

# Zaawansowane Metody Badań Strukturalnych

## Dyfrakcja rentgenowska cz.2 Mikroskopia Sił Atomowych AFM

Fazowa analiza ilościowa

Obliczenia strukturalne – prawo Vegarda

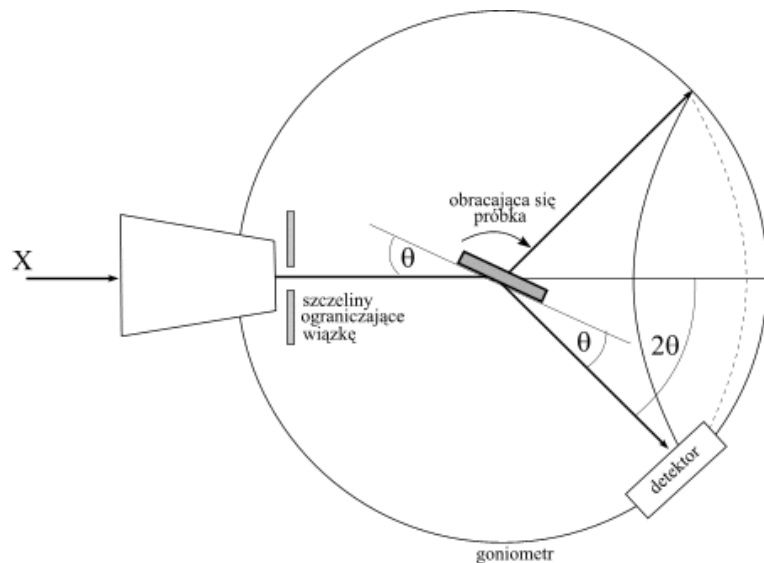
Pomiary cienkich warstw

Budowa mikroskopu AFM

Tryby pracy mikroskopu AFM

Zastosowanie

# 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)

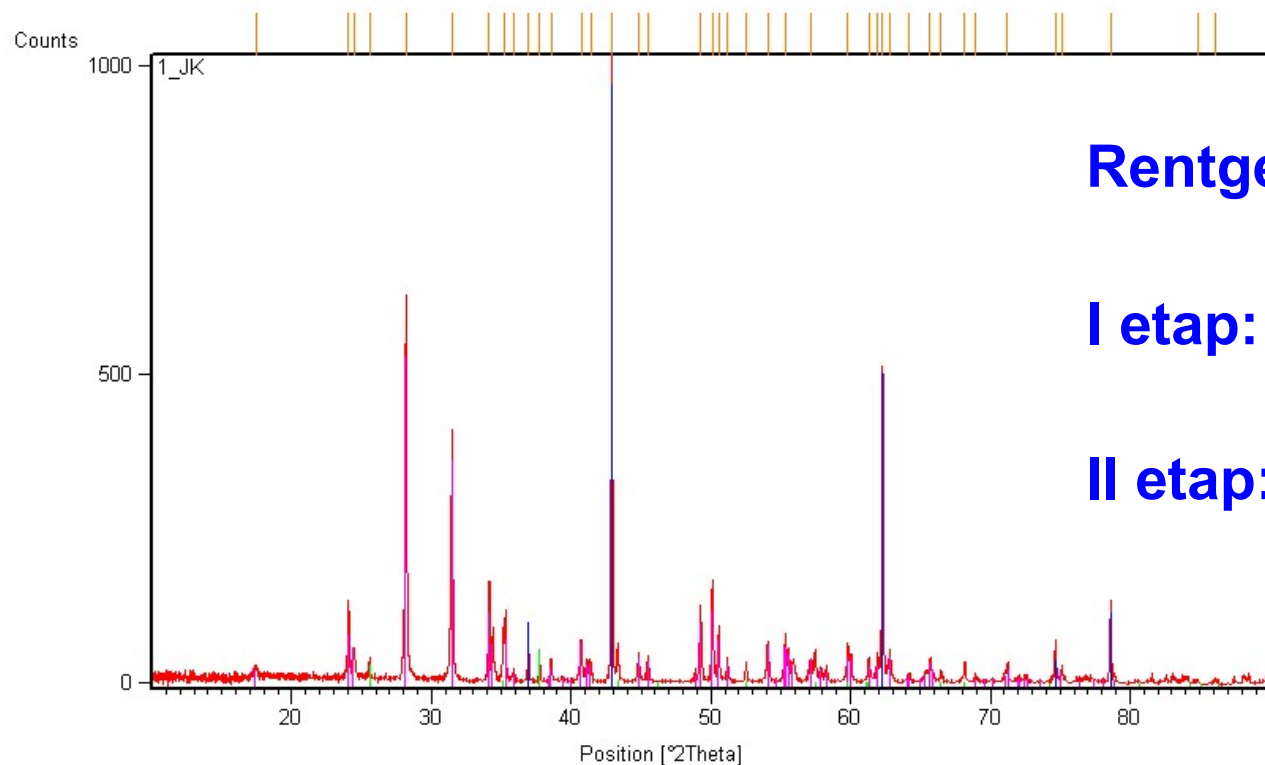
## promieniowanie:

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

## układ pomiarowy:

- goniometr dwukołowy
- geometria Bragg-Brentano (najczęściej)

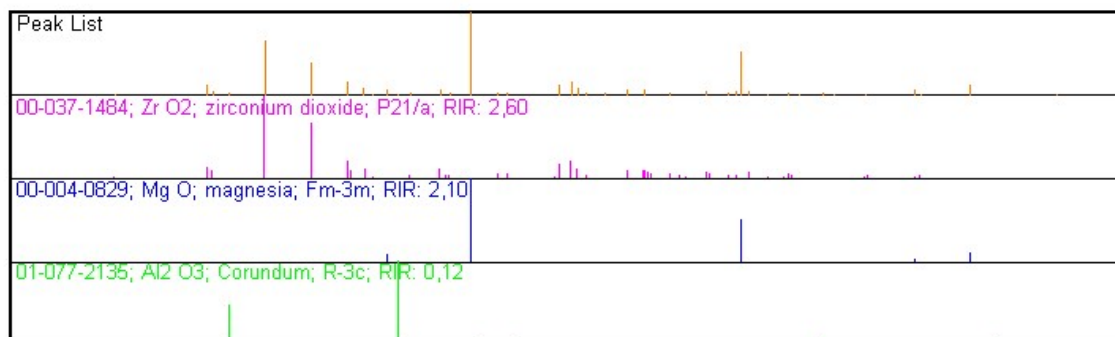
# Dyfraktogram proszkowy polikrystaliczny



Rentgenowska Analiza Fazowa

I etap: jakościowa

II etap: ilościowa



# Rentgenowska analiza fazowa ilościowa

$$J_{hkl}^n = C \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LP \cdot p \cdot A \cdot V_n \quad \text{w układach wielofazowych}$$

$|F_{hkl}|^2$  – czynnik struktury,

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

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

$p$  – 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  $1 \text{ cm}^3$

$V_n$  – udział objętościowy  $n$ -tej fazy.

# Współczynniki absorpcji

$J_0$  - natężenie wiązki promieniowania rentgenowskiego przechodzącego przez absorbent o grubości  $dx$

$dJ$  - straty natężenia przy przechodzeniu wiązki przez absorbent, proporcjonalne do  $J_0$ ,  $dx$  oraz  $\mu$

$\mu$  - liniowy współczynnik absorpcji

$$dJ = \mu J_0 dx$$

Równanie absorpcji Beera:

$$J = J_0 e^{-\mu x}$$

$\mu = 1/2A$  w próbkach płaskich (w dyfraktometrach)

$\mu^*$  - masowy współczynnik absorpcji,  $\mu^* = \mu/\rho$

# Analiza fazowa ilościowa - metody

- **metoda bezpośredniego porównania natężeń refleksów:**
  - gdy w mieszaninie występują dwie fazy o takim samym  $\mu^*$  (mieszanina absorbuje wtedy promienie X tak samo jak pojedyncza czysta faza);
- **metoda wzorca wewnętrznego**
  - gdy  $\mu^*$  czystej, pojedynczej fazy i mieszaniny różnią się od siebie
- **metoda wzorca zewnętrznego**
  - gdy  $\mu^*$  czystej, pojedynczej fazy i mieszaniny różnią się od siebie
- **metoda Rietvelda**
  - matematyczna analiza profilu refleksu, niezależna od różnicy  $\mu^*$  występujących w mieszaninie faz

# Metoda wzorca wewnętrznego

Wzorzec: MgO, Si,  
 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> itp...

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

$$A = 2 \mu; \quad \rho_a = m_a / V_a$$

$$m_a \longrightarrow X_a \quad X_a - \% \text{ zawartość fazy A}$$

$$m_w \longrightarrow X_w \quad X_w - \% \text{ zawartość wzorca}$$

$K_a$ ,  $\rho_a$  - stałe dla fazy A,

$K_w$ ,  $\rho_w$  - stałe dla wzorca,

$\mu^*$  - masowy współczynnik absorpcji  
mieszaniny,  $\mu^* = \mu/\rho$

$$J_{hkl}^a = \frac{K_a \cdot x_a}{\mu^* \cdot \rho_a}$$

dla fazy A

$$J_{hkl}^w = \frac{K_w \cdot x_w}{\mu^* \cdot \rho_w}$$

dla wzorca

$$J_{hkl}^a = K_a \cdot X_a$$

$$J_{hkl}^w = K_w \cdot X_w$$

## Wyznaczanie zawartości fazy A - $X_A$

Wybieramy refleks analityczny:

- dla oznaczanej fazy  $J_{hkl}^a$

- dla wzorca  $J_{hkl}^w$

$$\frac{J_{hkl}^a}{J_{hkl}^w} = \frac{K_a \cdot X_a}{K_w \cdot X_w}$$

$$\frac{J_{hkl}^a}{J_{hkl}^w} = k \frac{X_a}{X_w}$$

$$X_a = \frac{J_{hkl}^a}{J_{hkl}^w} \frac{X_w}{k}$$

zawartość fazy A [%]



# Krzywa kalibracyjna

X [%]	X <sub>c</sub> [%]	I	I <sub>c</sub>	I/I <sub>c</sub>	X/X <sub>c</sub>
76,3	5,8	18432	346,26	53,23168	13,15517
73,3	9,8	18169,99	609,88	29,79273	7,479592
72,5	7,8	17802,56	497,04	35,81716	9,294872
70,7	11,2	15136,71	600,25	25,21734	6,3125
69,9	13,7	19682,44	858,69	22,92147	5,10219
65,2	19,2	23380,56	1554,09	15,04453	3,395833
59,9	26,8	24120,28	2363,38	10,20584	2,235075
56	13	18173	1032,66	17,59824	4,307692
51,3	18,6	16464,66	1537,33	10,70991	2,758065
45,2	32	20135,77	3101,8	6,49164	1,4125
42	38,7	7350,83	2137,91	3,438325	1,085271
36,9	50,3	19455,8	5388,42	3,610669	0,733598
22,8	70,4	12573,98	8965,56	1,402476	0,323864
22,5	66,3	17571,49	8642,78	2,033083	0,339367

$$J_a/J_w = f(x_a/x_w)$$

funkcja liniowa  $y = ax+b$

$$a = k \text{ (stała } k) \quad b=0$$

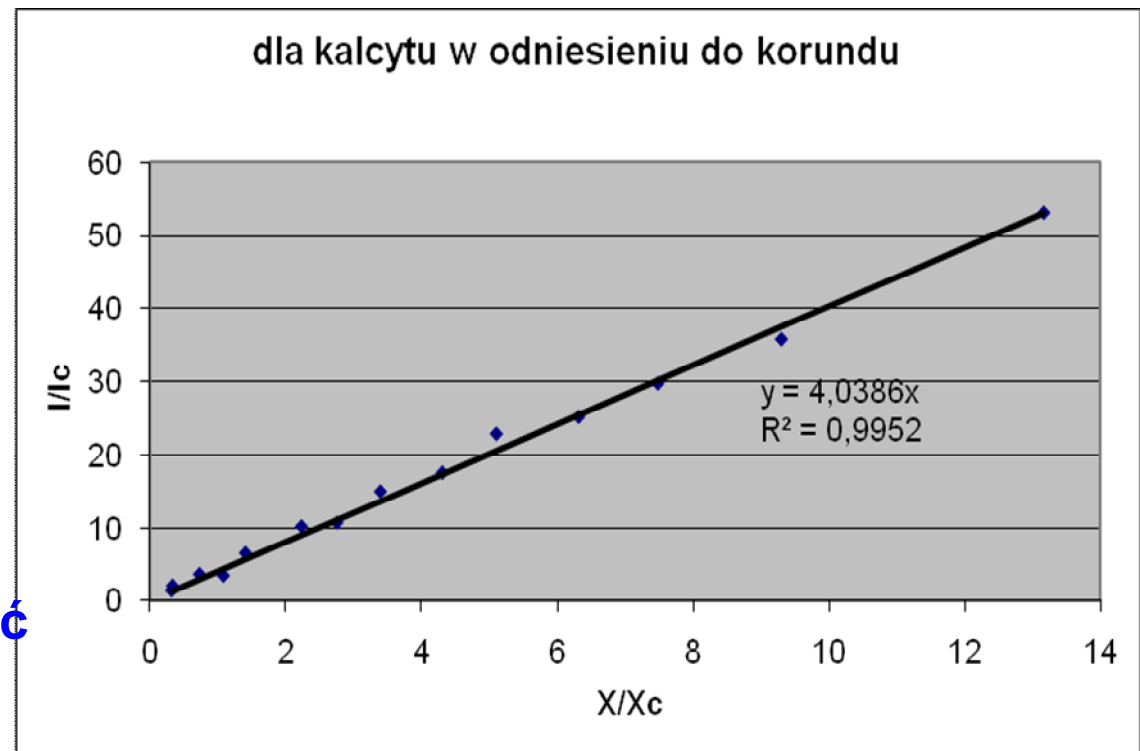
X – zawartość fazy A

X<sub>c</sub> – zawartość wzorca

I – natężenie wybranego refleksu dla fazy A

I<sub>c</sub> – natężenie wybranego refleksu dla wzorca

Natężenie refleksu odpowiada  
polu powierzchni refleksu  
(pole pod krzywą) – intensywność  
integralna



# Dokładność i źródła błędów w analizie ilościowej

## Różnice w strukturze fazy oznaczanej i wzorcowej

- różne  $[F_{hkl}]^2$
- różna objętość komórek elementarnych
- różnice w gęstościach
- tworzenie roztworów stałych

## Przygotowanie próbek

- brak lub słaba homogenizacja próbek
- stekstrowanie próbek
- niedostateczne rozdrobnienie
- niedokładne naważki próbki i wzorca

## Warunki pomiarowe

- brak stabilnej pracy źródła promieni X (lampy)
- brak stabilnej pracy detektora
- brak wyjustowania goniometru
- brak wyjustowania monochromatora

# Obliczenia strukturalne – wyznaczenie parametrów komórki elementarnej

Równania kwadratowe:

$$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad \text{w układach prostokątnych}$$

$$1/d_{hkl}^2 = 4/3 [(h^2 + k^2 + hk)/a^2 + l^2/c^2] \quad \text{w układzie heksagonalnym}$$

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

# Prawo Vegarda

Parametry komórek elementarnych roztworów stałych soli jonowych zmieniają się liniowo ze wzrostem zawartości składnika podstawiającego się wg wzoru:

$$a_r = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot C_2 / 100$$

$a_r$  – stała sieciowa roztworu stałego

$a_1$  - stała sieciowa rozpuszczalnika

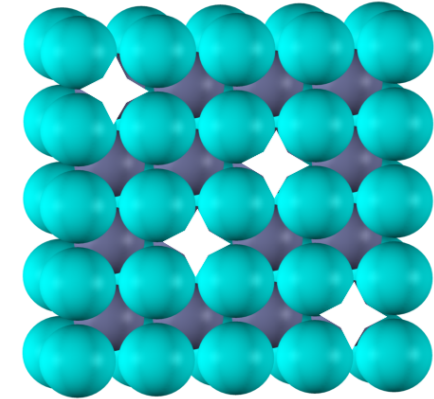
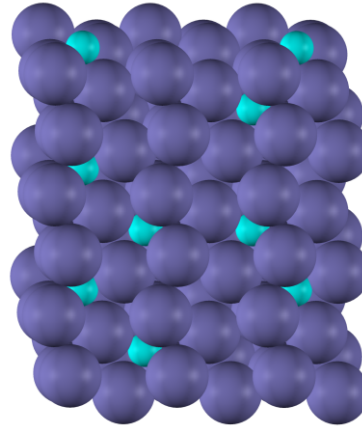
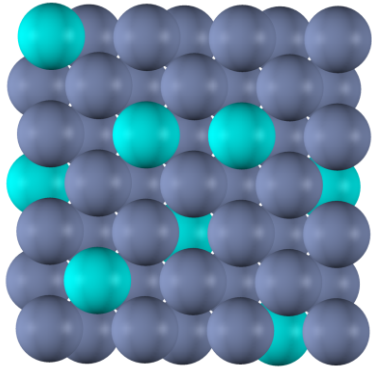
$a_2$  - stała sieciowa substancji rozpuszczonej

$C_2$  – zawartość substancji rozpuszczonej [w % mol.]

Wykres:  $a_r = f(C_2 / 100)$

Liniowy charakter wykresu odpowiada zakresowi występowania roztworu stałego

# Roztwory stałe



## roztwór substytucyjny (podstawieniowy)

- podobny promień jonowy  
+/-15% różnicy (war. norm.)
- ten sam typ wzoru  
chemicznego
- ten sam ładunek
- ten sam typ sieci
- podobna elektroujemność

## roztwór interstycjalny (międzywęzłowy)

- możliwość zmieszczenia  
się jonu w przestrzeni  
międzywęzłowej
- zachowanie  
elektroobojętności  
kryształu

## roztwór substrakcyjny (pustowęzłowy)

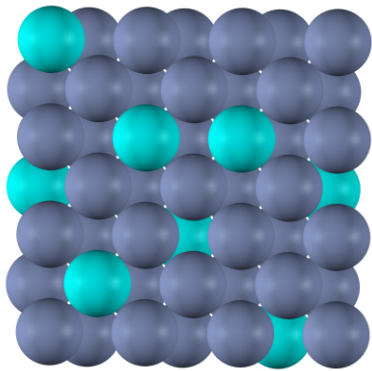
# Roztwory stałe

$\rho_r$  – gęstość rentgenograficzna

$$\rho_r = \frac{A \cdot Z}{V_k} \cdot 1.6602 \cdot 10^{-24}$$

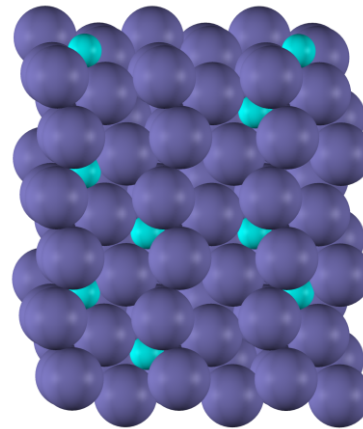
$A$  – ciężar cząsteczkowy,  
 $Z$  – liczba formuł (cząsteczek) w komórce elementarnej,  
 $V_k$  – objętość komórki elementarnej  
obliczenia dla struktury rozpuszczalnika

$\rho_p$  – gęstość piknometryczna (rzeczywista)



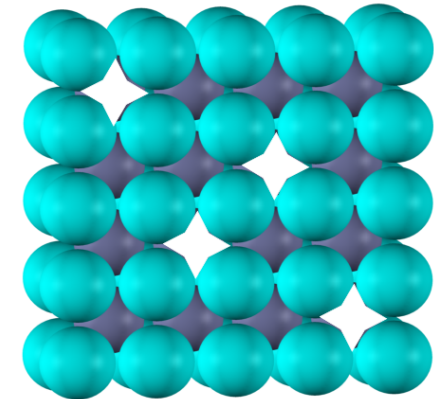
roztwór substytucyjny  
(podstawieniowy)

$$\rho_r = \rho_p$$



roztwór interstycjalny  
(międzywęzłowy)

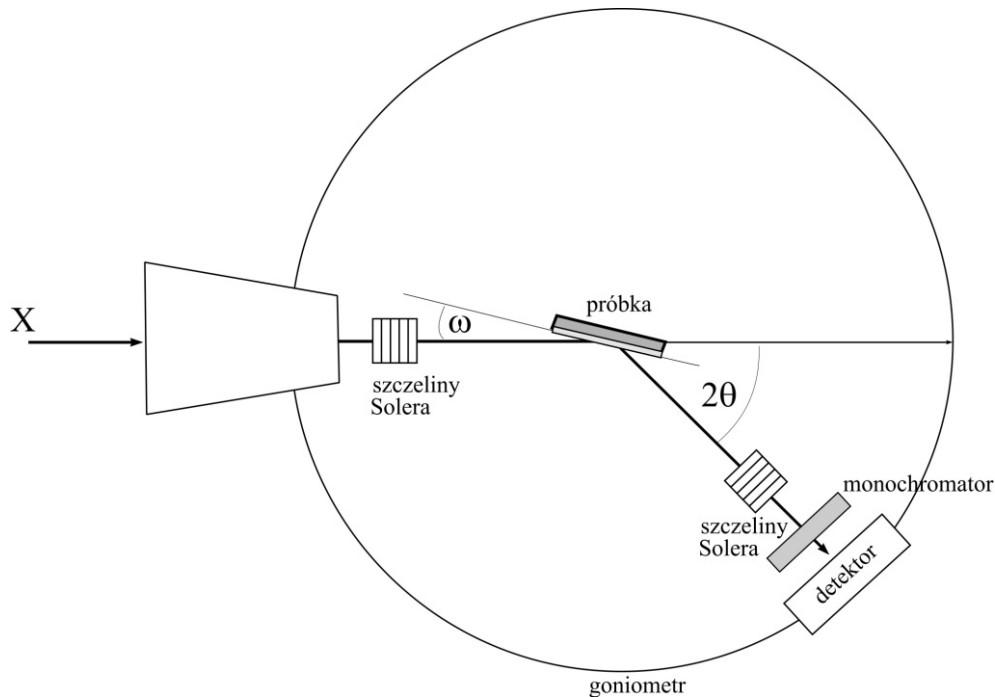
$$\rho_r < \rho_p$$



roztwór substrakcyjny  
(pustowęzłowy)

$$\rho_r > \rho_p$$

# Pomiary cienkich warstw – dyfrakcja kąta ślizgowego GID



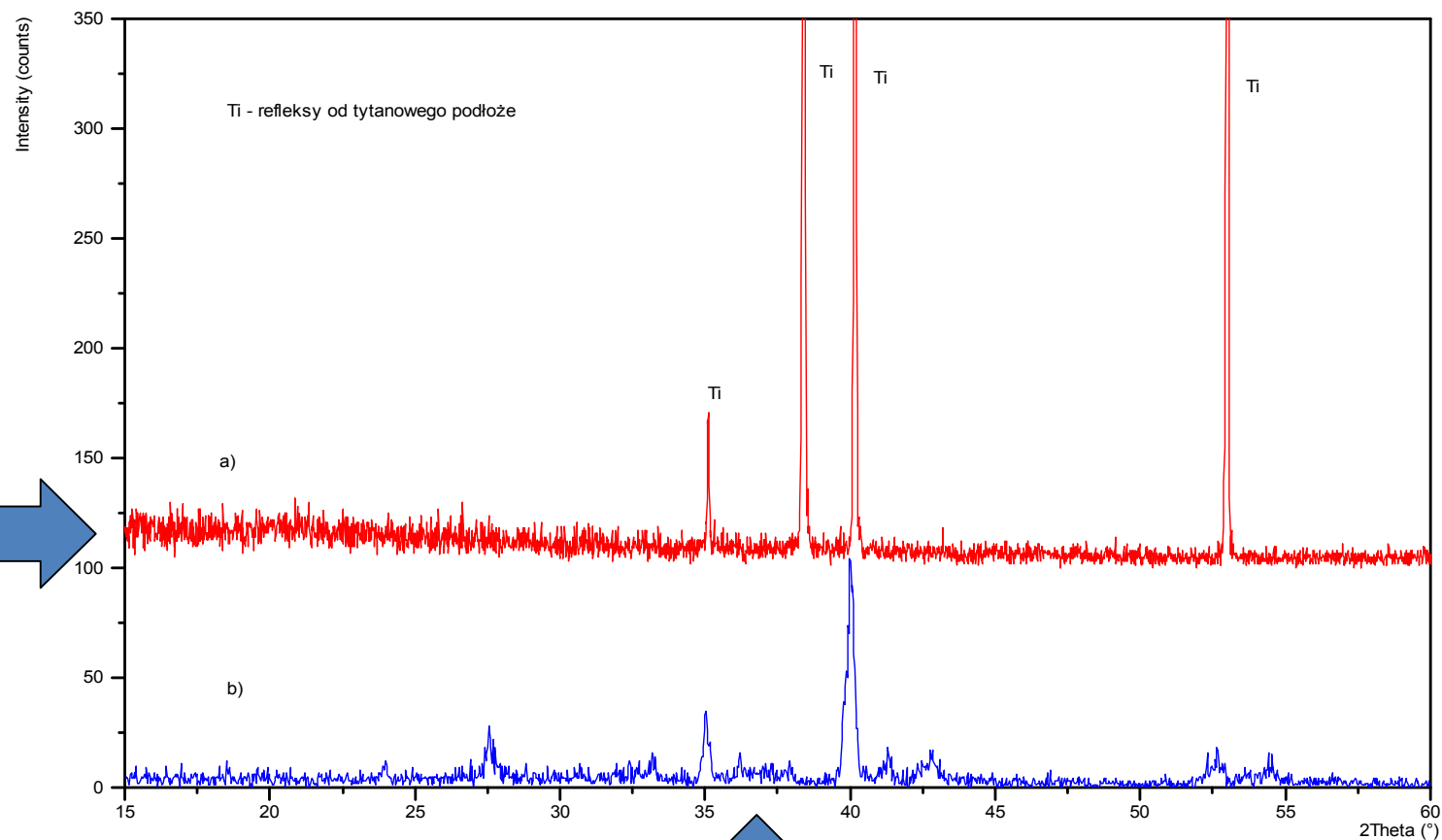
Powłoki naniesione na różnego typu podłoża ( np. stal, kompozyt węglowy C-C, szkło itd.) wymagają odmiennych warunków pomiarowych. W celu zniwelowania wpływu podłoża na obraz dyfrakcyjny stosuje się pomiary pod stałym kątem padania  $\omega$ .

$\omega$  – stały w trakcie pomiaru, niewielki kąt padania, mieszczący się w granicach 1-3 °.

**GID**  
**Grazing Incidence**  
**Diffraction**

# Pomiary w konfiguracji GID

Dyfraktogram dla warstwy otrzymany w standardowej konfiguracji



Dyfraktogram dla tej samej próbki, otrzymany w konfiguracji GID



# Parametry refleksów a możliwe do obliczenia bądź wyznaczenia wartości

<b>POZYCJA REFLEKSU</b>	<b>INTENSYWNOŚĆ</b>	<b>SZEROKOŚĆ POŁÓWKOWA</b>
<b>Grupa symetrii przestrzennej</b>	<b>Rozmieszczenie jonów w komórce elementarnej</b>	<b>Naprężenia wewnętrzne (niejednorodne)</b>
<b>Parametry komórki elementarnej</b>	<b>Tekstur</b>	<b>Wielkość kryształitów</b>
<b>Naprężenia wewnętrzne (jednorodne)</b>	<b>a Ilość materiału w substancjach wielofazowych</b>	

# Zastosowanie metod rentgenowskich

1. Rentgenowska analiza fazowa: jakościowa i ilościowa
2. Wyznaczanie typu sieci i prawdopodobnych grup przestrzennych - wskaźnikowanie dyfraktogramów – reguły wygaszeń systematycznych i specjalnych.
3. Obliczenia parametrów komórki elementarnej, jej objętości i gęstości rentgenowskiej.
4. Wyznaczanie położenia atomów w komórce elementarnej.
5. Obliczanie wielkości kryształitów.
6. Określanie tekstury.
7. Określanie naprężeń wewnętrznych jednorodnych i niejednorodnych.

# **Mikroskopy ze skanującą sondą:**

**Mikroskop tunelowy STM**

**Mikroskop sił atomowych AFM**

# Zastosowanie STM

1. **Obrazowanie struktury atomowej i profilu powierzchni skanowanej próbki przewodzącej lub pokrytej warstwą przewodzącą**
2. **Obróbka materiału na poziomie atomowym**

# Zastosowanie AFM

**1. Sporządzanie mikroskopowych map  
ukształtowania powierzchni – topografia powierzchni–  
brak ograniczenia rodzaju próbek.**

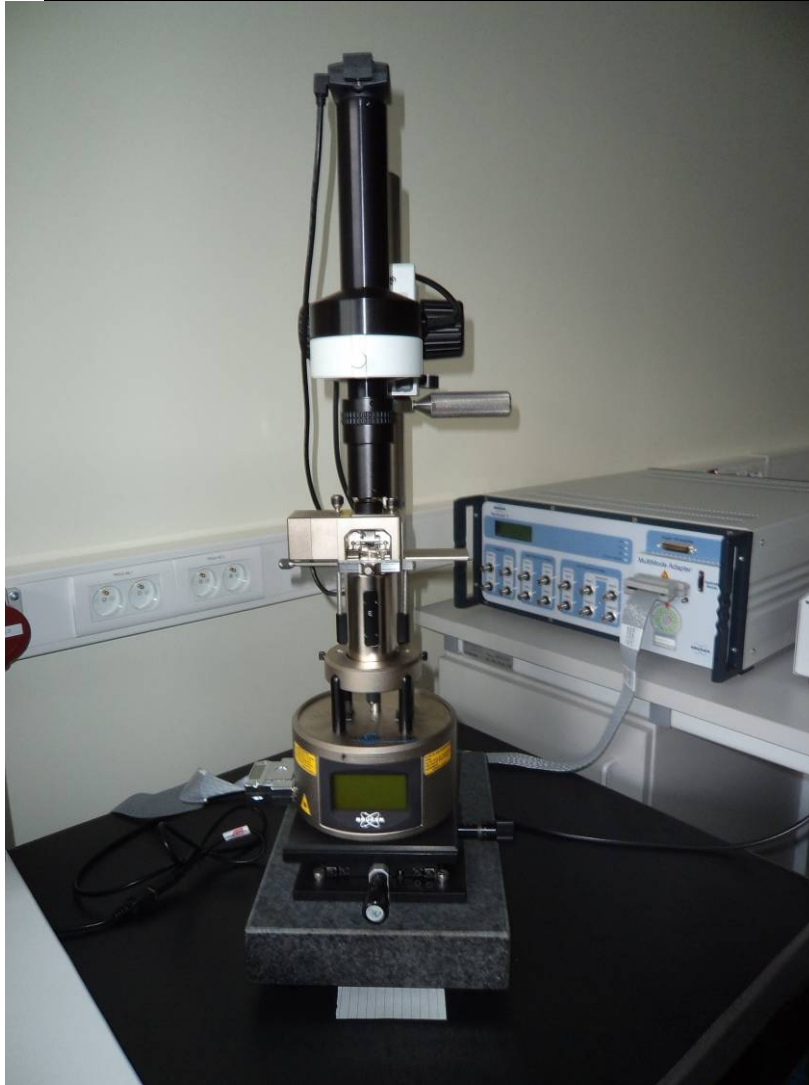
**2. Badanie właściwości powierzchni próbek:**

- sił tarcia
- adhezji
- przestrzennego rozkładu magnetyzacji
- przestrzennego rozkładu ładunku elektrycznego

**3. Modyfikacja lokalnych właściwości próbki**

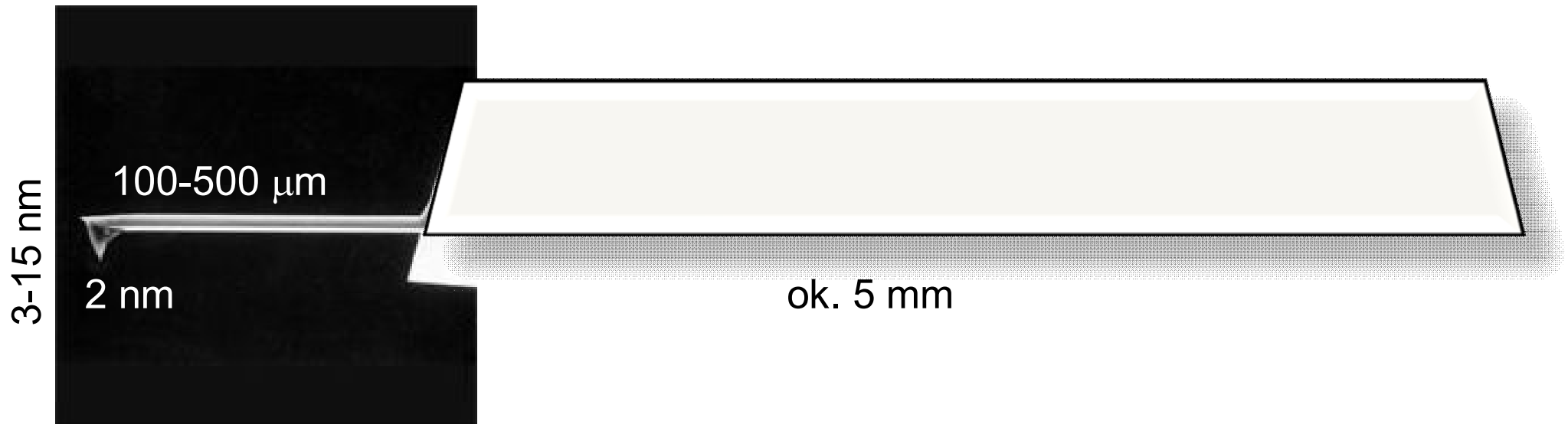
- nanolitografia

# **Budowa mikroskopu AFM model: Multimode 8.0 firmy Bruker**



**Mikroskop Sił Atomowych AFM wykorzystuje zjawisko odwracalnego odkształcenia sondy w wyniku jej oddziaływania z badaną powierzchnią (zmianami w jej topografii). Odkształcenie to jest wykrywane przez (najczęściej) optyczny układ detekcji.**

# Sondy

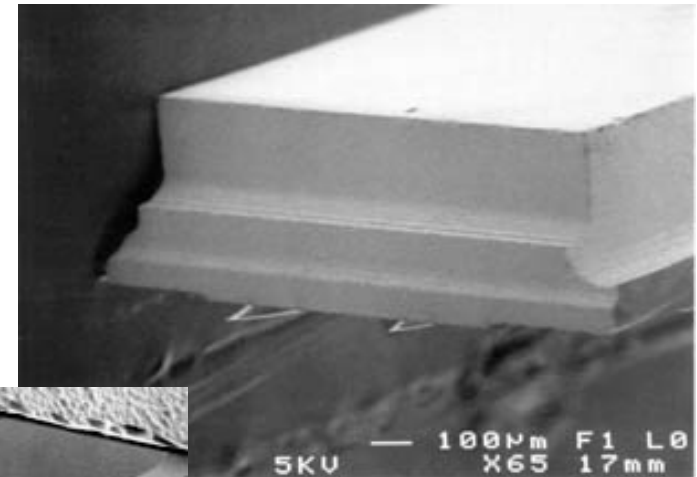
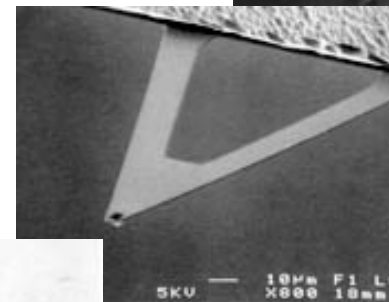
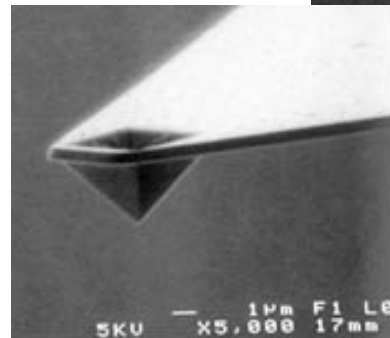
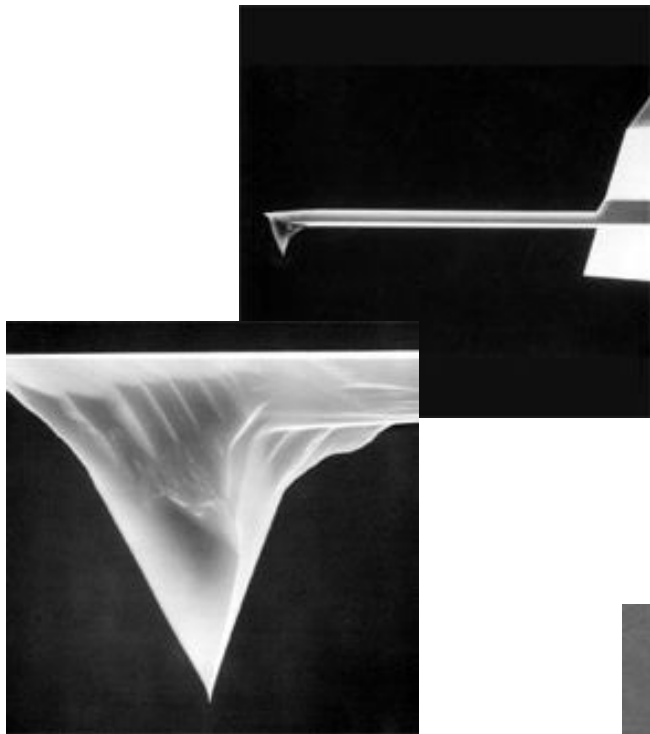


**Sonda - tip, dźwignia, ostrze**  
**wymiary:**

- długość od 100 do 500 μm,
- szerokość tipa (wierzchołek) średnio 2-3 nm (może być 1 nm lub nawet 20 nm)
- stałe sprężystości 0.01 - 1 N/m
- częstotści rezonansowe w zakresie 2 - 120 kHz



# Różne rodzaje sond

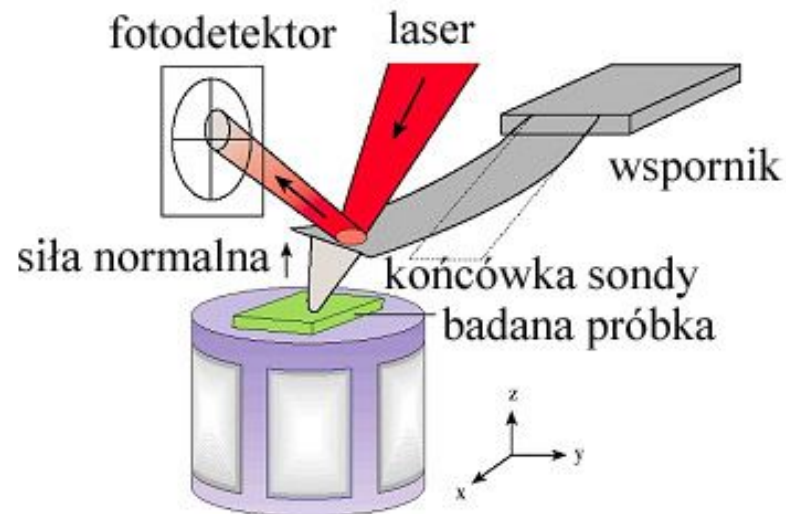


Źródło: Katalog firmy Bruker 2012



# Mikroskop AFM - zasada działania

obraz powstaje w oparciu o obserwację i interpretację sił działających na sondę mikroskopu



siły są określane przez odgięcie sondy mierzone przez optyczny układ detekcji

skaner - piezoelektryczna tuba z możliwością ruchu w kierunkach XYZ, służąca do regulacji odległości między powierzchnią próbki a końcówką sondy ( tzw. tipem), co pozwala na regulowanie siły działającej na sondę, powodującej jej ugięcie oraz, zależnie od modelu mikroskopu, przesuwaną próbkę pod niezmienną pozycją sondą

# Mikroskop AFM - pomiary

Rodzaj dominującej w układzie powierzchnia-sonda (tip) siły oraz własności sondy pozwalają badać różne właściwości próbki:

✓ sonda „wrażliwa” na pole magnetyczne – badania lokalnych zmian tego pola;

✓ różnica potencjałów pomiędzy próbką a sondą – badania lokalnych zmian pola elektrycznego;

✓ pomiar sił przyciągających lub odpychających sondę, powstających przy zbliżaniu sondy do powierzchni próbki - badania topografii powierzchni lub jej właściwości mechanicznych

- oddziaływania van der Waals'a (przyciągające lub odpychające)
- odpychające oddziaływania krótkiego zasięgu – spełniające prawo Hook'a (deformacja sondy)
- oddziaływania spowodowane obecnością warstwy wody

# Tryby pracy mikroskopu AFM

**Tryby (mody) pracy:**

✓ **Kontaktowy;**

✓ **Bezkontaktowy**

✓ **Z przerywanym kontaktem:**

**Tapping**

**Peak Force Tapping (Scan Assist)**

# Tryb kontaktowy

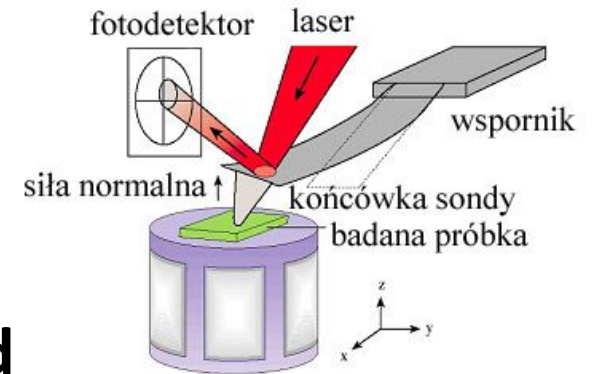
- ✓ Jeden z pierwszych, wykorzystywanych trybów pracy mikroskopu AFM
- ✓ Utrzymywana jest stała siła nacisku ostrza na powierzchnię próbki
- ✓ Każde zbliżanie lub oddalanie elementów powierzchni zmienia siłę oddziaływania, co powoduje odpowiedni ruch skanera, skorygowany ze zmianami siły nacisku ostrza na powierzchnię próbki
- ✓ Tryb stosowany przede wszystkim do materiałów o dużej twardości

# Tryb z przerywanym kontaktem:

-Tapping

-Peak Force Tapping

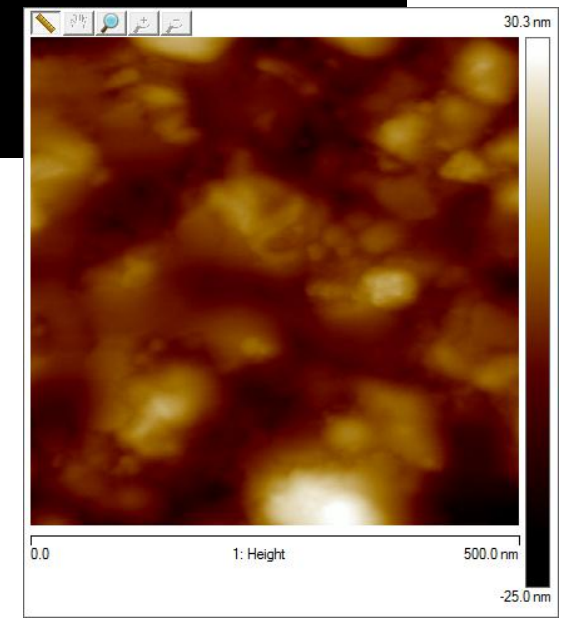
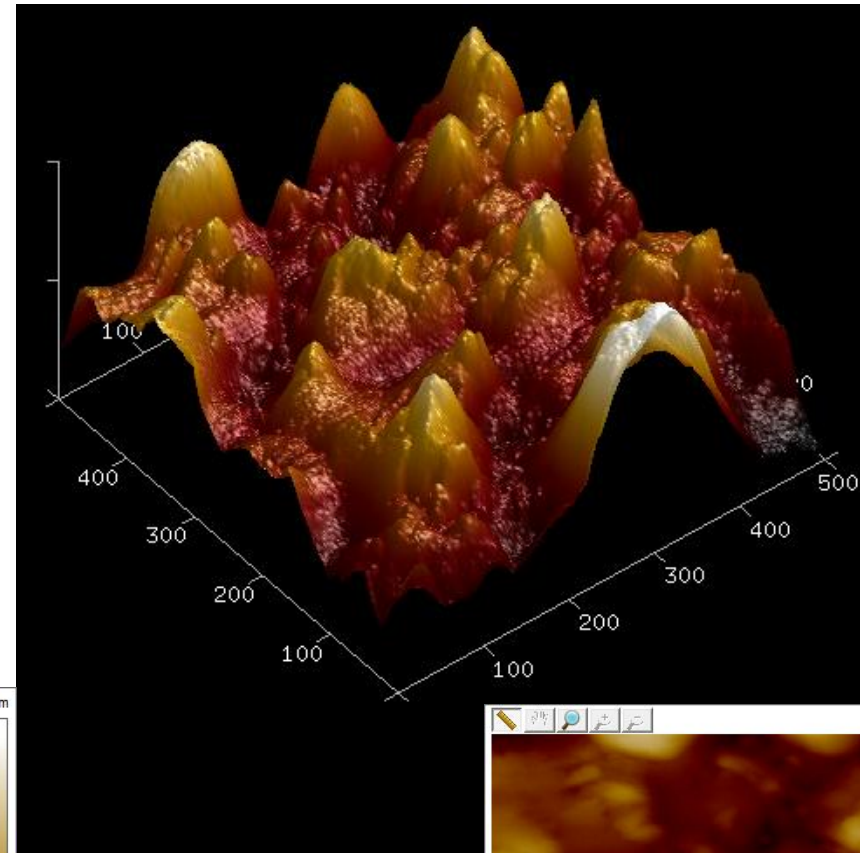
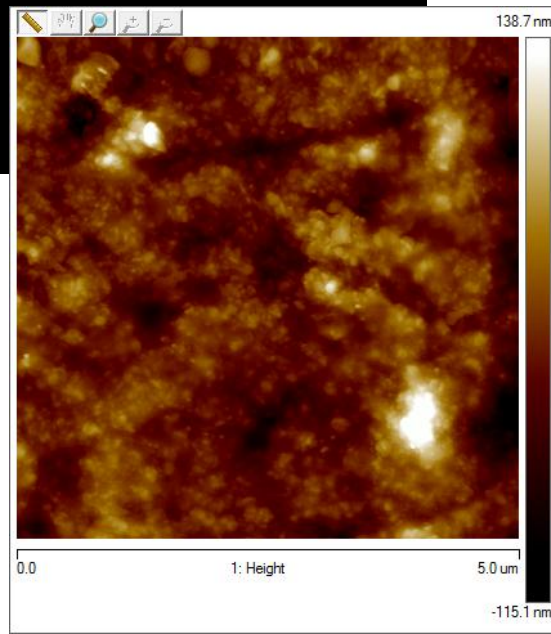
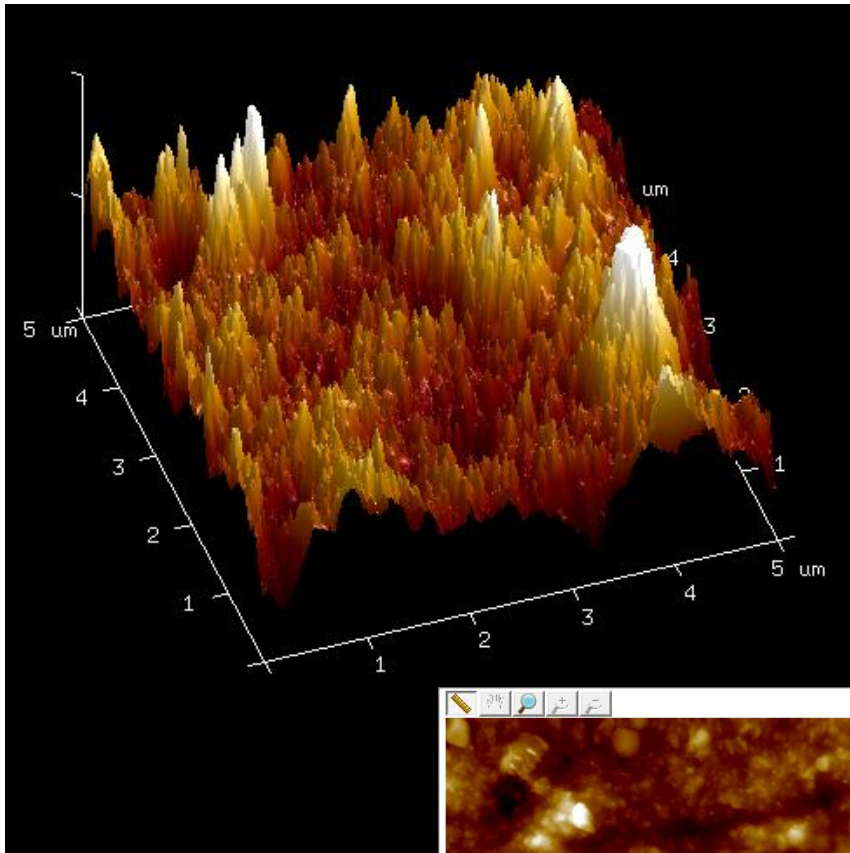
- ✓ Dźwignia sondy drga ze stałą zadaną amplitudą
- ✓ Gdy ostrze sondy natrafia na nierówność, dochodzi do zmiany amplitudy drgań (np. „górką” na powierzchni próbki powoduje wytłumienie drgań czyli zmniejszenie ich amplitudy)
- ✓ Układ sprzężenia zwrotnego steruje ruchem skanera, przybliżającego lub oddalającego próbkę od ostrza w celu przywrócenie zadanej amplitudy drgań dźwigni – rejestrowany ruch skanera odpowiada zmianom topografii powierzchni próbki w kierunku osi Z



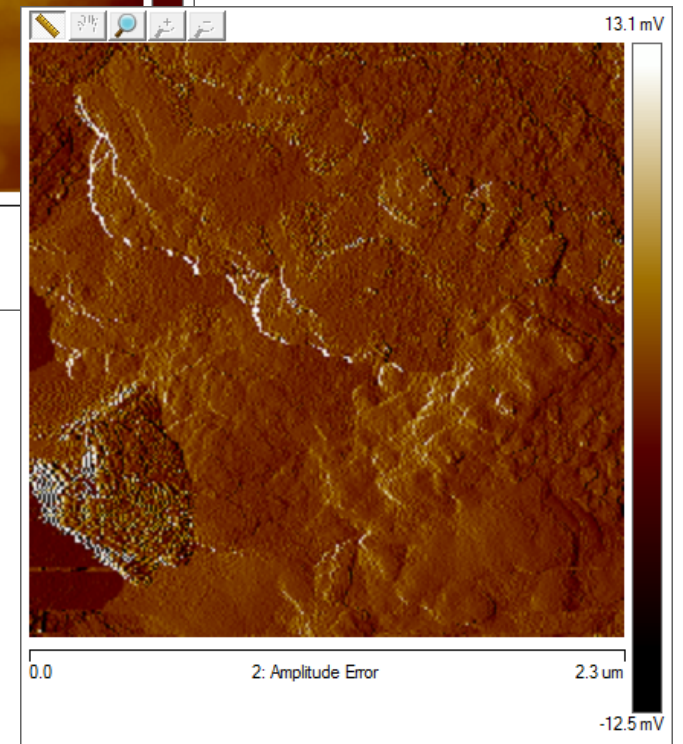
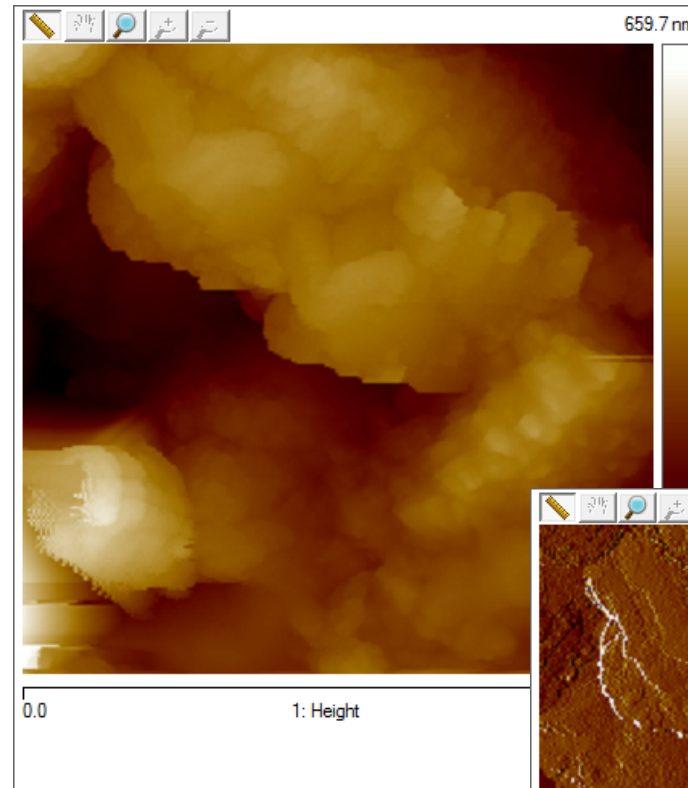
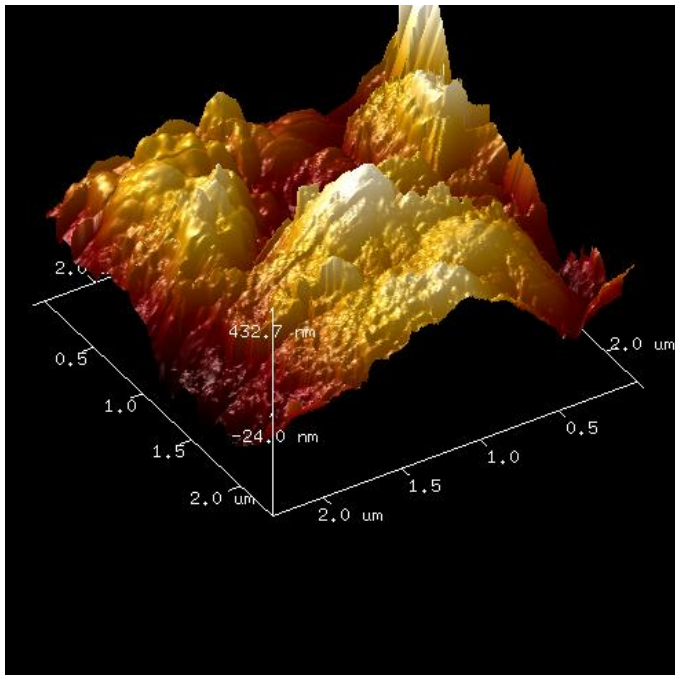
# Tryb bezkontaktowy

- ✓ Utrzymywana jest stała odległość ostrza od skanowanej powierzchni, co można traktować jako „zerowy” nacisk sondy na powierzchnię próbki
- ✓ Ruch skanera kompensuje zmiany zadanej odległości ostrza od powierzchni, rejestrując w ten sposób zmiany w jej topografii
- ✓ Główny wpływ na efekt pomiarowy mają oddziaływania van der Waalsa

# Warstwa $\text{TiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ na stali nanoszona metodą zol-żel na stal – obrazowanie 2d i 3d

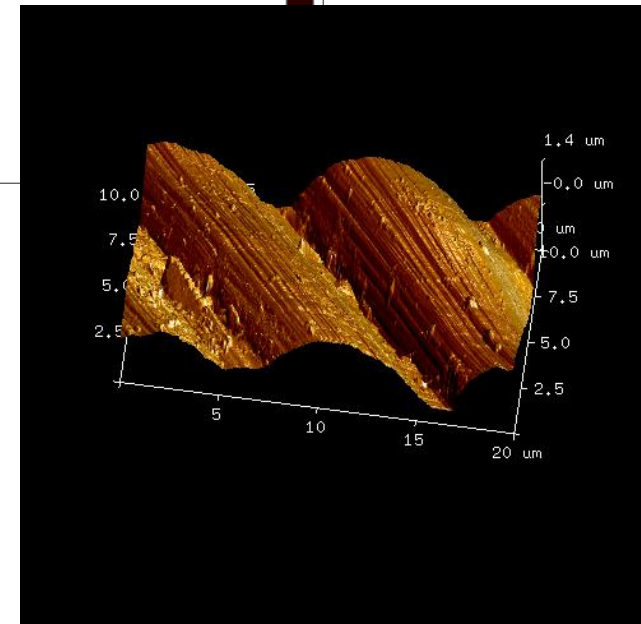
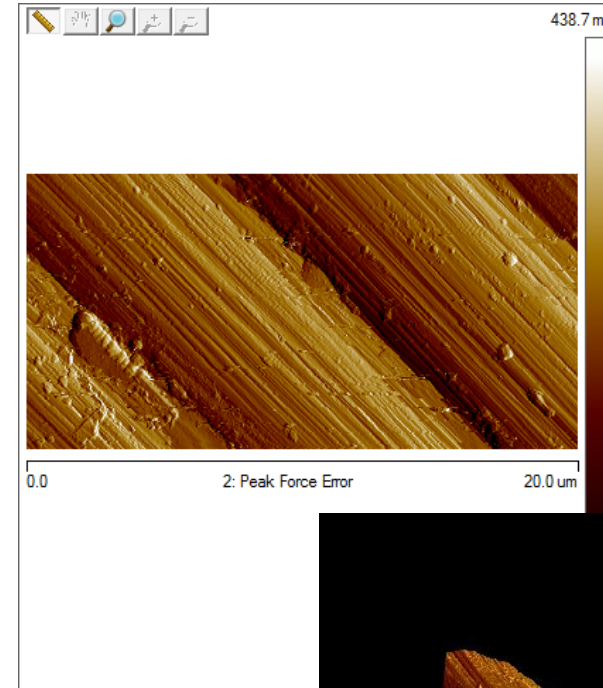
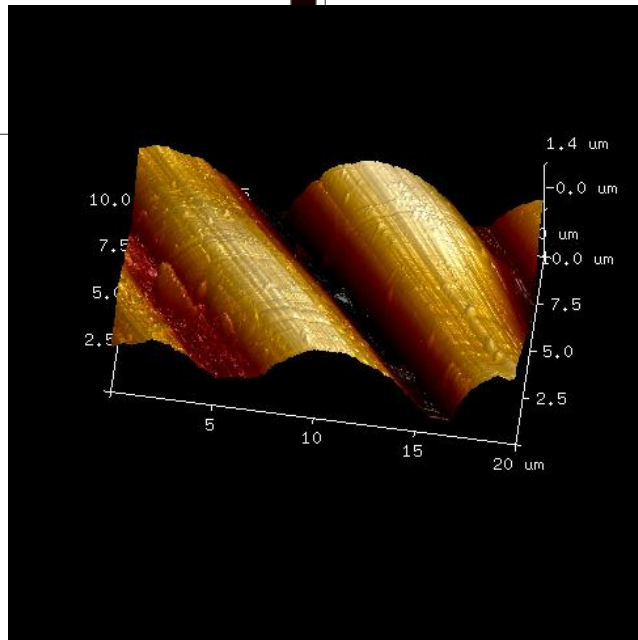
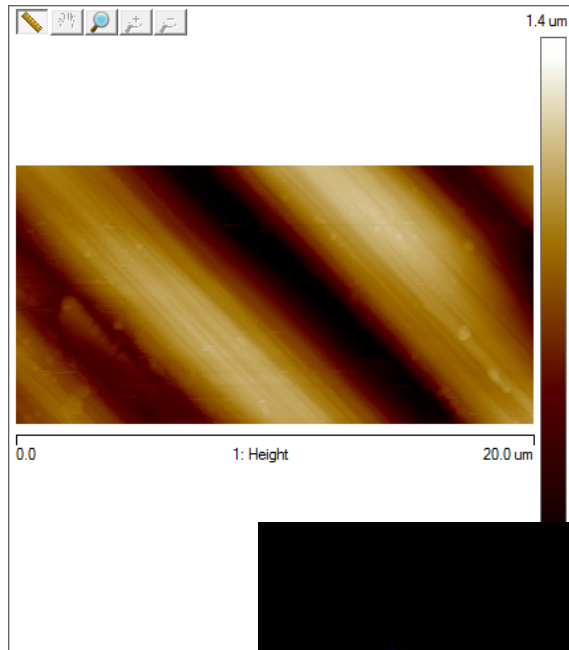


# Powłok $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ na stali inkubowane w SBF (sztucznym osoczu)

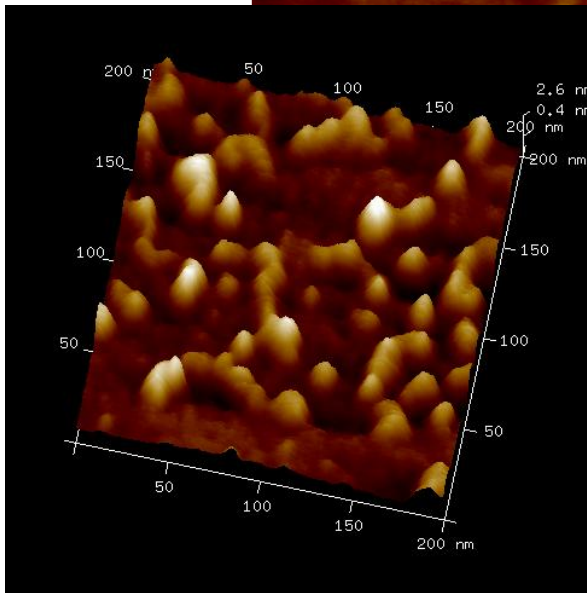
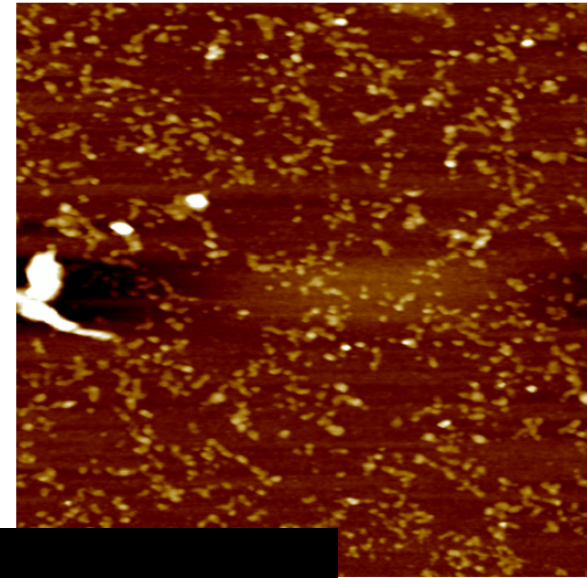
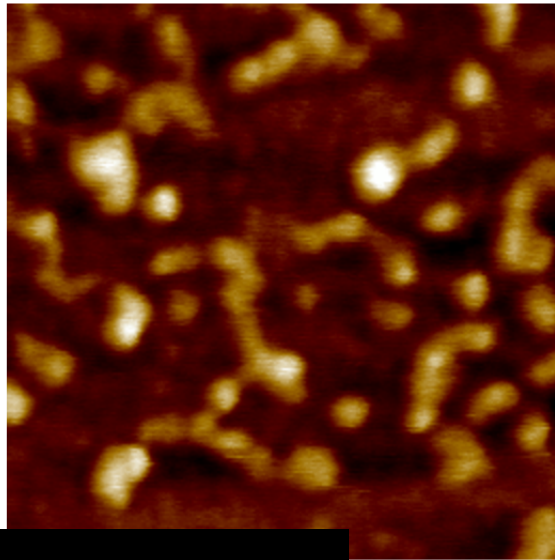




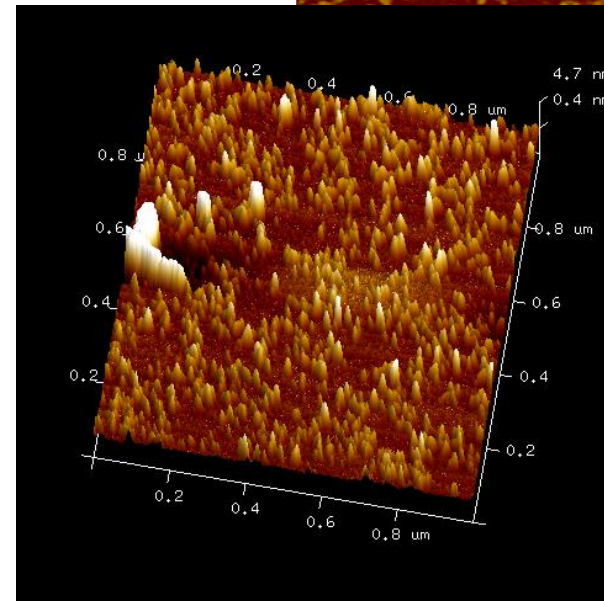
# Włókna węglowe



# Powłoki zawierające SiO<sub>2</sub> nanoszone w wiązce epitaksjalnej na podłoża Si

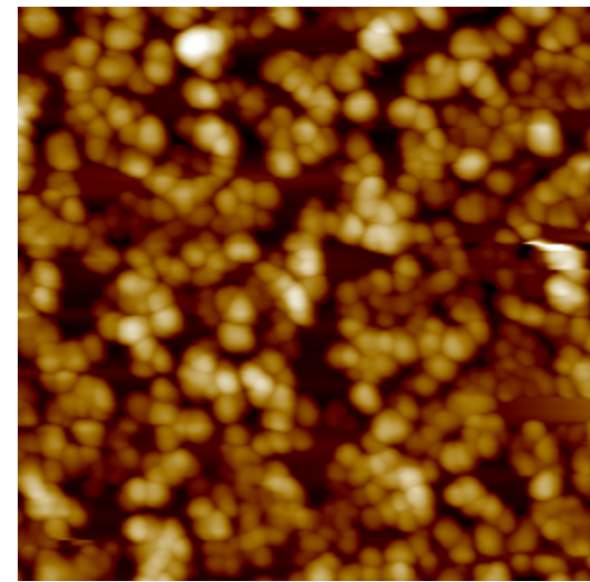
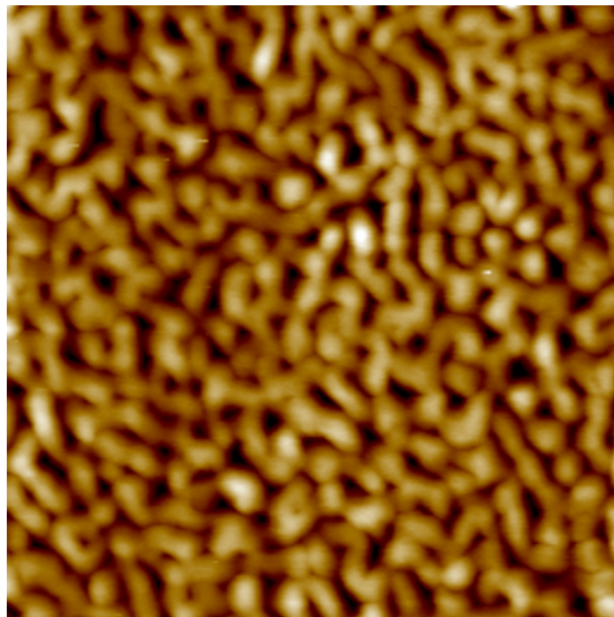
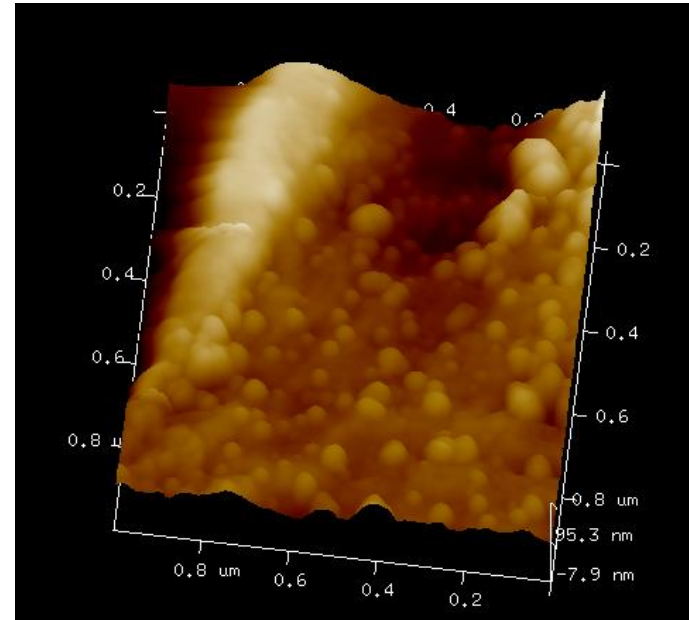
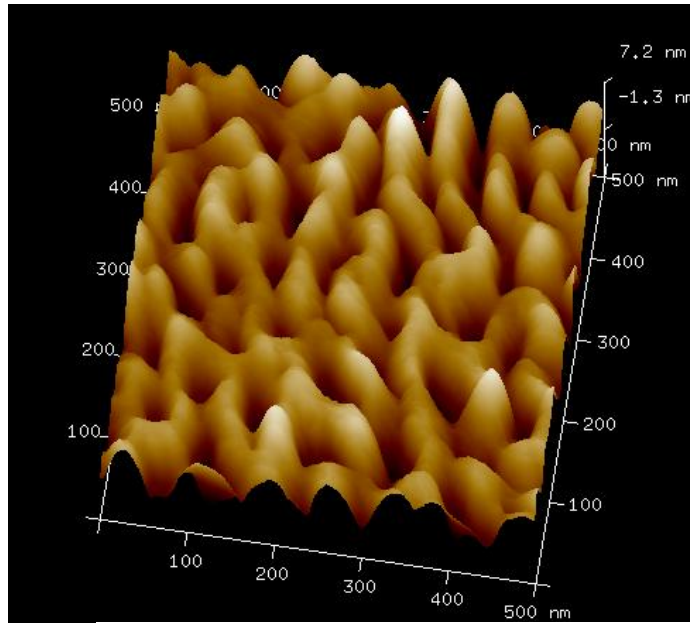


200.0 nm



1.0 μm

# Powłoki $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ zawierające Ag



0.0 Height 1.0  $\mu\text{m}$

0.0 Height 1.0  $\mu\text{m}$