



X-RAY FOCUSING BASED ON REFRACTION

J. Hrdý

Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha

First a compound refractive lens for synchrotron radiation will be described. This kind of lens is an analogy of an optical refraction lens and is now used in ESRF for focusing OF. Then it will be shown that the refraction phenomena occurring at Bragg-inclined and Bragg-asymmetric diffraction may be also utilized for focusing OF. Some recent experiments performed at NSLS and ESRF will be described.

X-RAY SCATTERING FROM LAYERED SYSTEMS WITH SELF-ORGANIZED INTERFACES

V. Holý

Laboratory of Thin Films and Nanostructures, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

Under suitable conditions, self-organization processes occur at interfaces during heteroepitaxial growth of semiconductor layers and multilayers. These processes produce nearly periodic systems of zero or one dimensional interface features, called quantum dots or quantum wires. The self-assembled structures exhibit very promising electronic, optical, and magnetic properties.

The structure of the dots and wires can be investigated non-destructively by means of small-angle x-ray scattering (x-ray reflection) or high-angle x-ray diffraction. The main problem in the analysis of the scattering data is to distinguish the influence of the shape of the interface from that of the deformation field around it. Small angle x-ray scattering is sensitive only to the shape of the interface structures and the method can also study the arrangement of the dots or wires at an interface. The small-angle reflection measurement is usually performed in the off-plane arrangement enabling us to investigate very small structures.

High-resolution x-ray diffraction reveals not only the shape but also the deformation field inside and around an interface structure. The method is applied both in the coplanar and in the grazing-incidence geometries. The advantage of the latter arrangement consists in a high surface sensitivity due to a very short penetration depth of the primary x-ray beam.

The measured intensity distribution in reciprocal space can be simulated theoretically using semikinematical scattering theory. In the simulations, the strain field of a self-organized interface has been calculated by means of elasticity theory taking into account both the surface stress relaxation and elastic anisotropy. From the comparison of the measured and simulated data one can determine the shape of the interface features, their in-plane arrangement, the correlation of their positions in different interfaces in a

multilayer stack, as well as their mean chemical composition.

It is generally believed that the driving force for the self-organization process is the inhomogeneous strain distribution at a growing surface originating from a buried self-patterned interface. A strain gradient at a surface affects the in-plane diffusion of the adatoms resulting in a self-organized interface. The epitaxial growth process can be simulated numerically and the correlation properties of the interface can be obtained. The results of the numerical growth simulations agree qualitatively well with the x-ray data.

The method has been used in several semiconductor multilayers such as SiGe/Si systems, multilayers of III-V, II-VI and IV-VI compounds. Numerical simulations of the growth process can predict the arrangement of the self-organized quantum wires and dots for particular materials and growth conditions.

ARTIFICIAL MODULATIONS IN LATERALLY PERIODIC STRUCTURES

David Rafaja¹ and Jiří Kub²

¹ *Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague*

² *Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Prague*

The contribution is devoted to the study of Au dots with well-developed lateral periodicity, which were grown on oxidised silicon substrates using the molecular beam epitaxy (MBE) and the electron beam lithography (EBL). As the experimental technique, X-ray diffraction was applied to check the quality of the deposited structures, that is, to investigate the lateral distances, the shape of the dots and their correlation. On the other hand, regarding the anticipated high quality of the artificial structures, the Au dots were employed to test the limit of the high resolution X-ray diffraction.

The dots were deposited over the area of 5×5 mm with equidistant spacing of $2 \mu\text{m}$ in both directions. A rectangular shape of the dots ($0.6 \times 0.4 \mu\text{m}$) and a height of approximately 50 nm were intended. For the X-ray diffraction experiments, a triple-crystal diffractometer and a rotating anode generator were used. The reciprocal space mapping was performed in both the x - z and the x - y planes of the reciprocal space. The first set of the measurements (in the x - z plane) was done to get basic information on the lateral periodicity and the height of the dots. The reciprocal space mapping in the x - y plane was done to study the fine interference effects arising on laterally periodic structures having a limited periodicity.

The fine interference effects were detected as maxima of the resonant diffuse scattering in the x - y plane. The occurrence of these maxima was satisfactorily explained using a kinematic approach. The dots were regarded as individual scattering centres with a certain lateral periodicity. Particularly, each dot was characterised by a mean position and by a displacement from this position. The application of the kinematic approach has shown that the perfect laterally periodic structures with a small number of

scattering centres behave like quasi-crystals, which is illustrated on the structure model.

Using another approach, the presence of the intensity maxima in the x - y cut of the reciprocal space could be explained as diffraction on the crystallographic planes ($hk0$), where h and k are small integers. For the dots unlike for large crystals, however, the x - y cut of the reciprocal space consists of continuous maxima satisfying the condition $q = 2\pi (h \cos \alpha + k \sin \alpha)/d$, if the dots are located in a square grid. In the above equation, q is the diffraction vector, d the mean periodicity and α the angle between the trace of the diffraction plane and an edge of the square grid.

THERMAL STABILITY OF AMORPHOUS Nb/Si MULTILAYERS STUDIED BY X-RAY REFLECTION

Z. Bochníček¹, I. Vávra², and V. Holý³

¹Masaryk University, Faculty of Science, Department of General Physics, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic.

²Institute of Electrical Engineering, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 39 Bratislava, Slovakia

³Masaryk University, Faculty of Science, Department of Solid State Physics, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic.

The layered structure Nb/Si/Nb exhibits Josephson effect that can be used for fabrication of highly sensitive sensors. Thermal stability at low temperature range is crucial for sensor manufacture, because the technology process consists of several elevated temperature steps which follow multilayer deposition.

With dc magnetron sputtering we have prepared multilayers [Nb(33 Å)/Si(167 Å)]₂₀ with amorphous both Si and Nb components. The samples were isothermally annealed in vacuum $5 \cdot 10^{-4}$ Pa at temperatures from 150°C up to 350°C with duration from 30 min up to 14 hours. After each annealing step the x-ray low angle specular reflection curve has been measured with conventional x-ray source. Not annealed and some of long time annealed samples have been studied by cross-sectional TEM.

The experimental data shows that during annealing the interfaces were gradually shifted. This caused decreasing of the thickness of Si layers and enlarging the one of Nb layers but the period of the multilayer remained unchanged. This process did not change interface sharpness significantly. Additional TEM studies confirmed that no crystallization occurred in both amorphous multilayer components.

To explain experimental data we have worked out a model which is based on diffusion of Silicon into Niobium. This model provides the diffusion coefficient of Silicon in amorphous Niobium that matches well to Arrhenius plot $D(T) = D_0 \exp(-E_A/kT)$.

Modernization of laboratory and teaching of practical applications of XRD in geology at the Faculty of Natural Sciences, Charles University

MODERNIZACE PRACOVNÍŠTĚ A VÝUKY PRAKTICKÝCH APLIKACÍ RTG DIFRAKCE V GEOLOGII NA PŘF UK PRAHA

Viktor Goliáš¹, Petr Nakládal²

¹Ústav geochemie, mineralogie a krystalografie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43 Praha 2

²Karel Klíner Vodní zdroje, Na Topolce 917/22, Praha 4, 140 00

V současnosti je RTG laboratoř Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů vybavena jak přístroji pro práškovou difrakci (filmové komory, difraktograf DRON 2.0), tak filmovými precesními komorami pro difrakci monokrystalovou.

Výuka RTG difrakce začíná již v prvním ročníku, kdy jsou studenti všech geologických oborů a to i učitelských kombinací seznámeni s teoretickými základy, s přehledem RTG difrakčních metod a naučí se rovněž prakticky vyhodnocovat RTG difrakční záznam pro identifikaci neznámé minerální fáze.

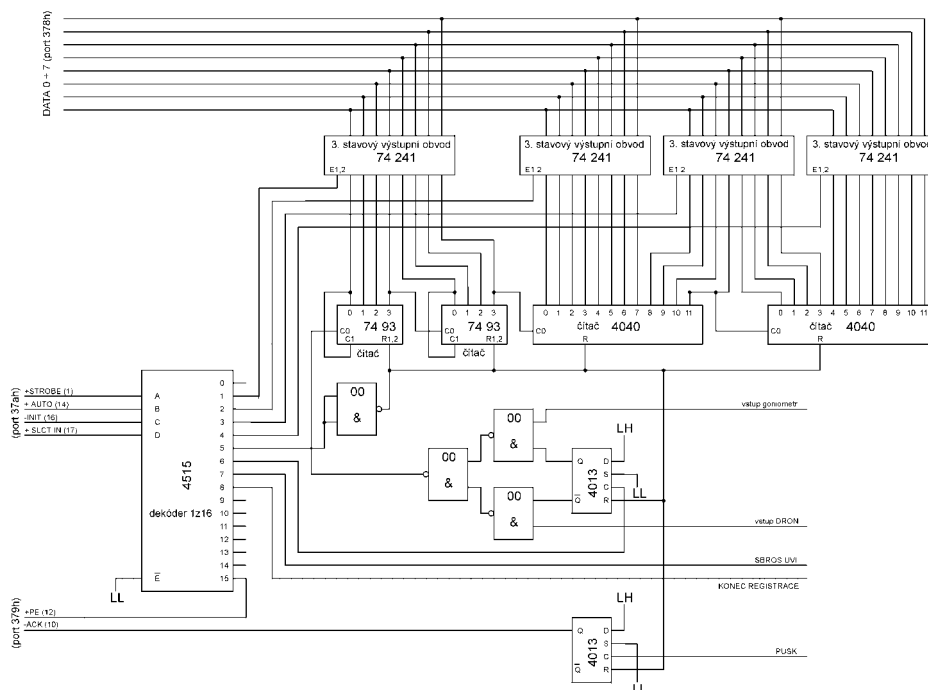
Ve třetím ročníku jsou do RTG difrakčních metod hlouběji zasvěceni studenti geochemie a mineralogie v rámci přednášky Chemická a strukturní krystalografie, studenti mineralogie dále v přednášce Metody rentgenové difrakce.

V roce 1999 byla získána podpora grantem FRVŠ 1483/1999 na inovaci studijních programů a modernizaci pracoviště naší RTG laboratoře. Již na počátku tohoto roku se rozběhly práce na propojení sovětského difraktografu DRON 2.0, který minulý rok oslavil kulaté jubileum dvaceti let provozu, s počítačem.

Doposud pracoval přístroj nejvíce v režimu nepřetržitě registrace intenzity na papír, jež byl následně manuálně měřen a vyhodnocen. Řídce se rovněž používal krokový režim step – scan, kdy byla data tištěna hlučným psacím strojem bez klávesnice v osmi sloupcích na dlouhou roli papíru. Stroj musel být pod přísným dohledem a získaných několik tisíc čísel bylo posléze přepsáno v editoru do počítače.

Nejdříve byla prostudována dokumentace a byly vyvedeny povelové kabely z bloku avtomatičeskovo upravljenija. Na těchto byl při provozu v krokovém režimu naměřen „grafikon“ chodu, včetně logických úrovní a délek řídicích pulzů. Poté bylo navrženo schéma nové komunikace s počítačem, sestaven interface (obr. 1) a v programu Turbo Pascal napsán ovládací program a celá sestava byla oživena.

Jeden cyklus chodu přístroje začíná počítáním pulzů scintilační sondy na aktuální pozici goniometru. Pulzy jsou vyvedeny z diskriminátoru a zpracovávány čítačem v interface a vedeny v binárním kódu na komunikační port LPT2. Po uplynutí zadaného počítacího času, který je oproti dosti chudému výběru rozšířen do mezí 0.1 až 1000 s, zastaví počítač signálem „sbros“ čtení, data zpracuje a vyšle signál



Obr. 1. Schéma logické části interface bez vstupních a výstupních obvodů.

„konec registrace“, jeť aktivuje přejezd goniometru. Jeho řízení zabezpečuje blok avtomatičeskovo upravljenija, čítání impulsů od fotodiody přejezdu goniometru po $0.01^\circ 2\theta$. Impulsy od fotodiody jsou rovněť zpracovány čítačem v interface a dále pouřity pro kontrolu polohy goniometru. Po přejetí zadaného úhlového intervalu blok avtomatičeskovo upravljenija vyše signál „pusk“, jeť aktivuje opěť čítač v interface, čímť je cyklus uzavřen. Software zobrazuje aktuální pozici goniometru, načítání počtu impulsů detektoru a kreslí záznam na obrazovku. Je rovněť po pěti minutách aktualizován soubor STAV.DRN, zobrazující údaje o chodu přístroje. Počítač je připojen do fakultní sítě, v současnosti jsou řešeny problémy se sdílením tohoto souboru prostřednictvím WIN 3.11.

Naměřená data obsahují hlavičku s uvedením časového rozmezí měření, počátečním a koncovém úhlu, době načítání a kroku, ve dvojici sloupců jsou uvedena data úhlové polohy a počtu impulsů v ASCII. Pro jejich zpracování byl zakoupen již v roce 1998 z prostředků MŽP kvalitní software ZDS for DOS a ZDS for WIN Petra Ondruše.

Ihned po překonání počátečních nedostatků byl operativně vypsán kurz „RTG difrakce a její praktické aplikace v geologii“. V tomto praktickém kursu se posluchači seznámili s technikou sběru RTG dat, způsoby přípravy vzorků a vyhodnocováním RTG záznamů v software ZDS. Na přípravě kurzu se podílel rovněť prof. Milan Rieder.

Kurzu se zúčastnilo celkem 11 studentů starších 4. ročníku řádného studia s vlastními konkrétními problémy, které nyní postupně řeší, většinou v rámci diplomové či disertační práce. Do pokročilejší fáze řešení, závislé na strojových hodinách DRONu, dospěli již Renata Johnová při sledování fázových změn při rekrystalizaci systému badelleyit – korund a Michal Filippi při studiu minera-

logického složení zvětralin některých zlatorudních ložisek s vysokými obsahy arsenu.

Program ZDS je nainstalován na třech počítačích přístupných účastníkům kurzu. Pro studenty a pracovníky s možností používání DRONu, byl sepsán manuál k použití v popsaném režimu a probíhá jejich zaškolování.

Problems of teaching crystallography at the Faculty of Natural Sciences, Palacký University, Olomouc

PROBLÉMY VÝUKY KRYSTALOGRAFIE NA PĚF UP OLOMOUC

Jiří Kameníček

*Katedra anorganické a fyzikální chemie PĚF UP
Křížkovského 10, 771 47 Olomouc.*

Na Přírodovědecké fakultě Univerzity Palackého v Olomouci probíhá výuka krystalografie studentů se zaměřením na chemii v následujících přednáškách:

IV. ročník odborného studia anorganické chemie: „Krystalová struktura a rentgenová difrakce“ (3h/týdně, ZS)

V. ročník odborného studia anorganické chemie: „Rentgenostrukturní analýza“ (2 h/týdně, ZS)

V. ročník učitelského studia chemie: v rámci pokročilé přednášky „Kapitoly z anorganické chemie“ (2 hod/týdně, ZS).

Kromě toho studenti IV. ročníku odborného studia chemie absolvují v LS šestihodinové praktikum „Cvičení z fyzikálně chemických metod“ zakončené kolokviem, které obsahuje čtyři úlohy (Debye-Scherrerova metoda, práškový difraktometr, filmové monokrystalové metody –

Weissenberg, precese a monokrystalový difraktometr – spojeno s exkurzí na PĚF MU Brno a základy řešení struktury).

Při výuce se klade důraz na porozumění základním pojmům. Ve svém krátkém vystoupení bych chtěl upozornit na některé metodické problémy a učinit pár poznámek zejména k výkladu témat/pojmů:

Definice krystalu

„Klasická“ definice krystalu jako homogenního anizotropního diskontinua je vhodná (po řádném vysvětlení významu všech třech cizích slov!) jen pro úvod do problematiky (podobně jako Chojnackého definice krystalu coby homogenní fáze, mající v rovnovážném stavu alespoň jednu vlastnost anizotropní). Z hlediska vnitřní stavby krystalu jsou lepší definice založené na periodicitě vnitřního uspořádání (pozor v definicích užívajících pojmu mřížka na záměnu pojmů krystalová mřížka) \times struktura!). Je třeba věnovat pozornost pojmu ideální krystal (100% ideální krystal by vlastně vůbec nedifraktoval!) a poruchám struktury. Máme-li zvlášť vnímavé posluchače, popř. v pokročilých přednáškách pro V. ročník lze samozřejmě uvést i případy krystalů bez trojrozměrné periodicity (kapalné krystaly, kvazikrystaly) a téma zavřít novou rozšířenou definicí krystalu jako pevné látky, obsahující malý počet druhů stavebních jednotek a malý počet druhů jejich konfigurací – zde již není periodicitu nutnou podmínkou krystalického stavu. Tento příklad je brilantní ukázkou toho, jak se musela definice upravit v důsledku pokroku v experimentu (objev pětičetné symetrie difrakčních snímků).

Využití modelů při výuce symetrie

Je dle mého názoru pro pochopení naprosto nezbytné. Uvedu několik příkladů používaných na naší katedře:

- model pseudosymetrie, tj. případu, kdy symetrie mřížky je vyšší než symetrie struktury
- model vysvětlující proč neexistuje „dvojkloňná“ soustava
- modely Bravaisových buněk (proč není C, F tetragonální)
- model objasňující souvislost klence (romboedru) a šesterečné soustavy
- možnosti modelování nejtěsnějšího uspořádání koulí v prostoru
- model fullerenu a řadu dalších.

Dle našich zkušeností tento přístup spolu s neustálým kladením problémových otázek může přispět ke skutečnému pochopení látky studenty a zamezit častému „biflování“ nazpaměť bez porozumění podstaty.

Teaching of kinematical theory of X-ray scattering by real crystals

VÝKLAD KINEMATIČKÉ TEORIE ROZPTYLU RTG ZÁŘENÍ REÁLNÝMI KRYSTALY

R. Kužel

Katedra fyziky elektronových struktur, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

Dosud nejúplnější formulace teorie rozptylu rtg záření reálnými krystaly byla vytvořena M.A. Krivoglazem [1,2]. Umožňuje klasifikovat defekty krystalové mřížky podle jejich vlivu na difrakční linie. Do kompaktnější a tedy názornější formy byla převedena P. Klimankem.

Základním vztahem pro výpočet intenzity difrakované reálným tedy porušeným krystalem je

$$I_{sc}(\vec{g}) = I_{el} N_r \overline{\Phi_r^2(\vec{g})} \exp(2\pi i \vec{r} \vec{g})$$

kde \vec{g} je difrakční vektor, I_{el} je intenzita difraktovaná elektronem, sčítá se přes vzdálenost dvou elementárních buněk r . N_r je počet párů těchto buněk vzdálených o r , člen vyjadřující velikost difrakčujících krystalitů, a Φ je efektivní strukturální faktor zahrnující porušenost krystalu $\Phi_r^2(\vec{g}) = F_r^2(\vec{g}) \exp(2\pi i \vec{u}_r \vec{g})$ (u_r je rozdíl výchylek z rovnovážných poloh vzdálených o r , F je strukturální faktor). Tento člen musí být středován prostorově ($\overline{}$) i časově

($\overline{}$). Metodou vhodnou pro interpretaci i výpočty je vydělení braggovských (δ -funkcí podobných) maxim spojených s dalekým pořádkem. Z celkové funkce pak zbyde difuzní rozptyl. V obou výše uvedených středováních to pak znamená přičtení a odečtení jednoho členu, ve výsledku - kvadrát střední hodnoty + fluktuace:

$$\frac{\Phi_r^2}{\overline{\Phi_r^2}} = \overline{\Phi_r^2} + \left(\overline{\Phi_r^2} - \overline{\Phi_r^2}^2 \right)$$

To znamená, že celková intenzita je dána součtem braggovského maxima ($\overline{\Phi_r^2}$), difuzního rozptylu ($\overline{\Phi_r^2} - \overline{\Phi_r^2}^2$) a tepelného difuzního rozptylu $\Phi_r^2 - \overline{\Phi_r^2}$. Analýzou chování prvních dvou členů pro různé typy defektů (jejich deformační pole) dojdeme k závěru, že podstatná je rychlost ubývání výchylek se vzdáleností od poruchy. Defekty s rychle ubývajícím deformačním polem vedou k redukci intenzity braggovských maxim (statický Debyeův-Wallerův faktor), jejich posuvu a difuznímu rozptylu - defekty 1. typu. Naopak poruchy s pomalu ubývajícími výchylkami zlikvidují braggovský člen (divergence příslušné sumy) a pozorujeme pouze zhuštěný difuzní rozptyl - defekty 2. typu. K defektům prvního typu patří zejména bodové poruchy a jejich shluky, precipitáty a malé dislokační smyčky, k defektům druhého typu pak dislokace.

Toto rozdělení vychází z fyzikální podstaty jednotlivých defektů. V praxi je situace složitější. Velmi zajímavou je případ precipitátů či dislokačních smyček, kdy za určitých koncentrací lze pozorovat zvláštní dublety brag-



govských a difuzních maxim a který dokládá užitečnost a názornost uvedeného přístupu.

A NEW APPROACH TO TREATMENT OF POWDER DIFFRACTION DATA

Lubomír Smrčok

*Institute of Inorganic Chemistry SAS, SK-812 36
Bratislava, Slovak Republic
e-mail : uachsmrk@savba.sk*

The discrete wavelet transform (DWT) and the level-dependent soft-thresholding method (MAD) can be applied to any experimental data set in order to remove the statistical noise. Wavelets are a family of basis functions that can be used to approximate measured signals either in one or in multiple dimensions.

In this talk, examples of wavelet denoising of powder diffraction patterns will be given. It was found that wavelet denoising in contrast to polynomial filters neither shifted nor distorted the diffraction profiles.

Another use of the above mentioned technique is its application to the Rietveld refinement on powder data (structure determination with atomic resolution). Crystal structures of triclinic kaolinite, cubic HMT and a part of the structure of a monoclinic rare sugar were refined using wavelet compressed sets of intensities. It was found that accuracy of refined positional parameters did not significantly change. Similarly, quantitative phase analysis of a three-component mixture done by Rietveld method provided very close estimates of phase composition. Moreover, application of DWT compressed data reduced the time needed for the refinement by 50-60 %.

DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES OF SUGARS BY POTENTIAL ENERGY MINIMIZATION METHOD

M. Ďurík

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovak Republic

Crystal structures of two rare sugars (RKSA1 - monoclinic, $P2_1$ and RKSA5 - hexagonal, $P6_2$, both $C_{13}H_{20}N_2O_5$) were predicted by potential energy minimization method. Molecular models were built on the basis of the positions of all atoms (40 atoms per molecule included hydrogens) derived from already known crystal structures [1,2]. Molecules were supposed to be rigid and no hydrogen bonds were taken into account. Two types of atomic charges were used: Mulliken (M) and those based on the fits to the molecular electrostatic potential (E). Potential energy was approximated as sum of three terms: electrostatic, attraction and repulsion. The second and the third terms were evaluated using empirical force fields. Two types of the force fields were applied: Dreiding (D) [3] and Williams (W) [4]. Positions of rigid molecules within unit cell were sought in eight simulation runs with twenty trial crystal structures per

run. Simulations were done with the cell parameters set to the values obtained from the crystal structure (not optimized) and with the cell parameters optimized. Potential energy was minimized by global minimization method - simulated annealing implemented in the program Hardpack [5].

Subsequently, each generated powder pattern was compared by means of Rietveld refinement [6] to experimental powder diffraction pattern collected on a STOE Stadi P diffractometer. Refined parameters were only a scale factor, overall temperature parameter, W profile parameter and zero-point. In some cycles also lattice parameters were included.

Correct crystal structures of both sugars were found in the simulations done without optimization of the cell parameters, except for the M/D combination for RKSA1 and E/D for RKSA5. Prediction with optimization of cell parameters for RKSA1 was successful in all four combinations of atomic charge types and force fields. On the other hand in the case of RKSA5, calculations with optimized cell parameters did not provide acceptable crystal structures.

- [1] Steiner, B., Kooš, M., Langer, V., Gyepesová, D., Smrčok, L. : *Carbohydr. Res.*, **311**, (1998), p. 1-9.
- [2] Langer, V., Gyepesová, D., Smrčok, L., Steiner, B., Kooš, M. : *Acta Cryst.* (1999) Submitted.
- [3] Cox, S., Hsu, L.-Y., Williams, D.E. : *Acta Cryst.*, **A37**, (1981), p. 293 - 301.
- [4] Mayo, S.L., Olafson, B.D., Goddard III, W.A., : *J. Phys. Chem.*, **94**, (1990), p. 8897-8909
- [5] Rudert, R. : Hardpack, *Acta Cryst.*, **A52**, (1996), C-94.
- [6] Rodriguez-Carvajal, J. : FullProf 3.5, LLB (1998) Private communication.

CRYSTAL STRUCTURES OF LANTHANIDE COMPLEXES WITH TETRAAZAMACROCYCLIC LIGANDS

P. Vojtíšek

Universita Karlova, Department of Inorganic Chemistry, Albertov 2030, 128 40 Prague 2, Czech Republic

Complexation chemistry of yttrium and lanthanides is widely investigated because of the importance of medicinal use, e.g., gadolinium complexes as contrast agents in magnetic resonance imaging, yttrium-90 complexes in radioimmunotherapy, and luminescent europium and terbium complexes as probes. To produce complexes with utilisation, it requires chelates with enhanced stability and kinetic inertness. A number of aminopolycarboxylic acids both acyclic and macrocyclic was tested. The first contrast agent that was applied in humans was $[Gd(DTPA)(H_2O)]^{2-}$ [1], soon followed by $[Gd(DOTA)(H_2O)]^{2-}$ [2]. In addition, many derivatives of ligands were designed, synthesised and studied to improve properties of contrast agents which could both remain in the body longer and be targeted toward specific tissues.