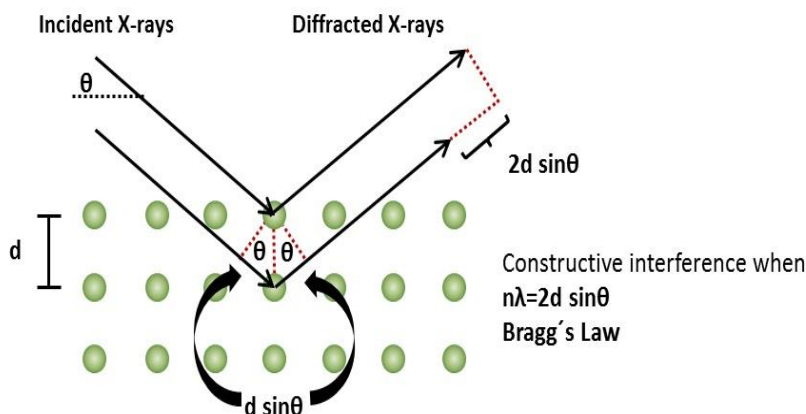


# Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз (дифракція рентгенівських променів) використовується для дослідження кристалічної будови матеріалів. Усі кристалічні матеріали мають одну загальну ознаку: частинки, з яких вони складаються (атоми, іони, молекули) розташовуються упорядковано та періодично. Це є необхідною умовою для застосування рентгеноструктурного аналізу, оскільки явище дифракції, яке лежить в основі цього методу, спостерігається лише у випадку розсіяння рентгенівських променів на періодично розташованих частинках, що мають дальній порядок.

## Вступ до рентгеноструктурного аналізу



*Пояснення до рисунку:  
Incident X-ray – падаючі рентгенівські промені;  
diffracted X-rays – дифраговані рентгенівські промені;  
constructive interference when  $n\lambda = 2d \sin \theta$  (Bragg's Law) – конструктивна інтерференція спостерігатиметься при  $n\lambda = 2d \sin \theta$  (умова Вульфа-Брега).*

*Рис.1. Схематична ілюстрація дифракції рентгенівських променів на періодичній структурі. Умова Вульфа-Брега.*

Розсіяні зразком промені накладаються один на одній конструктивно (підсилюючи інтенсивність один одного), або ж, навпаки, деструктивно (інтенсивність гаситься). Детектори можуть зчитувати сигнали лише, коли кут відповідає конструктивній інтерференції. Це схематично показано на рисунку.

Кульки на рисунку є «будівельними одиницями» кристалічного матеріалу. Кристалічна природа зумовлює те, що атоми розташовані періодично. Падаючий рентгенівський промінь розсіюється на різних площинах симетрії матеріалу. Результуючі дифраговані промені мають різну довжину ходу.

Величина цієї довжини ходу залежить лише від міжплощинної відстані кристалу та кута, під яким падає на нього рентгенівський промінь. Це було відображено у відомій умові Вульфа-Брега:

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

Словами цю умову можна описати так: конструктивна інтерференція буде спостерігатися у випадку, якщо різниця ходу (що дорівнює  $2d \sin \theta$ ) є кратною ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) довжині хвилі падаючого рентгенівського променя. Оскільки довжина хвилі рентгенівського випромінювання, яка використовується в експерименті, нам відома, а кут, при якому спостерігається конструктивна інтерференція знайдено, то, скориставшись умовою Вульфа-Брега, можна визначити відстань між площинами у кристалічній ґратці зразка.

Результатом вимірювань є так звана дифрактограма. Дифрактограма – це графік залежності інтенсивності рентгенівського випромінювання (вздовж вісі у) від кута  $2\theta$  (вздовж вісі x;  $2\theta$  – кут між падаючим та дифрагованим променем).

Інформація, яку можна отримати з дифрактограми:

- Якісний аналіз: кожен зразок характеризується власною дифрактограмою (щось подібне до відбитку пальців у людей). Порівнюючи отримані дані з табличними можна ідентифікувати матеріал.
- Кількісний аналіз: якщо зразок є багатокомпонентною речовиною, є можливим розрахунок відносної кількості кожної з фаз.
- Параметри елементарної комірки кристалічної ґратки: як вже згадувалось вище, кристалічні матеріали мають регулярну, упорядковану будову. Найменшим елементом такої регулярної структури є елементарна комірка. Рентгеноструктурний аналіз дозволяє розрахувати її розмірні параметри. Такі дослідження можуть бути особливо цікавими при контрольованих умовах.
- Розміри кристалітів та їх деформація: розмір кристаліту впливає на ширину піку, отриманого на дифрактограмі. Кристаліти, які є меншими ніж 120 нм, дають більш широкий пік. Це може бути використано для «витягнення» інформації про розміри кристаліта. Мікродеформації зразка також отримуються з того, що піки у таких випадках розширюються. Також цей ефект

можна кількісно виміряти за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Більш складні методи рентгеноструктурного аналізу використовуються для отримання ширшого спектра інформації про досліджувані речовини. Але у даній статті ми поки що їх не обговорюємо.

## Вступ до рентгеноструктурного аналізу при спеціальних контрольованих умовах.

Було пояснено, яку інформацію можна отримувати з дифракції рентгенівських променів за умов навколишнього середовища (англ. ambient X-ray diffraction). В іншому випадку (зовнішні умови не співпадають з умовами навколишнього середовища) результати рентгеноструктурного аналізу будуть залежати від параметрів проведення експерименту, далі – NA-XRD (англ. non-ambient X-ray diffraction).

Найбільш вагомими за впливом є параметри, вказані у списку нижче:

- Температура
- Тиск
- Відносна вологість
- Газове середовище
- Механічне напруження
- Електричне поле
- Магнітне поле

Ці параметри призводять до різних змін матеріалу, які можуть бути виміряні *in-situ* ( укр. *In sítu*, вираз, що означає *на місці*). Деякі з змін вказані нижче:

- Структура матеріалу/ структурні зміни  
Сфери застосування: сплави, будівельні матеріали, каталізатори, мінерали, лікарські засоби АПІ...
- Термічна обробка та відпалювання  
Сфери застосування: сплави, кераміка, полімери...
- Кальцинування та агломерація  
Сфери застосування: каталізатори, цеоліти

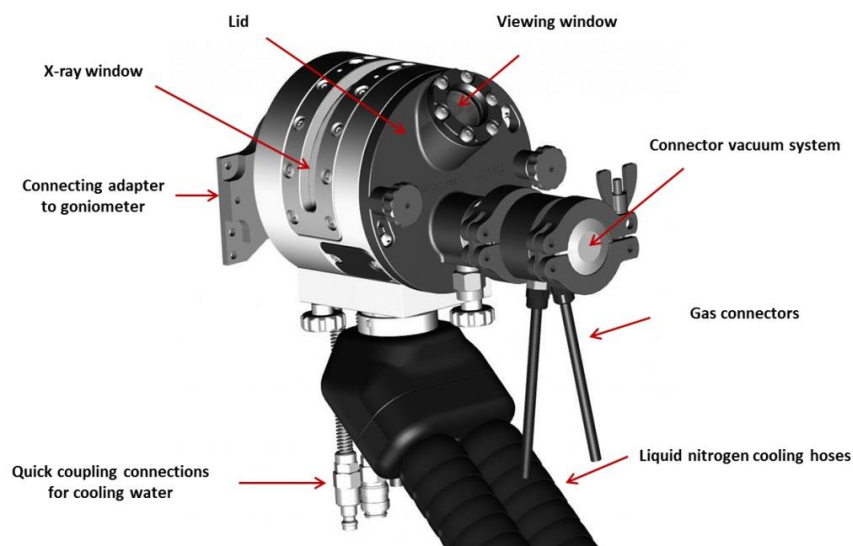
- Процеси (де)гідратації  
Сфери застосування: будівельні матеріали, фармація, харчова промисловість...
- Моніторинг зміни властивостей матеріалів при зміні зовнішніх умов  
Сфери застосування: каталізатори, вогнетривкі матеріали, сплави...

Дослідження цих процесів є цікавими не лише з точки зору науки, а й у багатьох технологічних процесах, й такі приклади застосування буде наведено в кінці цієї статті.

## Основні конструктивні особливості інструменту

Основні складові зовнішнього нагрівального пристрою для NA-XRD показані на рис. 2. Інтерфейс для механічного з'єднання з пристроєм, що буває необхідним для деяких моделей дифрактометрів, розташовано на задній панелі приладу. Щоб у кожний момент часу підтримувати на дифрактометрі сталу (мінімальну) температуру, корпус приладу охолоджується за допомогою системи з водопровідною водою, з'єднання з якою відбувається за допомогою зручних у використанні з'єднувачів швидкого підключення. Рентгенівське віконце у нагрівальному пристрої дозволяє падаючому променю із мінімальними енергетичними втратами проходити крізь пристрій. Матеріали, які застосовуються для виготовлення такого віконця у більшості випадків, це каптон, графіт, берилій або поліетерний кетон (англ. Polyether ether ketone (PEEK)).

Кругла форма пристрою забезпечує однакове проходження променю крізь віконце за будь-якого кута. Також можуть бути присутніми різні додаткові елементи, такі як віконце спостереження, з'єднання з вакуумною чи газовою системами, та охолоджувальні шланги для введення рідкого азоту. На рисунку 3 зображено вигляд конструкції нагрівального пристрою з середини, для кращого розуміння його будови.



*Рис.2. Основні складові зовнішнього нагрівального пристрою.*

*Пояснення до рисунку:*

*Lid – кришка;*

*X-ray window – рентгенівське віконце;*

*Connecting adapter to goniometer – підключення адаптера до гоніометра;*

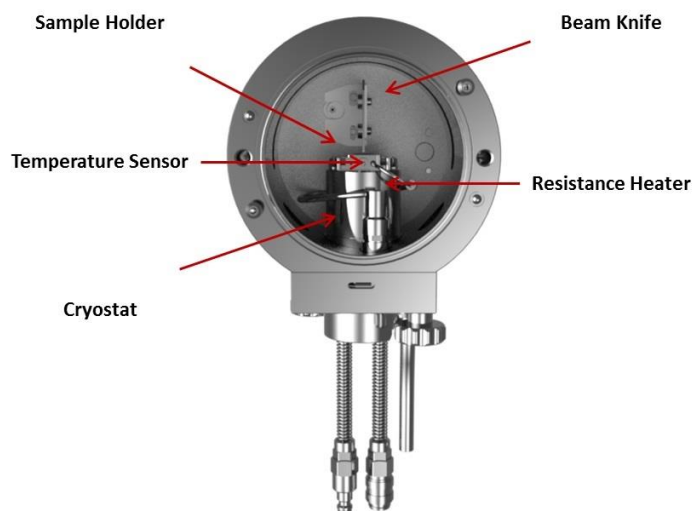
*Viewing window – віконце спостереження;*

*Connector vacuum system – приєднання для вакуумної системи*

*Gas connectors – підключення до газу;*

*Liquid nitrogen cooling hoses – шланги з рідкими нітрогеном для охолодження;*

*Quick coupling connections for cooling water – з'єднувачі швидкого підключення для охолодження води.*



*Рис. 3. Приклад вигляду конструкції нагрівального пристрою з середини.*

*Пояснення до рисунку:*

*Sample Holder – комірка зі зразком;*

*Beam Knife – променевий ніж*

*Temperature Sensor – датчик температури*

*Resistance Heater – резисторний нагрівач*

*Cryostat – кріостат.*

У центрі пристрою розташовано тримач зразка (або комірка зі зразком). Температурний датчик зазвичай вбудовано у комірку для зразка. Це забезпечує повторюваність результатів вимірювання температури (відсутній вплив зразка на зміну температури), а також те, що проблеми хімічної сумісності (взаємодія між датчиком і зразком) не грають ніякої ролі. Прямо над тримачем зразка можна встановити променевий ніж, який дозволяє зменшити фонове розсіяння при малих кутах  $2\theta$ .

### **Порівняння нагрівачів**

Існує два основних типи нагрівачів: направлений (прямий) нагрівач та нагрівач навколишнього середовища. Направлений нагрівач – це пристрій для NA-XRD застосування, який або містить тримач зразка, який поміщено на резисторний нагрівач (рис. 4, А), або так звані стрічкові нагрівачі, де зразок безпосередньо поміщається на нагріту резисторним нагрівачем смугу (рис. 4, В). Перевагою першого є можливість застосування кріостату, який дозволяє також й охолоджувати зразок. На відміну від цього, стрічковий нагрівач дозволяє застосовувати дуже високі температури (до  $2300^{\circ}\text{C}$ ).

Другий тип нагрівачів – нагрівач навколишнього середовища (рис.4, С). У порівнянні з напрямленими нагрівачами, вони нагрівають зразок із усіх сторін. Це забезпечує однорідний розподіл температури по всьому зразку. Крім того, конструкція пристрою дозволяє крутити зразки за допомогою спеціальних спінерів. Що в свою чергу покращує статистику обчислень і мінімізує можливий вплив орієнтації порошку, що може спричинити відхилення у результатах



*Рис. 4. Порівняння різних типів нагрівачів: направлений нагрівач із тримачем зразка (А), направлений нагрівач із стрічковим нагрівачем (В), нагрівач навколишнього середовища (С).*

Тип нагрівання впливає не тільки на розподіл температури навколо зразка, він також сильно впливає на точність температури приладу, адже температура вимірюється всередині комірки для зразка.

Для направлених нагрівачів, де зразок поміщено у комірку для зразка або ж на нагрівальну стрічку, тепло переноситься знизу, від нагрітої резистором поверхні. Як результат, з'являється відхилення значень виміряної температури тримача зразка від значень температури на поверхні зразка. Параметрами, які впливають на величину цього відхилення є, наприклад, теплопровідність, товщина зразка та його емісійні (емісія – випромінювання) властивості.

У той же час, нагрівачі навколишнього середовища переносять тепло до зразка однаково в усіх напрямках. Завдяки цьому однорідному розподілу температури у приладі, відхилення між температурою зразка та температурного датчика є мінімальною.

## **Валідація температури**

В загальному випадку, використання зовнішніх пристроїв нагріву потребує калібрування температури, яка зчитується, бо різниця між температурою, яку показує прилад та реальною температурою завжди буде існувати. (Як було вказано раніше, температура зазвичай вимірюється в комірці для зразка, а не безпосередньо на самому зразку). Термін «калібрування» можна застосовувати лише у випадку, коли використовуються сертифіковані стандартні матеріали. Проте, такі матеріали не існують для NA-XRD

приладів, що вимірюють при не стандартних зовнішніх умовах (). Існують такі матеріали для інших методів термічного аналізу, таких як динамічна скануюча калориметрія (Dynamic Scanning Calorimetry (DSC)), але експериментальні умови цих методів є істотно різними, таким чином ці матеріали не можуть застосовуватися для NA-XRD. Для рентгеноструктурного аналізу XRD використовуються загальноприйняті стандартні матеріали з «відомими» тепловими властивостями. Тому замість терміну «калібрування» температури, використовується термін «валідація температури».

При валідації температури у методі NA-XRD визначається залежність між справжньою температурою на поверхні зразка та температурою датчика температур у нагрівальному пристрої. У NA-XRD використовуються два методи перевірки температури:

- 1) за допомогою фазових перетворень;
- 2) за допомогою термічного розширення решітки.

#### ***Валідація температури за допомогою фазових перетворень.***

У цьому методі використовують речовини, для яких є відомими температури фазових переходів, зокрема температури, за яких відбувається перебудова кристалічної структури речовини у іншу, або точка плавлення, і порівнюють ці табличні дані із результатом проведених вимірювань.

#### **Вимоги до матеріалів, які використовуються у даному методі:**

- ✓ Добре відомі температури фазових переходів;
- ✓ Фазові переходи є швидкими;
- ✓ Фазові перетворення є зворотніми
- ✓ Не мають впливу на комірку для зразка.

Матеріал	Температура перетворення/°C
KNO <sub>3</sub>	130
KClO <sub>4</sub>	299.5
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	430
SiO <sub>2</sub>	573
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	583
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	665
BaCO <sub>3</sub>	810
SrCO <sub>3</sub>	925



## Методика:

- ✓ Визначити цікавий у експерименті інтервал температур, що відповідає фазовому переходу (пік на графіку);
- ✓ Визначити коротке  $2\theta$ -сканування у зазначеному інтервалі температур;
- ✓ Поступово нагрівати зразок, покроково змінюючи температуру. При кожній температурі проводити сканування.
- ✓ Побудувати графік залежності інтенсивності від вимірної температури та за піком на графіку визначити температуру фазового переходу;
- ✓ Порівняти із табличним (літературним) значенням

## Приклад:

На графіку нижче (рис. 5) показано результат вимірювань для  $KNO_3$ . Виміряно температуру фазового переходу від орторомбічної кристалічної фази до тригональної, яка становить  $129^{\circ}C$ . Із літератури ми знаємо, що цей фазовий перехід відбувається при температурі  $130^{\circ}C$ . Це означає, що відхилення виміряного значення температури від реального значення температури зразка становить лише  $1^{\circ}C$ .

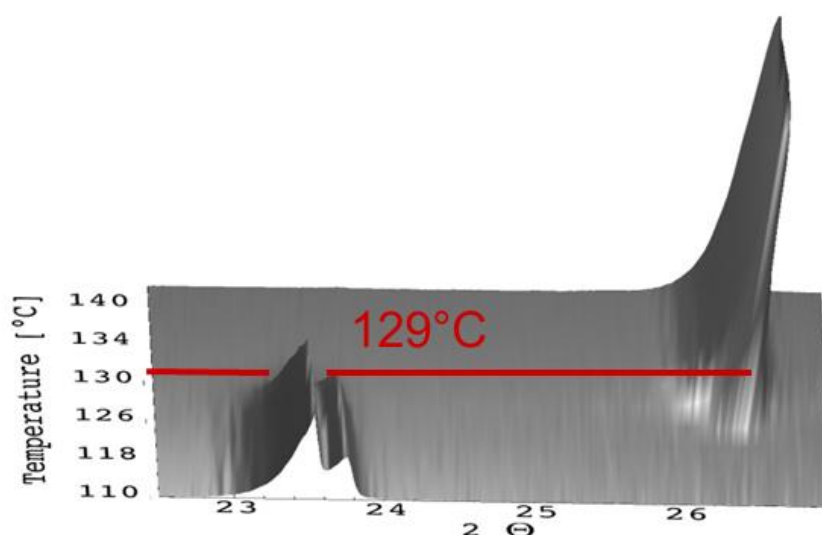


Рис. 5. Результат вимірювань для  $KNO_3$ .

## Валідація у більш широкому інтервалі температур:

Одним із недоліків вище описаного методу валідації температури за фазовими перетвореннями є те, що одна речовина може мати лише обмежену кількість фазових перетворень і в обмеженому інтервалі температур. Щоб отримати більш повну інформацію щодо термічної поведінки нагрівального пристрою, необхідно провести такі вимірювання для декількох речовин. (В залежності від температурного діапазону, це може зайняти багато часу). Приклад результату такої об'ємної перевірки показано на рисунку 6.

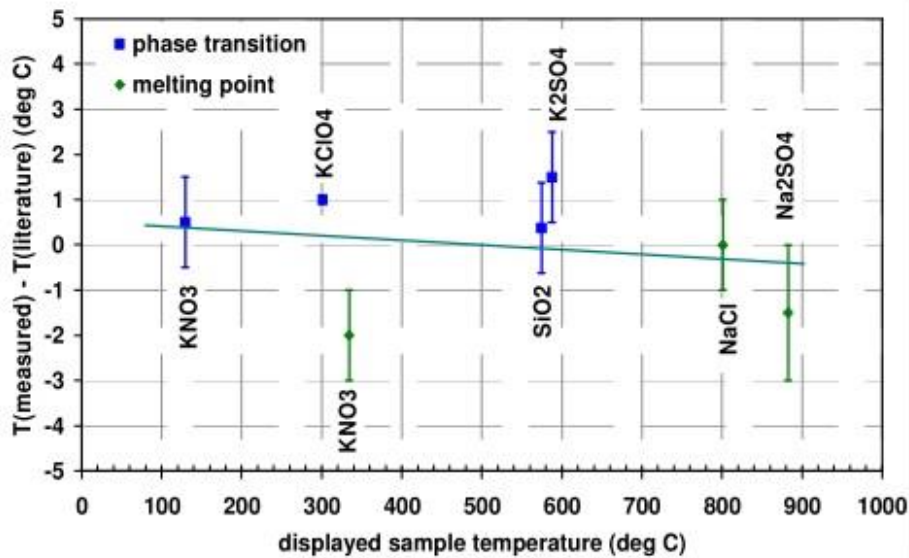


Рис. 6. Крива температурних відхилень для різних речовин.

Пояснення до рисунка:

$T(\text{measured}) - T(\text{literature})$  (deg C) –  $T(\text{виміряна}) - T(\text{табличне значення})$  [ $^{\circ}\text{C}$ ];

$\text{displayed sample temperature}$  (deg C) – температура, яка відображається на приладі ( $^{\circ}\text{C}$ );

$\text{phase transition}$  – фазовий перехід;

$\text{melting point}$  – точка плавлення.

## Переваги та обмеження в застосуванні:

- Контроль фазових перетворень не чутливий до позиції зразка, метод вимагає тільки дуже простої оцінки даних;
- Метод найбільш застосовний лиш для перевірки у невеликих діапазонах температур. Для отримання валідаційної кривої для всього діапазону температур використовується метод термічного розширення.

### ***Валідація за допомогою термічного розширення решітки***

Даний метод може застосовуватися, якщо точно відома поведінка такої характеристики матеріалу, як термічне розширення. Крива термічного розширення кожного матеріалу зв'язує величину зростання параметра решітки із прикладеною температурою. Крива термічного розширення для вісі  $c$  кристалічної решітки корунда, наприклад, виглядає так:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = -0,192 + 5,927 \cdot 10^{-4}T + 2,142 \cdot 10^{-7}T^2 - 2,207 \cdot 10^{-11}T^3,$$

де

$$\Delta L = L(T) - L_0;$$

$L(T)$  – довжина вісі  $c$  при температурі  $T$  [K];

$L_0$  – довжина вісі  $c$  при температурі 298 K;

І навпаки, знаючи параметри решітки ми можемо визначити температуру. Якщо за допомогою метода Рітвельда визначені параметри кристалічної решітки, то може бути визначена правильна температура на поверхні зразка.

**Вимоги до матеріалів-еталонних зразків, які застосовуються у цьому методі:**

- ✓ Точно відома крива термічного розширення;
- ✓ Великий коефіцієнт термічного розширення (зменшує величину похибки при розрахунках);
- ✓ Стійкі параметри кристалічної решітки;
- ✓ Відсутні хімічні реакції у процесі нагрівання (наприклад, окисно-відновна реакція).

**Методика:**

- ✓ Виконати велику кількість  $2\theta$  сканувань при температурі 25 °C та при температурах що є цікавими;
- ✓ Розрахувати параметри кристалічної решітки за допомогою методу Рітвельда;
- ✓ Розрахувати відносне розширення кристалічної решітки  $\frac{L(T)}{L_0(25^\circ\text{C})}$ ;
- ✓ Використати інвертовану криву термічного розширення для розрахунку істинної температури, та порівняти отримане значення із тим, що показує прилад.

## Переваги та обмеження в застосуванні

- Температурний діапазон перевіряється та калібрується, використовуючи лише один стандартний зразок;
- Метод застосовний при дуже високих температурах;
- Уточнення потребує хорошої точності даних;
- Необхідно виконувати велику кількість обрахунків;
- Метод не є точним при низьких температурах ( $<400^{\circ}\text{C}$ ) через те, що у даному випадку коефіцієнт термічного розширення є малим.

Результати, отримані у даному методі валідації температури, будуть показані нижче (у розділі «Перевірка достовірності температури для різних типів нагрівачів»).

### *Перевірка достовірності температури (валідація) для різних типів нагрівачів*

Існує три типи переносу тепла: конвекція, теплопровідність та випромінювання.

**Теплопровідність** – перенос тепла за рахунок теплового руху атомів всередині матеріалу. Здатність матеріалу проводити тепло визначається його теплопровідністю. Як було сказано вище, провідність тепла у зразку є особливо важливою для прямих нагрівачів, оскільки вона має великий вплив на те, як сильно буде відхилятися температура у зразку від температури у комірці для зразка для такого пристрою.

**Конвекція** – перенос тепла у газах та рідинах. Цей тип переносу тепла сильно залежить від тиску та типу наявного газу. Як правило, низькомолекулярні гази мають більш високу теплопровідність, ніж високомолекулярні.

**Випромінювання** – перенос тепла електромагнітними хвилями. Даний тип переносу тепла не залежить від середовища, але кількість переданого тепла сильно залежить від температури ( $\sim T^4$ ).

### **Вплив газового середовища**

Вплив газового середовища та точність визначення температури буде обговорено для стрічкового нагрівача. Оцінки проведені для He (при атмосферному тиску),  $\text{N}_2$  (при атмосферному тиску), та для вакууму. Очікувано, що у випадку вакууму різниця між виміряною датчиком

температурою (у певній точці нижньої сторони стрічки нагріву) та температурою на поверхні зразка буде найбільшою. Це спричинено явищем конвекції, коли частинки, з яких складається газ переносять тепло від стрічки до зразка. Очевидно, що у вакуумі конвекція відсутня. Оскільки теплопровідність He (5,193 кДж/(кг·К)) більша порівняно із теплопровідністю N<sub>2</sub> (1,040 кДж/(кг·К)), то у випадку He маємо найкращий результат (найменша різниця температур).

На наступному рисунку (рис.7) наведені результати щодо перевірки достовірності температури, виміряні методом теплового розширення решітки MgO.

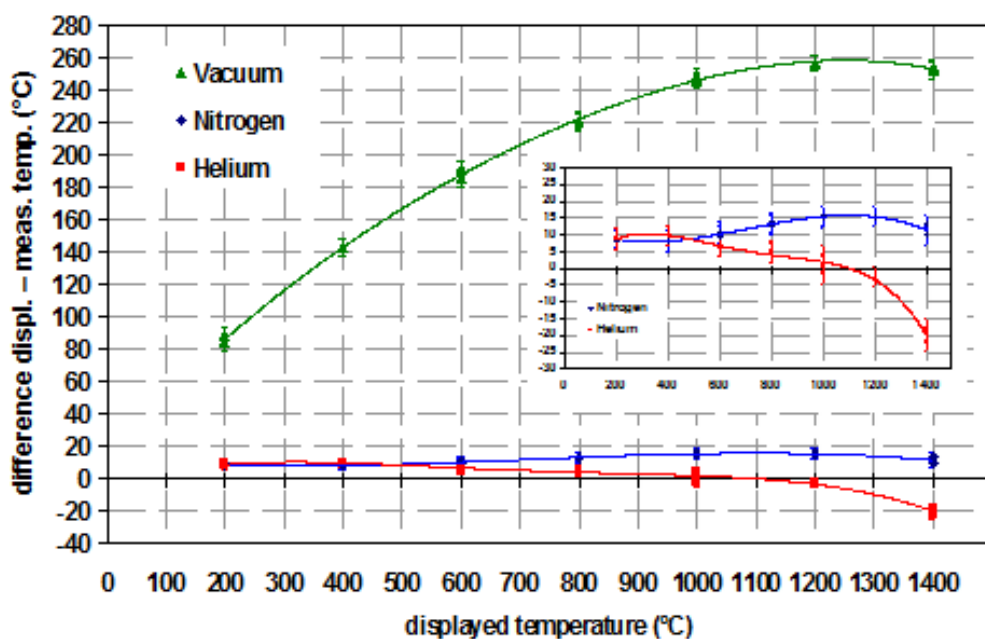


Рис.7. Результат перевірки температури для направлено нагрівача у різних газових середовищах.

Пояснення до рисунку:

*Difference displ. – meas. temp.* – різниця між температурою, яку показує пристрій, та виміряною температурою;

*displayed temperature* – температура, яка визначена нагрівальним пристроєм.

*Vacuum* – вакуум;

*Helium* – гелій;

*Nitrogen* – нітроген.

Легко бачити, що припущення, які наведені вище, знайшли своє підтвердження на рисунку 7.

Такі ж тенденції можна спостерігати і для нагрівачів другого типу, коли нагрівається усе середовище навколо зразка. Але тут абсолютне відхилення температури буде набагато меншим у зв'язку із однорідним розподілом

температури. У цьому випадку для перевірки використовували метод термічного розширення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис.8).

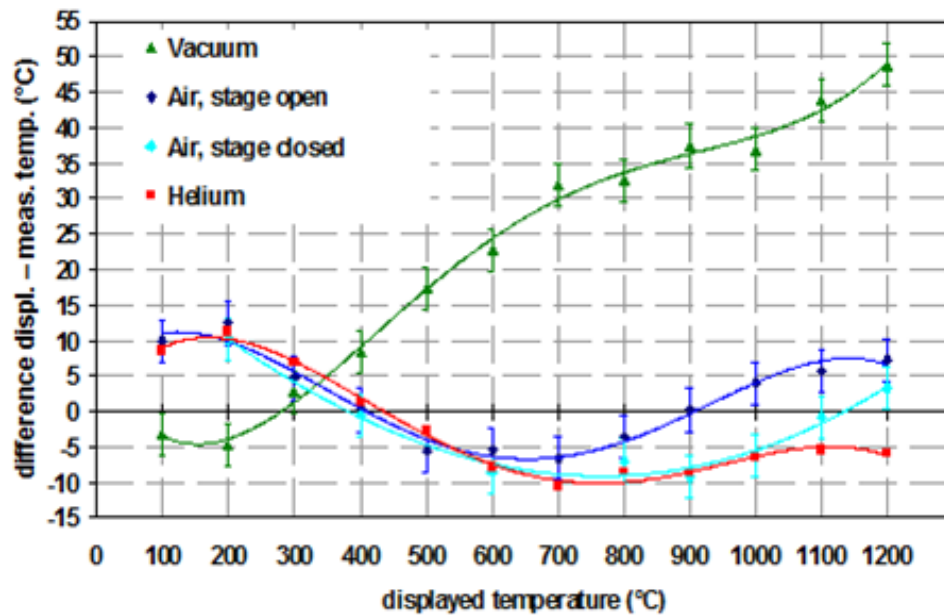


Рис.8. . Результат перевірки температури для нагрівача навколишнього середовища при різних газових середовищах.

Пояснення до рисунку:

*Difference displ. – meas. temp.* – різниця між температурою, яку показує пристрій, та виміряною температурою;

*displayed temperature* – температура, яка визначена нагрівальним пристроєм.

*Vacuum* – вакуум;

*Helium* – гелій;

*Air, stage open* – повітря, відкритий простір;

*Air, stage dosed* – повітря, накачка.

## Вплив товщини зразка

Одна із найбільших переваг нагрівачів навколишнього середовища є те, що теплові властивості зразків не впливають на відхилення від істинної температури. Особливо це стосується товщини зразка. Для направлених нагрівачів, навпаки, товщина має велике значення, що можна побачити на рисунку 9. В даному прикладі було застосовано метод термічного розширення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для визначення відхилення температури у випадку стрічкового (тобто, направленого) нагрівача у середовищі гелія.

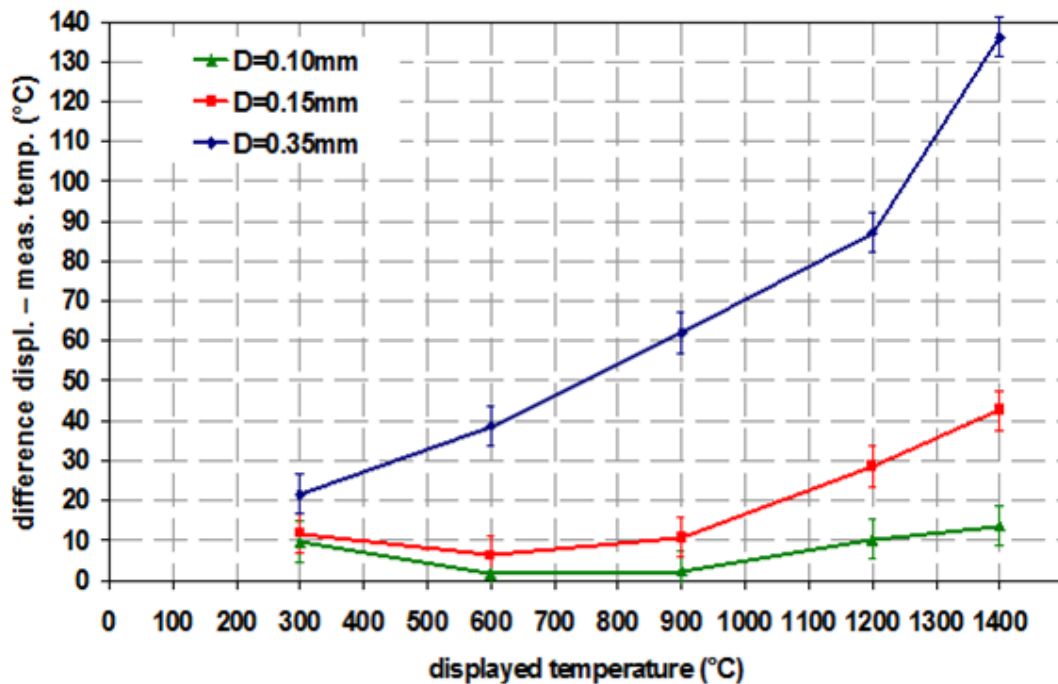


Рис.9. Вплив товщини зразка на відхилення температури у прямому нагрівачі.

Пояснення до рисунку:

*Difference displ. – meas. temp.* – різниця між температурою, яку показує пристрій, та виміряною температурою;

*displayed temperature* – температура, яка визначена нагрівальним пристроєм.

Легко побачити, що товщина зразка має значний вплив на відхилення температури. Тому для направлених нагрівачів найкращими зразками є такі тонкі зразки, настільки це можливо, але все ж вони мають охоплювати нагрівальну стрічку, адже у протилежному випадку на дифрактограмі будуть присутні додаткові сигнали нагрівальної стрічки. Це, у свою чергу, відобразиться на дифрактограмі, що ускладнить обробку даних.

## Термічне розширення у висоту

Майже всі матеріали розширюються при нагріванні. Цей ефект потрібно враховувати у NA-XRD приладах, оскільки у зв'язку із цим зразок не буде розташовуватись точно в центрі гоніометра, що призведе до зсуву піків. Спосіб виправлення цієї проблеми показано на рисунку 10.

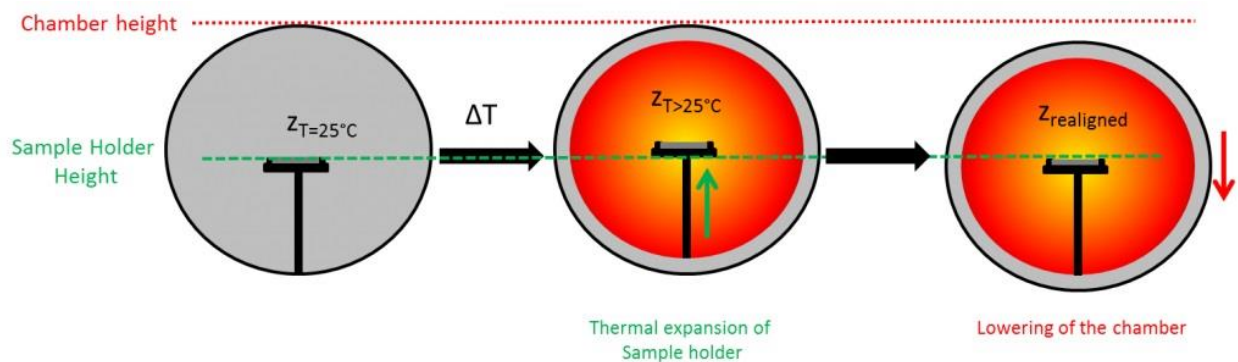


Рис.10. Схематичний рисунок термічного розширення у висоту та спосіб корекції.

Пояснення до рисунку:

*Sample Holder Height* – висота тримача для зразка;

*Thermal expansion of Sample Holder* – термічне розширення тримача;

*Chamber height* – висота камери;

*Lowering of the chamber* – опускання камери.

Після встановлення і налаштування температурного пристрою для дифрактометра (XRD), відрегульовується висота комірки для зразка (лівий рисунок) при кімнатній температурі (25 °C). (Найлегший спосіб виставити потрібну висоту буде описано у наступному пункті). Зростання температури призведе до розширення тримача для зразка, а це означатиме, що зразок підніметься вище початкового правильного рівня розташування (серединій рисунок). Для того, щоб зразок опинився на правильній позиції, потрібно опустити весь прилад (правий рисунок). Це можна зробити вручну, або у більш зручний спосіб – автоматично (за допомогою ,так званого, Z-stage методу (дивись також наступний пункт)). В цілому,наполегливо рекомендується використовувати автоматичний спосіб корекції Z-stage для NA-XRD приладів, оскільки це дозволяє виконувати все у автоматичному режимі, без будь-якого втручання оператора впродовж усього експерименту.

Теплове розширення сильно залежить від типу нагрівача (направлений нагрівач чи для навколишнього середовища), газового середовища, яким заповнено прилад, та тиску. Для постановки точного експерименту калібрування термічного розширення утримувача зразка рекомендується проводити при абсолютно таких умовах, при яких будуть проводитися вимірювання зразка.

### **Калібрування термічного розширення у висоту**

Висота тримача для зразка (а отже, і самого зразка) є функцією, яка є залежною від температури.



На практиці цю функцію можна визначити за допомогою вимірювань термічного розширення тримача за різних температур. Більш зручний метод вимірювання термічного розширення полягає у використанні первинного променя дифрактометра. Схематичний опис цього процесу наведено на рисунку 11.

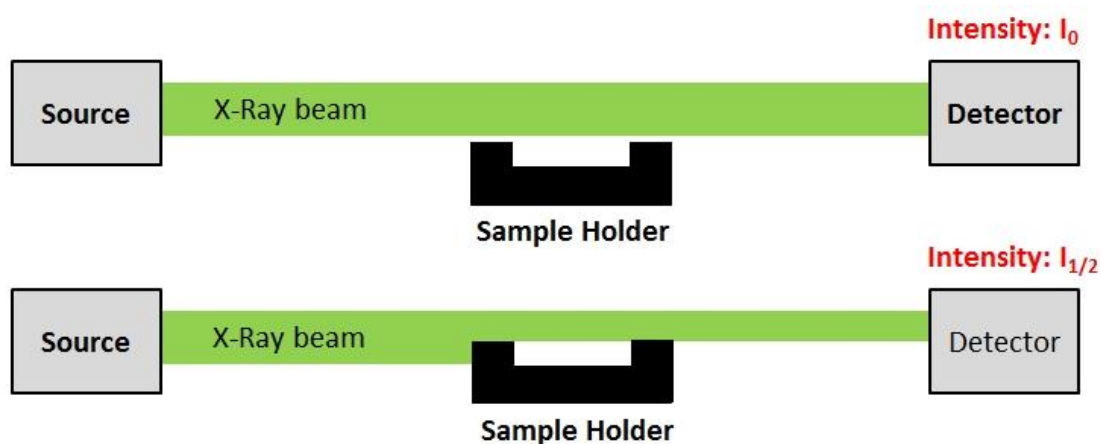


Рис.11. Схематичний опис методу  $I_{1/2}$ (половини інтенсивності).

Пояснення до рисунку:

*Source* – джерело випромінювання;

*X-Ray beam* – рентгенівський промінь

*Sample Holder* – тримач зразка;

*Detector* – детектор;

*Intensity* – інтенсивність.

Все починається з точно такої ж процедури, яка використовується в загальному випадку для вирівнювання висоти камери. Це робиться наступним чином:

- Кути  $2\theta$  (кут між падаючим та дифрагованим пучками) і  $\omega$  (кут між падаючим світлом і зразком) встановлюються на нуль (використайте атенюатор променю, що запобігти пошкодженню детектора в первинному промені);
- Зменште висоту камери, до тих пір, поки нічого не заважатиме проходженню первинного променю;
- Використовуйте отриману вище інтенсивність як еталонну  $I_0$ . Переміщуйте камеру вгору, поки інтенсивність не зменшиться у 2 рази ( $I_{1/2}$ ). Відповідна висота приладу при такій інтенсивності відповідатиме правильному положенню комірки для зразка при температурі  $25^{\circ}\text{C}$ .

- Покроково збільшуйте температуру і знаходьте  $I_{1/2}$ . Отримайте залежність висоти тримача від температури зразка.

Отримані дані можуть бути збережені (із вказаним типом дифрактометра NA-XRD, який використовується, та умов, за яких проводився експеримент) в програмі, яка регулює висоту приладу. Достатньо використовувати крок  $100^{\circ}\text{C}$ . Усі інші значення висоти отримуються за допомогою інтерполяції. Для всіх наступних експериментів висота приладу буде регулюватися автоматично.

На рисунку нижче зображено приклад теплового розширення тримача у нагрівачі навколишнього середовища, виміряного у повітрі і у вакуумі.

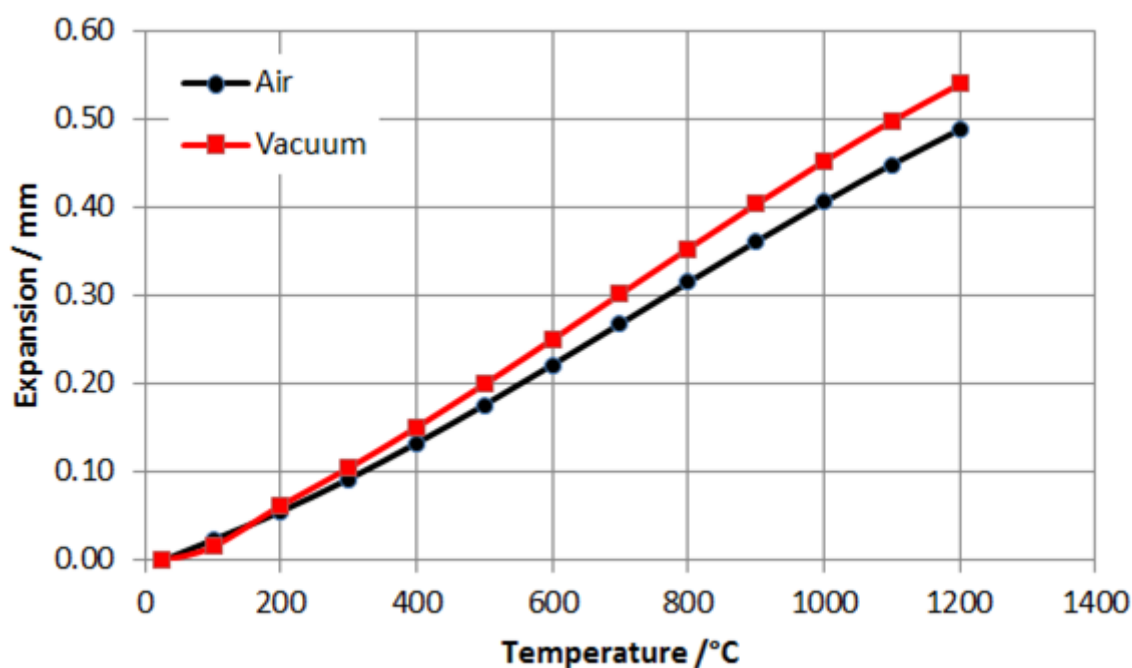


Рис.12. Приклад теплового розширення тримача у нагрівачі навколишнього середовища.

Пояснення до рисунку:

Expansion – розширення;

Temperature – температура;

Air – повітря;

Vacuum – вакуум.

У даному випадку вимірювання проводилися до температури  $1200^{\circ}\text{C}$ . Розширення тримача при такій температурі у повітрі становило близько 490 мкм, а у вакуумі – 540 мкм.

## **Застосування**

У зв'язку із великою кількістю різних типів нагрівальних пристроїв NA-XRD дифрактометрів, діапазон застосувань даного приладу є досить широким від простого спостереження за фазовим переходом, і закінчуючи дуже складними дослідженнями, наприклад, каталітичних реакцій. Варто мати на увазі, що всі матеріали мають хімічні, фізичні та механічні властивості, які різняться при різних зовнішніх умовах. Ці зміни властивостей треба вивчати для повного розуміння поведінки матеріалу.

### **Мінерологія**

У мінералогії рентгенівська дифракція NA-XRD застосовується для вивчення фаз (різних мінералів або твердих розчинів у мінеральних групах), отриманих із фазових діаграм, які описують стабільність фаз в залежності від, наприклад, температури, тиску, чи складу. Багато фазових змін залежать також і від наявності рідин (наприклад, де/гідратація цеолітів та глини).

Метод NA-XRD є важливим у матеріалознавстві, коли мінеральна сировина використовується для виготовлення сенсорних пристроїв, сегнетоелектриків, п'єзоелектриків, постійних магнітів, тощо.

Більше того, цементи, а особливо їхні процеси гідратації та дегідратації часто вивчають за допомогою рентгеноструктурного аналізу при не стандартних зовнішніх умовах. Тип реакції та склад кінцевого продукту сильно залежать від вологості і температури.

### **Металургія**

В металургії рентгенівська дифракція зосереджена на розробці, формуванні та обробці металів, сталі і сплавів.

Затвердіння та міцність сплавів часто залежать від швидкості нагрівання та охолодження. Дифракція при не стандартних умовах дозволяє вивчати структурні, текстурні та композиційні зміни матеріалів у процесі охолодження чи нагрівання. З іншої сторони, даний метод дозволяє проводити моніторинг агломерації (спікання) металів та оптимізацію цього процесу.

### **Фармакологічна промисловість**

Рентгенівська дифракція тут відіграє важливу роль на всіх етапах виробництва: розробка препаратів, вивчення стійкості при зберіганні,

контроль якості, а також дослідження процесу кристалізації. Розуміння умов стійкості та властивостей матеріалів в різних фазах необхідне для оптимізації процесів виробництва та при визначенні умов зберігання. У деяких речовин аморфна фаза не стабільна і при контакті з повітрям, або вологим середовищем переходить у кристалічну. Тому рентгенівська дифрактометрія є потужним інструментом для оцінки кристалізаційної поведінки лікарських засобів.

## **Харчова промисловість**

Велика кількість складових їжі та різних структур роблять її складною системою. Тому потрібно досліджувати якісні та кількісні характеристики їжі, серед яких важливими є дослідження при не стандартних зовнішніх умовах методом NA-XRD. Адже це дозволяє визначити поведінку зразку при нагріванні та замерзанні, що дає змогу знайти оптимальні умови зберігання та зробити висновки щодо стабільності тієї чи іншої фази матеріалу. Оскільки у даній галузі широко застосовні процеси нагрівання та охолодження, то даний метод тут дуже доречний, бо залежність властивостей від зовнішніх умов можна вивчати *in-situ*.

Наприклад, процес кристалізації та плавлення масел і жирів сильно впливає на властивості жирової сировини та кінцевих продуктів (напр., текстурні властивості морозива та шоколаду). Крім того, рентгеноструктурний аналіз використовується тут для дослідження терміну придатності продуктів та желатинізації крохмалю. Також потребує досліджень при не стандартних зовнішніх умовах поведінка криопротекторів в замороженому і сухому виробництві харчових продуктів.

## **Кераміка**

Вивчення фазових переходів при підвищених або ж низьких температурах є необхідним для розробки нових керамічних та кераміко-композиційних матеріалів. Попит на нові матеріали обумовлений швидким прогресом у різних сферах діяльності, де застосовують кераміку у якості сировини на кінцевого продукту (вогнетривкі конструкції, надпровідники, машинобудування і авіація, біокераміка).

Взагалі кажучи, фазові переходи у кераміці сильно впливають на їхню механічну міцність (твердість або в'язкість). Однак, з іншої сторони, у випадку вогнетривкої кераміки, вона має витримувати вплив високої температури. Тому тут необхідно вивчати теплові властивості вказаних

матеріалів, а це можна зробити за допомогою рентгеноструктурного методу NA-XRD.

## **Хімічна промисловість**

Використання методу NA-XRD у хімічній промисловості: дослідження наноматеріалів, каталізаторів, акумуляторів, п'єзоелектричних та магнітних властивостей матеріалів, водневих сховищ і паливних елементів, чутливих до повітря зразків, агломерація тощо.

Однією із останніх тем, яка цікавить матеріалознавство, це розробка будівельних матеріалів сховищ водню та CO<sub>2</sub>. Дослідження процесів адсорбції та десорбції цих газів у матеріалах-носіях мають великий інтерес, наприклад, для паливних елементів. Навіть якщо для таких як газів як H<sub>2</sub> не можна проводити безпосередні вимірювання методом NA-XRD, натомість можна проводити вимірювання зміни елементарної комірки матеріалу після зберігання газу. Це використовується для визначення доцільності зберігання газу, використовуючи той чи інший матеріал. Отже, можливість використовувати різні гази, працювати при різних температурах та тисках забезпечує великий діапазон застосувань рентгеноструктурного аналізу NA-XRD у цій галузі промисловості.

Метало-органічні каркасні структури (англ. metal-organic frameworks, MOF) відіграють велику роль у адсорбції, каталізі та при розділенні газів. Для них також важливим є моніторинг структурних змін у різних середовищах та при різних температурах.

## **Тонкі плівки**

Зростає попит у розробці та виробництві тонких плівок. Хімічні та фізичні властивості таких матеріалів сильно залежать від температури (напр., температурна залежність процесів деформації, напруження, процесу термолізу (розкладання хімічних сполук під впливом температури), процесів відпалювання, й мікроструктури: дислокацій та дефектів), тому і тут знайшла ефективне застосування рентгенівська дифрактометрія NA-XRD.

Деформації та напруження в тонких плівках сильно впливають на твердість, в'язкість та адгезію (прилипання) до субстрату. Крім того, термічні деформації зумовлюють механічні несправності в мікро- і оптоелектричних приладах. Тому розуміння походження деформацій та напружень є необхідним для розробки нових матеріалів такого типу і, відповідно, нових

процесів їхнього виробництва. Варто зазначити, що температура відпалювання матеріалів також має велике значення у формуванні механічних, оптичних властивостей плівок, а також їхньої товщини.

## Посилання

1. Touloukian, Y.S., (1977). Thermophysical Properties of Matter, Vol 13, Thermal Expansion of Nonmetallic Solids.

Данна стаття є перекладом на українську оригінальної [статті \(https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/\)](https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/) Anton Paar GmbH <https://www.anton-paar.com>

Переклад виконаний Донау ЛАБ УКРАЇНА <http://dlu.com.ua> - ексклюзивного дистриб'ютора продукції Anton Paar GmbH в Україні та Молдові



03028 Україна, м. Київ,  
вул. Стратегічне шосе, 16

<http://dlu.com.ua>

Тел: +38 (044) 229-15-31

Факс: +38 (044) 229-15-30

e-mail: [sale@dlu.com.ua](mailto:sale@dlu.com.ua)