



Nagy László

XRD laboratóriumi gyakorlat

Jelen tananyag a Szegedi Tudományegyetemen
készült az Európai Unió támogatásával.

Projekt azonosító: EFOP-3.4.3-16-2016-00014



Javasolt feldolgozási idő: 60 perc

Elméleti összefoglaló

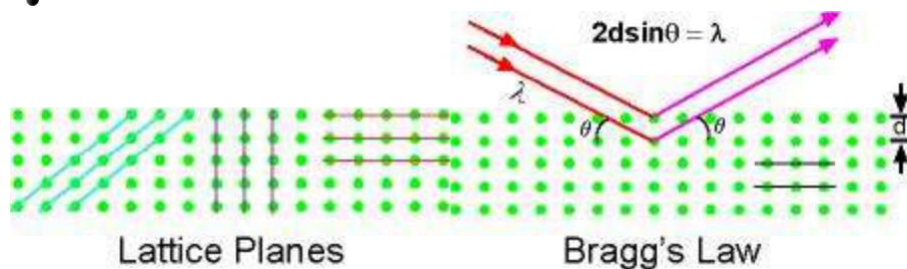
Röntgendiffrakciós (XRD) módszer

A röntgensugarak elektromágneses hullámok, jellemző energiájuk 100 eV- 100 keV. A diffrakciós vizsgálatokhoz csak a rövid hullámhossztartományba eső sugárzást használják (ún. „kemény” sugárzás, hard X-ray), amely *hullámhossza a 100 pm-es (0.1 nm = 1 Å) tartományba esik* csakúgy, mint a legtöbb kristályos anyag rácsállandója, így megfelelő a kristályokon való elhajlási (diffrakciós) jelenségek előidézésére.

Monokromatikus röntgensugárzást a Cu-atomok ionizációja segítségével állítanak elő: nagyenergiájú elektronok kilökik a belső héjról az elektront, és egy külső pályán lévő nagyobb energiájú elektron elfoglalja annak helyét. Ez $2p \rightarrow 1s$ átmenet, melyet $K\alpha$ -nak neveznek, kvantált ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A röntgensugarak az atomok elektronjairól szóródnak a tér minden irányába és köztük interferencia léphet fel, ha az atomok szabályos elrendeződésűek. A diffraktogramokon a röntgensugarak intenzitását ábrázoljuk az ún. 2Θ szög függvényében, ahol a Θ a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szög.

A röntgendiffrakció alapjai; interferencia, rácssíkok és a Bragg-egyenlet

A röntgensugarak a kristályokon áthaladva valószínűleg diffrakciót szenvednek, mivel a hullámhosszuk összemérhető a rácssíkok közötti távolsággal. A diffrakció, azaz az elektromágneses hullámok elhajlásának jelensége itt a következő módon értelmezhető: A röntgensugarak elsősorban az atomok elektronjaival lépnek kölcsönhatásba. A sugárzásból több-kevesebb foton ütközik az elektronokkal, és eltérülnek az eredeti irányuktól csakúgy, mint ahogy billiárdgolyók lökik szét egymást. Az eredmény az, hogy az atom elektronfelhője mintegy másodlagos sugárforrásként viselkedik, a tér minden irányába sugározza a röntgenfotonokat. Ezt a jelenséget nevezzük röntgenszórásnak. Ha a röntgensugarak nem veszítenek energiájukból, a folyamat ún. Thompson v. rugalmas szórás (elastic scattering). Az is lehetséges, hogy a sugarak rugalmatlanul szóródnak (Compton v. inelastic scattering), ekkor energiájuk egy részét az elektron fel is veszi. A kristályokon létrejövő diffrakciós kép legkorábbi elemzésében a kristály rácssíkjait tükröknek tekintették, a kristályt pedig egymástól 'd' távolságra lévő, visszaverő síkok együtteseként fogták fel. (1. ábra).



1. ábra

A szomszédos rétegek közötti távolságok a (hkl) reflexiókhoz tartozó 2Θ szögekből, a Bragg-egyenlet felhasználásával határozható meg.

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

A fenti Bragg-egyenletben λ a sugárzás hullámhosszát, d a rétegtávolságot, Θ a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szöget jelöli. Az $n=1$ esetben ún. elsődleges reflexiót kapunk, általában ez a legnagyobb intenzitású. Az $n=2,3,\dots$ egész számoknak megfelelő reflexiók a 2, 3 stb. hullámhossznyi útkülönbségeknek felelnek meg.

A polikristályos minták kristallitjainak átlagos részecskeátmérője (D) kiszámítható a Scherrer-egyenlettel:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos\theta}$$

ahol β a mintára meghatározott vonalszélesség (β_S , a csúcs félértékszélessége) és a makrokristályos anyagra meghatározott vonalszélesség, β_0 különbségével ($\beta_S - \beta_0$) számítható, λ a hullámhossz, k a részecskealakra jellemző állandó és Θ a beesési szög.

XRD felhasználása

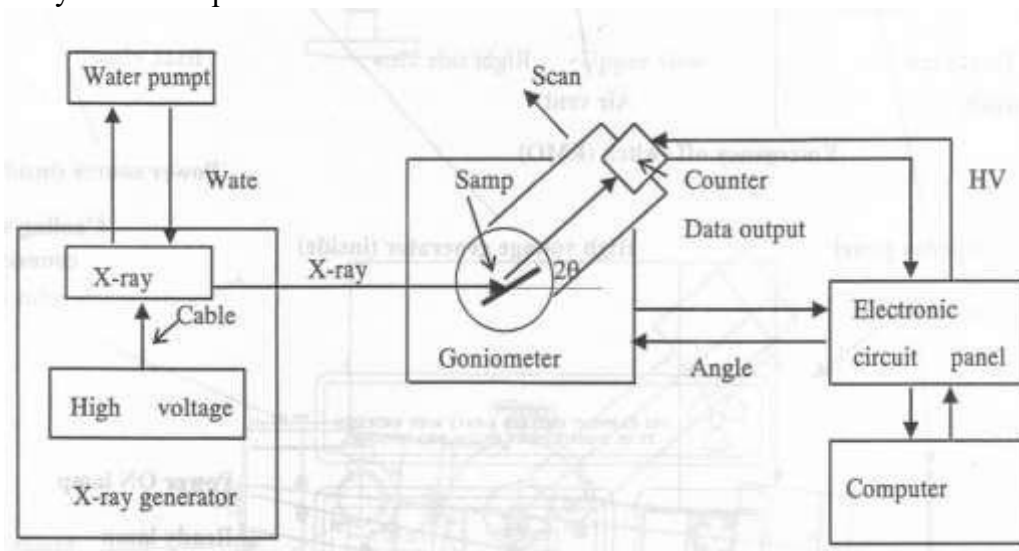
- Kristályossági fok meghatározás
- Részecskeméret meghatározására
- Kvalitatív analízisre
- Réteges szerkezetű anyagok rétegtávolságának meghatározására

Műszerleírás

MiniFlex II Röntgendiffraktométer

A MiniFlex II rendszer egy asztali porröntgen diffraktométer, mely kompakt méretét egy fejlett alapteljesítménnyel ötvözi. Valós idejű szögkorrekciós rendszerének és a széles területet lefedő szcintillációs számlálónak, a számláló monokromátornak és egyéb sajátosságoknak köszönhetően jelentősen megnövekedett a rendszer teljesítőképessége.

Felhasználható különböző polikristályos anyagok, mint porminták és fém lemezek kvalitatív és kvantitatív analizisére, és kiindulási anyagok és termékek minőségi meghatározására. A monokromátor számláló a röntgensugárzást (fluoreszcens röntgensugárzás stb) és a karakterisztikus röntgensugárzást ($\text{CuK}\alpha$) használja az analízisre. Ezen alkalmazáskor nagy jel/zaj arányú adatot kapunk.



Felépítése

- Standard felépítés:
- Röntgensugárzás generátor (röntgen energia forrása)
- Röntgen cső
- Goniométer (2θ szög mérési egysége)
- Detektor (SC számláló)
- Mérési számláló controllerje
- Standard mintatartó Cu cső
- Sugárzásvédő doboz
- Számítógép
- Standard szoftver

Műszer elindítása

A műszert csak a gyakorlatvezető indíthatja el és állíthatja le!

Mintaelőkészítés

Mintatartó tisztítása (először csapvízzel, majd alkohol, vagy aceton segítségével átmoszuk a mintatartót, majd törőlapírral szárazra töröljük)

A mintát dörzsmozsárban elporítjuk (ha a minta morfológiája ezt megkívánja)

A mintatartó közepén található redőzött mélyedésbe helyezzük a pormintát (ha kevés mennyiség áll rendelkezésünkre, akkor a mintát a mélyedés közepén kell elhelyezni; ha a minta nem tapad kellőképpen a mintatartó felületére, akkor érdemes előtte a mintatartóra egy nagyon vékony réteg szilikon zsírt felvinni, csak ilyenkor számolni kell azzal, hogy a minta már egyéb mérésekre nem használható fel).

Ez után egy üveglap segítségével a mintatartó mélyedésének közepére simítjuk a mintát úgy, hogy annak felszíne homogén legyen és az üveglap síkjában helyezkedjék el (a magasabb vagy alacsonyabb minta elhelyezés, a mérési eredményeket befolyásolhatja)

Elvégzendő mérések

Mérje meg a különböző hőmérsékleten kezelt ezüstözött titanát nanocsövek diffraktogrammját 5-85 °C között 4°/perces sebességgel 0,02°-ként.

Jegyzőkönyv

A jegyzőkönyvben szerepelnie kell:

1. A gyakorlat céljának
2. A gyakorlat során alkalmazott mérési paramétereknek
3. A mért diffraktogramokat egy ábrán
4. Azonosítsa a reflexiókat
5. A megfelelő reflexiókból számítsa ki az ezüst nanorészecskék méretét és ábrázolja a hőmérséklet függvényében.
6. Gyakorlat összefoglalása, értékelése

Ellenőrző kérdések

- 1; Mi a röntgensugárzás és miért lehet alkalmazni kristályos anyagok vizsgálatára?
- 2; Hogyan állítunk elő röntgensugárzást?
- 3; Írja fel a Bragg-egyenletet és mire lehet alkalmazni.
- 4; Írja fel a Scherrer-egyenletet és mire lehet alkalmazni.
- 5; Mire lehet alkalmazni a röntgen diffraktometriát?
- 6; Hogyan épül fel egy standard röntgen diffraktométer?

- 7; Hogyan kell a mintát előkészíteni a méréshez?
8; Milyen paramétereket kell beállítani a mérésekhez?
9; Számítsa ki a rétegek közötti távolságot és az átlagos részecskeméretet ha $2\Theta=10^\circ$, $n=1$, $\alpha=1,54\text{Å}$, $k=0,9$, $\beta=2$.
10; Számítsa ki a rétegek közötti távolságot és az átlagos részecskeméretet ha $2\Theta=15^\circ$, $n=1$, $\alpha=1,54\text{Å}$, $k=1,0$, $\beta=1,5^\circ$.

Segédanyag a jegyzőkönyvhöz

Mellékelte XLS táblázatban.

Források

<http://enfo.agt.bme.hu/drupal/keptar/810>

<https://fi.wikipedia.org/wiki/R%C3%B6ntgendiffrakcio>