

Xác định kích thước tinh thể theo phương pháp William-Hall bằng nhiễu xạ tia X (XRD)

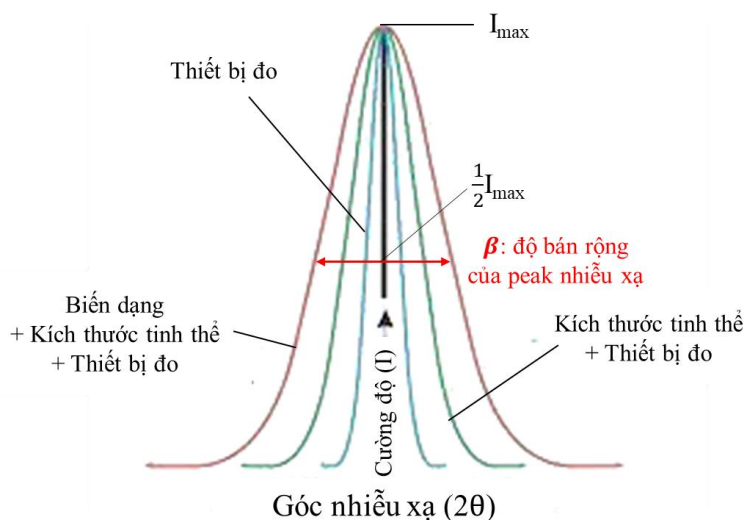
Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD) là một kỹ thuật quan trọng trong việc xác định kích thước tinh thể của các vật liệu. Dựa trên hiện tượng nhiễu xạ khi các tia X được chiếu qua một mạng lưới tinh thể, phương pháp này cho phép xác định cấu trúc tinh thể, kích thước hạt, cũng như mức độ khuyết tật trong cấu trúc. Trong quá trình thực hiện, các tia X sẽ tương tác với các nguyên tử trong tinh thể và tạo ra các mẫu nhiễu xạ đặc trưng. Dựa vào các đỉnh nhiễu xạ này, thông qua phương trình Scherrer, người ta có thể tính toán kích thước tinh thể một cách chính xác. Phương pháp này rất hữu ích trong nghiên cứu vật liệu, đặc biệt là trong các lĩnh vực như vật liệu nano, hóa học và vật lý chất rắn. Tuy nhiên, phương trình Scherrer chỉ xem xét độ rộng của các đỉnh nhiễu xạ để tính kích thước hạt mà chưa xét đến yếu tố biến dạng bên trong mạng tinh thể.

Phương pháp William-Hall là một kỹ thuật mở rộng của phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định kích thước tinh thể và độ biến dạng mạng tinh thể trong vật liệu. Thay vì chỉ xem xét độ rộng của các đỉnh nhiễu xạ để tính kích thước hạt (như phương trình Scherrer), phương pháp William-Hall xem xét cả hai yếu tố: kích thước tinh thể và biến dạng bên trong mạng tinh thể.

Bằng cách biểu diễn độ mở rộng của các đỉnh nhiễu xạ theo hàm của góc nhiễu xạ (2θ), phương pháp này giúp tách biệt hai hiệu ứng: sự mở rộng do kích thước tinh thể nhỏ và sự mở rộng do biến dạng mạng. Đường cong William-Hall, dựa trên đồ thị giữa độ rộng đỉnh nhiễu xạ và $\sin\theta$, cho phép tính toán chính xác hơn kích thước tinh thể và cung cấp thông tin chi tiết về trạng thái biến dạng của vật liệu, đặc biệt quan trọng trong nghiên cứu vật liệu nano và hợp kim.

Độ rộng của peak trên giản đồ XRD là kết quả tích chập của các yếu tố:

- Thiết bị đo
- Kích thước tinh thể
- Biến dạng



Độ bán rộng của peak là độ rộng tại vị trí một nửa cường độ cực đại của peak nhiễu xạ

Độ bán rộng của peak được tính theo công thức:

$$\beta = \beta_{\text{thiết bị đo}} + \beta_{\text{mẫu}}$$

Sau khi loại bỏ nhiễu do thiết bị đo, giá trị của độ bán rộng (β):

$$\beta = \beta_{\text{mẫu}} = \beta_{\text{tinh thể}} + \beta_{\text{biến dạng}} \quad (1)$$

Theo phương trình Scherrer:

$$\beta_{\text{tinh thể}} = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \quad (2)$$

Trong đó:

D: kích thước tinh thể trung bình (nm)

K: hệ số hình dạng (có giá trị điển hình khoảng 0,9; nhưng thay đổi theo hình dạng thực tế của các tinh thể)

λ : bước sóng của tia X (nm)

θ : góc nhiễu xạ (rad)

Độ bán rộng của biến dạng được tính theo công thức:

$$\beta_{\text{biến dạng}} = 4\varepsilon\tan\theta \quad (3)$$

Trong đó:

ε : biến dạng (rad)

Thế (2) và (3) vào (1) ta có độ bán rộng:

$$\beta = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\varepsilon\tan\theta$$

Nhân 2 vế cho $\cos\theta$, ta có:

$$\beta\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta$$

$$\beta\cos\theta = \varepsilon(4\sin\theta) + \frac{K\lambda}{D} \Rightarrow y = a(x) + b$$

Trong đó:

$$y = \beta\cos\theta$$

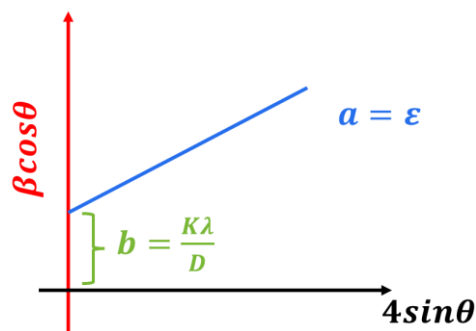
$$a = \varepsilon$$

$$x = 4\sin\theta$$

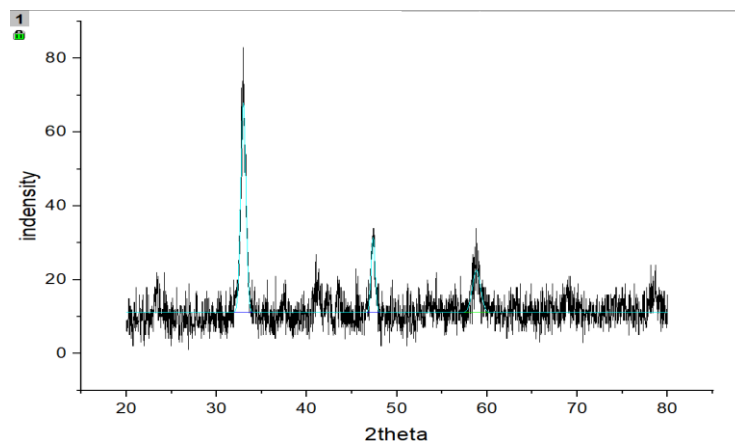
$$b = \frac{K\lambda}{D}$$

Như vậy, dựa vào giản đồ XRD, xác định góc nhiễu xạ θ và độ bán rộng β của các peak nhiễu xạ, sau đó vẽ đường thẳng $y = ax + b$, rồi dựa vào giá trị b (tung độ góc của đồ thị) tính được D là kích thước của tinh thể.

$$D = \frac{K\lambda}{b}$$

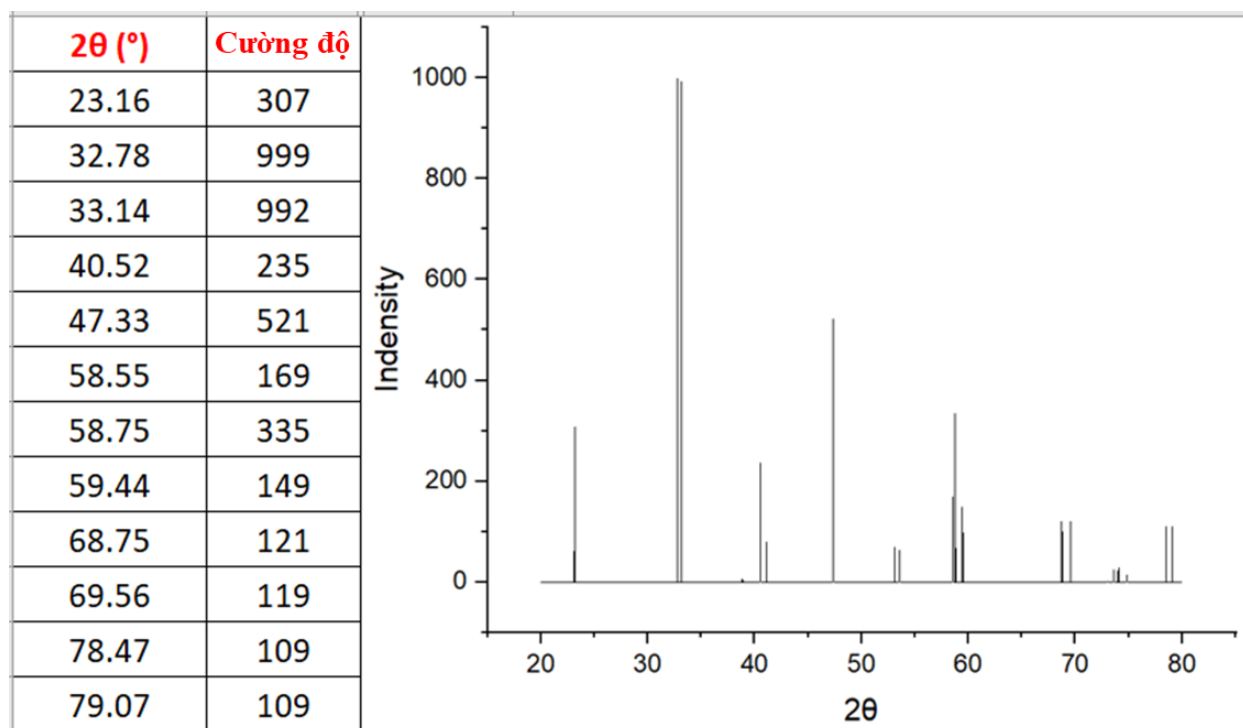


Ví dụ: Tính kích thước tinh thể LaNiO_3 với giản đồ XRD như sau:



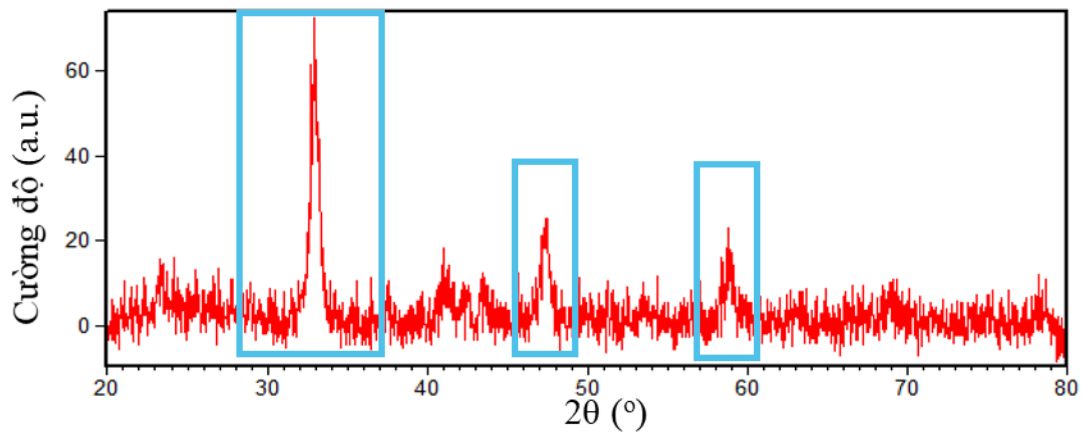
Hình 1. Giản đồ XRD của LaNiO_3

Biết phổ chuẩn của LaNiO_3 :



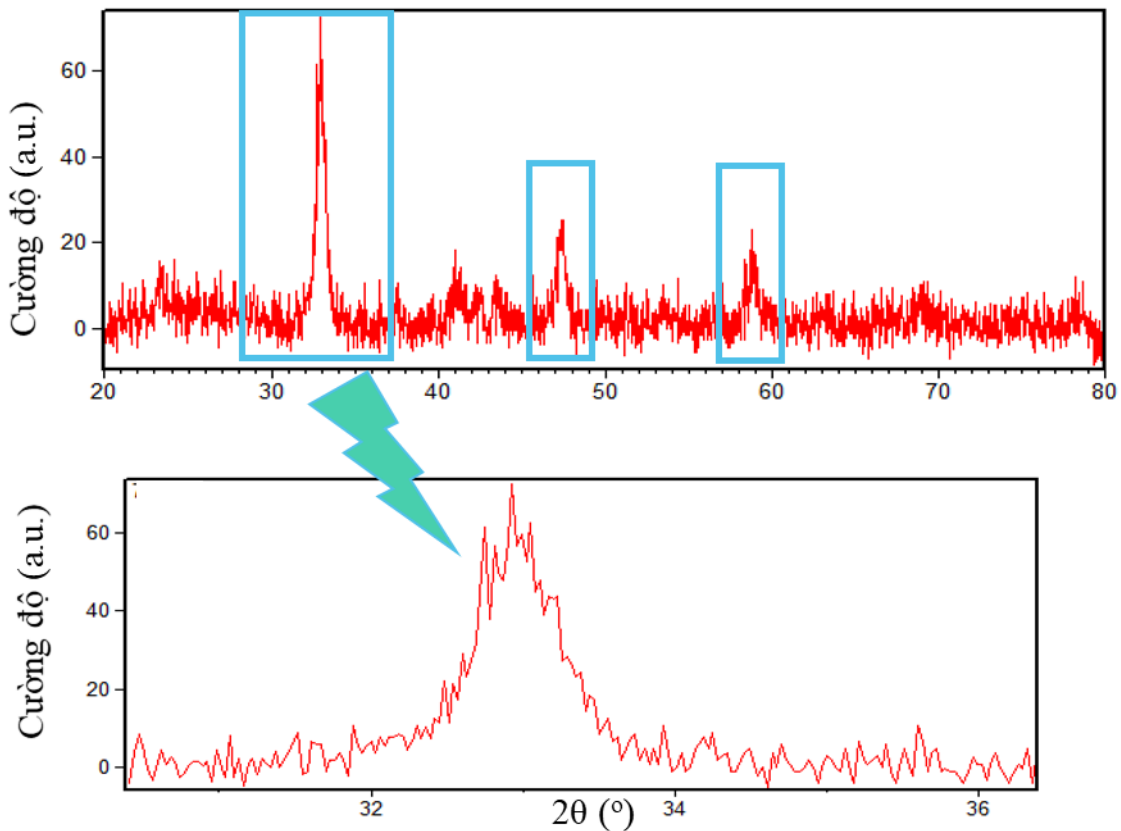
Cách làm

Bước 1: Dựa trên phổ chuẩn của LaNiO_3 chọn ít nhất 3 mũi có cường độ cao nhất tương ứng với phổ chuẩn.

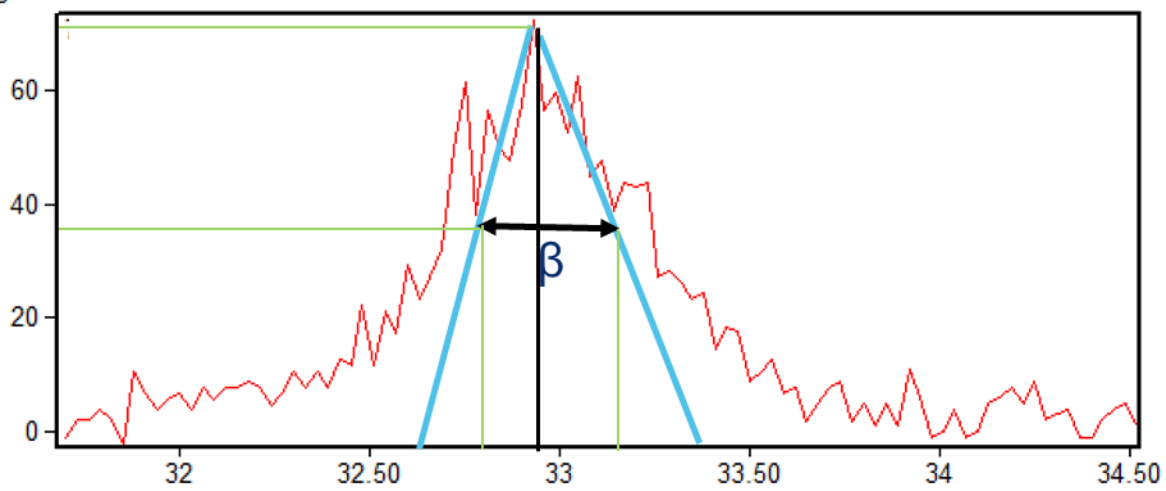


Hình 2. Giảm đồ XRD của LaNiO_3 sau khi chọn 3 mũi nhiễu xạ có cường độ cao nhất phù hợp phổ chuẩn ứng với góc $2\theta = 32,9; 47,3; 58,8^\circ$

Bước 2: Xác định độ bán rộng của các peak nhiễu xạ: sử dụng phần mềm origin (hoặc các phần mềm khác) xác định độ bán rộng.



Dùng phần mềm origin để xác định độ bán rộng β của tất cả các peak ở vị trí $32,9^\circ$:



Độ bán rộng của các peak ở góc $2\theta = 47,3$ và $58,8^\circ$ được tính tương tự như trên, kết quả thu được như sau:

Thông số		Vị trí Peak	Độ bán rộng	Giá trị X	Giá trị Y
K	λ (Å)	2θ (°)	β (°)	$4\sin\theta$	$\beta\cos\theta$
0.94	1.54	47.35967	0.51808	1.606502	0.008280885
		32.95732	0.67597	1.134633	0.011313309
		58.82025	1.06798	1.964231	0.016237605

Bước 3: Lập phương trình dựa vào kết quả bảng trên

$$\beta\cos\theta = \varepsilon(4\sin\theta) + \frac{K\lambda}{D} \Rightarrow y = a(x) + b$$

Kết quả thu được

$$y = 0,0053x + 0,0036$$

Dựa vào giá trị trung độ góc $b = 0,0036$ của đồ thị trên suy ra kích thước tinh thể D:

$$D = \frac{K\lambda}{b} = 40,21 \text{ nm}$$