

Soustava pro měření mřížkového parametru zejména na monokrystalických vzorcích a polykrystalických materiálech

Oblast techniky

Předkládaná soustava má modifikovatelný monochromátor rentgenového záření a je určena jako doplněk k rentgenovým difraktometrům, který zvětšuje poměr signál/šum a vylepšuje rozlišení difrakčního záznamu za cenu snížení intenzity.

Dosavadní stav techniky

V současných laboratorních difraktometrech se používají jako zdroj rentgenového záření rentgenové lampy „rentgenky“. Nejčastěji se používají rentgenové lampy s anodami z těchto prvků: Cu, Co, Cr, Mo, Mn. Ve speciálních případech mohou být využívány i jiné prvky jako Fe, Ti a Ag. Vlnová délka záření těchto rtg lamp je v tabulce 1.

Tab. 1 Vlnové délky nepoužívanějších druhů rentgenového záření.

| Prvek anody | $\lambda K_{\alpha 1}$, nm | $\lambda K_{\alpha 2}$, nm | $\lambda K_{\beta 2}$, nm |
|-------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Mo | 0,070926 | 0,071354 | 0,063225 |
| Cu | 0,154051 | 0,154433 | 0,139217 |
| Ni | 0,165784 | 0,166169 | 0,150010 |
| Co | 0,178892 | 0,179278 | 0,162075 |
| Fe | 0,193597 | 0,193991 | 0,175653 |
| Mn | 0,210175 | 0,210568 | 0,191015 |
| Cr | 0,228962 | 0,229351 | 0,208480 |
| Ti | 0,274841 | 0,275207 | 0,251381 |

Vlnové spektrum se skládá ze spojitého záření a několika charakteristických linií, viz Obr. 1. Je zde uvedena část rentgenového spektra rentgenek s molybdenovou a měděnou anodou při $U = 35$ kV. Zobrazený průběh představuje superpozici spektra

spojitého a charakteristického, viz I. Kraus, N. Ganev: Technické aplikace difrakční analýzy, 2004. Nejvýznamnější příspěvek mají charakteristické linie $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ a $K\beta$ s následujícím poměrem intenzit $100:150:20$. Pro většinu aplikací rentgenového záření je zajímavé mít monochromatické záření. Pro potlačení spektrální komponenty $K\beta$ se používají tak zvané β -filtry, které zlepšují poměr linie $K\alpha_1:K\beta$ na cca 1:100 za cenu snížení primární linie $K\alpha_1$ cca na polovinu. Pro určité kombinace prvku anody a studovaných materiálů dochází ke vzniku fluorescenčního záření na vzorku. Toto fluorescenční záření se šíří všemi směry a radikálně přispívá ke zvýšení pozadí a zhoršení poměru signál/šum. Jedná se například o měděné záření aplikované na vzorky obsahující železo, či kobaltové záření aplikované na vzorky obsahující mangan. V těchto případech je vhodné použít monochromátor v difraktovaném svazku. Při jeho použití dochází zhruba k řádové ztrátě primární intenzity.

Spektrální komponenty $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ jsou velmi blízko sebe, a pro malé difrakční úhly jsou jejich příspěvky v difrakčním záznamu překryty, pro velké úhly α a γ jsou částečně či zcela rozlišeny, viz Obr. 2, křivka bez monochromátoru. Mikrostruktura materiálu, tedy jeho odchylky od ideálního krystalu způsobují rozšíření difrakčních linií. Nejčastěji interpretací tohoto fyzikálního rozšíření je velikost krystalitů, či lépe řečeno oblastí koherentního rozptylu a velikost mikrodeformací. Spektrální část je nejvýznamnější částí instrumentálního rozšíření a tedy její redukci lze posunout detekční limit těchto dvou sledovaných parametrů. Zároveň se zpřesní určení polohy difrakce, která se používá ke stanovení mřížkových parametrů či studia makroskopických zbytkových napětí. Přesná znalost mřížkového parametru či jeho změna s teplotou může sloužit k identifikaci fázové transformace.

Monochromátor je doplněk k rentgenovému difraktometru, který ovlivňuje spektrum vlnových délek použitého záření. S výhodou se využívá jeho schopnost vybrat ze záření pouze určitý obor vlnových délek. Základní uspořádání difrakčních experimentů a umístění monochromátorů rentgenového záření lze nalézt např. v patentu US 2011/0268251 A1. Monochromátor rentgenového záření je možné buď umístit do primárního svazku, tedy mezi zdroj záření a vzorek nebo do difraktovaného (sekundárního) svazku mezi vzorek a detektor.

Komerčně dostupné monochromátory, které jsou umístěny v primárním svazku, lze použít jen výhradně pro jednu konkrétní vlnovou délku a vybírají jen určitou část ze spektra vlnových délek rentgenového záření, a to výběr pouze části $K\alpha_1$ spektra. Zúžení spektrálního oboru se provádí pomocí difrakce na několika monochromatizujících krystalech a tedy vede k obtížnému seřizování. Bohužel z hlediska redukce fluorescenčního záření, které vzniká na povrchu vzorku při dopadu rentgenového záření, je principiálně nutné mít monochromátor v sekundárním, tedy difraktovaném, svazku.

Z důvodu separace fluorescenčního záření, které vzniká na povrchu vzorku, se umisťují monochromátory s jedním krystalem před detektor do difraktovaného svazku, které ale odstraňují jen fluorescenční záření a většinou $K\beta$ komponentu spektrální linie, nikoliv komponentu $K\alpha_2$ spektra.

Výše popsané komerčně dostupné monochromátory se obvykle skládají z uzavřeného těla monochromátoru, na kterém je vstupní a výstupní štěrbina. Uvnitř tohoto těla je obvykle fixně umístěn monochromatizující krystal. Případná justovatelnost monochromátoru slouží k optimalizaci intenzity, jak je uvedeno například v patentu EP 1 365 231, kde je možné optimalizovat natočení monochromátoru ve dvou osách pomocí tří justačních šroubů.

Hlavním nedostatkem tohoto řešení je specializace monochromátorů na zúžení spektra, kdy je monochromátor v primárním svazku, či odstranění fluorescenčního záření v případě, že je monochromátor v difraktovaném svazku. Použití dvou monochromátorů, jak do primárního, tak do sekundárního svazku je jak finančně náročnější tak velmi negativně ovlivňuje celkovou intenzitu záření, a tedy zvětšuje časovou náročnost měření. Navíc by vyžadovalo mít pro každou vlnovou délku speciální monochromátor v primárním svazku.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky odstraňuje soustava pro měření mřížkového parametru zejména na monokrystalických vzorcích a polykrystalických materiálech metodou rentgenové difrakce podle předkládaného řešení. Tato soustava umožňuje zároveň

laditelnost monochromátoru pro různé vlnové délky, odstranění nežádoucího fluorescenčního záření a zúžení spektrálního profilu rentgenového záření. Soustava obsahuje držák pro upevnění analyzovaného vzorku, nad kterým je na prvním otočném ramenu umístěn zdroj rentgenového záření tvořený rentgenkou. Dále soustava obsahuje druhé otočné rameno pro umístění proporcionálního bodového detektoru, které má stejný střed otáčení, jako má první otočné rameno. Podstatou nového řešení je, že rentgenka realizující zdroj rentgenového záření je rentgenka s Co anodou, za kterou je ve směru výstupního svazku paprsků zdroje rentgenového záření umístěno Goeblovo zrcadlo. Na druhém otočném ramenu jsou ve směru záření difraktovaného od analyzovaného vzorku umístěny paralelní Sollerovy clony s divergencí $0,09^\circ$ v kombinaci s modifikovatelným monochromátorem. Modifikovaný monochromátor je tvořen přípravkem, který je umístěn za Sollerovými clonami a je k druhému otočnému ramenu připevněn pomocí upínacího držáku. Přípravek je opatřen příčně v ose x polohovatelným držákem, ve kterém je umístěn proporcionální bodový detektor. Dále je na základně přípravku umístěn výškově v ose z polohovatelný držák, ve kterém je uložen goniometr s výměnným monochromatizujícím krystalem LiF. Tento goniometr je naklopitelný v rovině kolmé na osu goniometru v rozmezí $\pm 15^\circ$. Osy paralelních Sollerových clon a goniometru svírají úhel 65° .

Výhodou nového řešení je náhrada dosud užívaných jednoúčelových pevných monochromátorů, které neumožňovaly přenastavení na jiné vlnové délky, jež vycházejí z potřeby užití různých rentgenek. Navrhovaný monochromátor, umožňuje také volit různé monochromatizující krystaly, a tím volit požadovanou úroveň zeštíhlení rentgenového spektra. Při použití monochromatizujících krystalů, které nabízejí větší rozlišení, dochází do detektoru méně záření a klesá intenzita difrakčních profilů, proto je tato možnost, alespoň nespojitě volby mezi rozlišením a intenzitou dobrým nástrojem pro optimalizaci měření. Toto uspořádání dává možnost naklápět s monochromatizujícím krystalem, na kterém dochází k difrakci. Různé vlnové délky jsou difraktovány do různých úhlů a nedostanou se do detektoru, kromě úzkého oboru, na který je krystal nastaven. Tak lze odstranit ze signálu fluorescenčního záření, spektrální složka $K\beta$. Při volbě vhodného monochromatizujícího krystalu i složku $K\alpha_2$, či zúžení hlavní spektrální komponenty $K\alpha_1$.

Objasnění výkresů

Uvedená soustava pro měření mřížkového parametru zejména na monokrystalických vzorcích a polykrystalických materiálech bude dále popsána pomocí přiložených výkresů. Na Obr. 1 je pro ilustraci uveden graf části rentgenového spektra rentgenek s molybdenovou a měděnou anodou. Obr. 2 znázorňuje porovnání difrakčního záznamu rovin 333 křemíku měřeného bez monochromátoru a s modifikovatelným monochromátorem rentgenového záření s vysokým rozlišením. Na Obr. 3 jsou uvedeny geometrické podmínky, tedy úhel mezi paralelními Sollerovými clonami a monochromatizujícím krystalem. Na Obr. 4 je celkové schéma systému a na Obr. 5 je uvedeno schéma vlastního modifikovaného monochromátoru.

Příklady uskutečnění vynálezu

Soustava pro měření mřížkového parametru zejména na monokrystalických vzorcích a polykrystalických materiálech metodou rentgenové difrakce, viz Obr. 4 obsahuje držák 2 pro upevnění analyzovaného vzorku 1, nad kterým je na prvním otočném ramenu 3 umístěn zdroj 4 rentgenového záření, který je zde tvořený rentgenkou. Dalším prvkem je druhé otočné rameno 6 pro umístění proporcionálního bodového detektoru 9, které má stejný střed otáčení, jako má první otočné rameno 3. V uvedeném příkladu je na prvním otočném ramenu 3 ve směru výstupního svazku paprsků zdroje 4 rentgenového záření umístěno Goeblovo zrcadlo 5. Na druhém otočném ramenu 6 jsou ve směru záření difraktovaného od analyzovaného vzorku 1 umístěny paralelní Sollerovy clony 7 v kombinaci s modifikovatelným monochromátorem. Modifikovaný monochromátor je tvořen přípravkem 8, který je umístěn za Sollerovými clonami 7 a je k druhému otočnému ramenu 6 připevněn pomocí upínacího držáku 8.2. Přípravek 8 je opatřen příčně v ose x polohovatelným držákem 8.3, ve kterém je umístěn proporcionální bodový detektor 9. Na základně 8.1 přípravku 8 je umístěn výškově v ose z polohovatelný držák 8.4, ve kterém je uložen malý, ručně ovladatelný, goniometr 8.5 k naklápění výměnného monochromatizujícího krystalu 8.6 v ose φ. Goniometr 8.5 je naklopitelný v rovině kolmé na jeho osu v rozmezí $\pm 15^\circ$, přičemž osy paralelních Sollerových clon (7) a goniometru (8.5) svírají úhel 65° .

Svazek rentgenového záření vycházející ze zdroje 4 je v uvedeném příkladu provedení usměrněn pomocí optického rentgenového členu, takzvaného Goeblova zrcadla 5. Ve směru záření difraktovaného od analyzovaného vzorku 1 jsou na druhém otočném ramenu 6 umístěny Sollerovy paralelní clony 7 tvořící mnoholamelový kolimátor, jež přetvářejí divergentní svazek rentgenového záření na svazek paralelně divergentní. Dále je na druhém otočném ramenu 6 nainstalován přípravek 8 s modifikovatelným monochromátorem. Příčně v ose x polohovatelný držák 8.3 slouží k nastavení vhodné polohy detektoru. Na přípravku 8 je také umístěn výškově v ose z polohovatelný držák 8.4 malého goniometru 8.5. S tímto goniometrem 8.5 lze úhlově naklápět s libovolným monochromatizujícím výměnným krystalem 8.6. Nejčastěji se používají monokrystaly grafitu, LiF či Si. Volba krystalu, který je na tomto goniometru 8.5 uchycen a jeho použité krystalografické roviny, ovlivňují světelnost a separační schopnosti monochromátoru. Například použití grafitového monochromátoru, který z výše uvedených tří má největší světelnost, odstraňuje spektrální složku $K\beta$ z rentgenky a nežádoucí sekundární fluorescenční záření, které může vycházet z analyzovaného vzorku 1 a jen zvyšuje pozadí na difraktogramu. Pro tento krystal dochází jen k malému zúžení spektrálního profilu složek $K\alpha_1$, $K\alpha_2$. Při použití monochromatizujícího krystalu z LiF dochází nejenom k odstranění spektrální komponenty záření $K\beta$, ale také k odstranění pozadí a zlepšení poměru intenzita/šum a téměř úplnému odstranění spektrální komponenty $K\alpha_2$. Dokonce i samotná spektrální komponenta $K\alpha_1$ je částečně zúžena, viz Obr. 2, kde je vidět porovnání difrakčního záznamu rovin 333 křemíku měřeného bez monochromátoru, plná čára, a s modifikovatelným monochromátorem rentgenového záření s vysokým rozlišením, kdy je použit krystal LiF, rovina 200, vyznačeno tečkovaně. Pro porovnání jsou naměřené profily znormovány na intenzitu v maximu. Pro ilustraci je znázorněna i poloha a šířka výběrového okna - svislé čáry.

Geometrické podmínky modifikovatelného monochromátoru jsou následující. Monochromatizující krystal 8.6, respektive jeho difraktující krystalová rovina je natočena o úhel α vůči přichozímu difraktovanému svazku s definovanou divergencí, viz Obr. 3. Tento úhel definuje střed výběrového okna vlnového spektra, viz Obr. 2. Šířka tohoto okna je dána divergencí paralelních Sollerových clon 7. Poloha spektrálního maxima je určena materiálem anody rentgenové lampy a mezirovinnou

vzdáleností difraktujících rovin d použitého monochromatizujícího krystalu 8.6 dle tzv. Braggovy rovnice:

$$2d \sin \theta = \lambda,$$

kde θ je difrakční úhel roviny monochromatizujícího krystalu a λ je vlnová délka.

Úhel α se volí tak, aby výběrové okno vybíralo co nejvíce maximum $K\alpha_1$ a co nejméně maximum $K\alpha_2$, tedy $\alpha \sim \theta$. Možnosti separace jsou dány:

- i) divergencí paralelních Sollerových clon \underline{Z} , čím menší tím lepší separace, ale menší divergence je obvykle spojena s menší intenzitou prošlého záření;
- ii) vzdáleností mezi polohy maxim $K\alpha_1$, $K\alpha_2$. Tato vzdálenost je větší u větších difrakčních úhlů, ale opět difrakce pro větší difrakční úhly mají menší intenzitu. To je způsobeno zejména tak zvaným atomovým strukturním faktorem. Při splnění difrakční podmínky je úhel odrazu roven úhlu dopadu, proto detektor musí také svírat s difraktující rovinou monochromatizujícího krystalu 8.6 úhel α . Vzhledem k velikosti okénka ^{detektoru} 9, které může být cca 1,3 cm není jeho přesná pozice významná.

Pro funkci monochromátoru je nutné, aby úhel α mezi paralelními sollerovými clonami \underline{Z} a difraktující rovinou monochromatizujícího krystalu 8.6, který je upevněn na goniometru 8.5 byl roven polovině difrakčního úhlu 2θ použité difrakční roviny použitého monochromatizujícího krystalu 8.6.

Průmyslová využitelnost

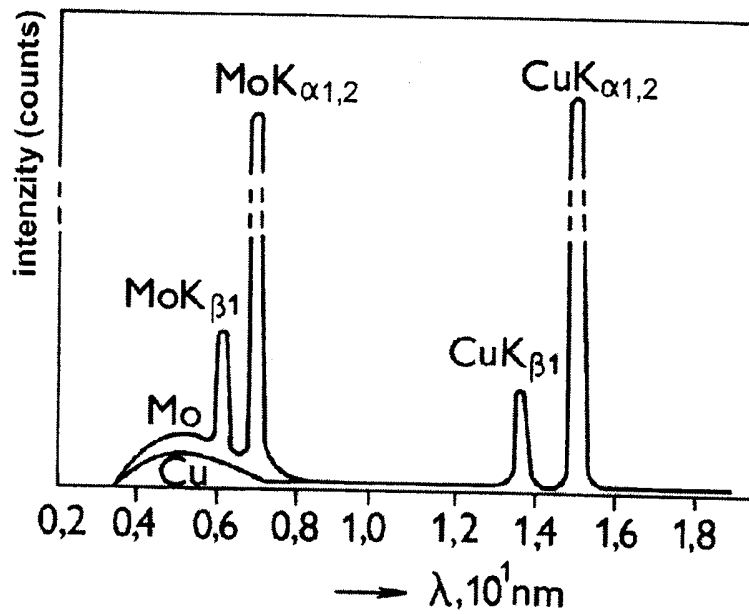
Experimentální zařízení s modifikovatelným monochromátorem rentgenového záření je používáno při měření deformací krystalové mřížky monokrystalických vzorků a polykrystalických materiálů metodou rentgenové difrakce. Mřížkový parametr je určen z polohy naměřeného difrakčního profilu. Začlenění modifikovatelným monochromátorem do měřicí soustavy umožňuje odstranit složku vlnového spektra $K\alpha_2$ a tím zúžit měřený difrakční profil a tím pádem je jeho poloha přesněji stanovitelná, což umožňuje i) přesněji stanovit mřížkový parametr např. důležitý při interpretaci změny struktury a tím i mechanických a fyzikálních vlastností zkoumaných těles. ii) posunutí detekčního limitu stanovení velikosti krystalitů v její horní oblasti.

PATENTOVÉ NÁROKY

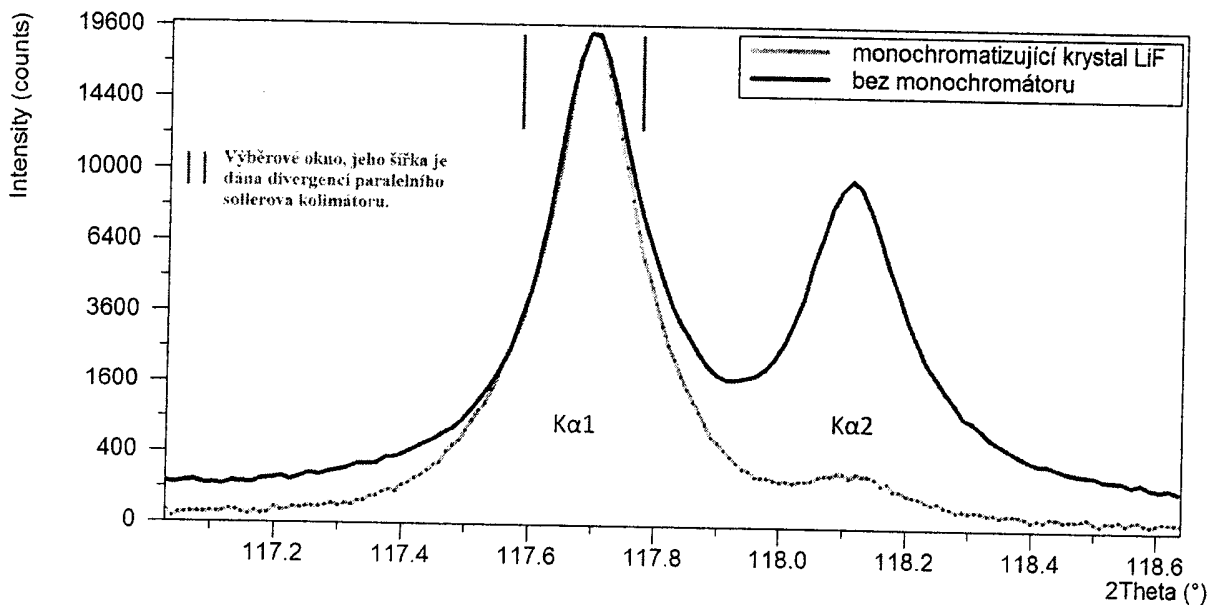
- X Soustava pro měření mřížkového parametru zejména na monokrystalických vzorcích a polykrystalických materiálech metodou rentgenové difrakce obsahuje držák (2) pro upevnění analyzovaného vzorku (1), nad kterým je na prvním otočném ramenu (3) umístěn zdroj (4) rentgenového záření tvořený rentgenkou a dále obsahuje druhé otočné rameno (6) pro umístění proporcionálního bodového detektoru (9), které má stejný střed otáčení jako má první otočné rameno (3), **vyznačující se tím, že** rentgenka zdroje (4) rentgenového záření je rentgenka s Co anodou, za kterou je ve směru výstupního svazku paprsků zdroje (4) rentgenového záření umístěno Goeblovo zrcadlo (5) a na druhém otočném ramenu (6) jsou ve směru záření difraktovaného od analyzovaného vzorku (1) umístěny paralelní Sollerovy clony s divergencí $0,09^\circ$ (7) v kombinaci s modifikovatelným monochromátorem tvořeným přípravkem (8), který je umístěn za Sollerovými clonami (7) a je k druhému otočnému ramenu (6) připevněn pomocí upínacího držáku (8.2), přičemž přípravek (8) je opatřen příčně v ose (x) polohovatelným držákem (8.3), ve kterém je umístěn proporcionální bodový detektor (9) a dále je na základně (8.1) přípravku (8) umístěn výškově v ose (z) polohovatelný držák (8.4), ve kterém je uložen goniometr (8.5) s výměnným monochromatizujícím krystalem LiF (8.6), kde tento goniometr (8.5) je naklopitelný v rovině kolmé na osu goniometru (8.5) v rozmezí $\pm 15^\circ$, přičemž osy paralelních Sollerových clon (7) a goniometru (8.5) svírají úhel 65° .

2015-4

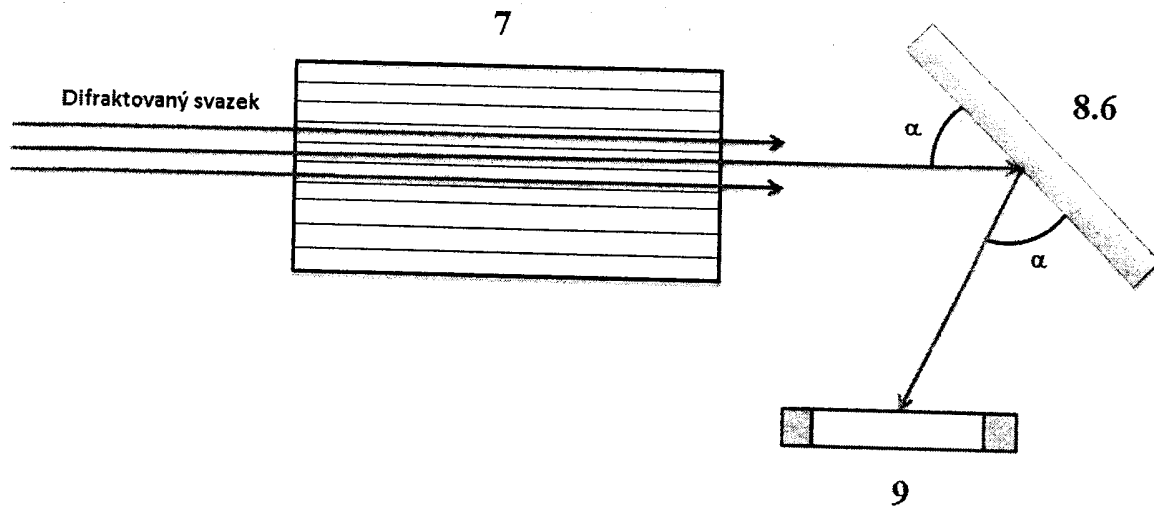
PV 7-2015



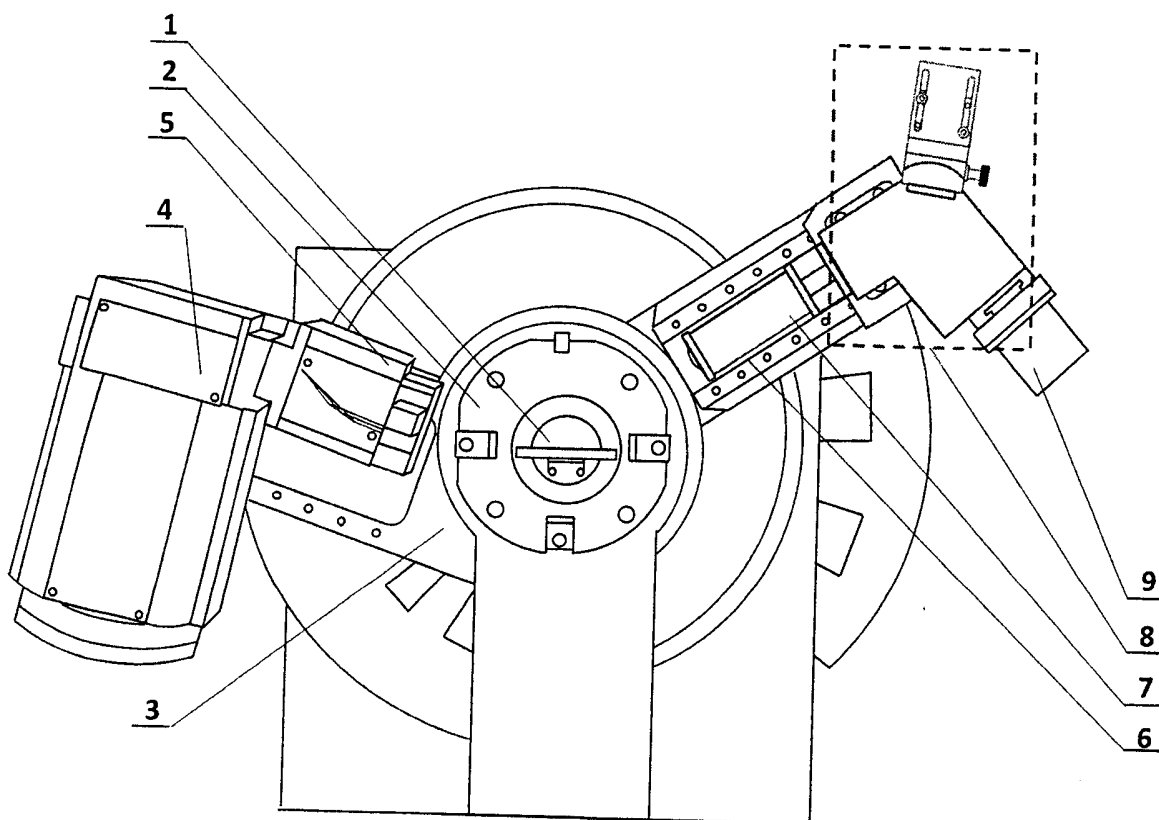
OBR. 1



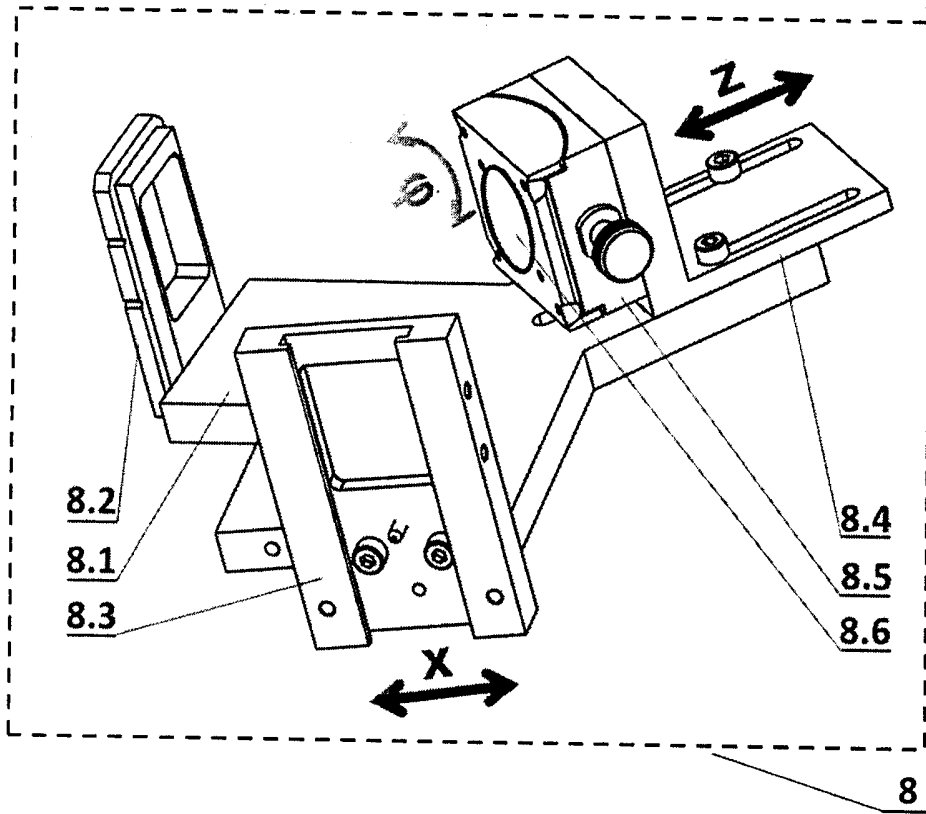
OBR. 2



OBR. 3



OBR. 4



OBR. 5