

Zaawansowane Metody Badań Materiałów

Dyfrakcja rentgenowska cz.2

Mikroskopia Sił Atomowych AFM

Fazowa analiza ilościowa

Obliczenia strukturalne – prawo Vegarda

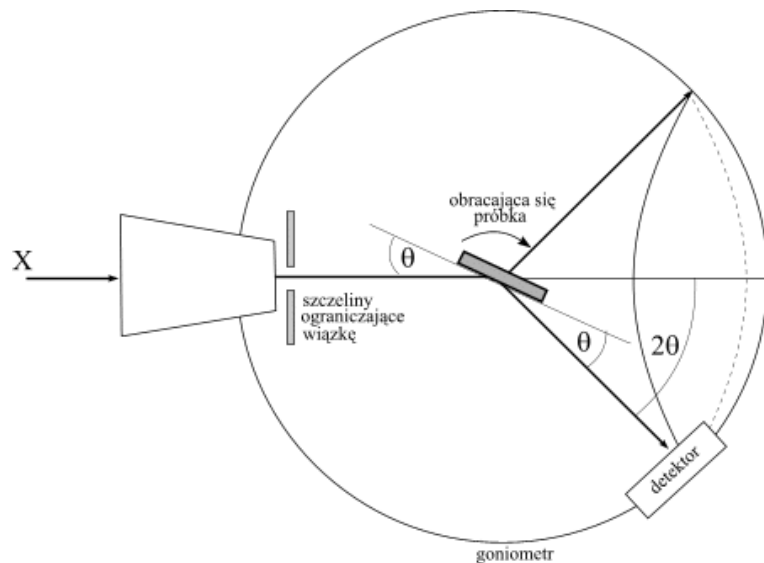
Pomiary cienkich warstw

Budowa mikroskopu AFM

Tryby pracy mikroskopu AFM

Zastosowanie

Dyfraktometria rentgenowska materiałów polikrystalicznych



próbka:

- materiał proszkowy polikrystaliczny o optymalnym uziarnieniu $0,1 - 10 \mu\text{m}$ ($0,0001 - 0,001 \text{ mm}$),
- materiał lity (uwaga na efekt tekstury)

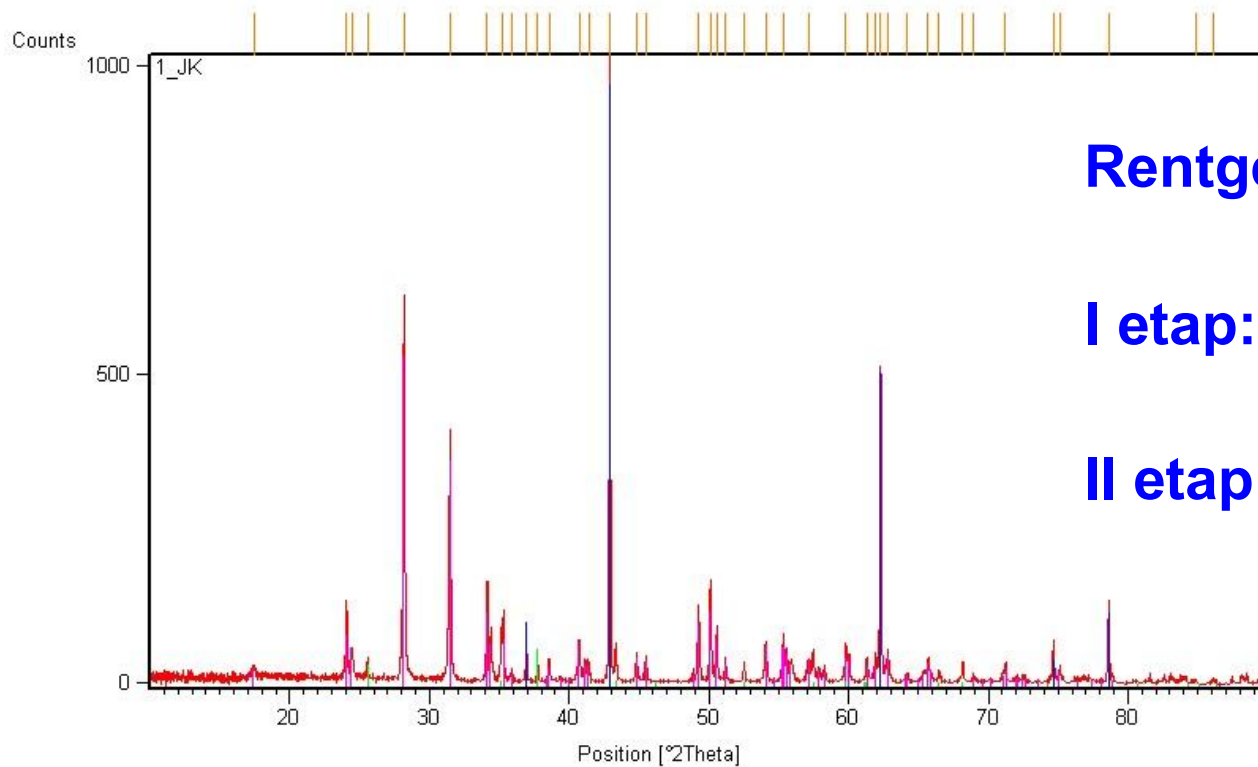
promieniowanie:

- monochromatyczne $K\alpha$ lub $K\alpha^1$,

układ pomiarowy:

- goniometr dwukołowy
- geometria Bragg-Brentano (najczęściej)

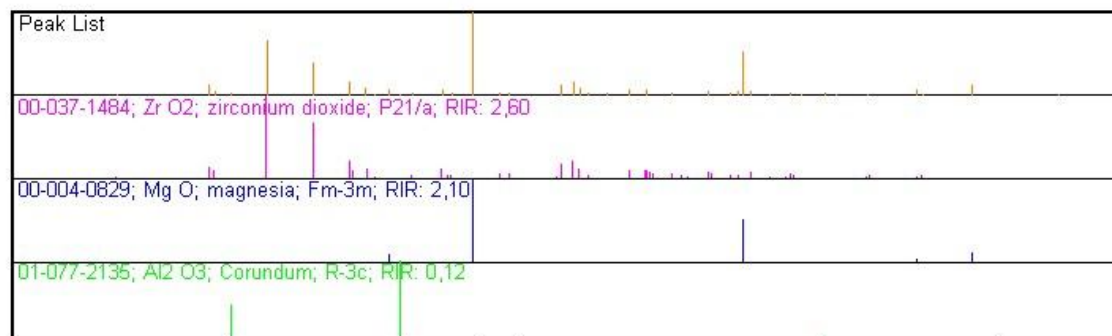
Dyfraktogram proszkowy polikrystaliczny



Rentgenowska Analiza Fazowa

I etap: jakościowa

II etap: ilościowa



Rentgenowska analiza fazowa ilościowa

$$J_{hkl}^n = C \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LP \cdot p \cdot A \cdot V_n \quad \text{w układach wielofazowych}$$

$|F_{hkl}|^2$ – czynnik struktury, zawierający czynnik temperaturowy

N - liczba komórek elementarnych w 1 cm^3

LP – czynnik Lorentza i polaryzacji (czynnik kątowy);

p – czynnik krotności płaszczyzn;

A – absorbcja;

$$C = J_0 \cdot \lambda^3 N^2 \cdot \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m r} \right)^2$$

J_0 – natężenie promieniowania padającego;

λ - długość fali;

μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni;

e – ładunek elektronu;

m – masa elektronu;

r - odległość elektronu od punktu pomiarowego,

N - liczba komórek elementarnych w 1 cm^3

V_n – udział objętościowy n -tej fazy.

Współczynniki absorpcji

J_0 - natężenie wiązki promieniowania rentgenowskiego przechodzącego przez absorbent o grubości dx

dJ - straty natężenia przy przechodzeniu wiązki przez absorbent, proporcjonalne do J_0 , dx oraz μ

μ - liniowy współczynnik absorpcji

$$dJ = \mu J_0 dx$$

Równanie absorpcji Beera:

$$J = J_0 e^{-\mu x}$$

$\mu = 1/(2A)$ w próbkach płaskich (w dyfraktometrach)

μ^* - masowy współczynnik absorpcji, $\mu^* = \mu/\rho$

Analiza fazowa ilościowa - metody

- **metoda bezpośredniego porównania natężeń refleksów:**
 - gdy w mieszaninie występują dwie fazy o takim samym μ^* (mieszanina absorbuje wtedy promienie X tak samo jak pojedyncza czysta faza);
- **metoda wzorca wewnętrznego**
 - gdy μ^* czystej, pojedynczej fazy i mieszaniny różnią się od siebie
- **metoda wzorca zewnętrznego**
 - gdy μ^* czystej, pojedynczej fazy i mieszaniny różnią się od siebie
- **metoda Rietvelda**
 - matematyczna analiza profilu refleksu, niezależna od różnicy μ^* występujących w mieszaninie faz

Metoda wzorca wewnętrznego

$$J_{hkl}^a = \underbrace{C \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LP \cdot \rho \cdot A \cdot V_a}_{K_a'}$$

Wzorzec: MgO, Si, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ itp...

$$A = 1/(2\mu); \quad \rho_a = m_a/V_a \longrightarrow V_a = m_a/\rho_a$$

K_a' , ρ_a - stałe dla fazy A,

$$m_a \longrightarrow X_a \quad X_a - \% \text{ zawartość fazy A}$$

K_w' , ρ_w - stałe dla wzorca,

$$m_w \longrightarrow X_w \quad X_w - \% \text{ zawartość wzorca}$$

μ^* - masowy współczynnik absorpcji mieszaniny, $\mu^* = \mu/\rho$
 ρ - gęstość mieszaniny

$$J_{hkl}^a = \frac{K_a' \cdot X_a}{\mu^* \cdot \rho_a} \quad \text{dla fazy A}$$

$$J_{hkl}^a = \frac{K_a \cdot X_a}{\mu^*}$$

$$J_{hkl}^w = \frac{K_w' \cdot X_w}{\mu^* \cdot \rho_w} \quad \text{dla wzorca}$$

$$J_{hkl}^w = \frac{K_w \cdot X_w}{\mu^*}$$

Wyznaczanie zawartości fazy A - X_A

Wybieramy refleks analityczny:

➤ dla oznaczanej fazy J_{hkl}^a
(z reguły najsilniejszy refleks)

➤ dla wzorca J_{hkl}^w

$$\frac{J_{hkl}^a}{J_{hkl}^w} = \frac{K_a \cdot X_a}{K_w \cdot X_w}$$

$$\frac{J_{hkl}^a}{J_{hkl}^w} = K \frac{X_a}{X_w}$$

$$X_a = \frac{J_{hkl}^a}{J_{hkl}^w} \frac{X_w}{K}$$

zawartość fazy A

[%] lub ułamek wagowy

Krzywa kalibracyjna (np. dla CaCO₃)

DANE		Suma	Wagi		Intensywnosci			
CaCO ₃	Al ₂ O ₃		CaCO ₃	Al ₂ O ₃	CaCO ₃ int	Al ₂ O ₃ int	x	y
0,095	0,3923	0,4873	0,194952	0,805048	83,04	71,7	0,242162	1,158159
0,1885	0,3009	0,4894	0,385166	0,614834	128,95	44,36	0,626454	2,906898
0,248	0,2447	0,4927	0,503349	0,496651	150,1	32,98	1,013486	4,551243
0,2862	0,2031	0,4893	0,584917	0,415083	163,6	26,76	1,409158	6,113602
0,4002	0,1113	0,5115	0,782405	0,217595	204,38	11,07	3,595687	18,46251

$$J_a/J_w = f(x_a/x_w)$$

funkcja liniowa $y = ax + b$

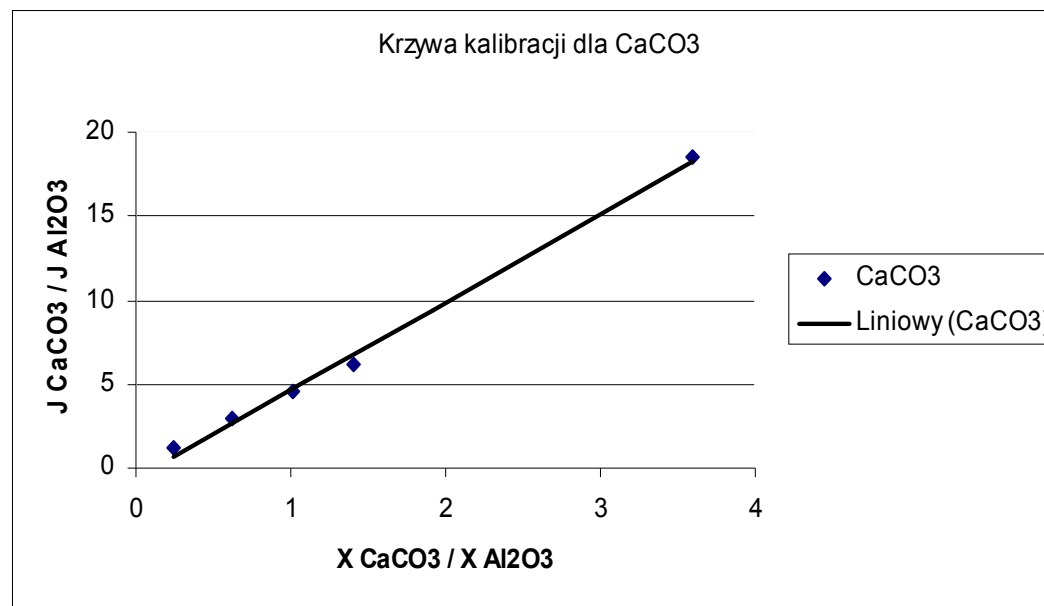
$$a = K \text{ (stała } K) \quad b \cong 0$$

dla CaCO₃:

$$y = 5.2115 x - 0.534$$

$$K = 5.2115$$

Natężenie refleksu odpowiada
 polu powierzchni refleksu
 (pole pod krzywą) – intensywność
 integralna



$$J_a/J_w = f(x_a/x_w)$$

Dokładność i źródła błędów w analizie ilościowej

Różnice w strukturze fazy oznaczanej i wzorcowej

- różne $[F_{hkl}]^2$
- różna objętość komórek elementarnych
- różnice w gęstościach
- tworzenie roztworów stałych

Przygotowanie próbek

- brak lub słaba homogenizacja próbek
- stekstrowanie próbek
- niedostateczne rozdrobnienie
- niedokładne naważki próbki i wzorca

Warunki pomiarowe

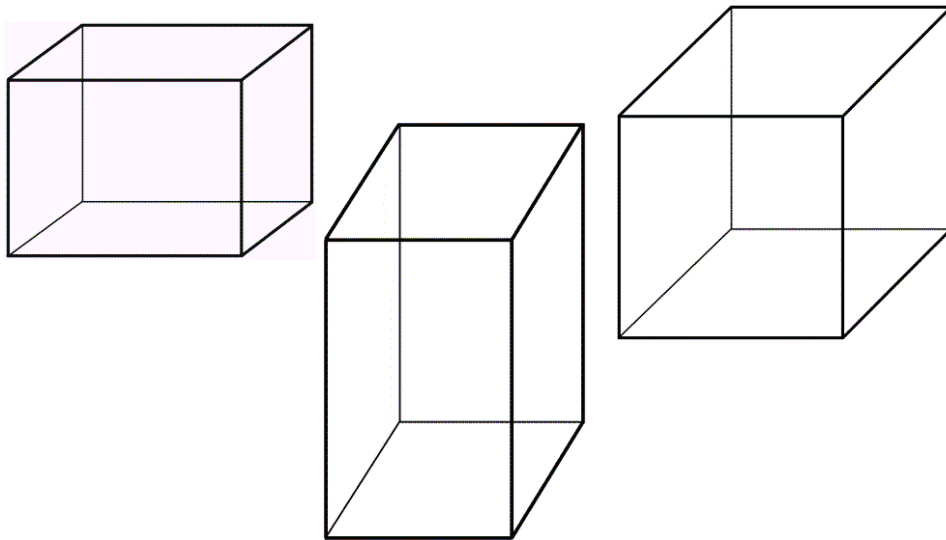
- brak stabilnej pracy źródła promieni X (lampy)
- brak stabilnej pracy detektora
- brak wyjustowania goniometru
- brak wyjustowania monochromatora

Obliczenia strukturalne – wyznaczanie parametrów komórki elementarnej

Równania kwadratowe:

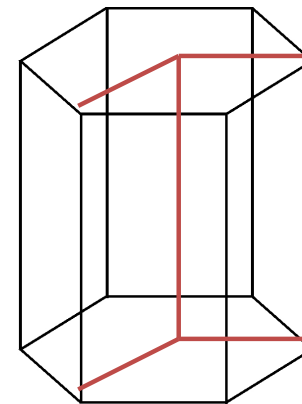
$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$ w układach prostokątnych: regularnym, tetragonalnym i ortorombowym

$1/d_{hkl}^2 = 4/3 [(h^2 + k^2 + hk)/a^2 + l^2/c^2]$ w układzie heksagonalnym

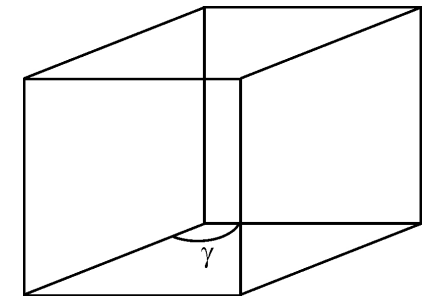


komórki elementarne prostokątne

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



graniastosłup o podstawie sześciokąta foremnego



równoległoscian o kącie $\gamma = 120^\circ$

komórki elementarne w układzie heksagonalnym

Prawo Vegarda

Parametry komórek elementarnych roztworów stałych soli jonowych zmieniają się liniowo ze wzrostem zawartości składnika podstawiającego się wg wzoru:

$$a_r = a_1 + (a_2 - a_1) \cdot C_2 / 100$$

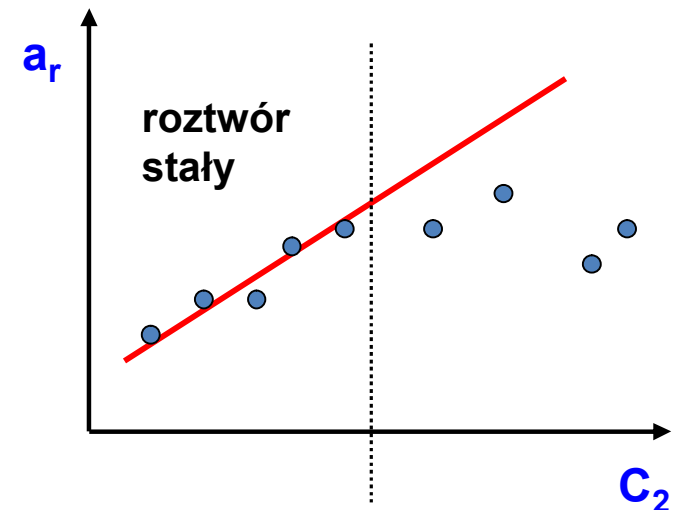
a_r – stała sieciowa roztworu stałego

a_1 – stała sieciowa rozpuszczalnika

a_2 – stała sieciowa substancji rozpuszczonej

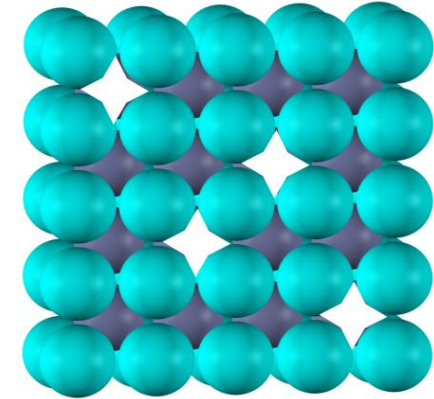
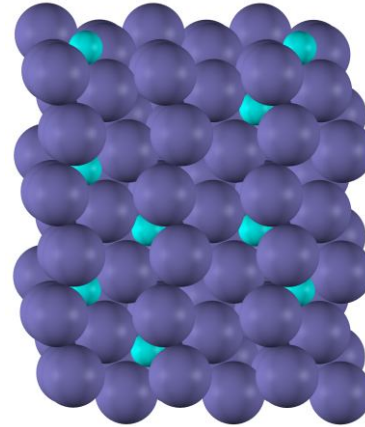
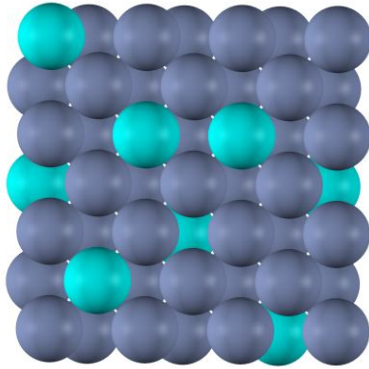
C_2 – zawartość substancji rozpuszczonej [% mol.]

Wykres: $a_r = f(C_2 / 100)$



Liniowy charakter wykresu odpowiada zakresowi występowania roztworu stałego

Roztwory stałe



roztwór substytucyjny (podstawieniowy)

- podobny promień jonowy
+/-15% różnicy (war. norm.)
- ten sam typ wzoru
chemicznego
- ten sam ładunek
- ten sam typ sieci
- podobna elektroujemność

roztwór interstycjalny (międzywęzłowy)

- możliwość zmieszczenia
się jonu w przestrzeni
międzywęzłowej
- zachowanie
elektroobojętności
kryształu

roztwór substrakcyjny (pustowęzłowy)

Roztwory stałe

ρ_r – gęstość rentgenograficzna

$$\rho_r = \frac{A \cdot Z}{V_k} \cdot 1.6602 \cdot 10^{-24}$$

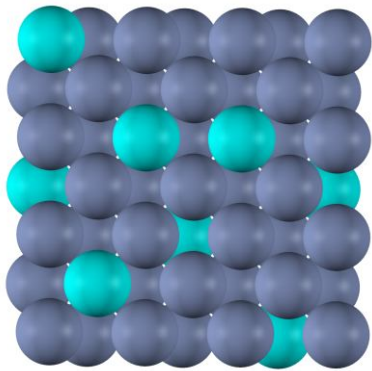
A – ciężar cząsteczkowy,

Z – liczba formuł (cząsteczek) w komórce elementarnej,

V_k – objętość komórki elementarnej

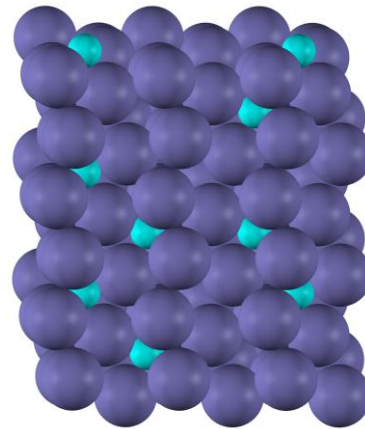
obliczenia dla struktury rozpuszczalnika

ρ_p – gęstość piknometryczna (rzeczywista)



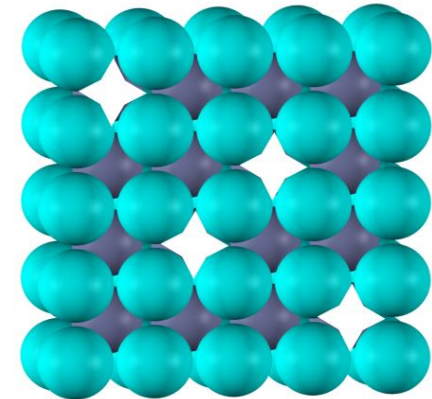
roztwór substytucyjny
(podstawieniowy)

$$\rho_r = \rho_p$$



roztwór interstycjalny
(międzywęzłowy)

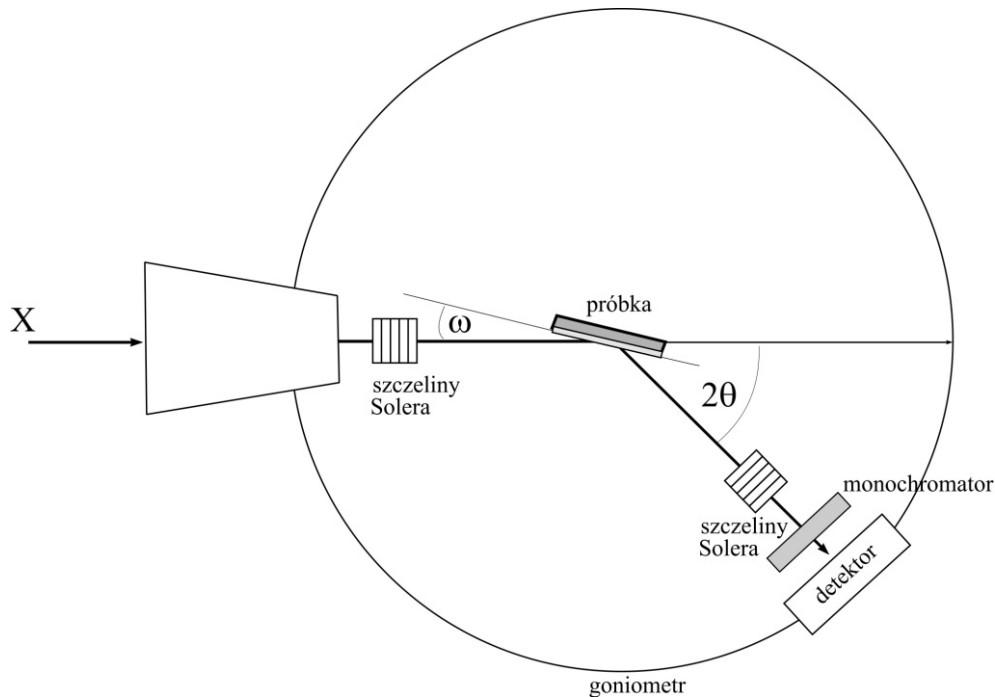
$$\rho_r < \rho_p$$



roztwór substrakcyjny
(pustowęzłowy)

$$\rho_r > \rho_p$$

Pomiary cienkich warstw – dyfrakcja kąta ślizgowego GID



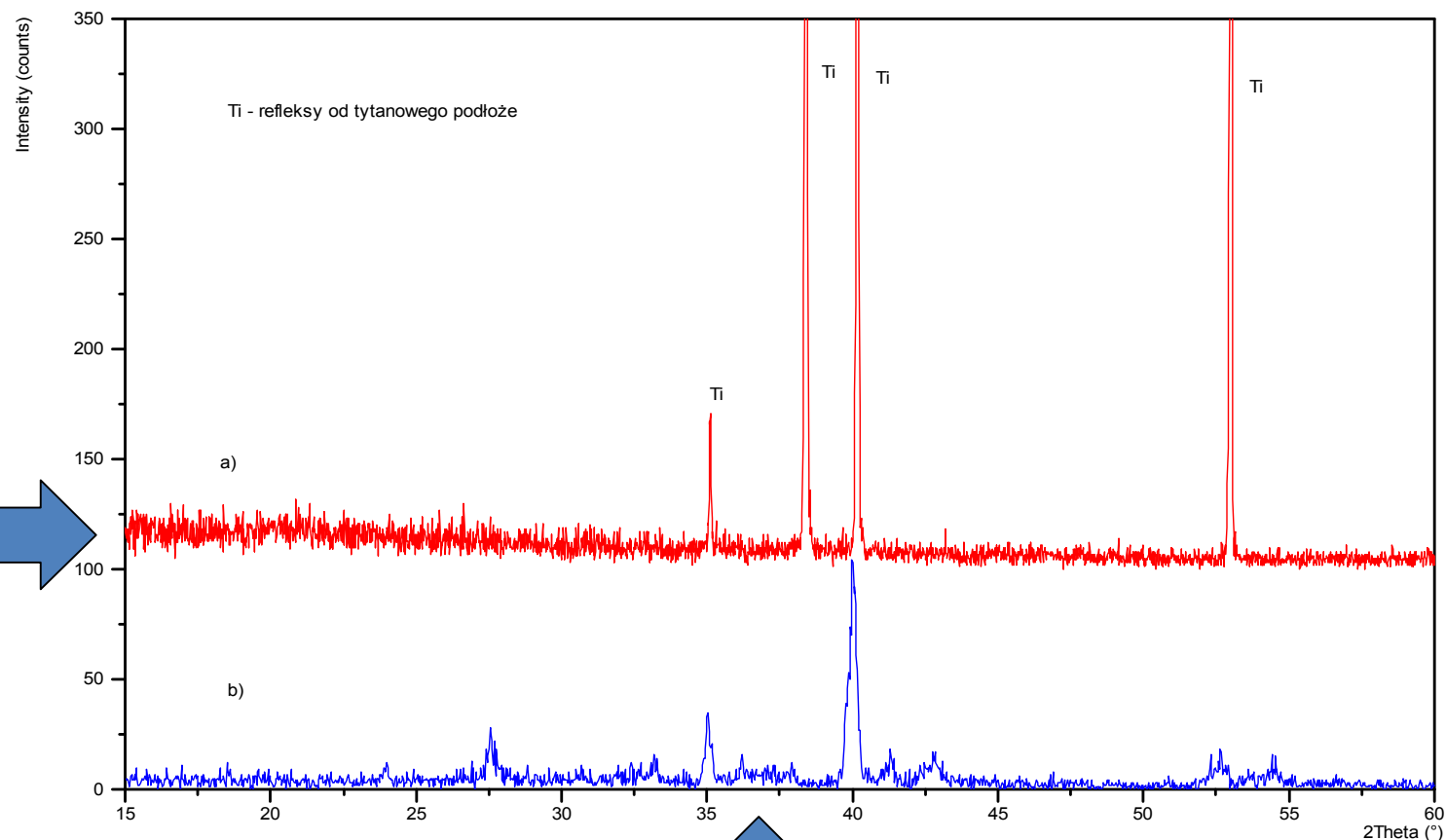
Powłoki naniesione na różnego typu podłoża (np. stal, kompozyt węglowy C-C, szkło itd.) wymagają odmiennych warunków pomiarowych. W celu zniwelowania wpływu podłoża na obraz dyfrakcyjny stosuje się pomiary pod stałym kątem padania ω .

ω – stały w trakcie pomiaru, niewielki kąt padania, mieszczący się w granicach 1-3 °.

GID
Grazing Incidence
Diffraction

Pomiary w konfiguracji GID

Dyfraktogram dla warstwy otrzymany w standardowej konfiguracji



Dyfraktogram dla tej samej próbki, otrzymany w konfiguracji GID

Wielkość kryształitów - wzór Scherrera

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta}$$

gdzie:

β - szerokość połówkowa refleksu, $\beta = \beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{stand}}$, [rad]

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego, $\lambda = 1.5406$ [Å]

k - stała Scherrera, przyjmuje wartości od 0.9 - 1.0, przyjmując $k = 0.9$

D_{hkl} - średnia wielkość kryształitu, wymiar prostopadły do płaszczyzny, dla której otrzymano dany refleks

Parametry refleksów a możliwe do obliczenia bądź wyznaczenia wartości

POZYCJA REFLEKSU

Grupa symetrii przestrzennej

Parametry komórki elementarnej

Napężenia wewnętrzne (jednorodne)

INTENSYWNOŚĆ

Rozmieszczenie jonów w komórce elementarnej

Tekstura

Ilość materiału w substancjach wielofazowych

SZEROKOŚĆ POŁÓWKOWA

Napężenia wewnętrzne (niejednorodne)

Wielkość krystalitów

Zastosowanie metod rentgenowskich

1. Rentgenowska analiza fazowa: jakościowa i ilościowa
2. Wyznaczanie typu sieci i prawdopodobnych grup przestrzennych - wskaźnikowanie dyfraktogramów – reguły wygaszeń systematycznych i specjalnych.
3. Obliczenia parametrów komórki elementarnej, jej objętości i gęstości rentgenowskiej.
4. Wyznaczanie położenia atomów w komórce elementarnej.
5. Obliczanie wielkości krystalitów.
6. Określanie tekstury.
7. Określanie naprężeń wewnętrznych jednorodnych i niejednorodnych.

Mikroskopy ze skanującą sondą:

Mikroskop tunelowy STM

Mikroskop sił atomowych AFM

Zastosowanie STM

1. **Obrazowanie struktury atomowej i profilu powierzchni skanowanej próbki przewodzącej lub pokrytej warstwą przewodzącą**
2. **Obróbka materiału na poziomie atomowym**

Zastosowanie AFM

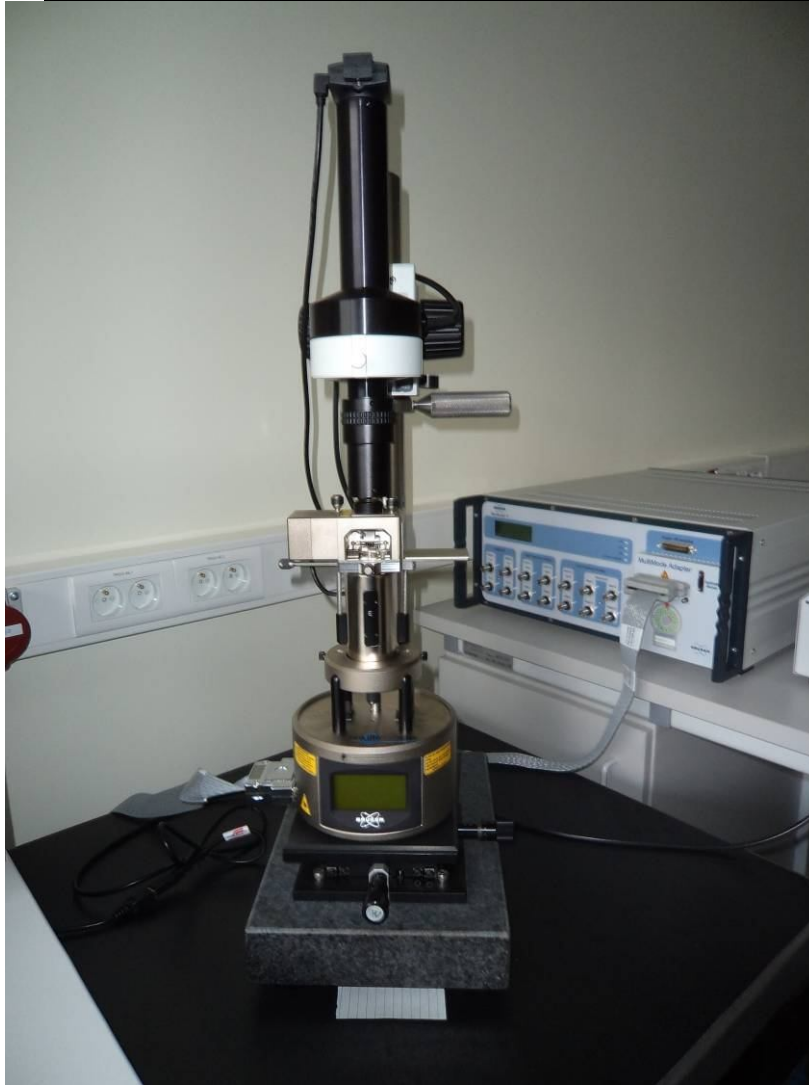
**1. Sporządzanie mikroskopowych map
ukształtowania powierzchni – topografia powierzchni–
brak ograniczenia rodzaju próbek.**

2. Badanie właściwości powierzchni próbek:

- sił tarcia
- adhezji
- przestrzennego rozkładu magnetyzacji
- przestrzennego rozkładu ładunku elektrycznego

3. Modyfikacja lokalnych właściwości próbki

- nanolitografia

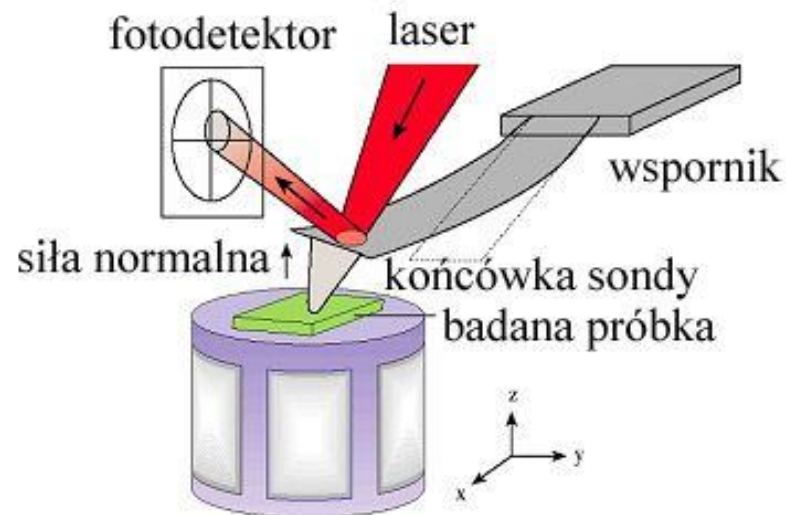


Budowa mikroskopu AFM model: Multimode 8.0 firmy Bruker

Mikroskop Sił Atomowych AFM wykorzystuje zjawisko odwracalnego odkształcenia sondy w wyniku jej oddziaływania z badaną powierzchnią (zmianami w jej topografii). Odkształcenie to jest wykrywane przez (najczęściej) optyczny układ detekcji.

Mikroskop AFM - zasada działania

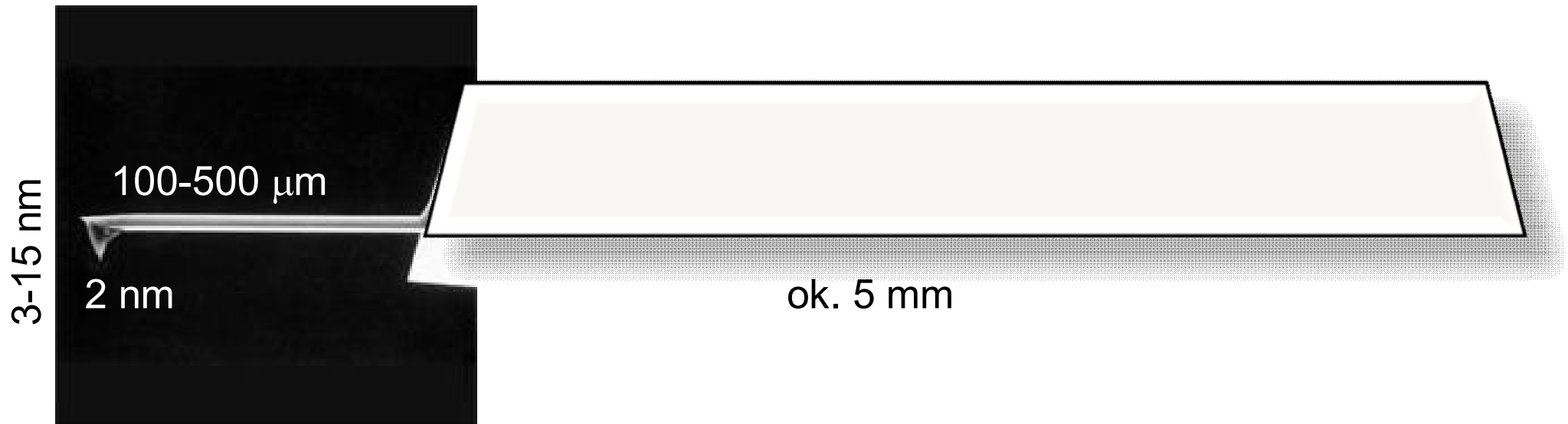
obraz powstaje w oparciu o obserwację i interpretację sił działających na sondę mikroskopu



siły są określane przez odgięcie sondy mierzone przez optyczny układ detekcji

skaner - piezoelektryczna tuba z możliwością ruchu w kierunkach XYZ, służąca do regulacji odległości między powierzchnią próbki a końcówką sondy (tzw. tipem), co pozwala na regulowanie siły działającej na sondę, powodującej jej ugięcie oraz, zależnie od modelu mikroskopu, przesuwaną próbkę pod niezmienną pozycją sondą

Sondy

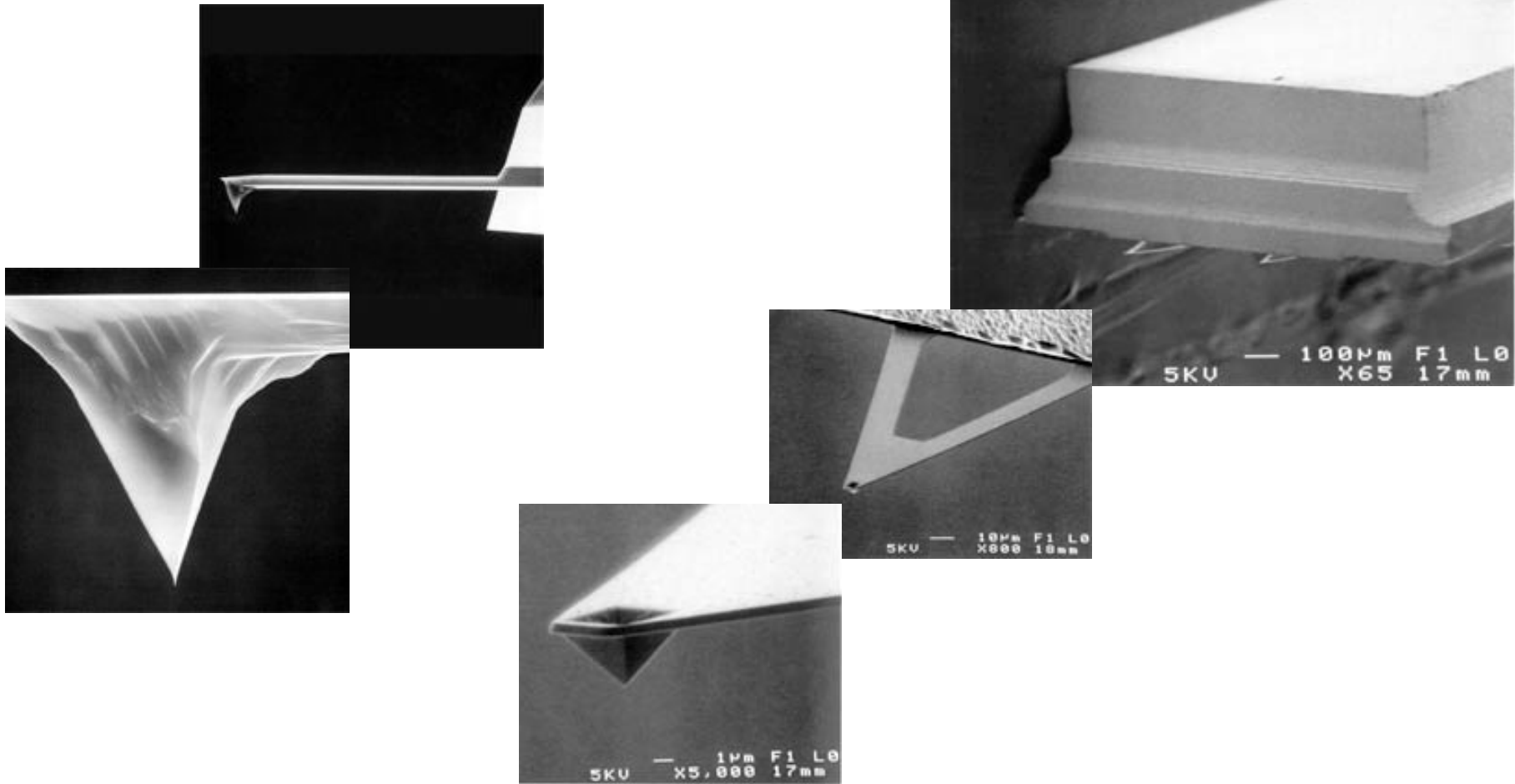


Sonda - tip, dźwignia, ostrze
wymiary:

- długość od 100 do 500 μm ,
- szerokość tipa (wierzchołek) średnio 2-3 nm (może być 1 nm lub nawet 20 nm)
- stałe sprężystości 0.01 - 1 N/m
- częstotści rezonansowe w zakresie 2 - 120 kHz



Różne rodzaje sond



Źródło: Katalog firmy Bruker 2012

Mikroskop AFM - pomiary

Rodzaj dominującej w układzie powierzchnia-sonda (tip) siły oraz własności sondy pozwalają badać różne właściwości próbki:

➤ sonda „wrażliwa” na pole magnetyczne – badania lokalnych zmian tego pola;

➤ różnica potencjałów pomiędzy próbką a sondą – badania lokalnych zmian pola elektrycznego;

➤ **pomiar sił przyciągających lub odpychających sondę, powstających przy zbliżaniu sondy do powierzchni próbki - badania topografii powierzchni lub jej właściwości mechanicznych**

- oddziaływania van der Waals'a (przyciągające lub odpychające)
- odpychające oddziaływania krótkiego zasięgu – spełniające prawo Hook'a (deformacja sondy)
- oddziaływania spowodowane obecnością warstwy wody

Tryby pracy mikroskopu AFM

Tryby (mody) pracy:

✓ **Kontaktowy;**

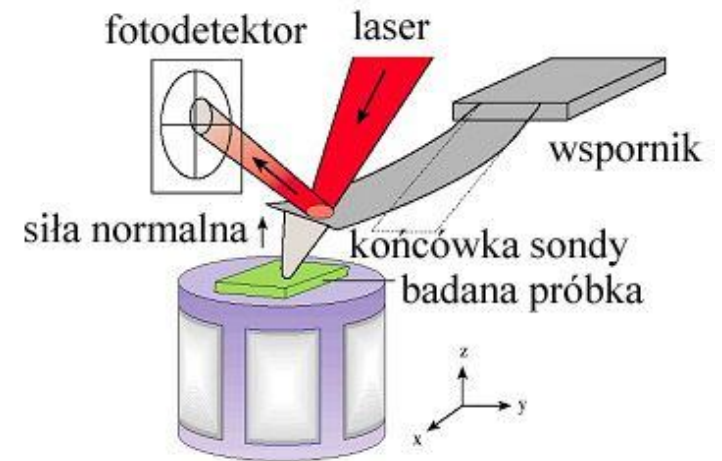
✓ **Bezkontaktowy**

✓ **Z przerywanym kontaktem:**

Tapping

Peak Force Tapping (Scan Assist)

Tryb kontaktowy

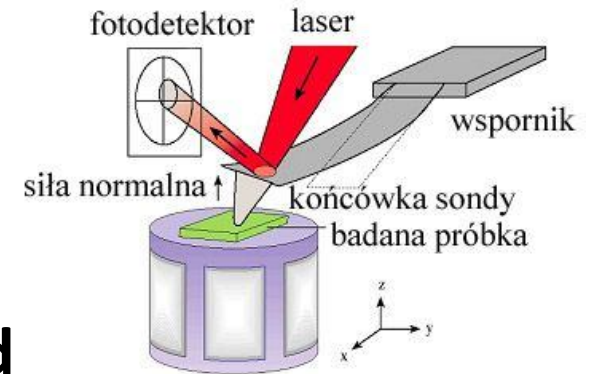


- ✓ Jeden z pierwszych, wykorzystywanych trybów pracy mikroskopu AFM
- ✓ Utrzymywana jest stała siła nacisku ostrza na powierzchnię próbki
- ✓ Każde zbliżanie lub oddalanie elementów powierzchni zmienia siłę oddziaływania, co powoduje odpowiedni ruch skanera, skorygowany ze zmianami siły nacisku ostrza na powierzchnię próbki
- ✓ Tryb stosowany przede wszystkim do materiałów o dużej twardości

Tryb z przerywanym kontaktem:

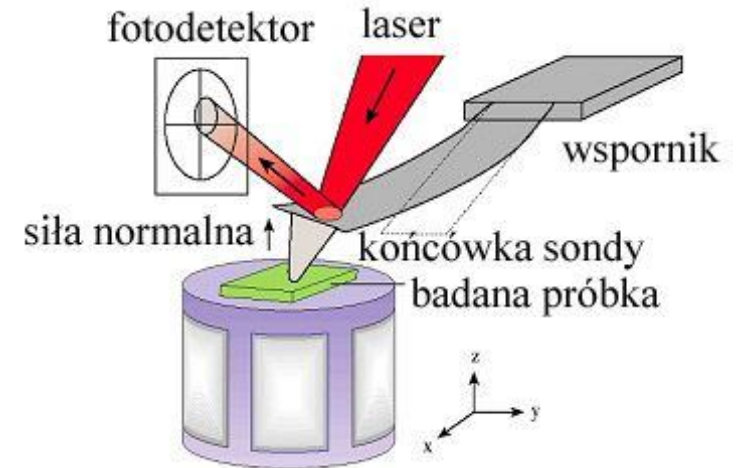
-Tapping

-Peak Force Tapping



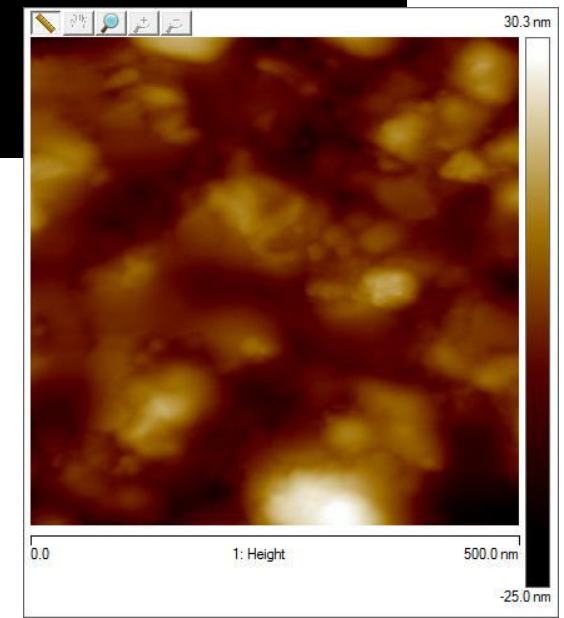
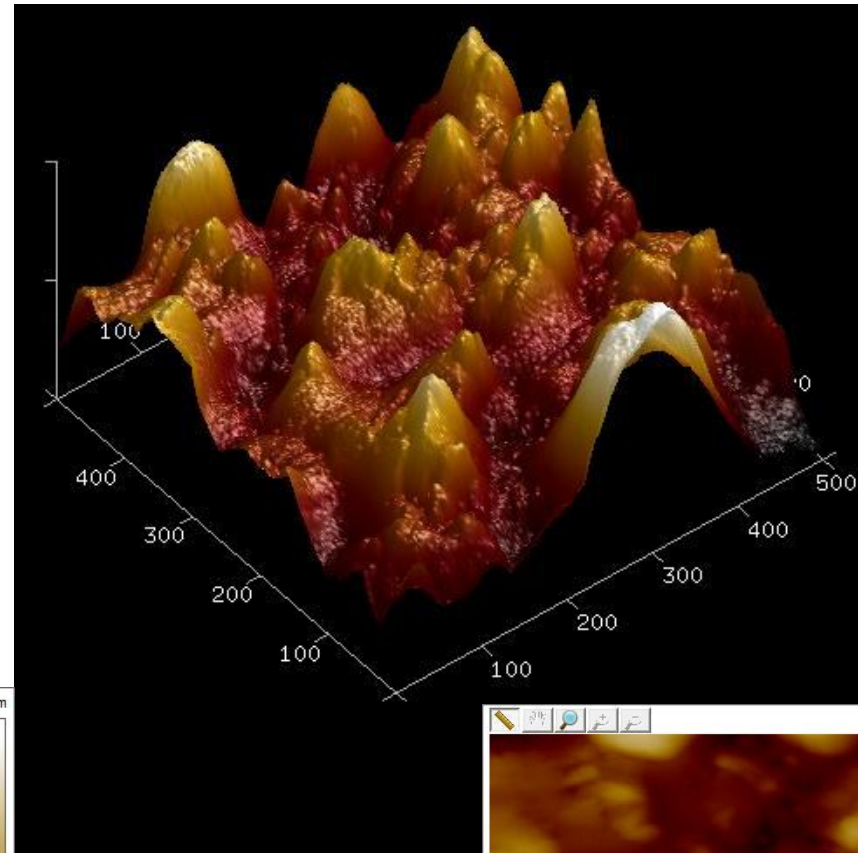
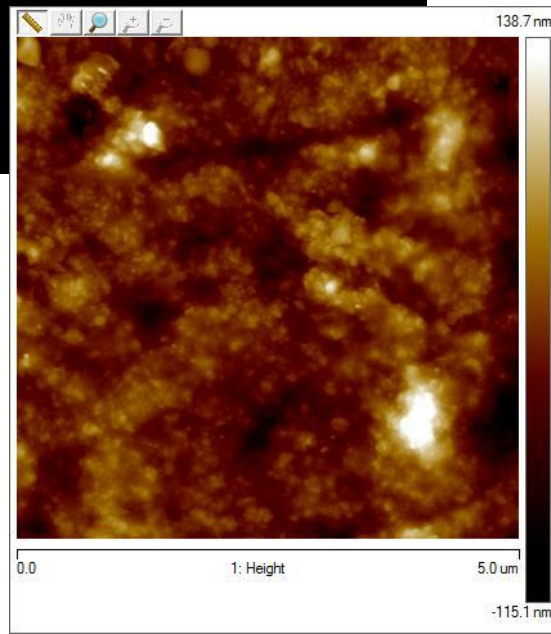
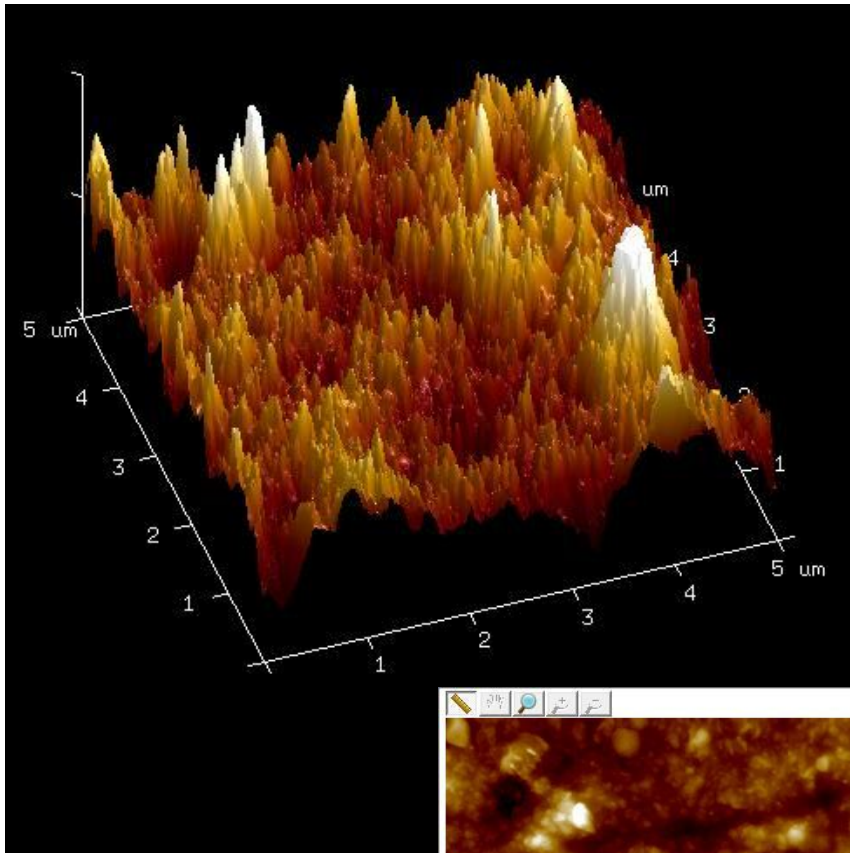
- ✓ Dźwignia sondy drga ze stałą zadaną amplitudą
- ✓ Gdy ostrze sondy natrafia na nierówność, dochodzi do zmiany amplitudy drgań (np. „górkę” na powierzchni próbki powoduje wytłumienie drgań czyli zmniejszenie ich amplitudy)
- ✓ Układ sprzężenia zwrotnego steruje ruchem skanera, przybliżającego lub oddalającego próbkę od ostrza w celu przywrócenie zadanej amplitudy drgań dźwigni – rejestrowany ruch skanera odpowiada zmianom topografii powierzchni próbki w kierunku osi Z

Tryb bezkontaktowy

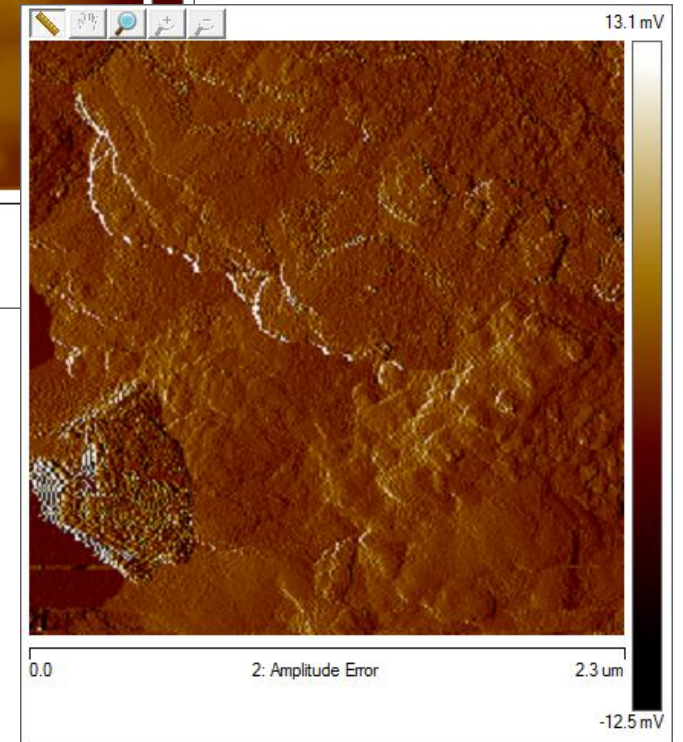
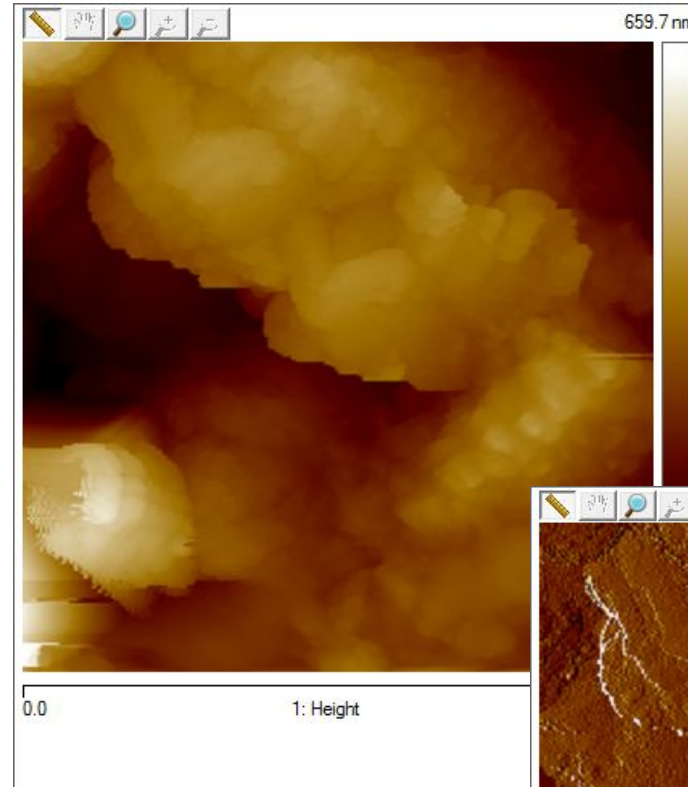
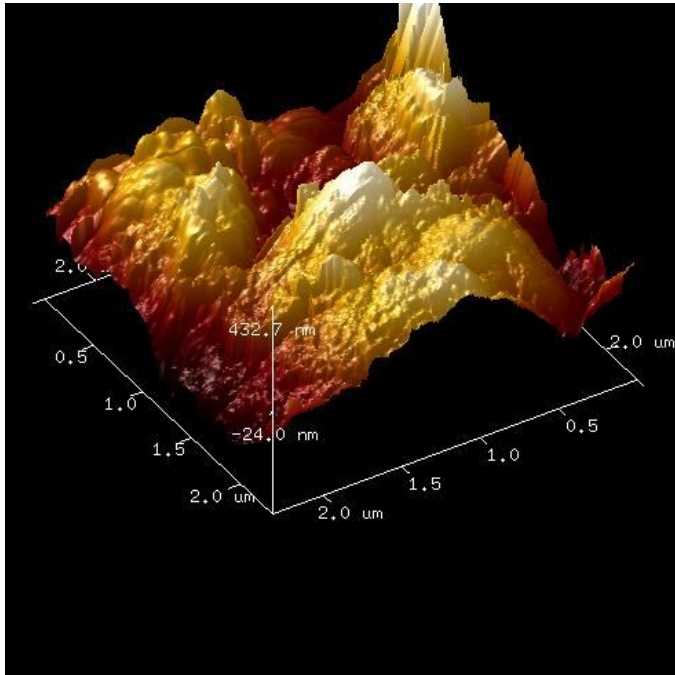


- ✓ Utrzymywana jest stała odległość ostrza od skanowanej powierzchni, co można traktować jako „zerowy” nacisk sondy na powierzchnię próbki
- ✓ Ruch skanera kompensuje zmiany zadanej odległości ostrza od powierzchni, rejestrując w ten sposób zmiany w jej topografii
- ✓ Główny wpływ na efekt pomiarowy mają oddziaływania van der Waalsa

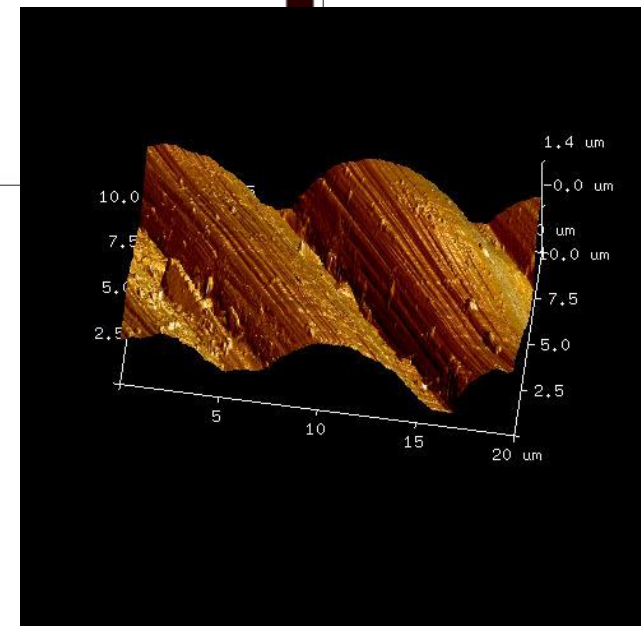
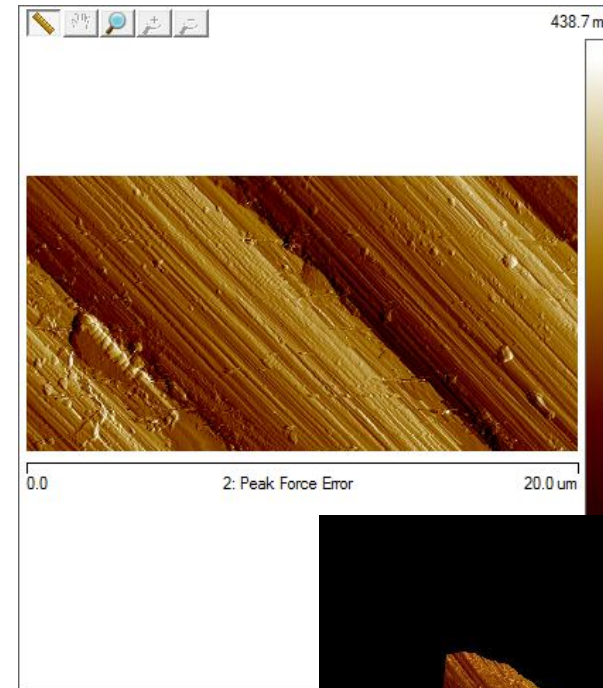
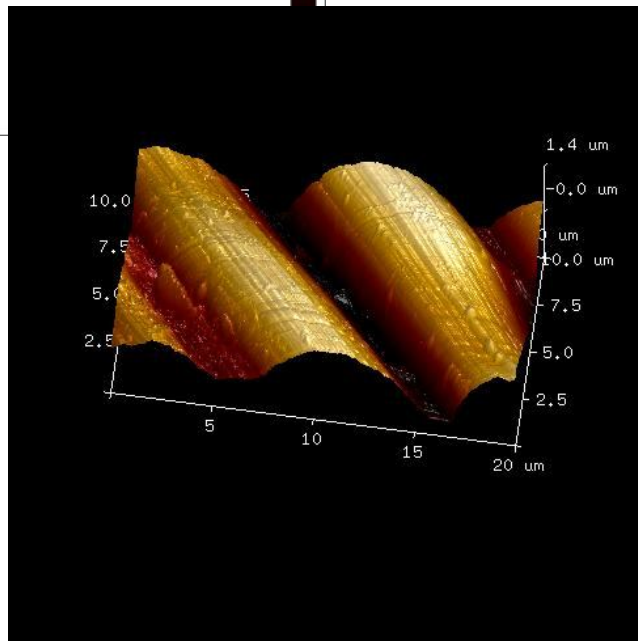
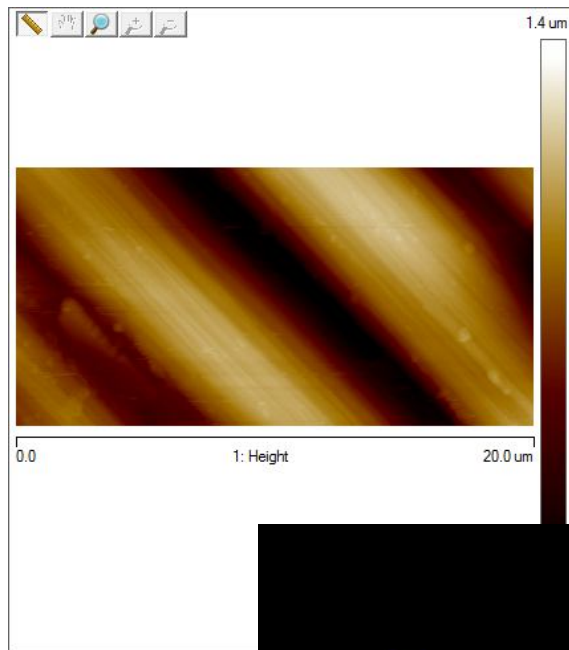
Warstwa TiO_2 – Al_2O_3 na stali nanoszona metodą zol-żel na stal – obrazowanie 2d i 3d



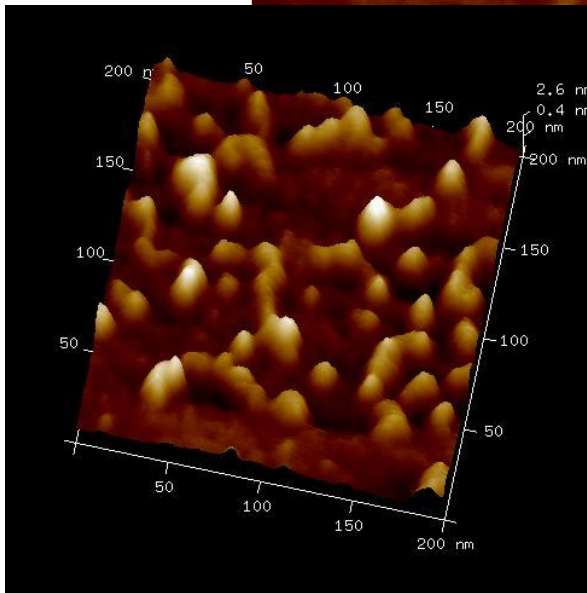
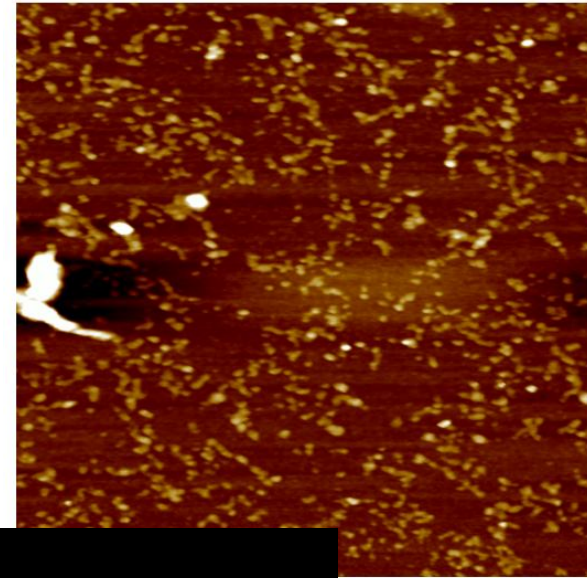
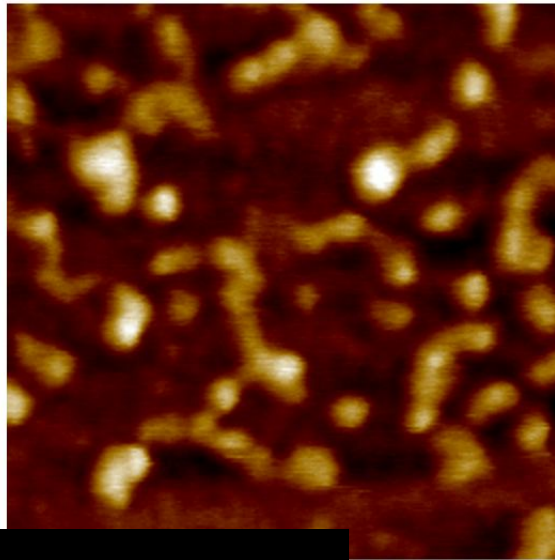
Powłok $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ na stali inkubowane w SBF (sztucznym osoczu)



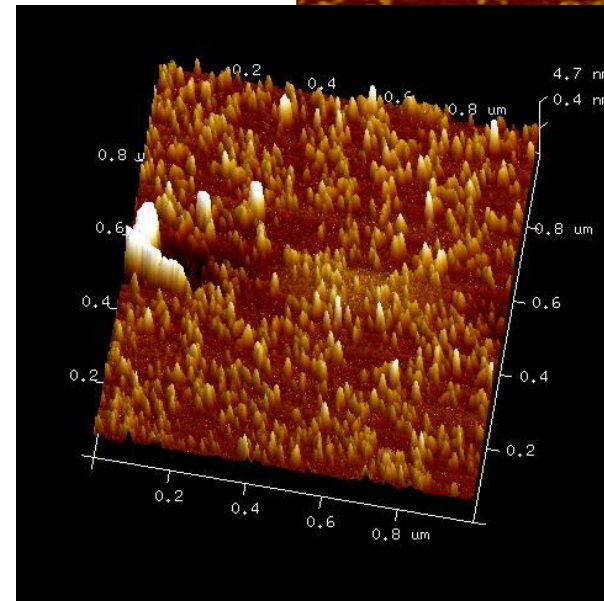
Włókna węglowe



Powłoki zawierające SiO_2 nanoszone w wiązce epitaksjalnej na podłoża Si

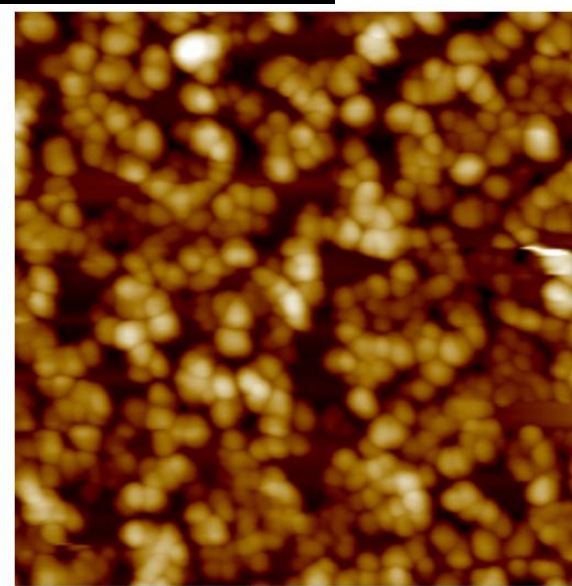
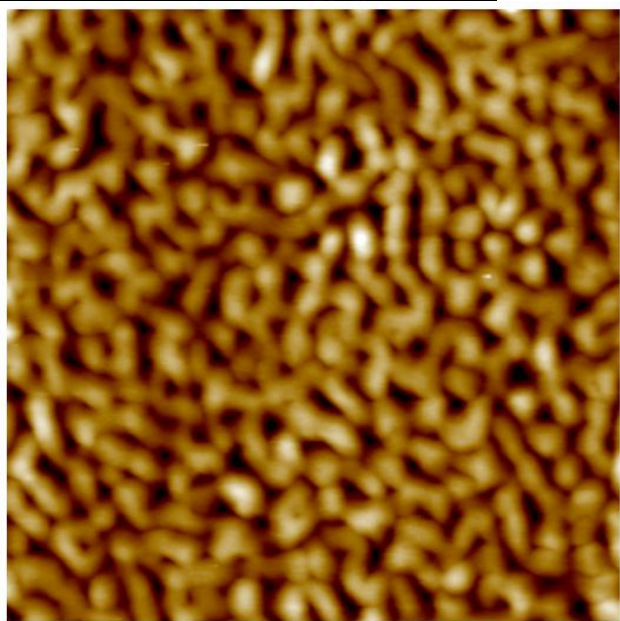
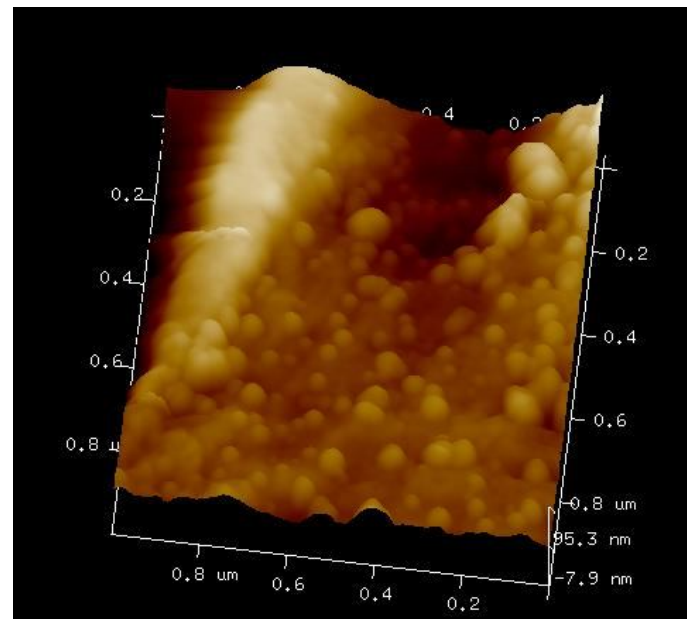
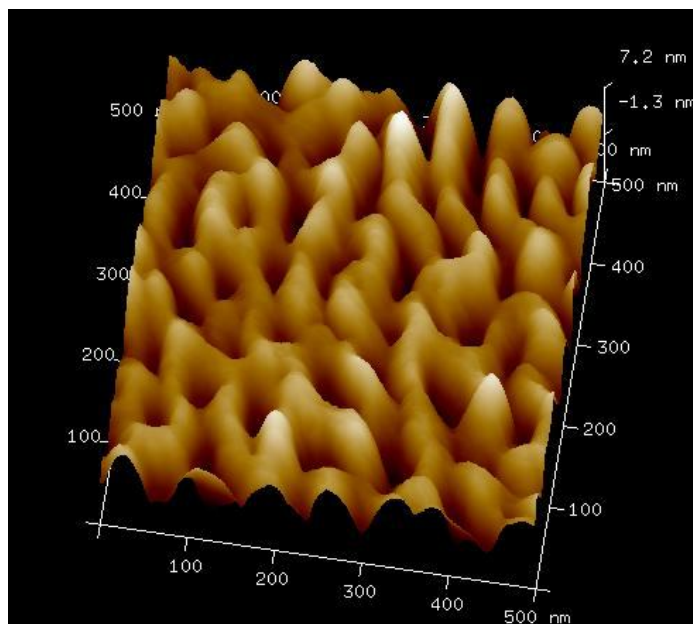


200.0 nm



1.0 μm

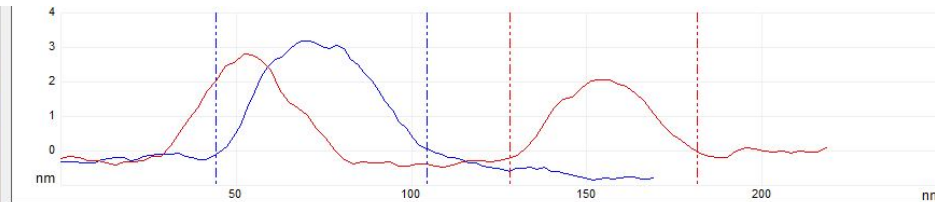
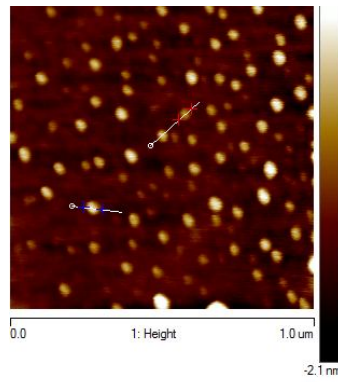
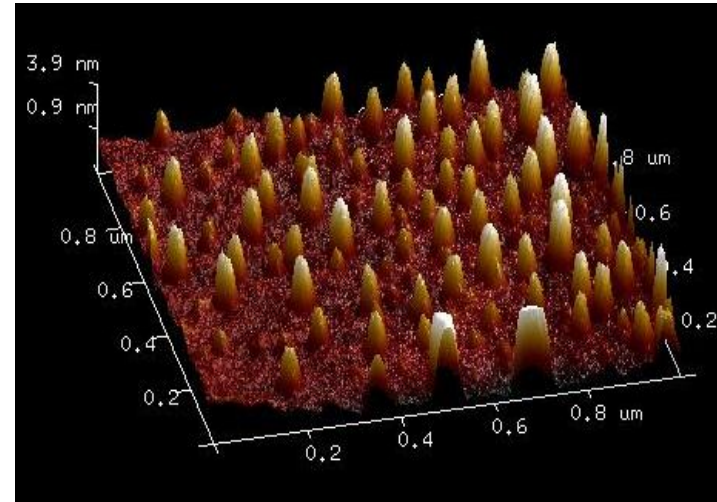
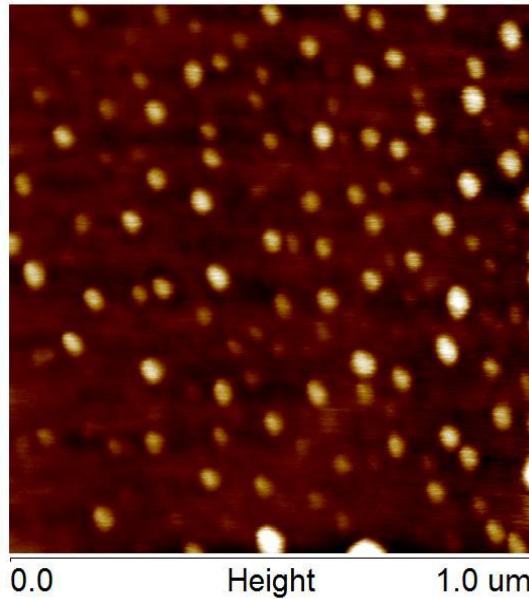
Powłoki $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ zawierające Ag



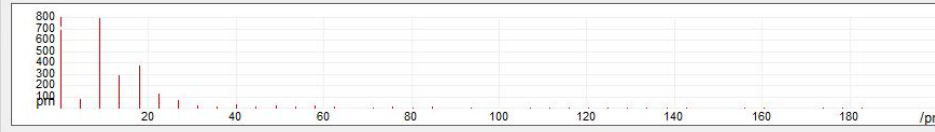
0.0 Height 1.0 μm

0.0 Height 1.0 μm

Stal nierdzewna pokryta powłoką SiO₂ (10% wag.)

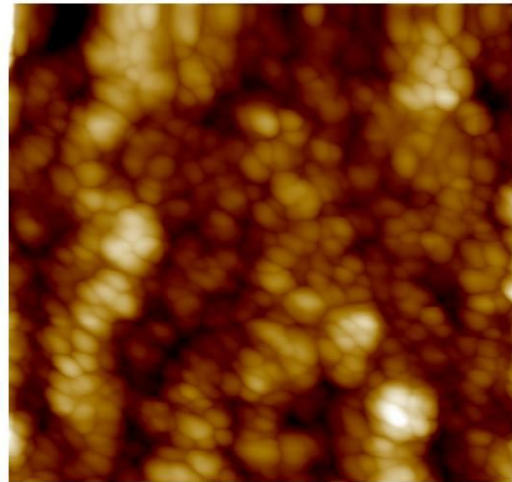


Spectral Period 112 nm Spectral Frequency 0.00892 /nm
 Spectral RMS Amplitude 798 pm Temporal Freq: 0.00 Hz



Pair	Horizontal Distance	Vertical Distance	Surface Distance	Angle	Rmax	Rz	Rz Count	Rms	Ra (Frequency Cutoff)	Frequency Cutoff	Radius	Radius Sigma
1	61.160 (nm)	235.535 (pm)	61.641 (nm)	0.221 (g)	3526.156 (...)	3526.156 (...)	2.000	860.538 (pm)	1491.271 (pm)	0.006 (nm)	128.859 (nm)	0.218 (nm)
2	54.768 (nm)	162.750 (pm)	54.998 (nm)	0.170 (g)	2291.599 (...)	2291.599 (...)	2.000	1191.014 (...)	822.406 (pm)	0.009 (nm)	153.109 (nm)	0.179 (nm)

Stal nierdzewna pokryta powłoką SiO₂ (14% wag.)

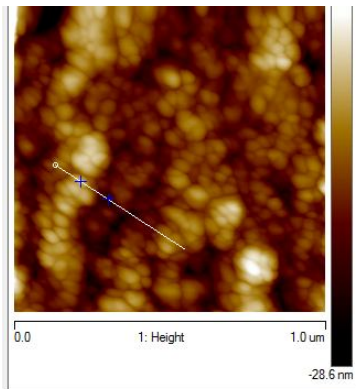
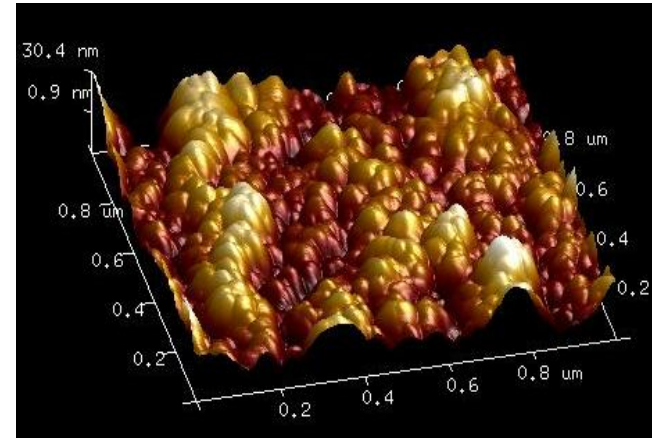


0.0 Height 1.0 μm

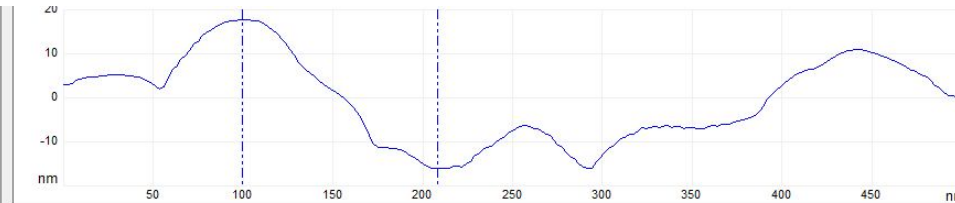
30.4 nm



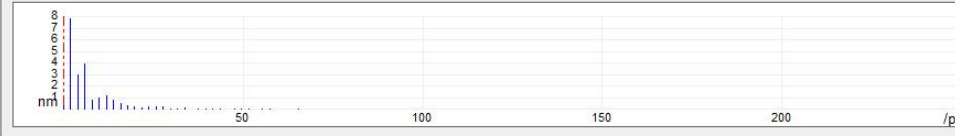
-28.6 nm



0.0 1: Height 1.0 μm



Spectral Period 505 nm Spectral Frequency 0.00198 /nm
Spectral RMS Amplitude 7.93 nm Temporal Freq. 0.00 Hz



Pair	Horizontal Distance	Vertical Distance	Surface Distance	Angle	Rmax	Rz	Rz Count	Rms	Ra (Frequency Cutoff)	Frequency Cutoff	Radius	Radius Sigma
1	107.572 (nm)	-33.843 (nm)	114.952 (nm)	-17.464 (g)	32.778 (nm)	0.000 (nm)	0.000	5.730 (nm)	9.829 (nm)	0.002 (nm)	158.429 (nm)	2.813 (nm)
0	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000 (g)	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000 (nm)
0	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000 (g)	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000 (nm)	0.000 (nm)