

Ćwiczenie laboratoryjne 2

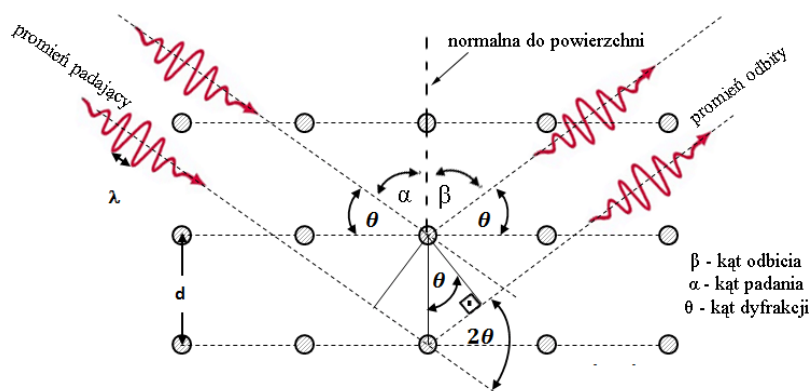
Badanie struktury ciał stałych metodą XRD

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studentów z metodami badania struktury krystalicznej ciał stałych, bazującymi na zjawisku dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (rentgenografii), ze szczególnym uwzględnieniem rentgenowskiej analizy strukturalnej, oraz zapoznanie z używaną w nich aparaturą pomiarową. W ramach ćwiczenia studenci dokonują wstępnej analizy fazowej rentgenogramów uzyskanych dla materiałów katodowych stosowanych w akumulatorach Li-ion.

2. Wstęp teoretyczny

Standardową metodą badań struktury krystalicznej materiałów jest metoda rentgenowskich badań dyfrakcyjnych (XRD) [1,2], która wykorzystuje zjawisko rozpraszania oraz dyfrakcji fal rentgenowskich na atomach płaszczyzn krystalograficznych. Dzięki temu możliwe jest ustalenie położenia atomów w sieci krystalicznej, określenia składu fazowego materiału, badania naprężeń czy określenia średniej wielkości kryształitów danej próbki. Wiązka promieniowania rentgenowskiego zostaje skierowana na kryształ i odbita od atomów. Dalej zachodzi zjawisko interferencji – odbite promienie mogą zostać wzmocnione lub osłabione w zależności od przesunięcia fazowego. Rysunek 1. jest uproszczoną prezentacją promieniowania rentgenowskiego.



Rys. 1. Schemat padania wiązki promieni rentgenowskich na płaszczyznę hkl. Źródło [3].

Podstawową zależnością używaną do precyzyjnego określania stałych sieciowych jest równanie Bragga-Wulfa:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

gdzie:

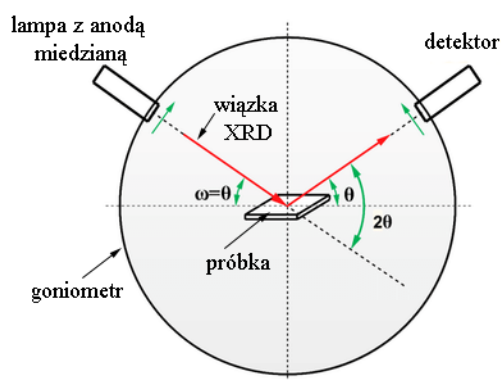
- d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa płaszczyzn hkl;
- θ – kąt ugięcia (kąt dyfrakcji);
- λ – długość fali padającego promieniowania;
- n – rząd dyfrakcji (rząd ugięcia, rząd interferencji);

Z powyższego wzoru wynika, że wzmocnienie fali może wystąpić w momencie, gdy różnica dróg pokonanych przez promienie odbite od płaszczyzn będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali, co nosi nazwę rzędu dyfrakcji (n).

Dyfraktometr kołowy w geometrii Bragg-Brentano

Wydział Energetyki i Paliw dysponuje dyfraktometrem kołowym w geometrii Bragg-Brentano firmy PANalytical Empyrean który wyposażony jest w lampę z anodą miedzianą (wiązka promieniowania: $\text{CuK}\alpha$ o długości fali 0,154059nm).

Metoda pomiarowa Bragg-Brentano wykorzystuje goniometr, po którego obwodzie poruszają się detektor oraz źródło promieniowania (lampa rentgenowska). Płaska, proszkowa próbka zostaje umieszczona pośrodku okręgu goniometru (rys. 2). Pomiar próbki polega na jednoczesnym obrocie źródła promieniowania oraz przeciwny obrót detektora o kąt θ mierzony względem układu pomiarowego. Ponadto, w tym samym czasie wokół własnej osi obracana jest sama próbka, na którą pada promieniowanie rentgenowskie i ulega dyfrakcji. Detektor wyłapuje tylko promienie, które zostały odbite od płaszczyzn równoległych do podstawy układu. Wynikiem pomiaru jest dyfraktogram, czyli wykres zależności kąta 2θ odpowiadający natężeniu promieniowania, które zostało odbite od próbki.



Rys. 2. Geometria pomiarowa Bragg-Brentano. Źródło: [4].

Metoda dopasowania Rietvelda oraz wyznaczenie średniej wielkości krystalitów metodą Scherrera

Autorem metody dopasowania umożliwiającej określenie struktury krystalicznej materiałów jest Hugo M. Rietveld [5], od którego nazwiska metodę tą nazywa się „rietveldowską analizą danych”. Bazuje ona na metodzie najmniejszych kwadratów, które pozwala na dopasowanie krzywej wielomianowej n-tego stopnia do uzyskanych danych i na tej podstawie porównuje się otrzymane dane z danymi teoretycznymi.

Na podstawie dopasowania i uzyskanych położenia kątowych możliwe jest wyznaczenie średniej wielkości krystalitów materiału według wzoru Scherrera:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{(B-b) \cos \theta} \quad (2)$$

gdzie:

- K – stała Scherrera (0,89-1);
- λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [nm];
- B – szerokość połówkowa analizowanego piksu [rad] (FWHM);
- b – poprawka aparaturowa [rad];
- θ – położenie refleksu w skali kątowej [rad] (TTH/2).

Wykonanie ćwiczenia:

1. Założyć próbkę proszkową na holder i umieścić ją na stojaku. Stojak postawić wewnątrz dyfraktometru na wyznaczonych podstawach.
2. Zamknąć drzwi urządzenia.
3. Nadpisać i uruchomić program pomiarowy wskazany przez prowadzącego.

Przygotowanie sprawozdania:

W sprawozdaniu powinny znaleźć się:

- a) Wykres zależności intensywności od kąta 2θ z naniesionymi pozycjami refleksów oraz dopasowaniem rietveldowskim
- b) Obliczona średnia wielkość krystalitów próbki proszkowej:
 - przyjmując stałą Scherrera $K = 0,9$
 - przyjmując poprawkę aparaturową dla dyfraktometru PANalytical Empyrean $b = 0,05$
 - zastosować długość fali odpowiednią dla dyfraktometru PANalytical Empyrean (informacja w tekście)
 - zauważyć, że w pliku z danymi aparaturowymi wielkości θ oraz B mają jednostkę [°]

Literatura

- [1] Józef Chojnacki, *Krystalografia Chemiczna i Fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1961
- [2] W. Jaśkiewicz, *Wstęp do ćwiczeń laboratoryjnych z materiałoznawstwa. Rentgenowskie badania dyfrakcyjne. Zeszyt 2.*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin, 1983
- [3] M. Kot, *In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂-based RRAM*, rozprawa doktorska, 2014
- [4] M. Raza, *Oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ); synthesis and properties*, rozprawa doktorska, 2017
- [5] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151–152