

# **Dyfrakcja rentgenowska (XRD) w analizie fazowej**

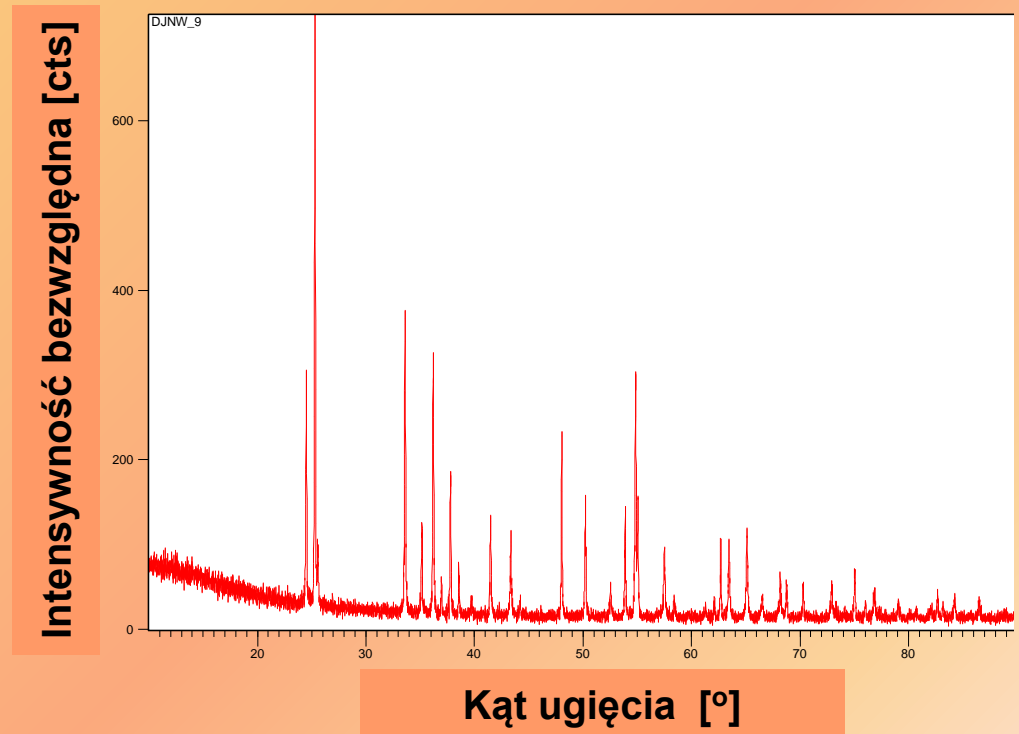
## **Wykład 5**

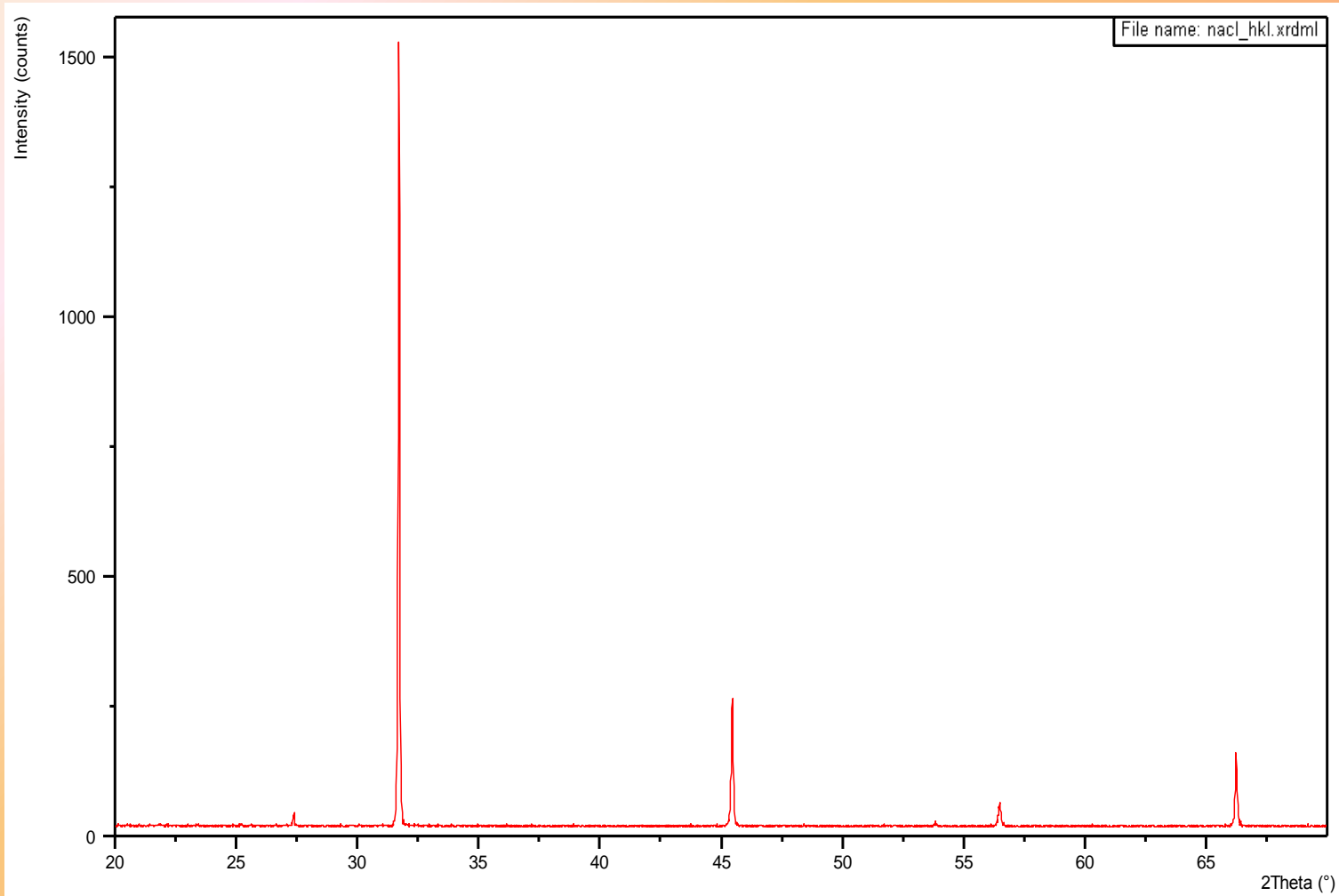
- 1. Co to jest rentgenogram? Ogólna charakterystyka rentgenogramów substancji amorficznych i krystalicznych.**
- 2. Parametry pomiarowe; jaki jest wpływ parametrów pomiarowych na dokładność pomiaru.**
- 3. Parametry próbek wpływające na przebieg rentgenogramu.**
- 4. Wyniki pomiarów rentgenowskich w metodzie DSH.**
- 5. Intensywność refleksów.**
- 6. Analiza fazowa jakościowa.**

**Rentgenogram (dyfraktogram) – wynik pomiaru XRD w technice licznikowej, najczęściej w postaci wykresu;**

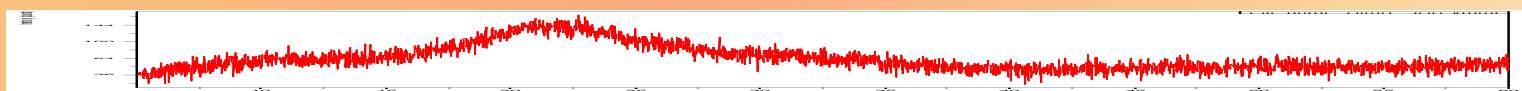
**- wynik pomiaru intensywność promieniowania ugiętego w funkcji kąta ugięcia,**

**-zależność intensywności bezwzględnej (poziomu zliczeń [cts]) od kąta ugięcia [°].**

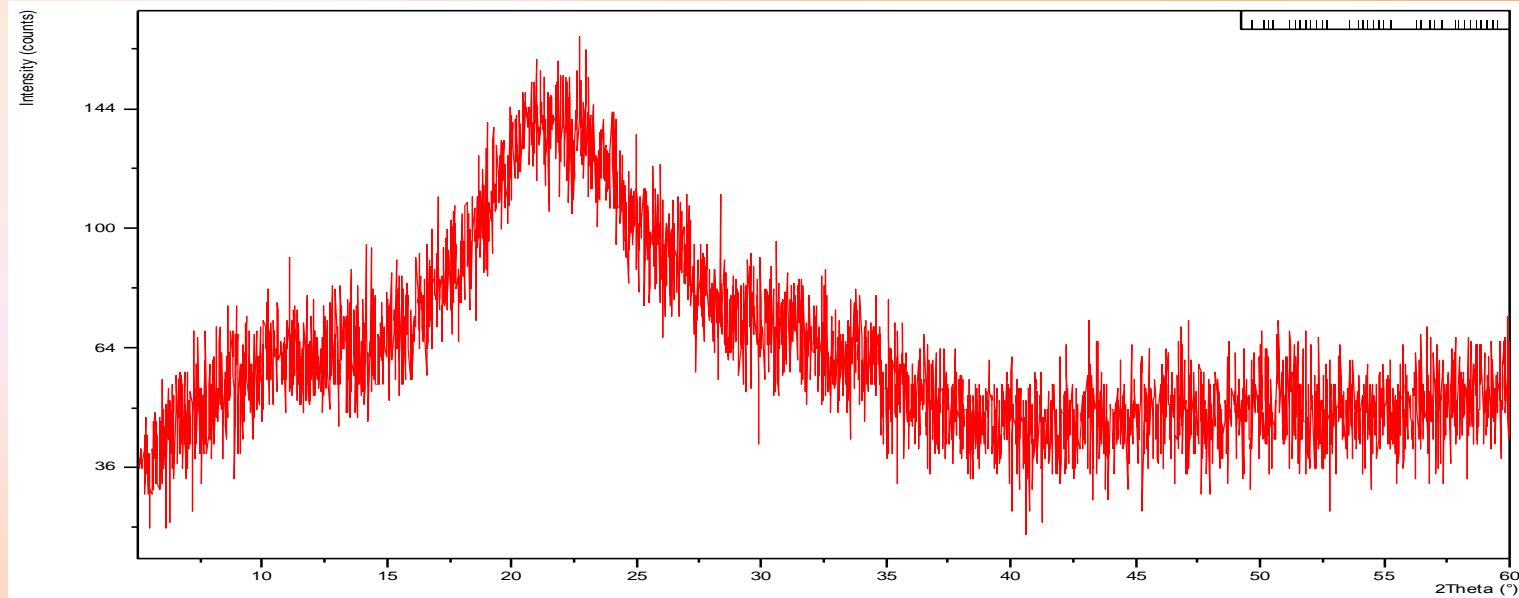




**Rentgenogram substancji krystalicznej**



**Rentgenogram substancji amorficznej**



## Rentgenogram substancji amorficznej

- brak wyraźnych refleksów na rentgenogramie,
- obecność tzw. amorficznego „halo”,
- intensywność maksymalna kilka – kilkadziesiąt razy mniejsza niż w przypadku rentgenogramu próbek krystalicznych,
- wysoki poziom „szumów” tła w stosunku do intensywności maksymalnej.

## Parametry pomiarowe:

**zakres pomiarowy** (np.: 10-70°, 3-60°, 20-120°, 27-29°),

**krok** (np.: 0,01°, 0,05°),

**czas zliczeń** (np.: 5s, 20s).

Dokładność pomiaru zależy od specyfiki badanej próbki oraz oczekiwanych rezultatów, a uzyskuje się ją dzięki odpowiedniemu doborowi **kroku** pomiarowego i **czasu zliczeń**.

Im **mniejszy** jest **krok** pomiarowy i im **większy czas zliczeń** tym pomiar jest dokładniejszy.

Całkowity czas pomiaru jest tym większy im pomiar dokładniejszy.

W typowych pomiarach, których celem jest analiza fazowa jakościowa wybieramy najczęściej zakres 10-90°.

Znając specyfikę próbki i precyzując cel pomiaru możemy zawęzić lub rozszerzyć zakres pomiarowy.

### Przykład 1.

Planowanie zakresu pomiarowego z uwzględnieniem specyfiki próbki.

Znając  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$  możemy obliczyć spodziewane na rentgenogramie kąty ugięcia np.:

CsCl grupa przestrzenna Pm3m  $a = 4,2001 \text{ \AA}$

(100) -  $2\theta=21,136^\circ$ ;

(510) -  $2\theta=138,509^\circ$ .

**Zakres pomiarowy 20-140°**

NaCaAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> grupa przestrzenna Pm3m  $a = 12,4199 \text{ \AA}$

(100) -  $2\theta=7,123^\circ$ ;

(510) -  $2\theta=36,868^\circ$ .

**Zakres pomiarowy 5-40°**

## Przykład 2.

Planowanie zakresu pomiarowego z uwzględnieniem celu pomiaru.

Analiza fazowa jakościowa – **szeroki zakres pomiarowy**  
(uzyskanie jak największej ilości pików)

Analiza fazowa ilościowa – **wąski zakres pomiarowy**  
(analizuje się wybrane piki analityczne, więc można zakres pomiarowy zawęzić wyłącznie do pików analizowanych)

Szacowanie czasu pomiaru

np.: zakres  $10-70^\circ$ , krok  $0,01^\circ$ , czas zliczeń 10s

$$t = 60 \cdot 100 \cdot 10 \text{ s} = 60\,000 \text{ s} = 1000 \text{ min} = 16 \text{ h } 40 \text{ min}$$

Zastosowanie licznika paskowego pozwala skrócić ten czas kilkadziesiąt razy.

# Wpływ przygotowania próbki na przebieg rentgenogramu

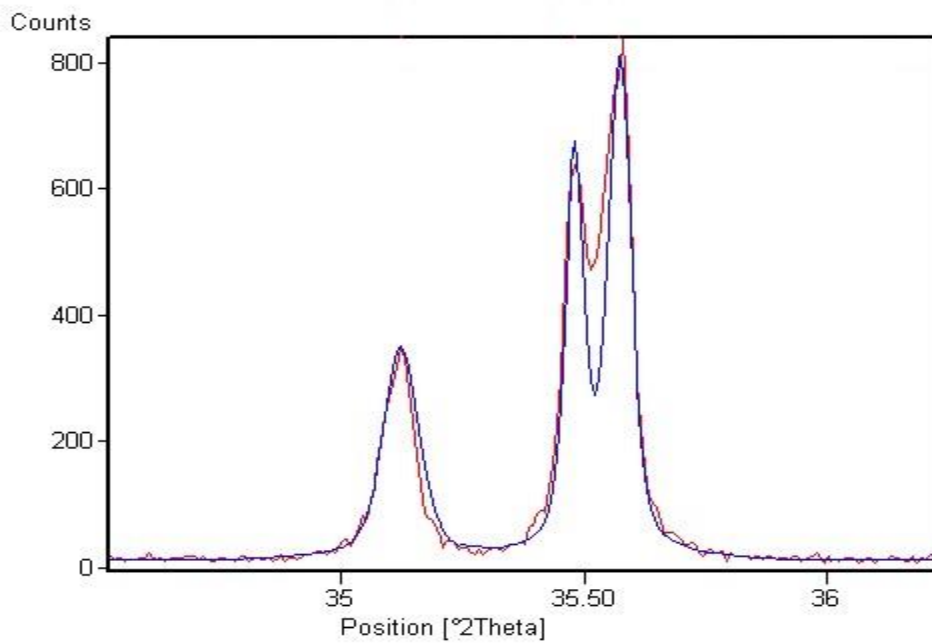
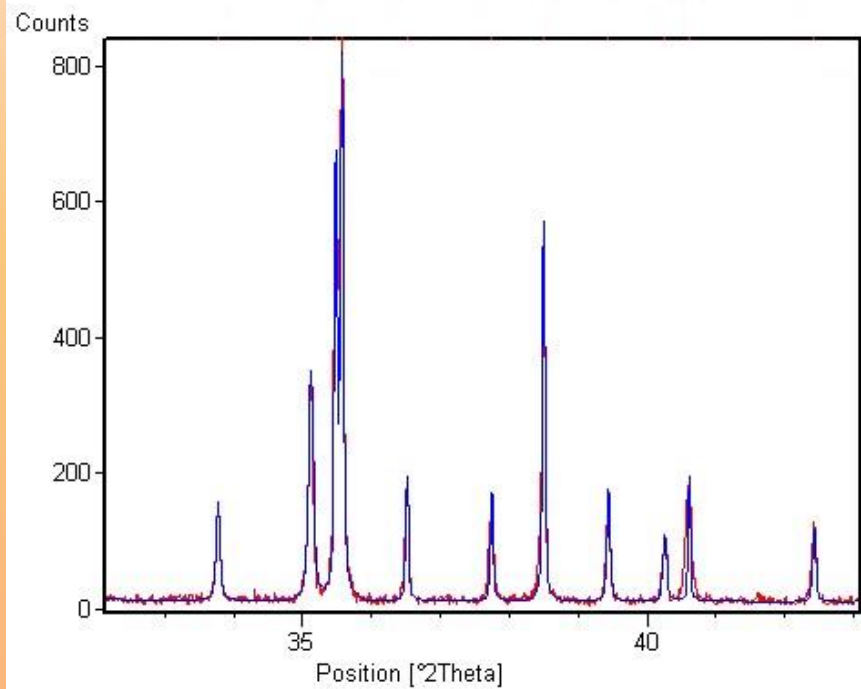
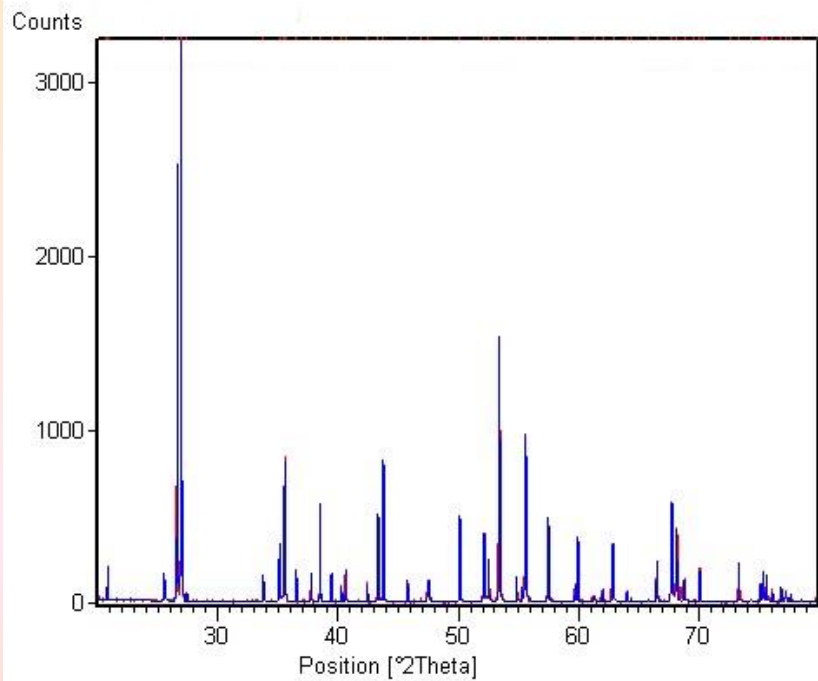
Czynniki wpływające na przebieg rentgenogramu proszkowego:

1. efekty **strukturalne** (teksturyzacja próbki),
2. efekty związane z **wielkością ziaren** minerałów,
3. efekty związane z tzw. **błędami ułożenia**  
(np. przesunięcie warstw sieci krystalicznej),
4. efekty związane z **niepełnym uporządkowaniem** struktury kryształu (brak uporządkowania w jednym z kierunków krystalograficznych),
5. istnienie **naprężeń** w kryształach.



## Wielkość ziaren:

1. powyżej 0,01 mm; refleksy bardzo ostre, zmniejsza się ich intensywność, przy większych rozmiarach niektóre refleksy mogą zaniknąć, pojawia się dodatkowo problem przygotowania równej, gładkiej powierzchni próbki i często efekt teksturyzacji,
2. optymalna 0,01 – 0,0005 mm; refleksy są ostre, wyraźne, nie zlewają się,
3. poniżej 0,0005 mm; refleksy są szerokie, spłaszczone, zlewają się ze sobą,
4. poniżej 0,00001 mm (100 Å); brak wyraźnych refleksów (rozmyte „halo”).



XRD

# Co możemy odczytać z rentgenogramu?

1. Czy próbka jest amorficzna czy krystaliczna?

2. Jeśli próbka jest krystaliczna:

➤ Położenia refleksów (kąty  $2\theta$ ),

➤ Intensywność refleksów

intensywność bezwzględna [cts];

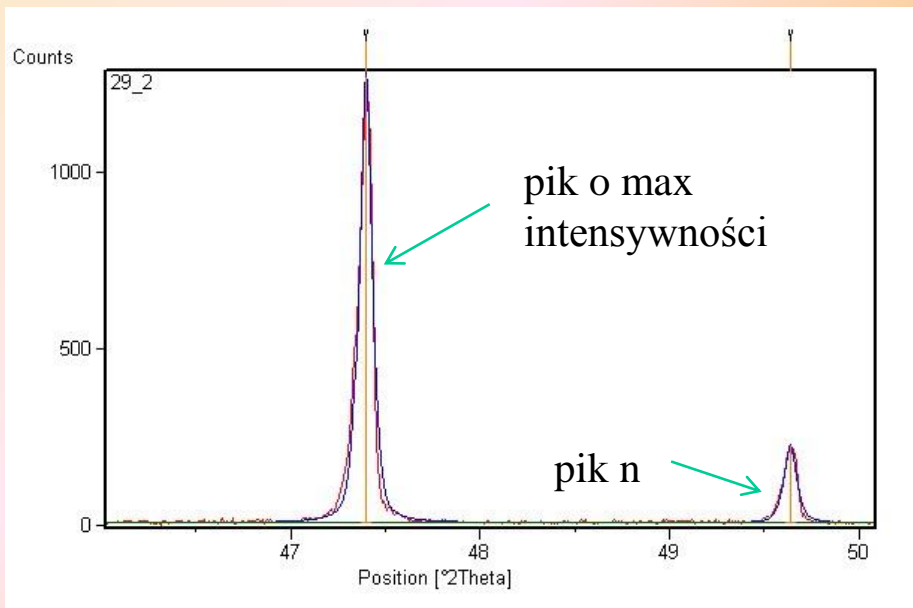
intensywność względna [%];

$$I_w = I_{bw(n)} / I_{bw(max)} * 100\%; \quad I_w = P_{bw(n)} / P_{bw(max)} * 100\%$$

pole pod pikiem;

➤ Szerokość połówkowa refleksu,

➤ Profil (symetryczność) refleksu.



**Parametry piku n:**

**Położenie (Position - 2θ)  
- 49,6415°**

**I<sub>bezwzg.</sub> (Height) - 219,73 cts**

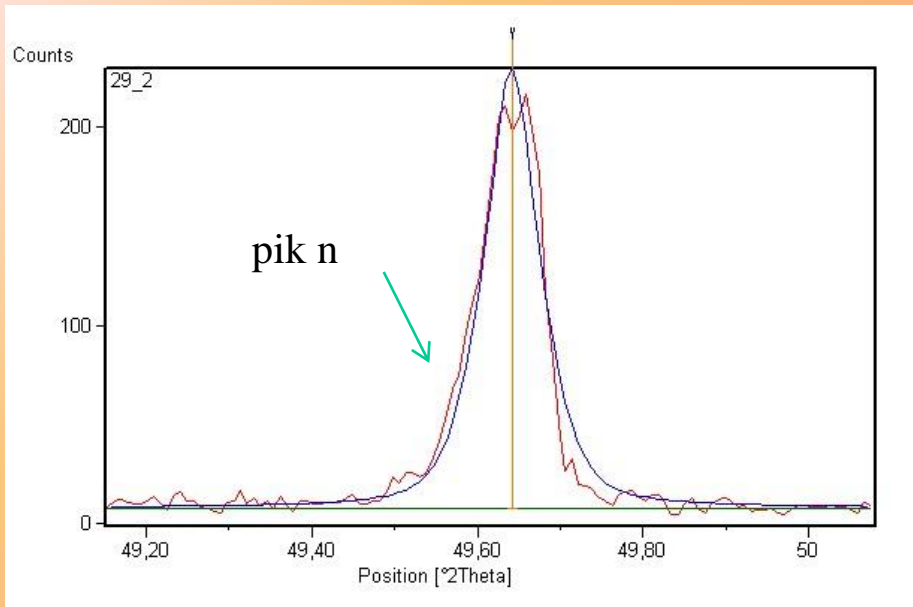
**I<sub>wzg.</sub> (Relative Intensity) - 18%**

**I<sub>int.</sub> (Area) - 22,88121cts·°**

**Szerokość połówkowa (FWHM)  
- 0,08133°**

**Poziom tła (Background)  
- 8,00[cts]**

**Profil piku (jaka krzywa  
matematyczna go opisuje)**



# WIĄZKA UGIĘTA PROMIENI X

```
graph TD; A[WIĄZKA UGIĘTA PROMIENI X] --> B[Kierunek rozchodzenia się]; A --> C[Nateżenie wiązki ugiętej]; B --> D["Symetria i rozmiary komórki elementarnej"]; C --> E["Rodzaj i ułożenie atomów w komórce elementarnej"];
```

**Kierunek  
rozchodzenia się**

**Symetria  
i rozmiary komórki  
elementarnej**

**Nateżenie wiązki  
ugiętej**

**Rodzaj i ułożenie  
atomów w komórce  
elementarnej**

## Od czego zależy położenie refleksów?

Położenie refleksu zależy wyłącznie od **struktury** substancji krystalicznej - **odległości międzyplaszczynowych** występujących w danej sieci krystalicznej z określonego układu krystalograficznego; pośrednio od parametrów komórki elementarnej:

np.: dla układu regularnego:  $1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$   
dla układu heksagonalnego:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Układ refleksów jednoznacznie charakteryzuje każdą substancją krystaliczną (nie istnieją dwie różne fazy krystaliczne o takich samych rentgenogramach).

## Od czego zależy intensywność refleksów?

- Rozmieszczenie węzłów (atomów) w komórce elementarnej – czynnik strukturalny  $F_{hkl}$  (w tym rodzaj atomów w komórce elementarnej – czynnik atomowy  $f_n$ ),
- Liczebność płaszczyzn  $p_{(hkl)}$ ,
- Czynniki aparaturowe: natężenie wiązki pierwotnej, długość fali,
- Czynniki zależne od sposobu przygotowania próbki,
- Temperatura,
- Absorpcja,
- Kąt dyfrakcji – czynnik polarny i Lorentza.

## Natężenie wiązki promieni rentgenowskich odbitych od płaszczyzny (hkl)

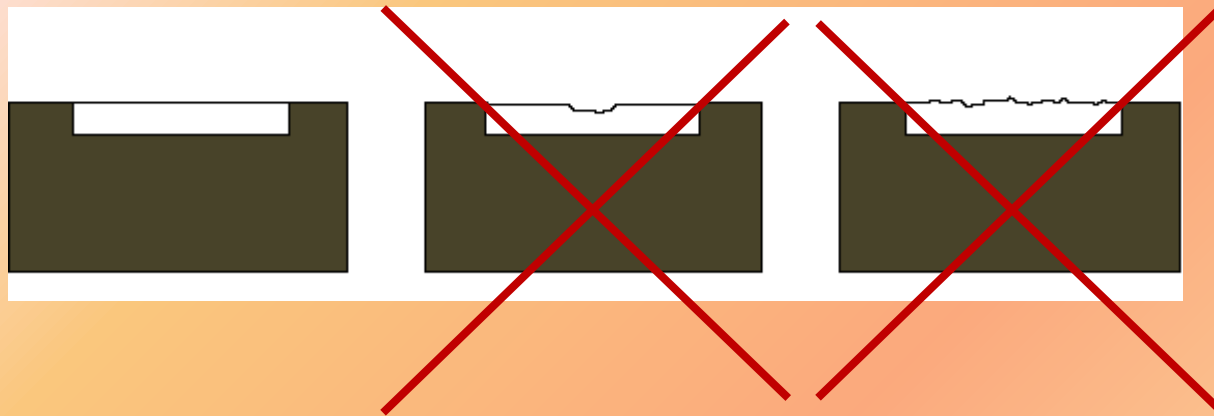
$$I_{hkl} = I_o \cdot \lambda^3 \cdot N^2 \cdot C \cdot F_{hkl}^2 \cdot T \cdot A \cdot PL \cdot p_{(hkl)}$$

- $I_{hkl}$  - natężenie wiązki
- $I_o$  - natężenie wiązki pierwotnej
- $\lambda$  - długość fali
- $N$  - liczba komórek elementarnych w 1 cm<sup>2</sup>
- $C$  - czynnik uwzględniająca ładunek, masę i odległość elektronu od punktu pomiaru natężenia
- $F_{hkl}$  - czynnik struktury
- $T$  - czynnik temperaturowy
- $A$  - absorpcja
- $PL$  - czynnik polaryzacji promieniowania i Lorentza
- $p_{(hkl)}$  - liczebność odbijającej płaszczyzny



## Przygotowanie próbek do badań;

- typowo – sproszkowanie próbki (znaczna ilość),
- inne warianty – pasta, rozcieńczenie w substancji amorficznej, fragment lity itp.



Dobór warunków pomiarowych w zależności od specyfiki próbki

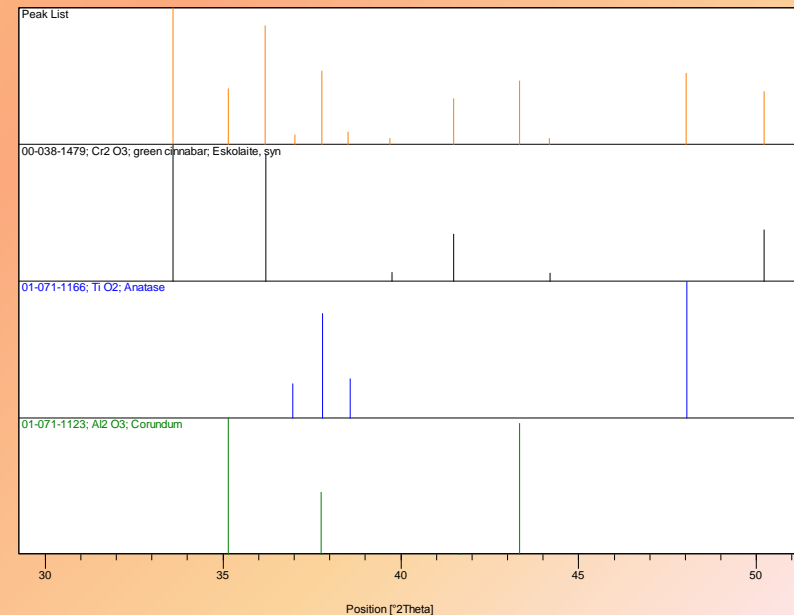
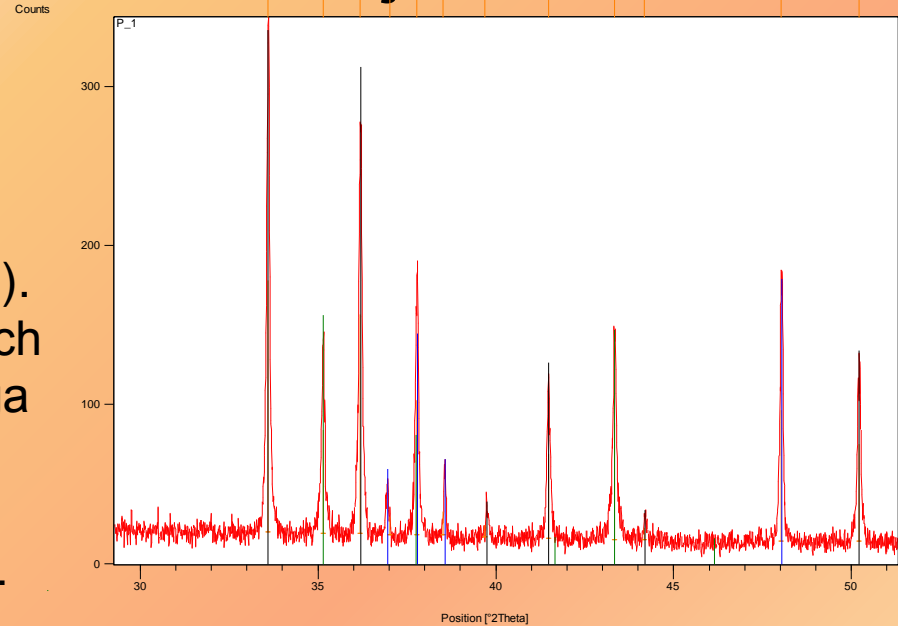
Przykłady:

- zeolity (duże odległości  $d_{hkl}$ ) – zakres pomiarowy od niskich kątów,
- zanieczyszczenia próbki  $<1\%$  – duża dokładność pomiaru,
- seria próbek po wygrzewaniu – rozróżnienie głównych faz krystalicznych – krótkie pomiary w zakresie kątów dla najbardziej typowych refleksów.

# Identyfikacja fazowa jakościowa substancji

Etapy pracy:

1. Wykonanie pomiaru metodą proszkową (przy odpowiednio dobranych parametrach).
2. Odczytanie kątów ugięcia i przeliczenie ich na wartości  $d_{hkl}$ , korzystając z wzoru Bragga (przyjmując znaną wartość długości fali i  $n=1$ ).
3. Oszacowanie intensywności względnych.
4. Porównanie wartości  $d_{hkl}$  obliczonych z tablicowymi, zaczynając od wartości odpowiadającej refleksowi o największej intensywności – identyfikacja fazy (przypisanie konkretnych refleksów danej fazy krystalicznej),
5. W przypadku niezidentyfikowania części refleksów (próbki wielofazowe) powtórzenie pkt. 3-4.

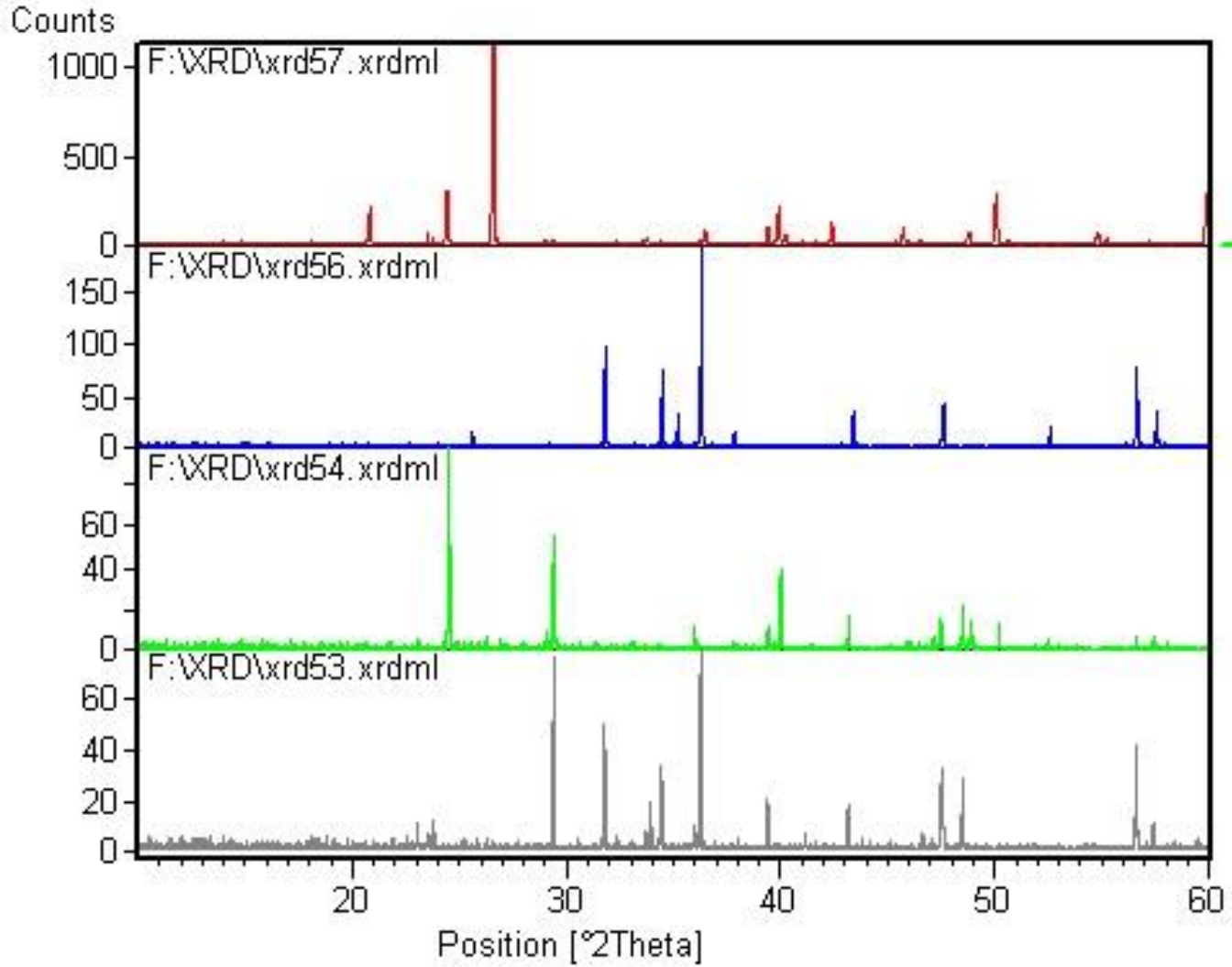


## **BAZY DANYCH:**

- **ASTM (American Society for Testing Materials),**
- **JCPDS – ICDD (Join Committee for Powder Diffraction Standards – International Centre For Diffraction Data).**

## **Sposoby korzystania z kart identyfikacyjnych:**

- **skorowidz alfabetyczny,**
- **skorowidz liczbowy (Hanawalta),**
- **skorowidz Finka,**
- **obecnie – komputerowe bazy danych.**



14-0696		Wavelength = 1.5405							
<b>BPO<sub>4</sub></b>		d (Å)	Int	h	k	l			
Boron Phosphate		3.632	100	1	0	1			
Rad.: CuKα1	λ: 1.5405	Filter	d-sp: Guinier 114.6	3.322	4	0	0	2	
Cut off:	Int.: Film	I/Icor.: 3.80	3.067	4	1	1	0		
Ref: De Wolff. Technisch Physische Dienst. Delft		2.254	30	1	1	2			
The Netherlands. ICDD Grant-In-Aid		1.973	2	1	0	3			
Sys.: Tetragonal		S.G. I $\bar{4}$ (82)	1.862	8	2	1	1		
a: 4.338	b:	c: 6.645	A:	C: 1.5318	1.661	1	0	0	4
α:	β:	γ	Z: 2	mp:	1.534	2	2	2	0
Ref: Ibid		1.460	8	2	1	3			
		1.413	1	3	0	1			
		1.393	1	2	2	2			
Dx: 2.809	Dm:	SS/FOM:F <sub>18</sub> =89(.0102 . 20)	1.372	2	3	1	0		
PSC: tI12. To replace 1-519. Deleted by 34-0132.		Mwt: 105.78	1.319	4	2	0	4		
Volume [CD]: 125.05		1.271	1	1	0	5			
		1.268	2	3	1	2			
		1.211	2	3	0	3			
		1.184	2	3	2	1			

2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

All rights reserved. PCPDFWIN v.2.3