

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
füüsika instituut

Raido Enn

Kõrgtemperatuurse XRD proovikambri konstrueerimine ja karakteriseerimine

Magistritöö (30 EAP)

Materjaliteaduse eriala

Juhendaja: TÜFI vanemteadur Hugo Mändar, füüs-mat knd

Tartu 2019

INFOLEHT

„Kõrgtemperatuurse XRD proovikambri konstrueerimine ja karakteriseerimine“

Käesoleva magistritöö raames disainiti ja konstrueeriti kõrgtemperatuurse *in-situ* XRD võimekusega proovikamber difraktomeetrile SmartLab® (Rigaku, Jaapan), mis on varustatud õhukeste kilede analüüsi goniomeetriga. Kambrit saab kasutada pulbriliste proovide kuumutamiseks kuni temperatuurini 800°C õhu, inertgaasi või vaakumi keskkonnas.

Viidi läbi kambri temperatuuride kalibreerimine kahe erineva proovihoidja jaoks temperatuuridel 25°C kuni 780°C. Kambrit katsetati kesteriit-stanniit tahkefaasilise sünteesireaktsiooni uurimiseks *in-situ* termoröntgenograafia meetodil.

Märksõnad: kõrgtemperatuurne röntgendifraktsioon, *in-situ* XRD, konstrueerimine, kalibreerimine, kesteriit, stanniit, süntees, faasiüleminek, Bragg-Brentano

CERCS kood: P180 Metroloogia, instrumentatsioon; P250 Tahke aine: struktuur, termilised ja mehhaanilised omadused, kristallograafia, faaside tasakaal

ABSTRACT

“Construction and characterisation of a high-temperature XRD sample chamber”

In this research thesis a chamber for *in-situ* high-temperature XRD was constructed. The chamber is meant to be used with SmartLab® (Rigaku) diffractometer equipped with thin film analysis goniometer assembly. Chamber can be used to heat powder samples up to 800°C in air, nitrogen or vacuum environment.

The constructed chamber was calibrated for two different sample holders for temperature 25°C to 780°C. The chamber was tested for use in *in-situ* HT-XRD measurements of the kesterite-stannite solid phase synthesis reaction.

Keywords: high temperature XRD, *in-situ* HT-XRD, construction, calibration, kesterite, stannite, synthesis, phase transition, Bragg-Brentano

CERCS code: P180 Metrology, instrumentation; P250 Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria

Sisukord

Infoleht	2
Abstract	2
Töös kasutatavad lühendid	4
Sissejuhatus	5
1 Kirjanduse ülevaade	6
1.1 Kõrgtemperatuurne röntgendifraktsioon	6
1.2 Olemasolevad ja tuntud tootjate kambriid	8
2 Kambri konstruktsioon	10
2.1 Põhitingimused konstruktsioonile	10
2.2 Kambri komponendid	11
2.3 Kambri temperatuurivälja modelleerimine	16
3 Kambri kalibreerimine	17
3.1 Kalibreerimiseks kasutatud ühendid	17
3.2 Mõõtmiste meetodika	22
3.3 Kahemillimeetrise süvisega hoidja	24
3.4 Pulber kapillaarides	30
4 Kesteriit-stanniit tahkefaasiline süntees	33
4.1 Ülevaade sünteesireaktsioonist	33
4.2 Tulemused	35
5 Järeldused	37
Kokkuvõte	38
Summary	39
Kasutatud Kirjandus	40
Autori osa praktilises töös	43
Tänuavaldused	44
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks..	45

TÖÖS KASUTATAVAD LÜHENDID

ALD – *atomic layer deposition*, aatomkihtsadestamine, õhukeste kilede valmistamise tehnoloogia

ICDD – The International Centre for Diffraction Data, difraktsiooniandmeid koguv rahvusvaheline keskus

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database, anorgaaniliste ühendite struktuuriandmete andmebaas [1]

NIST – National Institute of Standards and Technology, Ameerika Ühendriikide riiklik standardorganisatsioon

PDF-2 – Powder Diffraction File™, difraktsiooniandmete andmebaas, mida haldab ICDD. Andmebaasi versioon 2.

PEEK – *polyether ether ketone*, polüeeter-eeter ketoon, orgaaniline termoplastne polümeer

PID – *proportional-integral-derivative*, kontrollahela tagasisidesüsteem, mis kasutab sättepunkti hoidmiseks matemaatilise algoritmiga arvutatud korrektsiooni

PTFE – polütetrafluoroetüleen, keemiliselt inertne ja kõrgeid temperatuure taluv plastik, tuntud kaubamärgi Teflon®(DuPont) nimega

R_B – Bragg'i faktor

R_{wp} – Rietveld'i meetodi jääkviga

XRD – inglise keeles „*x-ray diffraction*“, röntgendifraktsioon

SISSEJUHATUS

Röntgendifraktsioon on levinud uurimismeetod pulbriliste kristalliliste proovide koostise analüüsimisel. Tehnika põhineb elektromagnetkiirguse difraktsioonil kristalli aatomtasanditelt ning võimaldab täpselt määrata kristalli struktuuri ja faasilist koostist pulbrilises proovis. Samuti kasutatakse seda meetodit õhukeste kilede karakteriseerimisel. Meetod on mittedestruktiivne ning sobivate seadmete olemasolul, saab röntgendifraktsiooniga *in-situ* jälgida keemiliste reaktsioonide kulgu uuritavas aines, määrata materjalide soojuspaisumise tegureid ning teha kindlaks aine sulamise temperatuur ning aatomite soojusvõnkumise amplituudi sõltuvus temperatuurist.

Ränil põhinevatele päikesepaneelidele ühe soodsama alternatiivina uuritakse kesteriidil (kalkogeniidide rühma kuuluv kristalliline ühend) põhinevaid fotogalvaanilisi elemente [2]. Nende kristalliliste pulbrite süntees toimub kõrgel temperatuuril (kuni 800°C) ja vaakumi või inertgaasi keskkonnas, mistõttu on protsessi vahetu uurimine keeruline. Kuumutamise käigus lendub proovist väävlit ja seleeni, mille kõrge korrosiivsuse tõttu tuleb aparatuuri kaitsta ning optimeerida sellisteks uurimustöödeks.

Töö esimeseks eesmärgiks oli konstrueerida sobiv proovikamber, mis võimaldaks tahke proovi kuumutamist vähemalt 750°C-ni, ühilduks instituudi difraktomeetriga SmartLab® ning oleks vajadusel kergesti puhastatav. Teiseks eesmärgiks oli konstrueeritud kambri temperatuuriskaala kalibreerida ehk määrata anduri mõõdetud ja proovi pinna tegeliku temperatuuri vaheline sõltuvus. Kolmandaks eesmärgiks oli kontrollida kambri võimekust kesteriidi sünteesireaktsiooni läbiviimisel.

Kambri konstruktsiooni juures kasutati uutset lahendust, sest difraktomeetri SmartLab jaoks ei olnud sobivad kambrit käesoleva töö tegemise ajal võimalik teadusaparatuuri turult leida. Uue kambri konstrueerimine on ajamahukas töö, mille käigus tuleb projekteerida detailid, simuleerida kambri temperatuurivälja ning detailid valmistada. Koostatud chamber ei sobi kohe uurimustöödeks ja vajab täiendavad kalibreerimist enne ekspluatatsiooni.

Käesolevas töös valminud kambri kalibreerimisel kasutati nii diskreetsete faasiüleminekute kui soojuspaisumise järgi arvutatud tulemusi. Soojuspaisumise kontrollainena kasutati α -kvartsi, mille võreparameetrite soojuspaisumise kõver on kirjandusest teada [3], [4]. Mõõdetud difraktogrammide võreparameetrite saamiseks kasutati Rietveldi meetodit [5], mis võimaldab kompenseerida süstemaatilise vigu mõõtmises. Rietveldi lähendus tehti režiimis, mis arvestab ainult difraktsioonimaksimumide asukohti, jättes välja nende intensiivsused, mis pole võreparameetri leidmisel olulised. Lähendamiseks kasutati tarkvarapaketti FullProf Suite [6].

Töö esimene peatükk koosneb kirjanduse ning tuntud tootjate kõrgtemperatuurse röntgenanalüüsi kambrite ülevaatest. Teine osa koosneb uue kambri konstruktsiooni etappidest. Kolmandas peatükis on kirjeldatud kambri kalibreerimise protseduuri ja selle võimekuse hindamist. Viimane peatükk kirjeldab kesteriit-stanniit tahkefaasilise sünteesi uurimist ning eksperimendi tulemusi.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 KÕRGTEMPERATUURNE RÖNTGENDIFRAKTSIOON

1.1.1 Bragg-Brentano geometrias pulberdifraktsioon

Kristalsete materjalide struktuurianalüüsi üks levinumaid meetodeid on röntgendifraktsioonanalüüs ehk lühendatult XRD. Röntgenikiirte difraktsiooni kristallilt pakkus välja Max von Laue 1912. aastal ning sai selle demonstreerimise eest Nobeli auhinna füüsikas 1914. aastal. Meetodi teerajajad kristallograafias olid isa William Henry ja poeg William Lawrence Bragg, kes said oma töö eest Nobeli auhinna 1915. aastal. William Lawrence Bragg sõnastas aastatel 1912-1923 Bragg'i seaduse, mis kirjeldab difraktsioonimaksimumi tekkimiseks vajalikud tingimused.

Braggi seadus:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (1)$$

kus

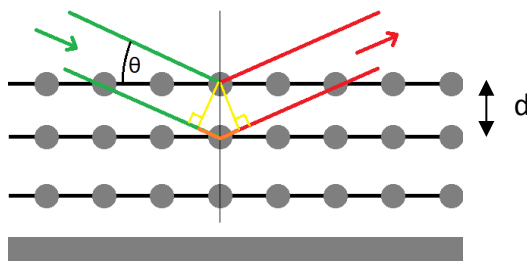
n – naturaalarv,

λ – monokromaatse kiirguse lainepikkus,

d – aatomtasandite vahekaugus,

θ – nurk langeva kiire ja aatomtasandi vahel ehk Braggi nurk.

Bragg'i seadust aitab mõista joonis 1-1, kus on kujutatud kiirte käik uuritava aine kristallil.



Joonis 1-1. Bragg'i seadust selgitav joonis. Rohelisega on toodud langev röntgenikiir, punasega difrageerunud kiir ning oranžiga käiguvahe, millest on tingitud jälgitav interferentsinähtus [33].

Bragg-Brentano geometria on üks populaarsemaid röntgendifraktsiooni režiime pulbriliste proovide mõõtmisel. Selle käigus hoitakse proovi pind täpselt difraktomeetri tsentrit läbival tasandil (difraktomeetris koordinaat Z) ning langev röntgenikiir ja difrageerunud kiir on alati proovi pinnaga võrdse nurga θ all. Seetõttu esitatakse tulemused (difrageerunud kiire intensiivsused) enamasti sõltuvalt difraktsiooninurgast 2θ ehk kahekordsest Bragg'i nurgast. Suure langemisnurga tõttu on kvaliteetsete mõõtmiste jaoks vajalik piisav proovi kihipaksus ($> 50 \mu\text{m}$, sõltub proovi ettevalmistusest, aine neeldumistegurist ja lainepikkusest). Pulbriliste proovide korral ei ole see üldjuhul probleemiks ning režiim on hästi rakendatav.

1.1.2 Termoröntgenograafia

Paljud huvipakkuvad protsessid kristallides, kaasa arvatud käesolevas töös käsitletav kesteriidi süntees, toimuvad toatemperatuurist oluliselt kõrgematel temperatuuridel. Nende uurimiseks on vajalik proovi kuumutada mõõtmise ajal. Kuumutamise ajal mõõtmist nimetatakse *in-situ* mõõtmiseks, kui kristallstruktuuriga toimuvaid muutusi on võimalik jooksvalt jälgida. Selliste uuringute tarbeks kasutatakse spetsiaalseid proovikambreid ja -ahjusid, mis võimaldavad mõõteseadme küljes proovi kuumutada. Kõrgel temperatuuril tehtud röntgenanalüüse nimetatakse ka termoröntgenograafiaks.

Temperatuuri tõstmisega saab jälgida põhiliselt kolme erinevat protsessi: faasiülemineku, soojuspaisumist ja keemilist reaktsiooni. Kõiki kolme ka käesoleva töö käigus uuriti ning kirjeldati.

Faasiülemineku käigus muutub olulisel määral uuritava aine kristallstruktuur, mis on difraktogrammilt nähtav maksimumide kustumise ning uute maksimumide tekkega. Lihtsamini on nähtavad faasiüleminekid, kus ülemineku temperatuurivahemik on väike ning kristallstruktuur muutub palju. Kui kirjandusest on teada faasiülemineku temperatuur, siis saab selle jälgimisel difraktomeetriga kalibreerida ka temperatuuriskaalat. Erinevatel ainetel muutub struktuur erineval määral ja seetõttu tuleb aineid hoolikalt valida. Kvartsi kristallstruktuur muutub $\alpha \rightarrow \beta$ ülemineku käigus vähe (joonis 3-5), mistõttu ei ole seda mõistlik kasutada ainult faasiülemineku järgi temperatuuri kontrollimisel [3]. Suure soojuspaisumise tõttu on seda parem kasutada hoopis võreparameetrite võrdlemisel.

Kristallis paiknevate aatomite omavaheline keskmine kaugus sõltub temperatuurist, mis kajastub võreparameetri muutuses temperatuurist muutumisel. Paljude ainete jaoks on soojuspaisumise kõverad kirjandusest leitavad ning selliseid aineid saab kasutada temperatuuri kalibreerimiseks. Käesolevas töös kasutati α -kvartsi soojuspaisumist, mille kohta andmed olid olemas ning mida on varemgi kasutatud kõrgtemperatuursete kambrite kalibreerimiseks [3], [4], [7], [8].

1.1.3 Rietveldi meetod

Difraktogrammilt faaside uurimiseks on vaja neid võrrelda andmebaasi andmetega, kus on toodud vastava faasi struktuuriinfo. Genereerides nende andmete põhjal teoreetilise difraktogrammi ning lähendades seda mõõdetud andmetele, kasutades vähimruutude meetodit, on võimalik täpsustada faasi võreparameeter ning osakaal ainete segus. Neutrodifraktsioonil saadud andmete analüüsamiseks töötas meetodi välja Hugo Rietveld, kes kirjeldas seda ka oma paljutsiteeritud 1969. aasta artiklis [9]. Juba siis proovis ta kasutada arvutite abi, et seda matemaatiliselt intensiivset protseduuri hõlbustada.

Rietveldi meetodit võib rakendada rangemalt, kasutades nii teoreetilisi maksimumide asukohti ja suhtelisi intensiivsusi kui ka lihtsamalt, jättes viimased kõrvale. See on mõistlik kui on vajalik leida ainult võreparameetri täpsem väärtus ning kui proovis võivad kristalliidid omada eelistatud orientatsiooni (tekstuuriefekt). Käesolevas töös pole intensiivsusi arvestatud, kuna signaal oli liiga nõrk, et madalamaid maksimume korrektselt lähendada ning kuna see polnud vajalik, sest eesmärgiks ei olnud aatomite koordinaatide, stõhhiomeetria või soojusvõnkumise amplituudide määramine ja täpsustamine.

Kogu difraktogrammi lähendamine on üksiku maksimumi asukoha jälgimisega võrreldes täpsem meetod võreparameetri leidmisel, kuna kasutusel on suurem nurkvahemik. See võimaldab vähendada süstemaatiliste vigade mõjutusi, kuna sellisel juhul saab tarkvara seda arvesse võtta ning kompenseerida. Käesolevas töös arvestati süstemaatilistest vigadest proovi tasandi nihet (Z-teljes), mida küll justeeriti enne mõõtmisi, kuid hõredalt pakitud pulbri tõttu (kapillaarides proovid) tekkis sellegipoolest väike viga.

Rietveldi meetodi juures on lähenduse headuse hindamisel kriteeriumiks Bragg'i faktor (R_B) ja jääkviga (R_{wp}). Neid arvutatakse järgmiste valemitega:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{OBS} - y_i^{CALC})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{OBS})^2}}, \quad (2)$$

$$R_B = \frac{\sum_{k=1}^M |I_k^{OBS} - I_k^{CALC}|}{\sum_{k=1}^M I_k^{OBS}}, \quad (3)$$

kus

N – kõikide mõõtepunktide arv,
 i – mõõtepunkt,
 w_i – mõõtepunkti kaal ($w_i = 1$ või $w_i = \frac{1}{y_i^{OBS}}$),
 y_i^{OBS} – registreeritud kvantide arv,
 y_i^{CALC} – mudelist arvutatud kvantide arv;

kus

M – refleksi arv faasis,
 k – refleksi number,
 I_k^{OBS} – registreeritud refleksi intensiivsus,
 I_k^{CALC} – arvutatud refleksi intensiivsus.

Jääkviga R_{wp} näitab, kui hästi on õnnestunud kogu difraktogramm lähendada teoreetilisele. Kui difraktogrammil on korraga mitu faasi ja neid kõik lähendatakse, näitab Bragg'i faktor R_B iga üksiku faasi lähenduse õnnestumist. Üldjuhul loetakse heaks lähendust kui R_{wp} on alla 10%. Käesolevas töös olid lähenduste R_{wp} vahemikus 15...60%, kuna intensiivsuseid ei lähendatud, aga jääkvea arvutuses neid siiski arvestatakse. Joonte asukohad olid kõigis kasutatud andmetes lähendatud alati maksimaalse täpsusega, mida difraktsioonirefleksil kasutatud lähendusfunktsioon (pseudo-Voigt) võimaldas..

1.2 OLEMASOLEVAD JA TUNTUD TOOTJATE KAMBRID

Selles peatükis on kirjeldatud mõned kõrge temperatuuri kambrid, mida saab kasutada eeskujuks ja võrdlemiseks uue, käesolevas töös arendatava, kambriga. Välja on toodud nende olulisemad positiivsed küljed ning põhjused, miks neid analüüsiks kasutada ei saa.

1.2.1 DHS 1100 (Anton Paar)

Austria teadusaparatuuritootja Anton Paar pakub mitut erinevat kõrgtemperatuurse XRD kambrist. Mudel DHS 1100 (*Domed Hot Stage* – kuumutav kupliga proovihoidja) on Tartu Ülikooli kiletehnoloogia laboril olemas ning seda on võimalik difraktomeetriga kasutada [10]. Sellega on komplektis toiteplokk TCU 200, mis oskab suhelda difraktomeetri juhttarkvaraga ning on seetõttu hea kasutusmugavusega. Kambrist köetakse elektriliselt takistustraadiga, mis on alumiiniumoksiidist keraamilise plaadi all. Kambrist sulgemiseks ning proovi katmiseks käib

proovile peale grafiidist poolkerakujuline kuppel. Süsiniku väikese neeldumisteguri tõttu ei toimu olulist röntgenikiirguse intensiivsuse nõrgenemist.

Paraku on kambri sisemus (proovi alusplaadist alla jäävas osas) väga sopilise ja keerulise geomeetriaga, mis teeb selle puhastamise peaaegu võimatuks. Kambrit detailideks demonteerida pole kasutajal võimalik ning korrosiivseid proovid võivad kambri kergesti rikkuda. Samuti on suur oht korrosiivsete proovidega rikkuda kallis (hind suurusjärgus 1200€) grafiitkuppel, mida õhukese seinapaksus (250 µm) tõttu on võimatu käsitsi puhastada. Nendel kaalutlustel otsustati seda kambrit mitte kasutada. Samas seati eesmärgiks antud kambri toiteploki TCU 200 rakendamine uue kambri elektritoiteks ja juhtimiseks.

1.2.2 ГПВТ-1500 (Научприбор, Nauchpribor, Venemaa)

Vene päritolu kamber oli füüsika instituudis kasutusel DRON (Bouvestnik, Venemaa) tüüpi difraktomeetritel aastatel 1973-1995. Kamber koosneb mitmest kontsentrisest nikkel-plekist silindrist, mis toimivad soojusisolatsioonina. Kambri kesta jahutamine toimub veesärgiga, mille ühendamine difraktomeetris on kohmakas ning ohtlik elektroonikale. Plaatina traadist ja keraamikast küttekeha ümbritseb proovi igast suunast ning tagab tõenäoliselt väikese temperatuurigradiendi proovi piires [11], [12].

Kamber on mõeldud kasutamiseks vertikaalsete proovidega, mis muudab selle kasutamise pulbriliste proovidega tülikaks, kuna need pudisevad sageli kuumutamise käigus laiali. Kambril ei ole ühendusi SmartLab® difraktomeetriga ühendamiseks ning jahutusvee vajaduse tõttu ei leia see kamber enam kasutust. Kambrist on eemaldatud niklist soojusisolatsiooni raamistik ning see on sobitatud käesolevas töös valmistatud kambrisse.

1.2.3 Reactor X (Rigaku, Jaapan)

Rigaku pakub oma difraktomeetritele ka kõrgtemperatuurse analüüsi kambreid. Mudel Reactor X on pöörleva proovihoidjaga, mis aitab vähendada tekstuuriefekte ning parandab difraktogrammide kvaliteeti. Kambrid on tehases kalibreeritud ja valmis kohe kasutamiseks. Kütmiseks kasutab Reactor X infrapunalampi, mis Rigaku väitel tagab parema temperatuuri homogeensuse proovis [13].

Selle kambri kasutamist takistab selle kinnitusmehhanism. Kamber pole mõeldud kasutamiseks õhukeste kilede goniomeetriga varustatud difraktomeetritele nagu on füüsika instituudi aparaat. Difraktomeetritele kinnitamine käib poltidega otse difraktomeetri jala külge, mis tähendab, et iga kord kui seda on vaja kasutada, tuleb difraktomeetri peenmehaanika lahti võtta ja eemaldada. See on tarbetult keerukas protseduur ning peenmehaanika detailid pole mõeldud tihedaks demonteerimiseks.

1.2.4 HTK 1200 (Anton Paar)

Anton Paar pakub ka teist kambrit mudelinimega HTK 1200 [14]. See erineb oluliselt konstruktsioonilt DHS 1100-st ning sarnaneb enim Reactor X-le. Ka see kamber on, samuti nagu Reactor X, mõeldud kinnitamiseks õhukeste kilede „in-plane“ goniomeetri asemele, mistõttu on selle mugav kasutamine välistatud. Samuti on selle sisemine geomeetria sopiline ning tõenäoliselt raskesti puhastatav.

2 KAMBRI KONSTRUKTSIOON

2.1 PÕHITINGIMUSED KONSTRUKTSIOONILE

Esimene lähteülesanne oli selgitada minimaalsed kriteeriumid, millele loodav proovikamber peab vastama. Nendele tuginedes alustasin esmase disaini visandamist ning gabariitmõõtmete kaardistamist. Esmane motivatsioon kambri ehitamiseks oli tingitud huvist kesteriit-stanniit tahkefaasilise sünteesireaktsiooni uurimise vastu ning seetõttu tuli tingimused seada vastavalt proovi iseloomule.

2.1.1 Proovi iseärasused

Kamber peab võimaldama tahkefaasilise sünteesireaktsiooni kulgu *in-situ* režiimis ehk võimaldada mõõtmist sünteesireaktsiooni hetkel. Seega peab kambri olema võimalik proovi kuumutada vähemalt temperatuurini 750°C ning hoida seda sellel temperatuuril pikaajaliselt.

Kesteriidi saamiseks vajalikud lähteained sisaldavad korrosiivseid ühendeid sealhulgas väävlit ja seleeni, mis kõrgel temperatuuril paljude metallidega reageerivad. Kambrit disainides tuleb valida materjalid, mis on võimalikult inertsed, et vältida kambri hävinemist reaktsiooni käigus. Kambri kaitsmiseks peab seda saama vakumeerida ning vajadusel inertgaasiga läbi puhuda. Vakumeerimine võib olla vajalik ka tulevikus teistsuguste pulbrite mõõtmisel, mis vajavad erilist atmosfääri.

2.1.2 Difraktomeetri iseärasused

Käesolevas töös kasutati Tartu Ülikooli füüsikainstituudi kiletehnoloogia labori difraktomeetrit SmartLab® (Rigaku, Jaapan), mis on varustatud õhukeste kilede „*in-plane*“ goniomeetriga. Goniomeetril on standardne proovihoidjate kiirkinnitusmehhanism, mis võimaldab mugavat ja kiiret hoidjate vahetamist. Uue kambri konstrueerimisel on oluline, et see ühildub masinal kasutatava kiirkinnituse klambrite geometriaga.

Teine oluline osa puudutab ühildumist difraktomeetri juhtimise tarkvaraga, mis on tootja poolt piiratud edasiarendusvõimalustega. Seetõttu oli mõistlik kasutada Anton-Paari kuumutuskambri (DHS 1100) toiteploki TCU 200, mille protsessikontroller Eurotherm 2604 (Schneider Electric) on difraktomeetri tarkvara abil juhitav. Antud kontrolleri abil saab mõõtmistsükli käivitada täisautomaatsel režiimil, kus difraktogrammi kogumine ning temperatuuri muutmine on sünkroniseeritud.

Selleks kasutada kirjeldatud toiteploki, pidi küttekeha elektritakistus olema lähedane Anton-Paar DHS 1100 küttekehale, mille takistus on ligikaudu 2 Ω. Toiteploki ühildumiseks tuli leida ka sobivad pistikud ning S-tüüpi termopaar koos kompensatsioonikaablitega.

Difraktomeetri goniomeetri ruumis on palju vähekaitsitud peenmehaanika- ja elektroonika komponente, mistõttu tuli vältida vedelikjahutuse kasutamist. Sagedase proovikambri liigutamise ning proovihoidjate vahetamise tõttu peaks paratamatult vedelikuga täidetud torusid lahti ühendama. Vedeliku tilkumine masinaruumi pole kindlasti lubatud.

Katsekeha justeerimiseks peab goniomeeter liigutama proovihoidjat Z-telje sihis (vertikaalsiht). Rigaku poolt on lubatud goniomeetri platvormile maksimaalne summaarne

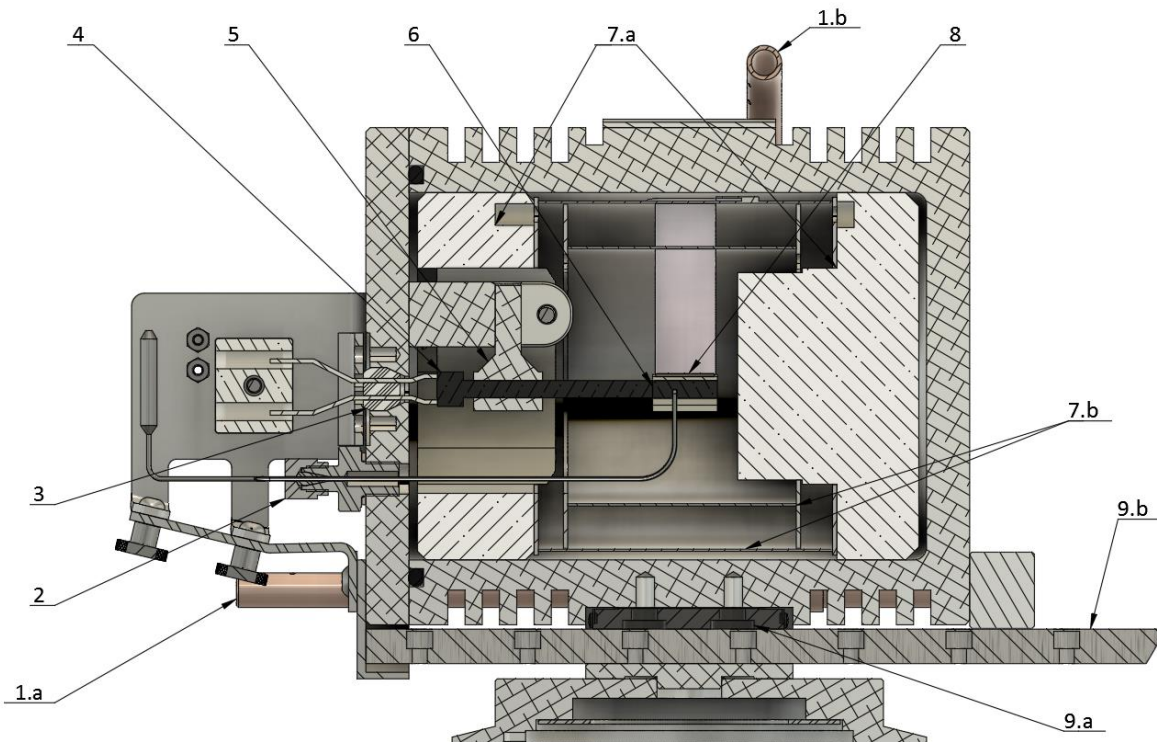
raskuskoormus 3 kg. Suurema kaalu juures võib Z-telje mootoril tekkida ülekoormus ning proovi justeerimine ei tööta enam õigesti.

Kokkuvõtvalt olid tingimused järgmised:

- proovi temperatuur on vähemalt 750°C;
- temperatuuri hoidmine on tasakaaluline ning ei oma ajalisi piiranguid;
- kambrit on võimalik vakumeerida ning see hoiab vaakumit;
- kamber on hõlpsasti demonteeritav ning puhastatav;
- kamber ühildub toiteploki TCU 200;
- kamber mõjub goniomeetrile Z-telje sihis väiksema jõuga kui 3 kgf.

2.2 KAMBRI KOMPONENDID

Antud peatükk on jagatud kambri põhiliste komponentide kaupa alapeatükkideks. Igas alapeatükis on kirjeldatud detaili lõpliku disainini viinud loogikat, iseärasusi ning põgusalt ka valmistamist.



Joonis 2-1. Kambri ristlõige. Detailid: 1-jahutustorustik; 2-termopaari läbiviik; 3-küttekeha läbiviik; 4-küttekeha kontaktid; 5-küttekeha tugi; 6-küttekeha kuum osa; 7-isolatsioon; 8-proovihoidja; 9-linearjuhk.

2.2.1 Korpused

Proovikambri kest peab olema jäik ning hea soojusjuht, et võimaldada kambri efektiivset jahutamist. Kuna Rigaku on seadnud goniomeetrile ka mõistliku kaalupiirangu, siis on oluline

vältida liigset kohmakust ning kasutada kergeid materjale. Alumiinium vastab hästi nendele tingimustele ning seetõttu on kamber valmistatud 6082-T6 sulamist.

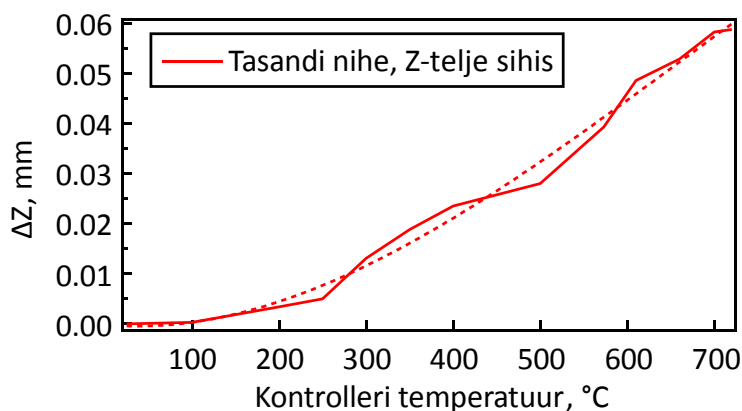
Kamber on silindrilise kujuga ning selle välimine ja sisemine läbimõõt on vastavalt 115 ja 85 mm. Kambril on kaks proovi tasandi suhtes sümmeetrilist röntgenikiirte aknaava, mis on 20 mm laiad. Kumbki aken katab nurkvahemiku 0...72° proovi pinna tasandi suhtes, võimaldades mõõta Bragg-Brentano geomeetrias kuni difraktsiooninurgani 144° 2 θ .

Kambri sulgemiseks kasutatav uks on samuti alumiiniumist, kuna sellel on oluline roll küttekeha ülekuumenemise vältimisel ning soojuse eemale juhtimisel. Uks on kinnitatud lineaarjuhiku (Joonis 2-1, detail 9.b) külge, mis võimaldab ukse avamist sirgjooneliselt ning see tõstab oluliselt kasutusmugavust. Kuna uks püsib alati kambri küljes on lihtne kambrit avada, proovi vahetada ja sulgeda. Lineaarjuhiku kasutamine tagab ka hea kordustäpsuse kambri sulgemisel. Praktiline kasutamine on näidanud, et peale avamist ja taassulgemist ei muutu proovi pinna kõrgus (Z-telje sihis) üle 0.1 mm ning proovi kaldenurga muutus on väiksem kui 0.2°.

2.2.2 Küttekeha

Kuumutuselement (Joonis 2-1, detail 4 ja 6) on Saksa firma BACH RC GmbH poolt toodetav räninitriidist (Si₃N₄) keraamiline plaat. Kuumutajale seatud põhitingimusteks olid hea keemiline inertsus, kõrge temperatuuritaluvus ka õhu keskkonnas ning võimalikult siledad pinnad. Räninitriidist küttekeha vastab nimetatud tingimustele, kannatades temperatuure kuni 1000°C ja kuumutuskiirust kuni 150 K/s [15].

Küttekeha on neljakandilise ristlõikega (4x12 mm²) ning kuumenev element (detail 6) pindalaga 12x15 mm² ja võimsusega ligikaudu 200 W asub selle tipus. Teises otsas on kaks traadist elektroodi, millega saab küttekeha voluringesse ühendada. Tootja poolt on traatide jootekoha (detail 4) maksimaalseks temperatuuriks lubatud 500°C õhus ja 600°C vaakumis, mistõttu tuli kõigepealt modelleerida temperatuurigradienti küttekehal. Selgus (§2.3), et vaja on suure ristlõikega alumiiniumist klambrit, mis suudaks piisavalt sooja enne ühendustraate kõrvale juhtida (peatükk 2.3). Õhukesed 1 mm plekist toed osutusid ebapiisavaks.



Joonis 2-2. Proovi tasapinna nihkumine Z-telje sihis seoses kambri soojuspaisumisega.

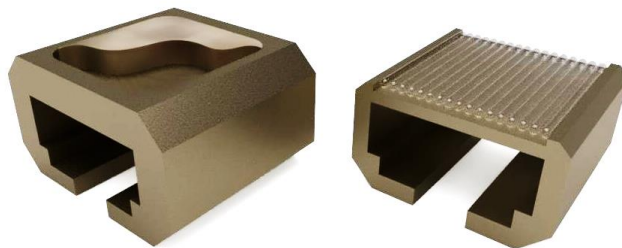
Suurim osa küttekeha võimsusest on suunatud kambri korpuse kütmiseks, et kaitsta ühenduse joodiseid (detail 4) ning PTFE läbiviiku (detail 3), mille kaudu toitejuhtmed läbi kambri ukse tulevad. Soojuse korpusesse juhtimine võimaldab seda suruõhuga jahutades kergesti eemaldada ning tagada kriitilistes punktides sobiv temperatuur.

Joonis 2-2 kujutab küttekehale asetatud proovihoidja pinna nihkumist sõltuvalt küttekeha temperatuurist. Mõõtepunktid on saadud difraktomeetri andmetest proovi kõrguse justeerimise tsükli tulemustest. Punktiiriga on toodud kolmanda astme polünoomiga lähendatud kõver, et näha hälvet keskmisest. Summaarne Z-telje sihiline nihe (700°C juures 0.058 mm) on konstrueeritud kambril väiksem võrreldes kommertsiaalse DHS 1100 kõrgtemperatuurse kambriga samal temperatuuril (0.070 mm) [16].

2.2.3 Proovihoidja

Proovihoidjad valmistati Saksa firma MBFZ toolcraft GmbH poolt Inconel 625 sulamist, mis on kõrget temperatuuri taluv kõva niklisulam (ligikaudne koostis: 58% Ni; 20...23% Cr; 8...10% Mo; <5% Fe; 3,15...4,15% Nb; <1% C, Mn, Si, P, S, Al, Ti). Väikese rauasisalduse tõttu sobib see paremini difraktomeetris kasutatava CuK α kiirgusega, kuna tekitab vähem fooni tõstvat ja segavat fluorestsentskiirgust kui terased. Proovihoidjad on kahes tüübis:

- Kahemillimeetrise süvisega proovihoidja (Joonis 2-3, vasakul) sobib kõigile pulbrilistele proovidele, millest ei lendu kuumutamisel väga tugevalt korrosiivseid ühendeid. Pulbri jaoks on hoidjas 12x12x2 mm³ süvis. Süvendi servad moodustavad tasapinna ning klaasplaadiga saab mugavalt pulbri tihedaks ja siledaks pressida. Kuna proov on ümbritsetud sirgete metallist servadega, siis saab proovi alati täpse serva järgi justeerida.
- Poolemillimeetrise süvisega proovihoidja (Joonis 2-1, detail 8; Joonis 2-3, paremal) on mõeldud klaas- ja kvartskapillaaride kasutamiseks proovi uurimisel. Suletud 0.7 mm läbimõõduga kapillaarid saab laduda ravis hoidja pinnale. Kapillaaride kasutamine võimaldab hoida proovi vaakumis või soovitavas gaasikeskkonnas ning takistada lenduvate ühendite lahkumist tahkefaasilise sünteesi keskkonnast. Samuti saab seda hoidjat kasutada plaadikujuliste proovide mõõtmiseks, mille paksus on vähemalt 0.5 mm.



Joonis 2-3. Avatud pulbri(vasakul) ja kapillaaride(paremal) proovihoidja.

2.2.4 Aknad

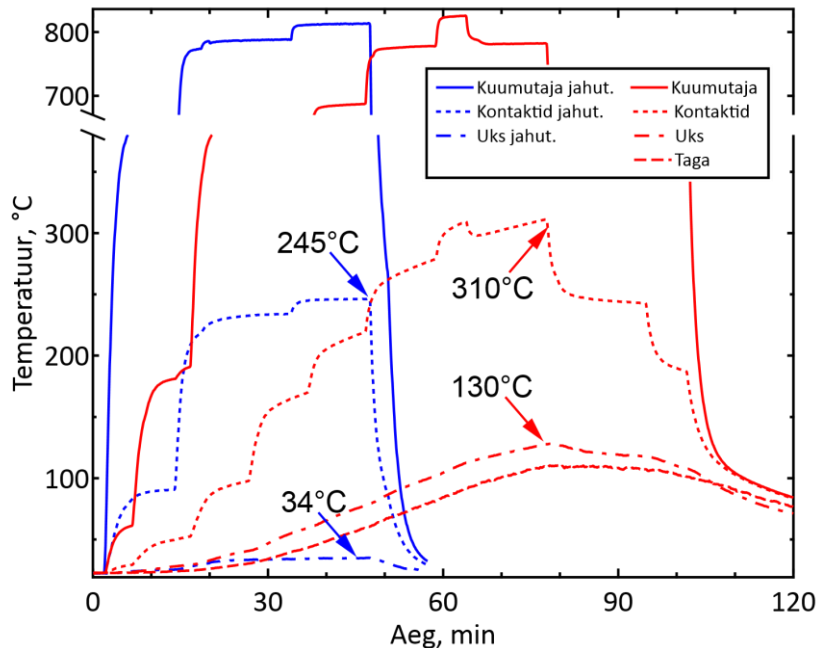
Proovikambri aknad on valmistatud Upilex® polüümiid kilest. Polüümiid on kiirguskindel, kõrge tõmbetugevusega ja temperatuurile vastupidav materjali ning sobib hästi käesolevaks rakenduseks. Akna paksus on 25 μ m ja hermeetilisuse tagamiseks on see kambrile liimitud tihendisilikoonega. Kambril välispind on kontsentriiline goniomeetri teljega ning seetõttu läbib röntgenikiir akent alati risti, mis välistab fooni tõusu aknalt hajumise tõttu.

Kile on antud rakenduses hästi vastupidav ning on kannatanud rõhkusid 10⁻³ mbar kuni 2 bar purunemata. Hea jahutuse tõttu pole akna materjal seni näidanud märke soojuslikust lagunemisest või deformatsioonist.

2.2.5 Soojusisolatsioon

Isolatsioon võimaldab kambri väikesema küttevõimsusega hoida temperatuuri ning vähendab korpuse kuumenemist. Kambri isolatsioon koosneb kolmest põhilisest osast: kahest Saint-Gobain Norfoam® A otsakorgist (Joonis 2-1, detail 7.a) ning nende vahel olevatest nikkelplekkidest (detail 7.b).

Detail 7.b pärineb kambriest ГПВТ-1500 (*Научприбор*, Nauchpribor, Venemaa), kus see oli



Joonis 2-4. Temperatuurid kambri olulistest punktides. Suruõhu jahutusega mõõdetud tulemused on sinisega, ilma jahutusega punased.

vaja ka sarnase võimsusega kambri soojust välja juhtida, et vältida seadmete ülekuumenemist. Lihtsaimaks võimaluseks keerulise elektroonika ja peenmehaanika vahel on jahutamiseks kasutada suruõhku. Kommertsiaalse kambri DHS 1100 (Anton Paar) jahutamiseks kasutatakse samuti suruõhku, mistõttu on toiteploki jahutuse sisse- ja väljalülitamise automaatika olemas.

Kambri suruõhuga jahutamiseks on selle külgedel (Joonis 2-1, detail 1.a) ja kaarega üle kambri (detail 1.b) vasktorud, milles on ca Ø1 mm avad võimaldavad õhku puhuda kambri ribide vahele ja akna kilele. Suruõhutrassiga ühendamiseks on kambri 6 mm plasttorule sobiv kiirühendus.

Joonis 2-4 kujutab valmis kambri peal mõõdetud temperatuure. Andurid olid küttekehal asuva küveti peal, küttekeha kontaktil, kambri uksele küttekeha toe läheduses ning kambri tagumisel küljel. Selgelt on näha, et jahutatud kambri saavutatakse tasakaaluline olek kiiremini ning väline temperatuur on 100 K võrra madalam kui jahutamata kambri korral. Samuti tuleb jahutuse puudumisel välja temperatuuri gradient kambri korpusel, ulatudes temperatuurivaheni 20 K ukse ja tagumise külje vahel. Jahutades märgatavat gradienti ei tekkinud (ei ole esitatud joonisel 2-4).

samuti kasutusel isolaatorina. Sellelt on eemaldatud kõige sisemine nikkeltoru koos platinast kütetraadi ning keraamikaga. Detailid on valmistatud niklist ning sobivad hästi käesoleva töö rakenduses kasutamiseks, kuna taluvad kõrget temperatuuri ning ei anna olulisel määral fluorestsentsi, mis võib suurendada mõõtmiste fooni.

2.2.6 Jahutus

Küttekeha soojendab kambrit kuni 200 W võimsusega, mistõttu on

2.2.7 Temperatuuri mõõtmine

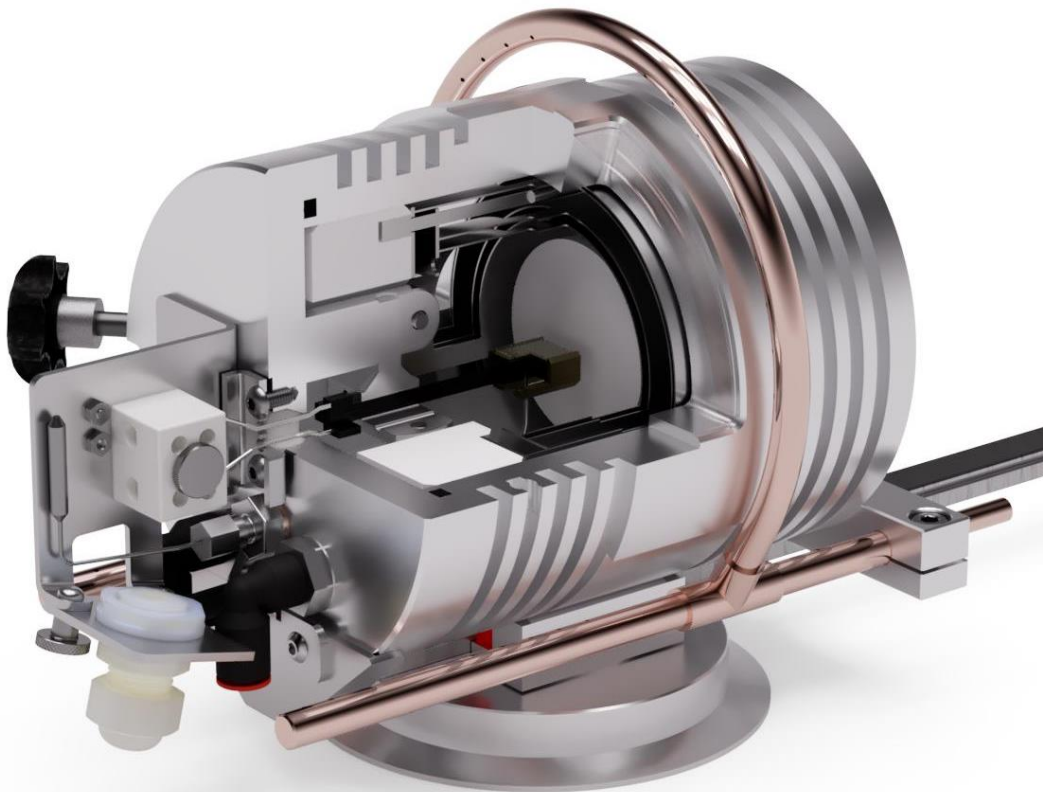
Proovi temperatuuri mõõtmine käib termopaari abil, mis on paigaldatud otsapidi küttekeha (Joonis 2-1, detail 6) sisse. Kasutatud termopaar on S-tüüpi ehk Pt/Pt-10%Rh siirdega. S-tüüpi termopaar on vastupidav kõrgetel temperatuuridel (kasutatav kuni 1600°C) ning hea täpsusega. Eurotherm® 2604 kontrolleri toetab seda tüüpi termopaari ning seda saab otse kontrollahela sisendina kasutada.

Seoses sellega, et termopaar ei asu täpselt samas punktis, kus toimub proovilt difrakteerunud röntgenikiire moodustumine (kihi paksus: proovi pind kuni 50 µm), on oluline kamber enne kasutamist kalibreerida. Termopaari temperatuur on alati suurem kui proovi pinnal, sest termopaar asub otse küttekeha sees.

2.2.8 Juhtimine

Kambri juhtimine toimub läbi toiteploki TCU 200 (Anton Paar), mille kontrolleri on Eurotherm® 2604 (Schneider Electric). Toiteplokk suudab väljundvõimsust sujuvalt reguleerida ning kasutab temperatuuri hoidmiseks PID režiimi, mis tagab hea temperatuuri stabiilsuse. Parameetrite korrektse seadistamise järel suudab toiteplokk hoida sättepunkti täpsusega 2 K. Difraktomeetri juhtarkvara SmartLab Guidance oskab selle toiteplokiiga suhelda ning seda juhtida. See tagab hea kasutajamugavuse ning võimaluse programmeerida automaatseid mõõtmistsükleid.

Kuna küttekeha ja kambri mass erinevad oluliselt DHS 1100 kambrist, siis tuli kontrolleri PID algoritmi parameetreid ümber seadistada, et saada stabiilsem temperatuur ja kiirem reaktsioon. Originaalandmed salvestati ja need saab DHS 1100 kasutamisel uuesti taastada.



Joonis 2-5. Valmis kambri mudel. Osaline lõige näitab kambri sisemust töoasendis.

2.3 KAMBRI TEMPERatuurIVÄLJA MODELLEERIMINE

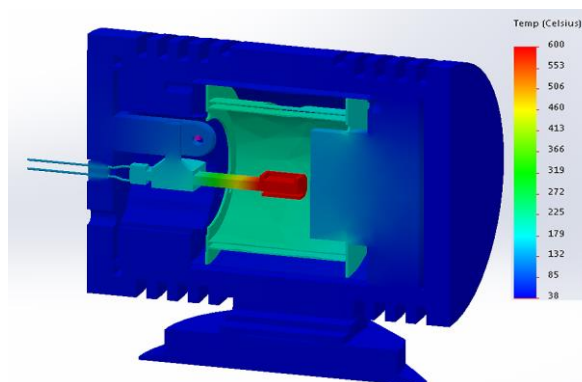
Paralleelselt kambri projekteerimisega, viidi käesoleva töö käigus läbi kambri temperatuurivälja modelleerimine arvutis. Simulatsioonide põhiliseks eesmärgiks oli uurida temperatuuri küttekeha kontaktidel ja PTFE plastikust läbiviigul. Kuna kontaktidele oli lubatud maksimaalselt temperatuur 500°C ja PTFE kannatab pikaajaliselt kuni 230°C, siis oli vajalik leida piisava ristlõikega tugi küttekehale, mis võimaldaks enamus soojusenergiat enne kriitilistesse punktidesse jõudmist kõrvale juhtida.

Selleks kasutasin programme COMSOL Multiphysics ja SolidWorks 2017. Kuigi COMSOL võimaldas seadistada oluliselt rohkem parameetreid, kaasnes sellega ka probleem – simulatsioonide arvutused ei saavutanud koondumist või olid tulemused selgelt ebaadekvaatsed. Probleemi põhjuseks oli ilmselt vähene kasutusoskus ja -kogemus. Seetõttu osutus mugavamaks teha simulatsioone joonestamistarkvaras SolidWorks, mille simulatsioonipakett võimaldas ka temperatuurianalüüsi läbi viia.

Joonis 2-6 kujutab kambri lihtsustatud mudelit simulatsioonikeskkonnas. Küttekeha otsale on rakendatud temperatuur 600°C ning korpust jahutab konvektsioon 40 W/m²·K. Kuna jahutustorst väljuvat õhuvoolu on keeruline mõõta, siis on viimane väärtus hinnanguline lähtudes liikuva õhu jahutusvõimest [17]. Samuti on rakendatud niklist isolatsiooniplekkidele ja küttekehale pindade soojuskiirguse simulatsioon. Samalt jooniselt on näha, et küttekehal on piki telge suur temperatuurigradient, mis on tekkinud tänu küttekeha kinnitusklambri suurele soojusjuhtivusele. Selle tõttu on temperatuurid kriitilistes punktides sobivad: küttekeha kontaktid on temperatuuril ligikaudu 160°C ja PTFE läbiviik temperatuuril 130°C.

Simulatsiooni kontrolliks mõõdeti kambri kere temperatuurid, kui küttekeha temperatuur oli kontrolleri järgi 895°C (korrigeeritult ligikaudu 850°C) ning seda oli hoitud juba 1 h. Sellisel juhul saadi, et kambri korpuse kõige kuumem punkt oli ukse kohal ja see oli 63°C. Kambri uks küttekeha kinnituse läheduses oli 60°C, kambri akende kinnituskruvid 48°C ja kiirkinnitusega alus 44°C. Korpuse temperatuurid mõõdeti väikese ja kerge K-tüüpi termopaariga, hinnanguline määramatus ±2 K. Tulemused on heas kooskõlas joonisel 2-4 toodud jahutuse hindamise mõõtmistega.

Mudel ja simulatsioonid osutusid kasulikuks, kuna nende abil õnnestus vältida tingimuste mittevastavate detailide valmistamist ning katsetamist, mis oleks võinud viia ka mõnede osade rikkumiseni. Simulatsioonid olid piisavalt täpsed ning kamber hakkas ootuspäraselt tööle.



Joonis 2-6. Kambri ristlõige. Temperatuurivälja simulatsioon SolidWorks tarkvaras. Valevärvide skaala näitab temperatuuri.

3 KAMBRI KALIBREERIMINE

3.1 KALIBREERIMISEKS KASUTATUD ÜHENDID

Käesolev peatükk kirjeldab kambri kalibreerimiseks kasutatud ühendeid. Kalibreerimine oli vajalik, kuna termopaari mõõtepunkt on küttekehale lähedamal kui uuritav proovi pind ning temperatuurigradiendi teke on vältimatu. Kalibreerimine välise anduri kaudu tekitaks täiendava soojasilla proovihoidjalt ning mõõdetav temperatuur ei vastaks prooviks oleva pulbri tegelikule pinnatemperatuurile. Seetõttu oli vajalik leida pulbrilised proovid, millel oleks kirjandusest teada täpne faasiülemineku temperatuur või võreparameetri sõltuvus temperatuurist ning läbi viia nende proovide termoröntgenograafilised analüüsid.

Heaks abivahendiks sobivate ainete valimisel oli Anton Paari kodulehel oleva röntgenifraktsiooniteemalise artikli tabel, kus olid sellised ühendid toodud [8]. Selle tabeli alusel on valitud ka käesolevas töös kasutatud ained.

Iga aine kohta on välja toodud selle kristallstruktuuri ruumirühm enne ja pärast faasiüleminekut, faasiülemineku teadaolev temperatuur ja viide andmebaasi kaardile või kirjandusele, kust andmed selle faasi kohta pärinevad.

Lisaks faasiüleminekule saab temperatuuriskaala kalibreerida ka soojuspaisumist arvestades, kui arvutada aine võreparameetrid vastavalt temperatuuril ning võrrelda neid kirjanduses toodud andmetega. Selliselt on kalibreeritud kapillaaride jaoks kasutatud poolemillimeetrise süvisega proovihoidja. Kvartskapillaaride suhteliselt kõrge hinna tõttu on selle proovihoidja kalibreerimiseks kasutatud ainult α -kvartsi, millel on teada nii faasiülemineku temperatuur kui ka soojuspaisumise kõver.

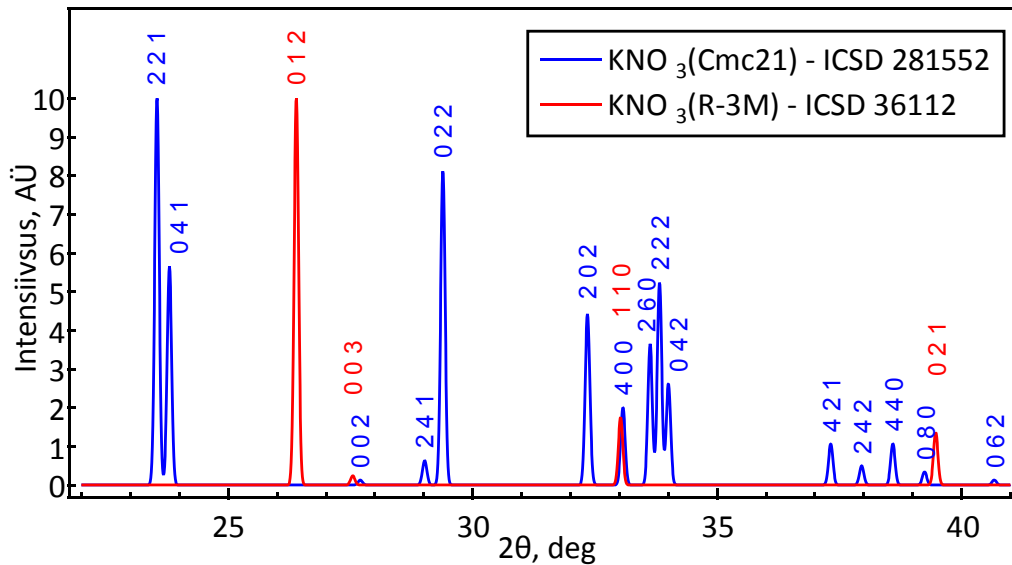
3.1.1 Kaaliumnitraat (KNO_3)

Kasutatud kaaliumnitraat oli Lachner'i 99% puhtusega reagent. KNO_3 $\alpha \rightarrow \beta$ faasiülemineku temperatuur on kirjanduse kohaselt 128°C [18], [19]. Joonis 3-1 kujutab KNO_3 struktuuriandmete järgi arvutatud kahte erinevat faasi (kiirgus $\text{CuK}\alpha_1$, normeeritud maksimaalne intensiivsus 10). Tabel 1 sisaldab madal- ja kõrgtemperatuursele (α ja β) faasile vastavaid kristallstruktuuri ruumirühmasid ning viiteid andmebaasi kaartidele.

Tabel 1. KNO_3 faaside andmed.

Temperatuur	Ruumirühm	Andmebaasi kaart [1]
$<128^\circ\text{C}$	C m c 21, ortorombiline	ICSD 281552 ¹
$>128^\circ\text{C}$	R -3 m, trigonaalne	ICSD 36112

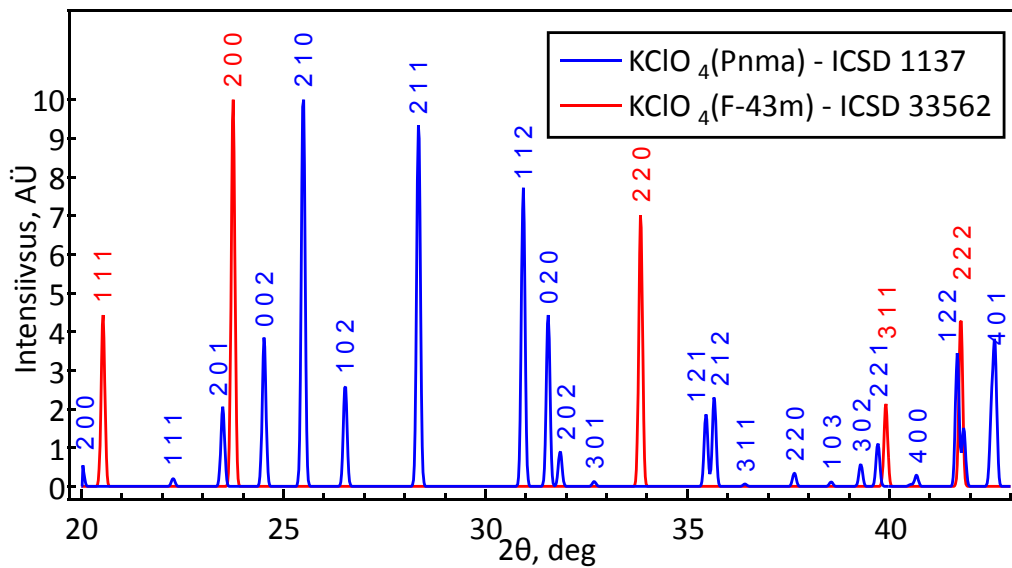
¹ ICSD andmebaasi collection code number.



Joonis 3-1. α - ja β -KNO₃ arvutatud teoreetilised difraktogrammide ja maksimumidele vastavad aatomtasandite indeksid kantuna vastava maksimumi kohale.

3.1.2 Kaaliumperkloraat (KClO₄)

Kasutatud kaaliumperkloraat oli valmistamiskuupäevaga 01.09.1981 ning kandis venekeelset märget „х.ч.“ ehk „химически чистый“ – keemiliselt puhas. Ortorombiline \rightarrow kuubiline faasiülemineku temperatuur on 300°C [20], [21].



Joonis 3-2. KClO₄ arvutatud teoreetilised difraktogrammide ja maksimumidele vastavad aatomtasandite indeksid.

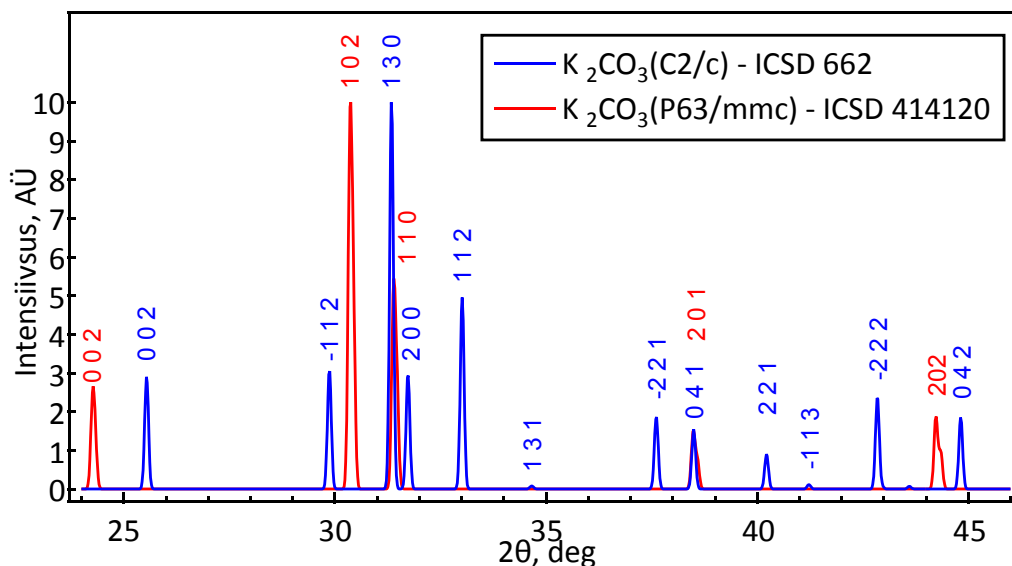
Tabel 2. KClO₄ faaside andmed.

Temperatuur	Ruumirühm	Andmebaasi kaart
<300°C	P n m a, ortorombiline	ICSD 1137
>300°C	F -4 3 m, kuubiline	ICSD 33562

3.1.3 Kaaliumkarbonaat (K₂CO₃)

Kasutatud kaaliumkarbonaat oli 1970-ndatest, 99% puhtusega keemiline reagent (vene keeles märges „x.ч.“ – keemiliselt puhas). β→γ faasiülemineku temperatuur on 420°C [22]. Madalamal temperatuuril toimub ka α→β ülemineku, kuid seda pole XRD-ga selgelt näha.

Joonisel 3-3 on toodud β→γ üleminekul osalevad monokliinne ja heksagonaalne faas, tabelis 3 on neile vastavad kristallstruktuuri ruumirühmad ja viited andmebaasi kaartidele.



Joonis 3-3. K₂CO₃ arvutatud teoreetilised difraktogramm ja maksimumidele vastavad aatomtasandite indeksid.

Tabel 3. K₂CO₃ faaside andmed.

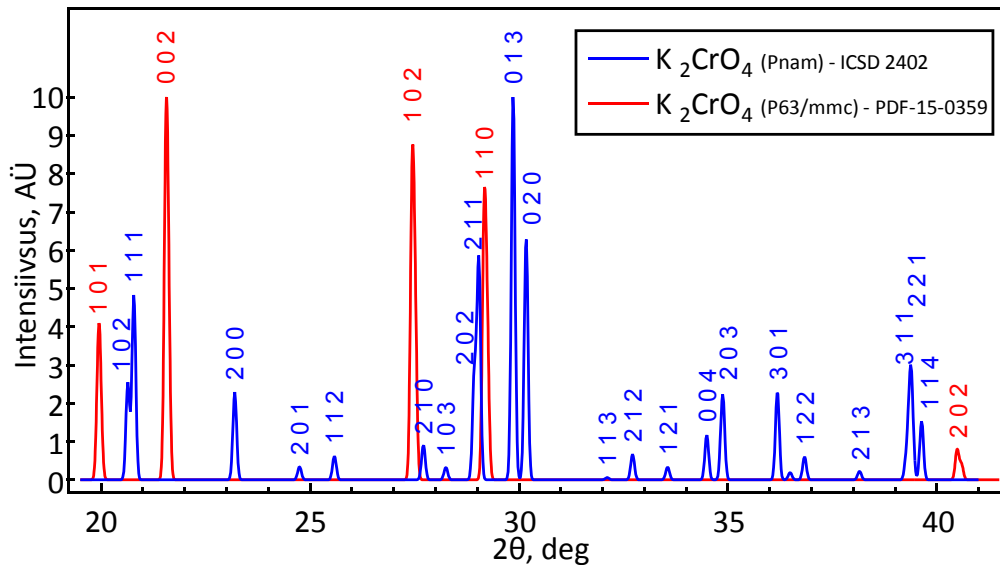
Temperatuur	Ruumirühm	Andmebaasi kaart
<420°C	C 2/c, monokliinne	ICSD 662
>420°C	P 6 ₃ /m m c, heksagonaalne	ICSD 414120

3.1.4 Kaaliumkromaat (K₂CrO₄)

Kaaliumkromaat oli valmistamiskuupäevaga 10.1972. Pudelil oli markeering „x.ч“ ning märgitud ka puhtus 99,5%. Faasiülemineku temperatuur on 687°C [20], [23], [24]. Tabelis 4 on toodud ortorombilise ja heksagonaalse faasi andmed. Heksagonaalse faasi andmed pärinevad PDF-2 andmebaasist. Joonisel 3-4 on kujutatud faaside teoreetilised difraktogramm.

Tabel 4. K₂CrO₄ faaside andmed.

Temperatuur	Ruumirühm	Andmebaasi kaart
<687°C	P n a m, ortorombiline	ICSD 2402
>687°C	P 6 ₃ /m m c, heksagonaalne	PDF-2 00-015-0359



Joonis 3-4. K_2CrO_4 arvutatud teoreetilised difraktogrammide ja maksimumidele vastavad aatomtasandite indeksid.

3.1.5 Kvarts (SiO_2)

Kvartsi pulber oli pärit difraktomeetri DRON-2 kalibreerimise etalonide komplektist (1977. a, toodetud Venemaal).

Kvartsi struktuur muutub faasiülemineku käigus vähe ning seetõttu on täpse ülemineku määramine otse difraktogramme analüüsidest keeruline. Täpsemaks määramiseks tuleb arvutada kvartsi võreparameetrid ning jälgida nende muutust temperatuurist. Faasiüleminekust madalamal temperatuuril kasvab võreparameeter kiirenevalt, pärast üleminekut jääb see praktiliselt konstantseks. Kvartsi faasiülemineku $\alpha \rightarrow \beta$ temperatuur on $573^\circ C$ [3].

Kvartsi faasid struktuuriandmed on tabelis 5 ning difraktogrammide on toodud joonisel 3-5.

Tabel 5. Kvartsi faaside andmed.

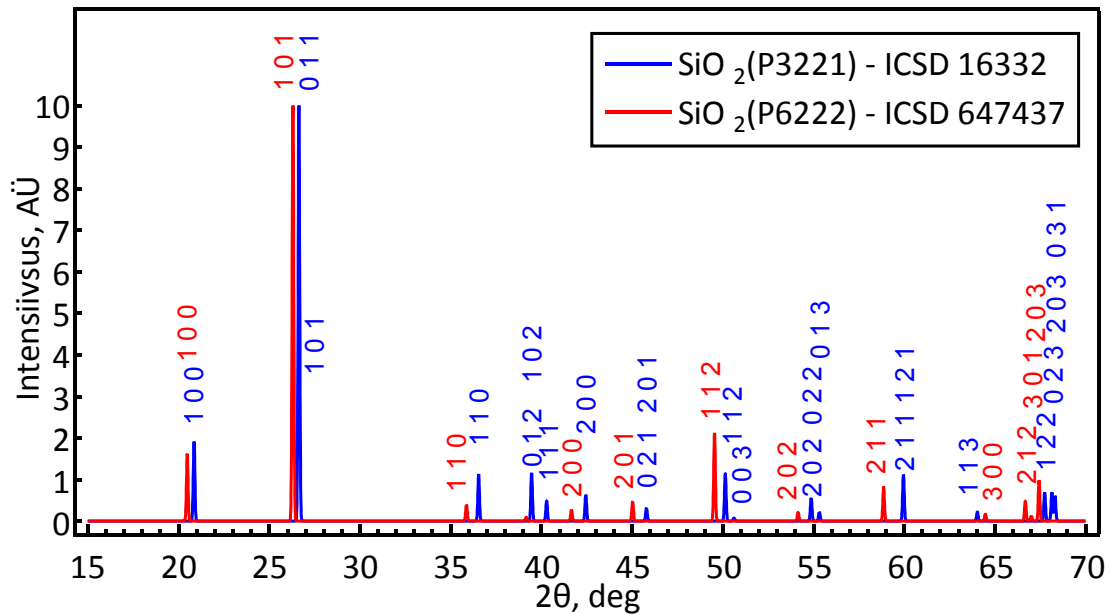
Temperatuur	Ruumirühm	Andmebaasi kaart
$<573^\circ C$	P 32 2 1, trigonaalne	ICSD 16332
$>573^\circ C$	P 62 2 2, heksagonaalne	ICSD 647437

3.1.6 Räni (Si)

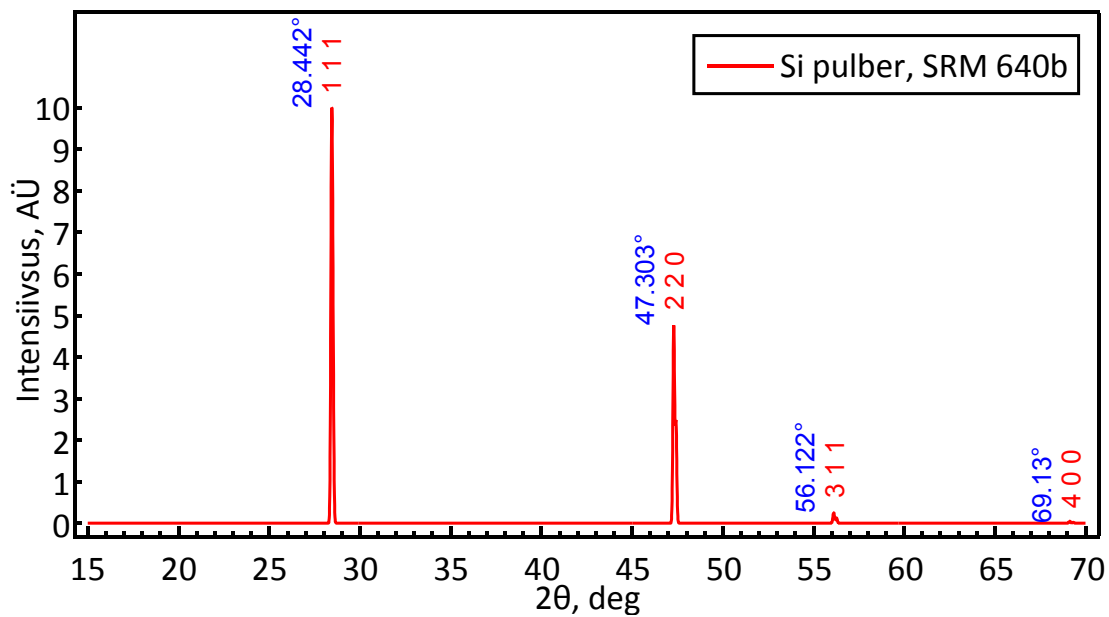
Kalibreerimiseks kasutatud räni pulber oli NIST-i referentsaine SRM 640b. Standardit toodeti aastatel 1987-2000 [25] ning konkreetne pulber on hangitud aastal 1994.

Kuna räni soojuspaisumine on väike, ning mõõtepiirkonda jäid ainult kaks refleksi, siis ei saanud seda mõistliku määramatuse piires temperatuuri kalibreerimiseks kasutada. See pulber oli kasutuses toatemperatuuril tehtud mõõtmiste juures difraktsiooninurga süstemaatilise vea kontrollimiseks.

Räni difraktogramm koos piikide täpse asukohaga sertifikaadist on toodud joonisel 3-6.



Joonis 3-5. α - ja β -SiO₂ arvutatud teoreetilised difraktogrammide ja maksimumidele vastavad aatomtasandite indeksid.



Joonis 3-6. Kuubilise räni difraktogramm, mis on arvutatud SRM 640b sertifikaadist saadud andmete põhjal. Sinises kirjas on toodud sertifikaadis olnud difraktsiooninurk, punases maksimumile vastava aatomtasandi Miller'i indeksid h , k , l . Intensiivsuste suhted on samuti vastavalt sertifikaadile.

3.2 MÕÕTMISTE METOODIKA

3.2.1 Difraktomeetri seaded

Töös kasutasin difraktomeetrit SmartLab® (Rigaku), millel on mitmeid erinevaid mõõtetrežiime. Käesolevas töös tehtud mõõtmiste jaoks oli aparaat seadistatud järgmiselt:

- Röntgentoru režiim: 45 kV, 200 mA, Cu K α pöörlev anood
- Andmekogumise samm: 0.0052°
- Toru optika: 5° Soller'i pilud, 2/3° pilu, 10 mm pilu
- Detektori optika: 5° Soller'i pilud, 8° pilu, 13 mm pilu
- Detektor: 1D detektor „D/teX Ultra“
- K β -filter: kasutati vaid kambri akna soojuskiirguse kaitse nikkel-fooliumit (efektiivne kogupaksus 2x15 μ m); originaalfilter on 23 μ m. K α neeldumine ~30% suurem kui originaalil.
- Proovi kuumutamise kiirus 30 K/min, stabiliseerumise ooteaeg 5 min, proovi justeerimine 5 min, difraktogrammi kogumine 10-15 min.

3.2.2 Proovi ettevalmistus

Kambriga on võimalik kasutada kahte erinevat proovihoidjat ja nende spetsiifikast tulenevalt tuleb proove ka erinevalt mõõtmiseks ette valmistada.

3.2.2.1 Kahemillimeetrise süvisega proovihoidja

Kahemillimeetrise süvisega proovihoidjale kehtivad sarnased tingimused nagu tavalisele pulbri difraktsiooniekspereimendile. Pulber peab olema peen ja kuiv. Kui terad on oluliselt suuremad kui 10 μ m, siis tuleb pulbrit uhmris peenestada ning ühtlustada terade suurust.

Pulber kantakse vähehaaval proovihoidja õõnsusesse ning jaotatakse laiali. Koheva pulbri korral tuleb täita algul üle proovihoidja serva ning pressida klaasplaadiga tasaseks. Seejärel võib proovihoidja paigutada küttekehale ning alustada eksperimendiga.

Antud proovihoidja ruumala on 281 mm³, mis on ühtlasi pulbrilise proovi miinimumkoguseks selles hoidjas.

3.2.2.2 Kapillaarid poolemillimeetrise süvisega proovihoidjas

Kapillaare kasutatav eksperiment nõuab pikemat ettevalmistust. Esiteks tuleb pulber jahvatada piisavalt peeneks, et see valguks kapillaari, mis on läbimõõduga \varnothing 0,7 \pm 0,15 mm ja seinapaksusega 0,01 mm. Kapillaari tuleb täita vähehaaval ning tihendada sagedasti, kasutades raputamist ja kapillaari väristamist. Harilikku borosilikaatklaasi (tüüp 3.3) saab kasutada temperatuurideni 400°C, sellest kõrgematel temperatuuridel on vajalik kasutada kvartsklaasist kapillaare, mille pehmenemistemperatuur on alles ligikaudu 1700°C [26], [27]. See tingib omakorda vajaduse hapnik-vesinik gaasipõleti (käesolevas töös „Mini-hand torch“, Herbert Arnold GmbH & Co, Saksamaa) järele, mis suudab tekitada piisavalt kuuma leeki kapillaaride sulgemiseks. Enne sulgemist kapillaarid vakumeeriti eelvaakumpumba abil rõhuni ligikaudu 10⁻² mbar.

3.2.3 Andmetöötlus

Mõõtmiste käigus saadud difraktogrammidega viidi läbi töötlus mitme arvutiprogrammiga. Faasiüleminekut jälgimise tarbeks on esmane töötlus nagu foonieemaldus ja silumine tehtud programmiga AXES [28]. Kvartsi võreparameetri arvutamisel tuli kasutada Rietveld'i lähendust, milleks kasutati tarkvarapakett FullProf Suite. Rietveld'i arvutusmeetodi kasutades oli võimalik leida võreparameeter täpsemini võrreldes mõne üksiku maksimumi asukoha kasutamisega, kuna see ei sõltu üksiku refleksi asukohast. Lähendamise käigus arvestatakse kõiki vastava faasi nähtavaid difraktsioonimaksimume ning seeläbi kompenseeritakse tasandi nihkest (Z-telje sihis) tekkivat süstemaatilist viga difraktogrammil. Seda viga ei ole praktiliselt võimalik arvesse võtta üksikuid maksimume kasutades.

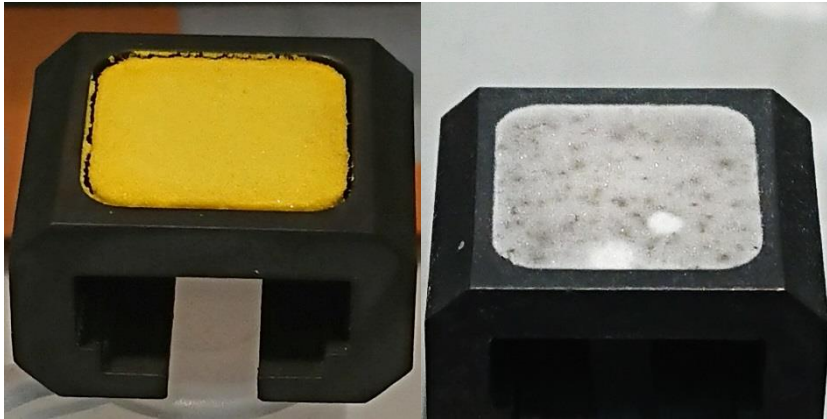
Kalibreerimiseks oli oluline lähendamist kasutades saada võimalikult täpne ja väikese määramatusega võreparameetri väärtus. Kuna oluline ei olnud faasilise koostise uurimine ning kontsentratsioonide leidmine võis lähendamist teha režiimis, kus ei kasutata difraktsioonimaksimumide intensiivsusi, vaid ainult asukohti. Seeläbi võetakse paremini arvesse ka suhteliselt nõrgad refleksid ning süstemaatilist viga saab paremini kompenseerida.

Käesolevas töös olevad joonised on tehtud kasutades andmetöötlusprogrammi IGOR Pro [29]. Sama programmi on kasutatud ka kvartsi soojuspaisumise lähenduskõverate leidmisel ning kalibratsioonisirgete arvutamisel.

Mõõtmisseeria paremaks visuaalseks kujutamiseks on kasutatud ka 2D filmivaadet. Selle aluspilt on tehtud programmiga Powder 3D [30], kasutades AXES-st saadud eeltöödeldud difraktsiooniandmeid. Teljed ja kommentaarid on lisatud programmiga IGOR Pro.

3.3 KAHEMILLIMEETRISE SÜVISEGA HOIDJA

Proovihoidjad erinevad oluliselt massi, pindala ja geomeetria poolest, mistõttu oli vajalik nende eraldi kalibreerimine. Suurema süvisega hoidjas on pulbrikihi paksus 2 mm, mistõttu tekib väiksema soojusjuhtivusega materjalil korral selles paksuses suure temperatuurivahe tõttu ka tõenäoliselt suurem temperatuurigradient. See võib põhjustada kalibratsioonipunktide hajumist.

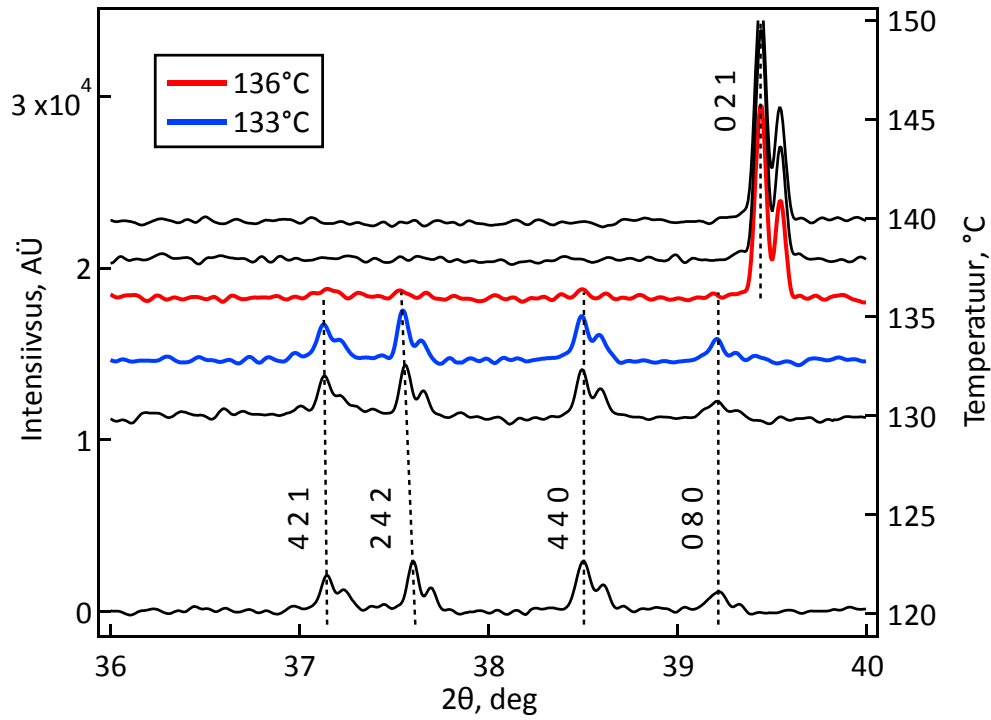


Joonis 3-7. Pulbrid kahemillimeetrise süvisega proovihoidjas pärast kuumutamist. Vasakul on K_2CrO_4 , paremal SiO_2 .

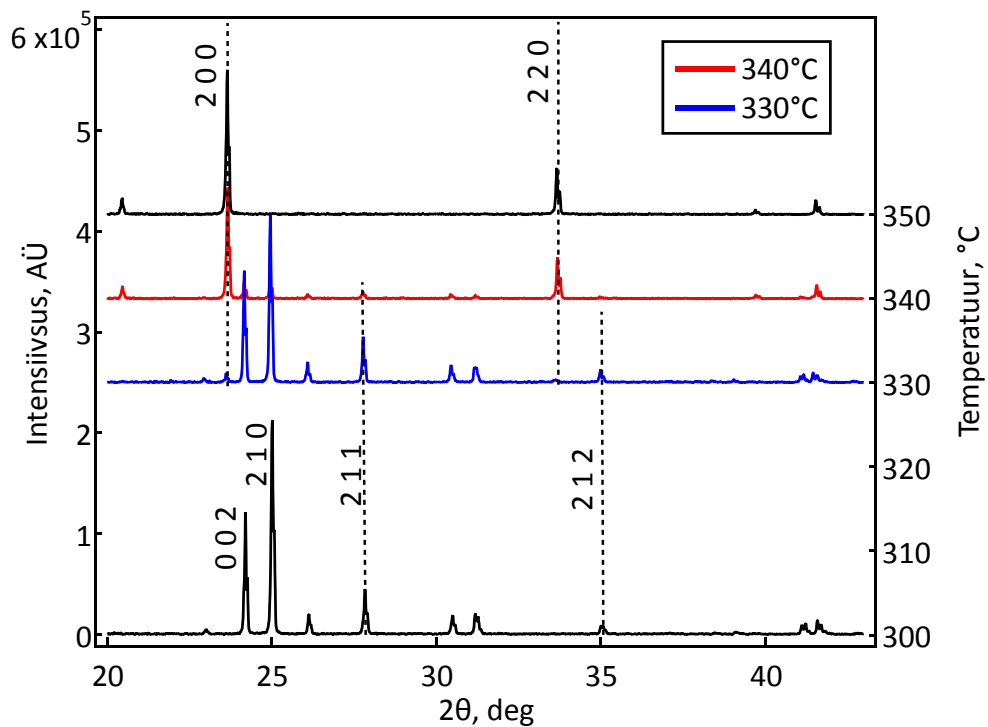
3.3.1 Faasiüleminekuga kalibratsioonipunktid

Kalibreerimiseks on mõõdetud iga kasutatud aine difraktogrammide oletatava faasiülemineku temperatuuri piirkonnas diskreetsete sammude kaupa temperatuuri tõstes. Pärast difraktogrammide kogumist ning eksperimendi lõppu tuli andmetöötluse käigus leida difraktogrammide, millele vältel on faasiülemineku jälgitav. Iga difraktogrammiga on salvestatud ka eksperimendi temperatuurandmed, mille abil on võimalik leida faasiülemineku vastanud kontrolleri temperatuur. Teades kirjandusest faasiülemineku tegelikku temperatuuri ja võrreldes seda kambri termopaari mõõdetud temperatuuriga, koostati kalibratsioonigraafik. Seda graafikut on võimalik kasutada hilisemas töös kambri seadmiseks täpsele temperatuurile.

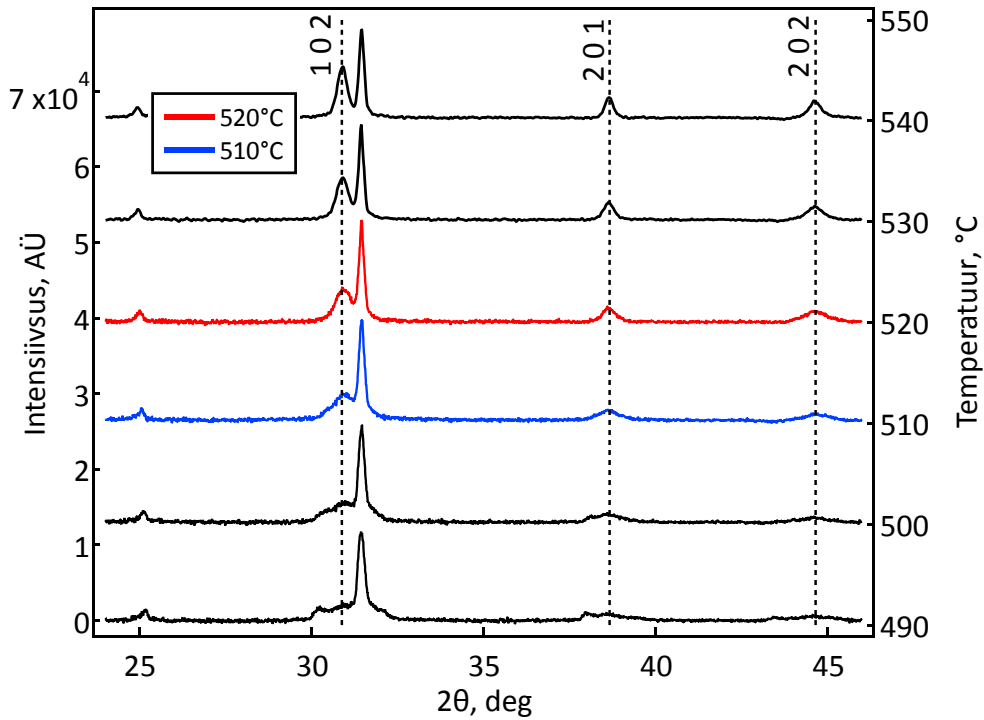
Joonistel 3-8 kuni 3-11 on toodud iga aine faasiülemineku kirjeldav difraktogrammide seeria. Joonisel kasutatud intensiivsused on arbitraarsetes ühikutes, fooni joone nihe vertikaalsuunas on tehtud vastavalt difraktogrammi mõõtmise temperatuurinäidule (kontrolleri mõõdetud temperatuur), mis on toodud parempoolselt teljel. Olulisemad refleksid on märgitud punktiirjoonega ning juurde on kirjutatud ka refleksile vastava aatomtasandi Miller'i indeksid h , k , l . Faasiülemineku piirkonda tähistavad joonistel sinine ja punane joon: sinine vastab tinglikult viimasele madaltemperatuurse faasi difraktogrammidele ning punane esimesele kõrgtemperatuurse faasi tekkele. Kuna difraktogrammide mõõdetud diskreetsetel temperatuuridel, arvestati faasiülemineku temperatuuriks sinisele ja punasele joonele vastava temperatuuride aritmeetiline keskmine.



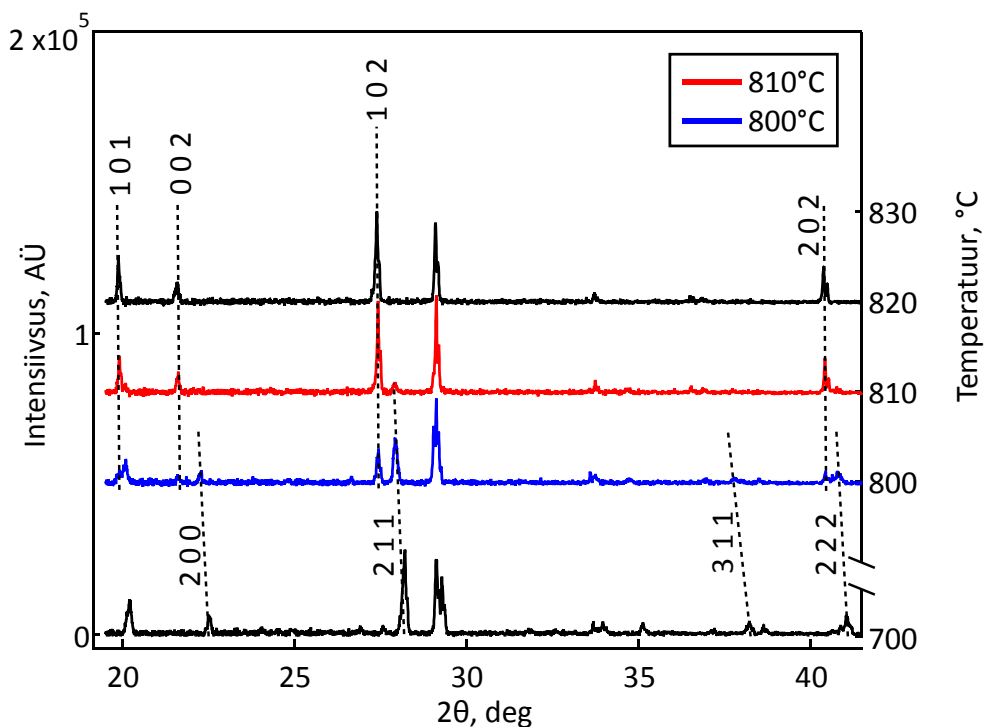
Joonis 3-8. Diffraktogrammide seeria KNO_3 faasiülemineku piirkonnas



Joonis 3-9. Diffraktogrammide seeria KClO_4 faasiülemineku piirkonnas. Üleminekutemperatuur ligikaudu 335 °C. Ülemineku käigus paisus pulber



Joonis 3-10. Difraktogrammide seeria K_2CO_3 faasiülemineku piirkonnas
Üleminekutemperatuur ligikaudu 515°C.



Joonis 3-11. Difraktogrammide seeria K_2CrO_4 faasiülemineku piirkonnas.
Üleminekutemperatuur ligikaudu 805°C. Pärast kuumutamist oli pulber oluliselt
kahanenud ning paakunud tabletikaks (joonis 3-7, vasakul).

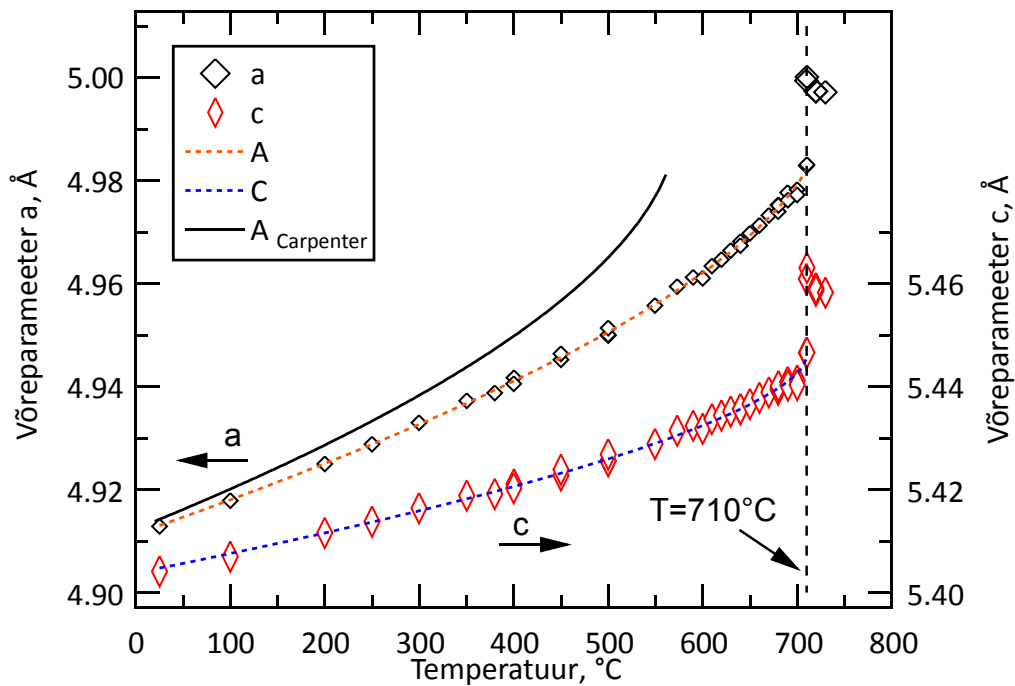
3.3.2 Kvartsi soojuspaisumine

Lisaks diskreetsetele faasiüleminekutele, kasutati kvartsi puhul ka võreparameetri soojuspaisumist, määramaks temperatuuri. Kvartsi soojuspaisumise funktsiooni on kirjeldanud oma töös S. K. Filatov [4] ning üldjuhul on see esitatav võrrandina:

$$a(t) = A - B(C - t)^D \quad (4)$$

kus a – võreparameeter, A – võreparameeter faasiüleminekul, B – konstant, C – faasiülemineku temperatuur, t – temperatuur ja D – konstant.

Kuigi selles töös olid ka konstantide A , B , C ja D väärtused toodud, ei sobinud need hästi käesoleva töö käigus saadud mõõtmisandmetega. Probleemiks oli erinevus käesolevas töös mõõdetud ja töös [4] esitatud võreparameetrite vahel. Parem kokkulangevus leiti töös [3] (edaspidi Carpenter) toodud võreparameetrite mõõtmistulemustega, millele rakendati võrrandit (4). Carpenter'i andmetega võrreldes ongi käesolevas töös temperatuuri kalibreerimine tehtud.



Joonis 3-12. Kvartsi võreparameetri sõltuvus temperatuurist. a ja c tähistab võreparameetrite a ja c mõõtmispunkte; A ja C neile vastavaid lähenduskõveraid ning $A_{\text{Carpenter}}$ Carpenter'i andmeid [3] kasutades saadud lähenduskõverat. Faasiüleminek on jälgitav temperatuuril 710°C , selles punktis toimub järsk hüpe võreparameetris ning soojuspaisumistegur muutub oluliselt.

3.3.3 Kalibratsioonikõver

Faasiülemineku te mõõdetud ja kirjandusest leitud temperatuurid on toodud tabelis 6. Neid faasiüleminekupunkte läbiv regressioonisirge (koos standardhälvetega) annab temperatuurisõltuvuseks võrrandi:

$$T(T_{\text{kontroller}}) = 0.817(\pm 0.024) \cdot T_{\text{kontroller}} - 11.7(\pm 12) \quad (5)$$

kus T – tegelik temperatuur ja $T_{\text{kontroller}}$ – mõõdetud temperatuur kontrollerial.
Regressioonisirge $R^2=0.997$.

Tabel 6. Faasiüleminekute temperatuurid kahemillimeetrise süvisega proovihoidja korral.

Tegelik temperatuur (y), °C	Kontrolleri temperatuur (x), °C
25	25
128	135
300	335
420	515
573	710
687	805

Teine kalibratsioonisirge leidmiseks kasutatud komponent on α -kvartsi võreparameetri soojuspaisumisest saadud kõver. Selleks on avaldatud soojuspaisumise valemist (4) temperatuur kahel erineval juhul: kasutades Carpenter'i andmeid ja kasutades käesolevas töös mõõdetud andmeid.

Carpenter'i andmeid kasutatav lähenduskõver ja mõõdetud punkte läbiv lähenduskõver on valemi (4) abil esitatavad konstantidega tabelis 7. Sulgudes on toodud standardhälbed.

Tabel 7. α -kvartsi soojuspaisumist kirjeldavad konstandid koos standardhälvetega.

Konstant valemis (1)	Carpenter'i andmed	Käesolevas töös mõõdetud andmed
A	4,99 ($\pm 0,01$)	4,99 (± 0.003)
B	0,0024 ($\pm 0,0014$)	0.0015 (± 0.0004)
C	572 (± 15)	721 (± 8)
D	0,548 ($\pm 0,08$)	0.60 (± 0.03)

Kasutades valemit (4) on võimalik avaldada tegelik temperatuur võreparameetri kaudu. Selleks tuleb panna võrduma mõõdetud võreparameeter Carpenter'i võreparameetriga.

$$A_1 - B_1(C_1 - t_{\text{tegelik}})^{D_1} = a = A_2 - B_2(C_2 - T_{\text{kontroller}})^{D_2} \quad (6)$$

$$T_{\text{tegelik}}(T_{\text{kontroller}}) = C_1 - \frac{D_1}{\sqrt{\frac{A_1 - A_2 + B_2(C_2 - T_{\text{kontroller}})^{D_2}}{B_1}}} \quad (7)$$

Võrrand (7) annab kasutades parameetreid tabelist 7 kõvera, mis on joonisel 3-13 toodud punase kriipspunktjoonena. See kõver on väga lähedane sirgele ning annab lineaarse regressiooni rakendamisel võrrandi (8):

$$T(T_{kontroller}) = 0.8169(\pm 0.0004) \cdot T_{kontroller} - 5.85(\pm 0.18) \quad (8)$$

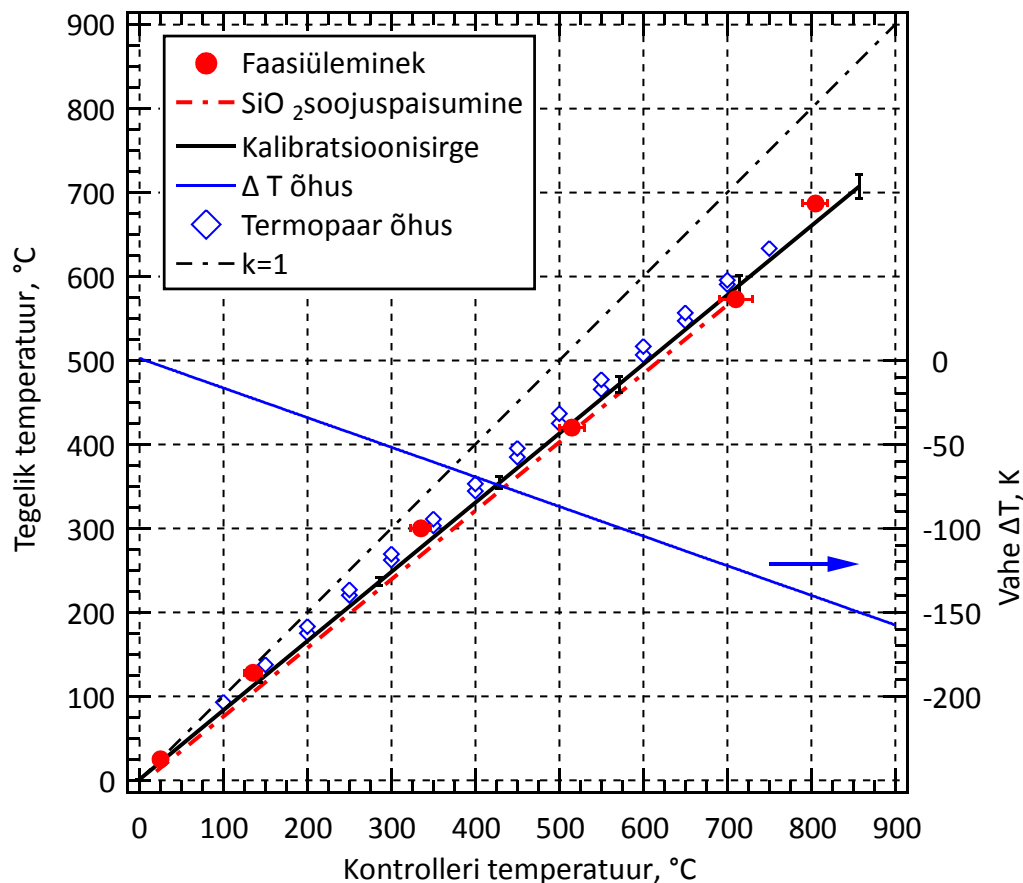
Võrrandi (valem 8) $R^2=0.9994$, mis kinnitab selle head lähendust sirgele.

Võrreldes võrrandeid (5) ja (8) on näha, et määramatuse piires erinevad need ainult sirge vabaliikme poolest. Kuna pole põhjust üht sirget teisele oluliselt eelistada, on lõplik kalibratsioonisirge kahe sirge aritmeetiline keskmine:

$$T(T_{kontroller}) = 0.817 \cdot T_{kontroller} - 8.4 \quad (9)$$

Kasutades võrrandit (9) on võimalik kontrolleri temperatuurist tegelik temperatuur. Vastupidise soovi korral, näiteks mõõtmistsükli programmeerimisel võib olla vaja pöördvalem (7) ja see on:

$$T_{kontroller}(T) = 1.224 \cdot T + 10.3 \quad (10)$$



Joonis 3-13. Kahemillimeetrise süvendiga proovihoidja kalibratsioonigraafik. Must sirge on lähendamisel saadud kalibratsioonisirge (võrrand (6)), punased punktid on faasiüleminekud ja punane kriipspunktjoon on kvartsi soojuspaisumisele vastav kõver. Lisaks on rombidega toodud teise termopaariga kontrolliks mõõdetud temperatuurid proovihoidja pinnal. Sinine sirge näitab parempoolsel teljel vahet tegelikust temperatuurist (üks ühele vastavusest).

3.4 PULBER KAPILLAARIDES

Kesteriidi sünteesireaktsioonis on oluline hoida lenduvad ühendid reaktsioonikeskkonnas ja takistada nende hajumist ruumi. Selleks on kasulikud kapillaarid, mis on tihedalt täidetud pulbriga ja hermeetiliselt suletud. Nende kasutamiseks on vaja teistsugust proovihoidjat ning seetõttu on vajalik kalibreerimine ka selles mõõterežiimis. Lisaks teistsugusele proovihoidjale on siin kasutatud ka kahte erinevat väliskeskonda: õhku ja vaakumit.



Joonis 3-14. Kapillaarid poolemillimeetrise süvisega proovihoidjal. Proovihoidja võimaldab pikemate kapillaaride kasutamist, kuna pole otstest tõkestatud. Kapillaaride mahaveeremise takistamiseks olevad küljed moodustavad ühtlasi justeerimiseks vajaliku piirpinna.

Kasutatavad kvartskapillaarid ei ole odavad ning nende ettevalmistamine mõõtmiseks on ajamahukas, mistõttu on selle proovihoidja kalibreerimiseks kasutatud ainult kvartspulbrit.

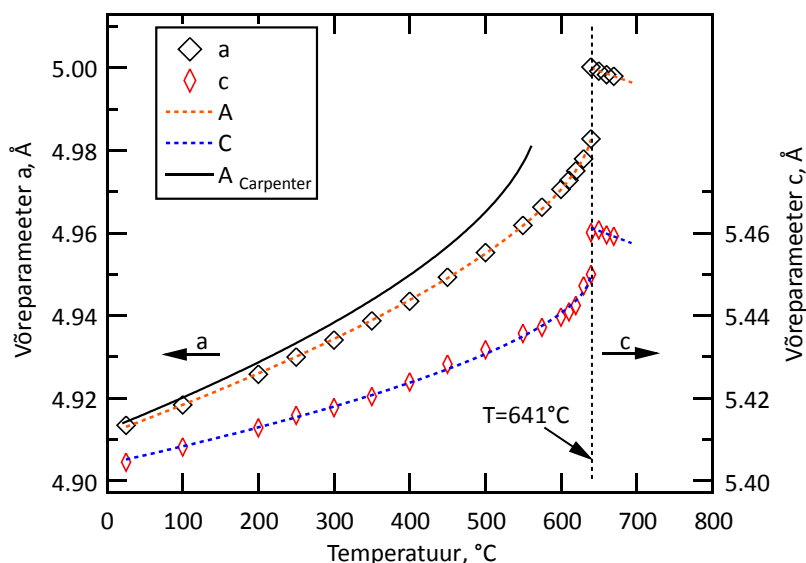
Sarnaselt kahemillimeetrise süvisega pulbri proovihoidjale on ka siin arvatud kvartsi võreparameeter igal mõõdetud temperatuuril ning seejärel võrreldud Carpenter'i andmetega.

3.4.1 Kapillaarid vaakumis

Kapillaaride vaakumis kasutamise eesmärk oli vähendada rõhku õhukese seinaga kapillaaridele ning tõsta kambri energiaefektiivsust konvektsiooniliste soojuskadude vähendamise abil. Eksperiment näitas, et vaakumi kasutamine põhjustas suurema temperatuurierinevuse termopaari ja proovi pinna vahel, mis oli tõenäoliselt põhjustatud temperatuuri ühtlustava gaasikeskkonna puudumisest. Joonis 3-15 on toodud mõõdetud võreparameetrite väärtused ja võrreldud neid Carpenter'i andmetega [3].

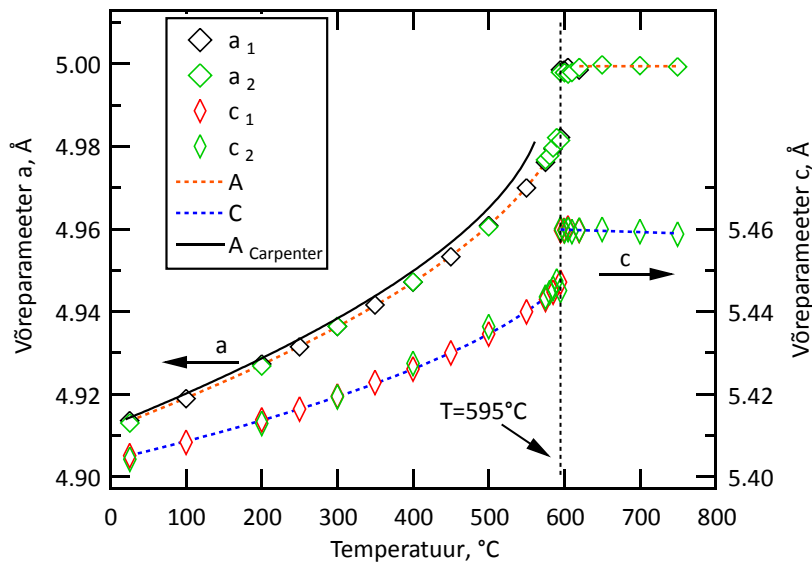
3.4.2 Kapillaarid seisvas õhus

Proovikambri vakumeerimine pole alati vajalik ning kapillaare võib kambris hoida ka seisvas (mitte-läbivoolava) õhu keskkonnas. Sellises režiimis saavutati käesolevas töös väikseim temperatuuriviga, mistõttu sobis see režiim ka paremini sünteesireaktsiooni uurimiseks. Joonisel 3-16 on toodud mõõdetud kvartsi võreparameetrid ning on näha, et see on siiani parim kokkulangevus Carpenter'i andmetega [3]. Temperatuuri vahe oli kirjandusega võrreldes ainult ligikaudu 20°C $\alpha \rightarrow \beta$ -SiO₂ faasiülemineku punktis.



Joonis 3-15. α -SiO₂ võreparameetri sõltuvus temperatuurist. a ja c tähistavad võreparameetrite a ja c mõõtmispunkte; A ja C neile vastavaid lähenduskõveraid ning $A_{\text{Carpenter}}$ Carpenter'i andmeid [3] kasutades saadud lähenduskõverat. Faasiüleminek on jälgitav temperatuuril 641°C. Uuritav pulber oli kapillaarides, kambris oli vaakum.

Võreparameetri a lähenduskõvera A konstandid (koos standardhälbega) valemis (4): $A[4.9852 \pm 0.0008]$; $B[0.0016 \pm 0.0001]$; $C[641.9 \pm 1.1]$; $D[0.59 \pm 0.01]$.



Joonis 3-16. α -SiO₂ võreparameetri sõltuvus temperatuurist. a_1 ja c_1 ning a_2 ja c_2 tähistavad võreparameetrite a ja c mõõtmispunkte kahel erineval mõõtmisel; A ja C neile vastavaid lähenduskõveraid ning $A_{\text{Carpenter}}$ Carpenter'i andmeid [3] kasutades saadud lähenduskõverat. Faasiüleminek on jälgitav temperatuuril 595°C. Uuritav pulber oli kapillaarides, kambris oli keskkonnaks seisev õhk.

Võreparameetri a lähenduskõvera A konstandid (koos standardhälbega) valemis (4): $A[5.0003 \pm 0.0034]$; $B[0.0038 \pm 0.0006]$; $C[618.8 \pm 4.9]$; $D[0.49 \pm 0.02]$.

3.4.3 Kalibratsioonigraafik

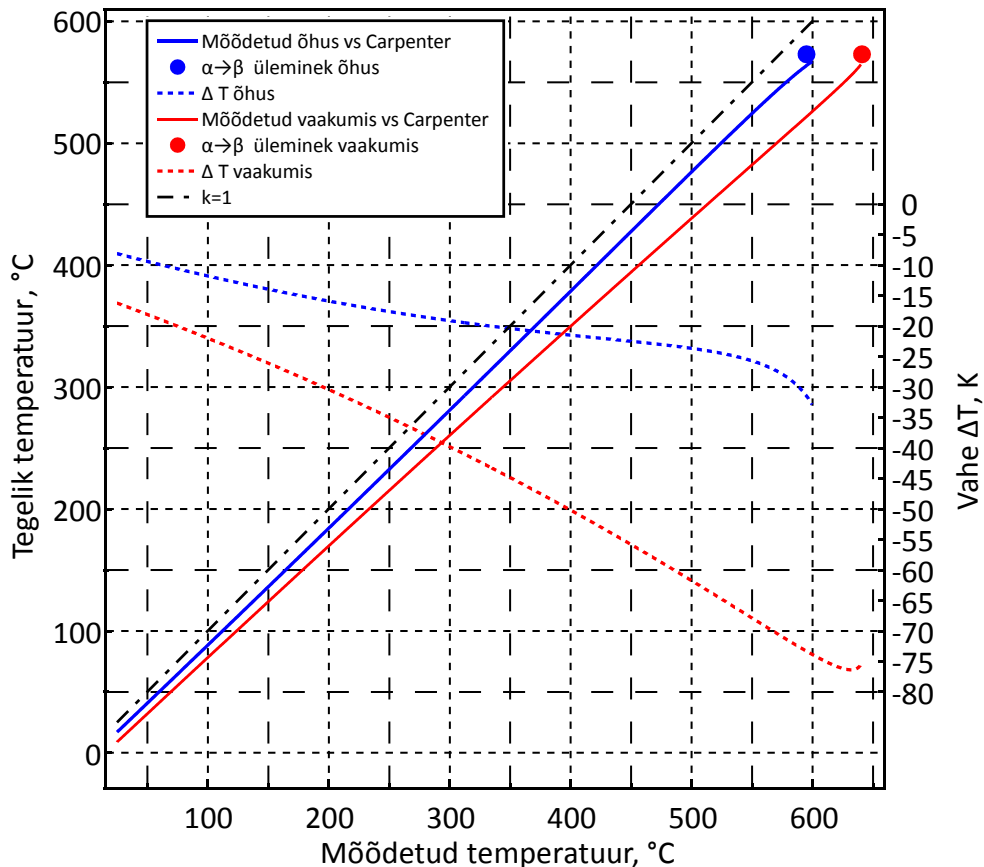
Mõõdetud difraktogramme ja arvatud võreparameetreid kasutades on koostatud kalibratsioonigraafik (joonis 3-17) poolmillimeetrise süvisega proovihoidja jaoks. Iga kalibratsioonigraafik kehtib ainult sellele vastavas režiimis (proovihoidja ja keskkond) kasutamiseks ning uute töörežiimide korral tuleb uuesti kalibreerida.

Joonisel 3-17 on näha väga lineaarne vastavus mõõdetud andmete ja Carpenter'i andmete vahel [3]. Joonisel on toodud pidevjoontega soojuspaisumise järgi arvatud kalibratsioonikõverad (arvatud valemi (4) järgi) ning punktiiriga nende erinevus ideaalsest üks ühele vastavast kalibratsioonist ($k=1$). Hea lineaarsuse tõttu ei ole joonisel näidatud regressioonisirged, kuna neid oli selles mõõtkavas võimatu kõverast eristada (välja arvatud kõrgete temperatuuride juures väike kõrvalekalle).

Regressioonisirged (koos konstantide standardhälvetega) õhus (valem 11) ja vaakumis (valem 12) on vastavalt:

$$T(T_{kontroller}) = 0.9679(\pm 0.0001) \cdot T_{kontroller} - 8.80(\pm 0.04) \quad R^2=0.99997 \quad (11)$$

$$T(T_{kontroller}) = 0.8984(\pm 0.0002) \cdot T_{kontroller} - 10.85(\pm 0.06) \quad R^2=0.99993 \quad (12)$$



Joonis 3-17. Poolmillimeetrise süvisendiga proovihoidja kalibratsioonigraafik. Sinine ja punane pidevjoon näitavad temperatuurikõverat võrreldes kirjanduses toodud andmetega [3]. Sinine ja punane punktiirjoon näitavad temperatuurierinevust ideaalsest üks ühele vastavusest ($k=1$).

4 KESTERIIT-STANNIIT TAHKEFAASILINE SÜNTEES

4.1 ÜLEVAADE SÜNTEESIREAKTSIOONIST

Kesteriit ja stanniit on anorgaanilised kalkogeniidid, mille süntees toimub kõrgel temperatuuril tahkes faasis. Käesoleva töö üheks eesmärgiks oli näidata, et seda reaktsioon on võimalik jälgida *in-situ* XRD meetodil. Sobiva proovikambri puudumine oli ka uu kambri konstrueerimise motivatsiooniks. Kambri abil oli võimalik jälgida reaktsiooni kulgu jooksvalt ning kontrollida saaduste teket.

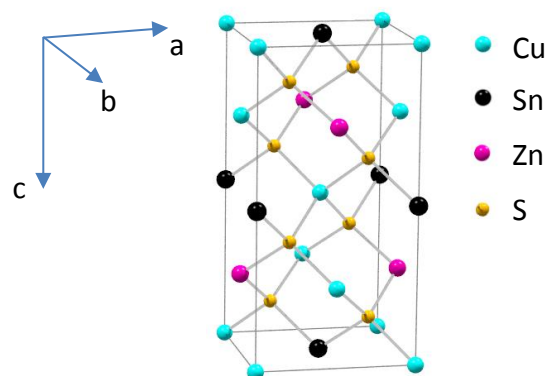
4.1.1 Lähteained

Kesteriidi-stanniidi sünteesiks on vajalikud tahkefaasilised pulbrilised lähteained. Põhilised reaktsioonis osalevad elemendid on: vask (Cu), raud (Fe), tsink (Zn), tina (Sn), väävel (S) ja seleen (Se). Vask, tina ja tsink on enamasti kasutusel puhta elemendina, teised lähteained võivad olla ka ühendina. Lisaks neile on lähteainetesse juurde segatud ka kaaliumjodiidi (KI), mis sulades tekitab reaktsioonile vedela keskkonna. Lähteainete segu on valmistatud ettevõttes Crystalsol OÜ, sellega käesolevas täpsemalt ei tegeletud. Segu peab reaktsiooni vältel olema piiratud ruumalas ja vaakumis, et kergesti lenduvad elemendid nagu väävel keskkonda jääksid ning reageerida saaksid.

4.1.2 Struktuur

Kesteriit ja stanniit on ühikrakult sarnased ühendid ning nende eristamine XRD-ga on raskendatud. Nende eristamine on võimalik neutroondifraktsiooniga, sest sel juhul on hajumise ristlõiked Cu ja Zn aatomitelt oluliselt erinevad võrreldes hajumise ristlõigete erinevusega röntgenikiirte kasutamise korral. Fotogalvaanilise elemendina on neist kahest efektiivsem kesteriit ja huvi pakub eelkõige selle sünteesi uurimine ja optimeerimine. [2],

Kesteriidi ühikraku mudel, mis on arvutatud ICSD 628895 struktuuriandmete põhjal, on toodud joonisel 4-1. Stanniidi struktuur erineb vase ja tsinki paiknemise poolest ühikrakus. Samuti on võimalik väävli asendumine seleeniga, millega kaasneb ka võreparameetri kasv. Väävli-seleen molaarse osakaalu 25% juures on kesteriidi võreparameeter $a=5.48\text{Å}$, 75% osakaalu korral aga $a=5.64\text{Å}$ [ICSD 189282; 189285].



Joonis 4-1. Kesteriidi (ruumirühm I -4) ühikraku mudel.

4.1.1 Mõõtmiste metoodika

Proovi uurimiseks programmeeriti juhttarkvaras sobiv automaatne mõõtmistsükkel, kus määrati, millistel temperatuuridel ja millises nurkvahemikus difraktogrammide kogutakse. Programm tõstis temperatuuri kiirusega 4 K/min ning enne mõõtmist ootas viis minutit temperatuuri stabiliseerumist. Pärast temperatuuri stabiliseerumist justeeris difraktomeeter proovi pinna. Iga difraktogrammi mõõtmisele kulus ligikaudu 30 minutit. Mõõtmisega alustati toatemperatuurilt, liiguti astmetega 850°C-ni (korrigeeritud temperatuur) ning hoiti sel temperatuuril ligikaudu viis tundi. Seejärel jahutati proov aeglaselt ning eemaldati kambrist järgmisel päeval.

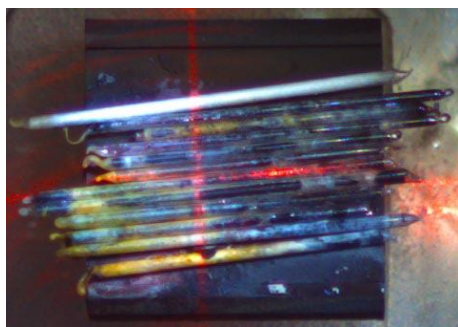
4.1.2 Võimalikud sünteesiproduktid

Sünteesiproduktidest olulisim on kesteriit, mis on potentsiaalne fotogalvaanilise elemendi funktsionaalne materjal. Lisaks kesteriidile saab kasutatavatest lähteainetest tekkida ka sarnase struktuuriga stanniit, mille kvantefektiivsus on oluliselt madalam. Segavaid kõrvalprodukte, mis difraktogrammide täiendavaid maksimume põhjustavad, tekib sünteesi käigus veel [31]. Neist identifitseeritavad on:

- tina sisaldavad: SnS_2 , Sn_2S , SnSe , SnSe_2 ;
- tsinki sisaldavad: ZnS , ZnSe ;
- vaske sisaldavad: CuS , Cu_2S , CuSe , Cu_2Se , CuISe_3 , Su_2SnS_3 .

4.1.3 Probleemid XRD analüüsiga

Kapillaaridesse mahtuva väikese proovikoguse tõttu (suurusjärg 100 mg) olid mõõdetud intensiivsused madalad ning nõrgad maksimumid kadusid müra sisse. Madalat intensiivsust põhjustas kindlasti ka kambri akende soojuskaitseks kasutatud nikkel-foolium, mis neelab umbes 30% rohkem $\text{CuK}\alpha$ kiirgust, kui originaalis kasutatav $\text{K}\beta$ -filter (eemaldatud eksperimendiks). Täiendav neeldumine toimus veel ka kapillaaride seintes (10 μm kvarts), mis põhjustab intensiivsuse langust ligikaudu 15%.

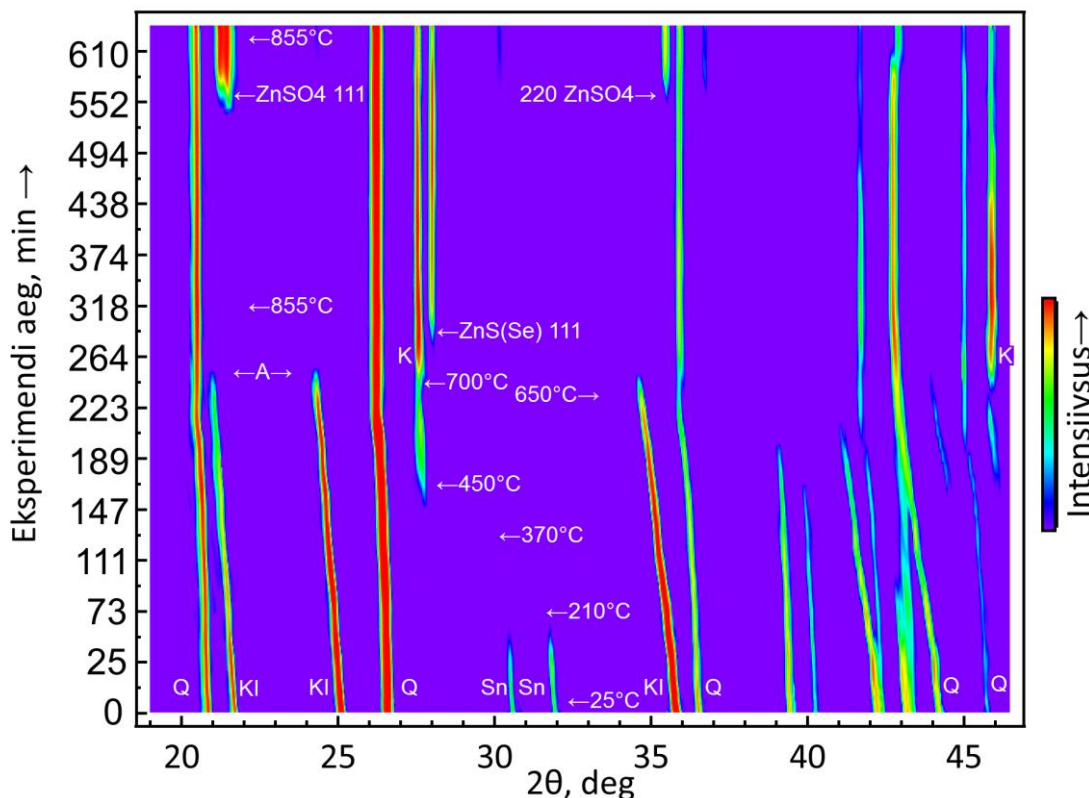


Joonis 4-2. Uuritud pulber kapillaarides pärast kuumutus-tsüklit. All vasakul on näha kollast piirkonda, kus väävel on lekkinud. Punane laseri rist on foto kadreerimiseks.

Probleeme põhjustas ka tõenäoliselt vääveli ja seleeni kõrge korrosiivsus, mis oli põhjustanud kapillaaride purunemise (joonis 4-2). Pärast kuumutus-tsüklit kapillaare eemaldades ilmnes, et kapillaarid olid muutunud rabadaks ning mõned olid ka selgelt purunenud. Kuna temperatuur oli eksperimendi käigus oluliselt kõrgem kui reaktsiooniks vajalik, siis on võimalik, et kapillaarid madalamale temperatuurile siiski vastu peavad. Kapillaaride maksimaalse kasutustemperatuuri kindlaks tegemine vajab edasist uurimist.

4.2 TULEMUSED

Sünteesireaktsiooni kulgemise uurimiseks on koostatud kahedimensionaalne graafik (joonis 4-3), kus x-teljele vastab difraktsiooninurk 2θ , y-teljele vastab eksperimendiaeg (mittelineaarne) ning difraktsioonimaksimumi intensiivsus kujutab valevärvide skaala. Graafik on valmistatud kasutades peatükis 3.2.3 nimetatud tarkvara. Iga y-telje jaotis märgib mõõdetud difraktogrammi, vahepealsed väärtused on interpoleeritud.



Joonis 4-3. Sünteesireaktsiooni 2D filmivaade. Vertikaalteljel on (mittelineaarne) aeg, horisontaalteljel difraktsiooninurk 2θ . Temperatuuri tõsteti kuni 318 min eksperimendi ajani, sellest edasi hoiti saavutatud temperatuuri.

Joonis 4-3 kujutab kokkuvõtvalt sünteesireaktsiooni kulgu. Temperatuuri tõustes 200°C lähedale, on jälgitav tina (Sn) kahe nähtava maksimumi kadumine sulamise tõttu. Järgneva temperatuuritõusuga kaasneb kaaliumjodiidi (KI) võreparameetrite kasv, mida on näha nihkumises väiksemate difraktsiooninurkade poole. Kvartsi (Q) võreparameeter kasvab kuni 573°C -ni, sellest kõrgemal temperatuuril jääb praktiliselt muutumatuks. See on heas kooskõlas kirjanduse andmetega [3], [4].

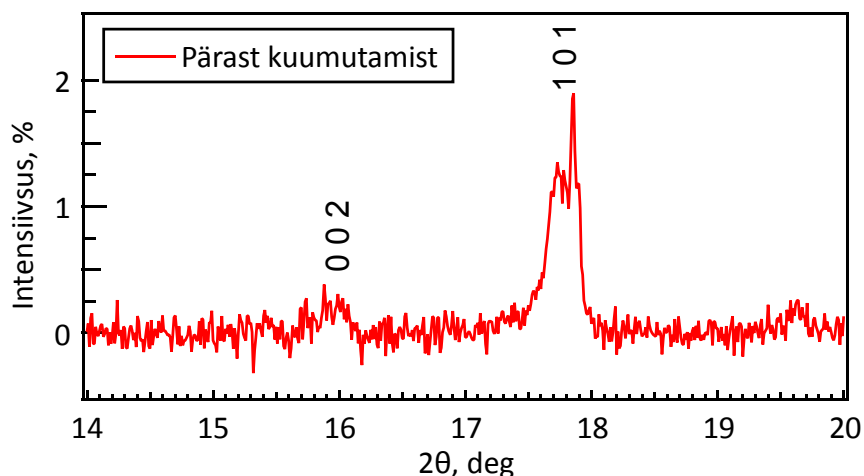
450°C alates hakkavad tekkima sünteesireaktsiooni vaheproduktid, mida on raske käesolevas töös mõõdetud andmete järgi tuvastada. Võimalike vaheprodukte on kirjeldatud kirjanduses ning neid peetakse oluliseks vaheetapiks kesteriidi moodustumisel. [32]

Punktis (A) on joonisel näha kolme tugeva maksimumi kustumist. Need maksimumid kuuluvad kaaliumjodiidile (KI), mille sulamistemperatuur on 681°C . KI eesmärk lähteainetes on tekitada

vedel keskkond, kus on parem ionide liikuvus ning sünteesireaktsioon on hõlbustatud. Vahetult pärast KI sulamist on jälgitav kiire kesteriidi (K) maksimumi intensiivsuse kasv, mis viitab sünteesi algusele. Üksikuid difraktogramme vaadates on jälgitav kristallilisuse kasv ja maksimumide kitsenemine, mida see joonis hästi ei kujuta.

Peale kuumutustsükli lõppu ning mahajahtumist selgus, et mõned kapillaarid on purunenud. Sellele hetkele viitab oletatavasti kõrgtemperatuurse tsinksulfaadi ($ZnSO_4$) faasi teke kahel viimasel difraktogrammil. $ZnSO_4$ arvutatud maksimumid (21.43° (2θ), 111; 35.35° (2θ), 220) andmebaasist (kuubiline, ICSD 2456) kattuvad hästi nende asukohtadega, samuti ei oleks tohtinud olla kapillaarides hapnikku, mida on sulfaadi tekkeks vaja.

Jahtunud kapillaaride kordusmõõtmiseks toatemperatuuril purustati need koos sünteesitud ainega uhmis ning mõõdeti pulbrina uuesti. Kvartsi killud ei sega difraktogrammi oluliselt, kuna kapillaarides kasutatud kvarts oli amorfne. Joonisel 4-4 on suurendatult toodud oluline piirkond pulbrilt mõõdetud difraktogrammil. Selles piirkonnas annab kesteriit kaks maksimumi aatomtasanditel (002) ja (101). Need maksimumid olid väga nõrgad (normeeritud intensiivsus $<2\%$), mistõttu on neid keeruline jälgida *in-situ* režiimis mõõtes. Toetudes teadmisele, et selle piirkonnas ükski teine segus olnud faas difraktsioonimaksimumi ei anna, saab üpris usaldusväärset väita, et sünteesi käigus kesteriit (K) siiski tekkis.



Joonis 4-4. Proovi difraktogramm pärast kuumutamist. Maksimumid 16° ja 18° 2θ juures viitavad kesteriidi tekkele, teistel faasidel nende nurkade läheduses maksimume ei ole.

5 JÄRELDUSED

Käesoleva töö käigus konstrueeriti ja kalibreeriti kõrgtemperatuurse XRD proovikamber. Kambril oli tarvis tahkefaasiliste sünteeside uurimiseks ainete korral, millest võib olulisel määral lenduda kambril kahjustavaid ühendeid. Ühe sellise reaktsiooni uurimise tulemusi on käesolevas töös kirjeldatud. Kambrile seatud tehnilised kriteeriumid olid täidetud ning kambril saab hakata kasutama edaspidises teadustöös.

Kambril konstruktsiooni positiivsed küljed (võrreldes toodetavate kambritega):

- Kambril ettevalmistamiseks kulub vähe aega (5 minutit).
- Kamber suudab proovi kuumutada vähemalt 850°C-ni.
- Kamber kasutab olemasolevat toiteploki ja difraktomeetri juhtimistarkvara.
- Kambril demonteerimine ja puhastamine on lihtne.
- Võimalus projekteerida eriotstarbelisi proovihoidjaid.

Kambril teadaolevad puudused:

- Niklist soojuskiirguse kaitsed neelavad palju primaarkiire intensiivsust.
- Kuumutamine on ainult proovi alumisel küljel ning seetõttu tekib temperatuurigradient. See põhjustab faasiüleminekute diskreetsuse vähenemist ning laiemale temperatuurivahemikule laialimäärimist.
- Praeguses seades ei ole võimalik panna proovi pöörlema tekstuuriefektide vähendamiseks ning pulberdifraktsioonis parema statistika saavutamiseks.
- Proovihoidja praeguses konstruktsioonis ei saa kambril kasutada üksiku kapillaari mõõtmiseks Debye-Scherrer'i geomeetrias.
- Korrosiivsed ühendid võivad kõrgel temperatuuril lekkides kahjustada proovihoidjat. Seda võib saada vältida, kattes proovihoidja pinnad väga vastupidava õhukese kilega (ALD kiled näiteks Cr_2O_3 või $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Kalibreerimine kinnitab, et sõltuvalt proovihoidjast ja keskkonnast, tuleb kasutada erinevat kalibratsioonigraafikut. Kalibreerimine on aeganõudev protsess ja uuel režiimil kasutamisel tuleb varuda aega, et kamber enne korralikult kalibreerida. Kalibreerimiseks valitud ühendit sobisid selleks hästi, kuid temperatuuri määramatuse vähendamiseks (eriti oluline vahemikus 600...800°C) peaks kasutama rohkem kalibrante.

Kesteriidi sünteesireaktsiooni uurimine uue kambriga oli võimalik ning tulemused on esitatud käesolevas töös. Uudsel mitme kapillaari meetodil tehtud eksperiment õnnestus ning seda on võimalik kasutada ka edaspidi korrosiivsete proovide uurimisel.

Ühe kambril võimalik edasiarendusena tuleks kamber kalibreerida gaasilise lämmastiku keskkonnas. Kambril on olemas liitmikud gaasi- ja vaakumsüsteemi ühendamiseks ning seetõttu saab kambril kasutada ka gaasi läbivoolu režiimis. Selles režiimi on tehtud võimalikkust kinnitavad eelkatsed, kuid kalibreerimiseni pole veel jõutud.

Temperatuuri täpsuse suurendamiseks tuleb kapillaaride töörežiimi kalibreerida ka mõne teise kalibrandiga. Praegu on kasutatud ainult α -kvartsi soojuspaisumist ja faasiülemineku punkti, kuid faasiülemineku punktist kõrgemal temperatuuril on kalibratsioonisirge kehtivus tõestamata. Selleks tuleks teha täiendavaid eksperimente teiste ühenditega, et kontrollida praegu leitud kalibratsioonisirge tõesust. Kasutama peaks kindlasti kvartsist kõrgema faasiülemineku temperatuuriga aineid, kuna praegused tulemused ($T > 573^\circ\text{C}$) on arvatud ekstrapolatsioonipiirkonnas.

KOKKUVÕTE

Röntgendifraktsioonanalüüs on kristalliliste pulbrite juures oluline uurimismeetod. Selle abil on võimalik uurida aine kristallstruktuuri ning jälgida kristallides toimuvaid muutusi nagu soojuspaisumine ja faasiüleminekud. Nende nähtuste jälgimiseks on tavaliselt vajalik uuritava aine kuumutamine kõrgetele temperatuuridele.

Käesolevas töös kirjeldatakse kõrgtemperatuurse röntgendifraktsioonanalüüsi proovikambri konstrueerimist ja kasutamist tahkefaasilise sünteesi uurimisel. Kamber on konstrueeritud difraktomeetri SmartLab® (Rigaku, Jaapan) jaoks ning selle elektritoiteks saab kasutada toiteplokki TCU 200 (Anton Paar, Austria). Kamber võimaldab nii lahtiste pulbrite kui kapillaaride kuumutamist õhus ja vaakumis temperatuurini 850°C.

Töös on kirjeldatud kambri projekteerimisel lähtunud põhimõtted ja kriteeriumid ning kasutatud materjalid. Kambri kasutamiseks on see kalibreeritud erinevates töörežiimides, kasutades erinevaid proovihoidjaid. Selgelt on välja toodud kalibreerimiseks kasutatud andmed koos viidete ja vastavate kalibratsioonigraafikutega, et lihtsustada tulevikus teiste sarnaste kambrite valmistamist ning karakteriseerimist. Kalibreerimiseks kasutati nii tuntud faasiüleminekute temperatuuri jälgimist kui ka Rietveldi lähendusega arvutatud võreparameetrite soojuspaisumise võrdlemist kirjanduses toodud väärtustega [3], [4].

Kalibreeritud kambrit kasutati kalkogeniidi kesteriit sünteesireaktsiooni uurimiseks. Kesteriiti uuritakse potentsiaalse päikesepaneelide materjali alternatiivina ränile. Reaktsiooni optimaalse kulgemise jaoks on oluline vältida hapniku toimel oksüdeerumist ning lenduvate lähteainete eemaldumist reaktsioonikeskkonnast. Selle tingimuse täitmiseks kasutatakse reaktsioonianumana vakumeeritud ampulle.

Sünteesi lähteainete segu, mille oli valmistanud ettevõtte Crystalsol OÜ, suleti vakumeeritud kvartskapillaaridesse ning viidi läbi kõrgtemperatuurne sünteesireaktsioon. Reaktsiooni käiku oli võimalik *in-situ* jälgida difraktsioonandmeid kasutades. Peale sünteesi jahutati proov aeglaselt ning teostati kontrollmõõtmised.

Saadud tulemused on esitatud kahedimensionaalsel röntgenfilmi tüüpi graafikul. Tulemuste analüüsist leiab kinnitust kirjandusest leitav, et sünteesireaktsioon toimub läbi vaheproduktide [2]. Nendele vastavad difraktsioonimaksimum tekivad ja kaovad enne kesteriidi maksimumide ilmumist. Üksikute difraktogrammide jälgimisel on näha kesteriidi kristallilisuse kasv, mis avaldub maksimumide pollaiuste vähenemises.

Valmistatud kamber täitis talle seatud eesmärgid, on kasutatav materjalide tahkefaasilise sünteesi uuringutes ja vajadusel edasiarendatav uute mõõtmiste geomeetriaate või proovihoidjate liikide jaoks.

SUMMARY

Construction and usage of a high temperature X-ray diffraction sample chamber for solid phase synthesis research is described in this master's thesis. The chamber is designed for use on SmartLab® (Rigaku, Japan) diffractometer and uses the power supply unit TCU 200 (Anton Paar, Austria). The chamber is capable of heating uncovered powders and capillaries in air and vacuum environment up to 850°C.

The design ideas, criteria and materials used in construction of the chamber are described. The chamber is calibrated in different operating modes using two different sample holders. Calibration data is obtained from known temperatures of discrete phase transitions and from comparing the lattice parameters obtained from Rietveld refinement to the data presented in literature [3], [4]. Calibration plots are presented to assist the construction and characterization of future enhancements of the chamber.

The calibrated sample chamber was used for the research of the kesterite synthesis reaction. Kesterite (a chalcogenide) is researched for use in solar photovoltaic elements as an inexpensive alternative to silicon. For optimum reaction criteria it is very important to avoid evaporation of volatile elements such as sulfur and oxidation in oxygen environment.

The mixture used for precursor was made by the company Crystalsol OÜ. Sample preparation involved filling the precursor into mark tubes (capillaries) made of quartz and sealing them over oxygen-hydrogen flame. The progress of the reaction was monitored by *in-situ* XRD measurements. After the synthesis was considered complete, the sample was slowly cooled and diffraction patterns of the product were obtained.

The results from the synthesis experiment are presented as a two-dimensional film plot. From the analysis of the results the intermediate as well as product phases are observed. The formation of these intermediates is described in literature and can be observed as diffraction peaks appearing and subsequently disappearing before the appearance of kesterite lines [2]. Closer look at the diffraction patterns obtained during the last phase of the synthesis show narrowing of the kesterite diffraction peaks, indicating increasing crystallinity.

The constructed chamber met the main design criteria set for it, is usable in the research of solid phase synthesis reactions and has the option to be advanced further for with different diffraction measurement geometries and sample holder types.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] FIZ Karlsruhe GmbH, „ICSD,“ 2017. a versioon. [Võrgumaterjal]. Available: http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html.
- [2] S. Schorr, H.-J. Hoebler ja M. Tovar, „A neutron diffraction study of the stannite – kesterite solid solution series,“ *European Journal of Mineralogy*, kd. 1, nr 19, pp. 65-73, 2007.
- [3] M. Carpenter, E. Salje ja e. al, „Calibration of excess thermodynamic properties and elastic constant variations associated with the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition in quartz,“ *American Mineralogist*, kd. 83, pp. 2-22, 1998.
- [4] S. Filatov, *Высокотемпературная кристаллохимия : теория, методы и результаты исследований*, Leningrad: Nedra, 1990.
- [5] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford: Oxford University Press, 1995.
- [6] The FullProf Team, „FullProf Suite Homepage,“ 2019. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>. [Kasutatud 10. 5. 2019].
- [7] M. Dapiaggi, G. Artioli ja L. Petras, „A newly developed high-temperature chamber for in situ x-ray diffraction: setup and calibration procedures,“ *The Rigaku Journal*, kd. 19, nr 1, pp. 35-41, 2002.
- [8] Anton Paar GmbH, „X-Ray diffraction (XRD),“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/>. [Kasutatud 05. 2019].
- [9] A. Hewat, W. I. F. David ja L. van Eijck, „Hugo Rietveld (1932-2016),“ *Journal of Applied Crystallography*, kd. 49, pp. 1394-1395, 2016.
- [10] Anton Paar GmbH, „Domed Hot Stage for Four Circle Goniometers: DHS 1100,“ 2019. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/domed-hot-stage-for-four-circle-goniometers-dhs-1100/>. [Kasutatud 09. 05. 2019].
- [11] НПАО «Научприбор», „История компании,“ [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.nauchpribor.ru/?action=page&id=72>. [Kasutatud 10. 05. 2019].
- [12] Большая Энциклопедия Нефти и Газа, „Высокотемпературная рентге - назначения типа ДРОН, а невская установка пшт-1500. установка УРВТ-2000,“ 2019. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.ngpedia.ru/pg060HfTY0w7d576U5m3810010070432/>. [Kasutatud 09. 05. 2019].

- [13] Rigaku Corporation, „Reactor X high temperature attachment for reactive gases,“ 2019. [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.rigaku.com/en/products/XRD/ultima%20IV/accessory%204>. [Kasutatud 09. 05. 2019].
- [14] Anton Paar GmbH, „High-Temperature Oven Chamber: HTK 1200N,“ 2019. [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.anton-paar.com/corpen/products/details/high-temperature-oven-chamber-htk-1200n/>. [Kasutatud 09. 05. 2019].
- [15] BACH RC GmbH, „Material properties of our fully ceramic heating elements,“ [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.bachrc.de/material.html?language=en>. [Kasutatud 24. 05. 2019].
- [16] Anton Paar GmbH, *Instruction Manual: DHS 1100 Domed Hot Stage*, Graz, 2010.
- [17] J. H. Whitelaw, „Convective Heat Transfer,“ 02. 2011. [Vörgumaterjal]. Available: http://www.thermopedia.com/content/660/#CONVECTIVE_HEAT_TRANSFER_TABLE1. [Kasutatud 17. 05. 2019].
- [18] J. K. Nimmo ja B. Lucas, „The Crystal Structures of γ - and β -KNO₃ and the $\alpha \leftarrow \gamma \leftarrow \beta$ Phase Transformations,“ *Acta Crystallographica*, nr B32, pp. 1968-1971, 1976.
- [19] A. Christensen, P. Norby, J. Hanson ja S. Shimada, „Phase Transition of KNO₃ Monitored by Synchrotron X-ray Powder Diffraction,“ *J. Appl. Cryst.*, nr 29, pp. 265-269, 1996.
- [20] P. Tomaszewski, „Structural phase transitions in crystals, I. Database,“ *Phase Transitions: A Multinational Journal*, kd. 38, nr 3, pp. 127-220, 1992.
- [21] J.-S. Lee, C.-K. Hsu ja K.-S. Jaw, „The thermal properties of KClO₄ with different particle size,“ *Thermochimica Acta*, Kd-d. %1/%2367-368, pp. 381-385, 2001.
- [22] S. Schneider ja E. Levin, „Polymorphism of K₂CO₃,“ *Journal of the American Ceramic Society*, kd. 56, nr 4, pp. 218-219, 1973.
- [23] C. Pistorius ja E. Rapoport, „Polymorphism of potassium sulphate, selenate and chromate to 40 kbar,“ *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, kd. 30, nr 1, pp. 195-201, 1969.
- [24] S. Russell ja R. Merlin, „Evidence of a high-temperature dipole-glass phase in K₂CrO₄,“ *Physical Review B*, kd. 33, nr 3, pp. 1871-1875, 1986.
- [25] National Bureau of Standards, „SRM 640b,“ 14. 01. 1987. [Vörgumaterjal]. Available: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/archives/640b.pdf>. [Kasutatud 23. 05. 2019].
- [26] Hilgenberg GmbH, „Technical data sheet 0610,“ [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.hilgenberg->

gmbh.de/uploads/tx_ttproducts/datasheet/Technisches_Datenblatt_0610_06.pdf.
[Kasutatud 17. 05. 2019].

- [27] Hilgenberg GmbH, „Technical data sheet 0500,“ 2003. [Võrgumaterjal]. Available: https://www.hilgenberg-gmbh.de/uploads/tx_ttproducts/datasheet/Technisches_Datenblatt_0500_f38e5b.pdf. [Kasutatud 17. 05. 2019].
- [28] H. Mändar ja T. Vajakas, „AXES - a software toolbox in powder diffraction,“ *Newsletter of International Union of Crystallography, Commission on Powder Diffraction*, nr 20, pp. 31-32, 1998.
- [29] WaveMetrics, Inc., „Igor Pro by WaveMetrics,“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.wavemetrics.com/>. [Kasutatud 29. 05. 2019].
- [30] R. Dinnebier, B. Hinrichen ja M. Jansen, „Powder 3D,“ 2006. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.fkf.mpg.de/4708688/Powder-3D-Software>. [Kasutatud 03. 05. 2019].
- [31] S. Schorr, A. Weber, V. Honkimäki ja H.-W. Schock, „In-situ investigation of the kesterite formation from binary and ternary sulphides,“ *Thin Solid Films*, nr 517, pp. 2461-2464, 2009.
- [32] R. Schurr, A. Hölzing ja R. Hock, „Real-time investigations on the formation reactions during annealing of sulfurized Cu.Sn precursors,“ *Thin Solid Films*, nr 519, pp. 7412-7415, 2011.
- [33] R. Enn, „Portlandsemendi hüdratatsiooni röntgenanalüüs,“ Tartu, 2017.

AUTORI OSA PRAKTILISES TÖÖS

- Osales disainikriteeriumite sõnastamisel, esmase idee väljatöötamisel.
- Projekteeris kriteeriumitele vastava kambri, kasutades joonestustarkvara Autodesk Fusion 360.
- Tegi temperatuurisimulatsioonid, kasutades simulatsiooni võimalusi programmis SolidWorks ja COMSOL Multiphysics.
- Valmistas kodus garaažis kambri detailid, sealhulgas: kambri korpus, uks, alus, vahetükk, kile krae, küttekeha kinnitused, isolatsiooni klotsid ja plekist juhtmete toed.
- Tegi ja protokollis kambri eelkatsed.
- Valmistas ette ja tegi kalibreerimiseks vajalikud mõõteseriad.
- Valmistas ette tahkefaasiliseks sünteesiks kasutatud uuritava pulbri, kapillaarid ja viis läbi difraktsiooniekspereimendi.
- Töötles saadud andmeid, koostades kalibratsioonigraafikud.

TÄNUAVALDUSED

Soovin tänada oma juhendajat Hugot, kes oli töö valmimise juures suureks abiks ning ilma kelleta poleks olnud võimalik seda tööd teha.

Täna Aivar Tarret ja Lauri Aarikut, kes olid nõuga abiks.

Täna Rutit, kes oli tihti abiks ja mõistis mu ajaplaneerimist.

Täna ema ja isa, tänu kelle toetusele oli mul võimalik magistriõppesse astuda.

Täna vanaisa, kes toetas freespingi ostuga.

**LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ REPRODUTSEERIMISEKS JA LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE
KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS**

Mina, Raido Enn,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
„Kõrgtemperatuurse XRD proovikambri konstrueerimine ja karakteriseerimine“,
(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on Hugo Mändar,

(juhendaja nimi)

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **07.06.2022** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Raido Enn
Tartu, **13.06.2019**