

# Úloha 10. Identifikace materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce

RNDr. Václav Vávra, Ph.D.

Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

Doc. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

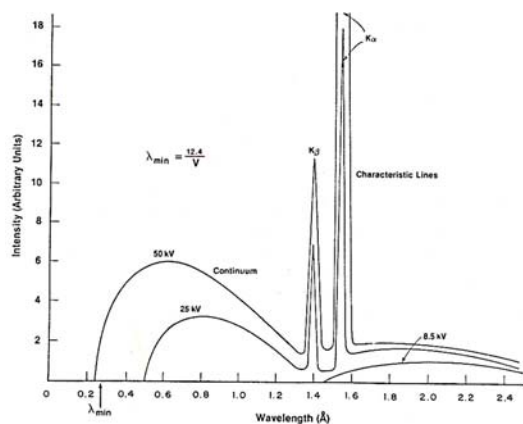
## 10.1 Úvod

Metody rentgenové (RTG) práškové difrakce využívají krátkovlnné elektromagnetické spektrum z oblasti  $0,1 \cdot 10^{-10}$  až  $100 \cdot 10^{-10}$  m ke studiu uspořádání stavebních částic v pevných látkách. Vlnová délka tohoto ionizujícího záření (označuje se jako „rentgenovo“) odpovídá meziatomovým vzdálenostem ve většině struktur pevných látek (řádu jednotek Å,  $1 \text{ Å} = 10^{-10}$  m), a tak může při jeho dopadu docházet k difrakci (ohybu) na elektronech jednotlivých atomů. Analýzou difraktovaného záření lze následně stanovit některé strukturní charakteristiky a případně rozmístění stavebních částic v krystalové mřížce studované pevné fáze.

## 10.2 Vznik RTG záření

RTG záření vzniká při dopadu vysoce energetického svazku elektronů na vhodný materiál. Při interakci urychleného elektronu s elektrony atomů cílového materiálu může dojít k vypuzení elektronu z některé vnitřní energetické hladiny atomu (závisí to na energii dopadající částice) a atom se tak dostane do ionizovaného stavu. Uvolněný elektron (fotoelektron) opouští atom s kinetickou energií, která odpovídá rozdílu energie dopadající částice a vazebné energie elektronu. Vzniklá vakance je zaplněna přechodem elektronu z některého vnějšího orbitalu s vyšší energií a rozdíl energií mezi oběma orbitály je vyzářen ve formě RTG fotonu. Toto přeskupením elektronů dává vzniknout RTG charakteristickému záření, kdy pro každý prvek existují jedinečné energetické rozdíly mezi orbitály a tím i jedinečné hodnoty vlnových délek vznikajícího RTG záření.

Při brzdění dopadajících fotonů elektrony cílového atomu vzniká navíc RTG spektrum představované širokým pásem nejružnějších vlnových délek o různých intenzitách. Tento pás se označuje jako spojitě (bílé, brzdě) RTG záření (obr. 1).



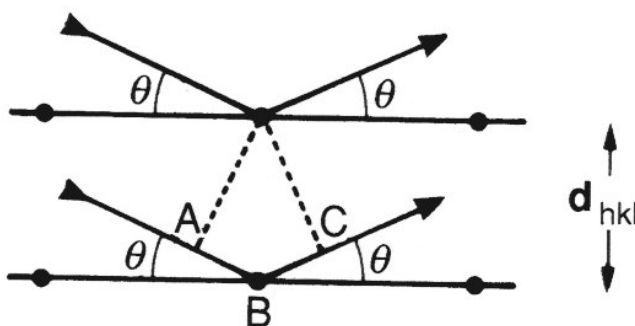
**Obrázek 1.** Přes spojité spektrum je naloženo charakteristické spektrum, které je definováno pro každý prvek charakteristickými vlnovými délkami. Intenzity obou RTG spekter závisí na podmínkách při vzniku (napětí a proud na generátoru VN).

Pro experimenty, jako je např. RTG prášková difrakce, se RTG záření vyrábí zpravidla v odtavených trubcích. Vlnová délka záření závisí na materiálu antikatody v trubici. Nejčastěji používané jsou Cu ( $\text{CuK}\alpha_1 = 1,54051 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) a Co rentgenky ( $\text{CoK}\alpha_1 = 1,78892 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ). Výběr vlnové délky pro experimentální měření se provádí s ohledem na typ materiálu, který chceme studovat a velikost jeho základní buňky.

### 10.3 Vlastnosti RTG záření

Při dopadu RTG záření na atomy studovaného materiálu dochází k jeho difrakci a rozptylu v nejrůznějších směrech. Za určitých podmínek dochází ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření a směr difraktovaného svazku je přesně definován. Tyto podmínky stanovuje Braggův zákon.

Předpokládejme systém identických strukturálních rovin (hkl), které jsou obsazovány atomy v uzlových bodech se stejnou periodou identity a mají stejnou meziovinovou vzdálenost  $d_{hkl}$  (obr. 2).



**Obrázek 2.** Systém strukturálních rovin hkl (hkl jsou symboly definující orientaci roviny vzhledem k souřadnému systému) se stejnou periodou identity a meziovinovou vzdáleností  $d_{hkl}$ . Dopadající RTG svazek je na jednotlivých atomech difraktován.

Na strukturální roviny dopadá primární RTG svazek pod úhlem  $\Theta$  a jednotlivé atomy rozptylují tento svazek ve všech směrech. Aby interference rozptýleného (difraktovaného záření) byla konstruktivní, musí být dráhový rozdíl rozptýlených paprsků na jednotlivých strukturálních rovinách roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého RTG záření. Na obr. 2 jsou dvě takové strukturální roviny. Dráhový rozdíl sousedních RTG paprsků lze vyjádřit jako  $AB + BC$  nebo lze zapsat:

$$(AB+BC) = (d_{hkl} \sin\Theta + d_{hkl} \sin\Theta) = 2 d_{hkl} \sin\Theta$$

Odtud pro konstruktivní interferenci:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta,$$

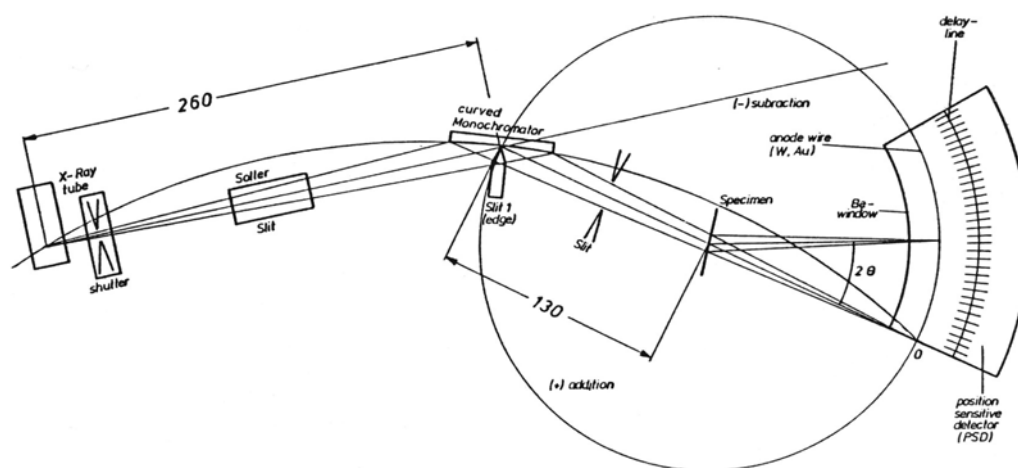
kde  $n$  je celé číslo (řád difrakce),  $\lambda$  je vlnová délka použitého RTG záření,  $d_{hkl}$  je mezirovinná vzdálenost systému strukturálních rovin, na kterých docházelo ke konstruktivní interferenci a  $\Theta$  je úhel mezi směrem difraktovaného záření a strukturálními rovinami (hkl).

#### 10.4 RTG práškové difraktometry

Všechny RTG difraktometry jsou postaveny na principu Braggova zákona, ale jejich uspořádání může mít nejrůznější podobu a geometrii. Každý typ uspořádání má své výhody a nevýhody a výběr dané geometrie se provádí vzhledem k typu studovaného materiálu a typu dat, které od měření očekáváme.

V následujícím textu bude popsána geometrie a základní vlastnosti RTG práškového difraktometru STOE Stadi P (laboratoř Ústavu geologických věd, PřF MU Brno).

Základem přístroje je fixní RTG lampa jako zdroj RTG záření. Ta emituje primární RTG svazek, který je upraven primárním Ge(111) monochromátorem tak, že na vzorek dopadá přísně monochromatické záření  $\text{CoK}\alpha_1$ . Pokud při dopadu svazku na vzorek je určitá strukturální rovina ve vhodné orientaci takové, že je splněna Braggova rovnice, dochází ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření, které je zaznamenáno na pozičně citlivém detektoru (obr. 3).



**Obrázek 3.** Směrem zleva vychází RTG primární svazek z RTG lampy a je upraven na primárním zahnutém monochromátoru. Již monochromatický svazek dopadá na vzorek, kde při splnění Braggovy rovnice dochází k zesílení difraktovaného svazku a jeho zaznamenání v detektoru (zcela vpravo).

Měření vzorku je na přístroji Stoe Stadi P možné provádět v reflexním a transmisním módu. Při reflexním módu (uspořádání na odraz) dopadá primární svazek na plochu vzorku a zde dochází k difrakci. V transmisním módu (uspořádání na průchod) tvoří vzorek tenkou „fólii“, kterou primární i difraktovaný svazek musí projít. Každé z těchto uspořádání má určité výhody. U reflexního módu je velkou výhodou možnost měření i z nepráškového vzorku a získání poměrně vysokých intenzit při měření, nevýhodou je citlivost na kvalitu povrchu vzorku a silné projevy přednostní orientace v některých materiálech. Mezi výhody transmisního uspořádání se počítá potřeba minimálního množství vzorku pro měření a potlačení případné přednostní orientace, nevýhodou jsou nižší difraktované intenzity.

## 10.4 Příprava vzorků

Při přípravě vzorků je třeba dbát na to, aby vzorek před přípravou a po přípravě byl totožný. Musíme zohlednit tyto možné problematické případy:

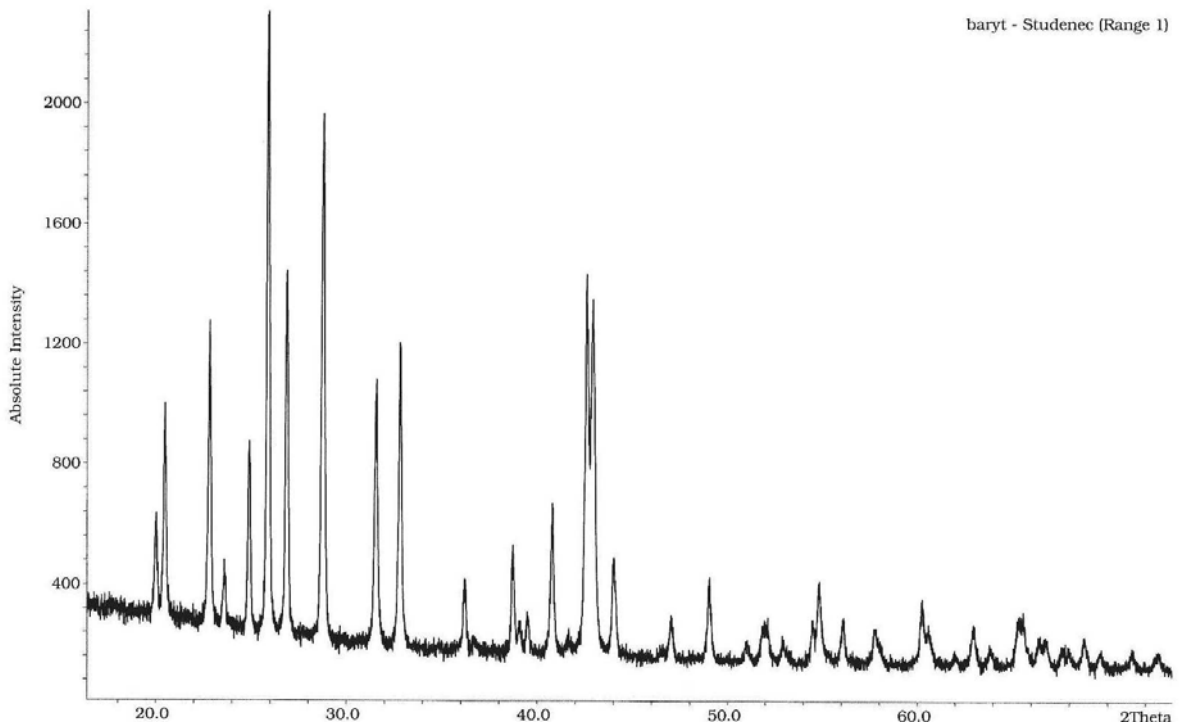
- Vzorek je velmi nestabilní a přemění se na jinou fázi během přípravy nebo měření.
- Vzorek je reaktivní, může se hydratovat během přípravy nebo měření díky vzdušné vlhkosti.
- Vzorek je rozpustný ve vodě, je třeba vyloučit kontakt s lepidlem pro přípravu preparátů, které je na vodné bázi.
- Při práškování vzorku (tření v achátové misce) můžeme u některých látek způsobit fázový přechod.

Pro měření na průchod (transmisní měření) je třeba vzorek rozpráškovat na rozměr zrn 10–50  $\mu\text{m}$ , podle typu materiálu. Malé množství vzorku se rozetře s lepidlem na acetátovou fólii a po odpaření lepidla se překryje druhou fólií a vloží do držáku. Vzorky, které reagují s vodou, se připravují bez lepidla s použitím silikonového tuku. Práškový vzorek se zafixuje mezi dvě fólie pomocí tenké vrstvičky silikonového tuku.

Pro měření na odraz se práškový vzorek vlisuje do speciálního držáku a podle potřeby se zpevní lepidlem. Ve speciálních případech je možné měřit z kusového, nenapráškovaného vzorku.

## 10.5 Měření a zpracování vzorků

V průběhu měření se vzorek otáčí úhlovou rychlostí  $\Theta$  a detektor úhlovou rychlostí  $2\Theta$ . Poziční úhel detektoru je po dobu měření stále zaznamenáván, takže pokud dojde na libovolné strukturální rovině ve vzorku ke splnění Braggovy rovnice, zaznamená detektor zvýšení intenzity difraktovaného svazku. Výsledkem měření je graf – difraktogram (obr. 4), kde na ose x je zaznamenána poloha detektoru zpravidla ve stupních  $2\Theta$  a na ose y je intenzita difraktovaného záření zaznamenaná detektorem.



**Obrázek 4.** Difraktogram minerálu barytu  $BaSO_4$ . Na ose  $x$  je poloha detektoru na ose  $y$  zaznamenaná intenzita. Každé intenzitní maximum (difrakční pik) odpovídá komplexu strukturních rovin s  $d_{hkl}$ , pro které byla při daném úhlu splněna Braggova rovnice, což se projevilo zesílením intenzity difraktovaného svazku.

Při vyhodnocování práškového difrakčního záznamu počítáme z Braggovy rovnice hodnotu  $d_{hkl}$  pro každé difrakční maximum. Potřebný úhel  $\Theta$  získáme ze známého pozičního úhlu detektoru, vlnová délka RTG záření je dána použitým typem RTG lampy. Získané  $d$ -hodnotě každé změřené difrakce odpovídá intenzita této difrakce. Získáme tak soubor  $d$ -hodnot strukturních rovin měřené fáze a odpovídajících intenzit, který pak můžeme porovnávat s tabelovanými hodnotami databáze PDF. Soubor  $d$ -hodnot a intenzit je pro každou fázi jedinečný a tak lze jednotlivé fáze snadno identifikovat i když tvoří směs.

Strukturu měřené fáze lze pak ještě charakterizovat výpočtem mřížkových parametrů, což jsou parametry základní buňky měřené struktury. Ve velikosti mřížkových parametrů se odráží např. izomorfní zastupování prvků v různých strukturních pozicích.

Pro kubickou buňku platí vztah:

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

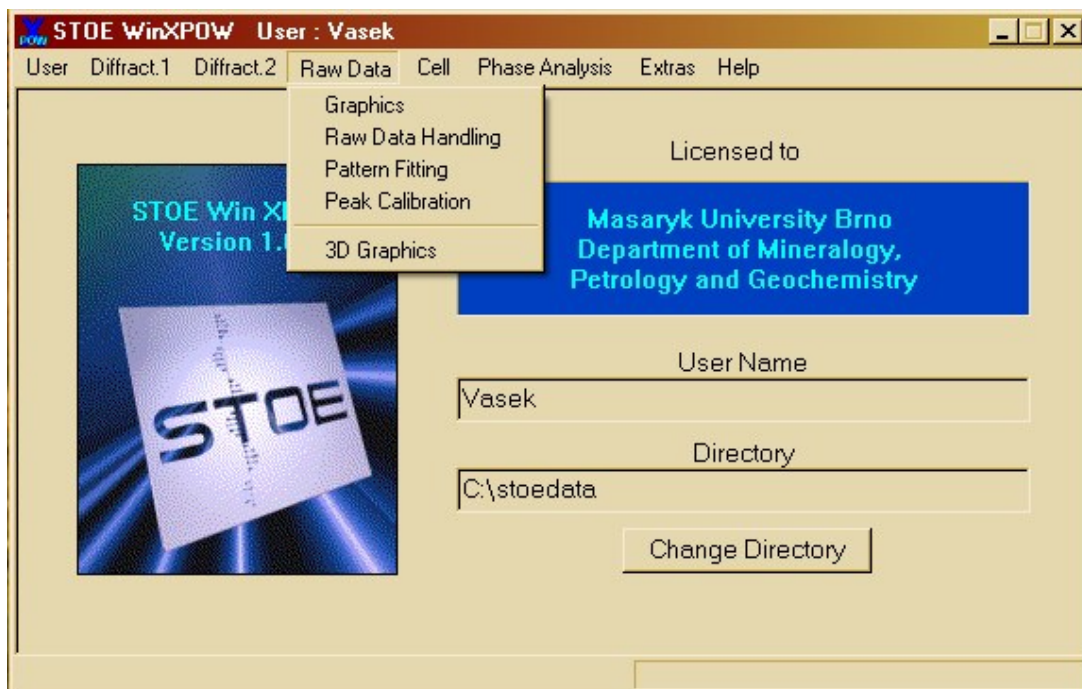
Z naměřených  $d_{hkl}$  můžeme velmi jednoduše provést indexaci, tj. přiřazení hodnot  $h$   $k$   $l$  jednotlivým difrakčním liniím se znalostí mřížkového parametru  $a$ .

## 10.6 Práce s programem VisualX<sup>POW</sup>

Pro vyhodnocování difrakčních záznamů z difraktometru STOE slouží program VisualX<sup>POW</sup>, který je licenci vázán na Ústav geologických věd PřF MU. V následujícím textu je uveden základní postup při zpracování difrakčního záznamu.

Program se spouští souborem Mainmenu.exe v adresáři C:\stadip\programs\. Vstupní okno programu obsahuje mimo jiné tato důležitá menu (viz obr. 5):

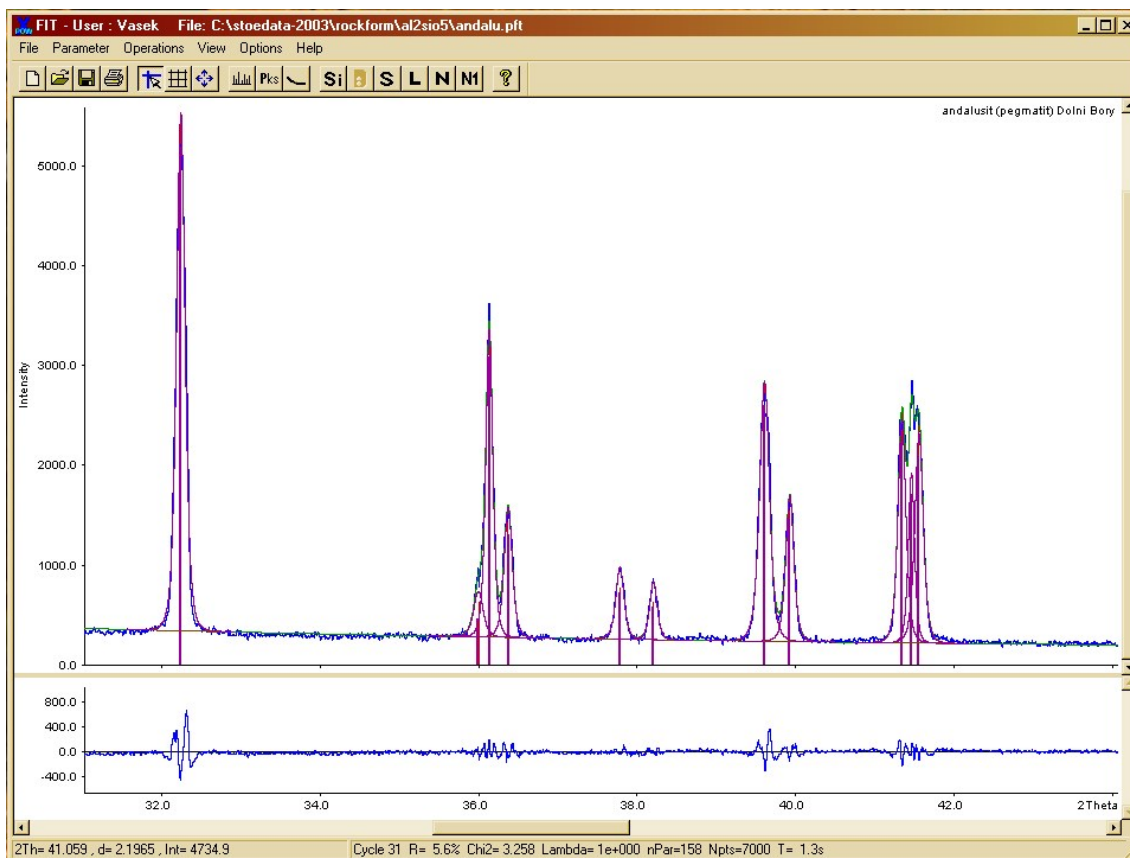
- *Raw Data* – obsahuje rutiny pro základní práci se soubory načtených dat, základní vyhodnocování a profilové fitování
- *Cell* – umožňuje výpočet mřížkových parametrů fáze
- *Phase Analysis* – je rutina pro kvalitativní a semikvantitativní fázovou analýzu



**Obrázek 5.** Okno po spuštění programu VisualX<sup>POW</sup> s rozvinutou nabídkou Raw Data pro základní úpravu a vyhodnocování práškových difrakčních záznamů.

V menu *Raw Data* najdeme následující položky:

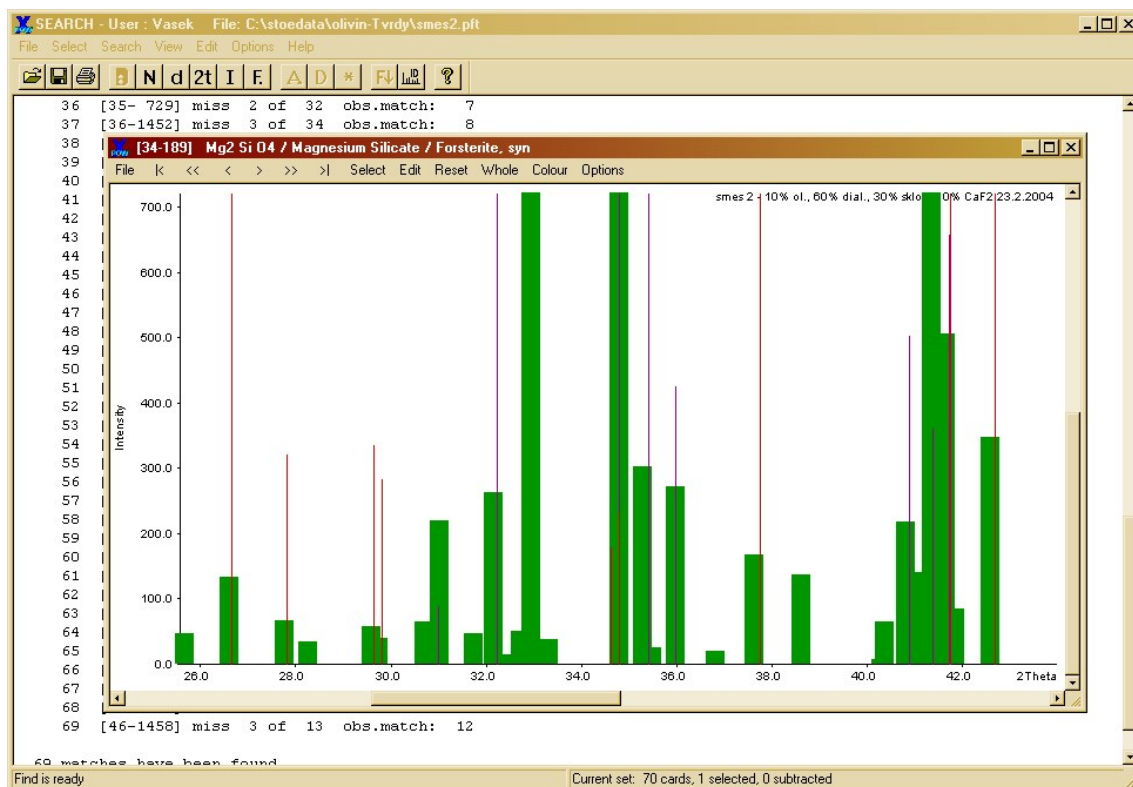
- *Graphics* – umožňuje zobrazení načteného souboru v nejrůznějších režimech, umožňuje provést odečet pozadí spektra, vyhledání jednotlivých difrakčních maxim a jejich uložení.
- *Raw Data Handling* je rutina pro úpravu zdrojových dat, např. doplnění popisek, změna vlnových délek, kalibrace měření nebo konverze do jiných formátů.
- *Pattern Fitting* je program pro odečet pozadí, vyhledání a editaci difrakčních maxim a vypřesňování poloh a intenzit difrakčních maxim pomocí profilových funkcí (obr. 6.)



**Obrázek 6.** Výsledek po vypřesňování poloh a intenzit difrakčních maxim funkcí Pearson VII na vzorku minerálu andalusitu. Použita rutina Pattern Fitting.

V nabídce *Cell – Index & Refine* můžeme nastavit parametry pro výpočet mřížkových parametrů práškového vzorku a následně provést výpočet. Výběr je ze tří nejrozšířenějších algoritmů.

V nabídce *Phase Analysis* (obr. 5) lze provádět identifikaci fází, přítomných v práškovém vzorku. Identifikace se provádí vzhledem k databázi PDF. Po nastavení vyhledávacích parametrů provede program prohledání databáze s ohledem na míru shody poloh a intenzit difrakčních maxim vzorku a standardů. Výsledek je pak zobrazen graficky (obr. 7).



**Obrázek 7.** Průběžný výsledek vyhledávání přítomných fází v práškové směsi pomocí rutiny

### Phase Analysis.

Při vyhodnocování práškového difrakčního RTG záznamu programem VisualX<sup>POW</sup> je nutno postupovat s ohledem na povahu vzorku a výsledky, které chceme získat. V 95% vzorků je použitelný následující postup:

- V rutině *Raw Data Handling* si načtený soubor uložíme pod srozumitelným jménem souboru a výstižnou popiskou. Originální soubor si tak uchováme jako nezměněnou zálohu dat.
- Provedeme odečtení pozadí záznamu v rutině *Graphics* nebo *Pattern Fitting*.
- Rutinou *Pattern Fitting* provedeme vyhledání difrakčních maxim a jejich manuální dohledání a úpravu.
- Toutéž rutinou provedeme zpřesnění poloh a intenzit difrakčních maxim vhodnou profilovou funkcí.
- S takto zpracovanými daty můžeme provádět indexování difrakcí a výpočet mřížkových parametrů (rutina *Cell*) nebo provést prohledávání na přítomné fáze (rutina *Phase Analysis*).
- Vyhledání fáze můžeme provést např.: Phase analysis-Search/Match-Open-Search-Find-Strong peak index-3\_strongest.
- Program nabídne možnosti, které odpovídají nejlépe naměřenému difraktogramu.

## 10.7 Zhodnocení výsledků

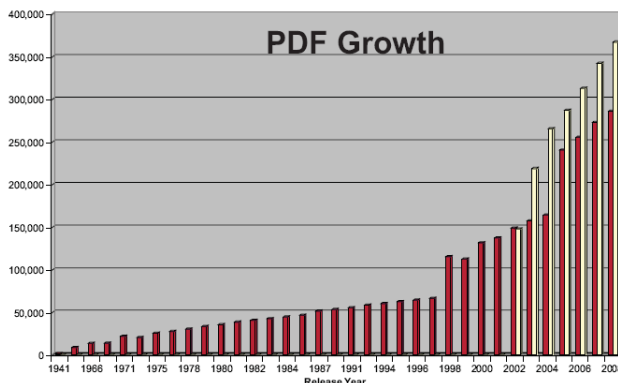
Pomocí RTG práškové difrakce můžeme provést základní identifikaci studovaných fází a vypočítat základní strukturální charakteristiky jako jsou mřížkové parametry struktury. Výhodou RTG práškové difrakce je možnost identifikace jednotlivých fází ve směsích, kdy za



určitých podmínek lze zastoupení fází i kvantifikovat. Nenahraditelná je tato metoda při identifikaci polymorfních modifikací, která běžnými chemickými metodami není možná.

Metoda a postupů v RTG práškové difrakci je velké množství a výběr těch nejvhodnějších je potřeba volit s ohledem na studovaný materiál a očekávané výsledky.

Identifikaci neznámé látky lze provést s pomocí databáze difrakčních dat. PDF4 je nejlepší databáze rtg. práškových difraktogramů. Od roku 1971 je ve správě JCPDS-International Centre for Diffraction Data (ICDD). Databáze dnes obsahuje 340 000 datových souborů a je přístupná na optickém disku s možností použití vyhledávacích programů, ve formě knihy nebo kartotéčních lístků.



Obrázek 8. Vývoj počtu karet v databázi PDF

Každý standard má přiděleno číslo JCPDS Diffraction File – pod tímto číslem je uveden název fáze, chemická značka (vzorec), hodnoty d a příslušné intenzity difrakčních maxim a další důležité krystalografické, chemické a fyzikální údaje včetně literárních odkazů.

Text [19-629]											
File [ << < > >> ] Short Options											
[19-629] PDF-2 Sets 1-46 Quality: * Wavelength: 1.540598											
Iron Oxide Magnetite, syn Fe Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>											
Rad.: CuKα1 (1.54056) Filter: Beta Ni d-eps: I/100r:14.90 Cutoff: Int.: Diffractometer Ref.: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 5, (1967), 31											
Sys.: Cubic S.G.: Fd3m (227) V(redu): 147.9 a: 0.396 b: c: d: 5.197 e: 5.176 f: 5.176 g: 5.176 h: 5.176 i: 5.176 j: 5.176 k: 5.176 l: 5.176 m: 5.176 n: 5.176 o: 5.176 p: 5.176 q: 5.176 r: 5.176 s: 5.176 t: 5.176 u: 5.176 v: 5.176 w: 5.176 x: 5.176 y: 5.176 z: 5.176											
es: mW: 2.42 ey: Sign: 2V: Color: Black Ref.: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 698											
a=0.3967 refined in 1975. // Other data 25-1376. // Sample obtained from the Columbian Carbon Co., New York, NY, USA. Spectrographic analysis showed the following major impurities: 0.01 // to 0.1% Co, 0.001 to 0.01% Ag, Al, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, Ti and Zn. // Pattern taken at 25 C. Opaque mineral optical data on specimen from Braastad, Norway: RR2R=20.1, Disp.=16, VHN100=592, Color values=.311, .314, // 20.1, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. // To replace 11-614. // See also 26-1136.											
Hawallt: 2.33/X 1.48/4 2.97/3 1.62/3 2.10/2 1.09/1 1.71/1 1.28/1 4.85/1 2.42/1 Max-d: 4.85/1 2.97/3 2.33/X 2.42/1 2.10/2 1.71/1 1.62/3 1.48/4 1.42/1 1.33/1											
d[A]	2Theta	Int.	h	k	l	d[A]	2Theta	Int.	h	k	l
4.8520	18.270	8	1	1	1	1.0496	94.428	6	8	0	0
2.9670	30.095	30	2	2	0	0.9896	102.228	2	6	6	0
2.5320	35.423	100	3	1	1	0.9695	105.222	6	7	5	1
2.4243	37.053	8	2	2	2	0.9632	106.208	4	6	6	2
2.0993	43.053	20	4	0	0	0.9388	110.273	4	8	4	0
1.7146	53.392	10	4	2	2	0.8952	118.740	2	6	6	4
1.6158	56.944	30	5	1	1	0.8802	122.123	6	9	3	1
1.4845	62.516	40	4	4	0	0.8569	129.037	8	8	4	4
1.4192	65.743	2	3	3	1	0.8233	138.658	4	10	2	0
1.3277	70.926	4	6	2	0	0.8117	143.243	6	9	5	1

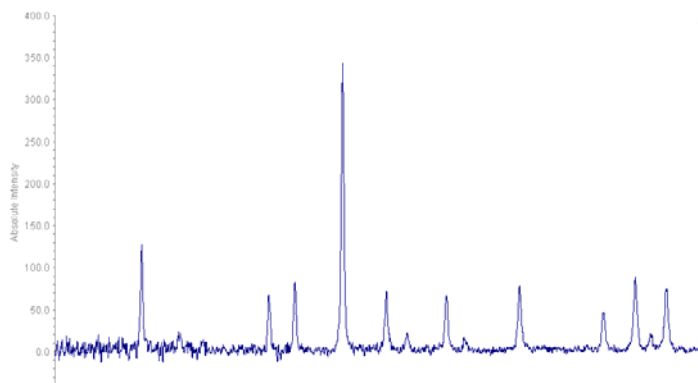
Obrázek 9. Příklad karty z databáze PDF2 magnetitu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

## Úkol 1.

Indexujte difrakce kubického  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG yttrito-hlinitý granát,  $a = 12.0089(3) \text{ \AA}$ ) v práškové difraktogramu naměřeném pomocí záření  $CuK\alpha$ .

d[Å]    2Theta    Int.

4.9050	18.071	27
4.2470	20.900	7
3.2100	27.769	19
3.0020	29.736	27
2.6870	33.318	100
2.4520	36.619	20
2.3550	38.185	6
2.1920	41.148	23
2.1220	42.570	5
1.9474	46.601	26
1.7330	52.781	17
1.6652	55.108	31
1.6338	56.260	9
1.6046	57.378	28
1.5247	60.691	4
1.5006	61.771	10
1.3423	70.040	7



## Úkol 2.

Identifikujte neznámou látku pomocí PDF databáze. Z analýzy je známo, že obsahuje Fe, Y a O. Její difraktogram je v souboru Unknown1\_2010.raw.

Identifikujte neznámou látku pomocí PDF databáze. Její difraktogram je v souboru Unknown2\_2010.raw

## Literatura

Zdroje informací k práškové difrakci:

- <http://www.sci.muni.cz/~vavra/index.htm> Klein, Hurlbut (1993): Manual of Mineralogy. John Wiley, New York.
- Zeman (1989): Základy strukturní a chemické krystalografie. SPN, Praha.
- Borchardt-Ott (1995): Crystallography. Springer, Berlin.
- Chojnacki (1979): Základy chemické a fyzikální krystalografie. Academia, Praha.
- Kratochvíl, Jenšovský (1987): Úvod do krystalochemie. SNTL, Praha.
- Valvoda, Polcarová, Lukáč (1992): Základy strukturní analýzy, UK Praha.