



Powder diffractometry PRÁŠKOVÁ DIFRAKTOMETRIE

Radomír Kužel, David Rafaja

Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, 121 16 Praha 2, Ke Karlovu 5

Keywords:

Powder diffraction, instrumental effects, diffraction geometries, evaluation of diffraction pattern, parameters of diffraction pattern

Abstract

Powder diffraction pattern contains information on many different characteristics of materials - phase composition, crystal structure, preferred orientation, internal stresses and strains, lattice defects, coherent domain size etc. The evaluation of the pattern can be performed by several procedures - direct analysis and profile fitting by segments or the so-called total pattern fitting.

Different geometries can be applied for the measurements. Conventional Bragg-Brentano symmetrical parafocusing geometry gives information on the corresponding (hkl) planes parallel to the surface and is useful for texture estimation. Detector scans can be performed in focusing (Seemann-Bohlin) or parallel beam geometries and they are useful for the stress evaluation and for the analysis of thin films.

New optical elements - Goebel mirrors and fiber optics introduced in the last decade lead to a large variety of instrumental setups which are offered by all important X-ray companies nowadays. They enable new and more efficient experiments. Flexibility and modularity are the main features of modern powder diffractometers.

Úvod

Prášková difrakce prožívá v posledním desetiletí renesanci. Je to spojeno především s velkým důrazem na oblast výzkumu nových materiálů, kde hraje důležitou roli a také s rozvojem experimentální techniky zejména v oblasti detekce záření a rtg optiky. Evropské konference o práškové difrakci (EPDIC) získaly již tradici a přitahují pravidelně zájem tří až čtyř stovek účastníků. V letošním roce se konala již 8. konference a další devátá se chystá na rok 2004 do Prahy. Pod pojem práškové difrakce se zahrnuje difrakce na všech polykrystalických materiálech – prášcích, objemových vzorcích i tenkých vrstvách. Metoda je informačně bohatá a experimentálně poměrně jednoduchá, odhlédneme-li od ceny zařízení. Příprava vzorku nečiní většinou principiální problémy a nezanáší do vzorku mikrostrukturní změny.

Konvenční prášková difrakce, parametry difrakčních linií a jejich význam

Základní a tradiční metoda je spojena s tzv. symetrickým Braggovým-Brentanovým uspořádáním (Obr. 1a), i když v poslední době se stále více uplatňují další geometrie.

Jelikož každá krystalická fáze má svůj specifický difraktogram, je nejširší použití práškové difrakce v oblasti kvalitativní a kvantitativní fázové analýzy. Difraktogram

každé fáze je dále transformovaným obrazem její krystalové a reálné struktury. Jejich studium tvoří další hlavní směry aplikací této metody.

Polohy difrakčních maxim souvisí s geometrií krystalové mřížky, s mřížovými parametry. Ty představují nejen základní strukturní parametry, ale jejich odchylky odrážejí také tzv. *reálnou strukturu* (stechiometrie, poruchy mřížky, napětí). Znalost poloh a intenzit difrakčních linií dovoluje zpřesnit a v některých případech i určit *krystalovou strukturu*. Ze srovnání intenzit jednotlivých reflexí lze usuzovat na *přednostní orientaci* zrn – texturu. Z poklesu intenzit s rostoucím difrakčním úhlem je pak možné určit Debyeovy-Wallerovy faktory a tedy střední *kvadratické výchylky atomů*. Rozšíření difrakčních linií v sobě může nést informaci o malé *velikosti koherentně difraktujících domén* – krystalitů a *vnitřních nehomogenních deformacích* vyvolaných defekty mřížky, zejména dislokacemi nebo tzv. napětím druhého druhu. Veškeré uvedené informace této nepřímé metody jsou přitom obsaženy v jediném difrakčním záznamu pro každou fázi.

Vyhodnocení difraktogramu, instrumentální a další korekční faktory

Vyhodnocení práškových difraktogramů se provádí zhruba dvěma způsoby. Jednak je to určení parametrů difrakčních profilů – poloh, intenzit, šířek, tvaru a jejich následná analýza a jednak modelování celého difraktogramu analytickou funkcí zahrnující řadu parametrů ideální a reálné krystalové struktury i parametry instrumentální a jejich určení nějakou optimalizační metodou („fitováním“). Jde o modifikace tzv. Rietveldovy metody.

V každém případě je potřebné korigovat instrumentální chyby. V případě konvenční práškové difrakce je to např. především vysunutí vzorku z osy goniometru. Pro určení správných *poloh* difrakčních linií lze instrumentální chyby většinou popsat jednoduchými analytickými funkcemi a výsledky tak korigovat, případně i s využitím interního či externího standardu. Při analýze *rozšíření* je však nutné uvážit, že měřený profil je konvolucí profilu instrumentálního a čistého fyzikálního a provádět tedy dekonvoluci a nebo konvoluci v případě modelování. Při vyhodnocení *intenzit* je potom v závislosti na konkrétním vzorku potřebné zahrnout řadu vlivů kromě strukturních a teplotních faktorů např. absorpci, přednostní orientaci, extinkci, hrubost povrchu atd.

Geometrie práškové difrakce

Pro konvenční práškovou difrakci v symetrickém uspořádání $\theta - 2\theta$ je získaná informace spojena vždy s atomovými rovinami rovnoběžnými s povrchem, tedy pro různé reflexe s různými skupinami krystalitů. Pro kompaktní objemové vzorky a tenké vrstvy hraje však důležitou roli orientace krystalitů vzhledem k povrchu. K jejich studiu je tedy zapotřebí více informace. Znamená to nutnost použít i

asymetrické geometrie. Například za účelem studia *textury* či zbytkových *makroskopických napětí*.

Klasické symetrické uspořádání (Obr. 1a) se označuje jako parafokusační, využívá čarové ohnisko lampy a dublet $K\alpha_{1,2}$. Poloměr fokusační kružnice se mění s difrakčním úhlem. Pro geometrii je důležitý systém štěrbín – divergenční štěrbina, štěrbina před detektorem, štěrbiny pro omezení výšky svazku, Sollerovy štěrbiny. Záření může být filtrováno vhodným filtrem pro odstínění jiných vlnových délek, zejména $K\beta$ a nebo může být do primárního či difraktovaného svazku umístěn monochromátor, většinou grafitový.

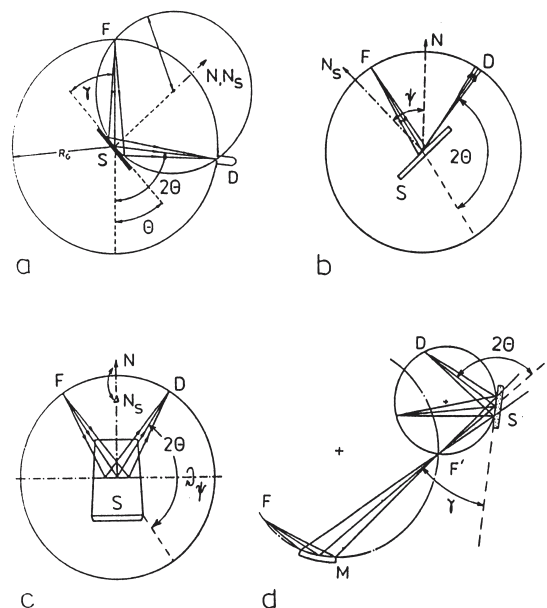
Pro studium atomových rovin skloněných k povrchu je možné použít asymetrický $\theta - 2\theta$ sken, $\theta - \text{sken}$ či $2\theta - \text{sken}$.

V prvním případě stačí na klasickém dvoukruhovém goniometru rozpojit vazbu $\theta - 2\theta$, otočit θ (označovaný také jako ω) kruh ze symetrické polohy a opět vazbu spojit. Tento způsob se označuje jako ω -goniometr a nutno si uvědomit, že při této asymetrické geometrii dochází k silné defokusaci a je v principu silně omezený obor možných analyzovaných úhlů (Obr. 1b). Lepším způsobem je tzv. ψ -goniometr, kde se úklon provádí kolem osy kolmé k ose goniometru (Obr. 1c). To ale znamená nutnost dalšího kruhu goniometru nebo alespoň příslušného nástavce. Realizuje se pomocí klasické Eulerovy kolébky, otevřené Eulerovy kolébky a nebo v poslední době dvěma novými provedeními (Seifert či Bruker a Philips). Pro ψ -goniometr je třeba použít bodové ohnisko lampy a kolimátory. Oba systémy se používají zejména pro určování zbytkových napětí metodou $\sin^2\psi$ (celé závislosti vždy pro jednu reflexi hkl).

Pro $2\theta - \text{sken}$ na dvoukruhovém difraktometru dochází k silné defokusaci. Pro udržení fokusace by musela být možnost měnit vzdálenost detektoru od vzorku v závislosti na konstantním úhlu dopadu primárního svazku na vzorek. To je realizováno na některých speciálních goniometrech. Jinou možností je využít Guinierovu fokusační geometrii např. ve formě Seemanova-Bohlinova goniometru (Obr. 1d), kde se detektor pohybuje přímo po fokusační kružnici. Výhodou jsou dobré intenzity, nevýhodou hlavně extrémní citlivost k justáži i stabilitě ohniska. Proto se v posledních letech přešlo ke geometrii paralelního svazku s využitím konvenčního dvoukruhového goniometru, kde se do difraktovaného svazku umístí dlouhé Sollerovy štěrbiny otočené o 90° . Cenou za necitlivost této geometrie k poloze a natočení vzorku a nerovnosti jeho povrchu jsou nižší intenzity a také horší rozlišení. $2\theta - \text{sken}$ pro nízké úhly dopadu je vhodný pro studium tenkých vrstev, zejména napětí v nich, které lze určit metodou $\sin^2\psi$ (závislost konstruována z různých reflexí hkl).

K charakterizaci textury se používají tzv. θ (ω) – skeny resp. φ -skeny (otáčení kolem osy kolmé k povrchu vzorku).

Dalšími goniometry jsou goniometry založené na Debyeově-Scherrerově metodě (vzorek na kapiláře) a goniometry pro transmisí, např. Guinierův. Pro takové goniometry se s výhodou používají lineární či zakřivené (až 120°) polohově citlivé detektory. Výhodou transmis-



Obr 1. Schémata základních geometrií práškové difrakce, a – Braggovo-Brentanovo (BB) symetrické uspořádání, b - asymetrické BB uspořádání (tzv. Ω goniometr), c - asymetrické BB uspořádání (tzv. ψ goniometr), d – Seemannova-Bohlinova geometrie.
F ... ohnisko lampy, D ... detektor, S ... Vzorek,
M ... monochromátor, N_s ... normála k povrchu vzorku,
N ... normála k difraktujícím rovinám

ních geometrií bývá vysoké rozlišení a menší ovlivnění intenzit texturou.

V posledních několika letech došlo k podstatným a principiálním vylepšením v oblasti rtg optiky. Je to zejména využití parabolických (Goebelových) multivrstevných zrcadel a vláknové optiky - mono či polykapilárních kolimátorů využívajících totálního odrazu rtg záření. Obojí vede k výraznému zisku intenzity. Zrcadlo lze umístit hned za lampu. Jeho výstupem je intenzivní paralelní svazek a lze ho použít např. k $2\theta - \text{skenu}$ na tenkých vrstvách. Pokud je vyžadována fokusace, lze umístit druhé zrcadlo do difraktovaného svazku, přičemž výhoda necitlivosti k natočení a povrchu zůstane zachována. Pro zlepšení rozlišení se používá v dopadajícím svazku hybridní monochromátor skládající se z Goebelova zrcadla a dvoj-(čtyř)krystalového monochromátoru typu channel-cut, jehož výstupem je paralelní svazek a složka $K\alpha_1$. Goebelovy zrcadla se používají i pro transmisní geometrie. Vláknové kolimátory, jejichž výstupem je dvojdimenzionálně paralelní svazek se užívají u ψ -goniometru, tedy k měření napětí a textur. Kromě paralelního svazku dávají o řád větší intenzitu než běžné kolimátory. Tyto elementy dovolují provádět některé experimenty, pro které by bylo třeba synchrotronové záření i pomocí běžných laboratorních zdrojů.

Využití plošné detekce v oblasti práškové difrakce je věnován zvláštní příspěvek.



Závěr

Prášková difrakce je základní metoda pro studium krystalové struktury v případě, že nejsou k dispozici dobré monokrystaly. Je jednou ze základních metod fázové analýzy. V poslední době získává stále více na významu jako jedna z prvních metod při charakterizaci nových materiálů,

zejména tenkých vrstev a to nejen složení, ale také tzv. reálné struktury (napětí, textury, defekty mřížky). K úspěchu metody výrazně napomáhá vylepšení instrumentální techniky v posledních letech.

X-ray holography with atomic resolution RENTGENOVÁ HOLOGRAFIE S ATOMÁRNÍM ROZLIŠENÍM

Miloš Kopecký, Jiří Kub

Fyzikální ústav Akademie věd České republiky,
Na Slovance 2, 182 21 Praha 8

Keywords:

X-ray holography, holography with atomic resolution, absorption holography

Abstract

Holography with atomic resolution is a new method capable to visualize local atomic structure around a selected atom (element). The hologram contains the information on both the phase and amplitude of the scattered wave and does not require translation periodicity of atoms. However, it needs very high precision of measurements and its is therefore experimentally complicated. The history and principles of the methods are briefly described and examples shown.

Úvod

Přestože strukturu většiny materiálů je možné určit pomocí difrakce, existuje řada případů, kdy difrakční metody použít nelze:

- (i) Z některých látek, zejména biologického původu, není možné vypěstovat kvalitní monokrystal a data získaná z práškové difrakce nejsou k úplnému vyřešení struktury dostatečná.
- (ii) Difrakční metody někdy selhávají i v případě monokrystalů díky existenci tzv. „fázového problému“.
- (iii) Klasické krystalografické metody často neposkytují dostatečnou informaci o struktuře neperiodických systémů (jako jsou například amorfni materiály nebo kvazikrystaly), o uspořádání atomů v okolí nečistot a implantovaných iontů, okolí atomů nacházejících se ve velmi tenkých vrstvách, případně adsorbovaných na povrchu vzorku atd.

Proto se hledají stále nové alternativní metody, které by dokázaly rozšířit poznatky o struktuře látek. Jejich příkladem jsou holografické metody s atomárním rozlišením.

Holografické zobrazování

Metoda holografie je známá od roku 1948, kdy ji rozpracoval britský fyzik maďarského původu Dennis Gabor [1] při snaze zlepšit rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu. Jeho myšlenka se ale začala uplatňovat v praxi až v šedesátých letech dvacátého století v souvislosti s objevem koherentních zdrojů světla, laserů.

V případě Gaborovy holografie je předmět ozářen rovinnou vlnou. Vlna rozptýlená od předmětu, (předmě-

ťová vlna), interferuje s částí dopadající vlny, která projde předmětem neporušena (*referenční vlna*). Tímto způsobem se převede informace o fázi, kterou nese předmětová vlna, na změny intenzity. Ty je již možno zaznamenat na fotografickou desku nebo jiné záznamové prostředí jako tzv. *hologram*. K uchování fázové informace je nutné, aby referenční i předmětová vlna byly koherentní, přesněji, aby jejich koherenční délka byla větší než rozměry předmětu. Přestože hologram vlastní předmět nijak nepřipomíná, obsahuje veškerou informaci potřebnou k rekonstrukci jeho třírozměrného obrazu. Pokud je hologram ozářen rovinnou vlnou, funguje jako difrakční mřížka, která díky svému sinusovému profilu difraktuje pouze do prvního řádu. Výsledkem jsou dva obrazy, *reálný obraz* na místě původního předmětu a *virtuální obraz* na opačné straně fotografické desky. Lze ukázat, že prostorové rozlišení holografie s rovinnou referenční vlnou nemůže být lepší než rozlišení záznamového média [2]. Proto nelze v uspořádání s rovinnou referenční vlnou očekávat dosažení atomárního rozlišení.

Druhým základním typem holografie je Fourierova holografie, kde se jako referenční vlna používá sférická vlna emitovaná kvazibodovým zdrojem. V tomto případě se obraz rekonstruuje pomocí divergentní sférické vlny. V tomto případě není požadavek na rozlišovací schopnost záznamového prostředí tak přísný. Rozlišení Fourierovy holografie je limitováno zejména rozměry zdroje referenční vlny [2].

Hlavní výhodou holografie proti ostatním zobrazovacím metodám je skutečnost, že zaznamenává informaci o třírozměrném předmětu na dvojrozměrnou plochu bez použití optických prvků, tzn. bez aberací. Vzniklý obraz přitom nese informaci nejen o amplitudě ale i o fázi předmětové vlny, což umožňuje prostorovou rekonstrukci předmětu.

Rentgenová holografie s atomárním rozlišením

V roce 1986 přišel Abraham Szöke s myšlenkou, že interferenční obrazce charakteristického rentgenového záření, fotoelektronů či Augerových elektronů vyzářených atomy v pevných látkách jsou v podstatě hologramy, které mohou být využity k prostorovému zobrazení okolí vyzářujících atomů [3]. Jedná se v podstatě o Fourierovu holografii s velmi vysokým rozlišením daným atomárními rozměry zdroje.