

Úloha 10. Identifikace materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce

Prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

RNDr. Václav Vávra, Ph.D.

Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

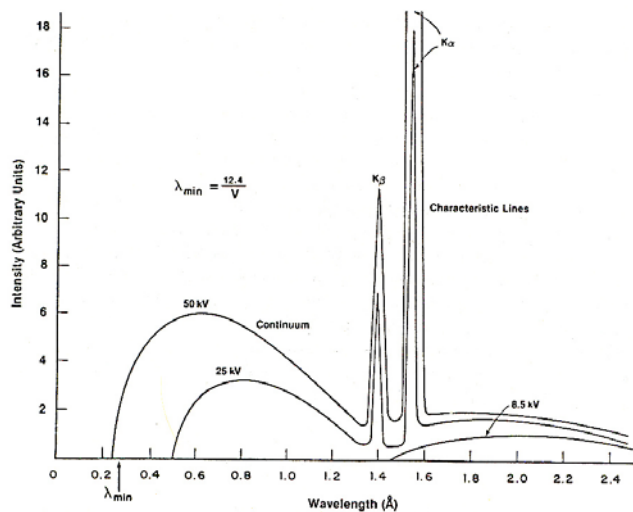
10.1 Úvod

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 strukturální 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 orbitaly je vyzářen ve formě RTG fotonu. Toto přeskupením elektronů dává vzniknout RTG charakteristickému záření, kdy pro každý prvek existují jedinečné energetické rozdíly mezi orbitaly a tím i jedinečné hodnoty vlnových délek vznikajícího RTG záření.

Při brždění dopadajících fotonů elektrony cílového atomu vzniká navíc RTG spektrum představované širokým pásem nejrůznějších vlnových délek o různých intenzitách. Tento pás se označuje jako spojité (bílé, brzdné) RTG záření (obr. 1).



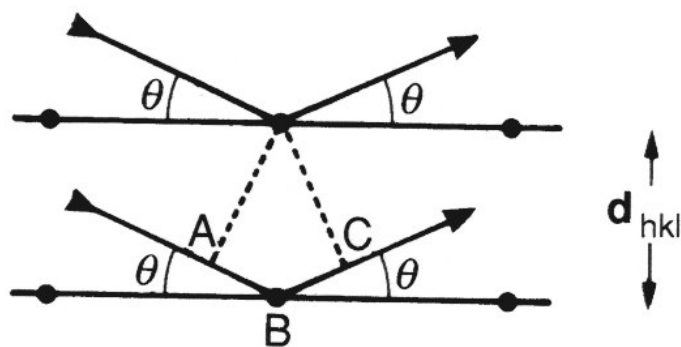
Obrázek 1. Přes spojité spektrum je naloženo charakteristické spektrum, které je definováno pro každý prvek charakteristickými vlnovými délkami. Intenzity obou RTG spekter závisí na podmínkách při vzniku (napětí a proud na generátoru VN).

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 mezivzrostlou 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 mezivzrostlou vzdáleností d_{hkl} . Dopadající RTG svazek je na jednotlivých atomech difraktován.

Na strukturální roviny dopadá primární RTG svazek pod úhlem Θ a jednotlivé atomy rozptylují tento svazek ve všech směrech. Aby interference rozptýleného (difraktovaného záření) byla konstruktivní, musí být dráhový rozdíl rozptýlených paprsků na jednotlivých

strukturních rovinách roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého RTG záření. Na obr. 2 jsou dvě takové strukturní 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:

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

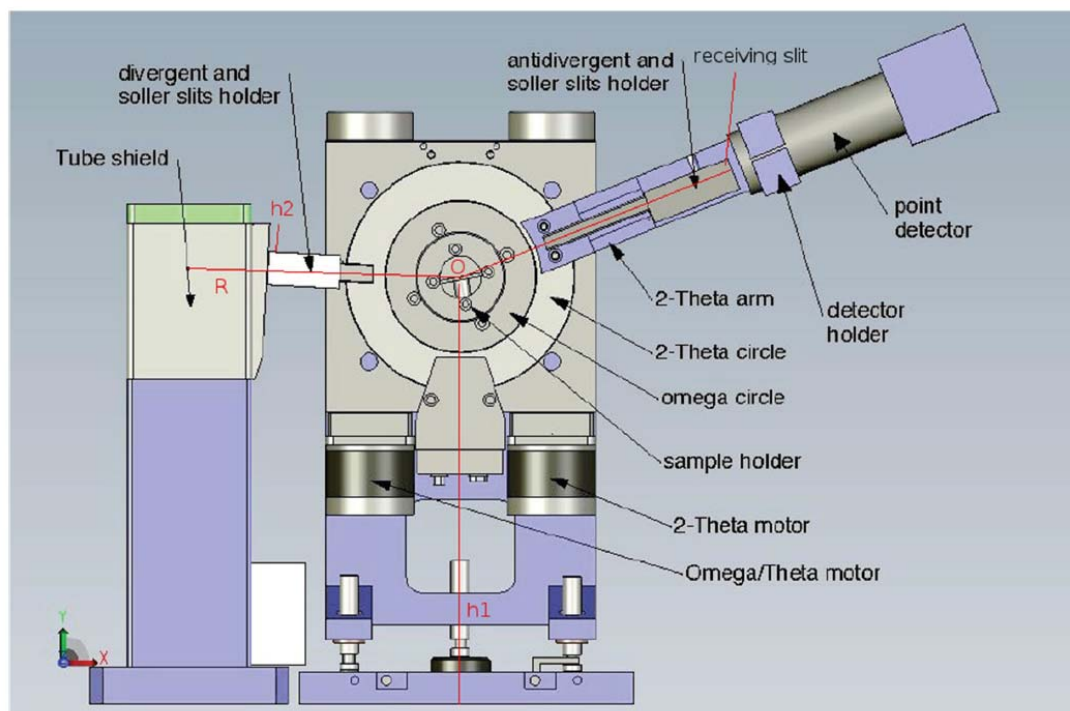
kde n je celé číslo (řád difrakce), λ je vlnová délka použitého RTG záření, d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost systému strukturních rovin, na kterých docházelo ke konstruktivní interferenci a Θ je úhel mezi směrem difraktovaného záření a strukturními rovinami (hkl).

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 Europe GNR (laboratoř Ústavu chemie, PřF MU Brno).

Základem přístroje je fixní RTG lampa jako zdroj RTG záření. Ta emituje primární RTG svazek, který je upraven Fe filtrem tak, že na vzorek dopadá monochromatické záření $CoK\alpha_1$ a $CoK\alpha_2$. Pokud při dopadu svazku na práškový vzorek je určitá strukturní 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. Schéma difraktometru s geometrií ω - 2θ . Směrem zleva vychází RTG primární svazek z RTG lampy a je filtrován a kolimován. 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 Europe GNR možné provádět jen v reflexním módu. Při reflexním módu (uspořádání na odraz) dopadá primární svazek na plochu vzorku a zde dochází k difrakci. V transmisním módu (uspořádání na průchod), který není zde možný, 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:

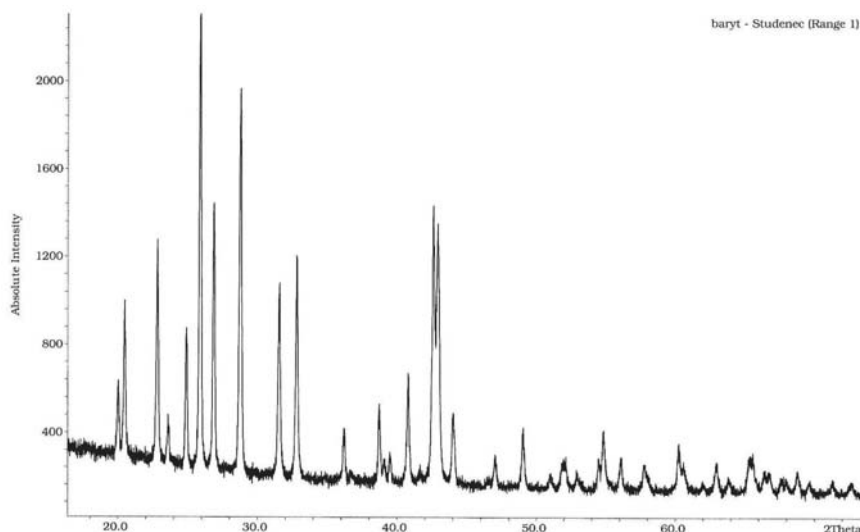
- Vzorek je velmi nestabilní a přemění se na jinou fázi během přípravy nebo měření.
- Vzorek je reaktivní, může se hydratovat nebo hydrolyzovat během přípravy nebo měření díky vzdušné vlhkosti.
- Vzorek je rozpustný ve vodě, je třeba vyloučit kontakt s lepidlem pro přípravu preparátů, které je na vodné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

Pro měření na odraz se práškový vzorek upěchuje do výřezu v držáku a podle potřeby se zarovná povrch podložním sklíčkem.

Pro měření na průchod je třeba vzorek rozpráškovat na rozměr zrn 10–50 μm , 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.

10.5 Měření a zpracování vzorků

V průběhu měření se vzorek otáčí úhlovou rychlostí θ a detektor úhlovou rychlostí 2θ . Poziční úhel detektoru je po dobu měření stále zaznamenáván, takže pokud dojde na libovolné strukturní 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 2θ a na ose y je intenzita difraktovaného záření zaznamenaná detektorem.



Obrázek 4. Difraktogram barytu $BaSO_4$. Na ose x je poloha detektoru na ose y zaznamenaná intenzita. Každé intenzitní maximum (difrakční pík) 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 θ 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 v databázi. 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:

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

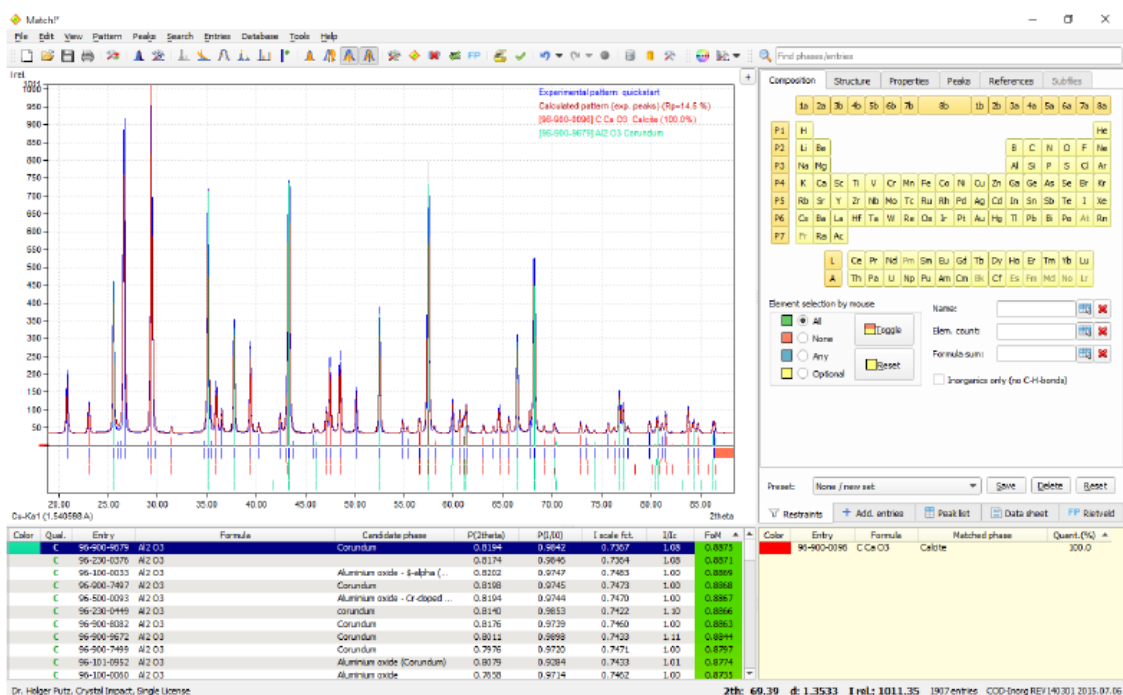
Z naměřených d_{hkl} můžeme velmi jednoduše provést indexaci, tj. přiřazení hodnot h k l jednotlivým difrakčním liniím se znalostí mřížkového parametru a , případně jeho hodnotu vypočítat.

10.6 Práce s programem Match!

Pro vyhodnocování difrakčních záznamů z difraktometru slouží program Match! (Crystal Impact). V následujícím textu je uveden základní postup při zpracování difrakčního záznamu.

Program se spouští standardním způsobem ikonou Match! Vstupní obrazovka programu obsahuje 4 okna (viz obr. 5). Levé horní okno zobrazuje difraktogram a v levém dolním jsou zobrazeny možné karty z databáze. Karty vybrané jako shodné s naměřenými daty se zobrazí v pravém dolním okně. Pravé horní okno pak slouží k výběru omezení při vyhledávání shodných karet.

- *Tools – Options – Batch – User level* - s nastavením Beginner provede program kompletní zpracování difraktogramu a vyhledání shodných karet automaticky podle nastavených parametrů, při nastavení Expert provádí každý krok uživatel.
- *File – Open* – otvírá soubory naměřených dat (.esg) nebo soubory dříve v programu Match! zpracovaných a uložených dat. Při změně nastavení zatrhněte Save as Defaults.
- *File – Import – Diffraction Data* – umožňuje otevřít datové soubory z jiných difraktometrů nebo přidat další difraktogram k již otevřenému.
- *Pattern – Edit/Substract Background* – umožní upravit pozadí posunutím bodů a provést odečet pozadí
- *Pattern – Smooth Raw Data* – provede vyhlazení šumu
- *Pattern – Peak Searching* – vyhledání poloh difrakčních maxim, možno přidávat nebo smazat píky
- *Pattern – Profile Fitting* – vypřesňování poloh a intenzit difrakčních maxim pomocí profilových funkcí
- *Search – Search-Match* – program provede prohledání databáze podle vyhledávacích parametrů a s ohledem na míru shody poloh a intenzit difrakčních maxim vzorku a standardů nabídne seznam karet možných fází. Výsledek je pak zobrazen v levém dolním okně jako seznam karet a v difraktogramu jako příslušné difrakční linie. Míra shody je zobrazena ve sloupci FoM (Figure of merit), čím blíže 1, tím lepší je shoda mezi difraktogramem a kartou.



Obrázek 5. Vstupní obrazovka po spuštění programu Match! pro základní úpravu a vyhodnocování práškových difrakčních záznamů.

Pro ovládání programu je možno použít klávesové zkratky, např.:

Ctrl+J – otevře seznam klávesových zkratk

Ctrl+D – otevře datovou kartu vybrané fáze

Ctrl+I – importuje další difraktogram k již otevřenému souboru

Ctrl+M – spustí vyhledávání karet shodných s naměřeným difraktogramem

Ctrl+O – otvírá soubory naměřených dat (.esg) nebo soubory dříve uložených dat

Ctrl+Q – ukončí běh programu Match!

- Ctrl+S – uloží data jako dokument Match!
- Ctrl+X – přepíná kurzor jako svislou čáru
- Del – vymaže vybranou kartu ze seznamu
- F1 - otevře Help
- F2/F3 – zvýší/sníží hranici pro vyhledávání difrakčních maxim (píků)
- F5 – provede vypřesnění poloh a intenzit difrakčních maxim pomocí profilových funkcí
- Mezerník – vybere kartu z okna nabízených možných shod do okna přijatých fází

Zvětšování části difraktogramu se provádí kurzorem se stlačeným levým tlačítkem myši. Pravým tlačítkem myši lze vyvolat nabídku funkcí.

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.

Metod 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. Existuje několik databázových systémů. Program Match! využívá databázi Crystallography Open Database (COD, <http://www.crystallography.net>), která obsahuje přes 360 000 záznamů. Jinou možností je použití databázi Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/>) se 181 000 záznamy. PDF4 je další databáze rtg. práškových difraktogramů, která je ve správě JCPDS-International Centre for Diffraction Data (ICDD). Databáze dnes obsahuje přes 365 000 datových souborů.

Každý standard (karta) má v databázi přiděleno číslo – pod tímto číslem je uveden název fáze, chemický vzorec, hodnoty d a příslušné intenzity difrakčních maxim a další důležité krystalografické, chemické a fyzikální údaje včetně literárních odkazů.

PDF-2 Data 1-46											
Quality: * Wavelength: 1.540598											
Iron Oxide											
Magnetite, sym											
Fe Fe2 O4											
Ref.: CuPat. (1.54056) Filer: Beta Ni d-mp: 2/Sec.-14.95 Cut-off: Int.: Diffractometer Ref.: Matl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 5, (1967), 31											
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (227) V(redu): 147.9											
a: 0.396 b: c: d: 0.396 0.396 0.396											
Z: 8 mp: 2570											
Dk: 5.197 Dm: 5.176 SS/PDM: F26* 58.0 (.0132, 34)											
Color: Black											
Ref.: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 498											
a=0.3967 refined in 1978. // Other data 26-1376. // Sample obtained from the Columbian Carbon Co., New York, NY, USA. Spectrographic analysis showed the following major impurities: 0.01 // to 0.14 Cu, 0.001 to 0.014 Ag, Al, Mg, Ni, Mo, Ni, Si, Ti and Zn. // Pattern taken at 25 C. Opaque mineral optical data on specimen from Breasat, Norway: H2O=0.1, H2O=14, V(OH)=92. Color values=.311, .314, // 20.1. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. // To replace 11-614. // See also 26-1136.											
hkl: 2.53/1 2.53/2 2.53/3 1.42/1 1.42/2 1.42/3 1.09/1 1.09/2 1.09/3 1.09/4 1.09/5 1.09/6 1.09/7 1.09/8 1.09/9 1.09/10 1.09/11 1.09/12 1.09/13 1.09/14 1.09/15 1.09/16 1.09/17 1.09/18 1.09/19 1.09/20 1.09/21 1.09/22 1.09/23 1.09/24 1.09/25 1.09/26 1.09/27 1.09/28 1.09/29 1.09/30 1.09/31 1.09/32 1.09/33 1.09/34 1.09/35 1.09/36 1.09/37 1.09/38 1.09/39 1.09/40 1.09/41 1.09/42 1.09/43 1.09/44 1.09/45 1.09/46 1.09/47 1.09/48 1.09/49 1.09/50 1.09/51 1.09/52 1.09/53 1.09/54 1.09/55 1.09/56 1.09/57 1.09/58 1.09/59 1.09/60 1.09/61 1.09/62 1.09/63 1.09/64 1.09/65 1.09/66 1.09/67 1.09/68 1.09/69 1.09/70 1.09/71 1.09/72 1.09/73 1.09/74 1.09/75 1.09/76 1.09/77 1.09/78 1.09/79 1.09/80 1.09/81 1.09/82 1.09/83 1.09/84 1.09/85 1.09/86 1.09/87 1.09/88 1.09/89 1.09/90 1.09/91 1.09/92 1.09/93 1.09/94 1.09/95 1.09/96 1.09/97 1.09/98 1.09/99 1.09/100											
d(A)	Jtheta	Int.	h	k	l	d(A)	Jtheta	Int.	h	k	l
4.9920	18.270	8	1	1	1	1.0496	94.428	6	5	0	0
2.9970	30.395	32	2	2	0	0.9694	102.223	2	4	0	0
2.5320	35.423	100	3	1	1	0.9493	105.222	6	7	1	1
2.4448	37.053	8	2	2	2	0.9432	106.258	4	4	4	2
2.0993	43.053	20	4	0	0	0.9058	110.273	6	5	4	0
1.7146	53.392	10	4	2	2	0.8952	118.740	2	4	4	4
1.4158	56.944	30	5	1	1	0.8502	122.123	6	9	3	1
1.4045	62.516	40	4	4	0	0.8569	125.037	8	8	4	4
1.4132	63.745	2	5	3	1	0.8233	136.458	4	10	2	0
1.3277	70.926	4	6	2	0	0.8117	143.243	6	9	5	1

Obrazek 6. Příklad karty z databáze PDF2 magnetitu Fe_3O_4

Úkol 1.

- Na difraktometru Europe GNR změřte difraktogram korundu.
- Naměřená data zpracujte pomocí programu Match! Ověřte pomocí databáze, že se jedná o příslušnou fázi Al_2O_3 .

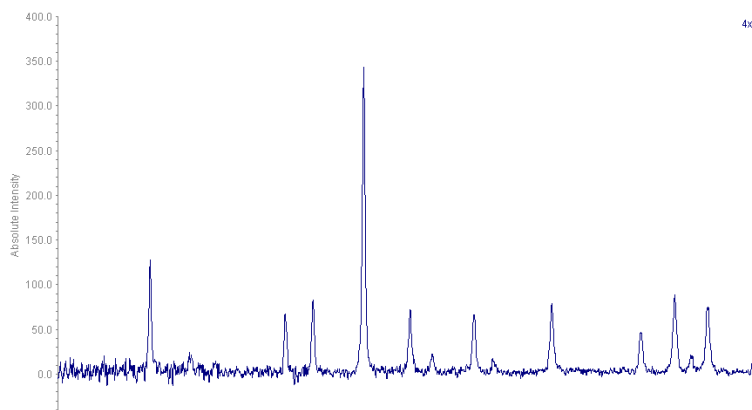
Úkol 2.

- Identifikujte neznámou látku 1 pomocí databáze. Z analýzy je známo, že obsahuje Fe, Y a O. Její difraktogram je v souboru Unknown1_2016.raw.
- Identifikujte neznámou látku 2 pomocí databáze. Její difraktogram je v souboru Unknown2_2016.raw.
- Identifikujte neznámou látku 3 pomocí databáze. Její difraktogram je v souboru Unknown3_2016.raw.

Úkol 3.

- Indexujte difrakce kubického $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG yttrito-hlinitý granát) v práškovém difraktogramu naměřeném pomocí záření $\text{CuK}\alpha$. Známe mřížkovou konstantu $a = 12.0089(3)$ Å. Využijte příloženého návodu v souboru Indexing_cubic_pattern a excelovské tabulky Uloha3_Indexing_YAG_Al_unknown_2016.

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



- Indexujte difrakce kubického Al, zjistěte typ Bravaisovy mřížky a vypočítejte mřížkovou konstantu a . Využijte příloženého návodu v souboru Indexing_cubic_pattern a excelovské tabulky Uloha3_Indexing_YAG_Al_unknown_2016.
- Indexujte difrakce neznámého kubického kovu změřeného se zářením $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7107$ Å). Zjistěte typ Bravaisovy mřížky, vypočítejte mřížkovou konstantu a pokuste se zjistit, o

jaký kov se jedná. Využijte přiloženého návodu v souboru Indexing_cubic_pattern a excelovské tabulky Uloha3_Indexing_YAG_Al_unknown_2016.

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.