

MÉRÉSI JEGYZŐKÖNYV

4. MÉRÉS – RÖNTGENDIFFRAKCIÓ

LABORVEZETŐ: CSISZÁR GÁBOR

SZILVÁSI ÁDÁM, FIZIKA BSC
MÉRŐTÁRSAK: MÁRTON ISTVÁN,
SZIGLIGETI ATTILA
MÉRÉS DÁTUMA: 2010. MÁRCIUS 11.
LEADÁS DÁTUMA: 2010. JÚNIUS 8.

1) A MÉRÉS CÉLJA

A mérés célja a röntgendiffrakcióval való megismerkedés és polikristályos anyag rácsállandójának, valamint krisztallitméretének meghatározása.

2) A MÉRÉSI MÓDSZER

A mérést egy *Philips Xpert $\theta - 2\theta$* diffraktométeren végeztük. A diffraktométer felépítésének vázlatos rajza megtalálható a jegyzőkönyv végén. (1. ábra) A mérés során a mintát egy röntgenforrás párhuzamosított sugárzással világítja meg, közben a minta θ szöget fordul el, a detektor pedig 2θ szöget, hogy mindig Bragg-helyzetben legyen. A forrásban egy wolfram katódból kilépő elektronok a réz anódnak ütköznek, és karakterisztikus röntgensugárzás jön létre. Mi csak a réz $K\alpha$ sugárzását engedjük át, és ezzel mérünk. A $K\alpha$ sugárzás két, egymáshoz közeli csúcsból áll, amelyek aránya 2: 1. Mivel kis szögeknél nem lehet felbontani a két csúcsot, ezért súlyozott átlagukkal számolunk:

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2K\alpha_1 + K\alpha_2}{3} = 0,15418 \text{ nm.}$$

A kapott intenzitáscsúcsok helyeiből megállapíthatjuk a fázis térszerkezetét, valamint a rácsállandót, a csúcsok kiszélesedéséből pedig következtethetünk a krisztallitok méretére. A rácssík távolságokat a következő egyenletből kapjuk meg:

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

A három legerősebb reflexió d_{hkl} értékei alapján meghatározhatjuk az ismeretlen fázist az ICDD PDF adatbázis segítségével. Ugyanezt megtehetjük, ha beindexeljük a diffrakciós ábrát: minden diffrakciós csúcshoz megkeressük a hozzá tartozó Miller-indexet. Amennyiben meghatároztuk d_{hkl} -eket, kihasználhatjuk a rácsparaméterrel való következő összefüggést:

$$\frac{a^2}{d_{hkl}^2} = h^2 + k^2 + l^2 = N.$$

Mivel hkl egész számok, ezért $\frac{1}{d_{hkl}^2} \frac{1}{a^2}$ egész számszorosaként áll elő. Ez alapján a sorozat alapján egyértelműen lehet azonosítani a rácsszerkezetet. A d_{hkl} -ekből számolt a_{hkl} -ekre illesztve egyenest $f(\theta) = \cos \theta \left(\text{ctg } \theta + \frac{\cos \theta}{\theta} \right)$ függvényében a tengelymetszetből meghatározhatjuk a rácsparamétert.

3) A MÉRÉS KIÉRTÉKELÉSE

A) TANTÁL HÁLÓZATI SÍK TÁVOLSÁGOK ÉS RÁCSÁLLANDÓ

Miután felvettük a tantál polikristályos minta pordiffrakcióját, megkerestük a diffrakciós csúcsok helyeit (2. ábra), majd a fenti módon kiszámoltuk mindegyikhez a d -t. Az $\frac{1}{d_{hkl}^2}$ értékekből meghatároztuk a kristályrácsot. Mivel úgy találtuk, hogy minden páros számú N jelenik meg az értékekben, azt mondhatjuk, hogy a Ta tércentrált köbös elrendezésű. A mért adatok:

2θ [°]	$\Delta\theta$ [°]	d_{hkl} [nm]	Δd [nm]	$1/d_{hkl}^2$	a^2/d_{hkl}^2	N
38,51	0,01	0,23377	0,00006	18,2993	2	2
55,67	0,01	0,16510	0,00003	36,6861	4,0096	4
69,67	0,01	0,13496	0,00002	54,9039	6,0007	6
82,59	0,01	0,11681	0,00001	73,2838	8,0095	8
94,99	0,01	0,104569	0,000008	91,4526	9,9952	10
107,75	0,01	0,095440	0,000006	109,7841	11,9987	12
121,45	0,01	0,088377	0,000004	128,0320	13,9931	14
137,77	0,01	0,082638	0,000003	146,4321	16,0042	16

Ebből kiszámoltuk minden d -hez a hozzá tartozó a -kat, majd az előzőekben bemutatottak alapján illesztettünk egyenest (ábra):

2θ [°]	$f(\theta)$	Δf	a_{hkl}	Δa
38,51	5,355	0,002	0,33060	0,00008
55,67	3,2844	0,0009	0,33020	0,00005
69,67	2,2876	0,0006	0,33058	0,00004
82,59	1,6386	0,0004	0,33040	0,00003
94,99	1,1699	0,0003	0,33068	0,00003
107,75	0,7999	0,0003	0,33061	0,00002
121,45	0,4998	0,0002	0,33068	0,00002
137,77	0,2471	0,0001	0,33055	0,00001

Az illesztés paramétereit és az így kapott a_0 rácsparaméter:

	Érték [nm]	Hiba [nm]
a_0	0,33061	0,00001
D	-0,00004	0,00001

A hibákat a hibaterjedés szabályait alkalmazva számoltam ki.

B) KRISZTALLIT MÉRET MEGHATÁROZÁSA

A diffrakciós csúcsok kiszélesedése több különböző effektus összejárásának eredménye. Ezek közül a kristályszemcsék határai és a kristályszemcséken belül elhelyezkedő rácshibák jelentősek. A csúcs szélességéből meghatározható a koherensen szóró tartományok mérete. Míg a krisztallitok méretéből származó kiszélesedés független a szögtől, addig a rácshibák által okozott kiszélesedés nő a Bragg-szöggel. Ezért célszerű az első diffrakciós csúcson elvégezni a mérést (4. ábra). A β_f szemcseméretből adódó fizikai csúcshélességet a β integrális szélességből, és a β_i instrumentális szélességből a következőképpen kapjuk meg:

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

Az integrális szélességből meghatározható a térfogattal súlyozott átlagos szemcseméret:

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

Meghatároztam a fent mért adatsor első diffrakciós csúcsának adatait:

Csúcs helye: $2\theta = 38,51^\circ = 0,6721$;

csúcs területe: $T = 623,92^\circ = 10,8895$;

maximum: $I = 2473$;

$FWHM = 0,21^\circ = 0,0037$;

$\beta_i = 0,1^\circ = 0,0017$;

$\beta = \frac{T}{I} = 0,0044$;

$\beta_f = \sqrt{0,0044^2 - 0,0017^2} = 0,0041$.

$$\langle x \rangle = \frac{4\lambda}{3\beta_f \cos \theta} = \frac{4 \times 0,15418 \text{ nm}}{3 \times 0,0041 \times \cos(38,51^\circ)} = 64,08 \text{ nm}$$

A hibát nehéz megbecsülni, de abban egyeztünk meg, hogy 10% körüli lehet. Ezzel az átlagos krisztallitméret:

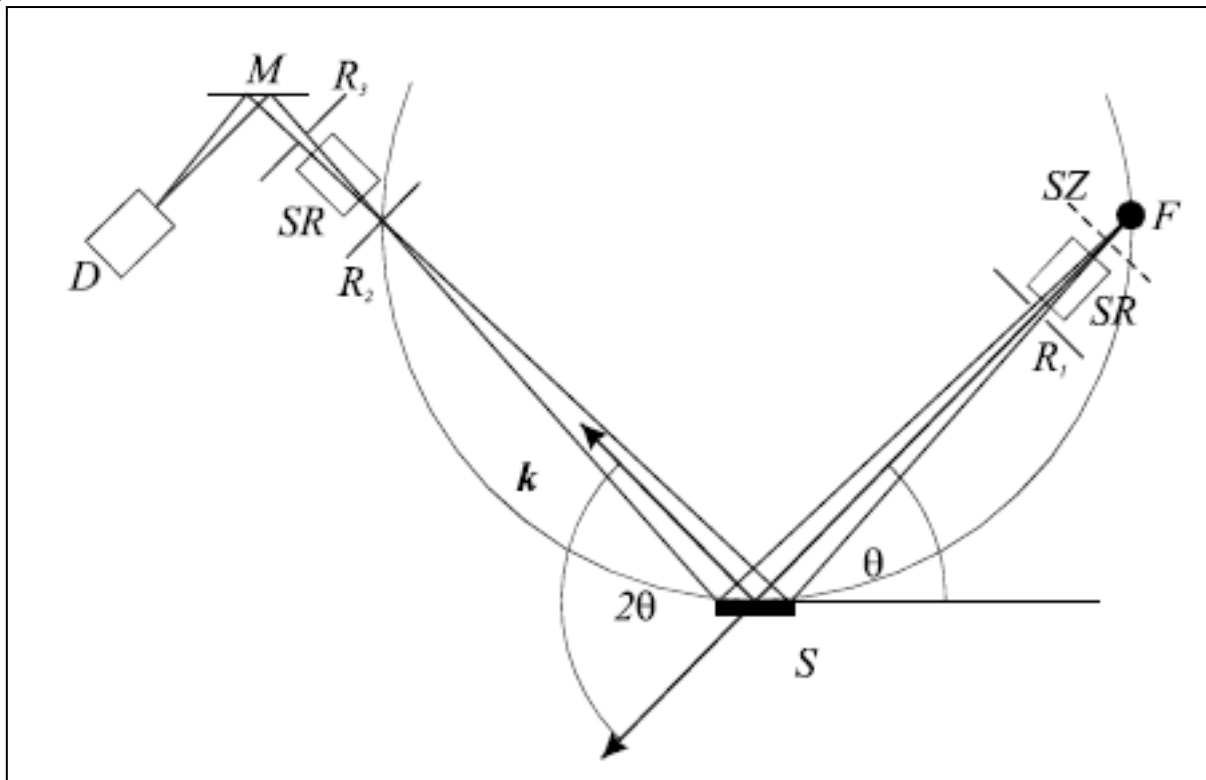
$$\langle x \rangle = 64 \pm 6 \text{ nm}.$$

C) ISMERETLEN ANYAG AZONOSÍTÁSA PDF ADATBÁZIS SEGÍTSÉGÉVEL

A laborvezető által biztosított film alapján kellett azonosítani az adott felvételen szereplő fázist. A filmen először meg kellett keresni a három legnagyobb intenzitású vonalat, majd egy rácssík távolsággal skálázott átlátszó vonalzó segítségével hozzávetőleg meghatároztuk a csúcsok helyeit. A három legintenzívebb vonalhoz tartozó rácssík távolságok a következők lettek:

$$d_1 \approx 2,55 \text{ \AA}, \quad d_2 \approx 2,08 \text{ \AA}, \quad d_3 \approx 1,6 \text{ \AA}.$$

A három vonal alapján sikerült kikeresni a PDF adatbázisból a megfelelő anyagot: a minta **Corundum** (Al_2O_3) volt. Az adatlap a jegyzőkönyv végén található.

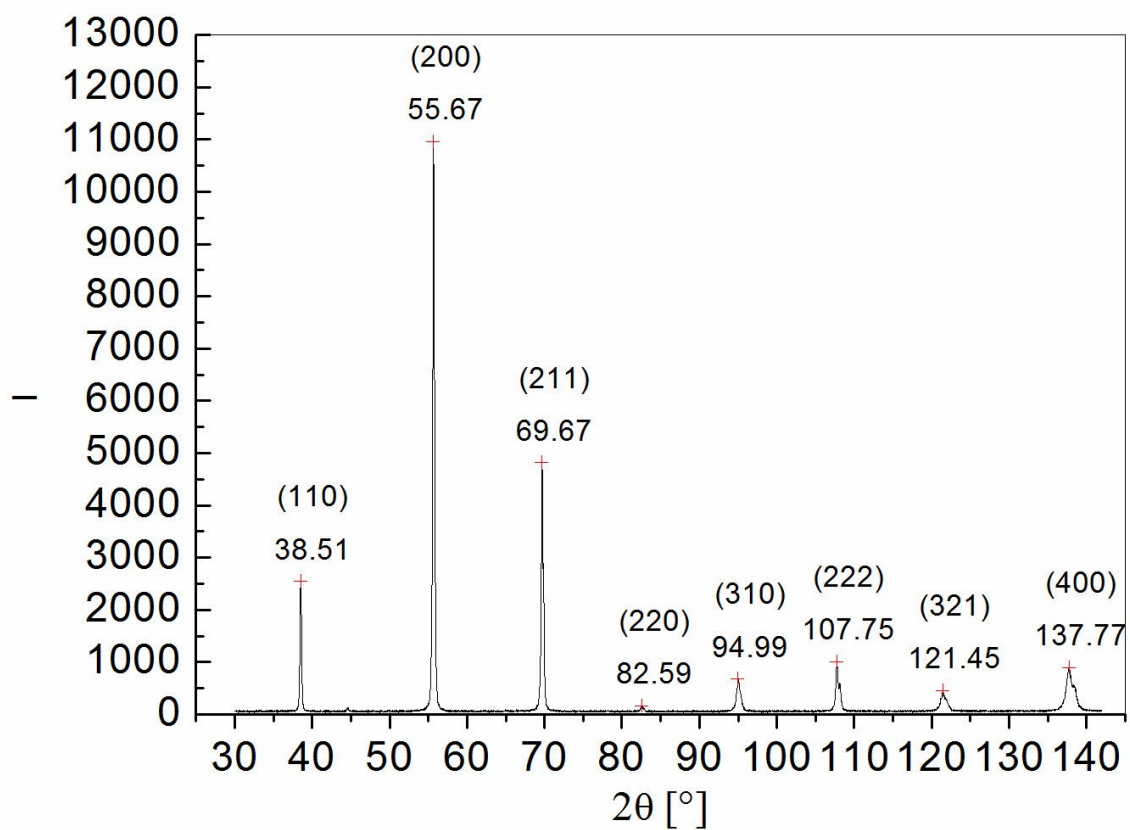


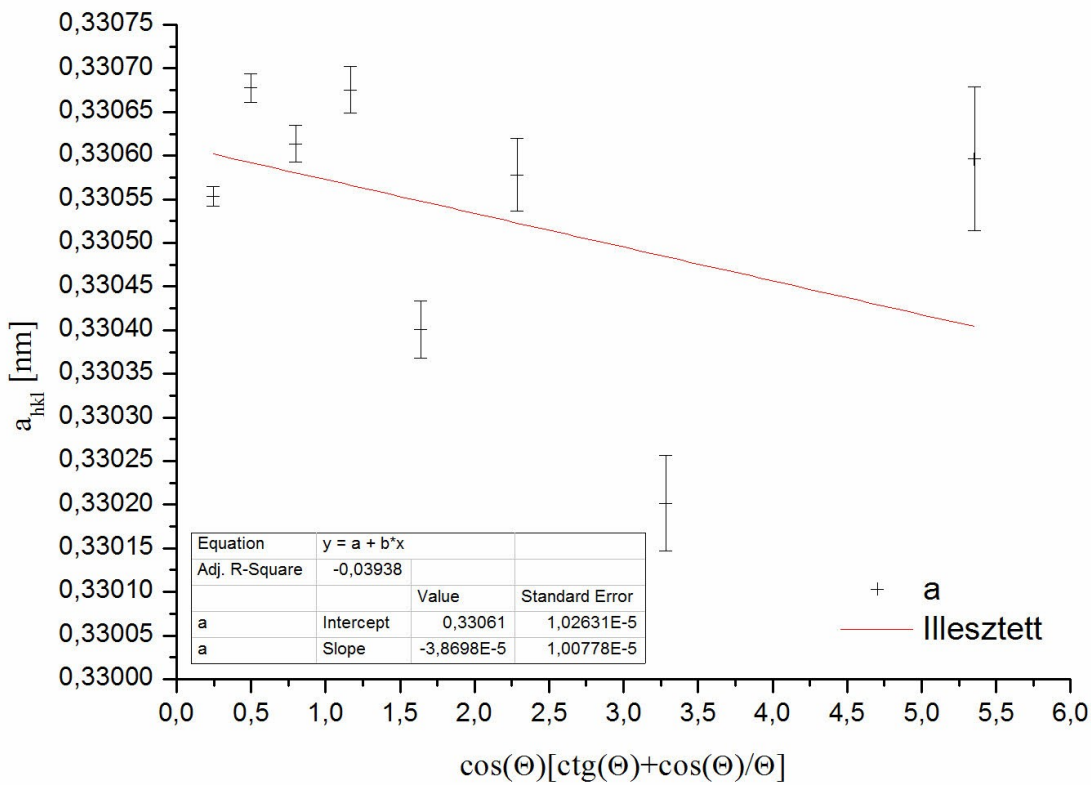
1. ábra

F - röntgen sugárforrás, *SZ* - szűrő, *SR* - Soller-rés, *S* - minta, *R1, R2, R3* - rések, *M* - monokromátor, *D* - detektor

2. ábra

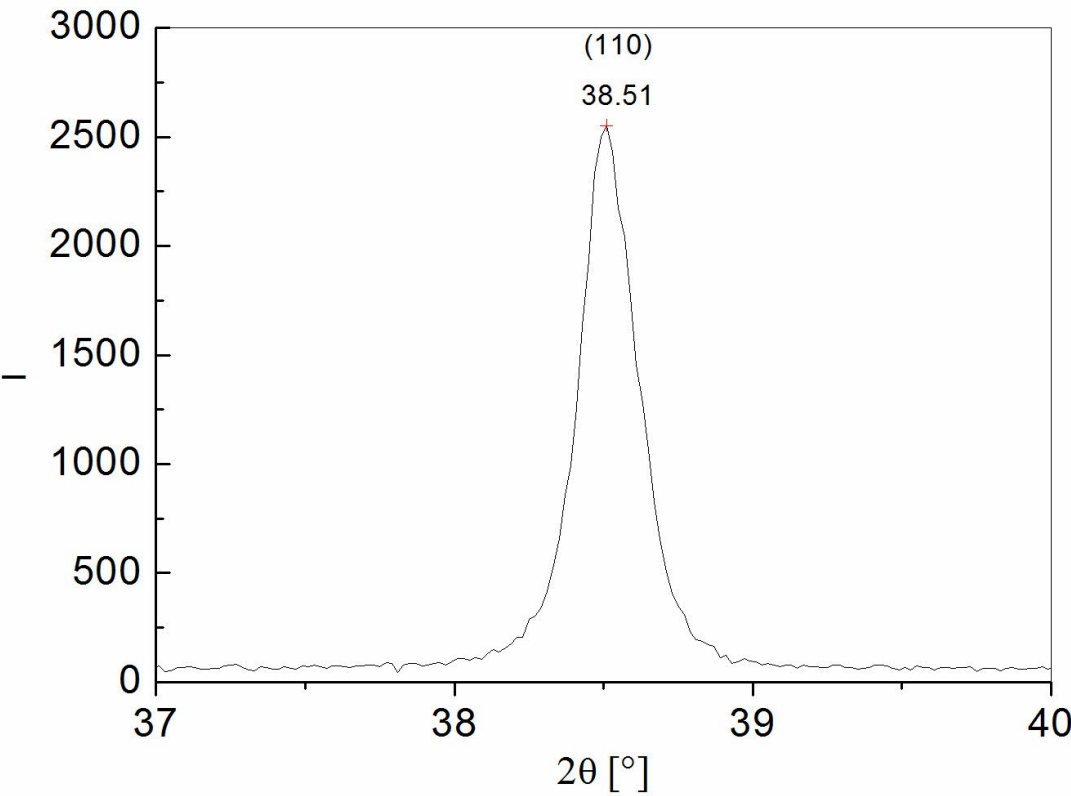
Tantál por diffrakciós ábrája





4. ábra
Rácsparaméter illesztése

3. ábra
Az első diffrakciós csúcs



71-1127					Wavelength= 1.54056					C				
Al2O3					d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Aluminum Oxide					3.4659	657	0	1	2	1.1194	28	1	2	8
					2.5400	999*	1	0	4	1.0942	64	0	2	10
					2.3703	473	1	1	0					
Corundum					2.1554	3	0	0	6					
					2.0770	903	1	1	3					
					1.9565	17	2	0	2					
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated					1.7329	452	0	2	4					
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 0.99					1.5946	883	1	1	6					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)					1.5406	19	2	1	1					
Ref: Finger, L.W., Hazen, R.M., J. Appl. Phys., 49, 5823 (1978)					1.5088	34	1	2	2					
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}$ c (167)					1.5041	72	0	1	8					
					1.3989	337	2	1	4					
					1.3684	498	3	0	0					
a: 4.7406(5) b: c: 12.9326(16) A: C: 2.7281					1.3306	9	1	2	5					
α: β: γ: Z: 6 mp:					1.2700	13	2	0	8					
Ref: Ibid.					1.2335	143	1	0	10					
					1.2287	74	1	1	9					
					1.1882	7	2	1	7					
Dx: 4.036 Dm: ICSD # : 009774					1.1851	61	2	2	0					
					1.1553	10	0	3	6					
					1.1427	38	2	2	3					
Peak height intensity. R-factor: 0.035. Al2 O3 type. PSC:					1.1342	2	1	3	1					
hR10. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 251.70.					1.1214	31	3	1	2					