

Difrakcija u polikristalnom materijalu

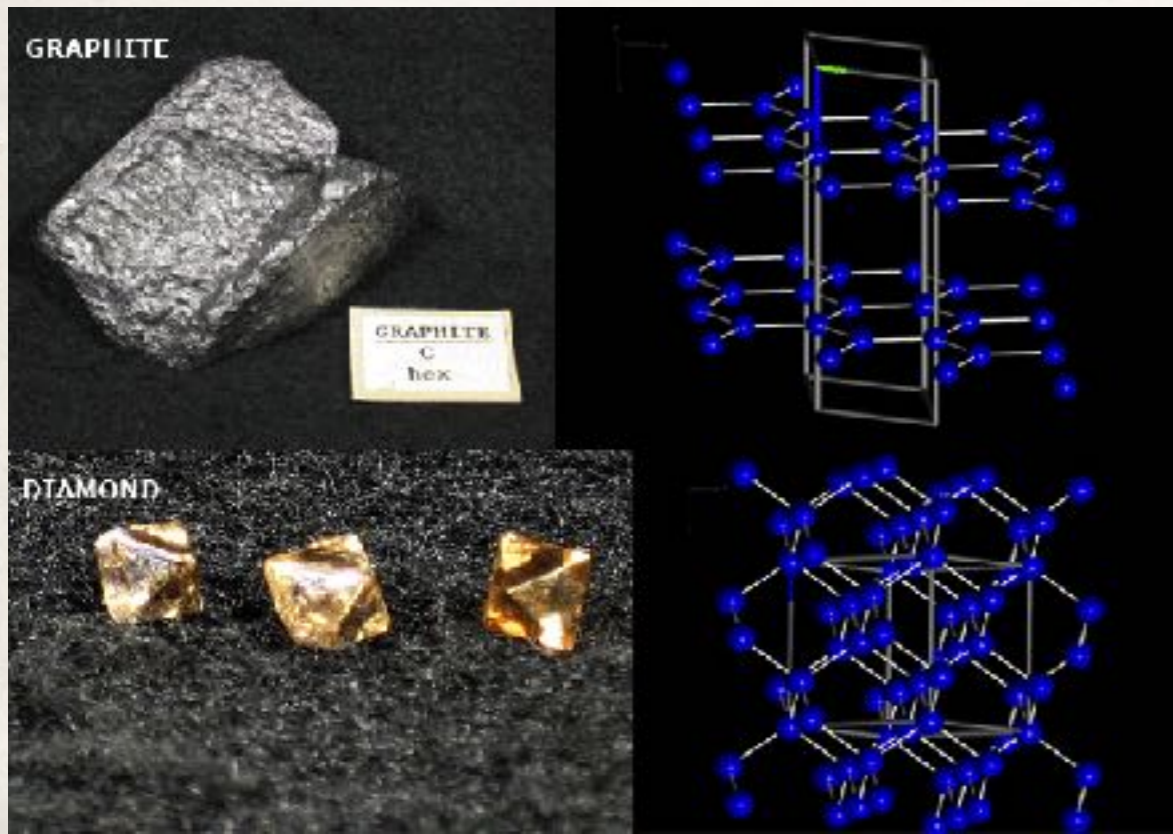
Zašto je bitno poznavanje kristalne strukture materijala?

Materijali imaju različita svojstva u ovisnosti o rasporedu atoma i o načinu na koji se “slažu” s atomima drugih elemenata.

Kuhinjsku sol (atomi Na i Cl) ne bi stavljali na hranu kada bi imala okus kao klor (Cl) koji se stavlja u bazene.

Tipičan primjer: razlika između minerala grafita i dijamanta.

- grafit je mekan, crn (tamno siv), koristi se u olovkama
- dijamant vrlo tvrd, često bezbojan i vrlo skup
- oba se sastoje od atoma jednog elementa - ugljika (C)



- grafit: slojevita struktura, slabe veze među njima
- dijamant: atomi su povezani jakim vezama i čine kubnu strukturu

Uvod

Dvije osnovne komplementarne grupe metoda za određivanje kristalne strukture:

1. difrakcijske metode (rentgenska, elektronska, neutronska difrakcija)
 - indirektne metode
2. mikroskopske metode (svjetlosna, elektronska mikroskopija)
 - direktne metode

Rentgenska difrakcija (XRD - X-ray diffraction) je nedestruktivna analitička tehnika koja otkriva informacije o kristalnoj strukturi, kemijskom sastavu i fizičkim osobinama materijala

Što je difrakcija?

- ❖ vrsta difrakcije koja je tema ovog predavanja naziva se **Braggova difrakcija**
- ❖ do difrakcije dolazi kada valovi prikladne valne duljine međudjeluju s periodički uređenom tvari
- ❖ u fizičkom kontekstu 'periodički uređena tvar' je kristalna tvar koja se javlja u 230 prostornih grupa

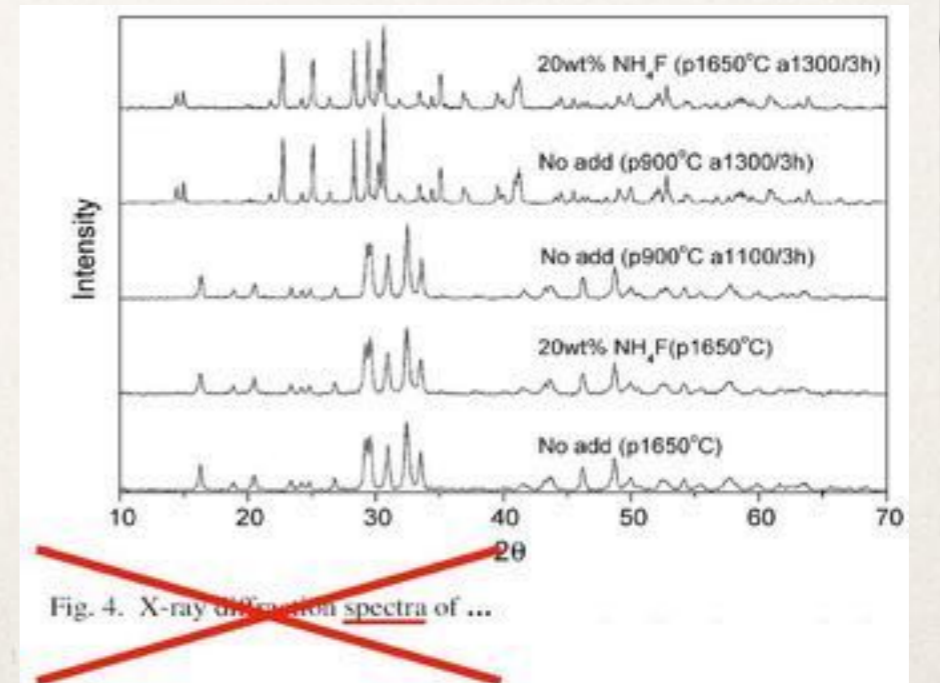
Napomena: difrakcija nije spektroskopija!

to nije:

- "XRD spektar"
- "rentgenski difrakcijski spektar"

nego:

- difrakcijska slika
- difraktogram



Uvod

Difrakcijske metode

Da bi došlo do međudjelovanja s periodički raspoređenim atomima (kristalnom rešetkom) valna duljina zračenja mora biti reda veličine Ångströma (10^{-10} m)

Difrakcijske metode možemo razlikovati prema:

a) valovima-elementarnim česticama koji se difraktiraju:

- ➔ • fotoni (elektromagnetski valovi): rentgenske zrake ➔ XRD
- elektroni: ~ 10 keV (SEM), ~ 120 keV (TEM) ➔ elektronska difrakcija
- neutroni ➔ neutronska difrakcija

b) uzorku na kojem dolazi do difrakcije:

- jedinični kristal ➔ difrakcija u jediničnom kristalu
- ➔ • polikristal ➔ difrakcija u polikristalu
(difrakcija u prahu)

Uvod

Karakteristike rentgenske difrakcije

- ❖ rentgenske zrake međudjeluju s elektronskim omotačem atoma
- ❖ i “difraktirana snaga” i absorpcija rentgenskog zračenja povećavaju se s brojem elektrona (time i atomskim brojem), tj. uzorci koji sadrže teške elemente daju jače difrakcijske intenzitete, ali su i podložniji absorpcijskim efektima
- ❖ XRD je metoda za analizu *usrednjene strukture* materijala s *uređenjem dugog dosega*

Povijest

- *otkriće*: Wilhelm Conrad Röntgen 1895., NN 1901.
(Nikola Tesla 1892.-97., nevidljivo energijsko zračenje)
- *difrakcija u kristalu*: Max von Laue 1912., NN 1914.
- *prve kristalne strukture*: William Henry Bragg i William Lawrence Bragg, NN 1915.

Braggov zakon

Kako dolazi do difrakcije?

Prolazom kroz kristal, rentgenske zrake se raspršuju na elektronskim oblacima atoma. U određenim smjerovima raspršene zrake se interferentno pojačavaju, nastaje pojava *ogiba - difrakcije*.

Prostorni raspored ogibnih maksimuma ovisi o prostornoj *periodičnosti* atoma.

Intenziteti maksimuma ovise o vrsti atoma i njihovom *prostornom rasporedu* prema zahtjevima simetrije, tj. ovise o *kristalnoj strukturi*.

Do konstruktivne interferencije dolazi kada se putovi koji dvije zrake prijeđu razlikuju za cjelobrojni višekratnik valne duljine.

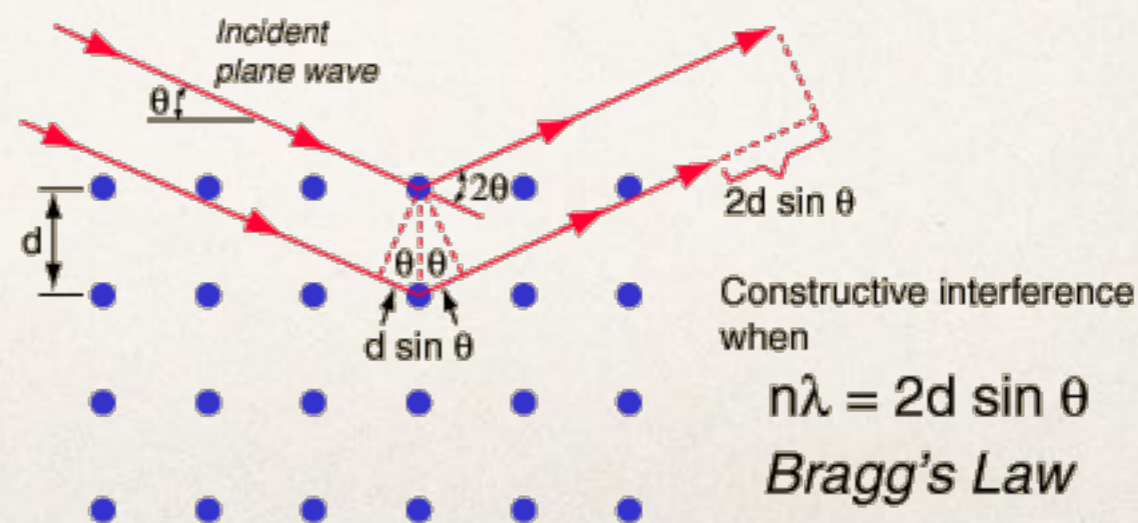
Braggov zakon:

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

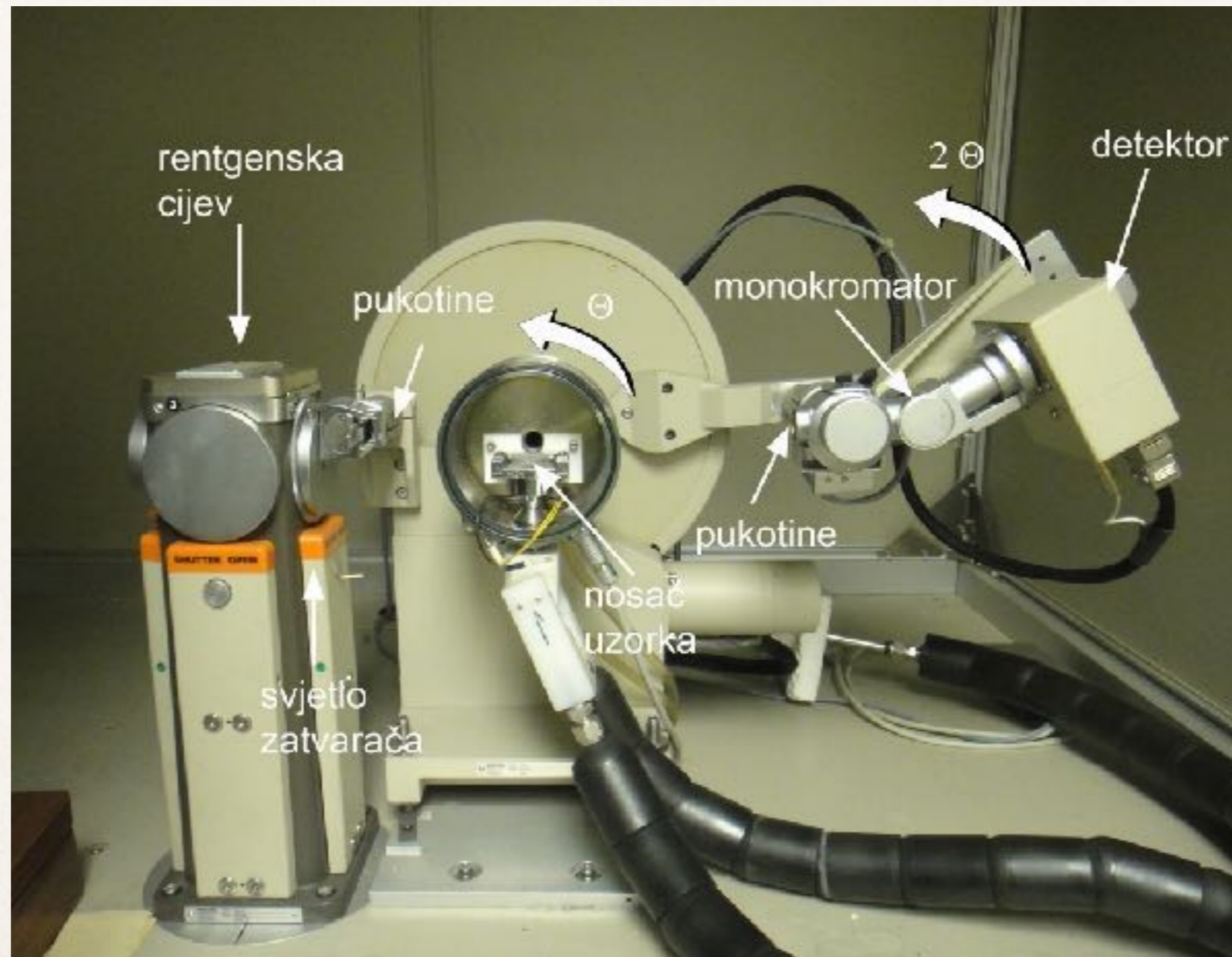
d - međumrežni razmak

λ - valna duljina rentgenskog zračenja

θ - kut upadne i difraktirane zrake



Difraktometar za snimanje polikristalnih uzoraka



Philips, PW1710, Fizički Odsjek, PMF, Zagreb

‘Anatomija’ difrakcijske slike

- * ‘signali’ u difrakcijskoj slici nazivaju se (Braggovi ili difrakcijski) maksimumi, linije ili refleksi
- * intenzitet difrakcijskog signala obično se crta u ovisnosti o kutu 2θ [°], ali također i u ovisnosti o d [Å ili nm] ili $1/d$ [Å⁻¹ ili nm⁻¹]
- * graf ovisnosti o kutu 2θ nema značenja ukoliko nije specificirana valna duljina upadnog zračenja (Braggov zakon: $2d\sin\theta = n\lambda$)

Valna duljina koja se načešće koristi u difrakciji u polikristalu je 1.54 Å (Cu $K\alpha$)

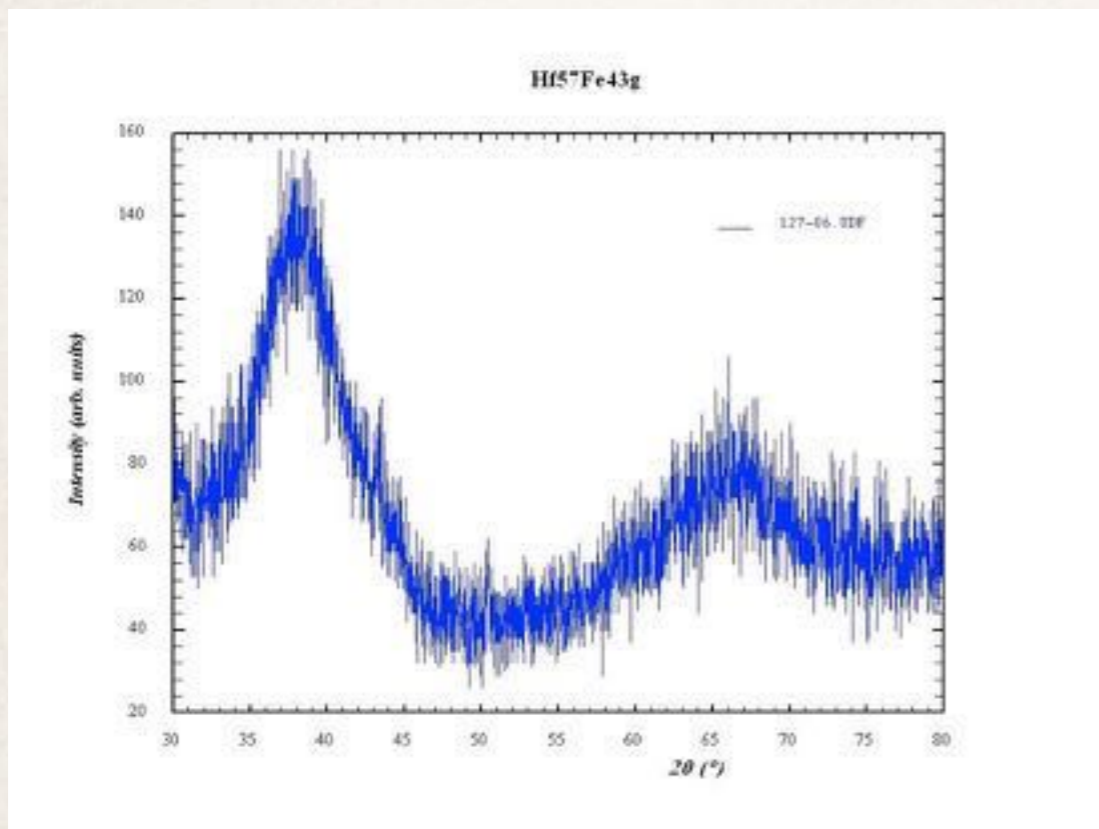
Mogućnosti XRD analize

- *identifikacija* elemenata / spojeva (*kvalitativna* fazna analiza)
- udjel elemenata / spojeva u smjesi (*kvantitativna* fazna analiza)
- razmak susjednih atoma – *duljina i narav* kemijske veze
- pravilni prostorni raspored atoma – *kristalna* struktura
- defekti (*nepravilnosti*) u kristalnoj strukturi
- promjena kristalne strukture uslijed promjene temperature, tlaka, kemijskog sastava – *fazna* pretvorba
- *fazni dijagram* višekomponentnog sustava
- *veličina i oblik kristalita, orijentacija* kristalita u *uzorku*
- *rješavanje kristalne strukture*

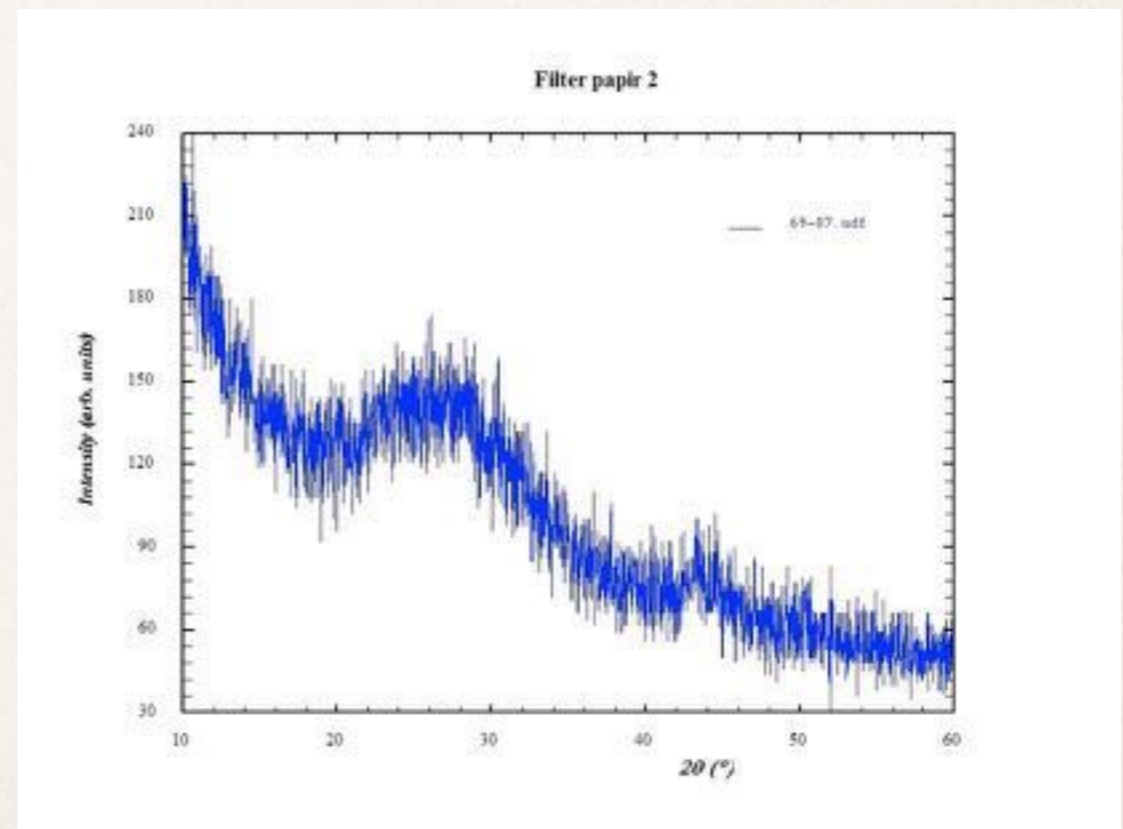
Mogućnosti XRD analize

Kvalitativna analiza

- položaji maksimuma
- relativni intenziteti
- PDF (powder diffraction file) baza podataka



Hf₅₇Fe₄₃

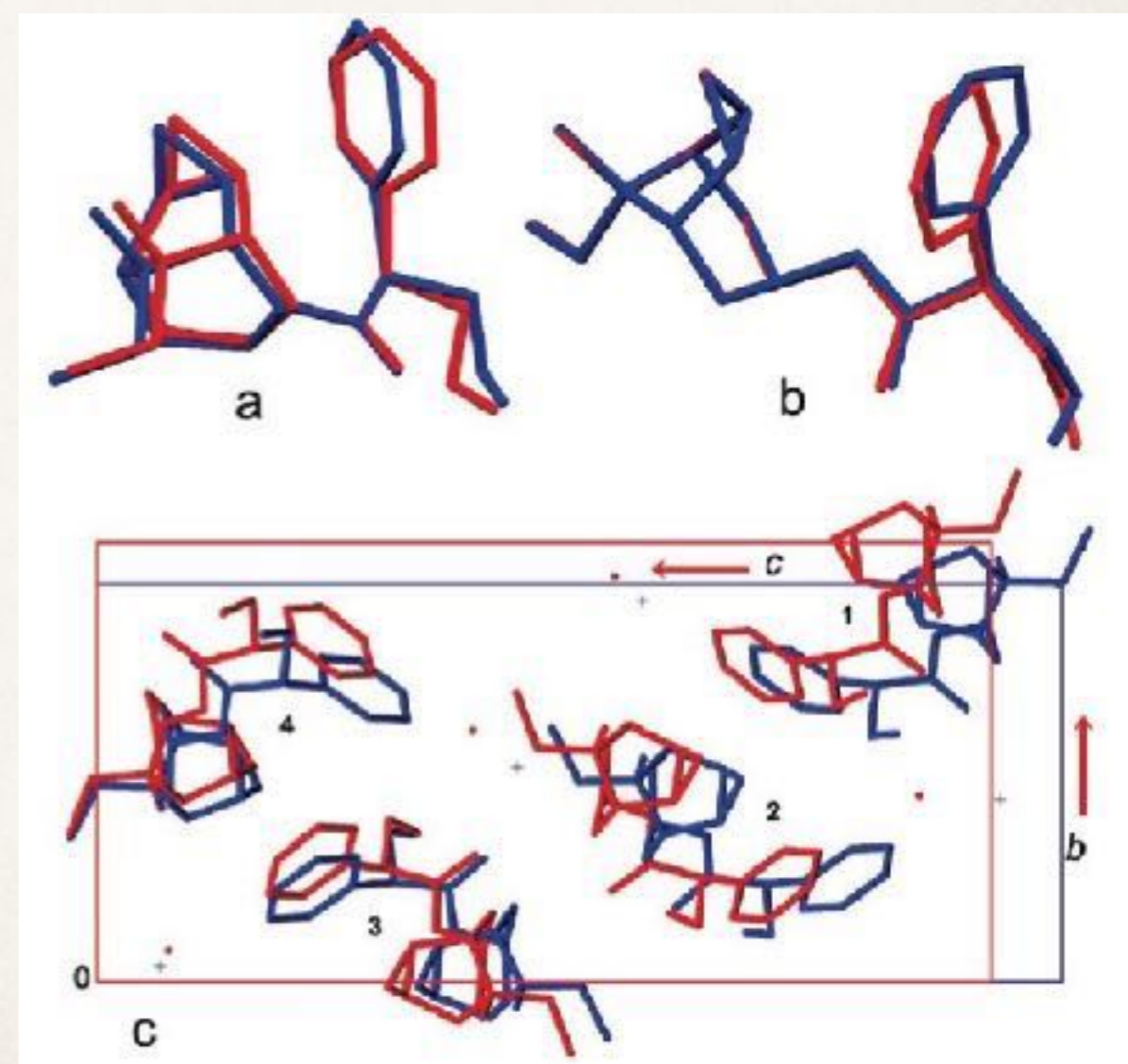
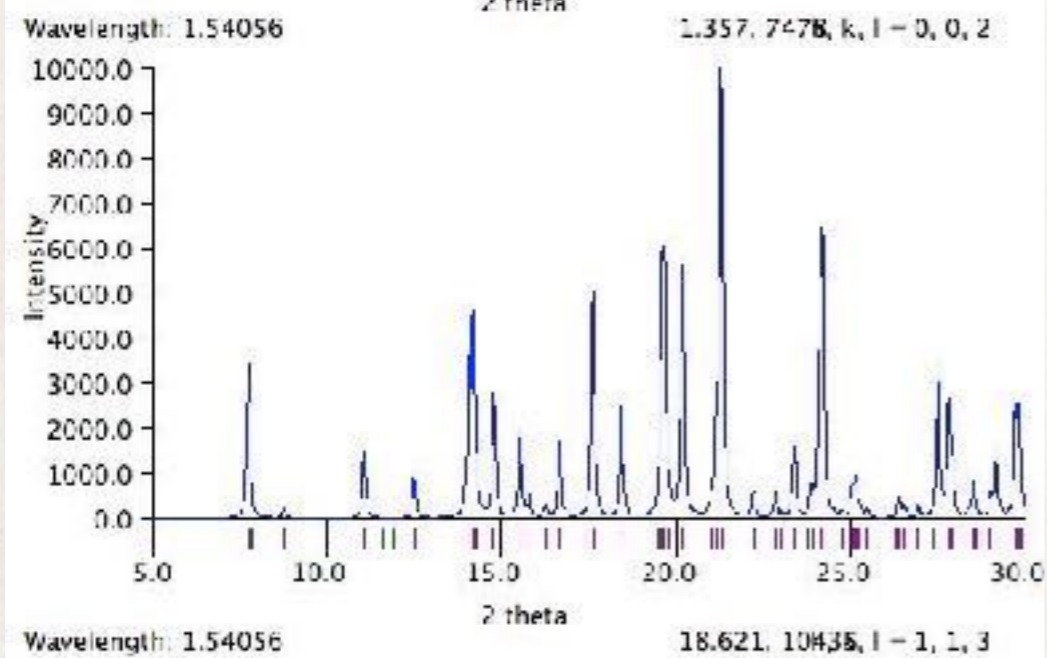
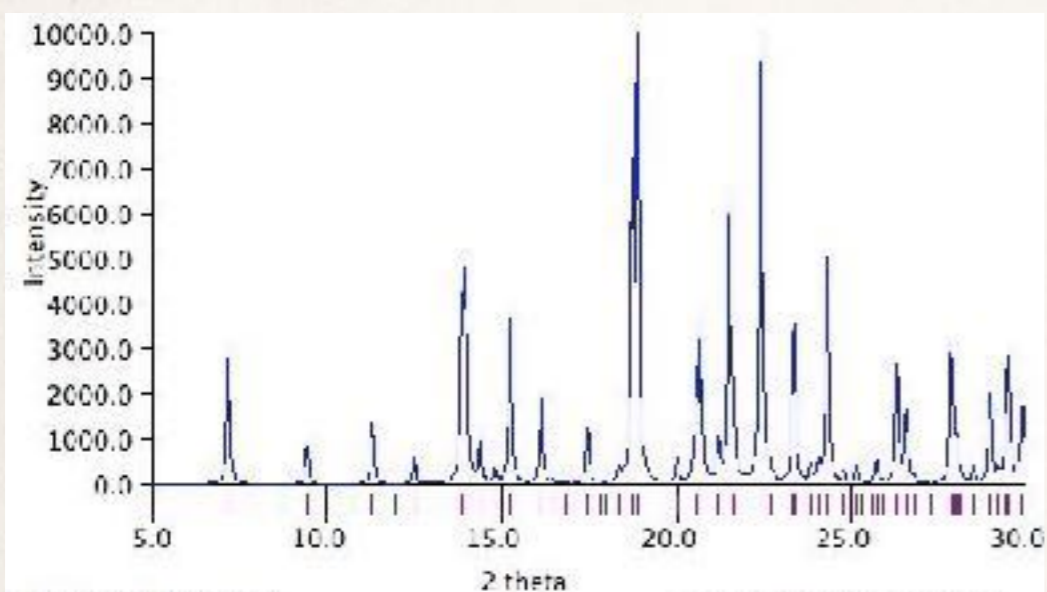
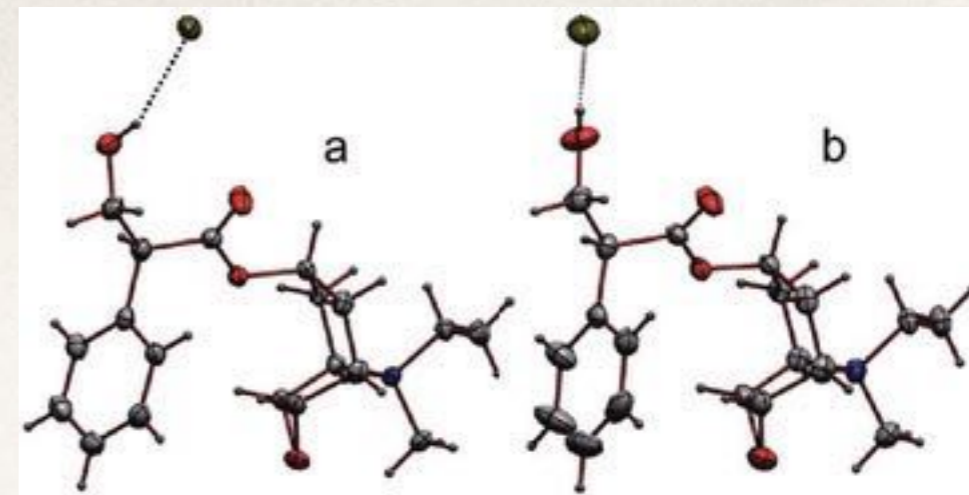


Filter papir

Mogućnosti XRD analize

Kvalitativna analiza

- svaka struktura ima svoj vlastiti 'fingerprint'

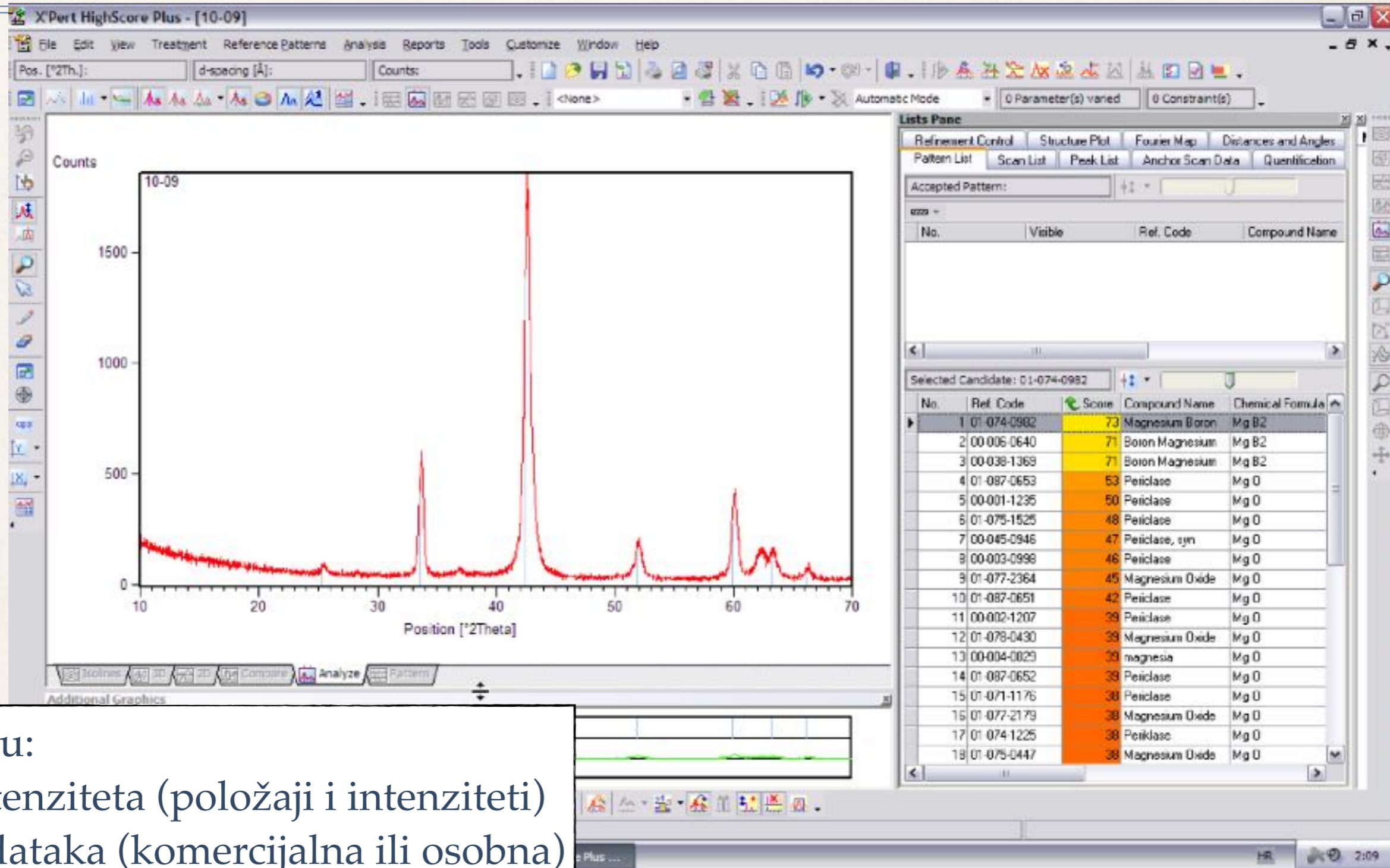


Oxitropium bromid - faze A i B

Mogućnosti XRD analize

Kvalitativna analiza

Fazna identifikacija obavlja se uspoređivanjem difrakcijske slike s referentnom slikom iz baze podataka (automatski ili manualno)



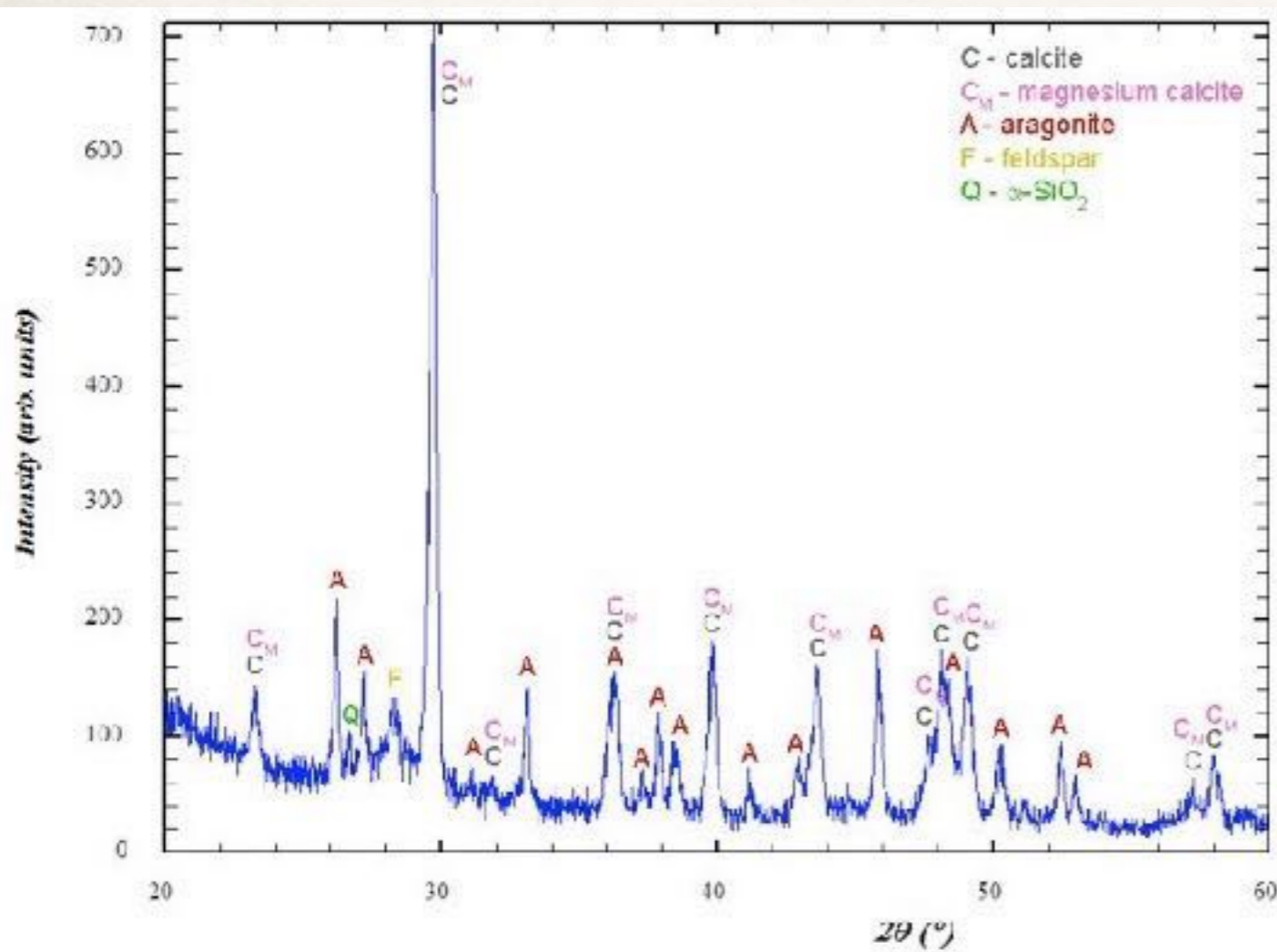
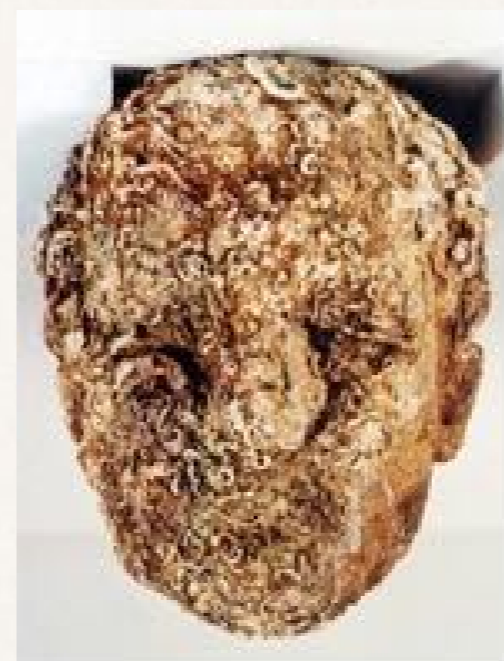
Potrebni su:

- popis intenziteta (položaji i intenziteti)
- baza podataka (komercijalna ili osobna)

Mogućnosti XRD analize

Kvalitativna analiza

- Apoxyomenos - zavjetni kip atlete-pobjednika
- nađen u Lošinjskom arhipelagu 1999. g., 45 m dubine
- potonuo na putu iz stare Grčke u Rim

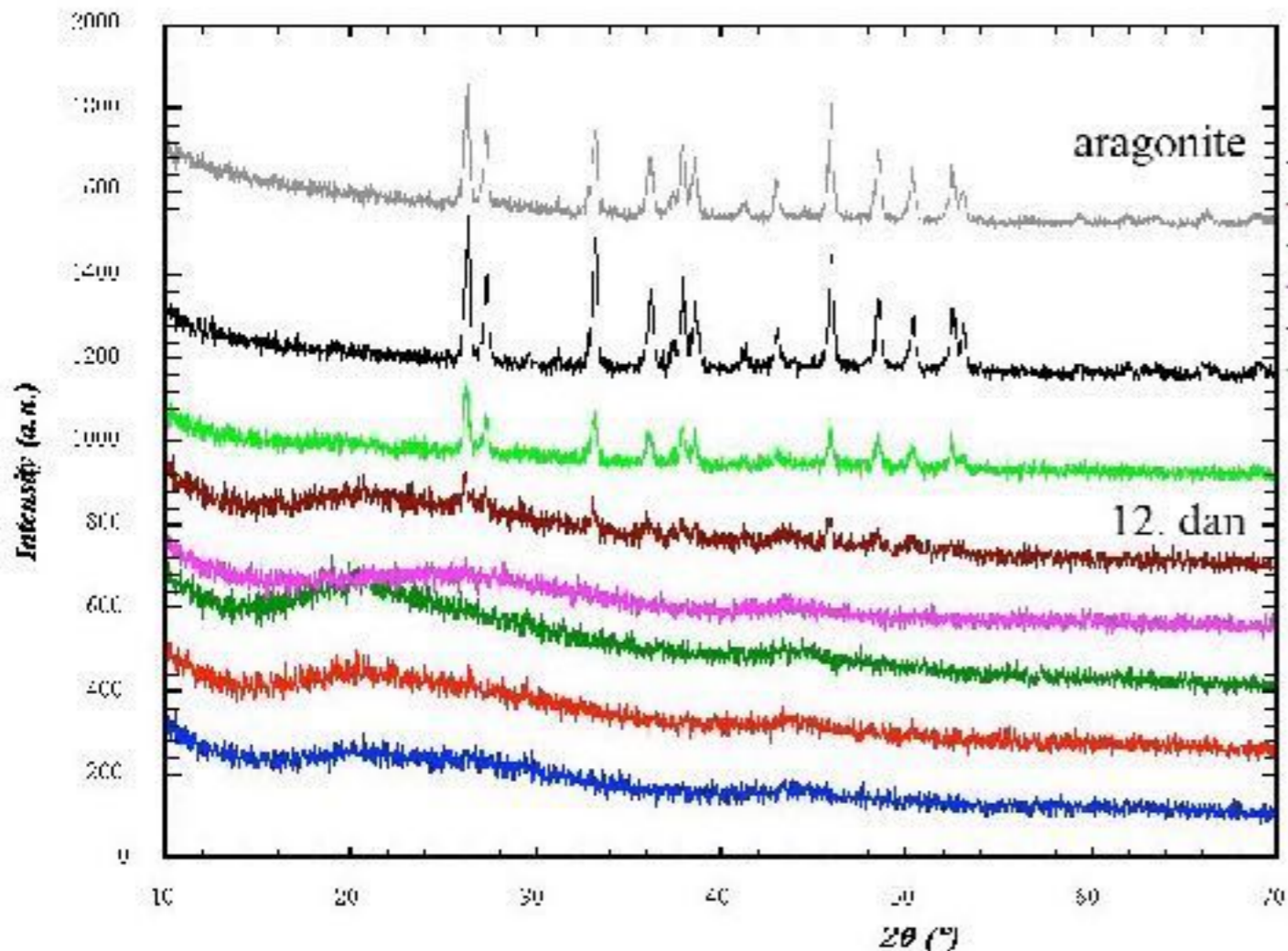


Mogućnosti XRD analize

Kvalitativna analiza

Aplysia punctata - morski puž

- proučavanje embrija (1.-24. dan)
- kristalizacija počinje 12 dana nakon polaganja jajašca



Mogućnosti XRD analize

Kvantitativna analiza

- određivanje udjela pojedine faze u višefaznom uzorku
- koristi se činjenica da je intenzitet (još bolje integrirani intenzitet) maksimuma 'proporcionalan' udjelu faze
- metode:
 - dopiranja
 - kalibracijskom krivuljom
 - matematičkim algoritmima
 - prilagodbom cijele difrakcijske slike

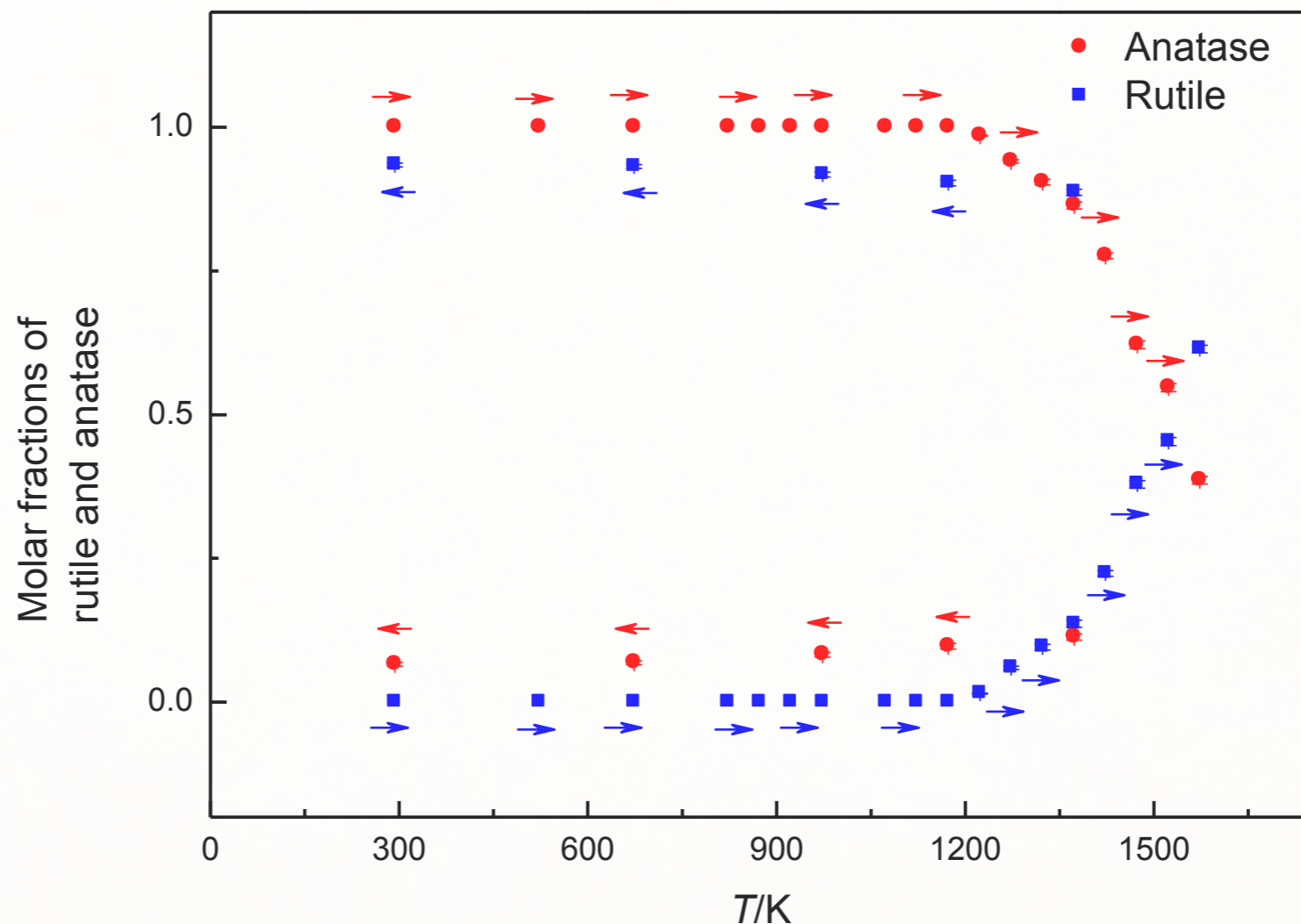
Mogućnosti XRD analize

Kvantitativna analiza

Primjer:

- računanje molnih udjela faza anatasa i rutila u ovisnosti o temperaturi

TiO₂ se u prirodi pojavljuje kao anatas, rutil i brukit



granica detekcije → 1 težinski %

in-situ mjerenja

Mogućnosti XRD analize

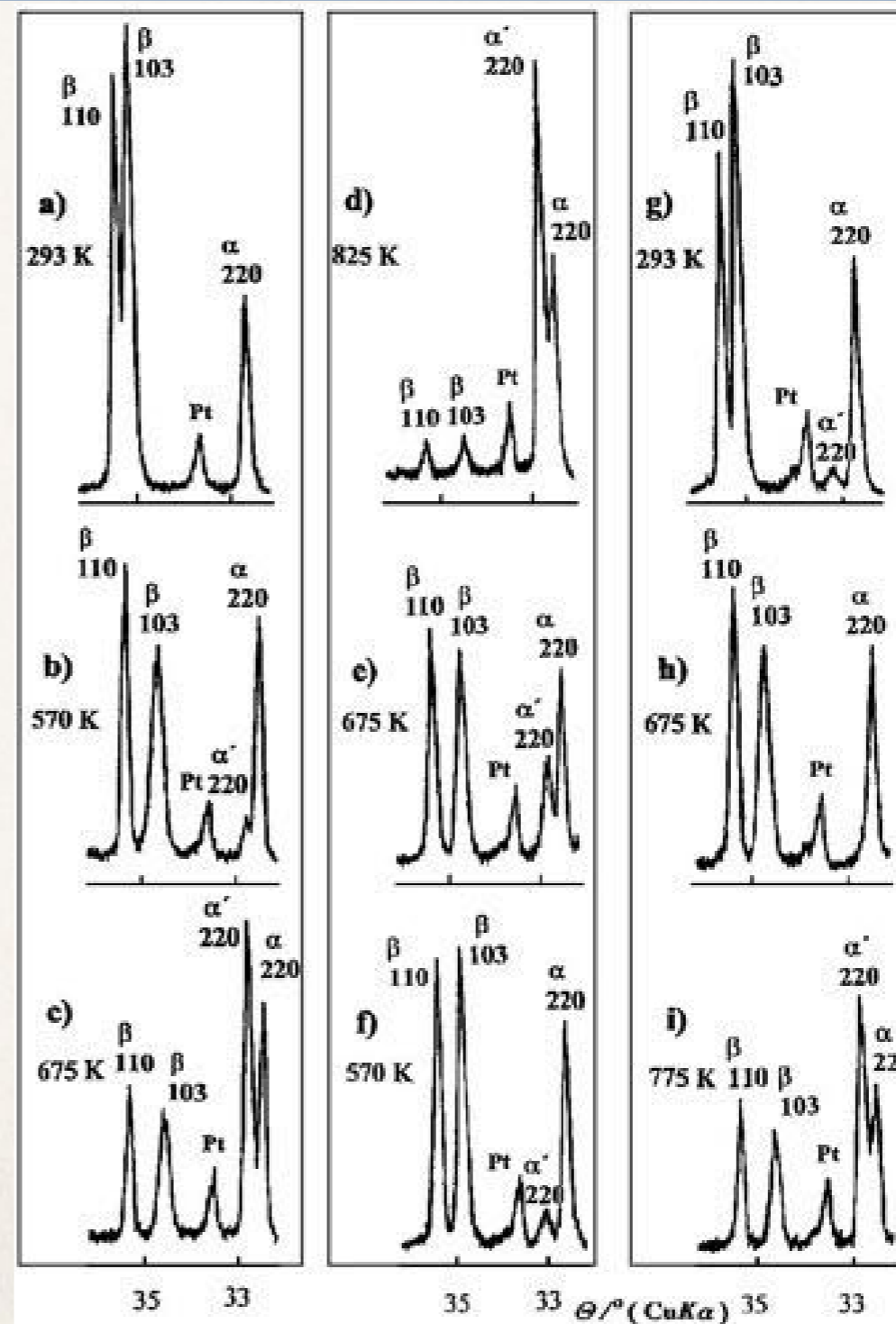
In situ mjerenja

XRD mjerenja pri temperaturi različitoj od sobne

- visokotemperaturni dodatak
- niskotemperaturni dodatak (tekući N)

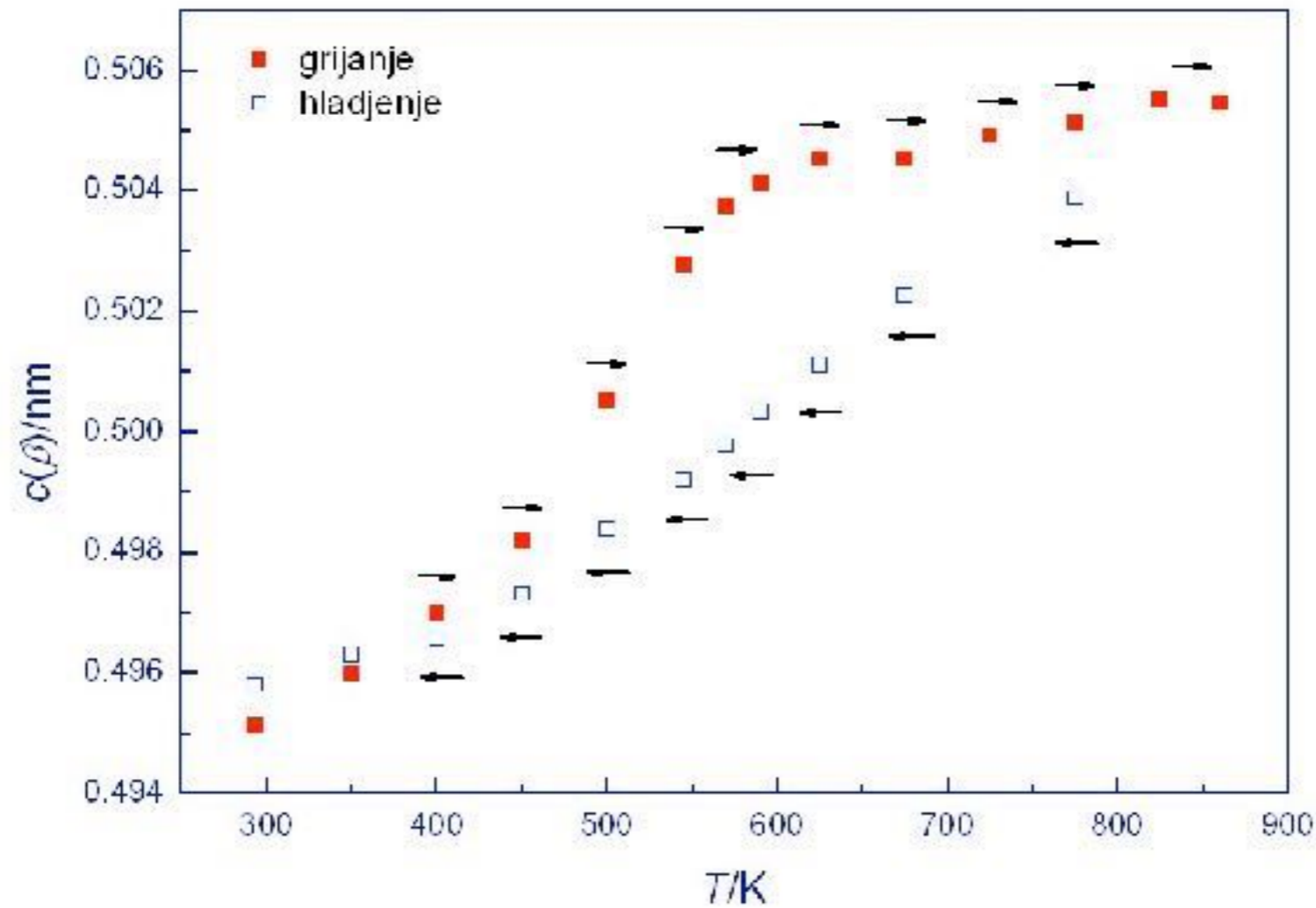
Primjer: slitina Al-Zn

- faza α - 99 at% Al
- faza β - 99.5 at% Zn
- visokotemperaturna faza α' s većim udjelom Zn nego faza α



Mogućnosti XRD analize

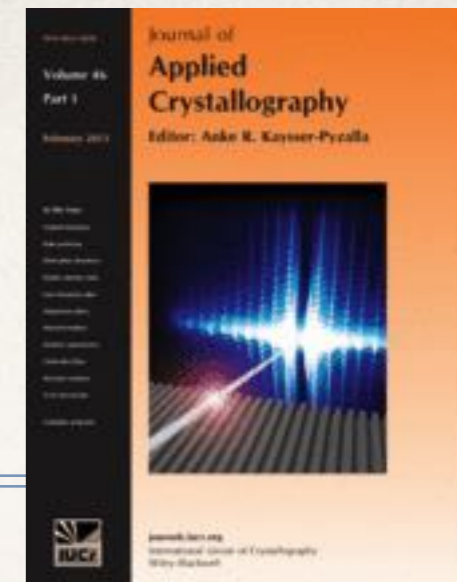
In situ mjerenja - određivanje parametra rešetke



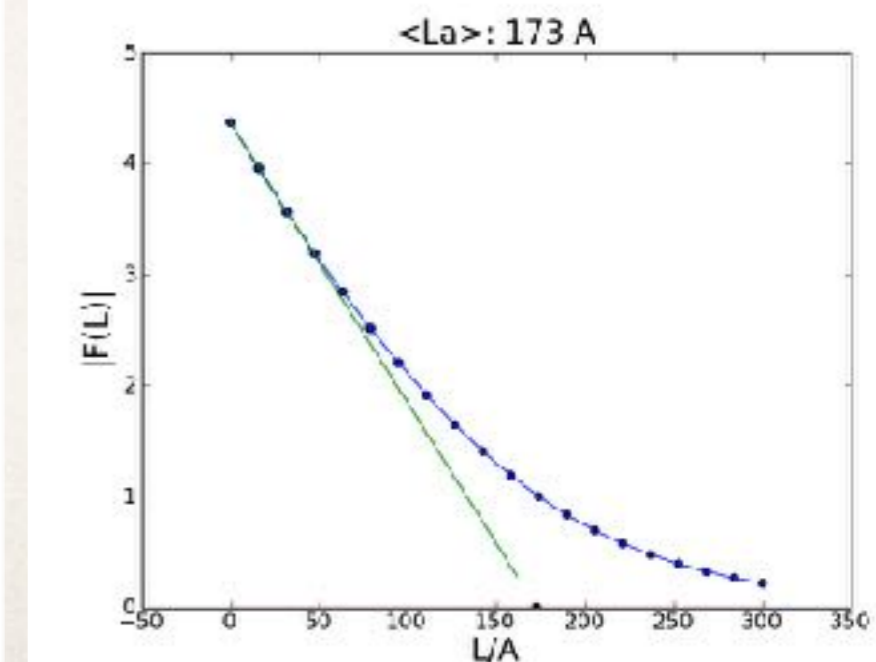
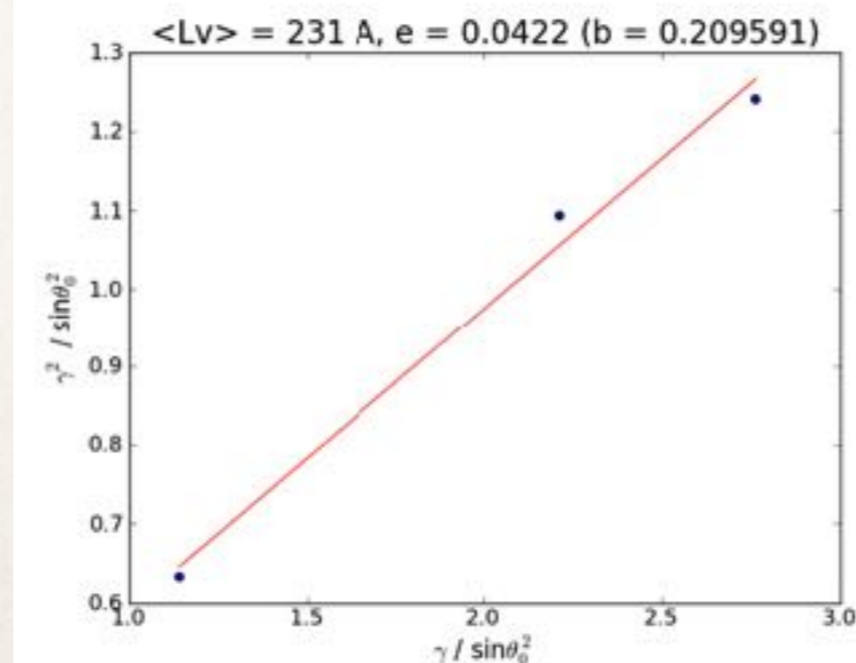
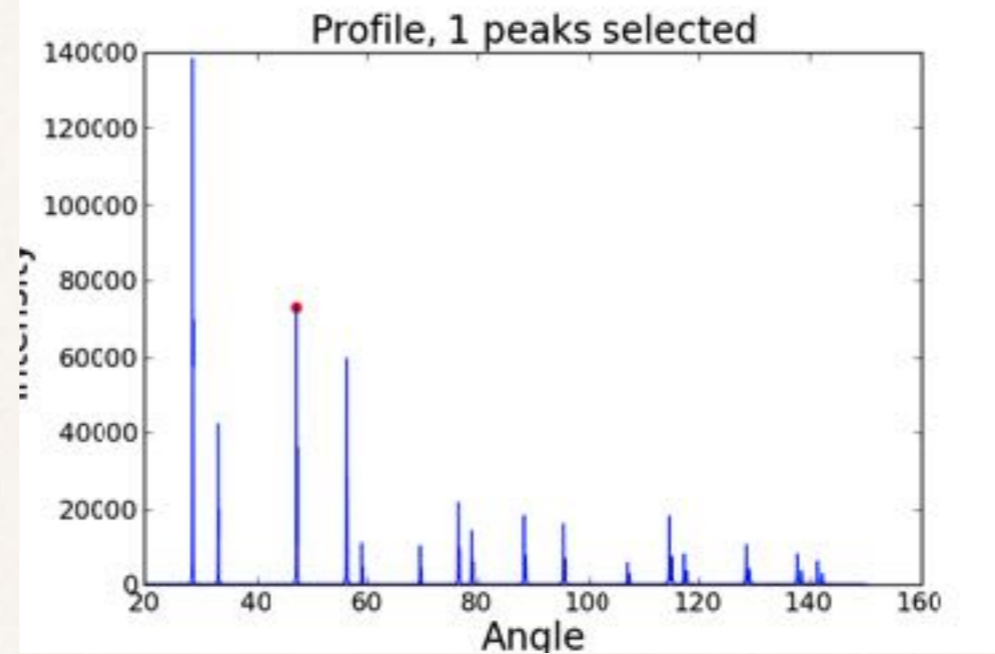
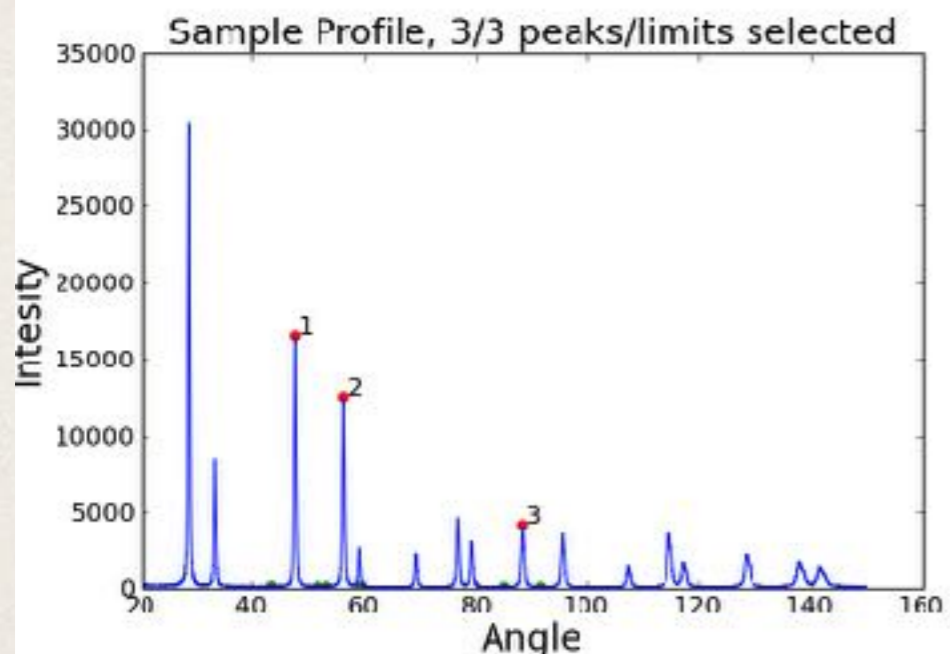
Brid c jedinične ćelije faze β u slitini Al-Zn

Određivanje veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke

Ž. Skoko *et al.*: XBroad-program for extracting basic microstructure information from XRD pattern in few clicks. // *Journal of applied crystallography*. **45** (2012) ; 594-597



Impact factor 5.15
ISSN: 0021-8898
eISSN: 1600-5767



Mogućnosti XRD analize

Metoda prilagodbe cijele difrakcijske slike - *Rietveldova analiza*

utočnjavanje strukture

Rietveldova metoda utočnjava odabrane parametre u svrhu minimiziranja razlike između eksperimentalne difrakcijske slike (opaženi podaci) i izračunate slike - modela koji se temelji na hipotetskoj kristalnoj strukturi i instrumentalnim parametrima

- moguće je potvrditi / opovrgnuti hipotetsku kristalnu strukturu
- utočniti parametre rešetke
- utočniti atomske položaje, zaposjednutosti položaja i termičke parametre
- utočniti preferiranu orijentaciju
- odrediti relativne udjele raznih faza u višefaznom uzorku
- odrediti veličinu kristalita i deformacije

Potrebni su:

- visokokvalitetni eksperimentalni podaci
- strukturni model s fizičkim i kemijskim smislom
- prikladne matematičke funkcije za opisivanje maksimuma i pozadine

Mogućnosti XRD analize

Metoda prilagodbe cijele difrakcijske slike - *Rietveldova analiza*

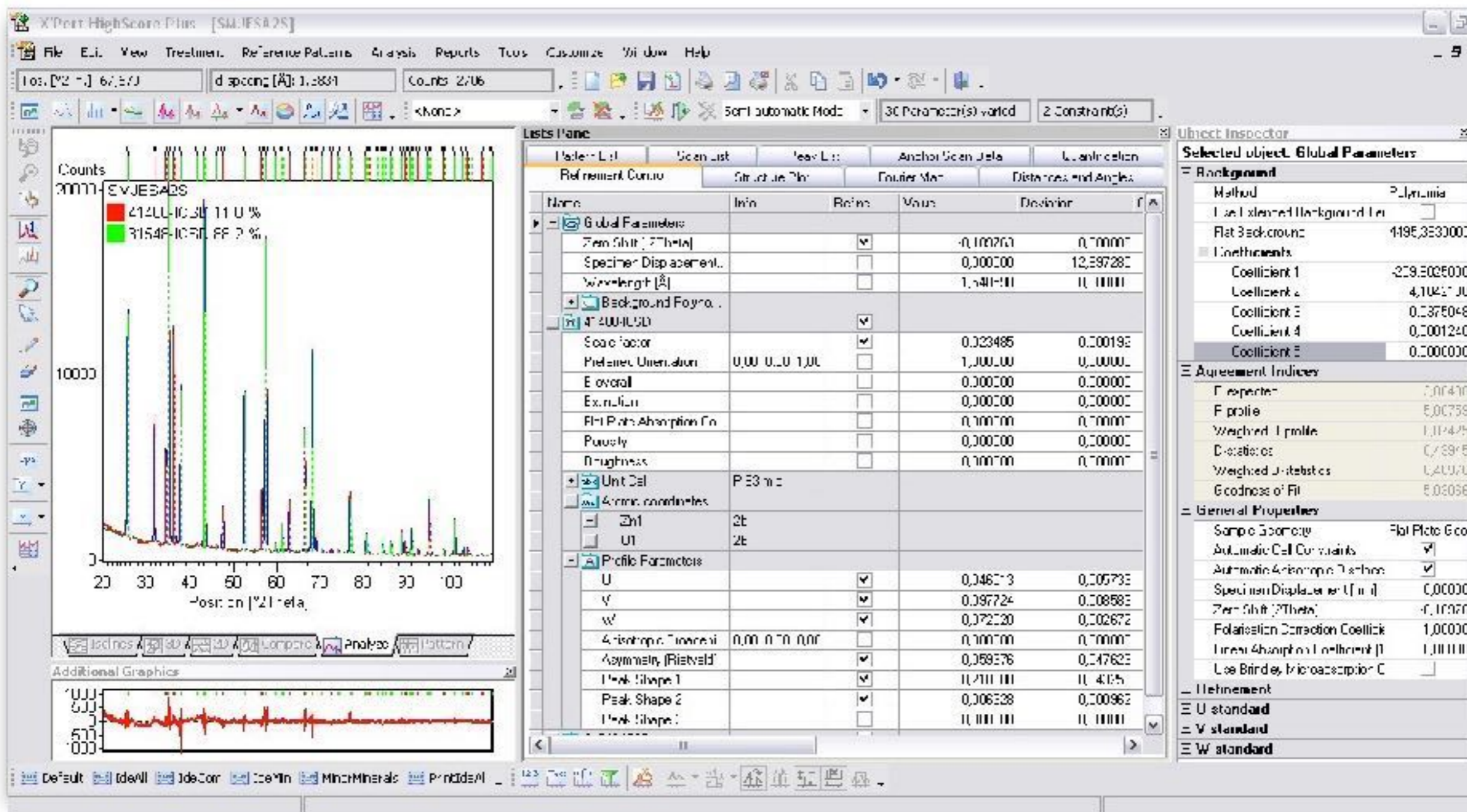
Parametri koji se utočnjavaju:

- globalni
 - * 'zero shift' - korekcija pomaka skale
 - * pomak uzorka
 - * absorpcija
- parametri profila difrakcijskog maksimuma
 - * Cagliottievi parametri u, v, w $\left(\text{FWHM} = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \right)^{1/2} \right)$
 - * asimetrija difrakcijskog maksimuma
 - * druge profilne parametre
 - * korekcija za anizotropno proširenje
- strukturni
 - * parametri rešetke
 - * atomski položaji i zaposjednutost
 - * termički parametri

Mogućnosti XRD analize

Metoda prilagodbe cijele difrakcijske slike - *Rietveldova analiza*

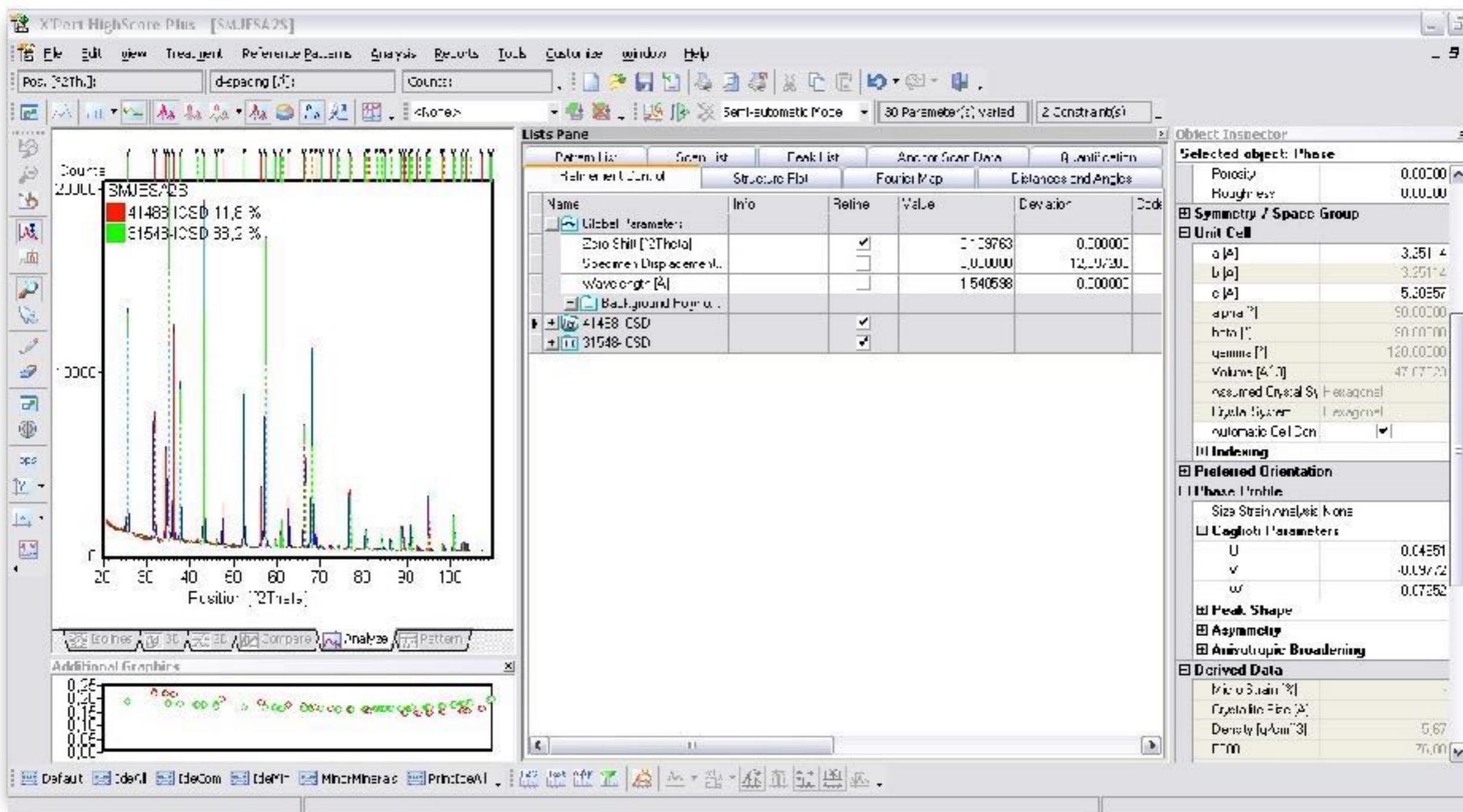
X'pert Highscore Plus - Panalytical



Mogućnosti XRD analize

Metoda prilagodbe cijele difrakcijske slike - *Rietveldova analiza*

X'pert Highscore Plus - Panalytical



Mogućnosti XRD analize

Rješavanje nepoznate kristalne strukture iz polikristala

- ove tehnike se svakodnevno usavršavaju i u zadnjih deset godina su uvelike napredovale
- vrlo teška i netrivialna zadaća, vrlo daleko od rutine
- često je nemoguće dobiti dovoljno kvalitetan jedinični kristal novog materijala pa je jedino rješenje rješavanje strukture iz polikristala
- problem je što se u intenzitetu difrakcijskog maksimuma pojavljuje samo amplituda difraktiranog vala a izgubljena je informacija o fazi

Dostupni software:

- EXPO, grupa prof. Giaccovazza iz Barija, Italija
- ESPOIR, grupa prof. Le Baila, Le Mans Cedex, Francuska
- Focus, Christian Baerlocher, ETH, Zurich, Švicarska
- FOX, Vincent Favre-Nicolin i Radovan Cerny, Ženeva, Švicarska
- PSSP, Peter Stephens, Stony Brook, New York

Sinkrotronsko zračenje

Sinkrotron – proizvodi elektromagnetsko zračenje za znanstvene i tehničke svrhe, pomoću akceleratora čestica (elektrona)

- snop elektrona usmjeren je pomoću magneta u tzv. „storage ringu”

Osnovne prednosti:

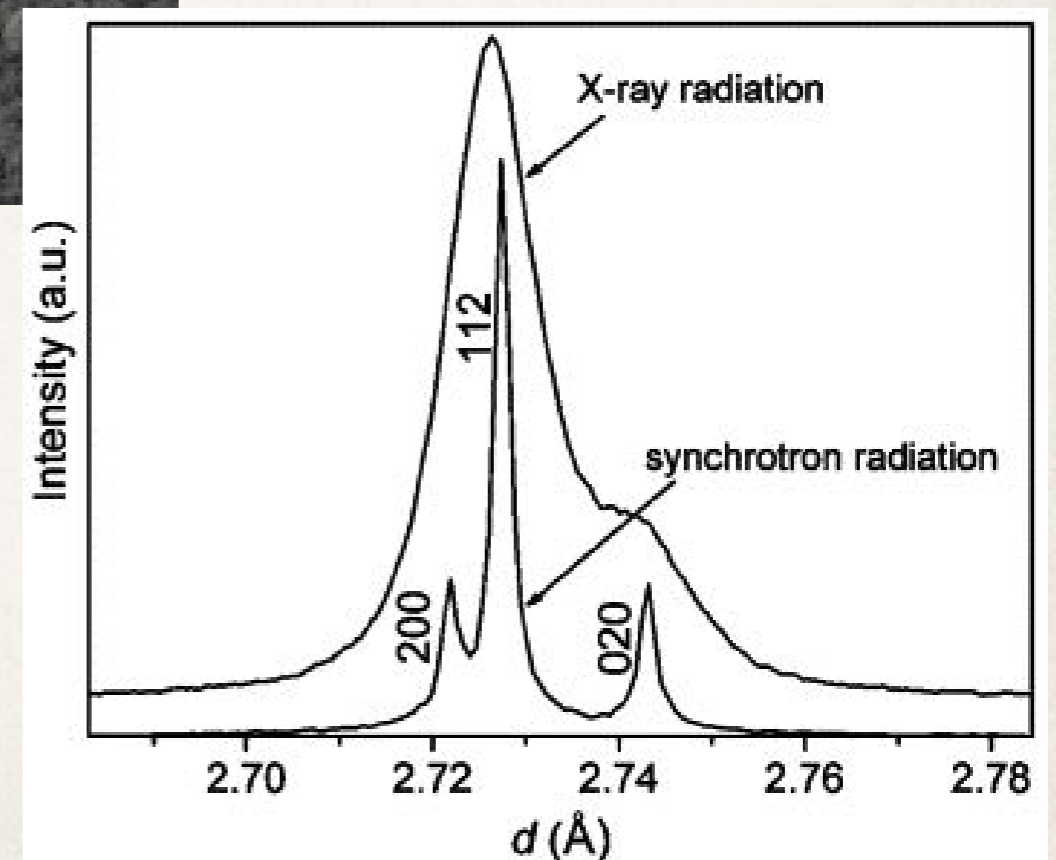
- visoki intenzitet, par redova veličine viši od konvencionalne rendgenske cijevi
- visoka polarizacija
- visoka kolimacija, tj. malena kutna divergencija zrake
- veliki raspon valnih duljina



- vanjski krug je sinkrotron
- plava zraka – snop elektrona
- ubrzavaju se električnim poljem između zelenih kvadrata
- crveni kvadrati – magneti koji savijaju snop elektrona
- pri savijanju zrake dolazi do emisije sinhrotronskog zračenja (žuto)
- razne linije primaju zračenje



usporedba sinkrotronskog zračenja
i laboratorijskog rendgenskog





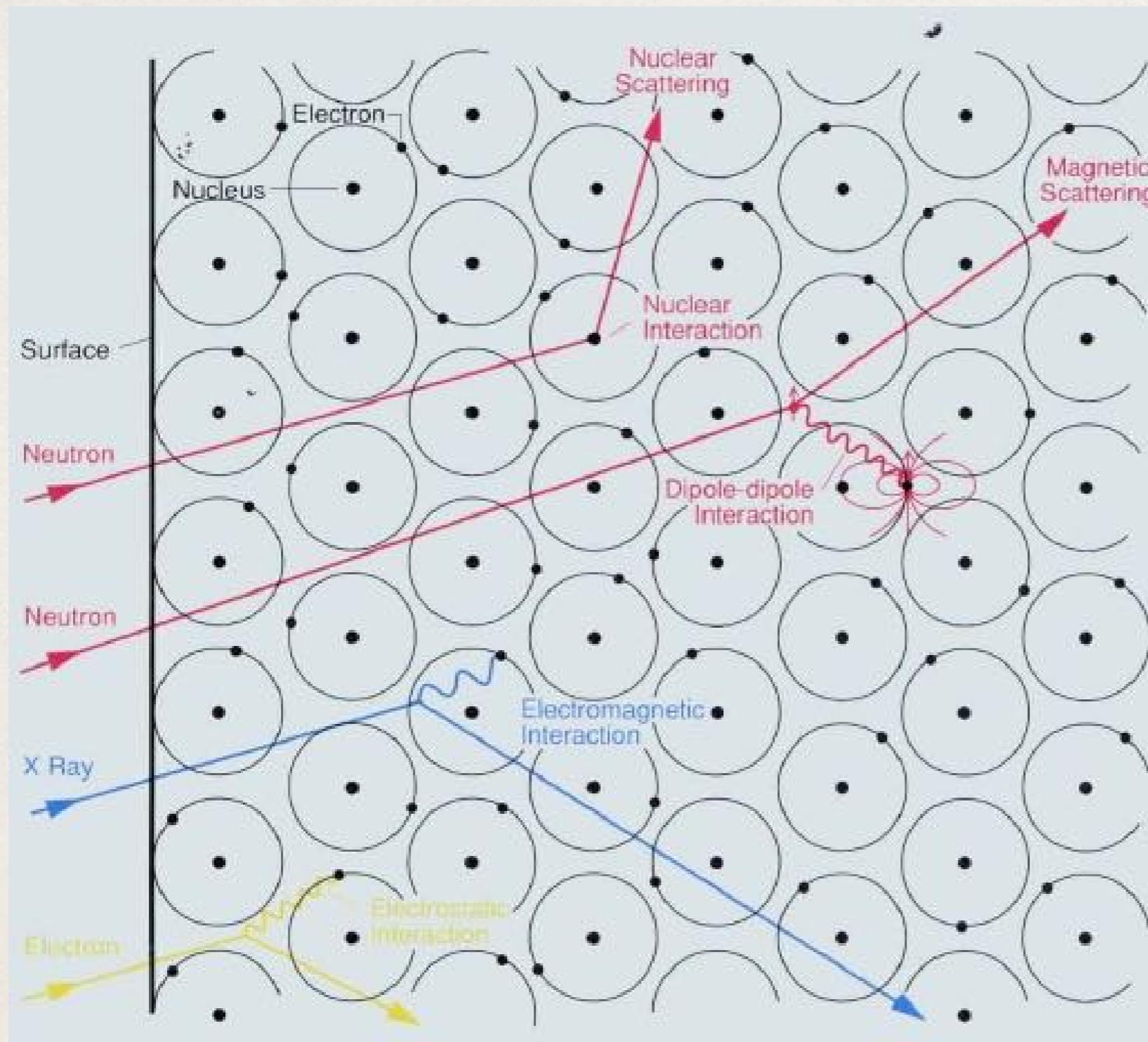
Neutronska difrakcija

- nisu svi atomi jednako „vidljivi” X-zrakama
- X-zrake interagiraju s elektronskim omotačem, lagani atomi su „nevidljivi”
- npr. H, O
- struktura visokotemperaturnih supravodiča ne može se riješiti pomoću XRD

- druga mogućnost – elektroni
- jake interakcije, ne vide unutrašnjost materijala
- komplicirana priprema uzoraka

Neutroni

- bez naboja, električni dipol je ili 0 ili premalen za izmjeriti
- puno bolja prodiranje u materijal od nabijenih čestica
- interakcija s jezgrom a ne s elektronima
- interakcija je slaba, krutine su vrlo „rijetke” za neutrone
- neutronska zraka je slabog intenziteta
- tehnika *ograničenog signala*



Neutron posjeduje magnetski moment!

- Neutroni se koriste za ispitivanja
- strukture (difrakcija)
 - vibracija i ostalih pobuđenja (neelastično raspršenje)
 - magnetskih svojstava

Interakcije u uzorku