

3. PRÁŠKOVÝ RTG. DIFRAKTOMETER

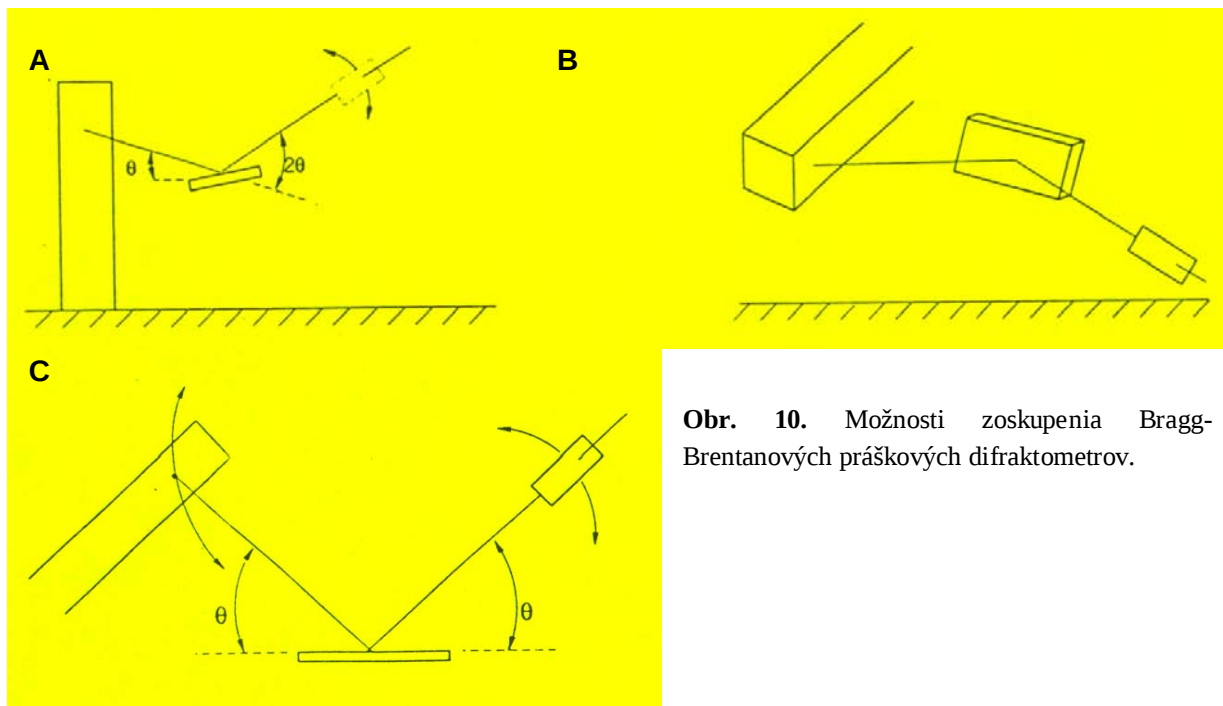
V minulosti sa na registráciu difrakčných diagramov polykryštalických látok používali fotografické techniky. Hlavné problémy s používaním fotografických techník boli dlhá expozičná doba, potreba tmavej miestnosti a ťažkosti pri získavaní štatisticky presných dát. Prístroj, ktorý nahrádza klasické komory na film, sa nazýva rtg. difraktometer. Rtg. difraktometer sa skladá z troch základných častí:

1. Zdroj rtg. žiarenia
2. Goniometer s detektorom (**Obr. 9**)
3. Zaznamenávacie zariadenie

Vo väčšine práškových difraktometroch sa dnes používa Bragg-Brentanova geometria. Prístroj môže mať horizontálne alebo vertikálne $\theta/2\theta$ usporiadanie alebo vertikálne θ/θ usporiadanie (**Obr. 10**, Bish 3 str 22). Pri $\theta/2\theta$ usporiadaní je zdroj žiarenia stacionárny a otáča sa vzorka a detektor. Pri θ/θ usporiadaní je stabilná vzorka a otáčajú sa zdroj a detektor.



Obr. 9. Príklad súčasného difraktometra s θ/θ usporiadaním. Na ľavom ramene je zdroj rtg. žiarenia, v strede nosič pre vzorky a na pravom ramene detektor.



Obr. 10. Možnosti zoskupenia Bragg-Brentanových práškových difraktometrov.

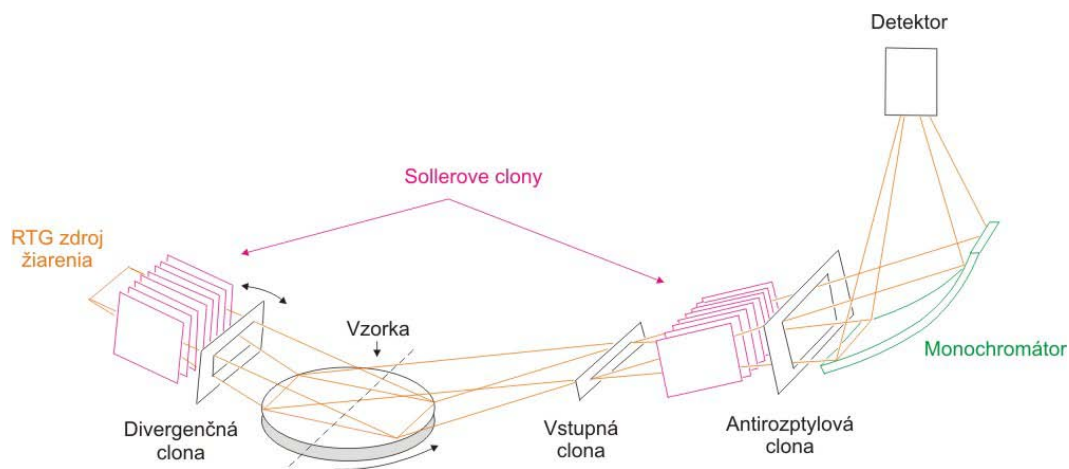
3.1. Zdroj rtg. žiarenia

Základom zdroja rtg. žiarenia alebo rtg. generátora je rtg. lampa (röntgenka) a zariadenie na stabilizáciu elektrického prúdu a elektrického napätia. Transformátor, ktorý je rovnako súčasťou generátora, umožňuje kontinuálnu zmenu sieťového napätia a prúdu na hodnoty potrebné pre produkciu rtg. žiarenia (napätie rádovo v kV, prúd v mA). Stabilita prúdu, ktorý žeraví vlákno v rtg. lampe, ako aj napätia, ktoré uvoľnené elektróny urýchľuje, je jednou z najdôležitejších podmienok získania správneho a reprodukovateľného záznamu. Kolísanie prúdu resp. napätia nesmie presiahnuť niekoľko desiatín %. Generátory sú zároveň vybavené vodným chladiacim zariadením, ktoré zabráňuje prehriatiu prístroja v dôsledku tvorby tepelnej energie pri vzniku žiarenia. Preto prvou vecou pri uvedení generátora do chodu je zapnutie vodného chladenia. Prístroj je obvykle zariadený tak, že zapnúť samotnú rtg. lampu je možné, až keď tlak vody v chladiči dosiahne požadovanú hodnotu. Je to veľmi dôležité pre ochranu rtg. lampy, ktorá je jednou z najdôležitejších súčastí difraktometra (jej cena sa pohybuje okolo sto tisíc korún). Rovnako aj pri vypínaní generátora je vhodné nechať zapnuté chladenie niekoľko minút a až potom rtg. lampu vypnúť úplne. Samotná rtg. lampa pri šetrnom zaobchádzaní môže vydržať až 5000 hodín. Starnutím rtg. lampy sa znižuje intenzita rtg. žiarenia, a preto je vhodné používať vnútrolaboratórny štandard, ktorý sa v istých časových intervaloch (napr. raz za mesiac) nasníma a porovnáva sa intenzita jednotlivých píkov pri rovnakých podmienkach. Ak by sa intenzita sledovaných píkov výraznejšie zmenila, je to signál zníženej intenzity rtg. žiarenia, ktoré daná rtg. lampa produkuje. Najbežnejším typom rtg. lampy pri štúdiu nerudných surovín je lampa medená.

3.2. Goniometer

Goniometer, niekedy nazývaný difraktometer, je druhou významnou zložkou prístrojov na rtg. difrakčnú analýzu. Študovaná vzorka sa vkladá do goniometra. Tu na ňu dopadá rtg. žiarenie. Žiarenie vychádzajúce z rtg. lampy diverguje v smere horizontálnom aj vertikálnom, preto je nutné použiť sadu clon, ktoré rtg. žiarenie ohraničujú, kontrolujú a usmerňujú. Lúč najskôr prechádza cez Sollerovu a divergenčnú clonu, potom naráža na vzorku a difraktované žiarenie následne prechádza cez vstupnú clonu, ďalšiu Sollerovu clonu a protirozptylovú clonu do detektora (**Obr. 11**). Sollerova clona pozostáva z tenkých kovových lamiel paralelne

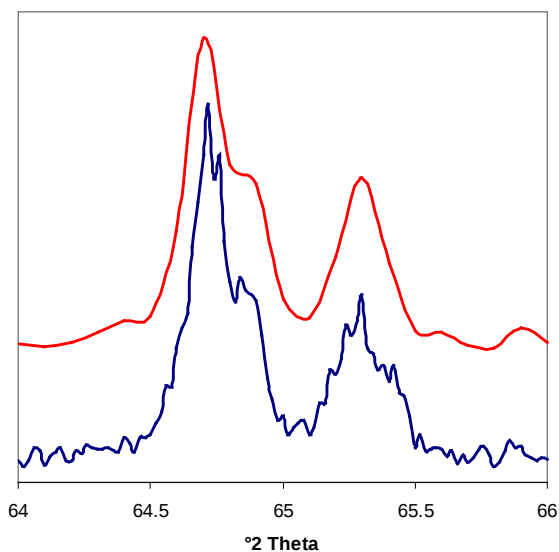
usporiadaných v danej rovnakej vzdialenosti. Lamely sú zhotovené z intenzívne absorbujúceho kovu, najčastejšie molybdénu alebo tantalu.



Obr. 11. Schéma optického systému goniometra.

Ešte predtým ako sa difraktované žiarenie dostane do detektora, je snaha ho ošetriť od šumu - pozadia, ktoré sa môže na difrakčnom zázname prejavovať a sťažiť, či znemožniť jeho interpretáciu. Tu je vhodné si povedať, čo sa na difraktograme môže prejavovať. Sú to tri hlavné fenomény: difrakcia, rozptyl a fluorescencia. Želané reflexy vznikajú z difrakcie pri potrebnej vlnovej dĺžke, zatiaľ čo neželané reflexy sa objavujú z difrakcie pri inej, často neočakávanej vlnovej dĺžke. Pozadie záznamu vzniká z koherentného a nekoherentného rozptýlenia zo vzorky, vzduchu a nosiča vzorky, predovšetkým pri nízkych stupňoch 2θ . Fluorescencia jednotlivých prvkov vo vzorke sa tiež prejaví na pozadí. Hlavným nositeľom dodatočných slabých reflexov a artefaktov v difraktograme je polychromatická podstata zdroja. Existujú tri metódy, ktoré sa používajú na poskytnutie monochromatického žiarenia (v skutočnosti ide o bichromatické žiarenie, pretože sa štandardne používa dublet $K\alpha_1/K\alpha_2$). Je to použitie β filtra, monochromátora alebo polovodičového detektora. Úlohou monokryštálového monochromátora alebo absorpčného filtra je oddelenie a odfiltrovanie $K\beta$ žiarenia tak, aby do detektora vstupovalo len $K\alpha$ žiarenie. Polovodičový detektor Si(Li) má veľmi nízku efektívnu ionizačnú energiu, čo ho predurčuje na veľmi dobré energetické rozlíšenie. Jeho rozlíšenie je také, že umožňuje rozlíšiť $K\alpha$ a $K\beta$ žiarenie, a tak ich separovať. Polovodičový detektor je zároveň schopný eliminovať efekt fluorescencie Fe, ktorý je veľmi silný pri použití Cu lampy. Ako sme už spomenuli, prášková difrakčná analýza prebieha pri otáčaní zdroja rtg. žiarenia alebo vzorky. Takže sa mení uhol dopadu rtg. lúčov na danú vzorku. Toto otáčanie sa však najčastejšie nedeje kontinuálnym pohybom, ale pohybom krokovým. Veľkosť krokov a dĺžka

pôsobenia rtg. žiarenia pri danom kroku je nastaviteľná. Veľkosť kroku otáčania goniometra sa najčastejšie pohybuje od $0,01^\circ$ do $0,20^\circ$ a čas pôsobenia žiarenia je od niekoľkých desiatín sekúnd až po niekoľko sekúnd. Dĺžka a čas posunu ovplyvňujú kvalitu záznamu (**Obr.12**). Čím je posun goniometra jemnejší a čas pôsobenia rtg. žiarenia dlhší, tým má záznam väčšie rozlíšenie. Na druhej strane však treba pamätať na celkový čas analýzy, ktorý sa pri nastavení pre vysoké rozlíšenie značne predlžuje. Nie je preto efektívne používať maximálne nastavenia pre rutinné analýzy.



Obr. 12. Vplyv veľkosti kroku otáčania goniometra na kvalitu rtg.záznamu. Červený záznam – krok $0,1^\circ$ 2θ , modrý záznam – krok $0,02^\circ$ 2θ .

3.3. Záznamové zariadenie

Difraktované rtg. žiarenie vstupuje do detektora, ktorý predstavuje zariadenie schopné zaznamenávať jeho intenzitu. Ako sme už spomenuli, v minulosti ako detektor slúžil fotografický film, v súčasnej dobe sa používajú už iba proporcionálne, Geigerove, scintilačné počítače alebo polovodičové detektory. Difraktované rtg. žiarenie je detektorom registrované v podobe pulzov. Tieto pulzy sú elektricky upravované a následne zaznamenávané. V nedávnej minulosti bol hlavným výstupom z difrakčnej rtg. práškovej analýzy záznam vo forme zápisu na kalibrovaný papier, kde sa difrakčné maximá prejavujú ako píky s rôznou výškou a tvarom. V súčasnej dobe dominuje výstup v podobe elektronických dát. V malom súbore sú zaznamenané intenzity difrakcie pri každom kroku otáčania goniometra. Takýto súbor umožňuje oveľa lepšie následné spracovanie daného difrakčného záznamu softvérom, ktorý je štandardnou výbavou rtg. difraktometra. V súčasnosti je pomerne široká komerčná ponuka takýchto programov. Žiaľ, na internete sa nám nepodarilo nájsť žiadny voľne šíriteľný program alebo demo verziu komerčného programu, ktorá by uspokojivo pracovala.

