

RTG prášková difraktometrie

Úprava a monochromatizace RTG
svazku

Úprava a monochromatizace RTG záření

Převážná většina experimentů v oblasti RTG práškové difrakce pracuje s charakteristickým zářením $K\alpha$. To však vzniká při buzení na RTG lampě spolu s dalšími charakteristickými liniemi (hlavně $K\beta$), které jsou v řadě experimentů nežádoucí.

Monochromatizace RTG záření se provádí ve dvou základních stupních:

- instrumentálními metodami (vlastní monochromatizace a úprava svazku)
- numerickými metodami (např. odstranění $K\alpha_2$ linie výpočtem)

Mnohem větší význam mají metody instrumentální, které můžeme v hrubých rysech rozdělit podle typu monochromatizace:

- užití β -filtrů
- užití monochromátorů v difraktovaném svazku
- užití monochromátorů v primárním svazku
- užití proporcionálních detektorů a pulsního výběru
- použití Si (Li) polovodičových detektorů

Úhlová disperze

Základem veškerého úsilí při úpravě RTG svazku je získat monochromatizovaný svazek přesně dané vlnové délky. Podle Braggova zákona bude každá plocha s jedinečnou hodnotou d difrakovat různé vlnové délky při různých difrakčních úhlech. Pokud budeme měřit vzorek např. zářením, které obsahuje dvě vlnové délky (může se jednat o $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$) bude výsledný difrakční záznam složen z překrývajících se záznamů jakoby dvou vzorků a jeho interpretace bude komplikovanější.

Tento jev se zpravidla označuje jako úhlová disperze difraktometru. Vyjadřuje se obvykle vztahem $d\Theta = d\lambda$, který dostaneme derivováním Braggova zákona.

Obecně platí, že úhlová disperze difraktometru vzrůstá se vzrůstajícím úhlem 2Θ . Dublet $K\alpha$ je při nízkých úhlech 2Θ nerozlišitelný, zatímco při vysokých úhlech 2Θ jsou linie zřetelně oddělené. V oblasti středních úhlů (kolem $40^\circ 2\Theta$) jsou linie rozlišitelné jen částečně, což může vést až k poškození difrakčních profilů.

Úhlová disperze

Absolutní hodnoty kolísají od 2 do 100 eV, v závislosti na úhlu 2Θ a vlnové délce použitého RTG záření. Energetický rozdíl mezi $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$ liniemi pro Cu záření je asi 20 eV.

Při manuálním vyhodnocování difrakčních záznamů načtených při použití dubletu $K\alpha$ se jako vlnové délky používá váženého průměru $(2 * K\alpha_1 + K\alpha_2)/3$.

Pokud je načítání záznamu plně automatické a vyhodnocení se provádí softwarově, lze linii $K\alpha_2$ odstranit numericky v celém záznamu.

Složky difrakčního záznamu

Typický difraktogram obsahuje tři základní příspěvky:

- ✓ difrakované záření
- ✓ rozptýlené záření
- ✓ fluorescence

Prakticky to znamená, že kromě difrakčních maxim je v záznamu ještě různě intenzivní pozadí. Požadované difrakce vznikají z předpokládané vlnové délky, nechtěné difrakce pochází z ostatních vlnových délek.

difrakce požadované vlnové délky	↔	chtěné píky
difrakce ostatních vlnových délek	↔	nechtěné píky
koherentní rozptyl vzorku	↔	pozadí
inkoherentní rozptyl vzorku	↔	pozadí
rozptyl na držáku vzorku	↔	pozadí na nízkých úhlech 2Θ
fluorescence vzorku	↔	pozadí

Hlavním úkolem úpravy a monochromatizace RTG svazku je odstranění nechtěných difrakcí a snížení intenzity pozadí záznamu.

Nechtěné difrakce v difraktogramu

Hlavním důvodem přítomnosti nechtěných difrakcí v záznamu je nečistota zdroje RTG svazku. K této kontaminaci může docházet z různých příčin na různých součástech RTG lampy. Typickým příkladem jsou linie wolframu, která se může u starších lamp odpařovat na antikatodu nebo linie mědi, které pocházejí z podkladu antikatody při propálení např. kobaltového plíšku. Většinu těchto jevů lze zeslabit nebo zcela odstranit vhodnou úpravou RTG svazku.

Redukce pozadí

Při interakci záření se vzorkem nebo jeho držákem může docházet k rozptylu záření a vzniku fluorescence a následné detekci těchto jevů detektorem. Pro kvalitní vyhodnocení difraktogramu je důležitý poměr intenzity difrakčních maxim a okolního šumu (pozadí). Vždy je věnována maximální snaha, aby tento poměr byl co nejvyšší, tedy vysoké a ostré difrakce a nízké pozadí.

V případě vybuzení fluorescenčního záření na vzorku je příspěvek k pozadí úhlově nezávislý (fluorescenční foton není difraktován). Úroveň pozadí zvyšuje také rozptyl na vzorku při načítání na nízkých difrakčních úhlech 2Θ a rozptyl RTG svazku ve vzduchu.

Absorpční filtry

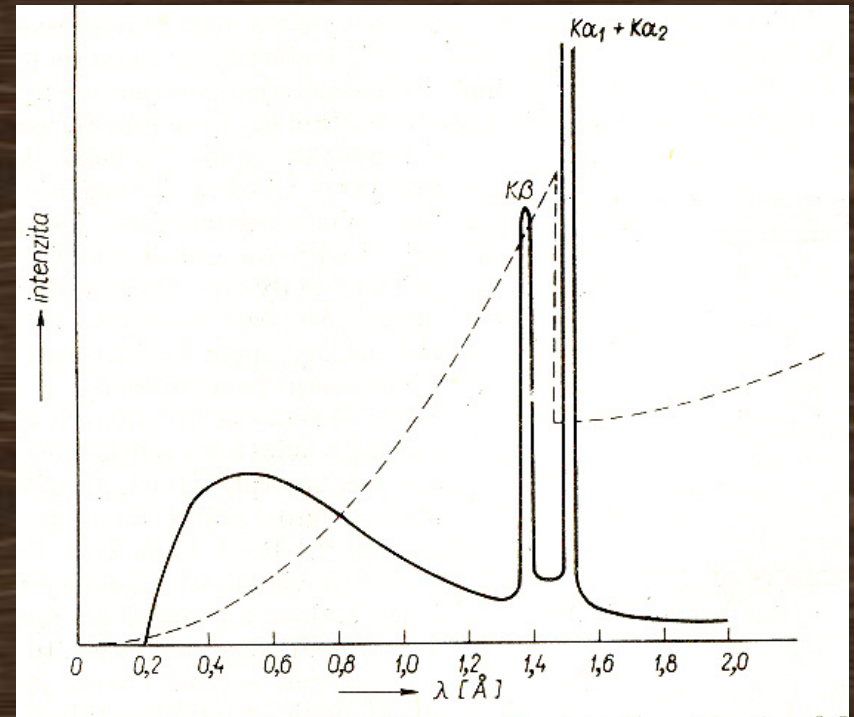
U běžných rentgenek můžeme očekávat ve spektru vlnové délky linií sérií $K\alpha$ a $K\beta$. Intenzita série β je jen několik málo procent z intenzit linie $K\alpha$, ale přesto je třeba provést její odstranění.

V následující tabulce jsou vlnové délky vybraných sérií a jejich relativní intenzity:

anoda	Vlnová délka (10^{-10} m)		
	$K\alpha_1$ (int. 100%)	$K\alpha_2$ (int. 50%)	$K\beta$ (int. 15%)
Cu	1,54060	1,54439	1,39222
Cr	2,28970	2,29361	2,08487
Fe	1,93604	1,93998	1,75661
Co	1,78897	1,79285	1,62079
Mo	0,70930	0,71359	0,63229

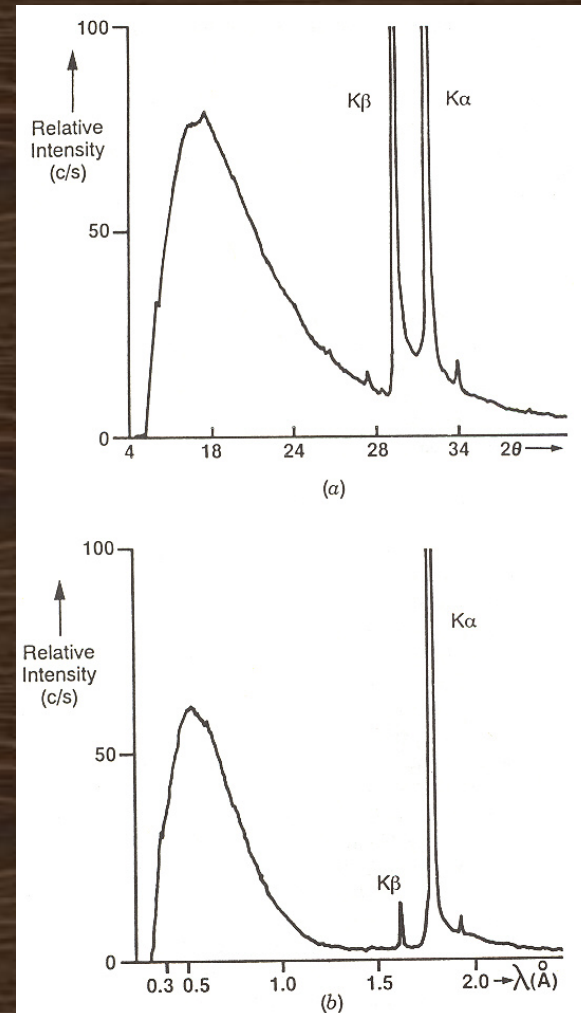
Absorpční filtry

Jednou z možností, jak odstranit $K\beta$ sérii je použití absorpčního filtru. Jedná se o látku, jejíž absorpční hrana leží mezi vlnovou délkou $K\alpha$ a $K\beta$ daného RTG záření. Vložíme-li tento filtr do RTG svazku určitého záření, dojde k selektivní absorpci převážné části $K\beta$ série. Vedle toho dojde i k zeslabení spojitého záření a bohužel částečně je oslabena i série $K\alpha$. Proto je někdy třeba delší doba snímkování vzorku.



Absorpční filtry

Rozdíl mezi difrakčním spektrem kobaltového záření před (a) a po β -filtraci (b).



Absorpční filtry

Jako absorpční filtry se používají čisté prvky nebo jejich oxidy, které jsou zpracovány do tenkých fólií. Z některých materiálů se připraví jemný prášek s pojivem, který se nanese na fólii a po uschnutí se materiál sloupne (např. grafit). Při extrémně vysoké zátěži filtrů se používá chlazení. Je třeba si uvědomit, že filtrem pro velmi měkká (dlouhovlnná záření) je už Be okénko na RTG lampě. Přehled nepoužívanějších absorpčních filtrů pro běžná RTG záření jsou v následujícím přehledu:

Anoda	β-filtr		
	prvek filtru	absorpční hrana (10^{-10} m)	tloušťka (mm)
Mo	Zr	0,68877	0,108
Cu	Ni	1,48802	0,021
Co	Fe	1,74334	0,018
Fe	Mn	1,89630	0,016
Cr	V	2,26902	0,016

Poloha β -filtrů

Nezanedbatelná je také poloha absorpčního filtru, tj. je-li umístěn před nebo za vzorkem. Atomy vzorku mohou být excitovány dopadajícím primárním RTG svazkem a vznikající fluorescence zvyšuje úroveň pozadí. Filtr umístěný mezi vzorek a detektor dokáže úroveň tohoto pozadí snížit. Opačný případ vznikne, pokud měřený vzorek obsahuje velké množství prvku, který tvoří filtr. V takovém případě většina fluorescenčního záření prochází a filtr umístěný mezi zdroj a vzorek alespoň snižuje $K\beta$ záření, které se podílí na excitaci Ni atomů. Ideální je případ, kdy materiál vzorku sám působí jako β -filtr, např. vzorky s Fe, měřené na Co lampě.

Metoda dvojích filtrů

Absorpčních hran se využívá při metodě dvojích filtrů, kdy se monochromatické RTG záření získává postupným zařazováním dvou filtrů do procházejícího svazku. Oba filtry jsou zpravidla prvky, jejichž atomové číslo se liší o 1 a úzký pás mezi jejich absorpčními hranami je hledaná monochromatická oblast. Např. kombinace niklového a kobaltového filtru je vhodná pro získání $\text{CuK}\alpha$ záření. Tato technika je ale vhodná jen při plné automatizaci načítacího procesu, protože snímkování se musí provádět dvakrát za stejných podmínek.

Energiové diskriminátory

Absorpční filtry mohou být vhodně doplněny energiovými diskriminátory, které odstraňují vysoce energetické spojité záření. Efektivita tohoto procesu závisí na rozlišení detektoru. Pro $\text{CuK}\alpha$ má scintilační detektor rozlišení kolem 3600 eV. Při tomto rozlišení není možné odstraňovat záření v okolí $\text{K}\alpha$ linie, ale je možno redukovat krátkovlnné spojité záření. Je to poměrně významná pomoc, protože např. přes Ni filtr projde 80% záření s vlnovými délkami kolem 0,5 Å. Intenzita záření tohoto typu vzrůstá se vzrůstem napětí na RTG lampě.

Krystalové monochromátory

Základem každého monochromátoru je jeden nebo více disperzních prvků jako je krystal, mřížka nebo multivrstva. Tato zařízení jsou schopna vymezit požadované vlnové délky.

Multivrstvy vznikají střídavým nanášením vrstev těžkého materiálu (prvky Ta až Au) a vrstev lehkého materiálu (Be, B, C, Si) na nosnou podložku. Zpravidla se to provádí napařováním nebo napařováním. Tloušťka vrstev je od desetin do desítek nm. Vrstvy musí být nanесeny tak, aby tvořili ostrá rozhraní. Perioda multivrstvy d , je součet tloušťek těžkého a lehkého materiálu. Difrakce na multivrstvách podléhá Braggovu zákonu a rozlišení je závislé na počtu difraktujících period. Rozlišovací schopnost se také řídí kvalitou povrchu a jednotlivých rozhraní. Výhoda multivrstev je možnost využití u synchrotronového záření a možnost nanášet multivrstvy na zakřivený povrch.

Krystalové monochromátory

Nejúčinnější monochromatizace RTG záření může být dosažena pomocí krystalových monochromátorů. Získané záření označujeme jako přísně monochromatické a k jeho vzniku se využívá silně difraktujících rovin krystalů. V hrubých rysech se krystalové monochromátory dělí na:

- rovinné
- zakřivené v jednom směru
- zakřivené ve dvou směrech

Krystalové monochromátory

Materiály pro výrobu monochromátorů musí být snadno dostupné a krystaly musí poskytovat dostatečně intenzivní difrakce. Důležitými údaji při výběru látky pro účely monochromatizace je také pevnost a stálost látky, reakce na mechanické namáhání, intenzita a šířka použitelných difrakcí. Příklady některých látek jsou v tabulce:

krystal	reflektující rovina	d (Å)	intenzita
fluorit	111	3,153	středně silná
kalcit	200	3,030	střední
křemen	10-11	3,340	střední
LiF	200	2,010	velmi silná
topaz	303	1,353	střední

Rovinné monochromátory

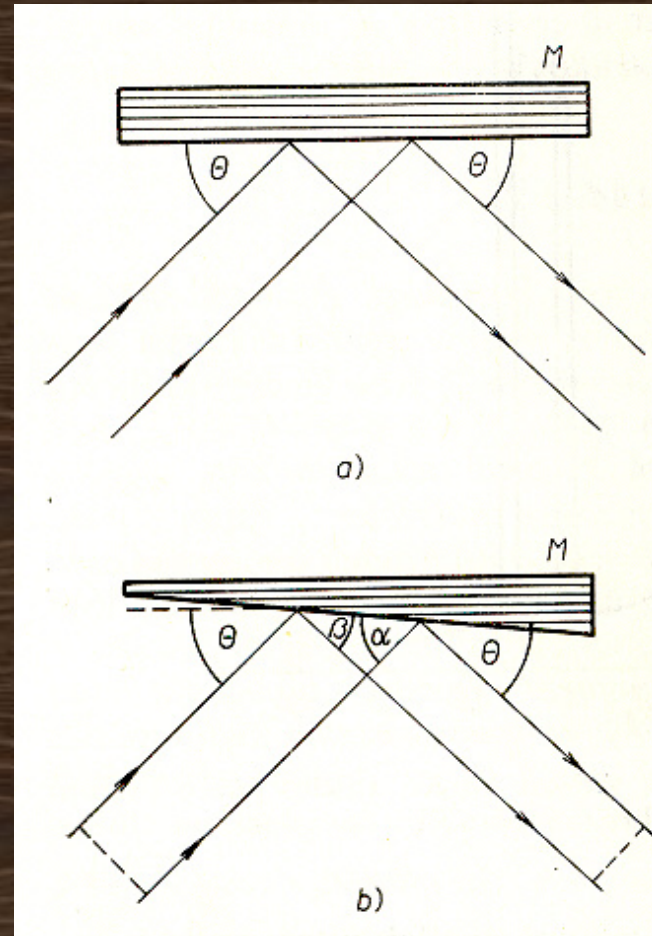
Nejjednodušším ale také nejméně dokonalým typem jsou monochromátory rovinné. Jde o destičky krystalu seříznuté paralelně s požadovanou strukturální rovinou. Upevnění musí být provedeno tak, aby mohlo být monochromátorem otáčeno kolem osy rovnoběžné s rovinou reflexe. Intenzita monochromatizovaného svazku je podstatně nižší než intenzita primárního záření (nízká účinnost). Určitou možností, jak zvýšit intenzitu monochromatizovaného svazku, je seříznutí povrchu krystalu pod určitým úhlem vzhledem k difraktujícím rovinám. Zisk na intenzitě svazku získaného plochým asymetrickým monochromátorem je roven:

$$\frac{I_{asym}}{I_{sym}} = \frac{2 \sin \alpha}{\sin \alpha + \sin \beta}$$

kde „asym“ označuje intenzitu na plochém asymetrickém monochromátoru a „sym“ je intenzita získaná pomocí plochého symetrického monochromátoru, α a β jsou úhly, který svírají dopadající a odražený svazek s povrchem asymetrického monochromátoru. V případě že $\beta = \Theta$ je zisk až dvojnásobný, běžně mají asymetrické ploché monochromátory navýšení difraktované intenzity asi o 1,5 násobek vůči symetrickým plochým monochromátorům (při nízkých úhlech β dochází k absorpci na povrchové vrstvě).

Rovinné monochromátory

Symetrický a asymetrický krystalový monochromátor.

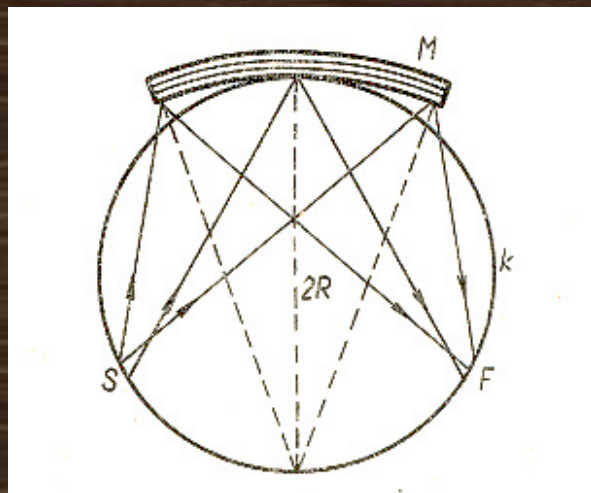


Zakřivené monochromátory

Podstatně účinnější jsou jednou zakřivené fokusující monochromátory. Jejich vysoká účinnost je dána především tím, že monochromatizovaný svazek je konvergentní. Nejběžnějším typem zakřivení je podle válcové plochy a rozlišuje se několik typových konstrukcí.

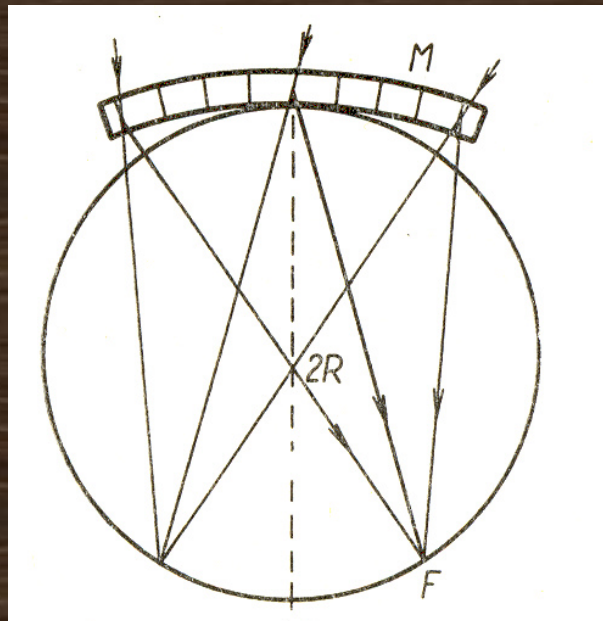
Johannův zakřivený monochromátor

Johannův monochromátor je tenká destička ($0,1 \text{ mm}$) vyříznutá rovnoběžně s reflektujícími rovinami a zahnutá na poloměr $2R$ (R je poloměr fokusační kružnice). Na této fokusační kružnici leží zdroj RTG svazku i fokusační bod (bod kam se sbíhá monochromatizovaný svazek). Fokusece však není zdaleka dokonalá, protože fokusační kružnice a zakřivený monochromátor se stýkají v jediném bodě. Lépe zfokusovaný svazek lze získat jeho zúžením, což však vede k částečné ztrátě intenzity.



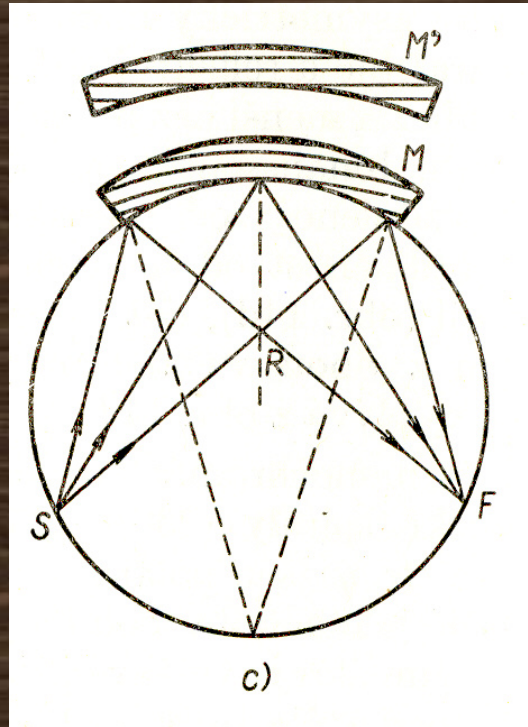
Monochromátor podle Cauchoisové

Monochromátor Cauchoisové je podobný jako předchozí, ale pracuje na průchod tak, že reflektující roviny jsou kolmé k povrchu monochromátoru. Ani zde není fokusace dokonalá. U Johannova monochromátoru se doporučuje použití u vlnových délek nad $0,5 \text{ \AA}$, monochromátor Cauchoisové je používán pro kratší vlnové délky.



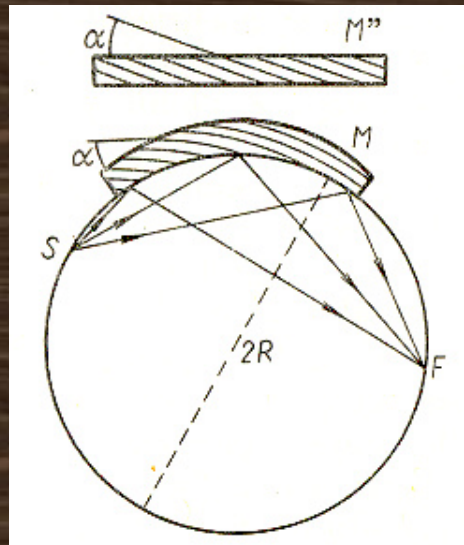
Johanssenův monochromátor

Monochromátor Johanssenův umožňuje dokonalou fokusaci libovolně širokého svazku. Princip difraktujících rovin je stejný jako v případě Johannova monochromátoru, kdy na poloměr $2R$ je destička dobroušena a dále ještě doohnuta na poloměr R (v případě plastických krystalů je postup obrácený). Fokusace je dokonalá, protože povrch monochromátoru se kryje s průběhem fokusační kružnice.



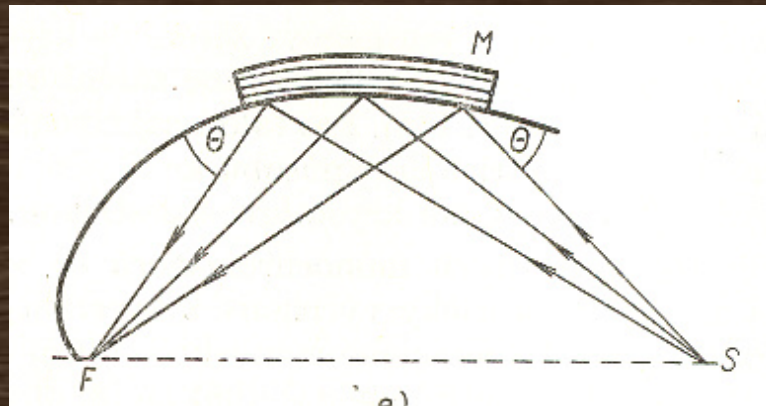
Guinierův asymetrický monochromátor

Guinierův asymetrický monochromátor je tvořen destičkou, která není vyříznuta paralelně s reflektujícími rovinami, ale svírá s nimi úhel α , který je menší než Braggův úhel Θ . Další úprava destičky je shodná s Johanssenovým monochromátorem. Toto uspořádání umožňuje zkrátit vzdálenost od ohniska zdroje k monochromátoru a naopak prodloužit vzdálenost mezi monochromátorem a fokusačním bodem. To je vhodné pro některé experimenty. První vzdálenost můžeme pak vyjádřit jako $2R \sin(\Theta - \alpha)$ a druhou jako $2R \sin(\Theta + \alpha)$.



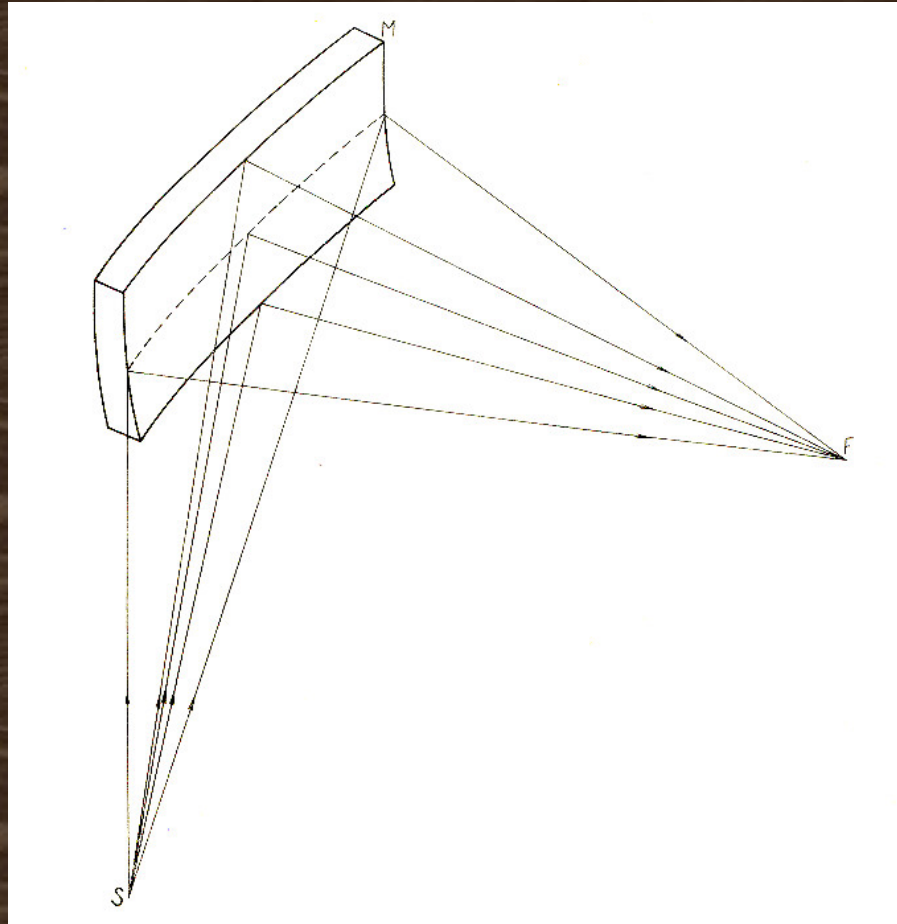
Logaritmický monochromátor

Monochromátor zakřivený podle logaritmické spirály má tu vlastnost, že průvodič libovolného bodu na něm svírá s tečnou v tomto bodě stejný úhel. Veškeré přímky vycházející z počátku této křivky protínají s povrchem monochromátoru stejný úhel, čímž je zajištěna dokonalá fokusace.



Dvojnásobně zakřivené monochromátory

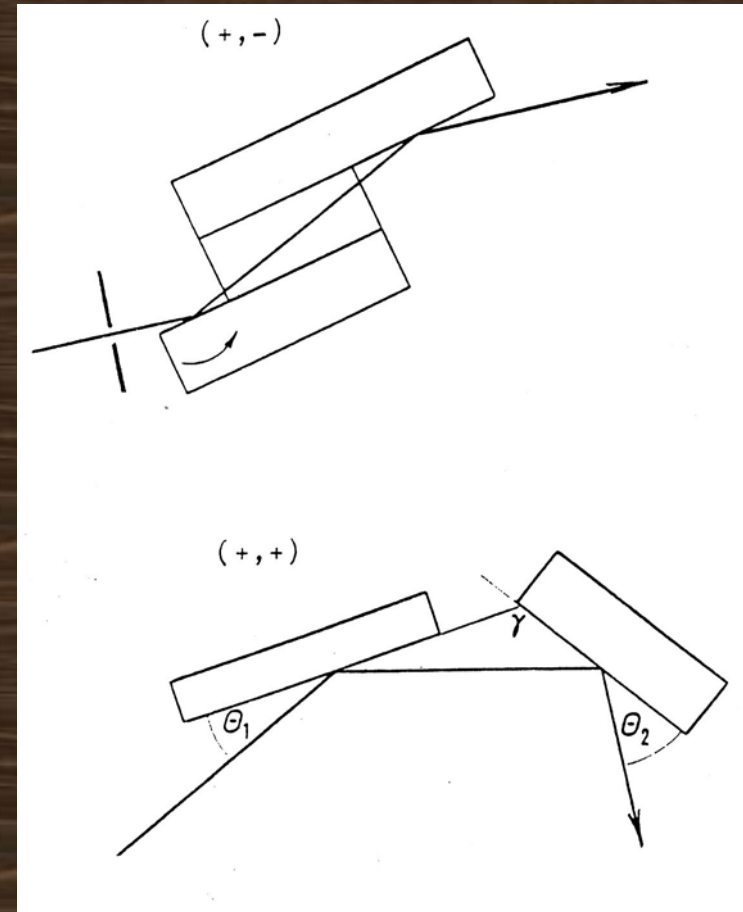
Monochromátory zakřivené v jednom směru poskytují obecně záření soustředěné do fokální linie. Je zřejmé, že při fokusaci svazku do jediného bodu by se dosáhlo značného zvýšení intenzity svazku. K tomuto účelu se používají dvojnásobně zakřivené monochromátory, jejichž plocha má tvar toroidu.



Dvoukrystalové monochromátory

Některé monochromátory jsou založeny na difrakci dvou krystalů. Nejběžnějším typem je monochromátor složený ze dvou stejných krystalů, jejichž difrakční roviny jsou rovnoběžné, tzv. paralelní uspořádání (+,-) nebo (n,-n), kde n značí řád difrakce. Při získávání určité vlnové délky se oba otáčejí jako celek. Divergence svazku je vymezena štěrbinou a vystupující svazek má stejný směr jako vstupní.

Velmi vysokou rozlišovací schopnost má dvoukrystalový monochromátor v disperzní poloze (+,+). Uspořádání samo vymezuje horizontální divergenci, proto není potřeba používat štěrbinu, vertikální divergence je vymezena štěrbinou.



Vícekrystalové monochromátory

Kromě výše uvedených existují také čtyřkrystalové monochromátory v uspořádání $(-, +, +, -)$.

Obecně lze říci, že vícekrystalové monochromátory se v běžných RTG technikách nepoužívají, jejich uplatnění je v oblasti synchrotronového záření.

