roce 1935. Když odešla na FJFI ČVUT, převzal laboratoř v roce 1968 J. Čermák [1], který začal



Obr. 1. Laboratoř Rotan je vybavena zdrojem s rotující anodou Rigaku, trojkrytalovým difraktometrem Bede a práškovým difraktometrem HUBER



Obr. 2. Magnetické domény na topogramu vzorku Fe- 6 at.% Si, Langova metoda (Se svolením M. Polcarové)

s výzkumem vlivu únavy na intenzity rentgenových difrakčních čar. Kromě konstrukce únavového stroje postavil rentgenový difraktometr, sestrojil achromatickou komůrku a vysokoúhlový rentgenový monochromátor, dodnes v laboratoři používaný. Ten vznikl na základě hluboce exaktního teoretického rozboru funkce krystalových monochromátorů rentgenového záření. Dalším oborem činnosti J. Čermáka bylo potom studium difúze vodíku v kovech. Jeho nástupcem je M. Čerňanský [2], který se zabývá studiem profilů difrakčních linií, dekonvolucí, vlivem koherenčních vlastností rentgenového záření na jeho difrakci, kvantitativní fázovou analýzou povrchových vrstev připravených laserem na kovových podložkách, krystalizujících kovových skel ap.

Jedinou dosud aktivní ze zmíněného trojlístku je M. Polcarová, mezinárodně uznávaná odbornice v oboru rentgenové difrakční topografie. Její světově první zobrazení stěn magnetických domén (obr. 2) [3] se dostalo do učebnic, je však autorkou řady dalších prací, experimentálních i teoretických (např. [4]). Zabývala se studiem krystalových poruch především v křemíkovém železe, ale i jiných materiálech (TGS, granátech, Si). Jejím věrným spolupracovníkem, autorem mnoha cenných nápadů je stále J. Bradler.

R. Bubáková [5] podala první experimentální důkaz platnosti dynamické teorie rentgenové difrakce. Práce Bubáková – Drahekoupil – Fingerland o teorii a užití dvoukrystalového a trojkrystalového rentgenového difraktometru se staly pilířem oboru, jemuž dnes říkáme rentgenová difrakto-metrie s vysokým rozlišením, a jsou stále citovány. R. Bubáková začala pracovat v laboratoři J. Bačkovského, jejíž tradice opět sahá až do fyzikálně-výzkumného oddělení Škodových závodů. K jejím žákům patří O. Pacherová [6], přední odbornice pro vícesvazkové případy rentgenové difrakce, a Z. Šourek [7], jenž se zabýval rentgenovou difrakční topografií v Braggově

případu a nyní rentgenovou difraktometrií polovodičových heterostruktur a supermříží.

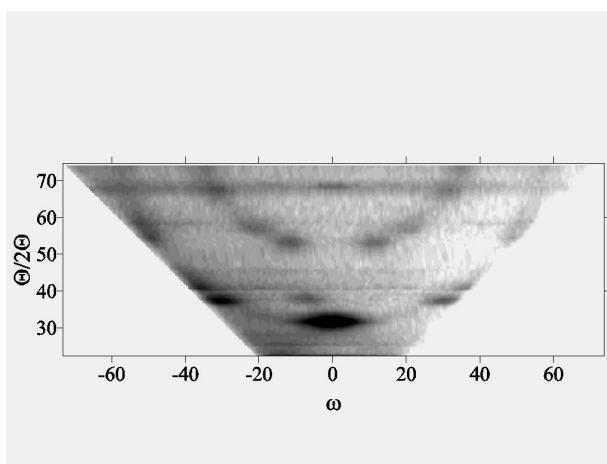
Řada z výše jmenovaných pracuje v dnešní Laboratoři Rotan spolu s mladšími spolupracovníky J. Kubem [8], V. Studničkou [9,10] a D. Šimkem.

Laboratoř je vybavena rentgenovým generátorem Rigaku RU 300 s rotující anodou o výkonu 18 kW. K dispozici je několik anod od Ag po W, i několik velikostí ohniska, i když takřka neustále používáme Cu anodu a čárové ohnisko $10 \times 1 \text{ mm}^2$. U zdroje z roku 1992 je od roku 1994 instalován klasický trojkrystalový difraktometr Bede 200 převážně užívaný pro zkoumání monokrystalů a od podzimu 2000 dvoukruhový difraktometr Huber 424 s parabolickým Göbelovým zrcadlem od firmy Osmic, tedy uspořádání s rovnoběžným svazkem, známé jako parallel beam. Göbelovo zrcadlo, v našem případě supermříž $\text{W/B}_4\text{C}$ s proměnnou periodicitou nanosená na 6 cm dlouhou, do tvaru paraboly opracovanou podložku, umožňuje využití daleko větší část záření ze zdroje umístěného do ohniska paraboly a odráží ho do téměř rovnoběžného svazku, v našem případě širokého asi 100° . Pracovníci Laboratoře Rotan mají ve svých laboratořích ještě k dispozici čtyři Mikromety, zdroj IRIS a letos přibude druhý zdroj Seifert. U těchto generátorů jsou běžné komůrky a difraktometry.

Uspořádání s rovnoběžným svazkem se zvláště hodí pro zkoumání tenkých vrstev takřka všeho druhu a to jsou také nejčastější problémy, které se v laboratoři řeší. Spolupracujeme na mnoha projektech, připomeneme jen několik z nich. V případě zkoumání polykrystalických materiálů jde často o zjišťování velikosti zrn, podíl krystalické fáze, nyní i přednostní orientace, ale zejména o fázovou analýzu, nejčastěji ve spolupráci s technologií přípravu tenkých vrstev.

Jednou z technologií, jejíž výrobky charakterizujeme, je ablace excimerovým laserem, např. nanášení biokompatibilních hydroxylapatitových vrstev na titanové zubní náhrady, fázovou analýzou přispíváme k vývoji technologie výroby karbonitridů CN_x [9], které by teoreticky měly být tvrdší než diamant a mohly by se použít na pokrytí obráběcích nástrojů.

Určoval se podíl amorfních fází různě připravovaných izostrukturálních skel, krystalů a sklokeramických



Obr. 3. Znázornění přednostní orientace ve vrstvě (TiW)N



kompozitů pro optoelektronické aplikace, např. LaBSiO_5 , LaBGeO_5 , $\text{Pb}_3\text{Ge}_3\text{O}_{11}$.

Rentgenovou fázovou analýzou pomáháme hledat technologický postup na vzájemné oddělení suprařivých fází v systému vysokoteplotních suprařivodičů Bi-Sr-Ca-Cu-O s Curieovou teplotou T_C 80 K a 110 K, cílem je samozřejmě připravit čistou 110 K fázi, která už je nad dusíkovou teplotou. Některé analyzované vzorky jsou už velmi nadějně.

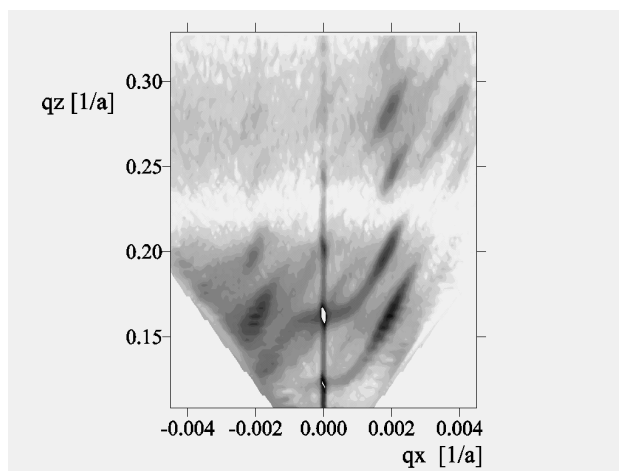
V našem ústavu se připravují i polykrystalická feroelektrika a kompozitní nanokrystalické materiály feroelektrikum – paraelektrikum. Nejčastěji studovaná směs byla $\text{PbTiO}_3 / \text{SiO}_2$ - makedonit / křemenné sklo, u nás byla prováděna fázová analýza a určování velikosti krystalitů. Nyní se studují tenké vrstvy z těchto materiálů, tedy feroelektrické filmy a kompozitní filmy feroelektrikum – paraelektrikum. Nejvíce se zkoumá systém $\text{PbTiO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ s různým obsahem Al_2O_3 [10]. K fázové analýze a stanovování velikosti krystalitů se do popředí dostává i sledování přednostní orientace krystalitů PbTiO_3 . Vznik výrazné textury v případě systému amorfni substrát / křemenné sklo nebyl v kompozitním filmu s amorfni příměsí dosud v literatuře popsán.

Studujeme vrstvy LiCoO_2 pro lithium – iontové sekundární mikrobaterie vhodné do většiny výrobků spotřební elektroniky. Jejich vysoká měrná energie zaručuje vysokou kapacitu při nízké hmotnosti. Vrstvy se nanášejí magnetronovým naprašováním a fázová struktura je kontrolována rentgenovou difrakcí. M.j. byl sledován i vliv teploty při depozici na strukturu vrstvy.

Rentgenová fázová analýza může v naší laboratoři vydatně pomoci i při přípravě nanokompozitních vrstev s vysokou tvrdostí, tentokrát metodou magnetronového naprašování [11]. Naprašování je velmi nerovnovážený proces, fázové složení nemusí vždy přesně odpovídat rovnovážnému fázovému diagramu. Navíc bývá v takových vrstvách vysoký stupeň přednostní orientace krystalových zrn a vysoké pnutí. O tom však běžný $\omega/2\theta$ scan mnoho neví, navíc v něm parazitují i maxima příslušná ocelové podložce. Začali jsme proto měřit ω scany a rekonstruovat mapy reciprokého prostoru (obr. 3) podobně jako u monokrystalických vrstev. Tyto mapy dávají daleko komplexnější informaci a je např. ihned zřejmé, že původní jediný $\omega/2\theta$ scan pro $\omega = 0$ je pro fázovou analýzu zcela nepostačující.

V oblasti studia monokrystalických vzorků, pro něž je používán difraktometr Bede na druhém okně rentgenové lampy, užíváme především metod rentgenové difrakce s vysokým rozlišením a rentgenovou reflektometrii.

Nesporná přednost rentgenové difraktometrie s vysokým rozlišením je v její mimořádné citlivosti na extrémně malé deformace mříže. Nejjednodušším zařízením, které požadavkům rentgenové difraktometrie s vysokým rozlišením vyhovuje, je dvoukrystalový difraktometr. Dnešní „dabl“ může ovšem mít prakticky desítky os, které umožňují ladit monochromátor, sestávající nezřídka z více krystalů, na nichž dochází k několika reflexím, a justovat vzorek. Ještě podrobnější informace lze získat vložením třetího krystalu – analyzátoru před detektor. Pak mluvíme o trojkrystalovém difraktometru.



Obr. 4. Mapa reciprokého prostoru v okolí reciprokého bodu (000) supermříže $\text{AlInAs}/\text{GaAs}$ na substrátu GaAs odkloněném od směru [001] o 3°

Rentgenová reflektometrie se používá např. k určování drsnosti povrchu a rozhraní, průměrné hustoty multivrstvy aj. Jedná se samozřejmě vždy o měření v bezprostředním okolí úhlu totálního odrazu, tedy pro extrémně malé úhly od 0° do několika málo stupňů a reflexní křivka na rozdíl od rentgenové difrakce je modulována pouze změnami v elektronové hustotě rozptylujícího materiálu. Nejvyššího rozlišení se dosáhne při malé divergenci dopadajícího svazku, šterbina před vzorkem bývá řádu desítek μm , a redukci příjmového úhlu detektoru - opět úzkou šterbinou nebo, je-li intenzity dostatek, analyzátozem.

Měřením intenzity v okolí bodu reciproké mříže s reciprokým vektorem \mathbf{q} získáme mapu reciprokého prostoru. Souřadnice v této mapě odpovídají složkám difrakčního vektoru kolmým a rovnoběžným s reálným povrchem vzorku. Mapa reciprokého prostoru umožňuje rozlišit difrakční jevy způsobené změnou meziřivinné vzdálenosti a náklonu mříže a získat strukturální informace obsažené v difúzně rozptýleném záření. Mapy se zobrazují většinou v logaritmickém měřítku jako grafy vrstevnic těže difraktované intenzity v okolí daného bodu reciproké mříže.

Vztah mezi strukturálními vlastnostmi rozhraní multivrstev, krystalografickou orientací substrátu, chemickým složením vrstev a podmínkami růstu zajímá technology a designéry elektronických a optoelektronických prvků. Studovali jsme systémy vytvořené růstem supermříží na substrátech s povrchy úmyslně odkloněnými od významných krystalografických směrů. Za určitých podmínek růstu supermříže se na takto uříznutém substrátu vytvoří laterálně periodická struktura mesoskopických stupňů. Z difrakčních měření lze určit laterální periodu těchto stupňů, úhel dezorientace povrchu i směr maximální replikace polohy stupňů od rozhraní k rozhraní.

Soustředili jsme se na systém $\{\text{AlInAs}/\text{GaAs}\}$ s různými koncentracemi In napěstovaný na substrátu GaAs odkloněném od směru [001] od 0° do 3° . Měření jsme prováděli jak v difrakci, tak v reflektivitě (obr. 4). Z mapy reciprokého prostoru lze rekonstruovat strukturu v reálném prostoru [12, 13].

Ač máme velmi intenzivní zdroj rentgenového záření, vítáme samozřejmě možnost pracovat u ještě výkonnějších zdrojů. Pracovníci laboratoře se účastní experimentů u synchrotronů v Orsay, Terstu a Grenoblu.

M. Polcarová se svými spolupracovníky např. studovala v LURE, Orsay a ESRF v Grenoblu interakci skluzových dislokací s hranicemi zrn v křemíkovém železe [14]. Hranice zrn zpomalují pohyb skluzových pásů při plastické deformaci. Bikrystaly Fe-Si s vhodnou orientací hranic, difrakčních vektorů a skluzových systémů byly namáhány v tahu nebo tlaku na zařízení umístěném na goniometru a v průběhu tohoto dynamického experimentu byly snímány rentgenové topogramy. Na nich byl pozorován vznik skluzových pásů, jejich postup směrem k hranici zrna, zastavení u ní, zvyšování elastické deformace v okolí čel skluzových pásů a posléze překročení pásů přes hranici do sousedního zrna a jejich další postup v něm. Pozorování potvrdila hypotézu, že je nutné dodatečné vnitřní lokální napětí nad to aplikované zvnějšku, aby dislokace ve skluzovém pásu překonaly ve svém postupu bariéru tvořenou hranicí zrna.

Závěrem upřímně děkuji všem svým kolegům, kteří mi v přípravě tohoto příspěvku vydatně pomohli, v abecedním pořadí to byli J. Bradler, M. Čerňanský, J. Kub, M. Polcarová a V. Studnička.

Literatura

- [1] J. Čermák, *Czech. J. Phys.*, B14 (1964) 629.
J. Čermák, *J. Phys.E.*, 3 (1970) 615.
J. Čermák et al., *Zeit. f. Phys. Chem.*, 181 (1993) 779.
- [2] M. Čerňanský, *phys.stat.sol.(b)*, 114 (1982) 365.
M. Čerňanský, *J. Appl. Cryst.*, 16 (1983) 103.
M. Čerňanský, in *Microstructure analysis from diffraction*, eds. R. L. Snyder, H. J. Bunge, J. Fiala, Oxford 1999, Oxford University Press, p. 613.
- [3] M. Polcarová, A. R. Lang, *Appl. Phys. Lett.*, 1 (1962) 13.
- [4] M. Polcarová, *phys.stat.sol.(a)*, 46 (1978) 567; 47 (1978) 197; 59 (1980) 779.
- [5] R. Bubáková, J. Drahokoupil, A. Fingerland, *Czech. J. Phys.*, B11 (1961) 199.
R. Bubáková, J. Drahokoupil, A. Fingerland, *Czech. J. Phys.*, B12 (1962) 764.
R. Bubáková, *Zeit. F. Krist.*, 210 (1995) 391.
- [6] O. Pacherová, *Acta Cryst. A*, 50 (1994) 220.
N. Artemiev, E. Busetto, J. Hrdý, O. Pacherová et al., *J. Synchr. Rad.*, 7(2000) 382.
- [7] Z. Šourek, R. Bubáková, *phys. stat. sol. (a)*, 70 (1982) 641.
O. Pacherová, Z. Šourek, J. Kub, *J. Phys. D*, 26 (1993) A173.
Z. Šourek, J. Kub, Proc. X-TOP 2000, Ustroń - Jaszowiec 2000, p. P2.26.
- [8] J. Kub, Z. Šourek, *J. Cryst. Growth*, 151 (1995) 387.
D. Rafaja, V. Valvoda, J. Kub, K. Temst et al., *Phys. Rev. B*, 61 (2000) 16144.
J. Kub, V. Brabers, P. Novák, R. Gemperle, J. Šimšová, *J. Mag.Mag.Mat.*, 217 (2000) 19.
- [9] M. Jelínek, W. Kulisch, M. P. Delpiancke-Ogletree, V. Vorlíček, V. Studnička, D. Chvostová, M. Trchová, J. Sobota, *Diamond and related Materials*, 8 (1999) 1857.
- [10] J. Buršík, P. Vaněk, V. Studnička, T. Ostapchuk et al., *Ferroelectrics*, 241 (2000) 1835.
- [11] J. Musil, D. Hovorka, M. Mišina, A. J. Bell, V. Studnička, *Czech.J.Phys.*, 48 (1998) 963.
M. Mišina, J. Musil, S. Kadlec, *Surface & Coatings Technology*, 110 (1998) 168.
- [12] Z. Šourek, J. Kub, *Materials Structure*, 5B (1998) 221.
- [13] Z. Šourek, J. Kub, *Materials Structure*, 8 (2001) 4.
- [14] M. Polcarová et al., *Phil. Mag.*, A78 (1998) 105 – 130.