

# **Zaawansowane Metody Badań Strukturalnych**

## **Dyfrakcja rentgenowska cz.2** **Mikroskopia Sił Atomowych AFM**

**Rentgenowska fazowa analiza jakościowa i ilościowa**

**Parametry komórki elementarnej**

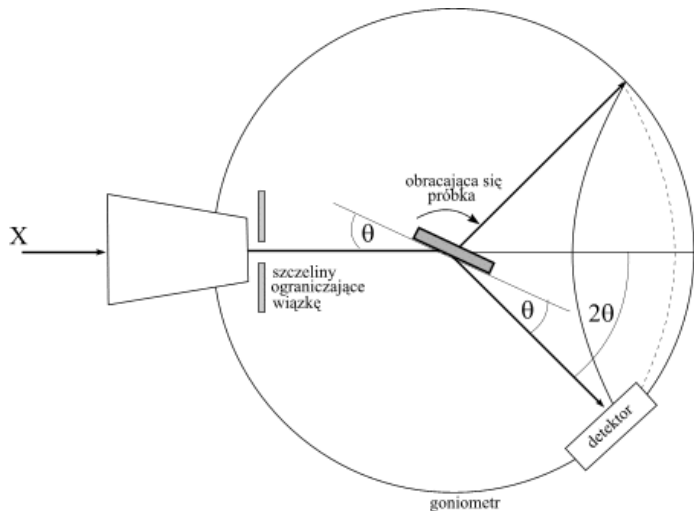
**Wielkości kryształitów**

**Budowa mikroskopu AFM**

**Tryby pracy mikroskopu AFM**

**Zastosowanie**

# Dyfraktometria rentgenowska materiałów polikrystalicznych – analiza ilościowa



## 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)

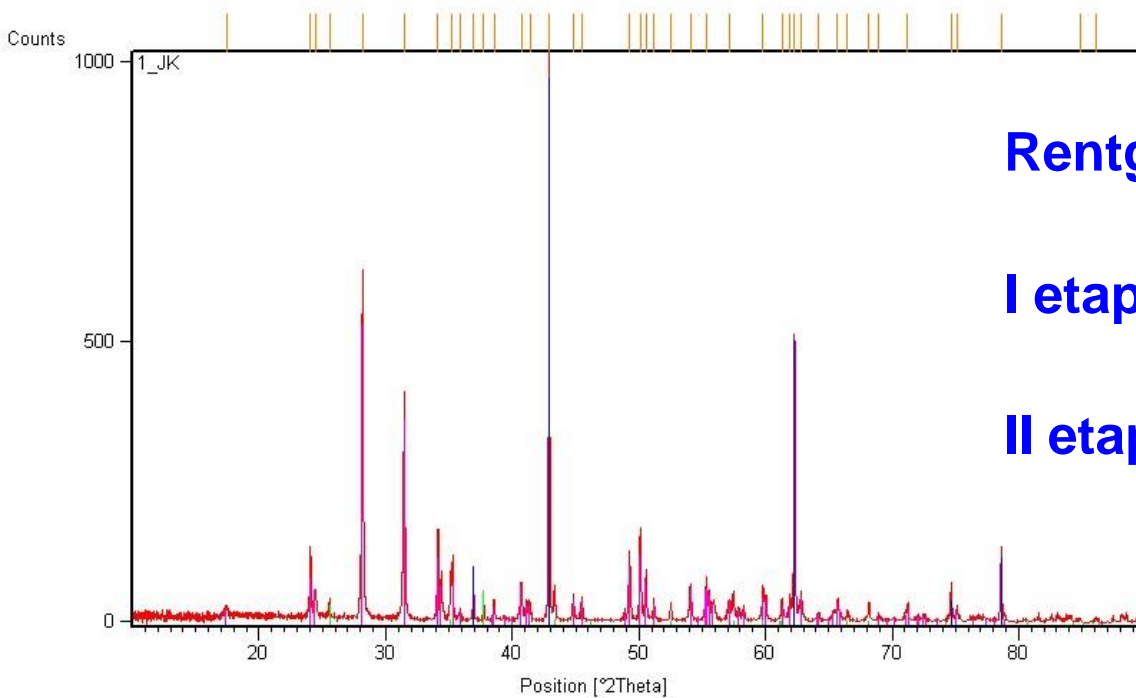
## promieniowanie:

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

## układ pomiarowy:

- goniometr dwukołowy
- geometria Bragg-Brentano (najczęściej)

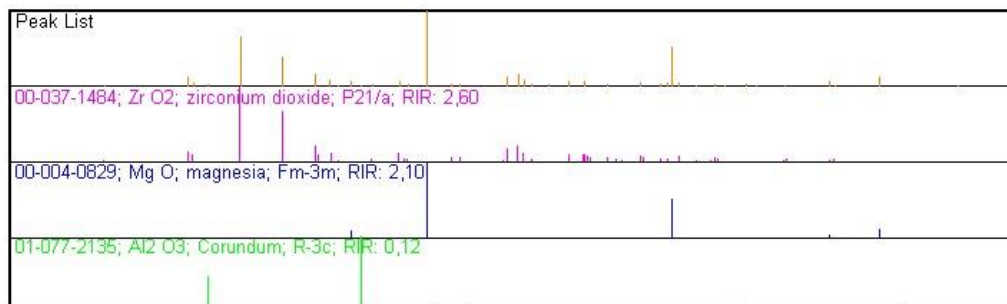
# Dyfraktogram proszkowy polikrystaliczny



Rentgenowska Analiza Fazowa

I etap: jakościowa

II etap: ilościowa



# Opis dyfraktogramu

No.	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]	h	k	l	Area [cts*°2Th.]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	16.3505	0.1536				18.62	5.41697	90.90	7.28
2	19.3751	0.1536				12.77	4.57761	62.37	5.00
3	19.7959	0.0768				12.03	4.48124	117.51	9.42
4	22.8608	0.0960				34.58	3.88691	270.14	21.65
5	23.7880	0.0768				51.48	3.73747	502.78	40.29
6	24.3476	0.1728				68.97	3.65282	299.35	23.99
7	24.8300	0.1536				175.07	3.58293	854.82	68.50
8	25.7795	0.1728				287.53	3.45308	1247.98	100.00
9	28.3837	0.1536				11.74	3.14190	57.34	4.59
10	30.6270	0.1152				11.01	2.91669	71.65	5.74
11	33.8843	0.4608				14.08	2.64339	22.91	1.84
12	34.6529	0.2304				9.04	2.58649	29.43	2.36
13	36.3157	0.4608				11.55	2.47179	18.79	1.51
14	37.6160	0.1728				40.00	2.38928	173.63	13.91
15	38.1574	0.2304				30.53	2.35662	99.38	7.96
16	39.2492	0.1920				15.88	2.29354	62.03	4.97
17	40.1972	0.3072				10.58	2.24161	25.84	2.07
18	43.9671	0.1536				10.76	2.05775	52.52	4.21

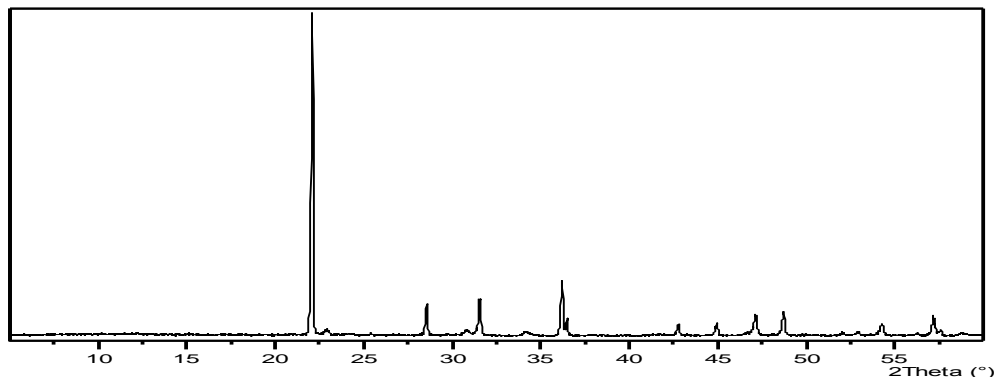
# Analiza fazowa jakościowa

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

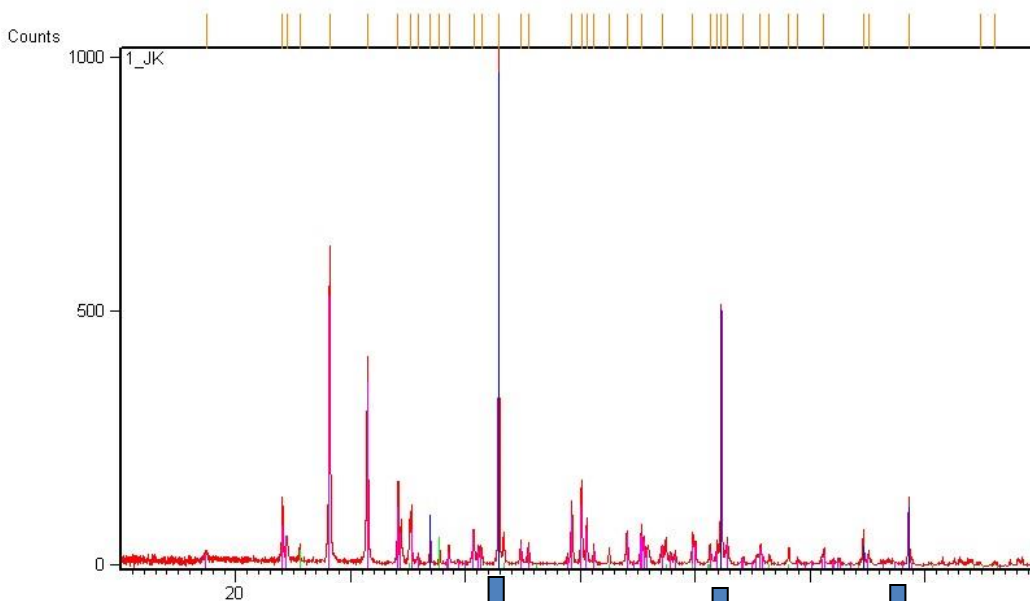
$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}$$

$$I_{wzg} = \frac{I_n}{I_{max}} \cdot 100 (\%)$$

Intensity (counts)

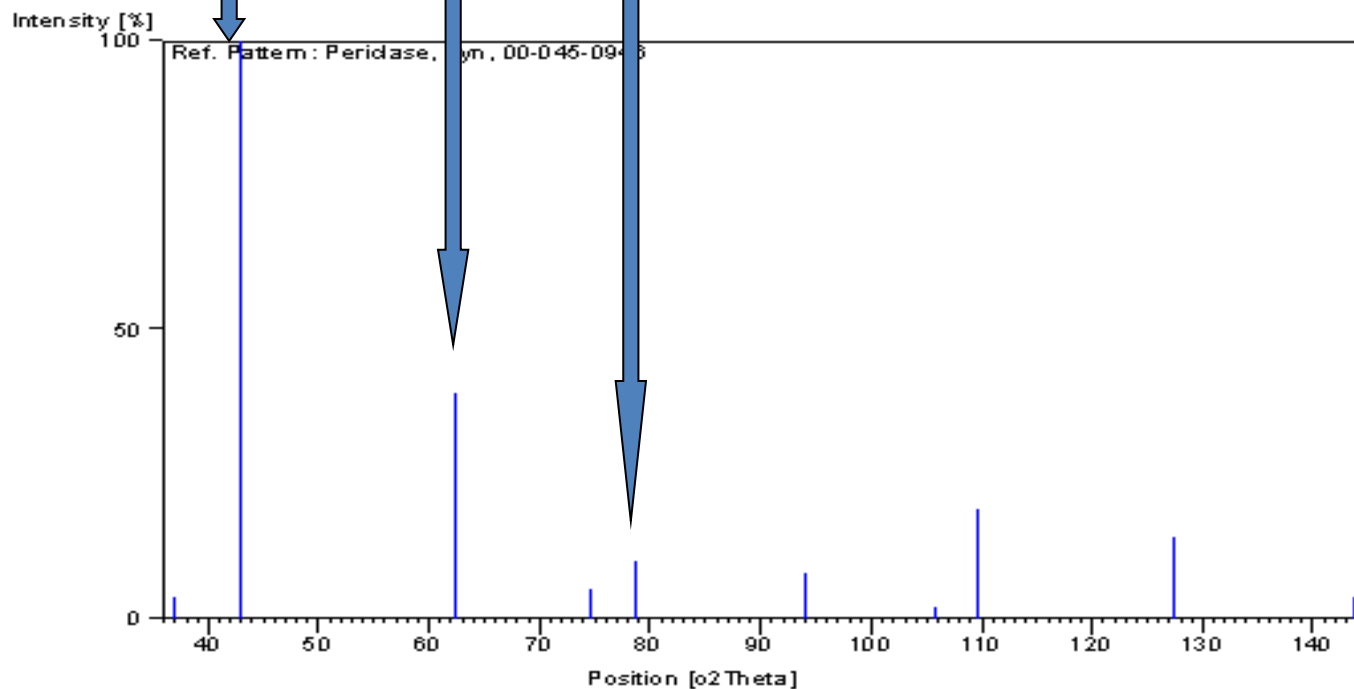


14-0696	Wavelength = 1.5405				
<b>BPO<sub>4</sub></b> Boron Phosphate	d (Å)	Int	h	k	l
	3.632	100	1	0	1
Rad.: CuKα1    λ: 1.5405    Filter    d-sp: Guinier 114.6	3.322	4	0	0	2
Cut off:            Int.: Film            I/cor.: 3.80	3.067	4	1	1	0
Ref: De Wolff. Technisch Physische Dienst. Delft	2.254	30	1	1	2
The Netherlands. ICDD Grant-In-Aid	1.973	2	1	0	3
Sys.: Tetragonal            S.G. I $\bar{4}$ (82)	1.862	8	2	1	1
a: 4.338    b:            c: 6.645    A:    C: 1.5318	1.816	4	2	0	2
α:            β:            γ            Z: 2    mp:	1.661	1	0	0	4
Ref: Ibid	1.534	2	2	2	0
Dx: 2.809    Dm:            SS/FOM:F <sub>18</sub> =89(.0102 . 20)	1.460	8	2	1	3
	1.413	1	3	0	1
	1.393	1	2	2	2
	1.372	2	3	1	0
	1.319	4	2	0	4
PSC: tl12. To replace 1-519. Deleted by 34-0132.    Mwt: 105.78	1.271	1	1	0	5
Volume [CD]: 125.05	1.268	2	3	1	2
	1.211	2	3	0	3
	1.184	2	3	2	1

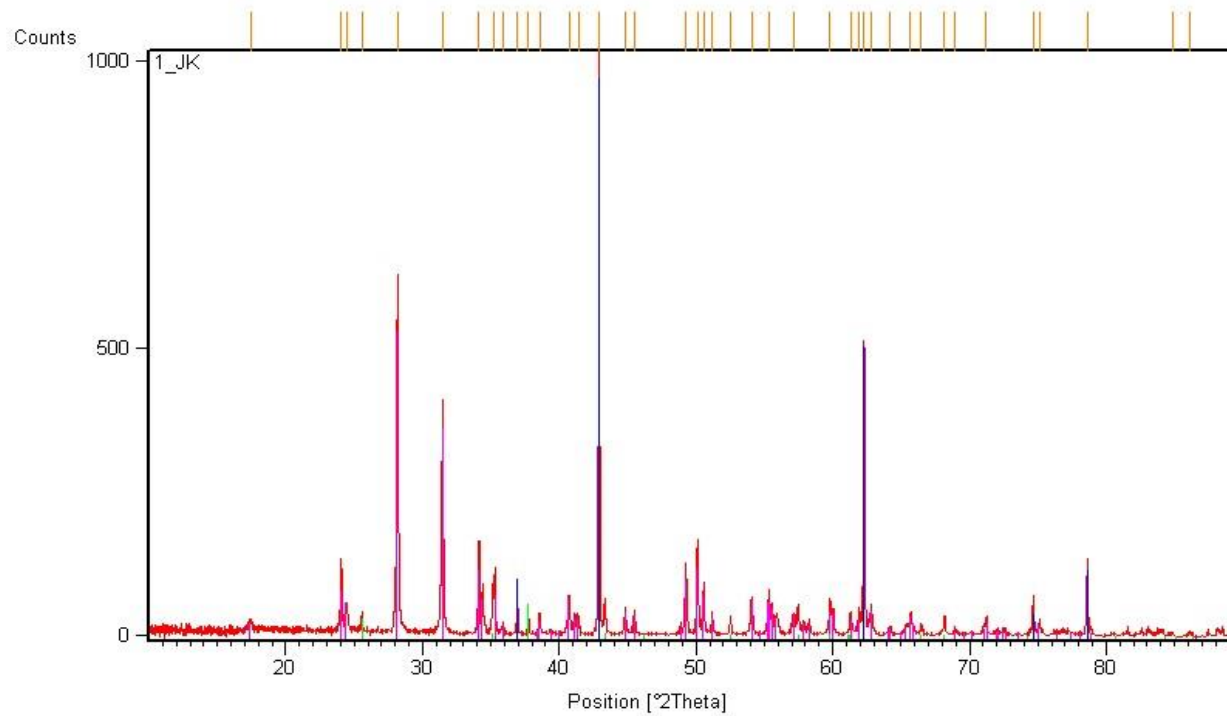


## Analiza fazowa jakościowa:

badanie dla danej fazy zgodności  
położeń i intensywności jej  
refleksów na zmierzonym  
dyfraktogramie z refleksami na  
dyfraktogramie wzorcowym ( z karty  
identyfikacyjnej) tej fazy



# Rentgenowska Fazowa Analiza Jakościowa



Reference	Phase	Space Group	RIR
00-037-1484	Zr O <sub>2</sub> ; zirconium dioxide	P21/a	2,60
00-004-0829	Mg O; magnesia	Fm-3m	2,10
01-077-2136	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Corundum	R-3c	0,12

# Natężenie refleksu dyfrakcyjnego

$$J_{hkl}^n = C \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LP \cdot p \cdot A \cdot V_n$$

w układach wielofazowych

$|F_{hkl}|^2$  – czynnik struktury,

$N$  - liczba komórek elementarnych w  $1 \text{ cm}^3$

$LP$  – 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;

$\lambda$  - długość fali;

$\mu_0$  – przenikalność magnetyczna próżni;

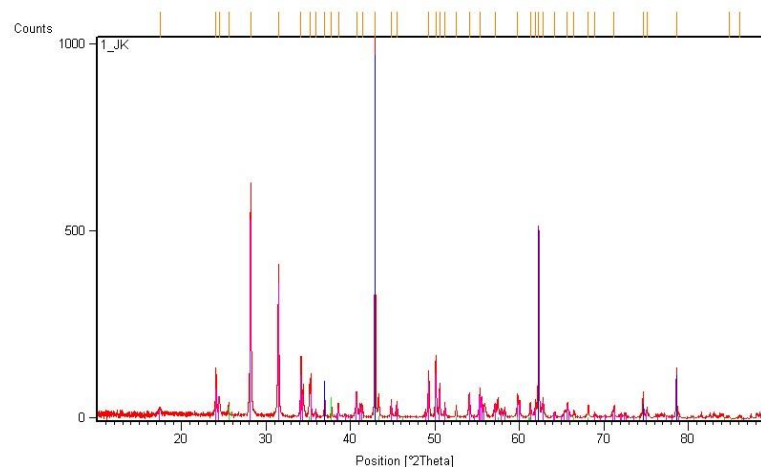
$e$  – ładunek elektronu;

$m$  – masa elektronu;

$r$  - odległość elektronu od punktu pomiarowego,

$N$  - liczba komórek elementarnych w  $1 \text{ cm}^3$

$V_n$  – 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  $I_0$ ,  $dx$  oraz  $\mu$

$\mu$  - liniowy współczynnik absorpcji

$$dJ = \mu J_0 dx$$

Równanie absorpcji Beera:

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

Liniowy współczynnik absorpcji:

$$\mu = \frac{1}{2A} \quad \text{w próbkach płaskich (w dyfraktometrach)}$$

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

# Rentgenowska analiza fazowa ilościowa - metody

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

# Metoda wzorca wewnętrznego

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

Wzorzec: MgO, Si,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> itp...

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

$K_a$ ,  $\rho_a$  - stałe dla fazy A,

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

$K_w$ ,  $\rho_w$  - stałe dla wzorca,

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

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

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

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

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

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

## Wyznaczanie zawartości fazy A - $X_A$

Wybieramy refleks analityczny:

- dla oznaczanej fazy  $J_{hkl}^a$

- 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 $\text{CaCO}_3$ )

DANE		Suma	Wagi		Intensywnosci			
CaCO3	Al2O3		CaCO3	Al2O3	CaCO3 int	Al2O3 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  $y = ax + b$

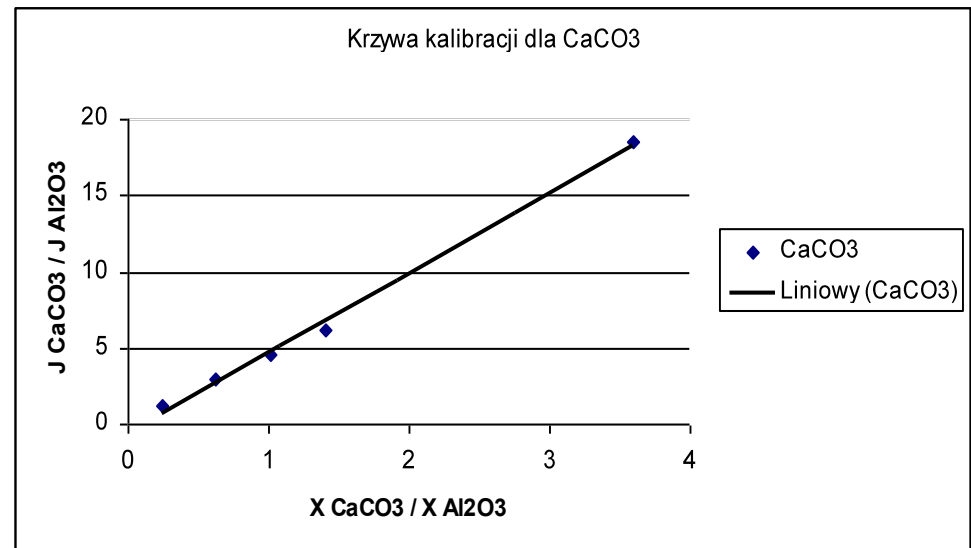
$$a = K \text{ (stała } K) \quad b \cong 0$$

dla  $\text{CaCO}_3$ :

$$y = 5.2115 x - 0.534$$

$$K = 5.2115$$

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



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

# Wielkość krystalitów - wzór Scherrera

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

gdzie:

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

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

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

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

# Wielkość kryształitów - wzór Scherrera

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

gdzie:

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

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

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

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

# 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

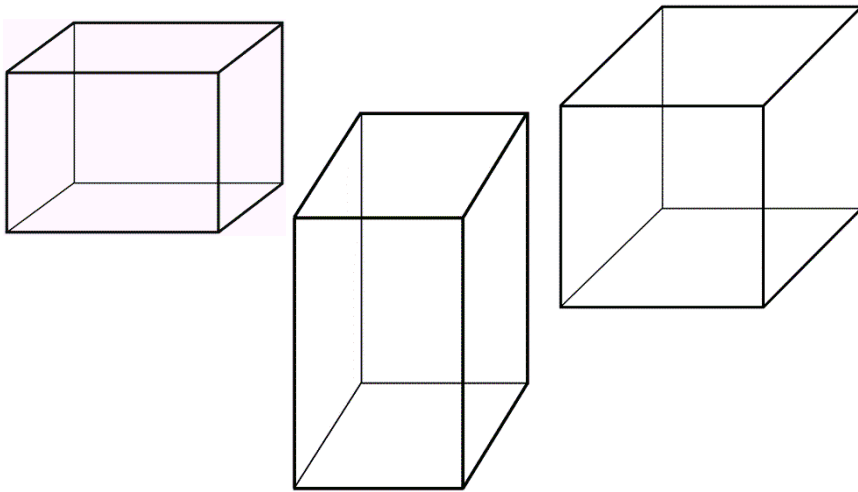


# Obliczenia strukturalne – wyznaczanie parametrów komórki elementarnej

Równania kwadratowe:

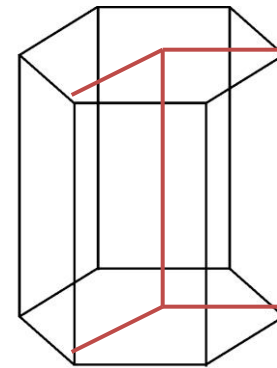
$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$  w układach prostokątnych: regularnym, tetragonalnym i ortorombowym

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

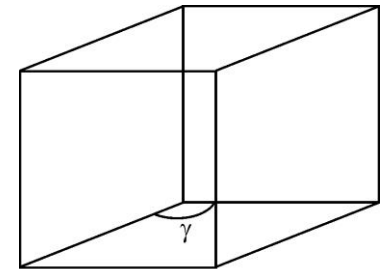


komórki elementarne prostokątne

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



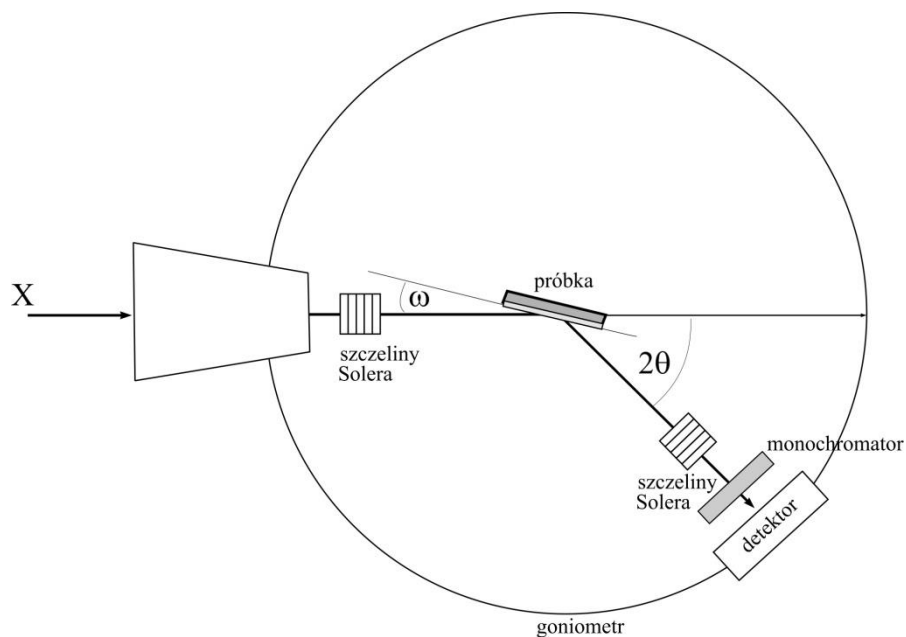
graniastosłup o podstawie sześciokąta foremnego



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

komórki elementarne w układzie heksagonalnym

# Pomiary cienkich warstw – dyfrakcja kąta ślizgowego GID



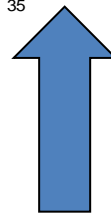
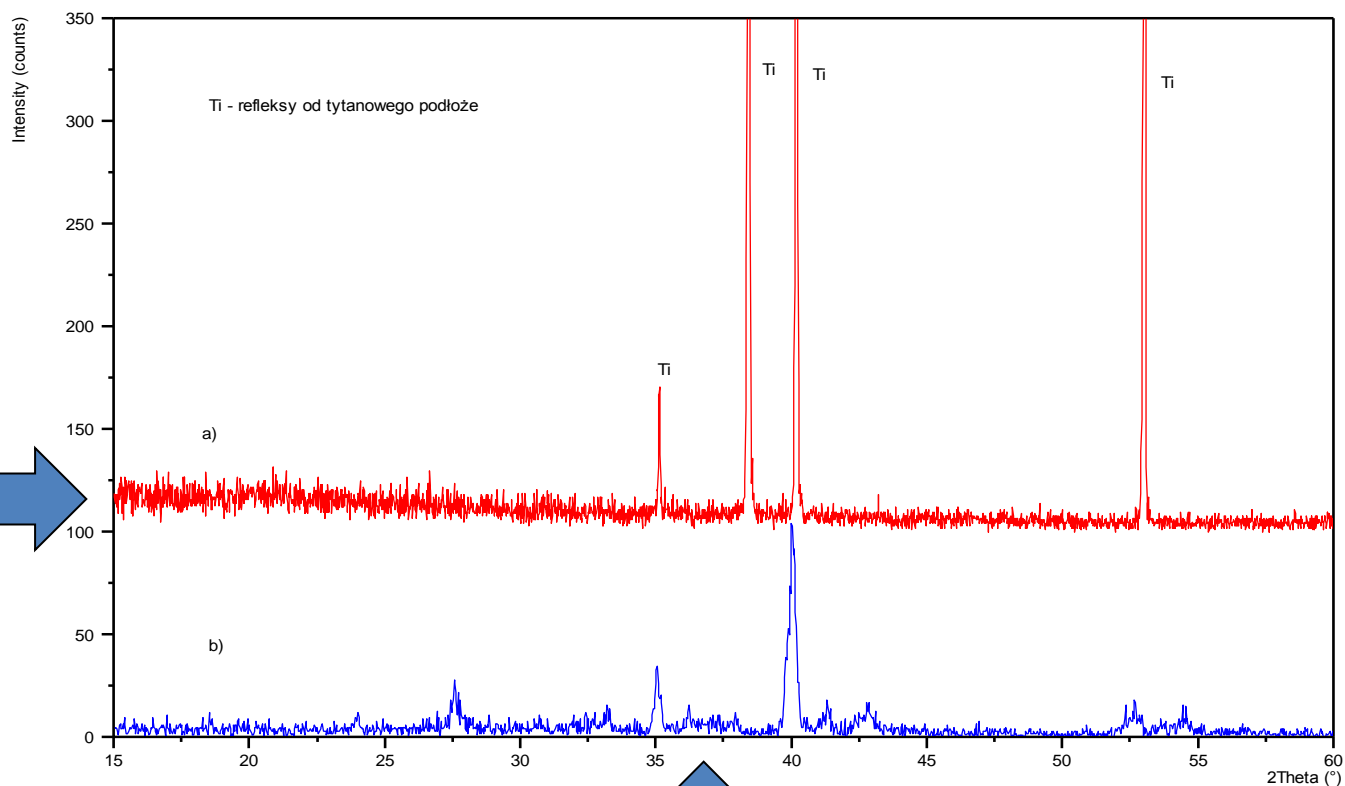
$\omega$  – stały w trakcie pomiaru, niewielki kąt padania, mieszczący się w granicach 1-3 °.

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  $\omega$ .

**GID**  
**Grazing Incidence**  
**Diffraction**

# Pomiary w konfiguracji GID

Dyfraktogram dla warstwy otrzymany w standardowej konfiguracji



Dyfraktogram dla tej samej próbki, otrzymany w konfiguracji GID

# Parametry refleksów a możliwe do obliczenia bądź wyznaczenia wartości

## POZYCJA REFLEKSU

**Grupa symetrii przestrzennej**

**Parametry komórki elementarnej**

**Naprężenia wewnętrzne (jednorodne)**

## INTENSYWNOŚĆ

**Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej**

**Tekstura**

**Ilość materiału w substancjach wielofazowych**

## SZEROKOŚĆ POŁÓWKOWA

**Naprężenia wewnętrzne (niejednorodne)**

**Wielkość kryształitów**

# Zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej

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.**

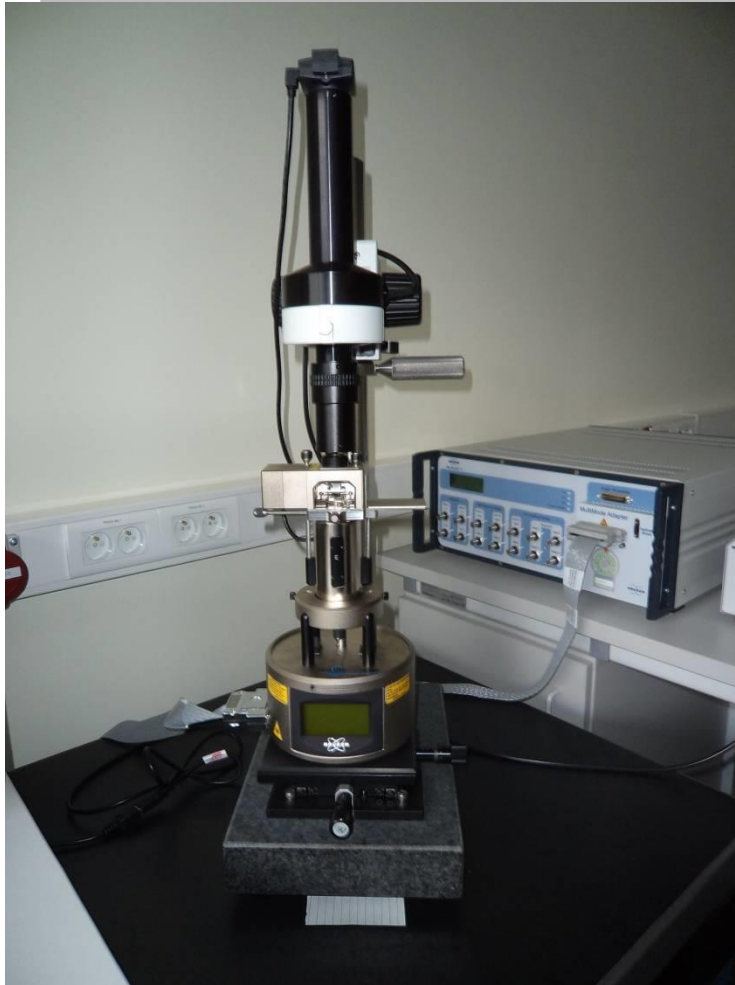
2. Badanie właściwości powierzchni próbek:

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

3. Modyfikacja lokalnych właściwości próbki

- nanolitografia

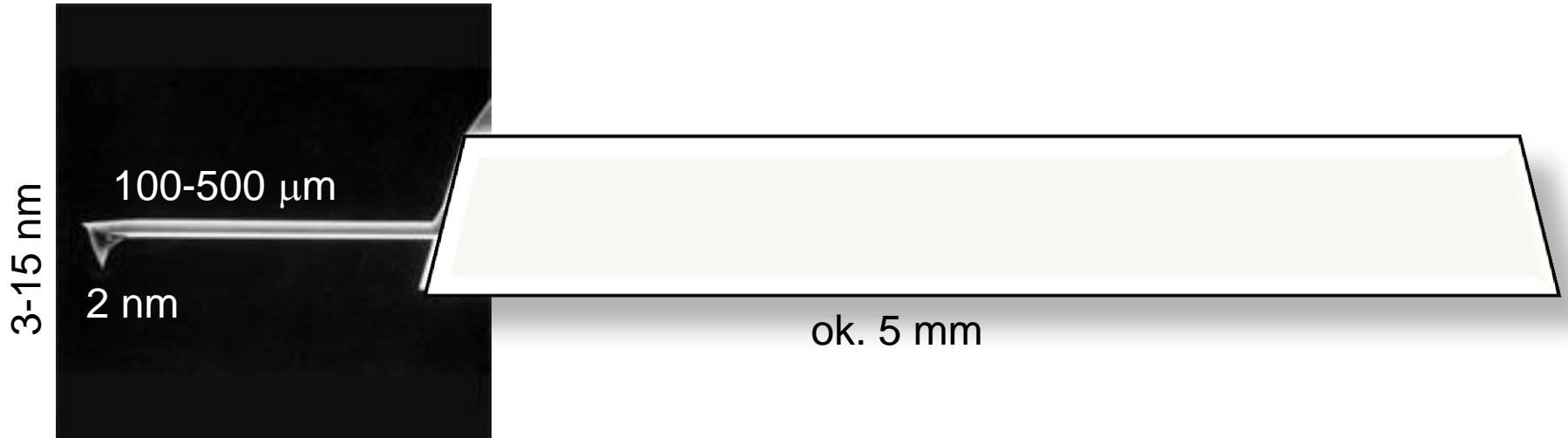




# **Budowa mikroskopu AFM model: Multimode 8.0 firmy Bruker**

**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.**

# Sondy



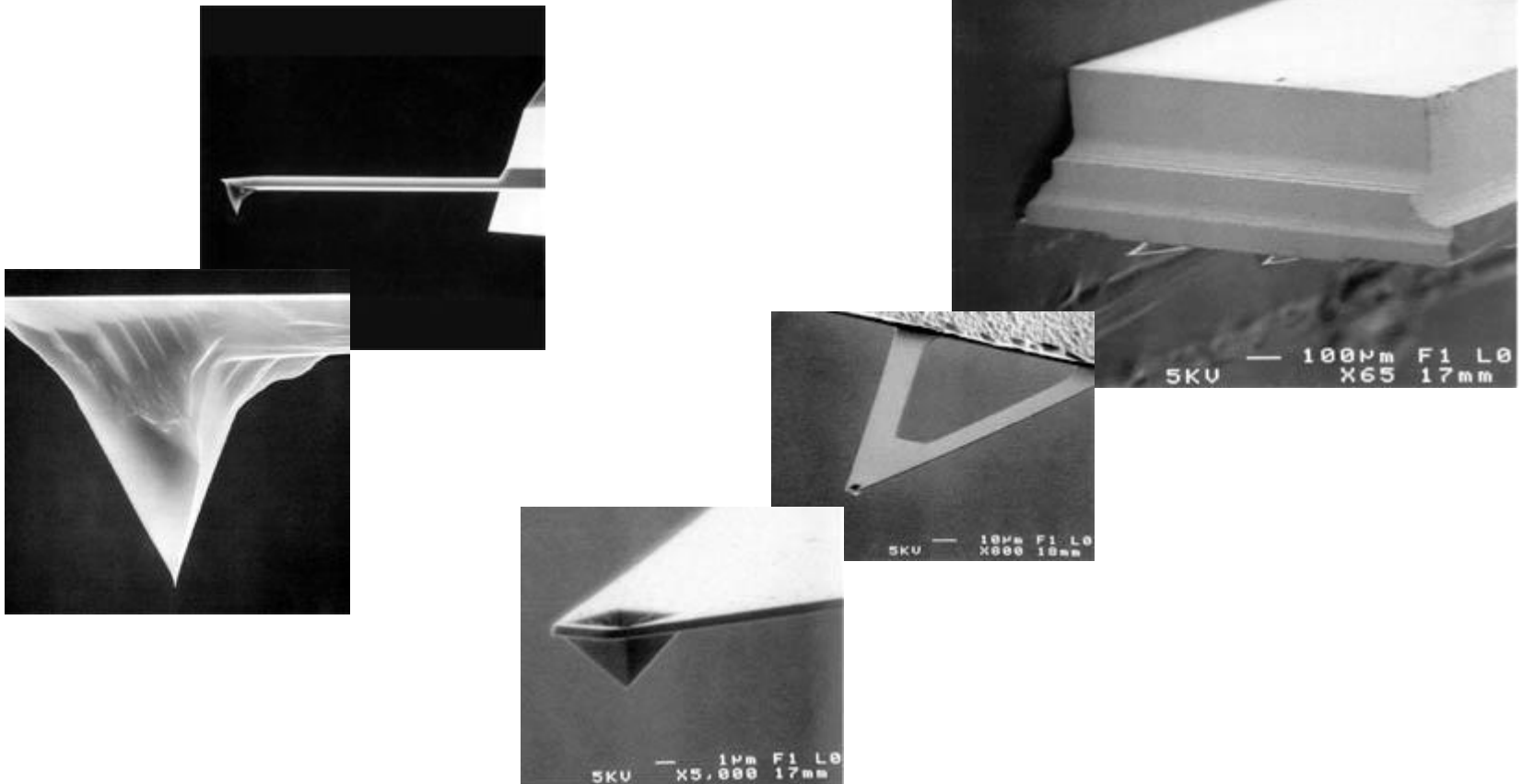
**Sonda - tip, dźwignia, ostrze**

**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**
- **częstości rezonansowe w zakresie 2 - 120 kHz**



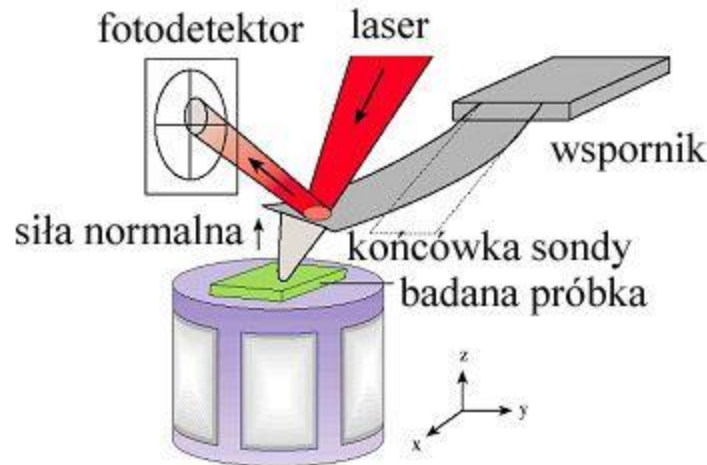
# Różne rodzaje sond



Źródło: Katalog firmy Bruker 2012

# 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, przesuwanie próbki pod niezmienną pozycją sondy

# 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**

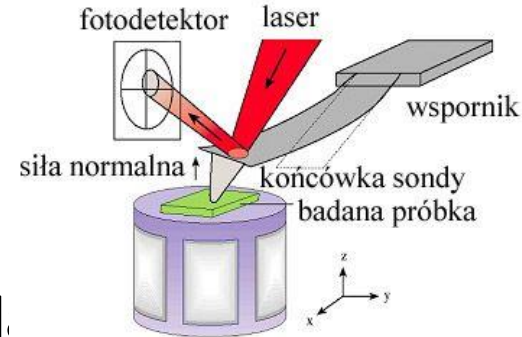
- ✓ **Jeden z pierwszych, wykorzystywanych trybów pracy mikroskopu AFM**
- ✓ **Utrzymywana jest stała siła nacisku ostrza na powierzchnię próbki**
- ✓ **Każde zbliżanie lub oddalanie elementów powierzchni zmienia siłę oddziaływania, co powoduje odpowiedni ruch skanera, skorygowany ze zmianami siły nacisku 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. „górką” 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

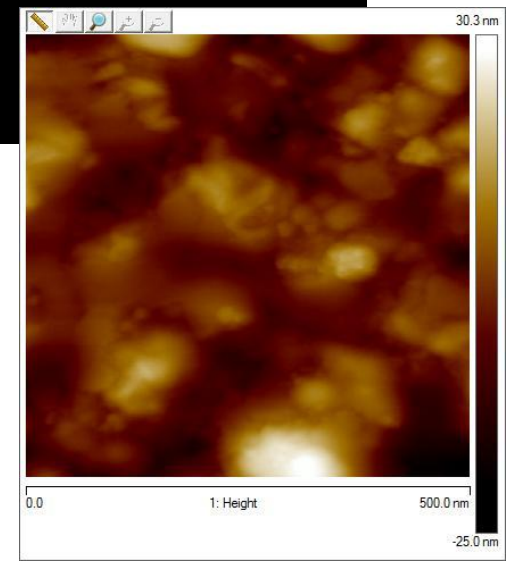
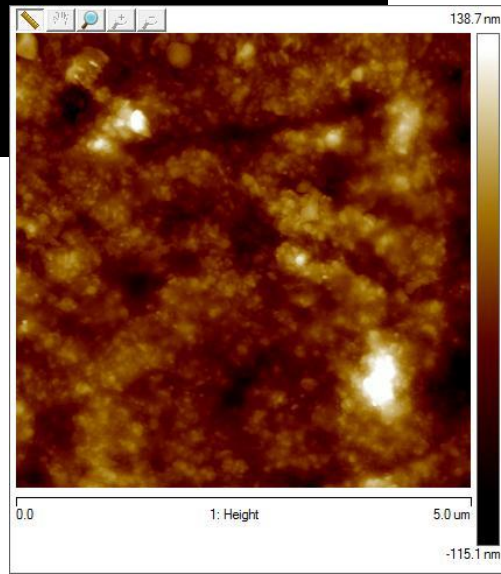
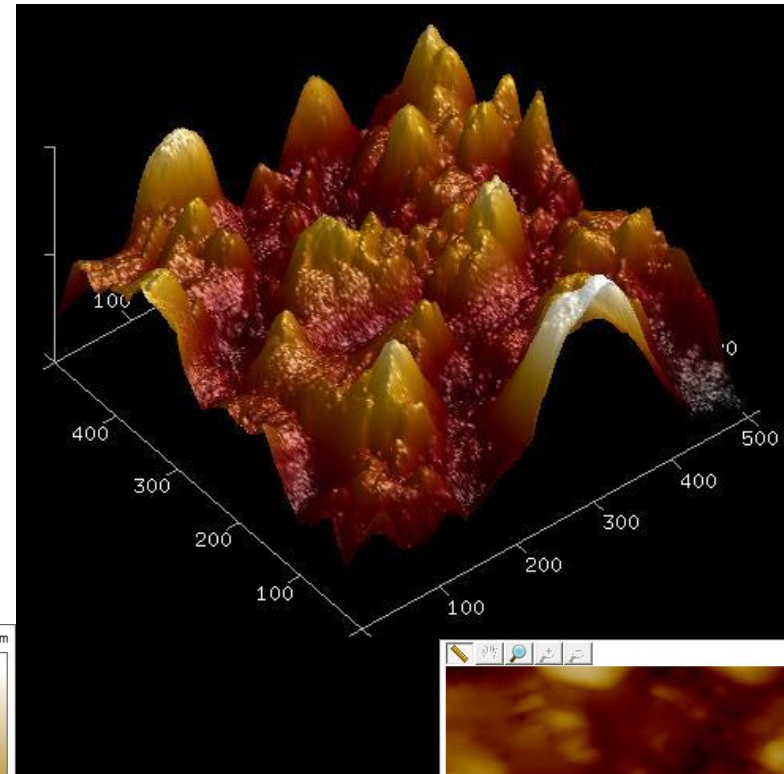
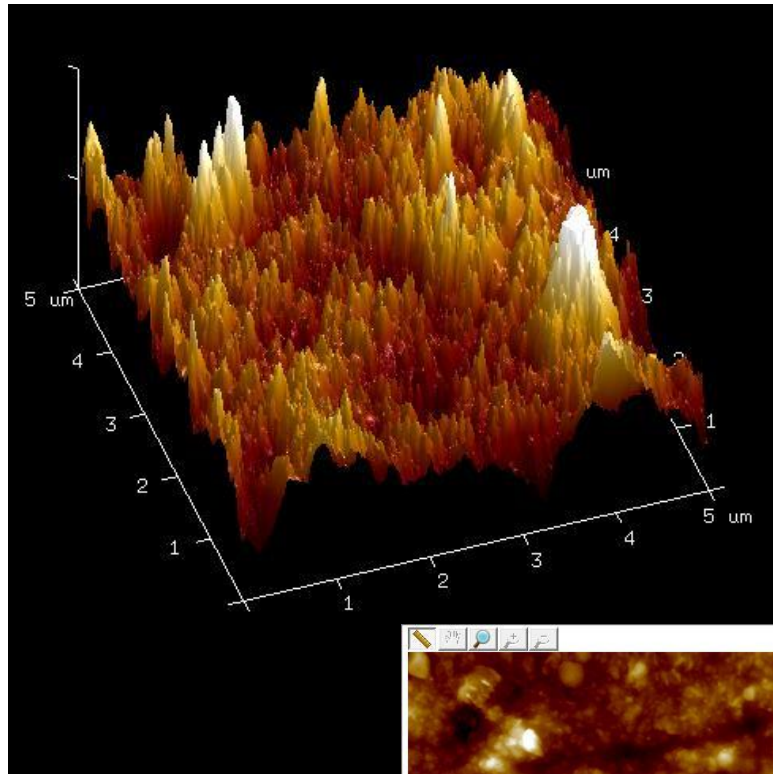




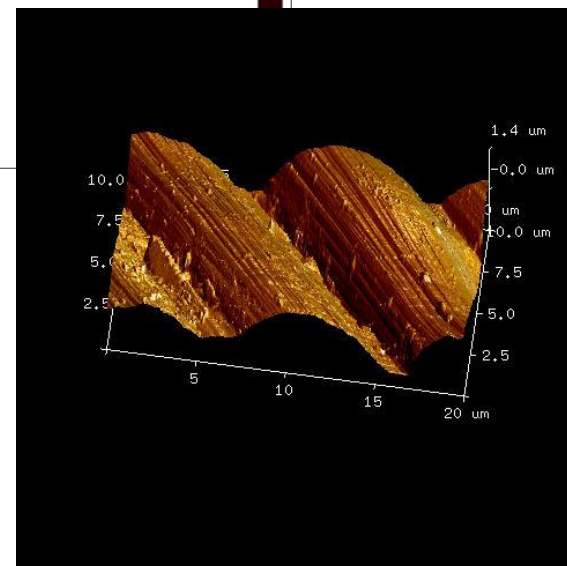
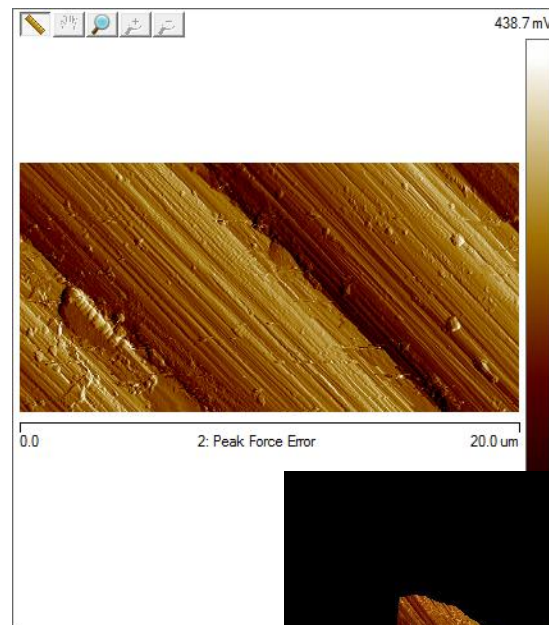
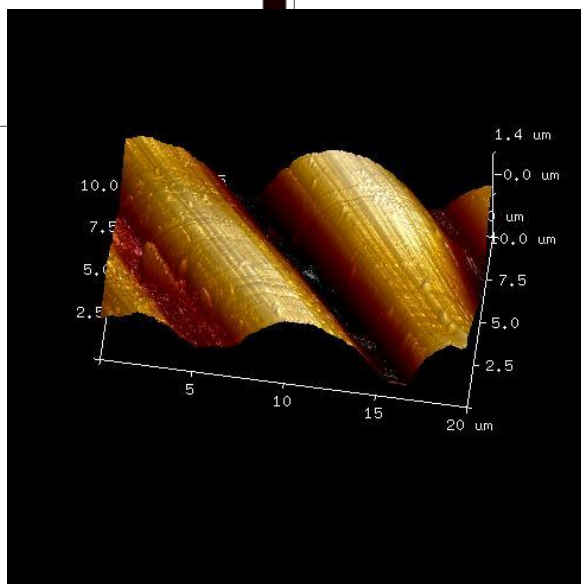
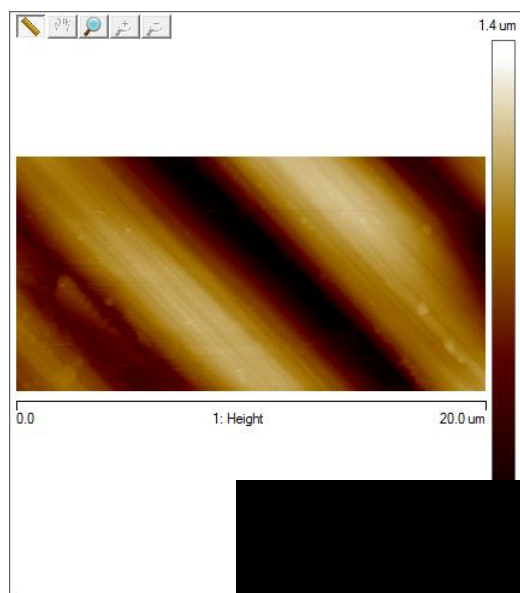
## **Tryb bezkontaktowy**

- ✓ **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**

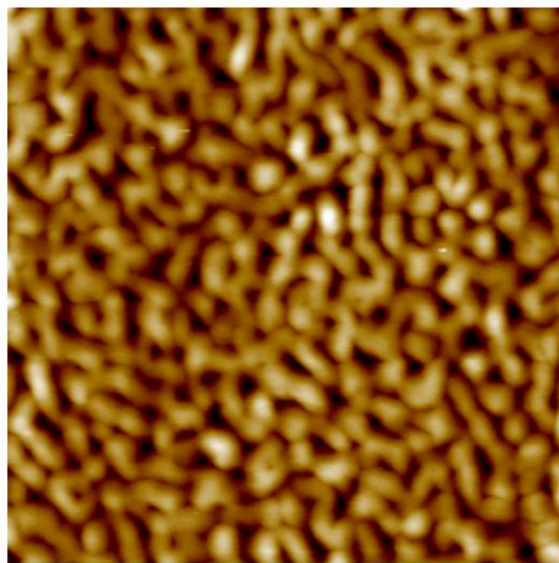
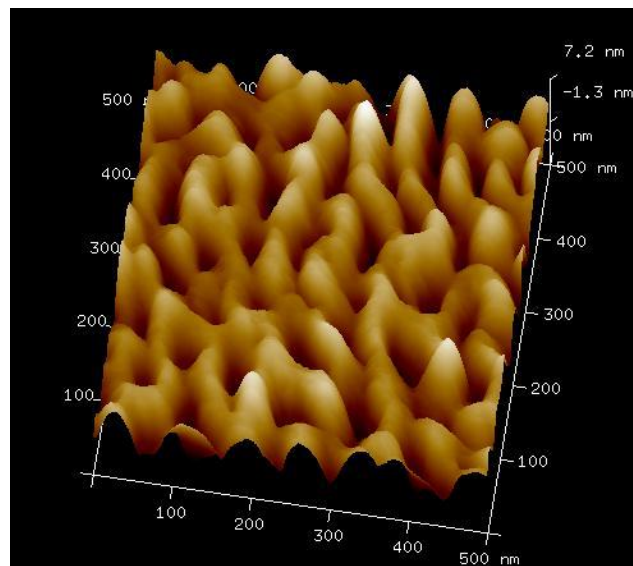
# Warstwa $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ na stali nanoszona metodą zol-żel na stal – obrazowanie 2d i 3d



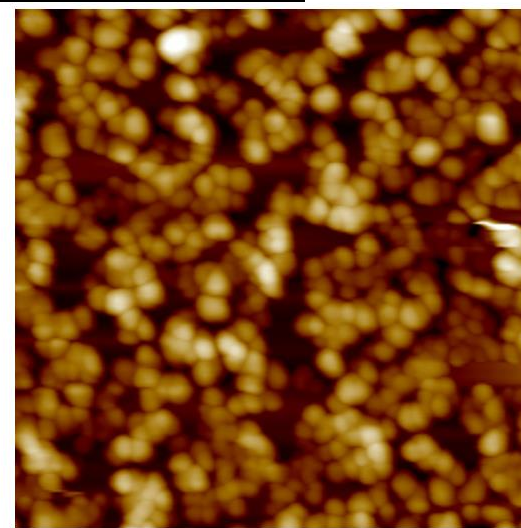
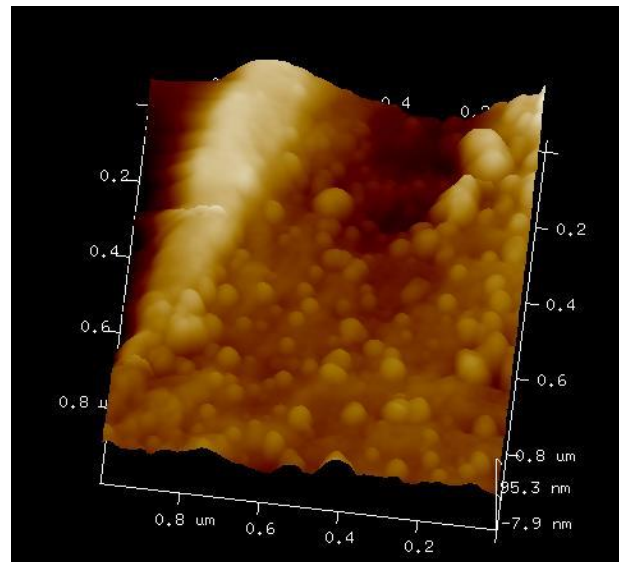
# Włókna węglowe



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

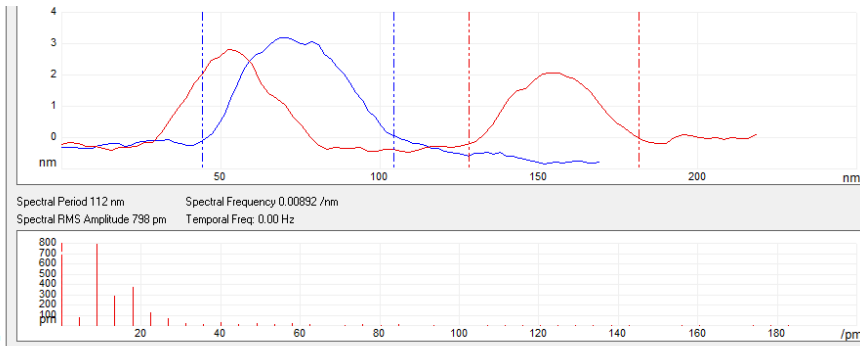
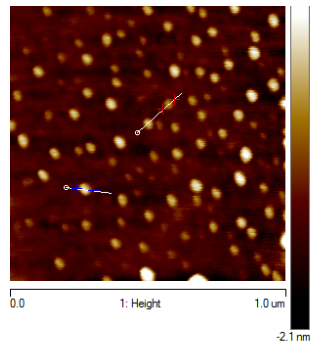
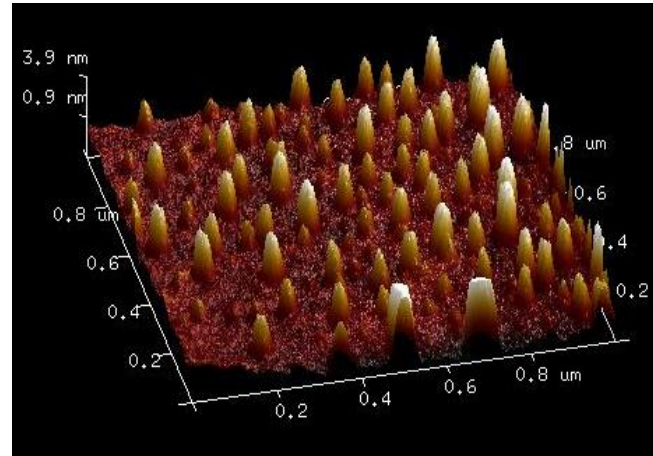
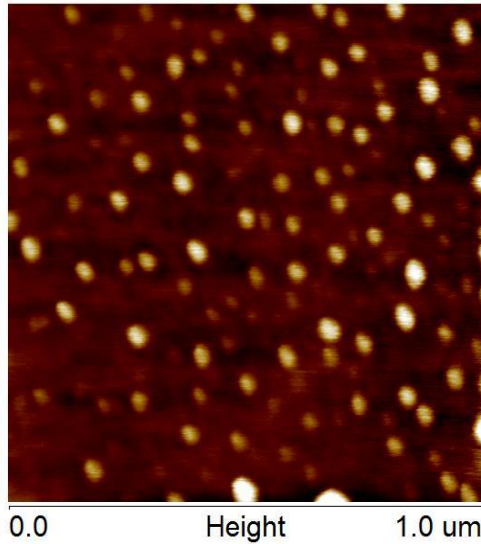


0.0 Height 1.0  $\mu\text{m}$



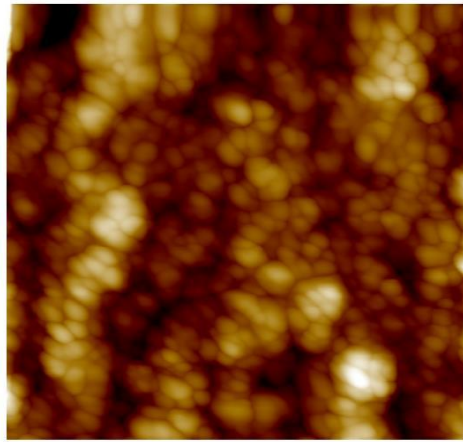
0.0 Height 1.0  $\mu\text{m}$

# Stal nierdzewna pokryta powłoką SiO<sub>2</sub> (10% wag.)

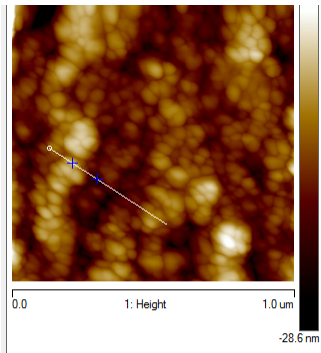
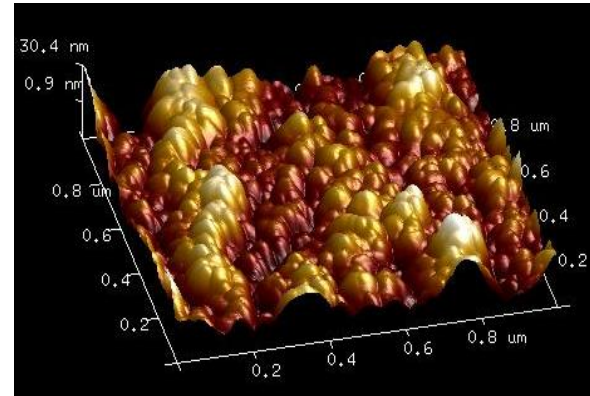


Pair	Horizontal Distance	Vertical Distance	Surface Distance	Angle	Rmax	Rz	Rz Count	Rms	Ra (Frequency Cutoff)	Frequency Cutoff	Radius	Radius Sigma
1	61.160 (nm)	235.535 (pm)	61.641 (nm)	0.221 (g)	3526.156 (...)	3526.156 (...)	2.000	860.538 (pm)	1491.271 (pm)	0.006 (nm)	128.859 (nm)	0.218 (nm)
2	54.768 (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)

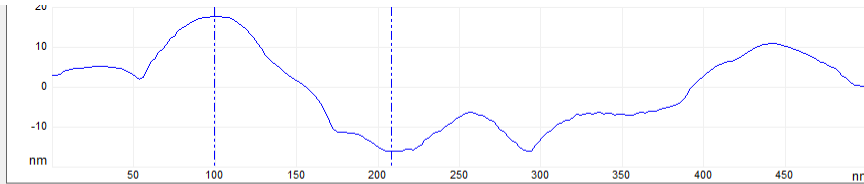
# Stal nierdzewna pokryta powłoką SiO<sub>2</sub> (14% wag.)



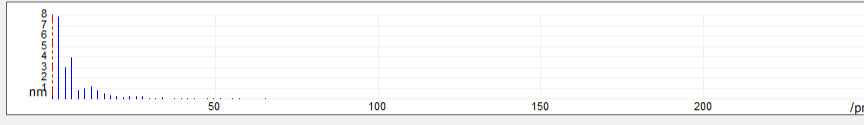
0.0 Height 1.0  $\mu\text{m}$



0.0 1: Height 1.0  $\mu\text{m}$   
-28.6 nm



Spectral Period 505 nm Spectral Frequency 0.00198 / $\mu\text{m}$   
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)