

Pd₂HgSe₃: Space group $Pm1$, $a = 7.31 \text{ \AA}$, $c = 5.28 \text{ \AA}$, $V = 244 \text{ \AA}^3$ and $Z = 2$. This phase is isostructural with Pt_2HgSe_3 .

Pd₉Hg₃Se₈ crystallizes in a new structure type having the space group $Pmmn$, $a = 7.18 \text{ \AA}$, $b = 16.79 \text{ \AA}$, $c = 6.47 \text{ \AA}$, $V = 780 \text{ \AA}^3$ and $Z = 2$. $Pd_9Hg_3Se_8$ crystal structure contains three distinct Pd sites, two Hg and four Se sites. Palladium atoms show square planar or octahedral coordination. The $[PdSe_4]$ squares are paired via a common Se-Se edge forming two types of $[Pd_2Se_6]$ dimers. These dimers share corner and edges with Pd-based octahedra forming three-dimensional network. The Hg(2) atoms are located in channels running in $[001]$ direction.

Lectures - Session VI, Thursday, June 23

L26

STO ŠESTNÁCT LET VYUŽÍVÁNÍ RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ, URČOVÁNÍ DOKONALOSTI ZRN KARBIDU TITANU A NITRIDU BORU PŘIPRAVENÝCH METODOU VYSOKOTEPLTNÍ SAMOŠÍŘÍCÍ SE SYNTÉZY

Lubomír Sodomka

Fakulta textilní, Technická univerzita v Liberci

L27

METODA DVOU ZÁŘENÍ - EXPERIMENT

M. Čerňanský¹, M. Černík², J. Drahokoupil¹, Z. Pala³

¹Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Česká republika

²U. S. Steel, s. r. o. Košice, 044 54 Košice, Slovenská republika

³Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT Trojanova 13, 120 00 Praha 2
cernan@fzu.cz

Ke studiu mikrostruktury materiálů navrhnul Wood [1] již před delší dobou využít tu skutečnost, že při stejném difrakčním úhlu θ , je rozšíření od malé velikosti částic přímo úměrné vlnové délce λ , zatímco rozšíření od mikrodeformací na λ nezávisí [2], [3], [4]. Porovnájí se tedy šířky dvou (různých) difrakčních linií se stejným úhlem θ na difraktogramech zkoumaného vzorku získaných se zářením o dvou různých vlnových délkách, např. $\lambda_1 = 0.154 \text{ nm}$ (měď) a $\lambda_2 = 0.071 \text{ nm}$ (molybden). Jsou-li šířky linií stejné, je rozšíření nezávislé na vlnové délce a je tedy způsobeno mikrodeformacemi. Pokud je rozšíření vyvolané malou velikostí částic, bude šířka linie přibližně dvakrát větší pro záření mědi, než pro záření molybden - pokud lze zanedbat přístrojové rozšíření – [2]. Tento kvalitativní přístup byl použitý ke sledování struktury oceli [1].

Je však možné odvodit kvantitativní, explicitní vyjádření pro velikost částic a mikrodeformací, určených metodou dvou záření [3]. Jako u Williamsonova – Hallova grafu předpokládáme, že rozšíření od velikosti částic a od mikrodeformací se jednoduše sčítají, tj. pro měření s vlnovými délkami λ_1 a λ_2 platí rovnice

1. A. R. Cabral, H. F. Galbiatti, R. Kwitko-Riberio, B. Lehmann, *Terra Nova*, **20**, (2008), 32.
2. W. H. Paar, A. C. Roberts, A. J. Criddle, D. Topa, *Mineral. Mag.*, 62 (1998), 257.
3. C. J. Stanley, A. J. Criddle, H. J. Förster, A. C. Roberts, *Can. Mineral.*, 40 (2002), 739.
4. A. Vymazalová, F. Laufek, M. Drábek, A. R. Cabral, J. Haloda, T. Sidorinová, B. Lehmann, H. F. Galbiatti, J. Drahokoupil, *Can. Mineral* (submitted).

$$a \frac{1}{D \cos \theta_1} = 4e \tan \theta_1 \quad (1)$$

$$a \frac{2}{D \cos \theta_2} = 4e \tan \theta_2 \quad (2)$$

kde na levých stranách jsou šířky difrakčních linií po korekci na přístrojové rozšíření. Rovnice (1) a (2) tvoří soustavu dvou rovnic o dvou neznámých, D a e . Řešením této soustavy dostáváme pro velikost částic

$$D = \frac{\lambda_1 \sec \theta_1 \tan \theta_2 - \lambda_2 \sec \theta_2 \tan \theta_1}{\lambda_1 \tan \theta_2 - \lambda_2 \tan \theta_1} \quad (3)$$

a pro velikost mikrodeformací

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \sec \theta_2 - \lambda_2 \lambda_1 \sec \theta_1}{4(\lambda_2 \tan \theta_1 \sec \theta_2 - \lambda_1 \tan \theta_2 \sec \theta_1)} \quad (4)$$



Z rovnice (1) nebo (2) ještě plyne grafická verze této metody – analogie Williamsonova – Hallova grafu, pro více než dvě záření

$$\cos D^{-1} = 4e \sin \theta \quad (5)$$

Když tedy vyneseme závislost $\cos \theta$ na $\sin \theta$, dostaneme přímku se směrnici D^{-1} , která na ose $\sin \theta$ vytíná úsek $4e \sin \theta$.

Rovnice (3) a (4) umožňují kvantitativní stanovení velikosti krystalických částic a mikrodeformací a není přitom nutné, aby difrakční linie naměřené s zářeními o různé vlnové délce měly stejný difrakční úhel. Tímto postupem byla zkoumána struktura válcovaných ocelových plechů a wolframových prášků pomocí záření Mo-, Cu-, Co- a Cr-K.

U měřených difrakčních profilů byly sledovány jejich šířky B v poloviční výšce (FWHM - pološířky). Ke korekci přístrojového rozšíření byly pomocí standardu LaB₆ zjištěny pološířky b instrumentálních profilů. Pološířky b fyzikálních profilů byly vypočteny pomocí parabolické aproximace [4]

$$B = \frac{b^2}{B} \quad (6)$$

a dosazeny do vztahu (3), (4), resp. (5).

Je užitečné si všimnout, že když označíme

$$C = \frac{1}{\sec \theta_1 \tan \theta_2} = \frac{2 \sec \theta_2 \tan \theta_1}{1}, \quad (7)$$

získá rovnice (3) tvar

$$D = \frac{C}{\tan \theta_2} \quad (8)$$

a rovnice (4) se zjednoduší na

$$e = \frac{1}{4C} \frac{\sec \theta_2}{\tan \theta_1} \quad (9)$$

Z rovnice (7) je vidět, že veličina C nezávisí na šířkách difrakčních profilů. Je funkcí jen vlnových délek a příslušných difrakčních úhlů. Rovnice (8) a (9) lze proto výhodně použít při vyhodnocování souboru měření různé zpracovaných vzorků z téhož materiálu. V našem případě se jednalo o sadu 10 vzorků válcovaných ocelových plechů s redukcí od 0 do 50% a o sadu 5 wolframových prášků s opticky stanovenou velikostí zrna 0.47 do 5.5 μm .

Získané výsledky svědčí o tom, že metoda dvou záření v prezentované kvantitativní modifikaci – dané rovnicemi (3) a (4) – je užitečným nástrojem ke zkoumání reálné struktury materiálů.

1. W. A. Wood, *Nature*, 151 (1943) 585.
2. A. Kochanovská, *Strukturní rentgenografie*. Praha: SNTL, 1964.
3. M. Čerňanský, *Materials Structure*, 17 (2010) k88.
4. H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: Wiley, 2nd ed. 1974.

Tato práce vznikla v rámci realizace projektu Akademie věd České republiky – KAN 300100801.

L28

STRESSES AND TEXTURES IN THIN FILMS – SELECTED PECULIAR EXAMPLES

R. Kužel¹, M. Novotný², J. Buršík³

¹Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University in Prague, Prague, Czech Republic

²Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

³Inst. of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Rez near Prague, Czech Rep.

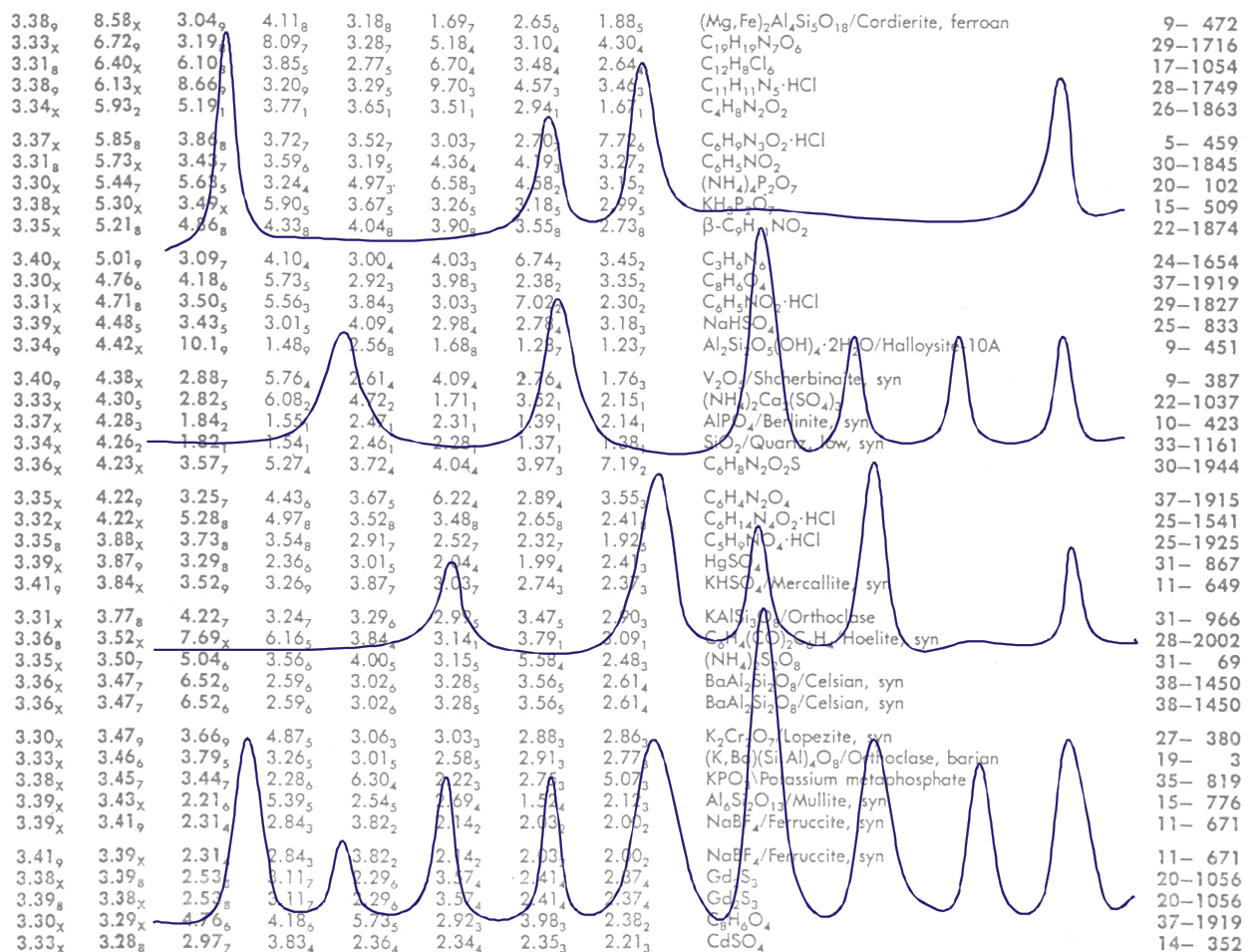
Stresses and textures play an important role for the properties and applications of many different thin films. Sometimes they are introduced artificially in order to improve various magnetic, electrical and mechanical properties in other cases they are parasitic and should be avoided. X-ray diffraction is indispensable tool for their characterization and it is more and more applied. Routine fast XRD applications can, however, give misleading conclusions or just substantial characteristics of particular thin films can be easily overlooked. The residual stresses are usually determined from diffraction peak shifts or better from the well-know \sin^2 method. Preferred orientation can be quickly estimated by the texture indices from the symmetrical ω -scans or if it is stronger by the so-called χ and ψ -scans as cross-sections of the pole figure. Of course, full pole figures and ODF can also be measured and calculated.

However, this is not always necessary and possible. In case of very strong textures, small steps must be selected and obtaining of full figure may be time-consuming. For very thin films, glancing-angle parallel beam diffraction must be applied and possibilities of full analysis are limited.

In this contribution, a few peculiar examples of the films with high technological interest are selected. In the studied cubic KTaO₃ thin films rather unusual multicomponent textures were discovered when each of the components was quite narrow. These components were not clearly visible at the beginning but they were revealed by gradual texture component stripping in terms of subsequent fast ω -scans on several diffraction peaks. Next examples were very thin films (40-80 nm) of hexagonal ZnO deposited on three different substrates – amorphous fused silica (FS), cubic MgO (100) and sapphire Al₂O₃ (0001).

SEM pictures showed that all the films were nanocrystalline and hence 2 scans were taken showing several weak peaks. Symmetrical scans showed strong (0001) film orientation for the first two substrates but nearly no signal for sapphire. FWHMs of ω -scans gave the values of 10 and 1.2°, for FS and MgO, respectively and ω -scans showed fiber texture. However, these scans which must be taken in asymmetric orientation (inclined planes) do not have a good meaning for very narrow textures as it is in the latter case. Therefore, the same scans but for asymmetric (*hkil*) planes were performed. The scans for h0l peaks showed clear narrow 12 maxima indicating local epitaxy. This number – double with respect to the expected crystallographic symmetry can be explained by domains, in principle two equivalent orientation of hexagonal basal plane

on cubic (100). Combined Williamson-Hall plots constructed from different asymmetric reflections taken at different angles showed the presence of microstrain, in addition to the effect of small crystallite size. Residual stresses could be measured at very narrow range. Therefore maps of several asymmetric peaks were taken. These and the shifts of basal peaks indicated large compressive stress (up to 14 GPa) on MgO substrate that is highly strained, tensile stress on FS and zero stress on sapphire. This last case was very surprising and strange since strong orientations of a few domains was found more by an accident and no simple plane was oriented parallel to the surface as it could be expected.



Kurs kvalitivní a kvantitativní fázové analýzy