

Metody badań strukturalnych – XRD

Laboratorium 1

Zasady BHP.

Przypomnienie i usystematyzowanie wiadomości dotyczących budowy i zasady działania aparatury do badań XRD. Aparatura do badań XRD w pracowni wydziałowej. Teoria dyfrakcji rentgenowskiej, zastosowanie wzoru Braggów – Wulfa oraz wzoru na odległości międzypłaszczyznowe w układach prostokątnych. Zastosowanie metody XRD. Wykonanie rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej na podstawie dostarczonych danych - pokaz.

Laboratorium 2

Przygotowanie próbek do rentgenowskiej analizy fazowej.

Wykonać naważkę próbki i naważkę wzorca (Al_2O_3) z dokładnością do 0,001g, dobierając do próbki masę wzorca z podanego przedziału. Starannie homogenizować próbkę nie krócej niż 3 min. Przeliczyć % zawartość wzorca (masa wzorca/masa całości * 100%). Przygotowane próbki podpisać podwójnymi inicjałami i nadanym numerem (np.: JKBN3 – Jan Kowalski i Beata Nowak; próbka nr 3).

Wyniki (naważki + obliczenia) zamieścić w sprawozdaniu.

Ćwiczenia w programie X'Pert High Score.

W programie X'Pert High Score Plus należy otworzyć wskazany plik pomiarowy i zaznaczyć występujące refleksy (treatment - search peaks). Wykonać ręcznie weryfikację zaznaczonych pików (insert peaks lub delete z listy pików). Dopasować profile refleksów (treatment - fit profile) i w programie excel zapisać listę pików z intensywnościami (uwzględnić intensywności bezwzględne, względne, integralne oraz szerokość połówkową pików - FWHM). Po zaznaczeniu dostępnych informacji o składzie pierwiastkowym próbki (analysis – search match - restrictions) wykonać analizę fazową jakościową. Na podstawie kart znalezionych faz krystalicznych (załączyć tylko potrzebne informacje) uzupełnić wskaźniki hkl na zapisanej liście pików. Wszystkie wyniki zapisywać na pen drive. Analizę fazową jakościową należy prowadzić w ramach wolnego czasu po (lub przed) przygotowaniem próbek i kontynuować na laboratorium 3. Wyniki należy załączyć do sprawozdania po laboratorium 3.

Laboratorium 3

Wykorzystanie dostępnego oprogramowania w rentgenowskiej analizie fazowej jakościowej i ilościowej – kontynuacja analizy fazowej jakościowej z laboratorium 2.

Do sprawozdania dołączyć: *zadany rentgenogram z zaznaczonymi pikami, a następnie rentgenogram z profilem pików (rysunki powiększone tak, aby były czytelne), uzupełnioną listę pików oraz analizę fazową jakościową w opcji separate patterns i patterns view, jak również wnioski z analizy fazowej jakościowej.*

Zamieszczając wykresy, tabele itp. należy pamiętać o ich opisie i uwzględnić jednostki wszystkich uwzględnianych wartości mianowanych (w razie trudności ze znalezieniem odpowiedniej jednostki można ją dopisać odrębnie).

Laboratorium 4

W grupach dwuosobowych opracować rentgenogram przygotowanej na ćwiczeniach 2 próbki i wykonać analizę fazową jakościową.

Do sprawozdania dołączyć: *rentgenogram z zaznaczonymi pikami, a następnie rentgenogram z profilem pików, uzupełnioną listę pików (numer piku, kąt ugięcia, odległość d eksperymentalna, odległość d z kart identyfikacyjnych, różnica pomiędzy dwoma ostatnimi wartościami Δd , intensywność bezwzględna, intensywność względna z danych pomiarowych, intensywność względna z kart identyfikacyjnych, różnica pomiędzy dwoma ostatnimi wartościami $\Delta I_{wzgl.}$, pole pod pikiem, przypisanie pasma, hkl) i analizę fazową jakościową w opcji separate patterns i patterns view, karty znalezionych faz (z pominięciem nieistotnych na potrzeby ćwiczenia informacji) oraz wnioski z analizy fazowej jakościowej (uwzględniając stopień dopasowania wybranych faz, w oparciu o Δd i $\Delta I_{wzgl.}$ dla każdej z faz osobno).*

Laboratorium 5

Analiza ilościowa opiera się na zależności pomiędzy intensywnością refleksów pochodzących od danej fazy a zawartością tej fazy:

$$I_i = (K_i x_i) / (\rho_i \mu^*)$$

I_i - intensywność integralna wybranego refleksu i-tej fazy

K_i - stała eksperymentalna (zależna od składu chemicznego i struktury fazy oraz warunków pomiaru)

x_i - ułamek wagowy fazy w mieszaninie

ρ_i - gęstość fazy

μ^* - masowy współczynnik absorpcji prom. X ($\mu^* = m/r$)

W metodzie wzorca wewnętrznego:

$$I_i = (K_i x_i) / (\rho_i \mu^*)$$

$$I_w = (K_w x_w) / (\rho_w \mu^*)$$

$$\text{Stąd } I_i/I_w = C \cdot x_i/x_w$$

gdzie C – stała uwzględniająca wielkości K, ρ , μ

Na podstawie dostarczonych danych (z przeprowadzonej wcześniej serii pomiarów o znanych zawartościach poszczególnych faz) sporządzić krzywe wzorcowe (np.: przy pomocy programu excel) i dla poszczególnych faz wyznaczyć stałe C (optymalnie w dwóch wersjach; bezpośrednio z danych pomiarowych oraz po korekcie, uwzględniającej, że prosta przechodzi przez początek układu współrzędnych).

W oparciu o krzywe wzorcowe i wyniki pomiarów swojej próbki z wzorcem (znając wyznaczoną uprzednio zawartość wzorca w próbce) wyznaczyć zawartość procentową poszczególnych faz w próbce z wzorcem i w **próbce wyjściowej** (w obliczeniach uwzględnić piki o maksymalnej intensywności dla faz oznaczanych oraz pik dla wartości $d=2,55\text{\AA}$ (refleks 104) dla wzorca, dokonując ewentualnej korekty fitowania profilu i zamieszczając powiększone fragmenty rentgenogramu z fitowaniem oraz odpowiedni fragment listy pików). *Krzywe wzorcowe, obliczenia, wyniki i wnioski (zwrócić uwagę, czy suma oznaczonych faz jest bliska 100%, skomentować ewentualne rozbieżności) należy załączyć do sprawozdania.*

Laboratorium 6

Obliczenie parametrów komórki elementarnej i wielkości krystalitów.

Parametry komórki elementarnej liczymy w oparciu o wzór:

$$h/a \begin{vmatrix} h/a & \cos\gamma & \cos\beta \\ k/b & 1 & \cos\alpha \\ l/c & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix} + k/b \begin{vmatrix} 1 & h/a & \cos\beta \\ \cos\gamma & k/b & \cos\alpha \\ \cos\beta & l/c & 1 \end{vmatrix} + l/c \begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & h/a \\ \cos\gamma & 1 & k/b \\ \cos\beta & \cos\alpha & l/c \end{vmatrix}$$

$$1/d_{hkl}^2 =$$

$$\begin{vmatrix} 1 & \cos\gamma & \cos\beta \\ \cos\gamma & 1 & \cos\alpha \\ \cos\beta & \cos\alpha & 1 \end{vmatrix}$$

W przypadku kątów prostych wzór ulega znacznemu uproszczeniu.

Dla wybranej fazy zawartej w próbce wyjściowej (wybrać prostszy wariant) policzyć, uwzględniając wszystkie zmierzone refleksy, parametry komórki elementarnej i porównać je z parametrami z karty wzorcowej.

Wyznaczanie wielkości krystalitów na podstawie wzoru Scherrera:

$$\beta_k = \frac{K \lambda}{D_{hkl} \cos\theta_{hkl}}$$

β_k – szerokość refleksu [rad],

K – stała Scherrera, (bliska jedności),

D_{hkl} – średni wymiar krystalitu w kierunku prostopadłym do płaszczyzn ugięcia (hkl) [\AA],

θ_{hkl} – kąt odbłyску dla refleksu hkl .

Wyznaczona uśredniona wielkość krystalitu D_{hkl} dotyczy jego wymiaru w kierunku prostopadłym do płaszczyzny, na której nastąpiło ugięcie i w efekcie otrzymaliśmy dla niej refleks. Jeżeli wyznaczymy średnie wymiary krystalitów dla kilku refleksów, możemy z tych danych wyciągnąć wnioski co do kształtu krystalitów. Na profil refleksu, oprócz wielkości krystalitów, wpływają także zniekształcenia sieciowe drugiego rodzaju oraz czynniki aparaturowe. Stąd też, aby można było wykorzystać do obliczeń wzór pozwalający wyliczyć wielkość krystalitów, należy wydzielić z szerokości połówkowej refleksu część odpowiedzialną za zniekształcenia sieciowe oraz czynniki aparaturowe np. metodą Halla, który założył, że na całkowitą szerokość refleksu β_{obs} wpływa przede wszystkim wielkość krystalitów i zniekształcenia sieciowe: $\beta_{obs} = \beta_k + \beta_{poprawka}$

Dla faz zidentyfikowanych w próbce obliczyć (przy pomocy np. programu Excel oraz stosując załączony w programie X'Pert High Score Scherrer Calculator) wielkości krystalitów. Porównać otrzymane wielkości.