Korszerű mérési módszerek laboratórium

# Röntgendiffrakció II.

Mérési jegyzőkönyv

Rudolf Ádám

Fizika BSc., Fizikus szakirány

**Mérőtársak:** Kozics György, Májer Imre

**Mérésvezető:** Csiszár Gábor

**Mérés időpontja:** 2011. március 22.

**Leadás időpontja:** 2011. április 4.

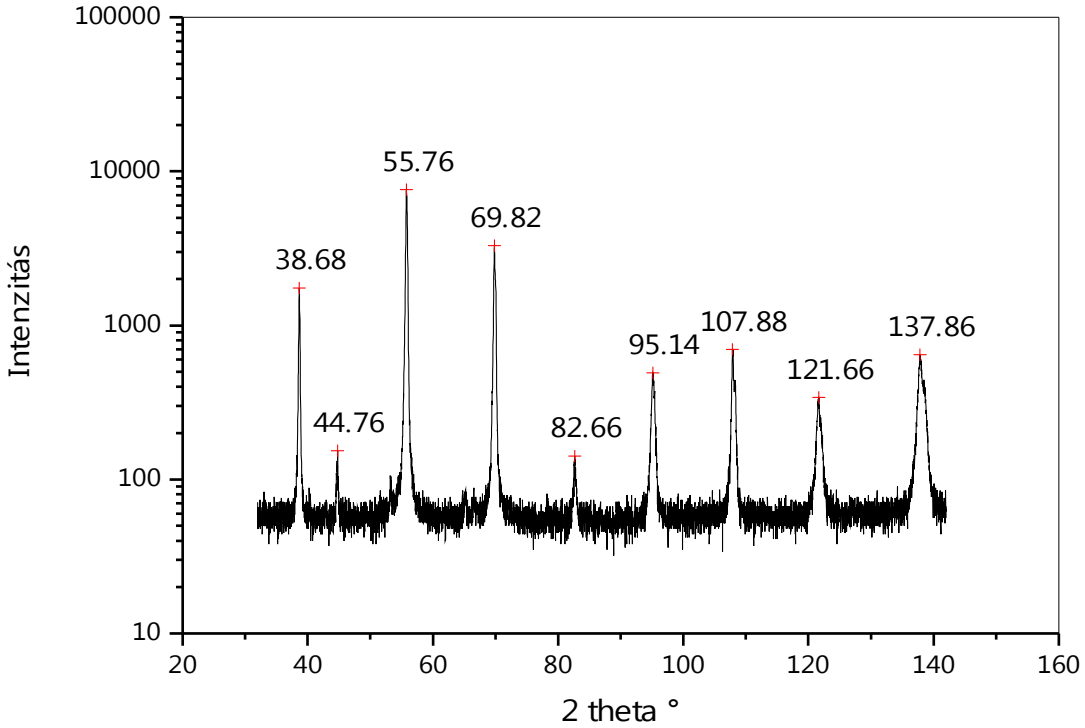
# 1. Bevezetés

A laborgyakorlat során egy $\theta$ - $2\theta$ Röntgen diffraktométerrel mért adatsort dolgoztunk föl. A mérés lényege, hogy a nyalábbal $\theta$ szögben világítjuk meg a mintát, és $2\theta$ szögben mérjük a visszavert nyaláb intenzitását. Az Ewald szerkesztésnek megfelelően polikristályos minták esetében megfelelő kúpok mentén kapunk intenzitáscsúcsokat, amúgy csak egy gyenge alapzajt tapasztalunk, így polikristályok mérésénél valóban elég csak egy síkban mérni. Ez azért van, mert a véletlenszerűen elhelyezkedő krisztallitok közül minden irányban lesz Bragg helyzetben álló.

A bővebb elmélet megtalálható a mérési leírásban, a felhasznált részleteket mindig közlöm majd a megfelelő helyen.

# 2. Tantál minta rácsszerkezetének meghatározása

A berendezéssel való megismerkedés után első feladatként köbös szerkezetű (tantál) minta kristályszerkezetének meghatározását kaptuk korábban mért adatok alapján. Az adatsor a mért intenzitásokat tartalmazza a $2\theta$ szög függvényében.




*1. ábra. Tantál minta visszavert intenzitásai 2θ függvényében. Az intenzitás tengely logaritmikusan van skálázva, mivel az intenzitáscsúcsoknak nagy az aránybeli különbségük.*

Azon $\theta$ szögeknél kapunk csúcsot, ahol igaz a Bragg egyenlet:

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

, ahol $d_{hkl}$ a $h$, $k$ és $l$ Miller indexekkel jellemezhető síkseregben a síkok távolsága, $\lambda$ pedig a mérésre használt sugárzás hullámhossza. Ez esetünkben: $\lambda$ = 1,5418 Å. Így a csúcsokhoz tartozó $2\theta$ szögek ismeretében a $d$ számokat meg tudjuk határozni:

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

Következő feladatunk, hogy meghatározzuk ezen számok Miller indexeit. Köbös anyagokban igaz a következő összefüggés:

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}=\frac{N}{a^2}$$

$N$-et a következőképpen harározzuk meg: mivel a fenti összefüggés alapján $1/d^2$-eknek egéssz számokként kell egymáshoz aránylaniuk, először mindegyiket elosztjuk az elsővel. Ha így nem kapunk (közel) egész számokat, beszorozzuk a számokat kettővel. Ha ez sem működik, hárommal. Mivel négyféle köbös szerkezet van, és e négyet tekintve a legkisebb $N$ maximum 3 lehet, tovább nem mehetünk.

A leírt számolásokat elvégeztük. $N$ értékeket kerekítettüka legközelebbi egészekre, és a fent leírtak szerint meghatároztuk $a_{hkl}$-eket is:

$$a=d\sqrt{N}$$

A kapott értékek:

| 2 theta (º) | d (Å) | 1/d^2 (1/Å^2) | N_mert | N_hkl | a_hkl (Å) | hkl |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 38,68 | 2,32779 | 0,18455 | 2 | 2 | 3,29199 | 110 |
| 55,76 | 1,64856 | 0,36795 | 3,98756 | 4 | 3,29712 | 200 |
| 69,82 | 1,34705 | 0,5511 | 5,97242 | 6 | 3,29958 | 211 |
| 82,66 | 1,16733 | 0,73386 | 7,95292 | 8 | 3,30172 | 220 |
| 95,14 | 1,04444 | 0,91672 | 9,93464 | 10 | 3,3028 | 310 |
| 107,88 | 0,95361 | 1,09966 | 11,91717 | 12 | 3,30341 | 222 |
| 121,66 | 0,88287 | 1,28295 | 13,90351 | 14 | 3,30339 | 321 |
| 137,86 | 0,82613 | 1,46521 | 15,8787 | 16 | 3,30454 | 400 |

*1. táblázat. A mért 2θ szögek függvényében a kapott N és a adatok, részszámításokkal együtt*

A négyféle köbös szerkezet (SC, FCC, BCC, gyémánt) esetén különböző Miller indexeknél kapunk visszaverődést, ezért különböző szerkezetek esetén különböző *N*-ek sorozatát kapjuk. Így az *N*-ek alapján a táblázatból kiolvashatjuk, hogy a mért minta milyen szerkezetű (feltéve persze, ha már tudjuk róla, hogy köbös). A beírt Miller indexeket ebből a táblázatból olvastuk ki. Ez alapján a mi mintánk tércentrált köbös szerkezetű.

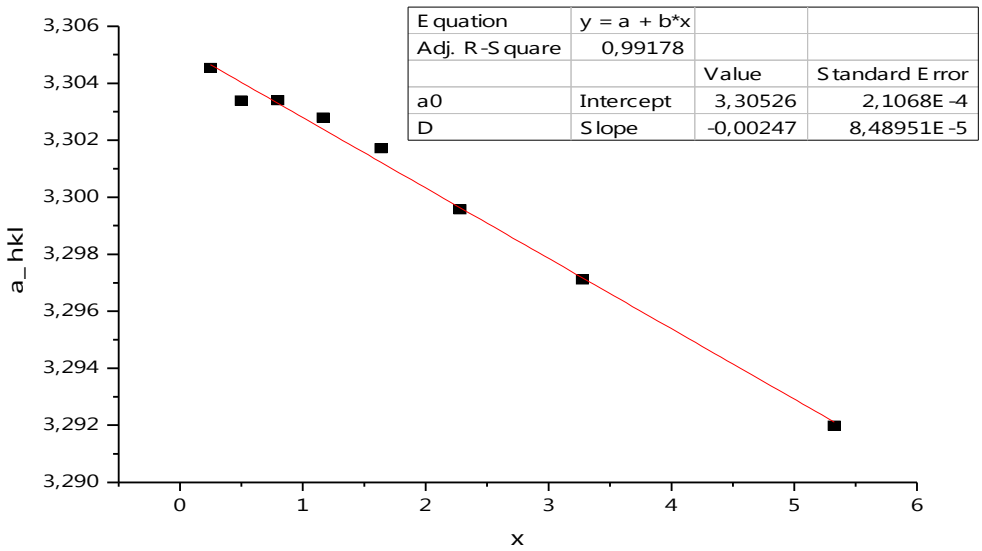
Meg kell említeni, hogy (ahogy az a grafikonon is látszik) a 44,76º-os csúcsot kihagytam a számolásból. Ez a csúcs olyan *N* értéket ad, ami egyetlen sorozatba sem illik bele. Ez valószínűleg az Al mintatartó csúcsa. Ezt támasztja alá, hogy az alumíniumnak tényleg van ezen a helyen csúcsa, és az is, hogy a csúcs elég kicsi intenzitású (mivel a nyalábnak csak kis része esett a mintatartóra).

## 3. Rácsparaméter meghatározása a Nelson-Riley formulával

A diffrakcióval mért rácsparaméter függ a mérés szögétől. Ez okozza az előbbi pontban látható változását *a*-nak, és ez okozza, hogy *N* értékek nem pontosan egész számok. A mért rácsparaméter szögtől való függését a Nelson-Riley formula adja meg:

$$a_{hkl} = a_0 - D\cos\theta\left(ctg\,\theta + \frac{\cos\theta}{\theta}\right) = a_0 - Dx$$

, ahol $a_{hkl}$ a mért, $a_0$ a valódi rácsparaméter, *D* pedig egy konstans. Így $a_{hkl}$ értékekre *x* függvényében egyenest illesztve (ahol *x* az összetett, $\theta$-tól függő kifejezés) tengelymetszetként megkapjuk a valódi rácsparamétert. Az illesztett egyenes grafikonja:




*2. ábra. A mért rácsparaméterek x függvényében. Feltüntetve az illesztett egyenes paraméterei.*

Leolvasható a rácsparaméter, hibával együtt:

$a_0 = (3{,}3052 \pm 0{,}00021)$ Å

## 4. Szemcseméret meghatározása

Feladatként kaptuk egy réz minta átlagos krisztallitméretének meghatározását a diffrakciós csúcsok kiszélesedése alapján.

Ideális esetben az eljárással a csúcsok végtelenül vékony Dirac delták lennének, ám ez természetesen nem így van. Ennek két fő oka van: a rácshibák, és a véges krisztallitméret. A krisztallitméretből fakadó szélesedésből következtethetünk a krisztallitok átlagos méretére:

$$\langle x \rangle = \frac{4\lambda}{3\beta_f \cos\theta}$$

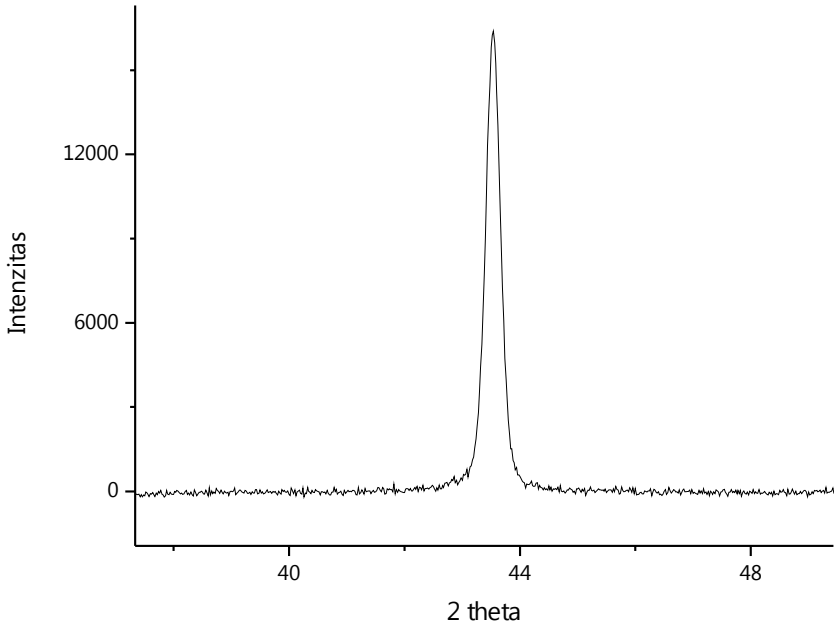
, ahol $\beta_f$ szélesség a következő:

$$\beta_f = \sqrt{\beta^2 - \beta_i^2}$$

, ahol $\beta$ a csúcs alatti terület, és a csúcs magasságának hányadosa, $\beta_i$ pedig a berendezésre jellemző ú.n. instrumentális szélesség, ami esetünkben 0,1° ≈ 0,0017. A görbéket a csúcsoknál Gauss görbével közelítjük, ezért adhatjuk össze ily módon a szélességeket.

Mivel a rácshibákból fakadó csúcsszélesedés $\theta$ növelésével egyre nagyobb lesz, a krisztallitméretet érdemes a legelső csúcsból számolni. Itt a rácshibából adódó járulék elhanyagolható.

Origin programmal ábrázoltuk az első csúcsot, kivontuk az alapvonalat, hogy valóban csak a csúcs alatti területet integráljuk, és elvégeztük az integrálást. A grafikon a *3. ábrán* látható.




*3. ábra. Réz minta első difffrakciós csúcsa.*

A kapott értékek:

$I_{max}$ = 16393,43

$A$ = 5879,87º ≈ 102,623

Ezeket behelyettesítve a kapott érték (a megbeszéltek alapján 10%-os hibát becsülve):

$\langle x \rangle = (370 \pm 40)$ Å

## 5. Anyag azonosítása PDF adatbázis segítségével

Utolsó feladatként régebben, fotólemezzel mért diffrakciós ábrákat kaptunk, hogy azok alapján beazonosítsuk a mért anyagot PDF (*Powder Diffraction Files*) adatbázis segítségével.

Az adatbázisban a három legintenzívebb vonal alapján tudjuk keresni az anyagokat. Ezeket szemmel választottuk ki a diffrakciós ábrákról, és egy speciális, ú.n. *d* vonalzó segítségével olvastuk le. A vonalzó lényege, hogy előre meghatározták a különböző szögekhez tartozó *d* értékeket, és ezeket festették a vonalzóra. Így egy speciális nemlineáris skálát kapunk, amivel közvetlenül a *d*-ket tudjuk leolvasni az ábrákról.

Az általunk talált 3 legintenzívebb vonal:

1,60 Å, 2,08 Å és 2,55Å.

A vonalzóról való leolvasás pontossága 0,05 Å-nek tekintendő, így a kereső-programba az ennek megfelelő intervallumokat adtuk be lehetséges csúcsértékekként. A program csak egy olyan anyagot talált, amire mindhárom vonal igaz lehet: ez pedig a korundum ($Al_2O_3$). Az adatbázis által visszaadott adatok:

46-1212 Wavelength= 1.54056

α-Al2O3

Aluminum Oxide

Corundum, syn

Rad.: CuKa1 λ: 1.5405 Filter: d-sp: Diffractometer

Cut off: 4.4 Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Huang, T et al., Adv. X-Ray Anal., 33, 295 (1990)

Sys.: Rhombohedral S.G.: R$\bar{3}$c (167)

a: 4.7587(1) b: c: 12.9929(3) A: C: 2.7303

α: β: γ: Z: 6 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.987 Dm: SS/FOM: $F_{25}$=358(.0028, 25)

εα: 1.7604 ηωβ: 1.7686 εγ: Sign: - 2V:

Ref: Ibid.

| 2θ | Int | h | k | l |
|---|---|---|---|---|
| 25.578* | 45 | 0 | 1 | 2 |
| 35.152* | 100 | 1 | 0 | 4 |
| 37.776* | 21 | 1 | 1 | 0 |
| 41.675* | 2 | 0 | 0 | 6 |
| 43.355* | 66 | 1 | 1 | 3 |
| 46.175* | 1 | 2 | 0 | 2 |
| 52.549* | 34 | 0 | 2 | 4 |
| 57.496* | 89 | 1 | 1 | 6 |
| 59.739* | 1 | 2 | 1 | 1 |
| 61.117* | 2 | 1 | 2 | 2 |
| 61.298* | 14 | 0 | 1 | 8 |
| 66.519* | 23 | 2 | 1 | 4 |
| 68.212* | 27 | 3 | 0 | 0 |
| 70.418* | 1 | 1 | 2 | 5 |
| 74.297* | 2 | 2 | 0 | 8 |
| 76.869* | 29 | 1 | 0 | 10 |
| 77.224* | 12 | 1 | 1 | 9 |
| 80.419* | 1 | 2 | 1 | 7 |
| 80.698* | 2 | 2 | 2 | 0 |
| 83.215* | 1 | 3 | 0 | 6 |
| 84.356* | 3 | 2 | 2 | 3 |
| 85.140* | <1 | 1 | 3 | 1 |
| 86.360* | 2 | 3 | 1 | 2 |
| 86.501* | 3 | 1 | 2 | 8 |
| 88.994* | 9 | 0 | 2 | 10 |

The sample is an alumina plate as received from ICDD. Unit cell computed from dobs. Al2 O3 type. Corundum group, corundum subgroup. PSC: hR10. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 254.81.

©1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.