

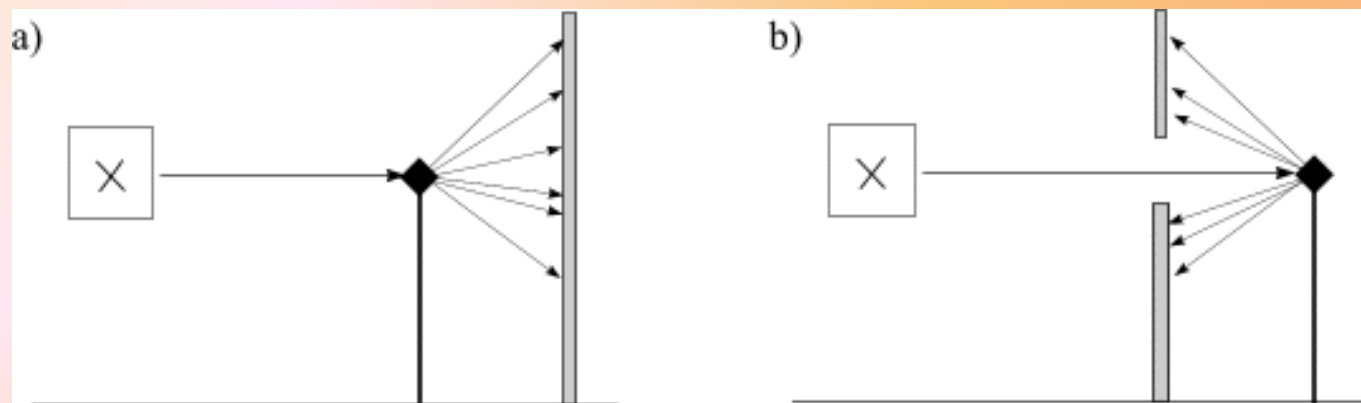
# **Dyfrakcja rentgenowska (XRD) w analizie fazowej**

## **Wykład 4 i 5**

- 1. Podział metod rentgenowskich ze względu na badane materiały oraz rodzaj stosowanego promieniowania.**
- 2. Metoda Lauego.**
- 3. Metoda obracanego monokryształu.**
- 4. Metoda DSH.**
- 5. Budowa współczesnych aparatów rentgenowskich.**
- 6. Porównanie techniki filmowej i dyfraktometrii rentgenowskiej.**
- 7. Co to jest rentgenogram? Ogólna charakterystyka rentgenogramów substancji amorficznych i krystalicznych.**
- 8. Parametry pomiarowe; jaki jest wpływ parametrów pomiarowych na dokładność pomiaru.**
- 9. Parametry próbek wpływające na przebieg rentgenogramu**

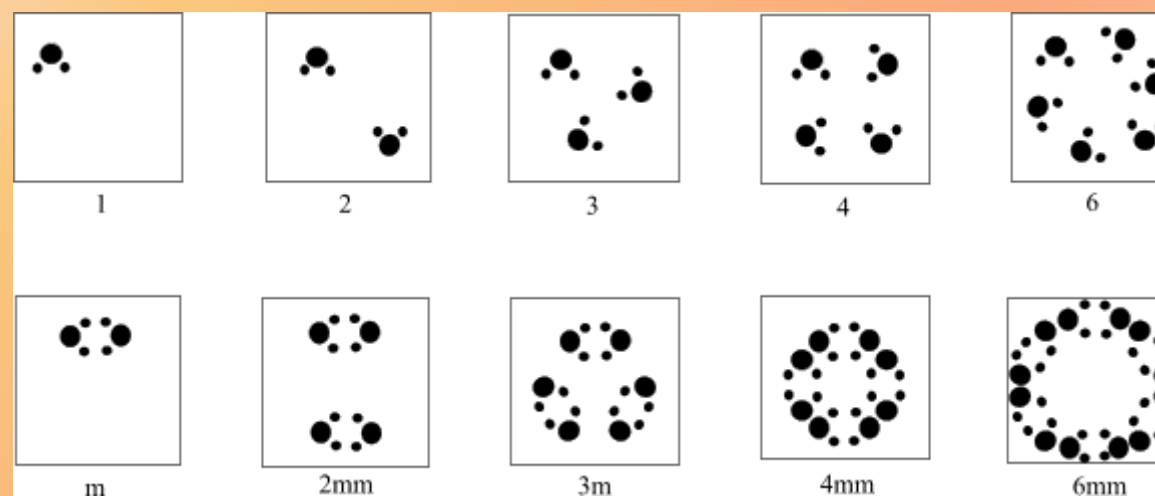
## Metody rentgenowskie

<b>parametry</b> <b>Metoda</b>	<b>materiał badany</b>	<b>promieniowanie</b>	<b>położenie próbki</b>
<b>Lauego</b>	<b>monokryształ</b>	<b>polichromatyczne</b>	<b>stałe</b>
<b>Obracanego monokryształu</b>	<b>monokryształ</b>	<b>monochromatyczne</b>	<b>zmiennie</b>
<b>DSH</b>	<b>substancja polikrystaliczna</b>	<b>monochromatyczne</b>	<b>zmiennie</b>



Schemat pomiaru *metodą Laue`go*:

a) w metodzie promieni *przechodzących*; b) w metodzie promieni *zwrotnych*

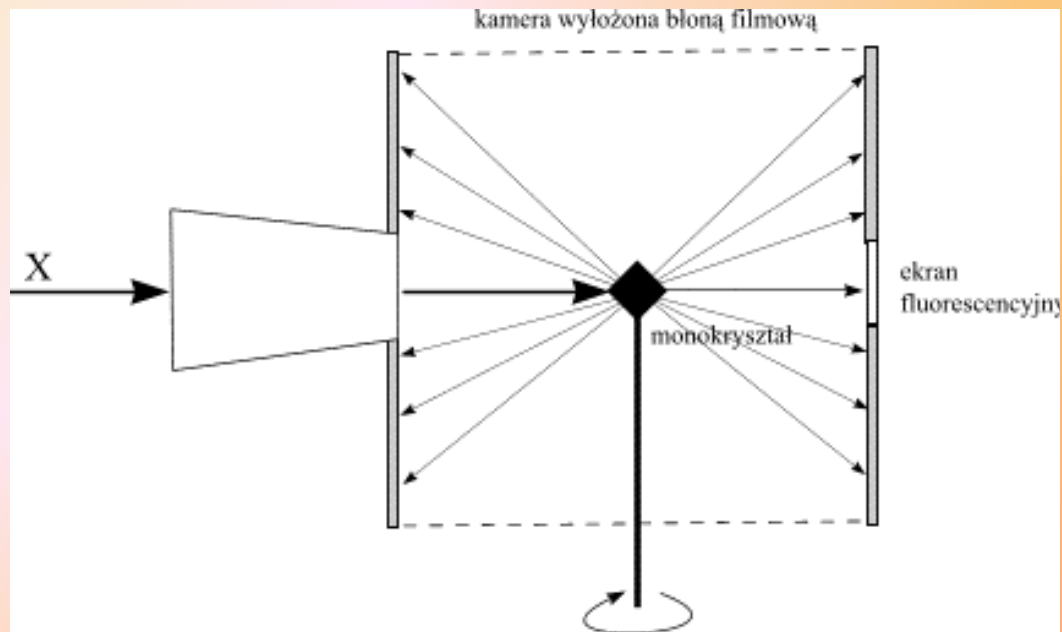


Typy *obrazów Laue`go*

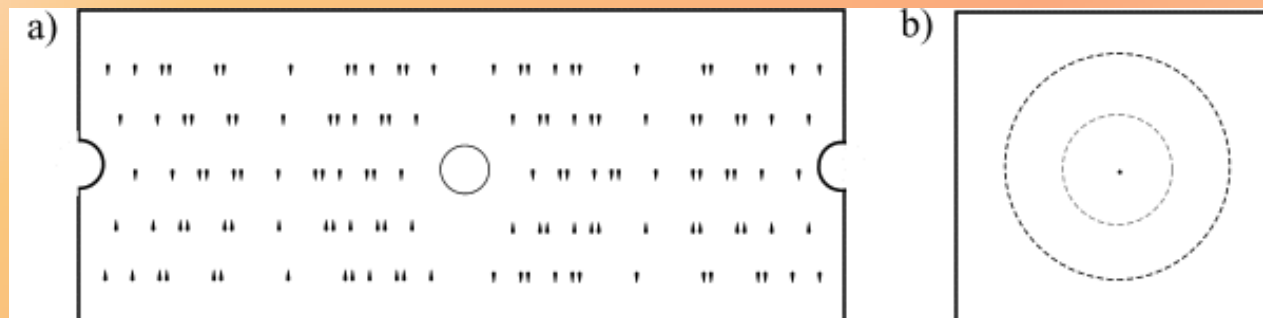
## Zastosowanie metody Lauego:

- określanie orientacji kryształów,
- określanie symetrii kryształów (klasa symetrii Lauego),
- rozróżnianie próbek monokrystalicznych, bliźniaków oraz zespołów ziaren krystalicznych,
- badanie defektów sieciowych.

Lp.	Układ krystalograficzny	Grupy punktowe tworzące klasę dyfrakc.	Symbol klasy dyfrakcyjnej	Możliwe obrazy Lauego
1	trójskośny	1, $\bar{1}$	$\bar{1}$	1
2	jednoskośny	2/m, 2, m	2/m	2, m, 1
3	ortorombowy	mmm, 222, mm2	mmm	2mm,, m, 1
4	tetragonalny	4/m, 4, $\bar{4}$	4/m	4, m, 1
5	tetragonalny	4/mmm, 422, 4mm, $\bar{4}2m$	4/mmm	4mm, 2mm, m, 1
6	heksagonalny	3, $\bar{3}$	$\bar{3}$	3, 1
7	heksagonalny	3m, 32, $\bar{3}m$	$\bar{3}m$	3m, 2, m, 1
8	heksagonalny	6/m, 6, $\bar{6}$	6/m	6, m,1
9	heksagonalny	6/mmm, 622, 6mm, $\bar{6}2m$	6/mmm	6mm, 2mm, m, 1
10	regularny	m $\bar{3}$ , 23,	m $\bar{3}$	3, 2mm, m, 1
11	regularny	m $\bar{3} m$ , 432, $\bar{4}3m$	m $\bar{3} m$	4mm, 3m, 2mm, m, 1



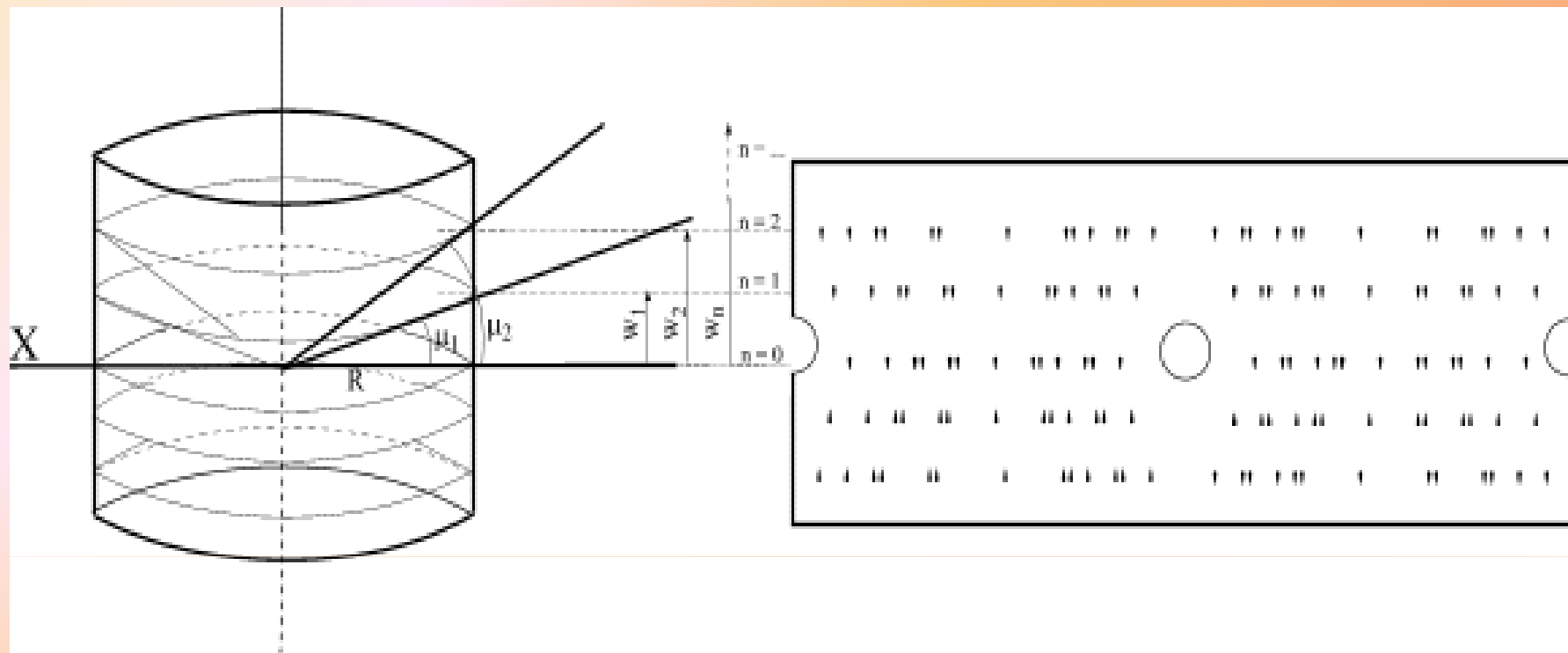
*Schemat metody obracanego kryształu*



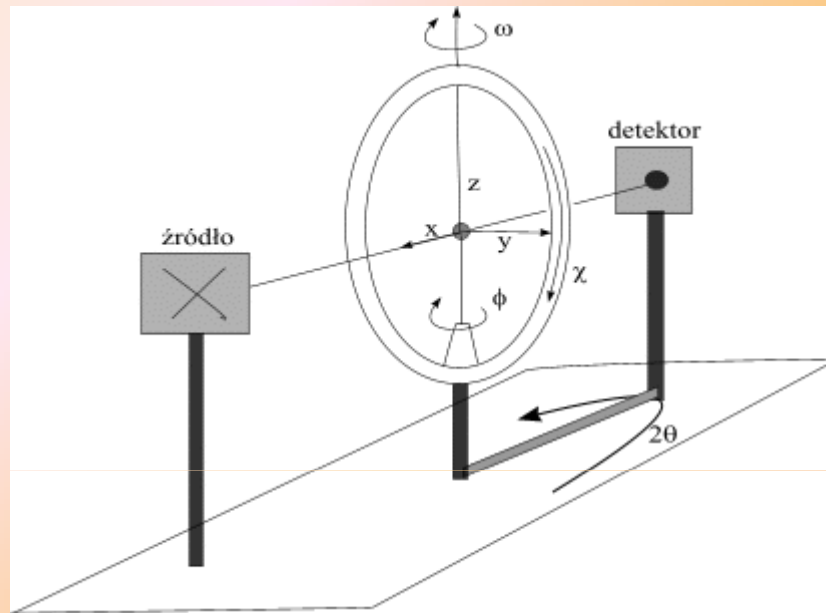
***Rentgenogramy otrzymywane w metodzie obracanego kryształu dla:***

***a) błony filmowej w kształcie walca, równoległej do osi obrotu;***

***b) płaskiej błony filmowej prostopadłej do osi obrotu***



*Stożki interferencyjne i odległości międzywarstwiczne  
w metodzie obracanego monokryształu*



***Goniometr  
czterokołowy o  
geometrii Eulera***

koła  $\varphi$  i  $\chi$  - ustawienie kryształu w stosunku do układu odniesienia dyfraktometru

koło  $\omega$  - ustawienie płaszczyzny sieciowej próbki pod wymaganym kątem  $\omega$  (odpowiadającym kątowi  $\theta$ ) w odniesieniu do wiązki padającej

koło  $2\theta$  - porusza się po nim licznik, rejestrujący pod kątem  $2\theta$  wiązkę ugiętą

osie kół  $\omega$  i  $2\theta$  pokrywają się, ale obydwa koła stanowią niezależne mechanicznie układy

próbka znajduje się dokładnie w miejscu przecięcia się osi wszystkich czterech kół  $\varphi$ ,  $\chi$ ,  $\omega$  i  $2\theta$

**Metoda DSH – metoda proszkowa  
(Debye'a – Scherrer-Hulla)**

- technika filmowa,
- technika licznikowa

(licznik Geigera, scyntylicyjny, paskowy: X-celerator).

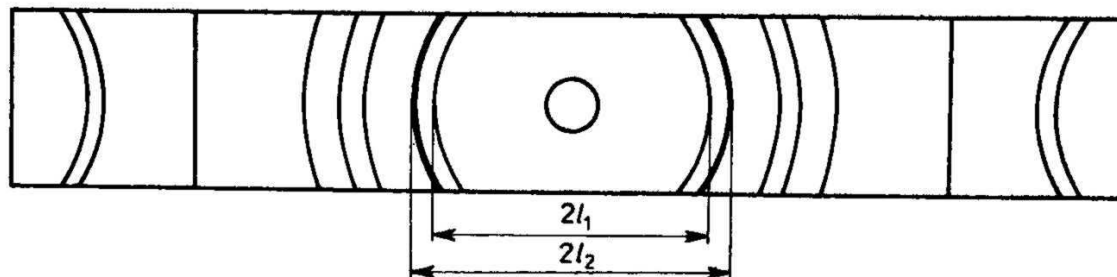
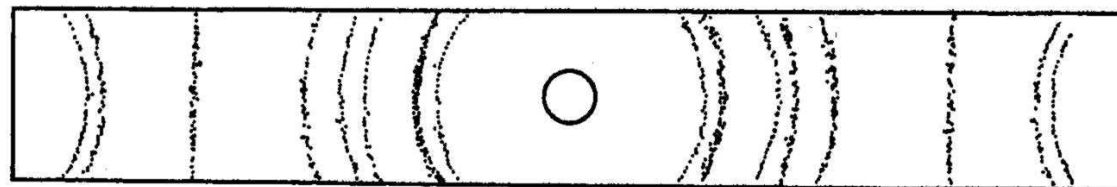
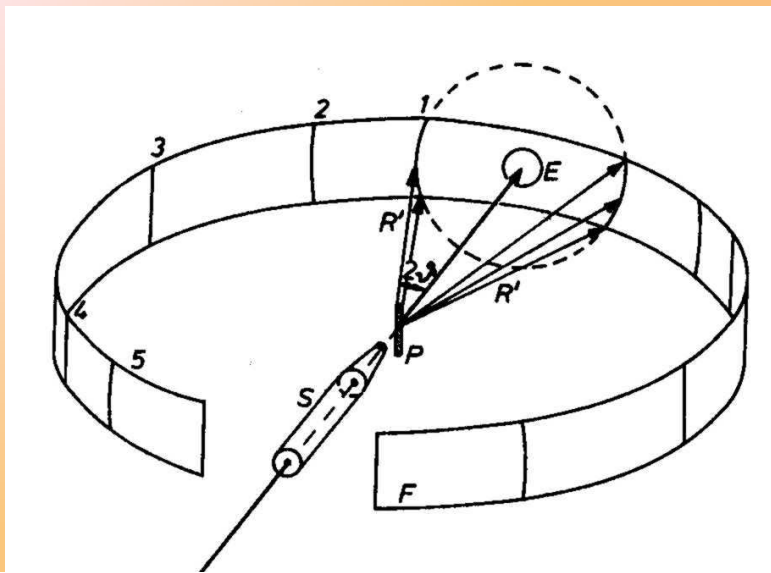
**Metoda nieniszcząca**

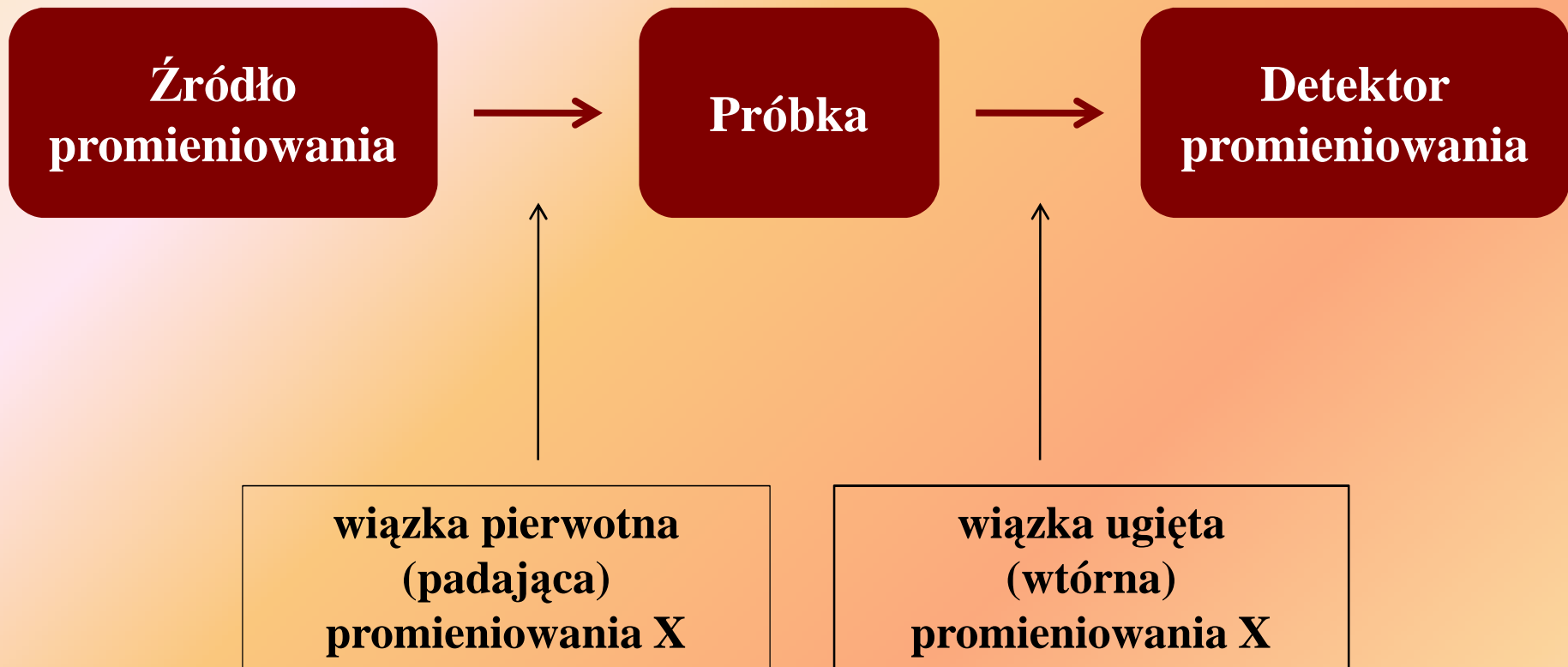
**Preparaty – proszek polikrystaliczny o uziarnieniu ok. 1  $\mu\text{m}$ ,**

- próbki lite drobnoziarniste,
- pasta np.: z wazeliną,
- mieszanina substancji polikrystalicznej z amorficzną,
- próbki zatopione w „matrycy” np.: w żywicy,
- błonka z zawiesiny wodnej, alkoholowej itp.

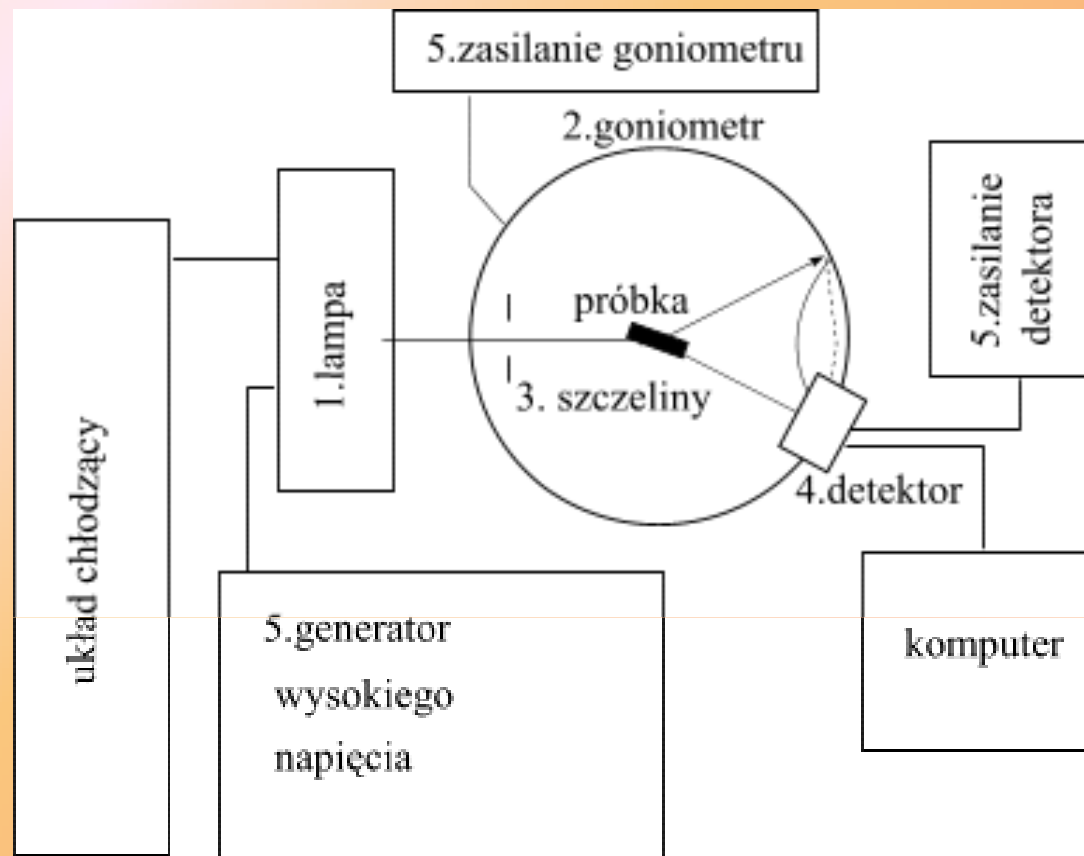


# Metoda Debye'a-Scherrera-Hulla (DSH) - technika filmowa





## Ogólny schemat aparatury pomiarowej – technika licznikowa



*Schemat budowy dyfraktometru rentgenowskiego*



**Dyfraktometr rentgenowski (źródło - Wikipedia)**



## **Dyfraktometr rentgenowski Miniflex firmy Rigaku**



**Dyfraktometr 4-kołowy z goniometrem w geometrii kappa  
WCh Politechnika Gdańska**



## Dyfraktometr rentgenowski firmy Philips - WIMiC AGH

## **Dyfraktometry rentgenowskie:**

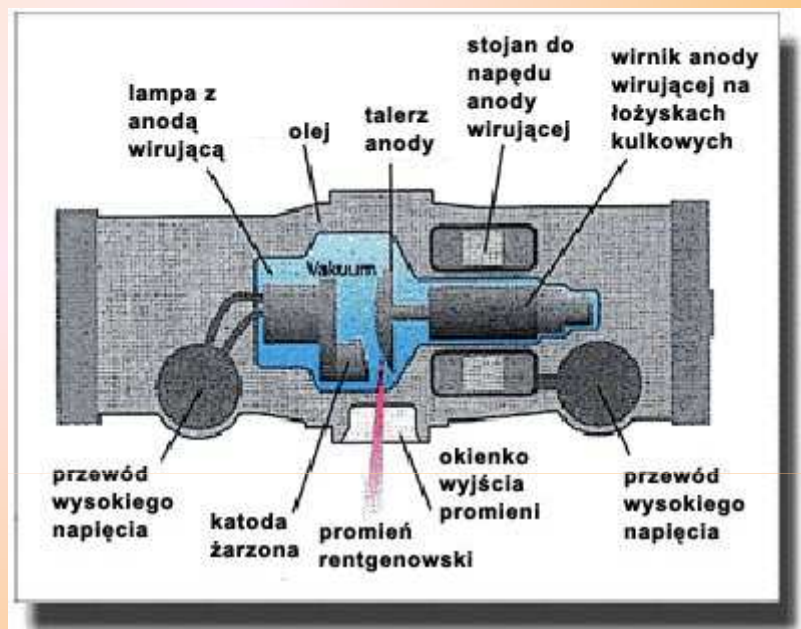
- **Philips,**
- **Broker,**
- **Rigaku,**
- **PANalytical,**
- **Siemens,**
- **Shimadzu.**



## **Elementy składowe dyfraktometru (aparatu rentgenowskiego):**

- **źródło promieniowania X,**
- **monochromatory i/lub filtry,**
- **szczeliny i kolimatory,**
- **goniometr,**
- **zwierciadła ogniskujące,**
- **detektor (detektory).**

## Źródła promieniowania X: Lampa rentgenowska



Najczęściej stosowanym źródłem promieniowania rentgenowskiego jest lampa rentgenowska (bańka próżniowa wykonana ze specjalnego szkła). Ponieważ największa część energii elektronów zostaje przekształcona w energię cieplną (ok. 1% energii zamieniany jest na promieniowanie X), szkło podlega olbrzymim obciążeniom. W ognisku lampy na elemencie anodowym powstają temperatury do 2700 °C. Część szklana nie może się odkształcać w wyniku działania wysokiej temperatury, musi też wytrzymywać obciążenia mechaniczne. Lampa rentgenowska w trakcie pracy podlega ciągłemu chłodzeniu.

## Źródła promieniowania X: Synchrotron

**Synchrotron** – szczególny typ cyklotronu (akceleratora cyklicznego), w którym cząstki są przyspieszane w polu elektrycznym wzbudzonym w szczelinach rezonatorów synchronicznie do czasu ich obiegu.

W synchrotronie przyspieszane cząstki krążą w polu magnetycznym. W miarę wzrostu energii przyspieszanych cząstek, pole magnetyczne jest zwiększane, by zachować stały promień obiegu cząstek.

Obecnie największym działającym akceleratorem na świecie jest Tevatron w USA. Przyspiesza on protony i antyprotony do energii ponad 1 TeV ( $10^{12}$  V) (stąd jego nazwa) w celu ich zderzenia.

Synchrotron ten ma średnicę 6,3 km.

Największy na świecie zderzacz cząstek (LHC) jest umiejscowiony w Europejskim Laboratorium Wysokich Energii (CERN). Zderzacz zawiera synchrotron w tunelu o długości 27 km.



## Tevatron w USA

**Dotychczas na świecie pracuje ok. 40 synchrotronów ([http://www.als.lbl.gov/als/synchrotron\\_sources.html](http://www.als.lbl.gov/als/synchrotron_sources.html)).**

**W perspektywie roku 2014 powstanie na terenie III-go Kampusu UJ synchrotronowe źródło promieniowania elektromagnetycznego, pierwsze tego typu urządzenie w tej części Europy. Tak wytwarzane światło, o szerokim zakresie widmowym od obszaru podczerwieni do promieniowania rentgenowskiego, znalazło dzięki swoim nadzwyczajnym właściwościom, ważne i niezastąpione zastosowania w różnych dziedzinach nauki.**

# Detekcja – liczniki promieniowania X

➤ Licznik gazowy (gaz szlachetny-metan):

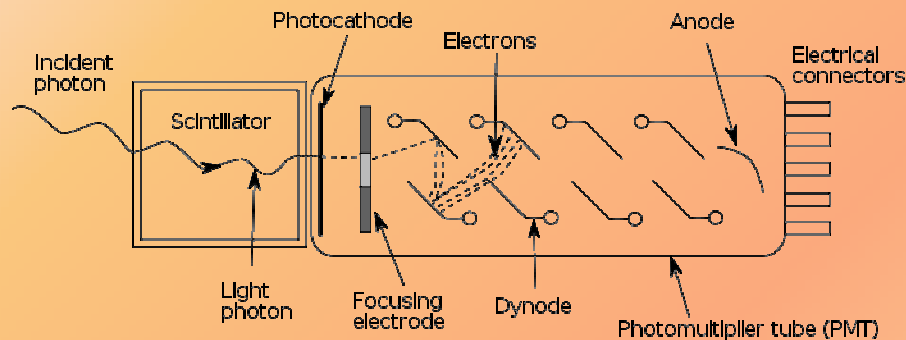
Komora jonizacyjna,

Licznik Geigera-Mullera,

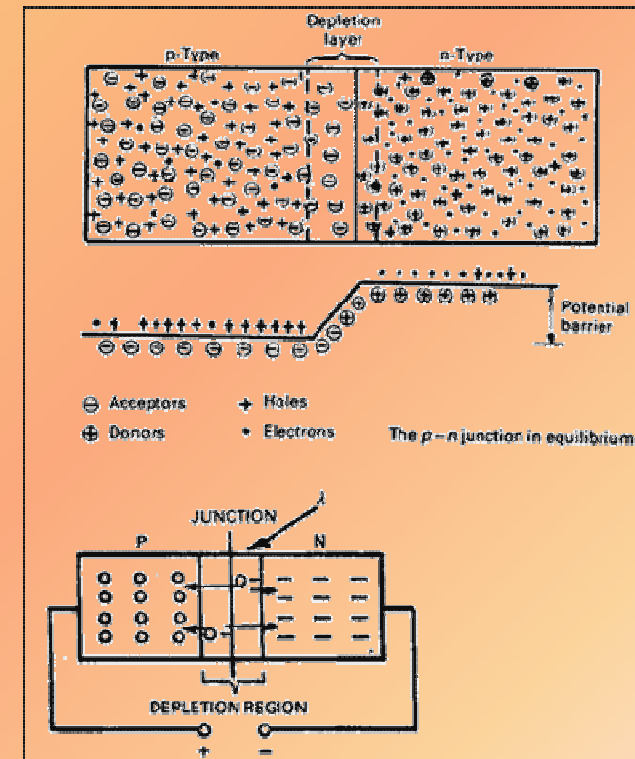
Licznik proporcjonalny,

➤ Licznik scyntylacyjny (złożony z kryształu scyntylacyjnego, fotokatody, fotopowielacza i przedwzmacniacza wraz z dyskryminatorem),

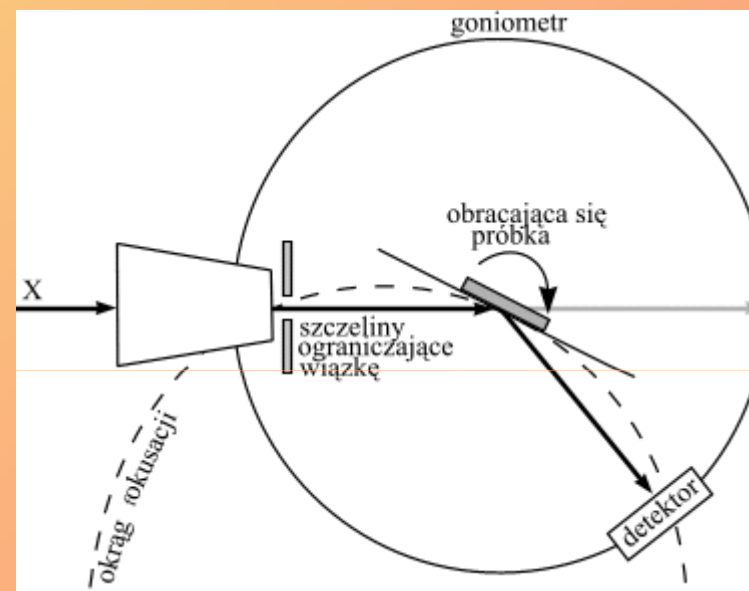
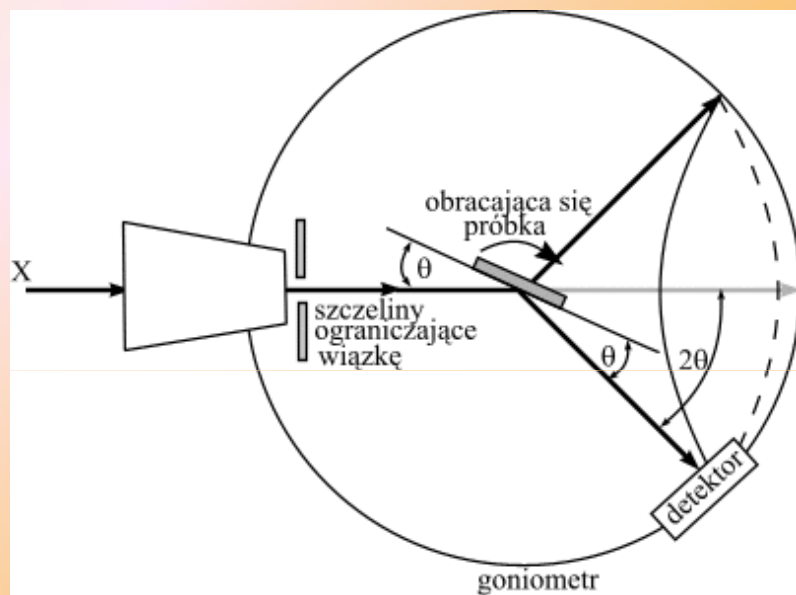
➤ X-celerator (licznik paskowy) .



Licznik scyntylacyjny - schemat



Detektor półprzewodnikowy oparty na złączu p-n



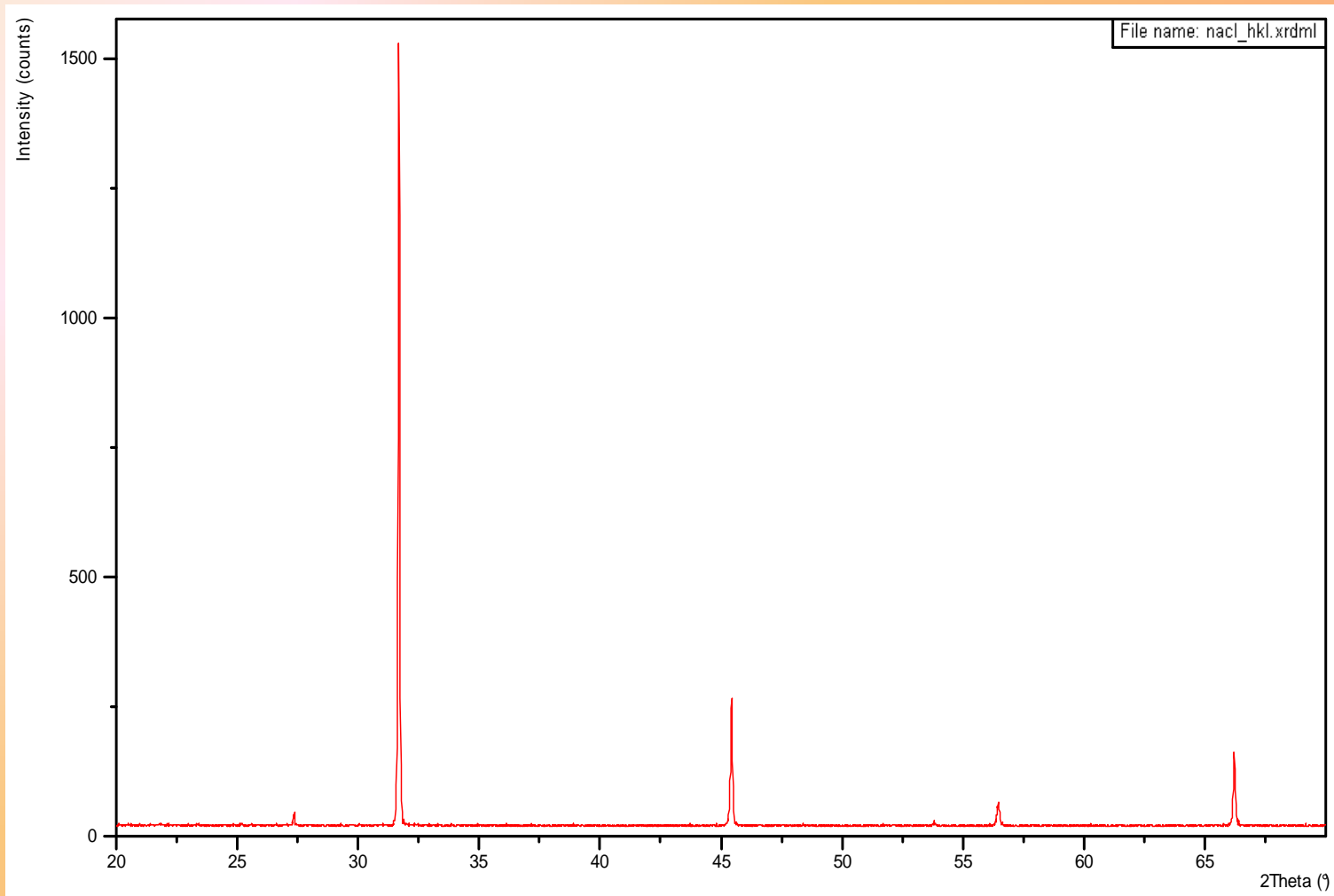
Schemat goniometru kołowego i zasada ogniskowania wiązki metodą Bragg-Brentano

## Porównanie techniki filmowej i dyfraktometrii (techniki licznikowej)

### Zalety dyfraktometrii:

1. łatwość i duża dokładność pomiaru intensywności refleksów,
2. krótszy czas rejestracji rentgenogramów,
3. lepsza rozdzielczość kątowa,
4. możliwość rejestracji refleksów niskokątowych,
5. możliwość bezpośredniego badania profilu linii,
6. możliwość rejestracji dowolnie wybranych fragmentów rentgenogramu,
7. możliwość dowolnego doboru parametrów rejestracji widma np. zwiększenie dokładności kosztem zwiększenia czasu pomiaru,
8. możliwość rejestracji numerycznej i komputerowej obróbki danych,
9. możliwość wielokrotnego pomiaru tej samej próbki np. w różnych warunkach temperaturowych.

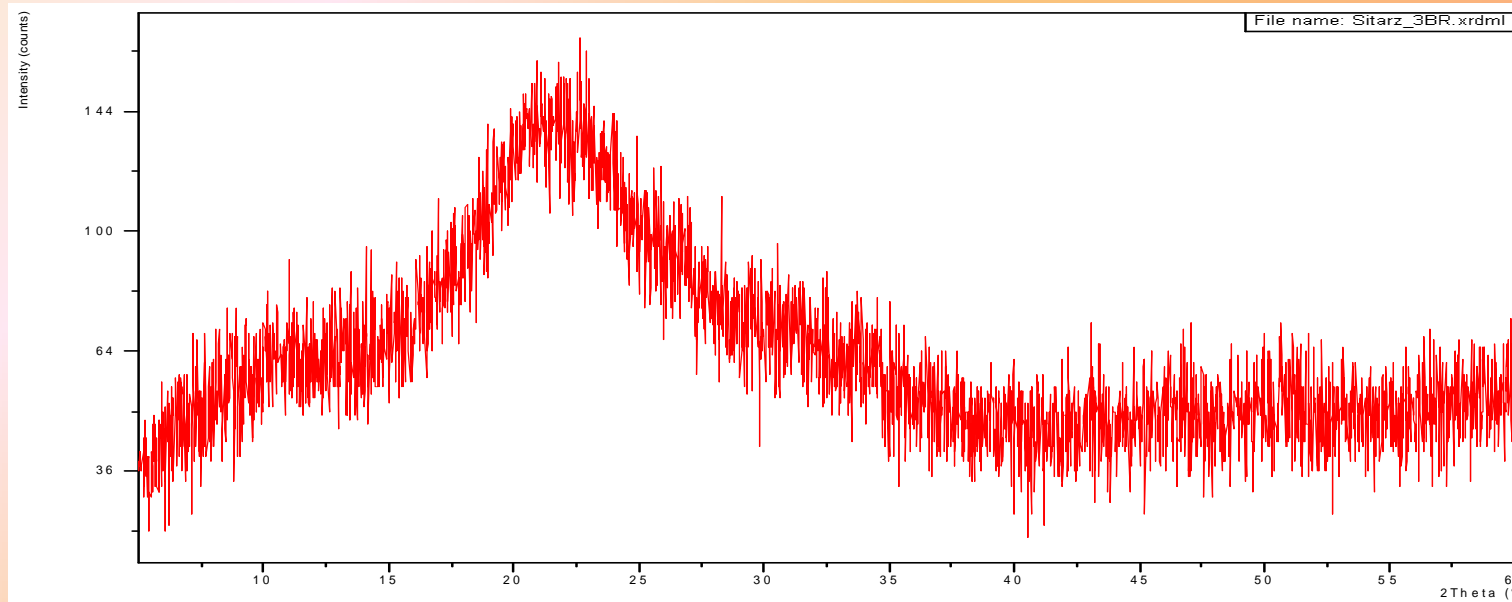




**Rentgenogram substancji krystalicznej**



**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.

Całkowity czas pomiaru jest tym większy im pomiar dokładniejszy.

## 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”).

## **Zagadnienia na seminarium:**

- dobór parametrów pomiarowych w zależności od spodziewanej dokładności pomiaru,
- szacowanie całkowitego czasu pomiaru,
- zapoznanie się z oprogramowaniem (programowanie pomiaru).