

# RTG difrakcia

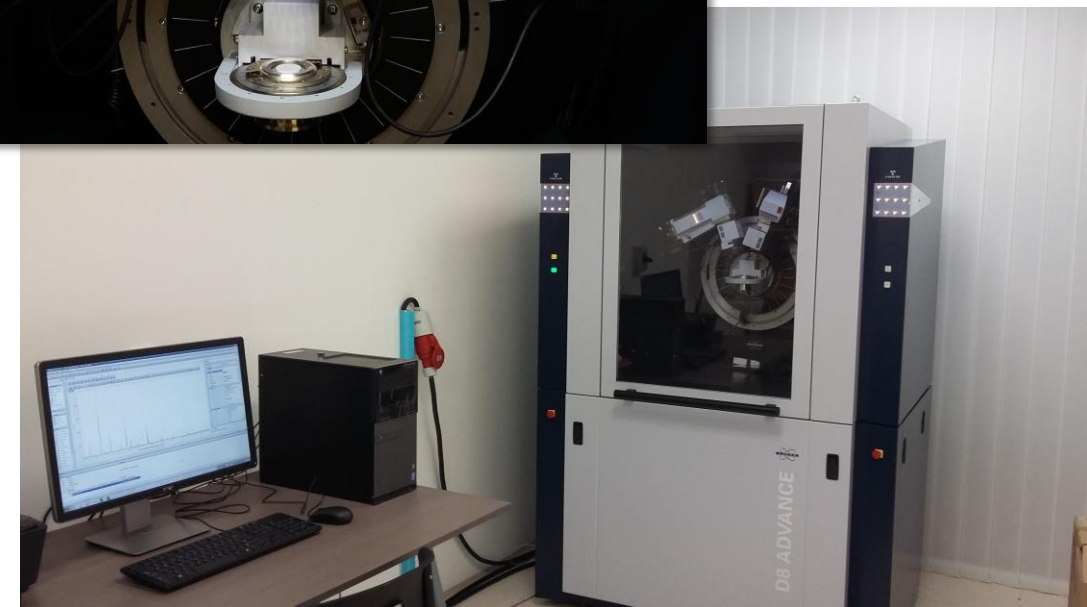
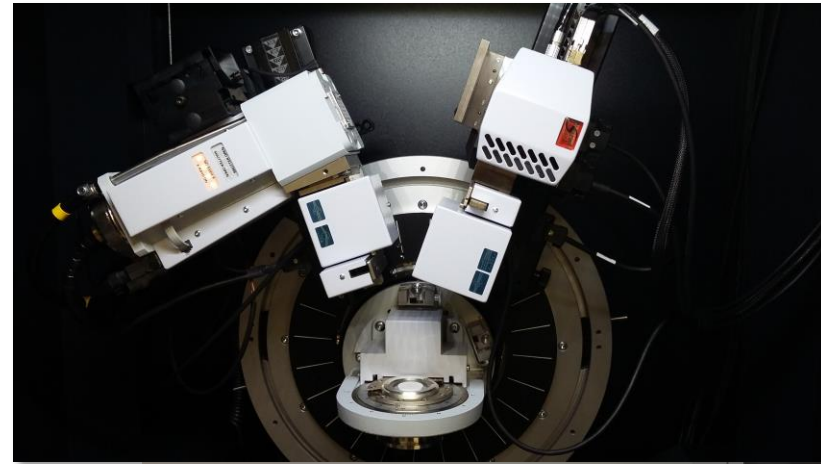
---

Ing. Patrik Novák, PhD.

# Najdôležitejšie časti difraktometra

---

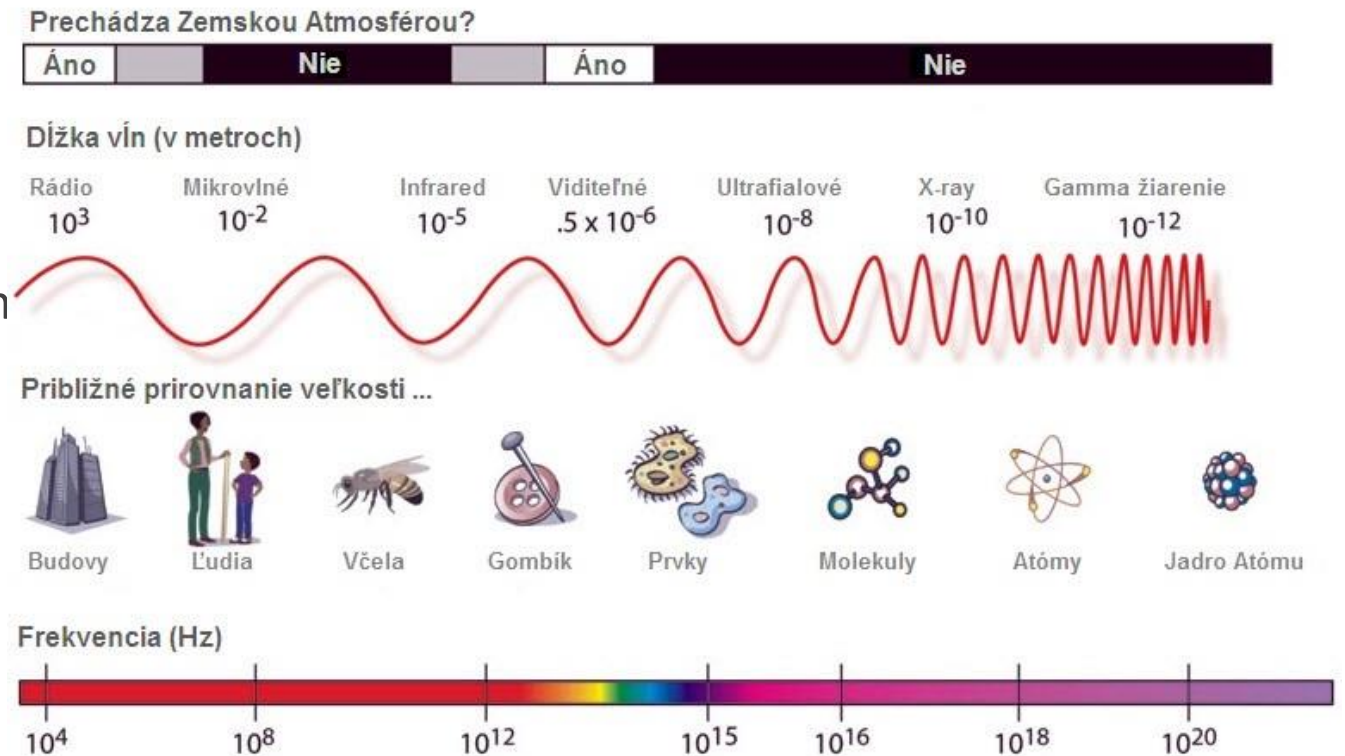
- RTG lampa: zdroj rtg žiarenia
- Optika dopadajúceho lúča
- Goniometer
- Držiak vzorky
- Optika difraktovaného lúča
- Detektor



# Vlastnosti a vznik rtg žiarenia

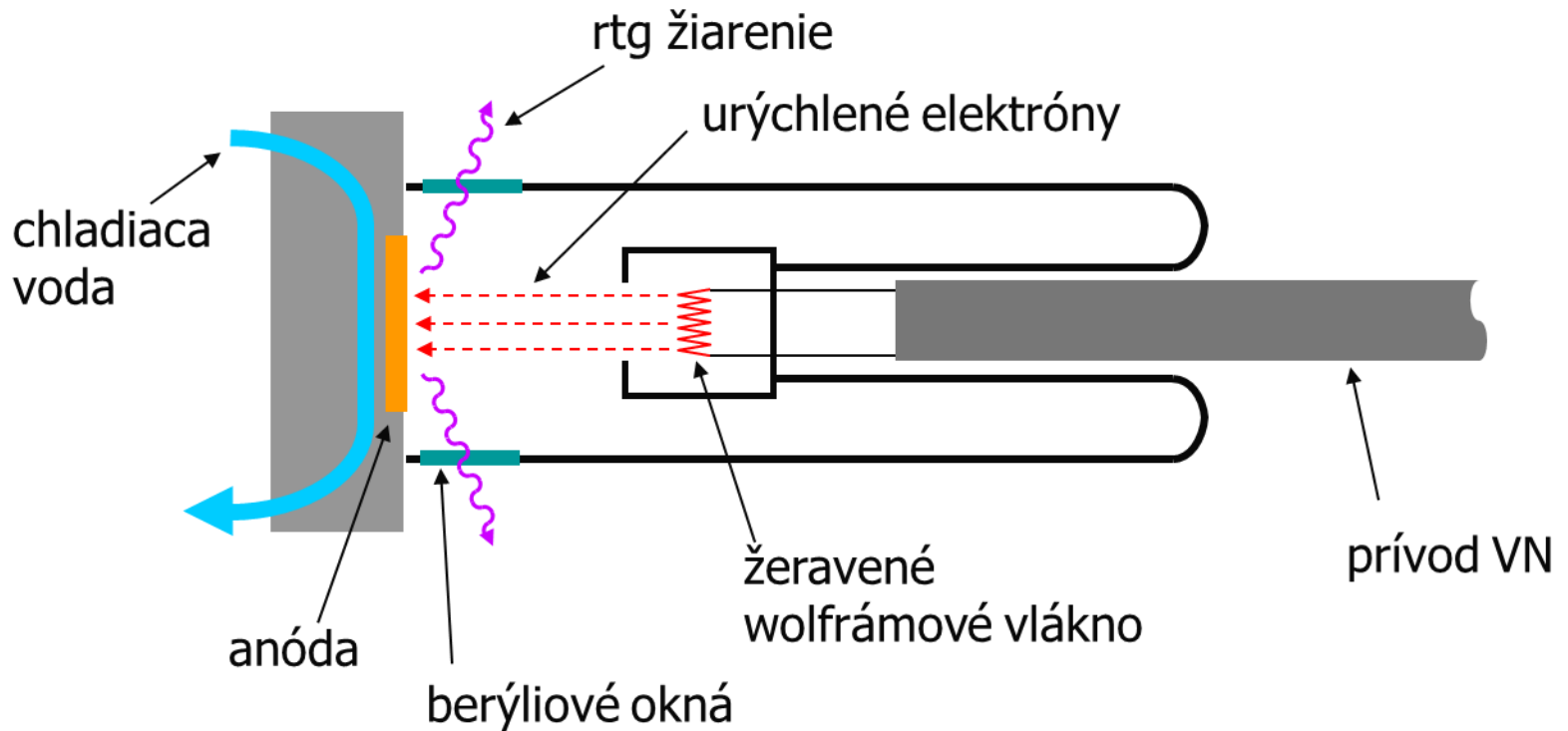
- rtg žiarenie objavené v roku 1895
- difrakcia rtg žiarenia v roku 1912
- elektromagnetické žiarenie
- vlnová dĺžka rtg žiarenia od  $10^{-8}$  –  $10^{-12}$  m
- rtg žiarenie má veľkú prenikavosť

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

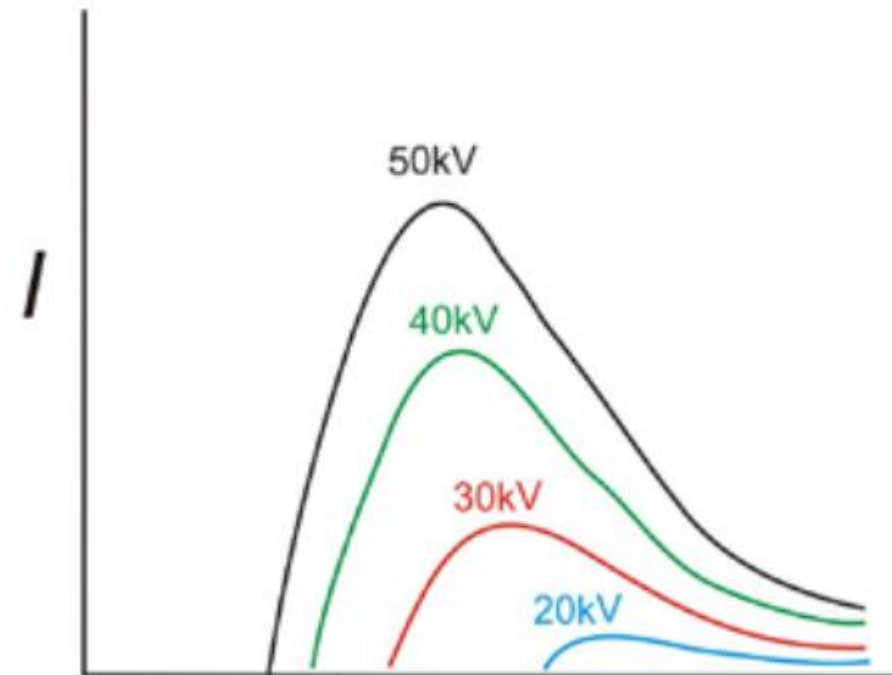
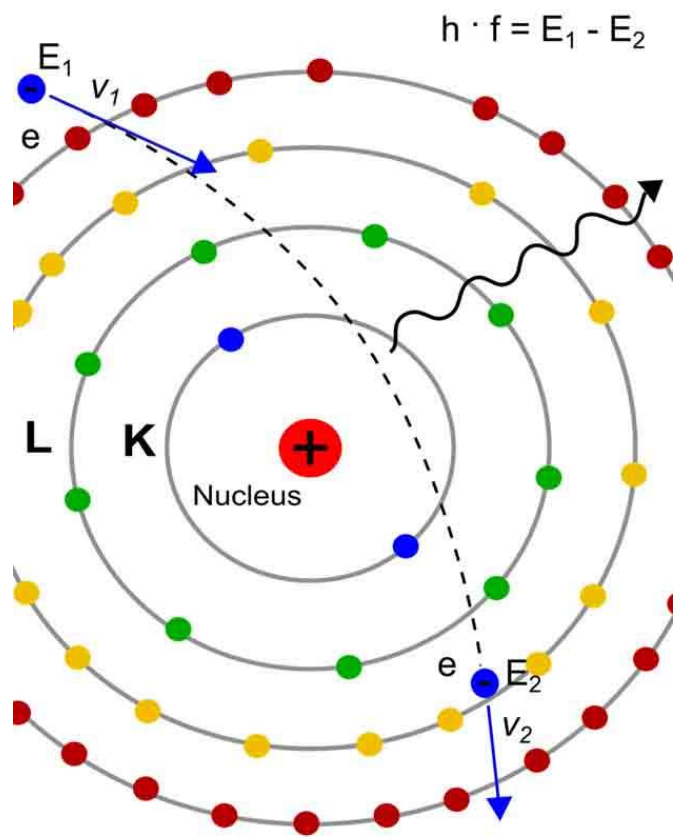


# Zdroj RTG žiarenia

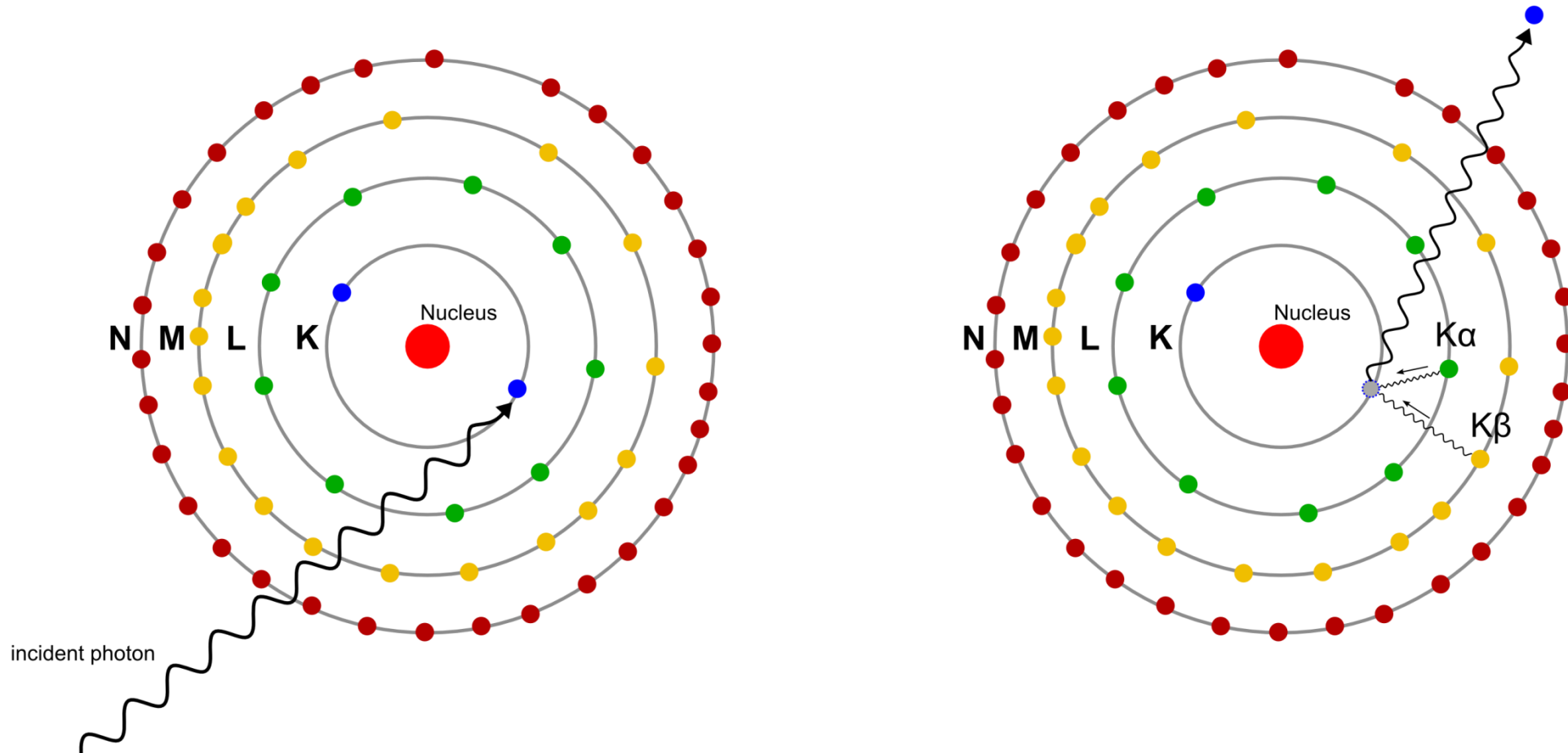
- rtg lampa – zdroj rtg žiarenia
- vysoko evakuovaná trubica
- katóda tvorená najčastejšie z W
- anóda (Cu, Co, Mo, ...)



# Princíp vzniku brzdného žiarenia

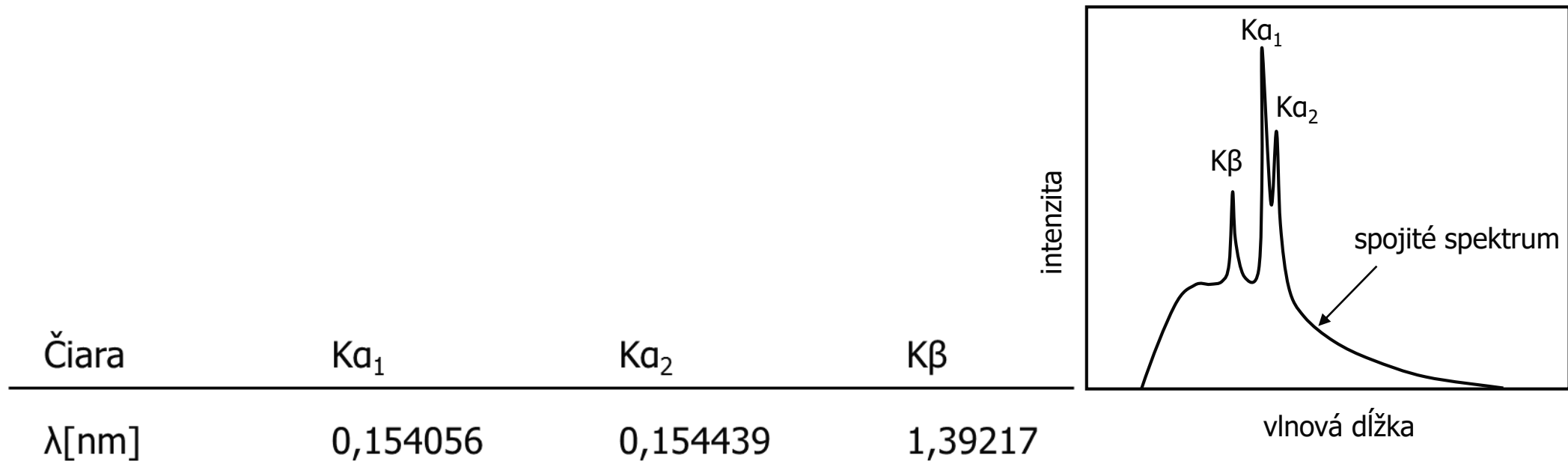


# Princíp vzniku charakteristického žiarenia



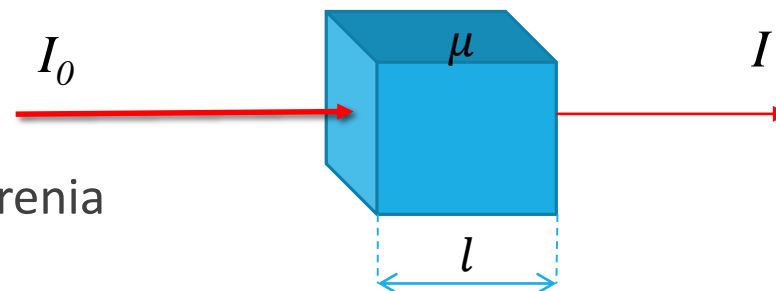
# Vznik RTG žiarenia

Pri generovaní brzdného žiarenia dochádza zároveň k excitácii atómov terča a následnému vyžarovaniu charakteristického žiarenia, ktoré je superponované na spojité spektrum brzdného žiarenia. (príklad spektra pre Cu lampu na obr.)

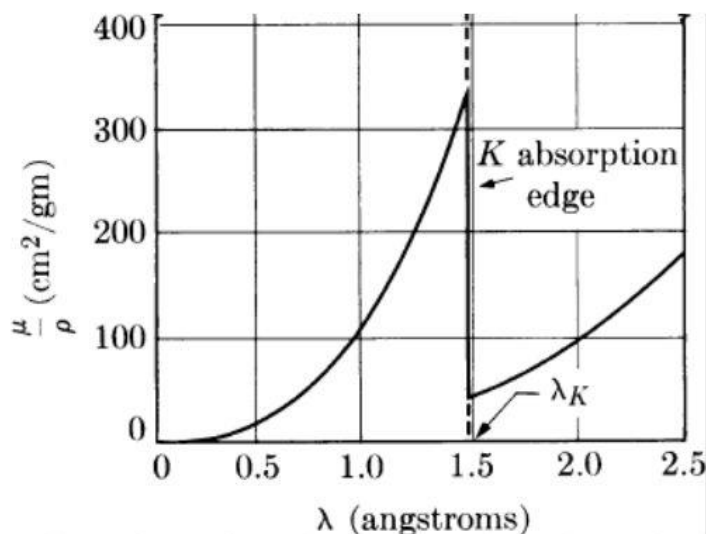


# Absorpcia RTG žiarenia

- $I = I_0 \exp(-\mu l)$
- $\mu$  – lineárny absorpčný koeficient
- energeticky závislá – využitie v monochromatizácii rtg žiarenia



Ni - hmotnostní absorpční koeficient



•  $\mu/\rho$  – hmotnostní absorpční koeficient

$$\frac{\mu}{\rho} = k\lambda^3 Z^3$$

látka složená z více typů atomů:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i \frac{\mu_i}{\rho_i}$$

•  $w_i$  – hmotnostní koncentrace

Dosah röntgenového žiarenia je závislé od:

- protónového čísla atómov prostredia,
- hrúbky látky,
- vzdialenosti od zdroja žiarenia,
- frekvencie samotného žiarenia.

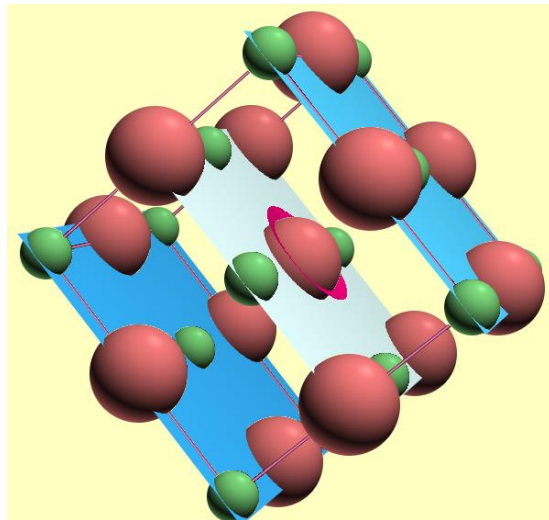
Žiarenie s vyššou energiou má vyššiu prenikavosť.



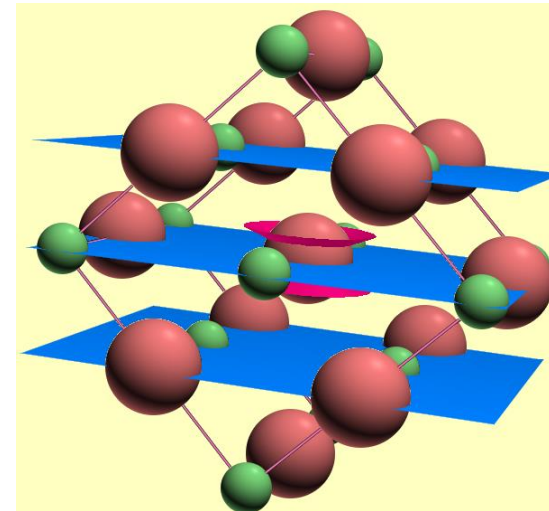
# Používané anódy

Anóda	Energia (keV)	$\lambda$ (Angström)	Filter
Mo	17	K $\alpha$ 1 : 0,70926 K $\alpha$ 2 : 0,71354 K $\beta$ 1 : 0,63225	Zr 0,08mm
Cu	8	K $\alpha$ 1 : 1,5405 K $\alpha$ 2 : 1,54434 K $\beta$ 1 : 1,39217	Ni 0,015mm
Co	6,9	K $\alpha$ 1 : 1,78890 K $\alpha$ 2 : 1,79279 K $\beta$ 1 : 1,62073	Fe 0,012mm
Fe	6,4	K $\alpha$ 1 : 1,93597 K $\alpha$ 2 : 1,93991 K $\beta$ 1 : 1,75654	Mn 0,011mm

# Kryštalický materiál



(200) roviny atómov NaCl



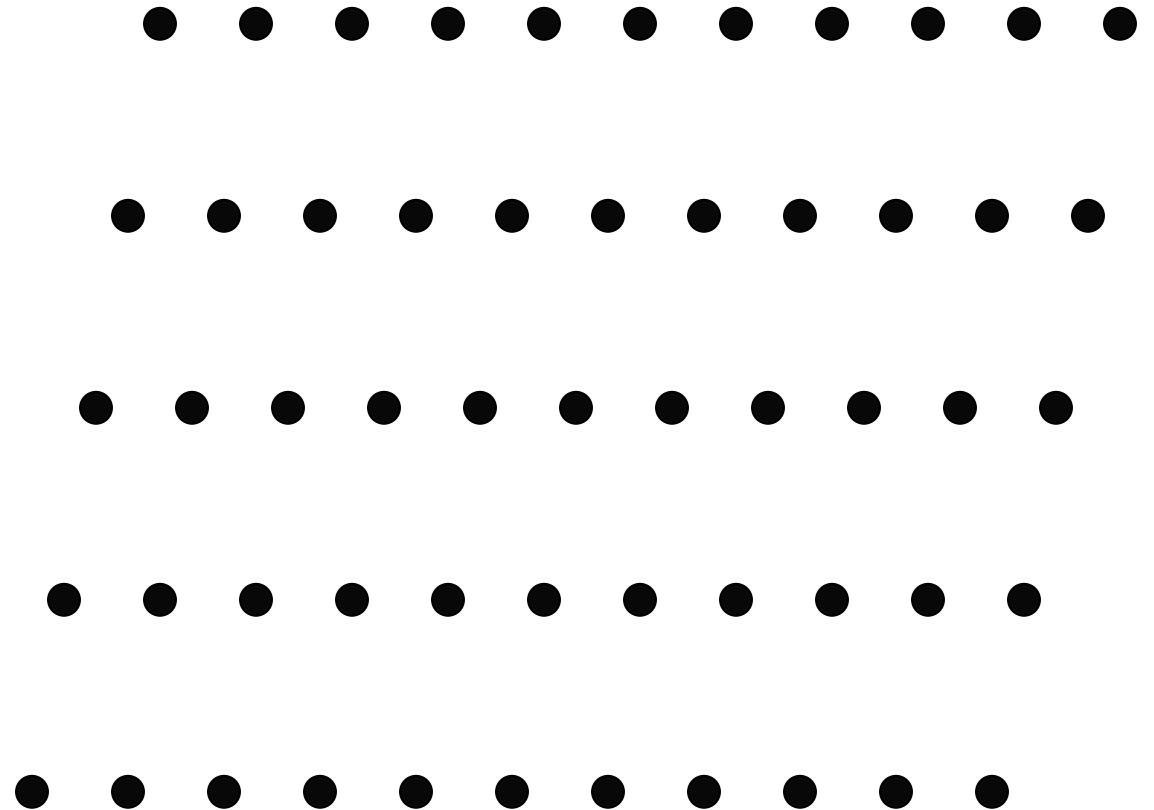
(220) roviny atómov NaCl

- Základná bunka definuje kryštál.
- Paralelné **roviny atómov** pretínajú základnú bunku a definujú smer a vzdialenosť.
  - Tieto kryštalografické roviny sú identifikované pomocou **Millerových indexov**.

# Mriežkové roviny

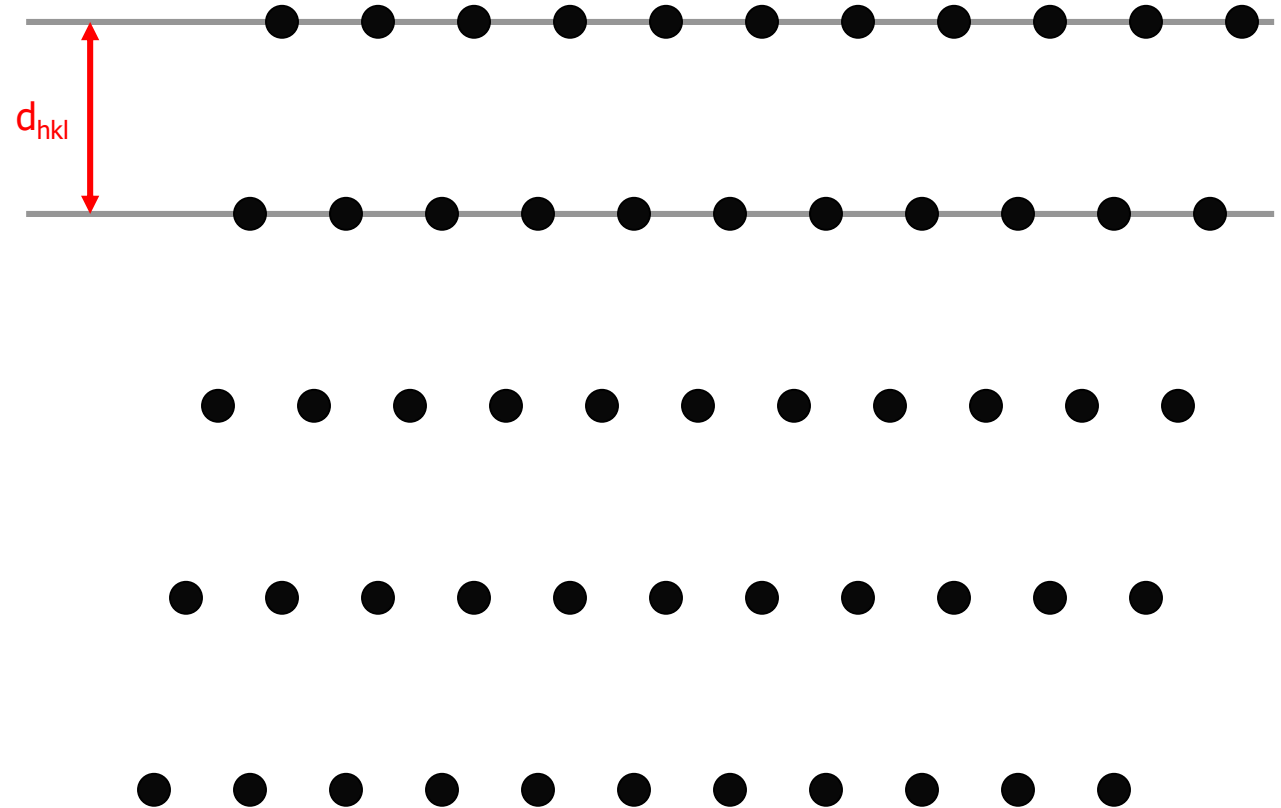
---

- mriežkové roviny sú popísané Millerovými indexami (hkl)
- charakterizované medzirovinnou vzdialenosťou



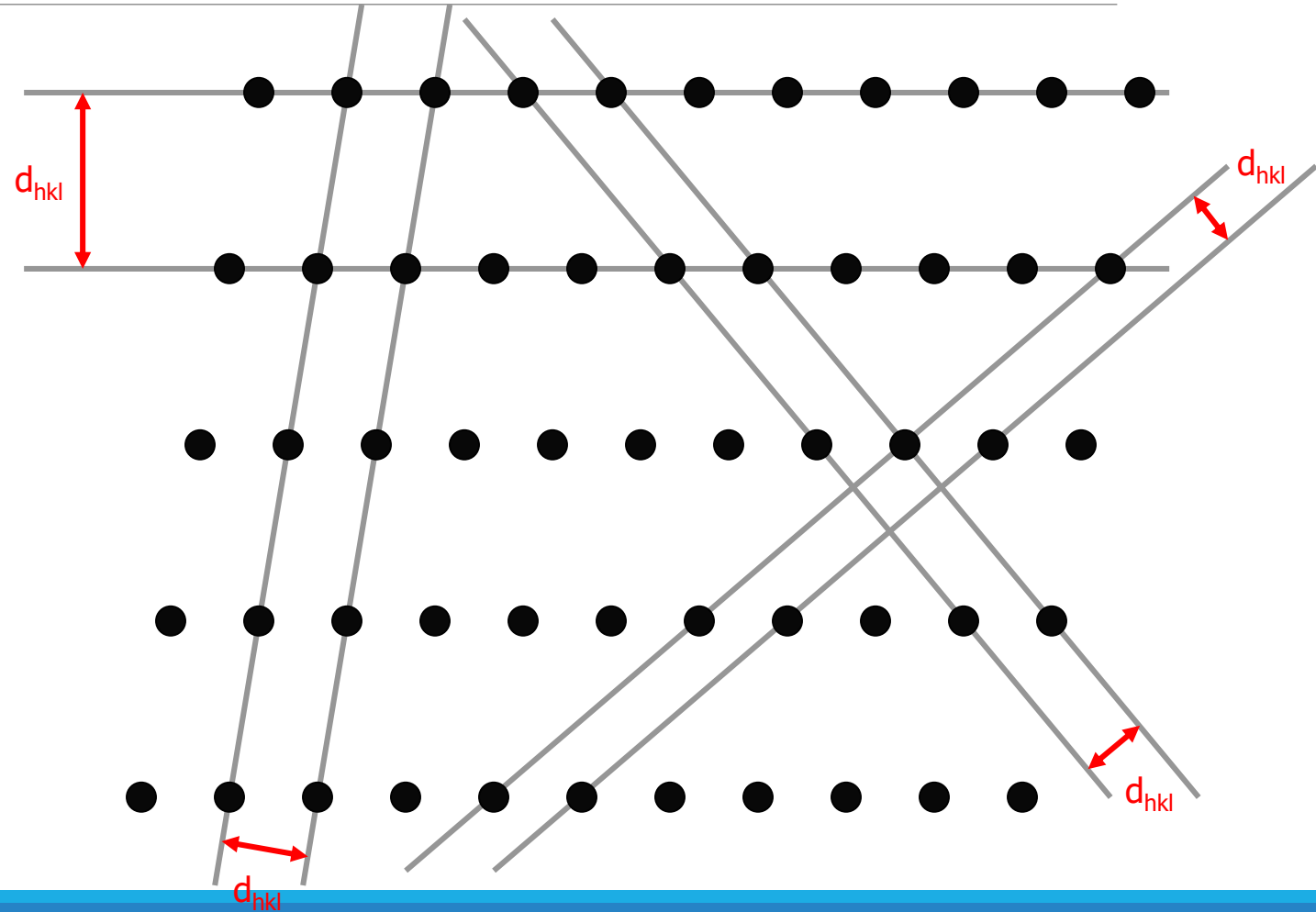
# Mriežkové roviny

- mriežkové roviny sú popísané Millerovými indexami (hkl)
- charakterizované medzirovinnou vzdialenosťou



# Mriežkové roviny

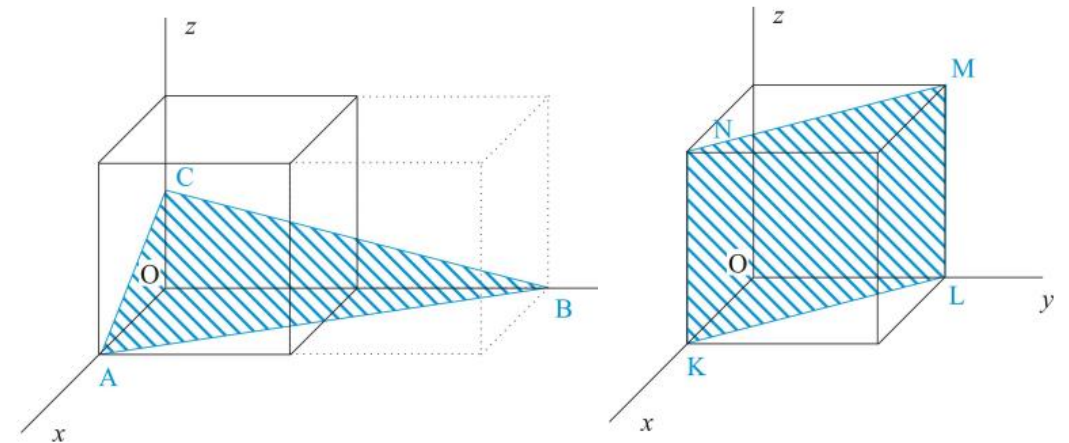
- mriežkové roviny sú popísané Millerovými indexami (hkl)
- charakterizované medzirovinnou vzdialenosťou



# Millerové indexy

Spôsob určenia Millerových indexov roviny:

- 1) Nájdi priesečníky danej roviny s kryštalografickými osami a vyjadrí ich polohy pomocou mriežkových konštánt –  $A$ ,  $B$ ,  $C$ .
- 2) Prevrátené hodnoty týchto čísel preved' na tri najmenšie celé čísla, ktoré majú rovnaký vzájomný pomer. Výsledok zapíš v okrúhlych zátvorkách  $(hkl)$ .

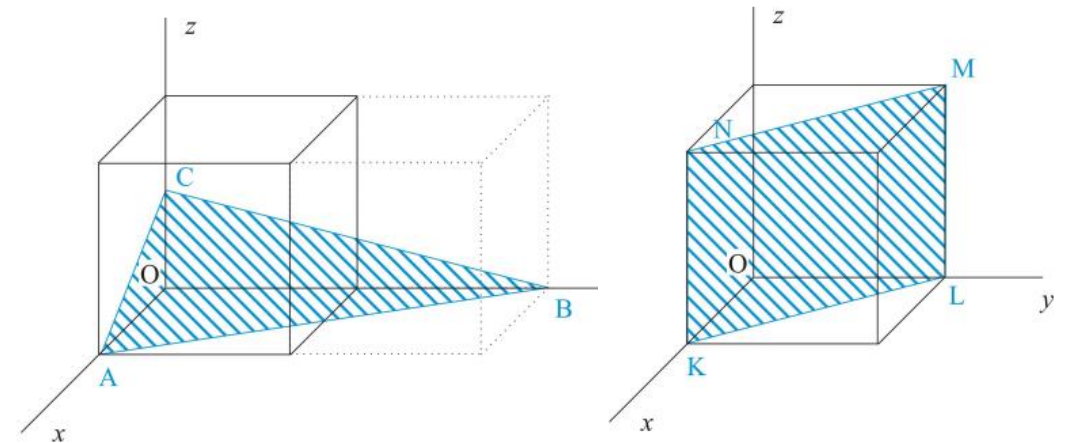


# Millerové indexy

Spôsob určenia Millerových indexov roviny:

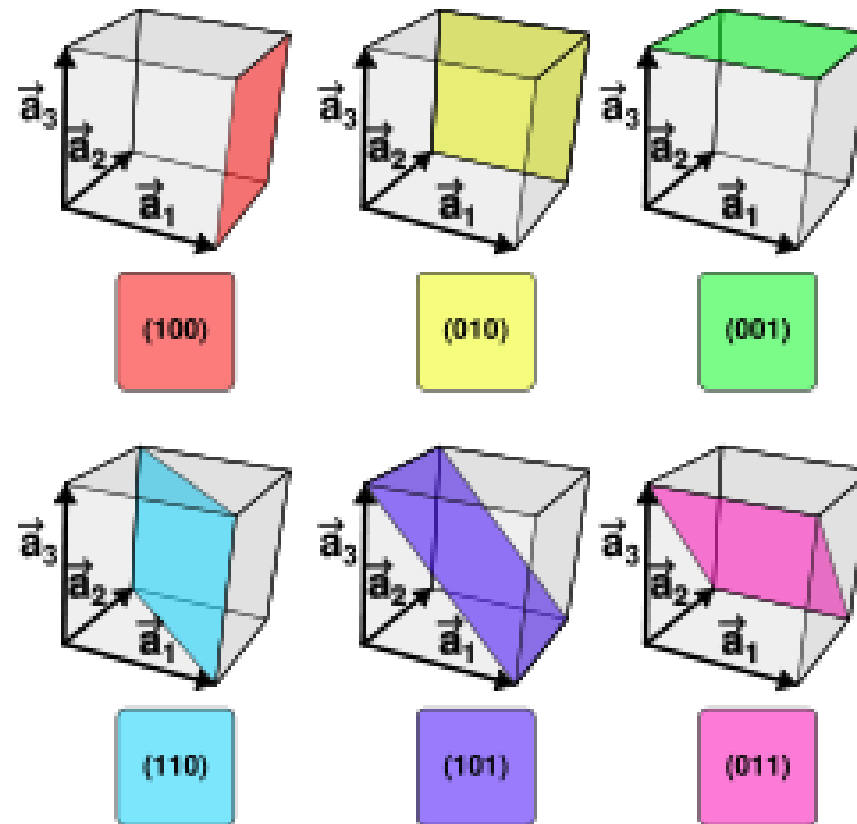
- 1) Nájdi priesečníky danej roviny s kryštalografickými osami a vyjadrí ich polohy pomocou mriežkových konštánt – A , B , C .
- 2) Prevrátené hodnoty týchto čísel preved' na tri najmenšie celé čísla, ktoré majú rovnaký vzájomný pomer. Výsledok zapíš v okrúhlych zátvorkách (hkl) .

- a) Určenie OA, OB a OC na osiach x, y, z  $1 \ 2 \ \frac{1}{2}$
- b) Prevrátené hodnoty  $1 \ \frac{1}{2} \ 2$
- c) Úprava na celé nesúdiateľná čísla  $2 \ 1 \ 4$
- d) Millerové indexy (2 1 4)



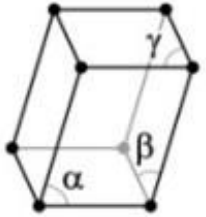
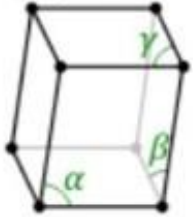
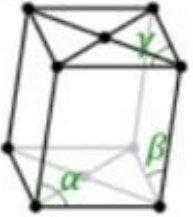
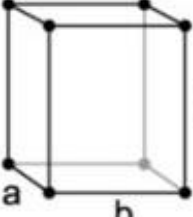
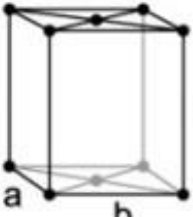
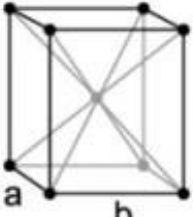
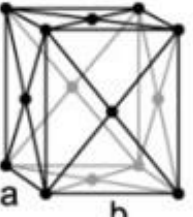
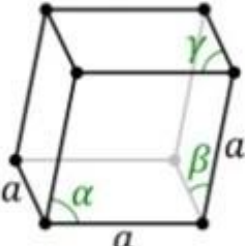
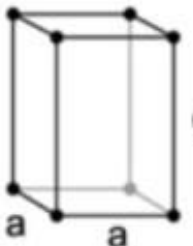
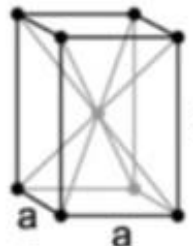
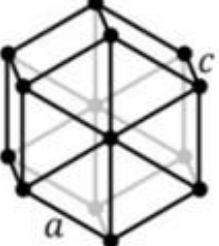
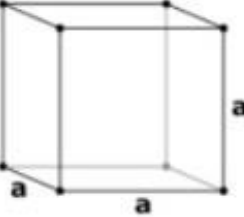
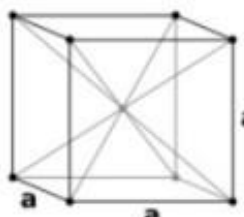
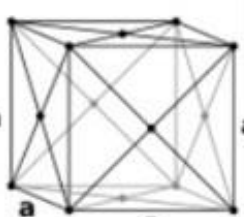
# Millerove indexy

---





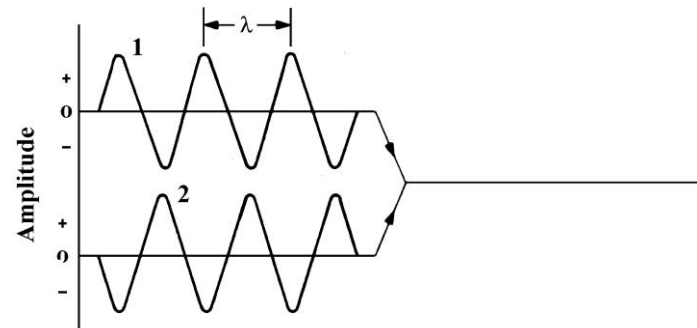
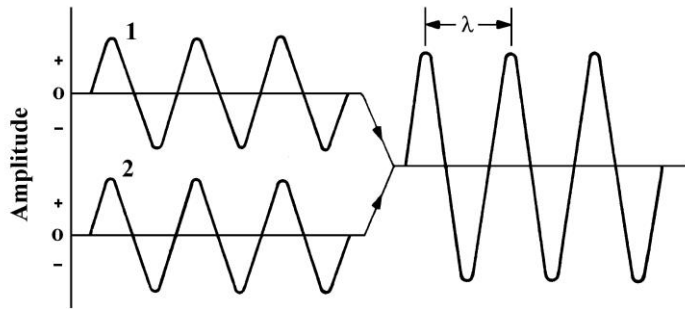
# Klasifikácia kryštálovej štruktúry

$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  <p>Centered</p> $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  <p>Simple</p>	$a \neq b \neq c$  <p>Simple</p> $a \neq b \neq c$  <p>Base Centered</p> $a \neq b \neq c$  <p>Face Centered</p> $a \neq b \neq c$  <p>Body Centered</p>				
<b>Triclinic</b>	<b>Monoclinic</b>		<b>Orthorhombic</b>			
$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 	$a \neq c$  <p>Simple</p> $a \neq c$  <p>Body Centered</p>		$a \neq c$ 	 <p>Simple</p>  <p>Body Centered</p>  <p>Face Centered</p>		
<b>Rhombohedral</b>	<b>Tetragonal</b>		<b>Hexagonal</b>	<b>Cubic (or isometric)</b>		

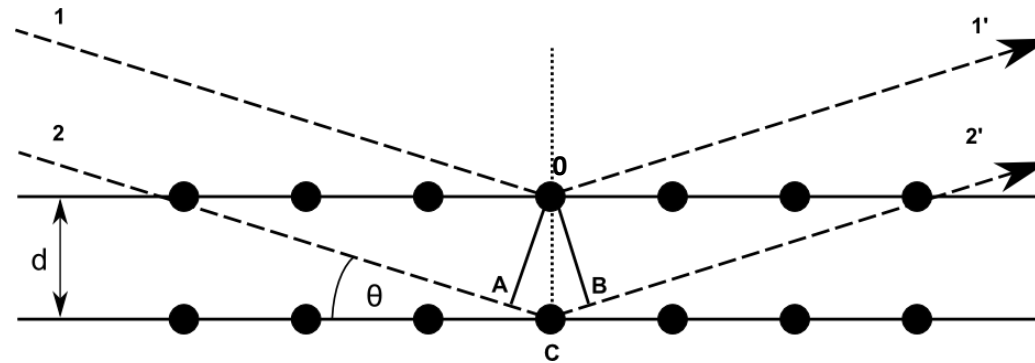
# Vztáh mezi $d$ a mriežkovými parametry

<b>Cubic</b>	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
<b>Tetragonal</b>	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<b>Orthorhombic</b>	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
<b>Hexagonal</b>	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$

# Braggov zákon



$$\overline{ABC} = 2d \cdot \sin\theta$$



$$\frac{AC'}{d} = \sin\theta$$

$$AC' = d \sin\theta$$

$$ACB' = 2d \sin\theta$$

$$ACB' = n\lambda$$

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

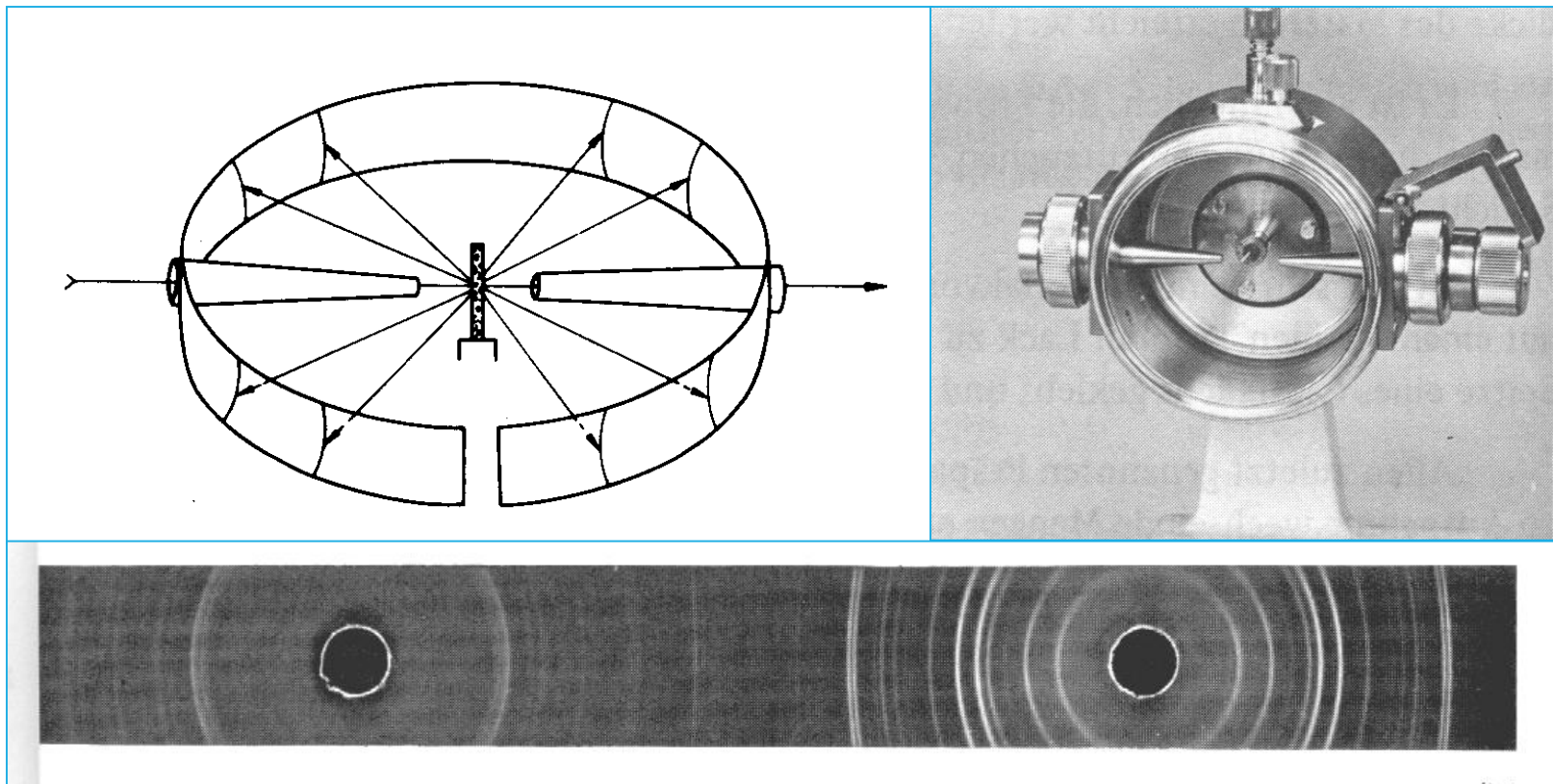
$n = 1, 2, 3, \dots$  (řád difrakcie)

$d$  = medziorovinná vzdialenosť

$\theta$  = difrakčný uhol

# Záznam na film

---

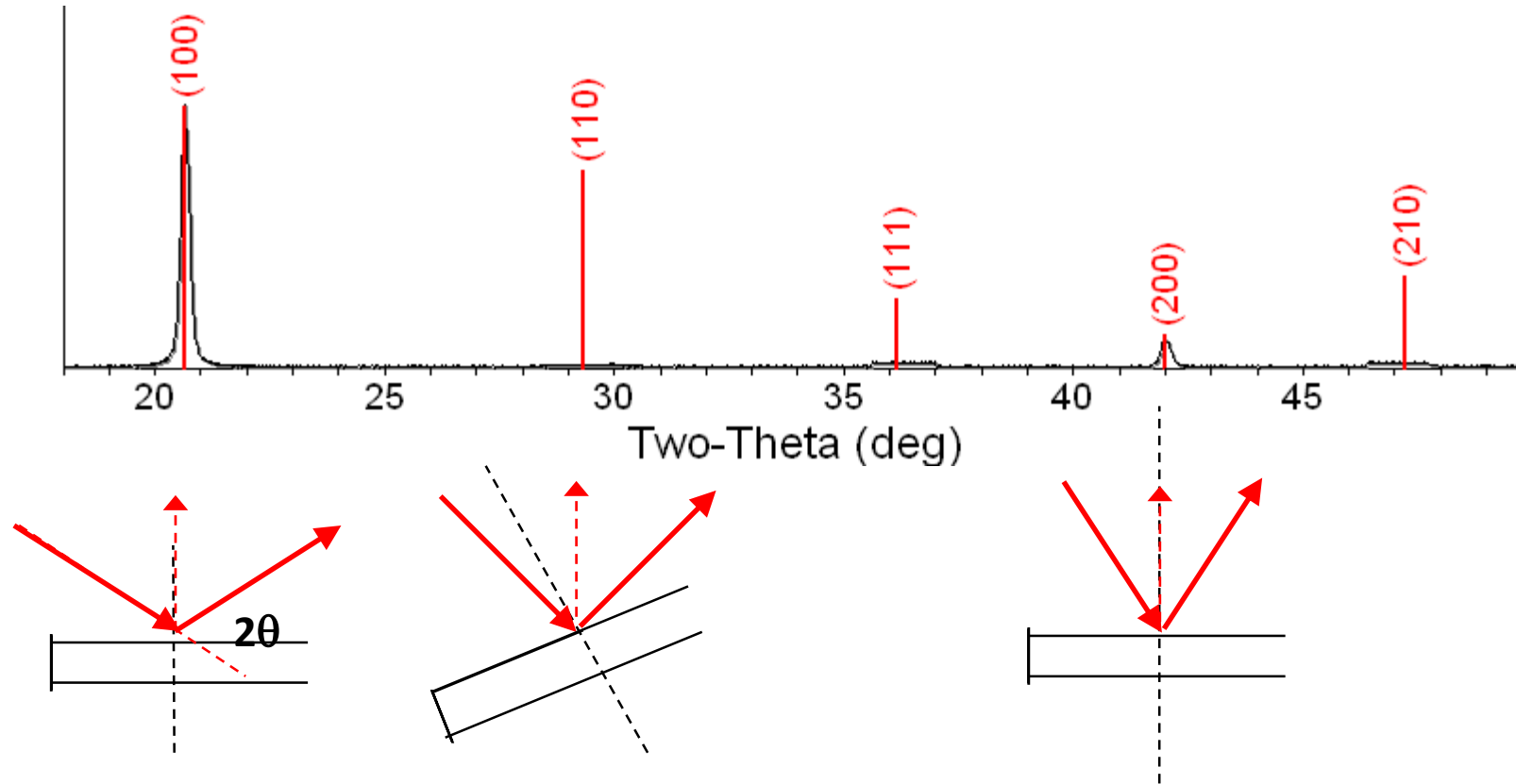


# Základný princíp difrakcie

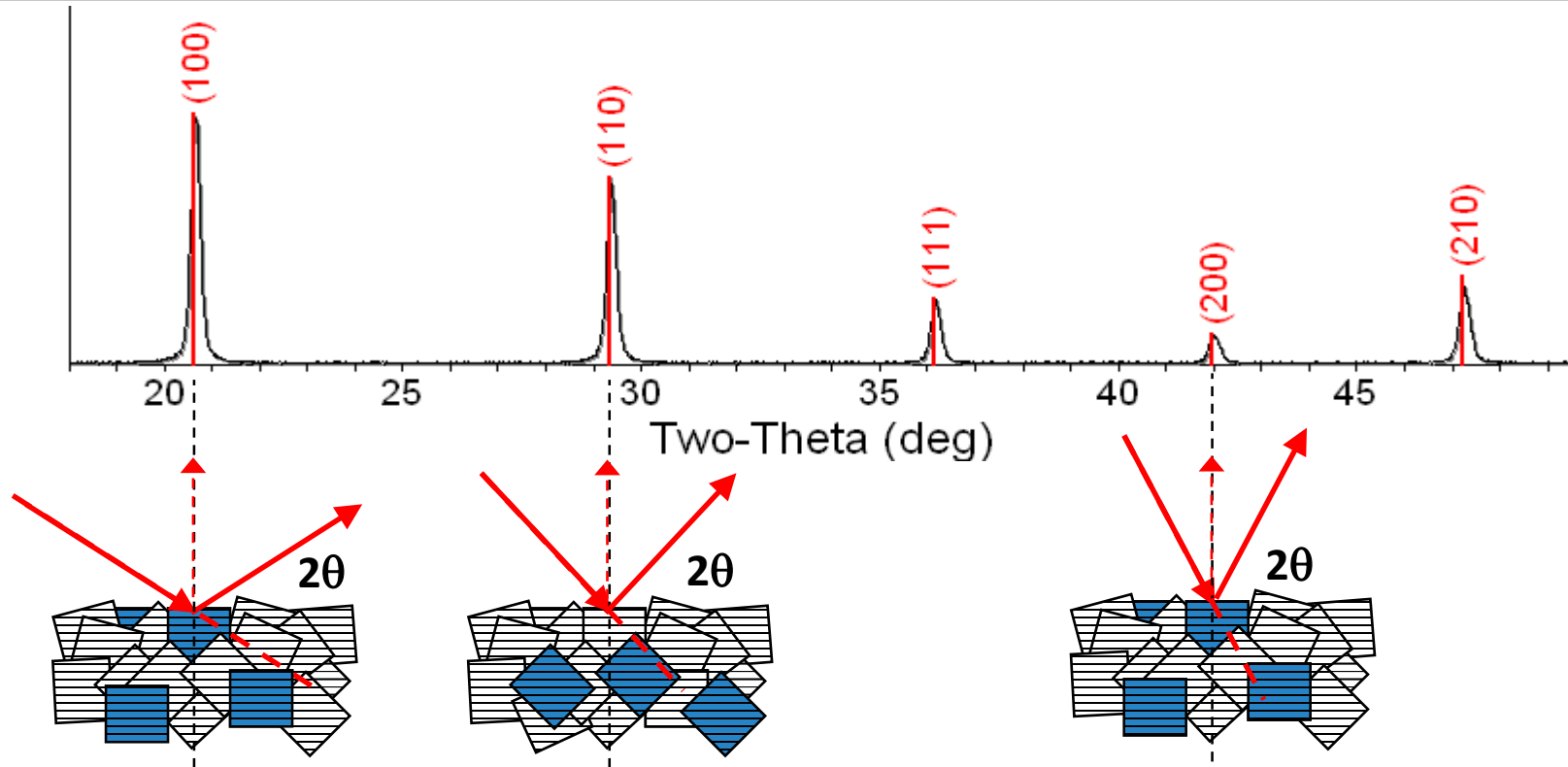
---

- Difrakcia nastáva, keď každý objekt v periodickom poli koherentne rozptyľuje žiarenie a vytvára konštruktívnu interferenciu v špecifických uhloch.
- **Elektróny** v atóme koherentne rozptyľujú svetlo.
  - elektrón vplyvom elektromagnetického poľa fotónu začne oscilovať a následne emituje fotón tej istej energie, ako naň dopadol.
- Atómy v kryštáli sa periodicky opakujú a sú zdrojom koherentného vlnenia a môžu tak difrakovať svetlo.
  - Vlnová dĺžka RTG žiarenia je rovnaká ako vzdialenosť medzi atómami.
  - Difrakciou z rôznych atómových rovín vzniká difrakčný záznam, ktorý obsahuje informáciu o usporiadaní atómov v kryštále.
- RTG žiarenie v dôsledku interakcie s hmotou sa tiež môže odrážať, nekoherentne rozptyľovať, absorbovať, lámať...

# Monokryštál



# Polykryštál



# Divergencia RTG lúča

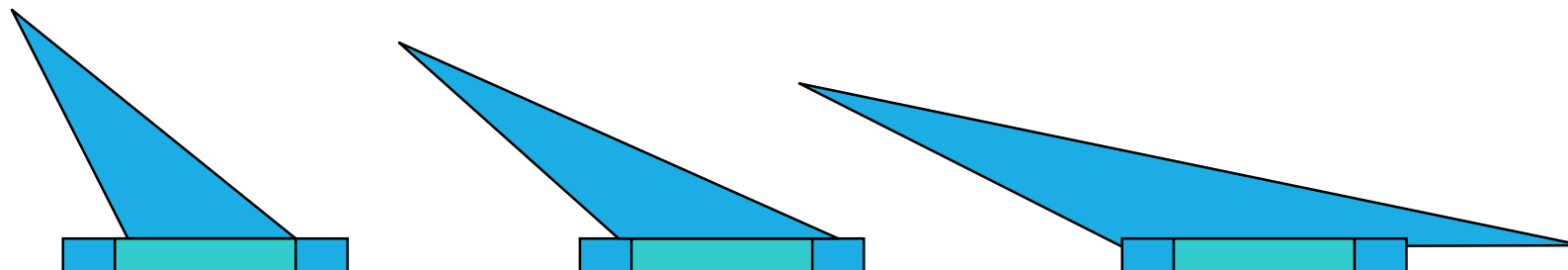
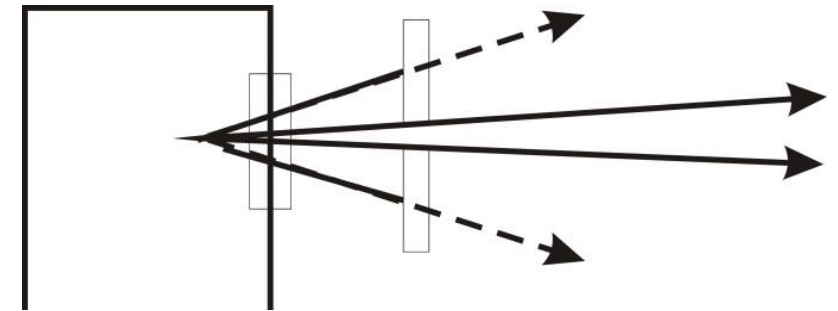
---

- RTG žiarenie z RTG lampy:
  - je divergentné
  - nie je monochromatické
- Komplikácia pre RTG analýzu
  - na vzorku dopadá množstvo fotónov pod rôznym uhlom dopadu
  - spektrálna kontaminácia
- Optika nám zabezpečí:
  - obmedzí divergenciu
  - dokáže zväzok upraviť na paralelný
  - odstránenie nežiadúcich vlnových dĺžok



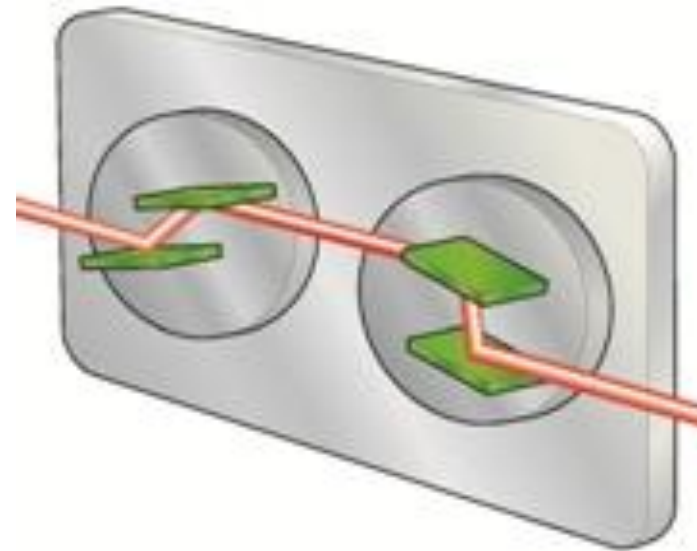
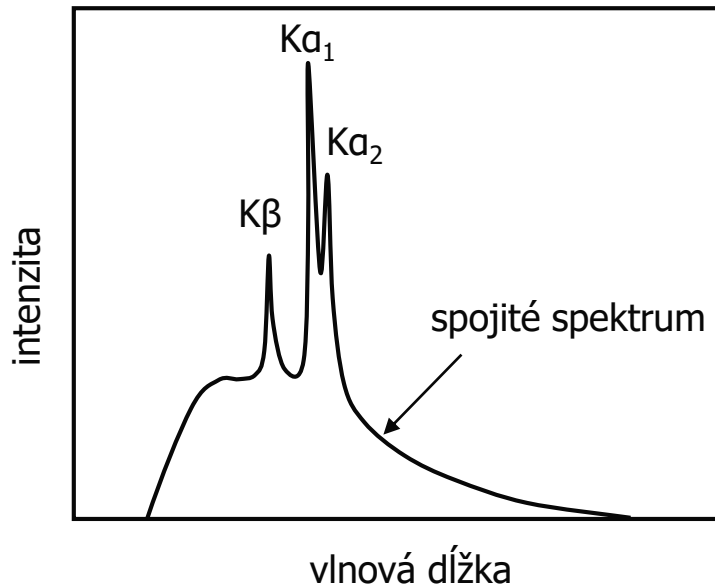
# Divergenčná štrbina

- Obmedzenie divergencie dopadajúceho žiarenia.
- Veľkosť divergenčnej štrbiny ovplyvňuje intenzitu a tvar piku.
- Dôvod použitia:
  - zníženie intenzity rtg žiarenia
  - zmenšiť dĺžku röntgenového lúča dopadajúceho na vzorku
  - získanie ostrejších pikov
    - zlepšiť sa inštrumentálne rozlíšenie tak, aby bolo možné rozlíšiť presne umiestnenie difrakčných maxím.



# Monochromátory

- výber jednej vlnovej dĺžky žiarenia a na zabezpečenie energetickej diskriminácie
- výber žiarenia  $K_{\alpha 1}$
- odstránenie florescencie,  $K_{\beta}$ .
  - 75% - 99% nežiadúcich vlnových dĺžok môže byť odstránených



# Detekcia rtg žiarenia

---

Podľa princípu práce sa rozlišujú tri hlavné skupiny detektorov:

- proporcionálne
- scintilačné
- polovodičové

Dôležitými parametrami detektorov sú energetické rozlíšenie, maximálny počet registrovaných rtg fotónov za sekundu, linearita, šum.

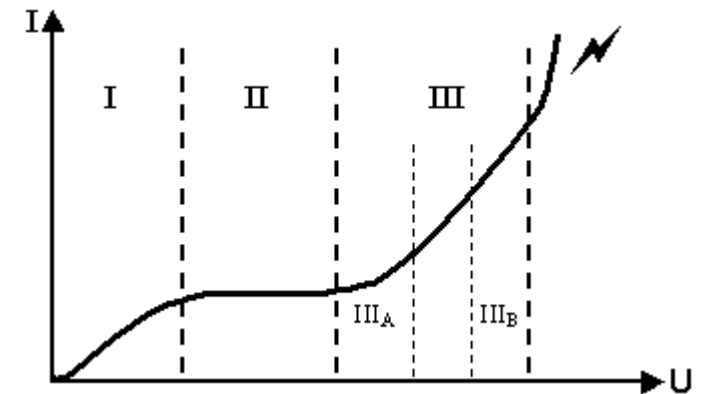
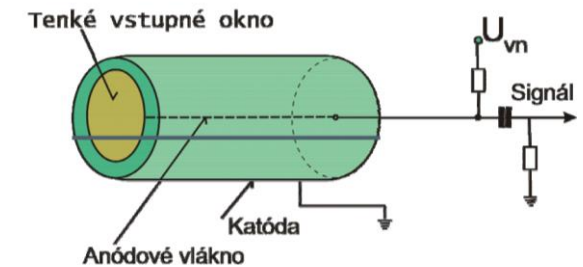
Podľa toho, či rozlišujú polohu zachytenia fotónu v rovine okna detektora, sa detektory delia na:

- bodové – bez rozlíšenia polohy
- lineárne – s rozlíšením v jednom smere - detekujú všetky fotóny rozptýlené na jednej priamke od 2 to 10°
- plošné – s rozlíšením v dvoch smeroch

Polohovo citlivé detektory predstavujú v istom zmysle renesanciu najstaršieho spôsobu registrácie rtg žiarenia – fotografického filmu.

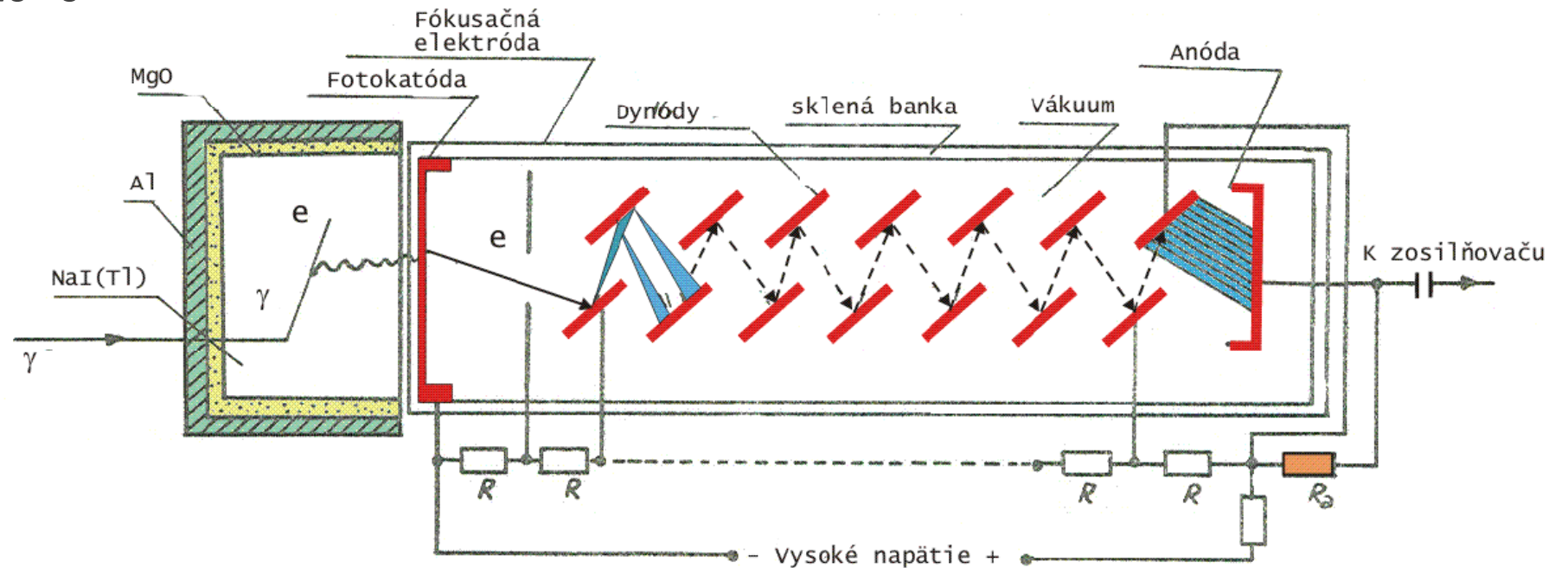
# Proporcionálny detektor

- plynový detektor
- primárna a sekundárna ionizácia
- elektrónová lavína
- ionizácia nárazom
- vysoké časové rozlíšenie
- používajú sa na detekciu vysokých početností (1 mil. častíc / s)



# Scintilačný detektor

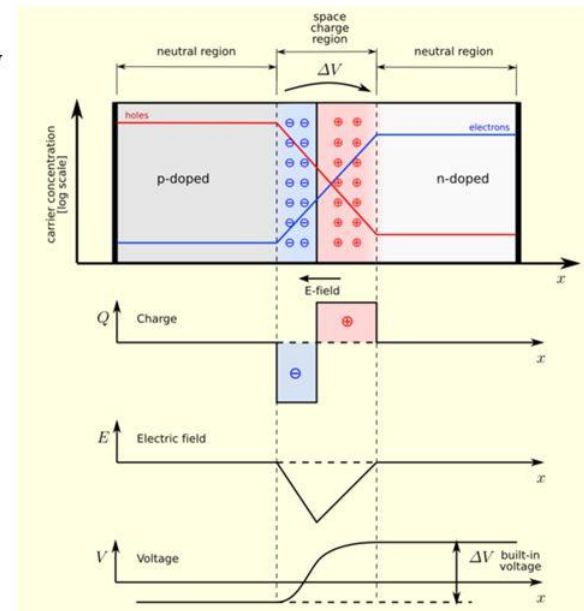
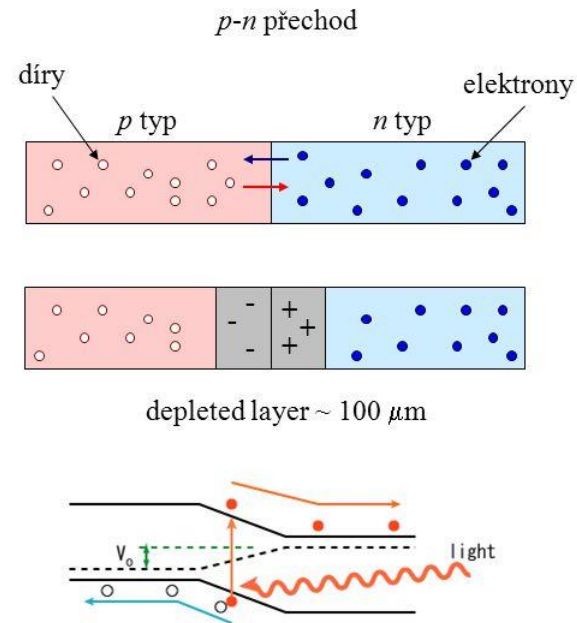
- dopad častice na scintilátor produkuje svetlo
- NaI(Tl) – iodid sodný s prímiesou tália
- doba vysvietenia  $\sim 10^{-6}$  s



# Polovodičový detektor

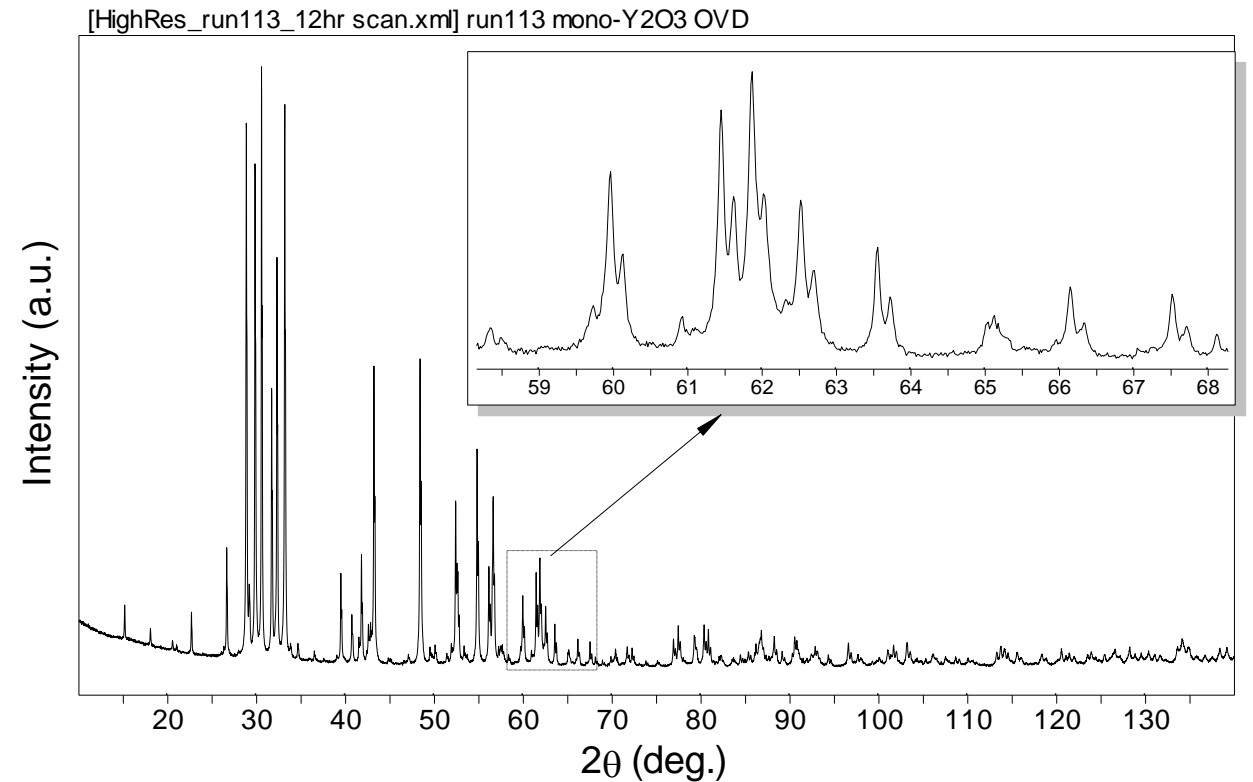
- PN prechod
- šírka pracovnej oblasti detektora = šírka ochudobnenej oblasti

## Polovodičové detektory



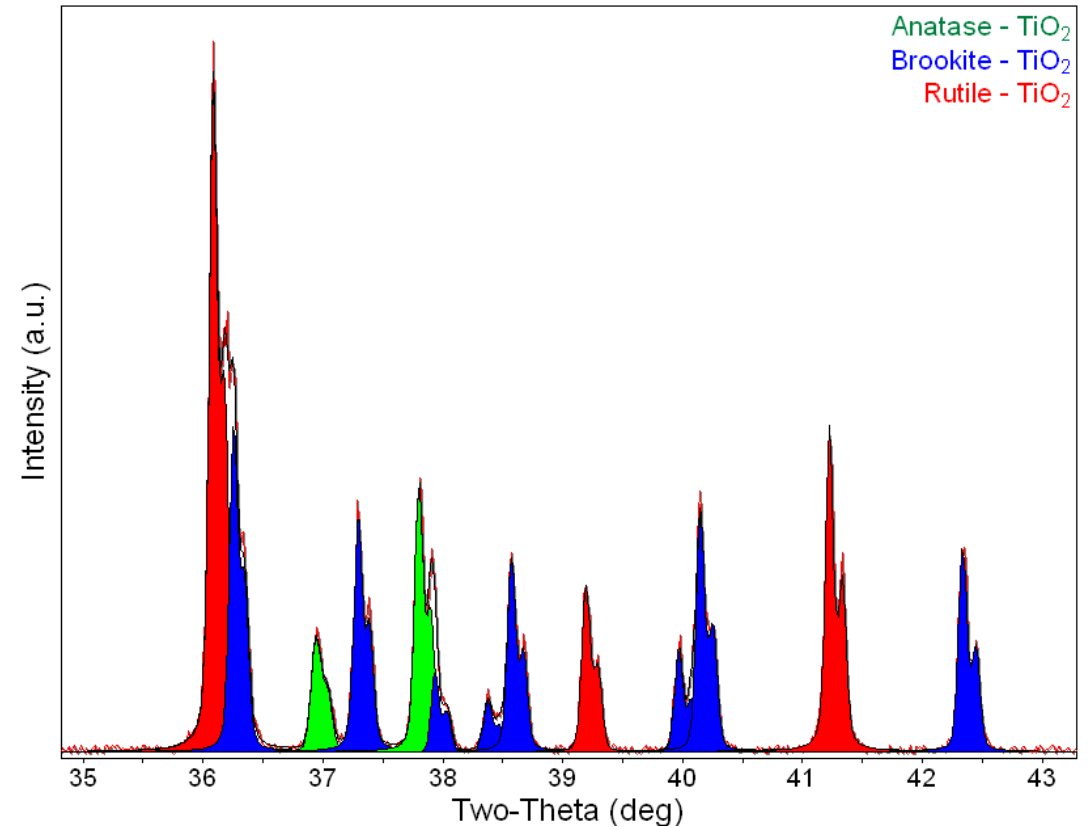
# Difrakčný záznam

- Kvalitatívna identifikácia fáz
- Kvantitatívna fázova analýza
- Mriežkové parametre
- Zvyškové napätie
- Kryštálová štruktúra
- Textúra
- Veľkosť kryštálov



# Identifikácia fáz

- Difrakčný záznam pre každú fázu je jedinečný
  - Fázy s rovnakým chemickým zložením môžu mať drasticky rozdielny difrakčný záznam.
  - Pozícia a relatívna intenzita difrakčných maxím sa porovnáva s referenčnou hodnotou v databáze.
- PDF (Powder Diffraction File) obsahuje cez 400 000 difrakčných záznamov





# Kvantitatívna fázová analýza

---

- RIR (Reference Intensity Ratio) metóda

$I_{ia}$  = intenzita

$K_{ia}$  štruktúrny faktor,  
LP faktor, teplotný faktor...

$X_a$  = hmotnostný  
zlomok fázy a **(toto nás zaujíma!!)**

$$I_{ia} = \frac{K_{ia} X_a}{\rho_a \mu}$$

$\rho_a$  - hustota

$\mu$  = lineárny absorbčný koeficient

# Kvantitatívna fázová analýza

---

- Rietveldova analýza
  - Hugo M. Rietveld, 1967/1969
  - Umožňuje optimalizáciu parametrov (štruktúrnych a prístrojových), pre získanie najlepšej zhody medzi nameraným a vypočítaným difrakčným záznamom.
  - Pomocou metódy najmenších štvorcov je cieľom dosiahnuť minimálneho rozdielu medzi nameraným a vypočítaným difrakčným záznamom:

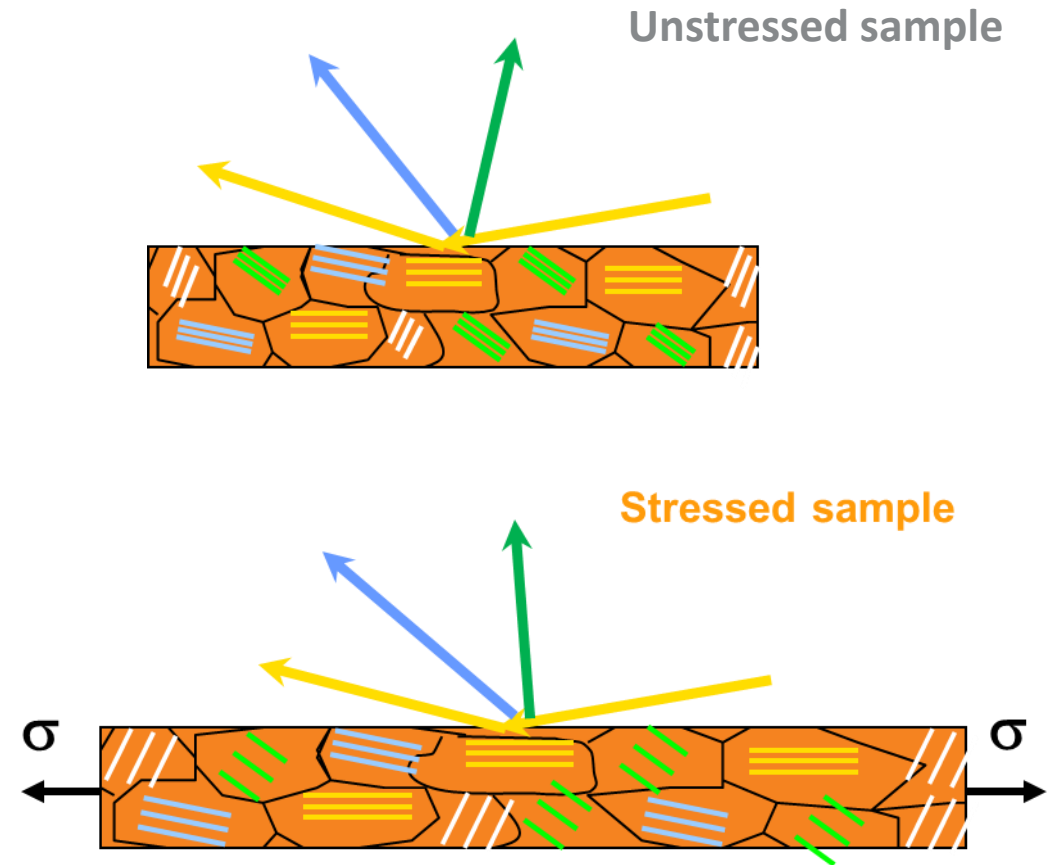
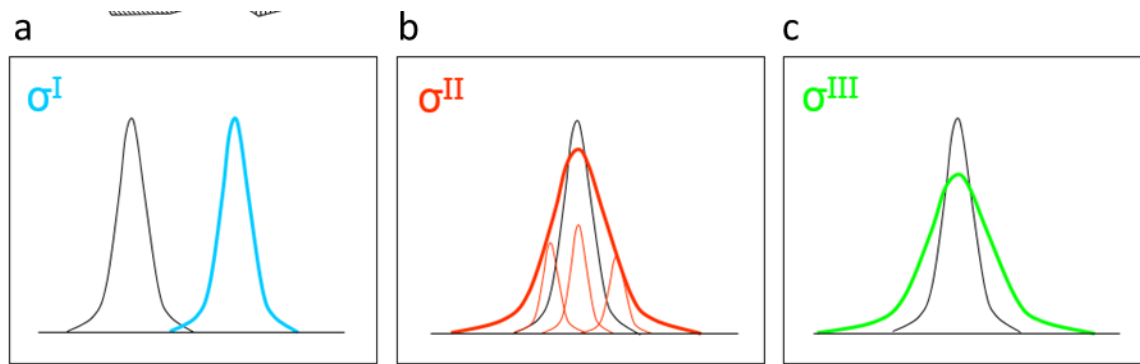
$$S = \sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2 \rightarrow \min$$

# Mriežkové parametre

---

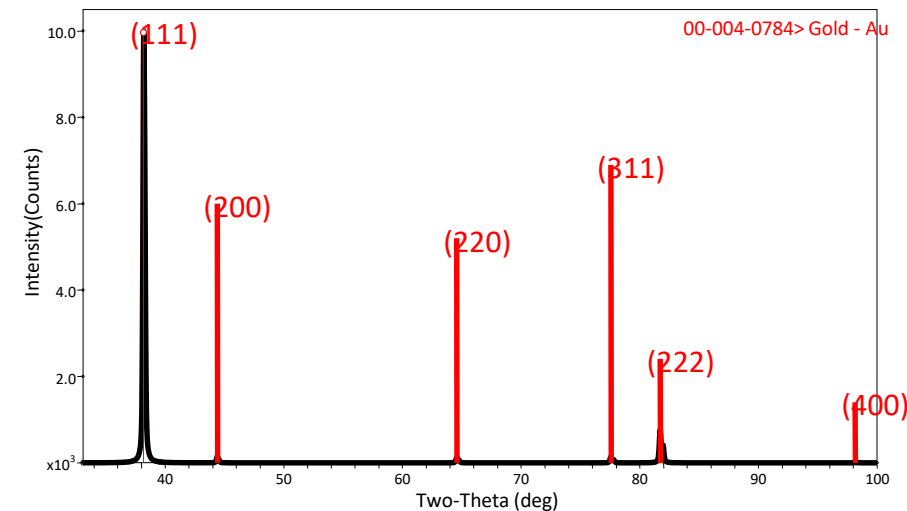
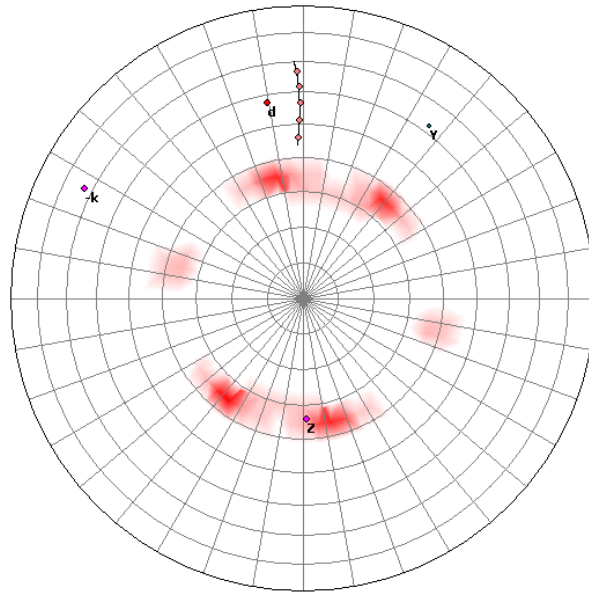
- Určenie pomocou presnej polohy difrakčného maxima
  - legovanie, dopovanie, implantácia, žíhanie, tlak atď. môžu vytvoriť zmeny v mriežkových parametroch skúmaného materiálu
  - k analýze je potrebné použiť čo najviac difrakčných maxím v dlhom rozsahu  $2\theta$ , aby ste mohli identifikovať a opraviť systematické chyby
  - čo najpresnejšie určiť pozíciu difrakčných maxím
  - numericky vypočítať mriežkové parametre

# Zvyškové napätie



# Textúra

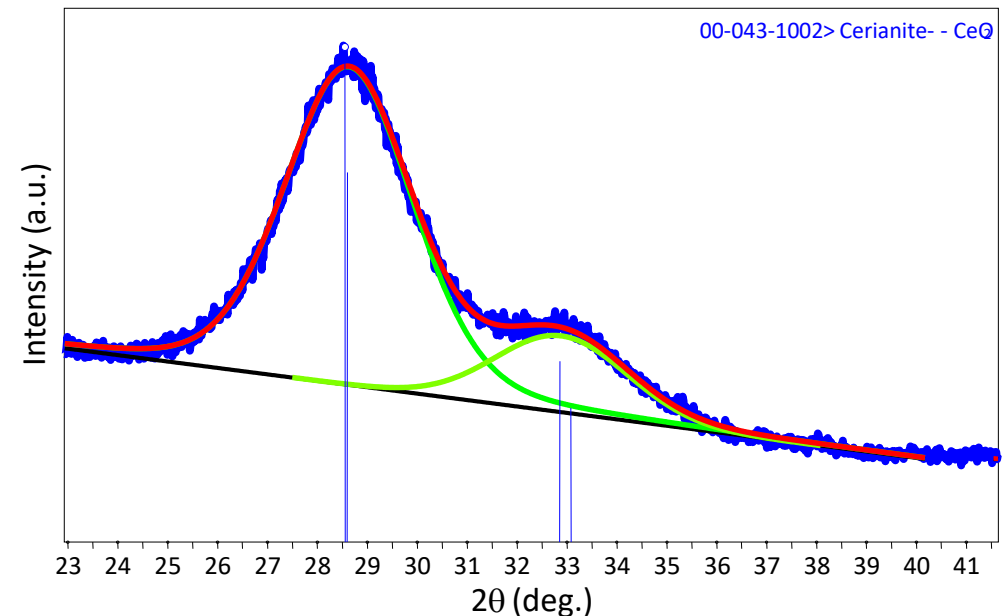
- Preferovaná orientácia kryštálov môže vytvárať systematické zmeny v intenzitách difrakčných píkov
  - Vyhodnocuje sa intenzita difrakčných maxím z difrakčného záznamu
  - Pólový obrazec je intezita jedého difrakčného maxima ako funkcia natáčania a rotácie vzorky



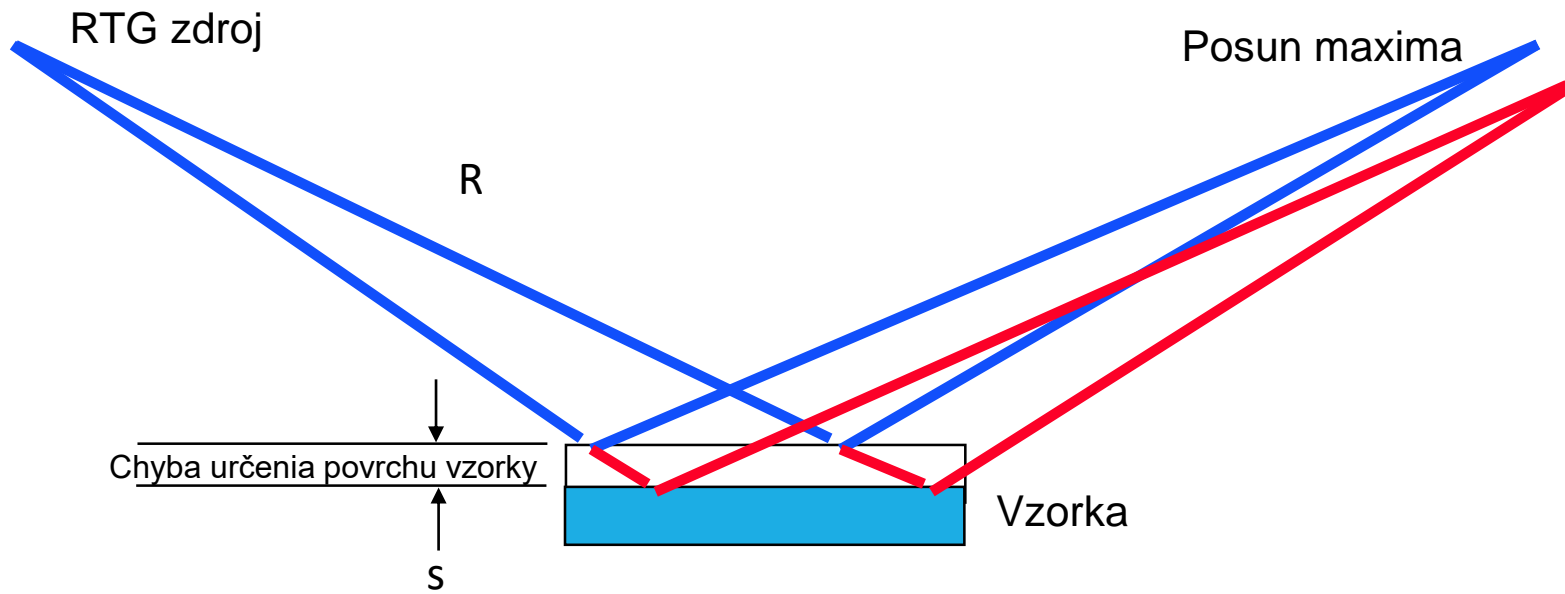
# Veľkosť kryštálov a mikronapätie

- Kryštality menšie ako ~120nm vytvárajú rozšírenie difrakčných maxím
  - pomocou Scherrerovej rovnice vieme určiť veľkosť kryštálov
  - treba poznať príspevok zariadenia k rozšíreniu difrakčného maxima
- Mikronapätie môže tiež vytvárať rozšírenie difrakčného maxima

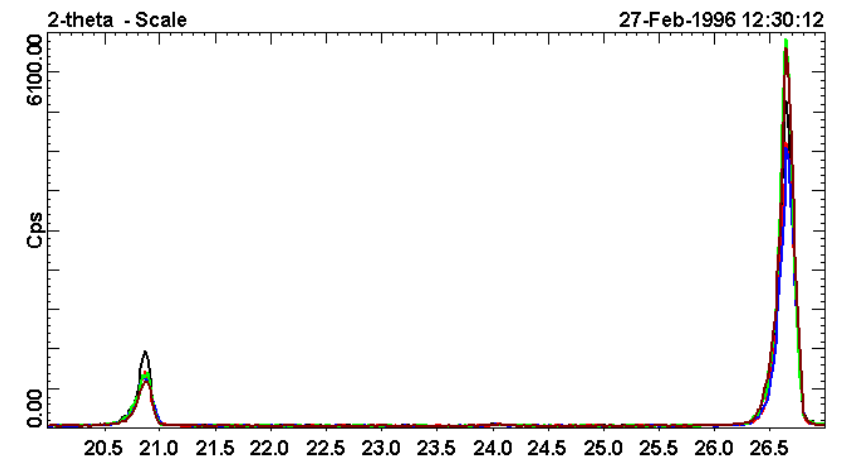
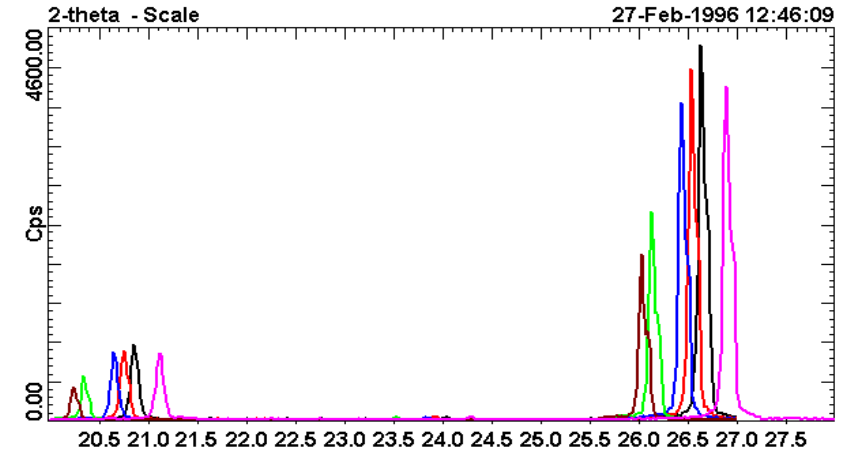
$$B \cos \theta = \frac{K \lambda}{D} + 4 \varepsilon \sin \theta$$



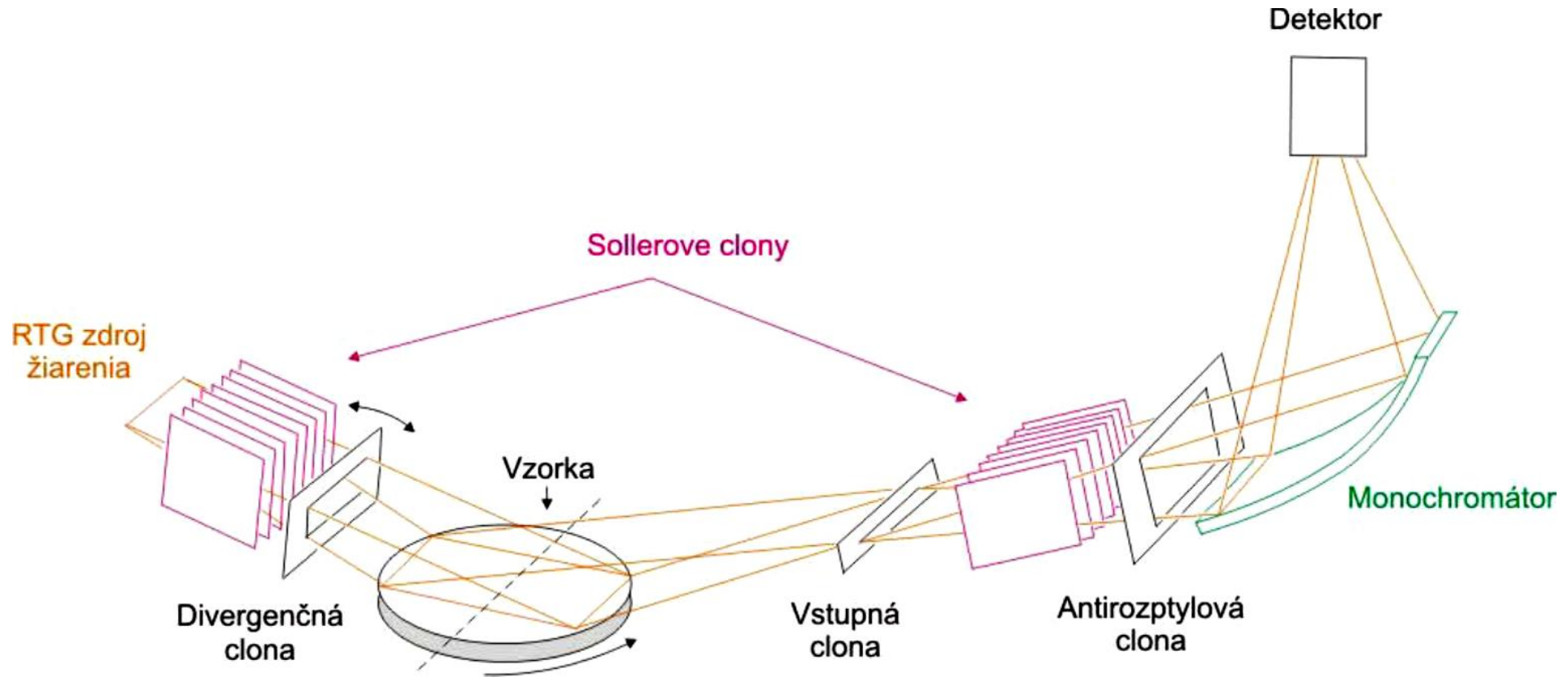
# Správne umiestnenie vzorky



$$\Delta 2\theta = \frac{2s \cos \theta}{R}$$



# Rtg difrakčné techniky

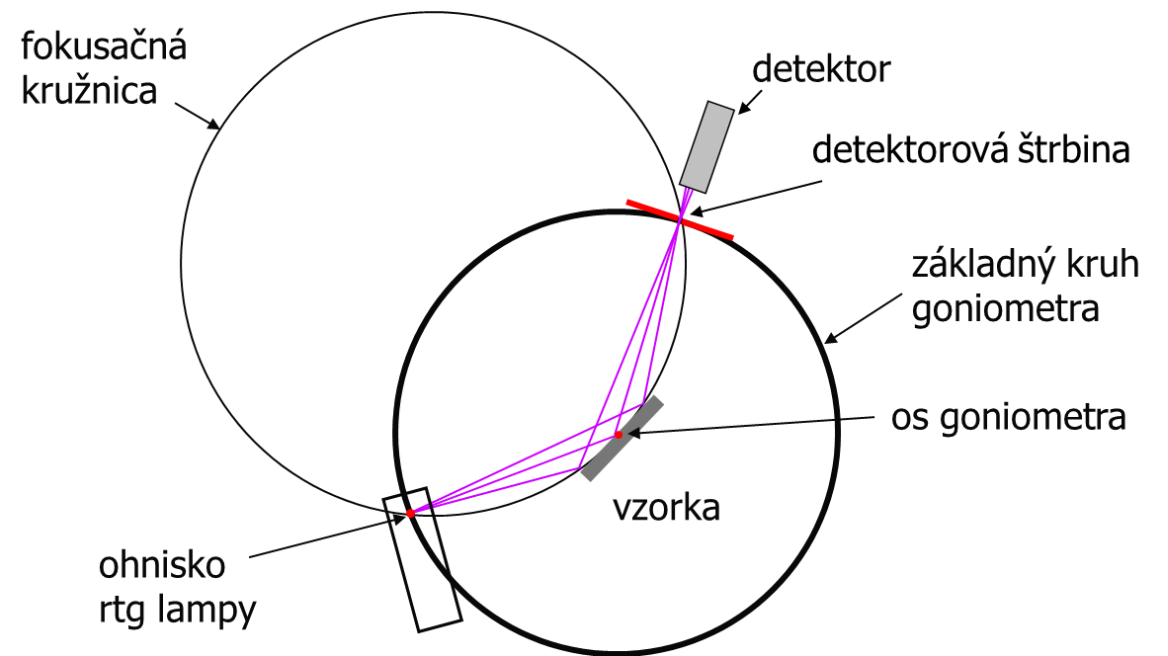




# Bragg-Brentano geometry

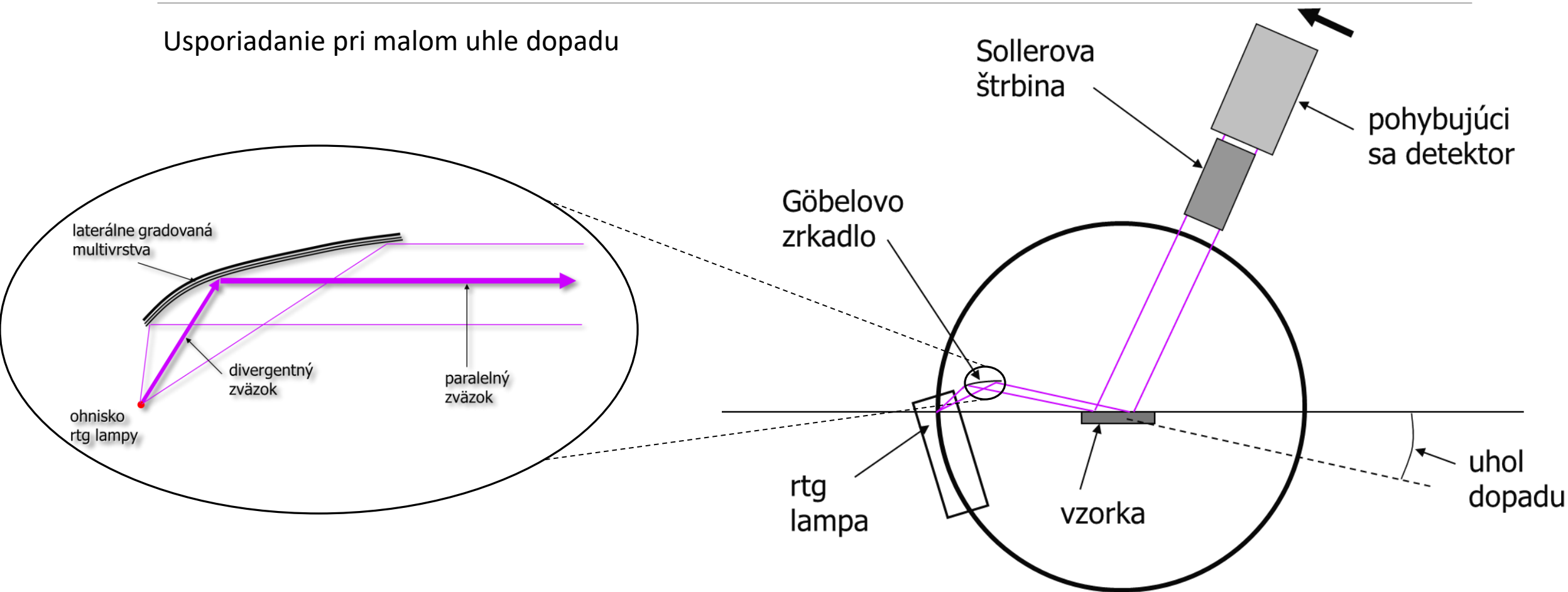
B-B difraktometre:

- vzorka nepohyblivá, rtg lampa a detektor sa otáčajú rovnakou rýchlosťou
- rtg lampa nepohyblivá, otáča sa vzorka a detektor, pomer rýchlostí je 1:2

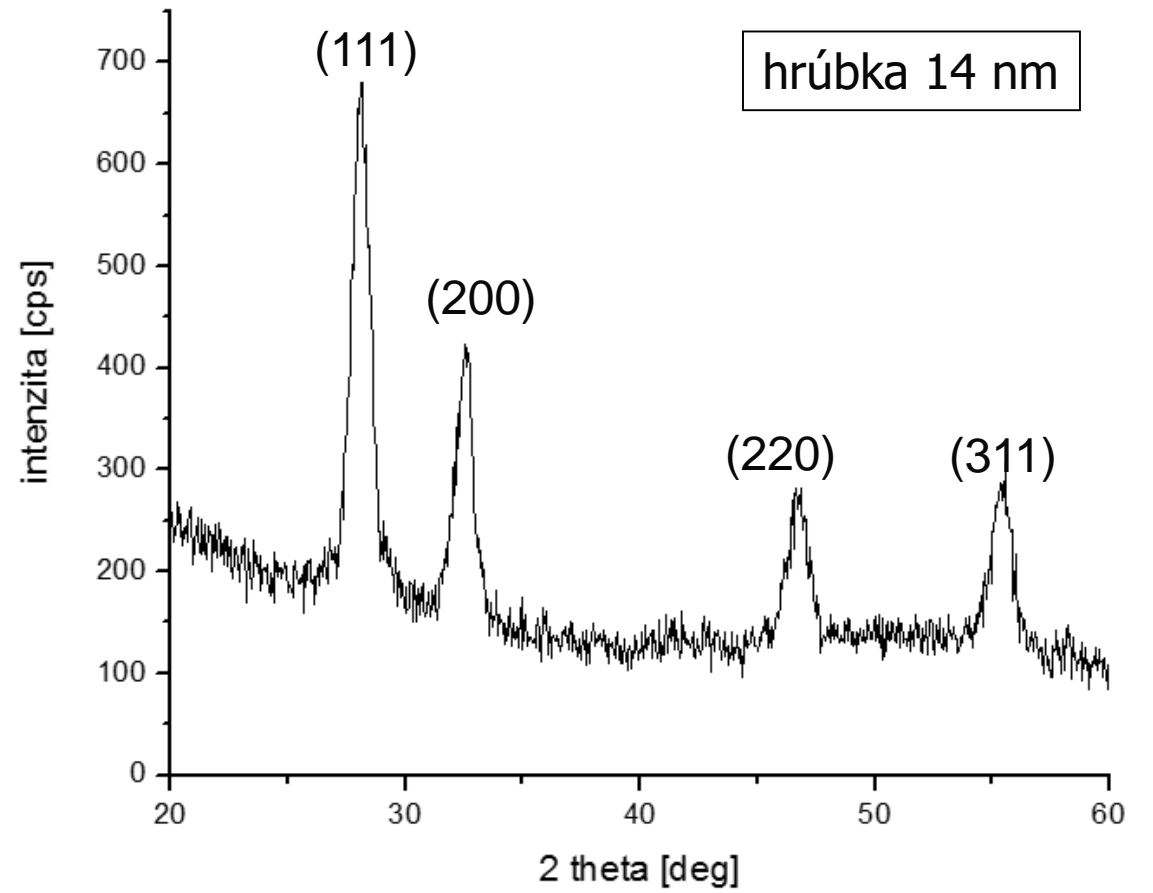
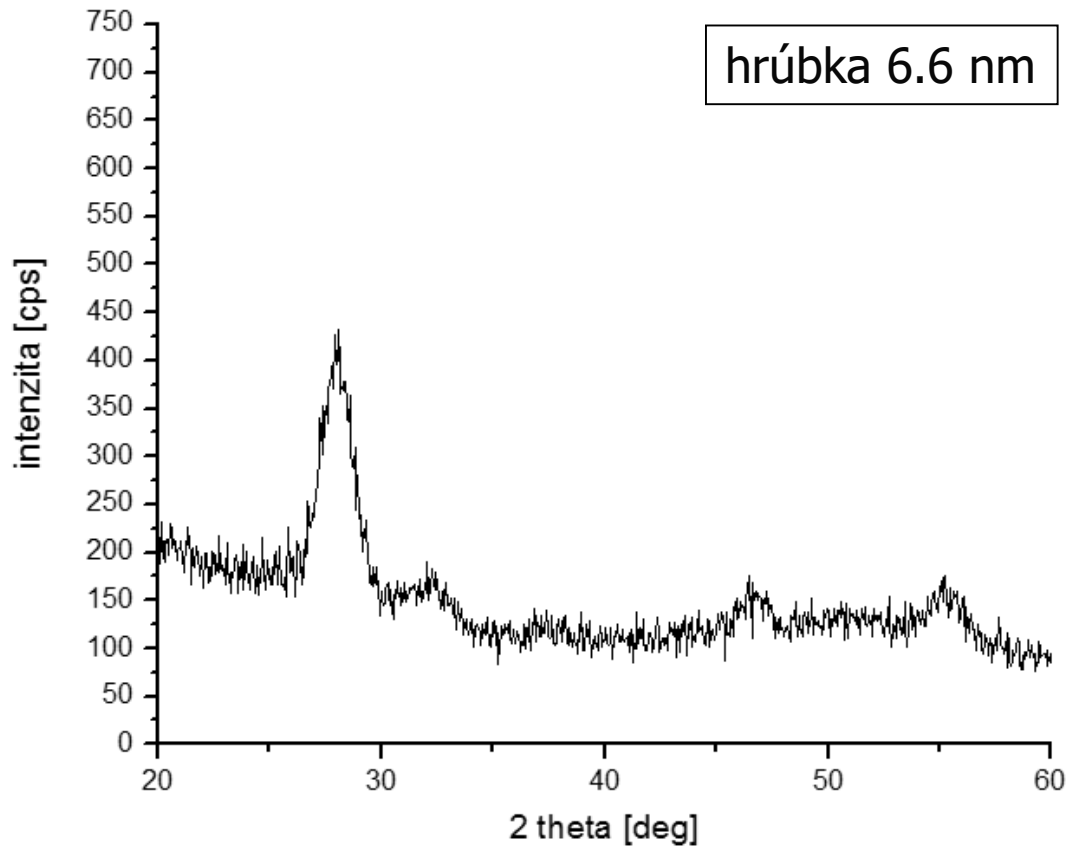


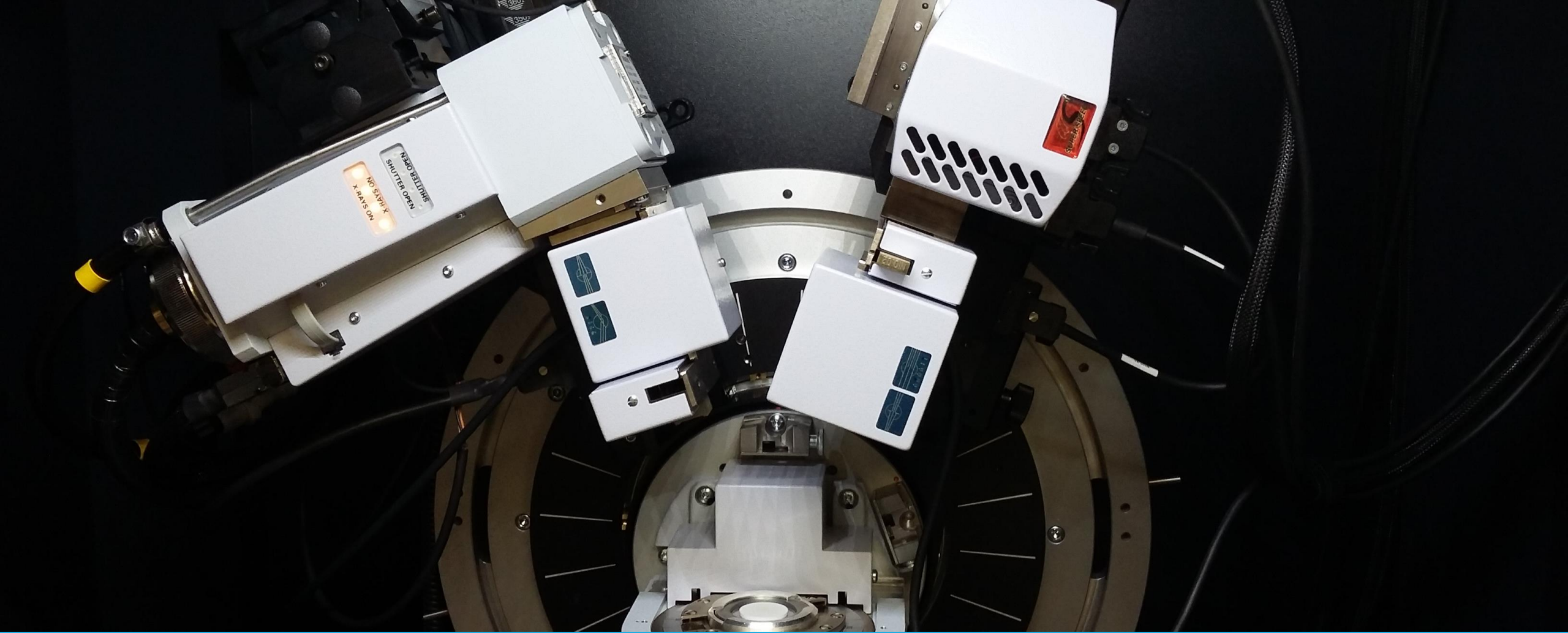
# GIXRD

Usporiadanie pri malom uhle dopadu



Príklady meraní s malým uhlom dopadu. Vzorky  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  nanosenej na Si podložku:





Ďakujem za pozornosť.

[patrik.novak@stuba.sk](mailto:patrik.novak@stuba.sk)