

# **Metoda DSH.**

## **Dyfraktometria rentgenowska**

**1. Teoria Braggów-Wulfa**

**2. Dyfraktometr rentgenowski:**

- budowa**

- działanie**

- zastosowanie**

# Promieniowanie elektromagnetyczne

<b>radiowe</b>	<b>mikrofale</b>	<b>IR</b>	<b>UV/VIS</b>	<b>X</b>	<b><math>\gamma</math></b>
<b>do 30cm</b>	<b>300 – 1 mm</b>	<b>1000 – 0.77<math>\mu</math>m</b>	<b>770 – 10nm</b>	<b>10 – 0.005nm</b>	<b>&gt; 0.5nm</b>

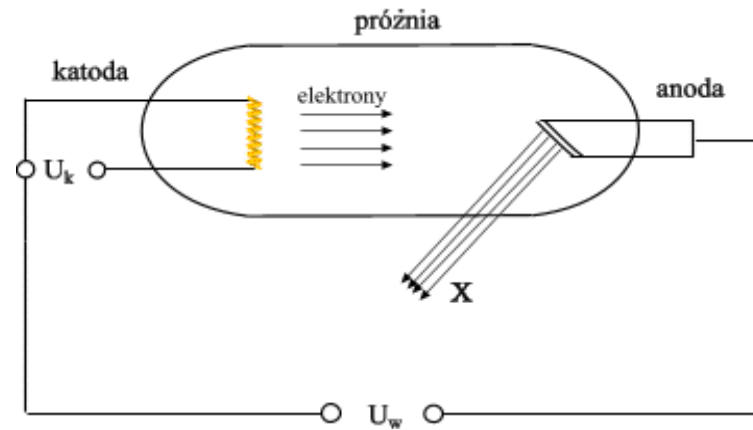
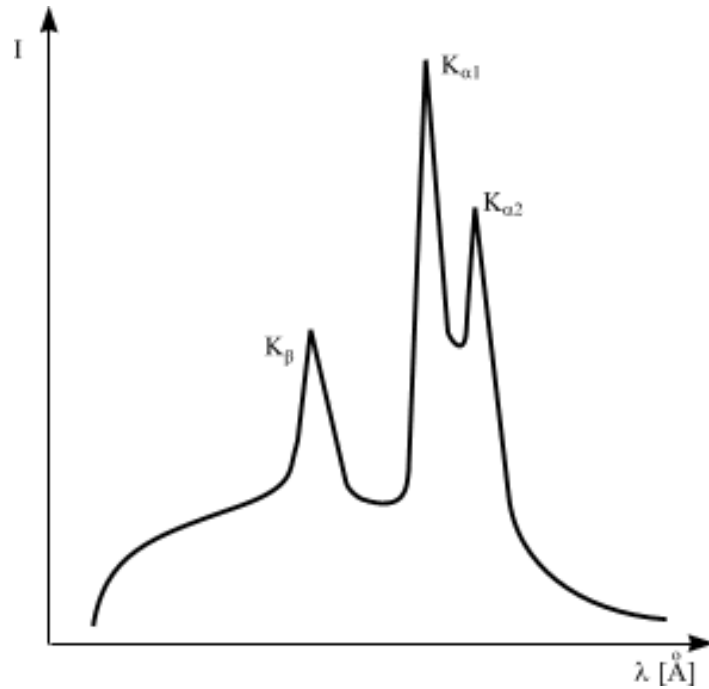
## Promieniowanie rentgenowskie

**od 0.05 do 100 Å (0.005 do 10 nm)**

**w metodzie XRD**

**0.2 do 2.5 Å (0.02 do 0.25 nm)**

# Widmo promieniowania rentgenowskiego

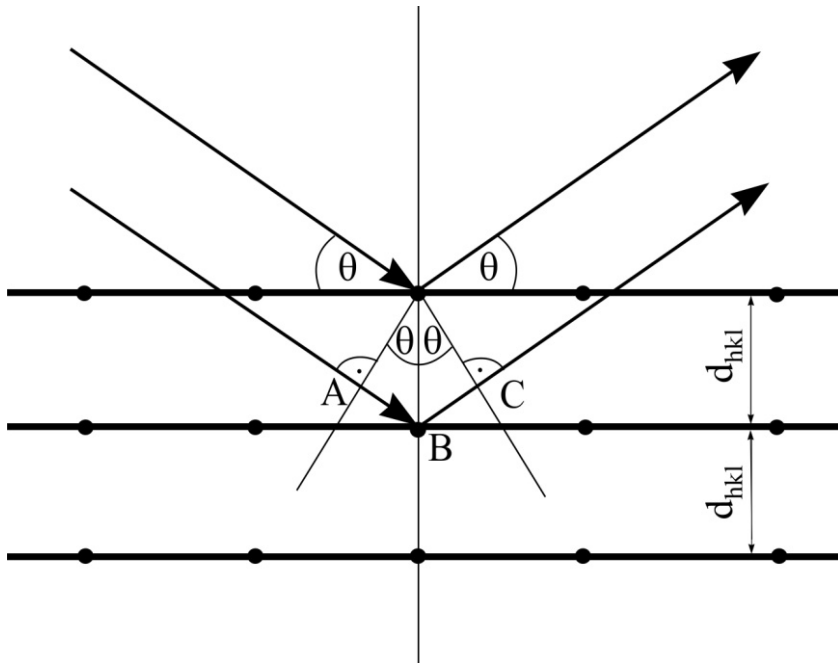


promieniowanie rentgenowskie: **0.05 - 100 Å**

metody rentgenograficzne: **0.2 - 2.5 Å**

Anoda	$K_{\beta}$ [Å]	$K_{\alpha 1}$ [Å]	$K_{\alpha 2}$ [Å]	Filtr	$K_{\alpha}$ śr. [Å]
Mo	0,63225	0,70926	0,71354	Cu	0.71069
Cu	1,39217	1,54051	1,54433	Ni	1.54178
Co	1,62075	1,78892	1,79278	Fe	1.79021
Fe	1,75653	1,93597	1,93991	Cr	1.93597

# Teoria Braggów - Wulfa



$$\Delta S = AB + BC = n\lambda$$

$$AB = d_{hkl} \sin\theta$$

$$BC = d_{hkl} \sin\theta$$

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

$d_{hkl}$  – odległość międzypłaszczyznowa ( $hkl$ ); [ $\text{\AA}$ ]

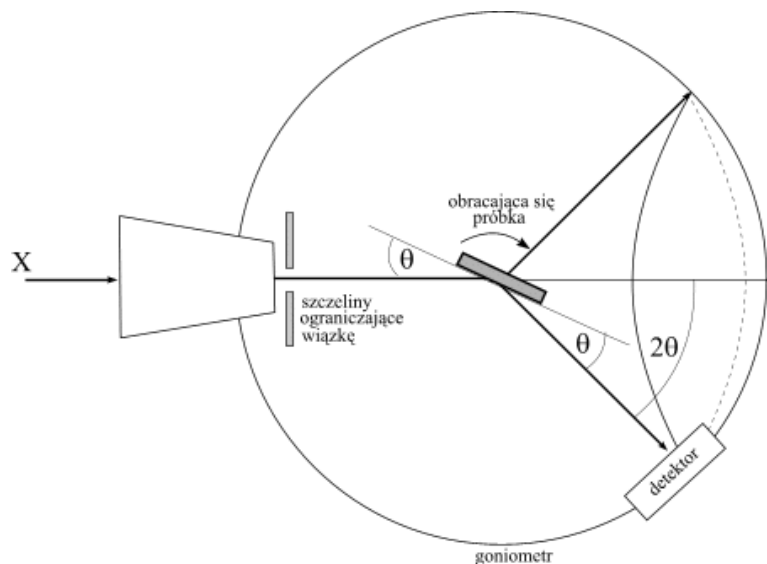
$\theta$  - kąt odbłyску; [ $^\circ$ ]

$n$  – liczba całkowita (rzęd refleksu);

$\lambda$  - długość fali; [ $\text{\AA}$ ]

$\Delta S$  – różnica dróg optycznych

# Dyfraktometria rentgenowska materiałów polikrystalicznych



## próbka:

- materiał proszkowy polikrystaliczny o optymalnym uziarnieniu  $0,1 - 10 \mu\text{m}$  ( $0,0001 - 0,001 \text{ mm}$ ),
- materiał lity (uwaga na efekt tekstury)

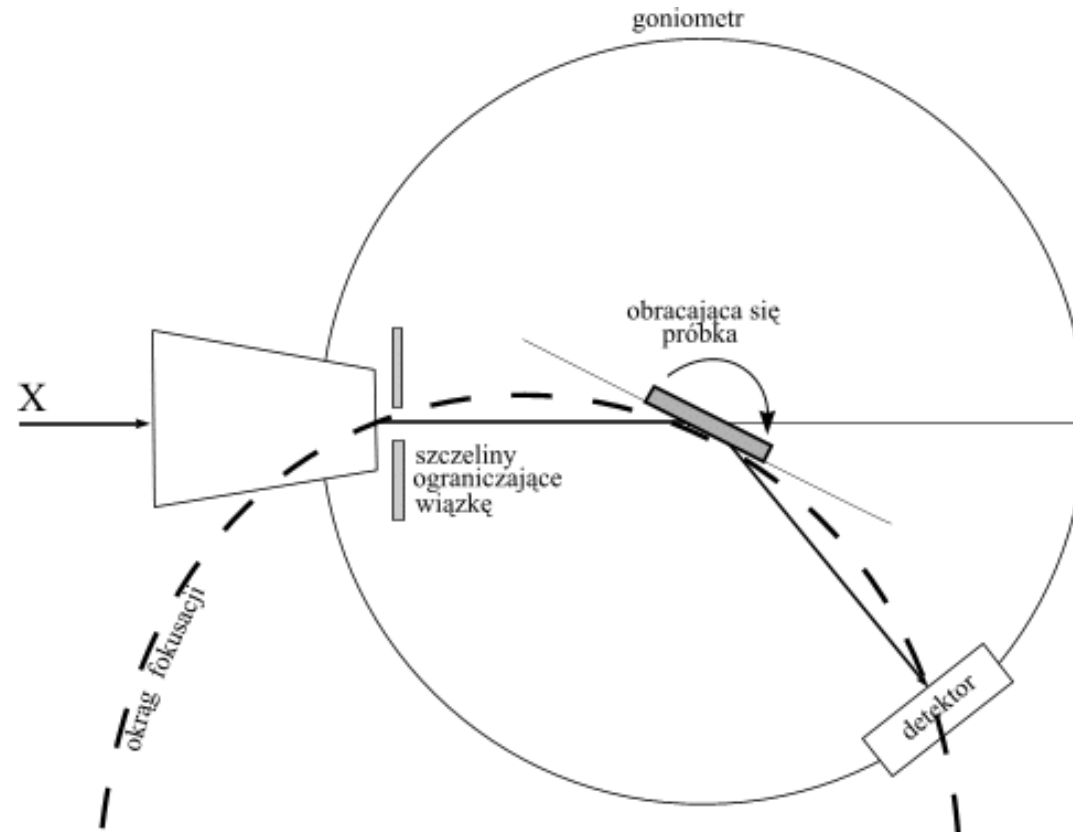
## promieniowanie:

- monochromatyczne  $K\alpha$  lub  $K\alpha^1$ ,

## układ pomiarowy:

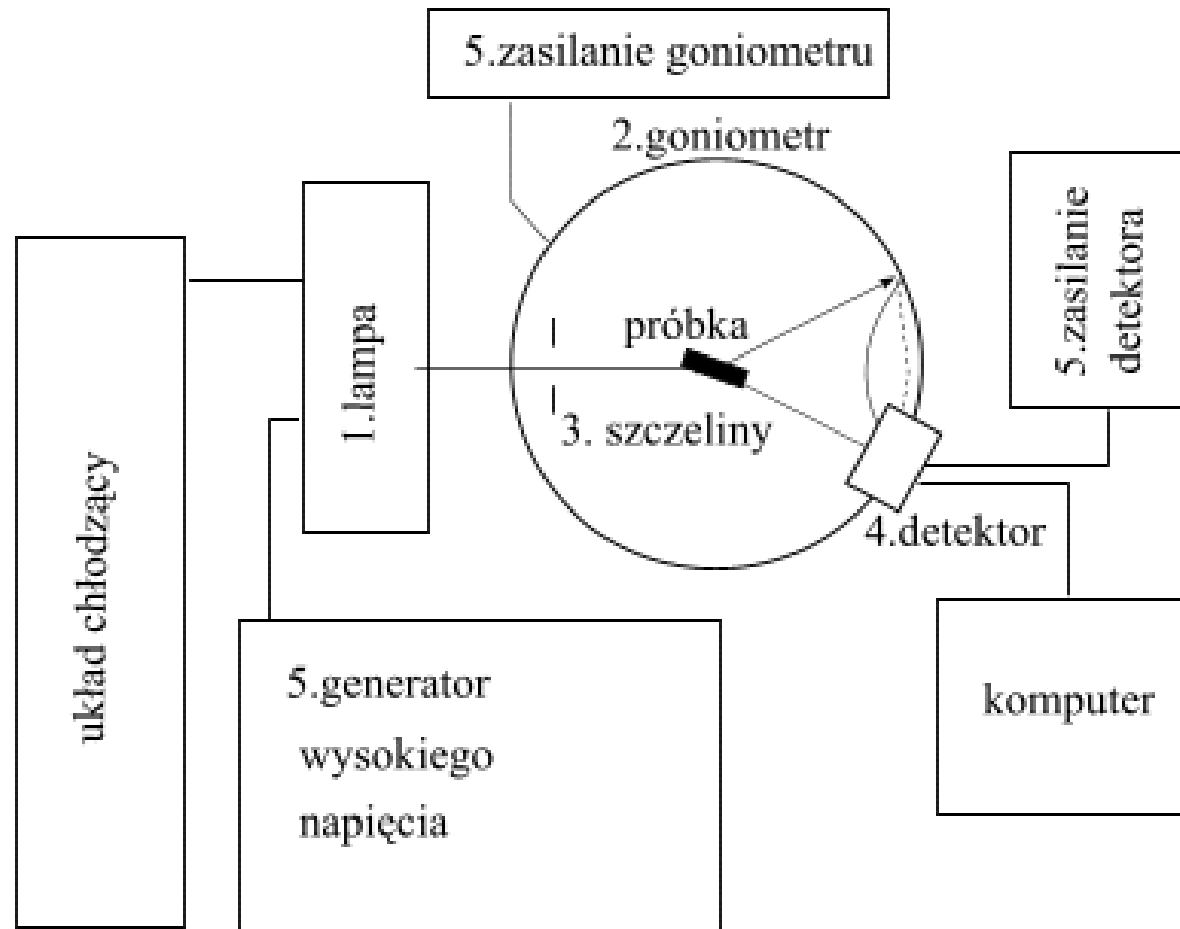
- goniometr dwukołowy
- geometria Bragg-Brentano (najczęściej)

# Ogniskowanie metodą Bragg-Brentano



Trzy elementy: **źródło**, **próbka** oraz **detektor** muszą w trakcie pomiaru leżeć na jednym okręgu fokusacji (ogniskowania), o zmiennym promieniu  $r$ .

# Dyfraktometr rentgenowski – układ pomiarowy



Schemat aparatury pomiarowej

# Obszary zastosowań XRD

## Krystalografia rentgenowska

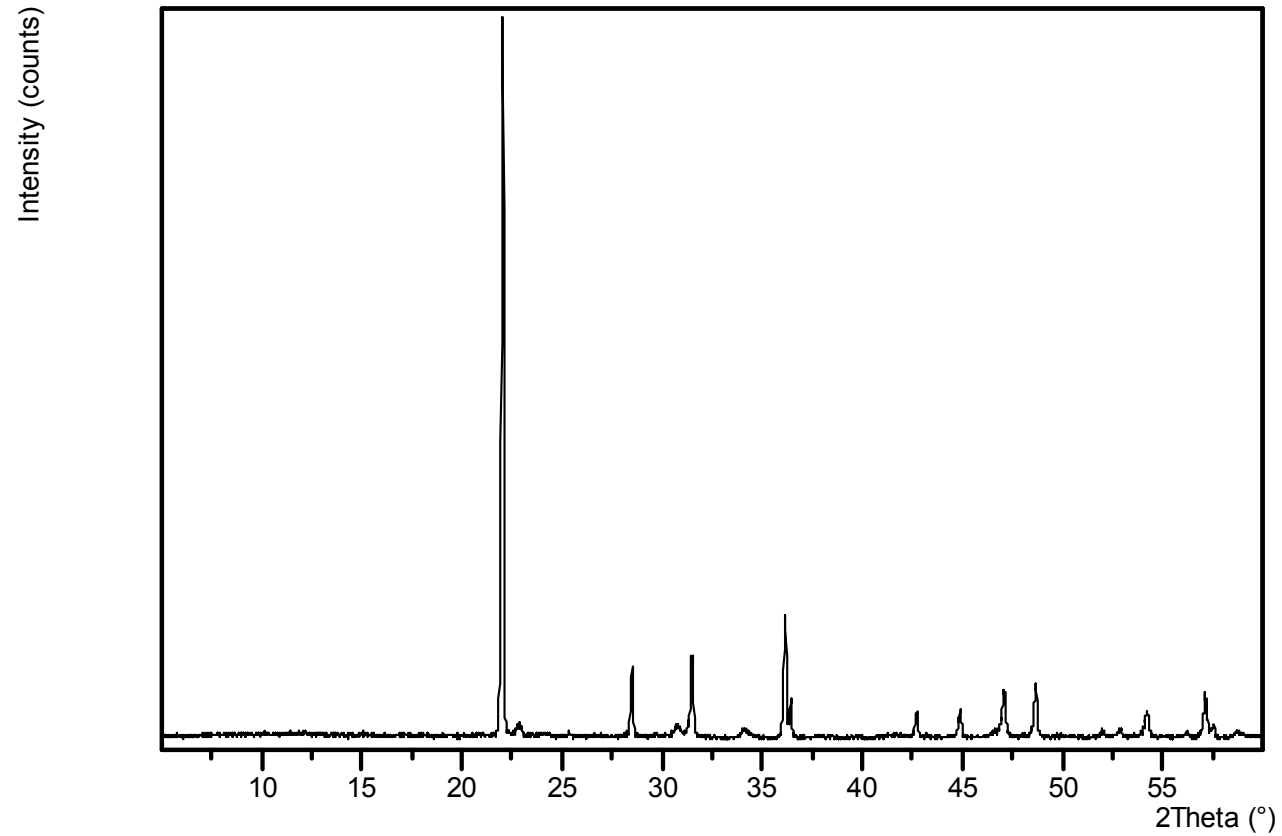
- układ krystalograficzny i klasa dyfrakcyjna,
- parametry komórki elementarnej,
- typ sieci Bravais'a i grupa symetrii przestrzennej,
- pozycje atomów w komórce elementarnej.

## Rentgenowska analiza fazowa

- identyfikacja faz krystalicznych,
- skład fazowy próbek krystalicznych (jakościowy i ilościowy),
- rozróżnienie faz stałych amorficznych od krystalicznych



# Rentgenowska analiza fazowa



# Opis dyfraktogramu

No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	h	k	l	Area [cts*°2Th.]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Matched by	Rel. Int. [%]
	116.3505	0.1536				18.62	5.41697	90.90	00-040-0376	7.28
	219.3751	0.1536				12.77	4.57761	62.37	00-011-0406	5.00
	319.7959	0.0768				12.03	4.48124	117.51	00-040-0073	9.42
	422.8608	0.0960				34.58	3.88691	270.14	00-011-0406	21.65
	523.7880	0.0768				51.48	3.73747	502.78	00-040-0376	40.29
	624.3476	0.1728				68.97	3.65282	299.35	00-040-0376	23.99
	724.8300	0.1536				175.07	3.58293	854.82	00-040-0376	68.50
	825.7795	0.1728				287.53	3.45308	1247.98	00-040-0073; 00-011-0406	100.00
	928.3837	0.1536				11.74	3.14190	57.34	00-011-0406; 00-001-0438	4.59
	1030.6270	0.1152				11.01	2.91669	71.65	00-040-0376	5.74
	1133.8843	0.4608				14.08	2.64339	22.91	00-011-0406	1.84
	1234.6529	0.2304				9.04	2.58649	29.43	00-040-0073	2.36
	1336.3157	0.4608				11.55	2.47179	18.79	00-001-0438	1.51
	1437.6160	0.1728				40.00	2.38928	173.63	00-040-0376	13.91
	1538.1574	0.2304				30.53	2.35662	99.38	00-040-0376	7.96
	1639.2492	0.1920				15.88	2.29354	62.03	00-040-0376; 00-011-0406	4.97
	1740.1972	0.3072				10.58	2.24161	25.84	00-040-0073; 00-011-0406	2.07
	1843.9671	0.1536				10.76	2.05775	52.52	00-040-0376; 00-040-0073	4.21

# Analiza fazowa jakościowa

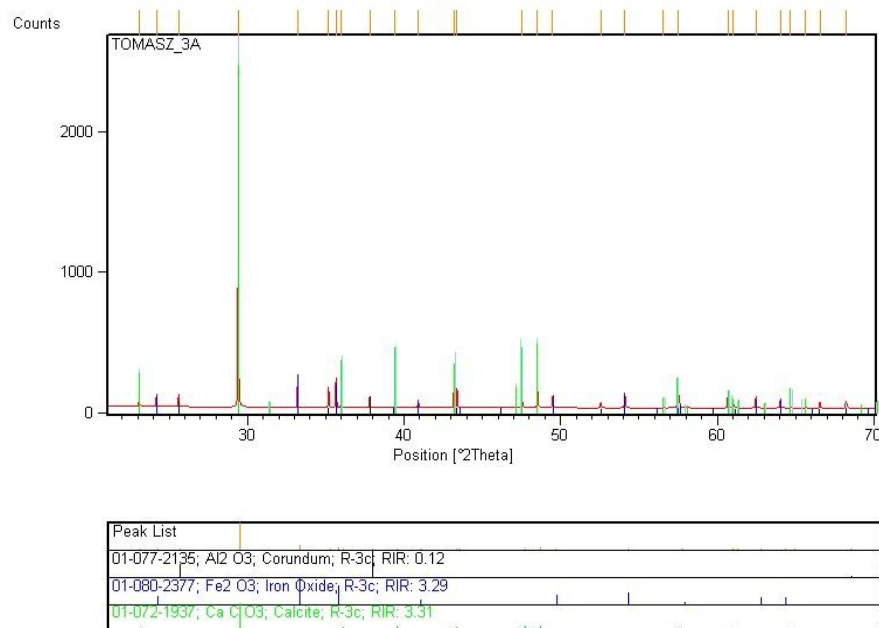
$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

$$I_{wzg} = \frac{I_n}{I_{max}} \cdot 100$$

## Karta identyfikacyjna (JCPDS ICDD)

14-0696	Wavelength = 1.5405				
<b>BPO<sub>4</sub></b> Boron Phosphate	d (Å)	Int	h	k	l
	3.632	100	1	0	1
<b>Rad.: CuKα1</b> λ: 1.5405    Filter    d-sp: Guinier 114.6	3.322	4	0	0	2
Cut off:            Int.: Film            I/Icor.: 3.80	3.067	4	1	1	0
Ref: De Wolff. Technisch Physische Dienst. Delft	2.254	30	1	1	2
The Netherlands. ICDD Grant-In-Aid	1.973	2	1	0	3
<b>Sys.: Tetragonal</b> S.G. I $\bar{4}$ (82)	1.862	8	2	1	1
a: 4.338    b:            c: 6.645    A:    C: 1.5318	1.816	4	2	0	2
α:            β:            γ            Z: 2    mp:	1.661	1	0	0	4
Ref: Ibid	1.534	2	2	2	0
	1.460	8	2	1	3
	1.413	1	3	0	1
<b>Dx: 2.809</b> Dm:            SS/FOM:F <sub>18</sub> =89(.0102 . 20)	1.393	1	2	2	2
	<del>1.372</del>	<del>2</del>	<del>3</del>	<del>1</del>	<del>0</del>
	1.319	4	3	0	4
<b>PSC: tl12. To replace 1-519. Deleted by 34-0132.    Mwt: 105.78</b>	1.271	1	1	0	5
<b>Volume [CD]: 125.05</b>	1.268	2	3	1	2
	1.211	2	3	0	3
	1.184	2	3	2	1

# Analiza fazowa jakościowa



- opisanie położenia refleksów w funkcji  $2\theta$
- wyznaczenie intensywności refleksów (intensywność bezwzględna-zmierzona lub względna-przeliczona)
- porównanie zmierzonego dyfraktogramu z dyfraktogramami wzorcowymi, podanymi w postaci kart identyfikacyjnych

# Analiza fazowa ilościowa

$$J_{hkl} = C \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LP \cdot p \cdot A \cdot V_n$$

gdzie:

$|F_{hkl}|^2$  – czynnik struktury;

LP – czynnik Lorentza i polaryzacji (czynnik kątowy);

p – czynnik krotności płaszczyzn;

A – absorbcja;

C – wielkość stała dla danego pomiaru

$V_n$  – udział objętościowy n-tej fazy.

- metoda bezpośredniego porównania natężeń refleksów:
  - gdy w mieszaninie występują dwie fazy o takim samym  $\mu^*$ ;
- metoda wzorca wewnętrznego:
  - gdy  $\mu^*$  czystej fazy i mieszaniny różnią się od siebie
- metoda Rietvelda (udokładnianie struktury)

$\mu^*$  - masowy współczynnik absorbcji

# Obliczanie wielkości kryształitów

Ze względu na wpływ wielkości kryształitów na wygląd dyfraktogramu, można ich rozmiary uporządkować w trzy zbiory:

- kryształy większe niż  $10\mu\text{m}$ ;
- kryształy, o wymiarach w granicach od  $0,1\mu\text{m}$  do  $10\mu\text{m}$ ;
- kryształy mniejsze od  $0.1\mu\text{m}$ .

$$\beta_k = \frac{K \lambda}{D_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad \text{wzór Scherrera}$$

$\beta_k$  – szerokość refleksu,

$K$  – stała Scherrera, (bliska jedności),

$D_{hkl}$  – średni wymiar kryształitu w kierunku prostopadłym do płaszczyzn ugięcia (hkl),

$\theta_{hkl}$  – kąt odbłyску dla refleksu hkl.

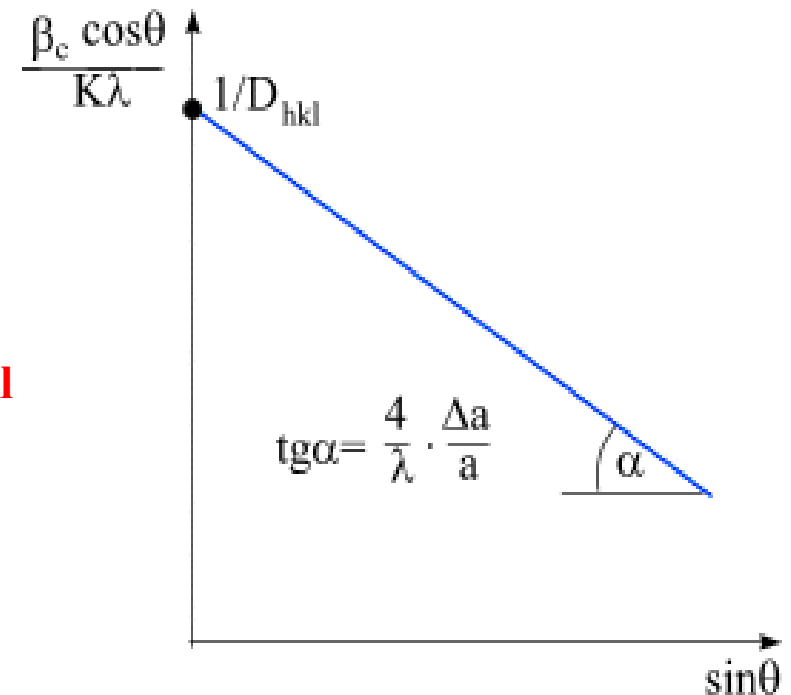
# Metoda Halla wyznaczania wielkości kryształitów

$\beta_c = \beta_k + \beta_z$      $\beta_k$  - wielkość kryształitów,  
 $\beta_z$  - zniekształcenia sieciowe

$$\beta_c = \frac{K \lambda}{D_{hkl} \cos \theta_{hkl}} + 4 \operatorname{tg} \theta \cdot \frac{\Delta a}{a}$$

$$\frac{\beta_c \cos \theta_{hkl}}{K \lambda} = \frac{1}{D_{hkl}} + \frac{\Delta a}{a} \cdot \frac{4}{K \lambda} \sin \theta_{hkl}$$

$$\frac{\beta_c \cos \theta_{hkl}}{K \lambda} = f(\sin \theta_{hkl})$$



# Obliczenia parametrów komórki elementarnej oraz jej objętości

- w oparciu o dane, wykorzystane do wskaznikowania:

$$a_0 = \sqrt{\lambda^2 / 4A} \text{ lub } a_0 = \sqrt{1/B}$$

$$a_0 = d_{hkl} \sqrt{N_i}$$

- wykorzystując funkcje ekstrapolacyjne np.  $\Delta d/d = f(K \cos^2 \theta)$  (dla  $\theta$  powyżej  $60^\circ$ ), dla której otrzymuje się wykres  $a_0 = f(\cos^2 \theta)$  Ekstrapolując dla  $\theta = 90^\circ$  ( $\cos^2 \theta = 0$ ) wyznacza się wartość  $a_0$

**Objętość komórki elementarnej:**

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$



# Gęstość rentgenograficzna (teoretyczna)

masa komórki:

$$M = \rho V$$

$\rho$  - gęstość piknometryczna  
 $V$  – objętość komórki

Liczba czasteczek (atomów, jonów) w komórce elementarnej:

$$Z = \frac{\rho V}{m}$$

$m$  – rzeczywista masa czasteczki (atomu, jonu)

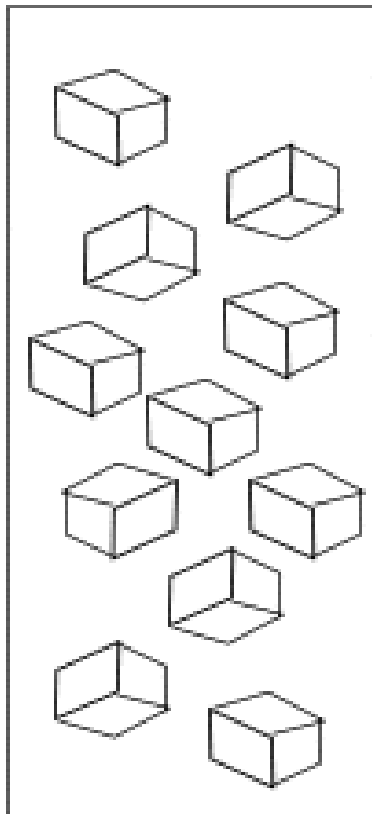
Gęstość rentgenograficzna:

$$\rho_r = \frac{A \cdot Z}{V} \cdot 1.6602 \cdot 10^{-24} \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

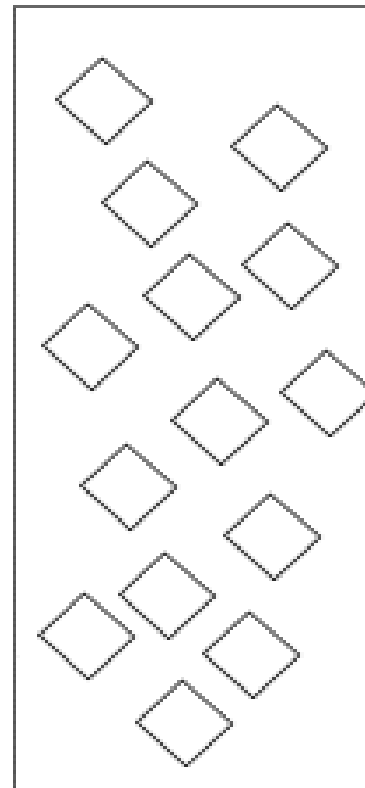
$A$ - ciężar cząsteczkowy

# Badanie tekstury

**Tekstura** : występowanie w próbce uprzywilejowanego kierunku (tekstura włóknista) lub płaszczyzny w ilości przekraczającej statystyczne nieuporządkowanie.



kierunek [001]



płaszczyzna (001)

# Metody doświadczalne dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)

a) ze względu na wykorzystywane promieniowanie rentgenowskie:

- polichromatyczne** - metoda Lauego,
- monochromatyczne** - metoda obracanego kryształu;  
- metoda proszkowa DSH  
(technika filmowa)  
**- dyfraktometria rentgenowska**

b) ze względu na rodzaj badanego materiału:

- monokryształ** - metoda Lauego,  
- metoda obracanego kryształu  
**- metody dyfraktometryczne  
(dyfraktometr czterokołowy)**
- polikrystaliczny** - metoda proszkowa DSH  
(technika filmowa)  
**- dyfraktometria rentgenowska  
(dyfraktometr rentgenowski dwukołowy)**