

## 10. Analiza dyfraktogramów proszkowych

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z zasadą analizy dyfraktogramów uzyskiwanych z próbek polikrystalicznych (proszków). Zwykle dyfraktometry wyposażone są w oprogramowanie automatyzujące większość z podanych procesów, my jednak zapoznamy się z „ręcznymi” sposobami uzyskiwania informacji z danych dyfrakcyjnych.

### Wprowadzenie

Podstawowym równaniem umożliwiającym interpretację obrazów dyfrakcyjnych jest wzór podany przez Braggów, wiążący kąt padania dla którego zachodzi wzmocnienie wiązki z odległością międzypłaszczyznową:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

gdzie:  $n$  – rząd odbicia,  $\lambda$  – długość fali,  $d$  – odległość międzypłaszczyznowa,  $\theta$  – kąt połysku, (kąt padania) czyli kąt pomiędzy wiązką padającą a prostą leżącą na powierzchni (rzutem prostopadłym wiązki na powierzchnię).

Obliczanie odległości międzypłaszczyznowych odbywa się na podstawie znajomości parametrów komórki elementarnej ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) oraz wskaźników Millera ( $hkl$ ). Dla układów ortogonalnych (czyli zawierających jedynie kąty proste) obowiązuje poniższe równanie

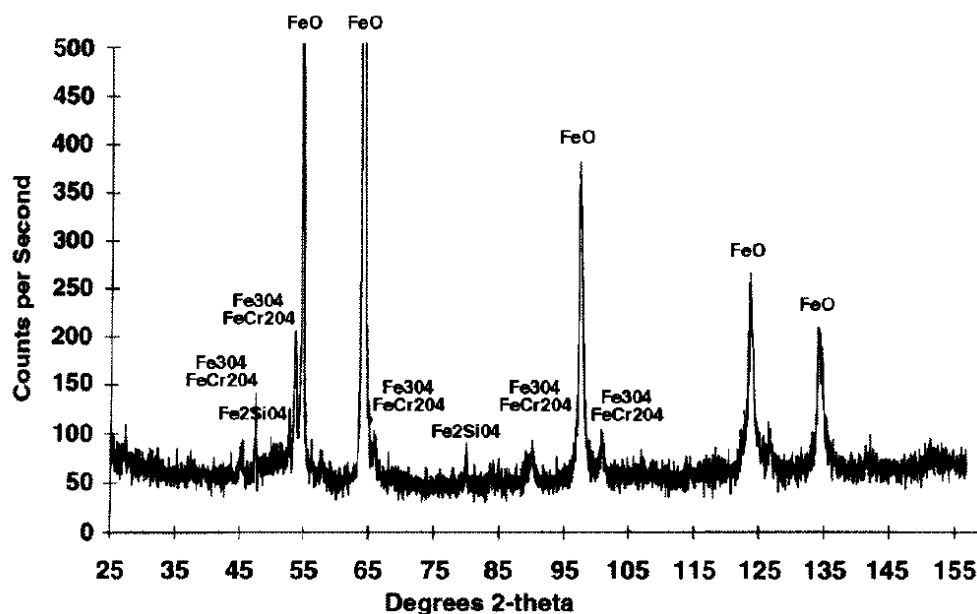
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Tak więc znając parametry sieci krystalicznej jesteśmy w stanie wyznaczyć kąty ugięcia wiązki. Aby w pełni przewidzieć wygląd dyfraktogramu łącznie z intensywnościami obserwowanych refleksów potrzebna jest znajomość zawartości komórki elementarnej (współrzędne atomów). Uwaga: promieniowanie jest monochromatyczne, więc dyfraktogramy nie powinny być nazywane widmami.

Ponieważ każda struktura krystaliczna zawiera charakterystyczny dla siebie zestaw odległości międzypłaszczyznowych, obraz dyfrakcyjny będzie zawierał sygnały pochodzące od wiązki ugiętej pod ściśle określonymi kątami. Jest to więc metoda wrażliwa na budowę sieci a nie skład chemiczny. Przykładowo próbka  $\text{SiO}_2$  będąca mieszanina kwarcu (faza 1) i krystobalitu (faza 2) daje obraz dyfrakcyjny będący nałożeniem dyfrakcji pochodzącej od dwóch sieci krystalicznych (dwóch zestawów odległości międzypłaszczyznowych). Możemy więc tą techniką analizować mieszaniny. W rozwiązaniach komercyjnych do analizy dyfraktogramów wykorzystywane są bazy danych zawierające informacje o znanych strukturach. Do najbardziej popularnych należą:

- JCPDS – ICDD (Join Committee for Powder Diffraction Standards – International Centre For Diffraction Data)
- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)
- CSD (Cambridge Structural Database)
- ASTM (American Society for Testing Materials)

Po zebraniu danych dyfrakcyjnych oprogramowanie automatycznie znajduje najlepiej pasującą strukturę do naszej próbki. Przykładowy opracowany komputerowo wynik pomiaru dyfrakcyjnego może więc wyglądać następująco:



Głównymi zastosowaniami badań dyfrakcyjnych na próbkach polikrystalicznych są obecnie:

- jakościowa i ilościowa analiza składu fazowego,
- określanie parametrów sieci krystalicznej,
- wyznaczanie struktury krystalicznej,
- wyznaczanie wielkości krystalitów,
- badanie mikronaprężeń,
- oznaczanie stopnia krystaliczności,
- określanie preferowanej orientacji cienkich warstw (tekstury).

Tekstura to istnienie wyróżnionego kierunku krystalograficznego na powierzchni materiału.

### **Budowa dyfraktometrów proszkowych, zasada pomiaru.**

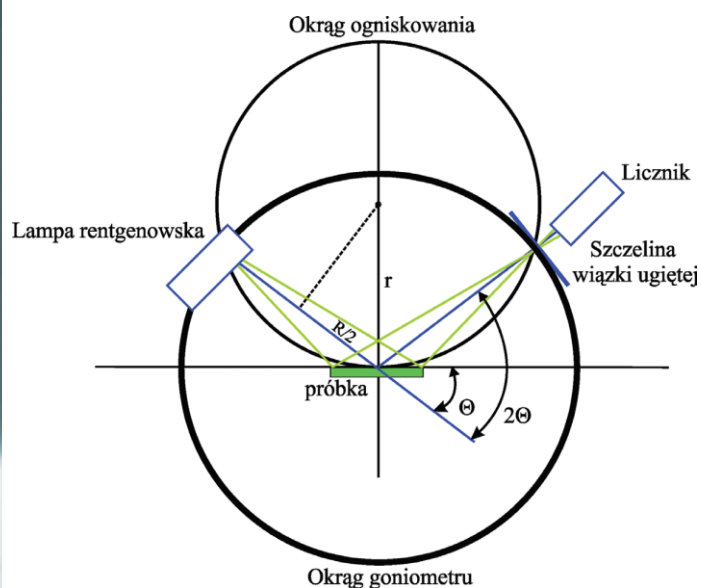
Każdy dyfraktometr rentgenowski musi zawierać monochromatyczne źródło promieniowania X, goniostat umożliwiający zmianę geometrii pomiaru oraz detektor. Często stosowana jest geometria Bragg-Brentano, umożliwiająca ogniskowanie wiązki rozproszonej, co zwiększa czułość metody. Próbka po zmieleniu umieszczana jest w wiązce promieniowania i poprzez odpowiednie skanowanie mierzona jest intensywność wiązki odbitej od próbki w zależności od kąta ugięcia. Otrzymujemy więc wykres zależności  $I = f(2\theta)$ , który poddawany jest interpretacji.

### **Wyznaczanie wielkości krystalitów**

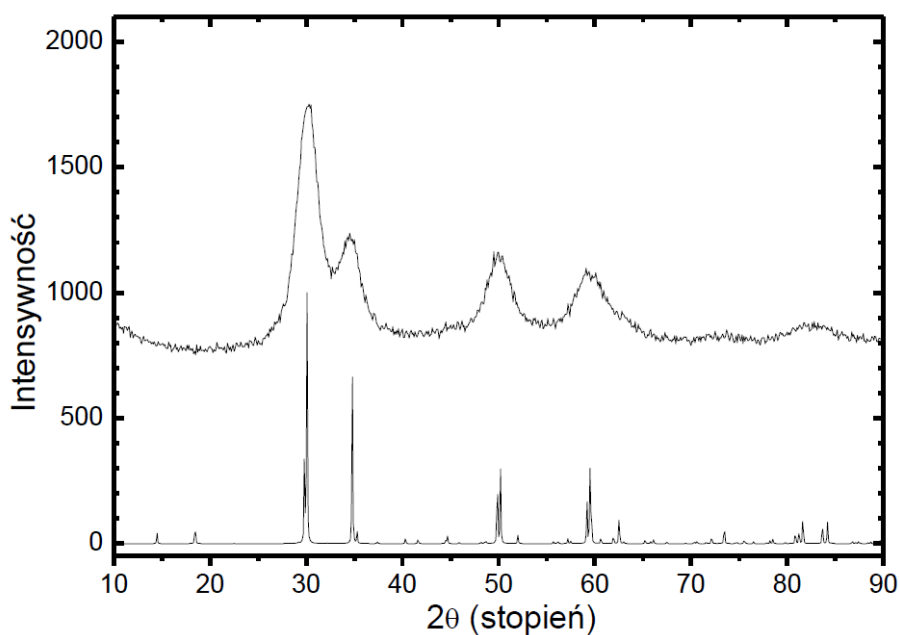
W celu wyznaczenia wielkości krystalitu (poniżej 0,1  $\mu\text{m}$ ) stosuje się równanie Scherrera

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos\theta}$$

gdzie:  $t$  – wielkość krystalitu,  $k$  – stała zależna od kształtu krystalitów (my zastosujemy  $k = 1$ ),  $B$  – szerokość połówkowa (FWHP) pików w radianach,  $\theta$  – kąt połysku



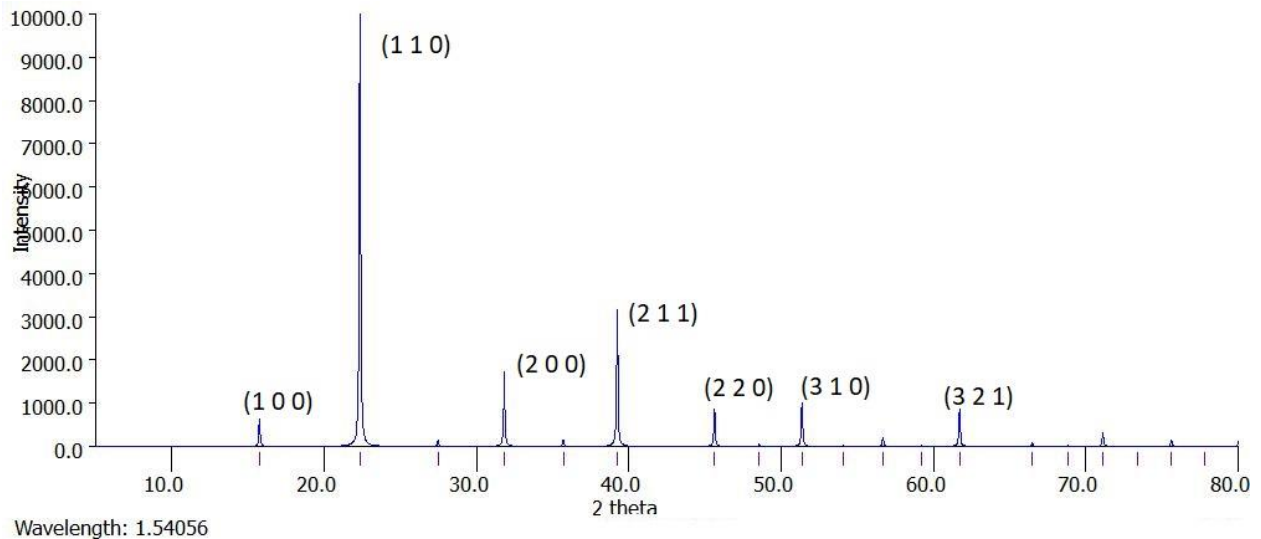
**Rys. 1.** Na lewo przykładowy dyfraktometr proszkowy (D8 Advance, początek lat XXI wieku). Po prawej schemat geometrii Bragg-Brentano. (rys. Wiadomości Chemiczne 2014, 68, 5)



**Rys. 2.** Dyfraktogram próbek tej samej substancji zawierających krystality bardzo rozdrobnione (u góry, nanokrystały) i krystality wielkości rzędu 0,1 mm (na dole).

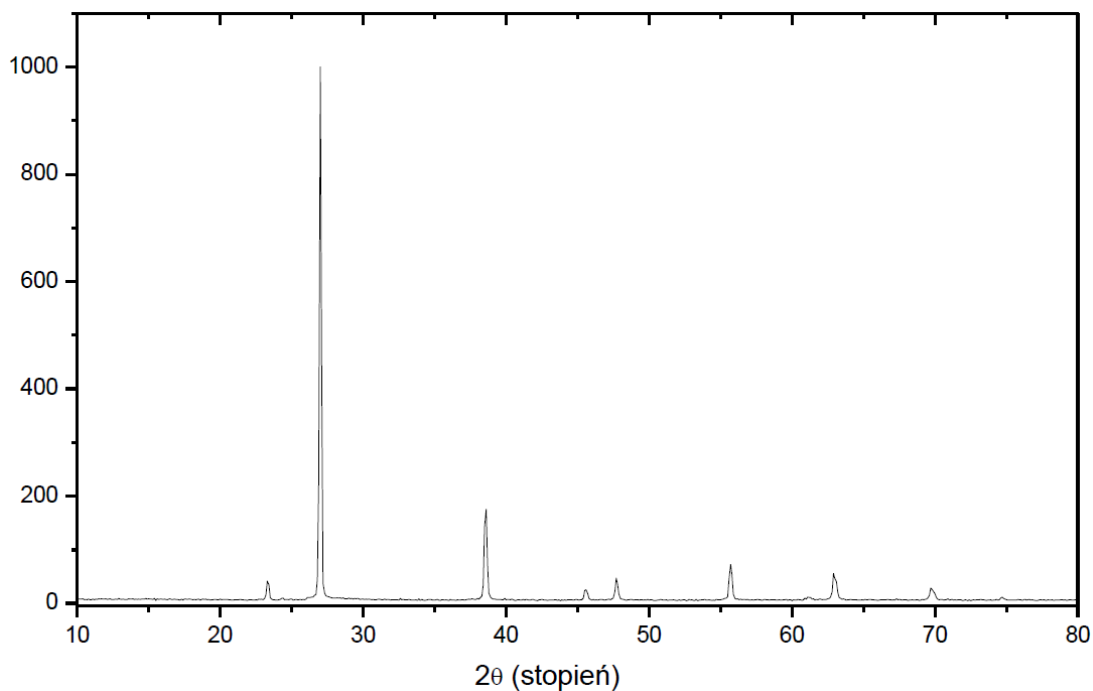
## Zadania i zagadnienia do opracowania

**Zadanie 1.** Mając wyindeksowany dyfraktogram próbki krystalitu o sieci należącej do układu regularnego wyliczyć wartość stałej sieciowej  $a$ .



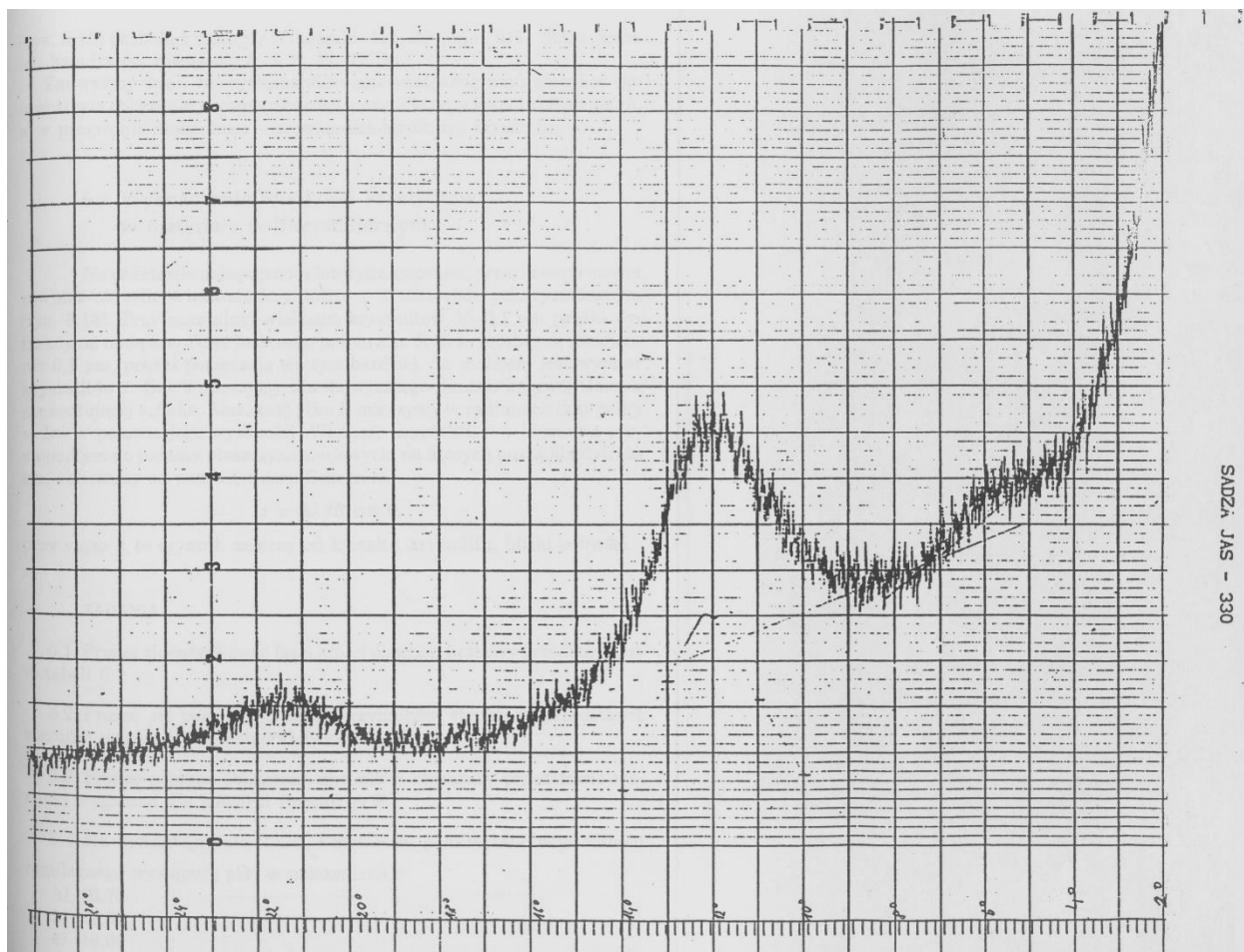
Wskazówka: skorzystaj z wzorów  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$  oraz wzoru na odległości międzypłaszczyznowe słusznego dla układu regularnego  $a^2 = d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2)$ .

**Zadanie 2.** Znając stałą sieciową KBr  $a = 6,607 \text{ \AA}$ , przypisz indeksy Millera poszczególnym refleksom widocznym na dyfraktogramie poniżej. Grupa przestrzenna  $Fm\bar{3}m$ , zwróć uwagę na wygaszenia sieciowe – refleksy obserwowane dla sieci  $F$  muszą być mieć albo wszystkie indeksy parzyste albo wszystkie indeksy nieparzyste.



Dyfraktogram sproszkowanego KBr (lampa miedziowa  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ).

**Zadanie 3.** Oszacuj średnią wielkość krystalitów grafitu w sadzy posługując się dyfraktogramem poniżej i refleksem występującym dla kąta  $\theta = 12^\circ$  (lampa miedziowa  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Na tym wykresie na osi poziomej wyjątkowo podano kąt połysku  $\theta$  a nie kąt ugięcia  $2\theta$ .



Powtór obliczenia dla poniższej symulacji nanokryształów grafitu uzyskanej pod Mercurym

