

**Πανεπιστήμιο Πατρών
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών**

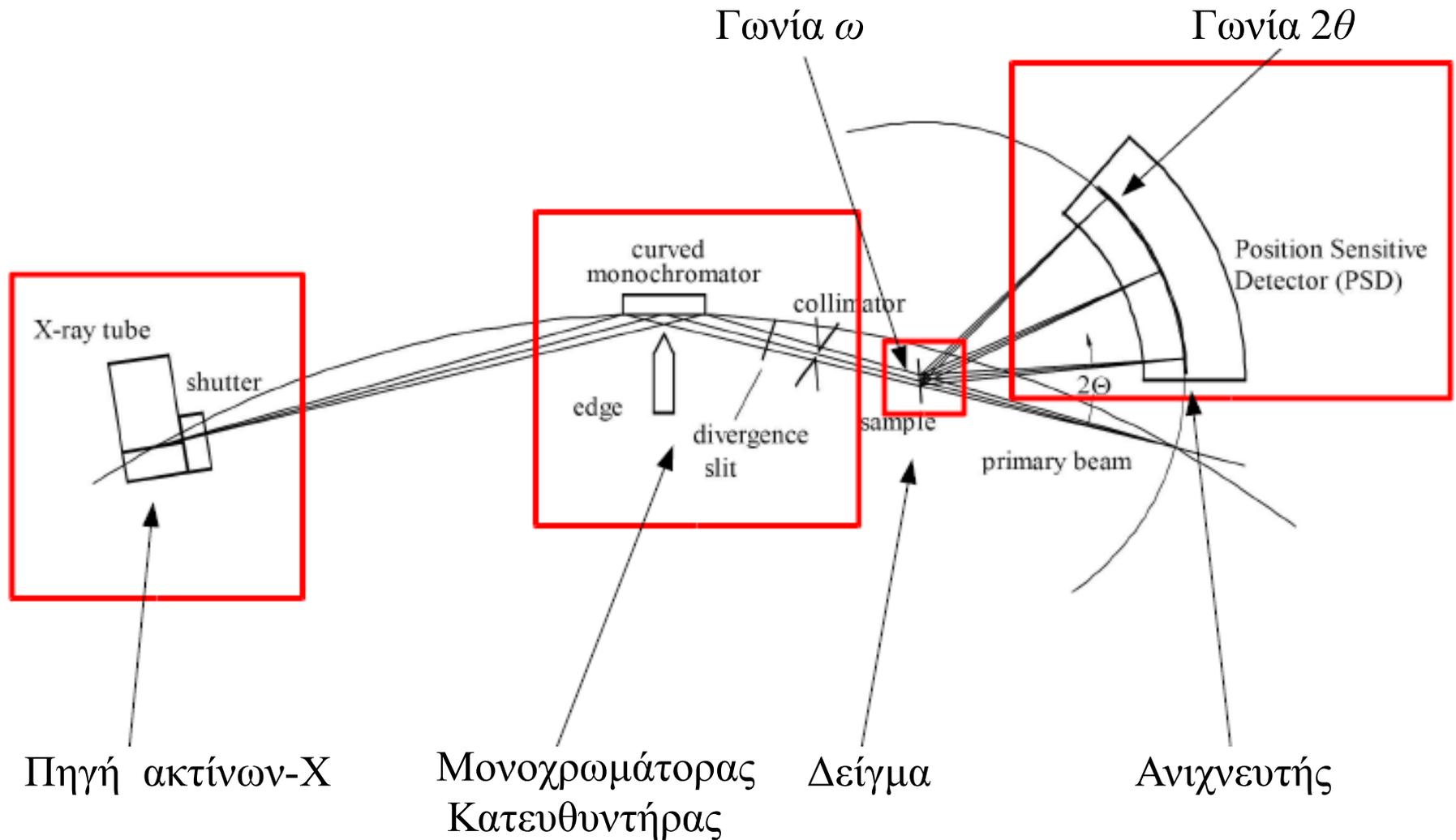
**Σημειώσεις του Μαθήματος
«Μελέτη Δομής των Υλικών με Τεχνικές Σκέδασης»**

**Διδάσκων: Δρ. Ανδρέας Καλτζόγλου
Ερευνητής Χημείας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»**

Εαρινό εξάμηνο 2020

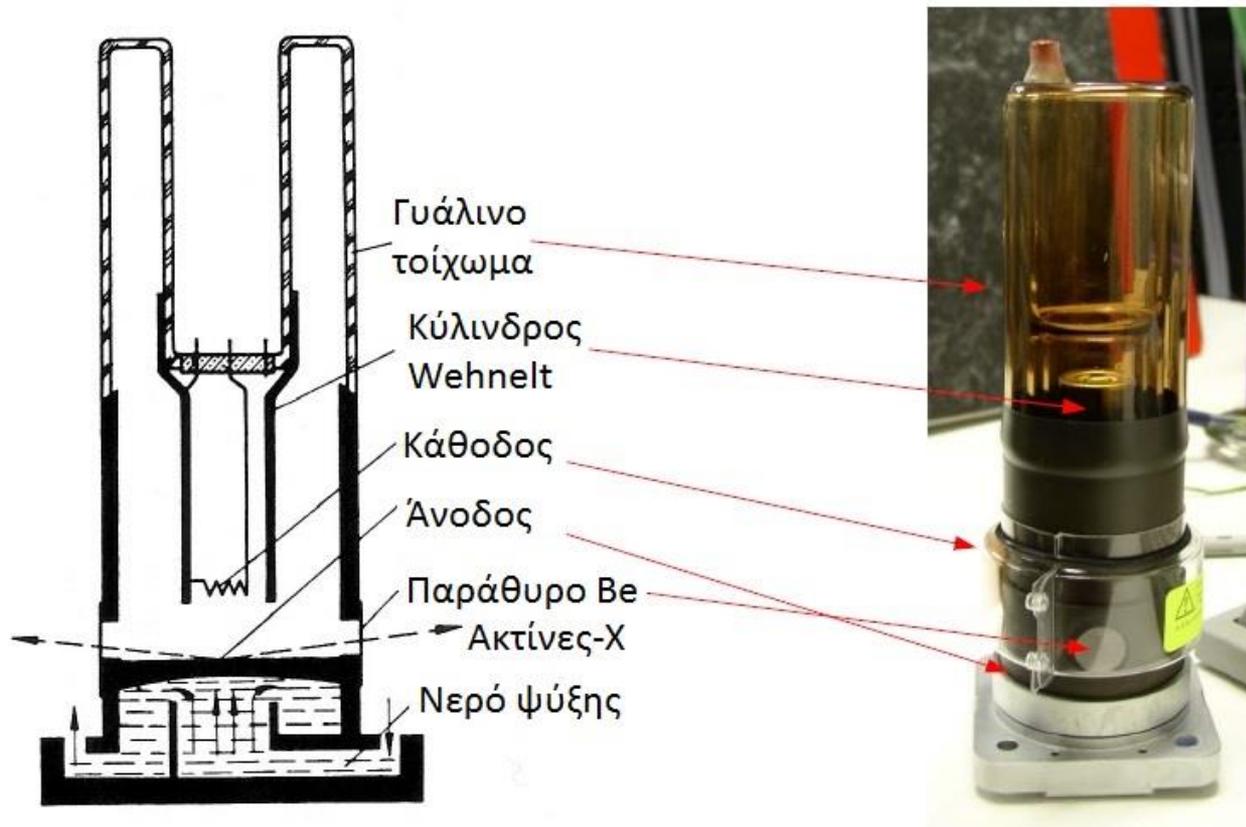
7^ο Μάθημα

Διάταξη σύγχρονου περιθλασίμετρου σκόνης



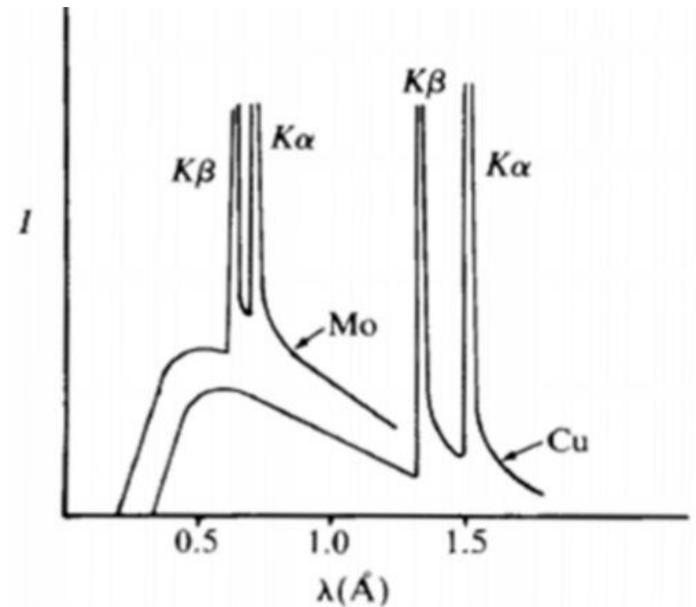
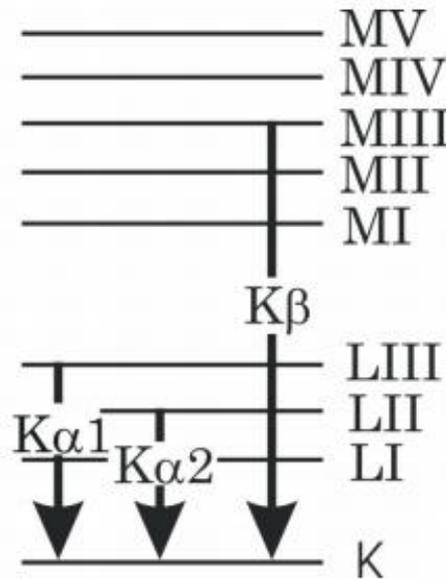
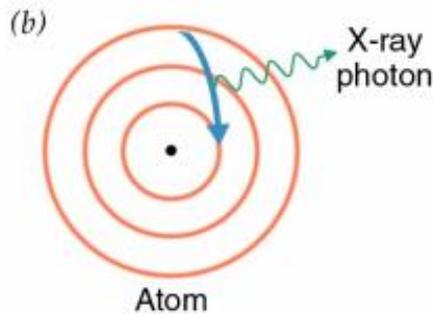
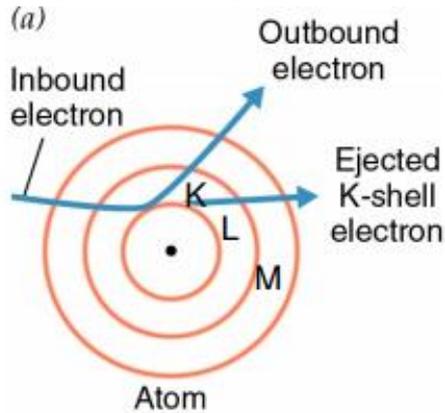
Πηγές ακτίνων-X (X-ray tubes)

Οι σύγχρονες εργαστηριακές πηγές ακτίνων-X λειτουργούν σε υψηλή τάση των 30 – 100 Kilovolt και ρεύμα 1 – 100 mA. Χρησιμοποιείται σύστημα ψύξης και περιστροφής του ηλεκτροδίου ανόδου ώστε να παράγεται μεγάλη ηλεκτρική ισχύ χωρίς να λειώνει το μέταλλο.



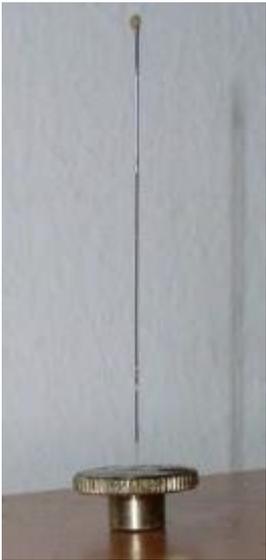
Πηγές ακτίνων-X

Τα ηλεκτρόνια του νήματος χτυπούν τον στόχο της ανόδου με πολύ υψηλή ενέργεια. Από την ενέργεια των ηλεκτρονίων, η περισσότερη μετατρέπεται σε θερμότητα και λιγότερο από 1% εκπέμπεται ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με χαρακτηριστικά μήκη κύματος για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του μετάλλου (συνήθως Mo ή Cu).



Θέσεις δείγματος ενός σύγχρονου περιθλασίμετρου σκόνης

1. Γεωμετρία Debye-Scherrer με ανάκλαση στην καμπύλη της σκόνης



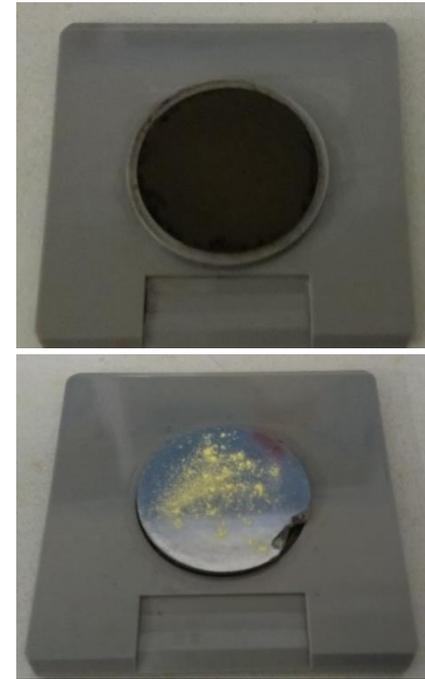
Δειγματοφορέας από τριχοειδές γυαλί με το αεροστεγώς σφραγισμένο δείγμα

2. Γεωμετρία διαπερατότητας (transmittance) με ανάκλαση διαμέσου της σκόνης



Δειγματοφορέας με κολλητική ταινία και λεπτή στρώση του δείγματος

3. Γεωμετρία reflectance (ή Bragg-Brentano) με ανάκλαση στην επιφάνεια της σκόνης



Δειγματοφορέας από πλαστικό και περίπου 1 g δείγματος (πάνω) και δειγματοφορέας με υπόστρωμα μονοκρυστάλλου Si και μερικά mg δείγματος για ελαχιστοποίηση του υπόβαθρου ακτινοβολίας (κάτω)

Μελέτη του μεγέθους κρυσταλλιτών

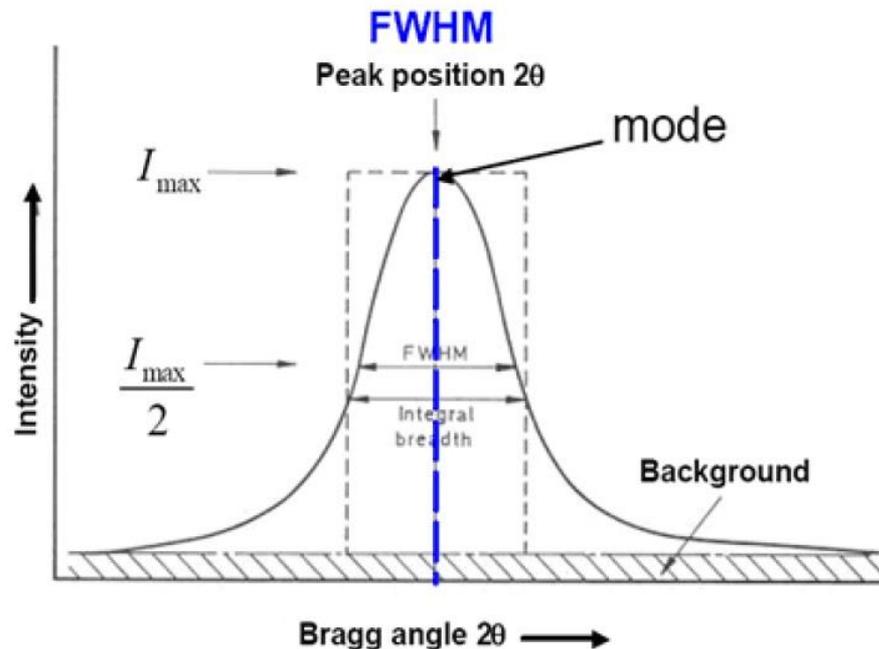
Η εξίσωση Scherrer ορίζει ότι ο μέσος όρος μεγέθους των κρυσταλλιτών, τ είναι αντιστρόφως ανάλογος του πλάτους των ανακλάσεων, β (σε rad) με τη μορφή full-width at half maximum (FWHM):

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Όπου K ένας παράγοντας του σχήματος των κρυσταλλιτών που συνήθως ορίζεται ως 0.94 θεωρώντας την σφαιρική. Η εξίσωση Scherrer ισχύει ικανοποιητικά όταν οι κρυσταλλίτες έχουν σχετικά μικρό εύρος κατανομής μεγέθους. Σε ότι αφορά την τιμή β , πρέπει αρχικά να αφαιρεθεί η συνεισφορά του οργάνου (instrumental profile width), μετρώντας ένα πρότυπο δείγμα γνωστού μεγέθους κρυσταλλιτών υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Στη συνέχεια, διαχωρίζεται η συνεισφορά των θερμικών μετατοπίσεων των ατόμων (ειδικά σε μεγάλες γωνίες θ) και της μικροτάσης (microstrain) του υλικού.

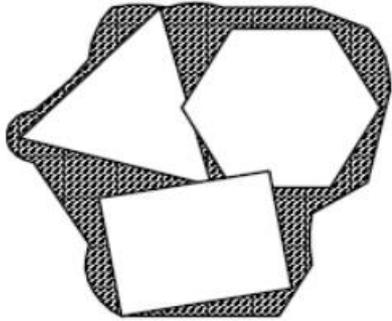
Μελέτη του μεγέθους κρυσταλλιτών

Εναλλακτικά του FWHM της καμπύλης, χρησιμοποιείται και το πλάτος ολοκληρώματος (integral breadth) δηλαδή ο λόγος της επιφάνειας (ολοκλήρωμα) προς το μέγιστο αυτής. Στην περίπτωση αυτή, πρέπει να ληφθεί υπόψιν και η πιθανή ασυμμετρία της καμπύλης, που οφείλεται στα χαρακτηριστικά του περιθλασίμετρου και της γεωμετρίας της μέτρησης.



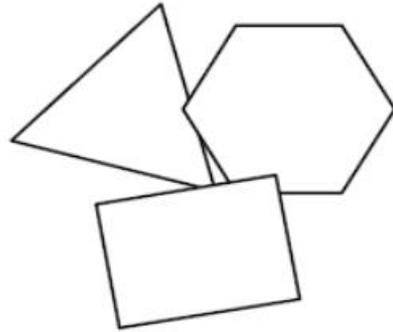
Μελέτη του μεγέθους κρυσταλλιτών

Γενικά, η εξίσωση Scherrer εκφράζει το μέγεθος των κρυσταλλιτών και όχι το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού (particles), που είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερο και μελετάται ευκολότερα με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Επίσης, η εξίσωση δε δίνει πληροφορίες για το εύρος διασποράς του μεγέθους κρυσταλλιτών, παρά μόνο για τον μέσο όρο.



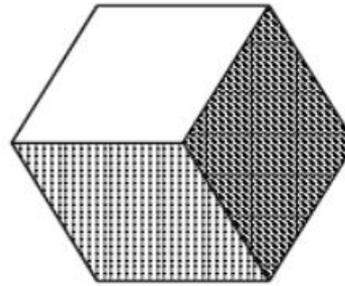
particle

≥



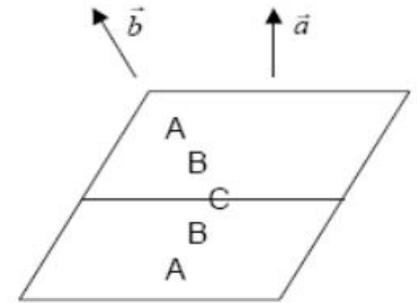
crystal

≥



crystallite

≥



domain

Πληροφορίες από διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ σε σκόνη

Υπόβαθρο (background)

Δείγμα

Σκεδασμός από
δειγματοφορέα, αέρα

Άμορφο τμήμα
(incoherent scattering)
Φθορισμός ακτίνων-Χ

Ανακλάσεις (reflections)

Θέση

Σταθερές κυψελίδας
Ομάδα χώρου
Ποιοτική χημική
ανάλυση

Ένταση

Παράγοντες δομής

Κρυσταλλική δομή:
Ατομικές θέσεις
Παράμετροι μετατόπισης
Φαινόμενα αταξίας (disorder)
Ποσοτική χημική ανάλυση

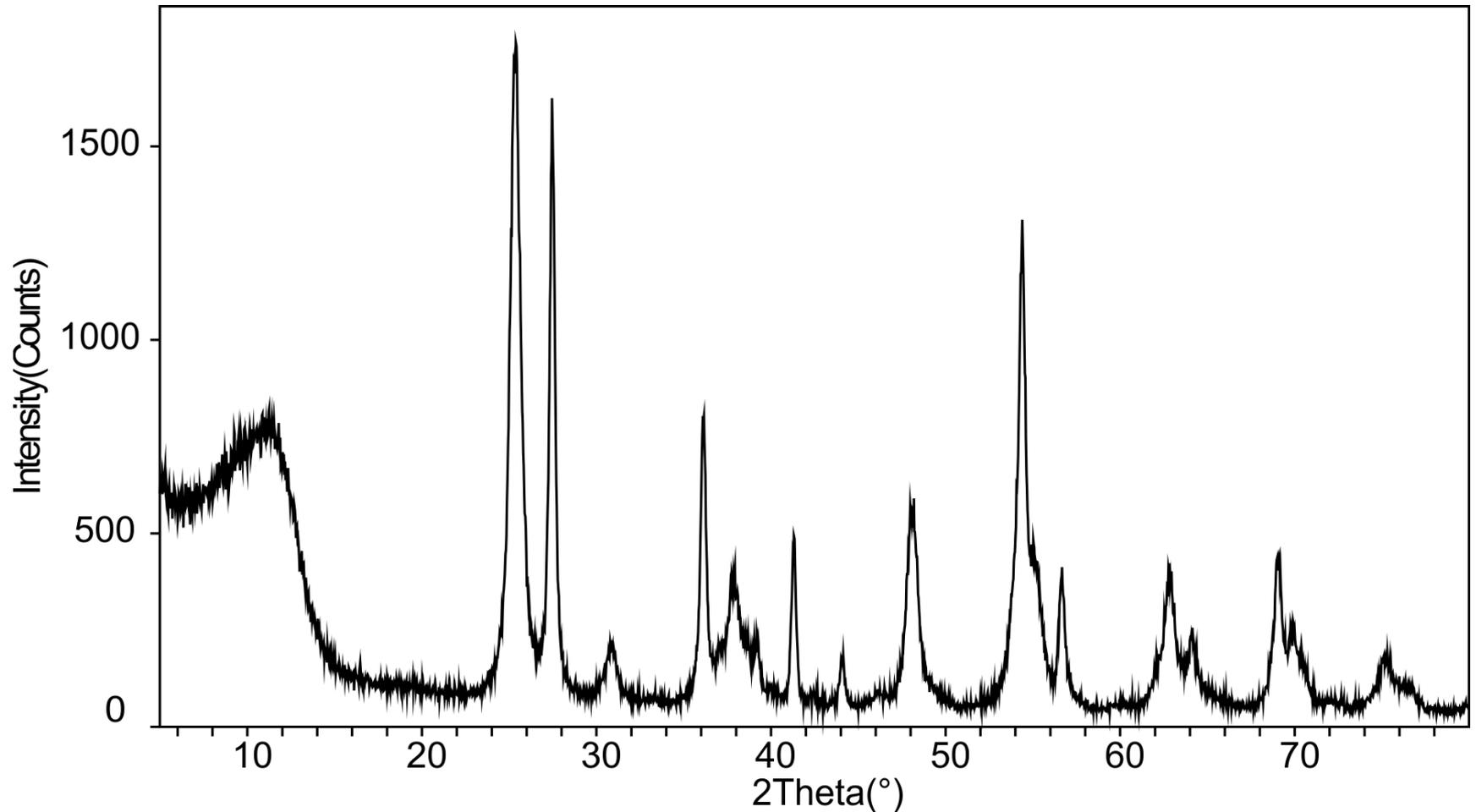
Προφίλ

Μορφολογία
κρυστάλλων:
Μέγεθος
κρυσταλλιτών
Τάσεις (strain)

Φθορισμός ακτίνων-Χ σε σκόνη

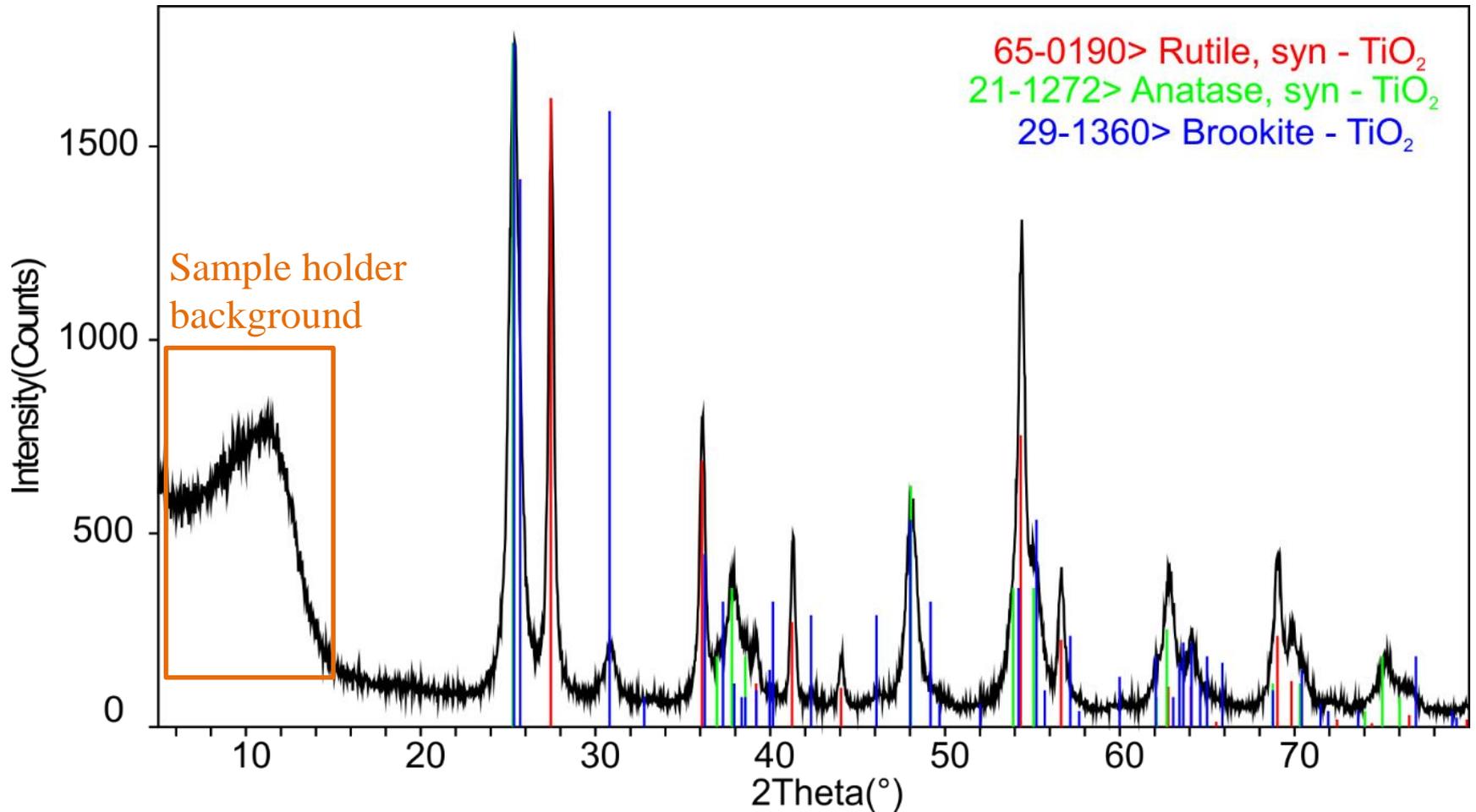
Γενικά, τα φωτόνια ακτίνων-Χ προκαλούν σε ένα βαθμό ιονισμό στα άτομα της ύλης. Στη συνέχεια, το άτομο αποδιεγείρεται με μετάπτωση ηλεκτρονίων σε ελεύθερα τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας και εκπομπή δευτερευόντων φωτονίων (φθορισμός) με λίγο μικρότερη ενέργεια από των προσπιπτόντων φωτονίων. Το φαινόμενο είναι έντονο συνήθως ανάμεσα σε γειτονικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, π.χ. φθορισμός ατόμων Fe και Co λόγω διέγερσης με ακτινοβολία Cu- $K_{\alpha 1}$. Παρόλο που ο φθορισμός ακτίνων-Χ αποτελεί μια φασματοσκοπική μέθοδο στοιχειακής ανάλυσης, είναι ανεπιθύμητος κατά την περίθλαση ακτίνων-Χ, μειώνοντας σημαντικά τον λόγο σήματος-θορύβου. Το πρόβλημα λύνεται με τη χρήση σύγχρονων ανιχνευτών ευαίσθητων σε μια πολύ μικρή περιοχή ενεργειών των φωτονίων που προέρχονται μόνο από ελαστική σκέδαση.

Παράδειγμα ανάλυσης XRPD δείγματος TiO_2



Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ μετρήθηκε με ακτινοβολία $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ (1.5406 \AA) και $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ (1.5444 \AA) σε περιθλασίμετρο Siemens D-500 με γεωμετρία Bragg-Brentano.

Παράδειγμα ανάλυσης XRPD δείγματος TiO_2



Στο διάγραμμα περίθλασης σημειώνονται οι φάσεις του ρουτιλίου, ανατάσης, και μπρουκίτη. Η ευρεία κορυφή στην περιοχή $2\theta < 15^\circ$ οφείλεται στην ανάκλαση του δειγματοφορέα.

Παράδειγμα ανάλυσης XRPD δείγματος TiO_2

Το διάγραμμα αυτό είναι χαρακτηριστικό παράδειγμα μιας συλλογής δεδομένων με μέτριο λόγο σήματος-θορύβου. Ο σκοπός της ανάλυσης δεν είναι η βελτιστοποίηση των κρυσταλλογραφικών δεδομένων των τριών συστατικών αλλά η ποσοτική ανάλυση αυτών.

Σημειώνεται ότι σε περιπτώσεις χημικών ενώσεων που εμφανίζουν πολυμορφία, η κρυσταλλογραφική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld είναι συνήθως η πιο πρακτική λύση για τον ακριβή προσδιορισμό της περιεκτικότητας των συστατικών. Συγκεκριμένα, η ποσοτική ανάλυση των τριών συστατικών είναι: 35.4(1)% ρουτίλιο, 46.6(1)% ανατάση, 18.0(1)% μπρουκίτης.

Επίσης, η μέθοδος Rietveld δίνει χρήσιμα συμπεράσματα και για τις διαφορές στην κρυσταλλικότητα των τριών συστατικών βάσει του προφίλ των ανακλάσεων (π.χ. στην προκειμένη περίπτωση, ο μπρουκίτης είναι το λιγότερο κρυσταλλικό συστατικό).