

## EXPERIMENTÁLNÍ METODY 2

### Rentgenová difrakce

**Zpracoval:** Radek Hornák

**Datum:** 28. února 2023

## 1 Úvod

Rentgenová difrakce, pro kterou používáme zkratku XRD (z angl. X-ray diffraction) je analytická metoda pro určení atomové a molekulární struktury krystalu. Krystalová mřížka způsobí difrakci dopadajícího rentgenového záření. Měřením úhlů a intenzit rozptýleného záření lze určit střední polohy atomů v krystalu, chemické vazby, rozměr elementární buňky aj.

První Braggovou difrakční podmínkou je dopad monochromatického záření na polykrystalický vzorek, jehož zrna jsou tak malá, že v ozářeném objemu jsou zastoupeny všechny orientace zrn. Tyto zrna difraktují dle Braggovy rovnice, která má pro kubickou mřížku tvar:

$$2a \sin \theta = \lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka záření,  $a$  je mřížkový parametr a  $h, k, l$  jsou Laueho indexy. Ty vzniknou vynásobením Millerových indexů  $h_0, k_0, l_0$  roviny přirozeným číslem  $n$ , které je řádem difrakce.

Intenzita difrakce závisí na struktuře elementární buňky. Pro prostou kubickou mřížku jsou všechny difrakce povoleny. Prostorově centrovaná kubická mřížka má povolené difrakce, jejichž součet Laueho indexů je sudý. V plošně centrované kubické mřížce jsou povoleny difrakce, pokud Laueho indexy jsou buď všechny sudé, nebo všechny liché. Diamantová mřížka má povolené difrakce, pokud jsou Laueho indexy liché a nebo jsou sudé a zároveň je jejich součet dělitelný čtyřmi.

Pro výpočet velikosti krystalitů se využívá Scherrerovy rovnice:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

$\tau$  je velikost krystalitů,  $K$  je empirický faktor udávající tvar krystalitů (typicky 0,94),  $\beta$  je pološířka píku v polovině jeho maxima a  $\theta$  je úhel udávající pozici píku.

## 2 Měření

Měření se provádí v Bragg-Brentanově konfiguraci – samofokusující konfiguraci. Před samotným měřením je potřeba přístroj najarovat, tedy nastavit vzdálenosti zdroj-střed goniometru a střed goniometru-detektor na stejnou hodnotu, a také aby úhel dopadu středního paprsku byl roven jeho úhlu výstupu ze vzorku do detektoru. Zdrojem záření je Cu rentgenka obsahující vlnové délky  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$ , tedy 1,540601 Å respektive 1,544430 Å. Jsou zde také přítomné čáry  $K_{\beta}$  a z wolframové žhavené katody  $W_{\alpha}$ . Tyto čáry jsou potlačeny niklovým filtrem. Sollerovy clony vymezují úhlovou aperturu ve směru kolmém na rozptylovou rovinu a motorizovaná šterbina ve směru podélném.

Měřenou látkou je měď. Při měření je využito měřicího rozsahu 20 – 100° s krokem 0,01°. Výstupem je závislost měřené intenzity na difrakčním úhlu  $2\theta$ .

### 3 Zpracování měření

Na obr. 1 vidíme naměřený difraktogram s odečteným pozadím – odečetl jsem konstantní hodnotu 5300. Pozorujeme, že Laueho indexy jsou všechny buď sudé nebo liché, což znamená, že se jedná o plošně centrovanou kubickou mřížku FCC. Následně jsem na obr. 2 až 6 fitoval jednotlivé píky. Jelikož je každý pík rozštěpený na dva, což odpovídá rozdílné vlnové délce  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$ , fitoval jsem součtem dvou Lorentzových funkcí, které odpovídaly měřeným datům lépe, než funkce Gaussovy.

Do tabulky 1 jsem vynesl polohy maxim píků  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$ , roviny difrakce jim příslušné a pološířku (FWHM) fitovaných píků. Následně jsem dle rovnice (1) určil mřížkový parametr pomocí obou čar  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$ . Výsledný mřížkový parametr určený jako průměr hodnot je

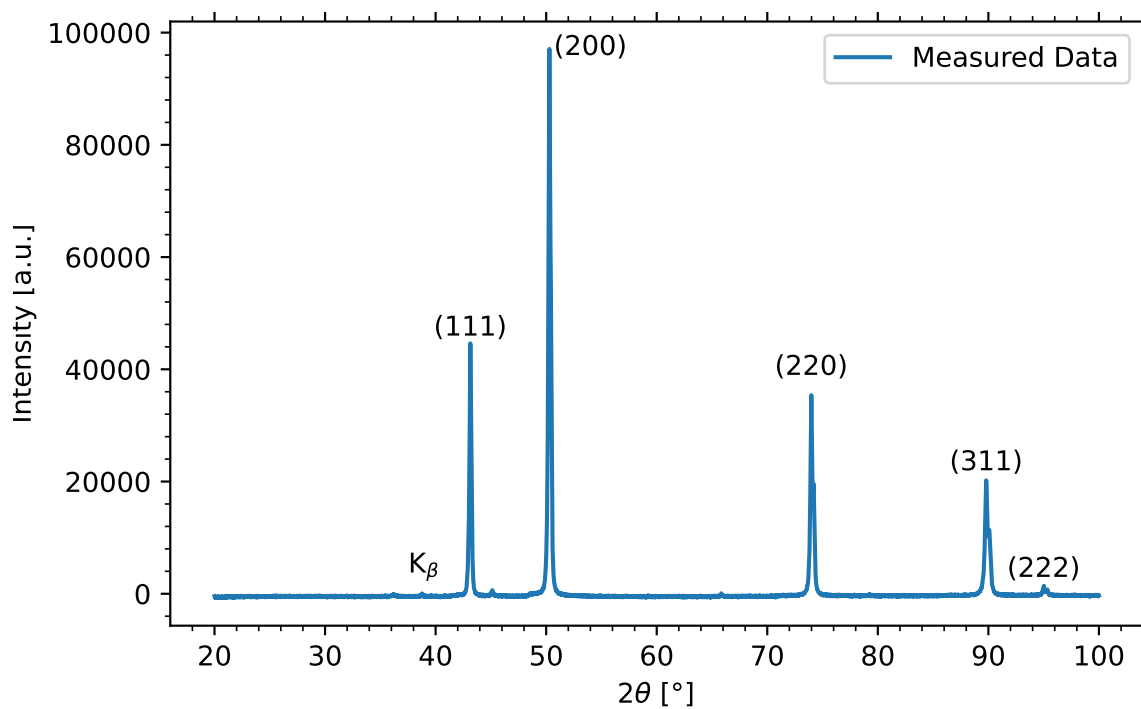
$$a = (3,623 \pm 0,002) \text{ \AA}$$

Z pološířky píků jsem dle rovnice (2) spočítal velikost krystalitů. Průměrná velikost krystalitů je

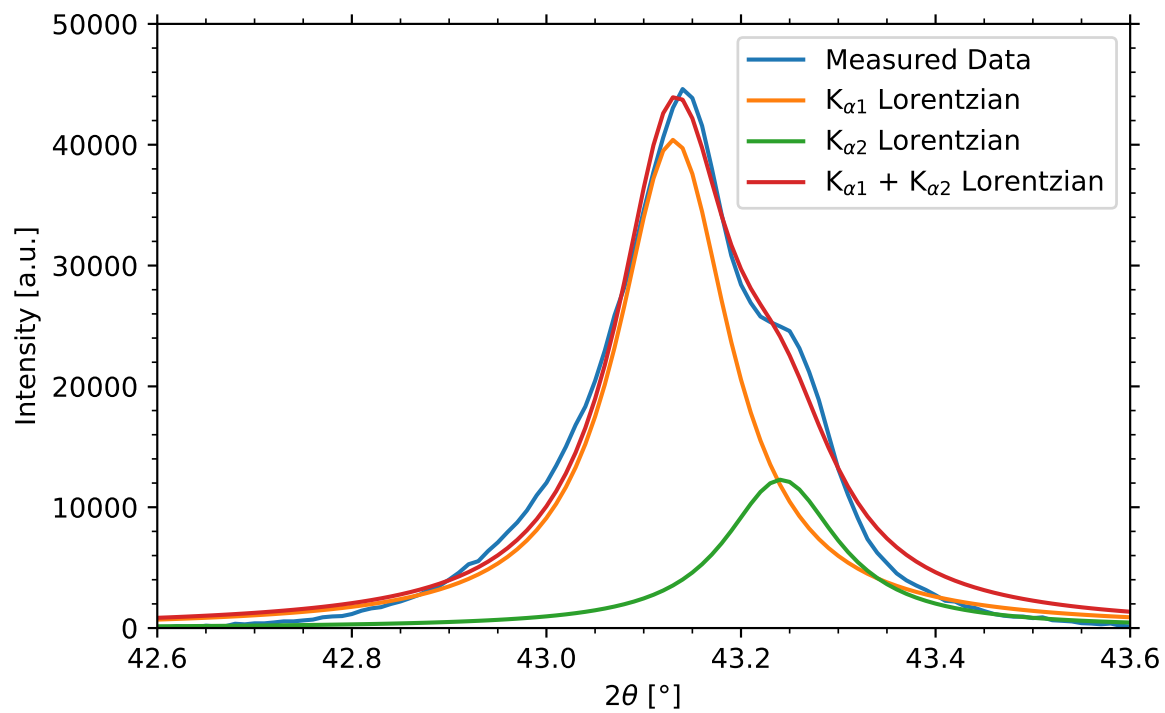
$$\tau = (60 \pm 2) \text{ nm}$$

Tabulka 1: Polohy maxim píků, roviny difrakcí, FWHM, mřížkový parametr a velikost krystalitů daných píků.

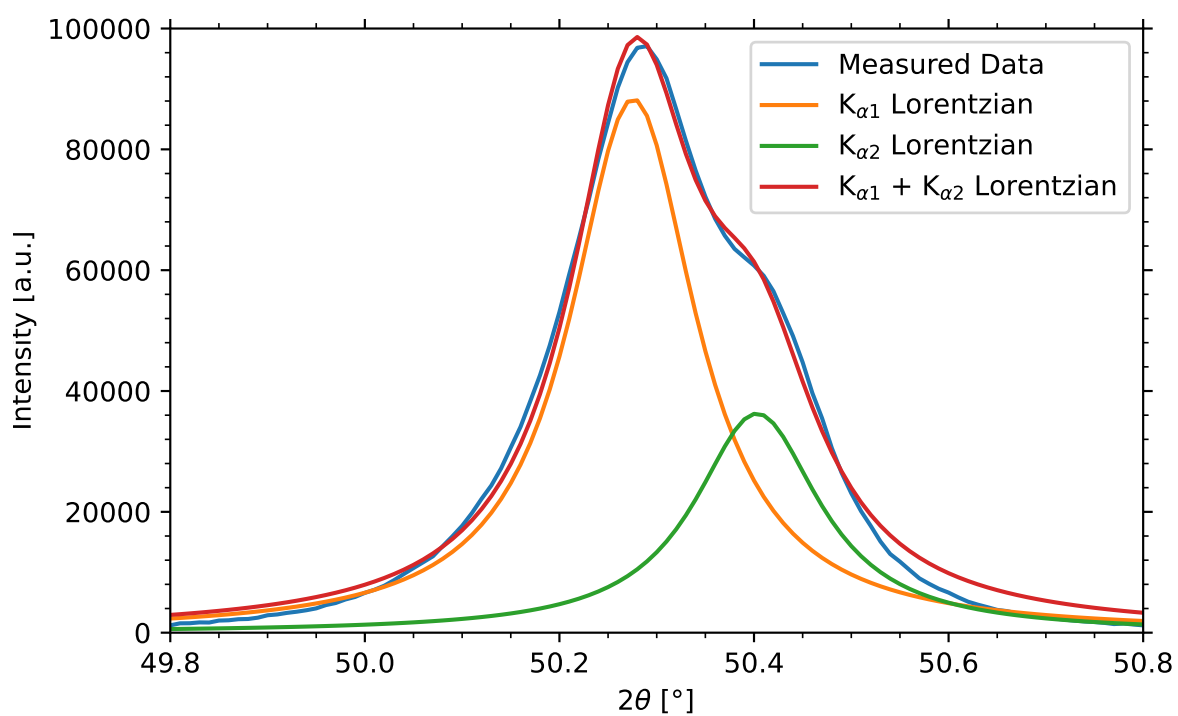
Poloha maxima $K_{\alpha 1}$ $2\theta$ [°]	43,13	50,28	73,98	89,80	95,02
Poloha maxima $K_{\alpha 2}$ $2\theta$ [°]	43,24	50,40	74,19	90,08	95,33
Rovina difrakce	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
FWHM [°]	0,1410	0,1569	0,1642	0,2216	0,1958
Mřížkový parametr $a_1$ [Å]	3,6298	3,6267	3,6211	3,6193	3,6188
Mřížkový parametr $a_2$ [Å]	3,6300	3,6271	3,6212	3,6194	3,6187
Velikost krystalitů $\tau$ [nm]	63,27	58,43	63,26	52,86	62,73



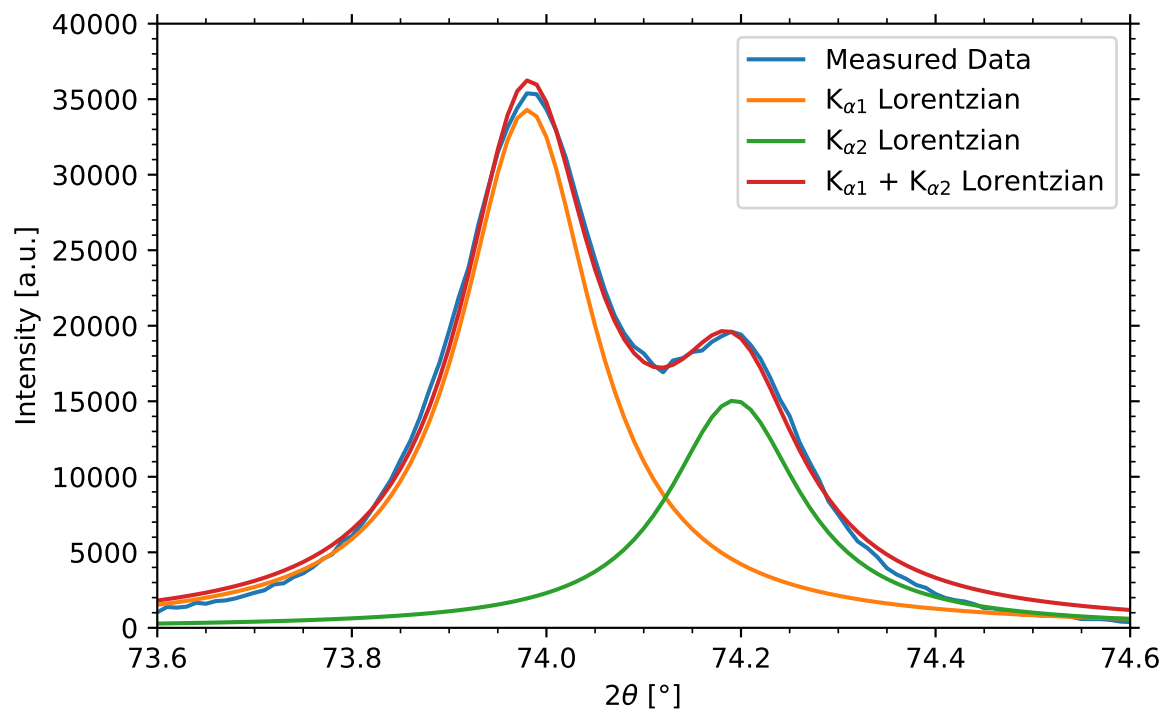
Obrázek 1: Difraktogram s rozpoznanými píky.



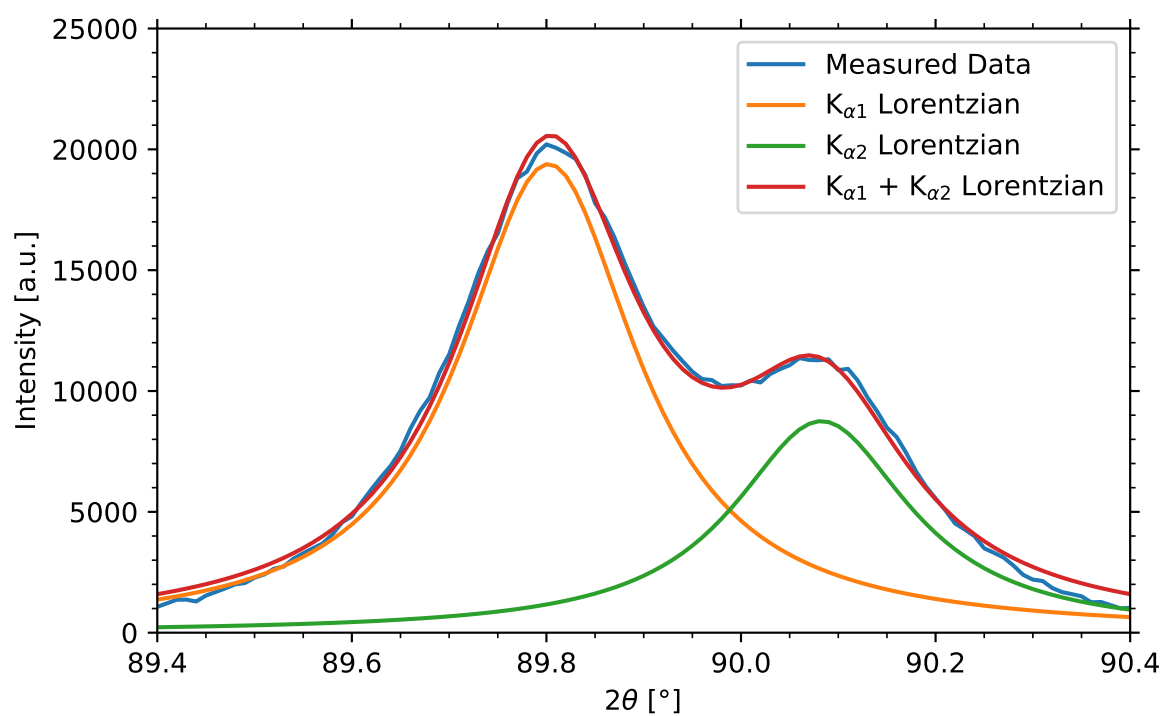
Obrázek 2: Fit píku (111).



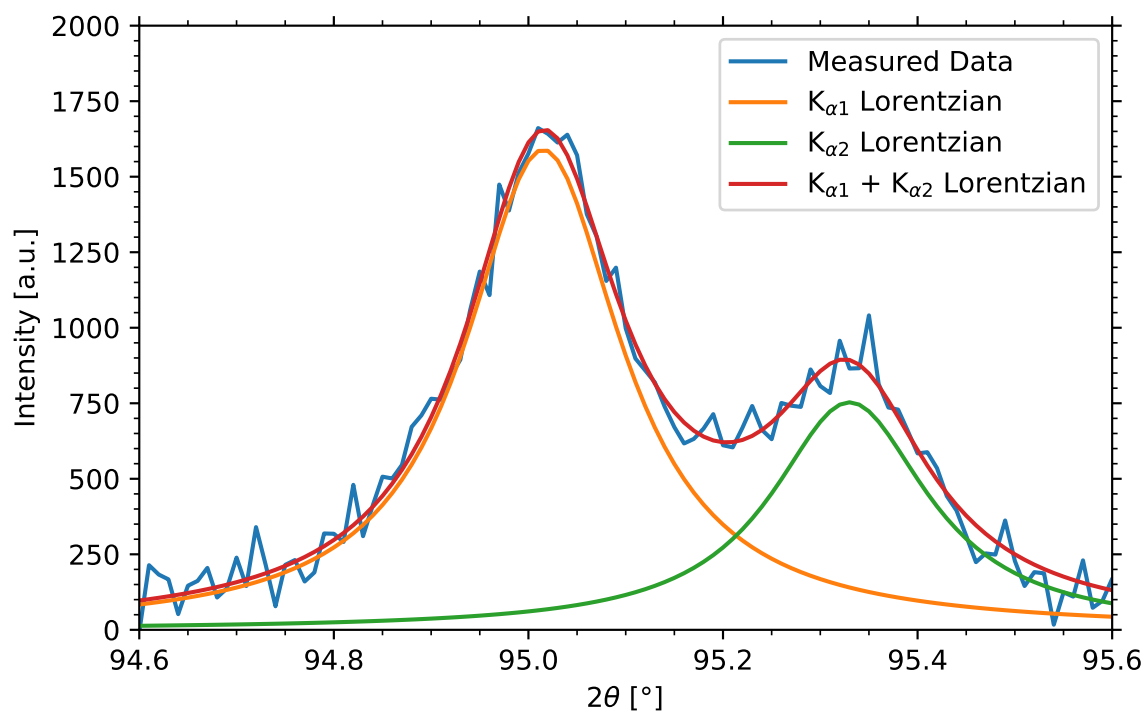
Obrázek 3: Fit píku (200).



Obrázek 4: Fit píku (220).



Obrázek 5: Fit píku (311).



Obrázek 6: Fit píku (222).

## 4 Závěr

V této úloze jsme se seznámili s rentgenovou difrakcí, metodou pro určení atomové a molekulární struktury krystalu. Měřili jsme vzorek mědi. U pěti nejvýznamnějších píků jsme určili jejich rovinu difrakce. Z nich můžeme říct, že mřížka je plošně centrovaná kubická FCC. Z polohy maxim jsme vypočítali mřížkový parametr

$$a = (3,623 \pm 0,002) \text{ \AA}$$

což odpovídá tabulkovým hodnotám mřížkového parametru mědi v rozsahu teplot 293 K a 577 K [1]:

$$a_{293 \text{ K}} = 3,613 \text{ \AA}$$

$$a_{577 \text{ K}} = 3,630 \text{ \AA}$$

Dále jsme určili fitováním Lorentzových funkcí pološířky píků. Z tohoto údaje jsme vypočítali velikost krystalitů

$$\tau = (60 \pm 2) \text{ nm}$$

V rámci mé diplomové práce se věnuji osciloskopické a spektroskopické diagnostice plazmového výboje uvnitř kavitačního mraku. Nemám tedy žádný materiál, u něhož bych mohl využít XRD metodu.

## Reference

- [1] Suh, I.K., Ohta, H. & Waseda, Y. *High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction*. J Mater Sci 23, 757–760 (1988). <https://doi.org/10.1007/BF01174717>