



Univerzita Komenského v Bratislave

Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



Peter Nádaždy

Autoreferát dizertačnej práce

**Výskum a vývoj RTG rozptylových metód v materiálovom
výskume**

na získanie akademického titulu philosophiae doctor

v odbore doktorandského štúdia:

4.1.4. kvantová elektronika a optika

Miesto a dátum:

Bratislava 2020

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia

na Fyzikálnom ústave Slovenskej akadémie vied

Predkladateľ: **Peter Nádaždy**
Fyzikálny ústav, SAV
Dúbravská cesta 9
845 11 Bratislava

Školiteľ: **Dr. Rer. Nat Peter Šiffalovič**
Fyzikálny ústav, SAV

Fyzika 4.1.4. kvantová elektronika a optika
(študijný odbor) (názov študijného programu doktorandského štúdia)

Predseda odborovej komisie:

.....
(meno a priezvisko s uvedením titulov a hodností
a presná adresa jeho zamestnávateľa)

Abstrakt

V tejto práci sme sa zamerali na štúdium vlastností kryštálových monochromátorov (CCM) Ge (111) a (220) za účelom vývoja kryštálovej RTG optiky optimalizovanej pre laboratórne RTG zostavy s vysokým rozlíšením. Pomocou numerických simulácií sme vytvorili kompletné mapy rôznych vlastností výstupného lúča v závislosti na uhloch asymetrie oboch difrakcii v rámci CCM. Na základe týchto simulácií sme vybrali dva dizajny Ge (220) CCM, ktoré boli vyrobené a následne testované na upravenej komerčnej zostave určenej na malo-uhlový RTG rozptyl (SAXS), vybavenej Ga mikrofokusným zdrojom s pripojenou Montelovou optikou. Parametre daného zdroja boli implementované v simuláciách. Prvý CCM dizajn bol optimalizovaný pre maximálnu hustotu toku fotónov 25 cm za CCM. Kvôli pozorovanému silnému difúznemu rozptylu z povrchu CCM sa ukázal tento dizajn nepoužiteľný pre SAXS. Druhý CCM, optimalizovaný na potlačenie $K\alpha_2$ zložky RTG spektra gália sa ukázal ako vynikajúce riešenie pre SAXS, s rozlíšením 314 nm prekonal 2.5 krát deklarovaný horný limit daného RTG zariadenia s dierkovým kolimátorom plnej dĺžky. Merania intenzity prejdenej rôznymi potvrdili spoľahlivosť numerických simulácií. V ďalšom kroku bol vyvinutý nový dizajn kryštálovej RTG optiky. Využili sme pri tom predošlé skúsenosti s jednotlivými CCMs a set nových simulácií Ge (111) CCM v kombinácii s Ge (220) v kvázi-disperznej geometrii. Tento dizajn bol optimalizovaný na maximálnu hustotu toku fotónov vo vzdialenosti 2.5 m, s obmedzením minimálneho výstupného uhla z druhého CCM za účelom eliminácie parazitného rozptylu. Spolu s meraním priepustnosti a SAXS bola určená aj divergencia výstupného lúča a vykonané testovacie vysoko-rozlišovacie difrakčné merania (HRXRD). Všetky tieto testy boli pre porovnanie urobené aj pomocou symetrického a asymetrického Bartelsa. Nakoniec komparatívny SAXS bol zmeraný s použitím Kratkeho blokovej kamery. Všetky dizajny kryštálovej optiky prekonal Kratkeho kolimátor, keďže dosiahli signifikantne lepšie rozlíšenie pri porovnateľnej intenzite kolimovaného lúča. Zmerané divergencie výstupných lúčov sú v zhode s nasimulovanými hodnotami. HRXRD merania ukázali, že pre niektoré aplikácie, kde maximálne rozlíšenie nie je nevyhnutné, predstavuje náš dizajn vhodné riešenie, keďže dosahuje porovnateľné rozlíšenie ako dizajn z dvoch rovnobežných asymetrických CCMs v disperznej geometrii, avšak s výrazne vyššou intenzitou. Všetky tieto výsledky ukazujú na potenciál na mieru nadizajnovanej kryštálovej RTG optiky pre novú generáciu mikrofokusných laboratórných zdrojov.

Abstract

A comprehensive study of Ge (111) and (220) channel-cut monochromators (CCMs) was performed in order to development of new crystal optics designs for laboratory high-resolution X-ray scattering setups. Ray-tracing simulations allowed us to create maps of the CCM output beam parameters over the entire space of possible asymmetry angles of the two CCM diffractions. Based on these simulations, two CCM designs were fabricated and tested on a custom-designed commercial small-angle X-ray setup equipped with a liquid-metal-jet Ga microfocus source connected to the Montel optics. Parameters of this setup were implemented in the simulations. First, the design was optimized for the maximum flux density at a distance of 25 cm behind the CCM. However, strong diffuse scattering from the CCM surface made it unusable in SAXS experiments. The second CCM, optimized for the suppression of Ga $K\alpha_2$ line, excels in SAXS with resolution 314 nm what is 2.5 times better than declared upper limit of the same commercial setup with full-length pinhole collimator. Measurements of transmittance performed with several CCMs confirmed the validity of our simulations. Next, the new design of X-ray crystal optics was developed based on our experience with single CCM and a new set of simulations of Ge (111) CCM coupled with Ge (220) CCM in quasi-dispersive geometry. This design was optimized for maximum flux density at a distance of 2.5 m with a constrain on the exit angle from the second CCM in order to eliminate parasitic scattering. In addition to the SAXS and transmittance measurements, the output beam divergence and performance in high-resolution X-ray diffractometry was tested. For comparison, all these tests were also done with symmetric and asymmetric Bartels design. SAXS was benchmarked with experiments employing the Kratky block camera. All the crystal optics designs were superior with respect to the Kratky camera as they provided a significantly better resolution at comparable transmittance. The measured beam divergence was in good agreement with the prediction by ray-tracing simulations. The diffractometry measurements proved that for some applications, where maximum resolution is not necessary, our design is viable option, as it offers comparable resolution as optics based on parallel asymmetric CCMs in dispersive geometry, but with significantly better intensity. All these results showed the potential of the custom-designed X-ray crystal optics for the new generation of microfocus laboratory X-ray sources.

Obsah

Abstrakt	2
Abstract	3
Obsah	4
1 Úvod	5
2 Simulácie RTG optiky	8
2.1 Kolimácia jedným CCM	8
2.2 Kolimácia dvomi CCM	11
3 Experimentálne testovanie CCM dizajnov	13
3.1 SAXS merania	14
3.2 HRXRD	15
4 Záver	17
5 Autorove publikácie	18
6 Referencie	19

1 Úvod

RTG rozptylové metódy sú užitočným nástrojom štruktúrnej analýzy v materiálovom výskume. Tieto metódy sa bežne používajú v pomerne širokom rozsahu, od štruktúr na úrovni atómov a molekúl (Als-Nielsen & McMorrow, 2011) až po stovky nanometrov (Guinier & Fournet, 1955). Oproti konkurenčným technikám majú niekoľko zásadných výhod. Oproti elektrónovej, či atómovej silovej mikroskopii je informácia zberaná z väčšieho objemu a má preto lepšiu štatistiku (Levine *et al.*, 1989; Naudon & Thiaudiere, 1997; Renaud *et al.*, 2009). Navyše väčšinou sú tieto techniky nedeštruktívne, hlavne v laboratórnych podmienkach, a nevyžadujú žiadnu, alebo minimálnu prípravu vzoriek (Schnablegger & Singh, 2013). Napriek týmto výhodám je ich použitie limitované pomerne nízkou intenzitou laboratórnych zdrojov a obmedzenou kapacitou počtu experimentov na synchrotrónoch. Situácia sa čiastočne zmenila vďaka novej generácii mikro-fokusných RTG zdrojov využívajúcich prúd tekutého kovu ako anódu, čo im umožňuje generovať intenzitu až 10^9 fotónov za sekundu.

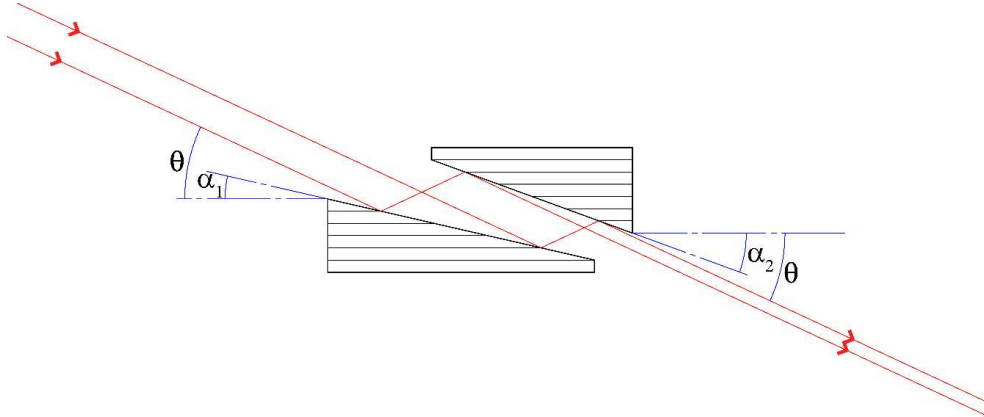
Ďalším nedostatkom laboratórnych zdrojov je veľká divergencia výstupného lúča, čo negatívne ovplyvňuje rozlíšenie. Pre malo-uhlový RTG rozptyl (small-angle X-ray scattering, SAXS) ako aj pre vysoko-rozlišovaciú röntgenovú difraktometriu (high-resolution X-ray diffractometry, HRXRD) je nevyhnutné mať dobre kolimovaný lúč. Existuje niekoľko metód, ako to dosiahnuť. Najjednoduchšie je použiť dve štrbiny, prípadne dierky. Šírkou a vzdialenosťou štrbín nastavuje divergencia výstupného lúča. Kvôli difúznemu rozptylu, ktorý vzniká na okrajoch štrbín sa pridáva ešte tretia štrbina (Glatter & Kratky, 1982), prípadne sa dajú použiť bez-rozptylové, monokryštalické štrbiny (Li *et al.*, 2008).

Ďalšiu stratégiu navrhol Kratky (Kratky, 1954, 1958). Kratkeho kolimátor pozostáva z dvoch kovových blokov s vyleštenými povrchmi, ktoré ležia v tej istej rovine, avšak opačne orientované. Náklonom kolimátora vzniká medzera pre lúč. Parazitické žiarenie je eliminované len z jednej strany, preto sú namerané SAXS mapy asymetrické.

Nasledovný kolimačný systém navrhli Bonse a Hart (Bonse & Hart, 1965, 1966). Je založený na viacnásobnom odraze röntgenového lúča v drážke monokryštálu. Jeden taký kryštál slúži na kolimáciu primárneho lúča a druhý je umiestnený za vzorkou ako analyzátor. Táto technika je časovo náročná, keďže vyžaduje skenovanie analyzátorom, na druhej strane sa jedná z hľadiska rozlíšenia o najlepší spôsob kolimácie.

My sme sa v tejto práci zamerali na vývoj RTG optiky pozostávajúcej z takzvaných channel-cut monochromátorov (CCM). Väčšinou sa jedná o monokryštál s vyrezanou drážkou, v ktorej dochádza k dvom odrazom RTG lúča, ako je schematicky naznačené v Obr. 1.1. Rez týmto kryštálom nemusí byť vo všeobecnosti rovnobežný s difračnými rovinami, uhol medzi povrchom takého rezu a difrakčnými rovinami sa nazýva uhol asymetrie, α . Pokiaľ sú steny drážky rovnobežné, hovoríme o paralelnom CCM, ak sú navyše uhly asymetrie $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$, jedná sa o paralelný symetrický CCM. V difraktometrii sa bežne používajú dva paralelné symetrické CCM v disperznej geometrii. Tento koncept bolo navrhnuté DuMondom (DuMond, 1937) a neskôr realizovaný Beaumontom a Hartom (Beaumont & Hart, 1974). Popularizovaný bol však najmä Bartelsom (Bartels, 1982), preto sa kolimátor z dvoch paralelných CCM nazýva po ňom.

V súčasnosti sa začínajú využívať aj CCM s rôznymi uhlami asymetrie, $\alpha_1 \neq \alpha_2$. potenciál tohoto typu CCM bol demonštrovaný v RTG zobrazovaní (Korytár *et al.*, 2013), či pre SAXS merania (Jergel *et al.*, 2013).



Obr. 1.1: Schematický obrázok CCM s nenulovými uhlami asymetrie.

Ako je vidieť zo schémy na Obr. 1.1, rôzne uhle asymetrie môžu spôsobiť zmenu šírky RTG lúča. Faktor rozšírenia lúča o ktorý sa šírka lúča zmení, M je možné vyjadriť ako

$$M = m_1 m_2 = \frac{\sin(\theta + \alpha_1) \sin(\theta + \alpha_2)}{\sin(\theta - \alpha_1) \sin(\theta - \alpha_2)} \quad (1.1)$$

kde m_1 a m_2 sú faktory rozšírenia lúča pre jednotlivé difrakcie, α_1 a α_2 sú uhly asymetrie prvej a druhej difrakcie a θ je Braggov uhol. Dá sa ukázať, že v dôsledku Liouvillovho teorému sú vstupná akceptancia a výstupná divergencia jednotlivých difrakcií kontrolované faktorom rozšírenia lúča m (Als-Nielsen & McMorrow, 2011)

$$\begin{aligned} \delta\theta_i &\cong \sqrt{m} \\ \delta\theta_e &\cong \frac{1}{\sqrt{m}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Na výrobu CCM sa používa viacero materiálov, napríklad kremík, diamant, či germánium. Pre použitie s laboratórnymi zdrojmi je najvhodnejšie germánium pretože má z nich najväčšiu Darwinovu šírku (Als-Nielsen & McMorrow, 2011).

V tejto práci sme pomocou počítačových simulácií skúmali vlastnosti výstupného lúča v závislosti na rôznych uhloch asymetrie Ge (220) CCM, ako aj Ge (111) CCM. V simuláciách sme predpokladali RTG zdroj totožný s reálnym laboratórnym mikro-fokusným zdrojom v našom laboratóriu. Výsledkom boli mapy celého priestoru možných uhlov asymetrie. Na základe týchto máp sme vybrali dva dizajny Ge (220) CCM, jeden optimalizovaný na maximálny tok fotónov vo vzdialenosti 25 cm za monochromátorm, druhý optimalizovaný na potlačenie $K\alpha_2$ línie v spektre RTG lúča. Tieto dizajny boli vyrobené a testované na zdroji, ktorého parametre sme zohľadnili v simuláciách. Testy zahŕňali meranie transmitancie jednotlivých CCM a SAXS merania kolagénu z potkanieho chvosta. Pre porovnanie sme zmerali transmitanciu aj paralelného symetrického ($0^\circ, 0^\circ$) a paralelného asymetrického ($17^\circ, -17^\circ$) CCM.

V ďalšom kroku sme sa zamerali na návrh RTG kolimátora pozostávajúceho z Ge (111) CCM v tandeme s Ge (220) CCM v kvázi-disperznej geometrii. To znamená, že CCM neboli

skrížené, ale vďaka rôznemu Braggovmu uhlu sa ich DuMondove diagramy neprekrývajú (DuMond, 1937). Predpokladali sme, že týmto spôsobom dosiahneme väčšiu intenzitu kolimovaného lúča pri zachovaní dobrej divergencie a potlačení $K\alpha_2$ línie. Po novom sete simulácii takejto kombinácie CCM sme s prihliadnutím na skúsenosti s jedným CCM vybrali dizajn optimalizovaný na maximálny tok fotónov vo vzdialenosti 2,5 m za monochromátormi. Aj tieto CCM boli vyrobené a testované. Testy zahrňovali okrem merania transmitancie a SAXS experimentov aj meranie divergencie lúča a vysoko-rozlišovaciú difraktometriu (HRXRD). Komparatívne testovanie bolo vykonané aj na symetrickom a asymetrickom Bartelsovi. SAXS bol porovnaný s meraniami s pomocou Kratkeho kolimátora.

2 Simulácie RTG optiky

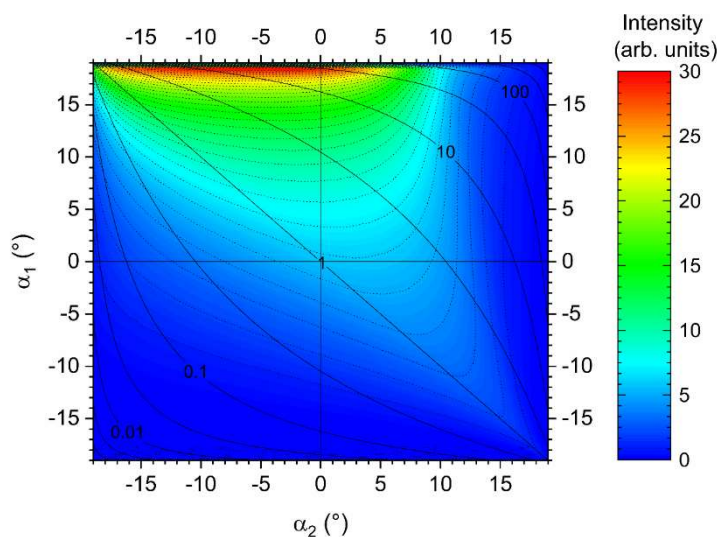
Simulácie boli urobené pomocou programu SKL (Mikulík & Kubena, 2010). Tento program je určený na Monte Carlo ray-tracing simulácie RTG experimentov, využívajúc dynamickú difrakčnú teóriu.

SKL umožňuje simulovať RTG zdroje s rôznymi parametrami, ako sú intenzita, divergencia, či energetické spektrum lúča. Ďalej je možné vkladať do dráhy lúča rôzne difrakčné prvky ako napríklad CCM z rôznych materiálov a rezov. Pozdĺž dráhy lúča sa dajú vkladať rôzne virtuálne detektory, ktoré sme používali na určenie rôznych parametrov výstupného lúča v rôznych pozíciách pozdĺž dráhy lúča.

RTG experimenty sú zapísané vo forme skriptu, ktorý sme spúšťali a modifikovali v slučke pomocou nášho vlastného softvéru vyvinutého v platforme LabVIEW. Pokryli sme tak celý priestor možných uhlov asymetrie.

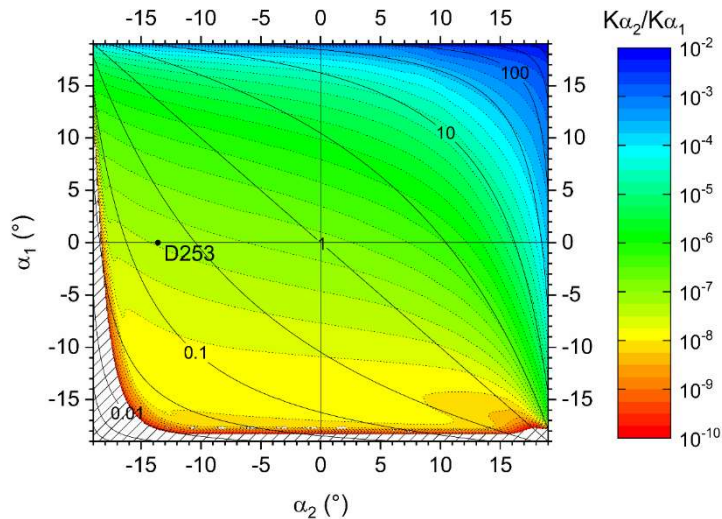
2.1 Kolimácia jedným CCM

Výsledky pre jeden CCM sú prezentované vo forme farebných máp, kde vertikálna súradnica predstavuje uhol asymetrie α_1 a horizontálna súradnica uhol asymetrie α_2 . Plné čiary označujú faktor rozšírenia lúča M . Farbou sú kódované príslušné vlastnosti výstupného lúča.



Obr. 2.1: Distribúcia celkovej výstupnej intenzity za Ge (220) CCM pre vstupný lúč Ga $K\alpha$ žiarenia s divergenciou 0,5 mrad. Plné čiary predstavujú faktor rozšírenia lúča M . (Nádaždy *et al.*, 2019)

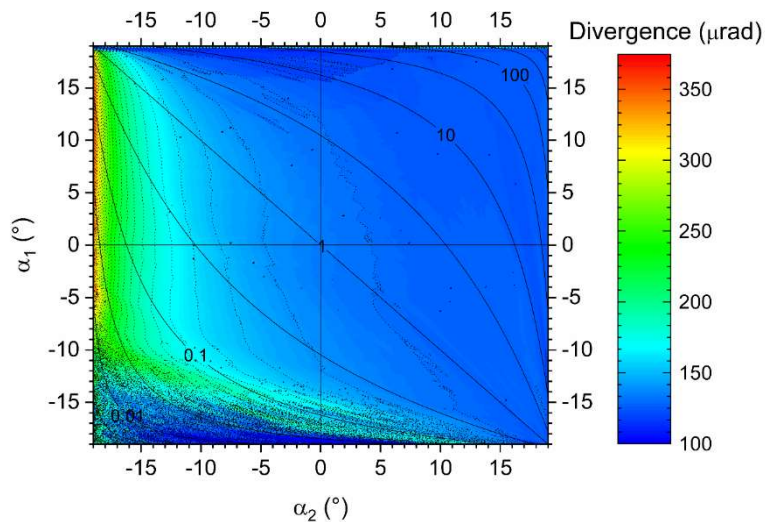
Na Obr. 2.1 je distribúcia celkovej výstupnej intenzity za Ge (220) CCM. Pozorovali sme tam maximum rozťahnuté pozdĺž horného okraja mapy. To naznačuje, že celková výstupná intenzita závisí najmä na prvom uhle asymetrie. Divergencia primárneho lúča je neporovnateľne väčšia než je Darwinova šírka Ge (220), preto je celková výstupná intenzita tak silne závislá na prvej difrakcii. Na druhej strane difragovaný lúč je už o mnoho menej divergentný a akceptancia druhej difrakcie je menej kritická.



Obr. 2.2: Distribúcia potlačenia $K\alpha_2$ zložky lúča na Ge (220) CCM pre vstupný lúč Ga $K\alpha$ žiarenia s divergenciou 0,5 mrad. Plné čiary predstavujú faktor rozšírenia lúča M . (Nádaždy *et al.*, 2019)

Primárny lúč nášho zdroja obsahuje okrem zložky $K\alpha_1$ aj menej intenzívnu zložku $K\alpha_2$. V dôsledku trochu odlišného Braggovho uhla vzniká po prechode CCM parazitický pík z difragovanej $K\alpha_2$, čo môže spôsobiť problém najmä pri SAXS experimentoch. Preto sme sledovali aj potlačenie $K\alpha_2$ zložky röntgenového lúča Obr. 2.2. Aj tu sme pozorovali závislosť tohto parametru najmä od α_1 . Väčšia uhlová akceptancia znamená aj väčšiu spektrálnu akceptanciu, preto môžeme argumentovať podobne ako v prípade celkovej výstupnej intenzity.

Výstupná divergencia je kontrolovaná predovšetkým uhlom α_2 . Maximum dosahuje pozdĺž ľavého okraja mapy, kde $m_2 \rightarrow 0$ a prudko klesá k relatívne konštantnej plošine v pravej časti mapy.



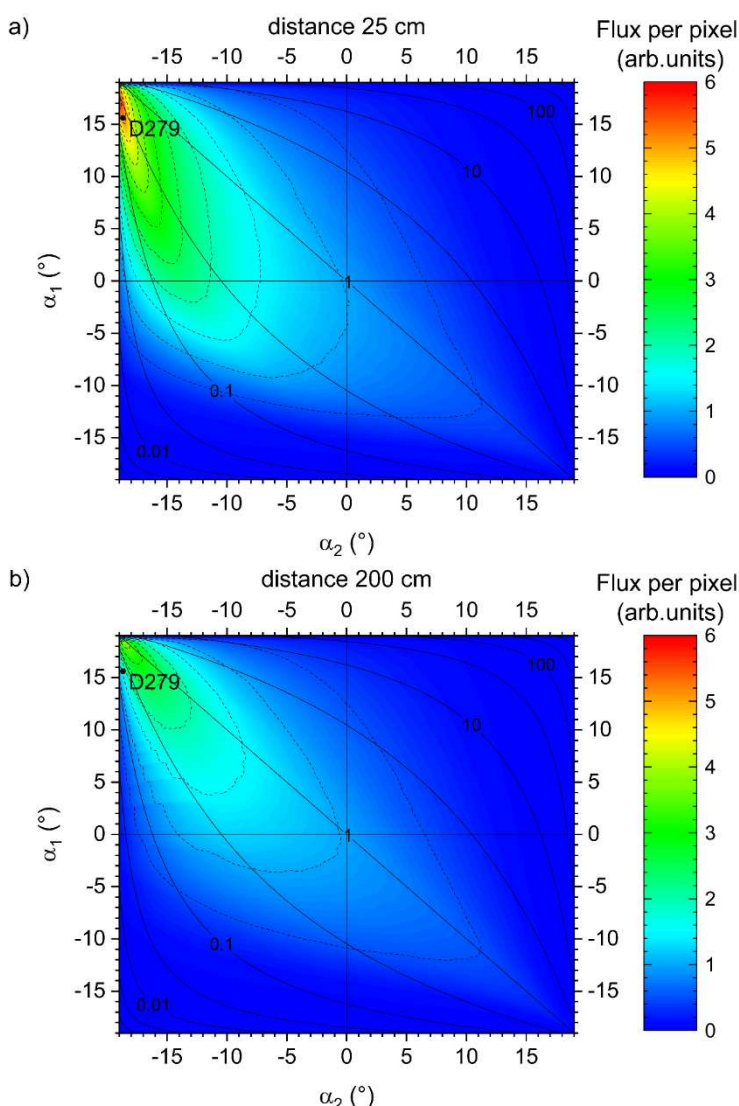
Obr. 2.3: Distribúcia celkovej výstupnej divergencie za Ge (220) CCM pre vstupný lúč Ga $K\alpha$ žiarenia s divergenciou 0,5 mrad. Plné čiary predstavujú faktor rozšírenia lúča M . (Nádaždy *et al.*, 2019)

Asi najdôležitejším parametrom je hustota toku fotónov. Na rozdiel od predošlých parametrov je závislá na vzdialenosti od CCM. V kratšej vzdialenosti od monochromátoru

(Obr. 2.4a) má dlhé sploštené maximum pozdĺž ľavého horného okraja mapy. V nulovej vzdialenosti to je proste celková výstupná intenzita predelená M . S narastajúcou vzdialenosťou (Obr. 2.4b) sa hustota toku fotónov zriedi a maximum sa presunie k diagonále mapy, kde sa divergencia blíži k svojmu minimu.

Na základe týchto simulácií boli vybrané pre výrobu vybrané dva dizajny CCM. Prvý bol optimalizovaný pre maximálny tok fotónov vo vzdialenosti 25 cm od CCM, označovaný ako D279. Druhý bol optimalizovaný pre potlačenie $K\alpha_2$ žiarenia, označený D253. Oba mali rovnaké M .

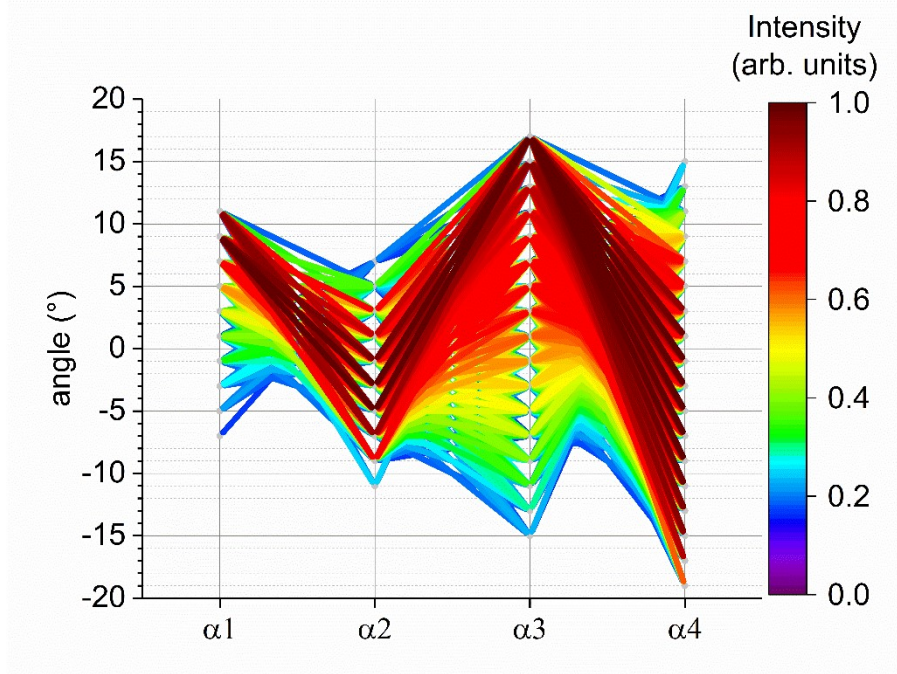
Podobné mapy boli vyprodukované aj pre Ge (111) CCM. Vo všeobecnosti sme pozorovali podobné trendy ako v prípade (220). Avšak absolútne hodnoty sa líšili, keďže Darwinova šírka Ge (111) je väčšia. Najvýraznejšie to ovplyvnilo potlačenie $K\alpha_2$ línie, ktoré bolo vo všeobecnosti o niekoľko rádov slabšie.



Obr. 2.4: Distribúcia hustoty toku fotónov za Ge (220) CCM pre vstupný lúč Ga $K\alpha$ žiarenia s divergenciou 0,5 mrad. Hustota toku fotónov bola určená ako intenzita na 172 μm široký pixel detektoru vo vzdialenosti (a) 25 cm a (b) 200cm od CCM. Plné čiary predstavujú faktor rozšírenia lúča M . (Nádaždy *et al.*, 2019)

2.2 Kolimácia dvomi CCM

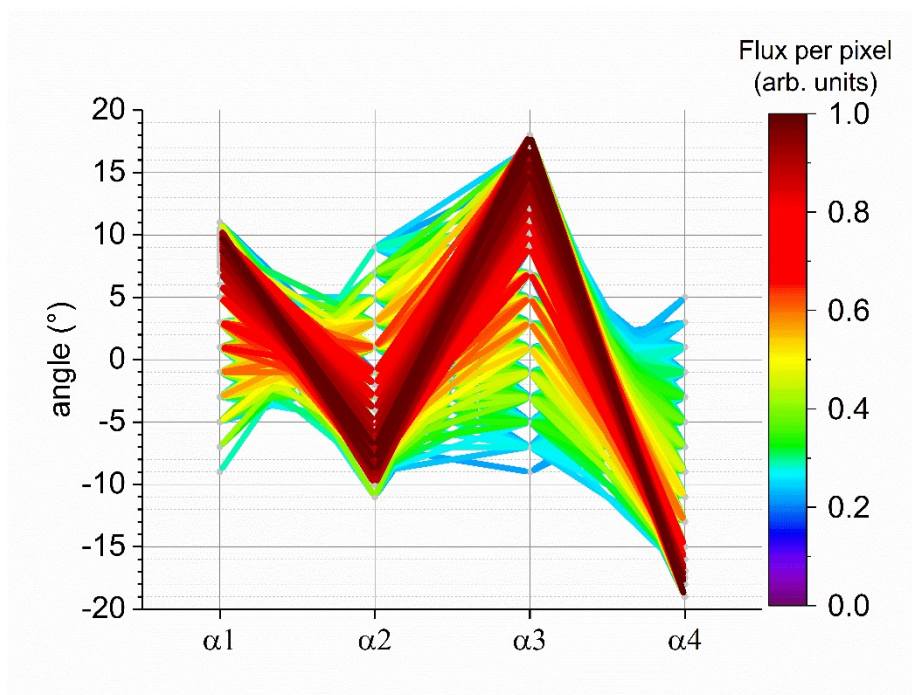
V prípade RTG optiky skladajúcej sa z dvoch CCM by mapovanie celého 4D priestoru jemným krokom zabralo neúmerne veľa času. Preto sme vykonali najskôr set simulácií s hrubým krokom 2° a potom sme v okolí najslubnejšieho dizajnu zmapovali s krokom $0,1^\circ$. Na základe meraní s jedným CCM sme si určili podmienku, že posledný uhol asymetrie $|\alpha_4| \leq 17^\circ$.



Obr. 2.5: Distribúcia normovanej celkovej výstupnej intenzity za Ge (111) a Ge (220) CCM v kvázi-disperznej geometrii pre vstupný lúč Ga $K\alpha$ žiarenia s divergenciou 0,5 mrad.

Distribúcia celkovej výstupnej intenzity za Ge (220) CCM je zobrazená v Obr. 2.5. Prezentovaných je 5000 CCM zostáv s najvyššou intenzitou s pomedzi setu simulácií s hrubým krokom. Maximum je distribuované podobne, ako v prípade samostatných CCM s veľmi asymetrickými prvými difrakciami ($\alpha_1 \rightarrow \theta_{111}$ a $\alpha_3 \rightarrow \theta_{220}$) a pomerne roziahnuté pozdĺž α_2 a α_4 .

Hlavným kritériom pri výbere vhodného dizajnu pre výrobu, bola maximálna hustota toku fotónov vo vzdialenosti 2,5 m za RTG optikou. Táto hodnota v sebe spája výstupnú intenzitu, výstupnú divergenciu a M celej monochromátorovej sústavy. Intenzita Ga $K\alpha_2$ žiarenia je v prípade dvojice CCM tak malá pre dizajny v maxime, že jej potlačanie nehralo pri výbere rolu. Distribúcia normovanej hustoty toku fotónov vo vzdialenosti 2,5 m za monochromátormi je zobrazená na Obr. 2.6. zobrazených je 5000 CCM zostáv s najväčšou hustotou toku fotónov vrátane setu simulácií so zjemneným krokom mapovania.



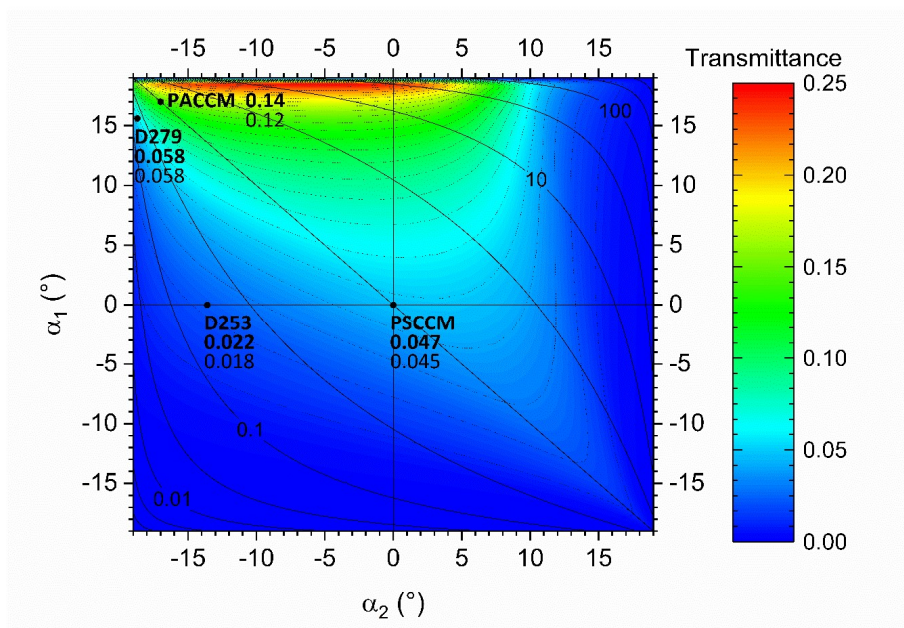
Obr. 2.6: Distribúcia normovanej hustoty toku fotónov 2,5 m za Ge (111) a Ge (220) CCM v kvázi-disperznej geometrii pre vstupný lúč Ga $K\alpha$ žiarenia s divergenciou 0,5 mrad.

3 Experimentálne testovanie CCM dizajnov

Ako bolo už spomínané boli vyrobené 4 CCM na základe našich simulácií. D279 je Ge (220) CCM optimalizovaný na maximálnu hustotu toku fotónov vo vzdialenosti 25 cm za CCM ($\alpha_1=15.6^\circ$, $\alpha_2=-18.7^\circ$). D253 je (220) CCM optimalizovaný na potlačenie Ga $K\alpha_2$ žiarenia ($\alpha_1=0^\circ$, $\alpha_2=-13.6^\circ$). 111_220 CCM je dvojica Ge (111) a Ge (220) CCM optimalizovaných na maximálnu hustotu toku fotónov vo vzdialenosti 2,5 m za optikou ($\alpha_1=10.1^\circ$, $\alpha_2=-8.8^\circ$, $\alpha_3=14.2^\circ$ and $\alpha_4=-17^\circ$). Testy prebiehali aj s paralelnými symetrickými ($0^\circ, 0^\circ$) (PSCCM) a paralelnými asymetrickými ($17^\circ, -17^\circ$) (PACCM) CCM oba usporiadane v disperznej geometrii.

Testovanie prebiehalo na komerčnej RTG zostave s úpravami na mieru, určenej na meranie SAXS (Nanostar, Bruker AXS). Ga mikrofokálny zdroj na princípe liquid-metal-jet (Excillum) je vybavený paralelnou Montelovou optikou (Incoatec) a poskytuje približne 1 mm lúč $K\alpha$ žiarenia s intenzitou zhruba 2×10^9 fotónov za sekundu a divergenciou 0,5 mrad. Za optikou sa nachádzali ešte dve 300 μm bez-rozptyľové dierky (Scatexs, Incoatec) vo vzájomne vzdialenosti 50 cm. Ich účelom bolo priestorovo obmedziť lúč, aby sme mali istotu, že všetky testované CCM pojmu celý primárny lúč. Divergenciu zdroja neovplyvňovali, keďže nimi definovaná divergencia je 0,7 mrad. Pohyb CCM zabezpečovali hexapody (Physik Instrumente). Rozptýlené žiarenie bolo zaznamenávané 2D detktorom Pilatus 300K (Dectris, rozmer pixelu: 172 μm).

Porovnanie nameranej a vypočítanej transmitancie jednotlivých CCM sú v rozumnej zhode (Obr. 3.1), najmä ak vezmeme do úvahy prípadné nedokonalosti reálnych CCM. Naorientovanie dvojice CCM bolo podstatne náročnejšie. Neboli sme schopný dosiahnuť podobnú zhodu experimentálnej a teoretickej transmitancie ako v prípade jednotlivých CCM (Tabuľka 3.1). Možným vysvetlením je väčšia citlivosť voči orientácii druhého CCM spojená s nedokonalosťami vzniknutými pri výrobe. Tomu nasvedčuje dobrá zhoda medzi experimentom a teóriou v prípade symetrického Bartelsa, keďže v tomto prípade lúč difraguje na pomerne malých plochách a navyše čiste geometricky sme mali možnosť posuvom preskenovať povrch CCM a nájsť najideálnejšiu pozíciu. Na druhej strane v prípade PACCM je lúč difragovaný z pomerne veľkej plochy a navyše z geometrického hľadiska sme boli najviac obmedzený veľkosťou konkrétnych CCM pri ich orientovaní.



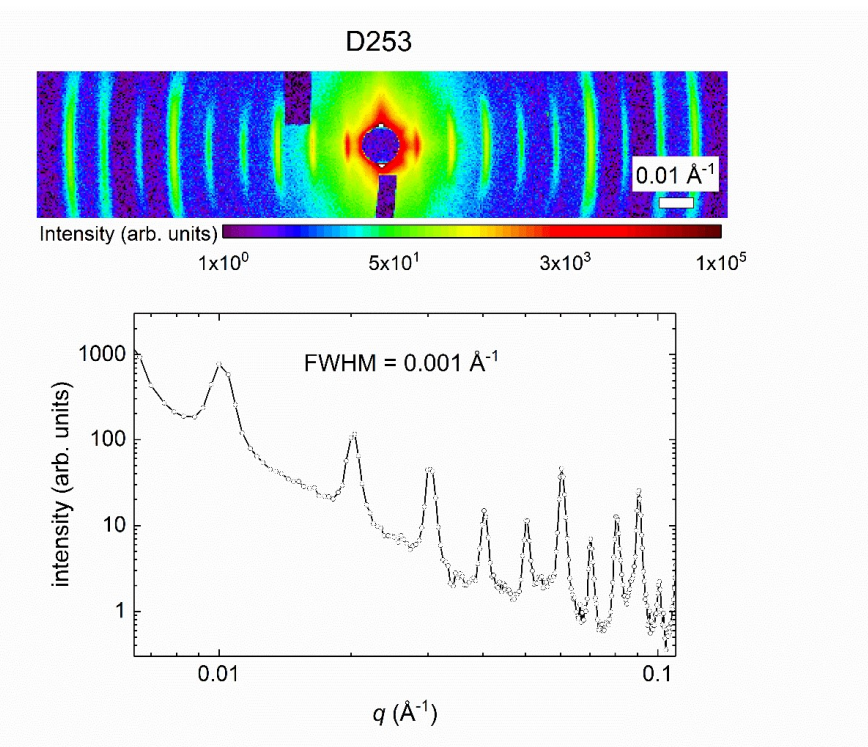
Obr. 3.1: Distribúcia celkovej transmittancie Ge (220) CCM pre vstupný lúč Ga $K\alpha$ žiarenia s divergenciou 0,5 mrad. Zmerané a teoretické hodnoty sú vyznačené na presnej pozícii príslušného CCM. Plné čiary predstavujú faktor rozšírenia lúča M . (Nádaždy *et al.*, 2019)

Tabuľka 3.1: Porovnanie zmeranej a teoretickej transmittancie testovaných RTG optík pozostávajúcich z dvoch CCM.

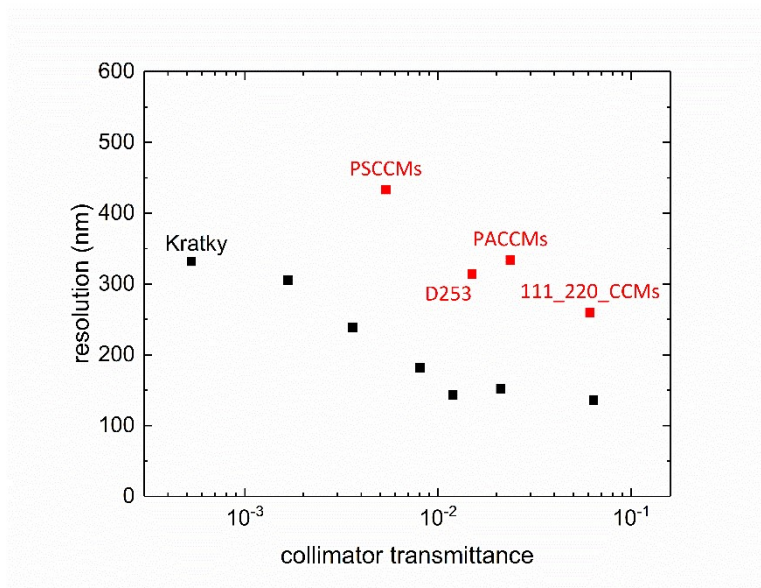
	Measured transmittance	error	Theoretical transmittance
111_220_CCM	0.061	0.00018	0.089
PACCM	0.024	0.00015	0.043
PSCCM	0.005	0.00005	0.006

3.1 SAXS merania

Pre SAXS merania sme použili ako vzorku kolagén v šľachách z chvostu potkana, ktoré boli natiahnuté kolmo na steny CCM. 2D detektor bol umiestnený 195 cm za vzorkou. Na SAXS zázname meraného pomocou D279 je sme pozorovali silný difúzny rozptyl z povrchu CCM, kvôli ktorému neboli schopný fitovať profil prvého maxima a určiť teoretické rozlíšenie. Preto sme sa neskôr rozhodli obmedziť výstupný uhol $|\alpha_4| \leq 17^\circ$ pri výbere dizajnu 111_220 CCM. Ostatné merania SAXS dopadli lepšie. Ako príklad uvádzame meranie pomocou D253 (Obr. 3.2). Zo šírky prvého maxima sme mohli určiť rozlíšenie daného kolimátora. Porovnanie nameraných rozlíšení s testovanými CCM kolimačnými sústavami a Kratkeho kolimátorom je v grafe Obr. 3.3. Všetky testované kryštálové RTG optiky dosahujú podstatne lepšie rozlíšenie pri porovnateľnej transmittancii oproti Kratkeho kolimátoru.



Obr. 3.2: SAXS záznam kolagénu z potkanieho chvosta a jeho profil nameraný pomocou D253. FWHM prvého maxima je $0,001 \text{ \AA}^{-1}$. (Nádaždy *et al.*, 2019)



Obr. 3.3: Rozlíšenie v SAXS dosiahnuté jednotlivými CCM kolimačnými sústavami s Kratkeho kolimátorom pri rôznych náklonoch ako funkcia transmittancie. (Nádaždy *et al.*, 2019)

3.2 HRXRD

Za účelom testovania 111_220 CCM a jeho porovnania s PACCM a PSCCM sme prestavali našu experimentálnu zostavu na vysoko-rozlišovací difraktometer. Vzorka bola umiestnená na motorizovanom goniometri (Newport) a signál bol zberaný čiarovým detektorom (Mythen,

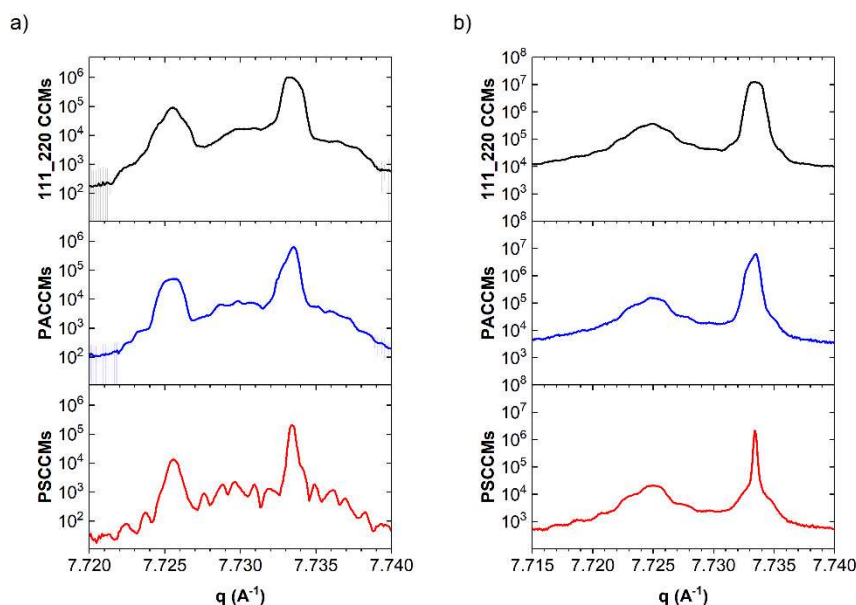
Dectris) umiestneným na manuálne nastaviteľnej konzole. Z polohy goniometru a fitom záznamu z detektora sme boli schopný zaznamenať difrakčné spektrum.

Najskôr sme ako vzorku použili Si (111). Darwinova šírka Si (111) je výrazne menšia než Darwinova šírka Ge (220). To nám umožnilo určiť divergenciu kolimovaného lúča. Dosiahli sme dobrú zhodu medzi experimentom a simuláciami (Tabuľka 3.2).

Ďalej sme porovnávali θ - 2θ skeny dvoch vzoriek epitaxne narastených tenkých filmov na substráte GaAs, zapožičaných od našich kolegov z Elektrotechnického ústavu SAV (Ing. Ján Kuzmík, DrSc., oddelenie III-V polovodičov). Prvá bola [AlAs(500)/GaAs(50)/InGaAs(10)/AlGaAs(34)/GaAs(5) nm] (Obr. 3.4a). Na rozlíšenie hrúbkových oscilácií je potrebné v tomto prípade použiť PSCCM. Druhý film bol 300 nm In_xGa_(x-1)P (x=50.7%) (Obr. 3.4b). V tomto prípade je možné rozlíšiť hrúbkové oscilácie so všetkými kolimačnými zostavami. Výhodou 111_220 CCM je predovšetkým intenzita, ktorá je vyššia než s PACCM.

Tabuľka 3.2: Porovnanie nameranej a nasimulovanej divergencie výstupného lúča za testovanými kolimátormi skladajúcimi sa z dvoch CCM.

	Measured divergence (μrad)	Theoretical divergence (μrad)
111_220_CCMs	153.8	179.3
PACCMs	97	92.5
PSCCMs	37.4	23.4



Obr. 3.4: HRXRD spektrá eptaxných vrstiev [AlAs(500)/GaAs(50)/InGaAs(10)/AlGaAs(34)/GaAs(5) nm] (a) a In_xGa_(x-1)P (x=50.7%) (b) na substráte GaAs

4 Záver

Cieľom tejto práce bolo vyvinúť kryštalovú RTG optiku optimalizovanú pre laboratórne RTG zdroje. Toto sme dosiahli vďaka rozsiahlemu mapovaniu vlastností výstupných lúčov z germániových monochromátorov (111) a (220), či ich kombinácie v závislosti na uhloch asymetrie. To nám umožnilo vybrať najvhodnejšie dizajny CCM pre našu laboratórnu RTG zostavu. Testy na vyrobených CCM potvrdili spoľahlivosť numerických simulácií ohľadom intenzity a divergencie kolimovaného lúča. Zároveň sa však ukázali aj technické limitácie prameniace z nedokonalosti súčasnej technológie výroby, ktoré neumožňujú využívať plný potenciál asymetrických difrakcií.

V porovnaní s konkurenčným Kratkeho kolimátorom sa ukázala výhoda monochromátorov pri dosiahnutí výrazne lepšieho rozlíšenia pri zachovaní porovnateľnej intenzity kolimovaného lúča.

Dizajn skladajúci sa z Ge (111) a Ge (220) CCM v kvázi-disperznej geometrii sa ukázal ako použiteľná alternatíva k asymetrickému Bartelsovi, keďže ponúka len o 25% horšie rozlíšenie pri viac než dvojnásobnej intenzite kolimovaného lúča.

Ďalším prínosom tejto práce je, že sme vyvinuli algoritmus založený na numerických simuláciách, ktorým je možné vybrať optimalizovaný dizajn kryštalovej RTG optiky pre rôzne experimentálne podmienky.

5 Autorove publikácie

- Huang, Fei, Peter Siffalovic, Bo Li, Shixu Yang, Linxing Zhang, **Peter Nadazdy**, Guozhong Cao, and Jianjun Tian. 2020. “Controlled Crystallinity and Morphologies of 2D Ruddlesden-Popper Perovskite Films Grown without Anti-Solvent for Solar Cells.” *Chemical Engineering Journal* 394 (August). Elsevier B.V. doi:10.1016/j.cej.2020.124959.
- Bodik, Michal, Ondrej Maxian, Jakub Hagara, **Peter Nadazdy**, Matej Jergel, Eva Majkova, and Peter Siffalovic. 2020. “Langmuir–Scheaffer Technique as a Method for Controlled Alignment of 1D Materials.” *Langmuir*, April. American Chemical Society (ACS). doi:10.1021/acs.langmuir.0c00045.
- Hagara, Jakub, Nada Mrkyvkova, **Peter Nádaždy**, Martin Hodas, Michal Bodík, Matej Jergel, Eva Majková, et al. 2020. “Reorientation of π -Conjugated Molecules on Few-Layer MoS₂ Films.” *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (5). Royal Society of Chemistry: 3097–3104. doi:10.1039/c9cp05728e.
- Urbánek, Pavel, Ivo Kuřitka, Jakub Ševčík, Jana Toušková, Jiří Toušek, Vojtěch Nádaždy, **Peter Nádaždy**, et al. 2019. “An Experimental and Theoretical Study of the Structural Ordering of the PTB7 Polymer at a Mesoscopic Scale.” *Polymer* 169 (April). Elsevier Ltd: 243–54. doi:10.1016/j.polymer.2019.02.048.
- Mrkyvkova, N., M. Hodas, J. Hagara, **P. Nadazdy**, Y. Halahovets, M. Bodik, K. Tokar, et al. 2019. “Diindenoperylene Thin-Film Structure on MoS₂ Monolayer.” *Applied Physics Letters* 114 (25). American Institute of Physics Inc. doi:10.1063/1.5100282.
- Subair, Riyas, Diego Di Girolamo, Michal Bodik, Vojtech Nadazdy, Bo Li, **Peter Nadazdy**, Zoran Markovic, et al. 2019. “Effect of the Doping of PC61BM Electron Transport Layer with Carbon Nanodots on the Performance of Inverted Planar MAPbI₃ Perovskite Solar Cells.” *Solar Energy* 189 (September). Elsevier Ltd: 426–34. doi:10.1016/j.solener.2019.07.088.
- **Nádaždy, Peter**, Jakub Hagara, Matej Jergel, Eva Majková, Petr Mikulík, Zdenko Zápražný, Dušan Korytár, and Peter Šiffalovič. 2019. “Exploiting the Potential of Beam-Compressing Channel-Cut Monochromators for Laboratory High-Resolution Small-Angle X-Ray Scattering Experiments.” *Journal of Applied Crystallography* 52 (3). Wiley-Blackwell: 498–506. doi:10.1107/S1600576719003674.
- Benkovičová, Monika, Ana Hološ, **Peter Nádaždy**, Yuriy Halahovets, Mário Kotlár, Jozef Kollár, Peter Šiffalovič, et al. 2019. “Tailoring the Interparticle Distance in Langmuir Nanoparticle Films.” *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (18). Royal Society of Chemistry: 9553–63. doi:10.1039/c9cp02064k.
- Jergel, Matej, Yuriy Halahovets, Igor Mat'ko, Dušan Korytár, Zdenko Zápražný, Jakub Hagara, **Peter Nádaždy**, Peter Šiffalovič, Jozef Kečkéš, and Eva Majková. 2018. “Finishing of Ge Nanomachined Surfaces for X-Ray Crystal Optics.” *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 96 (9–12). Springer London: 3603–17. doi:10.1007/s00170-018-1853-9.
- Bodik, Michal, Peter Siffalovic, **Peter Nadazdy**, Monika Benkovicova, Zoran Markovic, Juraj Chlpik, Julius Cirak, et al. 2018. “On the Formation of Hydrophobic Carbon Quantum Dots Langmuir Films and Their Transfer onto Solid Substrates.” *Diamond and Related Materials* 83 (March). Elsevier Ltd: 170–76. doi:10.1016/j.diamond.2018.02.011.
- Hodas, Martin, Peter Siffalovic, **Peter Nádaždy**, Nad’A Mrkyvková, Michal Bodík, Yuriy Halahovets, Giuliano Duva, et al. 2018. “Real-Time Monitoring of Growth and Orientational Alignment of Pentacene on Epitaxial Graphene for Organic Electronics.” *ACS Applied Nano Materials* 1 (6). American Chemical Society: 2819–26. doi:10.1021/acsanm.8b00473.
- Nádaždy, Vojtech, Katarína Gmucová, **Peter Nádaždy**, Peter Siffalovic, Karol Vegso, Matej Jergel, František Schauer, and Eva Majkova. 2018. “Thickness Effect on Structural Defect-Related Density of States and Crystallinity in P3HT Thin Films on ITO Substrates.” *Journal of Physical Chemistry C* 122 (11). American Chemical Society: 5881–87. doi:10.1021/acs.jpcc.7b11651.
- Mišicák, Róbert, Miroslav Novota, Martin Weis, Marek Cigáň, Peter Šiffalovič, **Peter Nádaždy**, Jozef Kožíšek, Júlia Kožíšková, Milan Pavúk, and Martin Putala. 2017. “Effect of Alkyl Side Chains on Properties and Organic Transistor Performance of 2,6-Bis(2,2'-Bithiophen-5-Yl)Naphthalene.” *Synthetic Metals* 233 (November). Elsevier Ltd: 1–14. doi:10.1016/j.synthmet.2017.08.010.
- Vegso, Karol, Peter Siffalovic, Matej Jergel, **Peter Nadazdy**, Vojtech Nadazdy, and Eva Majkova. 2017. “Kinetics of Polymer-Fullerene Phase Separation during Solvent Annealing Studied by Table-Top X-Ray Scattering.” *ACS Applied Materials and Interfaces* 9 (9). American Chemical Society: 8241–47. doi:10.1021/acsami.6b15167.

6 Referencie

- Als-Nielsen, J. & McMorrow, D. (2011). *Elements of Modern X-ray Physics: Second Edition*. Wiley
- Bartels, W. J. (1982). *Journal of Vacuum Science and Technology B*. **1**, 338
- Beaumont, J. H. & Hart, M. (1974). *J. Phys. E*. **7**, 823-829.
- Bonse, U. & Hart, M. (1965). *Appl. Phys. Lett.* **7**, 238–240.
- Bonse, U. & Hart, M. (1966). *Zeitschrift Für Phys.* **189**, 151–162.
- DuMond, J. W. M. (1937). *Phys. Rev.* **52(8)**,872-883.
- Glatter, O. & Kratky, O. (1982). *Small angle x-ray scattering*. Academic Press.
- Guinier, A. & Fournet, G. (1955). *J. Polym. Sci.* **1**, 268.
- Jergel, M., Šiffalovič, P., Végső, K., Majková, E., Korytár, D., Zápražný, Z., Perlich, J., Ziberi, B., Cornejo, M. & Vagovic, P. (2013). *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 1544–1550.
- Korytár, D., Vagovič, P., Végső, K., Šiffalovič, P., Dobročka, E., Jark, W., Áč, V., Zápražný, Z., Ferrari, C., Cecilia, A., Hamann, E., Mikulík, P., Baumbach, T., Fiederle, M. & Jergel, M. (2013). *J. Appl. Crystallogr.* **46**, 945–952.
- Kratky, O. (1954). *Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* **58**, 49–53.
- Kratky, O. (1958). *Zeitschrift Für Elektrochemie, Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* **62**, 66–73.
- Levine, J. R., Cohen, J. B., Chung, Y. W. & Georgopoulos, P. (1989). *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 528-532.
- Li, Y., Beck, R., Huang, T., Choi, M. C. & Divinagracia, M. (2008). *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 1134–1139.
- Mikulík, P. & Kubena, A. (2010). *SKL*. Masaryk University, Brno, Czech Republic
- Nádaždy, P., Hagara, J., Jergel, M., Majková, E., Mikulík, P., Zápražný, Z., Korytár, D. & Šiffalovič, P. (2019). *J. Appl. Crystallogr.* **52**,498-506.
- Naudon, A. & Thiaudiere, D. (1997). *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 822-827.
- Renaud, G., Lazzari, R. & Leroy, F. (2009). *Surf. Sci. Rep.* **64**, 255–380.
- Schnablegger, H. & Singh, Y. (2013). *The SAXS guide: getting acquainted with the principles*.Ant. Paar. 124.