

RTG difrakční analýza

Charakterizace materiálů I
KFY / P224

Obsah

- Historie
- Rentgenové záření
- Difrakční experimenty
- Difrakce na krystalech
- Práškový difraktometr
- Možnosti analýzy

Historie

- **1895:** W.C. Röntgen – objev paprsků X (Nobelova cena 1901)
- **1914:** Max von Laue – objev difrakce rtg záření na krystalech
- **1915:** W.H. Bragg, W.L. Bragg – analýza krystalové struktury látek pomocí záření X
- **1917:** C.G. Barkla – objev charakteristického rtg. záření prvků
- **1924:** K.M.G. Siegbahn – výzkumy ve spektroskopii záření X
- **1962:** J.C. Kendrew, M.F. Perutz – struktura myoglobinu a hemoglobinu
- **1962:** J.D. Watson, F.H.C. Crick, M.F.H. Wilkins – struktura DNA
- **1964:** D. Crowfoot-Hodkinová – struktura penicilinu, cholesterolu a vitamínu B12
- **1984:** J. Hauptman – přímé metody řešení struktur

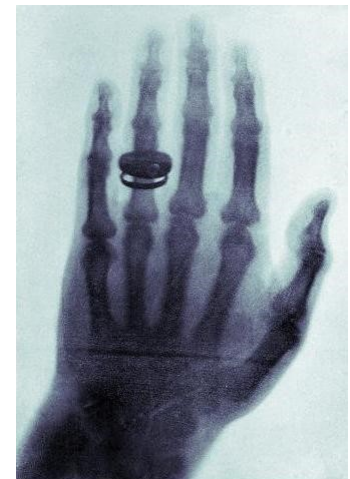
Za objevy spojené s difrakcí rentgenového záření bylo uděleno 10 Nobelových cen a další dvě ceny za objevy navazující

Historie

Základní charakteristiky paprsků X

Formulovány W.C. Röntgenem v roce 1896

- paprsky X jsou elektromagnetické vlny
- ve vakuu se šíří rychlostí světla
- vlnové délky leží mezi UV zářením a γ zářením (0,4 – 2,5 Å)
- index lomu je velmi blízký jedné
- není možné zrcadlení a usměrňování záření běžnými metodami



Rentgenové záření

Elektromagnetické, ionizující záření

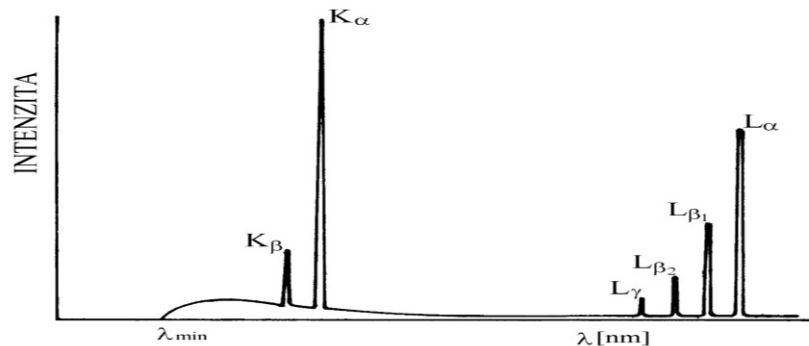
Zdroje: přírodní (hvězdy, jiné kosmické zdroje)
umělé (rentgenová lampa)

Brzdné záření: nekvantované, vzniká při zabrzdění
elektronů v blízkosti jader prvků anody

energie nezávisí na materiálu anody,
ale na rychlosti elektronů

Charakteristické záření: kvantované

závisí na materiálu anody



Rentgenové záření

Rentgenová lampa

katoda – žhavené kovové vlákno (W)

anoda – volená dle aplikací (Cu, Mo, Rh, Fe, Ag)

celý systém je evakuován a chlazen

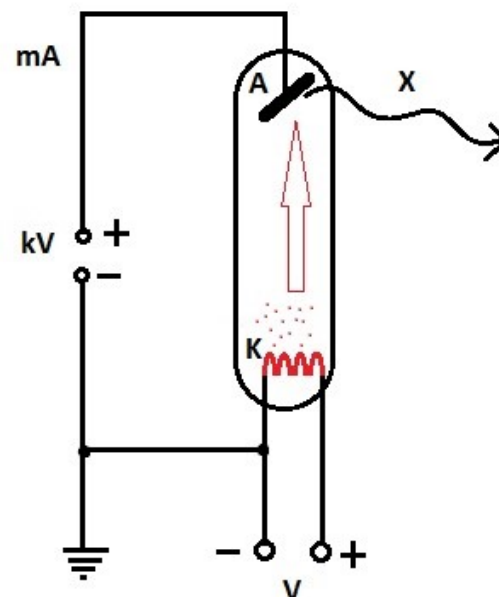
katoda produkuje elektrony – urychlení k anodě

vyzáření rentgenového záření

katodový proud – určuje intenzitu záření

anodové napětí – určuje tvrdost záření (pronikání, absorpce)

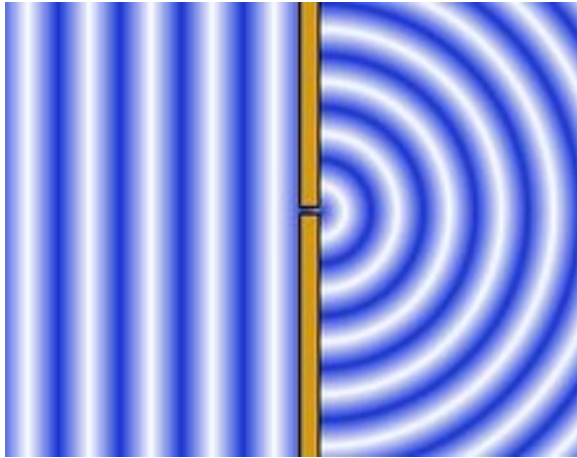
XRD 30-40kV, 30-40mA



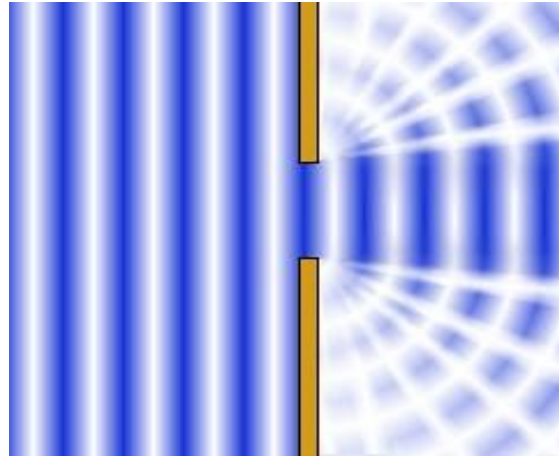
Rentgenovo záření tvrdé $\lambda < 1\text{\AA}$ (projde kůží, zachycuje se v kostech)

měkké..... $\lambda > 1\text{\AA}$ (pohlcuje se v kůži – způsobí popáleniny)

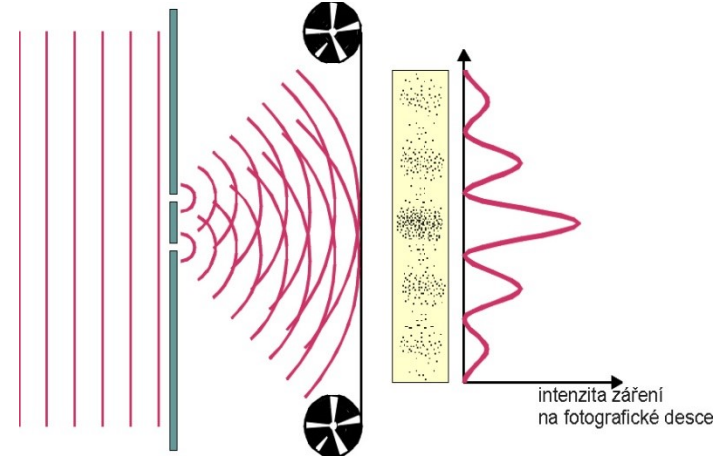
Difrakce



bodová štěrbina



štěrbina široká $\sim \lambda$

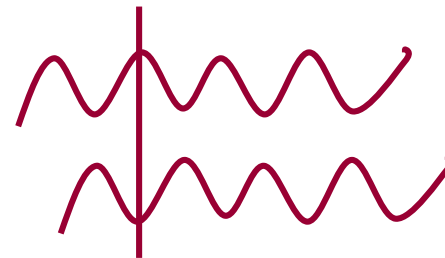
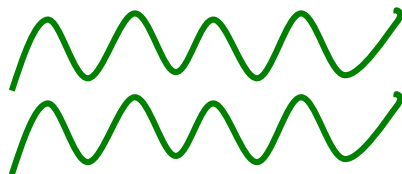


dvě štěrbiny

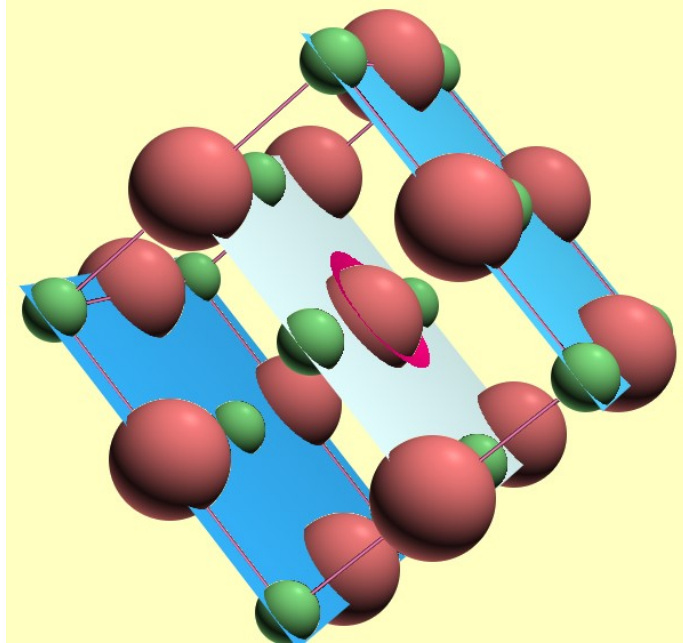
Difrakce – ohyb vlnění (světlo, zvuk, RTG záření...)

Velikost štěrbiny – srovnatelná s vlnovou délkou

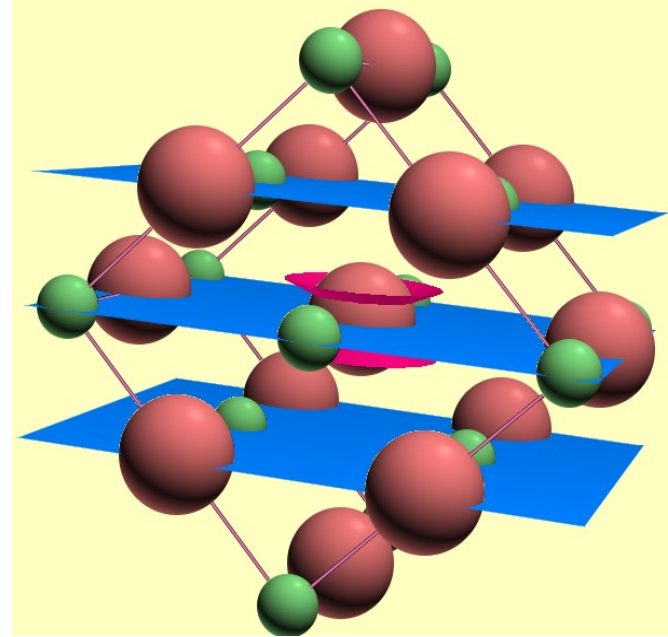
Interference – skládání vln za štěrbinou – důležitá fáze



Difrakce na krystalech



roviny (200) v NaCl

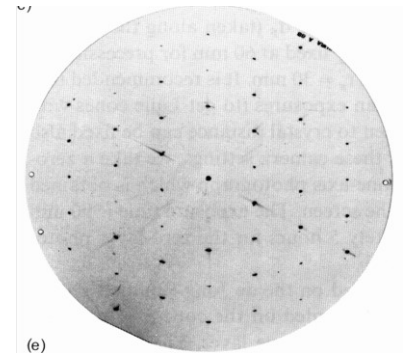
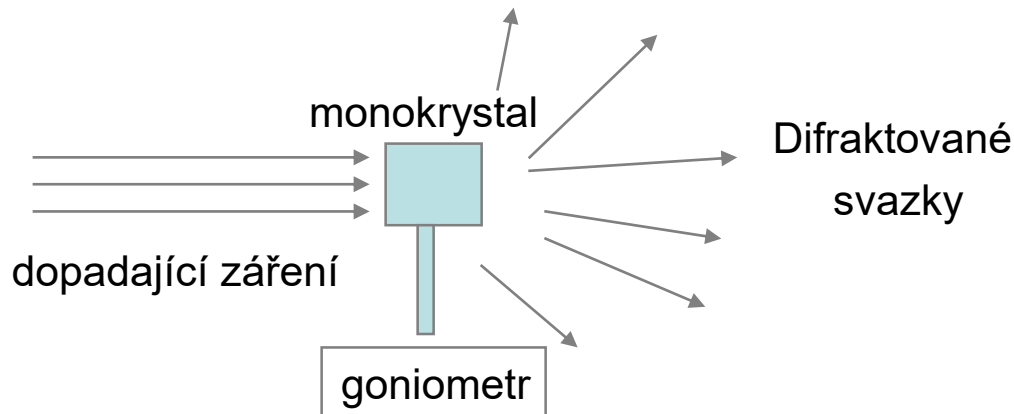


roviny (220) v NaCl

základní buňka – opakující se vzor, který reprezentuje krystal

paralelní roviny atomů, které protínají základní buňku slouží k určení orientace a směrů v krystalu – značí se Millerovými indexy

Difrakce na krystalech



Měříme intenzitu a rozložení difraktovaných svazků v prostoru

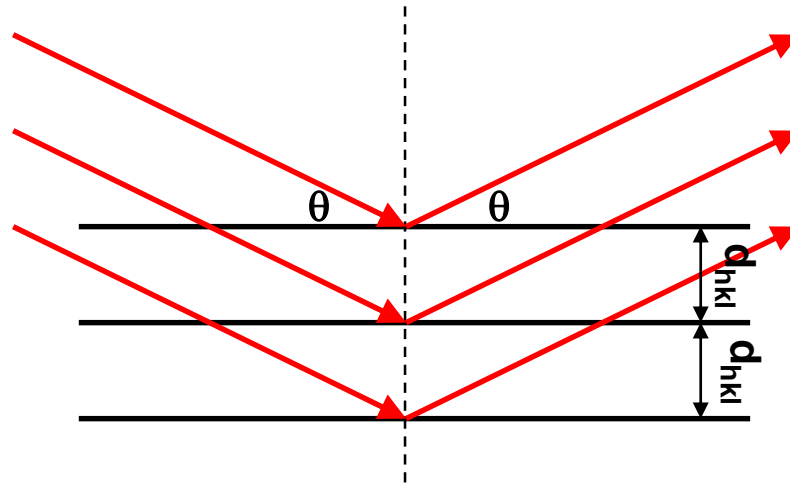
Difrakční obraz

Difrakční obraz vzniká pouze odrazem svazků bez výměny energie – není to spektrum

Difrakční obraz umožňuje zjistit strukturu látek

Difrakce na krystalech

Nutná podmínka pro vznik difrakčního obrazu je periodické prostředí krystalové mříže



Interference – pro maximální intenzitu musí být dráhový rozdíl Δ roven celočíselnému násobku vlnové délky $\Delta = k \cdot \lambda$

Pro krystaly – Braggova difrakční podmínka

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Difrakce na monokrystalech

Monokrystal – 3 D periodicitata v celém objemu

Jak lze splnit Braggovu difrakční podmínku:

stojící monokrystal – Laueho metoda – spojité záření

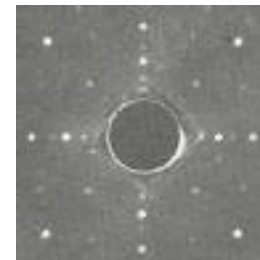
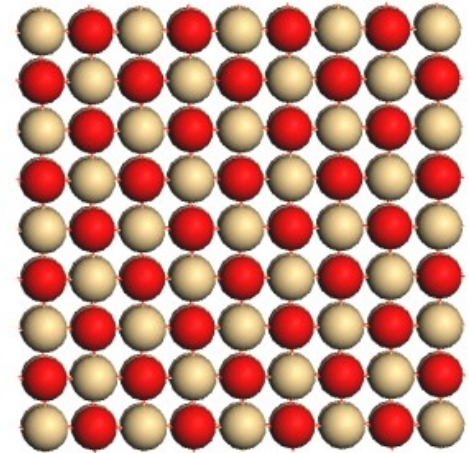
pohybující se monokrystal – čtyřkruhový difraktometr

Laueho metoda:

na pevný monokrystal dopadá spojité záření, pro každou rovinu existuje ve spojitém spektru vlnová délka a úhel ke splnění Braggovy podmínky

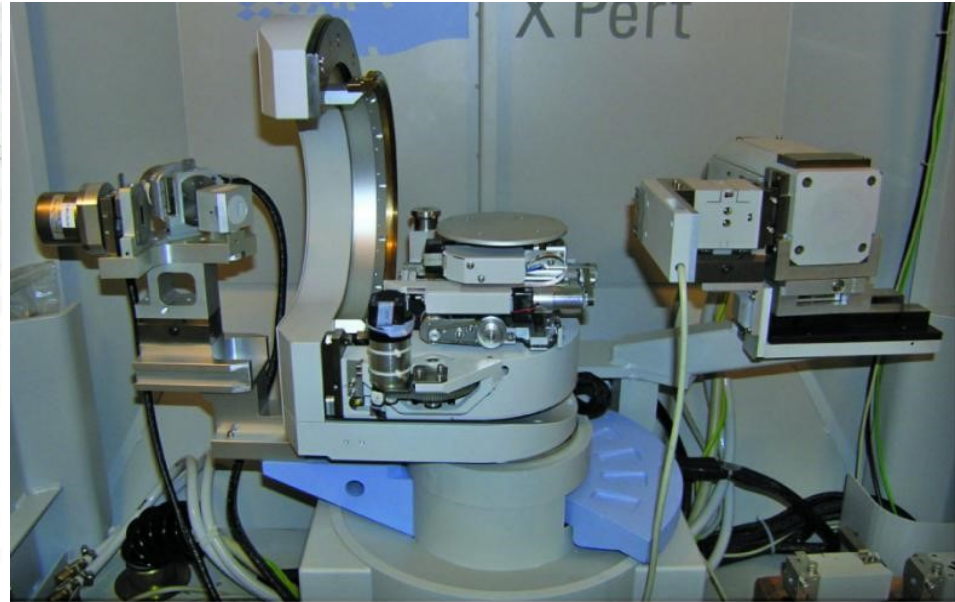
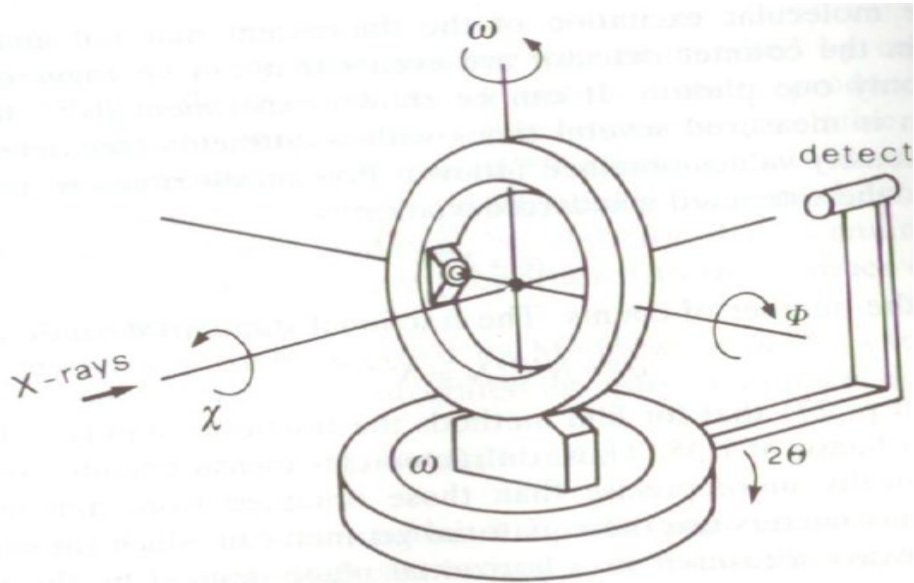
Využití: orientace monokrystalů – symetrický Lauegram – ve směru svazku je prvek symetrie

studium poruch krystalové mřížky – rozmazání stop na difraktogramu



Difrakce na monokrystalech

Pohybující se monokrystal – čtyřkruhový difraktometr

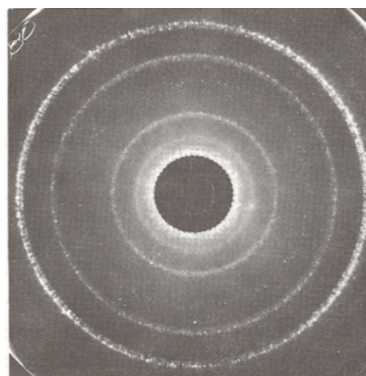
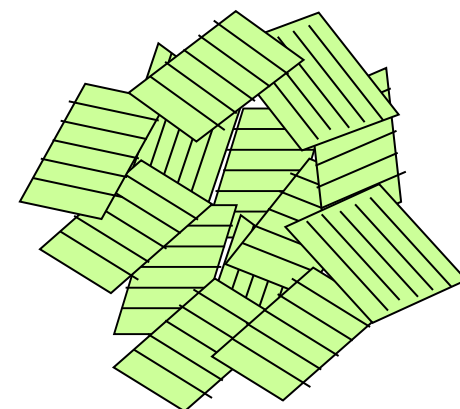
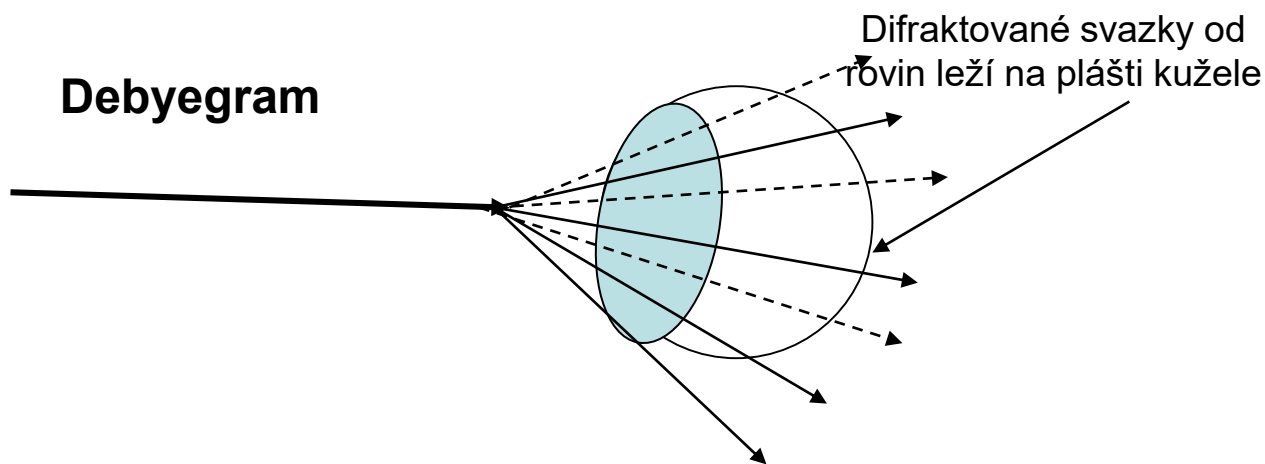


Monochromatické záření: pro splnění Braggovy podmínky je nutné otáčet monokrystalem, aby se do reflexní polohy dostaly všechny roviny hkl

Využití – řešení krystalových struktur

Difrakce na polykrystalech

Ideální polykrystal – každá rovina hkl je se stejnou pravděpodobností orientována do všech směrů v prostoru

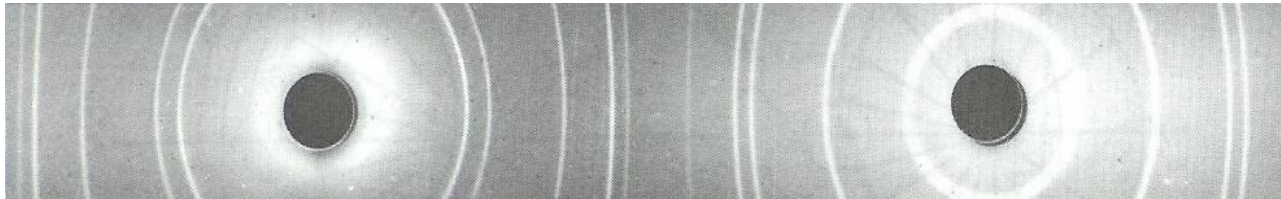
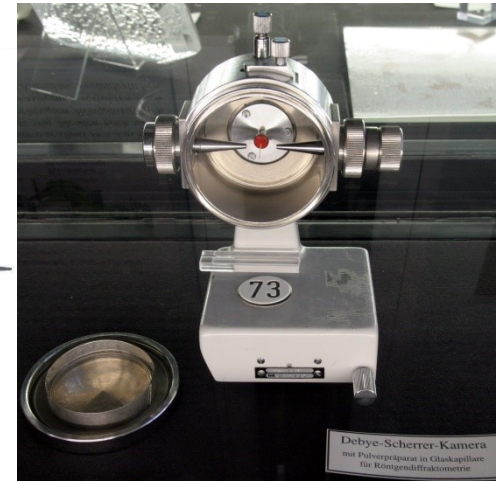
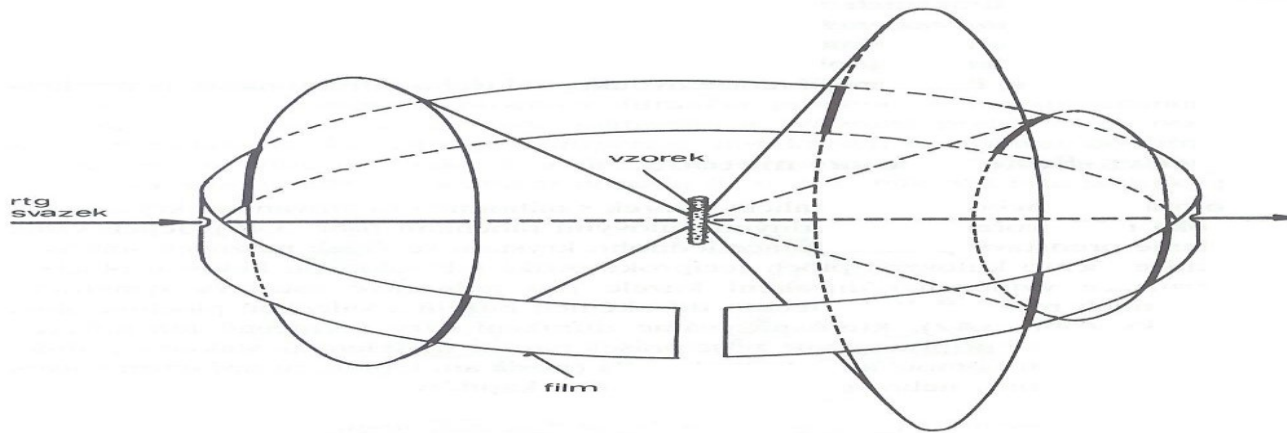


Každé rovině hkl odpovídá jeden kroužek

Na filmu, plošném detektoru, CCD kameře uvidíme kroužky od difraktujících rovin

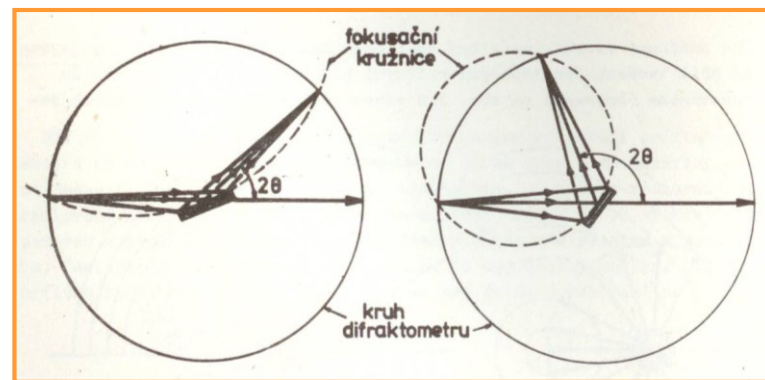
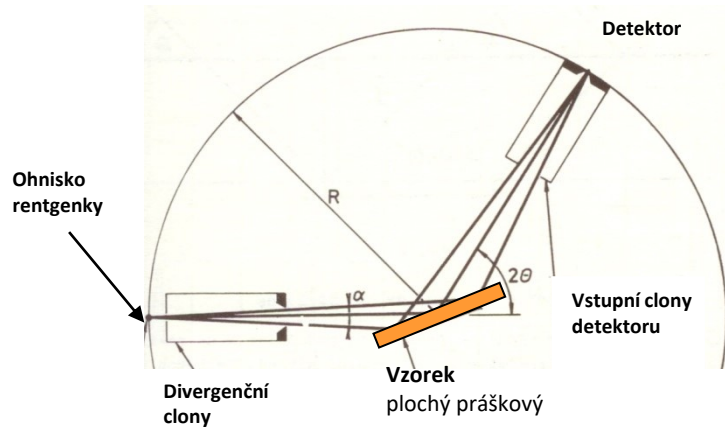
Difrakce na polykrystalech

Debye – Sherrerova metoda

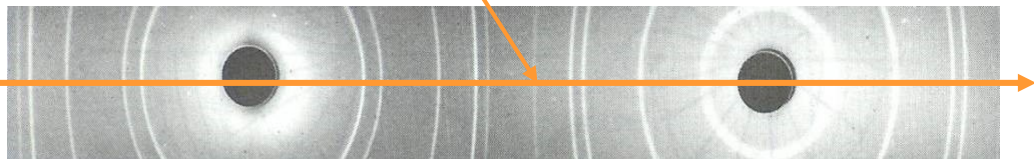
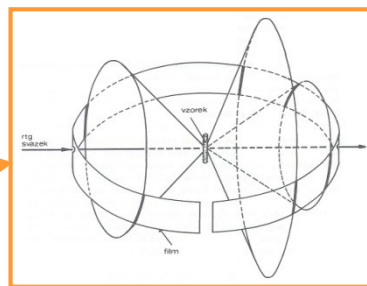


Určení mezirovinných vzdáleností d a výpočet mřížových parametrů

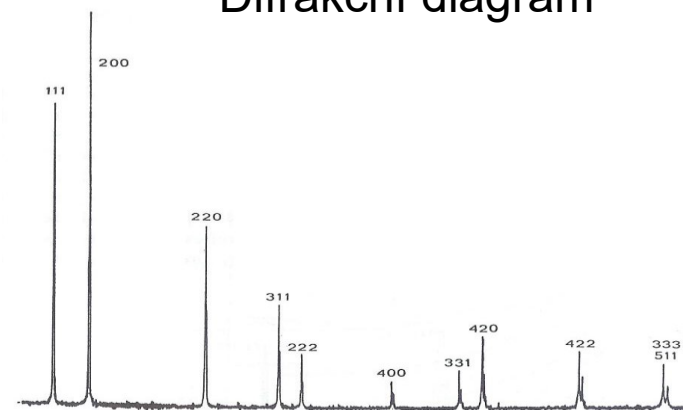
Práškový difraktometr



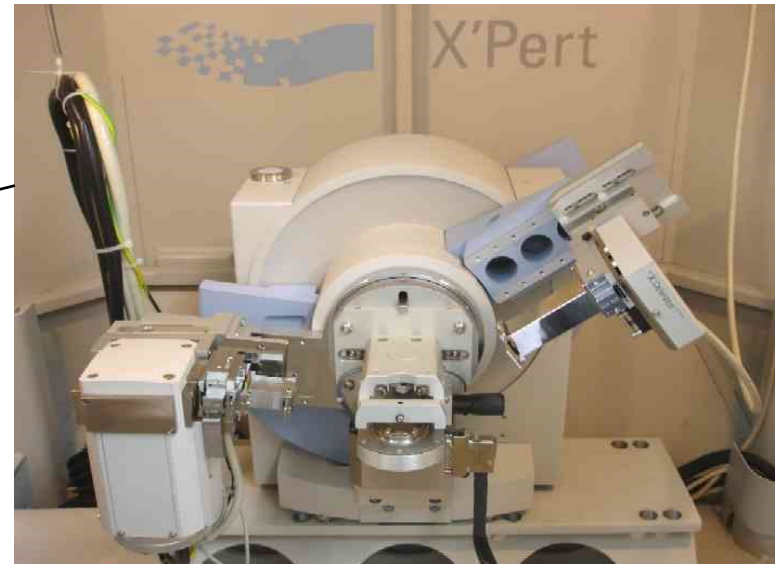
Scanning



Difrakční diagram

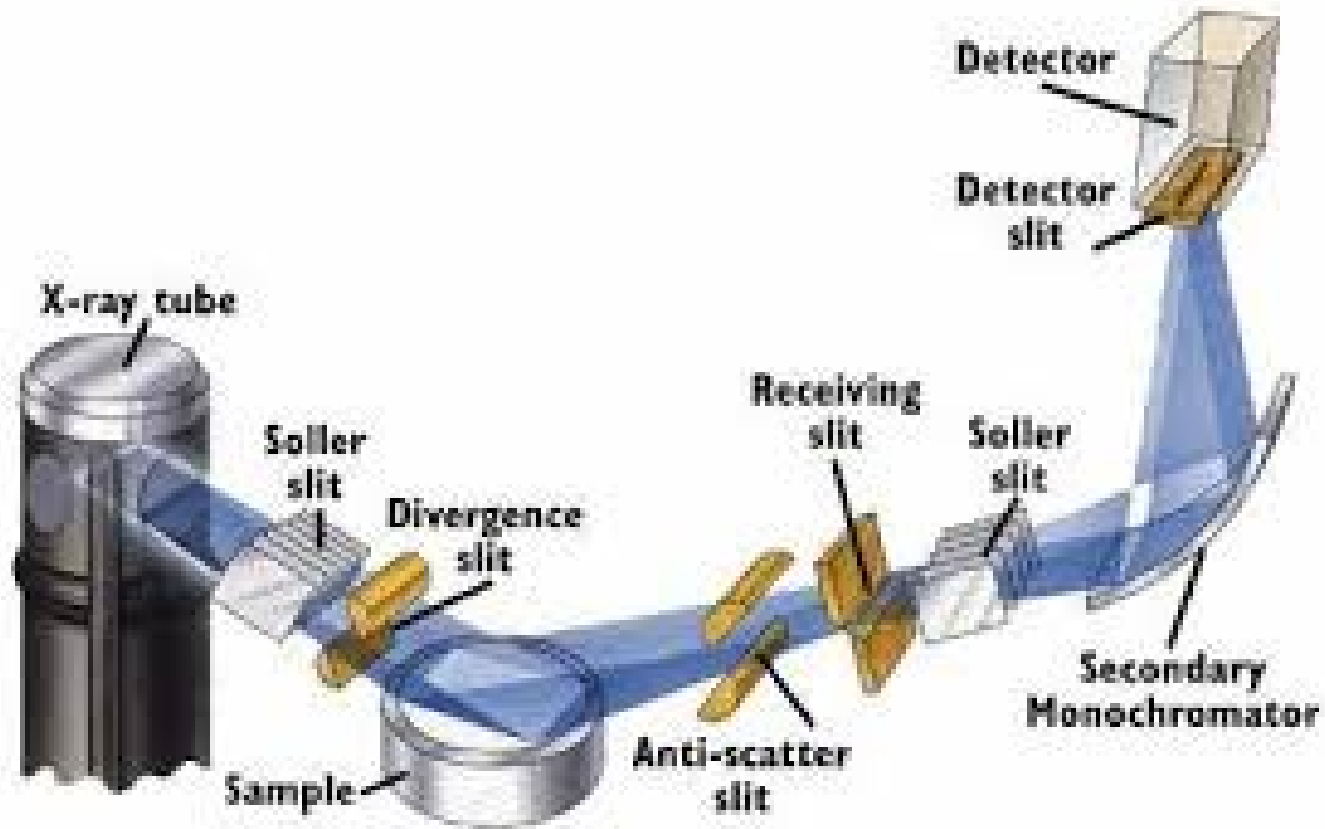


Práškový difraktometr



Generátor vysokého napětí

Práškový difraktometr



Bragg-Brentanovo uspořádání

Práškový difraktometr



Práškový difraktometr

Detekce záření

- Plynový – proporcionální detektor

využívá se ionizace plynu kvantem záření, ionizační proud je úměrný počtu fotonů

- Scintilační detektor

monokrystal NaI(Tl), absorpce kvanta záření je doprovázena emisí světla, fotonásobič

- Polovodičový detektor

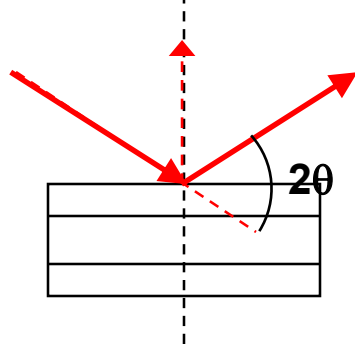
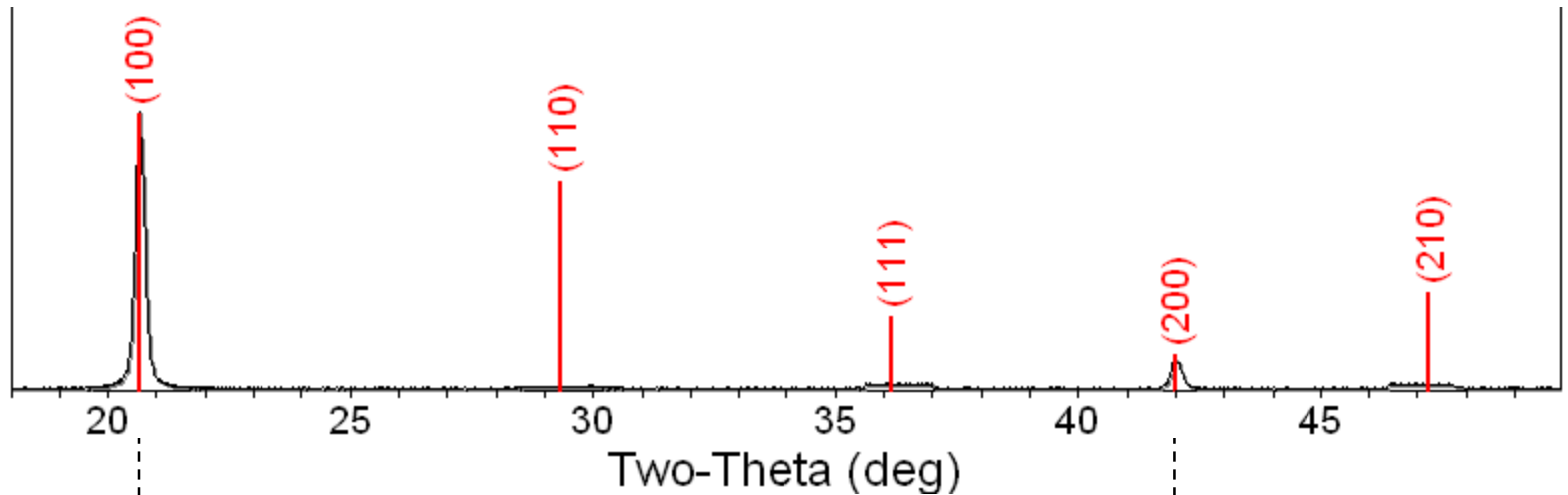
polovodivé krystaly Si, Li, Ge, po dopadu rtg fotonů vznikají elektrony a díry, pulzy

- Pozičně citlivé detektory

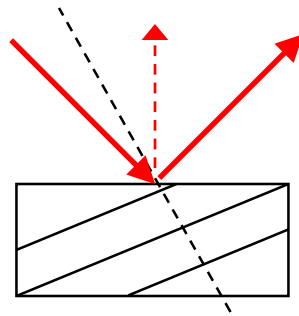
plošné detektory, CCD kamery, film, řada polovodičových diod (1D, 2D)



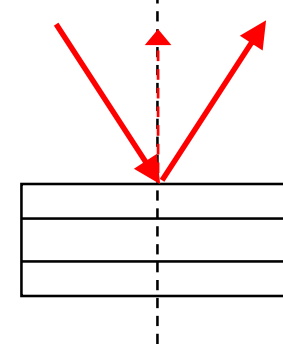
Monokrystal v Bragg-Brentano uspořádaní



At $20.6^\circ 2\theta$, Bragg's law fulfilled for the (100) planes, producing a diffraction peak.

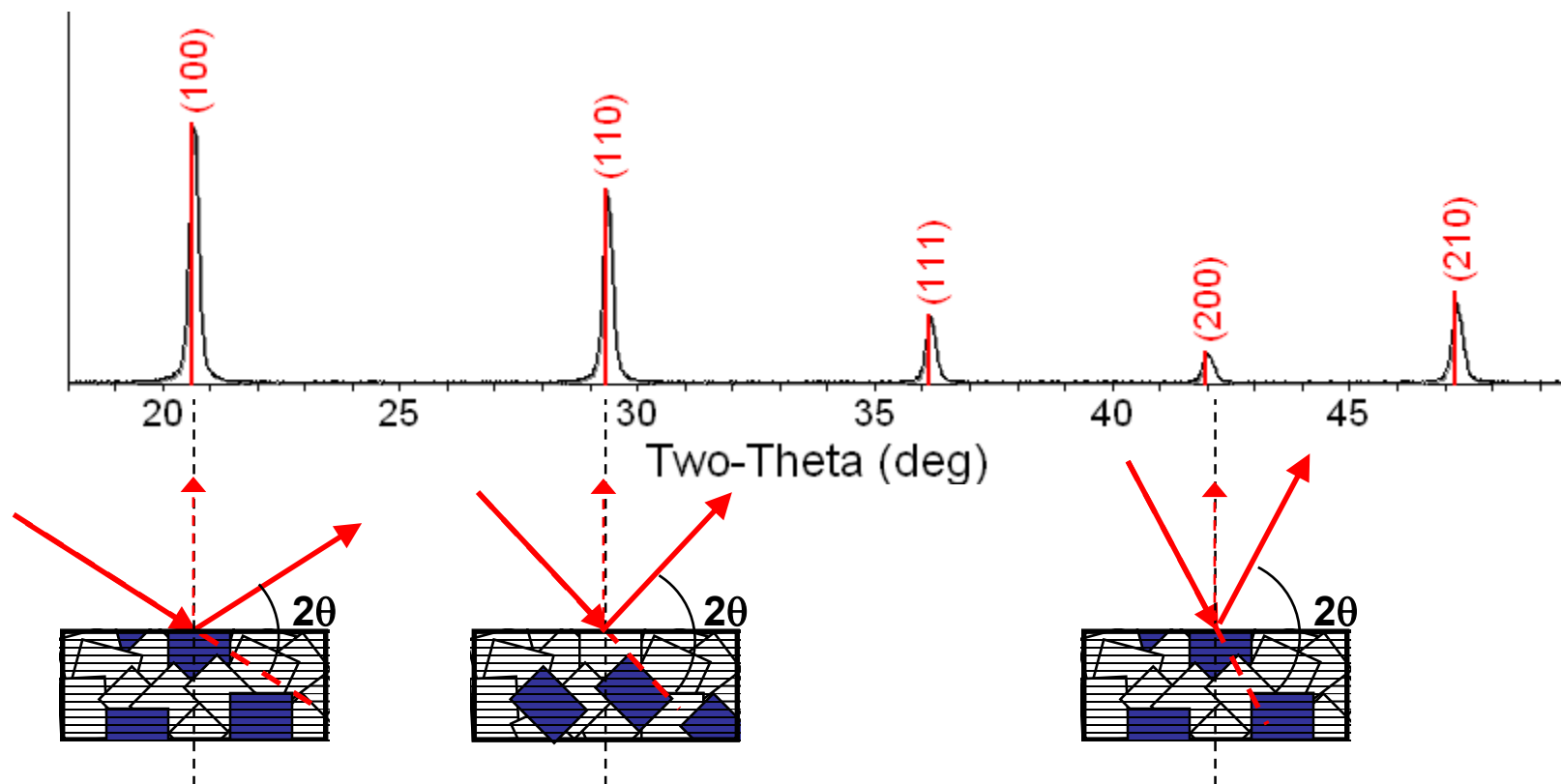


The (110) planes would diffract at $29.3^\circ 2\theta$; however, they are not properly aligned to produce a diffraction peak (the perpendicular to those planes does not bisect the incident and diffracted beams). Only background is observed.



The (200) planes are parallel to the (100) planes. Therefore, they also diffract for this crystal. Since d_{200} is $\frac{1}{2} d_{100}$, they appear at $42^\circ 2\theta$.

Polykrystal v Bragg-Brentano uspořádání

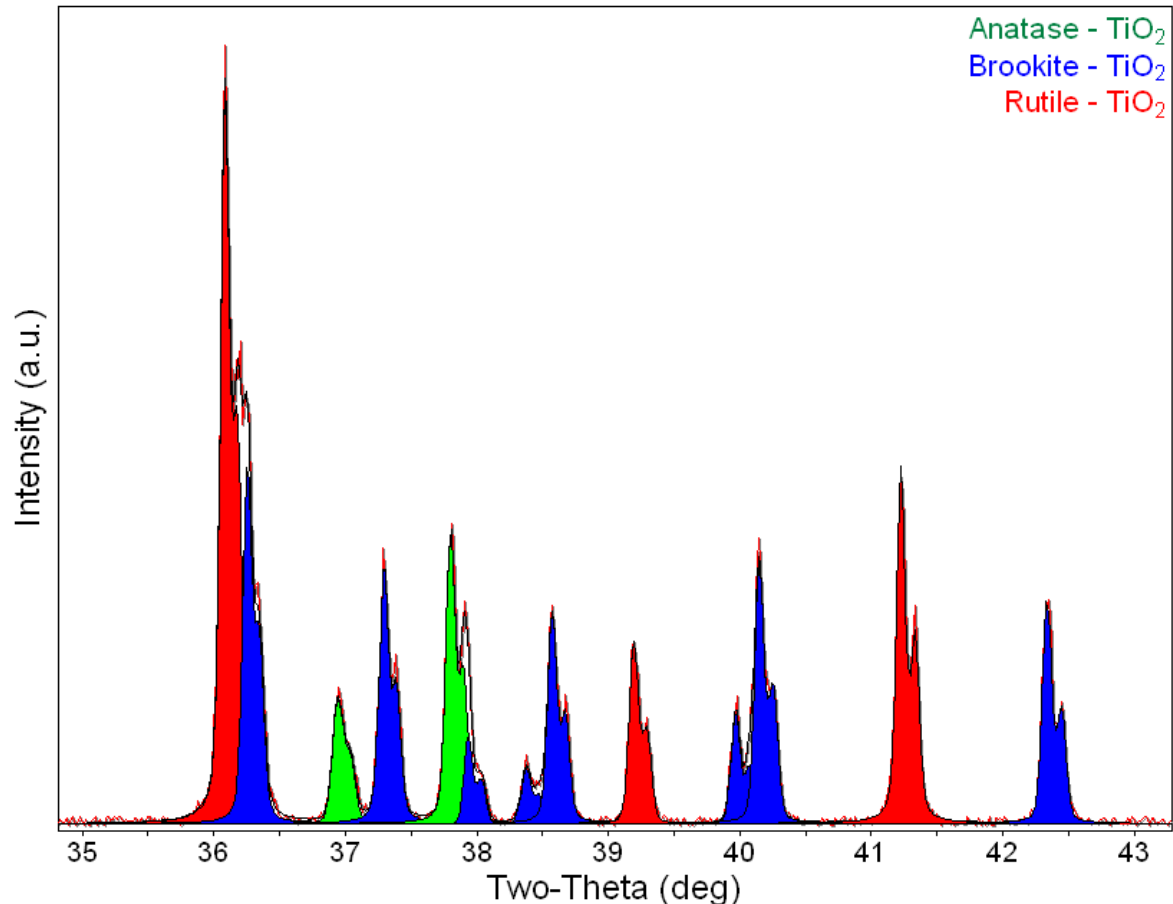


- For every set of planes, there will be a small percentage of crystallites that are properly oriented to diffract (the plane perpendicular bisects the incident and diffracted beams).
- Basic assumptions of powder diffraction are that for every set of planes there is an equal number of crystallites that will diffract and that there is a statistically relevant number of crystallites, not just one or two.

Možnosti analýzy

- **Určení mřížových parametrů** (mřížové parametry citlivě reagují na obsah příměsí, nestechiometrii, strukturní poruchy
- **Stanovení vnitřního pnutí a stupně deformace krystalové struktury**
- **Stanovení typu poruch krystalové struktury** – vrstevné poruchy
- **Stanovení velikosti krystalitů** $d \sim 10 - 100 \text{ nm}$
- **Identifikace neznámé krystalické fáze**
- **Kvantitativní fázová analýza**
- **Charakterizace amorfních látek**, určení stupně krystalinity

Identifikace neznámé krystalické fáze

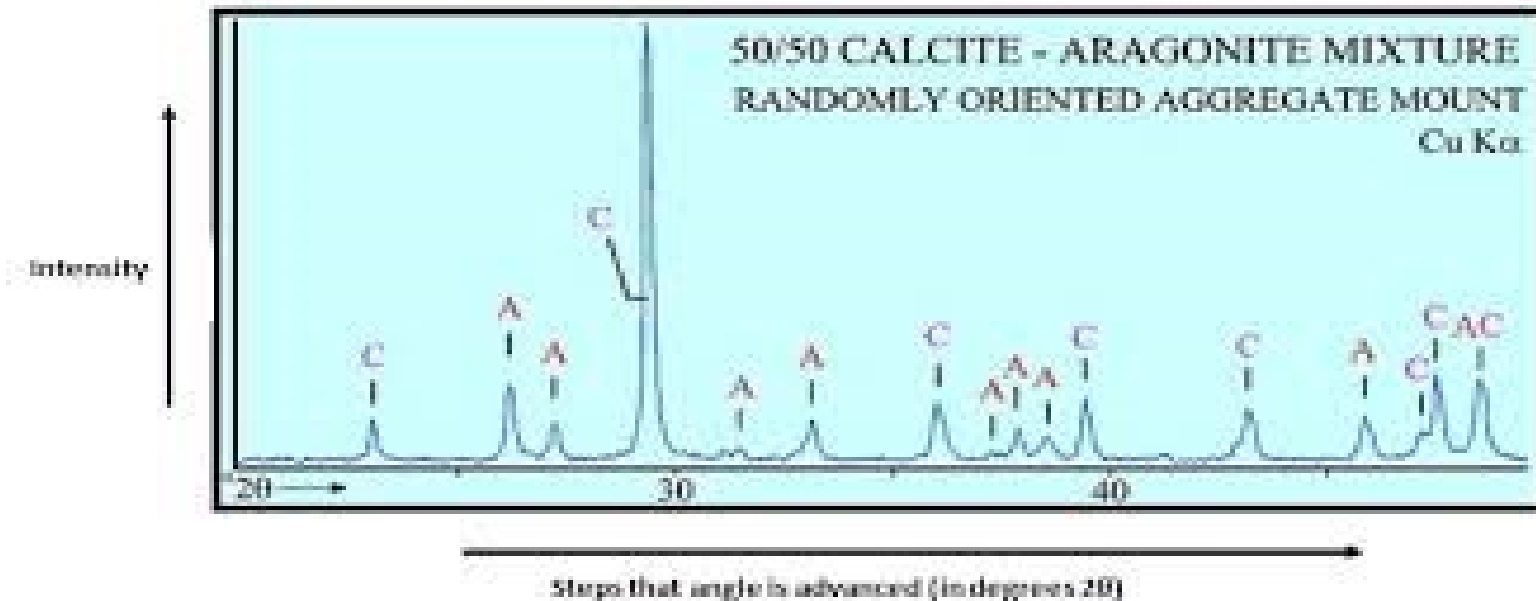


Každá fáze má svůj difrakční diagram (otisk prstu).

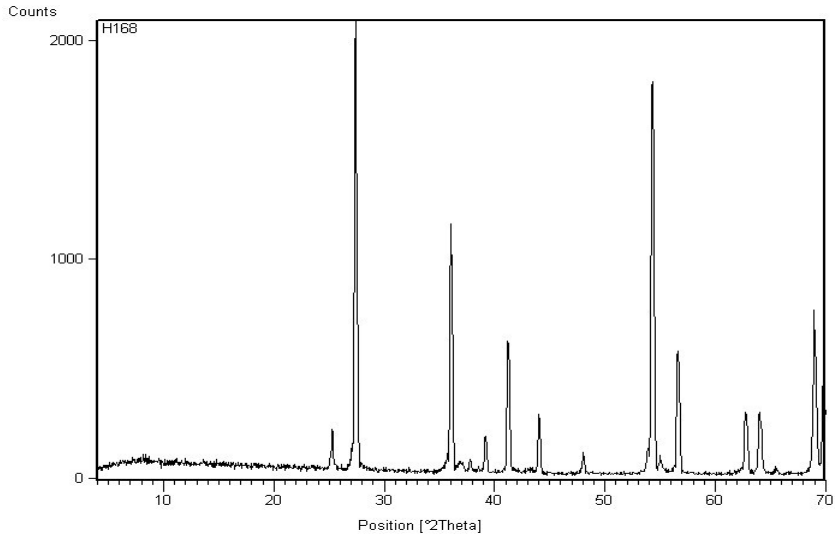
Chemická analýza – prvkové složení, XRD - struktura

Identifikace neznámé krystalické fáze

- Pouze pro krystalické látky
- Porovnání difraktogramů s databází (profil, peak list)
- Databáze PDF, ICSD, COD
- Alespoň tři nejsilnější difrakční maxima

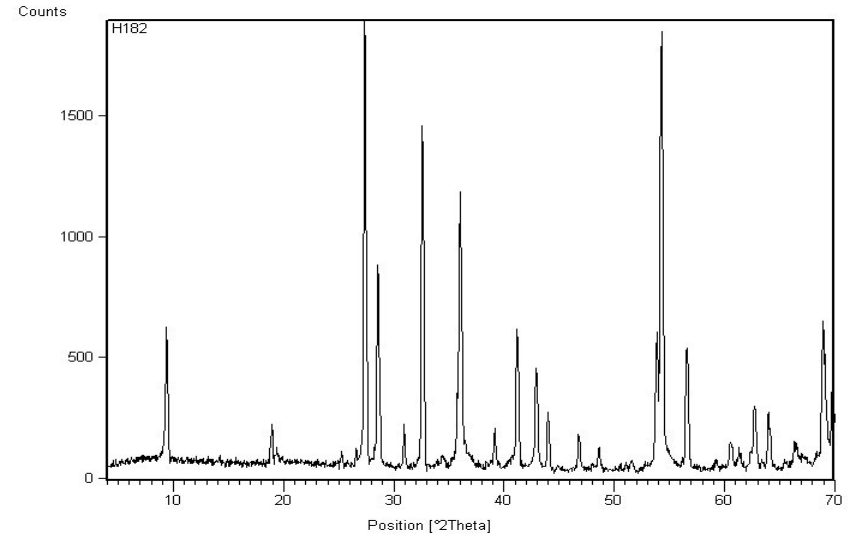


Identifikace neznámé krystalické fáze



Peak List
01-076-0318; Ti O2
00-021-1272; Ti O2

titanová běloba pouze rutil
s malým množstvím anatasu

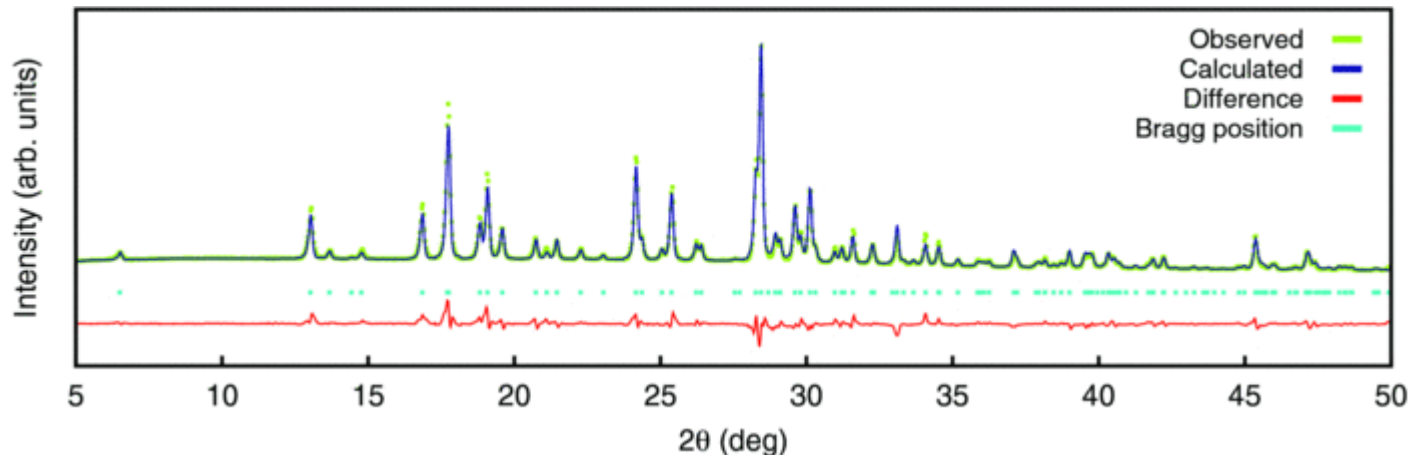


Peak List
01-076-1939; Ti O2
01-086-2345; Mg (C O3)
00-013-0558; Mg3 Si4 O10 (O H)2

naředěná titanová běloba
rutil, magnesit, mastek

Kvantitativní fázová analýza

- Poměr intenzit difrakčních maxim fáze ve směsi je úměrný jejímu zastoupení
- Kalibrační přímka, interní a externí standard
- Korundová čísla RIR
- Rietveldova metoda, fitování celého difrakčního záznamu, nutná strukturní data



Určení mřížových parametrů

Indexace difraktogramu

Určení mezirovinné vzdálenosti d

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Krystalografické výpočetní programy

Minimalizace rozdílu mezi naměřeným a vypočteným difraktogramem

Nejpoužívanější model – Rietveld

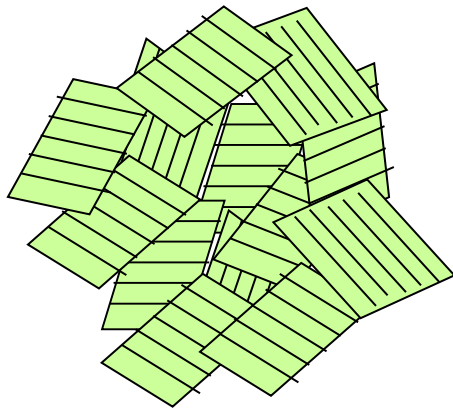
Software FullProf, Maud, komerční software

Krystalová soustava	$1/d_{hkl}^2$
kubická	$\frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + \ell^2)$
tetragonální	$\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}$
ortorombická	$\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2}$
hexagonální: hexagonální indexy	$\frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\ell^2}{c^2}$
romboedrické indexy	$\frac{1}{a^2} \frac{(h^2 + k^2 + \ell^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + k\ell + \ell h)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^2 \alpha - 3 \cos^2 \alpha}$
monoklinická	$\frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab}}{\sin^2 \gamma} + \frac{\ell^2}{c^2}$ (první postavení)
	$\frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} - \frac{2h\ell \cos \beta}{ac}}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}$ (druhé postavení)
triklinická	$\frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{\ell^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2k\ell}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2\ell h}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$

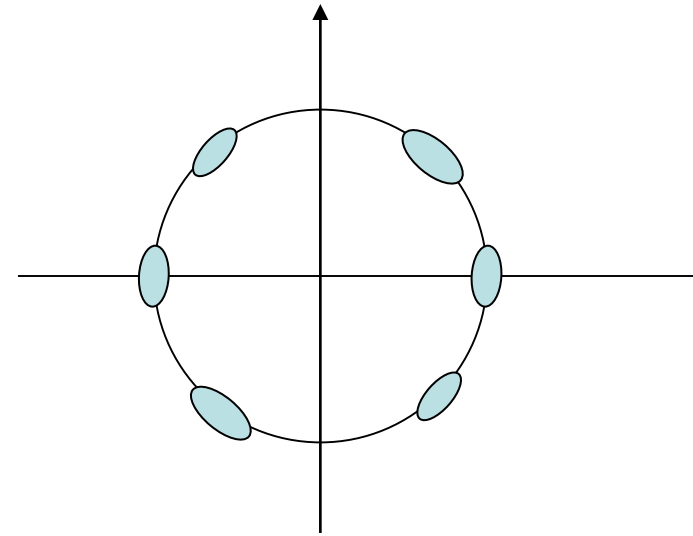
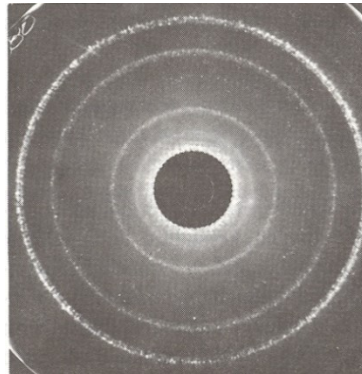
Studium textury

Textura – přednostní orientace krystalitů

dráty, plechy, vlákny, přírodní vlákna, práškové vzorky, tenké vrstvy, folie



Ideální polykrystal

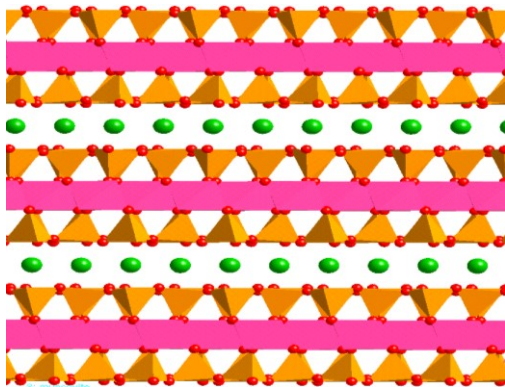


Texturovaný vzorek

Studium textury

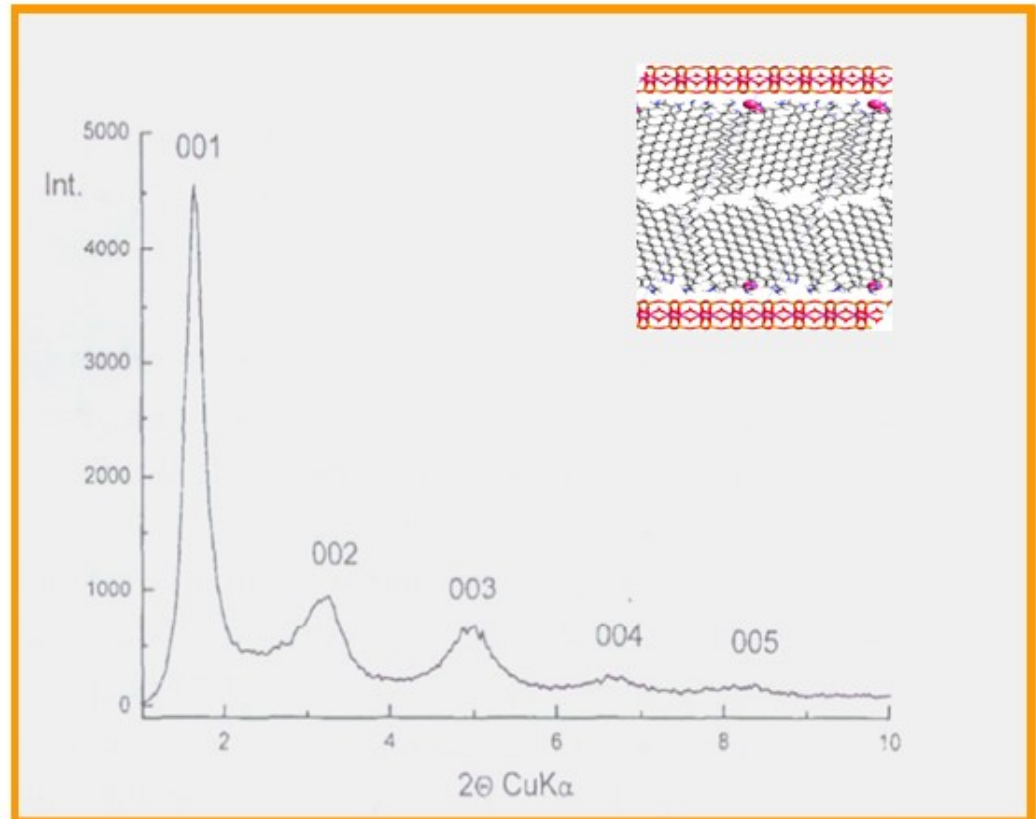
Zkreslení difraktogramů práškového vorku při měření v BB uspořádání

Vrstevnaté silikáty – destičkovité částice



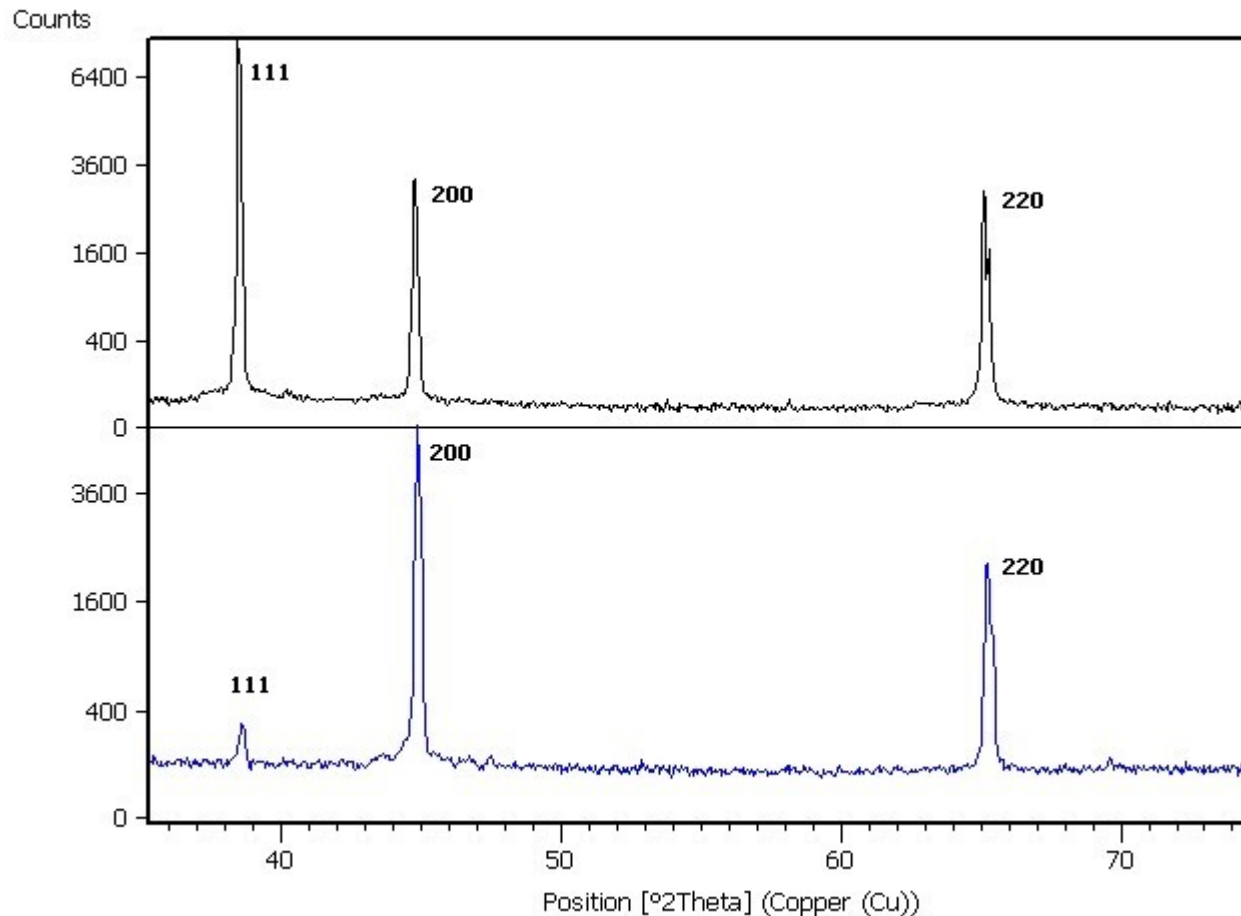
Montmorillonit

Destičkovité částice se uspořádají paralelně s povrchem – na difraktogramu vidíme pouze reflexe od rovin 00l

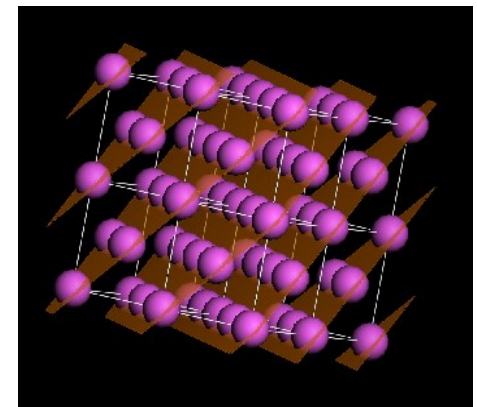


Studium textury

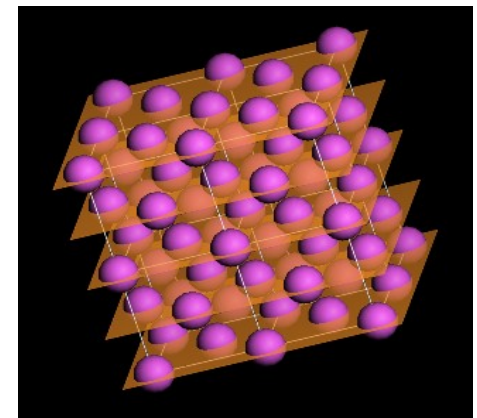
Difraktogramy vzorků hliníku ve formě prášku a plechu – textura (200)



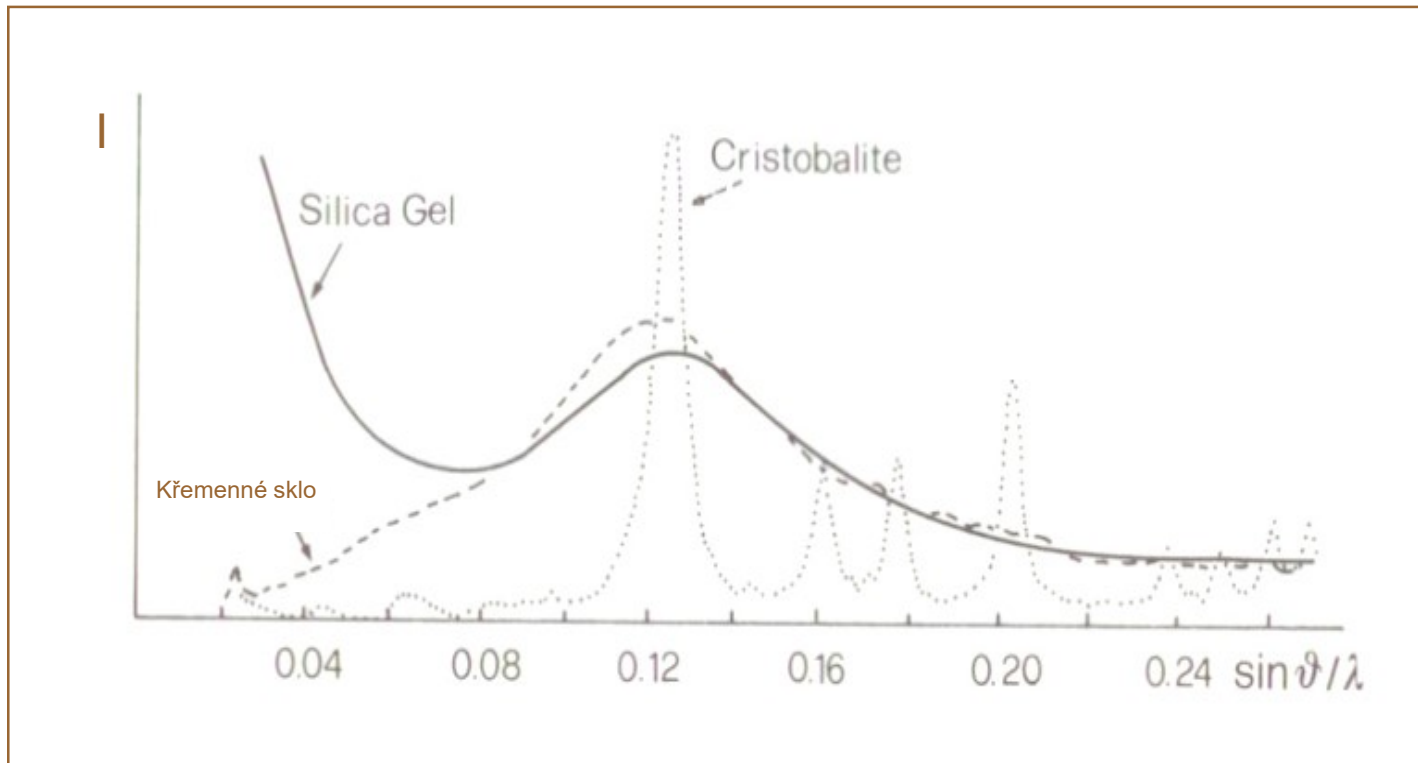
roviny 111



roviny 200



Studium amorfních látek



Poloha udává nejpravděpodobnější meziatomovou vzdálenost

U směsi krystalické a amorfní látky je možné z poměru intenzit amorfní a krystalické složky určit stupeň krystalinity

Stanovení velikosti krystalitů

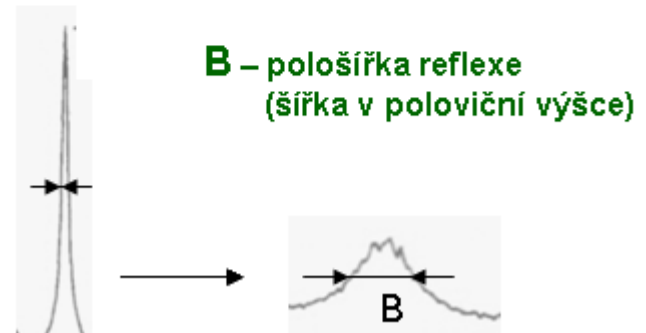
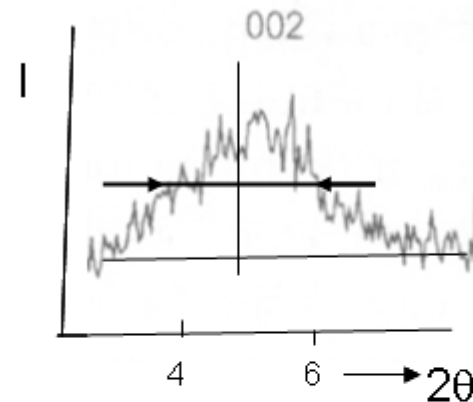
Malé krystality – 10 – 100 nm – nízká intenzita a rozšíření difrakčních linií

Scherrerova formule

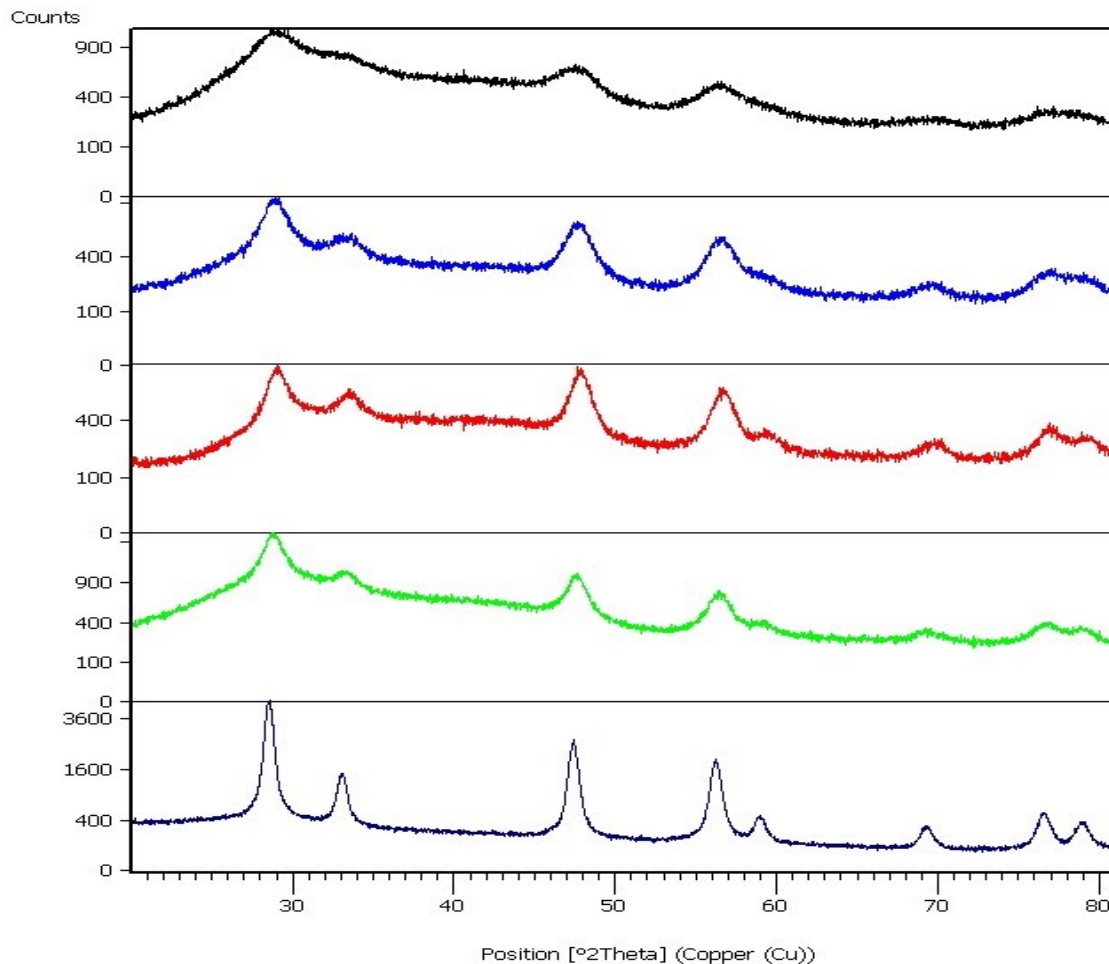
$$B = \frac{\lambda}{D \cdot \cos\theta}$$

D – velikost krystalitů ve směru kolmém k difraktujícím rovinám

Nutná korekce na přístrojové rozšíření - standard



Stanovení velikosti krystalitů



D = 30 Å

D = 46 Å

D = 68 Å

D = 64 Å

D = 149 Å

Vzorky CeO₂ – různé teploty přípravy

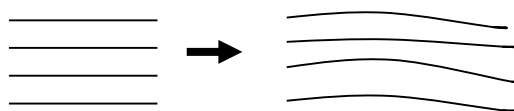
□ Stanovení vnitřního pnutí a stupeň deformace krystalové struktury

poruchy mezivzrostových vzdáleností ve struktuře

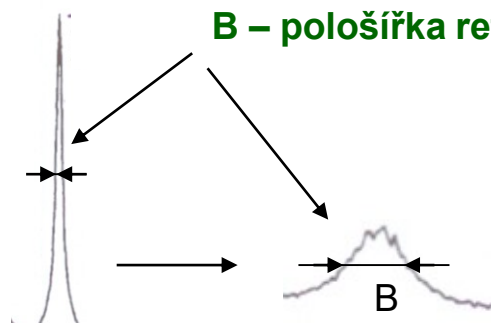
$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

$\Delta d \rightarrow \Delta \theta \Rightarrow$
rozšíření difrakčního profilu

Vnitřní pnutí \rightarrow rozptyl hodnot d



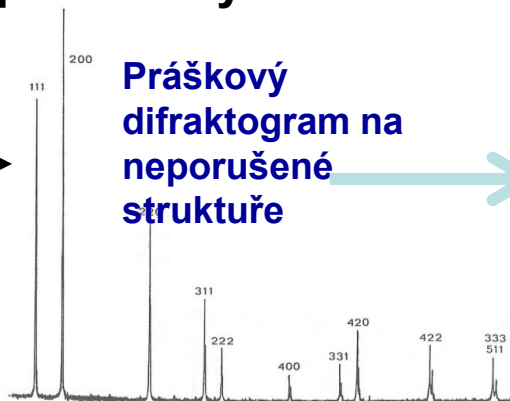
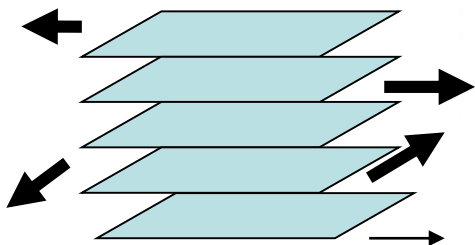
$$B = 4(\Delta d/d) \cdot \text{tg} \theta$$



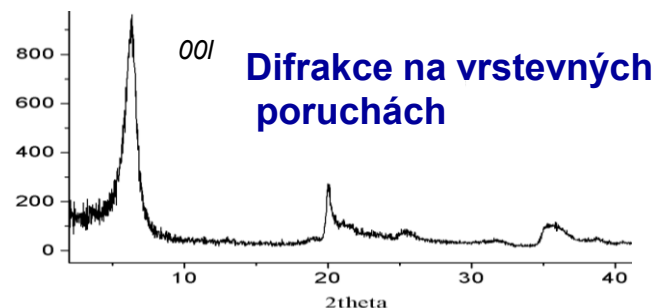
B – pološířka reflexe (šířka v poloviční výšce)

S rostoucím difrakčním úhlem se profily rozšiřují, současně klesá intenzita v důsledku teplotních kmitů

□ Stanovení typu poruch krystalové struktury – vrstevné poruchy



Práškový difraktogram na neporušené struktuře



Difrakce na vrstevných poruchách

Přístrojové vybavení PŘF UJEP



Práškový difraktometr X'Pert

Uspořádání B-B

Měření na odraz i na průchod

Optika na měření prášků

Optika na měření tenkých
vrstev

Eulerova kolíbka na stanovení
textury

Lineární detektor 1D

Scintilační detektor - bodový

Literatura

http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf

www.xray.cz

http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf

wikipedie

petr.rysanek@ujep.cz