

# **Zaawansowane Metody Badań Strukturalnych**

**Badania strukturalne materiałów**

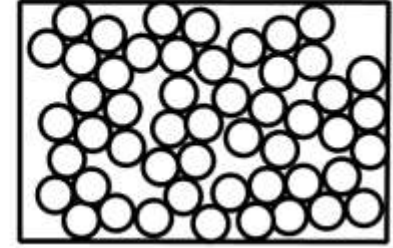
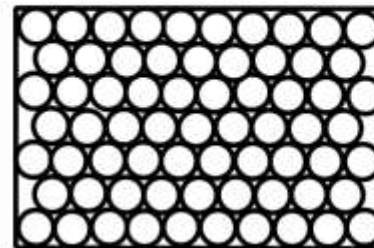
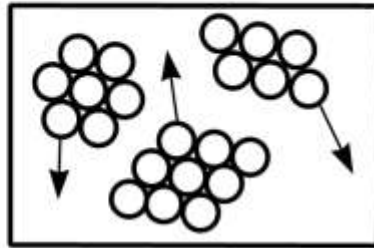
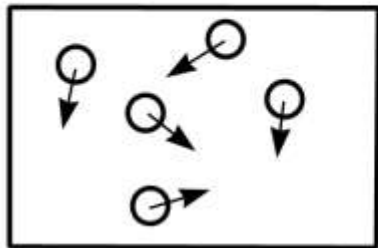
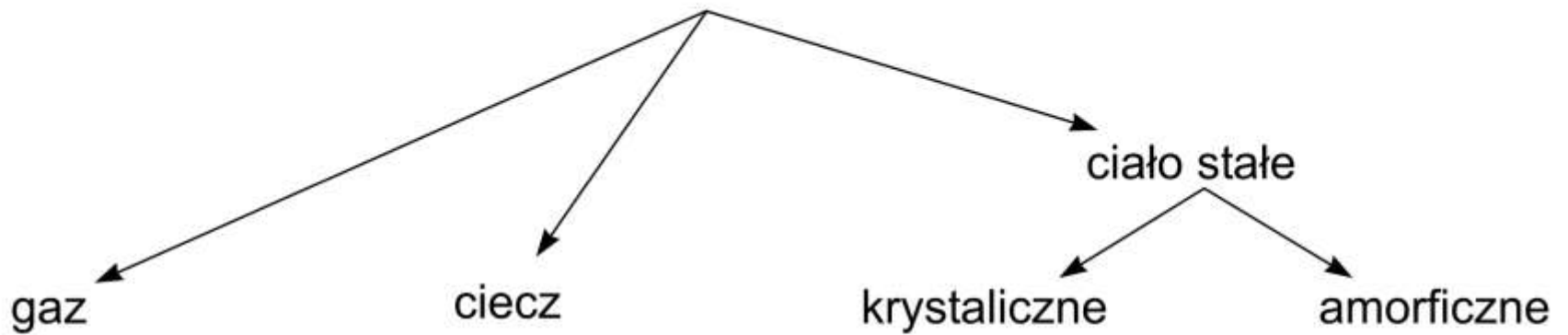
**Badania właściwości materiałów**

# Zaawansowane Metody Badań Strukturalnych

1. Struktura próbki a metoda badań strukturalnych
2. Podział metod badań struktury i właściwości
3. Metody rentgenograficzne
4. Promieniowanie rentgenowskie a materia
5. Teoria Braggów-Wulfa
6. Dyfraktometr rentgenowski
7. Rentgenowska analiza fazowa
  - jakościowa
  - ilościowa

# Materia nieożywiona

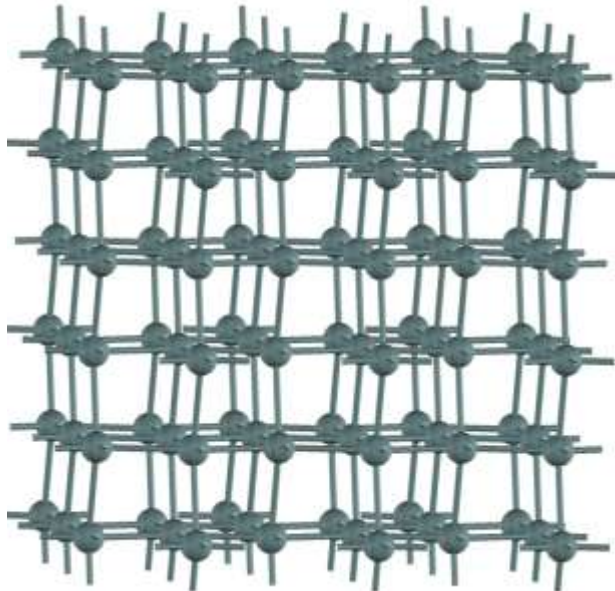
Stany skupienia materii



# Ciało stałe

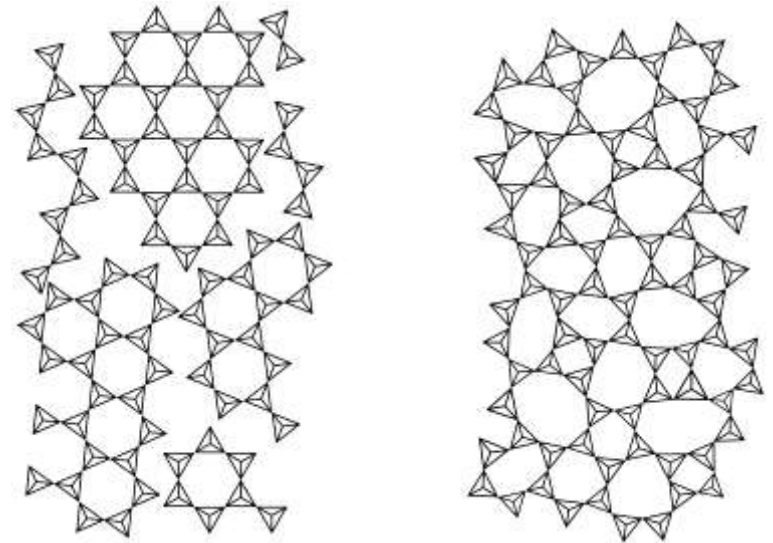
## krystaliczne:

- uporządkowana budowa wewnętrzna w dalekim i bliskim zasięgu
- anizotropia właściwości

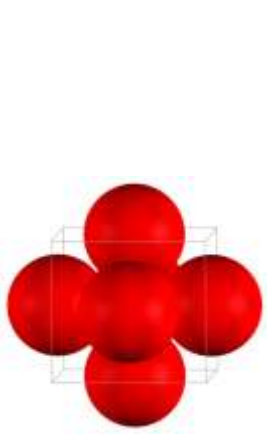


## amorficzne:

- uporządkowana budowa wewnętrzna tylko w bliskim zasięgu
- izotropia właściwości



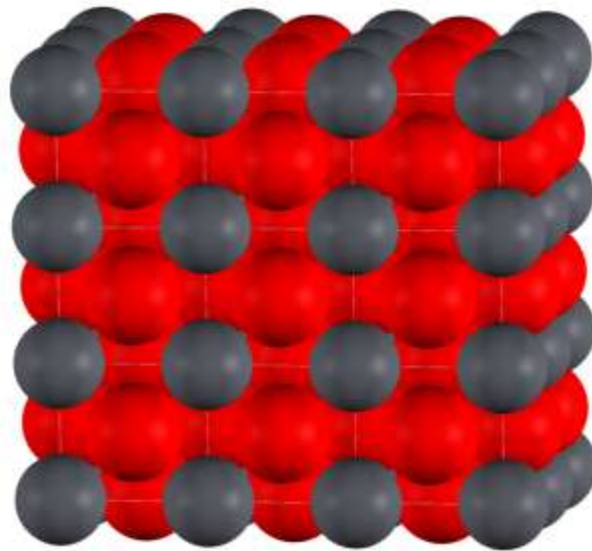
# Metoda badań strukturalnych a rodzaj uporządkowania



Spektroskopia optyczna



Mikroskopia Sił Atomowych

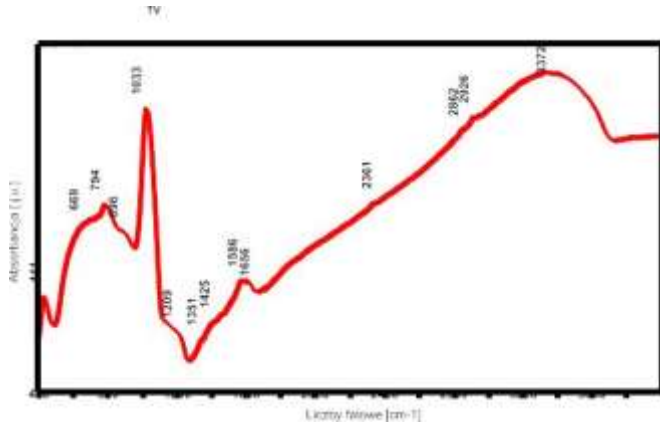


Dyfrakcja rentgenowska

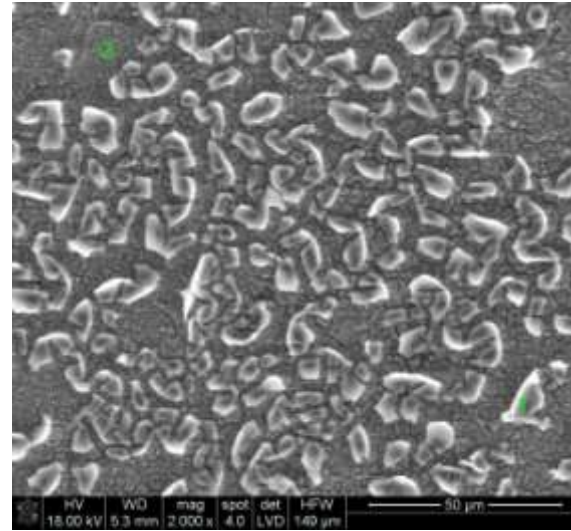


Mikroskopia elektronowa

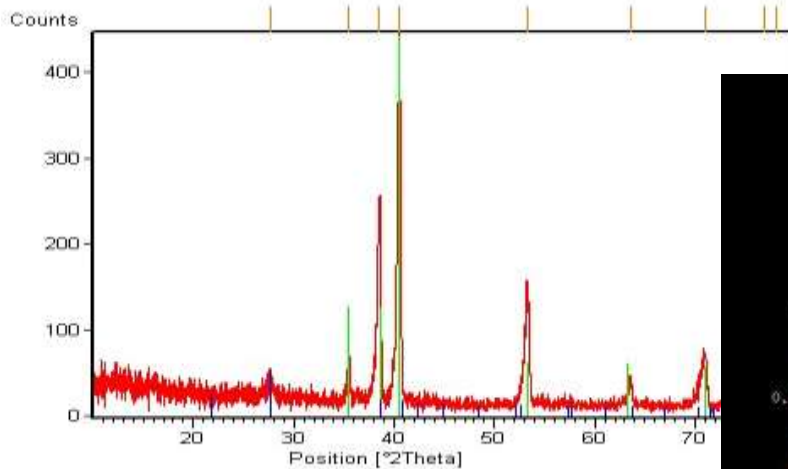
# Wyniki pomiarów



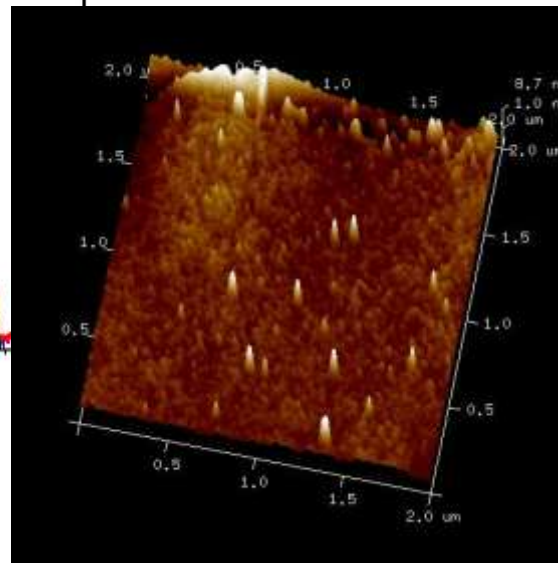
Widmo IR



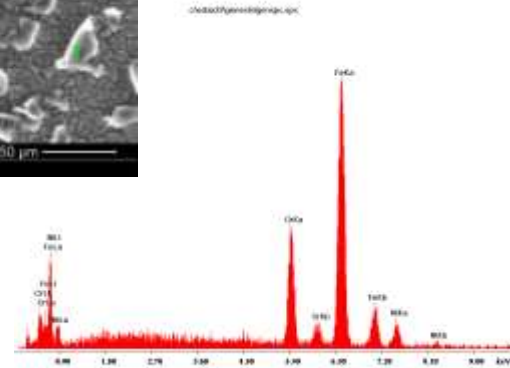
Obraz SEM



Dyfraktogram rentgenowski



Mikroskopia Sił Atomowych



Mikroanaliza rentgenowska EDX

# Właściwości materiałów

**Metody termiczne** - umożliwiają badanie zmian wybranych właściwości fizycznych materiałów w funkcji zmian temperatury

badanie reakcji chemicznych

badanie przemian fazowych



możliwość wyznaczenia składu fazowego i chemicznego materiałów

badanie czystości materiałów

# Podział metod badań strukturalnych

**Metody spektroskopowe** (dyspersja energii):

**Spektroskopia w podczerwieni (FTIR i Ramana)**

- Spektroskopia UV-Vis
- Spektroskopia fluorescencyjna
- Spektroskopia fotoelektronów w tym Auger'a
- Spektroskopia rezonansów magnetycznych
- Spektroskopia Mössbauerowska

**Metody dyfrakcyjne** (rozpraszanie elastyczne):

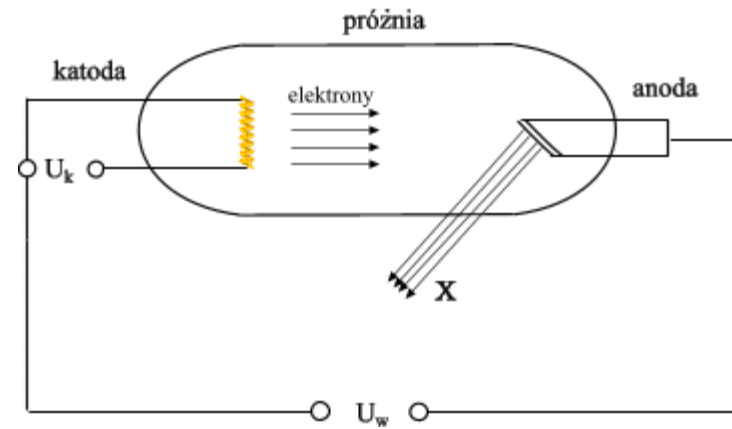
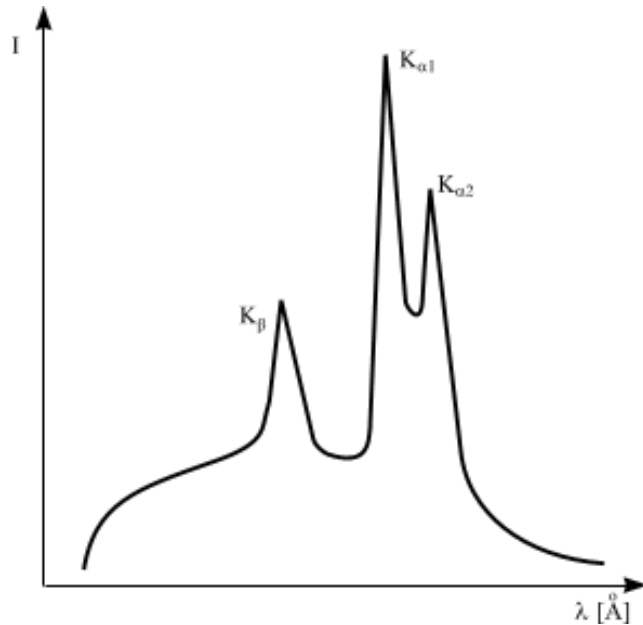
- **Dyfrakcja rentgenowska**
- Dyfrakcja neutronowa
- **Dyfrakcja elektronowa**

**Metody mikroskopowe (ze skanującą sondą):**

- Skaningowa Mikroskopia Tunelowa
- **Mikroskopia Sił Atomowych**



# Widmo promieniowania rentgenowskiego

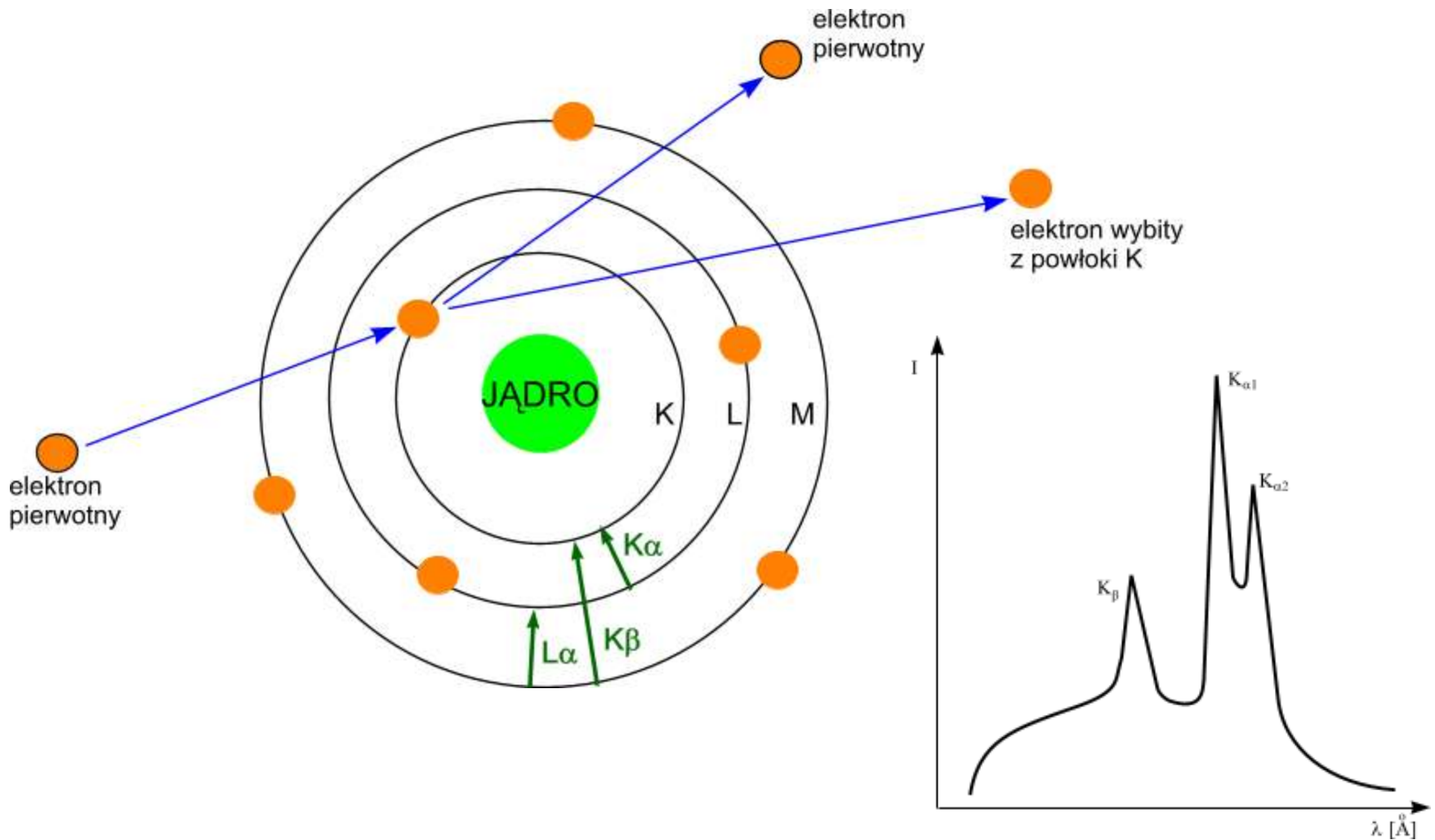


promieniowanie rentgenowskie:  
**0.05 - 500 Å**

metody rentgenograficzne  
(badania strukturalne): **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

# Emisja rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego

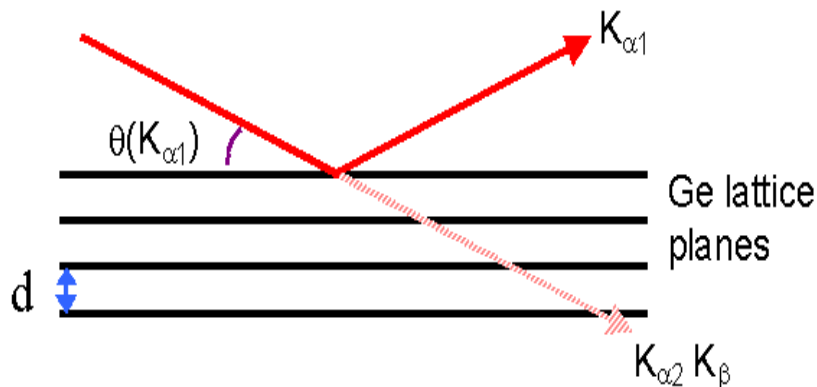


# Monochromatyzacja promieniowania rentgenowskiego

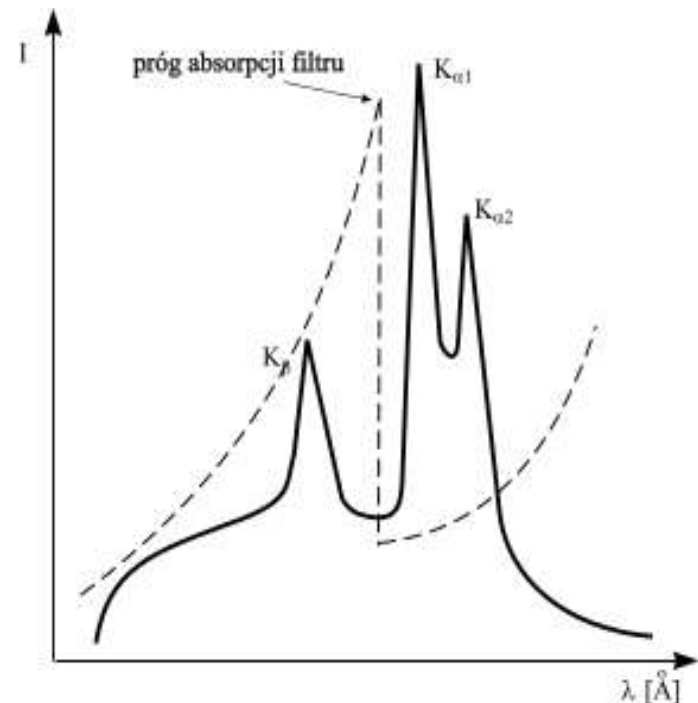
**Monochromator** - odpowiednio wypolerowany kryształ (kwarc, german, ...) silnie odbijający promieniowanie od jednej rodziny płaszczyzn. Kryształ ten orientuje się pod kątem Bragga odpowiednim dla promieniowania  $K\alpha_1$

**Monochromator wpływa na:**

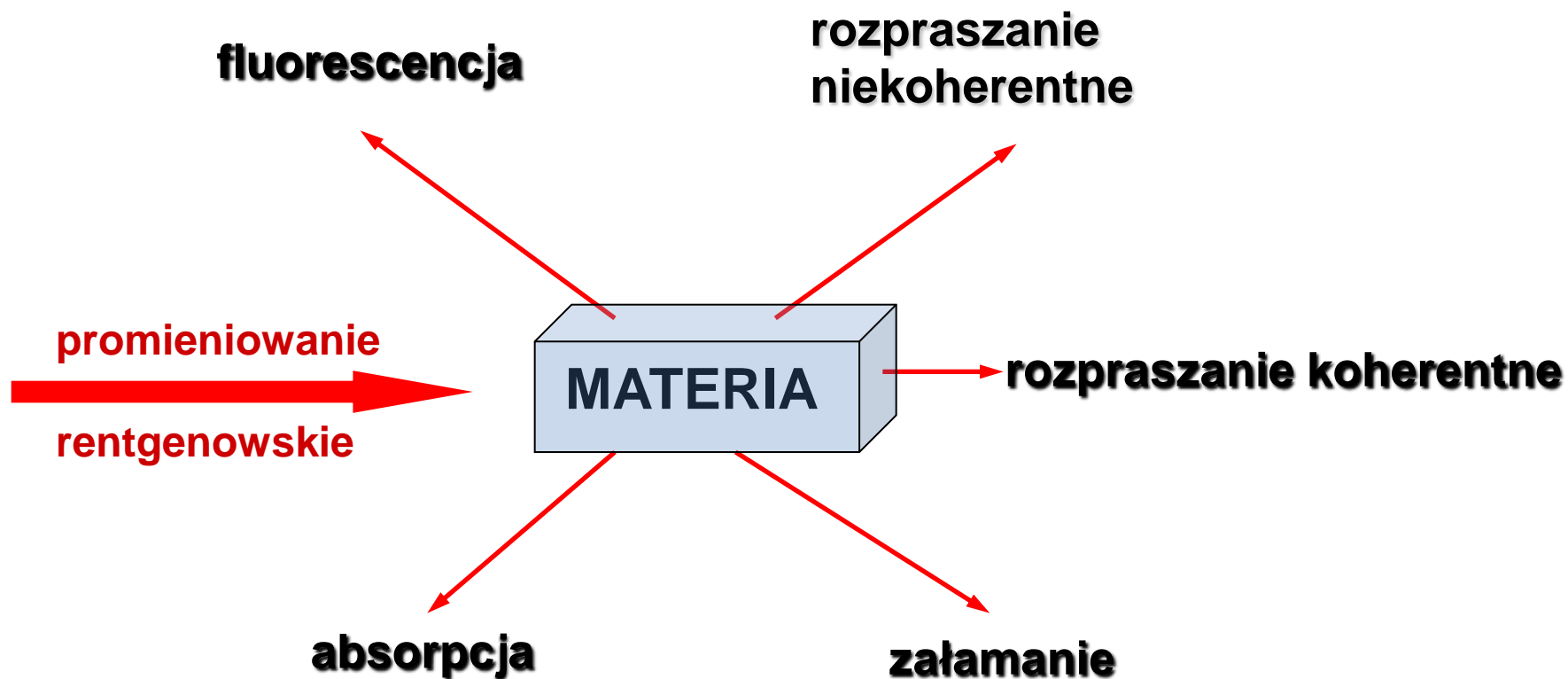
- $K_\beta$ ;
- tło;
- fluorescencję próbki;



**Filtr** – dobierany odpowiednio do materiału anody, absorbuje silnie promieniowanie X w zakresie linii  $K_\beta$



# Promieniowanie rentgenowskie a materia



# Teoria Braggów-Wulfa – ugięcie promieni X na płaszczyznach sieciowych

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

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

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

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

gdzie:

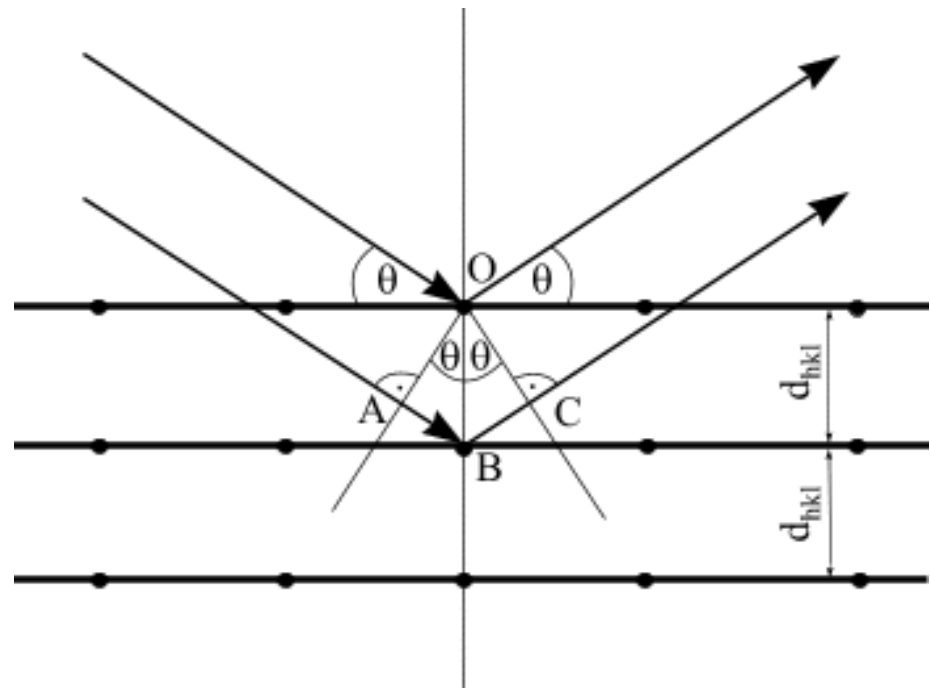
$d_{hkl}$  – odległość międzypłaszczyznowa;

$\theta$  - kąt odbłyску;

$n$  – liczba całkowita, rząd refleksu ugięcia;

$\lambda$  - długość fali;

$\Delta S$  – różnica dróg optycznych.



# Natężenie refleksu dyfrakcyjnego w układzie jednofazowym

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

$|F_{hkl}|^2$  – czynnik struktury,

$N$  - liczba komórek elementarnych w  $1 \text{ cm}^3$

$LP$  – czynnik Lorentza i polaryzacji (czynnik kątowy);

$\rho$  – czynnik krotności płaszczyzn;

$A$  – absorbcja;

$$C = J_0 \cdot \lambda^3 N^2 \cdot \left( \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m r} \right)^2$$

$J_0$  – natężenie promieniowania padającego;

$\lambda$  - długość fali;

$\mu_0$  – przenikalność magnetyczna próżni;

$e$  – ładunek elektronu;

$m$  – masa elektronu;

$r$  - odległość elektronu od punktu pomiarowego,

$N$  - liczba komórek elementarnych w  $1 \text{ cm}^3$ .

# Czynnik struktury $F_{hkl}$

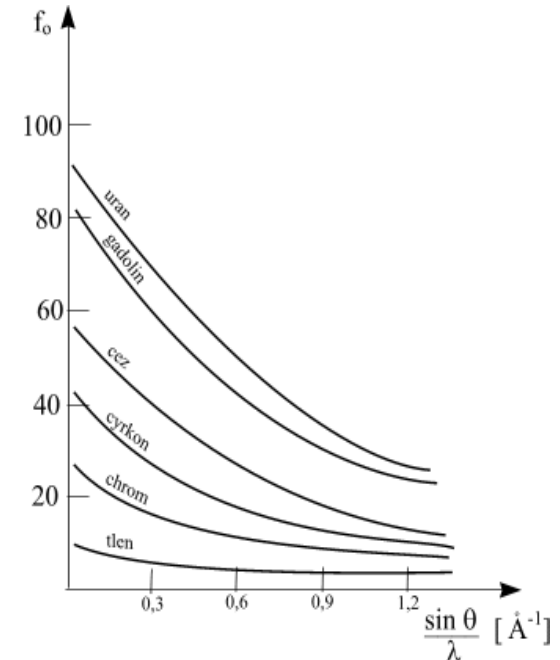
$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp(i\psi_n)$$

$f_n$  – atomowy czynnik rozpraszania n-tego atomu w komórce elementarnej;

$\psi_n$  – kąt fazowy promieniowania rozproszonego na n-tym atomie w odniesieniu do promieniowania ugiętego na atomie położonym w początku układu;

$$\psi_n = 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)]$$



# Czynnik struktury $|F_{hkl}|^2$

$$|F_{hkl}|^2 = [\sum f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]^2 + [\sum f_n i \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)]^2$$

**Czynnik struktury  $|F_{hkl}|^2$  to zawsze dodatnia liczba rzeczywista**

Czynnik struktury  $F_{hkl}$  dla struktur posiadających środek symetrii:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n)$$



# Czynnik struktury a wygaszenia systematyczne

**Komórka prymitywna (jeden rodzaj atomów):**

$$F_{hkl} = f_{n1} \cos 2\pi (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)$$

brak wygaszeń systematycznych

$$F_{hkl} = f_{n1}$$

**Komórka prymitywna (dwa rodzaje atomów):**

$$F_{hkl} = f_{n1} \cos 2\pi (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + f_{n2} \cos 2\pi (h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})$$

$$F_{hkl} = f_{n1} + f_{n2}$$

$$\text{dla } h + k + l = 2n$$

$$F_{hkl} = f_{n1} - f_{n2}$$

$$\text{dla } h + k + l = 2n + 1 \text{ wygaszenia}$$

# Amplituda struktury w sieciach typu I i F

**Komórka przestrzennie centrowana I (jeden rodzaj atomów):**

$$F_{hkl} = f_{n1} \cos 2\pi (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + f_{n1} \cos 2\pi (h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})$$

$$F_{hkl} = 2 f_{n1} \quad \text{dla} \quad h + k + l = 2n$$

$$F_{hkl} = 0 \quad \text{dla} \quad h + k + l = 2n + 1 \quad \text{wygaszenia}$$

**Komórka płasko centrowana F:**

$$F_{hkl} = f_{n1} \cos 2\pi (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0) + f_{n1} \cos 2\pi (h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot 0) \\ + f_{n1} \cos 2\pi (h \cdot \frac{1}{2} + k \cdot 0 + l \cdot \frac{1}{2}) + f_{n1} \cos 2\pi (h \cdot 0 + k \cdot \frac{1}{2} + l \cdot \frac{1}{2})$$

$$F_{hkl} = 4 f_n \quad \text{dla} \quad h + k + l = 2n$$

$$F_{hkl} = 0 \quad \text{dla} \quad hkl \text{ mieszanych (np. 223, 230 itp.) wygaszenia}$$

# Metody doświadczalne dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)

## a) ze względu na wykorzystywane promieniowanie rentgenowskie:

**polichromatyczne** - metoda Lauego,

**monochromatyczne** - metoda obracanego kryształu;

- metoda proszkowa DSH

(technika filmowa i licznikowa - dyfraktometria)

## b) ze względu na rodzaj badanego materiału:

**monokryształ**

- metoda Lauego,

- metoda obracanego kryształu

- **metody dyfraktometryczne:**

**dyfraktometr czterokołowy**

**polikrystaliczny**

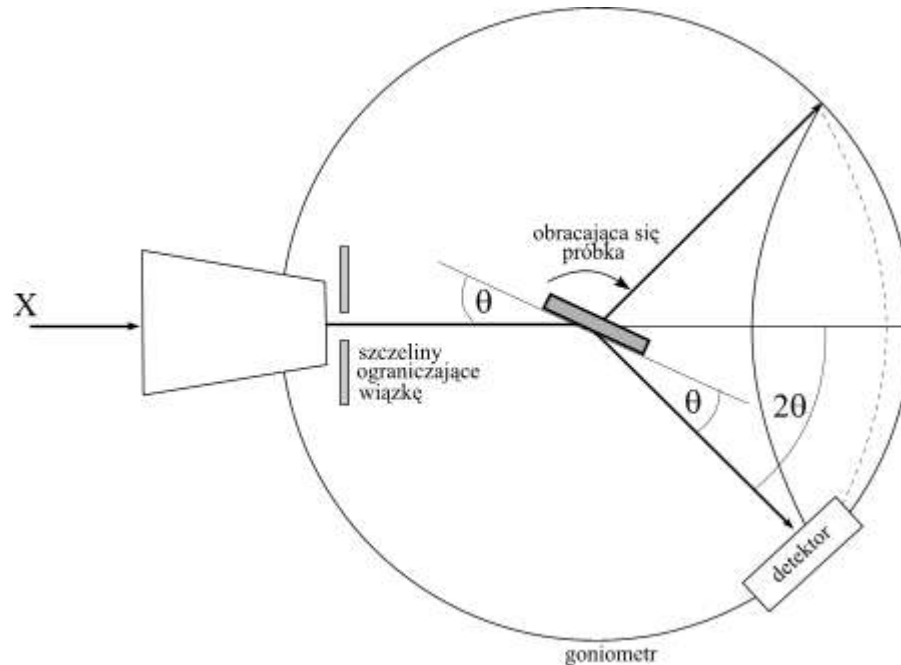
- metoda proszkowa DSH

(technika filmowa i **licznikowa - dyfraktometria**):

**dyfraktometr rentgenowski dwukołowy**

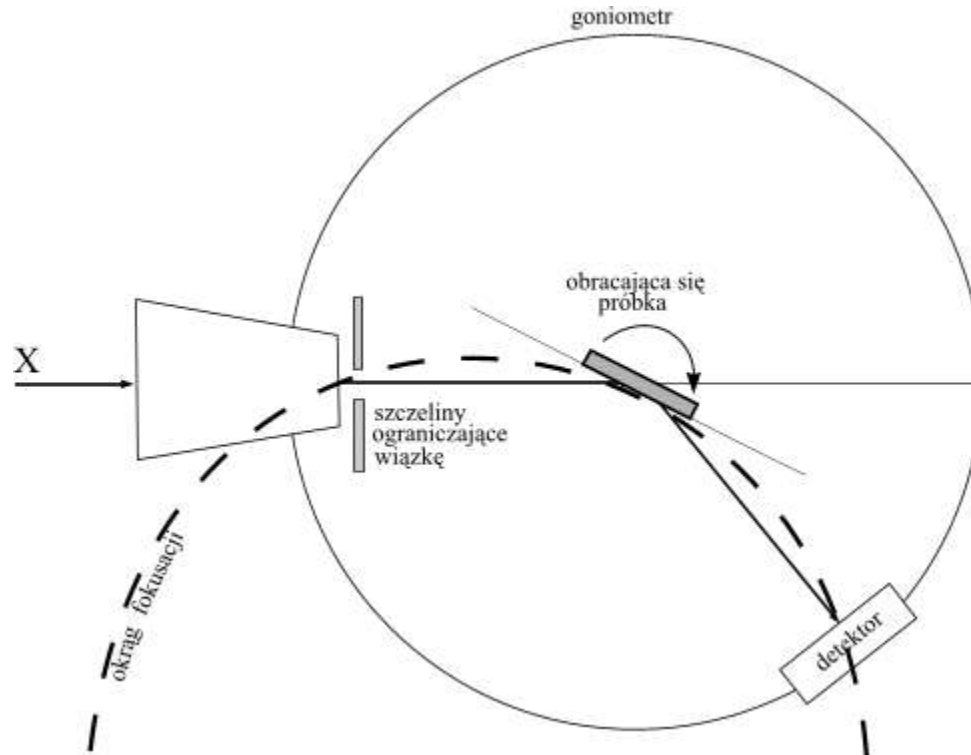
**Współczesna rentgenografia opiera się na metodach dyfrakcyjnych**

# Zasada działania dyfraktometru – konfiguracja $\theta$ - $2\theta$



- $\theta$  - kąt odbłyску (kąt padania lub kąt odbicia), zawarty między wiązką ugiętą (lub pierwotną) a płaszczyznami, na których nastąpiło ugięcie
- $2\theta$  - kąt ugięcia, zawarty pomiędzy kierunkiem wiązki pierwotnej a wiązką ugiętą

# Ogniskowanie metodą Bragg-Brentano



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

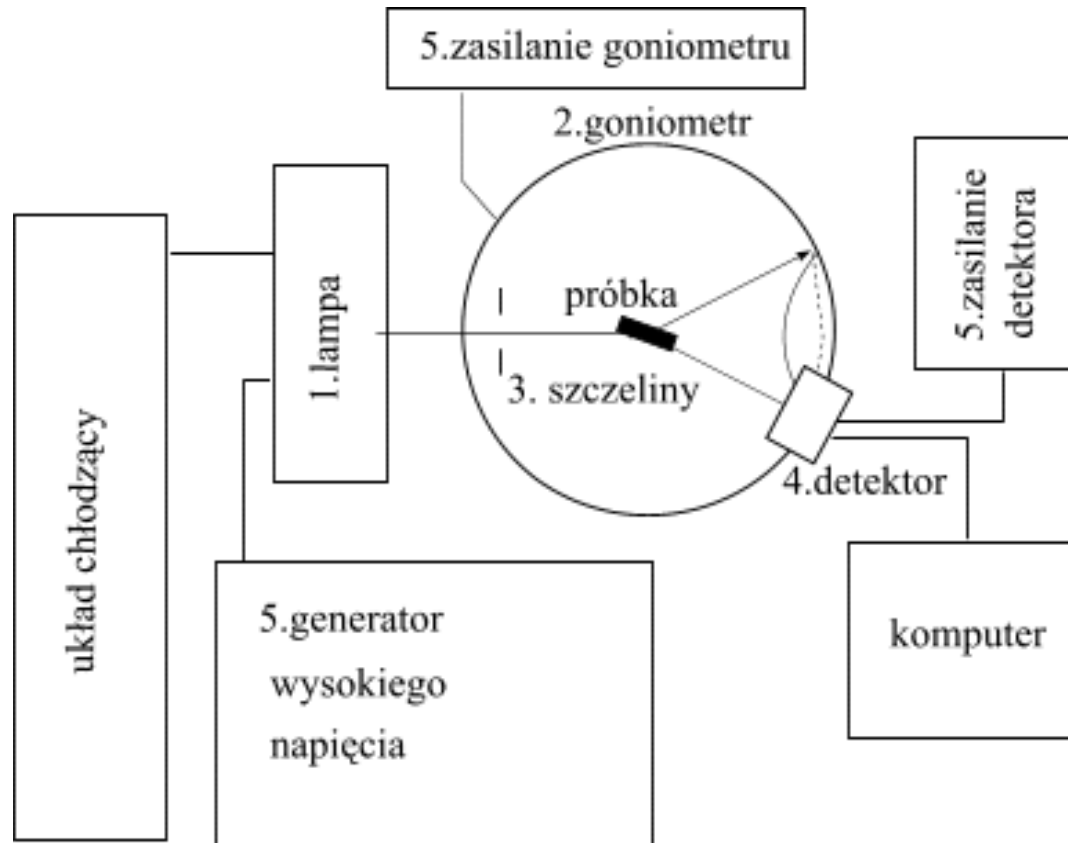
# Detektory promieniowania rentgenowskiego:

- licznik scyntylicyjny
- licznik proporcjonalny
- licznik paskowy (np. X`Celerator)
- licznik nowej generacji (np. PIXcell-3d)

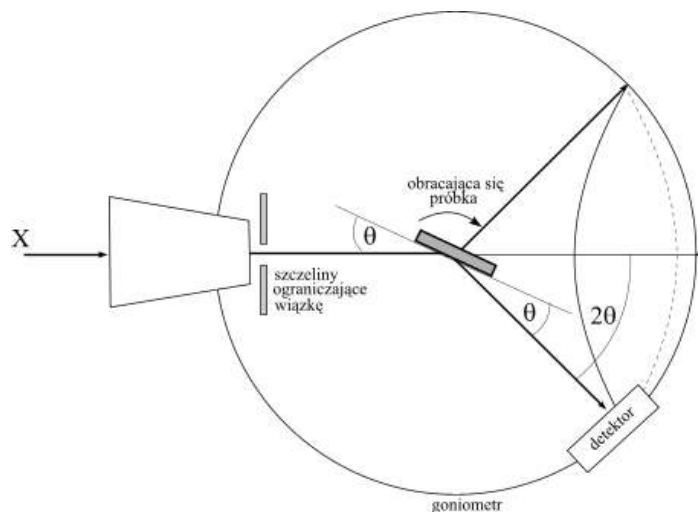
## Kalibracja przyrządu:

- **Kalibracja przyrządu**
  - – zawsze na tej samej próbce;
- **Wewnętrzna kalibracja**
  - – wzorzec dodany do próbki;
- **Zewnętrzna kalibracja**
  - – wzorzec używany zewnętrznie względem próbki;

# Dyfraktometr rentgenowski – układ pomiarowy



# 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 i naprężenia)

## promieniowanie:

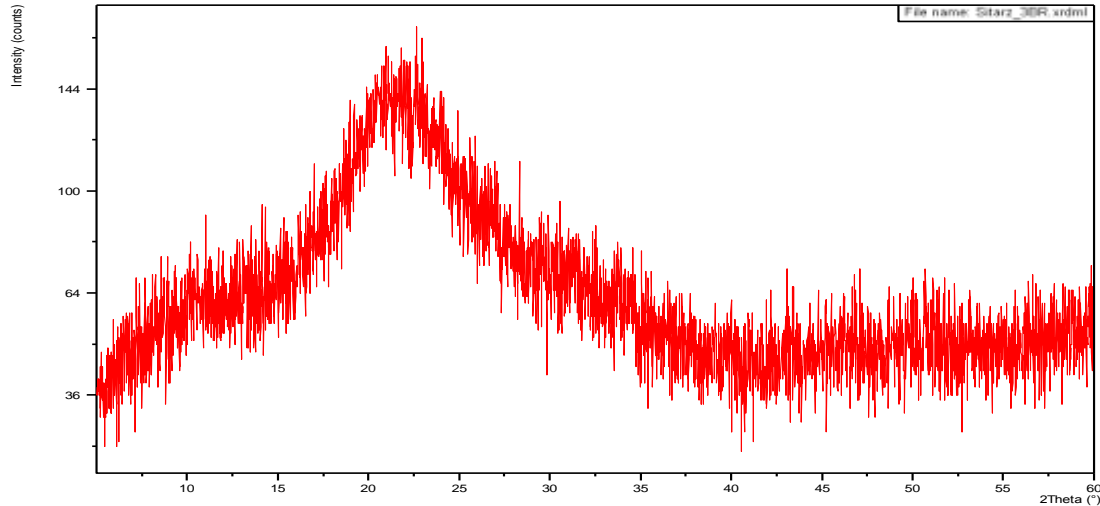
- monochromatyczne  $K\alpha$  lub  $K\alpha^1$ ,

## układ pomiarowy:

- goniometr dwukołowy
- geometria Bragg-Brentano (najczęściej)



# Dyfraktogramy substancji amorficznej i krystalicznej

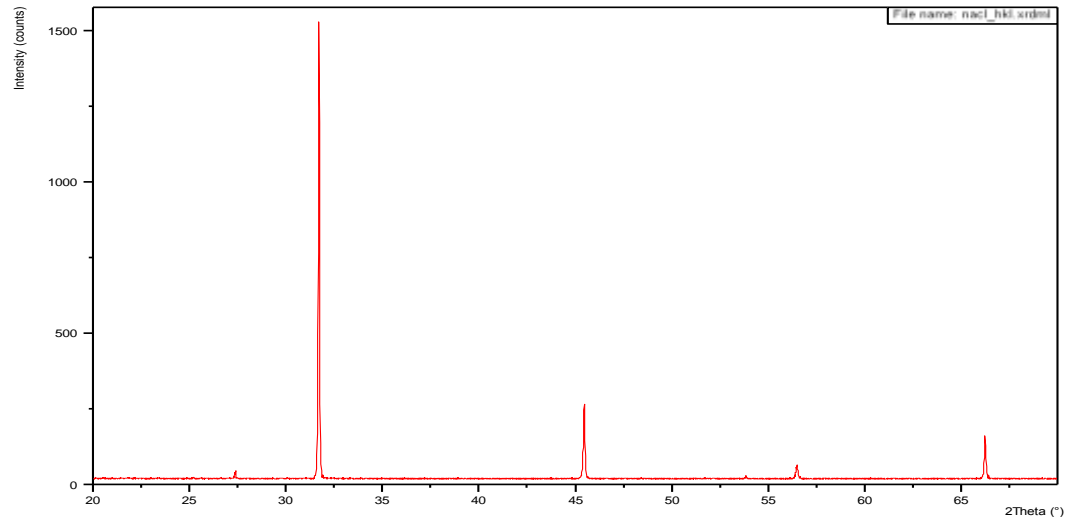


**materiał amorficzny:**

- brak refleksów
- podniesione tło – halo amorficzne
- niska intensywność podniesionego tła

**materiał krystaliczny:**

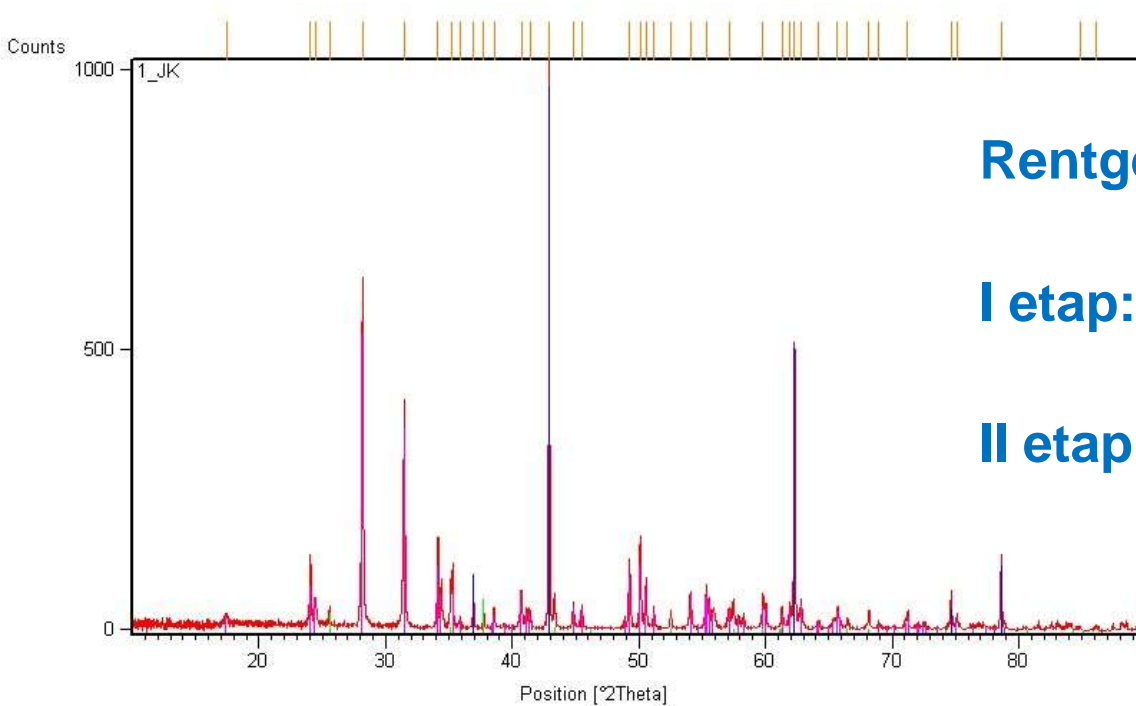
- wyraźnie zarysowane refleksy
- znaczące wartości intensywności refleksów w stosunku do linii tła



# Opis dyfraktogramu

No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	h	k	l	Area [cts*°2Th.]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
	1 16.3505	0.1536				18.62	5.41697	90.90	7.28
	2 19.3751	0.1536				12.77	4.57761	62.37	5.00
	3 19.7959	0.0768				12.03	4.48124	117.51	9.42
	4 22.8608	0.0960				34.58	3.88691	270.14	21.65
	5 23.7880	0.0768				51.48	3.73747	502.78	40.29
	6 24.3476	0.1728				68.97	3.65282	299.35	23.99
	7 24.8300	0.1536				175.07	3.58293	854.82	68.50
	8 25.7795	0.1728				287.53	3.45308	1247.98	100.00
	9 28.3837	0.1536				11.74	3.14190	57.34	4.59
	10 30.6270	0.1152				11.01	2.91669	71.65	5.74
	11 33.8843	0.4608				14.08	2.64339	22.91	1.84
	12 34.6529	0.2304				9.04	2.58649	29.43	2.36
	13 36.3157	0.4608				11.55	2.47179	18.79	1.51
	14 37.6160	0.1728				40.00	2.38928	173.63	13.91
	15 38.1574	0.2304				30.53	2.35662	99.38	7.96
	16 39.2492	0.1920				15.88	2.29354	62.03	4.97
	17 40.1972	0.3072				10.58	2.24161	25.84	2.07
	18 43.9671	0.1536				10.76	2.05775	52.52	4.21

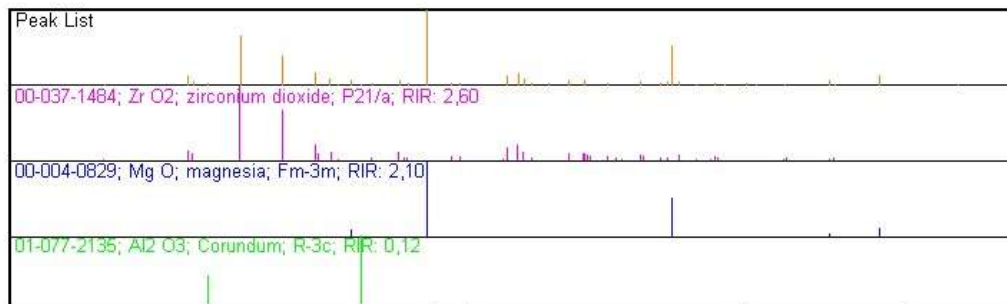
# Dyfraktogram proszkowy polikrystaliczny



Rentgenowska Analiza Fazowa

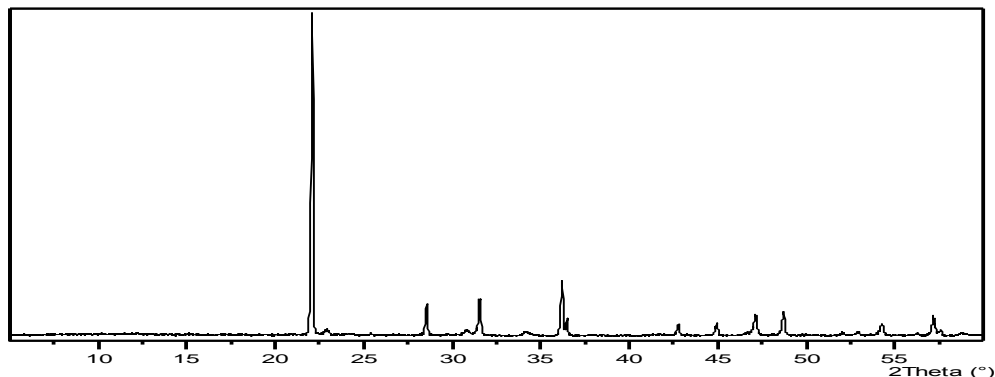
I etap: jakościowa

II etap: ilościowa



# Analiza fazowa jakościowa

Intensity (counts)



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

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

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
Rad.: CuKα1    λ: 1.5405    Filter    d-sp: Guinier 114.6	3.322	4	0	0	2
Cut off:            Int.: Film            I/cor.: 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
Sys.: Tetragonal            S.G. I 4̄ (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
Dx: 2.809    Dm:            SS/FOM:F <sub>18</sub> =89(.0102 . 20)	1.460	8	2	1	3
	1.413	1	3	0	1
	1.393	1	2	2	2
	1.372	2	3	1	0
PSC: tl12. To replace 1-519. Deleted by 34-0132.    Mwt: 105.78	1.319	4	2	0	4
Volume [CD]: 125.05	1.271	1	1	0	5
	1.268	2	3	1	2
	1.211	2	3	0	3
	1.184	2	3	2	1