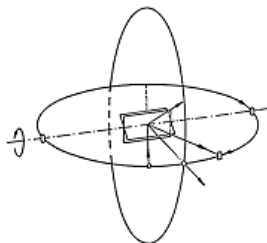


30th CSCA Colloquium

Traditional colloquium took place in Ostravice, in Beskydy mountains, on June 17 - 21, 2002. A few extended abstracts of the contributions presented at the conference can be found below and a short report together with other papers will be published in the next issue of Materials Structure.



Single crystal diffraction methods with registration on film or similar planar media

MONOKRYSTALOVÉ METODY S REGISTRACÍ NA FILM NEBO OBDOBNÁ PLOŠNÁ MEDIA

Jiří Hybler

Fyzikální ústav AVČR, Cukrovarnická 10, 162 53 Praha 6

Keywords:

X-ray diffraction, single crystal methods, Laue method, oscillation and rotation methods, Weissenberg method, Precession method, De Jong-Bouman method, Sauter and Schiebold methods, Gandolfi camera

Abstract

The contribution reviews development and principles of single crystal methods and their use in present crystallography. Despite the recent development of diffractometry the film methods are still in use at least as auxiliary. The photographs of devices and experimental arrangements as well as real diffraction photographs are presented and contemporary importance is discussed.

Laue method: Special attention is taken to the orientation of bulk crystals and distinguishing of symmetry and pseudosymmetry of Laue pattern.

Oscillation and rotation methods: The use of the method and orientation procedure is presented.

Weissenberg method: The method is described and possibility of computer-aided rectification of the distorted reciprocal lattice image was demonstrated.

Precession method: It is still often used because of convenience, as it provides undistorted image of the reciprocal lattice plane. The orientation procedure is described.

De Jong-Bouman method: Alternative method for recording of the undistorted reciprocal lattice image.

Sauter and Schiebold methods are mentioned from the historical point of view only.

Gandolfi camera providing powder pattern from single crystals is sometimes used in the case of material shortage.

Úvod

Přednáška si klade za cíl seznámit posluchače s filmovými metodami, rekapitulovat současný stav jejich používání a uvést některé příklady z autorovy praxe.

V současné době jsou filmové metody zatlačeny diffraktometry do role metod pomocných. Nejsou dosud zcela zastupitelné v případech, kdy je nutno zobrazit část reciprokého prostoru „se vším všudy“, t.j. např. včetně difuzních pásů, satelitů, superstrukturních difrakcí apod. Vedle klasického filmu se stále více uplatňují speciální registrační folie (image plates), z nichž lze difrakční obraz přenést do počítače.

Laueho metoda

Tato metoda je historicky nejstarší a také nejjednodušší [1]. Paprsek nefiltrovaného a proto polychromatického záření dopadá na stacionární krystal. Difraktované paprsky jsou zachycovány na rovinný, někdy válcovitý film. Při dané mezivzdálenosti a fixovaném krystalu se difrakce zúčastňuje ta vlnová délka, pro kterou je splněna Braggova podmínka. V praxi se nejběžněji používá uspořádání s plošným filmem kolmým k primárnímu paprsku umístěný buď na průchod (front reflection), nebo na odraz (back reflection). Uspořádání na odraz neklade žádná omezení na velikost krystalu a proto je používáno v praxi pro orientace



velkých monokrystalů za účelem přípravy orientovaných vzorků pro různá fyzikální měření.

Je popsán způsob interpretace lauegramů na odraz pomocí Greningerovy sítě a praktický postup při orientaci krystalů [2, 3]. Při interpretaci lauegramů je třeba dávat velký pozor na pseudosymetrii, která se vyskytuje u struktur odvozených deformací od ideální struktury s vyšší symetrií. Příkladem jsou některé perovskity nebo struktury s nejtěsnějším směsnáním.

Rotační a oscilační metoda

Krystal je umístěn na goniometrické hlavici v ose válcové kazety a vykonává rotační nebo oscilační pohyb kolem osy hlavičky. Ve směru kolmém k ose hlavičky dopadá na krystal primární paprsek vymezený kolimátorem a zpravidla monochromatizovaný β -filtrem. Difraktované paprsky jsou soustředěny do kuželů koaxiálních s osou hlavičky a dopadají na film ve válcové kazetě. Difrakční stopy jsou soustředěny na vrstevnicích, odpovídajících rovinám reciproké mříže. Krystal musí být najustován tak, aby osa rotace byla totožná s vektorem přímé mříže. Z rozteče vrstevnic lze vypočítat jeho délku. [4, 5, 6].

Ke správnému najustování krystalu pro rotační, oscilační a Weissenbergovu metodu slouží postup dle Umanského, který je v příspěvku popsán. [7]

Obraz reciproké mříže na rotačním snímku je *zkreslený*, protože souřadnice difrakčních stop nejsou lineární funkcí souřadnic bodů reciproké mříže, a *zkolabovaný*, protože jde o projekci trojrozměrné mříže na dvojrozměrný film. Z Ewaldovy konstrukce dále vyplývá, že u nenulových rovin reciproké mříže existuje jistá „mrtvá“ oblast, nepřístupná pro difrakci.

Weissenbergova metoda

Tato metoda patří mezi metody s pohyblivým krystalem i filmem [4]. Krystal je upevněn na goniometrické hlavici v ose válcové kazety, která pojíždí na vozíku ve směru osy hlavičky tak, že rotace krystalu je mechanicky spřažena s pohybem vozíku. Pomocí válcové clony se šterbinou je vymezena jedna vrstevnice. Difrakční stopy náležející vybrané vrstevnici jsou rozprostřeny po celé ploše filmu. Obraz reciproké mříže je nezkolabovaný, ale zkreslený. Jelikož reciproká mříž je útvar trojrozměrný a Weissenbergův snímek dvojrozměrný, můžeme na jednom snímku zobrazit pouze jeden řez reciprokou mříží. Proto je třeba zpravidla nutno pořídit snímků více.

Zkreslení je způsobeno růzností pohybu krystalu (rotace) a filmu (posun). Snímek nulté vrstevnice pořizujeme v kolmém uspořádání jako při rotační metodě, to jest s primárním paprskem dopadajícím kolmo k ose rotace krystalu. U vyšších vrstevnic ale vzniká „mrtvá“ oblast kolem průmětu počátku do roviny reciproké mříže. Mrtvou oblast lze snadno odstranit ekviinklinacním uspořádáním. Celým přístrojem pootočíme tak, aby primární paprsek svíral s rovinou reciproké mříže stejný úhel μ jako difraktované paprsky.

Weissenbergův snímek lze rektifikovat, t.j. převést na nezkraslený obraz reciproké mříže pomocí počítače a speciálního programu [8].

Precesní metoda

Tato metoda byla vyvinuta ve snaze získat nezkolabovaný a nezkraslený obraz reciproké mříže. Proto je nezbytné, aby krystal i film vykonávaly shodný pohyb. Jedním ze způsobů, jak toho bez mechanické kolize dosáhnout, je pohyb precesní, při kterém libovolný mřížkový vektor opisuje plášť kužele [9].

Krystal je upevněn na goniometrické hlavici ve středu Cardanova závěsu. Tento je spojovacími elementy spřažen s dalším Cardanovým závěsem, který nese plochou kazetu s filmem. Vzdálenost M mezi středy Cardanových závěsů nazýváme přístrojovou konstantou precesní komůrky. Nosič kazety je z opačné strany spojen s čepem, který zapadá do ložiska které je pevnou částí elementu. Ten je možné posouvat v drážce půloblouku pevně spojeného s hnacím hřídelem a tím nastavit a aretačním šroubem zařizovat precesní úhel μ . Se závěsem filmu je pevně spojen držák nesoucí kovovou clonku s mezikružím pro vymezení difraktovaných paprsků náležejících jedné rovině reciproké mříže. Motorek otáčí půlobloukem, který nutí krystal i film vykonávat precesní pohyb. Goniometrická hlavička je nasazena na otočném držáku se stupnicí. Držák umožňuje jednak justaci a jednak nastavení libovolné (nulté) roviny reciproké mříže rovnoběžné s osou hlavičky do polohy pro snímkování.

Interpretace precesních snímků je velmi jednoduchá, protože snímek je přesným obrazem reciproké mříže v měřítku daném vlnovou délkou a přístrojovou konstantou M - vzdáleností vzorek-film. Postup výpočtu mřížkových parametrů je uveden.

Pro precesní metodu byl vypracován justační postup. Krystal je třeba upevnit na goniometrickou hlavici tak, aby rovina reciproké mříže, kterou je třeba snímkovat, byla přibližně rovnoběžná s jednou kolébkou hlavičky. Nastavíme malý precesní úhel ($\mu \sim 10 - 12^\circ$) a naexponujeme zkušební snímek bez mezikruží a s nefiltrovaným zářením. Po vyvolání nalezneme na snímku přibližně kruhovou oblast, tvořenou pásy vzniklé difrakcí polychromatického záření směřujícími paprskovitě ze středu snímku do kraje oblasti, na které jsou ostře zakončeny. V pásích jsou patrné difrakční stopy čar K_α i K_β . Krystal je správně najustován, když je tato oblast přesně kruhová a všechny paprsky končí ve stejné vzdálenosti od středu. Cílem justační procedury je nalézt tři korekce: $\varepsilon_{//}$ kolébky rovnoběžné s paprskem, ε_D pro korekci otočení držáku goniometrické hlavičky a konečně ε_\perp kolébky kolmé k paprsku. K určení $\varepsilon_{//}$ a ε_D slouží speciální nomogram, ε_\perp lze odečíst přímo na snímku úhloměrem.

Na justačním snímku lze nalézt i difrakce bodů reciproké mříže z vyšších rovin. Zpravidla se vyskytují na difúzních pásích ve tvaru protáhlých smyček. Jejich rozložení na snímku již zorientovaného krystalu dává informaci o symetrii nenulových rovin reciproké mříže, neovlivněnou, podobně jako u lauegramů a snímků cone-axis, Friedelovým zákonem.

Jako pomocná metoda pro precesní je používána metoda cone-axis. Uspořádání je shodné, ale film je ve speciální kazetě umístěn místo clonky s mezikružím v držáku pevně spojeným se závěsem krystalu. Během precesního pohybu difrakční kužely nekloužou po filmu, ale zůstávají

zafixovány. Na snímku tvoří difrakční stopy soustředné kroužky, odpovídající jednotlivým difrakčním kuželům, které zase odpovídají rovinám reciproké mříže. Tyto kroužky jsou obdobou vrstevnic na rotačním snímku a proto je vypovídací schopnost metody obdobná. Z poloměru nenulových kroužků lze určit rozteč rovin reciproké mříže a délku přímého vektoru, avšak s malou přesností. Rozložení difrakčních stop na nenulových kroužcích poskytuje informaci o symetrii.

Pokrok v difraktometrii a v rozvoji softwaru umožnil vytvořit nezkrácený obraz reciproké mříže pomocí počítačové rekonstrukce. Jednou z možností je schematická simulace precesního snímku ze souboru měřených difrakcí, kde jsou difrakční stopy znázorněny plnými kroužky jejichž velikost odpovídá intenzitě difrakce. Takto je vybaven mj. soubor programů JANA 2000 [10]. Dokonalejším způsobem je plnohodnotná počítačová rekonstrukce vybraného řezu reciprokou mříží z dat získaných pomocí plošně citlivého detektoru. Toto umožňuje program CrysAlis zpracovávající data z difraktometru Xcalibur od firmy Oxford Diffraction [11].

Ostatní metody: DeJong-Boumanova, Schieboldova a Sauterova

Metoda DeJong-Boumanova představuje druhou možnost registrace nezkráceného obrazu rovin reciproké mříže. Uspořádání je obdobné jako při ekviinklinační Weissenbergově metodě, ale difraktované paprsky vymezené mezikružím jsou zachycovány na plošný film kolmý k ose rotace a otáčející se synchronně s krystalem. Při registraci nulté vrstevnice by však došlo k mechanické kolizi - film by musel ležet ve stejné rovině jako krystal - a proto se v tomto případě používá uspořádání anti-ekviinklinační. Tato metoda, ač jednodušší, je daleko méně rozšířena nežli precesní. Jistou oblibu získala v bývalém SSSR, kde posloužila v poválečném rozvoji krystalografie. Existuje též kombinovaná precesní a DeJong-Boumanova komůrka, tzv. Reciprocal lattice explorer, který vyráběla firma Stoe.

Metody Schiebolda a Sautera byly vyvinuty ve 30. letech, ale pro nevalnou dostupnost reciprokého prostoru, resp. přílišnou komplikovanost se v praxi neujaly. Podrobnosti o těchto metodách nalezne čtenář v [4].

Gandolfiho metoda

Gandolfiho metoda řeší problém, jak zhotovit práškový snímek, pokud je k dispozici pouze monokrystal. S takovou situací se často setkávají mineralogové zápasící s nedostatkem materiálu.

Podstata klasické Debye-Scherrerovy metody spočívá v tom, že se v polykrystalickém vzorku předpokládá dosta-

tečné množství zrn v dostatečném počtu orientací na to, aby koncové body každého reciprokého vektoru současně vytvořily souvislou kulovou plochu. Tyto plochy potom protínají Ewaldovu kulovou plochu v soustavě kružnic, takže difraktované paprsky vytvoří soustavu koaxiálních kuželů, které protnou cylindrický film v charakteristických debyeovských "kroužcích". Gandolfiho metoda dosahuje stejného efektu při použití jediného monokrystalu, který se pomocí důmyslného mechanismu dostává do potřebných orientací postupně. Namísto běžného nosiče kapiláry s práškovým vzorkem, jak jej známe z běžné Debye-Scherrerovy komůrky je umístěn otáčivý nosič, na kterém je umístěna tyčinka se vzorkem tak, že její osa svírá s osou komůrky úhel 45°. Podrobně je metoda popsána a diskutována v [12]. Vzorek samozřejmě nemusí být nutně monokrystal, metodu lze s výhodou použít, pokud je k dispozici např. shluk malých krystalů, nebo malé množství prášku.

1. Amorós, J.L., Buerger, M.J., Amorós, M.C. de: *The Laue Method*. New York-San Francisco-London 1975, Academic Press.
2. Barrett, Ch. S.: *Structure of Metals*. New York-Toronto-London 1952, McGraw Hill Book Company.
3. Barrett, Ch. S.: *Struktura kovů*. Praha 1959, Nakl. CSAV (Překlad předešlé knihy).
4. Buerger, M.J.: *X-Ray Crystallography*. London 1942, Wiley & Sons.
5. Slavík, F., Novák, J., Kokta, J.: *Mineralogie*. Praha 1974, Academia (5. přepracované vydání).
6. Valvoda, V., Polcarová, M., Lukáč, P.: *Základy strukturní analýzy*. Praha 1992, Univerzita Karlova.
7. Umanskij, M, M.: *Zavodskaja laboratorija* **13** (1950) 696.
8. Weber, T. dwb99. Program to rectify Weissenberg-photographs to reciprocal space coordinates. Laboratorium für Kristallographie, Universität Bern, Schweiz, 1999.
9. Buerger, M.,J.: *The Precession Method in X-ray Crystallography*. New York-London-Sydney 1964, John Wiley & Sons.
10. Petříček, V., and Dušek, M.: *The crystallographic computing system JANA2000*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.
11. CrysAlis RED. CCD data reduction program, Oxford Diffraction (Poland), 2002.
12. Gandolfi, G.: *Mineral. Petrogr. Acta* **13** (1967) 67-74.