DOCTORAATSPROEFSCHRIFT



Faculteit Wetenschappen

Structuurbepaling, thermische ontbinding en microstructurele analyse van keramische oxiden en hun oxalaatprecursoren d.m.v. poederdiffractie

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen, richting Scheikunde,
te verdedigen door

VANHOYLAND GEERT

Promotor : Prof. dr. L.C. Van Poucke
Copromotor : Prof. dr. J. Mullens

2001

LIMBURGS UNIVERSITAIR CENTRUM
IN HET CENTRUM VAN DE KENNIS

010730

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LUC
03 04 0063489 2

BIBLIOTHEEK L.U.C.

18 JUNI 2001

548.3
VANH
2001

luc.luc

D O C T O R A A T S P R O E F S C H R I F T

Faculteit Wetenschappen

Structuurbepaling, thermische ontbinding en microstructurele analyse van keramische oxiden en hun oxalaatprecursoren d.m.v. poederdiffractie

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen, richting Scheikunde,
te verdedigen door

010730

VANHOYLAND GEERT

BIBLIOTHEEK L.U.C.

Promotor : Prof. dr. L.C. Van Poucke
Copromotor : Prof. dr. J. Mullens

2001

18 JUNI 2001

LIMBURGS UNIVERSITAIR CENTRUM
IN HET CENTRUM VAN DE KENNIS

According to the guidelines of the Limburgs Universitair Centrum, a copy of this publication has been filed in the Royal Library Albert I, Brussels, as publication D/2001/2451/9

Woord van dank

Het lijkt wel symbolisch: vandaag, de 1e mei, zet ik een punt achter *mijn arbeid* aan het doctoraat dat hier voor u ligt.
Rest me nog enkel te besluiten met het, naar mijn gevoel, belangrijkste deel in dit werk. Waarschijnlijk ook het meest gelezen deel (hoewel het vervolg ook best wel interessant is), en dat is niet meer dan terecht.
Immers, al staat ondergetekende slechts als enige auteur op de kaft van dit boekje, bewust of onbewust hebben velen een bijdrage gehad bij de totstandkoming van dit doctoraat. Een aantal personen zou ik dan ook expliciet in de schijnwerpers willen plaatsen.

Als eerste richt ik graag de spots op mijn promotor Prof. dr. Lucien Van Poucke. Al komt voor hem het einde van een rijkgevulde academische carrière in zicht, het woord 'uitbollen' lijkt niet in zijn woordenboek te staan. Op onnavolgbare wijze weet hij zowel in academische uiteenzettingen, als doordeweekse discussies to-the-point te komen, met steeds een of andere andere anekdote achter de hand.

Prof. dr. Jules Mullens profileert zich als een uitermate geschikte manager. Met zijn gedrevenheid houdt hij er bij iedereen het vuur in en als een echte coach voert hij het begrip teamgeest hoog in het vaandel.

Ook al was er de voorbije vier jaren soms een wisseling van de wacht, in ons landschapsbureel zat steeds een hechte groep. Van bowlen in Hasselt tot EXAF'sen in Grenoble: zowel in de wetenschappelijke (voor wie eraan mocht twijfelen, laatstgenoemde valt onder deze noemer), als in de niet-wetenschappelijke contacten liep alles gesmeerd. Marlies heeft hierin een niet te onderschatten aandeel gehad. Vanuit haar ervaring en interesse voor ieders werk, heeft zij een nieuwe dynamiek gegeven aan het onderzoek binnen het labo. Telkens het weer eens vooruit moest gaan, stond onze *heilige drievuldigheid* paraat om de spanning tot ongekende hoogten te drijven (aha, vandaar die cursus elektronica): Dirk, Kristof en Daniël. Heidi en An daarentegen legden binnen KERMAT voldoende gewicht in de schaal om al dat geweld in goede banen te leiden. Ook aan Hassan een *dankoewel*.

In dit rijtje horen eveneens alle ex-AS collega's thuis: Ria (met haar aanstekelijk enthousiasme), Els (wiens werk een bijzondere bron van inspiratie was), Inge, Steven en Joke.
Evenals alle OS-collega's, die ervoor zorgden dat er in de koffiekamer en daarbuiten steeds een gezellige stemming heerste. M'n conditie is de laatste tijd wel een beetje (veel) achteruit gegaan. Zou wijnproeven dan toch geen echte sport zijn, Dirk?
De tandem Koen en Jos, die het (onmisbare) technische vernuft van het departement vormt. De 'stille' krachten van FTO die ondanks hun drukke werkzaamheden steeds even behulpzaam waren. Dank ook aan Christel Rappoort en alle bezige bijen 'boven' op het secretariaat voor hun hulp bij allerhande administratieve beslommeringen. Magda Ieven, die beneden uit 'hare Mac' (en dat hebben we geweten) een aantal prachtige figuren wist te toveren.

In de voorbije vier jaren heb ik ook ruimschoots de gelegenheid gehad om andere horizonten te verkennen, waarbij ik een massa nieuwe gezichten tegenkwam.
Op IMO-MAF zou ik zeker Christel Willems (de laatste der XRD-mohikanen?) in de bloemetjes willen zetten voor de aangename samenwerking. Ook Jan D'Haen en Hilde Pellaerts wil ik niet vergeten voor het uitvoeren van de SEM-metingen.

De banden met Gent zijn nooit helemaal doorgeknipt, getuige daarvan de hartelijke ontvangst die me iedere keer weer te beurt viel en de bereidheid om zowel pyknometrie als BET-analyses uit te voeren. Bedankt Prof. dr. Serge Hoste, Els Bruneel, Roland Mouton en Tony Haemers.

I wish to thank all lecturers of both courses: 'New trends in materials science 1998: Powder diffraction' (La Laguna, Spain) and '7th BCA/CCG intensive teaching school in X-ray structure analysis' (Durham, UK), for their enthusiastic way of introducing me in the world of X-ray diffraction. In the same sense, the internet tutorial of Prof. dr. Armel Le Bail (Laboratoire des Fluorures, Université de Le Mans, France) was a tremendous help. I also appreciate his willingness to answer my

questions concerning powder diffraction in general and to discuss about the bismuth ammonium oxalate case more in particular.
I've also enjoyed the hospitality of Dr. Françoise Bourée and her team (Laboratoire Léon-Brillouin, Gif-sur-Yvette, France) during my short stay in their lab for the neutron diffraction experiments.

Ik wil ook van de gelegenheid gebruik maken om het Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek – Vlaanderen te bedanken voor de financiële ondersteuning.

Alle vrienden en kennissen hebben met grootse trouwfeesten, plezante wijnproeverijen, aangename kooklessen en andere niet-culinaire gelegenheden voor de zo noodzakelijke niet-wetenschappelijke verstrooiing gezorgd.
En van allemaal is er toch één persoon die, behalve een goede fles wijn (en die hebt ge nog tegoed), hier wel een speciale vermelding verdient. Hij waagde destijds mee de overstap naar het 'verre' Gent en is daar *gelukkig* blijven plakken bij zijn Veerleke: Dirk Peusens. Bedankt om deze thesis binnenstebuiten te keren. De volgende restauratieopdracht zal wel iets inspannender worden, maar op deze manier is er nog hoop voor 'De Hoop'.

Tot slot, een welgemeend dankuwel aan mijn broer Jürgen en mijn ouders. De waarden die zij mij hebben bijgebracht en de steun die ik ten allen tijde mocht genieten, waren een noodzakelijke voorwaarde om dit doctoraat tot een goed einde te brengen.

Van harte bedankt!

Geert

Inhoudsopgave

Ten geleide 5

1. Theoretische achtergrond

1.1 Inleiding 7
1.2 Karakteristieken van een diffractiepatroon 7
1.3 Modelleren van poederdiffractiedata
1.3.1 Analytische functies 9
1.3.2 Total pattern fitting
1.3.2.1 Pattern decomposition 11
1.3.2.2 Rietveldmethode 13
1.4 Structuuranalyse
1.4.1 Overzicht 19
1.4.2 Dataverwerving 20
1.4.3 Dataverwerking 21
1.4.4 Indexering 22
1.4.5 Bepaling ruimtegroep 26
1.4.6 Intensiteitsbepaling 27
1.4.7 Structuurbepaling
1.4.7.1 Patterson methoden (PM) 32
1.4.7.2 Directe methoden (DM) 34
1.4.7.3 Niet-conventionele methoden 38
1.4.8 Structuurverfijning
1.4.8.1 Verschil Fouriersynthese 40
1.4.8.2 Rietveldmethode 42
1.4.9 Gebruikte software 44
1.5 Microstructurele analyse
1.5.1 Fysische effecten 49
1.5.2 Fourieranalyse
1.5.2.1 Stokes deconvolutiemethode 50
1.5.2.2 Warren-Averbach methode 51
1.5.3 Integraalbreedte 55

Referenties 60

2. Experimentele methoden
2.1 X-straal poederdiffractie
2.1.1 Inleiding 63
2.1.2 Poederdiffractometer
2.1.2.1 Basisconfiguratie 64
2.1.2.2 Uitbreidingsmodules 66
2.1.2.3 Karakterisering toestel 71
2.1.3 Samplehouders 75
2.1.4 Meetprocedure 77
2.2 Neutronpoederdiffractie
2.2.1 Waarom neutronen? 79
2.2.2 Experimentele opstelling 81
Referenties 83

3. Structuuranalyse
3.1 Zuur strontiumoxalaat
3.1.1 X-straaldiffractie
3.1.1.1 Indexering 86
3.1.1.2 Structuurbepaling 88
3.1.1.3 Rietveldverfijning 89
3.1.2 Neutrondiffractie
3.1.2.1 Synthese 92
3.1.2.2 Rietveldverfijning 93
3.1.3 Structurele aspecten 96
3.2 Watervrij zuur strontiumoxalaat
3.2.1 Synthese 102
3.2.2 Indexering 103
3.2.3 Structuurbepaling 104
3.2.4 Rietveldverfijning 105
3.2.5 Structurele aspecten 108
3.2.6 Alternatieve structuurbepaling (MC) 111
3.3 Bismutammoniumoxalaat
3.3.1 Inleiding 115
3.3.2 Indexering 115

3.3.3 Verdere karakterisering
3.3.3.1 Infrarood 117
3.3.3.2 Thermische analyse 118
3.3.3.3 Kwantificering NH_4^+ 121
3.3.4 Structuurbepaling en –verfijning 122
3.3.5 Structuurbeschrijving 125
3.3.6 Alternatief 128
3.4 (Calcium, strontium)oxalaat
3.4.1 Synthese en karakterisering 131
3.4.2 Indexering 131
3.4.3 Rietveldanalyse 133
3.4.4 Structuurbeschrijving 134
3.5 (Barium, strontium)titanyloxalaat
3.5.1 Situering 137
3.5.2 Synthese 137
3.5.3 Karakterisering 138
3.5.4 Indexering 140
3.5.5 Structuurbepaling 143
Referenties 144

4. Thermische analyse
4.1 Lanthaanoxalaat
4.1.1 Situering 147
4.1.2 Synthese en karakterisering 147
4.1.3 Thermische analyse
4.1.3.1 TGA en DTA 149
4.1.3.2 TG-FTIR 151
4.1.3.3 HT-XRD 154
4.1.3.4 HT-DRIFT 156
4.1.3.5 Resultaat 158
Referenties 159

5. Microstructurele analyse
5.1 $BaTiO_3$
5.1.1 Inleiding 161
5.1.2 XRD
5.1.2.1 Inleiding 163

5.1.2.2 Fourieranalyse 163
5.1.2.3 Integraalbreedte 166
5.1.3 Vergelijking met andere technieken
5.1.3.1 BET 169
5.1.3.2 SEM 169
5.1.3.3 Literatuur 171
5.2 ZnO
5.2.1 Inleiding 172
5.2.2 XRD 173
5.2.3 Vergelijking met andere technieken
5.2.3.1 SEM en TEM 178
5.2.3.2 BET en PCS 179
5.3 Besluit 179
Referenties 180

Besluit 181

Ten geleide

Hoewel X-stralen poederdiffractie een wijdverbreide karakteriseringstechniek is, wordt ze veelal enkel gebruikt voor de identificatie van materialen door vergelijking van hun diffractiepatroon met gegevens uit een databank. Het potentieel van deze techniek reikt echter veel verder. In deze thesis wordt getracht om dit aan de hand van verscheidene casestudies, verdeeld over 3 themahoofdstukken, te demonstreren.

Zodoende bestaat deze thesis in totaal uit 5 hoofdstukken.
Vooreerst wordt er gestart met een overzicht van de theoretische achtergrond van structuurbepaling en microstructurele analyse. De lezer wordt hierbij wel verondersteld vertrouwd te zijn met de basisbegrippen uit X-straaldiffractie. Zoniet, bestaan er voldoende goede referentiewerken over dit onderwerp.
Bij dit soort studies is tegenwoordig het gebruik van de computer niet meer weg te denken. Er is dan ook veelvuldig gebruik gemaakt van softwarepakketten, waarvan de meerderheid vrij (althans voor academici) via het internet beschikbaar wordt gesteld. Met het oog op de continuïteit is daarom bijzondere aandacht besteed aan het praktische gebruik ervan. Bepaalde paragrafen zijn in die zin dan ook eerder geschreven als een soort handleiding met praktische tips.
In hoofdstuk 2 is de beschrijving van alle gebruikte karakteriseringstechnieken beperkt tot X-straal en neutronpoederdiffractie. Vanzelfsprekend zijn ook andere technieken aangewend voor de karakterisering van de gesynthetiseerde materialen, maar deze zijn reeds uitgebreid aan bod gekomen in voorgaande thesissen. Behalve de karakterisering van de diffractometer, wordt ook de gevolgde samplepreparatieprocedure beschreven.
Hoofdstuk 3 vormt de hoofdmoot van het experimentele gedeelte en is gewijd aan de structuuranalyse. Een aantal oxalaten, die tijdens eerdere doctoraatswerken aan het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Scheikunde gesynthetiseerd waren, vormden dankbare onderzoeksobjecten.
In hoofdstuk 4 wordt aan de hand van lanthaanoxalaat gedemonstreerd hoe hogetemperatuur X-stralendiffractie (HT-XRD), als in situ

meettechniek, aanvullende informatie kan geven bij de studie van ingewikkelde thermische ontbindingsmechanismen.
In hoofdstuk 5 wordt het thema van de microstructurele analyse aangesneden. Dit is beperkt gehouden tot de analyse van deeltjesgroottes en deeltjesgroottedistributies voor ZnO en $BaTiO_3$. Teneinde de resultaten uit poederdiffractie op hun waarde te beoordelen, wordt de vergelijking gemaakt met deze bekomen via andere technieken, in casu elektronenmicroscopie, foton correlatie spectroscopie en meting van het specifiek oppervlak via BET-analyse.

Tot slot misschien nog een kleine randbemerking. De aandachtige lezer zal wellicht opmerken dat de Nederlands taal doorspekt is met Engelstalige termen. Waar mogelijk is dit vermeden. Voor sommige termen is er echter geen allesomvattend Nederlands equivalent voorhanden. Bijvoorbeeld worden 'restraints' en 'constraints' beiden vertaald als 'beperkingen', doch tussen beide vaktermen is er wel degelijk een verschil in betekenis. In zulke gevallen is dan ook de Engelstalige vakterminologie aangehouden.

1. Theoretische achtergrond

1.1 Inleiding

Een poederdiffractiepatroon levert verschillende soorten informatie. In eerste instantie betreft het de positie en intensiteit van de diffractiepieken, maar ook de vorm van deze pieken is een bron van informatie. Zodoende vormt het diffractiepatroon een unieke vingerafdruk van een kristallijn materiaal. Hiervan wordt gebruik gemaakt om materialen te identificeren door vergelijking met diffractiegegevens uit allerhande databanken. Dit is wel de meest gekende toepassing van poederdiffractie. Daarnaast biedt de techniek de mogelijkheid tot een meer doorgedreven karakterisering van het bestudeerde materiaal. Daarvoor is echter een nauwkeurige bepaling van o.a. intensiteiten en piekprofielparameters noodzakelijk. Deze worden bekomen door modellering van het experimentele diffractieprofiel (paragraaf 1.3). Enerzijds kunnen deze gegevens aangewend worden voor het achterhalen van de kristallografische structuur. Een beschrijving van de theoretische achtergrond hiervan is het onderwerp van paragraaf 1.4. Anderzijds kan ook de microstructuur van het materiaal bestudeerd worden. Hiervoor worden in paragraaf 1.5 twee mogelijke analysemethoden besproken, namelijk de *Warren-Averbach methode* en de *methode van de integraalbreedte*.

1.2 Karakteristieken van een diffractiepatroon

Bij een poederdiffractie-experiment wordt een intensiteit gemeten in functie van de hoek 2θ (zie ook Hfdst. 2). De gemeten diffractiepieken zijn het resultaat van zowel de kristallografische structuur als van de microstructuur van het materiaal. Omgekeerd zou men dus door een zorgvuldige analyse van het diffractiepatroon structurele informatie

Referenties blz. 60

kunnen bekomen. Twee mathematische operaties liggen evenwel aan de basis van een belangrijk resolutieverlies, waardoor de extractie van deze informatie niet zo evident is. Een eerste is de *sommatie* (Σ). Doordat driedimensionale informatie gecomprimeerd wordt in een ééndimensionaal diffractiepatroon, zullen diffractiepieken met elkaar overlappen. De geobserveerde intensiteit $y(x_i)$ op een bepaalde positie x_i in het poederdiffractiepatroon is de som van de bijdrage van alle nabijgelegen diffractiepieken $h_j(x_i)$ plus de achtergrond $b(x_i)$ op die positie:

$$y(x_i) = \sum_j h_j(x_i) + b(x_i) \qquad [1.1]$$

Daarnaast is iedere individuele diffractiepiek $h(x)$ het resultaat van een *convolutie* ($*$) van enerzijds de verbreding $f(x)$ (te wijten aan de microstructuur van het materiaal zelf), en anderzijds de instrumentele bijdrage $g(x)$ (die o.a. de golflengtedispersie bevat). Zodat:

$$h(x) = f(x) * g(x) \qquad [1.2]$$

Om diffractiepieken te beschrijven, worden een aantal parameters gebruikt: positie ($2\theta_{obs}$), maximale intensiteit (I_0), geïntegreerde intensiteit (A) en de Full-Width-at-Half-Maximum ($FWHM$) als maat voor de breedte van de piek. In plaats van deze laatste parameter wordt voor bepaalde toepassingen (bijv. microstructurele studies) eerder de *integraalbreedte* (β) gebruikt. Deze is gedefinieerd als $\beta = A/I_0$. Het is m.a.w. de breedte van een rechthoek met hoogte I_0 en een oppervlak gelijk aan het piekoppervlak. Een idee van de intensiteitsdistributie wordt gegeven door de *vormfactor* (ϕ), gedefinieerd als $\phi = FWHM/\beta$. Voor diffractiepieken is ϕ in principe kleiner dan 1. Waarden in de buurt van 1 impliceren een snelle afname van de intensiteit aan de uiteinden van de piek.

1.3 Modelleren van poederdiffractiedata

1.3.1 Analytische functies

Het profiel van diffractiepieken (Klug *et al.* 1974) in een poederdiffractogram van een conventioneel XRD toestel is niet zo eenvoudig te beschrijven. Bij lage 2θ heeft het profiel eerder een Gaussiaan karakter, te wijten aan instrumentele effecten (bijv. afmetingen van de detectorslit). Bij hoge 2θ daarentegen zal de spreiding van de golflengte de bovenhand halen, waardoor het lijnprofiel beter beschreven wordt door een Lorentz functie. Geen van beide eenvoudige analytische functies zal daarom het lijnprofiel over het gehele 2θ-interval adequaat beschrijven, uitgezonderd in geval van lage-resolutie neutrondata die een Gaussiaans karakter vertonen. Daarom werden combinaties van Lorentz (L) en Gauss (G) functie(s) geïntroduceerd (Young 1982). Meest gebruikt zijn de PearsonVII, de Pseudo-Voigt en de Voigt functie. In de volgende definities staat x voor de afstand tot de positie met maximale intensiteit (= $2\theta\text{-}2\theta_0$), $\Phi(0)$ voor de maximale intensiteit (na achtergrondcorrectie), β voor de integraalbreedte en ϕ is de vormfactor (= $FWHM / \beta$).

Pearson VII (Hall *et al.* 1977)

$$\Phi(x) = \Phi(0)\frac{1}{\left(1 + C x^2\right)^m} \qquad \text{met} \quad C = \frac{2^{1/m} - 1}{FWHM^2} \qquad [1.3]$$

Deze functie is gemakkelijk te berekenen, maar heeft als nadeel dat de convolutie van twee zulke functies niet opnieuw een PearsonVII oplevert, tenzij de PearsonVII index m gelijk is aan 1 (= Lorentz functie) of ∞ (= Gauss functie).

Referenties blz. 60

Voigt (Langford 1978)

$$\Phi(x) = \Phi(0)\beta\,\beta_G^{-1}\,\mathrm{Re}\{w(z)\} \quad \text{met} \quad z = \frac{\sqrt{\pi}\,x}{\beta_G} + ik \qquad [1.4]$$

$$k = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi}\,\beta_G}$$

Hierin is k de Voigt parameter, β_L en β_G de integraalbreedte van respectievelijk de Lorentz en Gauss component en $\mathrm{Re}\{w(z)\}$ het reële deel van de complexe errorfunctie. Langford (1992) geeft een algoritme voor de berekening van w(z). De Voigt functie zelf is dus een convolutie van Lorentz en Gauss functies. Wordt ze geconvolueerd met zichzelf, dan bekomt men opnieuw een Voigt functie. Daar tegenover staat echter dat deze functie bijzonder rekenintensief is.

Pseudo-Voigt (Wertheim *et al.* 1974)

$$\Phi(x) = \Phi(0)[\eta L - (1-\eta)G] \qquad [1.5]$$

De Pseudo-Voigt functie is een lineaire combinatie van een Lorentz en Gauss functie waarbij de Pseudo-Voigt mixing factor η aangeeft of het Lorentz karakter (η=1), dan wel het Gaussiaan karakter (η=0) de bovenhand heeft. Omdat de complexe errorfunctie niet berekend dient te worden, is deze functie rekentechnisch eenvoudiger. Nadeel is evenwel dat een convolutie van functies niet opnieuw een Pseudo-Voigt functie geeft.

In principe dient een gepaste analytische functie aan een aantal voorwaarden te voldoen. Eerst en vooral moet ze zo nauwkeurig mogelijk de geobserveerde intensiteitsdistributie beschrijven. Daarnaast moet ze ook de mogelijkheid bieden tot deconvolutie en tenslotte moeten de parameters interpreteerbaar zijn als fysisch zinvolle grootheden, zeker indien men informatie wenst over microstructurele eigenschappen. Van bovenstaande functies voldoet enkel de Voigt functie aan deze drie voorwaarden.

Alle genoemde functies zijn in de beschreven vorm enkel bruikbaar voor symmetrische pieken. Asymmetrie kan echter gemodelleerd worden m.b.v. "split" versies, waarbij afzonderlijke parameters voor linker- en rechterzijde van het piekprofiel gedefinieerd worden.

Een totaal andere benadering wordt gevolgd door Cheary *et al.* (1992) in de *'Fundamental Parameters Approach'*. In plaats van (arbitrair) gebruik te maken van analytische functies, beschrijven zij diffractiepieken als het resultaat van een convolutie tussen fysisch betekenisvolle parameters, namelijk: het X-stralenspectrum, de instrumentele configuratie (bijv. slitbreedtes) en eigenschappen van het specimen (bijv. transparantie voor X-stralen).

1.3.2 Total pattern fitting

Men kan afzonderlijke pieken of clusters van pieken fitten met analytische functies zoals beschreven in 1.3.1. Daarnaast kan een volledig geobserveerd diffractogram gefit worden met een berekend model. Hiervoor bestaan twee benaderingen: *'pattern decomposition'* en de *Rietveldmethode*.

1.3.2.1 Pattern decomposition

In de *'pattern decomposition'* gebruikt men enkel analytische functies en een beschrijving van de achtergrond (= niet-structureel model). Het algoritme kan verbeterd worden door gebruik te maken van informatie m.b.t. de eenheidscelparameters en de ruimtegroep, dit is de *Le Bail fitting* (Le Bail *et al.* 1988). Kort beschreven werkt dit iteratief algoritme als volgt:

a) Aan iedere reflectie h binnen een interval waarin zich k pieken bevinden, wordt arbitrair een geïntegreerde intensiteit I_{0h} toegekend. Meestal start men met gelijke intensiteiten voor de verschillende diffractiepieken (= *'equipartitioning'* principe).

Referenties blz. 60

b) Het aantal counts y_{ih} dat iedere reflectie h in de i-de stap van het totale diffractogram bijdraagt, wordt berekend via:

$$y_{ih} = L_h I_{0h} \Phi(i,h) A(i,h) \qquad [1.6]$$

met L_h de Lorentz-polarisatie correctie, I_{0h} de (geïntegreerde) intensiteit van reflectie h in cyclus 0 en A als asymmetrie-functie. $\Phi(i,h)$ staat voor de waarde van de profielfunctie die de diffractiepiek h beschrijft in het punt i.

c) De nieuwe intensiteit I_{1h} wordt dan berekend via:

$$I_{1h} = \sum_i (y_i - y_{ib}) \frac{y_{ih}}{\sum_k y_{ik}} \qquad y_{ib} = \text{achtergrond in stap i} \qquad [1.7]$$

Waarbij $\sum_k$ over alle pieken in het interval gebeurt.

d) I_{0h} wordt vervangen door I_{1h} en de cyclus herhaalt zich.

Via dit snel convergerende algoritme bekomt men een (positieve) schatting voor de geïntegreerde intensiteit onder iedere diffractiepiek, weliswaar zonder geschatte standaarddeviaties (esd's). Toch dient men zich hierbij te realiseren dat het resultaat enigszins vertekend is. Het uitgangspunt is immers het equipartitioning principe, waarbij intensiteiten initieel in gelijke mate verdeeld worden over de pieken. Hierdoor introduceert men systematische fouten, zeker bij sterke piekoverlap.
Om het verschil tussen berekend en experimenteel diffractogram te verminderen, wordt aan dit algoritme meestal nog een kleinste-kwadratenmethode geassocieerd waarbij parameters worden verfijnd als 2θ-verschuiving, *FWHM* (U, V en $W \rightarrow$ zie 1.3.2.2), profiel (bijv. m bij een PearsonVII, η bij Pseudo-Voigt), eenheidscel (a, b, c, α, β en γ), enz. maar NIET de intensiteiten.

Historisch gezien bestaat er ook nog de *Pawley methode* (Pawley 1981) waarbij de geïntegreerde intensiteiten worden gevonden via een kleinste-kwadratenfitting van het diffractiepatroon. Behalve profiel-parameters, celdimensies ed. zijn de intensiteiten hier WEL aanpasbare parameters. Rekentechnisch gezien is dit een veel intensievere methode omdat veel meer parameters moeten verfijnd worden. Een belangrijker nadeel is echter dat negatieve intensiteiten kunnen bekomen worden, welke vanzelfsprekend geen enkele fysische betekenis hebben. Bovendien zijn deze intensiteitswaarden dikwijls onderling gecorreleerd, zeker in geval van sterke piekoverlap, hetgeen resulteert in haast singuliere kleinste-kwadratenmatrices. Voor een deel kunnen deze problemen wel verholpen worden door dempingsfactoren te introduceren.

1.3.2.2 Rietveldmethode (Young 1995)

Deze methode is genoemd naar zijn geestelijke vader (Rietveld 1967, 1969) en betekende een echte doorbraak in het gebruik van poederdiffractie.
In de *Rietveldmethode* worden in feite twee modellen verfijnd. Enerzijds het niet-structureel model uit de pattern decomposition, waarbij diffractiepieken in termen van analytische functies beschreven worden. Anderzijds ook een structureel model, gebaseerd op de (benaderende) atoomposities.
Het experimenteel bekomen poederdiffractogram is het resultaat van vele afzonderlijke intensiteitsmetingen. Bij een typische meting van bijv. 10 tot 120 °2θ met een intervalgrootte van 0.02 °2θ heeft men al gauw op 5501 posities de intensiteit y_i bepaald. In elke stap kan de intensiteit y_{ic}, uitgedrukt in counts, berekend worden via:

$$y_{ic} = Q \sum_k m_k \, L_k \, |F_k|^2 \, \Phi(i,k) O_k \, A(i,k) + y_{ib} \qquad [1.8]$$

Hierin stelt Q de schaalfactor voor, m_k de multipliciteit, L_k is de Lorentz-polarisatiefactor, $\Phi(i,k)$ is de analytische profielfunctie, O_k is

Referenties blz. 60

een soort voorkeursoriëntatiefunctie, $A(i,k)$ de asymmetriefunctie en y_{ib} de achtergrond. In de structuurfactor F_k zit alle informatie vervat omtrent de atoomposities.

$$F_k = \sum_i N_i \, c_i \exp\left[2\pi i\left(h x_i + k y_i + l z_i\right)\right] \qquad [1.9]$$

N_i geeft de fractionele bezettingsgraad van de i-de atoompositie weer, c_i is al naargelang het X-straal of neutrondiffractie betreft de atomaire verstrooiingsfactor f_i of de verstrooiingslengte b_i. x_i, y_i en z_i zijn de fractionele coördinaten van het i-de atoom in de eenheidscel.
In essentie is de Rietveldmethode een kleinste-kwadraten fitting van alle experimentele y_i, waarbij het verschil S geminimaliseerd wordt.

$$S = \sum_i w_i \left(y_i - y_{ic}\right)^2 \qquad \text{met} \qquad w_i = 1/y_i \qquad [1.10]$$

Vermits het hier een set van *niet-lineaire* vergelijkingen betreft, moet er worden vertrokken van een gepast model, waarbij men dan voor iedere parameter de shift kan berekenen. De vooruitgang van de verfijning is best grafisch te volgen aan de hand van het verschil tussen berekend en experimenteel diffractiepatroon. Om dit verschil enigszins te kwantificeren, heeft men analoog aan éénkristaldiffractie ook R-waarden gedefinieerd.

$$R_P = \frac{\sum \left|y_i - y_{ic}\right|}{\sum y_i} \qquad R_{wP} = \left[\frac{\sum w_i \left(y_i - y_{ic}\right)^2}{\sum w_i \, y_i^{\,2}}\right]^{1/2} \qquad [1.11]$$

$$R_B = \frac{\sum \left|I_i('obs') - I_{ic}\right|}{\sum I_i('obs')} \qquad R_F = \frac{\sum \left|I_i('obs')^{1/2} - I_{ic}^{\,1/2}\right|}{\sum I_i('obs)^{1/2}}$$

$$GoF = \left[\frac{\sum w_i \left(y_i - y_{ic}\right)^2}{\left(N - P + C\right)}\right]^{1/2} \qquad R_{\exp} = R_{wP}/GoF$$

w_i is een gewichtsfactor (meestal $1/y_i$), N is het aantal observaties, P het aantal aanpasbare parameters en C het aantal gebruikte constraints (zie ook 1.4.8.2).
Hoewel veel in de literatuur geciteerd (en trouwens ook vereist in publicaties), moeten deze R-factoren toch met de nodige omzichtigheid gebruikt worden (Jansen *et al.* 1994, Hill *et al.* 1990). Ze worden immers niet enkel bepaald door de graad van correctheid van het gebruikte model. Tevens zijn ze afhankelijk van de kwaliteit van de dataset. Anders gezegd, ze nemen af i.f.v. de teltijd. Alle in dit werk vermelde R-factoren zijn bovendien gedefinieerd NA aftrek van de achtergrond, vermits deze laatste in de Rietveldmethode zelf als aanpasbare parameter optreedt. In de literatuur bestaat er hierover soms onduidelijkheid. Er is echter geen enkele zinnige reden waarom niet-gecorrigeerde data zouden gebruikt worden, behalve dan van 'cosmetische' aard. De R-waarden zullen in dit geval immers altijd lager uitvallen, iets wat men zelf gemakkelijk kan nagaan door aan een dataset artificieel extra achtergrond toe te voegen. Fysisch hebben deze lagere R-factoren echter geen betekenis omdat ze niet te wijten zijn aan een verbetering van het gebruikte model.
In principe is R_{wP} de meest informatieve parameter omdat in de teller het te minimaliseren verschil S staat. Anderzijds zijn R_P en R_{wP} het meest gevoelig voor de definitie van de achtergrond. Om die reden kan men R_{wP} best gebruiken om de vooruitgang van de verfijning te volgen, terwijl R_B en R_F meer geschikt zijn voor vergelijking tussen verschillende datasets. Bemerk dat in de definitie van deze laatste twee R-waarden I_i('obs') niet echt de geobserveerde intensiteit is (vandaar '...'), doch bekomen wordt door het verdelen van de originele data op basis van de berekende intensiteiten (zie stap a in het Le Bail algoritme 1.3.2.1).
Uit de Rietveldverfijningsprocedure bekomt men niet enkel een waarde voor iedere parameter, maar ook een *geschatte standaardafwijking* σ_i (verder in de tekst *esd* genoemd van 'estimated standard deviation') (Bérar 1992). Dit komt omdat het probleem overgedetermineerd is: het aantal gemeten data is immers ruim groter dan het aantal te verfijnen parameters. Eens de minimumwaarde van S (zie vgl. 1.10) bereikt, worden deze esd's aanzien als een indicatie voor de precisie (niet voor de accuraatheid!) en worden ze berekend via:

Referenties blz. 60

$$\sigma_i = \left[M_{ii}^{-1} S/(N-P+C)\right]^{1/2} \qquad [1.12]$$

M_{ii}^{-1} zijn de diagonaalelementen van de inverse kleinste-kwadraten matrix, N het aantal observaties, P het aantal verfijnde parameters en C het aantal opgelegde constraints (definitie zie 1.4.8.2).
Een hoge precisie (lage esd's) wordt dus bekomen door een combinatie van [a] een goede overeenkomst van experimentele versus berekende waarden (lage S) en [b] een grote overmaat data in vergelijking met het aantal te bepalen parameters. De veronderstelling is wel dat telstatistiek de enige foutenbron is. M.a.w. systematische fouten (door bijv. een onvolkomen structureel model te gebruiken, 2θ-verschuiving, voorkeursoriëntatie, enz.) kunnen niet geschat worden en leiden soms tot artificieel lage esd's.

Bekijken we enkele aanpasbare parameters uit de verfijningsprocedure iets meer in detail.
De *profielparameters* (bijv. η in geval van Pseudo-Voigt) werden reeds besproken in 1.3.1. De *positionele coördinaten* (x, y en z voor zover het i-de atoom zich niet in een speciale positie bevindt) maken deel uit van het structureel model. In praktijk is een atomaire positie echter maar een gemiddelde positie omdat de elektronendensiteit in zekere mate uitgesmeerd is over de 3-D ruimte. Dit wordt beschreven met een *thermische parameter* B voor elk atoom. Bij poederdiffractie wordt hiervoor meestal een isotrope benadering gebruikt. Deze 'thermische' beweging is er de oorzaak van dat de atomaire verstrooiingsfactor f_j exponentieel afneemt i.f.v. $(\sin\theta)/\lambda$, met als rechtstreeks gevolg dat de intensiteit van de diffractiepieken eveneens afneemt i.f.v. 2θ.

$$f_j = {}^0f_j \exp\left(\frac{-B\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \qquad [1.13]$$

De *achtergrond* kan bepaald worden door lineaire interpolatie tussen punten met een minimaal aantal counts. Deze procedure kan eventueel gevolgd worden indien piekoverlap geen groot probleem stelt. Meer

gebruikelijk is echter om de achtergrond te beschrijven d.m.v. een veelterm met aanpasbare parameters b_j.

$$y_{ib} = \sum_{j=1}^{n} b_j \left(\frac{2\theta_i}{2\theta_0} - 1 \right)^{j-1} \qquad [1.14]$$

$2\theta_0$ is een arbitrair gekozen oorsprong voor de veelterm (voor zover er op deze positie tenminste geen bijdrage is van een diffractiepiek).
Meestal bevat zulke functie een zestal termen (n = 6), waarmee flexibel een langzaam variërende achtergrond kan gefit worden.
Ook de *breedte van de diffractiepieken* varieert i.f.v. 2θ, hetgeen beschreven wordt met de vrij rudimentaire Cagliotti-functie (Cagliotti 1958) (zie fig. 1.1).

$$FWHM^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \qquad [1.15]$$

In deze vergelijking zijn U, V en W de Cagliotti-parameters die tijdens de verfijning aangepast worden. Deze functie werd initieel beschreven voor lage-resolutie neutrondata omdat deze meestal een simpel Gaussiaan profiel vertonen. X-stralendata daarentegen hebben dikwijls een meer complex profiel. Bovendien is deze functie niet in staat om eventuele anisotropie in rekening te brengen. Toch wordt ze bij gebrek aan beter zeer veel gebruikt.
De kwaliteit van een dataset is sterk afhankelijk van de samplepreparatie en de kwaliteit van de diffractometeruitlijning. Twee frequent voorkomende fouten bij poederdiffractie zijn: [a] een sample dat zich niet perfect op de 'focussing circle' (zie 2.1.2.1) bevindt en [b] sampletransparantie. Ze volgen respectievelijk volgende wetmatigheden (in radialen uitgedrukt):

$$\Delta 2\theta_{zero} = \frac{-2s}{R}\cos\theta \qquad \Delta 2\theta_{transp} = \frac{1}{2\mu R}\sin 2\theta \qquad [1.16]$$

R is de straal van de goniometercirkel, s de verplaatsing van het sampleoppervlak en μ de lineaire absorptiecoëfficiënt van het materiaal. Het spreekt voor zich dat een goede samplepreparatie primordiaal is ten

Referenties blz. 60

opzichte van een ad hoc correctie. Normaliter worden beide effecten nooit samen in de verfijningsprocedure opgenomen vermits ze onderling sterk gecorreleerd zijn. Enkel indien de eenheidscelparameters bepaald zijn m.b.v. een interne (gecertificeerde) standaard, is dit wel toegestaan.

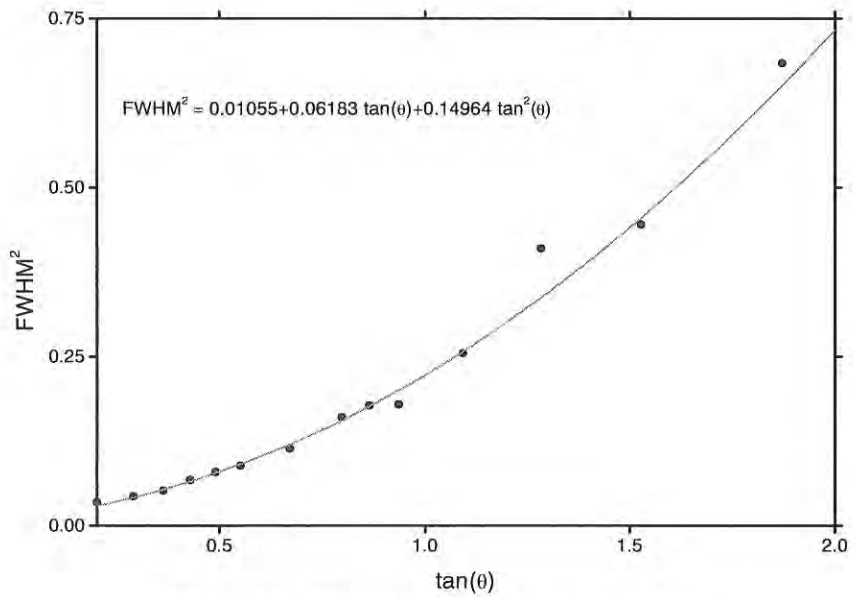


Fig. 1.1 Voorbeeld van een Cagliotti-functie

1.4 Structuuranalyse

1.4.1 Overzicht

Hoewel de eerste ab initio structuurbepalingen uitgaande van poederdiffractiedata (Harris 1996, Langford 1996) reeds van eind zeventiger jaren (Berg 1977) dateren, is het pas tamelijk recent dat dit ook 'routinematig' gebeurt. Tot voor kort leek dit tot het exclusieve domein van de éénkristaldiffractie te behoren. Het centrale probleem in beide technieken is dat men op één of andere manier moet trachten de fasen van de structuurfactoren te recupereren. De gemeten intensiteit is immers slechts evenredig met de modulus van de structuurfactor: $I \sim |F|^2$, terwijl de structurele informatie vervat zit in de structuurfactor F (zie [1.9]).
In poederdiffractie is er echter nog een bijkomend probleem, namelijk dat pieken met mekaar overlappen door de compressie van 3-D informatie in een 1-D dataset. Dit effect verergert nog bij toenemende resolutie (dus naarmate men een kleinere golflengte gebruikt of bij hogere 2θ / lagere d-waarde meet). Omwille van deze fysische reden blijft éénkristaldiffractie de meest krachtige techniek voor structuurbepaling, op voorwaarde natuurlijk dat men geschikte éénkristallen ter beschikking heeft. Een poeder daarentegen is meestal niet zo moeilijk te synthetiseren. Algemeen zou men kunnen stellen dat bij éénkristaldiffractie de moeilijkheid ligt op synthesevlak, terwijl dit zich bij poederdiffractie eerder tijdens de analyse stelt. In die zin zou men dan ook van complementaire technieken kunnen spreken.
Grosso modo wordt bij structuurbepaling via poederdiffractie dezelfde werkwijze aangehouden als bij éénkristaldiffractie. In fig. 1.2 is dit schematisch voorgesteld.
Men dient dus een aantal stappen te doorlopen, waarbij men in het achterhoofd moet houden dat de kwaliteit van de dataset van primordiaal belang is. In volgende paragrafen worden de verschillende stappen afzonderlijk besproken.

Referenties blz. 60

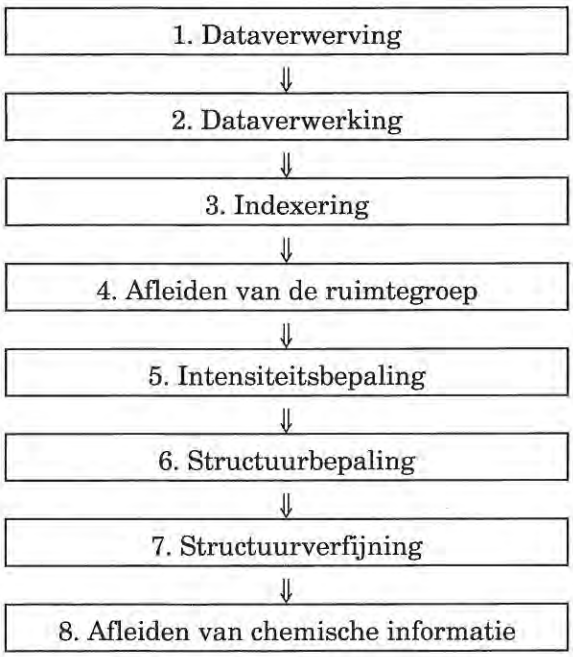


Fig. 1.2 Procedure voor ab initio structuurbepaling

1.4.2 Dataverwerving

Zoals in 1.4.1 reeds aangehaald, is de kwaliteit van de experimentele data een doorslaggevende factor in de ab initio structuurbepaling. Dit geldt vooral in de indexeringsfase, waarvoor zeer accurate data noodzakelijk zijn. Om Werner te citeren in zijn manual voor TREOR97: "*Powder indexing is not like structure analysis, which works well on good data, and usually get by on poor data given a little more time and attention. Powder indexing works beautifully on good data, but with poor data it will usually not work at all*".
Om die reden zou men best twee metingen uitvoeren, zeker indien het vermoeden bestaat dat de kristallieten wegens hun morfologie (bijv. naald- of plaatvormig) gevoelig zijn aan preferentiële oriëntatie. Een eerste meting over een beperkt 2θ-interval waarbij het sampleoppervlak

perfect vlak is, heeft als doel zo nauwkeurig mogelijk de piekposities te bepalen. Vermits diffractometers dikwijls een hoekafhankelijke fout vertonen (zie Hfdst. II), kan er een interne standaard gemengd worden met het poeder. Indien de pieken van standaard en sample met mekaar overlappen, dient er tenminste door middel van een externe standaard gecorrigeerd te worden. De tweede meting, waarbij men een zo nauwkeurig mogelijke bepaling van de intensiteit nastreeft, gebeurt over een zo ruim mogelijk 2θ-interval. Vooral de hoge-resolutie data zijn van belang voor een nauwkeurige bepaling van o.a. de thermische parameters, vermits deze sterk gecorreleerd zijn met de achtergrond-parameters. Omdat de intensiteit in dit gebied echter zeer laag is, omwille van het verloop van de atomaire verstrooiingsfactor i.f.v. $(sin\theta)/\lambda$ (zie [1.13]), zijn lange teltijden noodzakelijk om statistisch relevante resultaten te bekomen. Vermoedt men problemen met voorkeursoriëntatie, dan is preparatie door aanduwen van het poeder in een holte d.m.v. een glasslit zeker niet aangewezen. Zijdelings vullen van de samplehouder of gebruik van capillaire buisjes geeft dan meestal betere resultaten.
Ook de keuze van de straling kan een rol spelen. Over het algemeen wordt Cu gebruikt als anodemateriaal ($K_{\alpha 1}$ = 1.54056 Å). Indien echter elementen als Co of Mo aanwezig zijn in het materiaal, zullen deze aanleiding geven tot fluorescentiestraling waardoor het achtergrond-niveau sterk toeneemt. Men kan dit oplossen door een bijkomende monochromator (dikwijls grafiet) in de gediffracteerde bundel te plaatsen. Nadeel hiervan is dat de intensiteit met een factor 3 à 4 afneemt. Een andere mogelijkheid bestaat erin desgevallend een ander anodemateriaal te kiezen. Gebruik van langere golflengtes (bijv. Co-$K_{\alpha 1}$ = 1.78897 Å) heeft bovendien als resultaat dat diffractiepieken meer uit mekaar getrokken worden. Dit gaat weliswaar ten koste van de resolutie, maar kan een voordeel zijn bij sterke piekoverlap.

1.4.3 Dataverwerking

Het bepalen van de piekposities kan door het individueel fitten m.b.v. analytische functies of op basis van de afgeleiden (Huang 1988). De

Referenties blz. 60

eerste methode geniet de voorkeur bij sterke piekoverlap. De aldus bekomen experimentele piekposities worden vervolgens gecorrigeerd op basis van de correctiecurven opgesteld m.b.v. een interne of externe standaard. Zijn de gebruikte X-stralen niet monochromatisch, dan moeten eerst nog de $K_{\alpha 2}$-pieken verwijderd worden (Rachinger 1948). Bij de uiteindelijke Rietveldverfijning wordt best de originele dataset weer gebruikt worden, omdat de $K_{\alpha 2}$-data als een tweede dataset meegefit kunnen worden.

1.4.4 Indexering (Louër 1992)

De eenheidscelparameters zijn uniek bepaald door de posities van de diffractiepieken. Omgekeerd kan men dus uitgaande van deze piekposities de eenheidscelparameters bepalen. In termen van het reciproque rooster betekent dit de reconstructie van het 3-D reciproque rooster uitgaande van de radiale distributie van de lengtes van de reciproque roostervektoren. In tegenstelling tot éénkristaldiffractie waar indexering routine is, wordt dit probleem in poederdiffractie dus gecompliceerd door het feit dat enkel de lengtes van de reciproque roostervektoren gekend zijn. Door de compressie van de 3-D data in 1 dimensie, verliest men immers de informatie m.b.t. de hoeken tussen de vectoren.
De basis tot de oplossing van dit probleem ligt in volgende vergelijking, het scalaire product van een reciproque roostervector (aangegeven met *) met zichzelf:

$$Q(hkl) = d^* \bullet d^* = (a^*)^2 h^2 + (b^*)^2 k^2 + (c^*)^2 l^2 + 2kl\, b^*c^* \cos(\alpha^*) + 2hl\, c^*a^* \cos(\beta^*) + 2hk\, a^*b^* \cos(\gamma^*) \quad [1.17]$$

Of verkort geschreven als:

$$Q(hkl) = a_{11} h^2 + a_{22} k^2 + a_{33} l^2 + a_{12} hk + a_{23} kl + a_{13} hl \quad [1.18]$$

Deze basisvergelijking vereenvoudigt voor eenheidscellen met hogere symmetrie:

Kubisch: $Q = (h^2 + k^2 + l^2)\, a_{11}$ [1.19]
Tetragonaal: $Q = (h^2 + k^2)\, a_{11} + l^2\, a_{33}$ enz.

Experimenteel moet voor alle reflecties *(hkl)* aan volgende ongelijkheid voldaan worden:

$$Q_{obs} - \Delta Q < a_{11} h^2 + a_{22} k^2 + a_{33} l^2 + a_{12} hk + a_{23} kl + a_{13} hl < Q_{obs} + \Delta Q \quad [1.20]$$

De oplossing van deze ongelijkheid is echter niet uniek en bovendien sterk afhankelijk van de accuraatheid van de data. Formeel kan immers ieder diffractiepatroon geïndexeerd worden middels een kubische eenheidscel met een celas van 10^5 Å (of $a_{11} \sim 10^{-6}$). In zulk geval is het mogelijk om grote h, k en l waarden te vinden voor elke geobserveerde Q zodat telkens aan [1.20] kan voldaan worden met extreem kleine Δ. Om uit al deze oplossingen de fysisch relevante te selecteren heeft men zogenaamde Figure-Of-Merit (FOM) gedefinieerd.

De Wolff FOM (De Wolff 1968): $$M_N = \frac{Q_N}{2\langle \Delta Q \rangle N_{calc}} \quad [1.21]$$

Snyder FOM (Smith et al. 1979): $$F_N = \frac{N}{\langle \Delta 2\theta \rangle N_{calc}} \quad [1.22]$$

De waarde van het De Wolff FOM varieert i.f.v. het aantal reflecties N, daarom definieert men het bij wijze van conventie voor $N = 20$. Bovendien is de waarde functie van de symmetrie van de eenheidscel (stijgt met toenemende symmetrie). Het Snyder FOM is daarentegen praktisch onafhankelijk van het aantal reflecties en is daarom eerder geschikt om een vergelijking te maken tussen oplossingen met verschillende symmetrie. Per definitie gebruikt men meestal $N = 30$. Bij deze FOM worden ook steeds de gemiddelde afwijking, tevens een maat voor de kwaliteit, en het theoretisch aantal reflecties N_{calc} tot aan de N-de geobserveerde diffractiepiek vermeld.
Notatie: F_N = waarde ($\langle 2\theta \rangle$, N_{calc}).

Referenties blz. 60

Behalve deze FOM's als maat voor de kwaliteit is ook het aantal niet-geïndexeerde pieken van belang. In principe zou de correcte eenheidscel alle pieken moeten indexeren. Een aantal niet-geïndexeerde pieken kan echter getolereerd worden indien ze te wijten zijn aan onzuiverheidsfasen.
Hoge FOM's (bij conventionele poederdiffractometerdata situeert M_{20} zich meestal tussen 20 en 80, voor synchrotrondata kan dit beduidend meer zijn) zijn dan wel een noodzakelijke voorwaarde om een correcte oplossing te herkennen, een voldoende voorwaarde is het zeker niet. In een aantal typische gevallen kan de verkeerde oplossing gekozen worden. Twee situaties zijn hiervoor 'berucht':
De aanwezigheid van een zogenaamde *dominante zone* in geval 1 celas beduidend korter is dan beide andere. Hierdoor wordt een extra vrijheidsgraad ingevoegd waardoor de eerste pieken in het diffractiepatroon een gemeenschappelijke nul-Millerindex hebben. Een zoekstrategie die dan enkel gebaseerd is op deze eerste diffractiepieken kan dan pseudo-oplossingen genereren met hoge FOM's.
Een tweede zijn de zogenaamde *geometrische ambiguïteiten* (Mighell *et al.* 1975). Deze hebben voornamelijk betrekking op eenheidscellen met hoge symmetrie en zijn een gevolg van het feit dat een gegeven rooster kan beschreven worden door verschillende eenheidscellen. Winand *et al.* (1993) maken nog een verdere indeling op basis van de verschillende celvolumes. Vooreerst kan eender welke cel met hoge symmetrie geïndexeerd worden d.m.v. een monokliene cel met *hetzelfde* volume. Meer gecompliceerd zijn die gevallen waarbij de mogelijke oplossingen een *verschillend* celvolume hebben. Zo kan bijv. een hexagonale cel (a, c) foutief geïndexeerd worden d.m.v. een orthorombische eenheidscel ($a/2$, $\sqrt{3}\cdot a/2$, c).
Over het algemeen echter is de eenheidscel met de hoogste symmetrie de correcte oplossing, vandaar dat computergebaseerde zoekroutines starten met de kubische symmetrie. Ongeacht de kristalsymmetrie, zijn er een drietal procedures die bij de indexeringssoftware worden gevolgd.

i. De Runge-Ito-De Wolff methode is gebaseerd op specifieke relaties in de reciproque ruimte. Een voorbeeld hiervan is het softwarepakket ITO (Visser 1969).

ii. Een methode gebaseerd op de permutatie van Millerindices voor geselecteerde basislijnen, zoals voorgesteld door Werner (1964). Deze methode werd geïmplementeerd in TREOR97 (Werner *et al.* 1985).

iii. De dichotomiemethode, gebaseerd op de variatie van de lengtes van de celassen en de interaxiale hoeken over eindige intervallen, gevolgd door een progressieve reductie van deze intervallen. DICVOL91 (Boultif *et al.* 1991) is hiervan de typische vertegenwoordiger.

Alle bovenstaande methodes maken rechtstreeks gebruik van al dan niet gecorrigeerde piekposities. Deze posities moeten zeer nauwkeurig gekend zijn (fout < 0.03 °2θ), hetgeen om een aantal redenen niet zo evident is: piekoverlap, instrumentele afwijkingen, onzuiverheidsfasen, piekverschuiving ten gevolge van structuurdefecten (veel voorkomend in hoge-druk poederdiffractie), enz.
Kariuki *et al.* (1999) introduceerden daarom een methode die gebruik maakt van alle beschikbare *d*-spatiëringsinformatie en gebaseerd is op fitting van het volledige diffractiepatroon, gevolgd door een globale optimalisering d.m.v. een genetisch algoritme. De gevolgde strategie bestaat erin om de 6-D parameterruimte (a, b, c, α, β en γ) te doorzoeken teneinde die set van parameters te vinden die het best in overeenstemming is met het experimentele diffractogram. De graad van overeenkomst wordt aangegeven met een gemodificeerde R_{wP} parameter (zie 1.3.2.2). Deze modificatie is nodig omdat kleine diffractiepieken soms essentieel zijn bij de indexering. Als dusdanig hebben zij slechts weinig impact op de waarde van R_{wP}. Dit probleem wordt verholpen door het diffractogram in regio's te verdelen waarbij voor elke regio afzonderlijk de R_{wP} berekend wordt. Na vermenigvuldiging met een schaalfactor, die functie is van de totale intensiteit van de regio, worden deze R_{wP}'s uiteindelijk samengeteld. Een bijkomend voordeel van deze methode is dat een kleine fractie onzuiverheidsfase geen beletsel vormt voor een correcte indexering. Pieken te wijten aan zulke fase hebben immers een constante bijdrage tot R_{wP}.

Referenties blz. 60

Eens de eenheidscel gekend, kan uit de dimensies het celvolume berekend worden:

$$V = a\,b\,c\left[1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma\right]^{1/2} \quad [1.23]$$

Als tevens de dichtheid van het materiaal gekend is (bijv. via pyknometrie), kan het aantal moleculen Z in de eenheidscel bepaald worden:

$$\rho_{\exp} = \frac{Z\,M\,1.66}{V_{calc}} \quad [1.24]$$

Hierin stelt M de molaire massa voor, V_{calc} het berekende celvolume in Å^3 en ρ_{exp} de gemeten densiteit in g/cm^3. De aldus berekende waarde voor Z zal meestal iets te klein zijn (bijv. 3.9 i.p.v. 4) omdat de dichtheid bepaald via pyknometrie een ondergrens aangeeft.

1.4.5 Bepaling ruimtegroep

Om de eenheidscel af te leiden, worden slechts de eerste diffractiepieken (typisch een twintigtal) gebruikt bij de indexering. Om de ruimtegroep te kunnen bepalen, zijn meestal meer geïndexeerde diffractiepieken nodig. Hiervoor gebruikt men een kleinste-kwadratenmethode om op basis van alle betrouwbare piekposities in het diffractogram en de initiële eenheidscelparameters, gevonden via indexering, een volledige lijst van geïndexeerde reflecties te bekomen.
Ruimtegroepbepaling is één van de weinige stappen in de structuuranalyse (zie fig. 1.2 en 1.4) die tot op heden nog niet adequaat geautomatiseerd is. Vandaar dat men de lijst van geïndexeerde diffractiepieken handmatig dient te doorzoeken naar systematisch ontbrekende reflecties. De restricties opgelegd aan de mogelijke waarden van de Millerindices zijn immers het gevolg van de symmetrie-elementen die de betreffende ruimtegroep uitmaken (International Tables for X-ray Crystallography, Vol.1). Op deze wijze zijn echter maar

een zeventigtal ruimtegroepen uniek te bepalen. In het slechtste geval zal men de structuuranalyse dus moeten uitwerken voor een aantal ruimtegroepen. In een beperkt aantal gevallen kunnen andere experimentele technieken bijkomende informatie verschaffen, bijv. de detectie van het pyro- of piëzo-elektrisch effect. Doch dit is slechts in zoverre informatief dat enkel de aanwezigheid van dit effect bevestigt dat het een niet-centrosymmetrisch kristal betreft.
Bij éénkristaldiffractie worden soms statistische tests aangewend om informatie over de ruimtegroep te bekomen. Bijv. kan de aan- of afwezigheid van een inversiecentrum afgeleid worden uit de distributie van de genormaliseerde structuurfactoren $E_h = F_h \Big/ \left\langle |F_h|^2 \right\rangle^{1/2}$ rond hun gemiddelde. Het eerste moment van zo een distributie $<|E|^2\text{-}1>$, zal voor centrosymmetrische ruimtegroepen neigen naar 0.97, terwijl dit voor niet-centrosymmetrische ruimtegroepen eerder 0.74 zal zijn.
Bij poederdiffractie zijn deze tests echter weinig betrouwbaar omdat door het 'equipartitioning' principe de E-distributie automatisch een meer niet-centrosymmetrisch karakter krijgt. Bovendien wordt verondersteld dat atomen (en dus ook de elektronendensiteit) willekeurig over de eenheidscel verdeeld zijn, hetgeen zeker niet het geval is in aanwezigheid van een aantal zware atomen.

1.4.6 Intensiteitsbepaling

Enkel in zeer eenvoudige gevallen waarbij de pieken geïsoleerd liggen, zou men de afzonderlijke pieken nog kunnen fitten d.m.v. analytische functies. Doch in de meeste experimentele diffractiepatronen is piekoverlap wel degelijk een probleem. Hierdoor is het niet zo evident om de achtergrond te schatten, zeker bij hoge 2θ. Daarnaast kan, afhankelijk van de sample en de manier van preparatie, de niet-willekeurige oriëntatie van de kristallieten als bijkomende moeilijkheid optreden.
Zoals in paragraaf 1.3.2.1 aangegeven, kan men door gebruik te maken van informatie m.b.t. de eenheidscelparameters en de ruimtegroep op een efficiënte manier het volledige diffractogram fitten. Het resultaat

Referenties blz. 60

van deze stap is dat men voor elke (*hkl*) een $|F|^2$ bekomt, vermits de geïntegreerde intensiteit hiermee recht evenredig is.
Hierbij moet toch een kanttekening gemaakt worden. Weliswaar wordt voor elke diffractiepiek een waarde voor de geïntegreerde intensiteit bekomen. Dit betekent echter niet dat al deze resultaten statistisch onafhankelijk zijn van mekaar zoals bij éénkristaldiffractie wel het geval is. Het is zinvol om vooraf een idee te hebben van het aantal statistisch onafhankelijke diffractiepieken (M_{ind}). Zo is bijv. de verhouding van M_{ind} tot het aantal (niet-H) atomen in de asymmetrische eenheid een bruikbaar criterium om het potentieel van directe methoden als ab initio methode voor structuurbepaling in een specifiek geval te beoordelen. De verhouding van M_{ind} tot het aantal te verfijnen parameters is dan weer een maat voor de efficiëntie van de (Rietveld) kleinste-kwadraten verfijningsprocedure. In geval van poederdiffractiedata zou deze verhouding minimaal 5 moeten bedragen
Om die reden hebben Altomare *et al.* (1995) een procedure ontwikkeld om het aantal statistisch onafhankelijke observaties in een poederdiffractogram te schatten op basis van de gemiddelde overlap tussen nabijgelegen diffractiepieken.
Beschouwen we het extreme geval dat 2 pieken exact met elkaar overlappen (omwille van de symmetrie of accidenteel). Desgevallend kan enkel de som van de intensiteiten gemeten worden en is het aantal statistisch onafhankelijke observaties bijgevolg slechts 1 (of 100 % correlatie). Bij twee niet-overlappende pieken daarentegen is dit vanzelfsprekend twee. In geval van gedeeltelijke overlap zal er een zekere mate van correlatie optreden. M_{ind} zal dan een waarde hebben die tussen beide extremen in ligt. Definiëren we rond iedere diffractiepiek h een interval van $2\theta_{h,\,min}$ tot $2\theta_{h,\,max}$ waarbij

$$2\theta_{h,\,min} = 2\theta_h - \alpha\, FWHM_h \qquad \text{en} \qquad 2\theta_{h,\,max} = 2\theta_h + \alpha\, FWHM_h \qquad [1.25]$$

De parameter α bepaalt de breedte van het interval en zou in theorie zo groot mogelijk moeten zijn. Uit de praktische ervaringen van de auteurs blijkt $\alpha = 2$ een geschikte keuze te zijn. Een andere diffractiepiek k zal overlappen met h indien:

$$2\theta_{h,\,max} - 2\theta_{k,\,min} \geq 0 \quad \text{voor } \theta_k > \theta_h \qquad [1.26]$$

$$2\theta_{k,\,max} - 2\theta_{h,\,min} \geq 0 \quad \text{voor } \theta_k < \theta_h$$

De geïntegreerde intensiteit I_h voor diffractiepiek h kan berekend worden via:

$$I_h \approx \int_{2\theta_{h,\min}}^{2\theta_{h,\max}} |F_h|^2 \, \Phi(\Delta\theta_h) \, d(2\theta) \qquad [1.27]$$

Door overlap van h met andere diffractiepieken k is er binnen het beschouwde interval een set datapunten (χ_h) waarvoor geldt $|F_h|^2$ $\Phi(\Delta\theta_{ih}) < |F_k|^2$ $\Phi(\Delta\theta_{ik})$. De intensiteit $I_{h,over}$ van diffractiepiek h die in overlap is met andere diffractiepieken wordt dan gegeven door:

$$I_{h,over} \approx \int_{\chi_h} |F_h|^2 \, \Phi(\Delta\theta_h) \, d(2\theta) \qquad [1.28]$$

Met $I_h' = I_h - I_{h,over}$ is dan de verhouding I_h'/I_h de bijdrage van diffractiepiek h tot het aantal statistisch onafhankelijke observaties M_{ind}.

De uiteindelijke reeks van $|F|$'s moet hoe dan ook nog genormaliseerd worden voor verder gebruik. Intensiteiten (en dus ook $|F|$'s) zijn slechts relatief, vermits ze van verscheidene factoren afhangen zoals: intensiteit van de X-stralenbundel, golflengte, meettijd, instrumentele configuratie, enz.
De experimentele intensiteiten ϑ_h, weliswaar gecorrigeerd voor Lorentz- en polarisatie- effecten, blijken rechtevenredig te zijn met de intensiteiten I_h op een absolute schaal:

$$\vartheta_h = K\, I_h = k\, |F_h|^2 \qquad [1.29]$$

Er wordt vervolgens verondersteld dat de thermische parameter isotroop en constant is voor ieder atoom (zie [1.9]).

Referenties blz. 60

Bovendien is het gemiddelde van I_h over de reciproque ruimte:

$$\langle I_h \rangle = \sum_{j=1}^{N} f_j^2 \qquad [1.30]$$

In feite neemt men dit gemiddelde slechts over een beperkte regio v in de reciproque ruimte (of beperkt 2θ-interval in de directe ruimte), zodat de variatie in iedere f_j minimaal is. De reciproque ruimte wordt dus opgedeeld in een aantal deelgebieden (schillen) waarbinnen $\langle I_h \rangle$ berekend wordt.

Dit levert: $$\langle \vartheta_h \rangle_v = K \sum_{j=1}^{N} \left({}^0 f_j^2 \right)_v \exp\left[-2B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)_v \right] \qquad [1.31]$$

Anders geschreven als: $$\ln\left(\frac{\langle \vartheta_h \rangle_v}{\sum \left({}^0 f_j^2 \right)_v} \right) = \ln K - 2B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)_v \qquad [1.32]$$

Wordt $\ln\left(\frac{\langle \vartheta_h \rangle_v}{\sum \left({}^0 f_j^2 \right)_v} \right)$ uitgezet t.o.v. $\left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)_v$ dan bekomt men een rechte (zie fig. 1.3), waarvan het afgesneden stuk de schaalfactor K levert en de helling de isotrope thermische parameter B. Dit is de zogenaamde *Wilsonplot* (Wilson 1942). In praktijk is het niet zo evident en worden de waarden K en B uit een kleinste-kwadratenrechte afgeleid. De afwijking van een rechte lijn zal des te groter zijn naarmate er een aantal zware atomen of enkele andere structurele entiteiten in de eenheidscel voorkomen (de veronderstelling was immers dat de atomen willekeurig verdeeld zijn over de eenheidscel).
In de meeste gevallen ligt de waarde voor de thermische factor B tussen 0 en 3. Afhankelijk van de omstandigheden kan het echter gebeuren dat via deze methode negatieve thermische factoren bekomen worden. Deze hebben vanzelfsprekend geen enkele fysische betekenis. Wel kunnen ze op absorptieproblemen wijzen, of zijn ze te wijten aan een slecht gemodelleerde achtergrond, het weglaten van zwakke reflecties, enz.

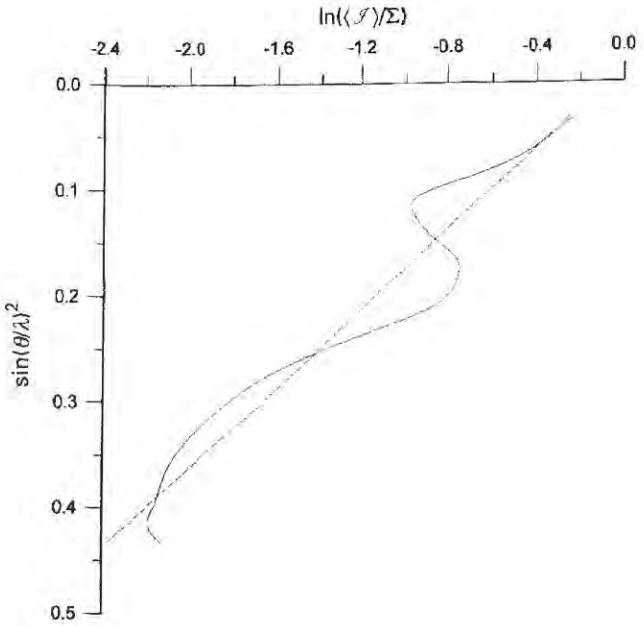


Fig. 1.3 Voorbeeld van een Wilsonplot

1.4.7 Structuurbepaling

In feite is de bepaling van een kristallografische structuur niets anders dan de reconstructie van de elektronendensiteit in de 3-D eenheidscel. Deze kan geschreven worden als een Fouriersom waarin de structuurfactoren optreden als coëfficiënten:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \qquad [1.33]$$

Zoals in vorige paragraaf aangegeven, betreft het resultaat van de intensiteitsbepaling slechts de moduli van de structuurfactoren $|F|$. De structurele informatie zit echter vervat in de structuurfactoren F (zie ook [1.9]). Centraal staat dan ook het oplossen van dit *faseprobleem*.

Referenties blz. 60

Klassiek worden de methoden uit de éénkristaldiffractie toegepast, zijnde: directe en Patterson methoden. Tegenwoordig maken ook Monte Carlo en Simulated Annealing methoden opgang.
Alvorens genoemde methoden te schetsen, is het interessant om op te merken dat men soms al een heel eind verder kan geraken door gebruik te maken van chemische voorkennis of gewoon door logisch redeneren. Eens de ruimtegroep gekend is, kan men het aantal moleculen Z in de eenheidscel vergelijken met het aantal asymmetrische eenheden van de ruimtegroep. De *asymmetrische eenheid* (asu) van een ruimtegroep is het kleinste deel van de ruimte waaruit, door toepassing van alle symmetrie-elementen van de ruimtegroep, de gehele ruimte gegenereerd kan worden. Een asymmetrische eenheid (equivalent met fundamenteel domein of regio uit de wiskunde) bevat dus alle informatie die nodig is voor de volledige beschrijving van de kristalstructuur. Is $Z \geq$ aantal asu, dan is er geen verdere informatie over de vorm van de moleculen. Is $Z <$ aantal asu, dan moet de molecule zelf symmetrisch zijn of zitten bepaalde atomen in speciale posities.

1.4.7.1 Patterson methoden (PM) (Patterson 1934)

Negeert men het faseprobleem en gebruikt men de intensiteiten die in het experiment gemeten worden als coëfficiënten in [1.33], dan bekomt men de *Pattersonfunctie P(uvw)*:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F(hkl)|^2 \cdot \exp[-2\pi i (hu + kv + lw)] \qquad [1.34]$$

De Pattersonmap vertoont gelijkenissen met een elektronendensiteitsmap, in zoverre dat er op verscheidene plaatsen pieken van positieve densiteit aanwezig zijn. Deze pieken zijn echter niet langer de posities van de atomen in de structuur, maar stellen elektronendensiteitsvectoren voor. De Pattersonsynthese is dus een map van vectoren tussen paren van atomen in de structuur. M.a.w. voor ieder paar van atomen met posities (x_1, y_1, z_1) en (x_2, y_2, z_2) is er een piek in de Pattersonmap op $(x_2\text{-}x_1, y_2\text{-}y_1, z_2\text{-}z_1)$ en een andere op $(x_1\text{-}x_2, y_1\text{-}y_2, z_1\text{-}z_2)$.

De Pattersonsynthese geeft dus aan hoe de atomen relatief t.o.v. mekaar liggen, maar niet hoe ze relatief t.o.v. de oorsprong liggen. Uit deze definitie volgen onmiddellijk een aantal eigenschappen van deze functie:

- Indien er n atomen in de eenheidscel zijn, zullen er overeenkomstig n^2 mogelijke pieken in de vectormap zijn.
- Vermits ook de vector van een atoom met zichzelf in beschouwing genomen moet worden, zijn er dus n vectoren met een lengte gelijk aan 0. Deze vallen allen samen in de oorsprong, waar dan ook altijd de grootste piek gesitueerd zal zijn.
- Vermits de vector tussen A en B exact even lang doch tegengesteld is aan de vector tussen B en A, zal de Pattersonmap ALTIJD een inversiecentrum hebben (centrosymmetrisch zijn), ongeacht de symmetrie van de kristalstructuur.
- Pattersonpieken hebben een vergelijkbare vorm als elektronendensiteitspieken, doch zijn tweemaal zo breed.
- Translatiesymmetrie gaat verloren. D.w.z. dat schroefassen en glijvlakken in de kristalstructuur, rotatieassen en spiegelvlakken worden in de Pattersonmap.

Bovenstaande opmerkingen hebben voor gevolg dat de resolutie van dergelijke mappen slechts matig is. Gedeeltelijk kan dit ondervangen worden door genormaliseerde structuurfactoren E (zie 1.4.5) als coëfficiënten te gebruiken i.p.v. gewone structuurfactoren. Men spreekt desgevallend van de *'fully sharpened Patterson function'*. Deze functie heeft als voordeel dat een groter gewicht wordt toegekend aan de hoge-resolutie data waardoor sommige pieken in de vectormap, die anders bijna continu zouden zijn, beter geresolveerd worden. Nadeel is echter dat deze hoge-resolutie data minder accuraat gekend zijn. Een mogelijk compromis is het product van E en F als coëfficiënten te gebruiken.
Net zoals pieken in de elektronendensiteitsmappen qua grootte proportioneel zijn met het atoomnummer van het betrokken element (tenminste indien vibratie-effecten verwaarloosd worden), zijn Pattersonpieken qua grootte proportioneel met het product van de atoomnummers van de twee betrokken atomen. Indien de structuur een beperkt aantal zware atomen bevat in een geheel van lichtere

Referenties blz. 60

elementen, dan zal de vectormap slechts een klein aantal grote pieken bevatten die duidelijk boven de achtergrond uitsteken. De Pattersonmethode is dan ook uitermate geschikt om de posities van (een beperkt aantal) zware atomen in de kristalstructuur te bepalen.
Daarnaast kan de Pattersonfunctie gebruikt worden om de positie van een structureel fragment met een welbepaalde geometrie (bijv. een benzeenring) te bepalen, zelfs indien dit fragment geen zwaar atoom bevat. Deze interpretatie van de Pattersonfunctie is mogelijk omdat de strikte geometrie aanleiding geeft tot een goed gedefinieerde set van interatomaire vectoren, die als een set karakteristieke pieken in de Patterson map zichtbaar zullen zijn.

1.4.7.2 Directe methoden (DM) (Giacovazzo 1996, 1998)

Indien amplitude en fase van de structuurfactor onafhankelijke grootheden zouden zijn, dan was het niet mogelijk om via de geobserveerde structuuramplitudes (gemeten als intensiteiten) de fasen te berekenen. Beide zijn evenwel met elkaar gerelateerd d.m.v. de elektronendensiteit. M.a.w. indien de fasen gekend zijn, dan kunnen de amplitudes berekend worden zodat ze aan onze informatie van de elektronendensiteit voldoen en omgekeerd. Is de elektronendensiteit niet gekend, dan kunnen noch de fasen, noch de amplitudes uitgaande van de ander berekend worden. Het probleem van de structuuranalyse is echter niets minder dan het achterhalen van deze elektronendensiteit. Betekent dit dat het vraagstuk onoplosbaar is?
Toch niet. Ook al is de elektronendensiteit zelf niet gekend, een zekere hoeveelheid informatie is altijd beschikbaar. Deze eigenschappen van de correcte elektronendistributie kunnen uitgedrukt worden als wiskundige 'constraints' ten aanzien van de functie $\rho(x)$ die gezocht wordt. Vermits $\rho(x)$ gerelateerd is met de structuurfactoren d.m.v. een Fouriertransformatie, corresponderen constraints opgelegd aan de elektronendistributie met constraints ten aanzien van de structuurfactoren. Van deze laatste zijn de amplitudes in principe gekend, zodat de meeste constraints beperkingen opleggen aan de mogelijke waarden van de structuurfactorfasen. In gunstige gevallen

zijn deze relaties voldoende om de fasen direct te bepalen. Een aantal van deze constraints t.a.v. de elektronendensiteit is vrij triviaal, andere relaties iets minder:

- atomiciteit (discrete atomen)
- het feit dat de elektronendensiteit overal positief is ($\rho(x) \geq 0$)
- vele structuren kunnen beschouwd worden als bestaande uit 1 type atomen (bijv. organische moleculen bestaande uit enkel C, O en N)
- $\int \rho^3(x) dV$ is maximaal voor de correcte structuur (Cochran 1952)
- een deels gekende structuur,...

Gebruik makend van deze informatie, kunnen relaties opgesteld worden tussen structuurfactoren onder de vorm van ongelijkheden, statistische relaties, enz. Zijn een aantal fasen gekend, dan kunnen op basis van deze relaties nieuwe fasen afgeleid worden. Bekijken we ter verduidelijking een aantal relaties meer in detail.

1) Het feit dat de elektronendensiteit niet negatief kan zijn geeft aanleiding tot de *ongelijkheden van Karle en Hauptman* (Karle 1950). Het uitdrukken van de elektronendensiteit als een som van Fourierseries tezamen met de beperking dat $\rho(x) \geq 0$, leidt tot de vereiste dat de Fouriercoëfficiënten $E(h)$ aan de volgende ongelijkheid moeten voldoen:

$$\begin{vmatrix} E(0) & E(h_1) & \dots & E(h_n) \\ E(-h_1) & E(0) & \dots & E(-h_1+h_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ E(-h_n) & E(-h_n+h_1) & \dots & E(0) \end{vmatrix} \geq 0 \qquad [1.35]$$

Hoe zulke relatie restricties oplegt aan de mogelijke waarden van de fasen wordt geïllustreerd aan de hand van een derde-orde determinant:

Referenties blz. 60

$$\begin{vmatrix} E(0) & E(h) & E(k) \\ E(-h) & E(0) & E(-h+k) \\ E(-k) & E(-k+h) & E(0) \end{vmatrix} \geq 0 \qquad [1.36]$$

Als de structuur centrosymmetrisch is [m.a.w. *E(h) = E(-h)*], kan deze determinant eenvoudig uitgeschreven worden:

$$E(0)\left[|E(0)|^2 - |E(h)|^2 - |E(k)|^2 - |E(h-k)|^2\right] + 2E(h)E(-k)E(-h+k) \geq 0 \qquad [1.37]$$

Enkel de laatste term in deze uitdrukking is faseafhankelijk. Daarom kan, voor voldoende grote *E*'s, bewezen worden dat het teken van de term *E(h) E(-k) E(-h+k)* positief moet zijn.

2) Veronderstel dat een structuur bestaat uit identieke atomen. Vermits $\rho(x)$ een periodieke functie is, is $\rho^2(x)$ dit ook binnen dezelfde eenheidscel. M.a.w. $\rho^2(x)$ vertoont pieken op dezelfde posities als $\rho(x)$, hoewel de vorm van deze pieken natuurlijk verschilt. Dit betekent:

$$T(\rho^2) \sim T(\rho) \qquad \text{met } T \text{ de Fouriergetransformeerde} \qquad [1.38]$$

Anders geschreven:

$$\sum_k F_k F_{h-k} \sim F_h \qquad \text{(dit is de vergelijking van Sayre)} \qquad \text{of}$$

$$\sum_k |F_k F_{h-k}| \exp[i(\phi_k + \phi_{h-k})] \sim |F_h| \exp(i\phi_h) \qquad [1.39]$$

Hieruit volgt dat: $$\phi_h \sim \sum_k \phi_k + \phi_{h-k} \qquad [1.40]$$

Beschouwen we slechts 1 sommatie, dan verkrijgen we een zogenaamde *triplet relatie*:

$$\phi_h \sim \phi_k + \phi_{k-h} \qquad [1.41]$$

Deze relatie geldt echter maar met een zekere waarschijnlijkheid, uitgedrukt d.m.v. de waarschijnlijkheidsfactor G (ook wel concentratieparameter genoemd):

$$G = 2\frac{|E_h E_k E_{h-k}|}{\sqrt{N_{eq}}} \quad \text{met} \quad N_{eq}^{-1/2} = \sum_{j=1}^{N} Z_j^3 \Big/ \left(\sum_{j=1}^{N} Z_j^2\right)^{3/2} \qquad [1.42]$$

N_{eq} is het aantal atomen in een 'equal atom' structuur (voor neutrondiffractie wordt het atoomnummer Z_j vervangen door de verstrooiingsweglengte b_j). Veronderstel bijv. een structuur met 1 Pb atoom en 9 C atomen. Het totale aantal atomen is 10, maar N_{eq} zal beduidend kleiner zijn (~ 1.1) omwille van de hoge massa van Pb in vergelijking met de totale massa van C.
Directe methoden zullen dus niet zo goed werken voor grote structuren (N_{eq} groot, G klein). Anderzijds zal de aanwezigheid van zware atomen wel een positieve invloed hebben (N_{eq} klein, G groot). Deze laatste stelling wordt wel weer afgezwakt door het feit dat hierdoor een pseudo-translationele symmetrie (Altomare *et al.* 1996) kan geïnduceerd worden, hetgeen het toekennen van correcte fasen bemoeilijkt.

3) Een andere manier om faserelaties uit te drukken, is via de **tangensformule** (Hauptman *et al.* 1956):

$$\tan\phi_h = \frac{\sum_k G_{h,k} \sin(\phi_k + \phi_{h-k})}{\sum_k G_{h,k} \cos(\phi_k + \phi_{h-k})} = \frac{T}{B} \qquad [1.43]$$

$$\alpha_h^2 = T^2 + B^2$$

Waarbij ook α_h een parameter is voor de betrouwbaarheid van de fase voor diffractiepiek h.

Referenties blz. 60

Hoe verloopt de **procedure** voor fasebepaling?
Een robuuste methode die één enkele oplossing geeft en efficiënt werkt in alle gevallen, bestaat helaas niet. De meest effectieve methoden maken gebruik van 'multisolution techniques'. Dit betekent dat meerdere pogingen ondernomen worden om fasen toe te kennen, waaruit dan de correcte oplossing gezocht wordt. De procedure verloopt daarom als volgt:

1) normalisatie van de structuurfactoren
2) opstellen van faserelaties
3) een set reflecties vastleggen die als startset fungeert
4) fasen toekennen aan deze set van reflecties
5) fasebepaling
6) FOM berekening
7) berekening en interpretatie van de E-map

Uiteindelijk wordt een model bekomen. Dit kan echter nog onvolledig zijn, omdat een aantal atomen ontbreekt in de map. Deze worden meestal gevonden d.m.v. Fourier verschilmappen (zie 1.4.8.1).

1.4.7.3 Niet-conventionele methoden

Met poederdiffractiedata is de kans op succes om via Patterson of directe methoden de correcte kristallografische structuur te achterhalen beduidend kleiner dan met éénkristaldata. De limiterende factor ligt niet bij deze methoden zelf - zij zijn meer dan voldoende ontwikkeld - maar in de gebrekkige kwaliteit van de data door het fenomeen van piekoverlap. Geconfronteerd met dit probleem en daarmee gepaard gaand de weinig betrouwbare schatting van de geïntegreerde intensiteiten, zijn poederkristallografen op zoek gegaan naar nieuwe methoden die dit probleem omzeilen. Meest geciteerd tegenwoordig zijn Monte Carlo technieken (MC) (Harris 1994) in combinatie met Simulated Annealing en Genetische Algoritmen (GA) (Shankland 1997, Harris 1998).

Deze methoden verschillen aanzienlijk van beide traditionele methoden uit vorige paragrafen aangezien ze opereren in de directe ruimte (Newsam *et al.* 1992) in plaats van de reciproque of Patterson ruimte. Bovendien worden vooraf geen intensiteiten bepaald. De strategie bestaat er immers in om onafhankelijk van de diffractiedata een structuur te postuleren. Er wordt een serie van structurele modellen gegenereerd in een aantal onafhankelijke runs door een willekeurige verplaatsing van atomen of rotatie van de molecule of deel van de structuur (= structureel fragment, bijv. benzeenring). Via Simulated Annealing wordt progressief de amplitude van deze verandering verminderd. De selectie of verwerping van een testmodel is gebaseerd op de overeenkomst tussen het experimentele en berekende diffractogram voor het betreffende model. Meestal maakt men hiervoor gebruik van de gewogen profiel R-factor R_{wP}. Het spreekt vanzelf dat een nieuw gegenereerde structuur met lagere R_{wP} weerhouden wordt. Toch wordt ook een zeker aantal structuren met hogere R_{wP} weerhouden, tot 40 % (Le Bail 2000), om te vermijden dat men in nevenminima zou verzeild geraken.
Uit het grote aantal gegenereerde structuren wordt de beste structuur geselecteerd (= laagste R_{wP}) en vervolgens aan een verfijningsprocedure onderworpen. Belangrijk om op te merken is dat de structuren die gegenereerd worden tijdens de Monte Carlo berekening (binnen eenzelfde run) afgeleid zijn van het vorige structuurmodel door willekeurige translatie- of rotatiebewegingen van het structurele fragment. De Monte Carlo techniek biedt een aantal voordelen. Eerst en vooral wordt het probleem van intensiteitsbepaling bij overlappende reflecties vermeden. Bovendien wordt door de willekeurige verplaatsingen de gehele R_{wP}-ruimte doorzocht zodat men niet in lokale minima komt vast te zitten. Daar tegenover staat dat dit natuurlijk een bijzonder rekenintensief procédé is waarbij meestal slechts een deel van de totale structuur, namelijk het structurele fragment, correct gelokaliseerd wordt. Genetische algoritmen zouden in dit verband voordeel bieden en sneller tot een oplossing kunnen komen omdat ze veel meer structuren in parallel beschouwen. De Monte Carlo methode vertrekt immers van één model per run dat verder wordt uitgewerkt. Door combinatie ('mating') van structuren, uitwisseling van informatie,

Referenties blz. 60

mutatie enz. creëren GA een veel breder scala aan teststructuren waardoor natuurlijk sneller de R_{wP}-ruimte doorzocht kan worden.
Deze methoden worden tegenwoordig meer en meer toegepast bij de structuurbepaling van farmaceutica en andere producten die rigide organische groepen bevatten. Deze moleculen worden dan gedefinieerd i.f.v. interne coördinaten door gebruik te maken van standaard bindingshoeken en –afstanden. Op die manier hoeven slechts de externe vrijheidsgraden van de molecule, nl. drie coördinaten (x, y en z) en drie Euler hoeken (θ, φ en ψ), en de variabele torsiehoeken τ_i bepaald te worden.
Hoewel deze methoden door hun andere benadering zekere voordelen bieden, zou het verkeerd zijn te geloven dat ze de traditionele methoden in de toekomst gaan verdringen. Zeker indien de structuur van nul moet opgebouwd worden, is de kans vrij klein om de correcte structuur te vinden. Daarom ook dat het eerder als een methode van de laatste kans moet gezien worden.

1.4.8 Structuurverfijning

1.4.8.1 Verschil Fouriersynthese

Bemerk de complementariteit tussen de uitdrukkingen voor de structuurfactor (zie [1.9]) en de elektronendensiteit (zie [1.33]).
De ene vergelijking voert de inverse transformatie uit van de andere. Dit staat bekend als Fouriertransformatie. Het is de mathematische beschrijving van de beeldvorming door een lens. Het fysisch proces van beeldvorming kan dus ook wiskundig uitgevoerd worden, waarbij de verschillende structuurfactoren coëfficiënten zijn in de Fouriersom.
Men dient zich te realiseren dat het bepalen van de structuur in feite de reconstructie van de elektronendensiteit in de eenheidscel inhoudt.
Een aantal problemen maken deze wiskundige recombinatie echter niet zo evident:

- De sommatie dient over de gehele reciproque ruimte te gebeuren, m.a.w. er moet over alle *(hkl)*'s gesommeerd worden. Experimenteel kan natuurlijk maar een eindige set *(hkl)*'s gemeten worden. Dit geeft aanleiding tot onvolledige Fouriersommen, met als resultaat minder scherpe elektronendensiteitsmappen.

- Het grootste probleem is echter dat bij het experiment de faseinformatie verloren gaat. I.p.v. F, kent men door het meten van de intensiteit slechts de $|F|$'s. Nochtans zijn het veeleer de fasen die informatie geven over de atoomposities in de elektrondensiteitsmap. Op de één of andere manier zal men dus moeten trachten deze fasen terug te vinden. Voor een centrosymmetrisch kristal wordt dit probleem vereenvoudigd door het feit dat de fasehoek slechts de waarden 0 en π kan aannemen. In feite hoeft in dit geval enkel een teken bepaald te worden.

Als nu een deel van de structuur gekend is, dan kan men de posities van de overblijvende atomen terugvinden door een verschil Fouriersynthese:

$$\Delta\rho(xyz) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}\left[\left|F_{hkl,obs}\right| - \left|F_{hkl,calc}\right|\right]\exp\left[i\,\alpha_{hkl,calc} - 2\pi\, i(h\,x + k\,y + l\,z)\right] \qquad [1.44]$$

$\alpha_{hkl,calc}$ stelt de fase van reflectie *(hkl)* voor, berekend op basis van het (partieel) structureel model. $\Delta\rho(xyz)$ is het verschil, in de directe ruimte, tussen de experimentele en de berekende elektronendensiteit. Maxima in de verschilmap geven aan waar zich een tekort aan elektronendensiteit situeert (bijv. omdat een atoom ontbreekt), minima daarentegen duiden op een overschot aan elektronendensiteit (bijv. een atoom op een verkeerde positie, verkeerd atoomtype).

Referenties blz. 60

1.4.8.2 Rietveldmethode (McCusker *et al.* 1999)

Het vervolledigde model wordt uiteindelijk verfijnd via de Rietveldmethode, waarvan de basisbegrippen reeds onder 1.3.2.2 werden aangebracht. Hier zullen we ons iets meer toespitsen op de te volgen strategie.

De Rietveldmethode is zoals eerder aangegeven een kleinste-kwadraten minimalisatiemethode. Vermits het echter een set van *niet-lineaire* vergelijkingen betreft, dient men te vertrekken van een bepaald model dat verder verfijnd wordt door shifts te berekenen voor de verschillende parameters. Deze parameters kunnen niet allen gelijktijdig ingevoerd worden. Typisch gebruikt men als startwaarden voor de profielparameters de waarden bekomen na Le Bail fitting en verfijnt men eerst de schaalfactor en de 2θ-verschuiving. Vervolgens kunnen dan stap voor stap de andere parameters toegevoegd worden, waarbij meestal deze volgorde wordt aangehouden: achtergrondparameters, roosterconstanten, atoomposities (eerst voor de zwaarste atomen), *FWHM* (*U*, *V* en *W*), piekvormparameters en ten slotte (isotrope) thermische parameters. Steeds volgt men de vooruitgang via de *R*-factoren en de grafische plot (zie fig. 1.4). Volgens Le Bail (2000a) is het echter raadzaam om na verfijning van de schaalfactor en 2θ-verschuiving eerst de atomaire posities te verfijnen totdat R_B beneden 10 % is gezakt. Hierdoor zouden divergentieproblemen vermeden worden. Een andere manier om 'explosie' van de verfijning te vermijden, is door gebruik te maken van *constraints* en *restraints*. De eerste zijn beperkingen die opgelegd worden aan de waarde van bepaalde parameters en waar exact aan voldaan moet worden. Zo is het bijv. moeilijk om de thermische factoren van lichte elementen te verfijnen in een structuur die zware atomen bevat. Men kan ze desgevallend constant houden op fysisch betekenisvolle waarden. Met conventionele poederdiffractiedata is het trouwens weinig zinvol om isotrope thermische parameters te verfijnen voor elk atoom afzonderlijk. Meestal worden thermische factoren voor dezelfde chemische entiteiten gelijktijdig verfijnd. Bijv. kent men aan alle koolstofatomen eenzelfde B_{iso} toe die als één enkele parameter verfijnd wordt. Eventueel wordt er

wel een onderscheid gemaakt tussen bijv. B_{iso} van zuurstofatomen uit een oxalaatgroep en de zuurstof afkomstig van water.
Restraints daarentegen zijn extra 'geobserveerde' vergelijkingen die worden ingevoegd bij de verfijningsprocedure en voortvloeien uit chemische of structurele kennis. Bijv. wanneer van een bepaalde groep atomen geweten is dat ze een planaire structuur vormen, of wanneer bepaalde interatomaire afstanden gekend zijn. Op die manier worden shifts 'geleid' in de richting van fysisch realistische waarden en worden buitensporige shifts in atoomposities vermeden.

Belangrijk is ook om na te gaan of bepaalde parameters al dan niet met elkaar gecorreleerd zijn. Thermische en achtergrondparameters zijn hiervan een voorbeeld of 2θ-verschuiving en verschuiving t.g.v. sampletransparantie. Het is dan niet zinvol om deze parameters gezamenlijk te verfijnen. Bovendien kan slechts een beperkt aantal parameters verfijnd worden, gezien de resolutie van de diffractiepieken. Om statistisch verantwoorde parameters af te kunnen leiden, zou de verhouding van het aantal statistisch onafhankelijke diffractiepieken tot het aantal te verfijnen parameters ten minste 4 à 5 moeten bedragen. Onder de te verfijnen parameters worden wel enkel deze verstaan die de intensiteit van de diffractiepieken bepalen (m.a.w. enkel positionele coördinaten en thermische factoren). De profielparameters (2θ-verschuiving, Cagliotti-coëfficiënten, enz.) worden hierbij dus niet in rekening gebracht.

Hoewel het moeilijk is om absolute getallen te plakken op de finale R-factoren voor een correcte structuur, zijn $R_B \sim 5$ % en $R_{wP} \sim 10$ à 15 % grootteorden die men in de literatuur vaak ziet voor X-stralendata. Voor neutrondata is R_{wP} meestal slechts enkele procenten, hetgeen een gevolg is van het hogere achtergrondniveau. Belangrijker is echter dat het structurele model chemisch zinvol is m.b.t. bindingsafstanden en –hoeken, coördinatieomgevingen enz.

Referenties blz. 60

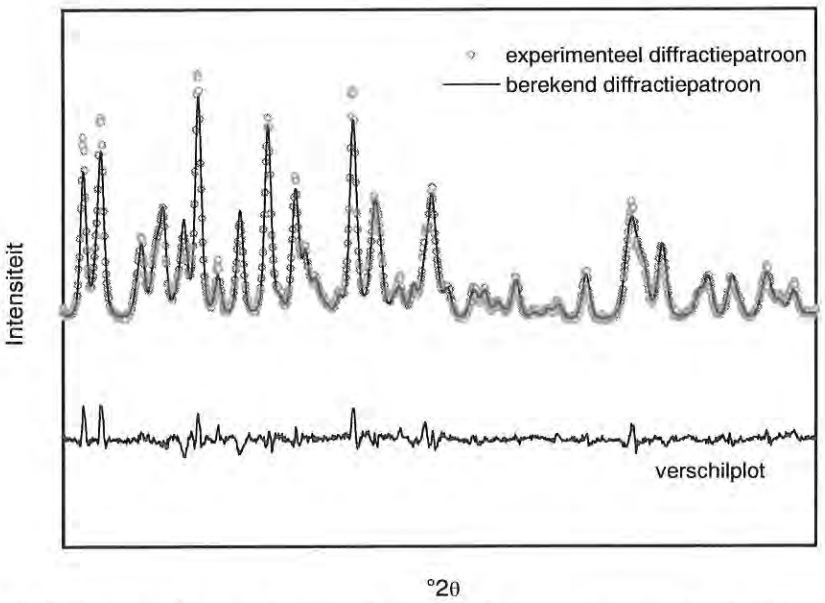


Fig. 1.4 Overeenkomst tussen berekend en experimenteel diffractiepatroon (binnen een beperkt 2θ-interval) t.g.v. Rietveldverfijning

1.4.9 Gebruikte software (Louër *et al.* 1994)

Uitgezonderd het bepalen van de ruimtegroep, zijn voor de meeste stappen in de structuuranalyse (zie fig. 1.2) softwareapplicaties geschreven. Het merendeel van de programma's die in dit werk gebruikt zijn, wordt vrij ter beschikking gesteld via het internet. Volgende sites bieden een overzicht, alsook links naar de verschillende programma's:

Sincris database, via de website van de International Union of Crystallography: http://www.iucr.org

Collaborative Computational Project in Powder Diffraction: http://www.ccp14.ac.uk



Fig. 1.5 Gebruikte software i.f.v. de gevolgde procedure uit fig. 1.2

Piekposities worden bepaald hetzij door piekfitting (PROFILE), hetzij op basis van afgeleiden (EVA). Beide programma's zijn onderdeel van het DIFFRAC-PLUS pakket van Bruker. Over het algemeen blijken de resultaten praktisch hetzelfde te zijn, enkel bij piekoverlap lijkt fitting iets betrouwbaarder. Deze piekposities worden eerst gecorrigeerd m.b.v. correctiecurven, die d.m.v. een interne of externe standaard worden opgesteld. Dit kan gemakkelijk in een databaseprogramma als ORIGIN. Deze gecorrigeerde piekposities worden vervolgens ingegeven in TREOR97 (Werner 1985), DICVOL91 (Boultif *et al.* 1991) of ITO (Visser 1969). Elk van deze indexeringsprogramma's gebruikt een andere strategie. Om die reden is het aan te bevelen om meerdere programma's te gebruiken. In eerste instantie kan men starten met TREOR97 of ITO, niet alleen omdat deze zeer snel werken, maar ook omdat ze een (beperkt) aantal niet-geïndexeerde lijnen toelaten. Er kunnen immers onzuiverheidsfasen aanwezig zijn. DICVOL91 is op dit vlak heel wat minder tolerant en wordt meestal gebruikt om de resultaten van de

Referenties blz. 60

andere twee programma's te verifiëren. Het is gebruikelijk om de indexering te starten met de eerste twintig diffractiepieken, hoewel voor ITO het optimale aantal tussen 30 en 35 zou liggen. In eerste instantie worden erg zwakke pieken weggelaten. Deze worden in een volgende run ingevoerd en het aantal pieken uitgebreid tot een dertigtal. Pieken van een secundaire fase worden natuurlijk niet in de indexering opgenomen. Bij een correcte oplossing (voor conventionele XRD data) ligt M_{20} meestal tussen 20 en 80, waarbij alle pieken geïndexeerd zijn. Dit resultaat wordt vervolgens via een kleinste-kwadraten methode verder verfijnd door alle pieken te gebruiken waarvan de positie ondubbelzinnig bepaald kan worden. Hiervoor wordt het programma PIRUM (Werner 1969) gebruikt. Bij de berekening van de finale FOM's tijdens deze stap, dient ook rekening gehouden te worden met eventuele restricties opgelegd door de symmetrie van de ruimtegroep.
Het Rietveldprogramma FULLPROF (Rodriguez-Carvajal 1990) laat toe, uitgaande van de eenheidscel- en ruimtegroepinfo, de intensiteiten te schatten via een Le Bail fitting (hier whole pattern fitting genoemd). Maakt men in de volgende stap echter gebruik van het directe methoden programma EXPO (Altomare *et al.* 1995, 1998), dan is dit in feite overbodig omdat in dit pakket voor dezelfde doeleinden een volledig geautomatiseerde module EXTRACT is ingebouwd. Ook ESPOIR wordt vooraf gegaan door een Le Bail fitting via FULLPROF, hoewel de Monte Carlo methode strikt genomen geen gebruik maakt van de intensiteiten om structurele informatie af te leiden. Op basis van de geïntegreerde intensiteiten en de Cagliotti-parameters (U, V en W) wordt echter het experimenteel diffractiepatroon gesimuleerd d.m.v. Gaussiaanse pieken. Rekentechnisch is dit immers eenvoudiger (lees: sneller) en wordt piekoverlap toch op een correcte manier behandeld. Ongeacht de manier waarop de geïntegreerde piekintensiteiten nodig zijn voor structuuranalyse, het blijft interessant om in dit stadium reeds een Le Bail fitting uit te voeren. Het laat immers toe de eerder bekomen gegevens m.b.t. eenheidscel en ruimtegroep te verifiëren en bovendien worden goede initiële parameters bekomen om achteraf de Rietveld-verfijningsprocedure mee aan te vangen.
Belangrijk bij deze programma's is om zorgvuldig met de gegevens-invoer om te springen. Bijv. wordt ruimtegroep nr. 141 in EXPO en FULLPROF genoteerd als I_41/a_m_d. Vergeet men de spaties (_), dan

wordt in werkelijkheid de ruimtegroep I 41/a (nr. 88) gebruikt. Ook het formaat van het databestand is tamelijk strikt. Eventueel kan dit in databaseprogramma's als ORIGIN aangepast worden.
Voor het oplossen van structuren is in dit werk altijd eerst een poging ondernomen met het directe methoden pakket EXPO. Hierin zijn immers intensiteitsbepaling (5) en structuurbepaling (6) samen geïntegreerd zodat men geen rekening moet houden met eventueel verschillende bestandsformaten. Bovendien is de procedure in hoge mate geautomatiseerd d.m.v. standaardparameters (gebaseerd op ervaring van de auteurs). Op ieder moment is er evenwel interventie van de gebruiker mogelijk en de resultaten kunnen vlot geanalyseerd worden dankzij een gebruiksvriendelijke grafische interface. Tijdens het verloop van de procedure, zoals geschetst in 1.4.7.2, zijn er een aantal zaken die de gebruiker in het oog dient te houden. Eerst en vooral tijdens de toepassing van de Le Bail fitting: zijn de gebruikte eenheidscelparameters en ruimtegroep correct (eventueel fouten in de input)? Wordt de achtergrond correct gekozen? Controleer steeds de finale fit en de R-factoren. Vervolgens worden de structuurfactoren genormaliseerd. Wat is de waarde voor de isotrope thermische factor B bepaald via de Wilsonplot? Een negatieve B heeft geen fysische betekenis en kan een indicatie zijn van problemen met atomaire absorptie (hermeet in dit geval bij een andere λ) of fouten in de profielfitting (gebruik eventueel een andere analytische functie, andere standaardpiek, enz.). Voor iedere faseset worden verschillende FOM's berekend die uiteindelijk gecombineerd worden in 1 CFOM (Combined Figure of Merit) (Cascarano *et al.* 1987, 1992). Voor correcte oplossingen zouden alle FOM's in theorie 1.0 moeten zijn. In praktijk ligt dit echter lager en kan men beter het criterium hanteren dat voor een correcte structuur de CFOM (meestal) groter dan 0.5 is. Dit hoeft niet noodzakelijk de set met de hoogste CFOM te zijn. Daarom is het raadzaam om ook de teststructuren op basis van de eerstvolgende fasesets te bekijken.
Het resultaat van de Le Bail fitting via FULLPROF kan ook als invoer gebruikt worden voor SHELXS (PM) en ESPOIR (MC). Stelt men in FULLPROF de optie JFOU = 2, dan kan het *.fou bestand als *.hkl invoerbestand gebruikt worden voor SHELXS mits verwijderen van de titellijn. Hetzelfde kan gedaan worden om het *.hkl invoerbestand voor

Referenties blz. 60

ESPOIR aan te maken. Bijkomend moet dan wel nog de laatste kolom $\sigma(F)$ verwijderd worden uit het *.fou FULLPROF bestand en wordt de titellijn vervangen door het aantal geïndexeerde diffractiepieken.
Dikwijls bekomt men na toepassing van deze methoden slechts een partieel model. De resterende atomen kunnen dan gevonden worden via Fourier verschilmappen die opgesteld worden met GFOURIER (Gonzales-Platas *et al.* 2000). In feite gaat men het onvolledige model gebruiken, samen met de parameterschattingen uit de Le Bail fitting om een Rietveldverfijning toe te passen waarbij initieel slechts schaalfactor en 2θ-verschuiving verfijnd worden. Als in FULLPROF de optie JFOU gelijk aan 4 gesteld wordt, dan kan het *.fou resultaat direct als *.fou databestand voor GFOURIER gebruikt worden.
Eens het model op deze wijze vervolledigd is, kan de eigenlijke Rietveldverfijning gestart worden, waarbij de procedure gevolgd wordt zoals beschreven in 1.4.8.2. In dit verband kan nog opgemerkt worden dat ook bij FULLPROF in het analysebestand (*.sum) de verhouding van het aantal statistisch onafhankelijke diffractiepieken tot het aantal intensiteitsparameters wordt berekend. De definitie verschilt weliswaar t.o.v. EXPO, zodat in praktijk $p = ½$ overeenkomt met $\alpha = 2$ (zie 1.4.6).
Van het finale resultaat wordt meestal nog een Fourier verschilmap gemaakt. Uiteindelijk worden eenheidscelparameters, ruimtegroep, thermische en positionele parameters (met hun respectievelijke esd's) ingegeven in het visualisatieprogramma DIAMOND (Brandenburg 2000) om zodoende bindingsafstanden en -hoeken, coördinatieomgevingen enz. af te leiden.

1.5 Microstructurele analyse

(Langford *et al.* 2000, Matyi *et al.* 1987)

Zoals uit vgl. [1.2] blijkt, zijn de geobserveerde diffractiepieken het resultaat van de convolutie van een instrumentele functie *g(x)* met een 'sample' functie *f(x)*. Deze *f(x)* bevat informatie over de microstructuur of morfologie in brede betekenis (deeltjesgroottedistributie, distributie van stapelfouten, optreden van spanning in het rooster, enz.) van het product.
In dit deel worden een aantal methoden beschreven om deze informatie uit het experimentele diffractiepatroon te distilleren. Een eerste methode maakt gebruik van de Fouriercoëfficiënten waarin de functie *f(x)* kan opgesplitst worden, de zogenaamde *Warren-Averbach methode*. De andere methode is gebaseerd op een *analyse van de integraalbreedte*. Deze laatste methode maakt terug opgang sinds de ontwikkeling van full-pattern fitting technieken (bijv. Le Bail fitting zie 1.3.2). Intrinsiek is ze echter de mindere van de twee omdat bepaalde veronderstellingen omtrent het piekprofiel gemaakt moeten worden. De Warren-Averbach methode daarentegen is beperkt tot de meest symmetrische kristalsystemen omdat de diffractiepieken volledig geresolveerd moeten zijn. Belangrijk om op te merken is dat de parameters die bekomen worden via beide methoden verschillend gedefinieerd zijn en daarom niet altijd rechtstreeks vergelijkbaar zijn.

1.5.1 Fysische effecten

Bij de structuuranalyse (zie 1.4) werd er impliciet vanuit gegaan dat de omgeving rond ieder reciproque roosterpunt identiek is. In feite is dit haast nooit het geval in reële materialen. Globaal kunnen de microstructurele effecten die een invloed hebben op de diffractieprofielen *f(x)* ingedeeld worden in twee categorieën.

i. *Size-effecten* zijn een gevolg van het feit dat de domeinen waarover de diffractie van de X-stralen coherent gebeurt eindig

Referenties blz. 60

zijn. Maar ook structurele fouten als stapelfouten en 'twinning faults' worden in deze categorie ondergebracht. Hun invloed op de diffractiepiekprofielen is *onafhankelijk* van d^* (= $1/d$ = $2\sin\theta/\lambda$).

ii. De invloed van microstrain (ten gevolge van een aangelegde of residuele spanning) of gradiënt in de samenstelling, worden geplaatst onder de noemer *straineffecten*. Hun invloed is functie van de afstand tot de oorsprong van het reciproque rooster en bijgevolg zijn ze *afhankelijk* van d^*.

Dislocaties daarentegen geven aanleiding tot zowel d^*-afhankelijke als d^*-onafhankelijke bijdragen. Daarenboven kan er ook nog een relatie zijn i.f.v. de roosterrichting *(hkl)*, bijv. te wijten aan de vorm van de diffractiedomeinen. Op deze manier wordt er een anisotrope variatie van de diffractieprofielparameters i.f.v. d^* geïntroduceerd.

1.5.2 Fourieranalyse

1.5.2.1 Stokes deconvolutie methode (Stokes 1948)

De samplefunctie *f(x)* kan uit [1.2] bekomen worden door gebruik te maken van de eigenschap dat de Fouriergetransformeerde van een convolutie van twee functies kan geschreven worden als het product van de Fouriergetransformeerden van de respectievelijke functies zodat:

$$F(n) = H(n)/G(n) \qquad [1.45]$$

Voordeel hierbij is dat het fysisch verbrede profiel *f(x)* uit het experimentele profiel *h(x)* bekomen wordt zonder veronderstellingen te maken m.b.t. het piekprofiel. Is de fysische verbreding echter klein vergeleken met de instrumentele verbreding dan wordt de deconvolutie onstabiel en weinig accuraat. Bovendien worden bijkomend fouten geïntroduceerd omdat de meetintervallen rond iedere piek uiteraard

beperkt zijn. Hierdoor is het gevaar voor een overschatting van de achtergrond eveneens reëel. Vanzelfsprekend heeft residuele size- of strainverbreding in de standaard ook zijn invloed op het uiteindelijke resultaat voor *f(x)*.

1.5.2.2 Warren-Averbach methode

(Warren *et al.* 1950, Delhez *et al.* 1988, Langford *et al.* 1996)

Een piekprofiel *f(x)* kan voorgesteld worden door een 1-D Fourierreeks die periodiek is in x met een periode van lengte a:

$$f(x)=\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\left[A(n)\cos\left(2\pi n\frac{x}{a}\right)+iB(n)\sin\left(2\pi n\frac{x}{a}\right)\right] \qquad [1.46]$$

met: $A(n)=\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2} f(x)\cos\left(2\pi n\frac{x}{a}\right)dx \qquad B(n)=\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2} f(x)\sin\left(2\pi n\frac{x}{a}\right)dx$

Als de functie *f(x)* symmetrisch is, zijn de sinuscoëfficiënten B_n gelijk aan nul. Merk op dat de eerste coëfficiënt in zulke Fourierreeks het oppervlak onder het diffractieprofiel voorstelt:

$$A_0=\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2} f(x)\,dx \qquad [1.47]$$

De Warren-Averbach methode is gebaseerd op een analyse van de Fouriercoëfficiënten A_n. Deze coëfficiënten kunnen gezien worden als een product van enerzijds een component $A_S(n)$ die onafhankelijk is van de orde l van de reflecties en anderzijds een orde-afhankelijke component $A_D(n,l)$.

$$A(n,l)=A_S(n)A_D(n,l) \qquad [1.48]$$

Deze coëfficiënt $A_D(n,l)$ kan geëxpandeerd worden:

Referenties blz. 60

$$A_D(n,l) = \langle \cos[2\pi\, nl\, e(n)] \rangle = 1 - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle e(n)^2 \rangle + \ldots \qquad [1.49]$$

Nemen we de natuurlijke logaritme van A_D, dan kan voor kleine n en l volgende benadering gemaakt worden:

$$\ln(A_D) \approx -2\pi^2 l^2 n^2 \langle e(n)^2 \rangle \qquad [1.50]$$

e(n) is de fractionele verplaatsing van een koppel eenheidscellen die zich op een afstand van n cellen van mekaar bevinden. Symboliseren we de afstand tussen deze eenheidscellen door de kolomlengte $L = n.a_3$ (waarbij a_3 de lengte van de eenheidscel is in de richting loodrecht op het diffractievlak met Millerindices *(hkl)*), dan is $e(n) = \Delta L / L$ (zie ook fig. 1.6). Op deze manier is het een maat voor de strain in de richting loodrecht op het beschouwde diffractievlak met Millerindices *(hkl)*.

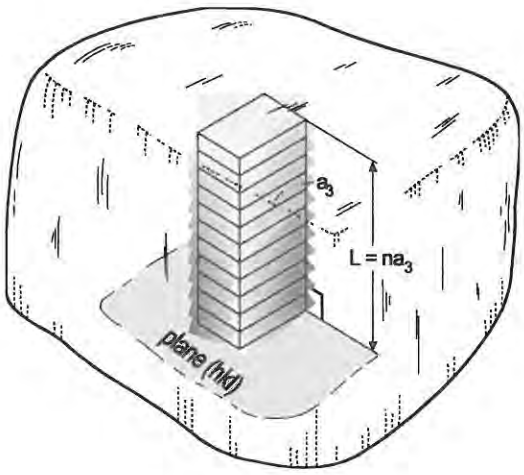


Fig. 1.6

Schematische voorstelling van de definitie van L

Nemen we vervolgens de natuurlijke logaritme van [1.48], dan bekomen we de basisvergelijking voor het scheiden van de size/strain bijdragen.

$$\ln[A(n,l)] = \ln[A_S(n)] - 2\pi^2 n^2 l^2 \langle e(n)^2 \rangle \qquad [1.51]$$

De Fourier harmonische getallen n worden dikwijls vervangen door de werkelijke afstand L tussen de eenheidscellen. Door $\ln(A)$ uit te zetten in functie van l^2 kan de orde-afhankelijk bijdrage $\langle e(L)^2 \rangle$ afgeleid worden uit de helling, terwijl uit het afgesneden stuk de bijdrage t.g.v. size $A_S(L)$ kan afgeleid worden. Wordt deze coëfficiënt $A_S(L)$ genormaliseerd op 1 voor $L = 0$, dan kan uit de initiële helling van de curve $A_S(L)$ i.f.v. L de gemiddelde kolomlengte afgeleid worden (fig. 1.7). Deze is op zijn beurt gelijk aan de *oppervlakte-gewogen kristallietgrootte* ε_F.

$$\frac{d\,A_S(L)}{d\,L} = \left| \frac{1}{\varepsilon_F} \right|_{L \to 0} \qquad [1.52]$$

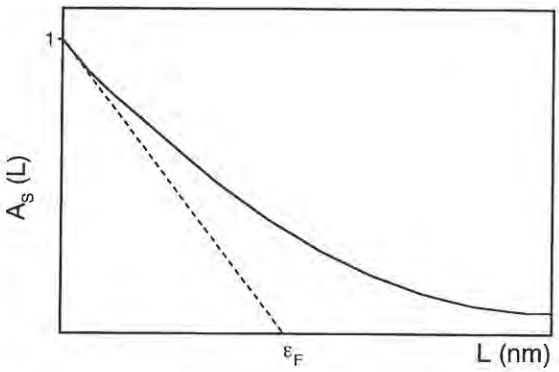


Fig. 1.7

Definitie ε_F

Zet men $A_S(L)$ i.f.v. L uit in dezelfde grafiek voor de verschillende diffractieorden afzonderlijk, dan vallen deze curven samen indien de verbreding enkel aan size-effecten te wijten is. Naarmate strain een belangrijkere rol speelt, zullen de curven voor de verschillende diffractieorden verder uit mekaar liggen.
De tweede afgeleide levert de kolomlengtedistributie, die kan weergegeven worden als een relatieve of cumulatieve frequentie-distributie. Er wordt hierbij enkel informatie over size bekomen in de richting loodrecht op de beschouwde roostervlakken. Bovendien is deze procedure slechts exact indien de strain $e(L)$ een Gauss distributie volgt. Desalniettemin kan het als een goede benadering gebruikt worden indien de straincomponent verwaarloosbaar is.

Referenties blz. 60

Theoretisch gezien kunnen ook straindistributies i.f.v. L bekomen worden, maar hiervoor zijn in principe een zeer groot aantal diffractieprofielen nodig. Daarom definieert men soms één enkele waarde uit de volledige distributie om het bestudeerde materiaal te karakteriseren. Dit gebeurt arbitrair bij L gelijk aan de gemiddelde kristallietgrootte, of de helft ervan, enz. De fysische betekenis hiervan blijft echter vrij vaag en de interpretatie van strain gebeurt dan ook veeleer in termen van diffractie-effecten. $\langle e(0)^2 \rangle$ is misschien een uitzondering omdat het gerelateerd kan worden met de energie die opgeslagen is in de niet-perfecte kristallijne toestand. Omdat $\langle e(L)^2 \rangle$ rond $L = 0$ echter sterk afneemt bij toenemende L en bij grotere L dikwijls kan beschreven worden door een functie van het type CL^{-r} (met C en r(>0) als aanpasbare parameters), is het niet mogelijk om via een eenvoudige grafische extrapolatie een betrouwbare waarde voor $\langle e(0)^2 \rangle$ te bekomen.
Wil men een fysische interpretatie geven aan de microstructuur, dan zal men een modelgebaseerde benadering moeten gebruiken. Veronderstelt men een bepaalde kristallietvorm (bijv. op basis van elektronenmicroscopische informatie), dan kunnen de richtingsafhankelijke data geïnterpreteerd worden in functie van de dimensies van de veronderstelde vorm. Een typisch voorbeeld hiervan is het hexagonale ZnO dat bekomen wordt door thermische ontbinding van een $Zn(OH)_4(NO_3)_2$ precursor (Louër *et al.* 1983). De hexagonale prisma's werden benaderd door een cilinder, gericht volgens de zestallige as, zodat de variatie van de lijnbreedte kon geïnterpreteerd worden i.f.v. de roosterrichting. Zodoende konden gemiddelde waarden bekomen worden voor de breedte en hoogte van de cilinder.
Kan men daarentegen veronderstellen dat de kristallieten sferisch zijn, dan wordt de diameter D eenvoudig afgeleid uit ε_F via:

$$D = \frac{3\,\varepsilon_F}{2} \qquad [1.53]$$

1.5.3 Integraalbreedte (Langford *et al.* 1988, 1996)

De Warren-Averbach methode beschreven in 1.5.2.2 is beperkt tot de meest symmetrische kristalsystemen. De analyse van de integraalbreedte daarentegen kan toegepast worden op eender welk kristalsysteem. In praktijk blijken de resultaten voor de minst symmetrische of zeer grote eenheidscellen echter weinig accuraat te zijn. Bovendien kunnen voor de microstructurele parameters enkel gemiddelde waarden bekomen worden. Belangrijker nog is dat er veronderstellingen gemaakt moeten worden m.b.t. het piekprofiel. Gezien de opmerkingen geformuleerd in 1.3.1 is de Voigt functie het meest aangewezen voor de beschrijving van het piekprofiel. Zolang de vormfactor ϕ (zie 1.2, verder Voigt parameter genoemd) een waarde heeft die gelegen is tussen de Lorentz en Gauss limiet, voldoet deze benadering. M.a.w.:

$$2/\pi \ (= 0.6366) \leq \phi \leq 2(\ln 2/\pi)^{1/2} \ (= 0.9394) \qquad [1.54]$$

Waarden voor ϕ die lichtjes beneden de Lorentziaan limiet liggen, kunnen bekomen worden met hoge-resolutie diffractometers (in praktijk beschouwt men ze dan als zijnde Lorentziaan). Data waarvoor $\phi >$ 0.9394 zijn verdacht en kunnen te wijten zijn aan het feit dat twee nabijgelegen pieken omwille van de sterke overlap als 1 piek geïnterpreteerd werden.
Alvorens de analyse te kunnen aanvangen, moeten de breedtes van de experimentele pieken *h(x)* gecorrigeerd worden voor de instrumentele bijdrage *g(x)*. Dit gebeurt op basis van de integraalbreedte β en de Voigt parameter ϕ. Vermits de piekposities van het bestudeerde product en de instrumentele standaard meestal niet samenvallen, worden voor *g(x)* de variatie van β en ϕ i.f.v. 2θ gefit. De corresponderende waarden voor *g(x)* op de posities van *h(x)* kunnen dan door interpolatie gevonden worden.
De 'sample' functie *f(x)* wordt afgeleid via volgende procedure:

i. Eerst bepaalt men de Lorentz β_L en Gauss β_G integraalbreedtes afzonderlijk voor de *g* en *h* profielen. Dit kan door interpolatie op

Referenties blz. 60

basis van de Voigt parameter uit tabel 1.1, hetzij via de benaderende formules van De Keijser *et al.* (1982).

$$\beta_L = \beta\,[2.0207 - 0.4803\,\phi - 1.7756\,\phi^2] \qquad [1.55]$$

$$\beta_G = \beta\,[0.64420 + 1.4187\,(\phi - 2/\pi)^{1/2} - 2.2043\,\phi + 1.8706\,\phi^2]$$

ii. Op basis van de Lorentz en Gauss componenten van de integraalbreedtes voor *g(x)* en *h(x)*, kunnen de corresponderende breedtes voor *f(x)* berekend worden via:

$$\beta_{fL} = \beta_{hL} - \beta_{gL} \qquad \text{en} \qquad \beta_{fG}^2 = \beta_{hG}^2 - \beta_{gG}^2 \qquad [1.56]$$

iii. Beide componenten kunnen dan gerecombineerd worden tot de integraalbreedte β_f van *f(x)*. Tevens kan ϕ_f bekomen worden via de benadering van Ahtee *et al.* (1984). Voor de definitie van *k*, zie 1.3.1.

$$\beta = \beta_G \Big/ \left[-\frac{1}{2}\pi^{1/2} k + \frac{1}{2}\left(\pi k^2 + 4\right)^{1/2} - 0.234\,k \exp\left(-2.176\,k\right) \right] \qquad [1.57]$$

$$\phi = 2\left(\ln 2/\pi\right)^{1/2} \frac{\left(1 + 0.9039645\,k + 0.7699548\,k^2\right)}{\left(1 + 1.346216\,k + 1.136195\,k^2\right)} \qquad [1.58]$$

Alle voorgaande formules zijn geldig voor de integraalbreedte uitgedrukt in °2θ (β) of Å^{-1} (β^*, in de reciproque ruimte). De omzetting tussen beide gebeurt via:

$$\beta^* = \beta \frac{\cos\theta}{\lambda} \qquad \text{met } \beta \text{ in radialen en } \lambda \text{ in Å} \qquad [1.59]$$

Eens β_f op deze manier verkregen, wordt d.m.v. een *Williamson-Hall plot* (Williamson *et al.* 1953) gekeken welk effect de oorzaak van de piekverbreding is. Hiertoe wordt β_f^* van elke diffractiepiek, met benoeming van de Millerindices, uitgezet i.f.v. d^* (of $\beta_f \cos\theta$ i.f.v. $\sin\theta$). De helling van de aldus bekomen rechte is evenredig met de strain,

Tabel 1.1 Fractionele Lorentz en Gauss coördinaten van de integraalbreedte i.f.v. ϕ

ϕ	β_L/β	β_G/β	ϕ	β_L/β	β_G/β
0.6464	0.9698	0.1403	0.6709	0.8975	0.2665
0.6469	0.9685	0.1438	0.6740	0.8888	0.2786
0.6474	0.9667	0.1474	0.6774	0.8789	0.2917
0.6480	0.9654	0.1513	0.6812	0.8678	0.3060
0.6486	0.9634	0.1553	0.6854	0.8550	0.3216
0.6492	0.9612	0.1595	0.6903	0.8405	0.3387
0.6499	0.9593	0.1640	0.6961	0.8240	0.3576
0.6507	0.9568	0.1687	0.7026	0.8050	0.3785
0.6516	0.9544	0.1737	0.7099	0.7832	0.4017
0.6525	0.9518	0.1790	0.7184	0.7579	0.4276
0.6535	0.9489	0.1846	0.7282	0.7282	0.4565
0.6546	0.9454	0.1905	0.7397	0.6935	0.4891
0.6557	0.9423	0.1969	0.7530	0.6525	0.5259
0.6570	0.9383	0.2036	0.7681	0.6038	0.5678
0.6585	0.9341	0.2108	0.7866	0.5456	0.6157
0.6600	0.9295	0.2185	0.8079	0.4756	0.6708
0.6617	0.9242	0.2267	0.8326	0.3906	0.7346
0.6636	0.9187	0.2356	0.8628	0.2868	0.8090
0.6658	0.9123	0.2451	0.8977	0.1589	0.8965
0.6682	0.9054	0.2554	0.9395	0.0000	1.0000

terwijl het afgesneden stuk omgekeerd evenredig is met de grootte van de kristallieten. Uit de spreiding van de punten kan men afleiden of er een *(hkl)*-afhankelijkheid is, m.a.w. of de verbreding een anisotroop effect is. Zo konden Langford *et al.* (1993) de integraalbreedtes voor ex-oxalaat ZnO indelen in drie groepen al naargelang de waarden voor *(hkl)*, hetgeen in overeenstemming was met een klassiek geval van verbreding door stapelfouten in materialen met een hexagonale eenheidscel. Indien zowel size- als strainverbreding aanwezig zijn, mag

Referenties blz. 60

deze plot enkel voor kwalitatieve doeleinden gebruikt worden. Er wordt immers impliciet de veronderstelling gemaakt dat de overeenkomstige piekprofielen een Lorentziaan karakter hebben. Hoewel dit in theorie mogelijk is, blijkt het in de praktijk weinig voor te komen.
Alvorens waarden af te leiden m.b.t. size en strain, is het interessant om het gedrag van de Voigt parameter ϕ_f i.f.v. d^* te bestuderen. Is ϕ_f maar weinig afhankelijk van d^*, dan kan men besluiten dat de kristallieten bij benadering sferisch zijn.

A) Als voor ten minste twee orden van een reflectie betrouwbare data beschikbaar zijn, dan worden de Lorentzbijdragen van size- (β^*_{fL}) en strainprofiel (β^*_{fG}) bekomen via:

$$\beta^*_{fL} = \beta^*_{SL} + \left(\beta^*_{DL}/d\right) \qquad (\beta^*_{fL} \text{ in reciproque eenheden}) \quad [1.60]$$

En de Gauss bijdragen β_{SG} en β_{DG} via:

$$\beta^{*2}_{fG} = \beta^{*2}_{SG} + \left(\beta^{*2}_{DG}/d^2\right) \qquad (\beta^*_{fG} \text{ in reciproque eenheden}) \quad [1.61]$$

Door β^*_{fL} en β^{*2}_{fG} respectievelijk uit te zetten i.f.v. $1/d$ en $1/d^2$, kunnen de verschillende bijdragen bepaald worden. β^*_{SL} en β^*_{SG} worden dan gecombineerd tot β^*_S d.m.v. [1.54]. Volgens de welbekende *Scherrer-vergelijking* (Scherrer 1918) staat deze integraalbreedte in relatie tot de *volume-gewogen kristallietgrootte* ε_β.

$$\varepsilon_\beta = 1/\beta^*_S \qquad (\beta^*_S \text{ in reciproque eenheden}) \qquad [1.62]$$

Maakt men de veronderstelling dat de kristallieten sferisch zijn, dan wordt de diameter D gegeven door:

$$D = \frac{4\,\varepsilon_\beta}{3} \qquad [1.63]$$

De fractie β_D^* kan gerelateerd worden aan een *schijnbare strain* η (Stokes *et al.* 1944).

$$\eta = \frac{2\beta_D^*}{d} \qquad (\beta_D^* \text{ in reciproque eenheden}) \qquad [1.64]$$

Kan men veronderstellen dat de roosterspanning isotroop is en de straindistributie bij benadering Gaussiaan, dan kan deze schijnbare strain η geïnterpreteerd worden in termen van een werkelijke spanning (root mean square strain) in het rooster via:

$$\eta = 2(2\pi)^{1/2}\langle e^2\rangle^{1/2} \qquad \text{met } \langle e^2\rangle^{1/2} \text{ de r.m.s. strain} \quad [1.65]$$

B) Zijn hogere-orde diffractiepieken niet aanwezig of onvoldoende accuraat gekend, dan kunnen size en strain bijdragen toch voor één enkele diffractiepiek gescheiden worden indien men aanneemt dat het size-diffractieprofiel een Lorentziaan karakter heeft ($\beta_S = \beta_{fL}$) en dat de straindistributie volledig beschreven wordt door een Gauss curve ($\beta_D = \beta_{fG}$). Opnieuw kunnen dan schattingen gemaakt worden op basis van [1.62] en [1.64]. In principe is deze benadering minder betrouwbaar dan de multiple-line benadering en kunnen hoekafhankelijke systematische fouten geïntroduceerd worden. Past men deze single-line analyse toch toe op verschillende orden, dan kan men verwachten dat β_S eerder overschat zal worden (en bijgevolg de schijnbare kristallietgrootte onderschat) voor hogere-orde diffractiepieken. Deze liggen immers bij hogere 2θ waar het Lorentziaan karakter de overhand krijgt. Om dezelfde reden zal de schijnbare strain afnemen i.f.v. 2θ (of $1/d$).

Referenties blz. 60

Referenties

Ahtee M., Unonius L., Nurmela M. and Suortti P. (1984) J. Appl. Cryst. **17**, 352

Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A. and Moliterni A.G.G. (1995) J. Appl. Cryst. **28**, 738

Altomare A., Burla M.C., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G. and Polidori G. (1995) J. Appl. Cryst. **28**, 842

Altomare A., Foadi J., Giacovazzo C., Guagliardi A. and Moliterni A.G.G. (1996) J. Appl. Cryst. **29**, 674

Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Carrozzini B., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G. and Rizzi R. (1998) Mat. Sci. Forum **278-281**, 284

Bérar J.F. (1992) NIST special publication 846. Proceedings of the international conference *Accuracy in Powder Diffraction II*, 63

Berg J.E. and Werner P.E. (1977) Zeit. Krist. **145**, 310

Boultif A. and Louër D. (1991) J. Appl. Cryst. **24**, 987

Brandenburg K. (Crystal Impact GbR., 2000), "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System" version 2.1c

Cagliotti G., Paoletti A. and Ricci F.P. (1958) Nucl. Instrum. Methods **35**, 223

Cascarano G., Giacovazzo C. and Viterbo D. (1987) Acta Cryst. A **43**, 22

Cascarano G., Giacovazzo C. and Guagliardi A. (1992) Acta Cryst. A **48**, 859

Cheary R.W. and Coelho A. (1992) J. Appl. Cryst. **25**, 109

Cochran W. (1952) Acta Cryst. **5**, 65

De Keijser Th.H., Langford J.I., Mittemeijer E.J. and Vogels A.B.P. (1982) J. Appl. Cryst. **15**, 308

De Wolff P.M. (1968) J. Appl. Cryst. **1**, 108

Delhez R., De Keijser Th.H., Mittemeijer E.J. and Langford J.I. (1988) Aust. J. Phys. **41**, 213

Giacovazzo C. (1996) Acta Cryst. A **52**, 331

Giacovazzo C. (1998) "Direct phasing in crystallography. Fundamentals and applications" IUCr Monographs on Crystallography – 8, Oxford University Press

Gonzales-Platas J. and Rodriguez-Carvajal J. (2000) "GFOURIER a windows program for Fourier maps in crystallography", available at URL: http://www-llb.cea.fr/fullweb/others/newfour.htm
Hall M.M., Veeraraghavan V.G., Rubin H. and Winchell P.G. (1977) J. Appl. Cryst. **10**, 66
Harris K.D.M., Tremayne M., Lightfoot P. and Bruce P.G. (1994) J. Am. Chem. Soc. **116**, 3543
Harris K.D.M. and Tremayne M. (1996) Chem. Mater. **8**, 2554
Harris K.D.M., Johnston R.L. and Kariuki B.M. (1998) Acta Cryst. A **54**, 632
Hauptman H.A. and Karle J. (1956) Acta Cryst. **9**, 45
Hill R.J. and Fischer R.X. (1990) J. Appl. Cryst. **23**, 462
Huang T.C. (1988) Aust. J. Phys. **41**, 201
Jansen E., Schäfer W. and Will G. (1994) J. Appl. Cryst. **27**, 492
Karle J. and Hauptman H.A. (1950) Acta Cryst. **3**, 181
Kariuki B.M., Belmonte S.A., McMahon M.I., Johnston R.L., Harris K.D.M. and Nelmes R.J. (1999) J. Synchrotron Rad. **6**, 87
Klug H.P. and Alexander L.E. (1974) "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials" 2nd edition, Wiley (New York)
Langford J.I. (1978) J. Appl. Cryst. **11**, 10
Langford J.I., Delhez R., De Keijser Th.H. and Mittemeijer E.J. (1988) Aust. J. Phys. **41**, 173
Langford J.I. (1992) "Accuracy in Powder Diffraction II" ed. Prince E. and Stalick J.K., NIST special publication 846, 110
Langford J.I., Boultif A., Auffrédic J.P. and Louër D. (1993) J. Appl. Cryst. **26**, 22
Langford J.I. and Louër D. (1996) Rep. Prog. Phys. **59**, 131
Langford J.I., Louër D. and Scardi P. (2000) J. Appl. Cryst. **33**, 964
Le Bail A., Duroy H. and Fourquet J.L. (1988) Mater. Res. Bull. **23**, 447
Le Bail A. (2000) Proceedings of the 7th European Powder Diffraction Conference, Barcelona (2000)
Le Bail (2000a) personal communication
Louër D., Auffrédic J.P., Langford J.I., Ciosmak D. and Niepce J.C (1983) J. Appl. Cryst. **16**, 183
Louër D. (1992) NIST special publication 846. Proceedings of the international conference *Accuracy in Powder Diffraction II*, 92

Referenties blz. 60

Louër M. and Louër D. (1994) Adv. in X-ray Anal. **37**, 21
Matyi R.J., Schwartz L.H. and Butt J.B. (1987) Catal. Rev. – Sci. Eng. **29(1)**, 41
McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D. and Scardi P. (1999) J. of Appl. Cryst. **32**, 36
Mighell A.D. and Santoro A. (1975) J. Appl. Cryst. **8**, 372
Newsam J.M., Deem M.W. and Freeman C.M. (1992) NIST special publication 846. Proceedings of the international conference *Accuracy in Powder Diffraction II*, 80
Patterson A.L. (1934) Phys. Rev. **46**, 372
Pawley G.S. (1981) J. Appl. Cryst. **14**, 357
Rachinger W.A. (1948) J. Sci. Instrum. **25**, 254
Rietveld H. (1967) Acta Cryst. **22**, 151
Rietveld H. (1969) J. Appl. Cryst. **2**, 65
Rodriguez-Carvajal J. (1990) in "Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the International Union of Crystallography" 127 (Toulouse, 1990).
Scherrer P. (1918) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 98
Shankland K., David W.I.F. and Csoka T. (1997) Zeit. Krist. **212**, 550
Smith G.S. and Snyder R.L. (1979) J. Appl. Cryst. **12**, 60
Stokes A.R. and Wilson A.J.C. (1944) Proc. Phys. Soc. Lond. **56**, 174
Stokes A.R. (1948) Proc. Phys. Soc. London **61**, 382
Visser J.W. (1969) J. Appl. Cryst. **2**, 89 versie 13
Warren B.E and Averbach B.L. (1950) J. Appl. Phys. **21**, 595
Werner P.E. (1964) Zeit. Krist. **120**, 375
Werner P.E. (1969) Arkiv Kemi **31**, 513
Werner P.E., Eriksson L. and Westdahl M. (1985) J. Appl. Cryst. **18**, 367
Wertheim G.K., Butler M.A., West K.W. and Buchanan D.N.F. (1974) Rev. Sci. Instrum. **11**, 1369
Williamson G.K. and Hall W.H. (1953) Acta Metall. **1**, 22
Wilson A.J.C. (1942) Nature **150**, 152
Winand J.M., Cloots R. and Rulmont A. (1993) J. Solid State Chem. **103**, 269
Young R.A. and Wiles D.B. (1982) J. Appl. Cryst. **15**, 430
Young R.A. (1995) "The Rietveld Method" IUCr Monographs on Crystallography – 5, Oxford University Press

2. Experimentele methoden

Tijdens dit werk werd, behalve X-straal- en neutrondiffractie, nog een veelheid aan technieken gebruikt om de gesynthetiseerde producten te karakteriseren:

- Thermogravimetrische analyse (TGA) al dan niet on-line gekoppeld met een massaspectrometer (MS) of met een Fourier transform infrarood spectrometer (FTIR)
- Differentiële thermische analyse (DTA)
- Hoge-temperatuur diffuse reflectie infrarood spectroscopie (HT-DRIFT)
- Scanning elektronenmicroscopie gekoppeld aan energiedispersieve X-stralenanalyse (SEM-EDX)
- Fourier transform infrarood spectroscopie (FTIR)
- Pyknometrie
- Inductief gekoppeld plasma – atomaire emissie spectrometrie (ICP-AES)
- Gasadsorptiemetingen (BET)

Van deze technieken is een uitgebreide beschrijving te vinden in werken van Knaepen (1998), Schildermans (1998), Van Bael (1999), Nouwen (1999) en Vanhoyland (1997). In dit hoofdstuk zullen we daarom de aandacht enkel richten op X-straal- en neutronpoederdiffractie.

2.1 X-straal poederdiffractie

2.1.1 Inleiding

Meerdere werken (bijv. Cullity 1978, Knuyt 1997) zijn gewijd aan de basisbeginselen van X-straaldiffractie. Beperken we ons daarom tot een summiere beschrijving.

Referenties blz. 83

De golflengte van X-stralen (bijv. Cu-$K_{\alpha 1}$ = 1.54056 Å) is van dezelfde grootteorde als de interatomaire afstanden. Vermits kristallen volgens een vast patroon zijn opgebouwd, geeft interactie met X-stralen dan ook aanleiding tot interferentieverschijnselen. Slechts in welbepaalde richtingen zullen de gediffracteerde X-stralen constructief interfereren en wordt intensiteit waargenomen. Dit wordt volledig bepaald door de welgekende *Braggvergelijking*:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \qquad [2.1]$$

d_{hkl} is hierbij de afstand tussen de roostervlakken met Millerindices *(hkl)*, terwijl λ de golflengte van de gebruikte X-straling voorstelt.
Bij een éénkristal zijn deze verschillende diffractierichtingen als afzonderlijke spots zichtbaar. In een polykristallijn materiaal daarentegen zijn de kristallen willekeurig georiënteerd waardoor de gediffracteerde X-stralen op kegelmantels met openingshoek 2θ komen te liggen. In moderne poederdiffractometers laat men een detector bewegen doorheen een bepaald 2θ-interval terwijl de intensiteit geregistreerd wordt. Afhankelijk van het materiaal wordt er op specifieke plaatsen een verhoogde intensiteit (= diffractiepiek) gemeten. Uit de Braggvergelijking blijkt dat deze 2θ-posities gerelateerd zijn met de afstand tussen de respectievelijke diffractievlakken met Millerindices *(hkl)*.

2.1.2 Poederdiffractometer

2.1.2.1 Basisconfiguratie

Zoals de meeste (> 90 %) conventionele poederdiffractometers is ook de Siemens D5000, gebaseerd op de Bragg-Brentano parafocussing geometrie in reflectiemode. Deze geometrie kan beschreven worden m.b.v. twee cirkels (zie fig. 2.1). Het sample bevindt zich in het centrum van de *goniometercirkel* met vaste straal R, terwijl bron en detector zich op de cirkelomtrek bewegen. De *focussing cirkel* wordt gevormd door de

X-stralenbron, sample en detector. Omdat de sample geroteerd wordt over een hoek θ en de detector over 2θ (= θ/2θ scanmode) is de straal r_f van de focussing cirkel natuurlijk variabel. Een eenvoudige relatie beschrijft het verband tussen de stralen van beide cirkels:

$$r_f = \frac{R}{2\sin\theta} \qquad [2.2]$$

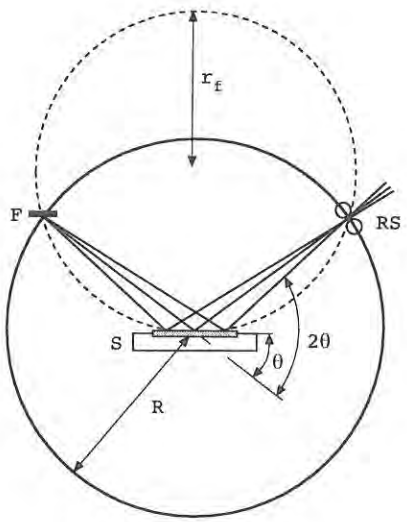


Fig. 2.1
Focussing en goniometer cirkel in de Bragg-Brentano parafocussing geometrie
F is de X-stralenbron of een focusserende slit, S de sample en RS is de detectorslit

Bij hogere 2θ verkleint de focussing cirkel en bijgevolg ook het belicht oppervlak. Dit kan ondervangen worden door variabele slits te monteren die verbreden naarmate er bij hogere hoeken gemeten wordt. Hierdoor kan het belicht oppervlak constant gehouden worden. Dit is interessant voor fase-identificatie omdat de intensiteit van de pieken in het hoge 2θ-gebied op die manier toeneemt. Voor structuuranalyse daarentegen is het niet aan te bevelen. Tegelijk bevindt de sample zich aan de uiteinden van de X-stralenbundel niet meer op de parafocussing cirkel (en is m.a.w. uit focus), waardoor de piekresolutie bij hogere 2θ beduidend vermindert (zie fig. 2.2).

Referenties blz. 83

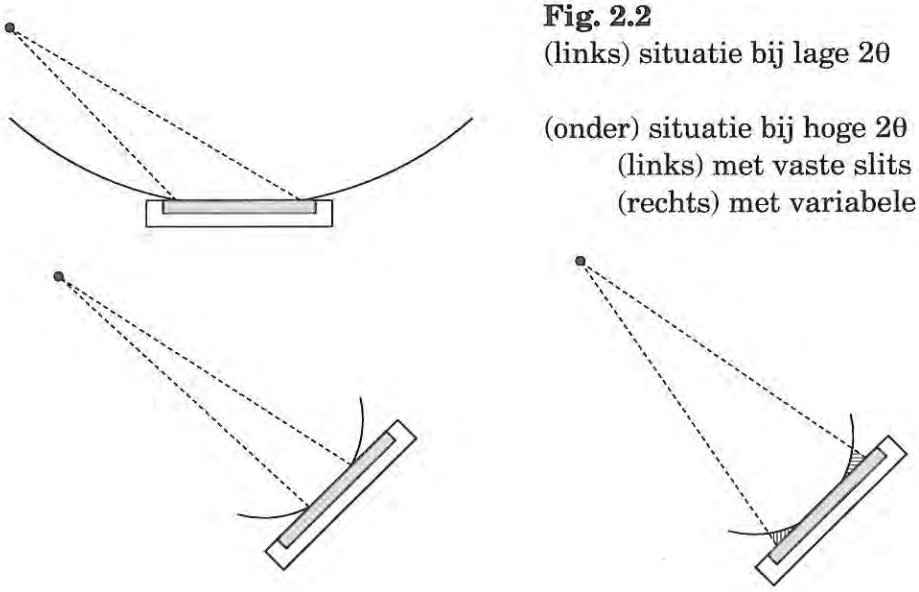


Fig. 2.2
(links) situatie bij lage 2θ

(onder) situatie bij hoge 2θ
(links) met vaste slits
(rechts) met variabele slits

2.1.2.2 Uitbreidingsmodules

De minimale configuratie bestaat uit een X-stralenbron, een goniometer waarin de sample geplaatst wordt en een detector. Afhankelijk van het type experiment kan dit uitgebreid worden of kunnen bepaalde modules vervangen worden. In tabel 2.1 wordt een overzicht gegeven van de verschillende beschikbare componenten. Voor de eenvoud staan ze gegroepeerd i.f.v. hun positie t.o.v. de goniometer. We definiëren de zijde van de invallende X-stralenbundel als de primaire kant, de secundaire kant is de zijde van de gediffracteerde X-stralen.

Tabel 2.1 Verschillende configuratieopties

Primair	Goniometer	Secundair
Ge(111) monochromator	Roterende samplehouder	Klassiek slitsysteem
		Lange collimator
Göbel spiegel	HT samplehouder	Grafietmonochromator
		Scintillatiedetector
		PSD

Overlopen we kort de verschillende componenten. De *Ge(111) monochromator* (of focussing of primaire monochromator) is een éénkristal waarmee het mogelijk is (omwille van de Bragg-vergelijking) de $K_{\alpha 1}$-lijn te selecteren. Het resultaat is dus strikt monochromatische straling waardoor de $K_{\alpha 2}$ niet meer analytisch verwijderd moet worden. Hierdoor vermindert de kans tot introductie van systematische fouten bij het bestuderen van diffractieprofielen (zie 1.5 en Hfdst. 5). Dankzij de betere resolutie is ook het aantal statistisch onafhankelijke diffractiepieken (zie 1.4.6) groter in vergelijking met een conventioneel systeem, hetgeen structuurbepaling en -verfijning zeker vergemakkelijkt. Vanzelfsprekend zijn er repercussies m.b.t. de intensiteit. Dit wordt echter deels gecompenseerd omdat geen K_{β}-filter en primaire sollerslit meer nodig zijn. Bovendien is de achtergrond bijzonder laag (3 à 4 counts per seconde in onze opstelling met scintillatiedetector, zie tabel 2.2) waardoor een excellente signaal/ruis verhouding bekomen wordt.
De *Göbelspiegel* (Schuster *et al.* 1995, 1997) is een parabolisch gebogen multilaagsysteem dat de divergente X-stralenbundel converteert tot een smalle parallelle bundel. De lagen bestaan afwisselend uit een zwaar (bijv. W of Mo) en een licht element (bijv. C of Si). Vermits de invalshoek zeer klein is, wordt het grootste deel (> 70 %) van de inkomende bundel gereflecteerd met een zeer intense X-stralenbundel als resultaat. Tegelijk wordt de K_{β}-straling onderdrukt zodat de straling enkel uit $K_{\alpha 1}$ en $K_{\alpha 2}$ bestaat. Het grote voordeel van de Göbelspiegel is evenwel dat,

Referenties blz. 83

omwille van de parallelle bundelgeometrie piekverschuiving, t.g.v. het feit dat de sample zich niet perfect in het vlak van de focussing cirkel bevindt (m.a.w. de sample is te hoog of te laag gemonteerd), veel minder problematisch is in vergelijking met de Bragg-Brentano parafocussing geometrie. Anderzijds is piekasymmetrie wel nadrukkelijker aanwezig bij lage 2θ, zelfs indien er aan de primaire kant een bijkomende sollerslit geplaatst wordt.

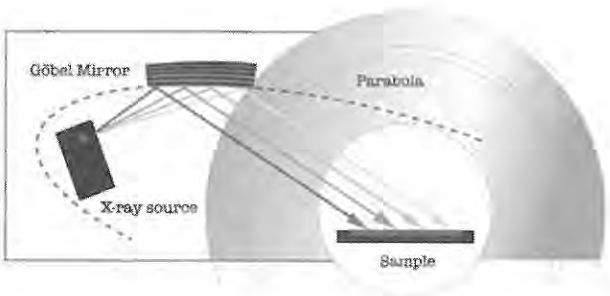


Fig. 2.3
Principe Göbelspiegel
(Fig. Bruker)

Met de *standaard samplehouder* is rotatie van de sample mogelijk. Op deze manier wordt een betere statistiek bekomen. Dit is zeker het geval bij hogere 2θ, waar de X-stralenbundel zeer smal is, zodat slechts een beperkt aantal deeltjes bestraald wordt. Deze samplerotatie verhelpt echter niets aan eventuele voorkeursoriëntatie, vermits er in hetzelfde vlak geroteerd wordt. Bovendien wordt bij lage 2θ, omwille van het ontwerp van de samplehouder, de X-stralenbundel partieel geblokkeerd. Bij hoge 2θ is er dan weer kans dat door de rotatie (en de trillingen die dit in de houder opwekt) het poeder uit de houder wordt geslingerd. Deze optie is dan ook niet gebruikt bij metingen (tenzij het poeder wordt 'vastgekleefd', zie 2.1.2.4).
De *Hoge-Temperatuur (HT) houder* bestaat uit een Pt strip die wordt opgewarmd door er stroom door te sturen. Temperatuurmeting gebeurt met een Pt-Rh thermokoppel dat langs de onderzijde in het centrum bevestigd is. Voor temperaturen boven 100 °C wordt een beschermende kap gemonteerd. Dit laat tevens toe om eventueel onder verschillende atmosferen te meten.
Secundair wordt er ofwel een *klassiek slitsysteem*, al dan niet in combinatie met een *secundaire monochromator*, ofwel een *lange*

collimator (openingshoek 0.15 °) gemonteerd. Dit laatste systeem wordt het meest gebruikt bij de studie van dunne filmen, hoewel het ook in combinatie met de Göbelspiegel voor fase-identificatie kan gebruikt worden indien het sampleoppervlak onregelmatig is. De secundaire monochromator, bestaande uit pyrolytisch grafiet, wordt enkel gemonteerd indien er fluorescentieproblemen (hoog achtergrondniveau) optreden. Dit is bijv. het geval bij samples die Co of Mo bevatten indien ze gemeten worden met Cu-straling. Nadeel is wel dat ook de intensiteit met een factor 3 à 4 daalt.
Wat de detectoren betreft, is er de keuze uit een *NaI scintillatiedetector* of een *Position Sensitive Detector* (PSD) (Göbel 1981, 1981a). De eerste heeft ontegensprekelijk de beste signaal/ruis verhouding en kan hoge intensiteiten aan. Met de PSD daarentegen kan over een ruim 2θ-interval (± 8 °2θ) tegelijk gemeten worden, hetgeen de meettijd drastisch reduceert. Echter zullen de diffractiepieken beduidend breder uitvallen omwille van het defocusseringseffect aan de uiteinden van het meetgebied. Een bijkomend nadeel is ook dat er bij lage 2θ een belangrijke verhoging van de achtergrond optreedt, te wijten aan verstrooiing van de X-stralenbundel in de atmosfeer.

Elke module kent dus zowel voor- als nadelen. Bovendien zijn om technische redenen bepaalde combinaties niet mogelijk. Bijv. kan de Ge(111)monochromator niet gebruikt worden met de HT-samplehouder, kan de PSD niet gecombineerd worden met eender welk slitsysteem of secundaire monochromator en moet de Göbelspiegel zonder primaire sollerslit gebruikt worden in de HT-opstelling.
Afhankelijk van het type experiment zal een bepaalde configuratie daarom meer geschikt zijn dan een andere. Dit kan in enkele richtlijnen als volgt samengevat worden.

Structurele en microstructurele analyse

De resolutie is hier het doorslaggevende criterium. Rekening houdend met voorgaande opmerkingen is de combinatie van een primaire monochromator met een klassiek slitsysteem en scintillatiedetector het meest aangewezen. De beste resolutie wordt vanzelfsprekend bekomen

Referenties blz. 83

met de smalste slit (= 0.05 mm), doch dit gaat gepaard met lange teltijden. Meestal is de 0.2 mm detectorslit een goed compromis. Bovendien kan indien er voldoende materiaal voorhanden is een bredere divergentieslit geplaatst worden. Tenzij uitdrukkelijk anders vermeld, werden alle metingen van dit type uitgevoerd met volgende configuratie:

Ge(111)monochromator – 0.6 mm focussing slit – 1.0 mm divergentieslit – standaard samplehouder – 2.0 mm antiscatterslit – secundaire sollerslit – 0.2 mm detectorslit – scintillatiedetector

HT-XRD

Hier is de duur van de meettijd een belangrijk criterium. Een routinemeting voor fase-identificatie met de combinatie Ge(111)-monochromator en scintillatiedetector neemt ongeveer 1 uur in beslag. Om kinetische processen te volgen of een volledige thermische ontbinding zoals in TGA te simuleren is dit veel te lang. De combinatie van Göbelspiegel met PSD is daarom meer aangewezen. De tijdsduur voor een routineopname kan op die manier beperkt worden tot een vijftal minuten. Een niet geringe tijdswinst. Bovendien heeft de Göbelspiegel nog als bijkomend voordeel dat slechts een zeer nauw gebied rond het thermokoppel bestraald wordt. Met een divergente bundel zou bij lage 2θ een groot gebied bestraald worden. Binnen zo een ruim gebied zal er echter een beduidende temperatuurgradiënt zijn.
Bij dit soort experimenten wordt de sample met een thermisch stabiele lijm vastgekleefd aan de monsterhouder. De bedekking is echter niet altijd optimaal zodat meestal nog een bijdrage van de Pt samplehouder (diffractiepieken rond 39.76 °, 46.24 ° en 67.45 °2θ) gemeten wordt. Dit hoeft niet noodzakelijk een nadeel te zijn, omdat deze Pt-pieken als een soort interne standaard kunnen fungeren. Door de thermische expansie zal er immers altijd een verschuiving van de diffractiepieken optreden naar lagere 2θ.
De configuratie die voor deze experimenten gebruikt werd, bestaat uit:

Göbelspiegel met ingangs- en exitslit van 1.0 mm – HT samplehouder – PSD

Vermits voor *fase-identificatie* de vereisten meestal iets minder strikt zijn, wordt dan ook gebruik gemaakt van de configuratie die gemonteerd staat. Voor metingen aan *dunne filmen* (die binnen het bestek van dit werk evenwel niet zijn uitgevoerd) zou men kunnen denken aan volgende opstelling:

Göbelspiegel met ingangs- en exitslit van 1.0 mm – primaire sollerslit – standaard samplehouder – lange collimator (0.15 ° openingshoek) – scintillatiedetector

Dit type opstelling zou ook geschikt zijn indien de samples niet geprepareerd kunnen worden met een vlak sampleoppervlak (bijv. in geval van grofkorrelige materialen).

2.1.2.3 Karakterisering toestel

Reeds uit Hfdst. 1 bleek dat zeer accurate data nodig zijn voor o.a. indexeringsdoeleinden of microstructurele studies. De eerste vereiste is daarom dat het toestel perfect uitgelijnd wordt volgens de procedures die door de fabrikant worden voorgeschreven. Dit op zich kan al behoorlijk gecompliceerd zijn, zeker in geval van een primaire monochromator. Zelfs na een correcte uitlijning blijken veel diffractometers nog een hoekafhankelijke fout te vertonen. Voor fase-identificatie is dit meestal niet dramatisch, voor indexering daarentegen nefast. Bij micro-structurele studies moet een deconvolutie gedaan worden van de instrumentele bijdrage. Hiervoor is het essentieel dat men de inherente breedte van de diffractiepieken kent. Voor dit soort toepassingen wordt er daarom gebruik gemaakt van welgekende standaarden. Deze kan men zelf synthetiseren, hetgeen niet zo evident is omdat ze toch wel aan een aantal welbepaalde karakteristieken moeten voldoen (Langford 1996, Van Berkum *et al.* 1994). Bijv. mag

Referenties blz. 83

voor piekpositiestandaarden het materiaal niet te transparant zijn voor X-stralen (zie ook 1.3.2.2), voor profielstandaarden is een nauwe deeltjesgroottedistributie (tussen 1 en 10 μm) vereist, enz. Anderzijds kunnen deze standaarden als Standard Reference Materials (SRM, Cline 1992) aangekocht worden bij het US National Institute of Standards and Technology (NIST). Teneinde het toestel te karakteriseren werden bij deze instelling volgende standaarden aangekocht: SRM 675 (een synthetische mica) voor correctie van de experimentele piekposities en SRM 660a (LaB_6) voor bepaling van de instrumentele resolutie. Deze laatste standaard kan ook als positiestandaard gebruikt worden, doch heeft als nadeel dat de eerste diffractiepiek pas bij 21.35 °2θ verschijnt. Verschillende van de bestudeerde oxalaten vertonen daarentegen reeds een eerste diffractiepiek tussen 8 ° en 12 °2θ.
Uit de meting van de SRM 675 standaard (zie fig. 2.6a) blijkt inderdaad dat er een belangrijke hoekafhankelijke fout aanwezig blijft na uitlijning m.b.v. de kwartsplaat volgens de procedure van de fabrikant. Deze fout is van een zodanige grootteorde dat de experimentele data meestal geen resultaat opleveren bij indexering. Daarom wordt voor correctie van experimentele datasets gebruik gemaakt van correctie-curven die werden opgesteld door de gecertificeerde waarde $2\theta_{stand}$ van de standaard uit te zetten i.f.v. de gemeten waarde $2\theta_{exp}$. In ons geval geeft dit aanleiding tot een lineair verband waardoor de experimentele data makkelijk te corrigeren zijn (zie fig 2.6b).
Om de karakteristieken van een bepaalde configuratie te kennen en om verschillende configuraties onderling te kunnen vergelijken, worden zogenaamde Instrumentele Resolutie Functies (IRF) opgesteld. Voor de SRM 660a wordt hiertoe de variatie van de *FWHM* en/of integraalbreedte β i.f.v. 2θ uitgezet. Deze IRF is vanzelfsprekend afhankelijk van de geometrie en dimensies van het toestel, maar ook van het type straling. Door Cheary *et al.* (1994) werd het effect van verschillende slitsystemen op de IRF onderzocht. Typisch vertoont deze curve een minimum bij intermediaire 2θ (weliswaar weinig uitgesproken), waarbij de piekbreedte grotendeels bepaald wordt door de breedte van de detectorslit. Bij hoge 2θ neemt de piekbreedte dan weer snel toe tot meer dan tweemaal de minimumbreedte, hetgeen te wijten is aan een toenemende spectrale golflengtedistributie. Bij lage 2θ

is de piek-verbreding dan weer te wijten aan axiale divergentie-effecten. Om de IRF te beschrijven tussen de meetpunten wordt er een functie gebruikt van het Cagliotti-type (zie 1.3.2.2). In navolging van Louër *et al.* (1988) is ook getracht om zelf een standaard te synthetiseren door BaF_2 (Aldrich, 99 %) achtereenvolgens te zeven op 325 mesh (~ 45 μm) en dan thermisch te behandelen gedurende 10 h op 650 °C, gevolgd door een langzame afkoeling tot kamertemperatuur. Er blijft echter nog residuele verbreding aanwezig zoals blijkt uit fig. 2.5.

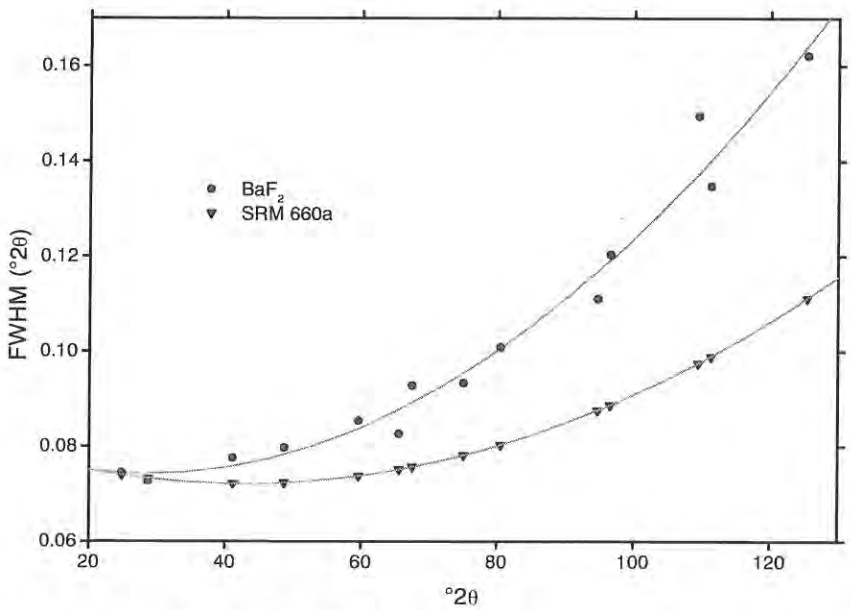


Fig. 2.5 IRF van BaF_2 en SRM660a voor configuratie met Ge(111) monochromator en 0.2 mm detectorslit

Referenties blz. 83

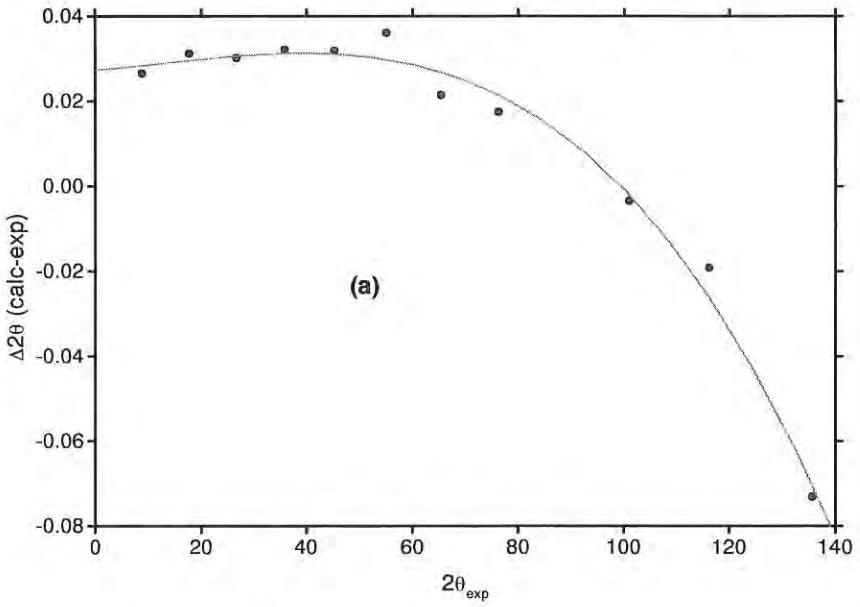
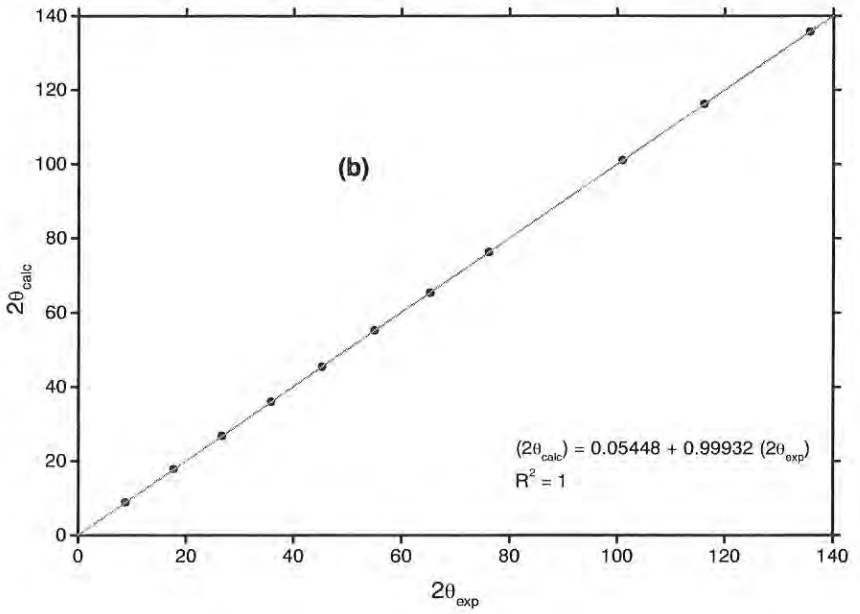


Fig 2.6 (a) piekverschuiving i.f.v. 2θ, **(b)** typische correctiecurve



2.1.3 Samplehouders

Origineel werden door de fabrikant kunststof samplehouders meegeleverd, waar centraal een cirkelvormige holte was voorzien. Hiertegen zijn echter een aantal bezwaren. Kunststof samplehouders geven een verhoogde achtergrond (voornamelijk bij lage 2θ), maar vooral zouden er zeer smalle divergentieslits moeten gebruikt worden om te vermijden dat de X-stralenbundel bij lage 2θ deels op de monsterhouder zou vallen, met relatief lagere intensiteiten in dit gebied tot gevolg. Hiervoor kan weliswaar in Rietveldprogramma's gecorrigeerd worden, doch zulke post factum correcties worden indien mogelijk best vermeden. Uit de literatuur (Li *et al.* 1993, Misture 1994) blijkt dat de ideale samplehouder een kubisch éénkristal is met een perfect vlak oppervlak, zonder eigen achtergrondbijdrage, vertoont het materiaal zelf geen interferentiepieken en is het gemakkelijk te bewerken. De samplehouders die dit ideaal het best zouden benaderen zijn kwarts en Si(511) houders. Deze zijn echter niet zo eenvoudig te bewerken en bij wijze van compromis hebben we zelf samplehouders ontwikkeld uit aluminium met dezelfde schijfdiameter (5 cm) als de kunststofhouders, maar een rechthoekige i.p.v. een cirkelvormige holte. Dit is immers de vorm van de X-stralenbundel op de sample. Aan de hand van testmetingen met fluorescent materiaal zijn eerst de maximale bundeldimensies geschat bij lage 2θ met de 1.0 mm divergentieslit. De uiteindelijke dimensies van de rechthoek (22 mm * 35 mm) zijn lichtjes groter gekozen teneinde een veilige marge te hebben. De diepte van deze uitsparing zou ten minste 10 maal de halve penetratielengte van de X-stralen moeten bedragen. Dit is vanzelfsprekend functie van het bestudeerde materiaal, maar op basis van theoretische berekeningen voor een aantal oxalaten is gekozen voor een diepte van 0.5 à 0.6 mm. Ter vergelijking: in zuur strontiumoxalaat is bij 120 °2θ na ongeveer 230 μm reeds 99.9 % van de X-stralen geabsorbeerd. De berekening hiervan verloopt als volgt: van elk element wordt de massafractie berekend en vermenigvuldigd met de elementaire massa absorptiecoëfficiënt μ/ρ (in cm^2/g, International Tables for X-ray Crystallography Vol. III blz. 157). De som van al deze bijdragen levert dan de massa absorptiecoëfficiënt van het materiaal, waarna men door vermenigvuldiging met de densiteit (in g/cm^3) tot de lineaire

Referenties blz. 83

absorptiecoëfficiënt μ (in cm^{-1}) komt. De uiteindelijke penetratiediepte L van de X-stralen kan dan berekend worden via (Cullity 1978):

$$L = \frac{K_x \sin\theta}{2\mu} \qquad \text{met} \qquad K_x = \ln\frac{1}{1-x} \qquad [2.3]$$

Hierin is x de fractie van de geabsorbeerde X-stralen.

Behalve deze houder, is nog een tweede exemplaar gemaakt met een opening langs één zijde. Door een glasslit op de houder te leggen kan deze dan zijdelings gevuld worden. De opening wordt na vulling afgesloten met een soort klei. Dit is een mogelijke manier om voorkeursoriëntatie te minimaliseren omdat het materiaal niet aangedrukt wordt. De resolutie is weliswaar iets minder goed omwille van het niet perfect vlakke sampleoppervlak, maar de oriëntatie van de kristallieten zal alleszins meer willekeurig zijn dan bij aandrukken van de sample met een glasslit (Buhrke *et al.* 1998). Uit een aantal testen blijkt dit voor de bestudeerde samples echter nauwelijks een verschil te maken. De morfologie van de kristallieten is dan ook niet van die aard om sterke voorkeursoriëntatie te verwachten. Belangrijk nadeel van deze houder is ten andere dat een grote hoeveelheid product nodig is. Om vlotte manipulatie toe te laten moet immers een uitsparing van 2 à 3 mm voorzien worden.
Is de hoeveelheid sample echt klein, dan kunnen beide houders niet gebruikt worden tenzij smallere slits gemonteerd worden en de holte partieel opgevuld wordt met klei. Een andere mogelijkheid is om de sample te mengen met een inert materiaal. Door de verdunning zullen wel langere teltijden nodig zijn. Behalve deze oplossingen is er voor dit type samples ook een Si(400) éénkristalhouder ter beschikking. Hierin is langs 1 zijde een kleine, doch onregelmatige holte aangebracht door behandeling met waterstoffluoride. Een andere manier om deze houder te gebruiken is door de betreffende sample op de andere zijde aan te brengen en 'vast te kleven' d.m.v. bijv. vacuümvet of dubbelzijdige kleefband. De sample komt weliswaar boven het vlak van de focussing cirkel te liggen met verschuiving van de diffractiepieken naar hogere 2θ tot gevolg, maar hiervoor kan gecorrigeerd worden middels een interne standaard. Op die manier is deze samplehouder voor fase-identificatie

en indexeringsdoeleinden bruikbaar. Voor structuur-analyse en -verfijning ligt dit anders omdat geen homogene dekking van de samplelaag kan gegarandeerd worden, waardoor intensiteitsvariaties kunnen optreden. Bovendien geeft het Si(400) vlak bij 69.13 °2θ een zeer intense diffractiepiek.
Tot slot worden in tabel 2.2 de resultaten weergegeven van experimenten waarbij voor de verschillende samplehouders de achtergrond is bepaald als som van de bijdragen van de samplehouder, de verstrooiing van de X-stralen in de atmosfeer en de intrinsieke ruis van de detector. Voor de configuratie met Ge(111) monochromator en scintillatiedetector zijn daartoe de intensiteiten gedurende 30 s gemeten bij zowel lage (10 °2θ), intermediaire (50 °2θ) als hoge (120 °2θ) hoeken. Het resultaat op elke positie is telkens een gemiddelde van 5 onafhankelijke metingen.
Het relatief hogere aantal counts bij lage 2θ is te wijten aan de sterkere verstrooiing van de doorgaande bundel in de atmosfeer. Het is duidelijk dat de gebruikte Al-houder iets minder presteert vergeleken met de Si(004) éénkristalhouder, doch een beduidende verbetering is t.o.v. de oorspronkelijke samplehouder.

Tabel 2.2 Bijdrage tot achtergrond van samplehouder, X-stralenverstrooiing in de atmosfeer en detectorruis (uitgedrukt in counts per seconde)

Samplehouder	10 °2θ	50 °2θ	120 °2θ
Fabrikant	40	6.9	7.2
Al	5.3	3.5	3.3
Si(004)	3.1	0.6	0.8

2.1.4 Meetprocedure

Voor de beschrijving van de gebruikte procedure (Buhrke *et al.* 1998), veronderstellen we dat de sample reeds in poedervorm is. In eerste instantie zal het poeder nog lichtjes met de hand vermalen worden in een mortier. Gebruik van een balmolen is niet aan te raden omdat dit

Referenties blz. 83

zeer gemakkelijk piekverbreding introduceert. In extreme gevallen (bijv. klei) kan het product zelfs amorf worden.
Vervolgens wordt de sample gezeefd tot < 325 mesh (45 μm) om een goede statistiek te verzekeren. Indien nog geen diffractogram van het materiaal beschikbaar is, wordt altijd eerst een routinemeting (van 10 ° tot 60 °2θ, 0.04 °2θ stapgrootte met een teltijd van 3 s per stap) uitgevoerd om een idee te krijgen van de piekposities, piekbreedtes, intensiteiten, enz. Vervolgens wordt een meting over een relatief beperkt interval uitgevoerd (bijv. van 10 ° tot 60 °2θ) met kleine stapgrootte (0.01 à 0.02 °2θ) om de piekposities te bepalen. Voor deze metingen wordt het poeder stevig aangedrukt om een zo vlak mogelijk sampleoppervlak te bekomen. In principe is ook menging met een interne standaard (10 tot 30 % van de totale massa) wenselijk. Voor de meeste samples is dit evenwel om praktische redenen niet gedaan. De overlap met de samplepieken zou positiebepaling immers weinig nauwkeurig maken. De experimentele piekposities zijn wel altijd gecorrigeerd m.b.v. correctiecurven opgesteld na meting van een externe standaard.
Is de indexering succesvol, dan wordt een lange opname gemaakt over een uitgestrekt 2θ-interval (minimaal tot 100 °2θ, meestal zelfs tot 120 °2θ). Dit is belangrijk om o.a. thermische parameters nauwkeurig te kunnen bepalen en om correlatie-effecten te verminderen. Vermits zijdelings aanbrengen van de sample voor de bestudeerde materialen geen noemenswaardig verschil maakt, wordt het poeder zachtjes aangedrukt met een glasslit. Hill (1995) analyseerde verschillende datacollectiestrategieën voor Rietveldverfijning. Hieruit bleek dat volgende basisregels konden geponeerd worden voor een optimale datacollectie. De stapgroottes worden zo gekozen, dat ten minste drie en bij voorkeur een vijftal punten boven de *FWHM* van de smalste diffractiepiek gemeten worden. De teltijden moeten toelaten tussen de 5 000 en 10 000 counts te accumuleren voor de meest intense diffractiepieken. In praktijk betekent dit dat deze opnames al gauw 2 tot 3 dagen in beslag nemen.
Bij de microstructurele analyse wordt eveneens gestart met een routineopname. Voor de eigenlijke meting wordt het poeder stevig aangedrukt met een glasslit om verbreding t.g.v. een ongelijk sampleoppervlak te voorkomen. Vervolgens worden er intervallen van

ten minste 10 à 15 maal de *FWHM* rond elke piek gemeten, waarbij de stapgrootte zodanig wordt gekozen dat de verhouding stapgrootte/*FWHM* zeker 1/6 of kleiner bedraagt. Voor weinig intense pieken worden minimaal 1000 counts gecollecteerd, terwijl dit voor de overige pieken tussen de 5000 en 10 000 bedraagt.

2.2 Neutronpoederdiffractie

Voor neutrondiffractie-experimenten werd een aanvraag ingediend bij het Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) te F-91191 Gif-sur-Yvette. Na een gunstige beoordeling kon het project rekenen op de financiële steun van de Europese Commissie via het TMR-LSF (Training and Mobility of Researchers – Access to Large Scale Facility) programma (Contract No. ERB FMGE CT 95 0043). Het experiment werd uitgevoerd op diffractometer 3T2, in samenwerking met dr. F. Bourée.

2.2.1 Waarom neutronen?

Het antwoord op deze vraag ligt in het fundamentele fysische verschil tussen X-stralen en neutronen. De eerste worden verstrooid door de elektronen van een atoom, terwijl de neutronen verstrooid worden door de atoomkern. M.a.w. de regio waaruit deze laatste verstrooid worden is een factor 10^5 kleiner dan voor X-stralen. Dit heeft als rechtstreeks gevolg dat de atomaire verstrooiingsfactor f_j bij X-stralen afneemt i.f.v. $\sin\theta/\lambda$ (zie vgl. [1.13]). Het equivalent bij neutronen, nl. de atomaire verstrooiingslengte b_j (eenheid: 10^{-12} cm) blijft daarentegen grosso modo constant. De intensiteitsafname i.f.v. 2θ is om die reden veel minder uitgesproken in vergelijking met X-stralen, waardoor ook bij hoge 2θ statistisch relevante diffractiepieken gemeten kunnen worden. Dit heeft bijv. een positieve invloed op de bepaling van de thermische parameters. Daarenboven hebben deze b_j's nog enkele andere interessante eigenschappen. Zo hebben de isotopen van hetzelfde element meestal een verschillende b_j en kunnen deze zelfs negatieve waarden aannemen.

Referenties blz. 83

Het neutron heeft ook een spin ½ waardoor het geschikt is voor de studie van het magnetisme op microscopische schaal, zo worden bijv. orderelaties (ferro-, antiferro- en ferrimagnetisme) gemeten via neutrondiffractie. Belangrijker nog is evenwel dat b_j geen regelmatige toename vertoont i.f.v. het atoomnummer Z zoals bij X-stralen. Hierdoor kunnen parameters van lichte elementen preciezer bepaald worden indien er ook zware elementen aanwezig zijn. Met X-stralen wordt de waarde van de structuurfactoren F daarentegen in grote mate bepaald door de zware elementen.
Daarnaast is het voor Rietvelddoeleinden interessant dat de neutrondiffractiepieken meestal een relatief eenvoudig profiel hebben, waardoor ze gemakkelijker te fitten zijn.

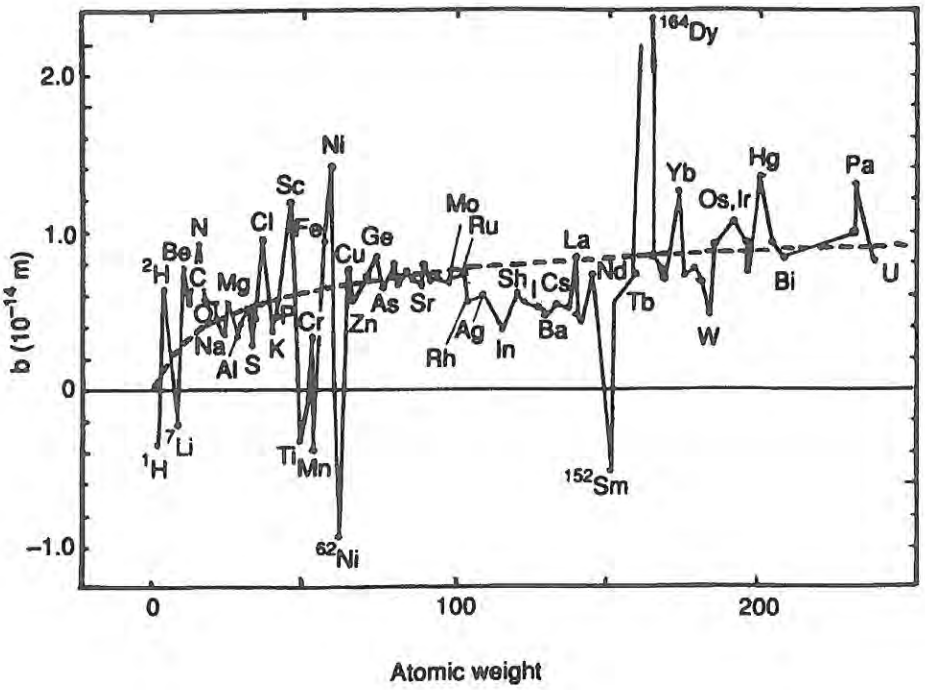


Fig. 2.7 Variatie van de verstrooiingsweglengte b_j i.f.v. het atoomgewicht

Toch zijn er ook een aantal nadelen. Niet alleen is het neutron een moeilijk te produceren deeltje, maar ook de uiteindelijke flux is niet erg groot. 's Werelds beste reactor (aan het Institut Laue-Langevin te Grenoble) produceert 'slechts' 10^{15} neutronen/cm^2.s. Ter vergelijking: een conventionele X-straaldiffractometer haalt een flux van 10^{18} fotonen/cm^2.s. Daarnaast is omwille van het kleine interactievolume (neutronen interageren enkel met de atoomkernen) relatief veel product nodig. Bepaalde elementen interageren ook op een niet-coherente wijze met neutronen, hetgeen resulteert in een hoog achtergrondniveau. Waterstof is hiervan een voorbeeld: de werkzame doorsnede (uitgedrukt in Barn, waarbij 1 Barn = 10^{-24} cm^2/nucleus) voor niet-coherente verstrooiing bedraagt immers 80.2600 Barn tegen maar 1.7568 Barn voor coherente verstrooiing (ter vergelijking: voor C bedraagt de werkzame doorsnede voor coherente en niet-coherente verstrooiing respectievelijk 5.5505 Barn en 1.0 10^{-3} Barn). Vandaar dat voor neutrondiffractie waterstof altijd vervangen wordt door deuterium. Tot slot is ook de resolutie van de diffractiepieken beduidend minder goed in vergelijking met X-stralen.
Rekening houdend met deze opmerkingen kan men besluiten dat voor structuuranalyse X-stralen meer geschikt zijn. Zware atomen kunnen immers door hun sterke interactie relatief gemakkelijk teruggevonden worden. Voor het vervolledigen van een model en de uiteindelijke Rietveld-verfijning zijn neutronen eerder aangewezen omdat ze toelaten alle structurele parameters met hoge precisie te bepalen.

2.2.2 Experimentele opstelling

De neutronen worden geproduceerd door fissiereacties van ^{235}U, hetgeen gemiddeld 2.4 neutronen per uraniumatoom oplevert. Deze neutronen hebben echter een te hoge kinetische energie die door opeenvolgende botsingen met moderatoratomen (in dit geval deuterium op kamertemperatuur) verminderd wordt. Deze thermische neutronen komen via een collimator de diffractometer binnen (zie fig. 2.8). Daar worden m.b.v. een Ge(335) monochromator de neutronen met de gewenste energie geselecteerd. In de uitgevoerde experimenten komt dit

Referenties blz. 83

overeen met een golflengte van 1.2251 Å. De sample zelf bevindt zich in een vanadium houder (9 mm diameter, 50 mm hoogte). Dit materiaal heeft geen Braggpieken, doch levert een continue bijdrage over het gehele 2θ-gebied. De gediffracteerde neutronen worden gedetecteerd met een blok van 20 ^{3}He detectoren via de reactie:

$$ {}^3_2He + {}^1_0n \rightarrow {}^3_1T + {}^1_1p \qquad [2.4] $$

In deze detectoren worden de gevormde geladen deeltjes versneld in een elektrisch veld en veroorzaken ze door botsing met gasmoleculen secundaire ladingen. Deze ladingen worden gecollecteerd aan elektrodes. Het is uiteindelijk de geïnduceerde stroompuls die gedetecteerd wordt.

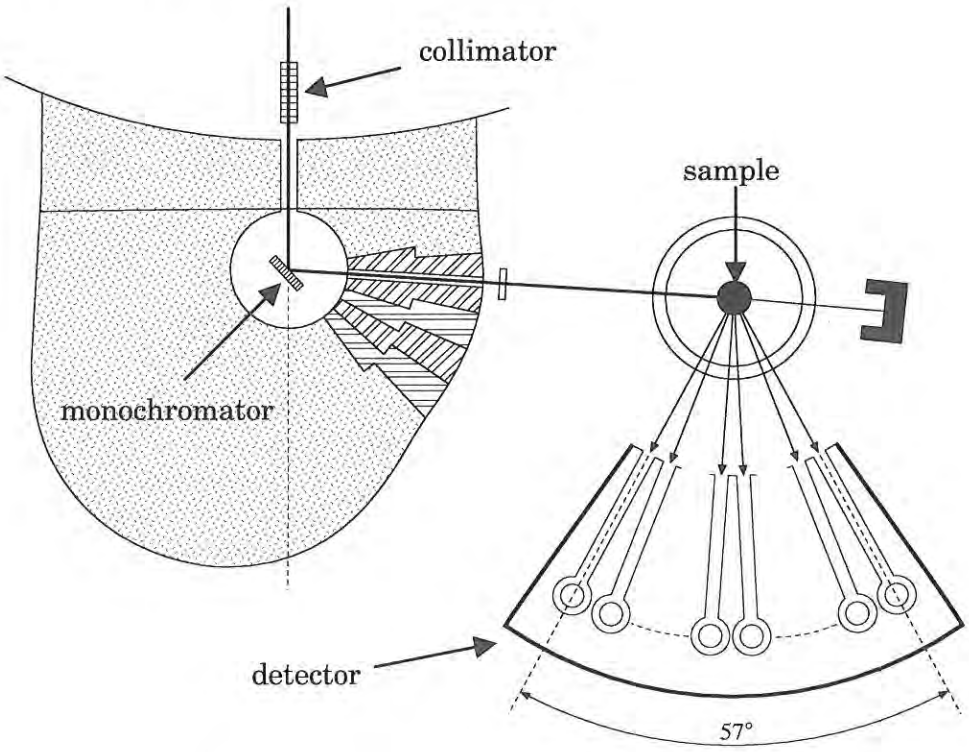


Fig. 2.8 Configuratie van de 3T2 diffractometer

Referenties

Buhrke V.E., Jenkins R. and Smith D.K. (1998) "A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis" John Wiley & Sons Inc., New York

Cheary R.W. and Cline J.P. (1994) Adv. X-ray Anal. **38**, 75

Cline J.P. (1992) Proceedings of the international conference "Accuracy in Powder Diffraction II" (Gaithersburg 26-29/05/'92), NIST special publication **846**, 68

Cullity B.D. (1978) "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading

Göbel H. (1981) Adv. X-ray Anal. **24**, 123

Göbel H. (1981a) Adv. X-ray Anal. **24**, 255

Hill R.J. (1995) in "The Rietveld method" Hfdst. 5, edited by Young R.A., IUCR monographs on crystallography – 5, Oxford University Press

Knaepen E. (1998) "Systematische studie van de oxalaatcoprecipitatie-route ter bereiding van $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$", doctoraatsthesis, LUC, Diepenbeek

Knuyt G. (1997) Cursus Kristallografie, tweede kandidatuur scheikunde, LUC, Diepenbeek

Langford J.I. and Louër D. (1996) Rep. Prog. Phys. **59**, 131

Li C.T. and Albe W.R. (1993) Powder Diffraction **8(2)**, 118

Louër D. and Langford J.I. (1988) J. Appl. Cryst. **21**, 430

Misture S.T., Chatfield L.R. and Snyder R.L. (1994) Powder Diffraction **9(3)**, 172

Nouwen R. (1999) "Bijdrage tot de studie van de sol-gelchemie voor de bereiding van peroskieten. Synthese en karakterisering van $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ en $(La_{1-x}Sr_x)CoO_3$", doctoraatsthesis, LUC, Diepenbeek

Schildermans I. (1998) "Synthese en karakterisering van de precursor en $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ via de hydroxide coprecipitatiemethode", doctoraatsthesis, LUC, Diepenbeek

Schuster M. and Göbel H. (1995) J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, A270

Schuster M. and Göbel H. (1997) Adv. in X-ray Anal. **39**, 57

Referenties blz. 83

Van Bael M.K. (1999) "Sol-gelbereiding en karakterisering van de supergeleider $YBa_2Cu_4O_8$ en invloed van substitutie van Y door Ca, Ba door Sr en Cu door Co of Ni", doctoraatsthesis, LUC, Diepenbeek

Van Berkum J.G.M., Sprong G.J.M., De Keijser Th.H., Delhez R. and Sonneveld E.J. (1994) Powder Diffraction **10(2)**, 129

Vanhoyland G. (1997) "Optimalisatie van gespuitdroogd YBCO-Ag precursorpoeder en de synthese van magnetrontargets", licentiaatsthesis, RUG, Gent

3. Structuuranalyse

Om de leesbaarheid van dit hoofdstuk te bevorderen, wordt m.b.t. de voorstellingswijze van de verschillende elementen volgende conventie aangehouden:

Metaalatoom O O

C N H of D

3.1 Zuur strontiumoxalaat

(Vanhoyland *et al.* 2001a)

Tijdens de synthese van oxalaatprecursoren voor de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ supergeleider werden diffractiepieken gevonden die niet in overeenstemming te brengen waren met gekende fasen uit de JCPDS databank (1997). Knaepen (1998) slaagde erin de verantwoordelijke fase in zuivere vorm te synthetiseren en m.b.v. thermische analyse-technieken grondig te karakteriseren. Op basis hiervan, en naar analogie van het zuur bariumoxalaat $BaC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Mutin *et al.* 1979, Chaix-Pluchery *et al.* 1989), werd volgende structurele formule aangenomen: $SrC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}(H_2C_2O_4) \cdot H_2O$ (MG = 238.6725 g/mol).
Voor de synthese van het zure strontiumzout wordt een overmaat oxaalzuur gebruikt. De centrale vraag is hoe dit extra oxaalzuur structureel geïncorporeerd zit. Om hierop een éénduidig antwoord te kunnen geven, zijn zowel X-straaldiffractie als neutrondiffractie aangewend.

Referenties blz. 144

3.1.1 X-straaldiffractie

3.1.1.1 Indexering

Teneinde de eenheidscelparameters te bepalen, wordt een poederdiffractogram opgenomen van 8 ° tot 70 °2θ met stapgrootte 0.01 ° en 20 s meettijd per stap. Bepaling van de piekposities gebeurt d.m.v. fitting in PROFILE, waarna een correctie wordt toegepast op basis van een eerder opgestelde correctiecurve voor een SRM 675 externe standaard. De eerste 20 posities worden gebruikt voor indexering met TREOR97 en DICVOL91. In beide gevallen wordt dezelfde monokliene eenheidscel als oplossing gevonden. Dit resultaat is vervolgens op basis van de eerste 40 geobserveerde piekposities verfijnd in PIRUM. De uiteindelijke eenheidscelparameters zijn: a = 6.341(1) Å, b = 16.880(2) Å, c = 5.7798(8) Å en β = 97.60(1)° met M_{20} = 52 en F_{30} = 78 (0.0081, 48). Het betreft dus een tamelijk kleine eenheidscel met een volume van 613.2 Å^3.
Tijdens de 7th BCA/CCG Intensive Course in X-ray Structure Analysis (Durham, 1999) werden deze gegevens gebruikt om de Crystal Data Information File (= centrale databank in Daresbury, normaal enkel toegankelijk voor onderzoekers van Britse universiteiten en instituten) te raadplegen op zoek naar eventuele isostructurele materialen. Het overeenkomstig structureel model kan immers als startpunt dienen om een Rietveldverfijning uit te voeren. Er werden echter geen analoge materialen gevonden en bijgevolg moet eerst de structuur bepaald worden via één van de methoden beschreven in 1.4.7.
Uit de lijst van geïndexeerde diffractiepieken (zie tabel 3.1) kan de ruimtegroep P2$_1$/n (relaties: $h0l$: $h+l$ = 2n, $0k0$: k = 2n, $h00$: h = 2n en $00l$: l = 2n) afgeleid worden.
De experimentele densiteit (= 2.5501(9) g/cm^3) is bepaald m.b.v. gaspyknometrie. Na invulling in [1.24] geeft dit Z = 3.95 (~ 4) waaruit volgt dat de asymmetrische subeenheid juist 1 molecule bevat. Er bevindt zich m.a.w. geen enkel atoom in een speciale positie.

Tabel 3.1 Lijst van geïndexeerde diffractiepieken

(hkl)	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*	*(hkl)*	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*
020	10.487	0.014	230	32.619	0.010
110	15.041	0.013	022	32.996	0.002
120	17.587	0.008	$\bar{1}22$	34.283	-0.015
021	18.701	-0.003	211	34.696	-0.009
$\bar{1}01$	19.523	0.003	032	35.148	0.023
$\bar{1}11$	20.223	0.001	061	35.519	-0.001
031	22.122	-0.003	$\bar{1}32$	36.350	-0.012
101	22.310	-0.008	$\bar{1}61$	37.584	0.012
121	24.704	-0.006	122	37.715	0.018
$\bar{1}31$	25.174	0.003	231	37.925	-0.003
041	26.202	-0.005	161	39.163	-0.018
131	27.416	-0.010	170	40.021	0.007
200	28.381	0.005	071	40.555	-0.001
$\bar{1}41$	28.860	0.010	$\bar{2}51$	40.800	0.001
150	30.022	0.001	$\bar{2}22$	41.113	0.002
220	30.309	-0.014	$\bar{1}52$	42.374	-0.009
051	30.709	-0.005	$\bar{2}32$	42.885	-0.009
$\bar{2}11$	31.034	0.011	062	45.128	-0.006
002	31.207	0.009	$\bar{2}42$	45.294	-0.001
060	31.789	0.008	081	45.793	0.003

* $\Delta 2\theta = 2\theta_{obs} - 2\theta_{calc}$

Referenties blz. 144

3.1.1.2 Structuurbepaling

Voor het vervolg van de procedure is een nieuwe opname gemaakt van 8 ° tot 120 °2θ met 0.02 °2θ als stapgrootte en 30 s meettijd per stap. In een poging eventuele voorkeursoriëntatie te minimaliseren is de samplehouder zijdelings opgevuld, hoewel dit uiteindelijk weinig verschil blijkt te maken.
De eenheidscelparameters en ruimtegroep uit 3.1.1.1 worden gebruikt als invoer voor het directe methoden programma EXPO.
Eerst wordt de intensiteit onder iedere diffractiepiek bepaald via een Le Bail fitting (R_P = 7.9 %). In totaal zijn er 272 onafhankelijke observaties, of 30 % van het totale aantal diffractiepieken in het gemeten 2θ-gebied. Na normalisatie van de structuurfactoren, wordt de isotrope temperatuurfactor B_{iso} via de Wilsonplot geschat op 2.087. Bekijkt men de distributie van de genormaliseerde structuurfactoren, dan is $\langle |E|^2 - 1 \rangle$ = 0.676, hetgeen wijst op een niet-centrosymmetrische ruimtegroep. $P2_1/n$ is natuurlijk wel degelijk centrosymmetrisch. Dit voorbeeld is aldus een illustratie van de stelling in 1.4.5, dat statistische tests voor de bepaling van de ruimtegroep in geval van poederdata weinig betrouwbaar zijn.
De faseset met hoogste CFOM (= 0.560) levert reeds een chemisch zinvol resultaat (R_{min} = 8.05 %). Zowel Sr, de oxalaatgroepen, als O van H_2O zijn zichtbaar. Manueel moet evenwel een C veranderd worden in O. Met deze aangepaste structuur wordt de gehele procedure herhaald, te beginnen met opnieuw een Le Bail fitting. R_P daalt slechts lichtjes (= 7.67 %), terwijl ook B_{iso} (= 2.054) nauwelijks wijzigt. De extra informatie komt wel de fasebepaling ten goede vermits CFOM stijgt tot 0.824. De structuur (R_{min} = 6.44 %) die op basis van deze faseset wordt afgeleid, voldoet volledig aan de verwachtingen (zie tabel 3.2). De posities voor alle niet-H atomen zijn immers op correcte wijze bepaald.

Tabel 3.2 Positionele parameters bepaald via directe methoden

Atoom	x	y	z
Sr	0.879	0.418	0.737
O1	0.627	0.228	0.166
O2	0.686	0.282	0.768
O3w	0.851	0.563	0.584
O4	0.776	0.510	0.083
O5	0.565	0.170	0.554
O6	0.526	0.561	0.265
O7	0.699	0.350	0.331
C1	0.642	0.240	0.582
C2	0.558	0.518	0.113
C3	0.656	0.289	0.354

w = water

3.1.1.3 Rietveldverfijning

Alvorens de eigenlijke verfijning te starten, wordt eerst een Le Bail fitting gemaakt in FULLPROF. Dit levert immers relatief goede startwaarden voor de piekprofielparameters. In totaal zijn 17 profielparameters aangepast in deze volgorde: 2θ-verschuiving, 6 achtergrondparameters, 1 profielparameter (η voor Pseudo-Voigt), 3 Cagliotti-termen, 4 eenheidscelparameters en 2 asymmetrieparameters. Resultaat: R_{wP} = 12.6 % en R_B = 0.56 %. Uiteindelijk zijn deze parameters samen met het structureel model (tabel 3.3) verder verfijnd volgens de Rietveldmethode. Dit gebeurt stap voor stap, waarbij de isotrope temperatuurfactor constant (= 1.00) gehouden wordt. Vermits de verfijning convergeert, wordt uiteindelijk ook voor elk element afzonderlijk een isotrope temperatuurfactor B_{iso} afgeleid. In totaal worden dus via deze kleinste-kwadratenmethode 54 parameters aangepast. Zoals blijkt uit fig. 3.1 en de R-waarden (R_B = 5.5 %, R_F = 3.8

Referenties blz. 144

% en R_{wP} = 16.5 %), is de overeenkomst tussen berekend en experimenteel model bevredigend. Ook in de Fourier verschilmap worden geen belangrijke pieken van residuele elektronendensiteit gevonden. Enkel op de positie van Sr blijft nog een overschot van 0.42 $e^-/Å^3$, de overige pieken zijn kleiner dan 0.2 $e^-/Å^3$.
Hoewel de verhouding (onafhankelijke diffractiedata)/(te verfijnen parameters) in dit geval behoorlijk gunstig is (~ 7.4), lijkt het weinig zinvol om voor ieder atoom een afzonderlijke B_{iso} af te leiden. De variatie in B_{iso} is desgevallend immers bijzonder groot (B_C van 0.6 tot 2.9 en B_O van 0.3 tot 2.7), zonder dat dit een betere fit oplevert of hiervoor enige fysische evidentie bestaat.

Tabel 3.3 Positionele en thermische coördinaten na Rietveldverfijning (X-stralendata)

Atoom	x	y	z	B_{iso}
Sr	0.8793(2)	0.41798(8)	0.7356(3)	1.25(4)
O1	0.622(1)	0.2287(5)	0.157(2)	1.61(9)
O2	0.673(1)	0.2813(5)	0.756(2)	1.61(9)
O3w	0.856(1)	0.5661(5)	0.576(1)	1.61(9)
O4	0.779(1)	0.5085(5)	0.070(1)	1.61(9)
O5	0.575(1)	0.1676(5)	0.569(2)	1.61(9)
O6	0.524(1)	0.5548(4)	0.265(1)	1.61(9)
O7	0.694(1)	0.3488(5)	0.329(1)	1.61(9)
C1	0.632(2)	0.2392(8)	0.578(3)	1.4(2)
C2	0.583(2)	0.5164(9)	0.093(2)	1.4(2)
C3	0.648(2)	0.2778(8)	0.347(3)	1.4(2)

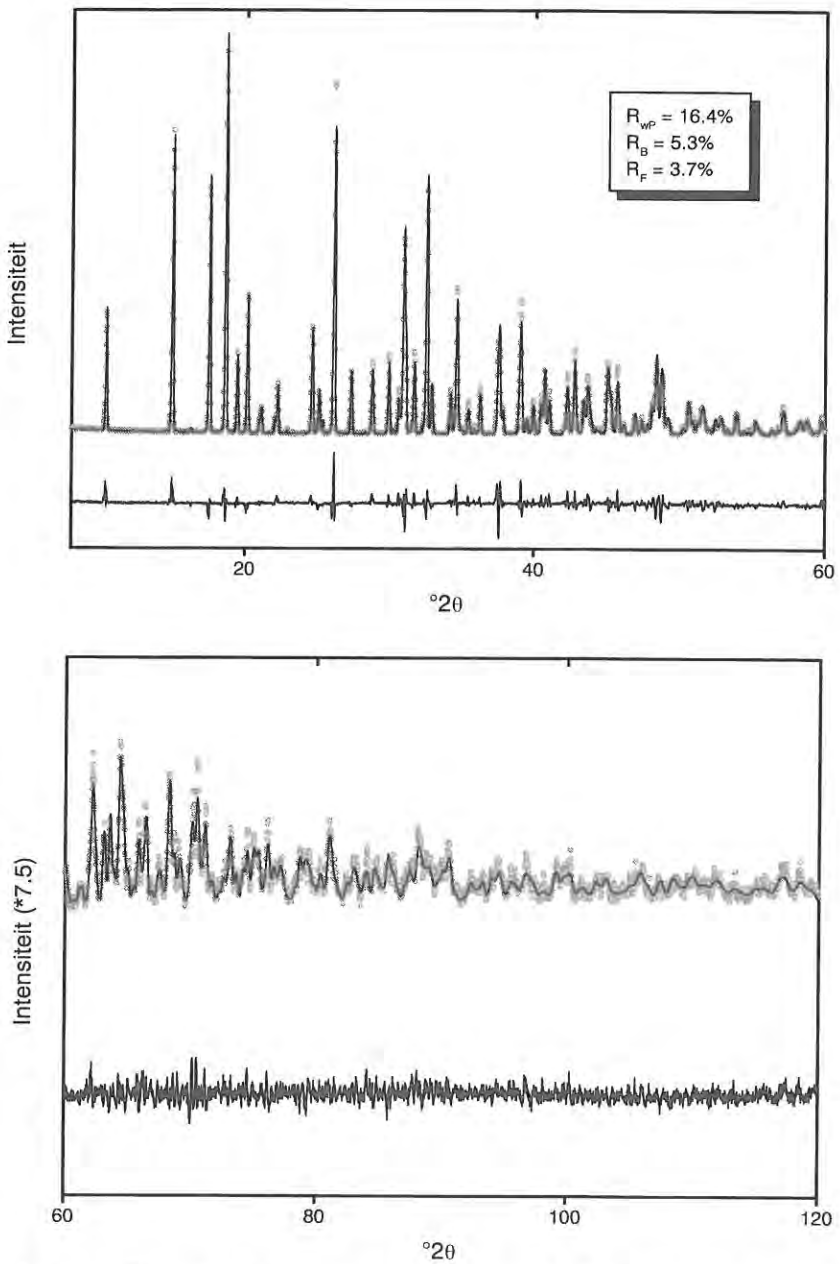


Fig. 3.1 Berekend versus experimenteel diffractiepatroon na Rietveldverfijning (X-stralendata)

Referenties blz. 144

3.1.2 Neutrondiffractie

Rechtstreeks gebruik van de neutrondata voor directe methoden levert in dit geval geen zinvolle resultaten. Waarschijnlijk is dit te wijten aan het geringe percentage onafhankelijke diffractiedata: slechts 15 %. In principe worden nochtans beduidend meer diffractiepieken gemeten (nl. 1964 tegen 909 met X-stralen) omwille van de kortere golflengte (1.2251 Å i.p.v. 1.54056 Å). Maar zoals reeds eerder aangehaald, vertonen neutrondiffractiepieken meer overlap dan X-stralendata. Om die reden wordt deze neutrondataset enkel voor Rietveldverfijning gebruikt.

3.1.2.1 Synthese

Een belangrijk nadeel van neutrondiffractie is dat H een grote niet-coherente bijdrage tot de achtergrond levert (zie ook 2.2.1). Daarom is het wenselijk waterstof H te substitueren door deuterium D. Om zeker te zijn dat deze substitutie volledig is, wordt de synthese uitgevoerd met uitsluitend gedeutereerde producten in een handschoenkast onder beschermende stikstofatmosfeer (Van Bael 1999). Oplossingen van 1.0 M $D_2C_2O_4 \cdot 2D_2O$ (Aldrich, 99 %) in D_2O (Cambridge Isotope Laboratories Inc., 99.9 %) en van 0.2 M $Sr(NO_3)_2$ (Merck) in D_2O zijn druppelsgewijs en onder roeren samengevoegd. Het precipitaat wordt 30 min na volledige samenvoeging afgefiltreerd op een 0.2 μm filter (Millipore). Na een nacht drogen in een excicator blijkt uit TGA-analyse dat het gewenste product gesynthetiseerd is. De snelheid van samenvoegen tijdens de synthese is hierbij wel een kritische parameter. Door te snelle samenvoeging wordt immers een mengsel van zuur strontiumoxalaat en $SrC_2O_4 \cdot 2.5D_2O$ bekomen.

3.1.2.2 Rietveldverfijning

Eerst wordt een Le Bail fitting uitgevoerd om een initiële schatting voor de diverse profielparameters te bekomen (R_B = 5.3 %, R_{wP} = 5.8 %). Vervolgens wordt de Rietveldverfijning aangevat met het model dat via X-straaldiffractie werd afgeleid (zie tabel 3.3). De overeenkomst tussen berekende en experimentele data m.b.t. de piekintensiteiten is evenwel niet goed (R_B ~ 20 %) (zie fig. 3.2). In feite is dit te verwachten, vermits het X-stralenmodel nog onvolledig is. Deuteriumatomen leveren in neutrondiffractie immers wel een belangrijke bijdrage tot de gezochte structuurfactoren, zoals blijkt uit de waarde voor de verschillende atomaire verstrooiingsweglengtes: b_{Sr} = 0.7020 10^{-12} cm, b_C = 0.5803 10^{-12} cm, b_O = 0.6646 10^{-12} cm en b_D = 0.6671 10^{-12} cm. Er wordt daarom een Fourier verschilmap opgesteld m.b.v. GFOURIER. In deze map kunnen 3 duidelijke pieken herkend worden, waar zich een tekort aan elektronendensiteit situeert. Namelijk op 1.044(8) Å van O3w (hoogte 0.078 (10^{-12} cm)/Å^3), op 1.012(6) Å van O3w (hoogte 0.056 (10^{-12} cm)/Å^3) en op 1.05(1) Å van O1 (hoogte 0.061 (10^{-12} cm)/Å^3). Gezien deze posities, kan verondersteld worden dat het hier de deuteriumatomen betreft. Inderdaad, na vervolledigen van het model daalt R_B onmiddellijk met verschillende procenten. Aanvankelijk worden hierbij de thermische factoren van deuterium constant op 1.0 gehouden. Vermits de verfijning echter gunstig convergeert kunnen, uiteindelijk ook de isotrope thermische factoren voor elk atoom afzonderlijk verfijnd worden (tabel 3.4). In totaal betekent dit 72 parameters, waarvan 56 intensiteitbepalend zijn (x, y, z en B_{iso} voor elk van de 14 atomen). De verhouding van het aantal onafhankelijke diffractiepieken tot het aantal intensiteitbepalende parameters is ongeveer 5. Uit fig. 3.3 en bijhorende R-factoren blijkt dat de overeenkomst tussen experimentele en berekende data behoorlijk goed is. Ook de finale Fourier verschilmap is bijzonder vlak met waarden gesitueerd tussen –0.012 en 0.016 (10^{-12} cm/Å^3).

Referenties blz. 144

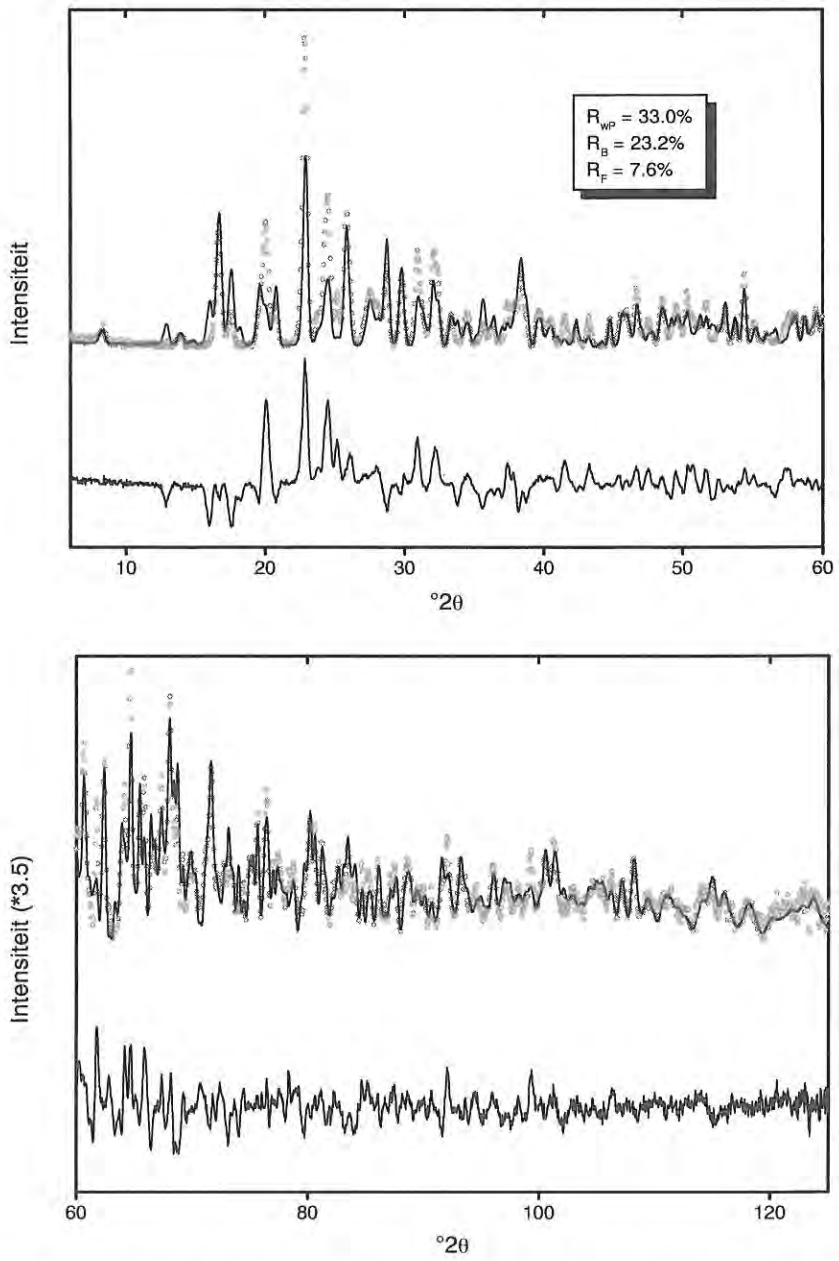


Fig. 3.2 Experimenteel versus theoretisch diffractiepatroon na verfijning van schaalfactor en 2θ-verschuiving (neutrondata)

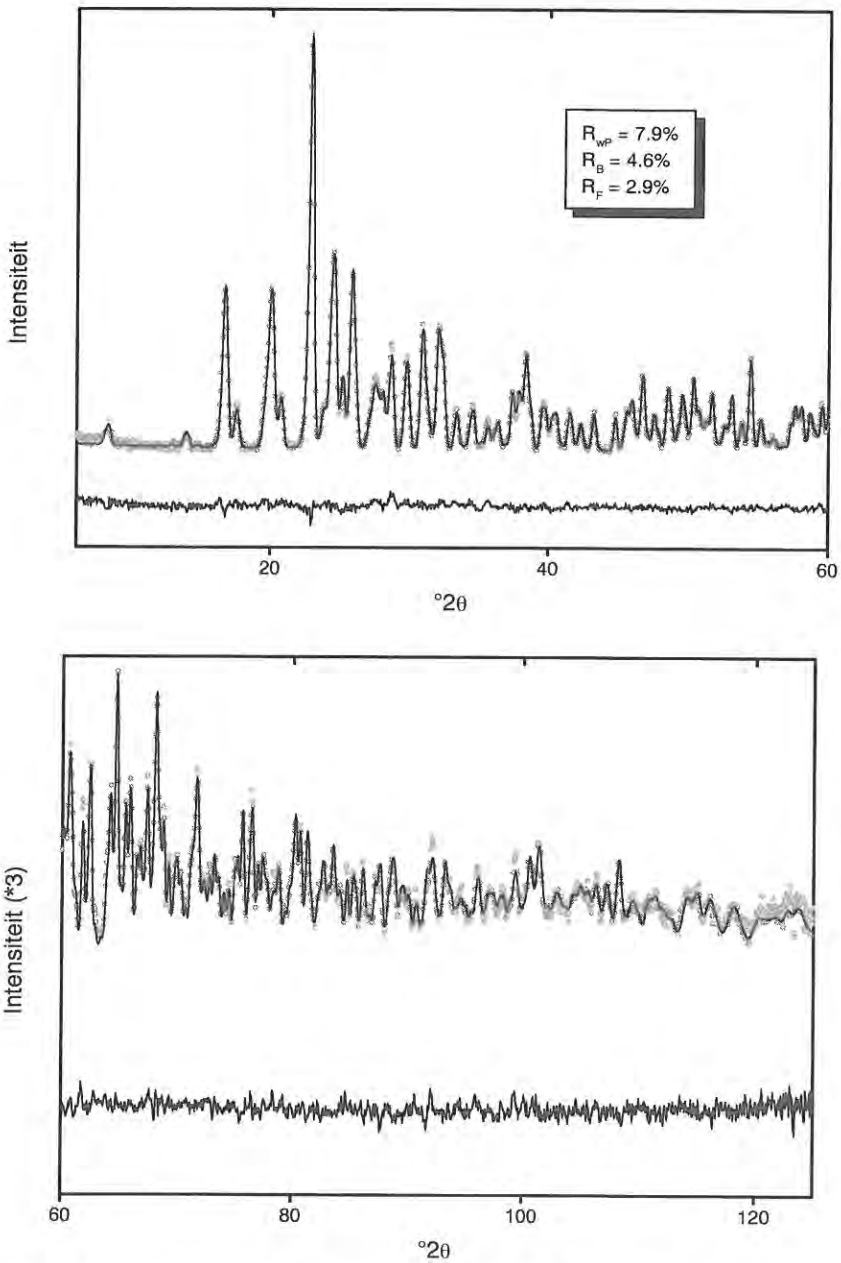


Fig. 3.3 Experimenteel versus berekend diffractiepatroon na volledige Rietveldverfijning (neutrondata)

Referenties blz. 144

Tabel 3.4 Positionele en thermische coördinaten na Rietveld-verfijning (neutrondata)

Atoom	x	y	z	B_{iso}
Sr	0.8786(5)	0.4184(2)	0.7385(6)	0.61(5)
O1	0.6171(7)	0.2290(3)	0.1597(9)	1.35(8)
O2	0.6749(8)	0.2813(3)	0.7532(8)	1.34(8)
O3w	0.8513(7)	0.5630(3)	0.5715(8)	1.12(8)
O4	0.7759(6)	0.5072(2)	0.0679(8)	1.14(8)
O5	0.5734(7)	0.1682(3)	0.5661(8)	1.19(8)
O6	0.5139(7)	0.5549(2)	0.2612(9)	1.45(9)
O7	0.6978(8)	0.3493(3)	0.3315(9)	1.58(8)
C1	0.6300(6)	0.2384(2)	0.5764(6)	0.71(6)
C2	0.5849(5)	0.5177(2)	0.0912(6)	0.49(5)
C3	0.6495(6)	0.2790(2)	0.3378(6)	0.69(6)
D1w	0.7804(8)	0.0700(3)	0.0219(9)	2.61(9)
D2w	0.6317(9)	0.1041(3)	0.8019(9)	2.59(9)
D3	0.1473(9)	0.2456(3)	0.5027(9)	3.0(1)

3.1.3 Structurele aspecten

Vergelijking van X-straal en neutrondiffractie resultaten (tabel 3.3 en 3.4) toont dat zowel de x en z coördinaten als de isotrope temperatuurfactor B_{iso} voor de lichte elementen beduidend nauwkeuriger bepaald worden met neutronen (= lagere esd's). Enkel voor Sr is dit niet het geval, maar dit zwaar element overheerst dan ook de structuurfactoren in het geval van X-straaldiffractie. Overeenkomstig zijn natuurlijk ook de afgeleide parameters zoals bindingsafstanden en –hoeken nauwkeuriger te bepalen via neutrondiffractie (zie tabel 3.5). In beide gevallen zijn de gevonden waarden echter in behoorlijk goede overeenstemming met literatuurgegevens: C-O = 1.36 Å (voor verkorte

bindingen met partieel dubbelbindingskarakter), C=O = 1.23 Å, C-C = 1.541 Å, O-D = 0.9699 Å en H-O-H = 104.45 ° (CRC 1983-1984).

Tabel 3.5 Interatomaire afstanden (Å) en bindingshoeken (°)

	XRD	NPD		XRD	NPD
Sr-O2	2.664(8)	2.657(6)	O5-C1-C3	116(1)	115.7(4)
Sr-O3w	2.662(7)	2.622(6)	O2-C1-C3	117(1)	115.5(3)
Sr-O3w'	2.63(1)	2.61(1)	O7-C3-C1	123(1)	120.0(4)
Sr-O4	2.608(9)	2.574(7)	O1-C3-C1	116(1)	112.6(3)
Sr-O4'	2.62(1)	2.64(1)			
Sr-O5	2.59(1)	2.58(1)	O4-C2-C2'	119(1)	118.4(3)
Sr-O6	2.598(7)	2.530(6)	O6-C2-C2'	119(1)	115.4(3)
Sr-O7	2.75(1)	2.74(1)			
			D1w-O3w-D2w	-	105.3(6)
C1-O5	1.26(2)	1.237(6)			
C1-O2	1.25(2)	1.254(6)	O2-C1-C3-O7		-2.8(6)
C1-C3	1.50(2)	1.560(5)	O2-C1-C3-O1		174.8(4)
C3-O1	1.37(2)	1.326(6)	O5-C1-C3-O7		177.6(5)
C3-O7	1.24(2)	1.227(6)	O5-C1-C3-O1		-4.9(5)
C2-O4	1.27(2)	1.249(5)	O6-C2-C2-O4		1.6(5)
C2-O6	1.28(2)	1.296(7)	O6-C2-C2-O6		180.0(4)
C2-C2'	1.51(2)	1.526(9)			
O1-D3	-	1.044(8)	D3···O2	-	1.544(7)
O3w-D1w	-	0.992(8)	D1w···O6	-	1.71(1)
O3w-D2w	-	1.005(7)	D2w···O5	-	1.741(8)

Hoe wordt nu de overmaat oxaalzuur geïncorporeerd in de structuur? Duidelijk niet als oxaalzuur zelf, maar wel via zijn afgeleide anionen: het oxalaatanion $C_2O_4^{2-}$ en het waterstofoxalaatanion $HC_2O_4^-$. Dit betekent dan ook dat de correcte structurele formule

Referenties blz. 144

$Sr(HC_2O_4)\cdot\frac{1}{2}(C_2O_4)\cdot H_2O$ (MG = 238.6725 $g.mol^{-1}$) moet zijn i.p.v. het eerder veronderstelde $SrC_2O_4\cdot\frac{1}{2}(H_2C_2O_4)\cdot H_2O$. Aldus is het zuur strontiumoxalaat verschillend van het zuur bariumzout waar, eveneens op basis van neutrondiffractiedata (Chaix-Pluchery *et al.* 1989), wel degelijk $H_2C_2O_4$ en $C_2O_4^{2-}$ werden gevonden. Elementsubstitutie houdt dus niet automatisch in dat een analoge structuur bekomen wordt.
Er kan hier terloops nog opgemerkt worden dat X-straaldiffractie eigenlijk reeds aanwijzingen geeft m.b.t. de correcte structuurformule, gezien het sterke enkel-bindingskarakter van de C3-O1 binding. Neutrondiffractie daarentegen levert het ondubbelzinnig bewijs vermits de posities van D effectief bepaald worden.
Strontium bevindt zich in een 8-voudige zuurstofomringing (fig. 3.4), hetgeen trouwens ook geldt voor de reeds gekende strontiumoxalaten: het monokliene SrC_2O_4 (Price *et al.* 1999), het tetragonale $SrC_2O_4\cdot 2.5H_2O$ (Sterling 1965, Christensen *et al.* 1998) en het trikliene $SrC_2O_4\cdot H_2O$ (Christensen *et al.* 1998). In deze coördinatieomgeving fungeren zowel het oxalaat- als het waterstofoxalaatanion éénmaal als bidentaat en éénmaal als monodentaat. De 2 overblijvende posities worden bezet door watermoleculen. De aldus gevormde SrO_8 polyeder kan beschreven worden als een vervormd bipiramidaal trigonaal prisma, waarbij O7·O2·O5·O3w het vierkant vlak vormen (fig. 3.4). Deze polyeders hebben gemeenschappelijke zijden (O4···O4' en O3w···O3w') zodat ze eendimensionale ketens vormen evenwijdig met de *c*-as (zie fig. 3.5). Dit betekent evenwel dat de watermoleculen als brugvormende liganden optreden tussen strontiumatomen. Deze functie wordt bij geen van de andere gekende strontiumoxalaten waargenomen. In deze gevallen is water gecoördineerd aan het strontium zonder meer.
Ook de polyederketens zijn onderling verbonden: in het *ac*-vlak door oxalaatanionen en in het *bc*-vlak door waterstofoxalaatanionen. Bovendien wordt het hele netwerk nog bijkomend gestabiliseerd door waterstofbruggen. Deze zou men in twee groepen kunnen opdelen. Een eerste type (D1w···O6, gericht volgens het *ac*-vlak) zorgt voor extra stabiliteit *tussen* de ketens, terwijl het andere type (D2w···O5 en D3···O2, beide gericht volgens het *bc*-vlak) *binnen eenzelfde* keten werkzaam is (fig. 3.6).
Tot hiertoe is de structuur beschreven vanuit het standpunt van het metaalion. Bekijken we vervolgens de oxalaatcoördinatiewijze. Hiervoor

maken we gebruik van de nomenclatuur van Price *et al.* (1999), zoals verduidelijkt in fig. 3.7. In dit zure strontiumoxalaat vinden we net zoals in $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ een *type 2* coördinatie voor de oxalaatgroep. Voor het waterstofoxalaatanion (fig. 3.8) vinden we evenwel een nieuwe coördinatiewijze, die we hier zullen benoemen met *type 4*.
Uit de berekende torsiehoeken blijkt dat beide anionen praktisch vlak zijn (afwijking < 5 °), hetgeen ook in overeenstemming is met de andere strontiumoxalaten. Theoretische studies (Dewar *et al.* 1990) suggereren nochtans dat in zouten met relatief grote kationen ($r(Sr^{2+})$ = 1.12 Å), de orthogonale conformeer de voorkeur zou genieten. Het berekende energieverschil tussen beide conformeren is evenwel minimaal (~ 1.6 $kcal.mol^{-1}$).

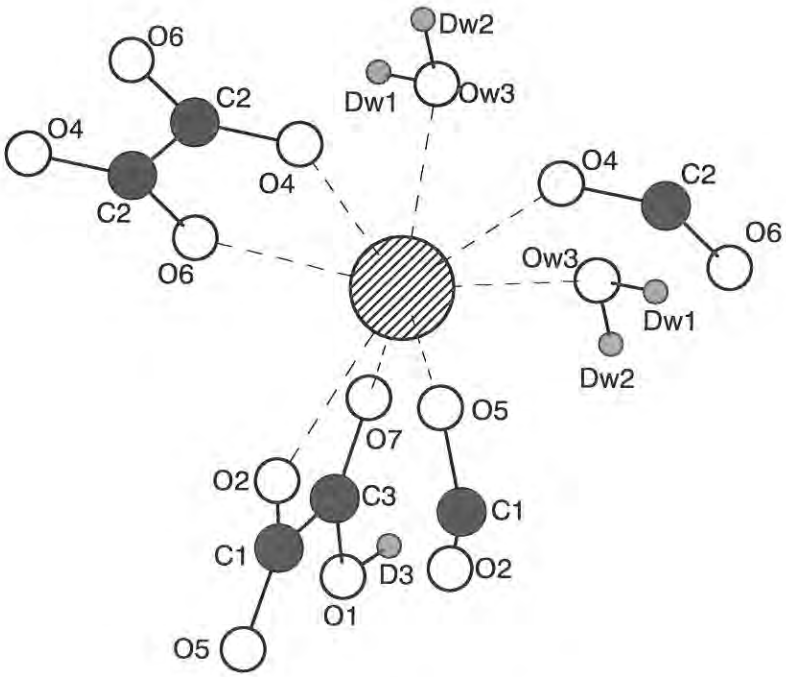


Fig. 3.4a Sr-coördinatie

Referenties blz. 144

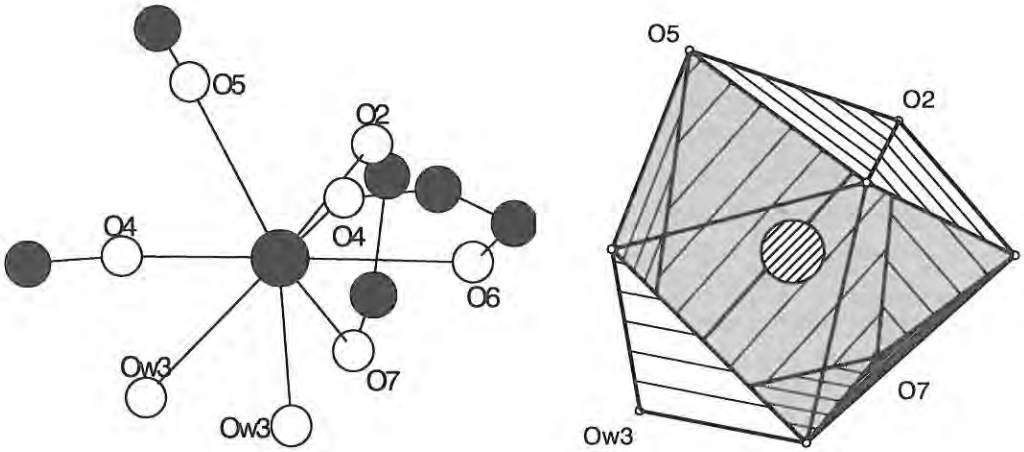


Fig. 3.4b bipiramidaal trigonaal prisma

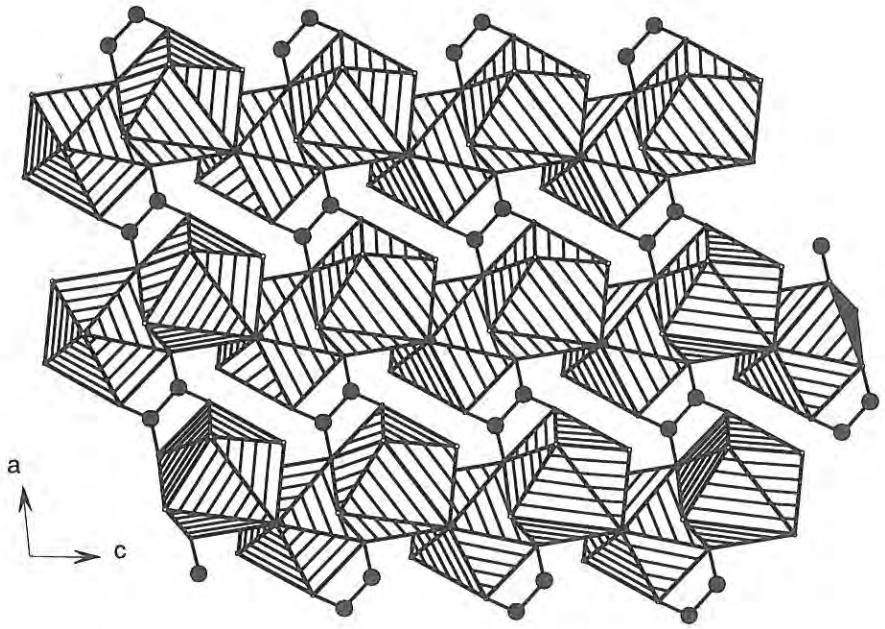


Fig. 3.5 1-D SrO_8 ketens gericht volgens de *c*-as

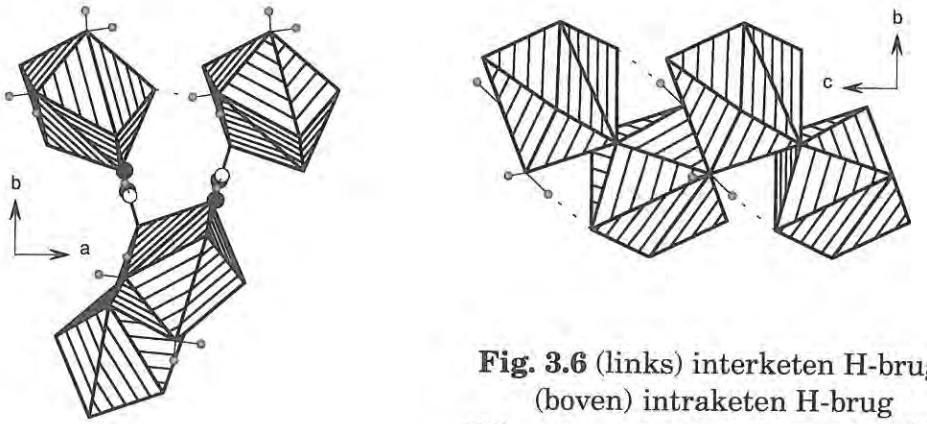
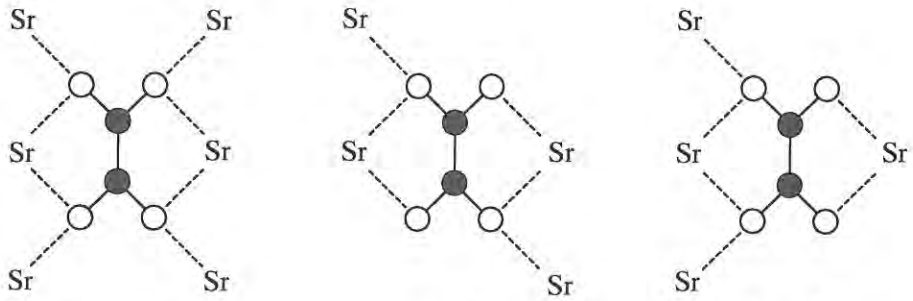


Fig. 3.6 (links) interketen H-brug,
(boven) intraketen H-brug
H-bruggen aangegeven in stippellijn



type 1 *type 2* *type 3*

Fig. 3.7 Oxalaatcoördinatiemodes



type 4 *type 5*

Fig. 3.8 Waterstofoxalaatcoördinatiemodes

Referenties blz. 144

3.2 Watervrij zuur strontiumoxalaat

(Vanhoyland *et al.* 2001b)

3.2.1 Synthese

Het watervrije zuur strontiumoxalaat $SrHC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}(C_2O_4)$ (MG = 220.6573 g/mol) is een tussenproduct dat gevormd wordt tijdens de thermische ontbinding van het zuur strontiumoxalaat (Knaepen 1998). Tijdens de eerste ontbindingsstap van laatstgenoemd product wordt water volledig vrijgesteld. Dit betekent dat het watervrije oxalaat tijdens de opwarming slechts stabiel is over een beperkt temperatuurinterval van ± 190 °C tot ongeveer 250 °C (fig. 3.9). Deze ontbinding moet dus goed gecontroleerd gebeuren en wordt daarom uitgevoerd in een TGA-toestel. Onder een continue drogeluchtstroom wordt het poeder verwarmd (10 °C/min) tot 215 °C en vervolgens gedurende 30 min isotherm gehouden opdat de conversie volledig zou zijn. Deze procedure is enkele keren herhaald om voldoende materiaal te verkrijgen voor de XRD-experimenten. Bijkomende TGA-experimenten op dit watervrije oxalaat tonen aan dat de dehydratatie voor 100 % doorgaat, maar dat geen verdere ontbinding plaatsvindt tijdens het opgelegde temperatuur-programma (fig. 3.9). Het experimentele massaverlies (20.3 %) komt immers goed overeen met het theoretische massaverlies (20.4 %) voor de ontbinding van watervrij zuur strontiumoxalaat $SrHC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}(C_2O_4)$ tot strontiumoxalaat SrC_2O_4. Anderzijds is het gevormde product niet hygroscopisch vermits er tot de ontbinding van het watervrije zuur oxalaat bij 250 °C geen bijkomend massaverlies wordt waargenomen in functie van de tijd.

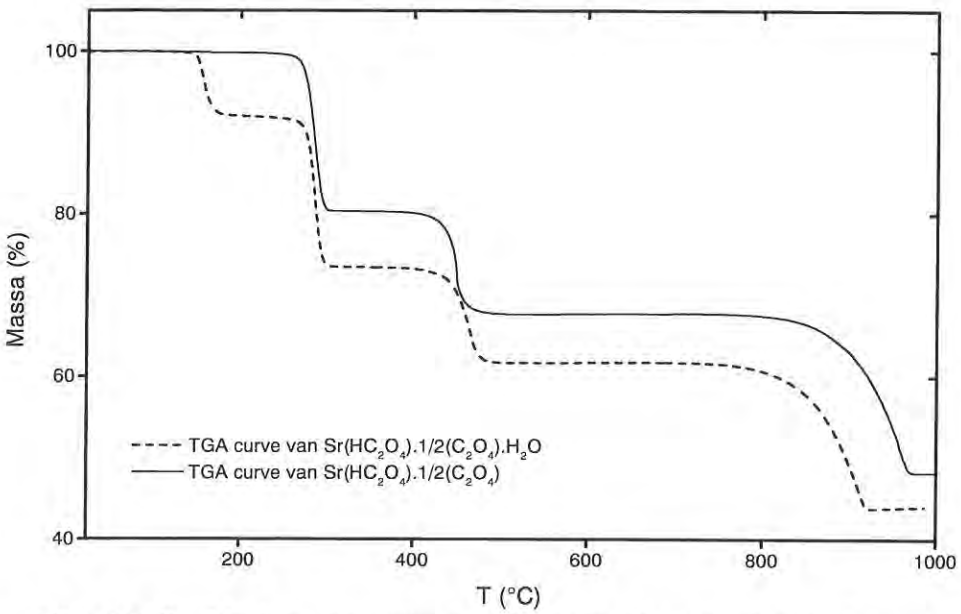


Fig. 3.9 Ontbinding van zuur strontiumoxalaat en watervrij zuur strontiumoxalaat (10 °C/min, droge lucht)

3.2.2 Indexering

Indexering van het diffractiepatroon met zowel TREOR97 als DICVOL91 levert dezelfde monokliene eenheidscel. Deze celparameters worden vervolgens in PIRUM verfijnd op basis van 35 via PROFILE gefitte diffractiepieken. De eenheidscelparameters zijn: a = 7.9661(7) Å, b = 9.205(1) Å, c = 7.3198(8) Å en β = 102.104(8) ° met FOM's: M_{20} = 79 en F_{30} = 88 (0.0049, 70). Hieruit berekent men het celvolume: 524.84 Å^3. Uit de lijst van de geïndexeerde diffractiepieken (zie tabel 3.6) kan de ruimtegroep $P2_1/c$ afgeleid worden. Op basis van het eenheidscelvolume en ruimtegroep zal Z waarschijnlijk eveneens 4 zijn, in overeenstemming met het zuur strontiumoxalaat (3.1). Desgevallend is de theoretische densiteit van het product, berekend via [1.24], gelijk aan 2.79 g.cm^{-3}.

Referenties blz. 144

Tabel 3.6 Lijst van geïndexeerde diffractiepieken

(hkl)	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*	*(hkl)*	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*
100	11.351	0.000	300	34.518	0.000
110	14.889	0.002	131	34.686	0.003
011	15.674	0.003	$\bar{3}11$	35.548	-0.007
$\bar{1}11$	17.788	0.001	310	35.913	0.004
020	19.275	0.006	202	37.502	0.004
111	20.884	0.006	$\bar{1}13$	38.306	0.000
120	22.424	0.005	320	39.827	-0.004
200	22.816	0.001	311	40.537	0.001
$\bar{1}21$	24.471	0.002	231	40.995	-0.006
210	24.815	0.012	$\bar{1}41$	42.063	-0.024
$\bar{1}02$	25.099	0.007	222	42.477	-0.015
$\bar{2}11$	25.530	0.010	023	42.650	-0.002
121	26.838	0.006	$\bar{3}22$	43.193	-0.018
220	30.038	0.006	141	43.587	-0.004
$\bar{2}21$	30.640	0.004	321	44.108	-0.003
112	31.144	0.005	$\bar{2}23$	44.702	0.002
$\bar{2}12$	31.702	0.000	$\bar{3}31$	45.448	-0.003
$\bar{1}31$	32.844	0.001			

* $\Delta 2\theta = 2\theta_{obs} - 2\theta_{calc}$

3.2.3 Structuurbepaling

Van de dataset (10 ° tot 100 °2θ, 0.02 ° stapgrootte en 50 s per stap) worden in EXPO eerst de intensiteiten geschat via een Le Bail fitting (R_P = 5.1 %). In totaal kunnen 181 diffractiepieken als statistisch onafhankelijk beschouwd worden (of 33.8 % van het totaal). De Wilsonplot levert voor B_{iso} een waarde van 1.377. Vervolgens worden de

directe methoden toegepast in default mode. Op basis van de faseset met hoogste CFOM (= 0.855) kan onmiddellijk een structureel model (R_{min} = 5.6 %) afgeleid worden dat alle niet-H atomen bevat en bovendien chemisch zinvol is (tabel 3.7). De oxalaat- en waterstofoxalaatgroep zijn als dusdanig te herkennen, terwijl ook de bindingsafstanden van de correcte grootteorde zijn. Enkel C8-C9 (= 1.80 Å) valt te groot uit voor een enkelvoudige C-C binding.

3.2.4 Rietveldverfijning

Het directe methoden model uit vorige paragraaf wordt vervolgens via de Rietveldmethode verfijnd, waarbij initieel de temperatuurfactoren constant gehouden worden: B_{Sr} = 1.0 en B_C = B_O = 1.0. Voor de profielparameters worden als startwaarden deze van de Le Bail fitting ingevoerd. Dit model heeft, na verfijning van schaalfactor en 2θ-verschuiving, nog tamelijk hoge R-waarden: R_{wP} = 21.1 % en R_B = 13.4 %. De opmerkingen van Le Bail (2000) in acht genomen (zie 1.4.8.2), worden daarom eerst de positionele coördinaten van de atomen verfijnd, te beginnen met deze van het zwaarste element Sr. Hierdoor dalen de R-factoren reeds beduidend: R_{wP} = 13.8 % en R_B = 6.4 %. Vervolgens komen de profielparameters aan de beurt, waarna uiteindelijk ook de isotherme temperatuurfactoren voor elk element worden verfijnd. In totaal betekent dit 51 parameters, waarvan 33 intensiteitsbepalend zijn (nl. de positionele coördinaten en B_{Sr}, B_O en B_C). Hierdoor valt de verhouding van het aantal effectieve diffractiepieken t.o.v. het aantal intensiteitsbepalende parameters nog behoorlijk gunstig uit: 6.1 op (p = ½)-niveau (of 5.5 rekening houdend met gegevens uit EXPO).
De grafische overeenkomst tussen berekende en experimentele data, alsook de corresponderende R-waarden zijn bijzonder goed (zie fig. 3.10). Bovendien wordt ook in de Fourier verschilmap na de finale verfijning nauwelijks nog residuele elektronendensiteit aangetroffen, vermits de waarden zich situeren tussen de –0.15 en 0.18 $e^-/Å^3$.

Referenties blz. 144

Tabel 3.7 Positionele parameters bepaald via directe methoden

Atoom	x	y	z
Sr1	0.827	-0.173	0.958
O2	0.840	0.110	0.991
O3	0.907	-0.103	0.651
O4	0.552	-0.039	0.803
O5	0.399	0.190	0.789
O6	1.047	0.107	0.693
O7	0.707	0.355	0.897
C8	0.504	0.103	0.822
C9	0.711	0.185	0.907
C10	0.970	-0.001	0.594

Tabel 3.8 Positionele en thermische coördinaten na verfijning

Atoom	x	y	z	B_{iso}
Sr1	0.8273(1)	-0.1739(1)	0.9568(2)	0.63(3)
O2	0.8337(8)	0.1155(6)	0.979(1)	0.97(9)
O3	0.8948(9)	-0.0985(7)	0.647(1)	0.97(9)
O4	0.5425(9)	-0.0308(9)	0.802(1)	0.97(9)
O5	0.4039(8)	0.1835(9)	0.7991(9)	0.97(9)
O6	1.0481(9)	0.1084(7)	0.6978(9)	0.97(9)
O7	0.7052(7)	0.3290(9)	0.8944(9)	0.97(9)
C8	0.536(1)	0.103(1)	0.829(2)	1.4(2)
C9	0.708(1)	0.189(1)	0.909(2)	1.4(2)
C10	0.973(2)	-0.002(2)	0.601(2)	1.4(2)

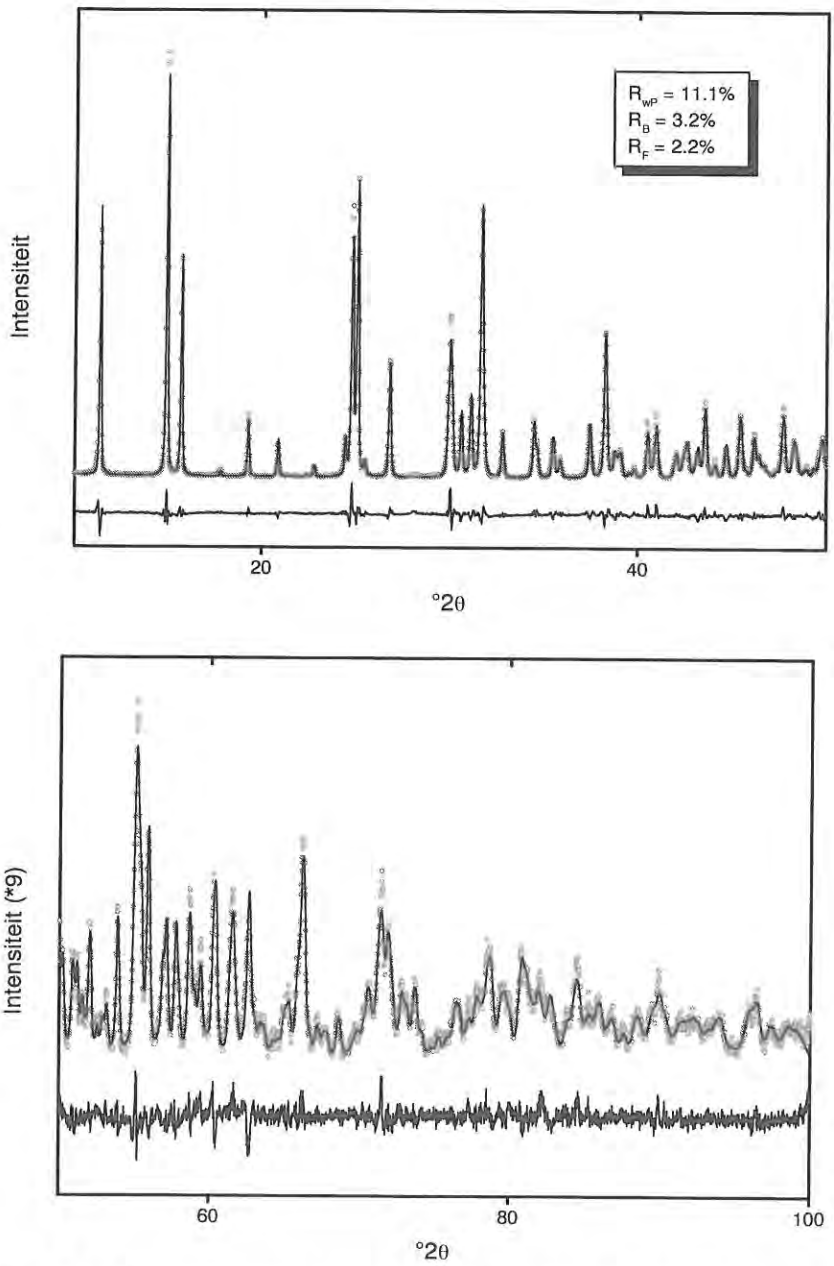


Fig. 3.10 Experimenteel versus berekend diffractiepatroon na Rietveldverfijning

Referenties blz. 144

3.2.5 Structurele aspecten

Wat de structuur van het watervrij zuur strontiumoxalaat betreft, kunnen parallellen getrokken worden met de andere strontiumoxalaten en het zuur strontiumoxalaat (zie 3.1) in het bijzonder.
Over het algemeen zijn de bindingsafstanden en –hoeken tamelijk in overeenstemming met de theoretische waarden (zie tabel 3.9 en 3.1.3 voor literatuurwaarden). Bepaalde bindingen (bijv. C10-C10) vallen wel wat lang uit, andere daarentegen zijn te kort (bijv. C10-O3). Waarschijnlijk kan dit toegeschreven worden aan het feit dat de posities van deze lichte elementen met X-stralen minder nauwkeurig te bepalen zijn. Alleszins bevindt Sr zich in een 8-voudige zuurstofcoördinatie en kan deze SrO_8 polyeder wederom beschreven worden als een vervormd bipiramidaal trigonaal prisma (zie fig. 3.11). Het vierkant vlak wordt gevormd door O4·O5·O3·O6. De polyeders hebben in dit geval 3 zijden (O2···O2', O3···O6 en O3'···O6') gemeenschappelijk in tegen-stelling tot de zure strontiumoxalaatpolyeders die slechts 2 zijden delen. Het resultaat is dan ook een veel densere structuur met tweedimensionale lagen parallel aan het *bc*-vlak (fig. 3.12). Dit komt trouwens ook duidelijk tot uiting in de hogere theoretische dichtheid voor het watervrije product: 2.79 $g.cm^{-3}$ tegen 2.58 $g.cm^{-3}$ voor het gehydrateerde zure oxalaat.
De tweedimensionale lagen kunnen ook beschreven worden vanuit het oogpunt van de oxalaatcoördinatiemodes. In die optiek bestaat de elementaire bouwsteen van een laag uit een verzameling van 6 onderling verbonden polyeders rond een oxalaatanion (zie fig. 3.13). In feite komt dit overeen met een *type 1* oxalaat coördinatiemode volgens de nomenclatuur van Price *et al.* (1999) (zie fig. 3.7). De waterstof-oxalaatanionen daarentegen bevinden zich tussen deze lagen. Ook hier is de coördinatiemode verschillend van deze gevonden in het zuur strontiumoxalaat vermits 1 zuurstofatoom (in casu O2) tweemaal gecoördineerd is door Sr. We kunnen dit een *type 5* coördinatie noemen (fig. 3.8).
Hoewel waterstof met X-stralen poederdiffractie niet kan worden waargenomen, mag men op basis van deze coördinatiemodes veronderstellen dat het H gebonden moet zijn aan O7. Deze redenering wordt ondersteund door feit dat de C9-O7 binding iets langer is (hoewel

weinig uitgesproken) en dus meer enkel-bindingskarakter bezit vergeleken met de andere C-O bindingen in het anion.
Tot slot kan men stellen dat in de reeks van de zure strontiumoxalaten dezelfde structurele trend gevolgd wordt als in de reeks $SrC_2O_4 \cdot 2.5H_2O$ (1-D) → $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ (2-D) → SrC_2O_4 (3-D), nl. dat de dimensionaliteit van het netwerk toeneemt naarmate het watergehalte afneemt. Dit is nochtans niet evident, gezien de verschillende functie van de watermoleculen in beide reeksen.

Tabel 3.9 Bindingsafstanden (Å) en –hoeken (°)

Sr-O2	2.669(6)	C8-O5	1.27(1)
Sr-O2'	2.696(7)	C8-O4	1.25(1)
Sr-O3	2.535(9)	C9-O7	1.29(1)
Sr-O3'	2.511(7)	C9-O2	1.23(1)
Sr-O4	2.66(1)	C10-O3	1.17(2)
Sr-O5	2.68(1)	C10-O6	1.31(2)
Sr-O6	2.59(1)		
Sr-O6'	2.599(8)	O5-C8-O4	127.5(9)
		O5-C8-C9	113.2(7)
C8-C9	1.58(1)	O7-C9-O2	125.6(9)
C10-C10	1.63(2)	O7-C9-C8	118.0(8)
		O6-C10-O10	107(1)
		O3-C10-C10	122(1)

Referenties blz. 144

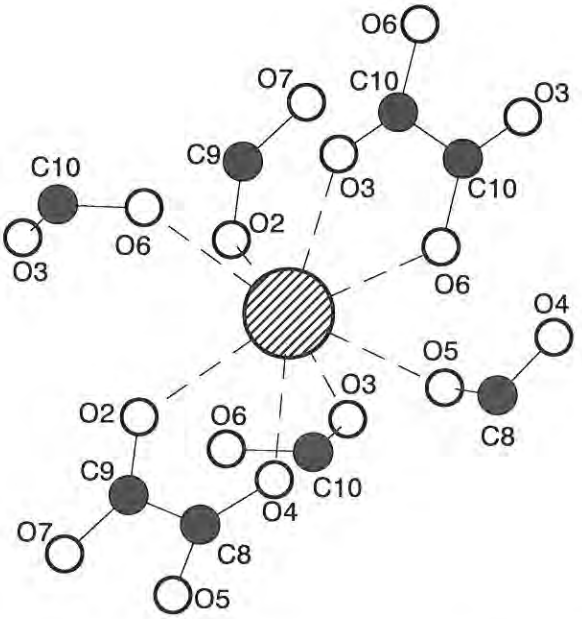


Fig. 3.11 Zuurstofcoördinatie rond Sr (DM model)

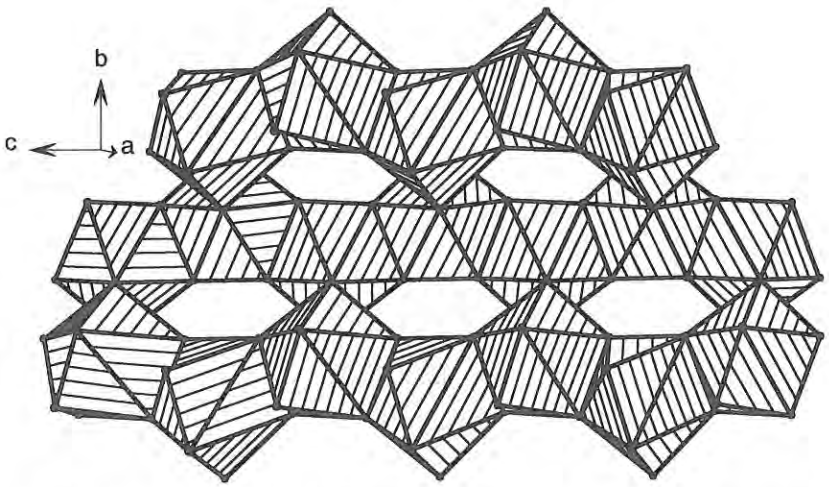


Fig. 3.12 2-D vlak bestaande uit SrO_8 polyeders volgens het *bc*-vlak

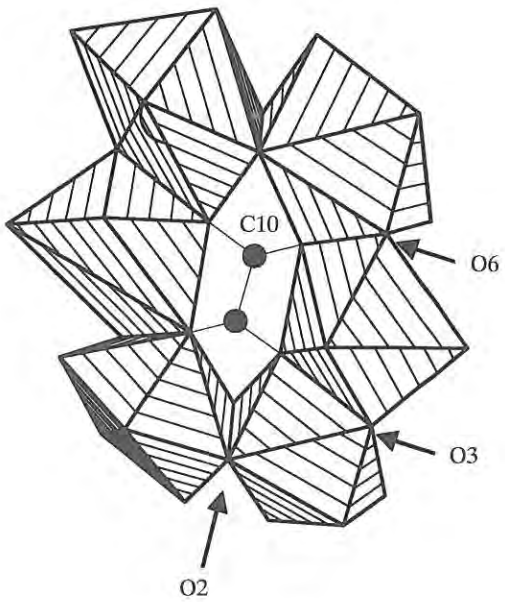


Fig. 3.13 Subeenheid van 6 SrO_8 polyeders rond het oxalaatanion

3.2.6 Alternatieve structuurbepaling (MC)

Hoewel de structuur, zoals gedemonstreerd in 3.2.4, volledig te bepalen is m.b.v. directe methoden, wordt bij wijze van test een alternatieve route geprobeerd via de Monte Carlo methode in combinatie met simulated annealing (zie fig. 1.4). Hiertoe wordt eerst een Le Bail fit gemaakt in FULLPROF (R_{wP} = 9.3 % en R_B = 1.1 %). De geïntegreerde intensiteiten van de eerste 150 diffractiepieken en de Cagliotti-parameters worden gebruikt om het diffractiepatroon m.b.v. een Gaussiaanse profielfunctie te simuleren. De informatie bestaat uit de eenheidscelparameters, de ruimtegroep $P2_1/c$, B_{iso} = 1.5 en een aantal constraints m.b.t. de bindingsafstanden (Sr-Sr ≥ 3.0 Å, Sr-C ≥ 2.0 Å, Sr-O ≥ 2.0 Å, C-C ≥ 1.2 Å, C-O ≥ 1.0 Å en O-O ≥ 1.5 Å). Vervolgens wordt getracht in 10 onafhankelijke runs van elk 100 000 'bewegingen' de structuur te achterhalen. De positionele coördinaten van het beste

Referenties blz. 144

resultaat zijn samengevat in tabel 3.10. In principe zou dit model best eerst bekeken worden in een visualisatieprogramma om eventuele inconsistenties op te merken (in EXPO gebeurt dit middels een ingebouwde visualisatiemodule). Gaan we echter verder met de Rietveldverfijning, dan is de uiteindelijke fit (met 51 parameters) nog niet zo slecht, evenals de bijhorende R-waarden (zie fig. 3.14). Hetzelfde geldt voor de esd's (zie tabel 3.11). Dé indicatie voor het niet correct zijn van het model wordt echter gegeven door de negatieve waarde voor B_C. En inderdaad, uit de visualisatie blijkt dat een O verkeerdelijk door C is vervangen, dat Sr zich slechts in een 7-voudige zuurstofomringing bevindt, enz (fig. 3.15). Conclusie: (1) het MC model is grotendeels correct, maar vertoont nog enkele duidelijke gebreken omdat niet aan een aantal chemische voorwaarden voldaan is. (2) Voor dit soort eenvoudige moleculen blijven directe methoden het meest aangewezen, hoewel er voor de MC methode natuurlijk slechts een beperkt aantal (nl. 10) onafhankelijke runs geprobeerd zijn. Vanzelfsprekend stijgt de kans om de correcte oplossing te vinden naargelang er meer tests uitgevoerd worden (maar neemt ook de rekentijd toe).

Tabel 3.10 Positionele parameters bepaald via Monte Carlo methode

Atoom	x	y	z
Sr1	0.32435	0.67722	0.95609
O2	0.59258	0.12773	0.19721
O3	0.48238	0.46421	0.61371
O4	0.04678	0.52934	0.80648
O5	0.32647	0.38024	0.98825
O6	0.40838	0.60937	0.65213
O7	0.20978	0.38024	0.90201
C8	0.89456	0.19556	0.28448
C9	0.05836	0.59697	0.18196
C10	0.90409	0.85235	0.63353

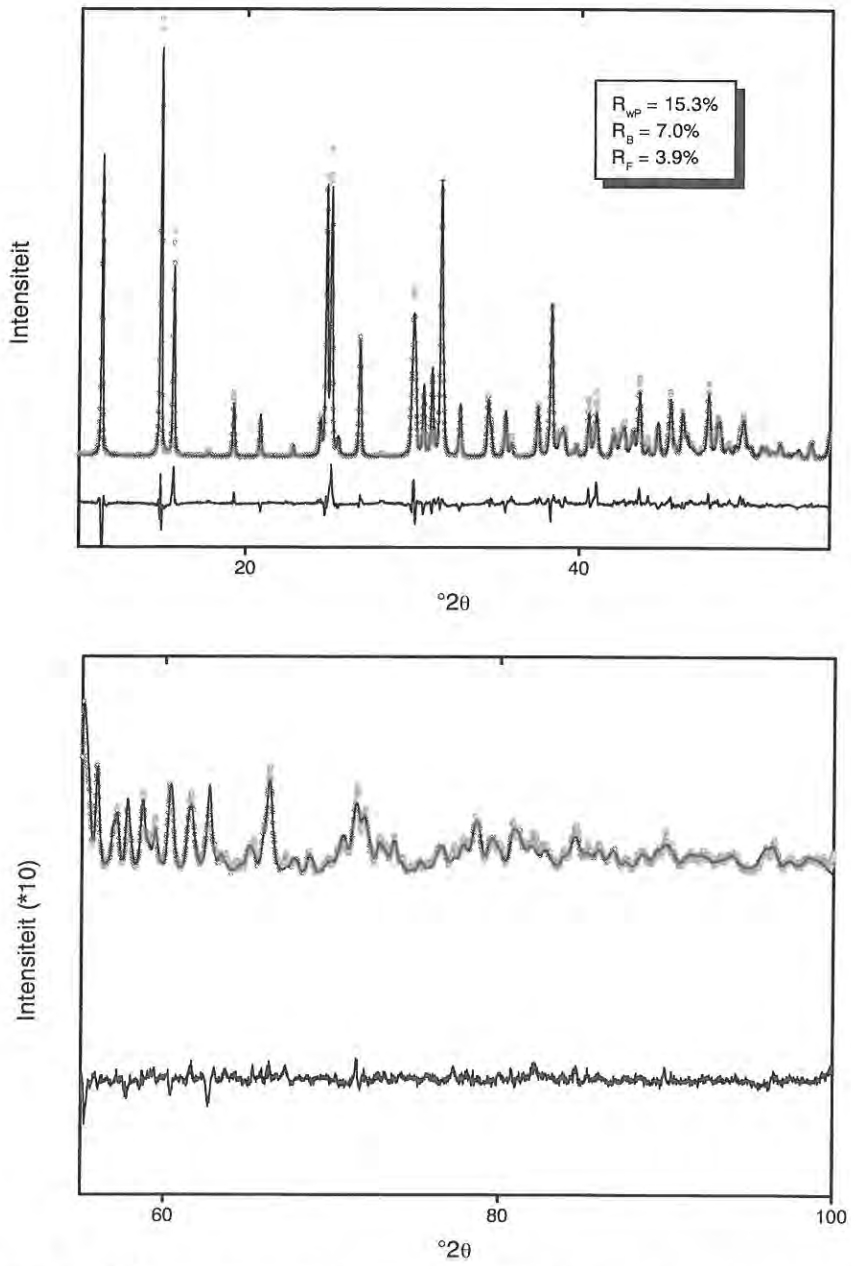


Fig. 3.14 Experimenteel versus berekend diffractiepatroon na Rietveldverfijning (MC methode)

Referenties blz. 144

Tabel 3.11 Positionele en thermische coördinaten na Rietveldverfijning

Atoom	x	y	z	B_{iso}
Sr1	0.3250(2)	0.6731(2)	0.9573(2)	0.51(5)
O2	0.565(1)	0.114(1)	0.202(1)	1.4(1)
O3	0.473(1)	0.502(1)	0.619(1)	1.4(1)
O4	0.043(1)	0.522(1)	0.811(1)	1.4(1)
O5	0.330(1)	0.3837(9)	0.972(2)	1.4(1)
O6	0.387(1)	0.606(1)	0.660(2)	1.4(1)
O7	0.201(1)	0.174(1)	0.885(1)	1.4(1)
C8	0.902(2)	0.192(2)	0.295(2)	**-1.2(2)**
C9	0.001(2)	0.635(2)	0.183(2)	**-1.2(2)**
C10	0.810(2)	0.813(2)	0.599(2)	**-1.2(2)**

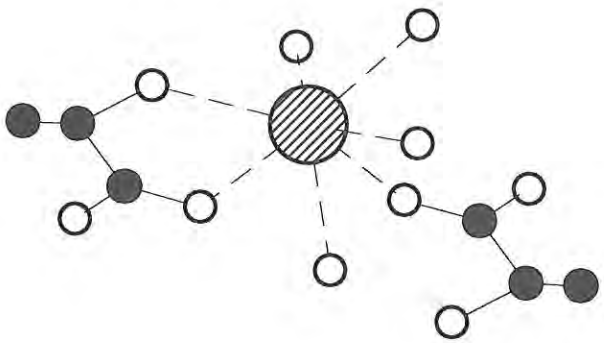


Fig. 3.15 Zuurstofcoördinatie rond Sr (MC model)

3.3 Bismutammoniumoxalaat

3.3.1 Inleiding

Bismutammoniumoxalaat wordt neergeslagen door een oplossing van 0.02 M Bi^{3+} en een oplossing van 0.3 M $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ druppelsgewijs samen te voegen onder roeren (Knaepen 1998). Op basis van TG-MS-analyses werd gedacht dat de brutoformule voor dit product geschreven zou kunnen worden als $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot yH_2O$. Het probleem dat zich stelt is dat in de tweede ontbindingsstap (zie fig. 3.17), tijdens de ontbinding van het oxalaatanion, nog een fractie water zou vrijkomen. Verwaarloost men dit en rekent men terug op basis van de veronderstelling dat na ontbinding in lucht Bi_2O_3 gevormd wordt, dan zou y in de buurt van 14 moeten liggen. Dit lijkt verdacht veel te zijn. Zijn er misschien meerdere producten gevormd? Of bepaalde functionele groepen niet herkend?
Het diffractiepatroon ziet er nochtans zeer eenvoudig uit, hetgeen doet veronderstellen dat het een zuivere fase betreft die bovendien nogal symmetrisch moet zijn. Er is echter geen overeenkomst met één van de mogelijke bismut + oxalaat combinaties uit de JCPDS databank, nl.: bismutoxalaat $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ (* 38-0548), $Bi_2(C_2O_4)_3$ (D 14-717) en $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot H_2C_2O_4$ (I 38-0549).

3.3.2 Indexering

Vermits het diffractiepatroon relatief weinig overlap kent, is het zinvol om een interne SRM 675 standaard (± 30 % van de totale massa) te mengen met de sample. Op die manier kan voor alle mogelijke piekverschuivingseffecten gecorrigeerd worden. Indexering via TREOR97 en DICVOL91 levert een tetragonale eenheidscel op. Op basis van 40 diffractiepieken is dit resultaat verfijnd in PIRUM, hetgeen als uiteindelijke eenheidscelparameters oplevert: a = 11.6950(6) Å en c = 9.2425(7) Å. Het eenheidscelvolume V is dan 1264.14 $Å^3$. Rekening houdend met de beperkingen opgelegd door de ruimtegroep

Referenties blz. 144

$I4_1/amd$ (nr. 141) levert dit excellente FOM's: M_{20} = 99 en F_{30} = 130 (0.0068, 34). Zoals verwacht is de cel bijzonder symmetrisch opgebouwd. Dit resultaat werd op de 7th BCA/CCG Intensive Course in X-ray Structure Analysis (Durham, 1999) gebruikt om de Crystal Data Information File te consulteren. Er werden evenwel geen analoge of isostructurele materialen gevonden.

Tabel 3.12 Lijst van geïndexeerde diffractiepieken

(hkl)	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*	*(hkl)*	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*
101	12.185	-0.011	413	43.322	-0.002
200	15.125	-0.014	440	43.750	0.000
211	19.471	-0.014	512	44.039	-0.001
220	21.455	-0.018	224	44.897	-0.004
112	22.000	-0.016	314	46.288	-0.005
301	24.756	-0.010	611	48.315	0.005
321	29.141	-0.012	503	48.844	-0.003
103	29.960	-0.008	620	49.231	-0.004
400	30.540	-0.010	532	49.503	0.003
312	30.935	-0.009	105	49.907	0.000
411	32.994	-0.012	404	50.287	-0.002
213	33.726	-0.011	541	50.918	-0.003
420	34.254	-0.007	523	51.442	0.005
303	37.161	-0.005	215	52.471	0.012
332	37.970	-0.006	424	52.835	0.007
004	38.941	-0.005	631	53.443	0.005
501	39.715	-0.002	701	55.887	0.011
323	40.342	-0.001	613	56.366	0.005
204	42.009	-0.001	640	56.733	0.021
521	42.740	0.005	325	57.342	0.020

* $\Delta 2\theta = 2\theta_{obs} - 2\theta_{calc}$

3.3.3 Verdere karakterisering

Tot hiertoe is er nog geen zekerheid m.b.t. de correcte samenstelling van het product. Omwille van de gebruikte syntheseweg kunnen in principe maar een beperkt aantal functionele entiteiten aanwezig zijn, namelijk: Bi^{3+}, NO_3^-, NH_4^+, H_2O en de diverse oxalaationen.

3.3.3.1 Infrarood

In fig. 3.16 wordt de IR-opname getoond van het Bi-zout. Het merendeel van de infraroodbanden komt overeen met deze van het $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ (*). Daarnaast zijn er echter nog twee extra banden bij 3160 en 1402 cm^{-1} (+), welke typisch zijn voor NH_4^+ (resp. N-H rek- en N-H buigingsvibratie). Banden van eventuele andere onzuiverheden worden niet gevonden.

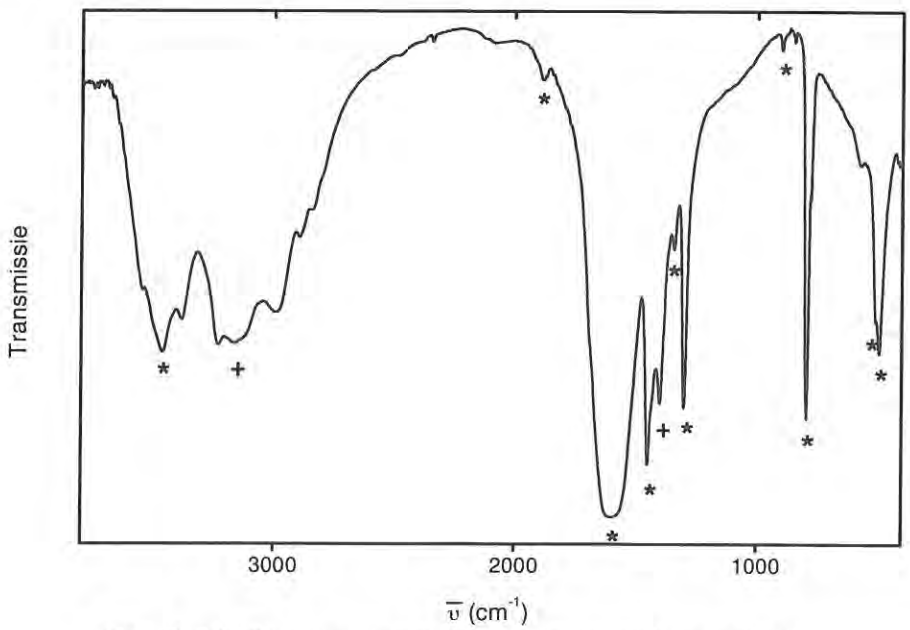


Fig. 3.16 IR-opname van bismutammoniumoxalaat

Referenties blz. 144

3.3.3.2 Thermische analyse

Tijdens vroegere TG-MS-experimenten werd de quadrupoolmassa-spectrometer gebruikt bij een ionisatie-energie van 70 eV. Bij deze standaardinstelling is het echter niet mogelijk een onderscheid te maken tussen NH_3 (massa 17, afkomstig van NH_4^+) en H_2O (massa 18). Dit is waarschijnlijk de reden waarom in de eerdere experimenten zulke grote hoeveelheden H_2O werden gedetecteerd. Zoals uit fig. 3.17 blijkt, kan het onderscheid bij een ionisatie-energie van 20 eV wel gemaakt worden en wordt er tijdens de tweede ontbindingsstap een belangrijke hoeveelheid NH_3 (afkomstig van NH_4^+) gedetecteerd i.p.v. H_2O. Wordt in TG-FTIR het intensiteitsverloop van de infraroodband bij 968 cm^{-1} (symmetrische deformatie van NH_3) gevolgd, dan vinden we bevestiging voor deze TG-MS-resultaten. Enkel tijdens de eerste ontbindingsstap komt dus water vrij, terwijl bij de tweede ontbindingsstap NH_3 (van NH_4^+) en CO_2 (van $C_2O_4^{2-}$) worden vrijgesteld.

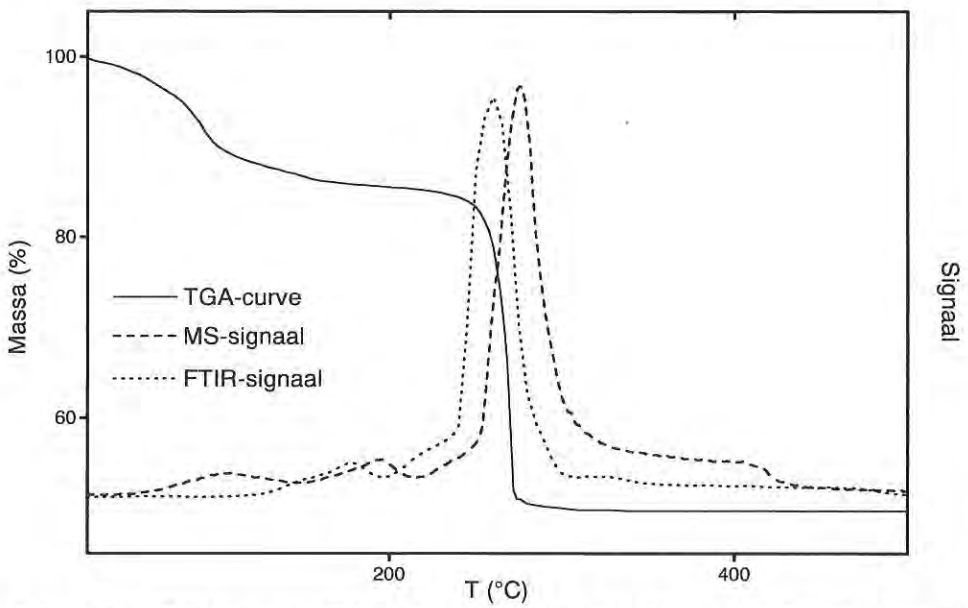


Fig. 3.17 TGA-curve, TG-MS- (massa 17, 20 eV) en TG-FTIR-signaal (968 cm^{-1}) van NH_3 tijdens de thermische ontbinding van bismutammoniumoxalaat

Vermits indexering van het diffractiepatroon en infraroodmetingen aantonen dat het een zuiver product betreft, is vervolgens getracht om de samenstellende eenheden te kwantificeren aan de hand van het massaverlies i.f.v. de temperatuur.
Hiervoor zijn twee experimenten uitgevoerd in respectievelijk inerte (Ar) en oxiderende (O_2) atmosfeer. Telkens is een wachtperiode van 100 minuten in acht genomen. Gedurende deze periode wordt er initieel een klein massaverlies opgetekend. Daarom zijn alle procentuele massaverliezen herberekend en gerefereerd t.o.v. de beginmassa (zie tabel 3.13). De eindproducten van de thermische ontbinding zijn aan de hand van hun X-straaldiffractiepatroon geïdentificeerd als metallisch Bi (JCPDS 44-1246) in Ar en Bi_2O_3 (JCPDS 41-1449) in O_2 (fig. 3.18). Terugrekenen uitgaande van het eindproduct levert als molaire massa van het initiële product respectievelijk 456.19 $g.mol^{-1}$ (in Ar) en 469.43 $g.mol^{-1}$ (in O_2). Het iets lagere molecuulgewicht uit het TG-experiment onder inerte omstandigheden is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat het ontbindingsproduct niet zuiver metallisch Bi is, doch misschien toch een weinig geoxideerd is. Omdat het ontbindingsproduct een smelt is, zijn er slechts enkele harde korreltjes beschikbaar waardoor de statistiek van de XRD-meting onvoldoende is om eventuele onzuiverheden te detecteren (bovendien wordt voorkeursoriëntatie geïntroduceerd). Het initiële massaverlies voor aanvang van de ontbinding is verschillend en bedraagt respectievelijk 0.8 (in Ar) en 1.5 moleculen H_2O (in O_2). Anderzijds is de totale hoeveelheid water die tot het eerste ontbindingsplateau vrijkomt wel gelijk, nl. 3.5 moleculen.
Rekening houdend met deze gegevens en het neutraliteitsprincipe is de brutoformule die hiermee het best overeenstemt $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot 3.5H_2O$ (MG = 466.1111 $g.mol^{-1}$). Deze kan ook geschreven worden als $Bi_2(NH_4)_2(C_2O_4)_4 \cdot 7H_2O$, zodat uit vergelijking met $Bi_2(C_2O_4)_3 \cdot 7H_2O$ (MG = 404.0630 $g.mol^{-1}$, JCPDS 38-548) duidelijk is dat een extra ammonium-oxalaatmolecule in de brutoformule verschijnt. Gezien de sterk verschillende eenheidscel (tetragonaal met $V \sim 1264$ Å^3 ↔ triklien met $V \sim 877$ Å^3) en berekende densiteit (2.45 $g.cm^{-3}$ ↔ 3.06 $g.cm^{-3}$) is er tussen beide fasen waarschijnlijk geen structureel verband.

Referenties blz. 144

Tabel 3.13 Gegevens thermische ontbinding van bismutammoniumoxalaat

Atm.	Na 100 min	1e plateau	2e plateau	Fase(n)
Ar	96.87 %	86.06 %	45.81 %	metallisch grijze smelt = Bi
O_2	94.11 %	86.21 %	49.63 %	lichtgeel poeder = Bi_2O_3

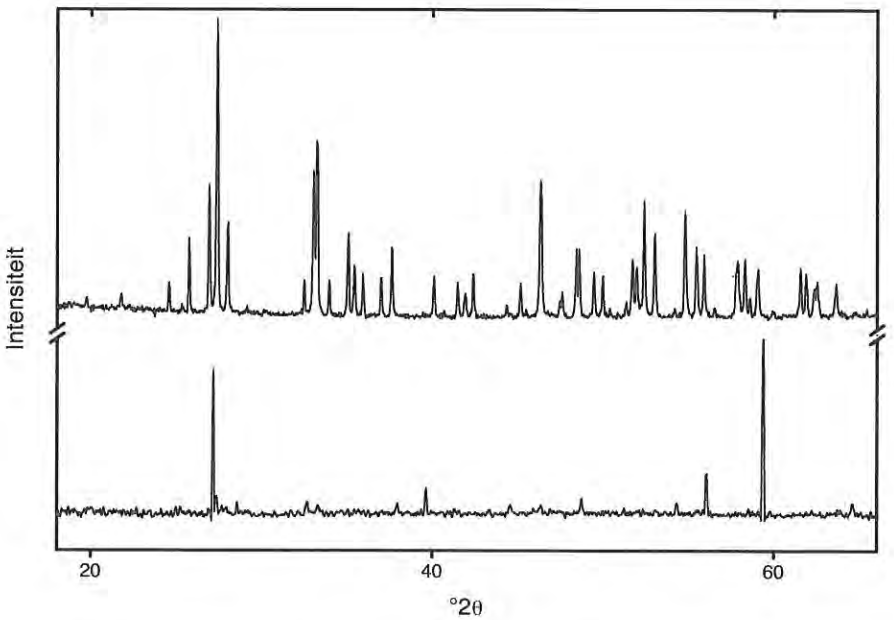


Fig. 3.18 XRD-patroon van de ontbindingsproducten van bismutammoniumoxalaat:
Bi_2O_3 in O_2 (boven) en Bi in Ar (onder)

3.3.3.3 Kwantificering NH_4^+

In de veronderstelling dat $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot 3.5H_2O$ een correcte weergave van de stoichiometrie is, moet het gewichtspercentage NH_4^+ 3.9 % zijn. Teneinde deze brutoformule te verifiëren, is getracht de hoeveelheid ammonium kwantitatief te bepalen. Hiervoor is een indirecte methode gebruikt, zoals beschreven in 'Vogel's textbook of quantitative chemical analysis' (Jeffery G.H. *et al.* 1989).
Het principe is als volgt: een bepaalde hoeveelheid van het zout (op voorwaarde dat het geen carbonaat is) wordt afgewogen en in een overmaat NaOH van gekende normaliteit gebracht. Door het koken van deze oplossing wordt NH_3 vrijgesteld via:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_{3\,(g)} + H_2O \qquad (1)$$

De hoeveelheid verbruikt NaOH wordt vervolgens bepaald door titratie van het resterende NaOH met HCl van gekende normaliteit.
Ter controle is dit experiment viermaal uitgevoerd, waarbij telkens aan ongeveer 0.1 g van het bismutammoniumoxalaat 50 ml 0.1058 N NaOH (gesteld t.o.v. oxaalzuur met fenolftaleïne als indicator) is toegevoegd. Het zout blijft evenwel als wit neerslag aanwezig. Het geheel is vervolgens aan de kook gebracht. Gedurende de eerste 5 min is de vrijkomende waterdamp basisch (pH 8 à 9), daarna neutraal. Om zeker te zijn dat reactie (1) volledig doorgaat, is de oplossing nog een tiental minuten verder gekookt. Na afloop blijft er echter een groen-grijze neerslag aanwezig. Uit de afgekoelde oplossing is uiteindelijk het resterende NaOH getitreerd met 0.0924 N HCl (gesteld t.o.v. het NaOH met fenolftaleïne als indicator). Als indicator is i.p.v. methylrood (zoals beschreven in Vogel's) een mengindicator van 0.66 ‰ methylrood en 0.99 ‰ broomcresolgroen in 95 % ethanol gebruikt, omdat de overgang (groen – roze) hiermee scherper waarneembaar is. De experimentele gegevens en de resultaten zijn samengevat in tabel 3.14. Het gevonden massapercentage is echter veel hoger dan theoretisch verwacht. Dus is ofwel de voorgestelde stoichiometrie niet correct, ofwel wordt er nog OH^- verbruikt via een andere weg. Deze laatste stelling lijkt veel plausibeler vermits in het andere geval ongeveer 4 moleculen NH_4^+ per Bi aanwezig moeten zijn (= 15.1 % van 466.1111 $g.mol^{-1}$). Het extra verbruik van OH^-

Referenties blz. 144

ligt trouwens ook voor de hand vermits er nog een neerslag in oplossing blijft, nl.:

$$Bi^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Bi(OH)_{3\,(s)} \qquad (2)$$

Dit slecht oplosbare product ontbindt echter volgens de CRC (1983-1984) in heet water. Volgens de NIST databank (Martell and Smith 1977) is van het evenwicht $[M(OH)_3]/\{[M_2O_3]_{½}$ (s, α)} de evenwichtsconstante log K = -5.4. In heet water zou dus Bi_2O_3 gevormd worden. En inderdaad, het groen-grijze neerslag in oplossing wordt via XRD geïdentificeerd als Bi_2O_3 (JCPDS 41-1449). Dit betekent dan ook dat slechts 25 % van de totale hoeveelheid verbruikt OH^- is aangewend voor reactie (1). Het gewichtpercentage NH_4^+ dat hiermee overeenstemt is 3.8 %, zodat besloten kan worden dat de brutoformule van het bismutammoniumoxalaat wel degelijk kan geschreven worden als $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 \cdot 3.5H_2O$.

Tabel 3.14 Kwantitatieve bepaling NH_4^+

Nr.	Massa zout (g)	Verbruikt NaOH (10^{-4} mol)	NH_4^+ (g/g %)
1	0.0863	7.25	15.2
2	0.0997	8.50	15.4
3	0.0949	7.85	15.0
4	0.1006	8.20	14.7
		Gemiddeld	15.1

3.3.4 Structuurbepaling en -verfijning

Uitgaande van de veronderstelling dat $Z = 4$ (ρ_{calc} = 2.45 g.cm^{-3}) zijn in totaal 4 Bi, 4 N, 16 C, 46 O en 44 H aanwezig in de eenheidscel. Gezien de symmetrie van de ruimtegroep moeten Bi en N automatisch de posities 4a en 4b bezetten. Anderzijds impliceert dit ook dat bepaalde zuurstofposities (O_w) slechts partieel bezet zullen zijn.

Opnieuw is getracht om het probleem via directe methoden op te lossen. Uit de Le Bail fitting (R_P = 7.8 %) in EXPO kan afgeleid worden dat van de 185 aanwezige diffractiepieken er 68 % als statistisch onafhankelijk mogen beschouwd worden. Vergeleken met vorige voorbeelden is dit een behoorlijk hoog percentage, maar piekoverlap is in dit 'eenvoudige' diffractiepatroon natuurlijk ook minder problematisch. De Wilsonplot levert als schatting voor B_{iso} 2.007 op. Tevens wordt in deze structuur een mogelijke pseudotranslationele symmetrie (FSP ~ 21 %) gedetecteerd. Gebruik van deze bijkomende informatie voor een nieuwe Le Bail fitting heeft in dit geval echter geen invloed op het finale directe methoden model.
Voor het opstellen van de verschillende faserelaties, worden de 75 grootste en 13 kleinste E's geselecteerd. Dit resulteert in een faseset waarvoor de CFOM gelijk is aan 0.999, hetgeen beduidend hoger is dan de CFOM's voor de andere mogelijke fasesets (< 0.388). Het beste structureel model (R_{min} = 6.99 %), samengevat in tabel 3.14, lijkt in grote lijnen vrij correct, doch een aantal aanpassingen is zeker vereist. Zo bezet C1 de positie van N (occ = 0.125), bevindt de onbekende piek Q zich op minder dan 1 Å van Bi en zijn er globaal teveel koolstofatomen (3 i.p.v. 1). Daarom is Q verwijderd en zijn C1 en C3 herbenoemd tot respectievelijk N en O. O1, O2 en C2 vormen de oxalaatgroep. Een default Rietveldverfijning van deze teststructuur in EXPO doet R_{wP} dalen van 18.11 % tot 14.67 %.

Tabel 3.15 Eerste model afgeleid via directe methoden

Atoom	x	y	z	Occ
Bi	0.500	0.250	0.625	0.125
O1	0.500	0.044	0.676	0.500
O2	0.500	-0.132	0.599	0.500
C1	0.500	-0.250	0.875	0.125
C2	0.500	-0.025	0.587	0.500
C3	0.696	-0.054	0.875	0.500
Q	0.500	0.125	0.683	0.500

Referenties blz. 144

Via een gewogen Fourier verschilmap wordt nog een piek op positie 8d gevonden. Uit analyse van de interatomaire afstanden volgt dat het een zuurstofatoom betreft. Het finale directe methoden model is samengevat in tabel 3.16. Het is dit model dat voor de Rietveldverfijning in FULLPROF gebruikt wordt.

Tabel 3.16 Finale model afgeleid via directe methoden

Atoom	x	y	z	Occ (positie)
Bi	0.500	0.250	0.625	0.125 (4a)
O1	0.300	0.250	0.561	0.500 (16h)
O2	0.129	0.250	0.655	0.500 (16h)
N	0.000	0.250	0.375	0.125 (4b)
C	0.236	0.250	0.651	0.500 (16h)
Ow1	-0.196	0.054	0.375	0.500 (16g)
Ow2	0.000	0.000	0.500	0.250 (8d)

Indien beide posities van Ow volledig bezet zouden zijn, bedraagt de verhouding H_2O / Bi 6. Dit is evenwel niet in overeenstemming met het gegeven dat deze verhouding ongeveer 3.5 moet zijn volgens TGA-metingen. Daarom wordt de bezettingsgraad voor deze posities constant gehouden op 60 % zodat de verhouding H_2O / Bi ~ 3.6 bedraagt. Vanzelfsprekend is dit enigszins 'natte-vinger werk', doch niet zo onredelijk omdat de pieken van beide Ow's ongeveer even hoog zijn in de gewone Fouriermap. Vermits de R-factoren na verfijning van schaalfactor en 2θ-verschuiving nog behoorlijk hoog (R_{wP} = 22.9 % en R_B = 14.1 %) zijn, worden volgens de suggestie van Le Bail (2000) eerst de positionele coördinaten verfijnd, waardoor R_{wP} en R_B dalen tot respectievelijk 21.4 % en 12.0 %. Na verfijning van het niet-structureel model (afgeleid uit een initiële Le Bail fitting) dalen deze waarden verder tot respectievelijk 20.3 % en 10.4 %. Uiteindelijk worden nog de (isotrope) thermische parameters en de bezettingsgraden van de Ow posities verfijnd tot het resultaat zoals samengevat in tabel 3.17 en fig 3.19. In dit geval is het weinig zinvol om de B_{iso} van de lichte elementen (C, O en N) afzonderlijk te verfijnen, hoewel de R-waarden hierdoor nog met enige % dalen. Als dusdanig is de waarde 6.9(2) reeds bijzonder

hoog, maar bij verdere verfijning wordt voor B_{Ow} een onrealistische waarde van 22 bekomen (voor C, O en N ~ 4 à 5). Dit heeft natuurlijk fysisch geen enkele betekenis meer en lijkt eerder een indicatie te zijn voor eventuele tekortkomingen in het structureel model. Niet voor niets wordt soms gesteld dat de thermische factoren de 'vuilbak' van de kristallografie zijn (zie ook 3.2.6 en tabel 3.11).

Tabel 3.17 Finale model na Rietveldverfijning (DM)

Atoom	x	y	z	B_{iso}	occ
Bi	0.5	0.25	0.625	1.76(4)	0.125
O1	0.303(1)	0.25	0.569(2)	6.9(2)	0.500
O2	0.1333(9)	0.25	0.652(1)	6.9(2)	0.500
N	0	0.25	0.375	6.9(2)	0.125
C	0.242(2)	0.25	0.660(2)	6.9(2)	0.500
Ow1	-0.2063(8)	0.0437(2)	0.375	6.9(2)	0.347(5)
Ow2	0	0	0.5	6.9(2)	0.134(5)

3.3.5 Structuurbeschrijving

Het bismutammoniumoxalaat is zeer symmetrisch opgebouwd zoals blijkt uit fig. 3.20. Het metaal bevindt zich in een achtvoudige zuurstofcoördinatie (fig. 3.21), waarbij 4 oxalaatmoleculen als bidentaten optreden. Omwille van de opgelegde symmetrie zijn deze oxalaatmoleculen in dit geval ook perfect vlak en verbinden ze twee metaalionen. De BiO_8 polyeders zijn volledig losstaand van mekaar, zodat geen zijden of hoekpunten worden gedeeld. Hierdoor bekomt men een 'open' bismut-oxalaat netwerk, waarbij NH_4^+ en H_2O zich in de open ruimtes bevinden. Op die manier is het H_2O relatief gemakkelijk uitwisselbaar en komt er reeds een fractie vrij indien het product zich in een droge-luchtstroom bevindt of lichtjes verwarmd wordt (zie 3.3.3.2).

Referenties blz. 144

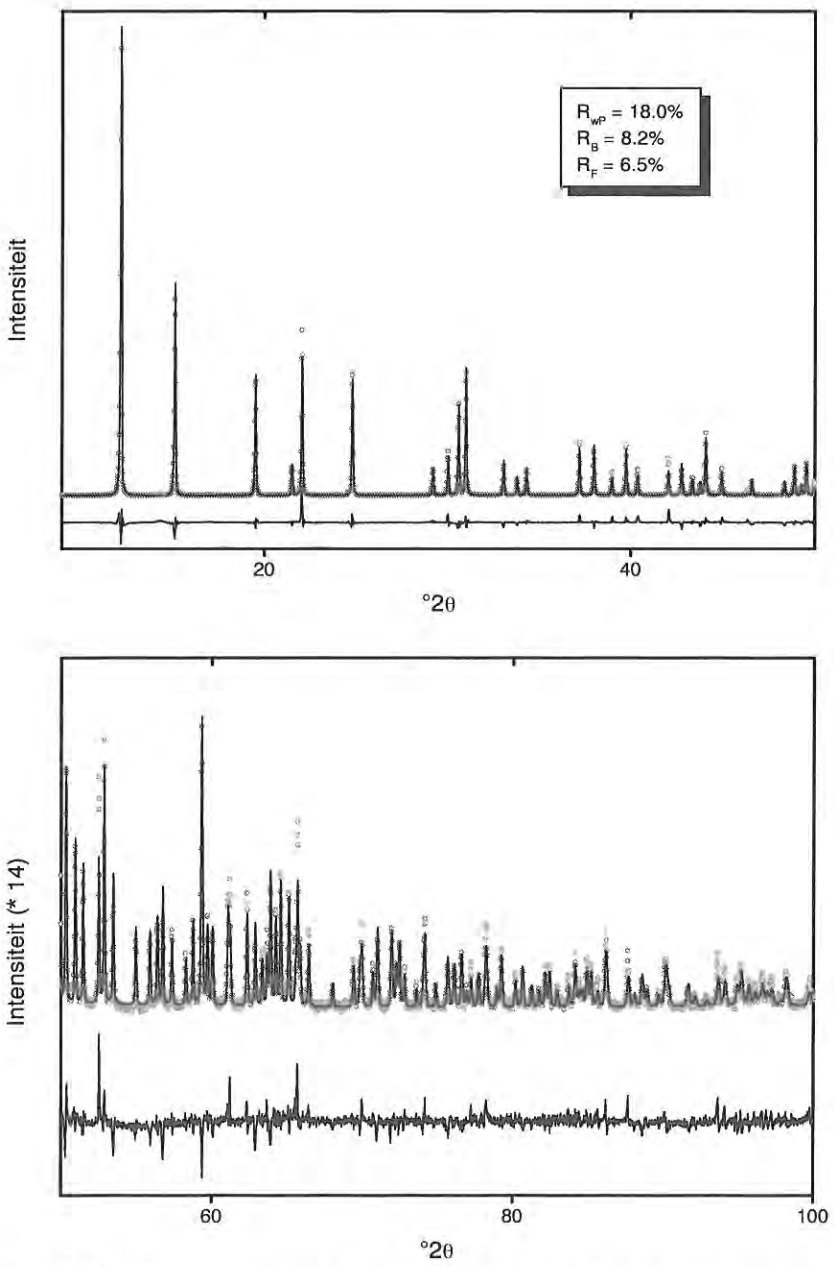


Fig. 3.19 Experimenteel versus berekend diffractiepatroon na Rietveldverfijning (DM model)

Zoals in 3.3.4 aangegeven is het model echter nog niet volmaakt, hetgeen ook tot uiting komt in de berekende bindingsafstanden. Hier worden niet te verwaarlozen afwijkingen van de literatuurwaarden gevonden (zie 3.1.3 voor C=O, C-O en C-C binding).

Tabel 3.18 Bindingsafstanden (Å) en –hoeken (°) (DM)

Bi-O1	2.36(1)	O1-C-O2	127(2)
Bi-O2	2.58(1)	O1-C-C	133(2)
C-C	1.67(3)	O2-C-C-O1	0(2)
C-O1	1.10(3)	O1-C-C-O1	180(2)
C-O2	1.27(3)		

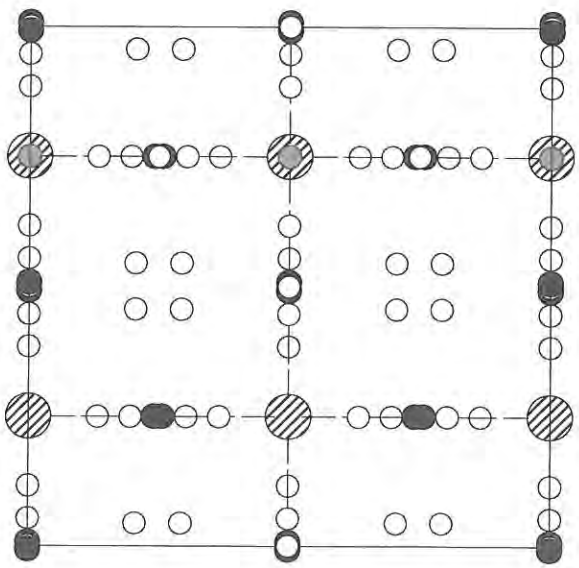
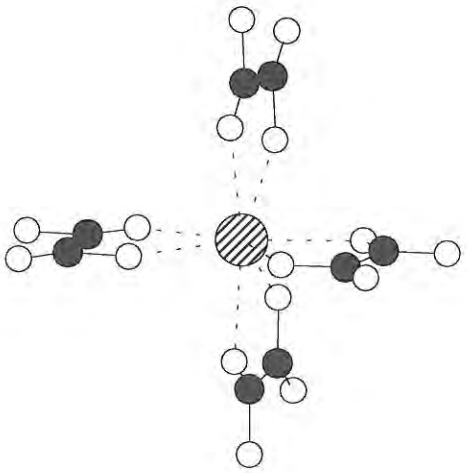


Fig. 3.20 Eenheidscel gezien volgens de *c*-as

Referenties blz. 144



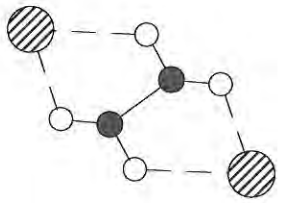


Fig. 3.21
(links) coördinatie van Bi
(boven) oxalaatcoördinatie

3.3.6 Alternatief

Het beschreven structurele model is dus in zekere zin nog onbevredigend. Daarom is het experimenteel diffractiepatroon ook doorgegeven aan A. Le Bail (Université du Maine, Laboratoire des Fluorures, Le Mans, France) met de vraag om de structuur van het zout te achterhalen. Hiervoor zijn Monte Carlo methoden (ESPOIR) gebruikt in combinatie met Rietveldverfijning (FULLPROF). Zoals blijkt uit tabel 3.19 is het model weinig verschillend van dat in 3.3.5, alleen zijn de *R*-waarden iets lager (R_B = 6.1 % en R_F = 5.1 %) en zijn vooral de bindingsafstanden en –hoeken beter in overeenstemming met de literatuurgegevens (tabel 3.20). Bovendien is het watergehalte berekend op basis van de bezettingsgraad van de Ow posities exact gelijk aan 3.5, hetgeen perfect in overeenstemming is met de TGA-resultaten.
Om tot dit resultaat te komen is tijdens de Rietveldverfijning echter een extra parameter (Sent0 in FULLPROF) manueel aangepast. Deze parameter is in feite bedoeld om de data te corrigeren in geval de X-stralenbundel bij lage 2θ deels naast de sample valt, waardoor de piekintensiteiten bij lage 2θ relatief te laag uitvallen. Bij aanvang van de verfijning, met enkel Bi in positie 4a en beide zuurstofatomen van de oxalaatgroep, werd immers vastgesteld dat het verschil tussen berekend

en experimenteel diffractiepatroon bij lage 2θ een sterk negatieve fout en bij intermediaire 2θ een sterk positieve fout vertoont (zie fig. 3.22). Toch kan deze fout niet te wijten zijn aan een te grote X-stralenbundel, vermits de monsterhouder zodanig ontwikkeld is dat met de gebruikte slitconfiguratie de bundel ook bij lage hoeken nog volledig op de sample valt (zie 2.1.3). Desalniettemin is een extra experiment uitgevoerd met een smallere divergentieslit. Het resultaat blijft zoals verwacht ongewijzigd. Terzijde kan nog opgemerkt worden dat ook bij aanvang van de verfijning, uitgaande van het complete model, dit effect wordt waargenomen. Manueel aanpassen van de bezettingsgraden van de Ow-posities tot chemisch zinvolle waarden verbetert de situatie beduidend.
Een andere mogelijkheid zou zijn dat het poeder te hoog ligt t.o.v. het vlak van de focussing cirkel. Ook dit lijkt weinig waarschijnlijk vermits de 2θ-verschuiving slechts 0.0089 bedraagt.
Misschien moet het probleem bij dit materiaal daarom eerder gezocht worden in absorptie-effecten, waarbij dan nog meespeelt dat de meest intense diffractiepieken net bij lage 2θ liggen.

Tabel 3.19 Finale model na Rietveldverfijning (MC)

Atoom	x	y	z	B_{iso}	occ
Bi	0.5	0.25	0.625	1.47(5)	0.125
O1	0.2959(8)	0.25	0.570(1)	3.8(2)	0.5
O2	0.1230(7)	0.25	0.659(1)	3.8(2)	0.5
N	0	0.25	0.375	5.8(9)	0.125
C	0.230(2)	0.25	0.673(1)	5.2(5)	0.5
Ow1	-0.207(1)	0.043(1)	0.875	13(1)	0.317(7)
Ow2	0	0	0.5	13(1)	0.116(6)

w = water

Referenties blz. 144

Tabel 3.20 Bindingsafstanden (Å) en –hoeken (°) (MC)

Bi-O1	2.461(9)	O1-C-O2	123(2)
Bi-O2	2.440(9)	O1-C-C	114(2)
C-C	1.50(3)	O2-C-C-O1	0(2)
C-O1	1.26(3)	O1-C-C-O1	180(2)
C-O2	1.23(3)		

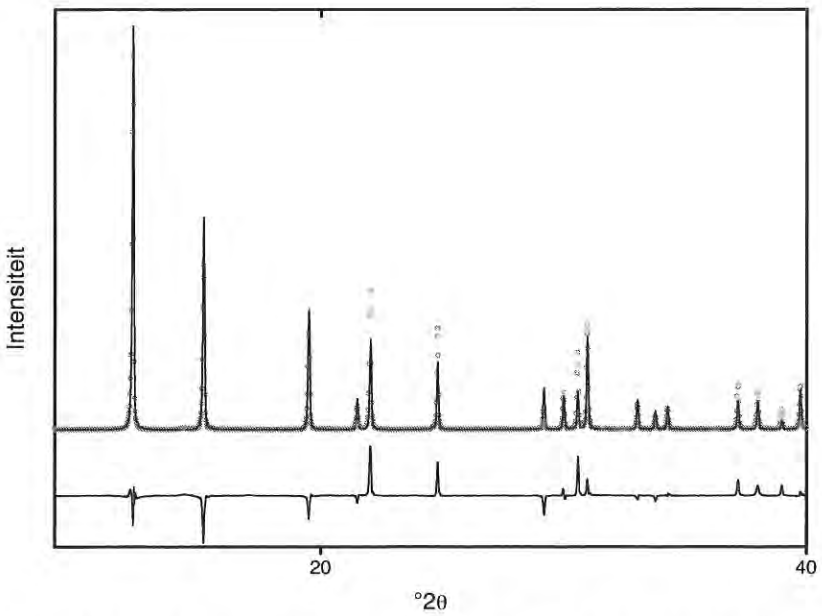


Fig. 3.22 Berekend versus experimenteel diffractiepatroon bij aanvang van de Rietveldverfijning met enkel Bi en beide O van de oxalaatgroep

3.4 (Calcium, strontium)oxalaat

3.4.1 Synthese en karakterisering

Volgens het recept beschreven door Knaepen (1998) zijn binnen de reeks van (Ca,Sr)oxalaten 4 producten gesynthetiseerd met metaalverhouding Ca/Sr = 0.37/0.63, 0.51/0.49, 0.82/0.18 en 0.89/0.11. De exacte metaalverhouding is telkens bepaald via ICP-AES (λ_{Ca}: 422.673, 315.887 en 430.253 nm; λ_{Sr}: 460.733 en 232.235 nm) door een spatelpunt van het zout terug op te lossen in 1 % HNO_3.
De thermische ontbinding van het oxalaat verloopt analoog aan deze van $SrC_2O_4{\cdot}2H_2O$ en start met een tweestaps-dehydratatie tot het watervrije oxalaat, waarna via het carbonaat uiteindelijk het oxide gevormd wordt. In de veronderstelling dat het eindproduct $Ca_{0.37}Sr_{0.63}O$ is, blijkt de totale waterinhoud iets groter te zijn dan 2, nl. 2.10. Deze kleine overmaat water zou te wijten zijn aan niet-gecoördineerd H_2O in het kristalrooster. Op basis van neutrondiffractiemetingen (Christensen *et al.* 1998) zou het watergehalte van tetragonaal strontiumoxalaat ook eerder 2.26 zijn i.p.v. exact 2.

3.4.2 Indexering

Geen van de producten met metaalverhouding Ca/Sr = 0.51/0.49, 0.82/0.18 en 0.89/0.11 kan geïndexeerd worden. Het betreft telkens twee fasen, nl. $SrC_2O_4{\cdot}2.5H_2O$ (JCPDS 20-1204) en $CaC_2O_4{\cdot}2H_2O$ (JCPDS 17-541) of vaste oplossingen van beide metalen in verschillende verhoudingen. Het Ca/Sr = 0.37/0.63 zout kan daarentegen wel geïndexeerd worden mits 2 kleine diffractiepieken (< 1 %) niet in rekening worden gebracht. Deze diffractiepieken bij 14.65 ° en 29.58 °2θ zijn te wijten aan afzonderlijk neergeslagen $CaC_2O_4{\cdot}2H_2O$. Het resultaat na kleinste-kwadraten fitting van 40 diffractiepieken in PIRUM is net als voor $SrC_2O_4{\cdot}2H_2O$ een tetragonale eenheidscel met a = 12.661(1) Å

Referenties blz. 144

en c = 7.474(1) Å [M_{20} = 57 en F_{30} = 65 (0.011, 42)]. Omdat Sr^{2+} (r = 1.12 Å) partieel gesubstitueerd is door het kleinere Ca^{2+} (r = 0.99 Å) zijn de overeenkomstige celparameters natuurlijk ook kleiner in vergelijking met het zuivere Sr-oxalaat, waarvoor a = 12.7827(8) Å en c = 7.5050(4) Å (Christensen *et al.* 1998). Verhoudingsgewijs is het effect dus iets meer uitgesproken volgens de a-as.

Tabel 3.21 Lijst van geïndexeerde diffractiepieken

(hkl)	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*	*(hkl)*	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*
110	9.853	-0.018	530	41.543	-0.012
101	13.724	-0.023	512	43.739	0.006
200	13.949	-0.028	323	44.564	0.010
211	19.633	-0.020	611	45.182	0.001
310	22.158	-0.026	413	46.927	0.004
002	23.772	-0.018	532	48.441	-0.003
301	24.174	-0.024	004	48.686	-0.005
112	25.810	-0.002	602	49.587	0.019
202	27.683	-0.013	631	49.791	0.006
400	28.154	-0.014	710	50.943	-0.015
330	29.917	0.001	503	51.414	0.006
222	31.126	-0.024	224	53.083	0.018
411	31.463	-0.006	721	54.106	0.011
510	36.143	-0.001	730	55.210	0.007
103	36.730	-0.004	712	56.983	0.002
501	37.464	-0.003	613	57.680	0.020
332	38.565	-0.010	334	58.222	0.017
213	39.477	-0.006	811	60.182	0.024
422	39.915	-0.001	732	60.948	0.006
521	40.169	-0.005	633	61.600	0.006

* $\Delta 2\theta = 2\theta_{obs} - 2\theta_{calc}$

3.4.3 Rietveldanalyse

Vermits het nieuwe product gevormd wordt door een (partiële) substitutie van één der elementen en de eenheidscel nauwelijks wijzigt, kan men van de veronderstelling uitgaan dat ook het structureel model slechts weinig verschillend is. Het ligt dan ook voor de hand dat voor de Rietveldanalyse het isostructurele model van $SrC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Christensen *et al.* 1998) een geschikt startmodel is. Vanzelfsprekend wordt wel een deel van het Sr gesubstitueerd door Ca, waarbij de verhouding constant gehouden wordt volgens de gegevens van de ICP-AES analyse. Dit betekent dat de bezettingsgraad van de Sr-positie uit de isostructurele structuur respectievelijk occ_{Sr} = 0.315 en occ_{Ca} = 0.185 zijn (met verwaarlozing van de fractie onzuiverheid). Op basis van de TGA-resultaten (3.4.1) kan een initiële schatting voor de bezettingsgraad van de Ow3-positie gemaakt worden: occ_{Ow3} = 0.05. De (isotrope) thermische parameters worden initieel constant gehouden: $B_{Sr/Ca}$ = 1.0 en $B_{C,O}$ =2.0, terwijl voor de profielparameters wordt uitgegaan van de resultaten van de Le Bail fitting.
Uit analyse van de kleinste-kwadratenmatrix blijkt dat de bezettingsgraad van de Sr/Ca-positie praktisch volledig gecorreleerd is met de schaalfactor. Om die reden wordt deze parameter niet verfijnd. Voor de partiële bezettingsgraad van de Ow3-positie blijkt dit niet het geval te zijn en wordt een waarde occ_{Ow3} gelijk aan 0.113(3) gevonden, hetgeen overeenstemt met $Ca_{0.37}Sr_{0.63}C_2O_4 \cdot 2.23H_2O$. Dit is enigszins afwijkend van het watergehalte bepaald via TGA, doch wel in goede overeenkomst met de waarde van 0.13(1) voor het isostructurele strontiumoxalaat.
In totaal zijn 38 parameters aangepast, waarvan 21 intensiteits-afhankelijke. Rekening houdend met de resolutie van de data zijn er van de 486 gemeten diffractiepieken (van 8 ° tot 120 °2θ) ongeveer 178 als statistisch onafhankelijk te beschouwen zodat de verhouding tot het aantal te verfijnen parameters ongeveer 8.5 is (tabel 3.22 en fig. 3.23).
In de uiteindelijke Fourier verschilmap wordt op de positie van het metaalion nog een residuele elektronendensiteit gevonden van 0.44 $e^-/Å^3$, terwijl alle overige pieken beneden de 0.2 $e^-/Å^3$ blijven. Globaal is de verfijning dus behoorlijk, hoewel met neutrondata de resultaten

Referenties blz. 144

betrouwbaarder zouden zijn omdat bij hoge 2θ kwalitatief betere data kunnen bekomen worden.

Tabel 3.22 Positionele en thermische coordinaten na Rietveldverfijning

Atoom	x	y	z	B_{iso}
Sr/Ca	0.3005(2)	0.1959(2)	0	1.73(5)
O1	0.4662(6)	0.2350(5)	0.1763(7)	2.2(1)
O2	0.6483(5)	0.2493(5)	0.1782(8)	2.2(1)
C	0.5595(7)	0.2392(7)	0.1045(9)	1.2(2)
Ow1	0.1097(7)	0.1572(8)	0	3.9(2)
Ow2	0.3846(7)	0.0159(7)	0	3.9(2)
Ow3	0	0	0.303(3)	3.9(2)

w = water

3.4.4 Structuurbeschrijving

Uit fig. 3.24 blijkt dat het metaalatoom zich in een achtvoudige zuurstofcoördinatie bevindt. Over het algemeen zijn de Sr/Ca-O bindingen iets korter vergeleken met $SrC_2O_4 \cdot 2H_2O$, hetgeen wel te verwachten is door de introductie van een kleiner metaalion. Echte uitschieters zijn de Sr/Ca-Ow1 en Sr/Ca-O2 (e, f) bindingen die meer dan 0.1 Å korter worden. Bij het oxalaation daarentegen variëren de bindingsafstanden en –hoeken omzeggens niet. De globale structuur blijft daarom ook behouden en bestaat uit 1-D Sr/CaO_8 ketens die gericht zijn volgens de c-as. Het oxalaation bevindt zich in een *type 3* coördinatieomgeving (zie fig. 3.7).

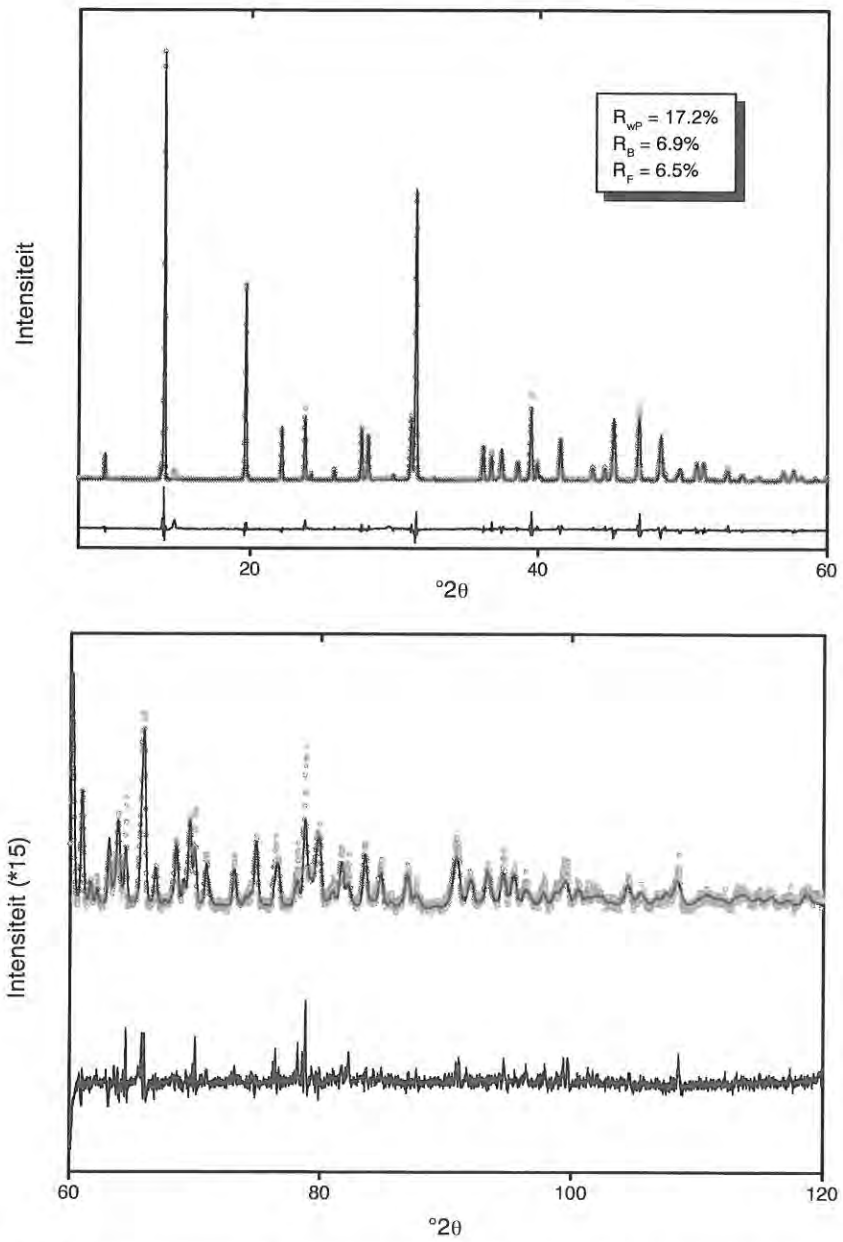


Fig. 3.23 Experimenteel versus berekend diffractiepatroon na volledige Rietveldverfijning

Referenties blz. 144

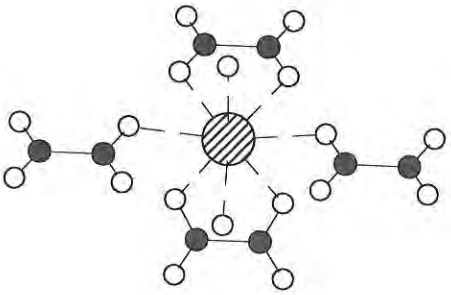


Fig. 3.24 Zuurstofcoördinatie rond Sr/Ca

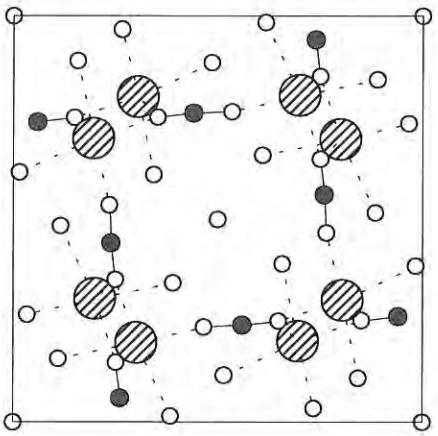


Fig. 3.25 Eenheidscel gezien volgens de *c*-as

Tabel 3.23 bindingsafstanden (Å) en –hoeken (°)

Sr-O1 (a, b)	2.526(7)	O1-C-O2	129.5(8)
Sr-O2 (c, d)	2.558(6)	O2-C-C	116.0(6)
Sr-O2 (e, f)	2.467(7)	O1-C-C	114.4(6)
Sr-Ow1 (a)	2.465(9)		
Sr-Ow2 (b)	2.515(9)		
		O2-C-C-O2	0(1)
C-C	1.56(1)	O1-C-C-O1	0(1)
C-O1	1.30(1)	O1-C-C-O2	176.1(7)
C-O2	1.26(1)		

a = x, y, z c = $\frac{1}{2}-y, x-\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$ e = $y, 1-x, z$

b = $x, y, -z$ d = $\frac{1}{2}-y, x-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$ f = $y, 1-x, -z$

3.5 (Barium, strontium)titanyloxalaat

(Vanhoyland *et al.* 2001c)

3.5.1 Situering

(Barium, strontium)titanyloxalaat, verder afgekort als BSTOx, kan als precursor gebruikt worden voor het ferro-elektrische (barium, strontium)titanaat BST. Dit laatste materiaal kent belangrijke industriële toepassingen in de micro-elektronica, o.a. als geïntegreerde capaciteit op microchips (Gol'tsman *et al.* 1997, Huang *et al.* 1998, Ezhilvalavan *et al.* 2000). Een aantal eigenschappen maken het immers uitermate geschikt voor dit soort toepassingen: (a) hoge diëlektrische constante (ε_r > 200), (b) lage lekstroom, (c) lage temperatuurcoëfficiënt van de elektrische eigenschappen, (d) lage Curie temperatuur. Binnen de reeks van vaste oplossingen heeft $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ de hoogste diëlektrische constante. Vandaar dat de aandacht toegespitst is op de oxalaatprecursor met deze metaalverhouding.
Voor de synthese van de precursor wordt gebruikt gemaakt van een oxalaatcoprecipitatieroute (Vos *et al.* 1991). Bij deze en andere 'natte' synthesewegen (bijv. sol-gel, spuitdrogen, enz.) tracht men de homogeniteit van de vloeibare fase te behouden in de vaste precursorfase. Concreet betekent dit voor de gevolgde syntheseweg dat ernaar gestreefd wordt om alle metaalionen in de gewenste verhouding als één enkele fase neer te slaan. Bij multimetaalion systemen is dit echter verre van evident.

3.5.2 Synthese

Twee waterige oplossingen worden onder roeren druppelsgewijs samengevoegd. De eerste oplossing bevat het precipitans: 0.7 M $H_2C_2O_4.2H_2O$ (Merck), terwijl de andere oplossing de metaalionen bevat in de concentraties: 0.050 M $Ba(NO_3)_2$ (Aldrich), 0.079 M $Sr(NO_3)_2$ (Merck) en

Referenties blz. 144

0.124 M $TiO(NO_3)_2$. Het $TiO(NO_3)_2$ dient vers bereid te worden uitgaande van $TiCl_4$ (Acros 99.9 %). Deze uiterst geconcentreerde vloeistof is bijzonder reactief en reageert reeds met vocht uit de lucht tot vorming van chloorgas. Daarom wordt deze vloeistof eerst met koud water (in een ijsbad) verdund tot een beter manipuleerbare 20 % oplossing. Hiervan wordt de pH verhoogd door toevoeging van NH_3 tot een wit neerslag neerslaat (uitzicht als 'cottage cheese'). Het gevormde neerslag wordt afgefiltreerd op een P4 glasfilter en intensief gewassen met koud water tot geen chloride meer gedetecteerd wordt via de zilvernitraattest. Uiteindelijk wordt dit verse neerslag heropgelost in 7.0 M HNO_3, met als resultaat een stockoplossing van ongeveer 1.0 M. De exacte concentratie is steeds bepaald via ICP-AES. Deze stockoplossing is slechts beperkt houdbaar (niet gekoeld slechts 1 dag, gekoeld enkele weken), vermits na verloop van tijd een fijn verdeelde, witte neerslag gevormd wordt. Op basis van het XRD-patroon, blijkt dit rutiel TiO_2 (JCPDS 21-1276) te zijn.
Het neerslag, dat het resultaat is van de samenvoeging van oxaalzuur- en metaaloplossing, wordt na 30 min afgefiltreerd op een zuurbestendige 0.45 μm Millipore filter. Een spatelpunt van dit neerslag wordt heropgelost in 1 % HNO_3, waarna de concentratie van de metaalionen kan bepaald worden via ICP-AES (λ_{Ba}: 233.527, 230.424, 413.066 en 252.851 nm; λ_{Sr}: 407.771, 421.552, 460.733 en 232.235 nm; λ_{Ti}: 334.941, 336.121, 337.2800, 334.904 en 368.520 nm). Via deze syntheseroute wordt een BSTOx neerslag bekomen met als relatieve verhouding voor de metalen: Ba: 0.50 / Sr: 0.49 / Ti: 1.0. Bemerk dat om deze samenstelling te bekomen, een overmaat strontium in de metaaloplossing noodzakelijk is, nl. Ba: 0.40 / Sr: 0.63 / Ti: 1.00. Dit is te wijten aan de hoge oplosbaarheid van Sr bij lage pH (Gallagher *et al.* 1963).

3.5.3 Karakterisering

Uit fig. 3.26 blijkt dat de thermische ontbinding behoorlijk gecompliceerd is omdat in het gebied van 400 °C tot 600 °C meerdere decompositiereacties overlappen. Het verloop is evenwel identiek aan

dat van het analoge $BaTiO(C_2O_4)_2{\cdot}yH_2O$ BTOx (Louër *et al.* 1991). Dit betekent dat tot 300 °C enkel H_2O vrijkomt. In de veronderstelling dat het eindproduct $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ is, komen er dan tot die temperatuur 4.91 (~ 5) moleculen H_2O vrij, zodat de brutoformule voor het oxalaat uiteindelijk kan voorgesteld worden door: $Ba_{0.5}Sr_{0.5}OTi(C_2O_4)_2{\cdot}5H_2O$ (MG = 442.4946 $g.mol^{-1}$). Uit de hoge-resolutie TG-curve (en corresponderende DTG-curve) kan afgeleid worden dat het vrijstellen van H_2O gebeurt via een tweestapsproces waarbij eerst 1 en vervolgens 4 moleculen H_2O worden vrijgesteld. Bij BTOx werd eenzelfde effect vastgesteld, hetgeen door Louër *et al.* (1991) via structuuranalyse d.m.v. éénkristaldiffractie kon verklaard worden door de aanwezigheid van structureel verschillend gebonden watermoleculen.

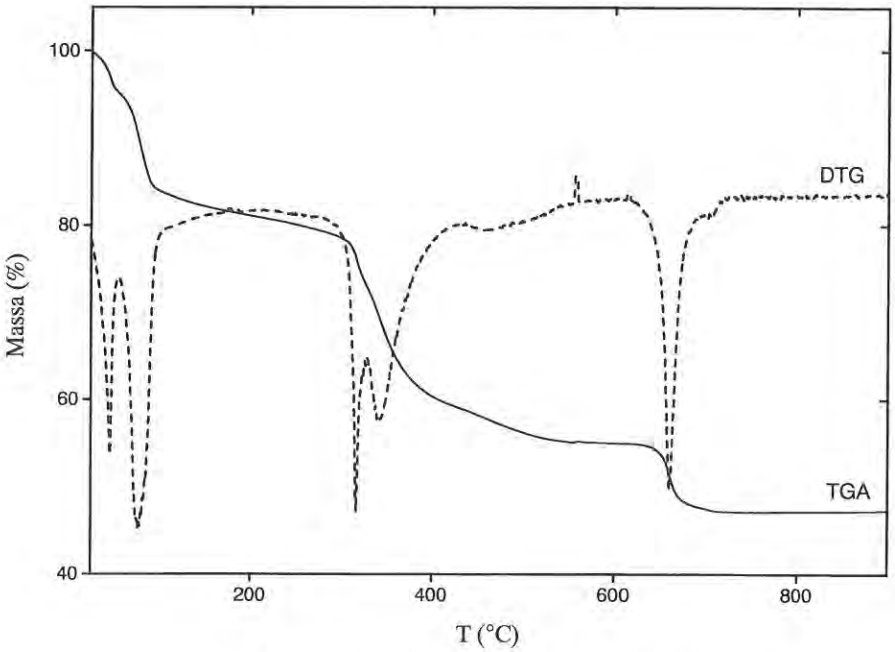


Fig. 3.26 TG- en DTG-curve van BSTOx

EDX analyse van SE-beelden (fig. 3.27) suggereert reeds dat het BSTOx net als BTOx een monofasisch product is, vermits Ba en Sr bij verschillende puntanalyses in gelijke hoeveelheden voorkomen. De

Referenties blz. 144

experimentele densiteit 2.292(2) g.cm^{-3}, bepaald d.m.v. pyknometrie, is nagenoeg gelijk aan deze van BTOx (2.300 g.cm^{-3}).

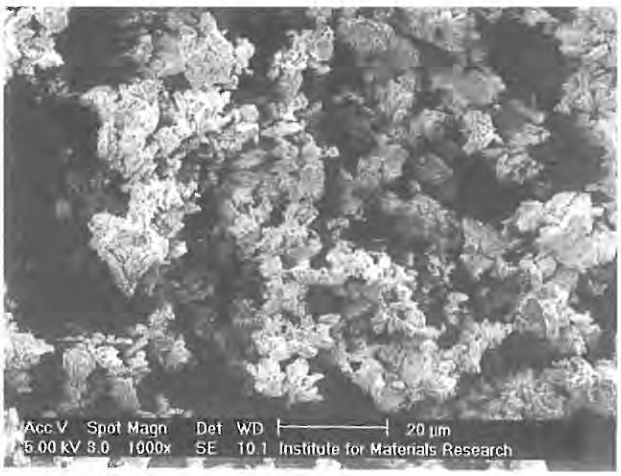


Fig. 3.27 SE-opname van BSTOx

3.5.4 Indexering

Gebruik van een interne standaard voor correctie van de piekverschuiving is hier uitgesloten gezien de enorme densiteit van de diffractiepieken. De gecorrigeerde piekposities worden in TREOR97 geïndexeerd d.m.v. een monokliene eenheidscel. Na verfijning in PIRUM op basis van de eerste 100(!) diffractiepieken, is het uiteindelijke resultaat voor de eenheidscelparameters: a = 13.965(1) Å, b = 13.811(2) Å, c = 13.306(2) Å en β = 92.145(9)° met als FOM's: M_{20} = 50 en F_{30} = 142 (0.0048, 44). Hiermee is dan ook het ultieme bewijs geleverd dat de verschillende metalen als één enkel oxalaat zijn neergeslagen. Voor dit product is het m.a.w mogelijk via de oxalaatcoprecipitatiemethode menging van de metaalatomen op atomaire schaal te verwezenlijken.

De uiteindelijke eenheidscel is wel bijzonder groot (V = 2564.67 Å^3) waardoor met de standaardinstellingen van de indexeringsprogramma's geen resultaat kan bekomen worden. Vergeleken met BTOx (~ 2595 Å^3) is het celvolume echter iets kleiner, hetgeen in de lijn der verwachtingen ligt vermits Ba^{2+} (r = 1.34 Å) partieel gesubstitueerd wordt door het kleinere Sr^{2+} (r = 1.12 Å).
Uit de lijst van geïndexeerde diffractiepieken kan de ruimtegroep $P2_1/n$ (14) afgeleid worden, eveneens in analogie met BTOx. Rekening houdend met de experimentele densiteit en het celvolume wordt Z = 8 berekend, zodat er zich uiteindelijk 2 moleculen per asymmetrische eenheid bevinden. Een Le Bail fit (fig. 3.28) bevestigt deze eenheidscel en ruimtegroep.

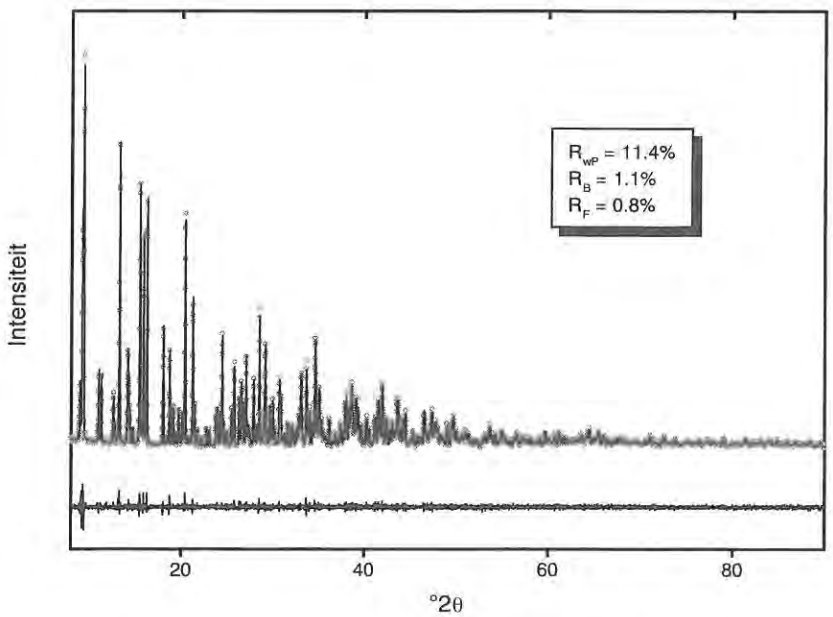


Fig. 3.28 Diffractieprofiel na Le Bail fitting

Referenties blz. 144

Tabel 3.24 Lijst van geïndexeerde diffractiepieken

(hkl)	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*	*(hkl)*	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*
110	9.000	-0.001	310	20.123	-0.003
011	9.226	0.001	031	20.395	-0.002
101	9.349	0.000	103	21.241	0.000
$\bar{1}11$	11.018	0.006	311	21.438	-0.003
111	11.342	0.007	$\bar{1}13$	21.776	0.012
200	12.674	-0.002	113	22.200	-0.004
020	12.805	-0.003	222	22.779	-0.003
002	13.305	-0.001	320	23.037	0.004
210	14.216	0.007	023	23.819	-0.016
120	14.290	-0.008	$\bar{2}31$	23.945	-0.007
021	14.435	-0.006	231	24.221	0.000
012	14.779	0.004	132	24.478	-0.001
$\bar{2}11$	15.489	-0.006	312	24.622	0.020
$\bar{1}21$	15.655	-0.024	123	24.891	0.010
$\bar{1}12$	15.890	0.002	213	25.019	-0.005
112	16.283	-0.001	400	25.507	-0.003
220	18.056	-0.002	040	25.776	-0.005
022	18.518	0.008	410	26.333	0.007
202	18.768	0.006	140	26.557	-0.015
$\bar{2}21$	19.085	-0.008	$\bar{2}23$	26.726	0.006
$\bar{2}12$	19.174	-0.009	322	27.055	-0.002
$\bar{1}22$	19.413	-0.002	330	27.222	-0.009
122	19.742	-0.001	$\bar{1}41$	27.365	0.005

* $\Delta 2\theta = 2\theta_{obs} - 2\theta_{calc}$

3.5.5 Structuurbepaling

Uit de lijst van geïndexeerde diffractiepieken (tabel 3.24) volgt dat niet voldaan is aan de voorwaarde *hkl* : $h+k+l$ = 2n, zodat waarschijnlijk geen speciale posities bezet worden. In totaal moeten bijgevolg 40 niet-H atomen geplaatst worden, hetgeen overeenkomt met 125 intensiteitsbepalende parameters (positionele coördinaten voor algemene posities en B_{iso} voor Ba, Sr, Ti, C en O). Gezien dit hoge aantal, kunnen er niet voldoende statistisch onafhankelijke reflecties geëxtraheerd worden voor een volledige verfijning (verhouding van beide < 4). Desalniettemin is getracht om op basis van de éénkristaldiffractiemodellen van zowel Louër *et al.* (1991) als Rhine *et al.* (1992) een beperkte Rietveldverfijning uit te voeren met als doel na te gaan of Sr al dan niet preferentieel één van beide Ba posities zou bezetten. Er zijn hiervoor 3 situaties gesimuleerd: (a) Sr op de positie van Ba1, (b) Sr op de positie van Ba2 en tenslotte (c) de situatie waarbij Sr en Ba de posities van Ba1 en Ba2 innemen met een bezettingsgraad van elk ½. De posities van de lichte elementen blijven in elk van de 3 situaties ongewijzigd.
Helaas is de overeenkomst in alle gevallen bijzonder slecht en is het onderscheid tussen de *R*-factoren onvoldoende [(a) R_{wP} = 82.1 % en R_B = 64.4 %, (b) R_{wP} = 82.1 % en R_B = 65.8 %, (c) R_{wP} = 82.2 % en R_B = 65.4 %] om een gefundeerde uitspraak te kunnen doen m.b.t. de positie van Sr in de kristalstructuur. Dit probleem ligt dus buiten de mogelijkheden van conventionele poederdiffractie. Synchrotronstraling en zeker éénkristal-diffractie (indien geschikte éénkristallen gesynthetiseerd kunnen worden) kunnen hier waarschijnlijk een oplossing bieden.

Referenties blz. 144

Referenties

Chaix-Pluchery O, Mutin J.C., Bouillot J. and Niepce J.C. (1989) Acta Cryst. C **45**, 1699

Christensen A.N. and Hazell R.G. (1998) Acta Chem. Scand. **52**, 508

CRC, Handbook of Chemistry and Physics, 64th Edition (1983-1984), CRC Press Inc., Boca Raton

Dewar M.J.S. and Zheng Y.J. (1990) Theochem. **209**, 157

Ezhilvalavan S. and Tseung-Yuen Tseng (2000) Materials Chemistry and Physics **65**, 227

Gallagher P.K., Schrey F. and DiMarcello F.V. (1963) J. Am. Ceram. Soc. **46(8)**, 359

Gol'tsman B.M., Lemanov V.V., Dedyk A.I., Karmanenko S.F. and Ter-Martirosyan (1997) Tech. Phys. Lett. **23(8)**, 594

Huang S.H., Chen H.M., Wu S.C. and Ya-Min Lee J. (1998) J. of Appl. Phys. **84**, 5155

JCPDS (1997), Powder diffraction file of inorganic phases, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore

Jeffery G.H., Bassett J., Mendham J. and Denney R.C. (1989) "Vogel's textbook of quantitative chemical analysis", 5th edition, Longman Scientific and Technical, Harlow

Knaepen E. (1998) "Systematische studie van de oxalaatcoprecipitatie-route ter bereiding van $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$", doctoraatsthesis, LUC, Diepenbeek

Martell A.E. and Smith R.M. (1977) "Critical Stability Constants", Plenim Press, New York

Mutin J.C. and Watelle G. (1979) J. Solid State Chem. **28**, 1

Le Bail (2000), personal communication

Louër M., Louër D., Gotor F.J. and Criado J.M. (1991) J. Solid State Chem. **92**, 565

Price D.J., Powell A.K. and Wood P.T. (1999) Polyhedron **18**, 2499

Rhine W.E., Hallock R.B., Davis W.M and Wong-Ng W. (1992) Chem. Mater. **4**, 1208

Sterling C. (1965) Nature **205**, 558

Van Bael M.K. (1999) "Sol-gelbereiding en karakterisering van de supergeleider $YBa_2Cu_4O_8$ en invloed van substitutie van Y door

Ca, Ba door Sr en Cu door Co of Ni", doctoraatsthesis, LUC, Diepenbeek
Vanhoyland G., Bourée F., Van Bael M.K, Mullens J. and Van Poucke L.C. (2001a) J. Solid State Chem. **157**, 283
Vanhoyland G., Van Bael M.K., Mullens J. and Van Poucke L.C. (2001b) Powder Diffraction Journal, in press
Vanhoyland G., Hoste S., Van Bael M.K., Mullens J. and Van Poucke L.C. (2001c) Powder Diffraction Journal, in press
Vos A., Carleer R., Mullens J., Yperman J., Vanhees R. and Van Poucke L.C. (1991) Eur. J. of Solid state Chem. **28**, 657

Referenties blz. 144

4. Thermische analyse

4.1 Lanthaanoxalaat (Vanhoyland *et al.* 2000)

4.1.1 Situering

De thermische ontbinding van lanthaanoxalaat $La(C_2O_4)_{1.5}\cdot 5H_2O$ (MG = 362.0109 $g.mol^{-1}$) is in de literatuur reeds meermaals aan bod gekomen: Górski *et al.* (1987), Ma-Shine *et al.* (1994) en Sastry *et al.* (1966). De gerapporteerde TG-curven vertonen echter geen duidelijke plateaus in het temperatuurgebied van 300 °C tot 700 °C omwille van overlappende decompositiereacties. Dit heeft voor gevolg dat rechtstreekse identificatie van de gevormde intermediairen aan de hand van massaberekeningen niet mogelijk is. Desondanks worden ontbindingsmechanismen geformuleerd waarbij, zonder directe aanwijzing, bepaalde tussenproducten verondersteld worden. In deze paragraaf wordt gedemonstreerd hoe door combinatie van verschillende technieken de puzzel terug kan samengesteld worden. Elke techniek afzonderlijk levert immers een deel van de totale informatie.

4.1.2 Synthese en karakterisering

$La(C_2O_4)_{1.5}\cdot 5H_2O$ wordt gesynthetiseerd door 2 waterige oplossingen van respectievelijk 0.1 M $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (Acros) en 1.0 M $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$ (Merck) druppelsgewijs onder roeren samen te voegen tot een totaal volume van 40 ml. Vervolgens wordt het neerslag afgefiltreerd op een 0.45 μm Millipore filter en gedroogd aan de lucht. Van dit neerslag is een XRD-patroon opgenomen om te verifiëren of het bekomen product wel degelijk één fase betreft.

Referenties blz. 159

In de JCPDS-databank staan voor $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ twee diffractiepatronen van bedenkelijke kwaliteit vermeld: 14-0775 [D, monoklien, F_{27} = 1 (0.0590, 34), ruimtegroep P 2_1/m] en 20-0549 [Q, monoklien, F_{30} = 8 (0.0850, 4), ruimtegroep P 2_1/c]. Om die reden is getracht om zelf de eenheidscelparameters te bepalen. Indexering volgens TREOR97 levert een vergelijkbare eenheidscel als JCPDS 20-0549. Ook DICVOL91 geeft dit resultaat, evenals de monokliene eenheidscel van JCPDS 14-0775. Beide eenheidscellen zijn vervolgens verfijnd via PIRUM en in beide gevallen zijn de FOM's excellent:

A)	a = 11.3864(9) Å	b = 9.6102(9) Å	c = 10.5097(9) Å
	β = 114.558(6) °	M_{20} = 115	F_{30} = 264 (0.0026, 43)
B)	a = 11.8588(9) Å	b = 9.6102(9) Å	c = 10.5097(9) Å
	β = 119.155(7) °	M_{20} = 115	F_{30} = 264 (0.0026, 43)

Er mag dus aangenomen worden dat het neerslag uit één enkele fase bestaat.

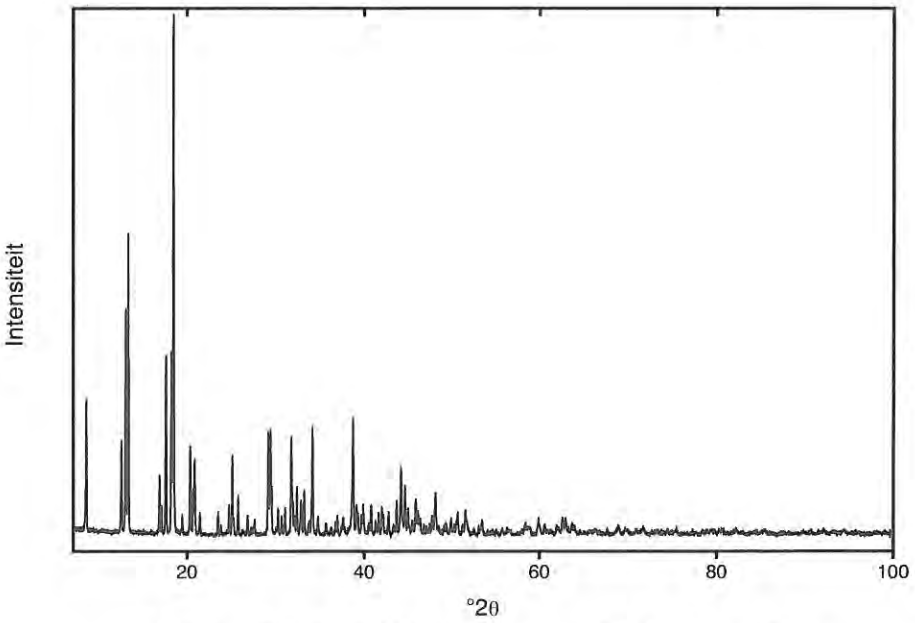


Fig. 4.1 Poederdiffractogram van lanthaanoxalaat

Tabel 4.1 Lijst van geïndexeerde diffractiepieken voor eenheidscel A)

(hkl)	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*	*(hkl)*	$2\theta_{obs}$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)*
100	8.519	-0.012	121	23.846	-0.006
110	12.550	-0.005	$\bar{3}02$	24.735	0.001
011	13.054	0.002	$\bar{1}22$	25.110	0.004
$\bar{1}11$	13.331	0.003	300	25.790	0.004
$\bar{1}02$	16.880	0.000	$\bar{2}22$	26.843	0.002
200	17.110	0.000	$\bar{1}13$	27.241	0.001
110	17.610	-0.001	310	27.436	0.006
$\bar{2}11$	18.223	-0.002	$\bar{2}13$	27.647	-0.003
020	18.449	0.000	130	29.156	0.000
210	19.454	-0.003	221	29.372	-0.002
120	20.356	-0.002	$\bar{1}31$	29.507	-0.002
021	20.677	0.005	122	30.039	-0.003
$\bar{1}21$	20.850	0.000	202	30.239	0.001
$\bar{2}12$	21.443	0.003	$\bar{3}13$	30.640	-0.002
102	23.498	-0.002	$\bar{3}22$	31.031	-0.003

* $\Delta 2\theta = 2\theta_{obs} - 2\theta_{calc}$

4.1.3 Thermische analyse

4.1.3.1 TGA en DTA

Via conventionele TGA is de hoeveelheid informatie die bekomen kan worden tamelijk beperkt, zoals blijkt uit de literatuurgegevens (zie 4.1.1). Op basis van de geobserveerde gewichtsverliezen kunnen enkel de dehydratatie van het oxalaat en de laatste ontbindingsstap van $La_2O_2(CO_3)$ tot La_2O_3 ondubbelzinnig geïdentificeerd worden. Hoge-resolutie TGA (Hi-Res TGA) biedt echter meer mogelijkheden bij de studie van overlappende decompositie-reacties. In tegenstelling tot

Referenties blz. 159

conventionele TGA waar een constante opwarmsnelheid wordt aangehouden (in alle beschreven experimenten 10 °C/min), zal bij Hi-Res TGA op het moment dat een ontbinding start (en dus het gewicht afneemt), evenredig met het geobserveerde massaverlies de opwarmsnelheid afnemen. Op die manier zullen ontbindingsreacties die bij een slechts weinig verschillende temperatuur plaatsvinden beter geresolveerd kunnen worden. Bovendien is de temperatuur waarbij de ontbinding plaatsvindt preciezer gedefinieerd en zijn veranderingen in de TG-curve scherper afgelijnd.
Uit de Hi-Res-curve voor lanthaanoxalaat (fig. 4.2 en tabel 4.2) kan aldus de vorming van $La_2(CO_3)_3$ bij 390°C afgeleid worden uit de duidelijke wijziging van de helling van de massacurve bij deze temperatuur. Bij lagere temperatuur kan op dezelfde manier het bestaan van een intermediair gehydrateerd oxalaat $La_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ aangetoond worden. Dehydratatie verloopt dus minstens volgens een tweestapsproces.
Uit de DTA-curve blijkt dat de ontbinding van het watervrije oxalaat (bij ± 400 °C) enorm exotherm is en voorafgegaan wordt door een kleine aanzet bij ± 350 °C.

Tabel 4.2 Vergelijking tussen berekende en experimentele massa's op basis van de Hi-Res curve in droge lucht

Fase	T (°C)	Experimentele massa (%) [a]	Berekende massa (%) [a]
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$	72	82.1	82.0
$La_2(C_2O_4)_3$	347	74.4	74.5
$La_2(CO_3)_3$	390	62.6	63.0
$La_2O_2(CO_3)$	556	50.7	50.9
La_2O_3	601	44.8	44.8

[a] Massaberekeningen uitgaande van de veronderstelling dat het laatste plateau overeenkomt met zuiver La_2O_3

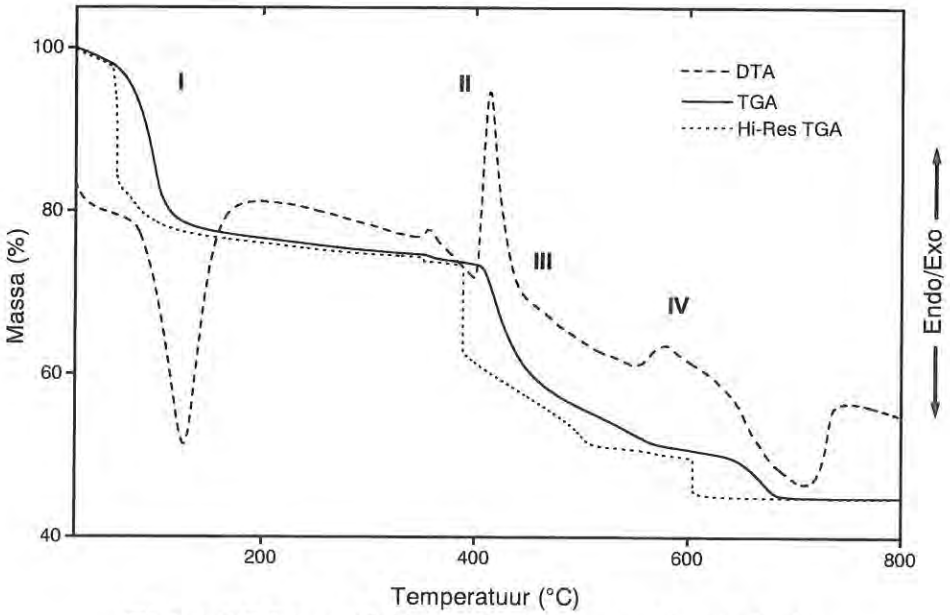


Fig. 4.2 TGA en DTA van lanthaanoxalaat in lucht

4.1.3.2 TG-FTIR

Zoals aangeduid in fig. 4.2, kan de thermische ontbinding van lanthaanoxalaat verdeeld worden in 4 temperatuurregio's. In de eerste regio wordt enkel water gedetecteerd dat afkomstig is van de dehydratatie. Hoewel het merendeel van het water (nl. 7 moleculen) vrijkomt beneden 75 °C, is het product pas volledig watervrij op het moment dat de ontbinding van de oxalaatgroep start. Het water wordt dus over een behoorlijk breed temperatuurinterval vrijgesteld.
In alle volgende regio's wordt er CO_2 (integratie van 2400 tot 2300 cm^{-1}) gedetecteerd, zoals blijkt uit de FTIR-vensters weergegeven in fig. 4.3. Bijkomend wordt in het tweede gebied echter ook nog CO (integratie van 2200 tot 2100 cm^{-1}) waargenomen. Gedetailleerde IR-spectra uit de laatste drie regio's zijn getoond in fig. 4.4.

Referenties blz. 159

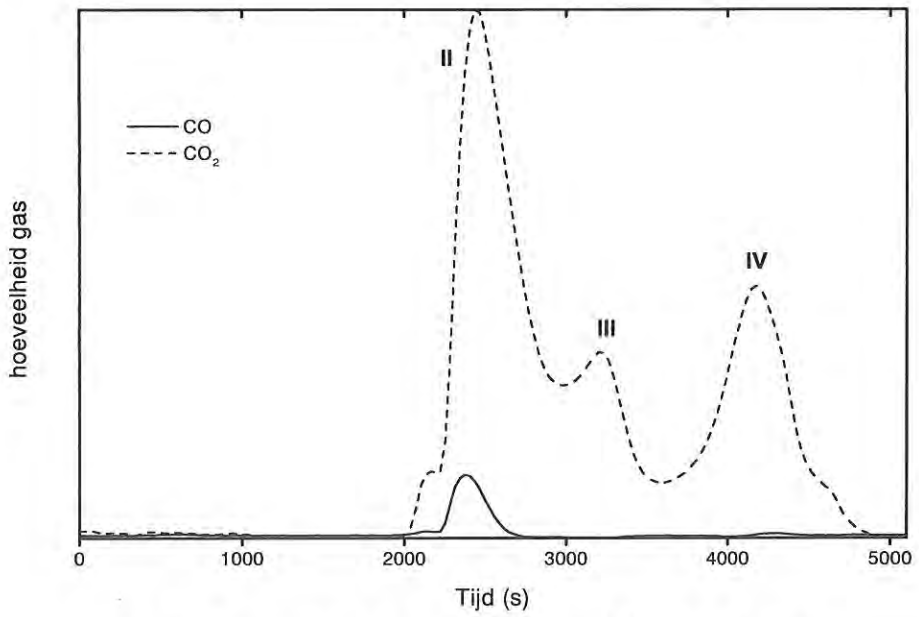
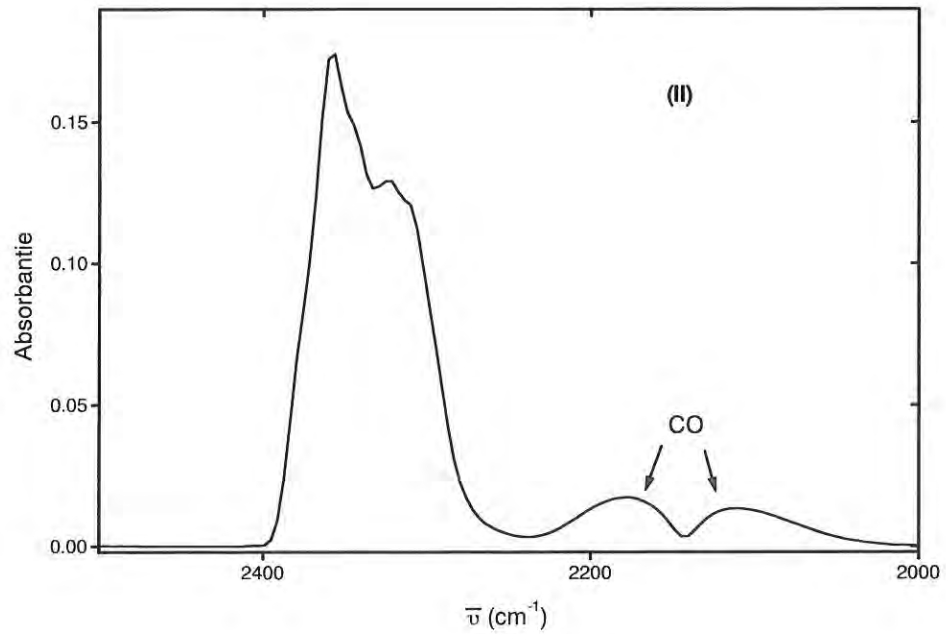


Fig. 4.3 (boven) Evolutie van CO en CO_2 i.f.v. de tijd



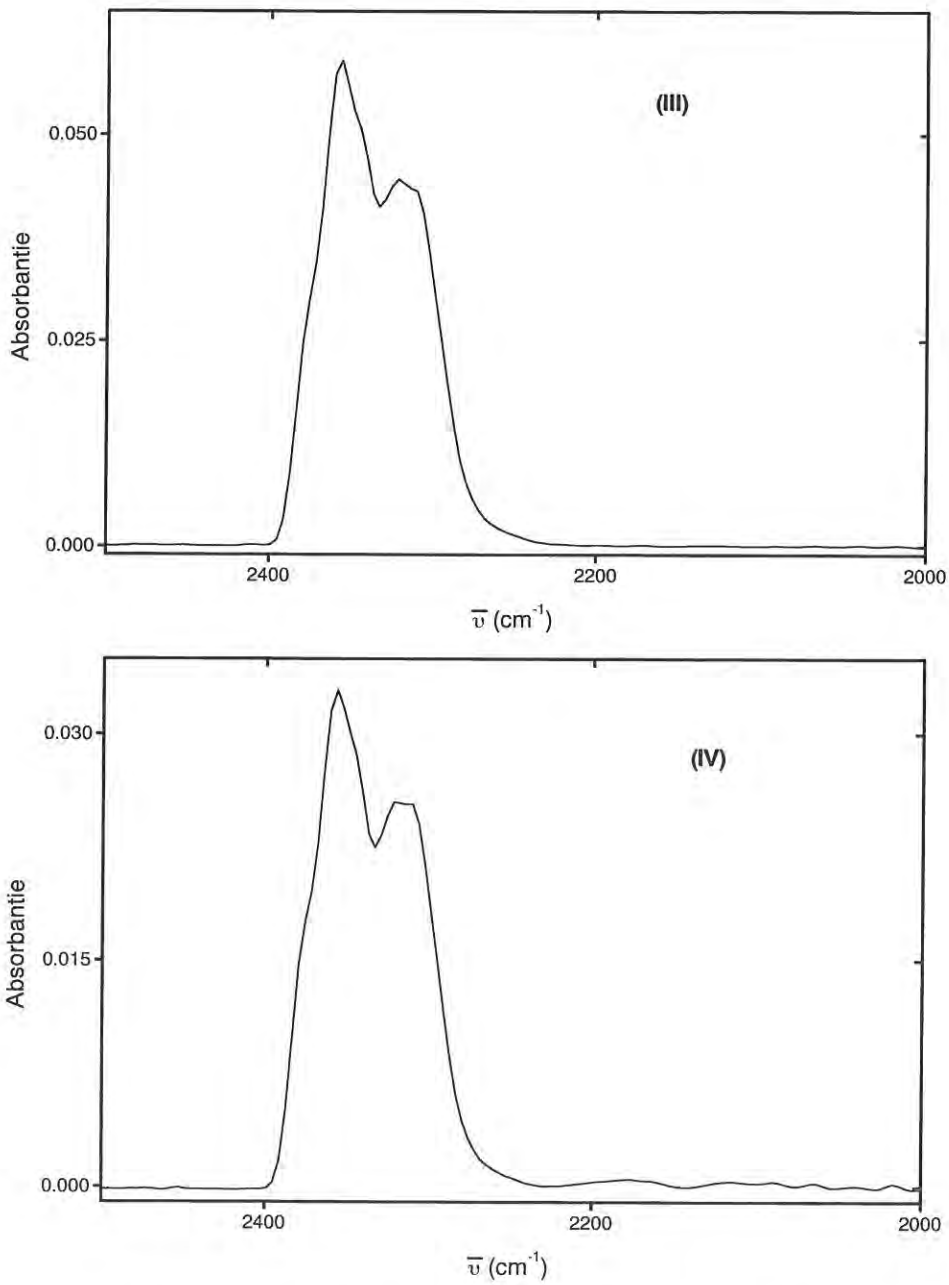


Fig. 4.4 Detail IR-spectra uit regio II, III en IV

Referenties blz. 159

4.1.3.3 HT-XRD

De metingen zijn uitgevoerd met de diffractometerconfiguratie zoals beschreven in 2.1.2.2. Dit betekent dat elke meting (van 20 ° tot 70 °2θ, stapgrootte 0.0184 °2θ en 0.1 s per stap) ongeveer 5 min in beslag neemt. De opwarmsnelheid is 10 °C/min, waarna een wachttijd van 1 min wordt aangehouden alvorens de meting te starten.
Tot een temperatuur van ongeveer 60 °C wijzigt het diffractiepatroon nauwelijks (zie fig. 4.6). Voorbij deze temperatuur neemt de kristalliniteit echter zeer snel af en reeds bij 100 °C is het product volledig amorf. Tot een temperatuur van 425 °C blijft het product dan amorf en worden bijgevolg geen diffractiepieken waargenomen. Eens deze temperatuur bereikt, verschijnen de eerste (brede) diffractiepieken van $La_2O_2(CO_3)$ (JCPDS 23-0320). Het vervolg vertoont een zekere systematiek, zoals blijkt uit fig. 4.5. Tot een temperatuur van 470 °C neemt de intensiteit van de diffractiepieken gedurig toe (A). Vervolgens blijft de intensiteit over een honderdtal graden constant (B), waarna de intensiteit weer verder stijgt terwijl de achtergrond iets daalt (C). Uiteindelijk wordt het oxide gevormd bij een temperatuur van ongeveer 700 °C.

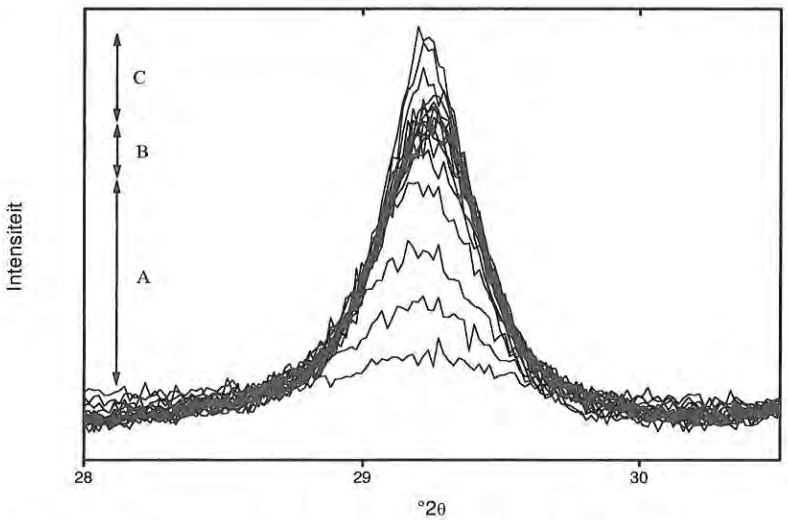


Fig. 4.5 Intensiteit van de (103) piek van $La_2O_2(CO_3)$ i.f.v. T (A) 425 – 470 °C, (B) 470 – 570 °C en (C) 570 – 630 °C

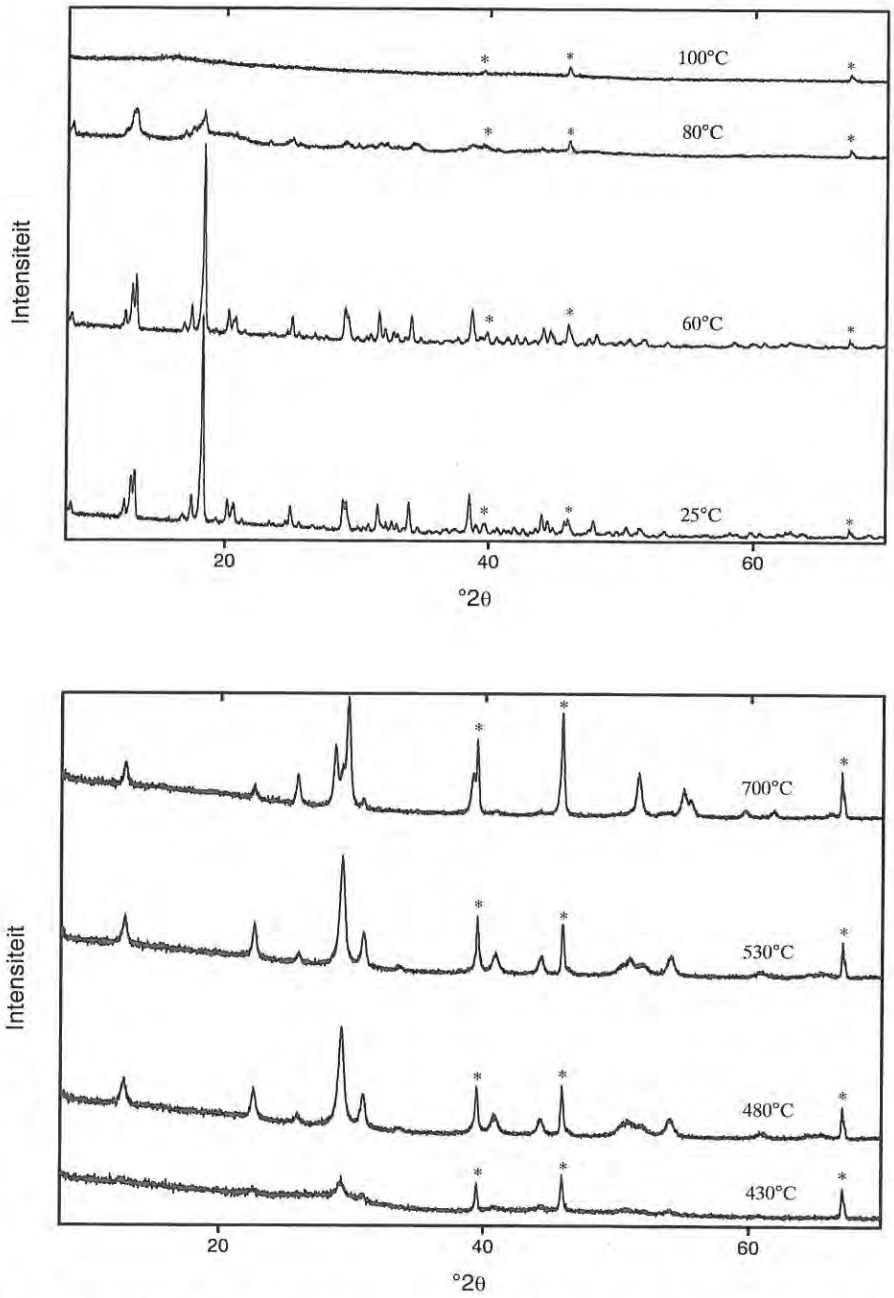


Fig. 4.6 HT-XRD-diffractiepatronen i.f.v. T (* = Al-samplehouder)

Referenties blz. 159

4.1.3.4 HT-DRIFT

Bij deze experimenten is hetzelfde temperatuurprogramma gevolgd als voor, m.a.w. opwarmen aan 10 °C/min met een wachttijd van 1 min alvorens te meten.
Net zoals in de TG-FTIR- en HT-XRD-metingen blijkt dat het gehydrateerde water over een breed temperatuurgebied wordt vrijgesteld (tot zeker 270 °C), maar tevens dat de grootste fractie vrijkomt beneden 100 °C (zie fig. 4.7). Het is wel interessant te noteren dat deze dehydratatie een invloed heeft op de positie van de oxalaatbanden (Colthup *et al.* 1990). Tot 100 °C zijn deze gesitueerd op 1617, 1318 en 797 cm^{-1}. Boven deze temperatuur treedt er een verschuiving op naar 1638, 1307 en 784 cm^{-1}. Vanaf 150 °C verschijnt er bovendien een nieuwe absorptiepiek bij 1460 cm^{-1}. Aanvankelijk neemt de intensiteit van deze laatste piek slechts langzaam toe, maar vanaf 420 °C stijgt de absorbantie snel ten koste van de oxalaatbanden die uiteindelijk bij een temperatuur van 470 °C zelfs helemaal verdwenen zijn. Op dat moment verschijnen er ook bijkomende carbonaatbanden (Colthup *et al.* 1990) bij 1074 (w) en 843 (m) cm^{-1}. De fase met deze 'fingerprint' ontbindt blijkbaar bij 500 °C. De nieuwe fase heeft nagenoeg dezelfde absorptiepieken, behalve dat de brede band bij 1460 cm^{-1} nog slechts zichtbaar is als schouder van een absorptieband bij 1379 cm^{-1} (zie fig. 4.8). Vanaf 600 °C nemen de absorbanties terug af totdat bij 650 °C geen infraroodabsorptie meer wordt waargenomen.
Bepalen we de totale intensiteit van de overlappende pieken bij 1460 en 1379 cm^{-1} door integratie van 1860 tot 1175 cm^{-1}, dan blijkt het piekoppervlak in het temperatuurgebied 500 ° - 600 °C nog slechts de helft te bedragen van deze in het temperatuurgebied 470 ° - 500 °C (zie fig. 4.7). Ondanks deze rudimentaire benadering, is het niet onredelijk hieruit op te maken dat de fase bij hogere temperatuur slechts de helft van het aantal carbonaatgroepen bezit, in vergelijking met de lage-temperatuur fase.

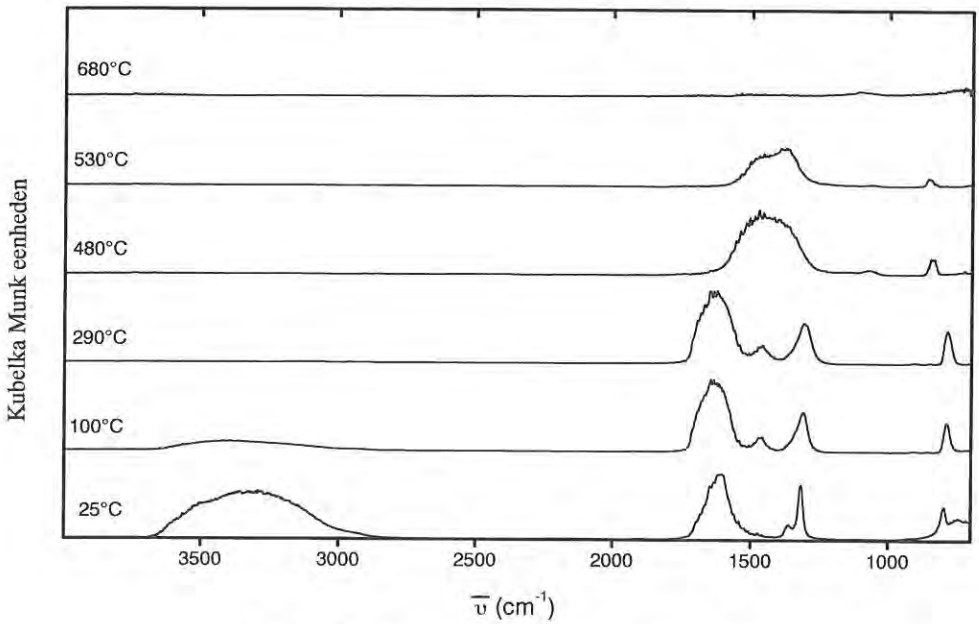


Fig. 4.7 HT-DRIFT resultaten i.f.v. T

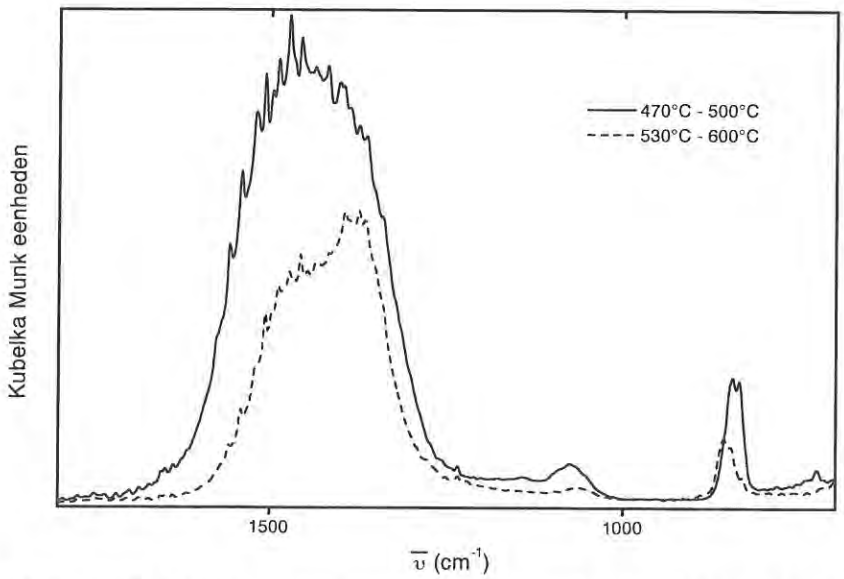


Fig. 4.8 Detail DRIFT-spectrum van de banden bij 1460 en 1379 cm^{-1} in het temperatuurinterval 470 ° – 600 °C

Referenties blz. 159

4.1.3.5 Resultaat

Passen we vervolgens de verschillende stukken van de puzzel in mekaar.
Vooreerst kan geconcludeerd worden dat water toch wel op verschillende wijze in de kristalstructuur geïncorporeerd zit. De overmaat water, die beneden 100 °C wordt vrijgesteld, komt voor onder vorm van vrije watermoleculen die tussen het metaal-oxalaat netwerk verspreid zitten. Een bepaalde fractie water komt echter pas vrij bij hogere temperatuur en verwijdering hiervan veroorzaakt tevens subtiele wijzigingen in de positie van de oxalaatbanden. Dit doet veronderstellen dat deze watermoleculen op een of andere manier gecoördineerd zijn aan La.
Het valt ook op dat zowel de ontbinding van $La_2(C_2O_4)_3$ als van $La_2O_2(CO_3)$ telkens vooraf gegaan wordt door een kleine massadaling over een beperkt temperatuurinterval. Dit effect wordt eveneens waargenomen in DTA- en HT-DRIFT-experimenten. Zo is bij de ontbinding van $La_2(C_2O_4)_3$ in 4.1.3.4. sprake van een lichte toename van de absorptie bij 1460 cm^{-1}, terwijl bij de eigenlijke ontbinding rond ongeveer 400 °C de intensiteit plots sterk stijgt. Ook in DTA wordt de corresponderende exotherme ontbindingspiek voorafgegaan door een kleine aanzet.
Op basis van de HT-DRIFT-experimenten kan afgeleid worden dat in feite 2 verschillende oxycarbonaten bestaan. In het temperatuurgebied van 530 ° tot 600 °C is dit $La_2O_2(CO_3)$, zoals ook wordt aangetoond met HT-XRD. Van 470 ° tot 500 °C daarentegen is het enkel $La_2O(CO_3)_2$.
Rekening houdend met al deze opmerkingen kan het volledige ontbindingsmechanisme samengevat worden als volgt:

$$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O \rightarrow La_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O + 7\ H_2O \quad (1a)$$

$$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O \rightarrow La_2(C_2O_4)_3 + 3\ H_2O \quad (1b)$$

$$La_2(C_2O_4)_3 \rightarrow La_2(CO_3)_3 + 3\ CO \quad (2a)$$

$$La_2(CO_3)_3 \rightarrow La_2O(CO_3)_2 + CO_2 \quad (2b)$$

$$La_2O(CO_3)_2 \rightarrow La_2O_2(CO_3) + CO_2 \quad (3)$$

$$La_2O_2(CO_3) \rightarrow La_2O_3 + CO_2 \qquad (4)$$

Elk van de gevormde intermediairen is via ten minste twee verschillende technieken geïdentificeerd. Geen enkele techniek is echter in staat om alle tussenproducten te karakteriseren. Hiervoor zijn een aantal redenen, veelal van technische aard of inherent aan de techniek zelf. Zo is bijv. HT-XRD niet bruikbaar om amorfe producten als $La_2(C_2O_4)_3$ te bestuderen, terwijl met infraroodspectroscopie de oxalaatbanden duidelijk herkend worden. Anderzijds zijn HT-XRD en HT-DRIFT omwille van hun discontinue meetregime niet geschikt om thermisch onstabiele fasen als $La_2(CO_3)_3$ terug te vinden. Hier is dan weer de koppeling van TGA met FTIR nuttig gebleken.
De reden voor overlap van de verschillende decompositiereacties ligt in dit geval waarschijnlijk in de sterk exotherme ontbinding van het oxalaat. Bij bepaalde technieken, waarbij relatief grote hoeveelheden materiaal gebruikt worden (bijv. conventionele TGA, HT-XRD), kan dit parten spelen indien de warmteafvoer onvoldoende snel gebeurt. Op die manier worden kort hogere temperaturen bereikt zodat reeds volgende decompositiereacties kunnen plaatsvinden. Om die reden worden waarschijnlijk in HT-XRD al tamelijk vroeg diffractiepieken van $La_2O_2(CO_3)$ waargenomen.

Referenties

Colthup N.B., Daly L.H. and Wiberley S.E (1990) in 'Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy', 3rd edition, Academic Press (New York)

Górski A. and Krasnicka A.D. (1987) J. Therm. Anal. **32**, 1229

Ma-Shine W. and Tsang-Tse F. (1994) Mater. Chem. Phys. **37**, 278

Sastry R.L.N., Yoganarasimhan S.R., Mehrotra P.N. and Rao C.N.R. (1966) J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1165

Vanhoyland G., Nouwen R., Van Bael M.K., Yperman J., Mullens J. and Van Poucke L.C. (2000) Thermochimica Acta **354**, 145

Referenties blz. 159

5. Microstructurele analyse

5.1 $BaTiO_3$

5.1.1 Inleiding

Of een keramisch materiaal wordt gevormd via een fysische (= door mechanisch mengen van oxiden, carbonaten, enz.), dan wel via een chemische methode (bijv. coprecipitatie, sol-gel, spuitdrogen, enz.), in beide gevallen zal meestal een thermische behandeling noodzakelijk zijn om tot het materiaal met de gewenste eigenschappen te komen. Afhankelijk van de gevolgde syntheseweg kan deze thermische behandeling verschillend zijn. Zo zal voor precursoren die op een fysische manier aangemaakt worden, de werkingstemperatuur en/of tijd meestal hoger respectievelijk langer zijn in vergelijking met precursoren die via een chemische methode gesynthetiseerd worden. Dit is te wijten aan het feit dat voor deze laatste een betere menging van de metaalatomen, dikwijls zelfs op atomaire schaal, kan bekomen worden.
Daarnaast is het zo dat de eigenschappen van een keramisch materiaal beïnvloed kunnen worden door de voorgeschiedenis ervan, m.a.w. door de gevolgde syntheseroute. Zo is het bekend dat verschillende precursoren aanleiding kunnen geven tot een verschillende morfologie van het eindproduct (Yamamura *et al.* 1985, Pfaff 1992). In volgende paragrafen zal deze precursorinvloed op de morfologie bestudeerd worden m.b.v. XRD voor bariumtitanaat $BaTiO_3$.
Hoewel $BaTiO_3$ reeds lang gekend is, wordt het omwille van zijn behoorlijk hoge diëlektrische constante nog steeds veel gebruikt voor o.a. multilaag capaciteiten. De huidige trend naar miniaturisering in de elektronica vereist dat deze keramische lagen steeds dunner worden. Vandaar dat (nieuwe) synthesemethoden er niet alleen op gericht zijn om zo klein mogelijke deeltjes te leveren, maar tevens met een nauwe deeltjesgroottedistributie.
In dit werk is $BaTiO_3$ op drie verschillende manieren gesynthetiseerd:

Referenties blz. 180

- Via een *fysische methode* door menging van TiO_2 met $Ba(NO_3)_2$ in een balmolen (= ex-mech BTO).
- Via een *coprecipitatiemethode*, waarbij een oplossing van 1.0 M oxaalzuur druppelsgewijs wordt samengevoegd met een oplossing met daarin de metaalionen in een 1/1 verhouding (= ex-ox BTO).
- Via een waterige *sol-gelmethode* op basis van acetaten (= ex-sol BTO). Dit product werd gesynthetiseerd door drs. Van Werde in het kader van diens lopende doctoraatsonderzoek.

Deze precursoren zijn vervolgens onderworpen aan dezelfde thermische behandeling: eerst 5h op 800 °C, na afkoeling handmatig in een mortier vermalen, waarna opnieuw 5h op 900 °C. De thermische behandeling vindt steeds plaats onder een continue luchtstroom. Tijdens de eerste stap wordt de precursor ontbonden. De tweede stap daarentegen is erop gericht om de gewenste tetragonale fase te bekomen. De faseovergang kubisch-tetragonaal ligt immers rond de 800 °C.
Desondanks blijkt na deze behandeling in de DTA curve nog een kleine exotherme piek voor te komen bij ± 780 °C in geval van ex-ox BTO. Bovendien vertonen voornamelijk ex-ox BTO en ex-sol BTO bijzonder brede diffractiepieken, hetgeen erop kan wijzen dat de kubische fase nog niet volledig tot de tetragonale fase is omgezet. Vermits de diffractiepieken van beide fasen met elkaar overlappen, is het desgevallend niet mogelijk om via XRD betrouwbare microstructurele parameters af te leiden. Daarom is nog een extra thermische stap ingevoerd: 12h op 1000 °C. Hoewel dit op de breedte van de diffractiepieken nauwelijks invloed heeft, verdwijnt wel de exotherme piek in DTA. Het betreft dus tetragonaal BTO dat in belangrijke mate size-effecten en/of strain vertoont.

5.1.2 XRD

5.1.2.1 Inleiding

In vergelijking met de kubische fase, zouden de meeste diffractiepieken van de tetragonale fase op lichtjes verschillende posities moeten liggen. Het verschil is evenwel minimaal omdat de a en c assen nagenoeg gelijk zijn (a = 3.994 Å en c = 4.038 Å). Zo verschillen bijvoorbeeld de (101) en (110) hoofdpieken theoretisch slechts 0.149 °2θ in positie (JCPDS 05-0626) (zie fig. 5.1). Omwille van piekverbredingseffecten zijn in de diffractiepatronen van de drie producten enkel de (111) en (222) pieken voldoende geresolveerd. De microstructurele analyse is dan ook volledig op deze twee pieken gebaseerd. Hierdoor kan geen richtingsafhankelijke informatie bekomen worden, zodat nood-zakelijkerwijs moet verondersteld worden dat de kristallieten sferisch zijn, wil men een kwantitatieve schatting van de dimensies maken.
In de diffractiepatronen voor ex-mech BTO en ex-ox BTO worden er, behalve tetragonaal $BaTiO_3$, telkens nog twee bijkomende diffractiepiekjes (≤ 1 %) teruggevonden, hetgeen wijst op de aanwezigheid van onzuiverheidsfasen. In het geval van ex-mech BTO betreft het Ba_2TiO_4 (JCPDS 38-1481), terwijl dit bij ex-ox BTO eerder in de richting wijst van $BaTi_2O_5$ (JCPDS 34-0133). Vermits deze fasen echter geen diffractiepieken vertonen op de (111) en (222) posities van tetragonaal $BaTiO_3$, zullen zij de analyse niet beïnvloeden.

5.1.2.2 Fourieranalyse

Aanvankelijk werd voor de Fourieranalyse het programma CRYSIZE van Bruker gebruikt. De invoer hiervoor bestaat uit de experimentele diffractiepieken, die vooraf in PROFILE m.b.v. PearsonVII functies gefit werden, en de diffractiepieken van de standaard op de overeenkomstige piekposities. De waarden voor deze laatste worden afgeleid door interpolatie op basis van de IRF voor LaB_6 (SRM 660a). Bij de fitting van de experimentele diffractiepieken zijn ook naburige pieken

Referenties blz. 180

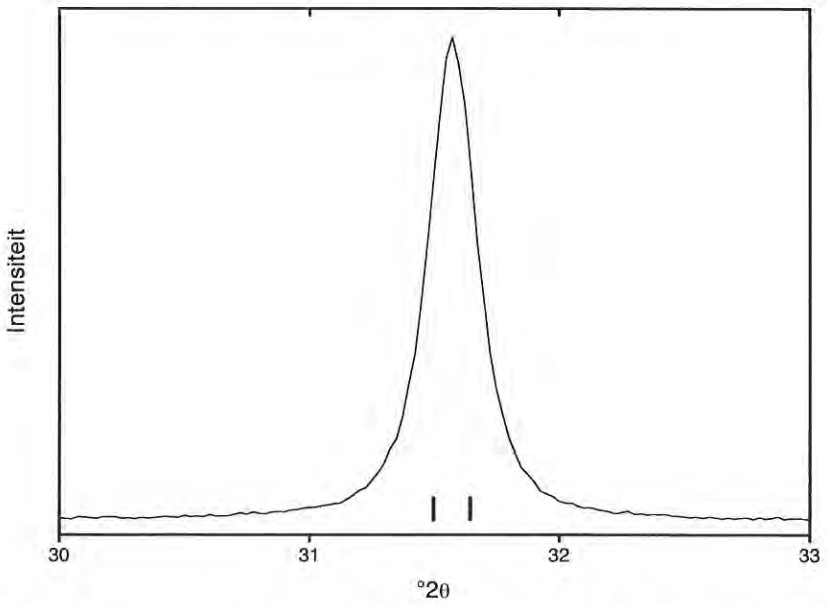


Fig. 5.1 Superpositie van de (101) piek bij 31.497 °2θ en (110) piek bij 31.646 °2θ voor tetragonaal ex-sol BTO

opgenomen, teneinde de achtergrond op een correcte manier in te schatten en om op die manier eventuele piekoverlap aan de profieluiteinden in rekening te brengen. Uit de eerste afgeleide van de curve $A_S(L)$ i.f.v. L, kan de gemiddelde kolomlengte of schijnbare kristallietgrootte ε_F afgeleid worden. Bemerk dat het hier een oppervlakte-gewogen grootheid betreft.
De waarde voor deze ε_F is voor ex-mech BTO, ex-sol BTO en ex-ox BTO respectievelijk 515 Å, 137 Å en 190 Å. In de veronderstelling dat de kristallieten sfeervormig zijn (zie ook SEM, 5.1.3.2), komt dit overeen met een diameter van respectievelijk 77.3 nm, 20.6 nm en 28.5 nm. Deze waarden vallen wel bijzonder laag uit, zeker bij verdere vergelijking met de andere methoden en literatuurwaarden (zie 5.1.3).
Zoals blijkt uit fig. 5.2 vertonen alle distributies een log-normaal karakter en worden ze breder volgens de reeks ex-sol BTO < ex-ox BTO < ex-mech BTO.
Om deze resultaten te controleren, werd eveneens het programma WINFIT (Krumm S. 1997) aangewend. Dit wordt door de auteurs vrij

ter beschikking gesteld via het internet en laat eveneens toe om ε_F via de Warren-Averbach methode te berekenen. Tevens is een fittingsmodule ingebouwd. Toch zijn er ook enkele nadelen. Vooreerst betreft het een betaversie waarin nog niet alle opties volledig uitgewerkt zijn. Ook is het niet vanzelfsprekend om de grafische resultaten in te voeren in andere softwarepakketten.
Berekend op deze manier is ε_F voor ex-mech BTO, ex-sol BTO en ex-ox BTO respectievelijk 952 Å, 280 Å en 388 Å, hetgeen voor sfeervormige kristallieten overeenkomt met een diameter van 143 nm, 42 nm en 58 nm. Bij geen van de drie producten, zijn de curven $A_S(L)$ i.f.v. L samenvallend voor de afzonderlijke diffractieorden, hetgeen erop wijst dat ook straineffecten een bijdrage hebben tot de piekverbreding (zie fig. 5.3).

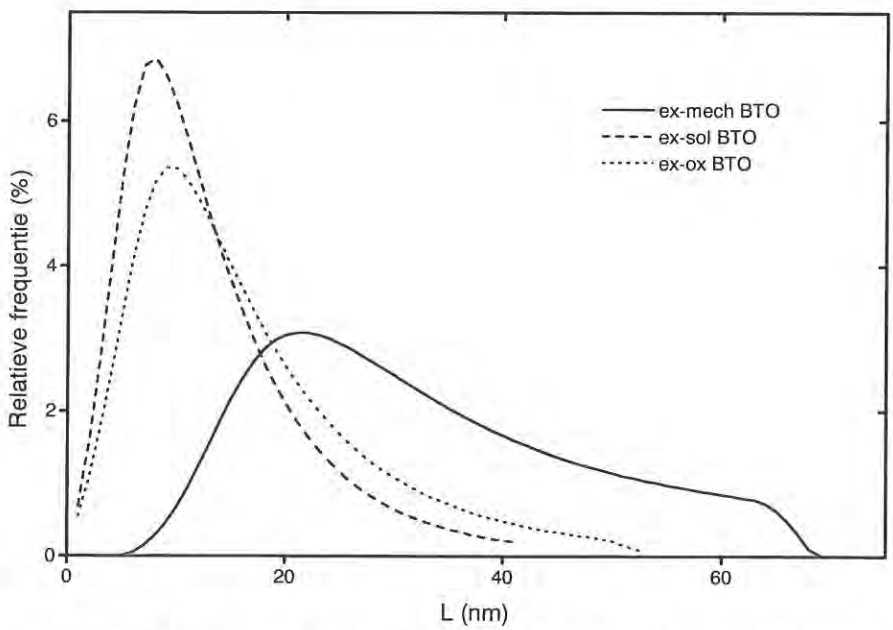


Fig. 5.2 Size distributies voor BTO berekend via CRYSIZE

Referenties blz. 180

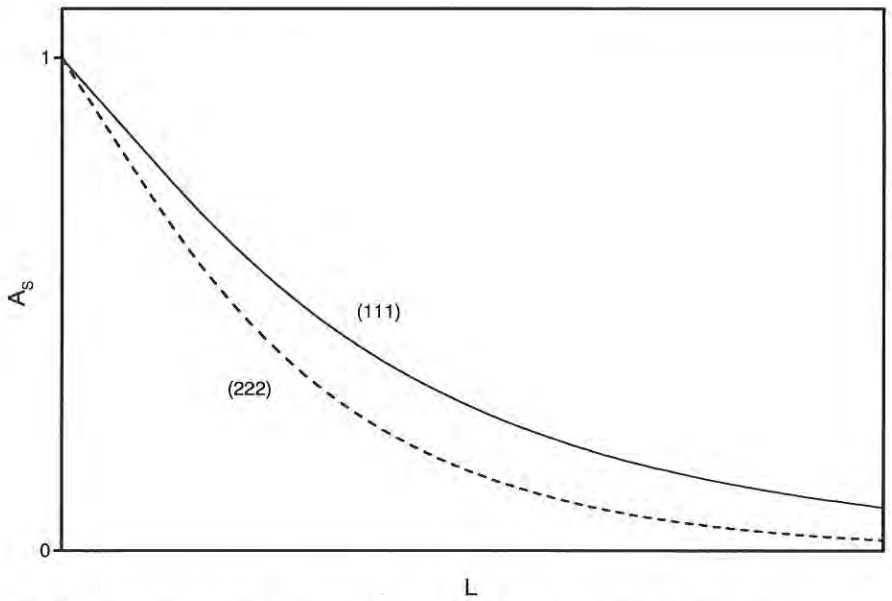


Fig. 5.3 Fouriercoëfficiënten voor de afzonderlijke diffractieorden van ex-sol BTO (WINFIT)

5.1.2.3 Integraalbreedte

Uit de waarden voor de vormfactoren ϕ_h en ϕ_f (zie tabel 5.1) volgt dat de methode van de integraalbreedte mag toegepast worden, vermits ze liggen tussen de limietwaarden van de Lorentz (ϕ = 0.6366) en Gauss functie (ϕ = 0.9394). Hoewel de diffractiepieken gefit zijn met een PearsonVII functie (in PROFILE), kan dus verondersteld worden dat deze pieken door een Voigt functie met dezelfde *FWHM* en β beschreven worden.
De berekening van de deeltjesgrootte verloopt verder volledig volgens de procedure beschreven in 1.5.2.3. De waarden voor de instrumentele standaard op de positie van de (111) en (222) pieken van tetragonaal $BaTiO_3$ zijn net zoals bij de Fouriermethode bepaald door interpolatie.
Vermits de curven in de Williamson-Hall plot (zie fig. 5.4) een positieve helling vertonen, is de piekverbreding het resultaat van zowel size- als

straineffecten. Deze bijdragen moeten dus van mekaar gescheiden worden, wil men via de Scherrervergelijking een correcte schatting voor de kristallietgrootte bekomen. Kwalitatief is wel reeds duidelijk dat: ex-mech BTO > ex-ox BTO > ex-sol BTO. De resultaten voor zowel de single-line methode, als de multiple-line methode zijn samengevat in tabel 5.2. Bij de eerste benadering wordt de Lorentz fractie van β_f (= β_{fL}) verantwoordelijk geacht voor de piekverbreding ten gevolge van size-effecten. Zoals gesteld in hoofdstuk 1 is deze benadering in principe minder betrouwbaar. Evenwel kan de multiple-line benadering bij ex-mech BTO en ex-ox BTO niet toegepast worden. Voor β_{SG}^{*2} wordt immers een negatieve waarde bekomen bij extrapolatie van de curve β_{SG}^{*2} i.f.v. $1/d^2$. Voor ex-sol BTO wordt wel een waarde gevonden die in overeenstemming is met deze uit de single-line benadering. Wordt het gemiddelde gemaakt van de (111) en (222) diffractiepieken, dan vindt men voor ex-mech BTO 148 nm, voor ex-sol BTO 54 nm en voor ex-ox BTO 71 nm, steeds in de veronderstelling dat het sferische deeltjes betreft. Deze resultaten zijn in behoorlijk goede overeenstemming met deze berekend via de Fouriermethode uit WINFIT.

Tabel 5.1 β en ϕ voor h en f profiel

BTO	*(hkl)*	β_h (°)	ϕ_h	β_f (°)	ϕ_f
Ex-mech	(111)	0.1521	0.714	0.0827	0.661
	(222)	0.2747	0.733	0.2035	0.779
Ex-sol	(111)	0.3082	0.685	0.2590	0.683
	(222)	0.4881	0.712	0.4221	0.735
Ex-ox	(111)	0.2352	0.678	0.1752	0.657
	(222)	0.3929	0.705	0.3226	0.729

Referenties blz. 180

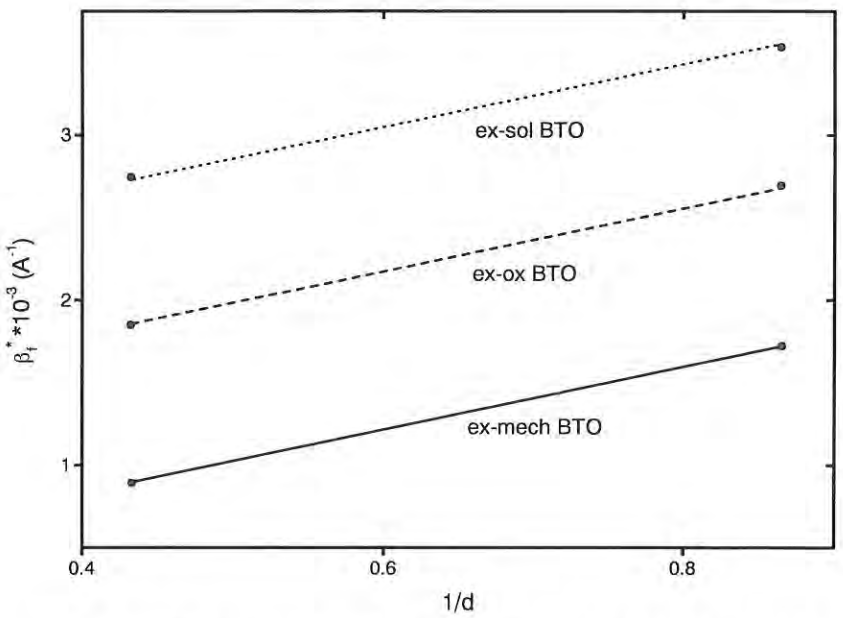


Fig. 5.4 Williamson-Hall plot op basis van (111) en (222) diffractiepieken voor de 3 types BTO

Tabel 5.2 Vergelijking single-line en multiple-line resultaten voor BTO

		Single-line		Multiple-line	
BTO	*(hkl)*	ε_β (Å)	D_{sfeer} (nm)	ε_β (Å)	D_{sfeer} (nm)
Ex-mech	(111)	1199	160	-	-
	(222)	1014	135		
Ex-sol	(111)	415	55	437	58
	(222)	395	53		
Ex-ox	(111)	560	75	-	-
	(222)	504	67		

5.1.3 Vergelijking met andere technieken

5.1.3.1 BET

Enkel voor ex-ox BTO is het specifiek oppervlak S_{BET} (in m^2/g) bepaald via BET. Door de lange sinterduur, is het resultaat niet bijzonder groot (3.7 m^2/g). Veronderstelt men sferische deeltjes, dan kan de overeenkomstige diameter D_{BET} (in Å) berekend worden via:

$$D_{BET} = \frac{6 \times 10^4}{\rho \, S_{BET}} \qquad [5.1]$$

ρ is de dichtheid in $g.cm^{-3}$ (voor $BaTiO_3$ = 6.017 $g.cm^{-3}$) en de teller bevat de gepaste omrekeningsfactor. Aldus berekent men een gemiddelde diameter van 270 nm voor ex-ox BTO. Deze diameter is beduidend groter dan de kristallietgroottes berekend op basis van XRD, hetgeen suggereert dat de kristallieten geagglomereerd zijn. Uit de verhouding $\left(D_{BET}/D_{\beta}\right)^3$ zou men kunnen berekenen dat er per korrel in geval van ex-ox BTO gemiddeld een 55-tal kristallieten samengeklit zijn.

5.1.3.2 SEM

In fig. 5.4 zijn secundaire elektron (SE) beelden van de verschillende poeders getoond.
Het ex-mech BTO lijkt uit twee types partikels te bestaan. Enerzijds goedgevormde staafvormige partikels op micronschaal zonder verdere fijnstructuur. Anderzijds ook kleinere isotrope partikels (gruis) die dikwijls met mekaar versmolten zijn. De afmetingen van deze laatste situeren zich tussen de 100 en 170 nm.
Het ex-sol BTO bestaat uit sponsachtige platen, waarbij een duidelijke fijnstructuur herkenbaar is. Grosso modo kan men stellen dat deze platen bestaan uit kleine bolvormige deeltjes die sterk aan mekaar

Referenties blz. 180

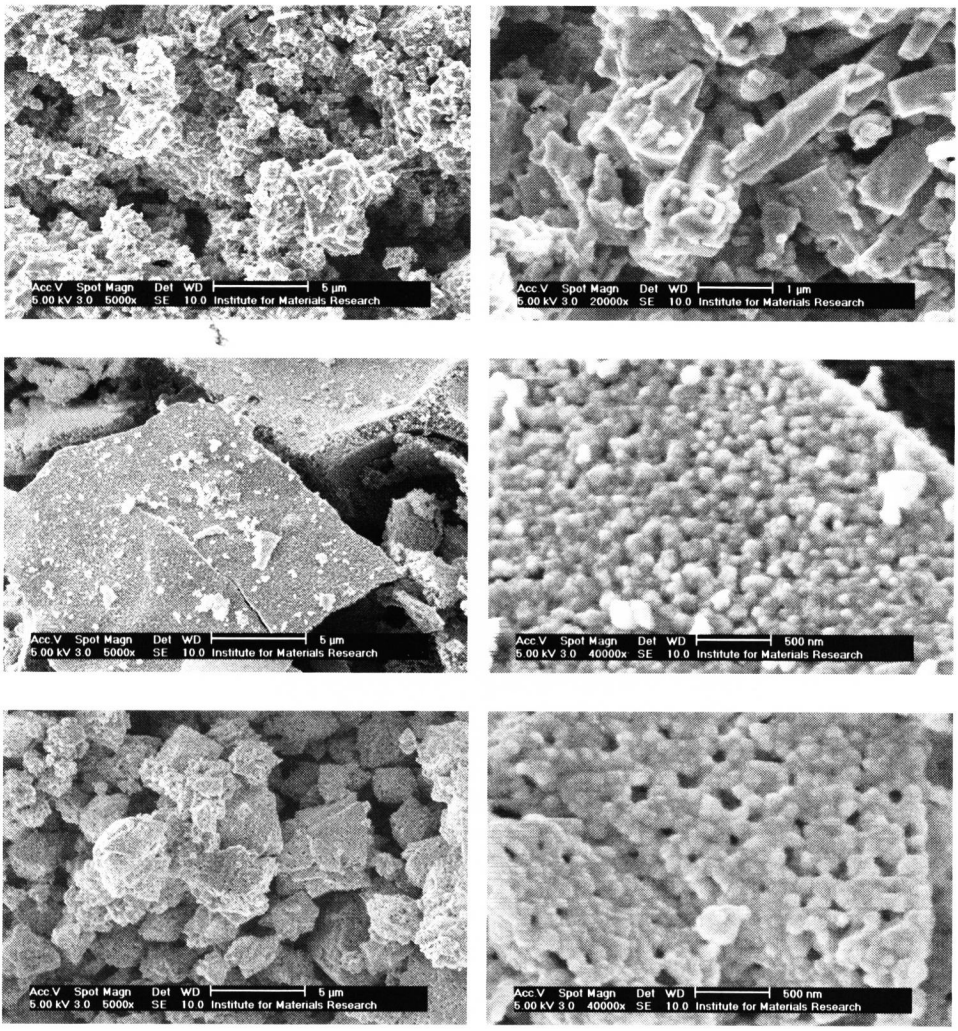


Fig. 5.4 SE-beelden van ex-mech BTO (boven), ex-sol BTO (midden) en ex-ox BTO (onder)

gekit zijn. Voor de kleinste bolletjes vindt men een gemiddelde diameter van rond de 56 nm.

Ex-ox BTO bestaat uit afzonderlijke, duidelijk afgelijnde gehelen van enkele micron groot. Maar net zoals bij ex-sol BTO bestaan deze grote entiteiten uit veel kleinere subeenheden. Hiermee wordt dus de stelling bevestigd (zie 5.1.3.1 BET meting) dat de kristallieten geaggregeerd

zijn. In dit geval lijken deze kleine, bolvormige deeltjes wel veel sterker vervloeid te zijn, zodat een densere structuur wordt bekomen. De kleinste bolletjes zijn, met een gemiddelde diameter om en bij de 80 nm, tevens iets groter vergeleken met ex-sol BTO
Op basis van deze SE-beelden kan men alleszins besluiten dat de veronderstelling van sferische deeltjes bij de berekening van de kristallietgrootte een vrij goede benadering is. Bovendien vindt men m.b.t. de partikelgrootte eenzelfde trend terug als bij de XRD resultaten, namelijk: $D_{ex\text{-}mech} > D_{ex\text{-}ox} > D_{ex\text{-}sol}$.
Ook de deeltjesgrootte voor de kleinste partikels is in goede overeenstemming met de kristallietgroottes die berekend werden op basis van lijnverbredingseffecten (zie 5.1.2). De kleinste deeltjes die met SEM worden waargenomen zijn dus éénkristalletjes. De grotere partikels daarentegen bestaan uit een aggregaat van meerdere kleine kristallieten. Wat de grotere deeltjes zonder fijnstructuur in het geval van ex-mech BTO betreft, is het evenwel mogelijk dat het toch grote, goedgevormde éénkristallen betreft. Omdat zulke grote deeltjes een te verwaarlozen bijdrage hebben tot de lijnverbreding, vallen zij immers buiten het meetbereik van de XRD-methodes.

5.1.3.3 Literatuur

In de geconsulteerde literatuur m.b.t. de synthese van BTO wordt veelal gebruik gemaakt van SEM en BET om partikelgroottes te schatten. Zeker m.b.t. BET moet hierbij de kanttekening geplaatst worden dat de geschatte deeltjesgrootte zich eventueel op een ander niveau situeert, nl. dat van de aggregaten.
Voor hydrothermaal BTO uitgaande van titaniumacylaat precursoren vond Choi *et al.* (1999) een deeltjesgrootte tussen de 30 en 50 nm (SEM). Coprecipitatietechnieken worden ook veel gebruikt, al dan niet in een gesofisticeerde vorm. Bijv. met chloriden en H_2O_2 in argonatmosfeer kwam Pfaff (1992) uit rond de 70 nm (BET), met acetaten in het ethanol/oxalaat systeem tussen 50 en 80 nm al naargelang de pH (BET, Saegusa *et al.* 1993).

Referenties blz. 180

Globaal gesproken ontlopen de verschillende chemische synthesetechnieken elkaar dus weinig, zeker indien men enkel de coprecipitatiemethoden beschouwt. Anderzijds levert BTO dat via fysische methoden gesynthetiseerd wordt, beduidend grotere deeltjes. Uitgaande van rutiel en bariumcarbonaat vond Pfaff (1992) een deeltjesgrootte van 260 nm (BET), evenals een bredere deeltjesgrootte-distributie.

5.2 ZnO

5.2.1 Inleiding

De microstructuur van ZnO is reeds lang het onderwerp van uitgebreid onderzoek (Louër *et al.* 1983, Langford *et al.* 1993, Audebrand *et al.* 1998). Centraal hierin staat de precursorafhankelijkheid van de microstructurele eigenschappen. In het meest gesofisticeerde model worden de kristallieten van het hexagonale ZnO beschreven middels een cilindrisch model (hoogte H en diameter D), waarbij de hoofdas van de cilinder gericht is volgens de c-as van de eenheidscel. De diffractiepieken van ZnO kunnen opgedeeld worden in drie groepen: groep 1 bestaat uit *(hk0)* of *(hkl)* met h-k = 3n, voor groep 2 is h-k = 3n±1 en l oneven, voor groep 3 tenslotte is h-k = 3n±1 en l even. Bovendien is $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$. Aldus zou de anisotrope piekverbreding te wijten zijn aan stapelfouten in de diffractievlakken van de groepen 2 en 3. Bij sommige types ZnO, bijv. ex-acetaat ZnO (Audebrand *et al.* 1998), is er ook nog bijkomende piekverbreding ten gevolge van straineffecten. Voor ex-oxalaat ZnO (Langford *et al.* 1993) en ex-hydroxide carbonaat ZnO (Audebrand *et al.* 1998) daarentegen, liggen de diffractiepieken van groep 1 op een horizontale lijn in de Williamson-Hall plot, hetgeen aanduidt dat straineffecten hier geen rol spelen.
Gezien ZnO ook de interesse geniet binnen het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Scheikunde, ligt het voor de hand dat een poging ondernomen is om de microstuctuur van ZnO, bekomen via eigen syntheseroutes, te karakteriseren. In dit geval betreft het enerzijds ZnO

dat bekomen werd door thermische ontbinding (6h 500 °C) van een acetaatprecursor die via een watergebaseerde sol-gelroute werd aangemaakt (= ZnO-6h) en anderzijds ZnO dat rechtstreeks, dus zonder thermische ontbinding, door chemische modificatie van een Zn-zout kon bekomen worden (= ZnO-direct).
Synthese van ZnO-6h en alle TEM metingen werden uitgevoerd door drs. Mondelaers in het kader van diens lopende doctoraatsonderzoek. ZnO-direct en de resultaten van PCS werden ter beschikking gesteld door dr. Van den Rul.

5.2.2 XRD

Gezien de breedte van de experimentele diffractiepieken, waardoor er aanzienlijke overlap optreedt, is enkel de methode van de integraalbreedte gebruikt. De resultaten zijn samengevat in tabel 5.3 (ZnO-6h), tabel 5.4 en 5.5 (ZnO-direct).
Opvallend in geval van ZnO-6h (fitting d.m.v. PearsonVII) is dat de (102) en (200) een super-Lorentziaan karakter ($\phi < 0.6366$) vertonen. Hierdoor is de Voigt benadering voor deze diffractiepieken niet van toepassing. Hetzelfde effect werd waargenomen bij ZnO dat bekomen werd door thermische ontbinding van Zn-acetaat (Merck) (Audebrand *et al.* 1998). In de Williamson-Hall plot liggen de diffractiepieken van groep 1 nagenoeg op een rechte. Evenwel is de helling positief, hetgeen erop duidt dat eveneens straineffecten aanwezig zijn. Ook dit is analoog aan het ex-acetaat ZnO beschreven door Audebrand *et al.* (1998).
Om de dimensies van de cilinder te kunnen berekenen op basis van de diffractiepieken van groep 1, moeten size- en straineffecten van mekaar gescheiden worden. Ook hier is de benadering gemaakt dat size een Lorentz karakter heeft, zodat ε_β omgekeerd evenredig is met β^*_{fL}. De relaties die de diameter D en hoogte H van de cilinder relateren aan ε_β zijn vrij ingewikkeld (Langford *et al.* 1993). Maakt men enkel gebruik van de *(hk0)* en *(00l)* diffractiepieken, dan vereenvoudigen deze relaties tot:

Referenties blz. 180

$$\varepsilon_\beta = D\frac{8}{3\pi} \qquad \text{voor } (hk0) \qquad [5.2]$$

$$\varepsilon_\beta = H \qquad \text{voor } (00l)$$

Aldus berekend, is D = 353 Å (op basis van de gemiddelde ε_β voor de (100) en (110) diffractiepieken) en H = 268 Å. Het oppervlak is dan 4.9 10^{-15} m^2, en het volume is 2.6 10^{-23} m^3.
Wordt de sferische benadering gebruikt, dan blijft relatie [1.63] geldig en vindt men uit de gemiddelde ε_β voor alle diffractiepieken een diameter D van 335 Å, zodat het oppervlak en volume respectievelijk 3.5 10^{-15} m^2 en 2.0 10^{-23} m^3 zijn.

Tabel 5.3 Single-line benadering voor ZnO-6h

(hkl)	β_h (°)	ϕ_h	β_f (°)	ϕ_f	ε_β (Å)	Groep
100	0.4196	0.699	0.3786	0.706	303	1
002	0.4399	0.678	0.3932	0.682	268	1
101	0.5127	0.678	0.4675	0.683	228	2
102	0.8637	*0.597*	-	-	-	3
110	0.4944	0.707	0.4478	0.720	296	1
103	0.7374	0.640	0.6689	0.637	155	3
200	0.6244	*0.624*	-	-	-	1
112	0.5557	0.704	0.5019	0.718	278	1
201	0.6171	0.671	0.5522	0.679	219	2
202	0.8127	0.673	0.7425	0.681	173	3
203	0.8534	0.658	0.7568	0.665	177	2
211	0.7320	0.700	0.6487	0.718	265	2
114	0.7761	0.778	0.6935	0.808	404	1

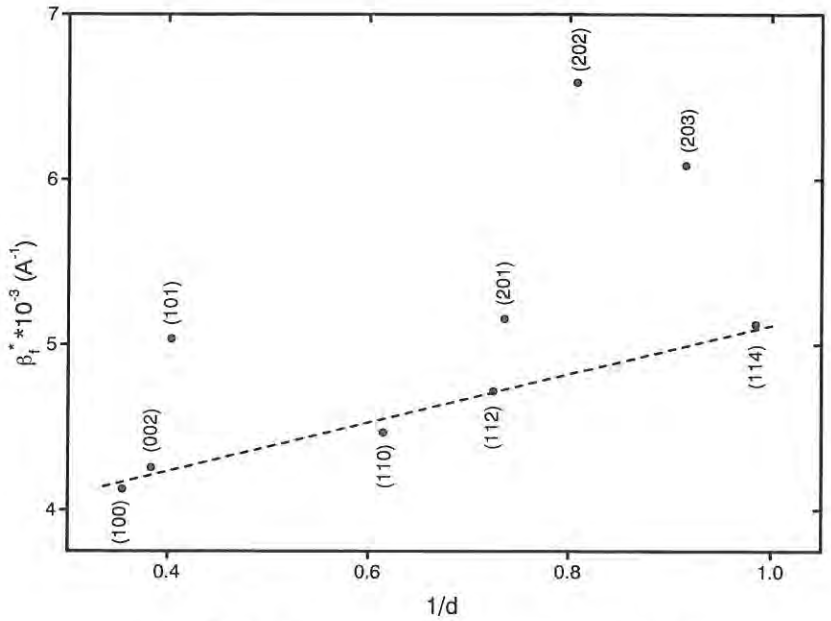


Fig. 5.5 Williamson-Hall plot voor ZnO-6h

ZnO-direct laat een geheel ander beeld zien. Vooreerst is bij dit product opvallend dat verschillende analytische functies subtiele verschillen in de fitting vertonen, met relatief grote variaties in de afgeleide parameters (*FWHM* en β) tot gevolg. Rechtstreekse fitting met Voigt functies levert het beste resultaat, zeker bij hoge 2θ.
In de Williamson-Hall plot (fig. 5.6) liggen de diffractiepieken nagenoeg op een horizontale rechte. Dit houdt in dat straineffecten verwaarloosbaar zijn en bijgevolg β_f omgekeerd evenredig is met ε_β.
Opvallend is ook dat de profielparameter ϕ_f nagenoeg constant is (fig. 5.7). Dit impliceert dat de kristallieten bij benadering sferisch zijn. Zoals uit tabellen 5.4 en 5.5 blijkt, is er weinig verschil tussen de single-line en multiple-line benadering. In beide gevallen wordt als gemiddelde diameter D van de kristallieten een waarde van 19 nm gevonden. Voor deze deeltjes is het berekend oppervlak dan 1.1 10^{-15} m^2 en het volume 3.6 10^{-24} m^3.

Referenties blz. 180

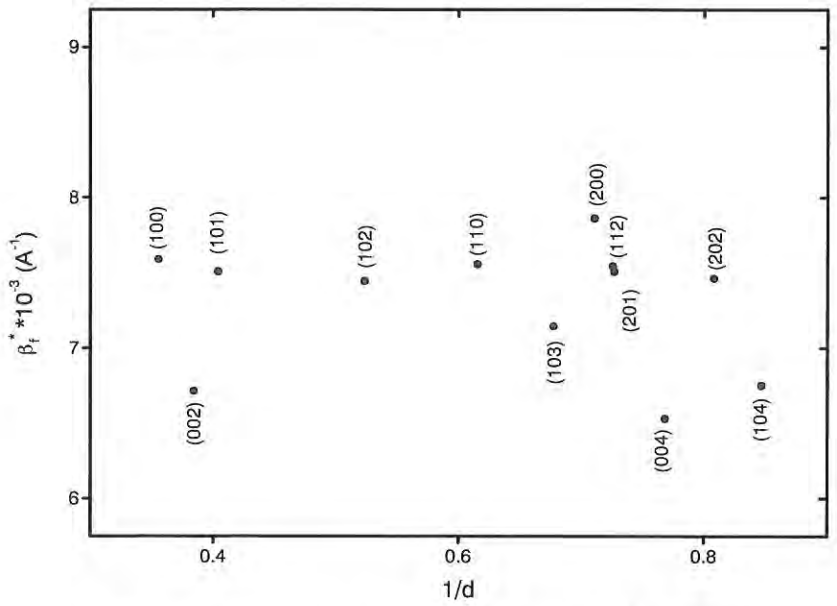


Fig. 5.6 Williamson-Hall plot voor ZnO-direct

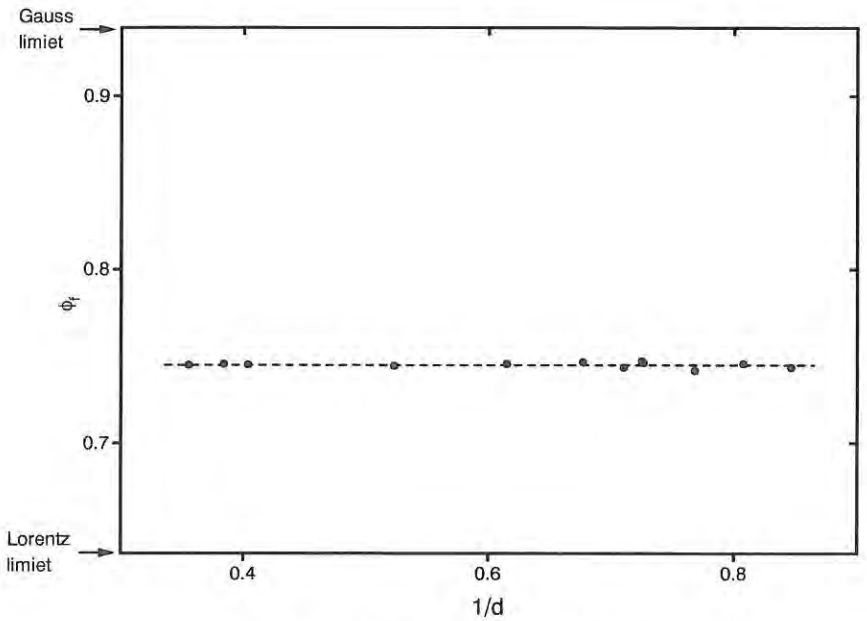


Fig. 5.7 ϕ_f i.f.v. $1/d$ voor ZnO-direct

Tabel 5.4 Single-line benadering voor ZnO-direct

(hkl)	β_h (°)	ϕ_h	β_f (°)	ϕ_f	ε_β(Å)	D_{sfeer} (nm)
100	0.7273	0.735	0.6965	0.745	132	18
002	0.6526	0.735	0.6204	0.746	149	20
101	0.7282	0.735	0.6974	0.745	133	18
102	0.7505	0.734	0.7180	0.745	134	18
110	0.7936	0.735	0.7578	0.746	132	18
103	0.7795	0.735	0.7393	0.747	140	19
200	0.8708	0.732	0.8293	0.744	127	17
112	0.8461	0.735	0.8028	0.747	133	18
201	0.8432	0.734	0.7997	0.746	133	18
004	0.7648	0.728	0.7153	0.742	153	20
202	0.8938	0.732	0.8416	0.746	134	18
104	0.8450	0.728	0.7861	0.743	148	20
				Gemiddeld	137	19

Tabel 5.5 Multiple-line benadering voor ZnO-direct

Product	*(hkl)*	ε_β (Å)	D_{sfeer} (nm)
ZnO-direct	(100), (200)	136	18
	(101), (202)	146	20
	(002), (004)	147	20
	Gemiddeld	143	19

Referenties blz. 180

5.2.3 Vergelijking met andere technieken

5.2.3.1 SEM en TEM

SE beelden van ZnO-6h laten een materiaal zien dat, met enige verbeelding, gelijkt op isolatieschuim. Het product bestaat uit aggregaten, maar er is een duidelijk poreuze substructuur zichtbaar. Voor de kleinste deeltjes wordt de diameter geschat op een zeventigtal nanometer. Op basis van TEM-resultaten, waarbij ongeveer 300 deeltjes werden geteld, wordt voor de diameter een waarde van 30 nm gevonden.

Ook ZnO-direct is een geaggregeerd product. Via SEM wordt voor de kleinste bolvormige partikels de diameter geschat op 40 nm. Volgens TEM daarentegen zou het resultaat tussen de 10 à 20 nm liggen.

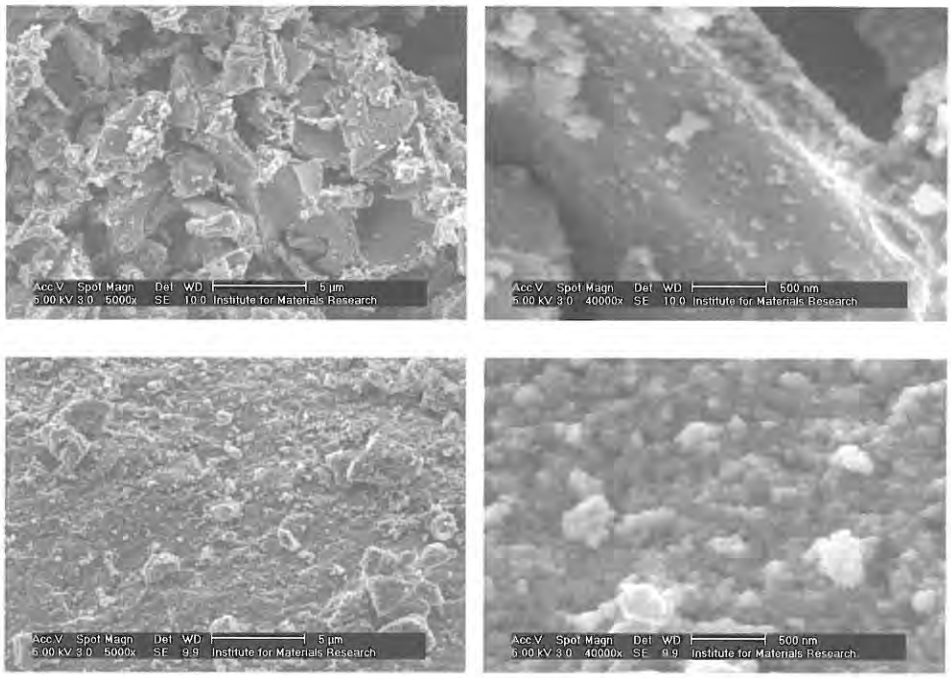


Fig. 5.8 SE beelden van ZnO-6h (boven) en ZnO-direct (onder)

5.2.3.2 BET en PCS

Enkel van ZnO-direct was voldoende materiaal beschikbaar voor BET-analyse. Uit het resultaat voor het specifiek oppervlak (= 16.3 m^2/g) kan, rekening houdend met de densiteit van ZnO (= 5.675 g/cm^3), via [5.1] de deeltjesgrootte berekend worden. Voor sferische deeltjes is deze diameter D_{BET} ongeveer 65 nm. Op basis van de verhouding $(D_{BET}/D_\beta)^3$ zouden de aggregaten dan gemiddeld bestaan uit een veertigtal kristallieten.
Photon Correlation Spectroscopy (PCS) levert resultaten die beter in overeenstemming zijn met XRD en TEM, vermits de deeltjesgrootte-distributie begrepen ligt tussen 15 en 50 nm, met een maximum rond 20 nm.

5.3 Besluit

De via XRD berekende kristallietgroottes zijn in goede overeenstemming met deze die gevonden worden via elektronen-microscopie, en dan voornamelijk TEM. De resolutie van SEM is niet altijd voldoende. Ook via PCS, een dynamische lichtverstrooiings-techniek, wordt dezelfde grootteorde gevonden. De resultaten van BET situeren zich, althans voor de bestudeerde samples, daarentegen eerder op het niveau van de aggregaten.
Wat de verschillende XRD-methodes betreft, kan opgemerkt worden dat de methode van de integraalbreedte correcte schattingen oplevert voor de gemiddelde deeltjesgrootte. Deze methode heeft trouwens als voordeel dat ze ook kan toegepast worden op producten die minder symmetrie vertonen. Anderszijds levert ze wel slechts gemiddelde waarden en geen distributie, zoals wel via de Fouriermethoden kan bekomen worden.

Referenties blz. 180

Referenties

Audebrand N., Auffrédic J.P. and Louër D. (1998) Chem. Mater. **10**, 2450

Choi G.J., Kim H.S. and Cho Y.S. (1999) Mater. Lett. **41**, 122

Pfaff G. (1992) J. Mater. Sci. **27**, 1222

Krumm S. (1997) WINFIT, beta release 1.2.1, http://www.geol.uni-erlangen.de/

Langford J.I., Boultif A., Auffrédic J.P. and Louër D. (1993) J. Appl. Cryst. **26**, 22

Louër D., Auffrédic J.P., Langford J.I., Ciosmak D., Niepce J.C. (1983) J. Appl. Cryst. **16**, 183

Saegusa K., Rhine W.E. and Bowen H.K. (1993) J. Am. Ceram. Soc. **76(6)**, 1495

Yamamura H., Watanabe A., Shirasaki S., Moriyoshi Y. and Tanada M. (1985) Ceram. Int. **11(1)**, 17

Besluit

Uit de voorgaande hoofdstukken zal ondertussen wel duidelijk zijn dat poederdiffractie een uiterst veelzijdige techniek is en om die reden bij uitstek geschikt voor het materiaalonderzoek.

In de eerste plaats kan de diffractometer gezien worden als een soort microscoop, met dien verstande dat gebruik gemaakt wordt van X-stralen i.p.v. lichtfotonen of elektronen. Dit maakt het mogelijk om *kristallijne* materialen op *atomair* en *submicron* niveau te bestuderen. Vermits de aard en de positie van de aanwezige atomen het diffractiepatroon bepalen, beschikt men over een unieke vingerafdruk om kristallijne materialen te identificeren aan de hand van hun diffractiepatroon. Meer nog, op basis van het diffractiepatroon is het mogelijk om de posities van de samenstellende atomen te bepalen. Op deze manier kon in dit werk de voorheen onbekende kristallografische structuur van enkele oxalaten achterhaald worden. Dit resultaat toont aan dat poederdiffractie als alternatief kan gebruikt worden voor éénkristaldiffractie. Voordeel hierbij is dat het relatief minder moeite kost om een poeder te bekomen dan om geschikte éénkristallen te synthetiseren. Toch zal poederdiffractie nooit volledig in de plaats kunnen treden van éénkristaldiffractie. Hiervoor is een fysische reden. Bij poederdiffractie wordt de 3-D structuur van het kristal gecomprimeerd op een 1-D as. De piekoverlap die hiermee gepaard gaat, leidt onvermijdelijk tot resolutieverlies. Een rechtstreeks gevolg hiervan is dat poederdiffractie enkel gebruikt kan worden voor structuur-bepaling van materialen met een relatief kleine eenheidscel en een beperkt aantal onafhankelijke atomen. Het geval van (barium, strontium)titanyloxalaat is hiervan een illustratie. Gebruik van synchrotronstraling maakt door de betere resolutie wel de studie van complexere systemen mogelijk. Daarnaast zijn ook de posities van lichte elementen minder nauwkeurig te bepalen, zeker in aanwezigheid van zware elementen. In geval van waterstof is zelfs neutrondiffractie op gedeutereerde poedersamples noodzakelijk.

Ondanks deze minpunten is poederdiffractie als complementair te beschouwen met éénkristaldiffractie. Zeker omdat er in de nabije toekomst nog belangrijke doorbraken te verwachten zijn. Veel vooruitgang kan immers nog geboekt worden op het vlak van de algoritmes die piekoverlap behandelen. In die zin zal ook het modelleren aan belang winnen, zeker bij systemen met rigide groepen zoals bijvoorbeeld bij vele farmaceutica het geval is.

Op submicronniveau laat de techniek toe om een beeld te krijgen van de morfologie van het materiaal via de studie van lijnverbredingseffecten. Voordeel hierbij is dat in principe richtingsafhankelijke informatie kan bekomen worden die toelaat een driedimensionaal beeld te reconstrueren, terwijl dit bij elektronenmicroscopische technieken slechts tweedimensionaal is. Eventueel kan zelfs bijkomende informatie afgeleid worden over het optreden van roosterfouten of straineffecten.
Vermits lijnverbredingseffecten aan de basis liggen, is het dynamisch bereik m.b.t. deeltjesgrootte wel beperkt tot een gebied tussen enkele nanometer en een tweehonderdtal nanometer. Grotere deeltjes hebben een te verwaarlozen bijdrage tot de piekverbreding. Bovendien kennen ook de analysemethoden de nodige beperkingen. De Warren-Averbach methode is enkel toepasbaar bij materialen die een hoge graad van symmetrie vertonen. De methode van de integraalbreedte, waarbij veronderstellingen m.b.t. het piekprofiel moeten gemaakt worden, levert enkel gemiddelde waarden i.p.v. volledige distributies.
Ook deze beide methodes hebben baat bij verbeterde algoritmes om piekoverlap te behandelen. Verder kan verwacht worden dat de analyse van de microstructuur routinematig zal geïncorporeerd worden in de Rietveldmethode. Dit zou toelaten om de variatie van de *FWHM* i.f.v. 2θ op een meer adequate wijze te beschrijven dan momenteel met de Cagliotti-functie mogelijk is.

Zoals eerder aangehaald, heeft elk kristallijn materiaal een uniek diffractiepatroon. Deze eigenschap is nuttig gebleken bij de studie van ingewikkelde thermische ontbindingsmechanismen, vermits op die manier in situ gevormde reactieproducten rechtstreeks geïdentificeerd kunnen worden. In die zin is de techniek dan ook complementair met

andere thermische analysetechnieken zoals TGA, TGA-EGA, HT-DRIFT, enz.

Tenslotte, hoewel het in dit werk niet aan bod is gekomen, is X-straaldiffractie tevens een interessante techniek om dunne filmen te bestuderen. Hiermee kan immers informatie bekomen worden op het vlak van fasevorming, oriëntatie van de lagen, laagdikte, spanning in afgezette lagen enz. Met de combinatie Göbelspiegel - thin film attachment (= lange collimator met 0.15 ° openingshoek) is hiervoor alleszins de geschikte technische apparatuur voorhanden.