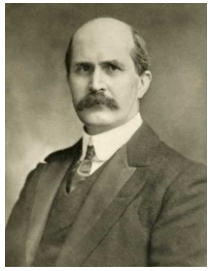
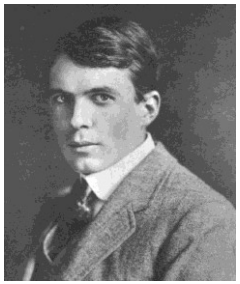
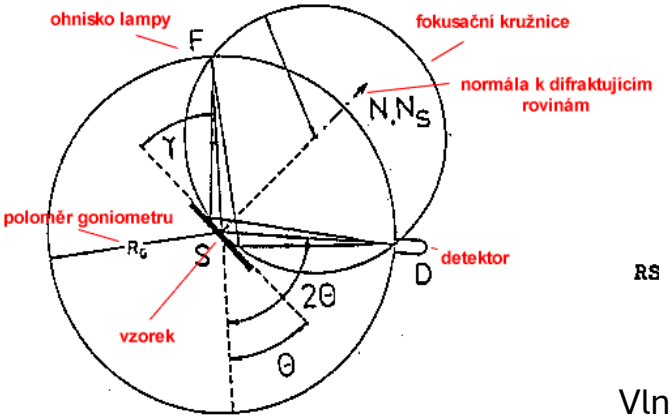
Některé aplikace práškové difrakce

W.H.Bragg
(1862-1942)



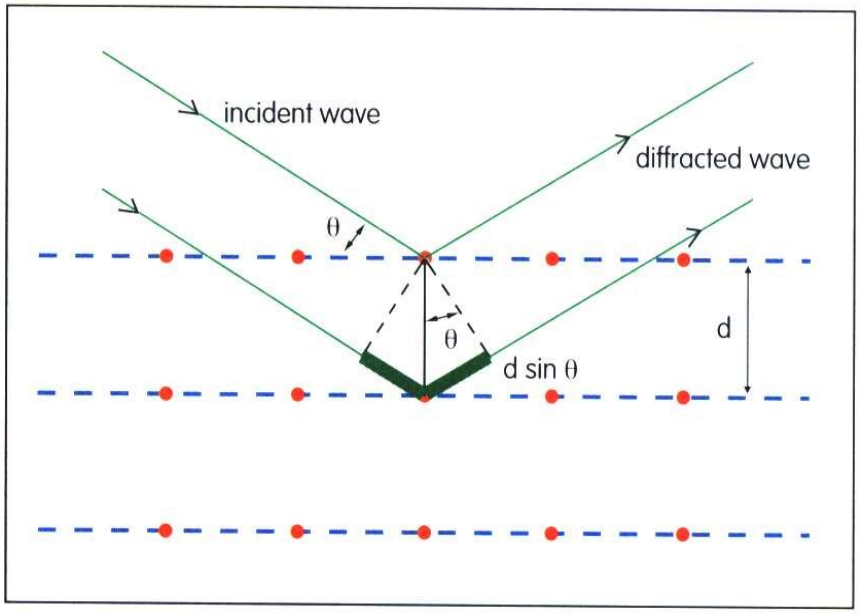
W.L.Bragg
(1890-1970)





Schema Braggovy-Brentanovy geometrie

RS



Vlnová délka záření

Úhel difrakčního maxima

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

Vzdálenost atomových rovin

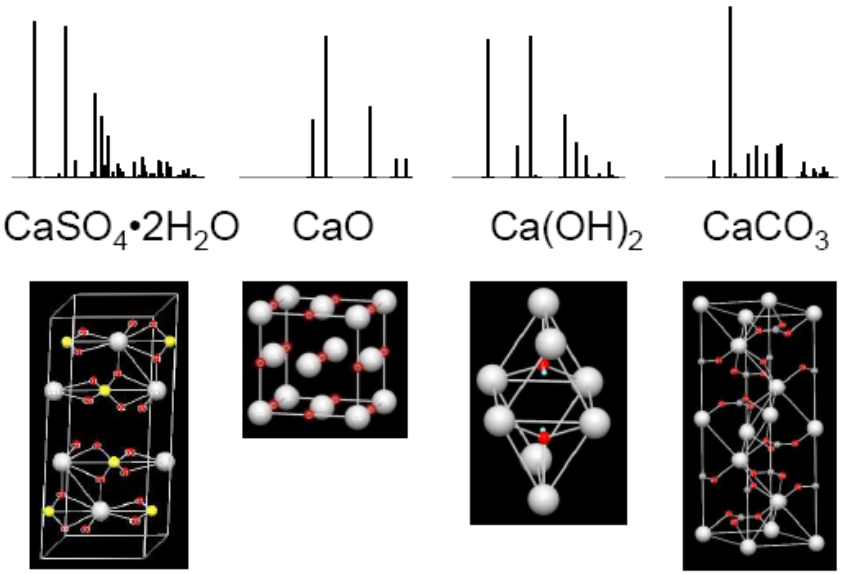
Více o práškové difrakci

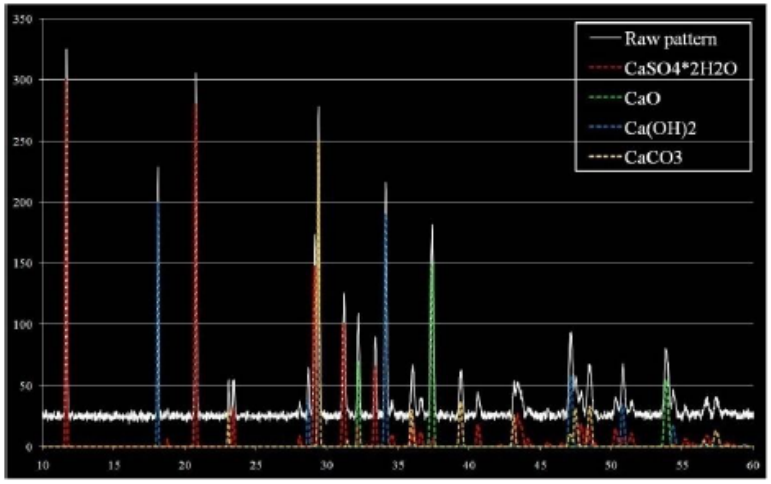
S využitím materiálů ICCD (International Centre for Diffraction Data) – kalendář 2014, laboratoře strukturní analýzy MFF UK a dalších zdrojů

PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE a FÁZOVÁ ANALÝZA

Mnoho pevných látek je krystalických, což znamená, že jejich atomy jsou pravidelně uspořádány. Každá krystalická pevná látka má svůj typický práškový difraktogram. Lze to přirovnat k charakteristickému „otisku prstu“, který lze použít k identifikaci osob.

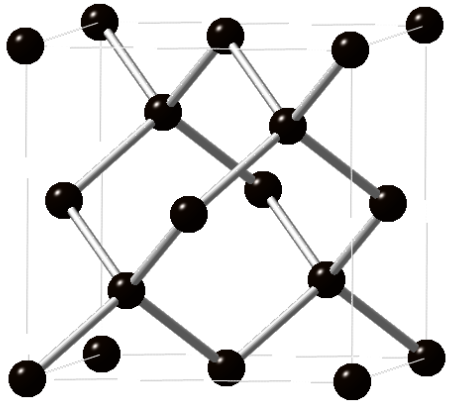
K identifikace látek jsou nezbytné databáze. Databáze práškových difraktogramů PDF-5 v současnosti obsahuje přes 1 100 000 záznamů.

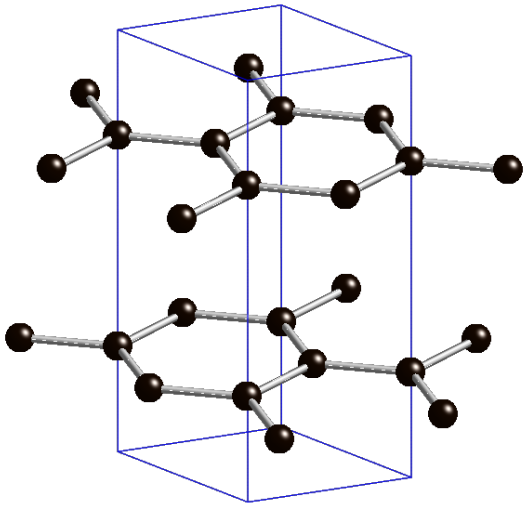




2 fáze (struktury) uhlíku – diamant a grafit

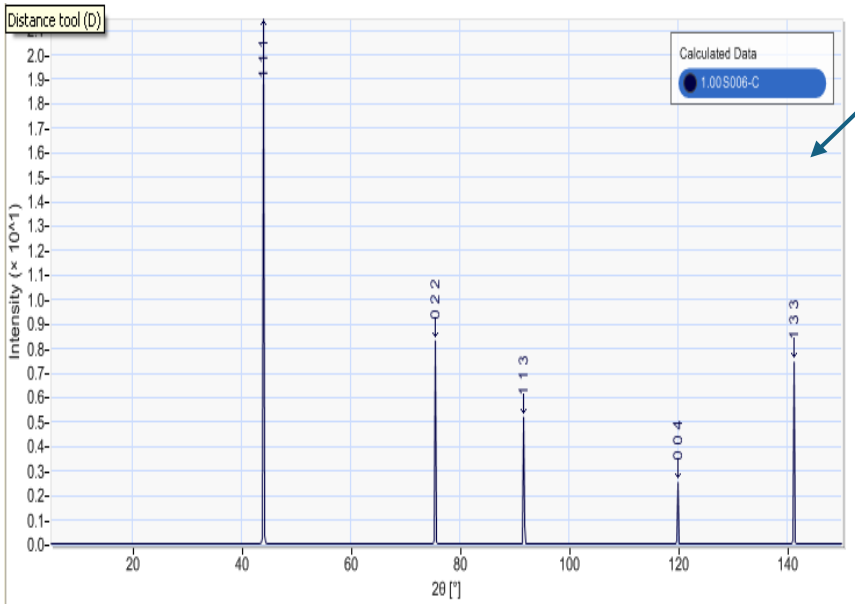
C - diamant

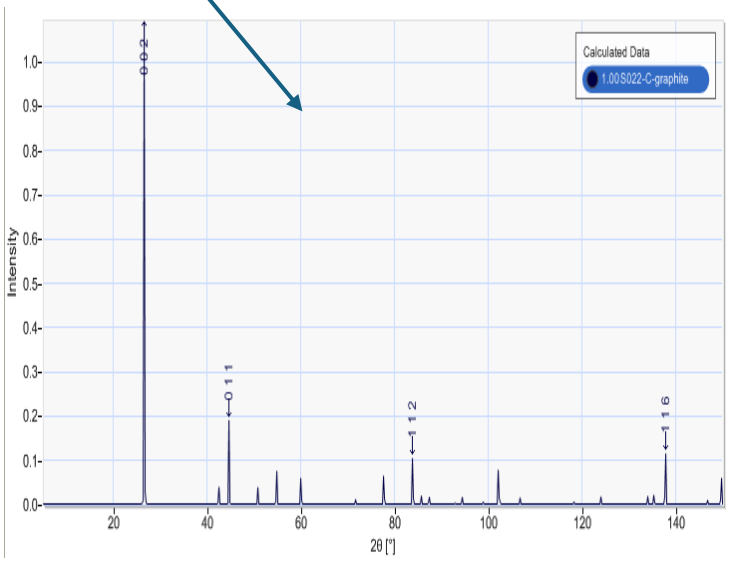


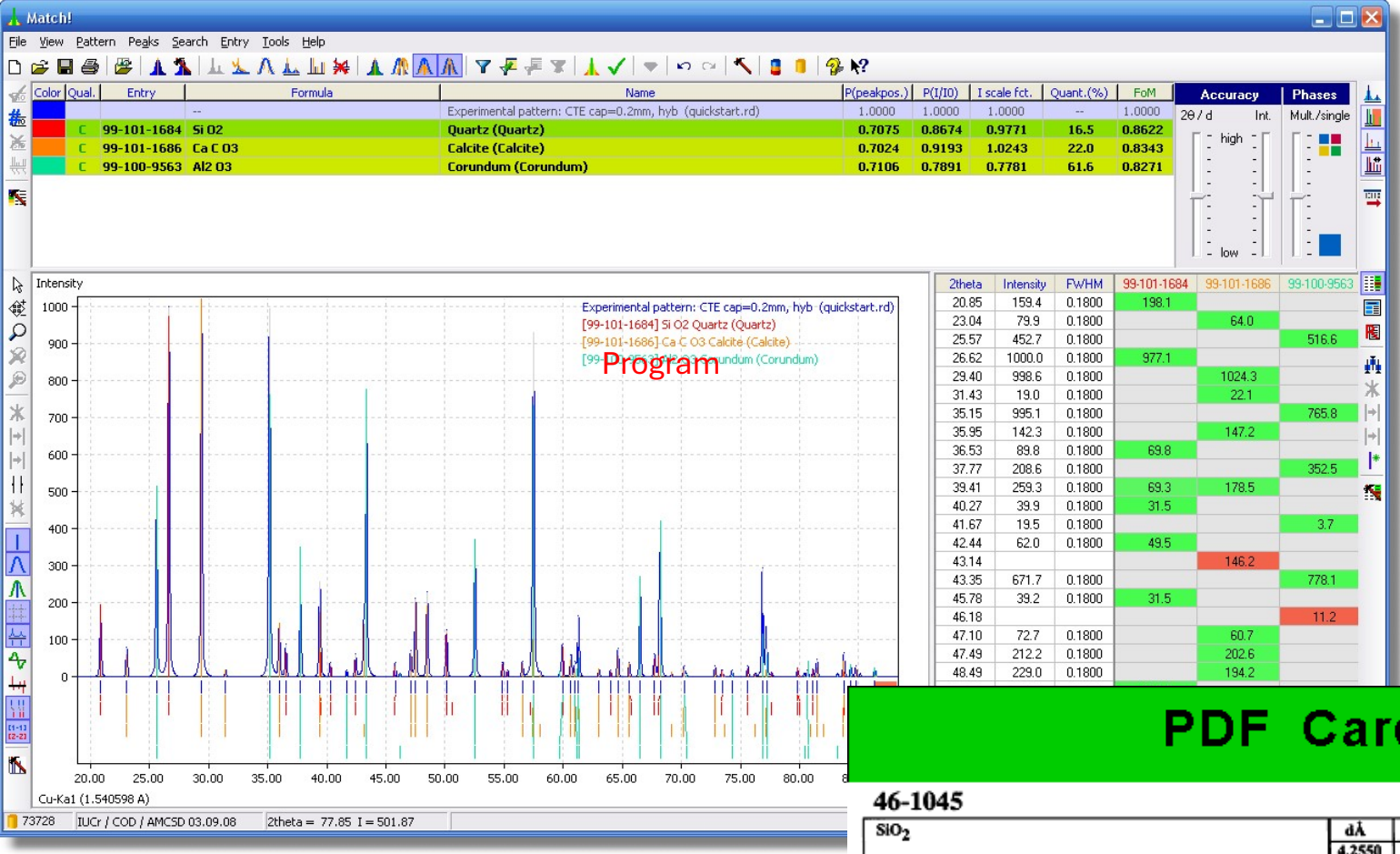


C - grafit

Práškové difraktogramy diamantu a grafitu







2theta	Intensity	FWHM	99-101-1684	99-101-1686	99-100-9563
20.85	159.4	0.1800	198.1		
23.04	79.9	0.1800		64.0	
25.57	452.7	0.1800			516.6
26.62	1000.0	0.1800	977.1		
29.40	998.6	0.1800		1024.3	
31.43	19.0	0.1800		22.1	
35.15	995.1	0.1800			765.8
35.95	142.3	0.1800		147.2	
36.53	89.8	0.1800	69.8		
37.77	208.6	0.1800			352.5
39.41	259.3	0.1800	69.3	178.5	
40.27	39.9	0.1800	31.5		
41.67	19.5	0.1800			3.7
42.44	62.0	0.1800	49.5		
43.14				146.2	
43.35	671.7	0.1800			778.1
45.78	39.2	0.1800	31.5		
46.18					11.2
47.10	72.7	0.1800		60.7	
47.49	212.2	0.1800		202.6	
48.49	229.0	0.1800		194.2	

Databáze

PDF Card

46-1045 ★

SiO_2

Silicon Oxide

Quartz, syn

Rad. CuKα1 **λ** 1.540598 **Filter** Ge Mono. **d-sp** Diff.
Cut off **Int.** Diffractometer **I/I$_{cor}$** 3.41
Ref. Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, *ICDD Grant-in-Aid*, (1993)

Sys. Hexagonal **S.G.** $P3_221$ (154)
a 4.91344(4) **b** **c** 5.40524(8) **A** **C** 1.1001
α **β** **γ** **Z** 3 **mp**
Ref. Ibid.

D_x 2.65 **D_m** 2.66 **SS/FOM** F_{30}=539(.002,31)

εα **nωβ** 1.544 **εγ** 1.553 **Sign** + **2V**
Ref. Swanson, Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **3** 24 (1954)

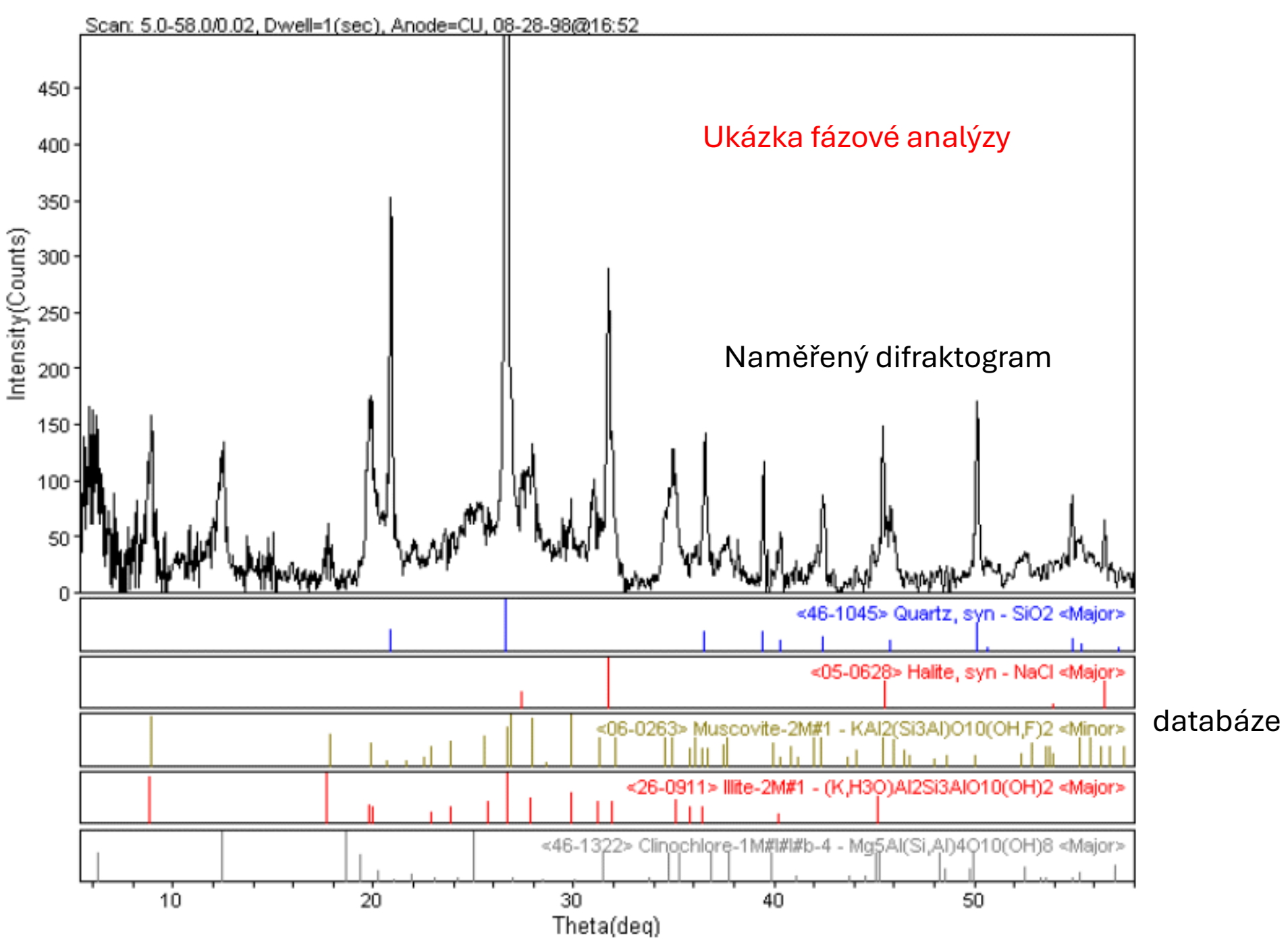
Color White
Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2θ determination based on profile fit method. O_2Si type. Quartz group. Silicon used as internal standard. PSC: hP9. To replace 33-1161. Structure reference: Z. *Kristallogr.*, **198** 177 (1992).

See following card.

dÅ	Int	hkℓ	dÅ	Int	hkℓ
4.2550	16	100	1.1530	1	311
3.3435	100	101	1.1407	<1	204
2.4569	9	110	1.1145	<1	303
2.2815	8	102	1.0816	2	312
2.2361	4	111	1.0638	<1	400
2.1277	6	200	1.0477	1	105
1.9799	4	201	1.0438	<1	401
1.8180	13	112	1.0346	1	214
1.8017	<1	003	1.0149	1	223
1.6717	4	202	0.9896	<1	115
1.6592	2	103	0.9872	<1	313
1.6083	<1	210	0.9783	<1	304
1.5415	9	211	0.9762	<1	320
1.4529	2	113	0.9608	<1	321
1.4184	<1	300	0.9285	<1	410
1.3821	6	212	0.9182	<1	322
1.3750	7	203	0.9161	2	403
1.3719	5	301	0.9152	2	411
1.2879	2	104	0.9089	<1	224
1.2559	3	302	0.9009	<1	006
1.2283	1	220	0.8972	<1	215
1.1998	2	213	0.8889	1	314
1.1978	<1	221	0.8814	<1	106
1.1840	2	114	0.8782	<1	412
1.1802	2	310	0.8598	<1	305

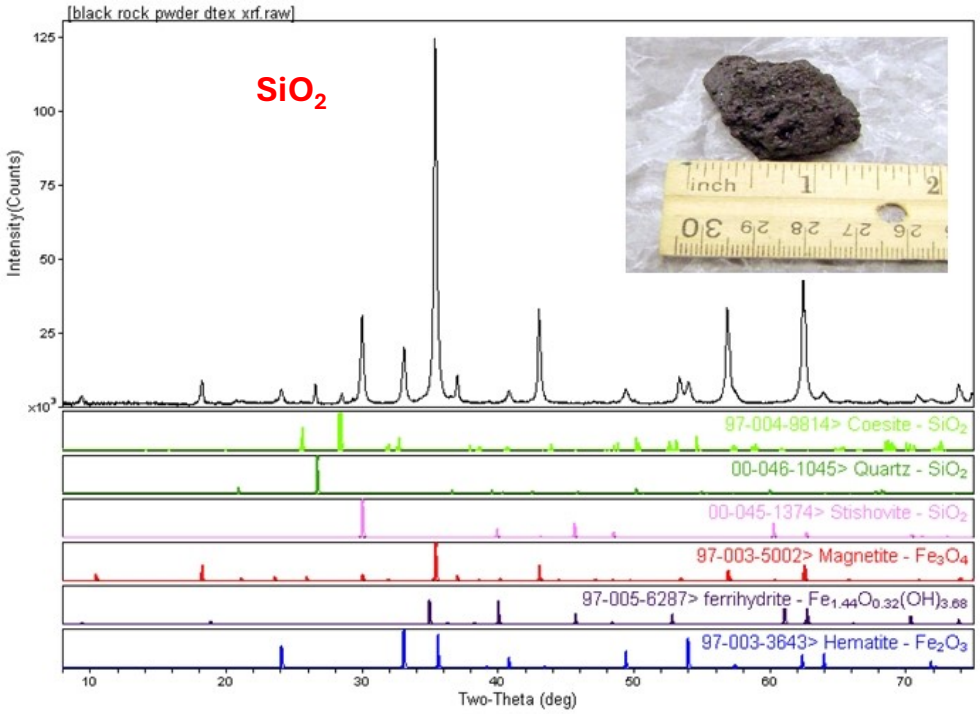
Search-Match

Prohledávání databáze
a porovnávání záznamů

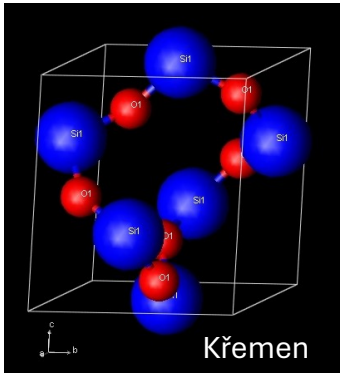

Scan: 5.0-58.0/0.02, Dwell=1(sec), Anode=CU, 08-28-98@16:52
Ukázka fázové analýzy
Naměřený difraktogram
Intensity(Counts)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
<46-1045> Quartz, syn - SiO2 <Major>
<05-0628> Halite, syn - NaCl <Major>
<06-0263> Muscovite-2M#1 - KAl2(Si3Al)O10(OH,F)2 <Minor>
<26-0911> Illite-2M#1 - (K,H3O)Al2Si3AlO10(OH)2 <Major>
<46-1322> Clinochlore-1M#I#I#b-4 - Mg5Al(Si,Al)4O10(OH)8 <Major>
10
20
30
40
50
Theta(deg)

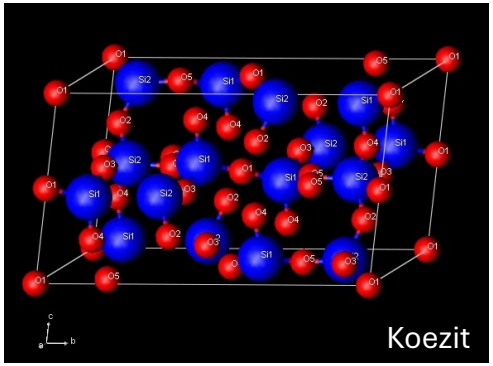
databáze

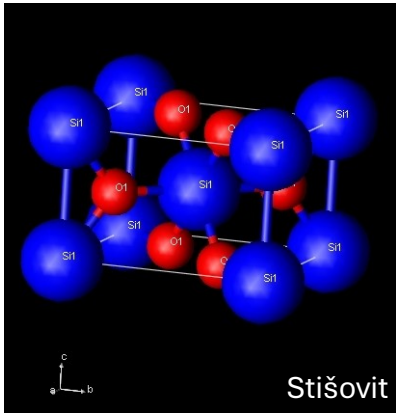
Je to meteorit?



Indikátory – přítomnost fází koezitu, stišovitu (vznikají za vysokých tlaků a teplot)





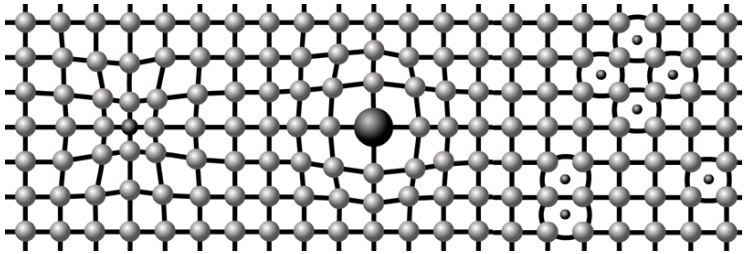


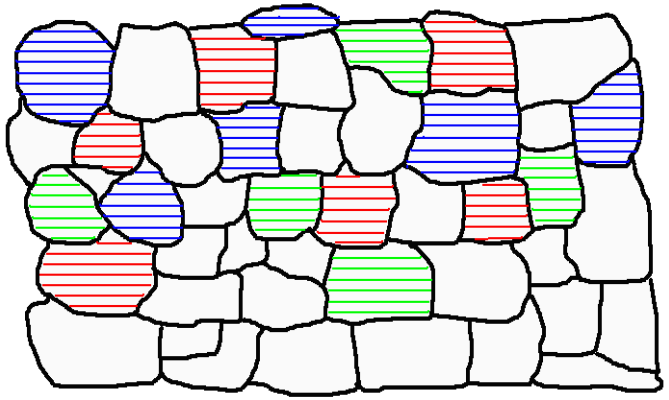
Reálná struktura

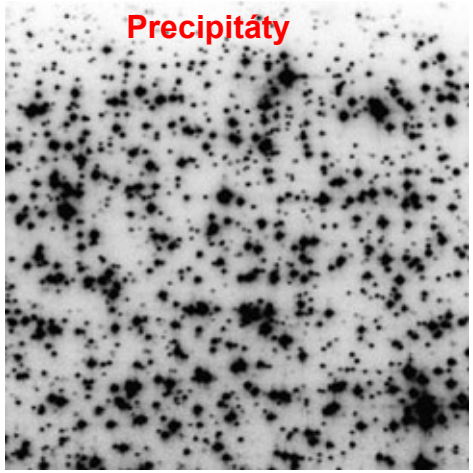
Zrna, krystality polykrystalického materiálu

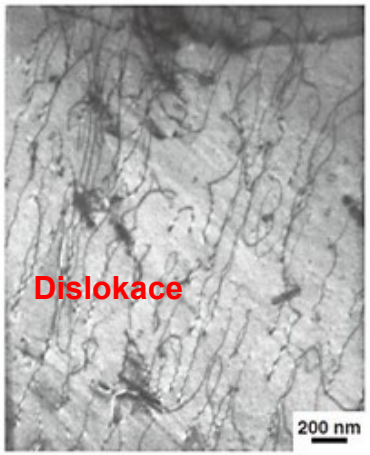
Velikosti, distribuce, orientace, interakce

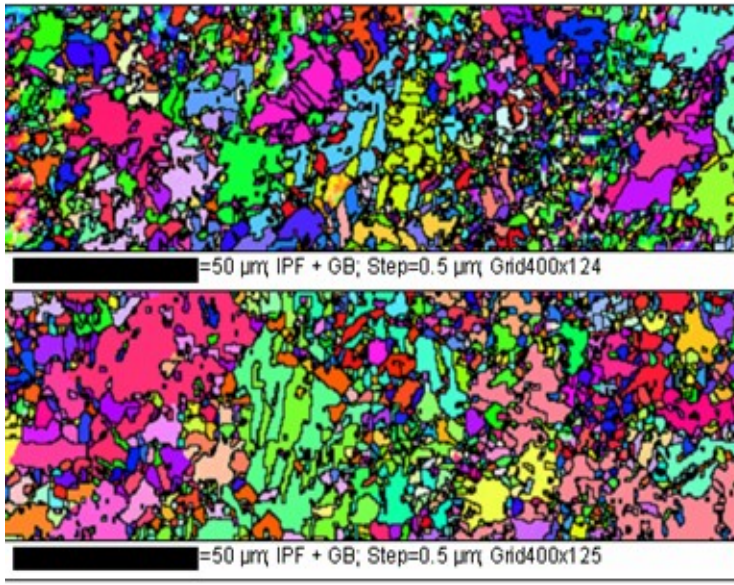
Poruchy krystalové mříže





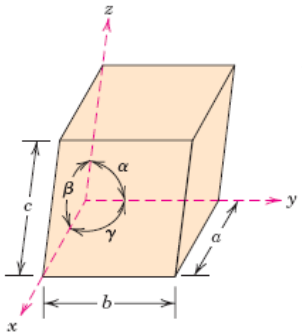






Z elektronového mikroskopu

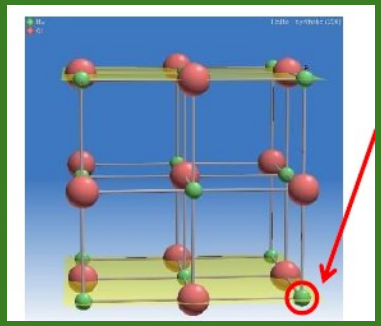
Mřížové parametry – charakteristika základní buňky



$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

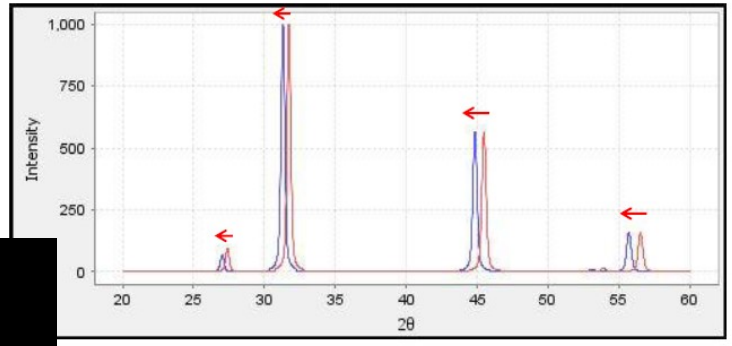
Mohou být ovlivněny různými faktory

Chemie

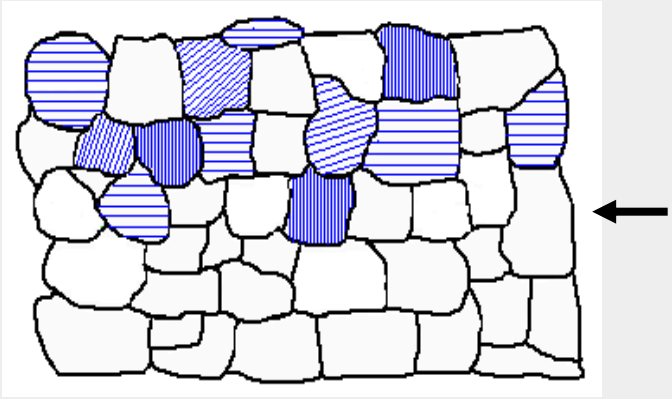


$Na_{0.9}K_{0.1}Cl$

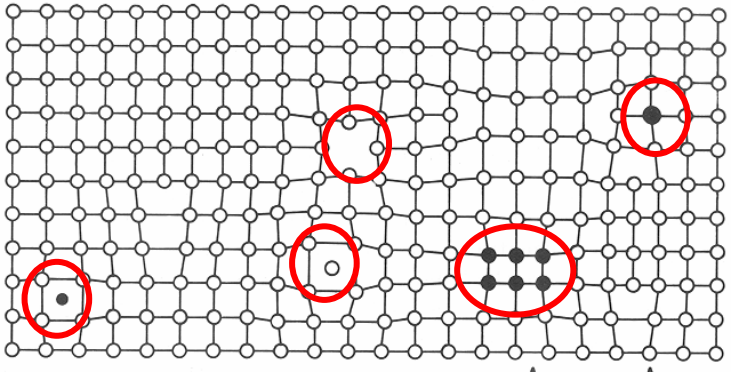
10% substituce iontů Na^+ ionty K^+
Expanze buňky z 0.564 nm na 0.571 nm
Mezirovinné vzdálenosti vzrostou
Difrakční maxima se posunou k nižším úhlům



Zbytkové napětí (residual stresses)



Defekty krystalové mříže

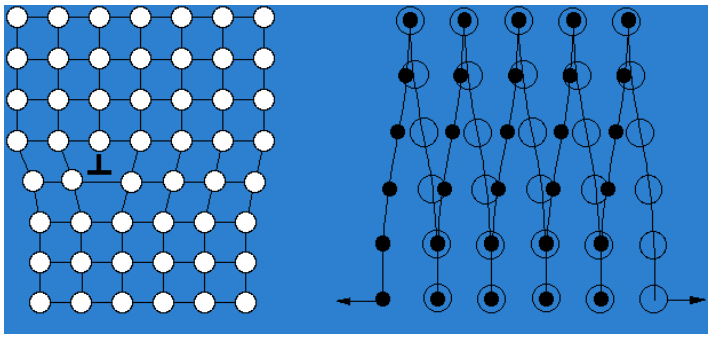


Rozšíření rtg difrakčních linií

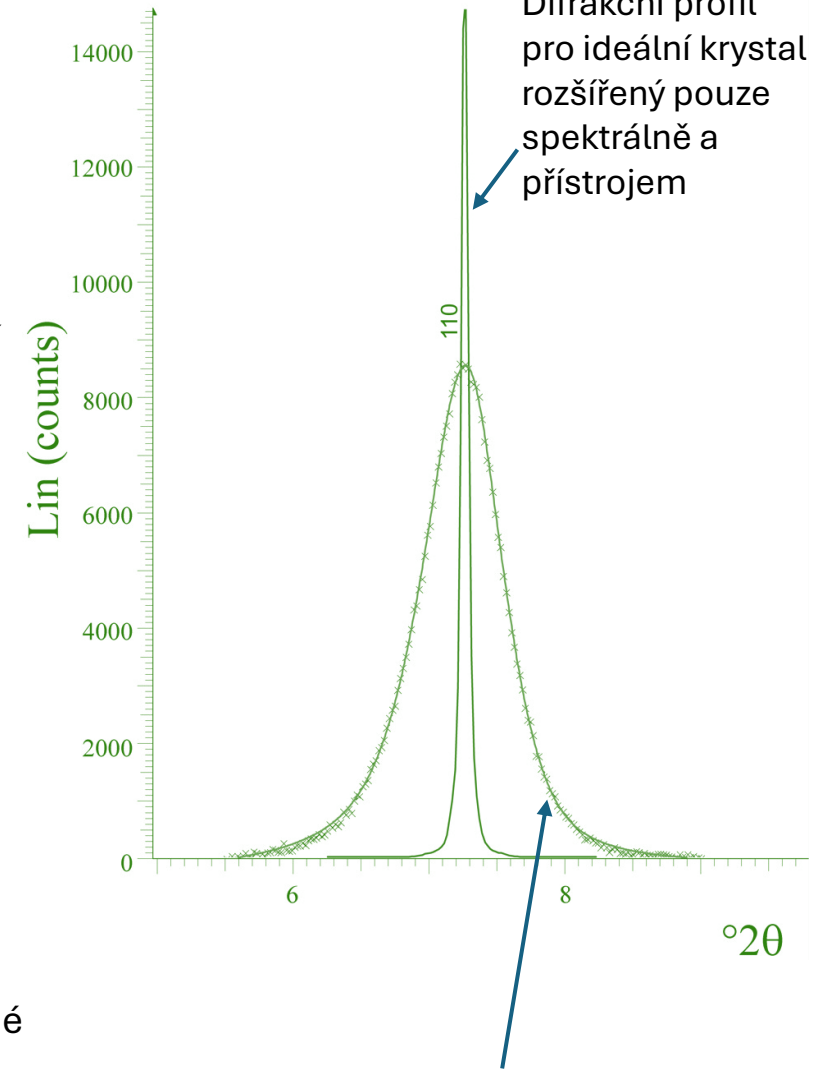
Defekty krystalové mříže
- mikronapětí

Limit citlivosti

$\Delta d/d \sim 10^{-3}$–10^{-2}



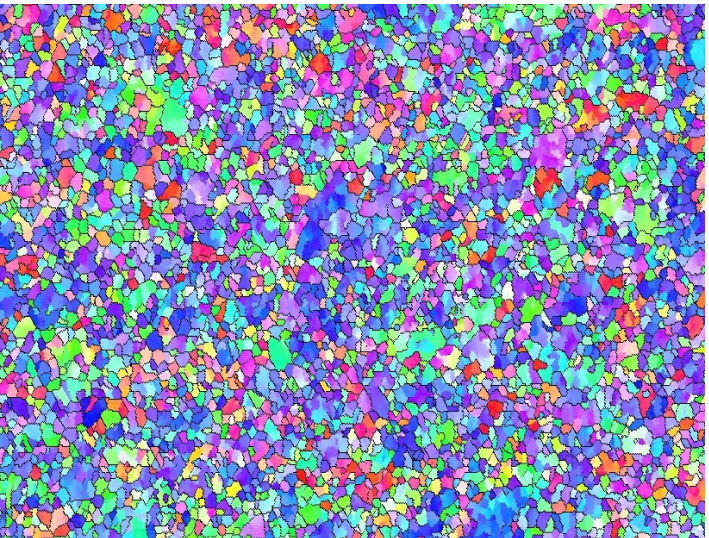
hustoty dislokací
$10^{13} – 10^{16}$ m^{-2}



Difrakční profil pro ideální krystal rozšířený pouze spektrálně a přístrojem

Profil rozšířený fluktuacemi mezirovinné vzdálenosti (defekty) nebo malými částicemi

Malé velikosti krystalitů

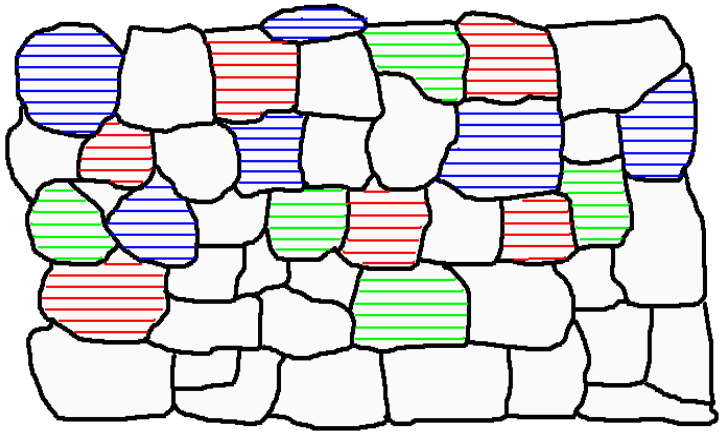


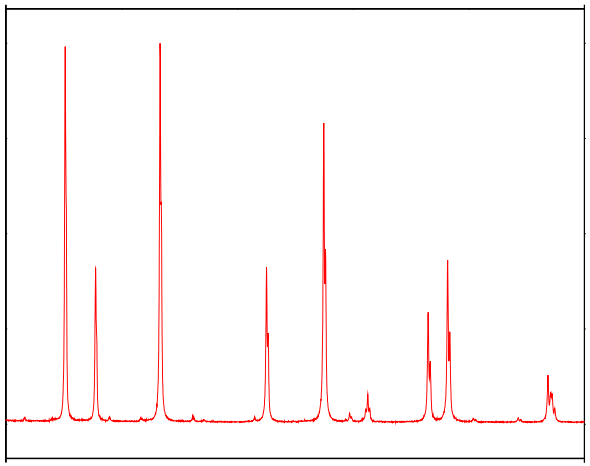
Limit citlivosti běžné práškové difrakce
~ 3 nm – 200 nm

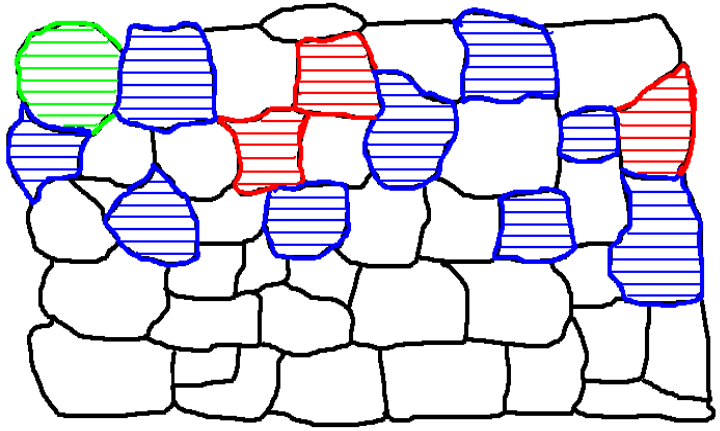
Šířka ~ 1/velikost krystalitu

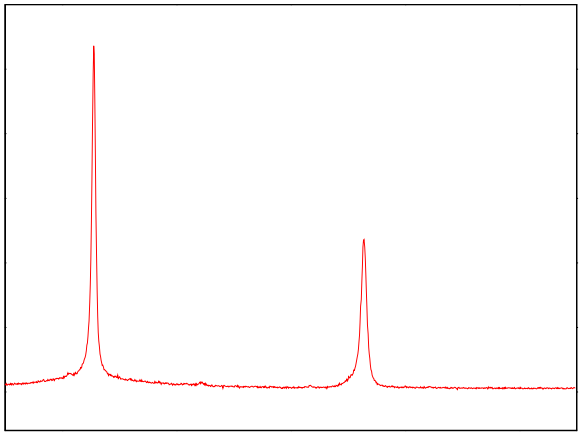
Preferenční orientace krystalitů - textura

Ve standardní práškové difrakci difrakční maxima od jednotlivých atomových rovin jsou zároveň spojena s krystality orientovanými těmito rovinami rovnoběžně s povrchem. Pokud je některých orientací víc, projeví se to vzrůstem příslušných intenzit. Při silné textuře ani nejsou další maxima vidět (níže dva řády difrakcí od jednoho typu rovin).









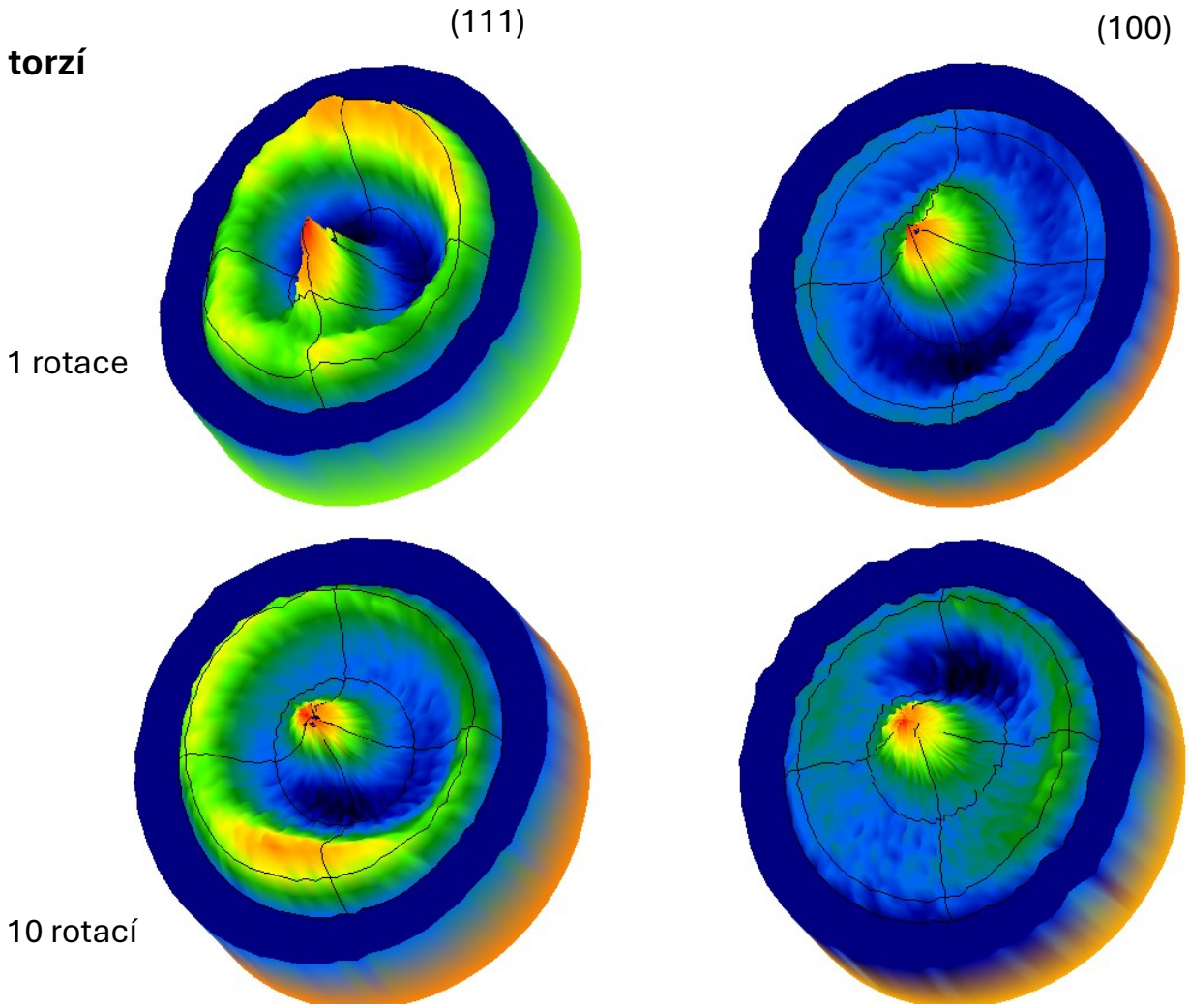
Preferenční orientace krystalitů - textura

Pro komplexnější charakteristiku textur se měří tzv. pólové obrazce, distribuce orientací vybraných atomových rovin v prostoru, často vyjádřených ve stereografické projekci, níže v tzv. 2.5 D reprezentaci

Pólové obrazce pro měd deformovanou vysokotlakou torzí (high pressure torsion – HPT)

Proces je válcově symetrický, takže i textury mají zhruba tuto symetrii.

Ukázány jsou obrazce pro roviny (100) – stěny krychle základní buňky a (111) - roviny kolmé k tělesové úhlpříčce



Preferenční orientace krystalitů - textura

Pólové obrazce pro měd deformovanou protlačováním vzorku kanálkem Equal-channel Angular Pressing - ECAP

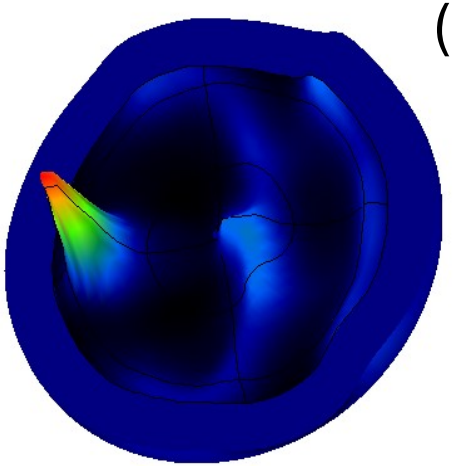
Proces není válcově symetrický

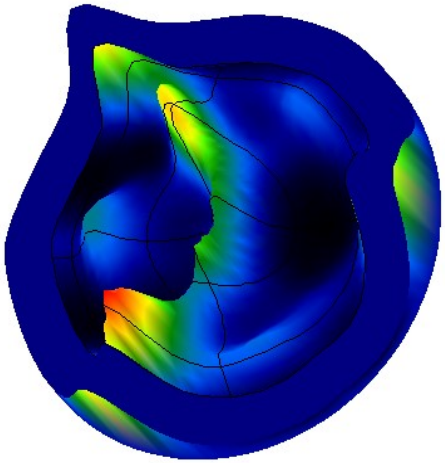
(111)

(100)

X

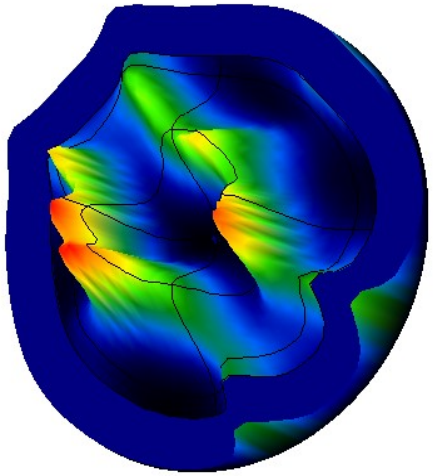
Čelo vzorku

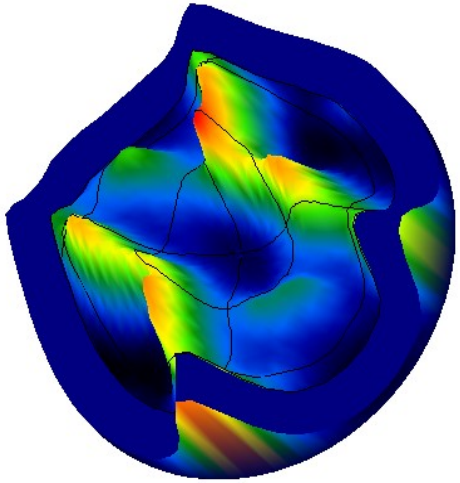




Y

Bok vzorku

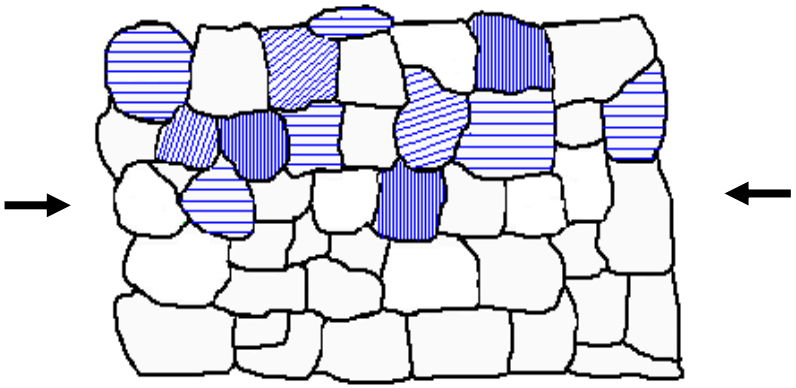




Procesy ECAP a HPT se používají za účelem zjemnění zrn materiálu do oblasti nano a v důsledku toho zvýšení mikrotvrdosti materiálů

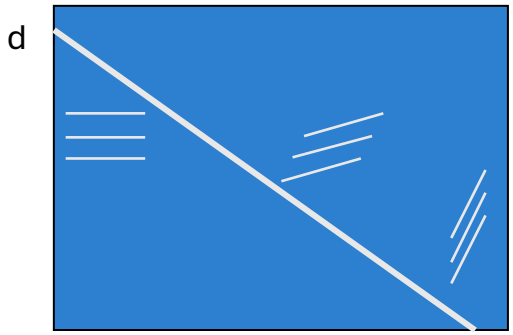
Zbytková napětí (homogenní ve větší oblasti vzorku)

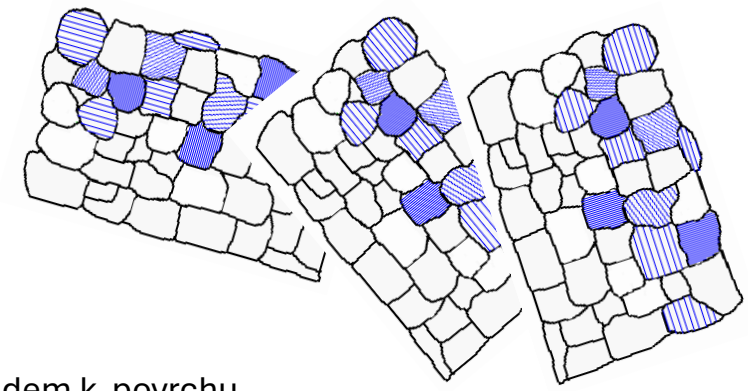
Zbytková napětí vznikají v materiálech z různých příčin – proces zpracování, spojení materiálů, tepelné zpracování materiálů. Jsou např. tvářecí napětí (válcování, kuličkování, ohyb, tažení) či obráběcí napětí (soustružení, broušení, frézování, řezání). Ne vždy jsou taková napětí škodlivá. Někdy se naopak cíleně vytvářejí.
Např. tlaková napětí způsobují zmenšení vzdálenosti atomových rovin kolmých k povrchu a tedy zvýšení tvrdosti, odolnosti vůči vzniku trhlin.



Zbytková napětí se měří difrakcí tak,
že se sleduje změna polohy difrakčního maxima
s orientací měřených rovin vůči povrchu vzorku

V roce 2024 jsme v Praze pořádali
11. evropskou konferenci o zbytkových napětích





Funkce úhlu roviny vzhledem k povrchu

Příklady aplikací práškové difrakce

MINERALOGIE A RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE

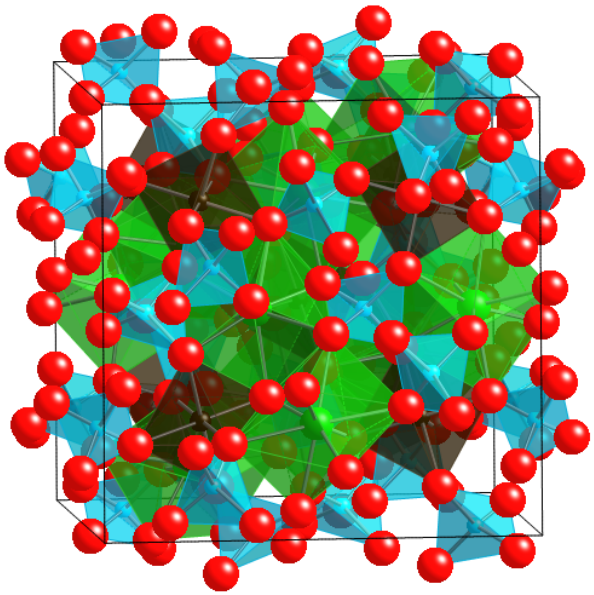
Minerály jsou stavebními kameny pevné Země. Existuje více než 4 500 známých druhů minerálů a každý rok je objeveno 100 nových minerálů. Některé minerály lze snadno rozpoznat podle jejich charakteristických barev nebo krystalových forem, ale ve většině případů je prášková rentgenová difrakce primární a nejpřesnější metodou používanou k identifikaci minerálů – v muzeích, při vyhledávání nerostů, v těžebním a minerálním průmyslu, mineralogii a geochemii.

Použití 2D detektorů a moderních rentgenových zdrojů umožňuje rutinně nasbírat difrakční obrazce prášku z malých vzorků během několika minut. Data práškové difrakce v kombinaci s Rietveldovým upřesňováním a dalšími metodami jsou navíc účinnými nástroji pro kvantitativní fázovou analýzu minerálních směsí a pro podrobné studium krystalových struktur minerálů.

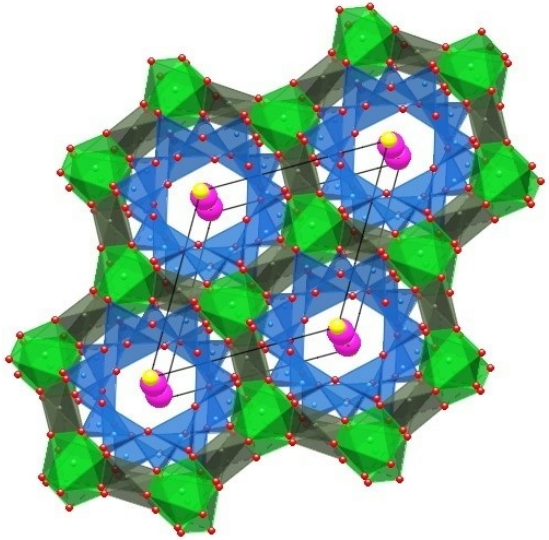
Díky své hodnotě a kráse jsou drahokamy významnou a velmi ceněnou podskupinou minerální říše. Prášková difrakce se běžně používá k potvrzení identifikace surového drahokamu a tím může poskytnout cenné informace o pravosti, původu a hodnotě materiálu.

Přes 90 % zemsk0ho povrchu je tvořeno silikáty (základný stavební jednotky skupiny $[Si_xO_y]^{n-}$

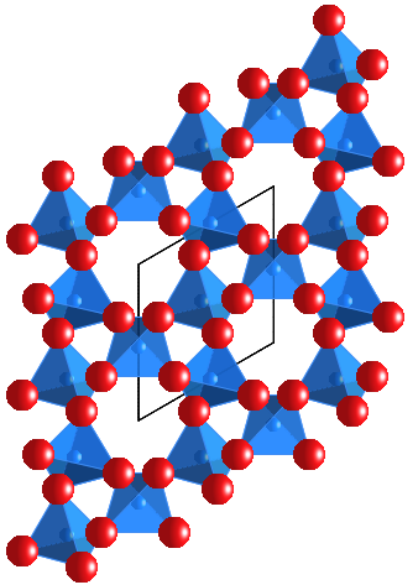
Granát $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$



Beryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$



α křemen

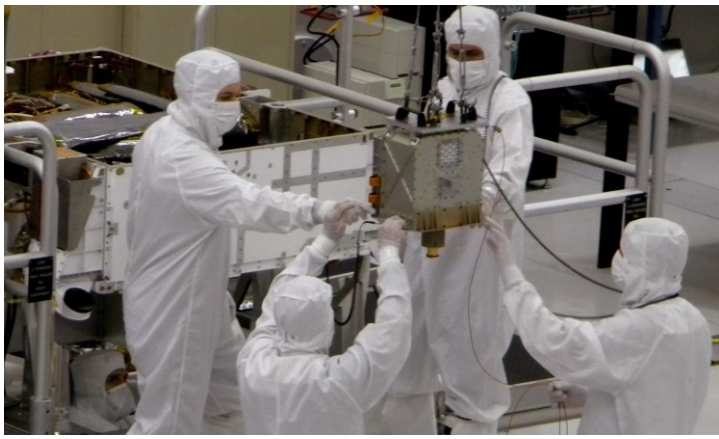


PRŮZKUM VESMÍRU A RENTGENOVÁ DIFRAKCE

NASA vyslala na planetu Mars miniaturní přístroj pro rentgenovou difrakci. Přístroj s názvem CheMin (Chemistry and Mineralogy) má velikost krabice od bot, ve srovnání s laboratorními přístroji, které mají velikost dvojité ledničky a hmotnost stovky kilogramů. CheMin analyzoval půdu a horniny na povrchu Marsu a odeslal zpět data, která byla použita k mineralogickému studiu kráteru Gale. CheMin umožnil kvantifikovat mineralogii několika vzorků a určit přítomnost jílových a dokonce i amorfních materiálů v každém vzorku. Měření prvních dat rentgenové difrakce na Marsu v roce 2012 se shodovalo se 100. výročím objevu rentgenové difrakce Maxem von Lauem.

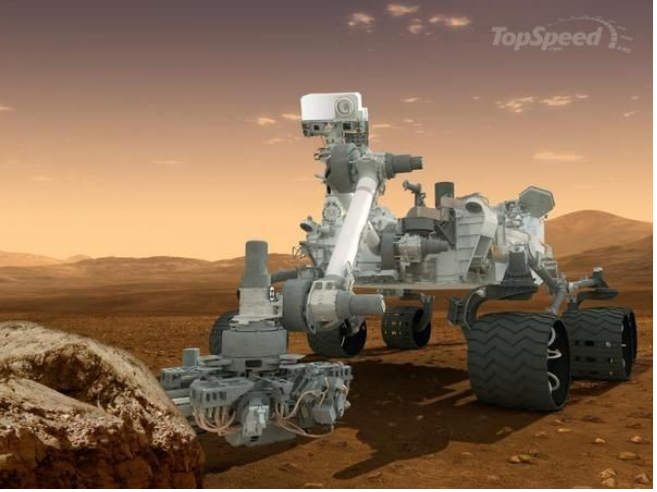
Laboratorní přístroj

Přenosný přístroj

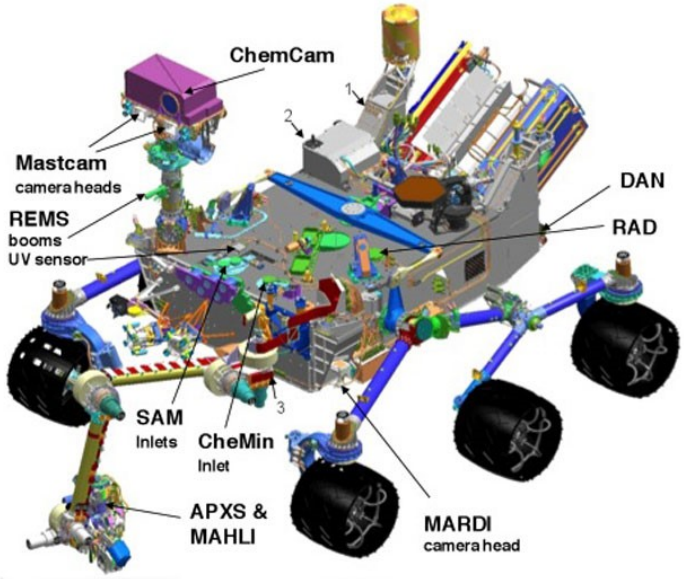


Montáž v čistých prostorech

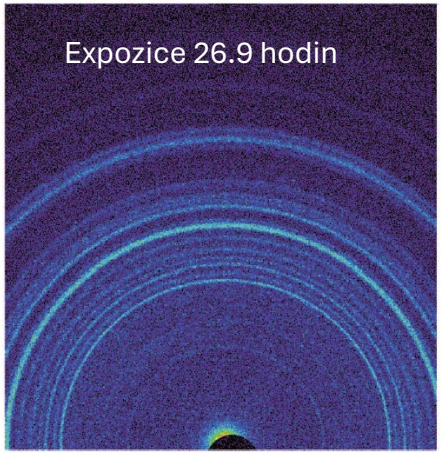
http://www.gizmag.com/curiosity-first-soil-analysis/24790/



Curiosity Rover



Analytické přístroje



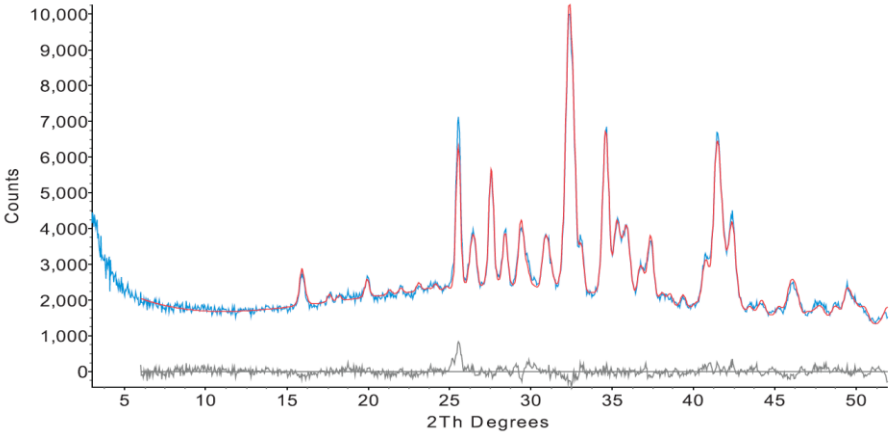


Table 1. Crystalline components (amorphous-free, normalized to 100%) of the Rocknest scoop 5 soil.

Mineral	Weight (%)	2σ (%)
Plagioclase (~An57)	40.8	2.4
Forsterite (~Fo62)	22.4	1.9
Augite	14.6	2.8
Pigeonite	13.8	2.8
Magnetite	2.1	0.8
Anhydrite	1.5	0.7
Quartz	1.4	0.6
Sanidine*	1.3	1.3
Hematite*	1.1	0.9
Ilmenite*	0.9	0.9

*At or near detection limit

Science 27 September 2013:
Vol. 341 no. 6153
DOI: 10.1126/science.1238932

X-ray Diffraction Results from Mars Science Laboratory: Mineralogy of Rocknest at Gale Crater

D. L. Bish,[1]* D. F. Blake,[2] D. T. Vaniman,[3] S. J. Chipera,[4] R. V. Morris,[5] D. W. Ming,[5] A. H. Treiman,[6] P. Sarrazin,[7] S. M. Morrison,[8] R. T. Downs,[8] C. N. Achilles,[9] A. S. Yen,[10] T. F. Bristow,[2] J. A. Crisp,[10] J. M. Morookian,[10] J. D. Farmer,[11] E. B. Rampe,[5] E. M. Stolper,[12] N. Spanovich,[10] MSL Science Team†

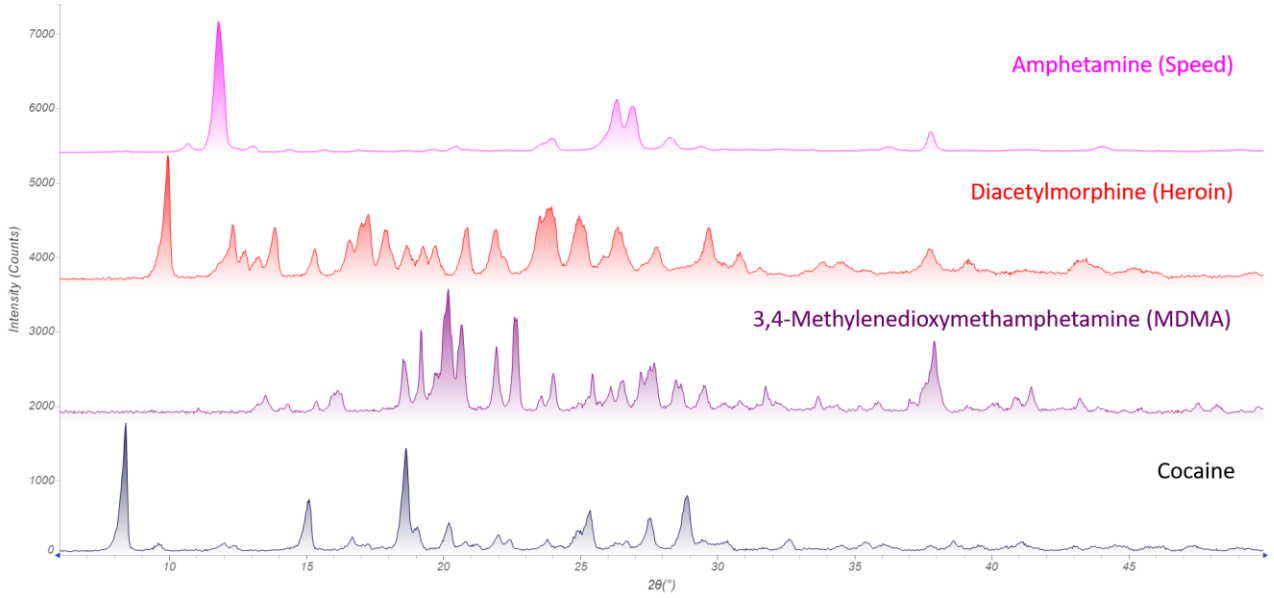
Složení podobné půdě
na úbočí sopky Mauna Kea na Havaji

PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE A FORENZNÍ ANALÝZA

Chemická analýza „forenzních“ vzorků obvykle znamená identifikaci či srovnávání vzorků. Vzorky se však liší od většiny vzorků, se kterými se setkáváme v jiných situacích. A sice v tom, že představují důkazy, a jako takové by měly být uchovávány. Prášková difrakce je nedestruktivní, a proto se dobře hodí pro forenzní analýzu. Je také všestranná a lze ji použít ke kvalitativní i kvantitativní analýze organických, anorganických a kovových vzorků i směsí těchto materiálů.

Ukázkovým příkladem může být analýza zabavených pouličních narkotik, které kromě samotné drogy vždy obsahují pomocné látky nebo příměsi. Některé z těchto sloučenin byly dealerem záměrně přidány, aby drogy byly přijatelnější a samozřejmě aby maximalizoval svůj zisk. Tímto však vytváří analytický „podpis“ nebo profil, který může být užitečný při sledování cesty jednotlivých zabavených drog ke společnému zdroji – tedy k němu. Čím více chemických složek je identifikováno v jednotlivém vzorku, tím větší je důkazní hodnota shody.

Kromě toho mnoho léčiv a určité pomocné látky nebo příměsi existují v různých polymorfních formách, hydratovaných formách a opticky aktivních nebo racemických formách a každou variantu lze úspěšně rozlišit práškovou difrakcí, což zvyšuje důkazní hodnotu analýzy.



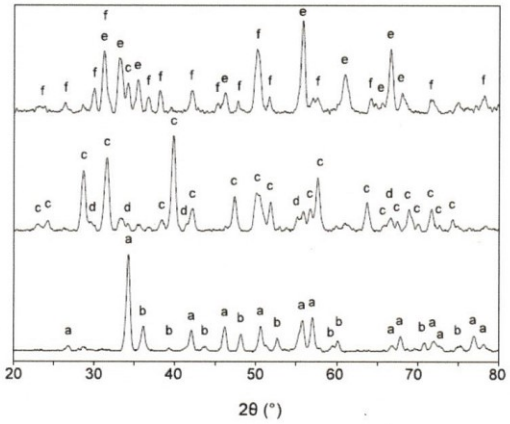
PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE A KULTURNÍ DĚDICTVÍ

Analýza uměleckých děl a muzejních předmětů se obvykle provádí za účelem zodpovězení dvou typů problémů.

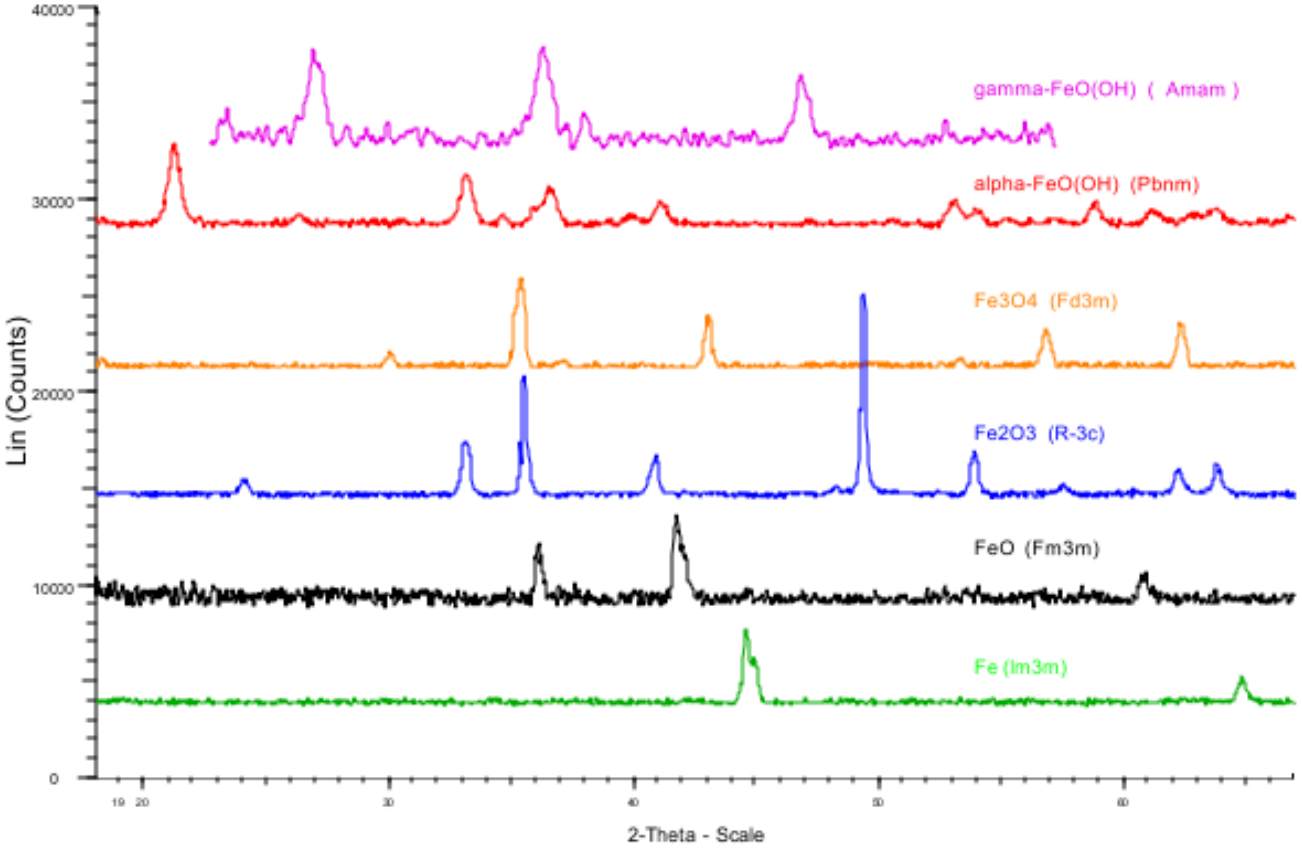
1) stabilita nebo zhoršení kvality materiálů použitých k výrobě předmětů. Na tyto otázky je nutné odpovědět, aby byla zajištěna správná konzervace předmětů, ať už preventivní konzervací nebo ošetřením.

2) datum vzniku, země původu nebo materiální historie předmětů; takové studie spadají do oblasti archeometrie. Ať už se jedná o objasnění mechanismů koroze artefaktů z drahých kovů nebo o dokumentaci pigmentů používaných významnými umělci, rentgenová difrakce hraje klíčovou roli při studiu uměleckých děl a muzejních předmětů.

Řez vzorkem z kazatelny (zvětšení 80x)



a) Kalcit
b) Dolomit
c) Bílé olovo
d) Karbonát olova
e) Sulfid zinku
f) Sulfát baria



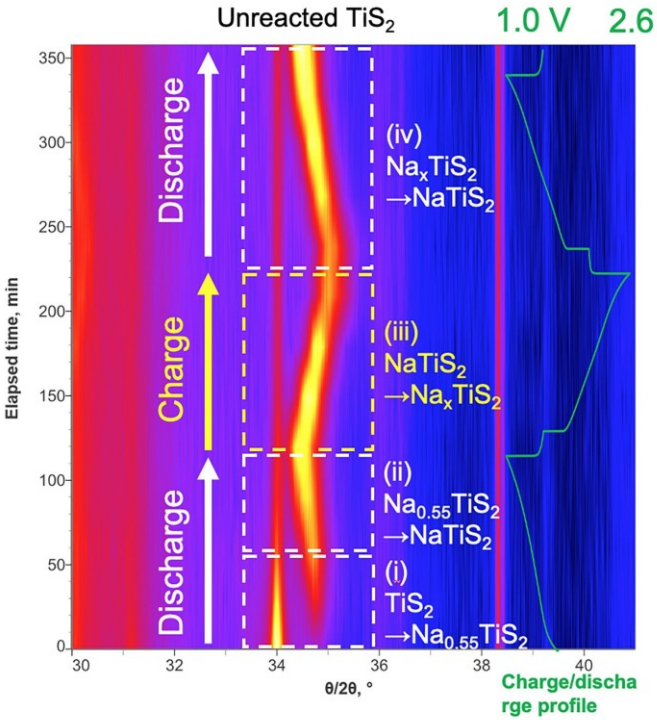
Práškové difraktogramy železa, kysličníků a hydroxidů železa používaných často jako pigmenty v barvivech

PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE A MATERIÁLY PRO UCHOVÁVÁNÍ ENERGIE, BATERIE

V současnosti je této oblasti věnována velká pozornost. Sledují se např. strukturní změny in-situ při nabíjení a vybíjení

Nové baterie založené na sodíku (katoda TiS_2, pevnolátkový elektrolyt, anoda Na_3PS_4)

https://rigaku.com/industries/environment-and-energy/batteries



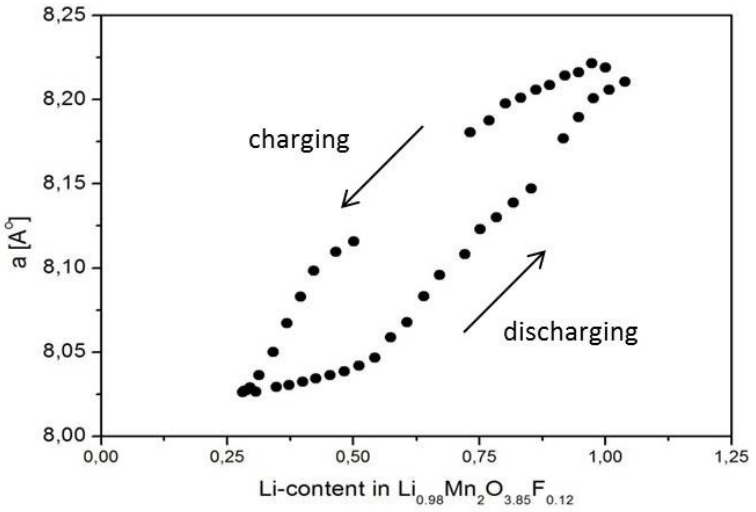
vybíjení

nabíjení

vybíjení

Fázové transformace $TiS_2 \rightarrow Na_{0.55}TiS_2$
(i) Změna mřížového parametru $Na_{0.55}TiS_2 \rightarrow NaTiS_2$
(ii) Změna mřížového parametru $NaTiS_2 \rightarrow Na_xTiS_2$ ($x < 0.55$)
(iii) Změna mřížového parametru $Na_xTiS_2 \rightarrow NaTiS_2$
(iv) Částečně přítomná nezreagovaná TiS_2

Změny mřížových parametrů s nabíjením a vybíjením



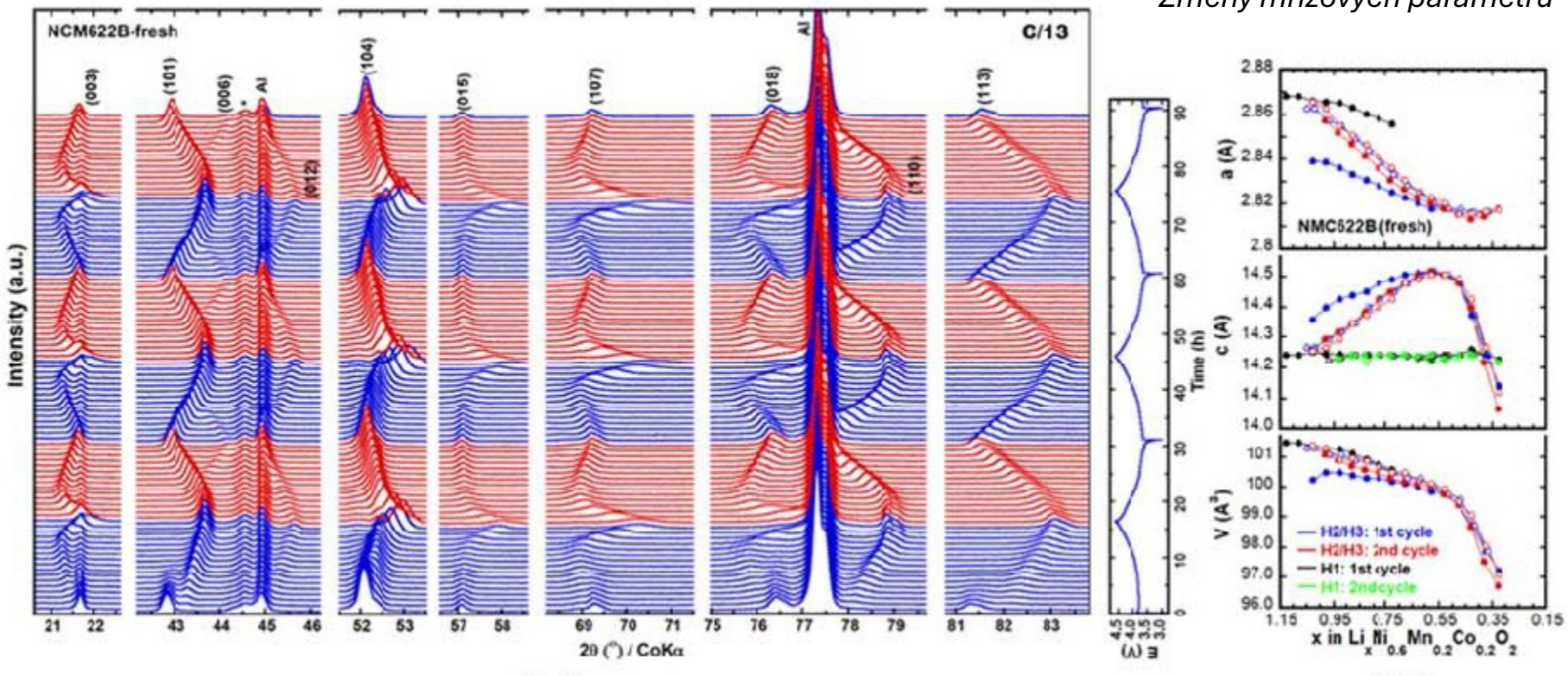
PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE A MATERIÁLY PRO UCHOVÁVÁNÍ ENERGIE, BATERIE

Typický experiment *in-situ* s nabíjením a vybíjením

$$Li_{1+x}Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$$

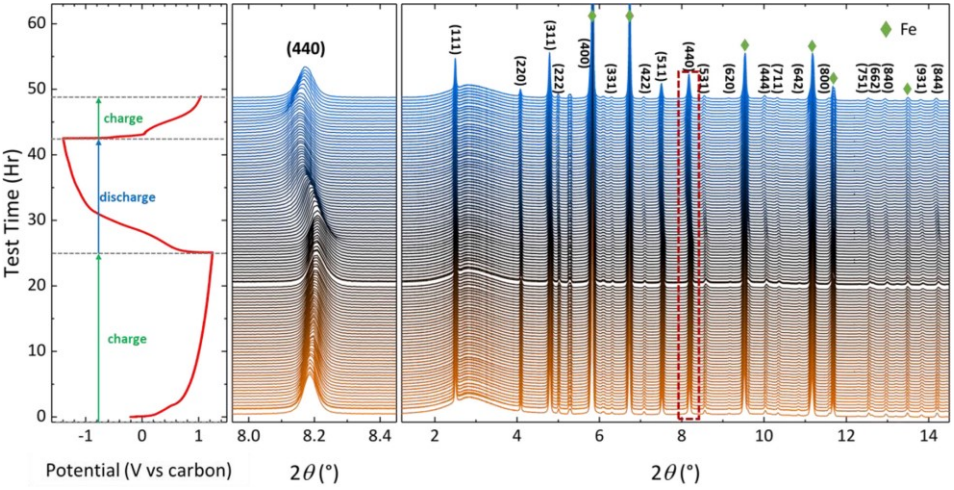
Práškové difraktogramy

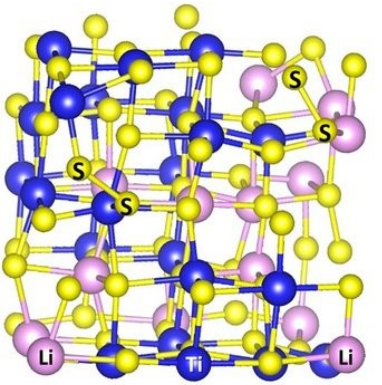
Změny mřížových parametrů



Wen Zhu et al 2021 J. Electrochem. Soc. 168 100526

PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE A MATERIÁLY PRO UCHOVÁVÁNÍ ENERGIE, BATERIE

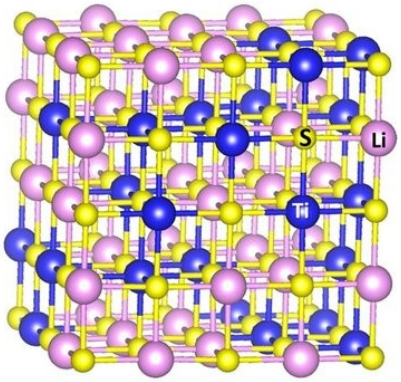




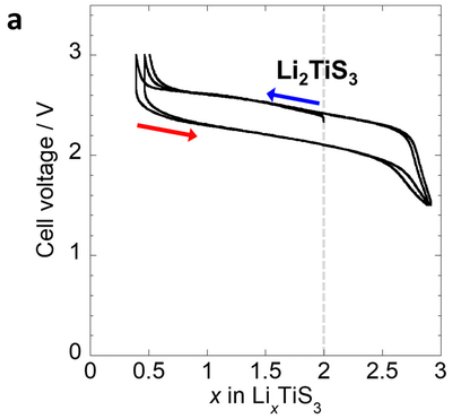
Amorphous $Li_{2-x}TiS_3$
(Amorphous phase with rocksalt-like framework)

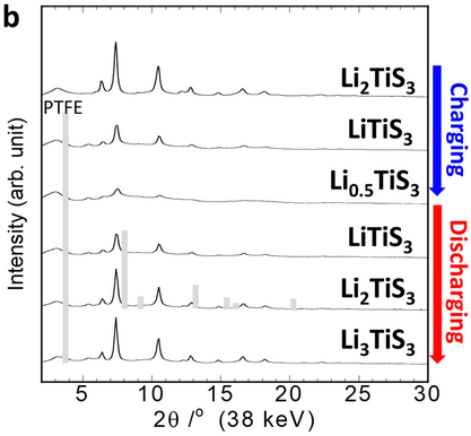
Charge

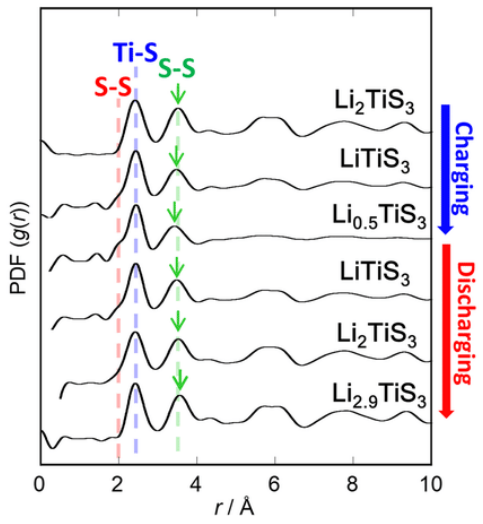
Discharge

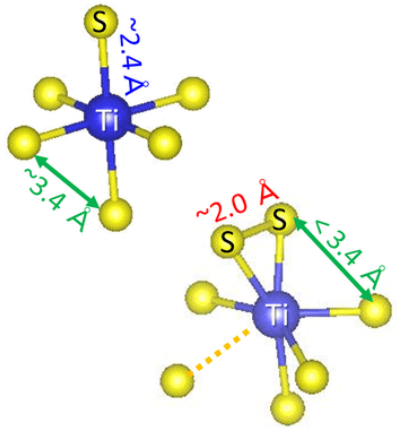


Cubic Li_2TiS_3
(Rocksalt)

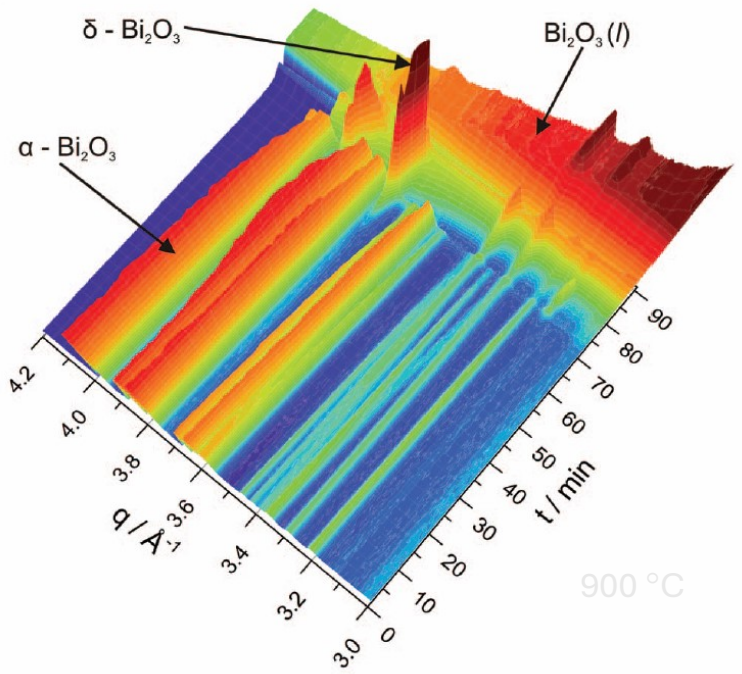


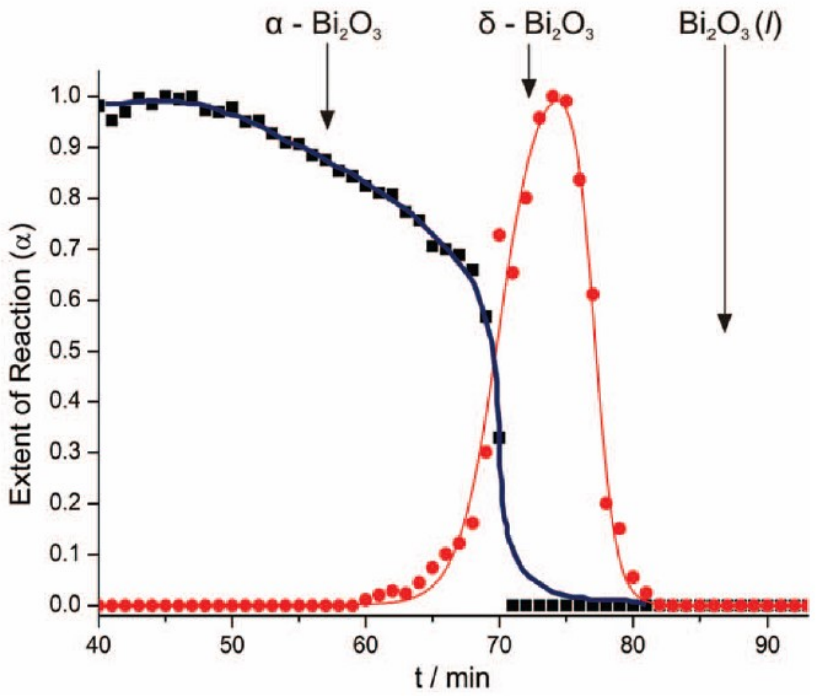


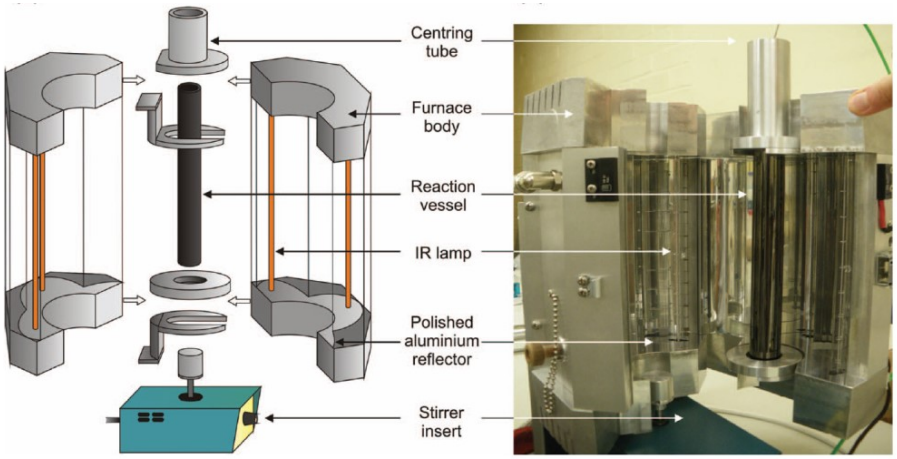




PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE IN-SITU STUDIUM CHEMICKÝCH REAKCÍ







The Oxford-Diamond In Situ Cell for studying chemical reactions using time-resolvedX-ray diffraction
Saul J. Moorhouse, Nenad Vranješ, Andrew Jupe, Michael Drakopoulos, and Dermot O'Hare
Review of Scientific Instruments **83**, 084101 (2012)

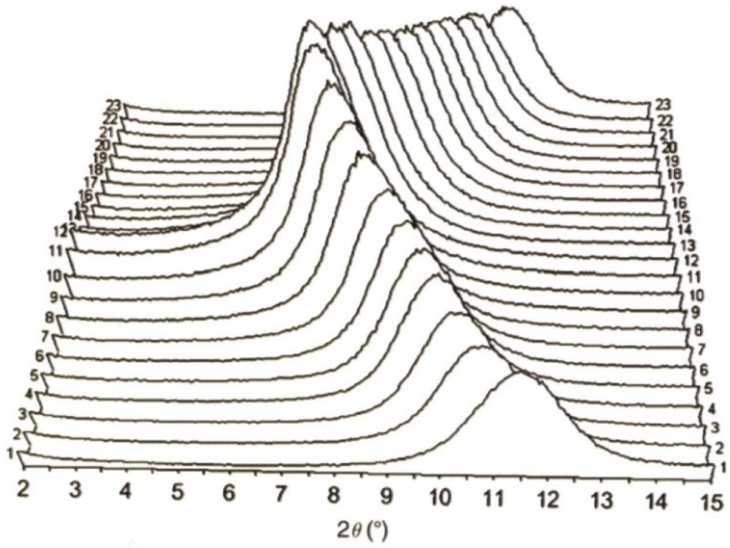
PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE A NANOKOMPOZITY Z OXIDU GRAFITU

Nanokompozitní materiály se obvykle vyrábějí kombinací anorganického materiálu o velikosti nano s organickým nebo polymerním materiálem. V průmyslových aplikacích má anorganický nanomateriál obvykle vysoce žádoucí fyzikální vlastnosti (průhlednost, elektrické vlastnosti, tvrdost, odolnost proti opotřebení, nárazu nebo oděru), zatímco organický nebo polymerní materiál poskytuje flexibilitu výroby (formování, odlévání) a nižší náklady.

Pomocí rentgenové difrakce (XRD) lze sledovat proces výroby nanokompozitu, určit, jak dobře jsou složky smíchány, a pomoci předpovědět, jak se kompozit může chovat v reálných aplikacích a za různých podmínek prostředí, jako je teplo a vlhkost. U vrstevnatých materiálů může XRD přesně měřit vzdálenosti mezi vrstvami a monitorovat jakékoli známky interkalace nebo exfoliace, například vody nebo polymeru v galerii mřížky oxidu grafitu (GO).

Na zde zobrazeném filmu GO je pozorováno, že se mezivrstvy oxidu grafitu zvětšují nebo zmenšují se změnami vlhkosti. Tyto informace by mohly být použity k výrobě kompozitu na bázi GO s určenou úrovní hydratace.

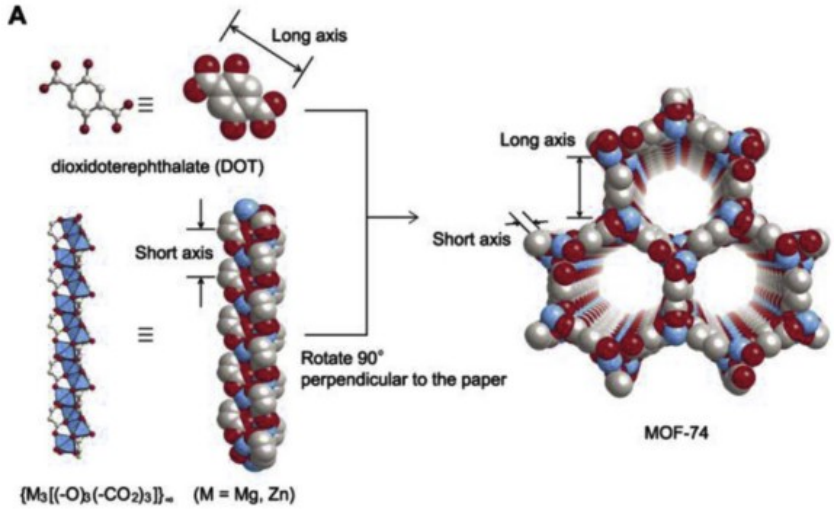
V tenkých vrstvách by se grafen mohl použít jako senzor vlhkosti. Disperze grafenu ve vodě rozpustných polymerech umožňuje ekologický přístup k výrobě kontinuálních povlaků, které lze dále zpracovávat za účelem generování elektroniky na bázi grafenu.

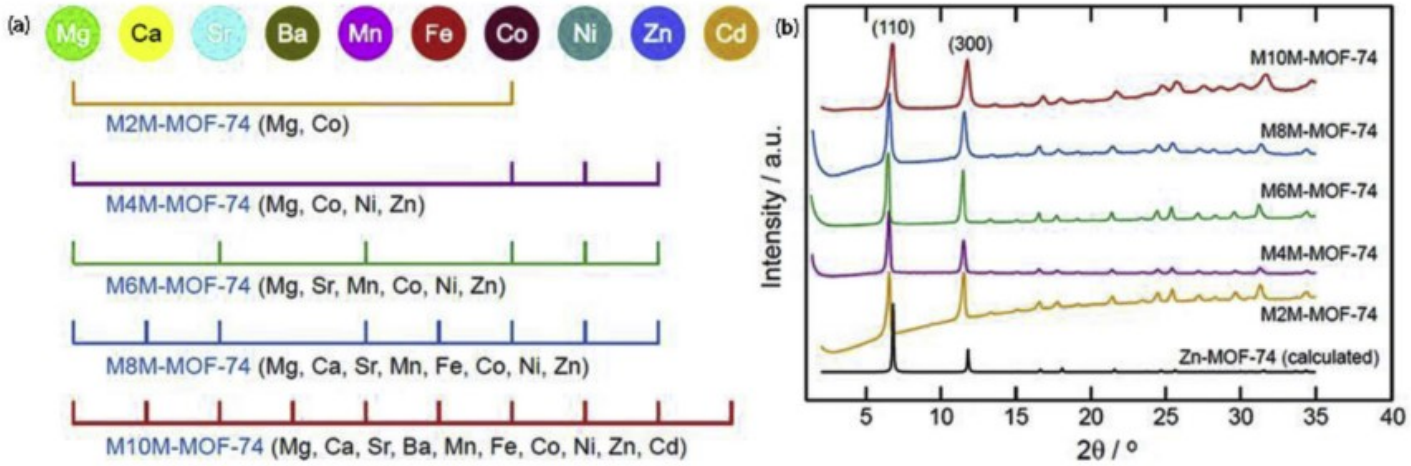


Změny mezirovinné vzdálenosti s vlhkostí

RENTGENOVÁ DIFRAKCE A KOVOVO-ORGANICKÉ MATERIÁLY PRO KONSTRUKCE

Značný nárůst pozornosti věnovaný porézním kovo-organickým (MOF Metal-organic frameworks) materiálům v posledních letech je způsoben jejich potenciálním využitím v oblasti skladování energie, včetně skladování H_2 a metanu a zachycování CO_2. Sloučeniny M2II (dhtp) (linker dhtp = 2,5-dihydroxyteteftalát nebo 2,5-dihydroxy-1,4-benzendikarboxylát; M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn), známé také jako rodina MOF74, jsou strukturně stabilní při vysokých teplotách a mají obrovské povrchové plochy spojené s vysokými volnými objemy pro skladování H_2 a CO_2. Tyto materiály navíc vykazují snadné uvolňování CO_2 při výrazně nízké teplotě 80 °C a jsou účinnými sorbenty pro absorpci CO_2 v rozsahu nízkých tlaků, na rozdíl od mnoha jiných MOF, které jsou účinné při vysokém PCO_2. MOF74 proto nabízí rovnováhu mezi dynamickou kapacitou a regenerací. Vzhledem k tomu, že rentgenová prášková difrakce je nedestruktivní metoda charakterizace, hrají referenční rentgenové difrakční obrazce pro sorbenty MOF74 důležitou roli pro výzkumnou komunitu, která zkoumá efektivní materiály pro ukládání a zachycování pevných látek.



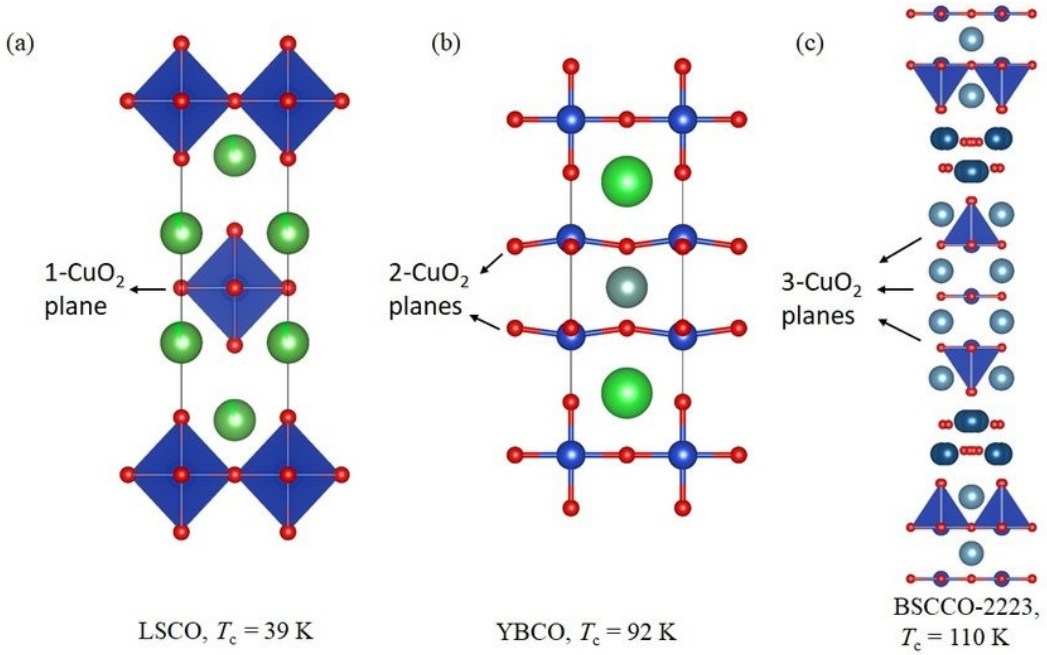


Syntéza různých MOF-74 a příslušné práškové difraktogramy

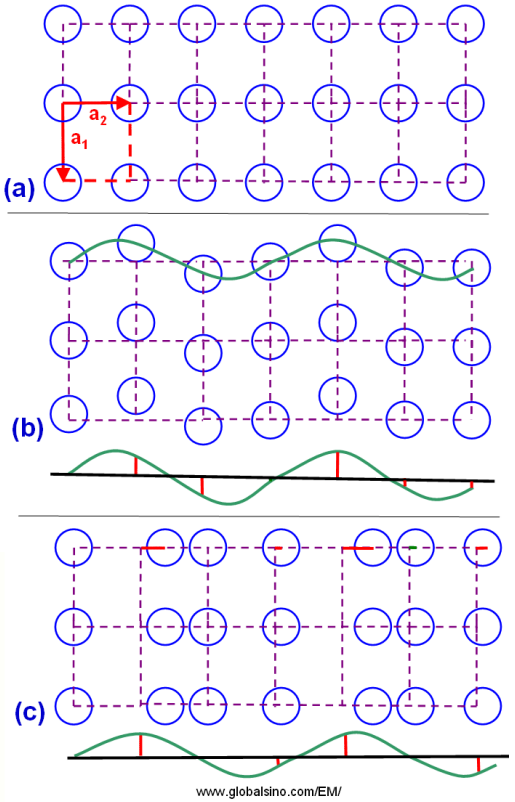
Tong Xiao, Dingxing Liu: Microporous and Mesoporous Materials 283 (2019) 88-103

PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE A SUPRAVODIVOST

Díky objevu vysokoteplotní supravodivosti v roce 1986 se rentgenová prášková difrakce silně rozšířila jako analytický nástroj pro vývoj supravodivých materiálů. XRD se používala ke sledování čistoty při syntéze a vývoji ve výrobě součástek. Velké množství supravodivých fází bylo obtížné získat jako monokrystaly, a proto se Rietveldovo upřesnění stalo hlavní metodou pro stanovení struktury. Pomocí této techniky bylo identifikováno mnoho nových supravodičů, včetně supravodivých kuprátů na bázi rtuti, které poprvé syntetizovala skupina vědců vedená Jevgenijem Antipovem a které vykazují nejvyšší známou teplotu přechodu do supravodivého stavu. Kromě toho mají supravodivé bizmutité kupráty a další příbuzné fáze modulované nebo kompozitní struktury a vyžadují použití 3D krystalografie.

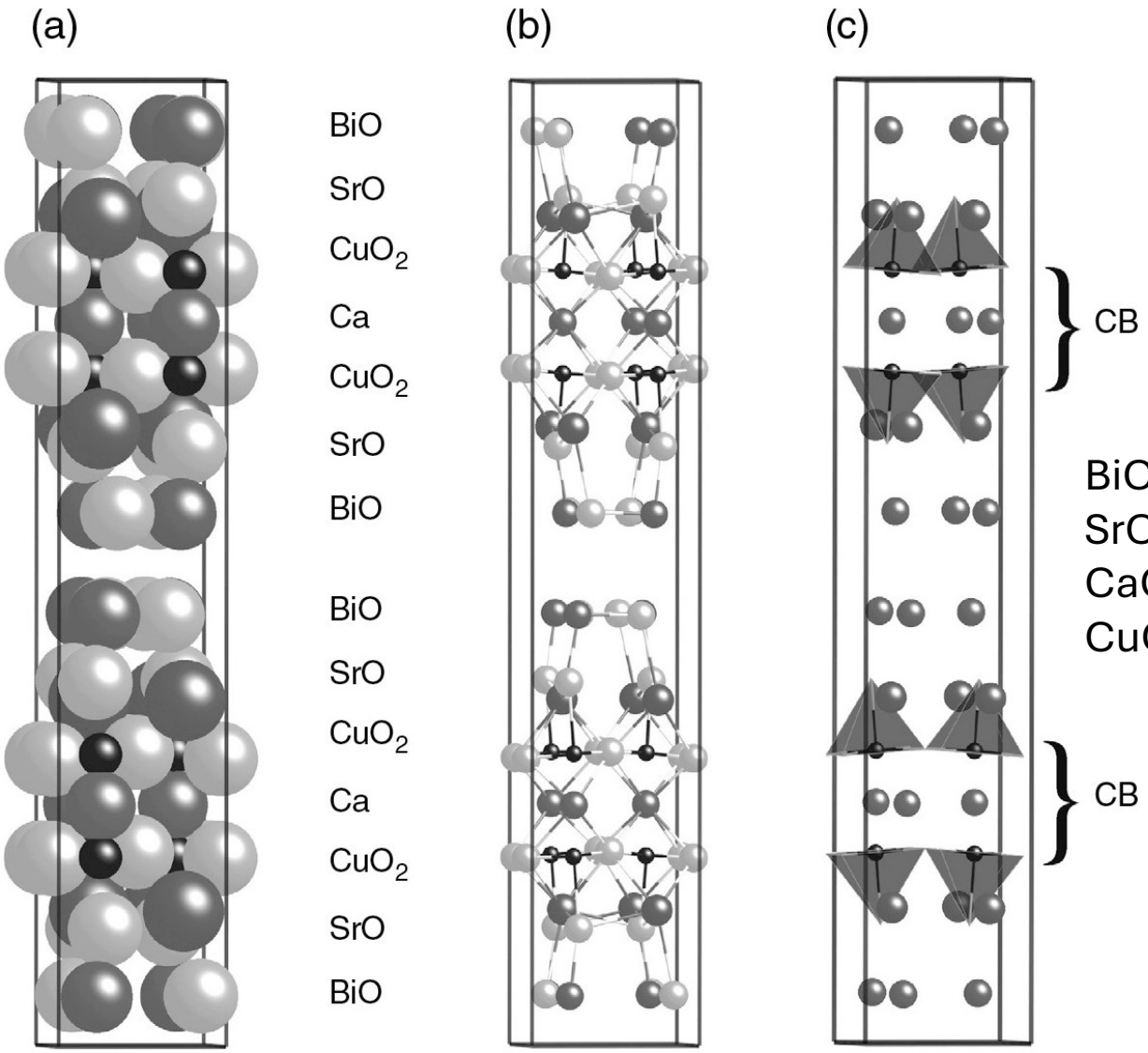


Modulované struktury



Mizuguchi, Y. et al. J. Phys. Soc. Jpn. 2012, 81, 114725.

Struktura jednoho vysokoteplotního supravodiče



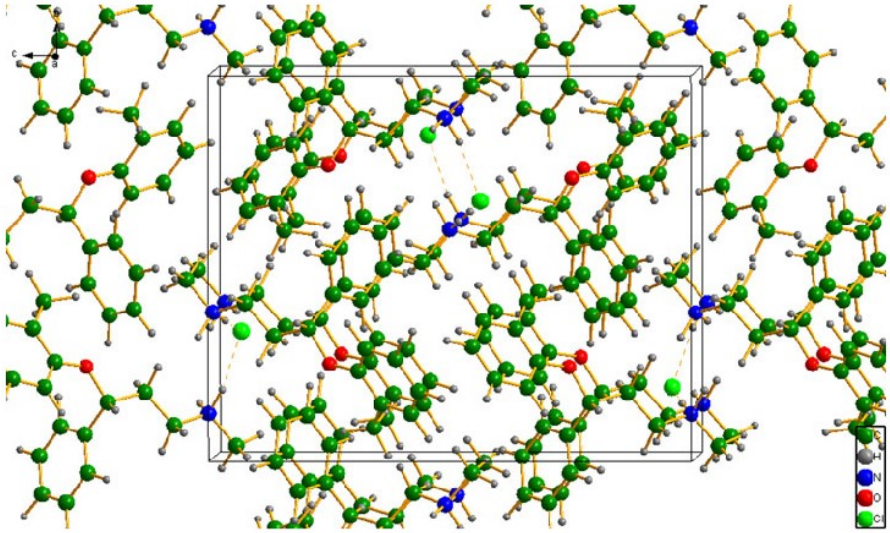
BSCCO-2212

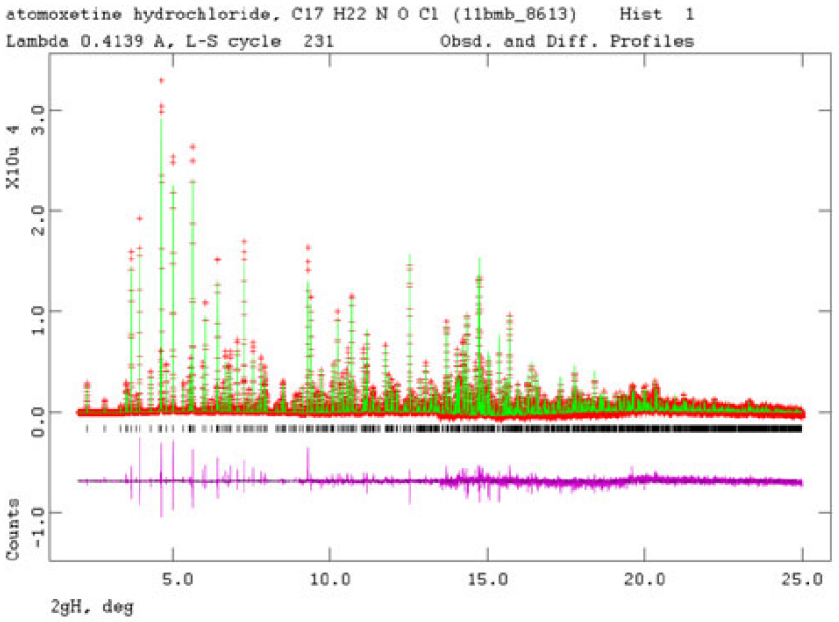
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(2+n)+x}$

BiO – 2 izolační vrstvy
SrO – 2 oddělující vrstvy (CuO_2)
CaO – 1 oddělující vrstva
CuO_2 – 2 roviny CuO_2
ve vodivém bloku

PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE A LÉČIVA

V oblasti farmaceutické vědy lze běžné léky analyzovat metodami práškové difrakce a struktury určit pomocí analýzy struktury prášku a matematického modelování (Rietveldova analýza s modelováním funkcionálu hustoty). Dnes se mnoho běžných léků charakterizuje z prášků. V prezentovaném případě atomoxetin hydrochloridu umožnilo použití vysoce kvalitních synchrotronových dat stanovení atomů vodíku, čímž se dokončily sítě molekulárních vazeb a vodíkových vazeb v účinné látce. Atomoxetin je předepisovaný lék používaný k léčbě poruchy pozornosti s hyperaktivitou (ADHD).Samotné difrakční obrazce lze použít k identifikaci léků i ve složitých formách. Referenční difraktogramy se používají pro analýzu foremu, identifikaci polymorfů, stanovení krystalinity a kontrolu kvality ve výrobě. V oblasti vymáhání práva mohou difraktogramy identifikovat skutečné léky a odlišit je od napodobenin a padělků.





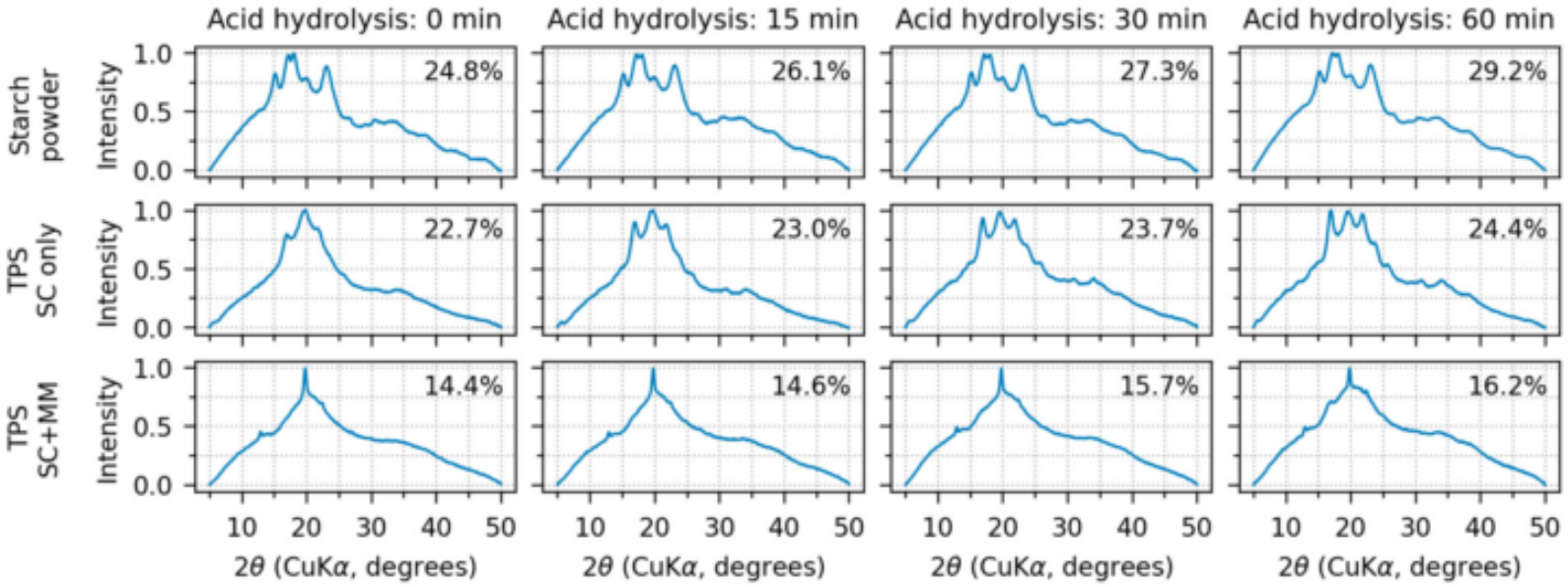
Crystal structure of atomoxetine hydrochloride (Strattera), $C_{17}H_{22}NOCl$

J. Kaduk et al .Powder Diffr., Vol. 29, No. 3, 2014

RENTGENOVÁ DIFRAKCE A POLYMERY

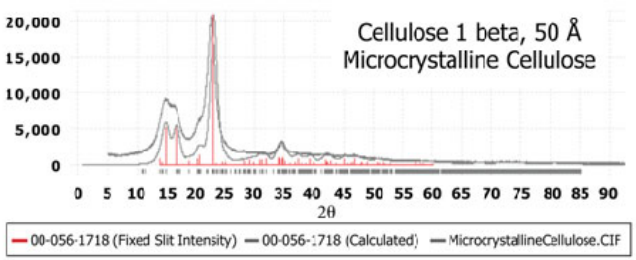
Prášková difrakce polymerů může být použita k určení krystalického stavu polymeru. Polymer, který se skládá z dlouhých souvislých řetězců, může být vysoce krystalický, pokud se řetězce srovnávají, nanokrystalický nebo zcela amorfní, pokud se řetězce nesrovnávají. Prášková difrakce je na tyto skupenství velmi citlivá a dokáže rozlišit mezi materiály stejného polymerního složení, ale s různým stupněm krystalinity, zkoumáním jak koherentního rozptylu (tj. difrakce), tak nekoherentního rozptylu materiálu. Uspořádání molekulárních řetězců, charakteristiky, jako je molekulová hmotnost a větvení, jejich hustota uspořádání a chemické složení, mohou dramaticky ovlivnit fyzikální vlastnosti, jako je bod tání, průhlednost, elasticita a propustnost plynů. Propustnost plynů je důležitá u nádob na sycené nealkoholické nápoje, farmaceutických obalů a komerčních potravinových fólií pro udržení čerstvosti a prodloužení trvanlivosti. Transparentní polymery se používají pro potravinové fólie, poštovní štítky a ochranné obaly časopisů. Elasticita hraje důležitou roli v módě a oděvech. Tento příklad popisuje charakteristiky práškové difrakce celulózových materiálů. Celulózy jsou hojně se vyskytující přírodní polymery a vyskytují se v mnoha různých krystalických formách a velikostech krystalitů. Celulózy mají tisíce praktických využití, včetně výroby papíru, oděvů, izolací, zahušťovadel a pojiv. Používají se také v mnoha léčivech ke stabilizaci léčiva a jeho uvolňování v kontrolované koncentraci do krevního oběhu. Během mechanického a chemického zpracování polymeru mohou vědci měnit skupenství hmoty, aby dosáhli požadovaných fyzikálních vlastností. Prášková difrakce se používá k pochopení změn na molekulární úrovni, ať už pro řízení výroby, nebo pro návrh materiálů.

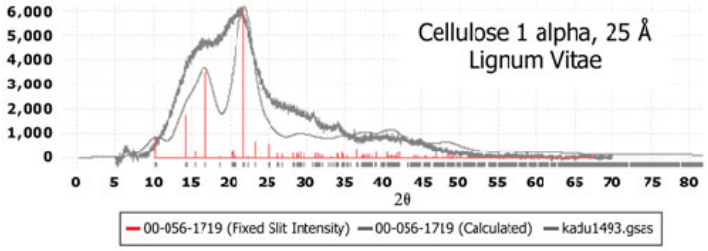
Různě zpracované vzorky škrobu s uvedením krystalinity v procentech

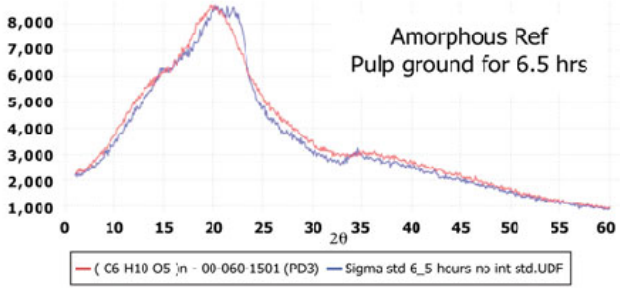


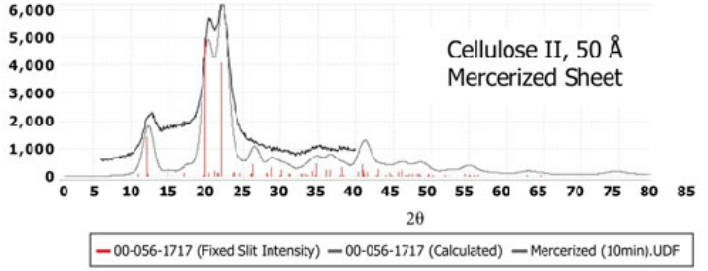
Polymers 2025, 17, 1310

Polymorfismus v celulóze s modelováním různé velikosti krystalitů

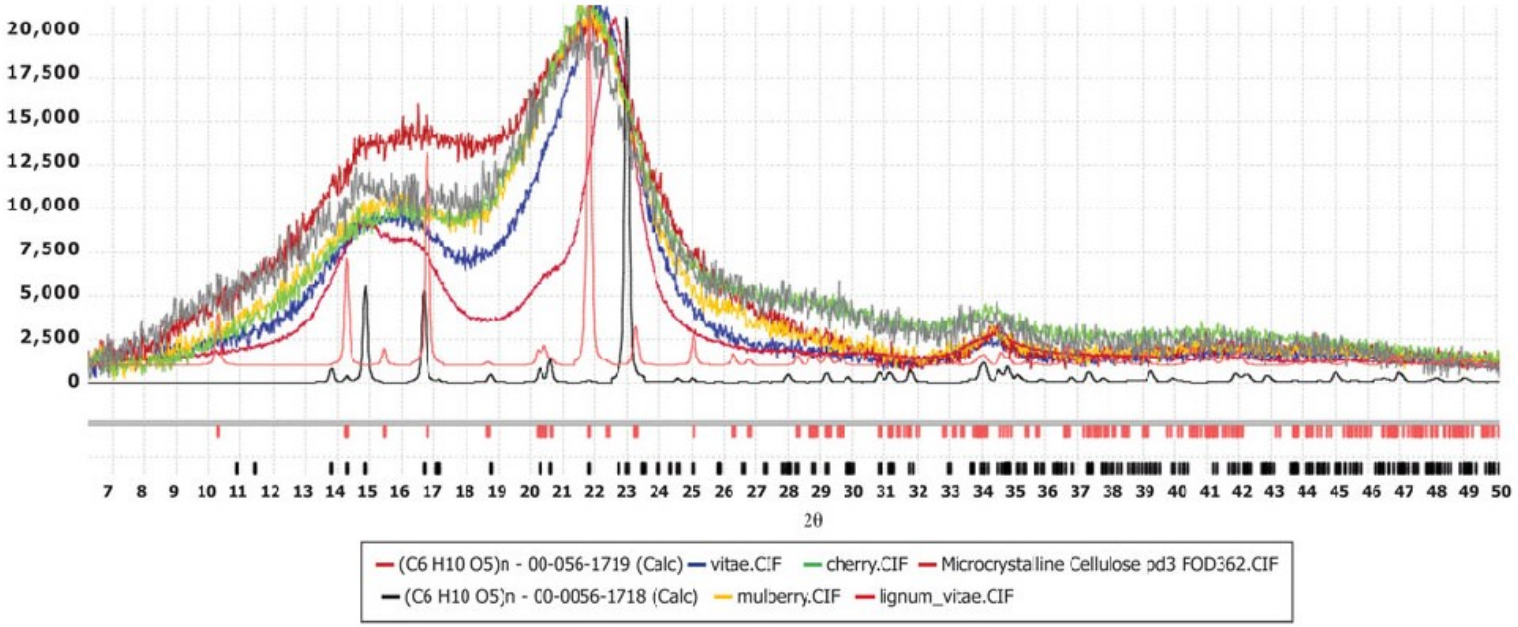








T. Fawcett et. al., Reference materials for the study of polymorphism and crystallinity in cellulosics Powder Diffraction 28 (1), March 2013

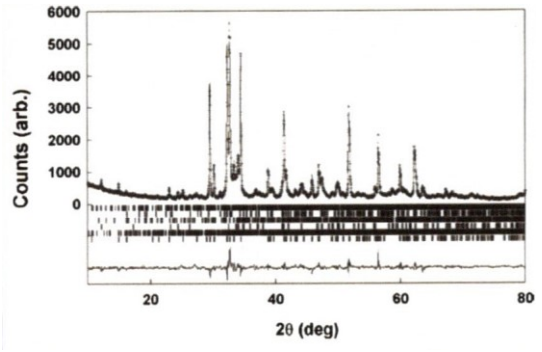


RENTGENOVÁ DIFRAKCE A CEMENT

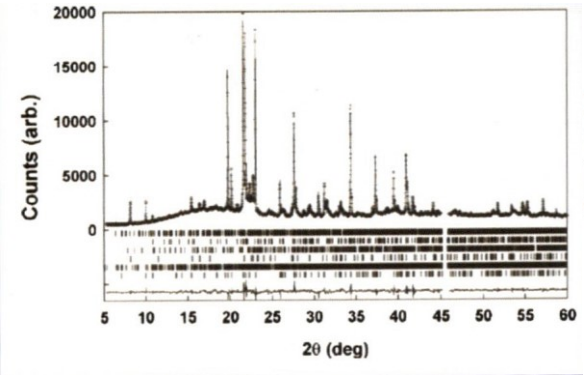
Cement je nejčastěji používaným stavebním materiálem na světě. Když se cementový prášek smíchá s vodou a kamenivem, vytvoří beton, všudypřítomný materiál používaný v množství, které je hned po celosvětové spotřebě vody, přičemž celosvětová produkce cementu v současnosti přesahuje 1,25 miliardy tun ročně. Navzdory své popularitě je cementový prášek překvapivě složitý vícesložkový systém, kde i drobné změny ve složení mohou způsobit významné změny vlastností konečného hydratovaného produktu, které jsou důležité ve stavebnictví, jako je pevnost. O tomto složitém materiálu zůstává mnoho neznámého, včetně mnoha krystalových struktur fází cementového prášku a jejich mechanismů tvorby během výroby. Výzkum cementu se zaměřuje na pochopení toho, co je cement (struktura) na atomové a molekulární úrovni a které fáze jsou optimální pro použití ve stavebnictví, což je úkol, který často vyžaduje pokročilé analytické techniky.

Rentgenová a neutronová prášková difrakce jsou velmi účinné metody, zejména v kombinaci, a umožnily vyřešit některé záhady struktury cementu. Takový podrobný výzkum již umožnil levnější výrobu pevnějšího cementu, přičemž poznatky o souvislosti mezi pevností a přesnou molekulární strukturou fází cementu získané ze studií práškové difrakce se promítají do procesu výroby cementu.

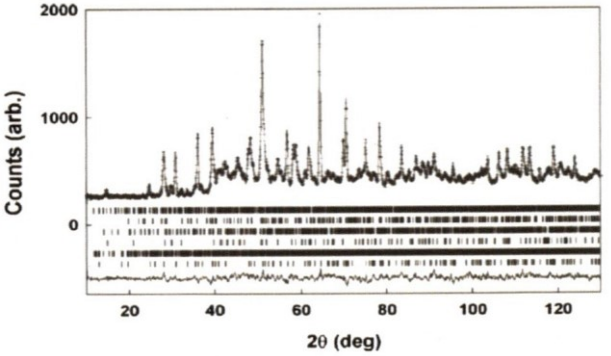
Difraktogramy cementu NIST SRM 8488 a jejich rietveldovské fity



Laboratorní rtg difraktogram

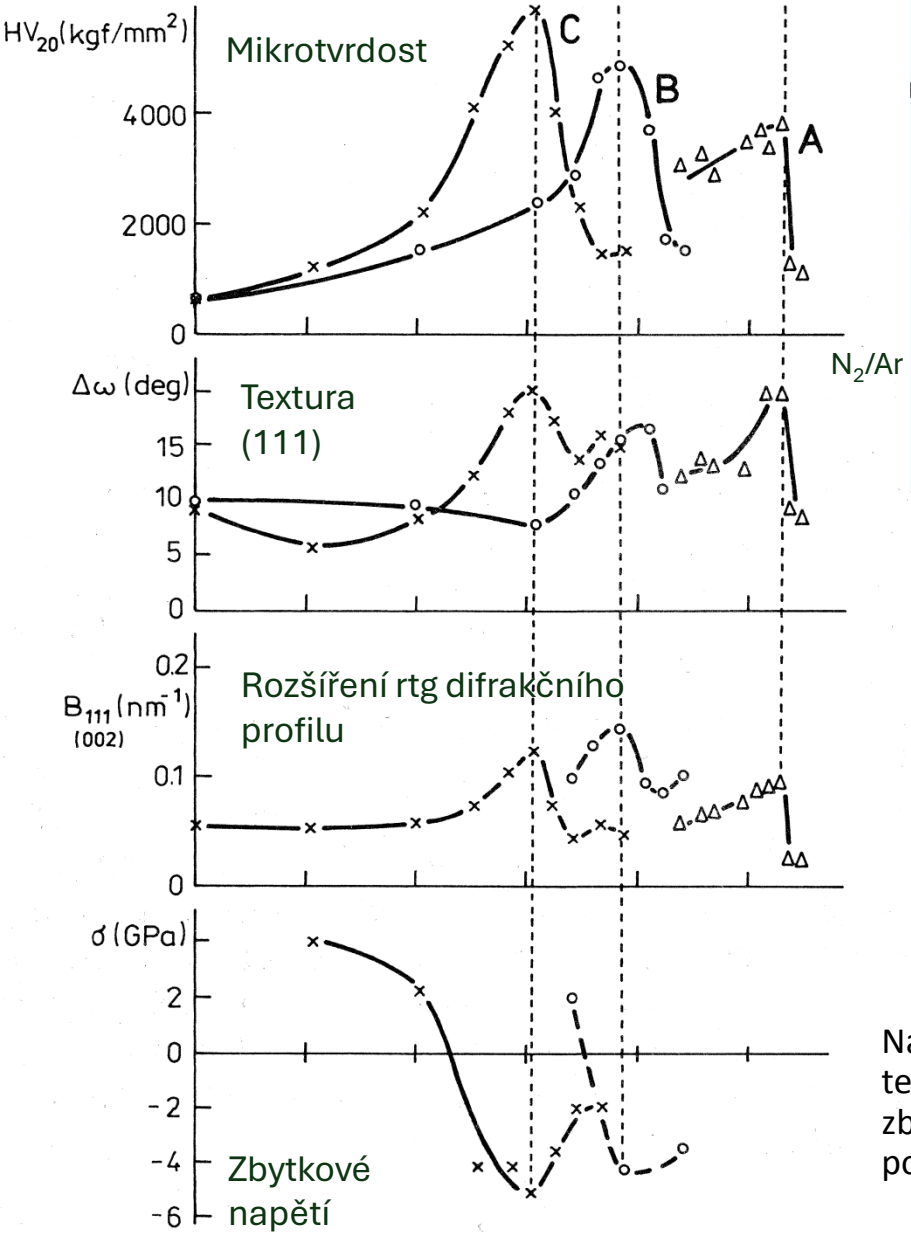


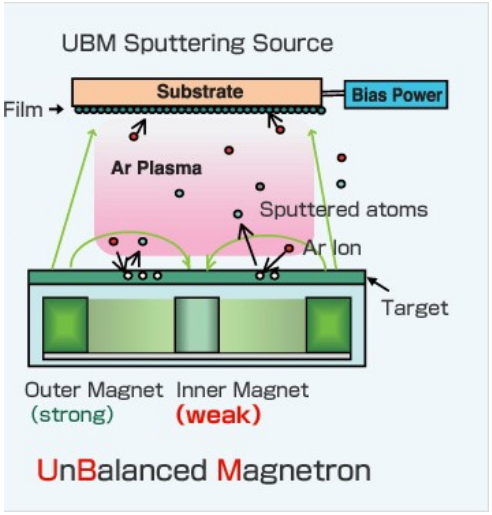
Synchrotronový rtg difraktogram



Neutronový difraktogram

RENTGENOVÁ DIFRAKCE A TVRDÉ TENKÉ VRSTVY



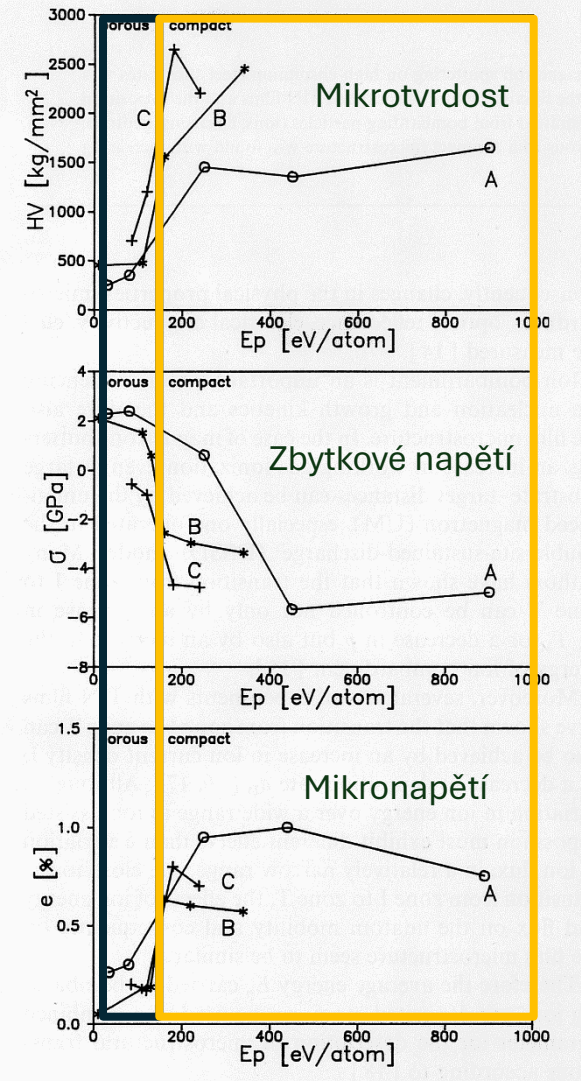


Nitridové vrstvy se používají zejména k povlakování nástrojů za účelem zvýšení jejich tvrdosti a životnosti. Jejich aplikace jsou ale mnohem širší. Řadu let jsme se věnovali (MFF UK) výzkumu vrstev TiN připravených tzv. nevyváženým magnetronem

Na obrázku je korelace mikrotvrdosti vrstev s texturou, rozšířením difrakčních profilů a zbytkovým napětím v sérii vrstev s měnícím se poměrem N_2/Ar v magnetronu

RENTGENOVÁ DIFRAKCE A TVRDÉ TENKÉ VRSTVY

Byly studovány série vrstev připravených s různou energií bombardujících iontů. Vrstvy deponované při nižší energii měly sloupcovitou porézní strukturu, šedou až černou barvu, tahové zbytkové napětí, malé mikronapětí a malou mikrotvrdost. Při vyšších energiích vznikaly tvrdé, zlatě zbarvené vrstvy s kompaktní mikrostrukturou, tlakovým zbytkovým napětím a vyšším mikronapětím

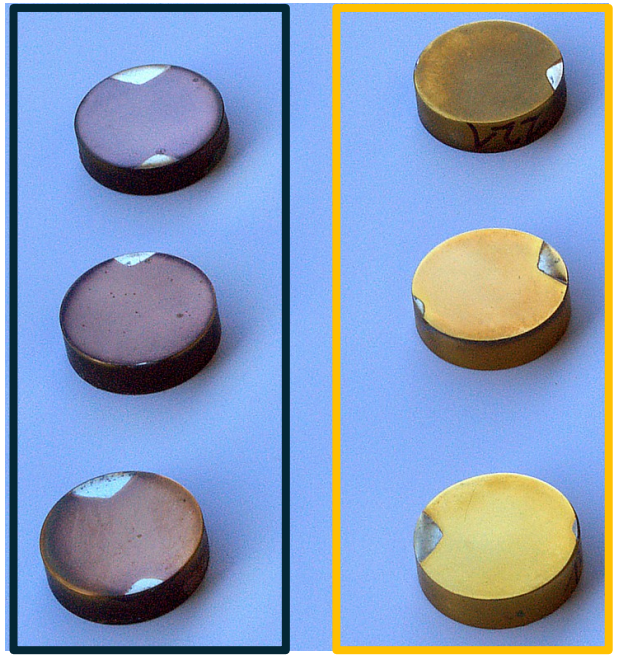


E_p energie bombardujících iontů na jeden deponovaný atom

předpětí na substrátu — proudová hustota iontů

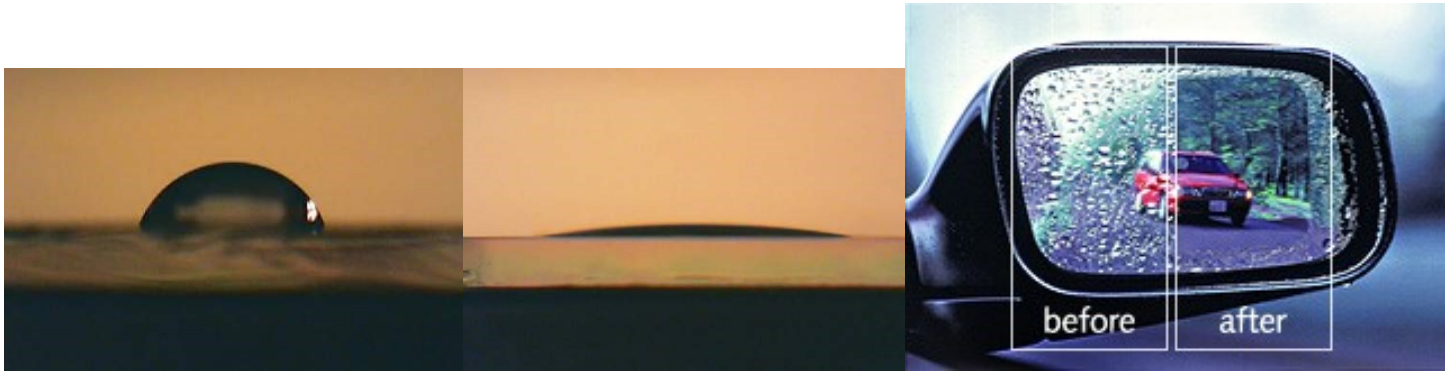
$$E_p \approx \frac{U_s i_s}{a_D}$$

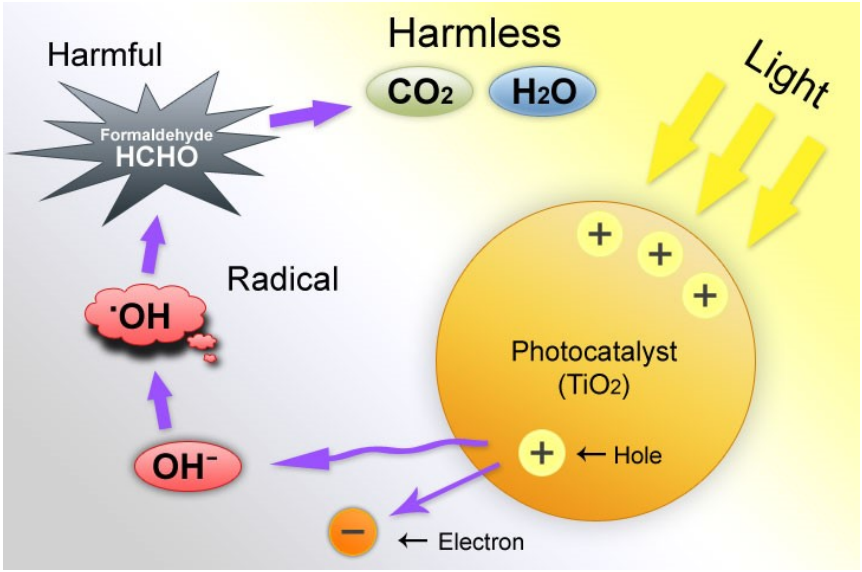
depoziční rychlost



RENTGENOVÁ DIFRAKCE A VRSTVY TiO_2

Kysličník titaničitý se používá již více desetiletí, např. jako titanová běloba, k fotokatalýze, jako senzory kyslíku. Bylo zjištěno, že např. vrstvy po ozáření UV zářením mohou vykazovat fotokatalytickou aktivitu a dochází k rozkladu organických sloučenin na povrchu. Dalším zajímavým jevem je, že po ozáření UV se může rapidně zmenšit úhel kapky mezi vodou a vrstvou. Vrstvy tak mohou mít samočistící a antibakteriální vlastnosti



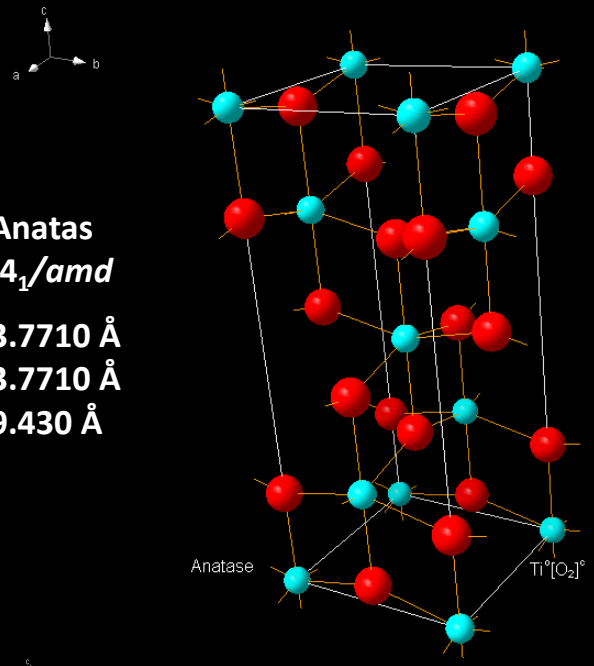


Po ozáření UV vznikají páry elektrony-díry. Díry mají silnou oxidační schopnost. Vodivostní elektrony mohou redukovat akceptorové molekuly.

Ukazuje se ovšem, že tyto vlastnosti závisejí výrazně na fázi TiO_2 a také mikrostruktuře vrstev

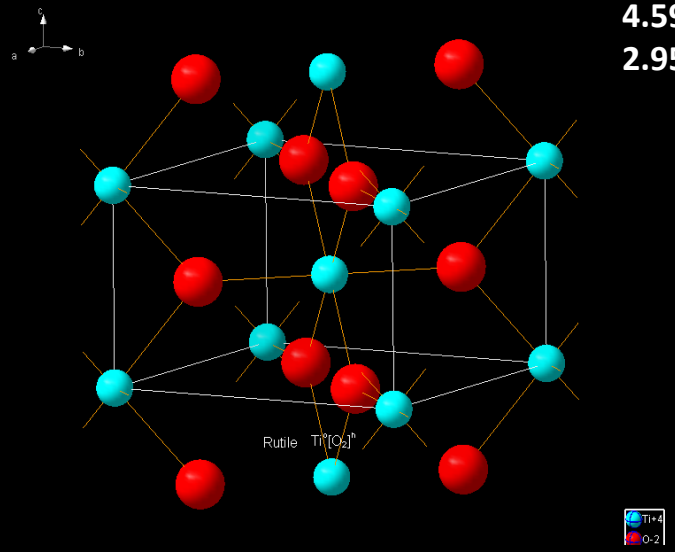
Anatas
I4$_1$/amd

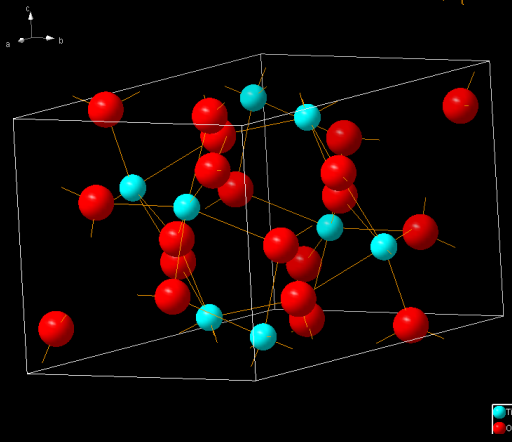
3.7710 Å
3.7710 Å
9.430 Å



Rutil
P4$_2$/mnm

4.5977 Å
4.5977 Å
2.9564 Å





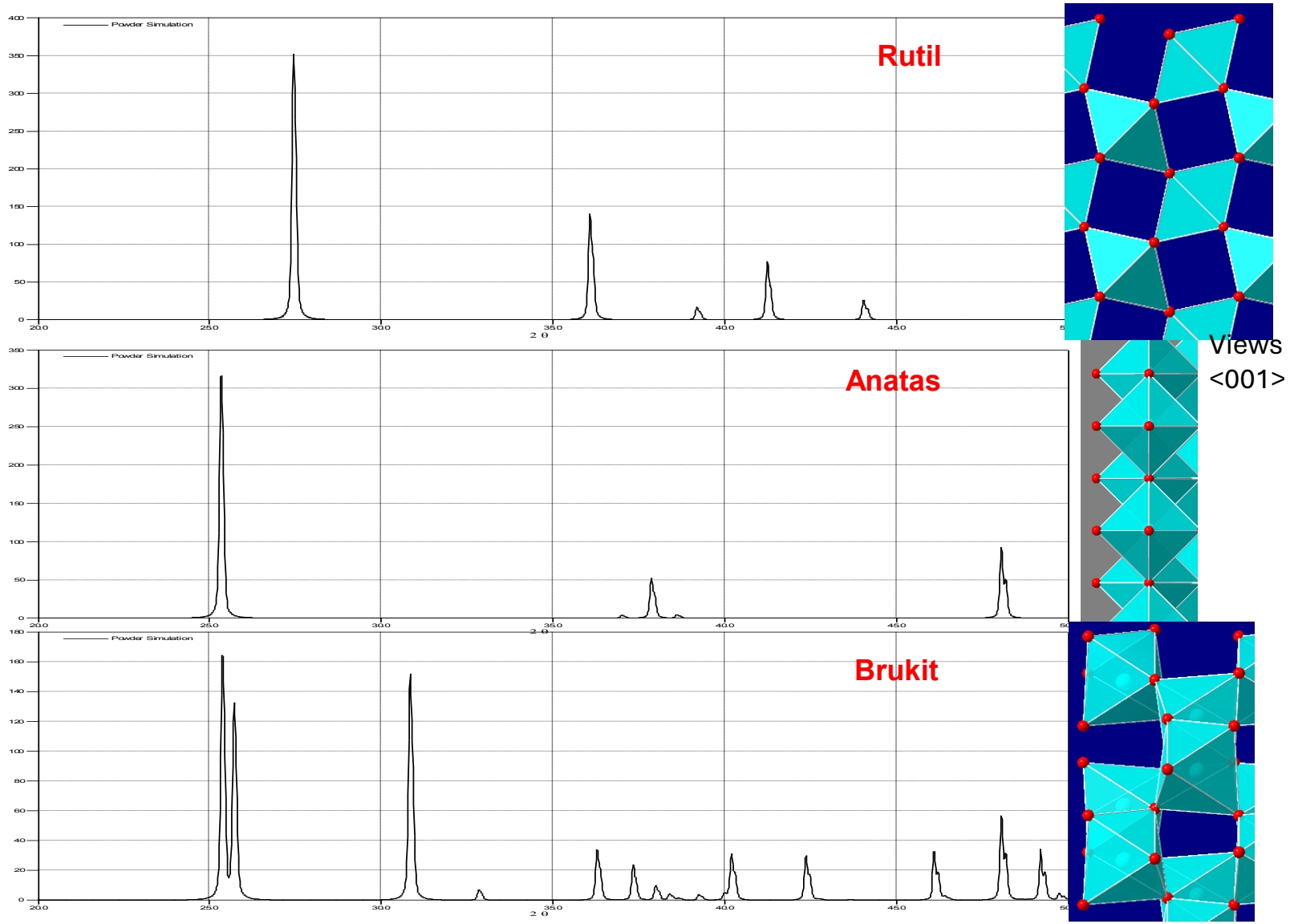
Brukit
Pbca

9.174 Å
5.449 Å
5.138 Å

TiO_2 vykazuje více fází, nichž nejběžnější jsou anatas, rutil a brukit.

Uvedené vlastnosti ale vykazuje dominantně jen anatas a nejlépe v nanokrystalické formě.

RENTGENOVÁ DIFRAKCE A VRSTVY TiO_2

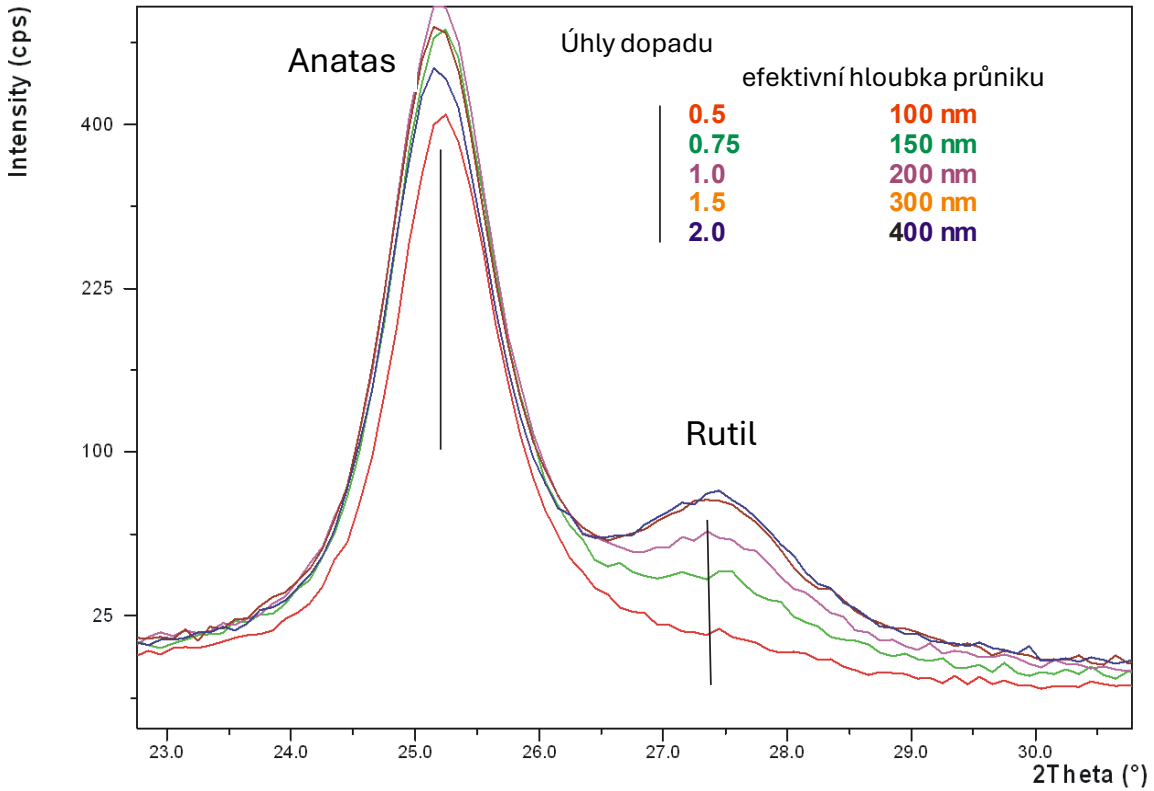


Práškové difraktogramy fází TiO_2

RENTGENOVÁ DIFRAKCE A VRSTVY TiO_2

Difrakce po různými malými úhly dopadu, které odpovídají malé hloubce průniku s cílem zjistit hloubkové rozložení anatasu a rutilu.

Tloušťka vrstvy 935 nm

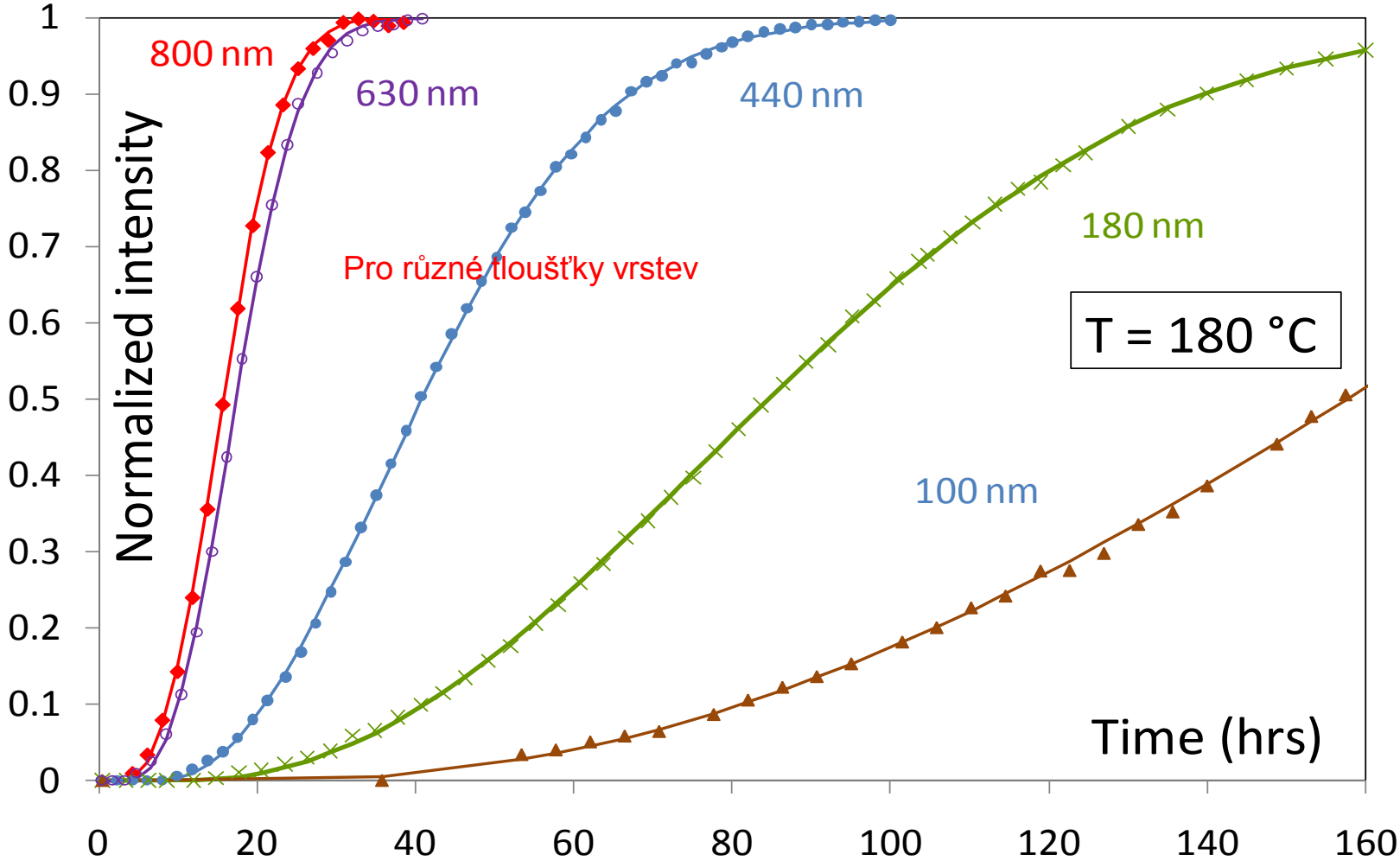


Rutil roste na rozhraní se substrátem

RENTGENOVÁ DIFRAKCE A VRSTVY TiO_2

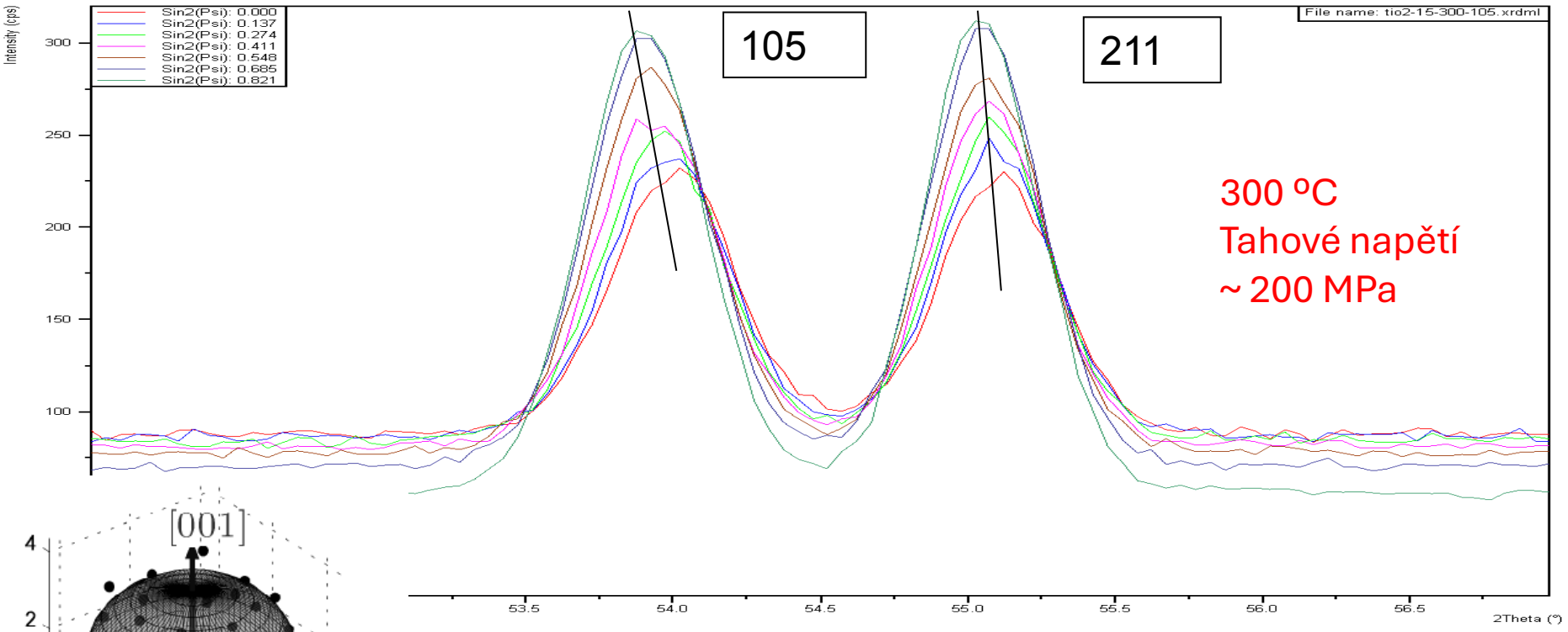
Časový vývoj krystalizace. Podíl krystalické fáze byl určen z intenzity difrakčního maxima difrakce 101. Je patrné, že tlustší vrstvy krystalizují rychleji.

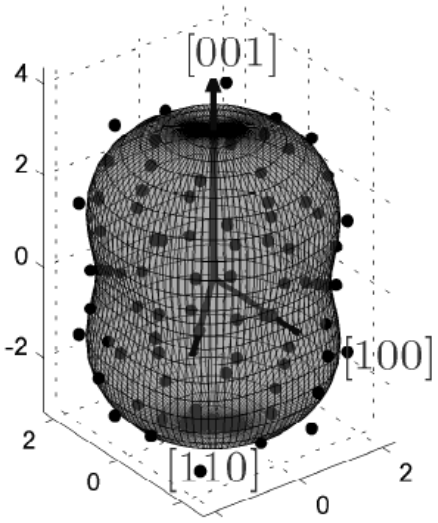
Teplota žíhaní 180 ºC



RENTGENOVÁ DIFRAKCE A VRSTVY TiO_2

Při krystalizaci vzniklo ve vrstvách tahové zbytkové napětí. Na obrázku je patrné, že profily se s náklonem rovin vůči povrchu (různé barvy) posouvají různě rychle pro různé roviny (směry). Experiment mohl být objasněn s použitím teoretické směrové závislosti Youngova modulu

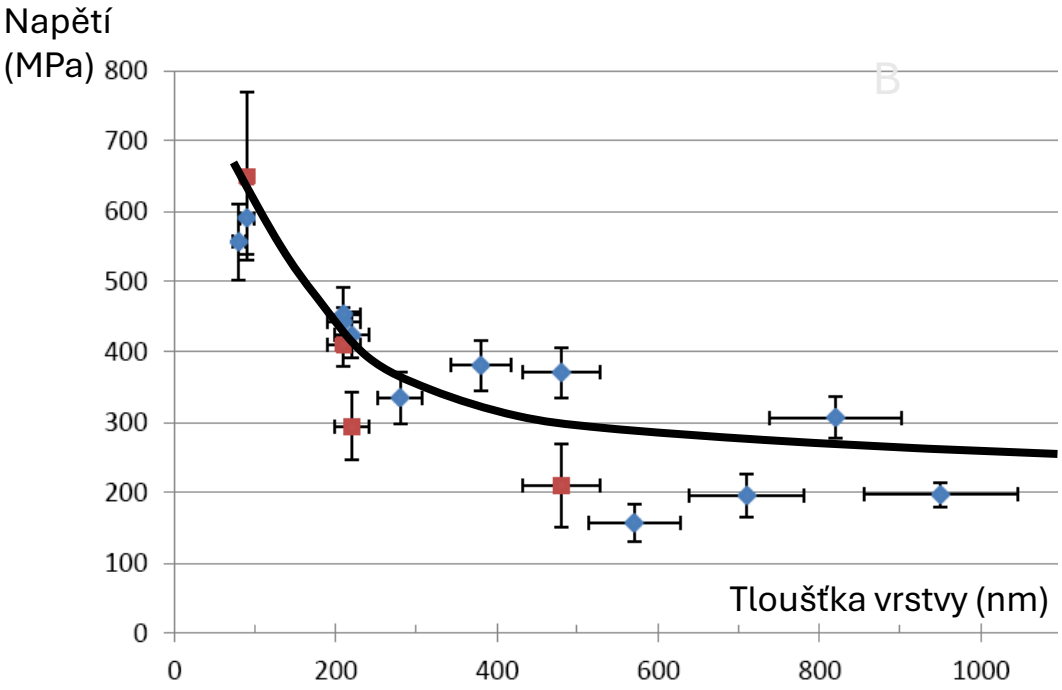




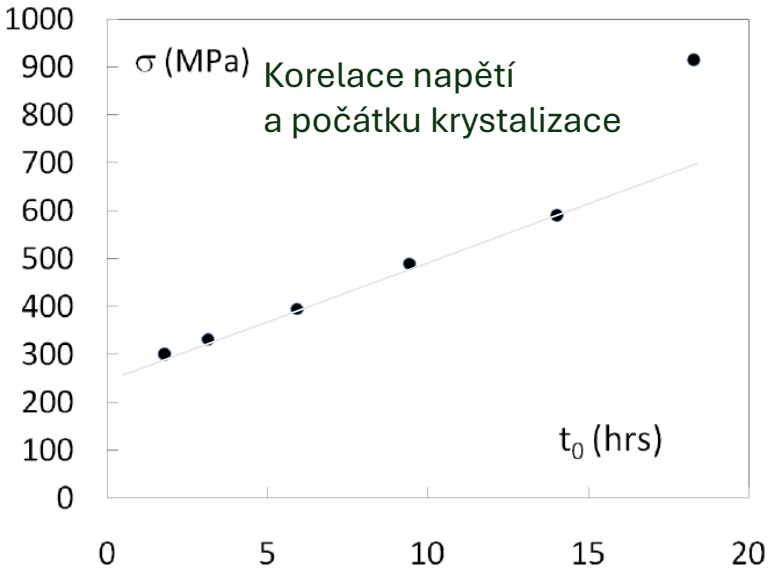
1/E(hkl)

RENTGENOVÁ DIFRAKCE A VRSTVY TiO_2

Korelace tahového napětí s tloušťkou vrstvy. Je patrné, že tahové napětí brzdí krystalizaci.

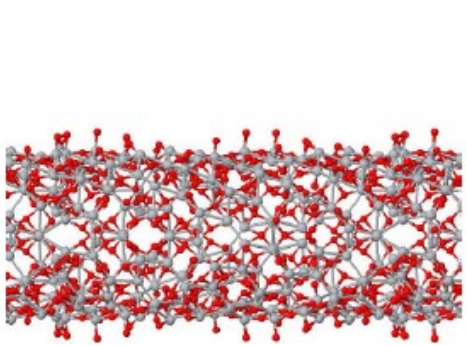


Korelace napětí
a počátku krystalizace



TITANÁTOVÉ NANOTRUBKY

Používají se např. jako plnivo do polymerů pro zlepšení mechanických vlastností. V sérii studií byly připraveny hydrotermální metodou. K vytvoření modelu byla použita transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením, elektronová difrakce i skenovací elektronová mikroskopie. Práškový difrakční záznam byl pak vypočten pomocí atomistického modelu a Debyeovy formule.



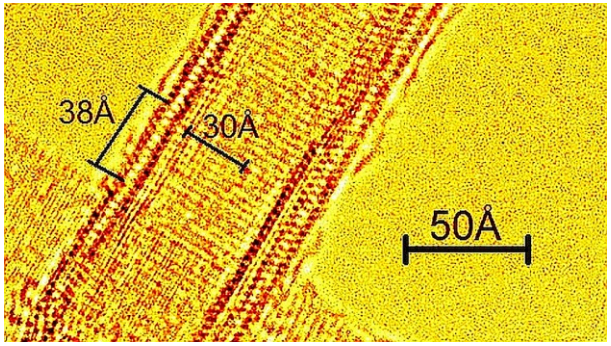
$$I = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin qr_{ij}}{qr_{ij}}$$

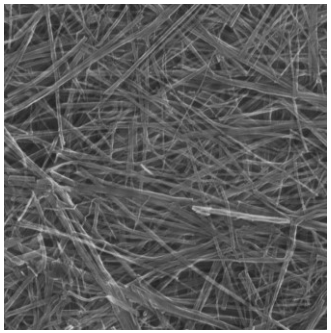
difrakční vektor

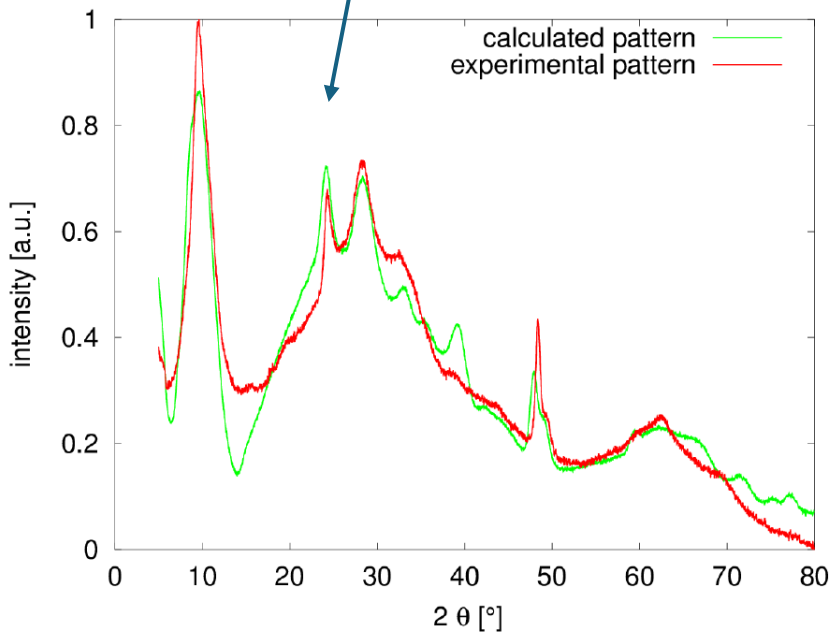
Souřadnice atomů

Atomové rozptylové faktory

$Na_xH_{2-x}Ti_2O_5 \cdot H_2O$







T. Brunátová et. Al. *Materials Characterization*, vol. **87** (2014) 166-171.