

ĆWICZENIE

Wyznaczanie wielkości kryształitów nano-proszków ceramicznych

I. CEL ĆWICZENIA

Zapoznanie się z metodami pomiaru wielkości kryształitów. Wyznaczenie wielkości kryształitów metodą Scherrera i porównanie otrzymanych danych z wynikami obliczeń uzyskanymi na podstawie obserwacji mikroskopowych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym.

Uwaga! Każdy student powinien przynieść na zajęcia linijkę i kalkulator.

Student powinien zapoznać się z podstawami dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

II. PODSTAWY TEORETYCZNE

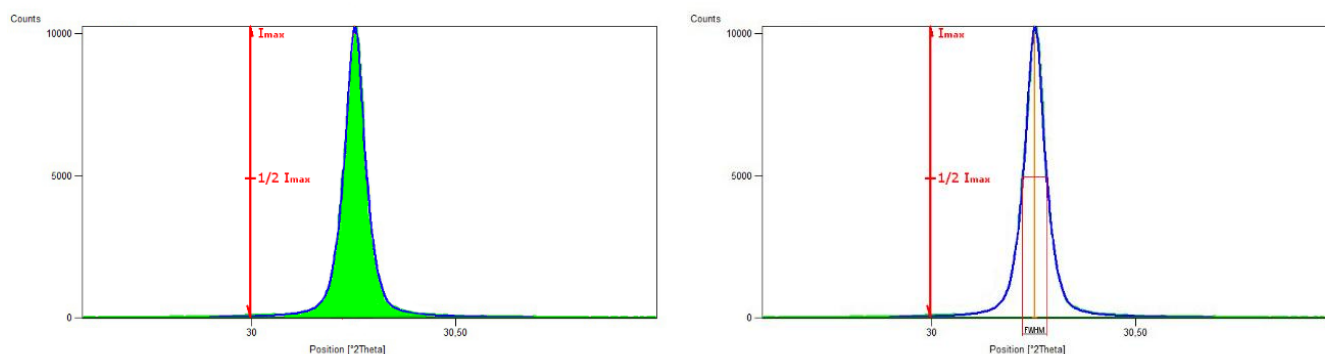
Kryształit jest to obszar koherentnie rozpraszający promieniowanie rentgenowskie. W przeciwieństwie do kryształu, kryształit otoczony jest przypadkowymi powierzchniami i powstaje podczas otrzymywania kryształów w warunkach braku samoistnego wzrostu ścian. Wielkość kryształitu czasami błędnie utożsamiana jest z wielkością ziarna, szczególnie gdy dane z dyfraktogramu porównywane są do np. zdjęć mikroskopowych. Ziarna mogą i najczęściej są zbudowane z domen krystalicznych i dlatego wielkość kryształitów jest mniejsza niż wielkość ziaren.

Jedną z metod pozwalającą wyznaczyć wielkość kryształitów nanoproszków jest dyfrakcja rentgenowska XRD (*ang.* X-Ray Diffraction). W tym przypadku pośrednio wyznacza się średnią wielkość kryształitów, które najogólniej można podzielić ze względu na wpływ wielkości kryształitu na obraz dyfrakcyjny:

- kryształity większe niż 10 μm - refleksy dyfrakcyjne składają się z pojedynczych plamek
- kryształity o wymiarach pomiędzy 0,1-10 μm - refleksy dyfrakcyjne mają charakter ciągły

- krystality mniejsze niż 0,1 μm - refleksy dyfrakcyjne mają charakter ciągły, ulegają natomiast poszerzeniu tym większemu im mniejsza wielkość krystalitu.

Do pomiaru krystalitów o wielkości poniżej 100 nm najczęściej stosuje się metody oparte na analizie profilu linii dyfrakcyjnej, opierając się na pomiarze szerokości refleksu. Szerokość refleksu może być wyznaczona jako szerokość całkowita (*ang.* integralbreadth), którą wyznacza się ze stosunku pola powierzchni refleksu do jego natężenia (maksymalnej wysokości) lub jako szerokość połówkową FWHM (*ang.* fullwidthat half maximum) wyznaczaną z szerokości refleksu w połowie jego wysokości. Szerokość refleksu zależy od szeregu czynników fizycznych, tj. wielkości krystalitów, zniekształceń sieciowych i czynników aparaturowych, tj. średnica i szerokość szczeliny, kształt ogniska lampy rentgenowskiej, absorpcja promieniowania.



Rys. 1. Całkowita szerokość refleksu i szerokość połówkowa

W celu określenia wielkości krystalitów, koniecznym jest uzyskanie czystego profilu, tzn. bez poszerzenia aparaturowego. Uzyskuje się to poprzez zastosowanie wzorca, niewykazującego poszerzenia fizycznego refleksów (standard krzemowy lub próbka o takim samym składzie fazowym jak badana, będąca w stanie równowagowym).

Metoda Scherrera wykorzystuje zależność między wielkością krystalitów a poszerzeniem profilu linii dyfrakcyjnych, im mniejsze rozmiary ziaren tym większe poszerzenie refleksów. Wielkość krystalitów wyznaczana jest ze wzoru:

$$B_k = \frac{K\lambda}{D_{hkl} \cos \theta}$$

gdzie: B_k - szerokość refleksu zależna od wielkości krystalitów, [rad]

K - stała związana z kształtem, [-]

λ - długość fali promieniowania, [Å]

D - wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do (hkl), [Å]

θ - kąt Bragga, [°]

Stała K w równaniu zależy od wielu czynników i zazwyczaj przyjmuje wartości pomiędzy 0,89 a 1. Równanie Scherrera nie uwzględnia poszerzenia profilu pochodzącego od odkształceń sieciowych. Zniekształcenia sieci krystalicznej można wyznaczyć w oparciu o wzór Taylora:

$$B_z = 4e \tan \theta$$

gdzie: e - odkształcenia sieciowe,
 θ - kąt Bragga, [°]

Całkowite poszerzenie refleksu jest sumą tych dwóch poszerzeń:

$$B = B_k + B_z$$

Metoda Scherrera sprawdza się dobrze w materiale monodispersyjnym. Jednakże w przypadku materiałów rzeczywistych najczęściej mamy do czynienia z proszkami o różnym uziarnieniu i różnych kształtach kryształitów, przez co wyznaczone wielkości kryształitów stanowią tylko pewną średnią. Niemniej jednak, dzięki prostocie obliczeń metoda Sherrera staje się podstawową metodą wyznaczania wielkości kryształitów nanoproszków.

Inną metodą pozwalającą na wyznaczenie wielkości kryształitów, będącą rozwinięciem metody Scherrera, jest metoda Williamsona-Halla, w której wyznaczenie wielkości kryształitów opiera się na wykreśleniu zależności $(B - b) \cos \theta$ (gdzie b to poszerzenie aparaturowe) od B_z , dla kilku refleksów pochodzących od tej samej fazy krystalicznej. Nachylenie wykreślonej prostej aproksymacyjnej, przedstawia wielkość odkształceń sieciowych, natomiast punkt przecięcia funkcji z osią y ($B_z = 0$) daje wartość $m = \lambda/D$.

Bezpośrednimi metodami wyznaczana wielkości kryształitów są badania mikroskopowe, tj. transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM (*ang.* transmission electron microscopy) i wysokorozdzielcza mikroskopia transmisyjna HRTEM (*ang.* high-resolution transmission electron microscopy). Obrazy uzyskiwane za pomocą TEM umożliwiają określenie morfologii (kształtu i rozmiaru) cząstek, a HRTEM umożliwia rozpoznanie struktury.

Do określania średniej wielkości kryształitów na podstawie zdjęć mikroskopowych, w zależności od metody pomiaru, z którą porównujemy wyniki, stosuje się różne wzory:

a) średnia obliczona na podstawie liczby cząstek:

$$d_1 = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

b) średnia obliczona na podstawie powierzchni właściwej:

$$d_2 = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i}$$

c) średnia obliczona na podstawie objętości:

$$d_3 = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

d) średnia obliczona na podstawie masy:

$$d_4 = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

gdzie: d- średni rozmiar krystalitów
n- liczba cząstek o rozmiarze d_i

W przypadku proszków o bardzo szerokim rozkładzie wielkości krystalitów występuje zależność $d_1 < d_2 < d_3 < d_4$, natomiast dla proszków monodispersyjnych: $d_1 \approx d_2 \approx d_3 \approx d_4$. Do porównywania średnich rozmiarów krystalitów obliczonych na podstawie poszerzenia linii dyfrakcyjnych metodą Scherrera stosuje się średnią obliczoną na podstawie masy (d_4). Jednakże dane uzyskane z XRD i TEM nie muszą być identyczne. Na przykład jeżeli cząstki składają się z kilku krystalitów, które nie są widoczne na obrazie mikroskopowym, wtedy wielkość krystalitów wyznaczona metodą XRD będzie mniejsza.

III. PRZEBIEG ĆWICZENIA

1. *Określenie wielkości krystalitów na podstawie rentgenogramu*

Na podstawie otrzymanych rentgenogramów, określić wielkość krystalitów wybranego nanoproszku, a następnie obliczyć średnią wielkość krystalitu dla wszystkich refleksów. Wyniki zestawień w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki oznaczania wielkości krystalitów na podstawie rentgenogramu

Lp.	Położenie 2θ	(hkl)	Intensywność		FWHM	cos θ	D_{hkl}
			I_{max}	$\frac{1}{2} I_{max}$			
1							
2							
...							

$$\overline{D}_{hkl} = \dots$$

2. Określenie wielkości kryształitów na podstawie zdjęć mikroskopowych

Na podstawie zdjęć z transmisyjnego mikroskopu elektronowego zmierzyć wielkość 10 ziaren i podać ich wielkość w nanometrach. Wyniki zebrać w tabeli 2. Obliczyć średnią wielkość ziaren d_1 , d_2 , d_3 oraz d_4 .

Tabela 2. Wyniki oznaczania wielkości kryształitów na podstawie zdjęcia mikroskopowego

Lp.	d_i zmierzone [mm]	d_i rzeczywiste [nm]	n_i
1			
2			
...			

$$d_1 = \dots$$

$$d_2 = \dots$$

$$d_3 = \dots$$

$$d_4 = \dots$$

3. Zestawienie wyników

Na podstawie uzyskanych wyników skomentować metodykę wyznaczania wielkości kryształitów, w oparciu o pomiar poszerzenia linii dyfrakcyjnej i obserwacje zdjęć mikroskopowych oraz uzasadnić występowanie ew. różnic w wielkości kryształitów określanych dwoma metodami.