

## VYUŽITÍ SPEKTROSKOPIE EXAFS PŘI STUDIU STRUKTURY SKLA

RUDOLF RYCHLÝ

*Státní výzkumný ústav sklářský, 501 92 Hradec Králové*

### ÚVOD

Zkratka EXAFS, složená z počátečních písmen anglického názvu Extended X-ray Absorption Fine Structure („vzdálená jemná struktura absorpční hrany“), označuje metodu spektroskopie studující jemné struktury rentgenových absorpčních spekter, rozkládajících se až do vzdálenosti stovek elektronvoltů od absorpční hrany směrem ke kratším vlnovým délkám [1]. Podstatou metody EXAFS je rozptyl elektronu vytrženého z vnitřní hladiny na nejbližších sousedních atomech [2, 3]. Vzhledem k tomu, že různé prvky mají rozdílné vazebné energie elektronů, je možné excitovat účinným zdrojem rtg. záření každý prvek a výběrem absorpční hrany volit příslušný prvek ve směsi, pro který můžeme určit informaci o koordinaci (počet a druh sousedních atomů, vazebné vzdálenosti, případně stupeň nepořádku). Účinným zdrojem pro excitaci vnitřních hladin elektronů v atomu je rentgenová složka synchrotronového záření, které má intenzivní a široké spektrum záření téměř lineárně polarizované v rovině dráhy elektronů [4]. Synchrotronové záření vzniká při průletu elektronů nebo pozitronů magnetickým polem v synchrotronu nebo akumulacním prstenci, kdy dochází k zakřivení jejich dráhy [5]. Vzhledem k malé penetrační schopnosti rtg. záření při nízkých energiích je pomocí metody EXAFS obtížné studovat materiály s nízkým protonovým číslem. Pro takový případ se osvědčuje metoda EXELFS („Extended X-ray Edge Energy Loss Fine Structure“), založená na spektroskopii elektronových ztrát, tedy elektronová analogie EXAFS [6, 7]. Dalším zdrojem intenzivního rentgenového záření pro EXAFS je plazma vznikající koncentrací svazků výkonových laserů na planární terčíky [8].

Kombinace EXAFS a emise Augerových elektronů bylo využito při studiu koordinačního stavu a vazebných vzdáleností absorbovaných povrchových atomů na povrchu krystalu [9]. Struktura EXAFS je definována jako normalizovaná část absorpčního koeficientu, vyjádřeného jako funkce vlnového vektoru vytrženého fotoelektronu [2, 10, 11]. První teorie, tzv. uspořádání na krátkou vzdálenost, vysvětlovala EXAFS modulací konečné vlnové funkce fotoelektronu způsobené zpětným rozptylem od sousedních atomů [12]. Tato teorie potom byla rozpracována i na molekuly po zahrnutí fázového posunu ve vlnové funkci fotoelektronu, způsobeného jak potenciály excitovaného atomu, tak zpětně rozptýlených atomů [13]. Teprve na základě novějšího zpracování [14] je možné použít EXAFS spektra k přímému určení strukturálních parametrů. Určení koordinačního stavu můžeme provádět porovnáním s vypočítanými hodnotami pro fázové posuny a amplitudy zpětného rozptylu nebo pomocí Fourierovy transformace a srovnání s empirickými standardními materiály známé struktury, podobné zkoumanému vzorku. Hodnoty koordinačního čísla a stupně neuspořádanosti vzorku a standardu lze získat inverzní Fourierovou transformací přes první sousední pík vzorku a standardu [15]. K určení malých změn meziatomových vzdáleností, například mezi amorfní a krystalickou formou téže látky [16], je používána modifikovaná metoda zpracování EXAFS spekter, kombinující Fourierovu transformaci experimentální EXAFS funkce

a zpětnou transformaci výsledné reálné části spektra porovnáním s vypočteným spektrem při použití řady předpokládaných strukturálních parametrů až do získání nejlepší shody.

## MĚŘENÍ A ANALÝZA EXAFS SPEKTRA

Při EXAFS analýze amorfních látek je nejrozšířenější transmisní měření [17], kdy intenzita svazku monochromatizovaného rtg. záření je měřena před průchodem vzorkem a po něm. Absorbance, tj. logaritmus poměru intenzity dopadajícího a procházejícího záření, je úměrná účinnému absorpčnímu průřezu vzorku. Vzorek skla pro transmisní měření je obvykle zpracován v kulovém mlýně a potom po rozmíchání s organickým lepidlem odléván ve formě tenké fólie o určité tloušťce. Pokud by byla odlitá fólie příliš tlustá, pak bychom v důsledku vysoké absorpce nedosáhli žádné transmitované intenzity. V případě příliš tenkého vzorku nemáme ve vzorku dostatečný počet atomů k získání silného absorpčního záznamu. Pro EXAFS měření K — hrany zirkonia ve skle obsahujícím 10% hmot. Zr se uvádí vzorek o tloušťce 0,30 mm [18]. Lehčí prvky, jejichž hrany K leží v oblasti měkkého rtg. záření, absorbují silně a jejich vzorky musí být extrémně tenké. Pro měření hran K bóru a kyslíku je uváděna pro dosažení 37% transmise požadovaná tloušťka vrstvy vzorku kolem 500 nm [19], což je obtížné získat odléváním pasty; proto se zkouší vyfouknutí skla do tenkého filmu. Potom je ale obtížné zajistit, aby byl vzorek homogenní v průřezu podél stopy svazku záření. Při měření hran K křemíku a sodíku na foukaných filmech skla se sice určitých výsledků dosáhlo [18], ale obecně je kyslík a bór prakticky pro transmisní metodu EXAFS nedosažitelný a sodík, křemík a hliník jen velmi obtížně. Transmisní metodou se hlavně měří absorpční hrany těžších atomů modifikátorů ve skle. Pro EXAFS měření v oblasti měkkého rtg. záření (pod 1,5 keV) bylo navrženo měření intenzity zrcadlově odražených rtg. paprsků, kdy je možné měřit strukturu na hranách K kyslíku a křemíku [18]. Odražené intenzity jsou citlivé na povrch a můžeme je využít k měření EXAFS z tenkých povrchových vrstev (vliv drsnosti povrchu se projevuje exponenciálním útlumem signálu s rostoucí energií). Vzorky skla s vyhlazeným a vyleštěným povrchem mají délku několika centimetrů. Bylo prokázáno, že oscilace v odrazivosti odpovídají přesně oscilacím při absorpci a zahrnují tedy stejnou strukturální informaci. Měření na krystalech NaCl prokázalo, že struktura v odrazivosti na hraně K sodíku vykazuje oblast, která je úhlově nezávislá, ale má amplitudu, která závisí na úhlu dopadu rtg. záření [20]. Při analýze experimentálního EXAFS spektra se nejprve odstraní vyhlazené pozadí pro oblast pod i nad hranou, což umožní odečíst jak vyhlazený absorpční koeficient sledované hrany, tak okrajů pozadí od hran nižší energie. Vyšetřování tvaru EXAFS funkce ukazuje, že Fourierova transformace této funkce by měla mít maximum při hodnotách daných hodnotami radiálních vzdáleností od emitujícího atomu. Pozice piků v transformaci jsou obvykle odečítány jako poloměry slupek [21]. Zajímavá je také teplotní závislost EXAFS spektra [22], zvláště vliv teploty na rozložení vazebných vzdáleností nejbližších sousedních atomů [23].

## STRUKTURA SKEL

Jedním z prvních oxidů studovaných metodou EXAFS byl amorfní  $\text{GeO}_2$ , protože absorpční hrana K germania je pro EXAFS měření snadno dosažitelná [24]. Amorfní  $\text{GeO}_2$  je strukturálně podobný krystalické hexagonální formě, s převažujícím koordi-

načnícím číslem 4 pro germanium. Byla sledována také teplotní závislost struktury  $\text{GeO}_2$ , získaná hodnota vazebné vzdálenosti 0,174 nm pro  $\text{Ge}-\text{O}$  ve skle je o 0,01 nm kratší než v krystalickém vzorku [25]. Při měření soustavy skel  $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  v EXAFS absorpčním modu bylo zjištěno, že převládá titan v koordinaci 4, s průměrnou vazebnou vzdáleností  $\text{Ti}-\text{O}$  v hodnotě  $0,182 \pm 0,002$  nm, s malým podílem iontů  $\text{Ti}^{4+}$  v koordinaci 6 (zvyšujícím se s rostoucím podílem  $\text{Ti}$  ve skle) a s delšími vazebnými vzdálenostmi  $\text{Ti}-\text{O}$  [26]. Měření se provádělo v okolí absorpční hrany K titanu (4,966 keV) s rozlišením 0,25 eV. Výsledkem bylo zjištění, že titan hraje ve skle spíše roli síťovotvůrce. Při dalším EXAFS měření skel [27] byly tenké vrstvy připraveny plamenovou hydrolyzou směsi par  $\text{SiCl}_4$  a  $\text{TiCl}_4$ . Při koncentracích pod 0,05 % hmot.  $\text{TiO}_2$  je titan ve skle v oktaedrické koordinaci rutilového typu. S rostoucím obsahem titanu ve skle převládá koordinace 4. Podíl šestičetné koordinace pak zřetelně vzrůstá při obsahu 9 % hmot.  $\text{TiO}_2$  ve skle. Bylo popsáno také EXAFS spektrum na hraně K křemíku (1,83 keV) v křemenném skle a ve sklech soustavy  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  a  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  na vyfouknutých filmech skla o síle asi jeden mikrometr [28], ale i na tenkých vzorcích z prášku [29]. Byly konstatovány stejné vazebné vzdálenosti  $\text{Si}-\text{Si}$  (0,303 nm) a  $\text{Si}-\text{O}$  (0,159 nm) v amorfním i krystalickém alfa-křemenu. I když se úhel vazby  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  v obou případech shoduje, dochází ve skle k nahodilé deformaci vazebného úhlu následkem slabší  $\text{Si}-\text{Si}$  vazby [30]. Měření hrany K sodíku při 1,07 keV u dvou křemičitých skel [30] ukazuje zřetelné EXAFS spektrum, což je experimentálním důkazem toho, že sodík a pravděpodobně i další modifikující prvky mají dobře definované uspořádání a hrají tedy významnou roli ve struktuře skla; neobsahují tedy pouze nahodile pozice nebo díry v síti  $\text{SiO}_2$  jak předpokládá klasická Zachariasenova teorie struktury skla. Z EXAFS měření spíše plyne, že křemičitá skla lze interpretovat jako protažené vrstvy nebo řetězce krystalické struktury, kde lokální koordinace atomů síťovorných a síť modifikujících prvků je potlačena, ale kde současně chybí strukturální uspořádání na větší vzdálenost, hlavně následkem nahodilé deformace vazebných úhlů [31]. Pomocí EXAFS bylo určeno uspořádání na krátkou vzdálenost kolem iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  v oxidových sklech [32] a koordinace a iontová povaha vazeb  $\text{Fe}-\text{O}$ , včetně informace o oxidačním stavu železa v přírodních a syntetických křemičitých sklech [33]. Z analýz EXAFS oscilací absorpční hrany K železa byly určeny vazebné vzdálenosti  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}$  (0,207 nm) a  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$  (0,191 nm). EXAFS měření u sedmi vzorků skel soustavy  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  sledovalo vliv přídavku 10 mol. %  $\text{ZrO}_2$  jako nukleačního činidla [34]. Nukleace byla zaregistrována při 780 °C a krystalizace při 900 °C byla doprovázena změnami ve vazbách nejbližších atomů kyslíku kolem iontu zirkonia. Z EXAFS studia vlivu přídavku  $\text{Li}_2\text{O}$  do germaničitých skel vyplynulo, že změny ve struktuře těchto skel lze interpretovat jako důsledek vstupu dalších atomů kyslíku do strukturální sítě a rozbití vazebných jednotek  $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ , doprovázené změnou v koordinaci některých atomů  $\text{Ge}$ , které přecházejí v koordinaci 6, ve které jsou nejpravděpodobněji obklopeny nemůstkovými atomy kyslíku [35]. Metodou EXAFS, využívající velké Braggovy krystaly, vakuovou techniku a citlivé detektory, bylo v oblasti měkkého záření sledováno lokální uspořádání v nejbližším okolí atomů modifikujících prvků v křemičitých sklech [36] a uspořádání v okolí atomů sodíku ve skle [37]. Za zmínku dále stojí využití metody měření výtěžku sekundárních iontů [37]; EXAFS měření na chalkogenidových sklech [38]; pokus o vyvrácení teorie kvazikrystalinity amorfního  $\text{GeO}_2$  [39]; měření nad absorpční hranou K germania ve skle  $\text{Na}_2\text{O}-4\text{GeO}_2$  [40]. Fyzikální ústav ČSAV v Praze, který například studoval metodou EXAFS systém  $\text{GeS}_x$  [41], využívá synchrotron v SSSR.

## ZÁVĚR

Po více než 50 letech od popisu spektra vzdálené jemné struktury absorpční hrany (EXAFS) dochází ke stále častějšímu využití strukturální informace EXAFS, hlavně v důsledku dostupnosti účinných zdrojů pro excitaci vnitřních hladin elektronů v atomu, ať už pomocí rentgenové složky synchrotronového záření nebo plazmatu, vznikajícího koncentrací svazku výkonových laserů na planární terčíky. V práci jsou shrnuty výsledky měření transmisí metodou a také koncepce reflexní metody EXAFS, využitelné i pro lehčí prvky v oblasti měkkého rtg. záření (pod 1,5 keV). Z přehledu aplikací EXAFS na skelné systémy je nejzajímavější tvrzení, že sodík a pravděpodobně i další modifikující prvky mají v křemičitých sklech dobře definované uspořádání a hrají tedy významnou roli ve struktuře skla, významnější, než jim přisuzovala klasická Zachariasenova teorie struktury skla.

## Literatura

- [1] Joyner R. W. (Ed.): *Extended X-ray Absorption Fine Structure*, Plenum Press, New York—London 1981.
- [2] Drahokoupil J., Šimůnek A.: Čs. čas. fyz. *A34*, 446 (1984).
- [3] Stern E. A.: *Contemp. Phys.* **19**, 289 (1978).
- [4] Sparks C. J., Jr.: Čs. čas. fyz. *A32*, 433 (1982).
- [5] Hrdý J. a kol.: Čs. čas. fyz. *A33*, 1 (1983).
- [6] Ritsko J. J. a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **32**, 671 (1974).
- [7] Csillag S. a kol. in B. K. Teo, D. C. Joy (Eds.) *EXAFS Spectroscopy*, str. 241, Plenum Press, New York, London 1981.
- [8] Malozzi P. J. a kol.: *Science* **206**, 353 (1979).
- [9] Citrin P. H. a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **41**, 309 (1978).
- [10] Lee P. A., Pendry J. B.: *Phys. Rev.* **B11**, 2795 (1975).
- [11] Hunter S. H. in B. K. Teo, D. C. Joy (Eds.) *EXAFS Spectroscopy*, str. 163, Plenum Press, New York, London 1981.
- [12] Kronig R. de: *Z. f. Phys.* **75**, 468 (1932).
- [13] Petersen H.: *Z. f. Phys.* **76**, 768 (1932).
- [14] Sayers D. E. a kol.: *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204 (1971).
- [15] Stern E. A. a kol.: *Phys. Rev.* **B11**, 4836 (1975).
- [16] Brown G. S. a kol.: *Solid State Commun.* **24**, 201 (1977).
- [17] Hayes T. M.: *J. Non-Cryst. Solids* **31**, 57 (1978).
- [18] Fox R., Gurman S. J.: *Phys. Chem. Glasses* **22**, 32 (1981).
- [19] Henke B. L.: *Adv. X-ray Anal.* **17**, 150 (1973).
- [20] Barchewitz R. a kol.: *J. Phys. C Solid State Phys.* **11**, 4439 (1978).
- [21] Gurman S. J., Pendry J. B.: *Solid State Commun.* **20**, 287 (1976).
- [22] Hanawalt J. D.: *Phys. Rev.* **37**, 715 (1931).
- [23] Crozier E. D. a kol.: *Can. J. Chem.* **55**, 1968 (1977).
- [24] Nelson W. F. a kol.: *Phys. Rev.* **127**, 2025 (1962).
- [25] Wong J., Lytle F. W.: *J. Non-Cryst. Solids* **37**, 273 (1980).
- [26] Sandstrom D. R. a kol.: *J. Non-Cryst. Solids* **41**, 201 (1980).
- [27] Greegor R. B. a kol.: *J. Non-Cryst. Solids* **55**, 27 (1983).
- [28] Greaves G. N. a kol.: *Proc. 1st EPC Condensed Matter Conference*, Antwerp 1980.
- [29] Fontaine A. a kol.: *J. Phys.* **F9**, 2143 (1979).
- [30] Greaves G. N. a kol.: *Nature* **293**, 611 (1981).
- [31] Gurman S. J.: *J. Mat. Sci.* **17**, 1541 (1982).
- [32] Calas G., Petiau J. in *Proc. 2nd Int. Conf. The Structure of Non-Crystalline Materials*, str. 18, Cambridge 1982.
- [33] Calas H. a kol.: *Rev. Phys. Appl.* **15**, 1161 (1980).
- [34] Taylor J. M., McMillan P. W. in *Proc. 2nd Int. Conf. The Structure of Non-Crystalline Materials*, str. 589, Cambridge 1982.
- [35] Cox A., McMillan P. W.: *J. Non-Cryst. Solids* **44**, 257 (1981).
- [36] Greaves G. N., Raoux D. in *Proc. 2nd Int. Con. The Structure of Non-Crystalline Materials*, str. 55, Cambridge 1982.

- [37] Stohr J. a kol.: Phys. Rev. B20, 664 (1979).  
[38] Sayers D. E. a kol. in M. H. Cohen, G. Lucovsky (Eds.) *Amorphous and Liquid Semiconductors*, str. 401, North-Holland, Amsterdam 1972.  
[39] Sayers D. E. a kol.: Phys. Rev. Lett. 35, 584 (1975).  
[40] Tada M. a kol.: Yogyo Kyokai Shi 90, 247 (1982).  
[41] Smotlacha O., Fendrych F.: 7. Čs. spektroskopická konference, České Budějovice 1984.

---

FRIEDRICH LIEBAU: STRUCTURAL CHEMISTRY OF SILICATES. STRUCTURE, BONDING AND CLASSIFICATION (Strukturální chemie silikátů. Struktura, vazby a klasifikace). 136 obr. 347 str.; Springer—Verlag, Berlin—Heidelberg—New York—Tokyo 1985. Cena 163 DM.

V literatuře dnes nalezneme řadu monografií o krystalové chemii jílových nerostů, živců či zeolitů, avšak monografie pojednávající o krystalové chemii silikátů souborně dosud neexistovala. Liebauova kniha vyplňuje tuto mezeru. Má charakter učebnice jak pojetím, tak i rozsahem. Vynikajícím způsobem vysvětluje vztahy mezi složením silikátů a jejich strukturou a demonstruje příčiny výjimečné variability těchto struktur.

Autor vychází z výkladu povahy vazeb v silikátech, vysvětluje princip krystalochemické klasifikace silikátových aniontů, zásady jejich nomenklatury a také formulace strukturálních vzorců. V samostatné stati vysvětluje pak otázky vlivu ne-tetraedrických kationtů na povahu silikátových aniontů a na těchto základech ukazuje jednoznačný, přehledný způsob klasifikace, který srovnává se způsoby navrženými jinými autory. Využívá originálních schematických znázornění struktur i jejich geneze a také obrazů lokální struktury silikátů, které přinesla elektronová mikroskopie s vysokou rozlišovací schopností (HREM). Oboje přispívá k názornosti výkladu.

Kniha je vynikající učebnicí pro mineralogy, chemiky, fyziky i technology a pro každého, kdo se chce seznámit se současným stavem poznání v této vědní oblasti.

V. Šatava

PHASE SEPARATION IN GLASS (Separace fází ve skle), Redakce: O. V. Mazurin, E. A. Poraj-Košic. Překlad z ruštiny Dr. D. Petrova, 369 str. včetně obr. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam 1984. Cena 210 Dfl.

Před více než dvaceti lety, díky rastrovací elektronové mikroskopii, byla objevena separace kapalných fází, ke které dochází u mnoha typů skel. Otevřela se tak nová oblast jevů, jejichž studium přispělo k poznání struktury skel, sklotvornosti a přineslo i řadu prakticky využitelných poznatků. Dnes sice existuje o tomto jevu řada vynikajících přehledných referátů, jeho důležitost si však zaslouží rozsáhlejšího pojednání, které by shrnulo dosavadní teoretické a experimentální zkušenosti. Vytvořit takové dílo si položili za cíl O. V. Mazurin a E. A. Poraj-Košic, kteří se touto problematikou již více než dvacet let aktivně zabývají.

Kniha obsahuje devět kapitol, které výstižně shrnují celou problematiku a napsali ji vynikající odborníci.

1. Historický přehled (E. A. Poraj-Košic)
2. Teorie odmíšení (V. N. Filipovič)
3. Metody studia metastabilní fázové separace (N. S. Andrejev, E. A. Poraj-Košic a O. V. Mazurin)
4. Diagramy odmíšení v oxidových sklotvorných systémech (O. V. Mazurin, G. P. Roskova a E. A. Poraj-Košic)
5. Konody (O. V. Mazurin, G. P. Roskova)
6. Struktura skel po fázové separaci (O. V. Mazurin, E. A. Poraj-Košic)
7. Kinetika fázové separace (N. S. Andrejev, O. V. Mazurin)
8. Vlastnosti odmíšených skel (O. V. Mazurin a G. P. Roskova)
9. Praktické využití metastabilního odmíšení kapalina—kapalina (O. V. Mazurin a G. P. Roskova).

Fázová separace je jevem, který hraje významnou roli nejen v silikátových systémech, ale i v kovových taveninách a organických polymerech. Knihu proto přivítá široký okruh odborníků, kteří se touto problematikou zabývají.

V. Šatava