

Rentgenografia -

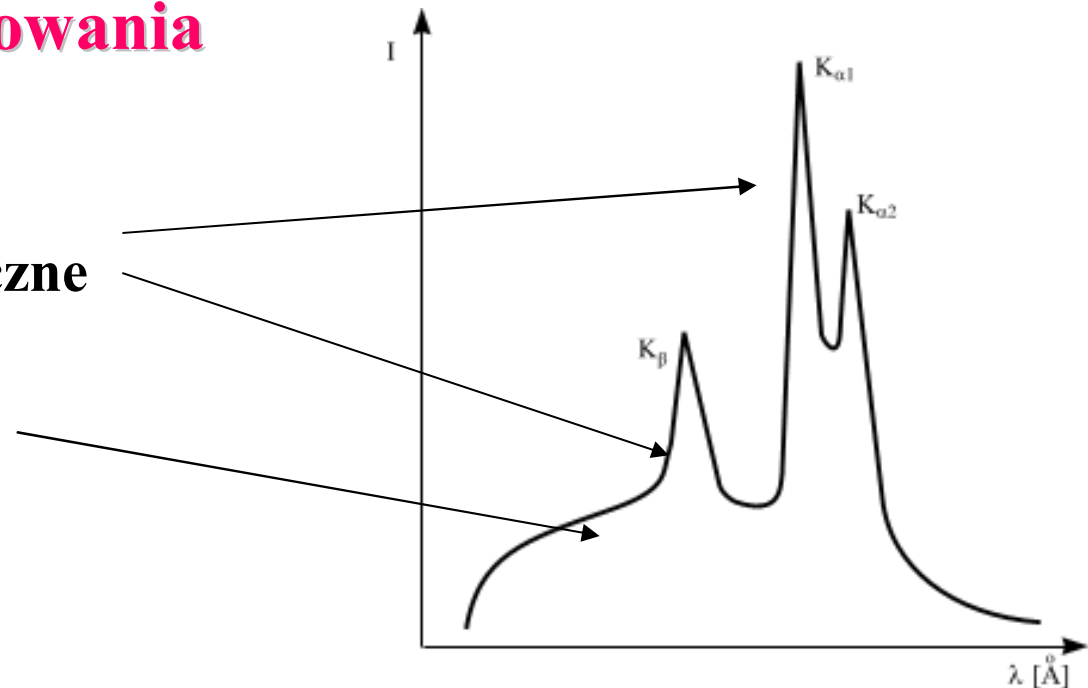
teorie dyfrakcji

widmo promieniowania rentgenowskiego

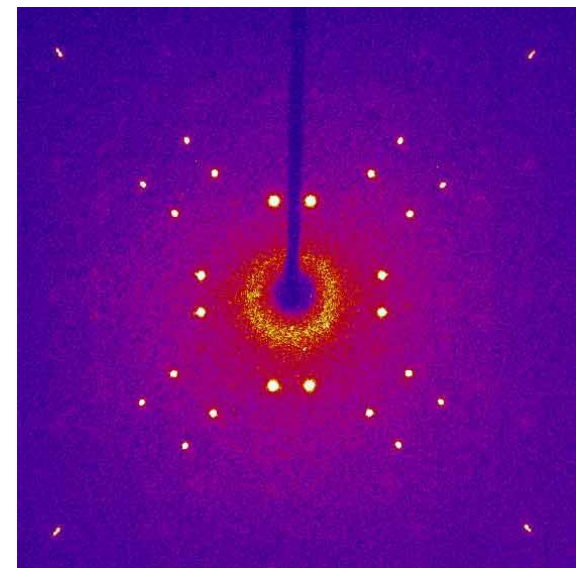
Widmo emisyjne promieniowania rentgenowskiego:

-promieniowanie charakterystyczne

-promieniowanie ciągłe (białe)

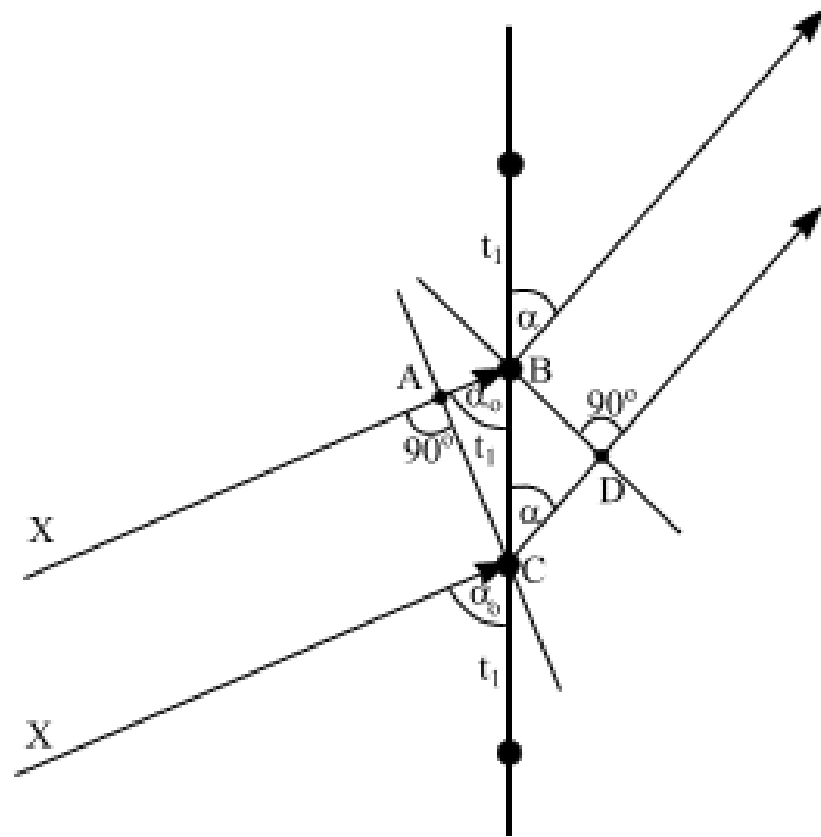


Efekt naświetlenia monokryształu wiązką promieni rentgenowskich, zarejestrowany na błonie filmowej w eksperymencie zaproponowanym przez Laue'go, a zrealizowanym przez Friedricha i Knippinga wzbudził zainteresowanie eksperymentatorów, naturalną konsekwencją doświadczenia stało się pytanie, dlaczego powstaje tak dziwny, a jednocześnie charakterystyczny obraz. Wytłumaczenie geometrii tego zjawiska (ugięcia promieniowania rentgenowskiego na uporządkowanej sieci krystalicznej) zaproponował najpierw dla swojego eksperymentu **Max von Laue**, a potem **Braggowie** (ojciec i syn) oraz **G. W. Wolf**.



Teoria Laue`go

Ugięcie promieni X na prostych sieciowych



$$AB = t_1 \cos \alpha$$
$$CD = t_1 \cos \alpha_0$$

gdzie:

t_1 – długość wektora translacji na rozpatrywanej prostej sieciowej ($t_1 = BC$)

α_0 – kąt zawarty między wiązką padającą a prostą sieciową;

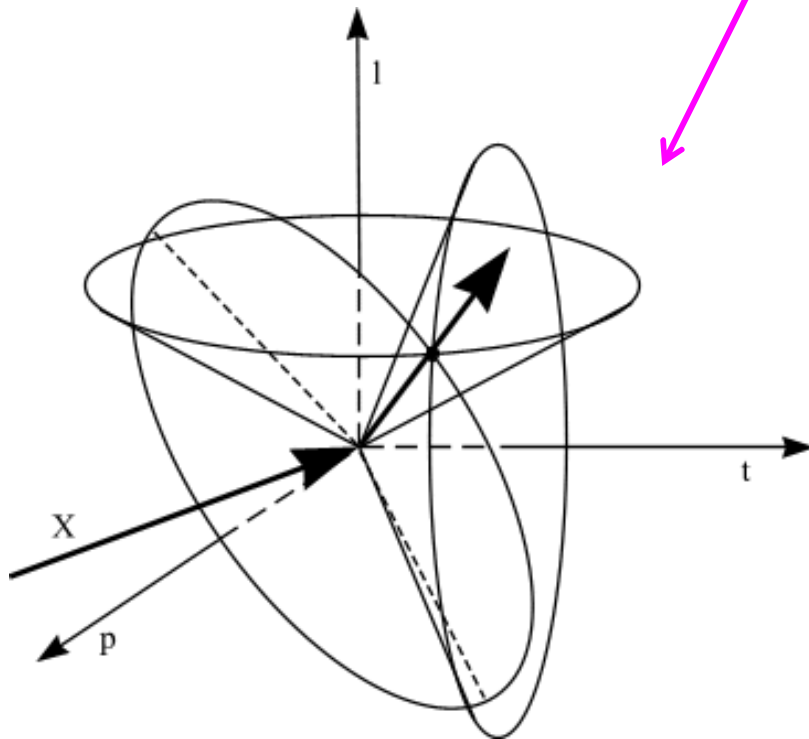
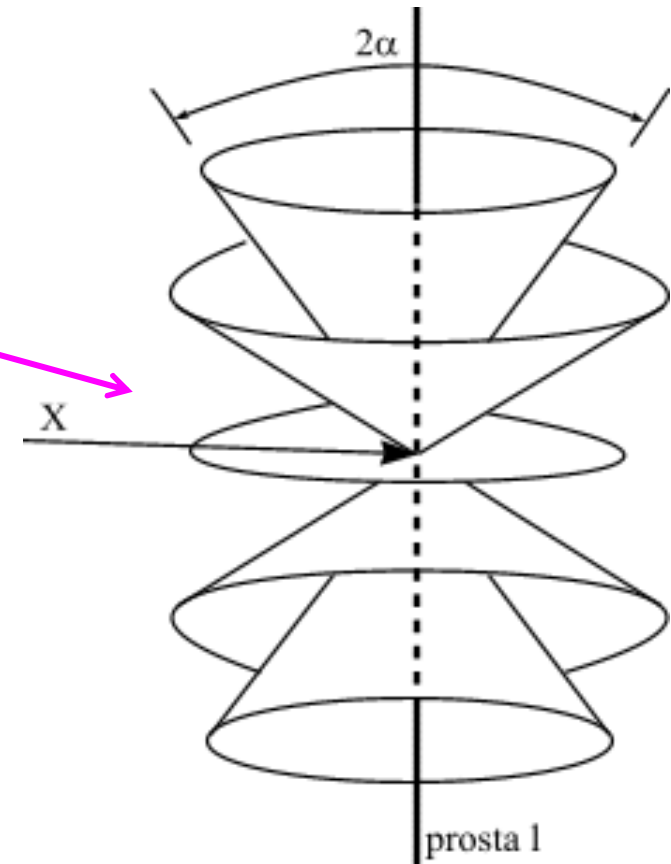
α – kąt zawarty między wiązką ugiętą a prostą sieciową.

Różnica dróg optycznych:

$$AB - CD = t_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = n \lambda$$

Stożki interferencyjne dla:

- pojedynczej prostej
- trzech nierównoległych prostych sieciowych



$$AB - CD = t_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = n\lambda$$

Teoria Laue`go

$$H\lambda = t_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0)$$

$$K\lambda = t_2(\cos\beta - \cos\beta_0)$$

$$L\lambda = t_3(\cos\gamma - \cos\gamma_0)$$

gdzie:

$\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ – kąty między wiązką padającą a odpowiednimi prostymi sieciowymi;

α, β, γ – kąty między wiązką ugiętą a odpowiednimi prostymi sieciowymi;

t_1, t_2, t_3 – długości wektorów translacji na rozważanych trzech prostych sieciowych;

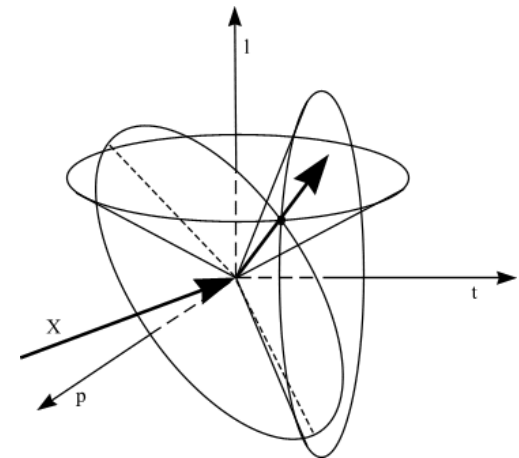
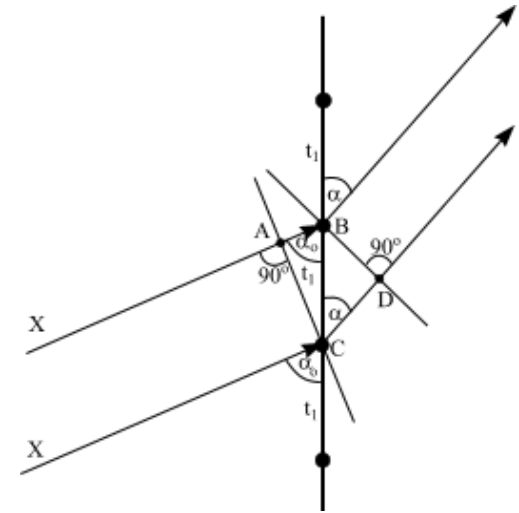
H, K, L – liczby całkowite, o wartościach wzajemnie niezależnych, wynikających z warunku dyfrakcji dla poszczególnych prostych sieciowych.

t_1, t_2, t_3 (na trzech nierównoległych prostych sieciowych) – translacje sieciowe a_0, b_0, c_0

$$H\lambda = a_0(\cos\alpha - \cos\alpha_0)$$

$$K\lambda = b_0(\cos\beta - \cos\beta_0)$$

$$L\lambda = c_0(\cos\gamma - \cos\gamma_0)$$



Teoria Braggów-Wulfa – ugięcie promieni X na płaszczyznach sieciowych

$$\Delta S = AB + BC = n\lambda$$

$$AB = d_{hkl} \sin\theta$$

$$BC = d_{hkl} \sin\theta$$

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

gdzie:

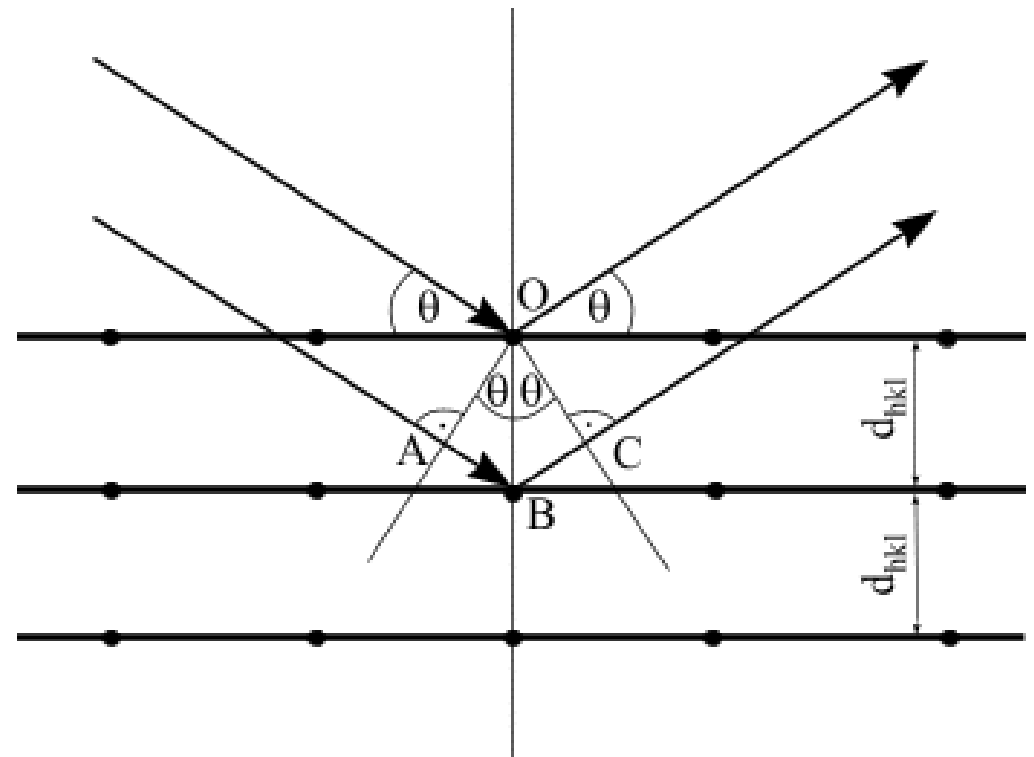
d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa;

θ - kąt odbłyску;

n – liczba całkowita, rząd refleksu ugięcia;

λ - długość fali;

ΔS – różnica dróg optycznych.



Teoria Braggów-Wulfa

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

Jeżeli na leżące na płaszczyznach sieciowych atomy padają kwanty promieniowania rentgenowskiego X pod kątem padania (odbłyску) θ , to atomy mogą stać się emiterami koherentnego promieniowania X, które może ulec wzmocnieniu bądź osłabieniu na drodze interferencji tylko wtedy, gdy różnica dróg optycznych dla wiązek ugiętych na sąsiednich płaszczyznach sieciowych (hkl) o stałej d_{hkl} odpowiada całkowitej wielokrotności długości fali padającej $n\lambda$.

Warunek dyfrakcji Braggów-Wulfa

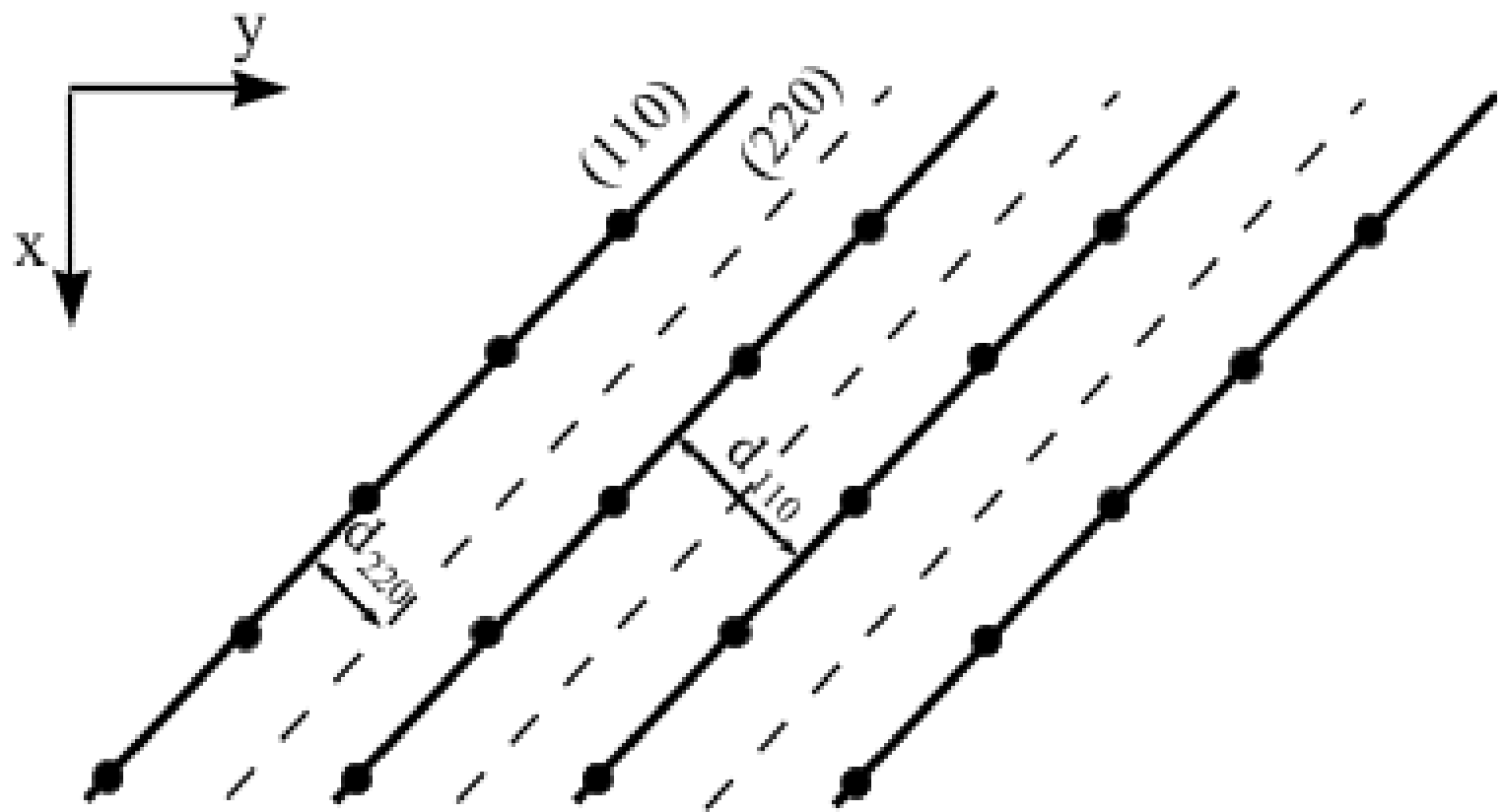
$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

n - określa ile razy długość fali mieści się w różnicy dróg optycznych, (rzęd refleksu). Ugięcie wiązki na danej rodzinie płaszczyzn sieciowych (hkl) o stałej wartości d_{hkl} może zajść kilkakrotnie dla różnych kątów θ , spełniających równanie Braggów – Wulfa, będą to refleksy różnych rzędów od tej płaszczyzny.

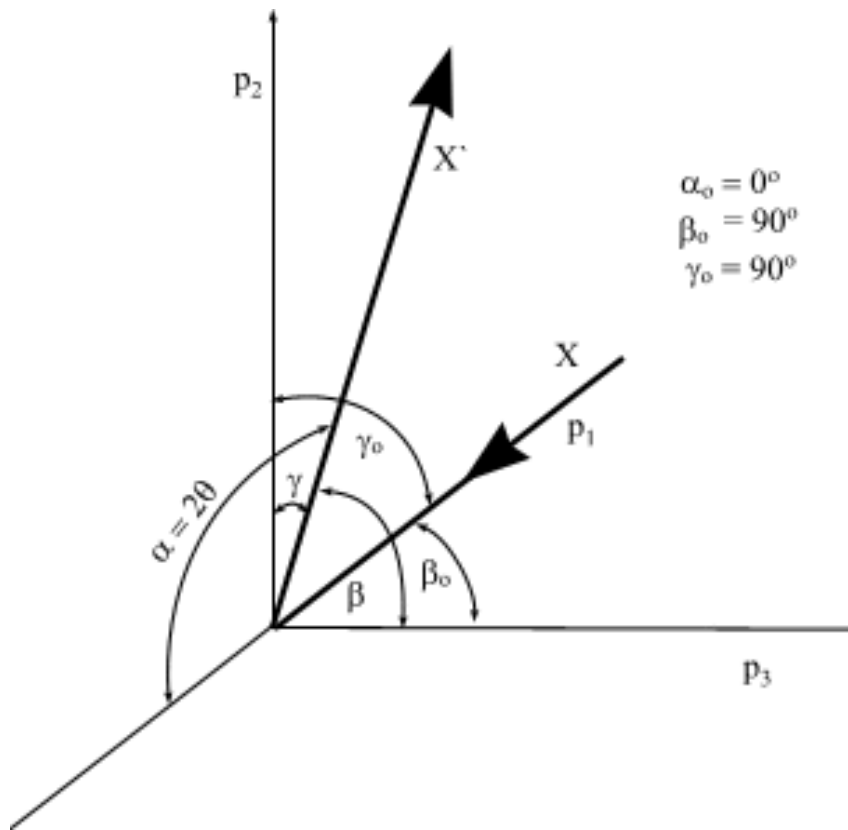
Maksymalny rząd refleksów dla danej wartości d_{hkl} i długości fali λ (promieniowanie monochromatyczne) można wyznaczyć z wzoru Braggów – Wulfa, pamiętając, że wartość funkcji $\sin\theta$ nie może przekroczyć 1:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \leq 1$$

n- rząd refleksu



Równoważność teorii Laue`go i Braggów



P_1, P_2, P_3 – trzy nierównoległe proste

$$H\lambda = a (\cos\alpha - 1)$$

$$K\lambda = a \cos\beta$$

$$L\lambda = a \cos\gamma$$

$$\lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2) = a^2 (\cos^2\alpha - 2\cos\alpha + 1 + \cos^2\beta + \cos^2\gamma)$$

$$\lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2) = a^2 (\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma) + a^2 (1 - 2\cos\alpha)$$

Gdy

$\alpha = 2\theta$ oraz zależności trygonometryczne:

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (\text{w układach prostokątnych})$$

$$\cos \alpha = \cos 2\theta = 1 - 2\sin^2 \theta$$

po podstawieniu do równania otrzymujemy:

$$\lambda^2 (H^2 + K^2 + L^2) = 4a^2 \sin^2 \theta$$

Równanie możemy zapisać w postaci:

$$4 \sin^2 \theta = \lambda^2 \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}$$

Weźmy teraz pod uwagę równanie kwadratowe dla układów prostokątnych:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Założenia:

równość translacji $a = b = c = a$ na omawianych, wzajemnie prostopadłych prostych p_1, p_2 i p_3 (co jest równoznaczne z uproszczeniem naszych rozważań do układu regularnego), wtedy równanie kwadratowe $1/d_{hkl}^2$ przyjmie postać:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Zależność dla d_{hkl} z równania Bragga:

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

Wstawiamy do równania kwadratowego i odpowiednio przekształcamy:

$$4 \sin^2\theta = \lambda^2 \frac{(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2}{a^2}$$

$$4 d_{hkl}^2 \sin^2\theta = n^2 \lambda^2$$

a stąd:

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

Metody doświadczalne dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) trochę historycznie

a) ze względu na wykorzystywane promieniowanie rentgenowskie:

- polichromatyczne** - metoda Lauego,
- monochromatyczne** - metoda obracanego kryształu;
- metoda proszkowa DSH

b) ze względu na rodzaj badanego materiału:

- monokryształ** - metoda Lauego,
- metoda obracanego kryształu.
- polikryształy** - metoda proszkowa DSH

Zastosowanie metod rentgenowskich

- 1. Analiza fazowa jakościowa i ilościowa**
- 2. Wskaźnikowanie dyfraktogramów – reguły wygaszeń systematycznych i specjalnych**
- 3. Obliczenia parametrów komórki elementarnej, jej objętości i gęstości rentgenowskiej**
- 4. Obliczenia wielkości kryształitów**
- 5. Określanie tekstury**

Metoda proszkowa Debey'a –Scherrer-Hulla (DSH)

Materiał badany:

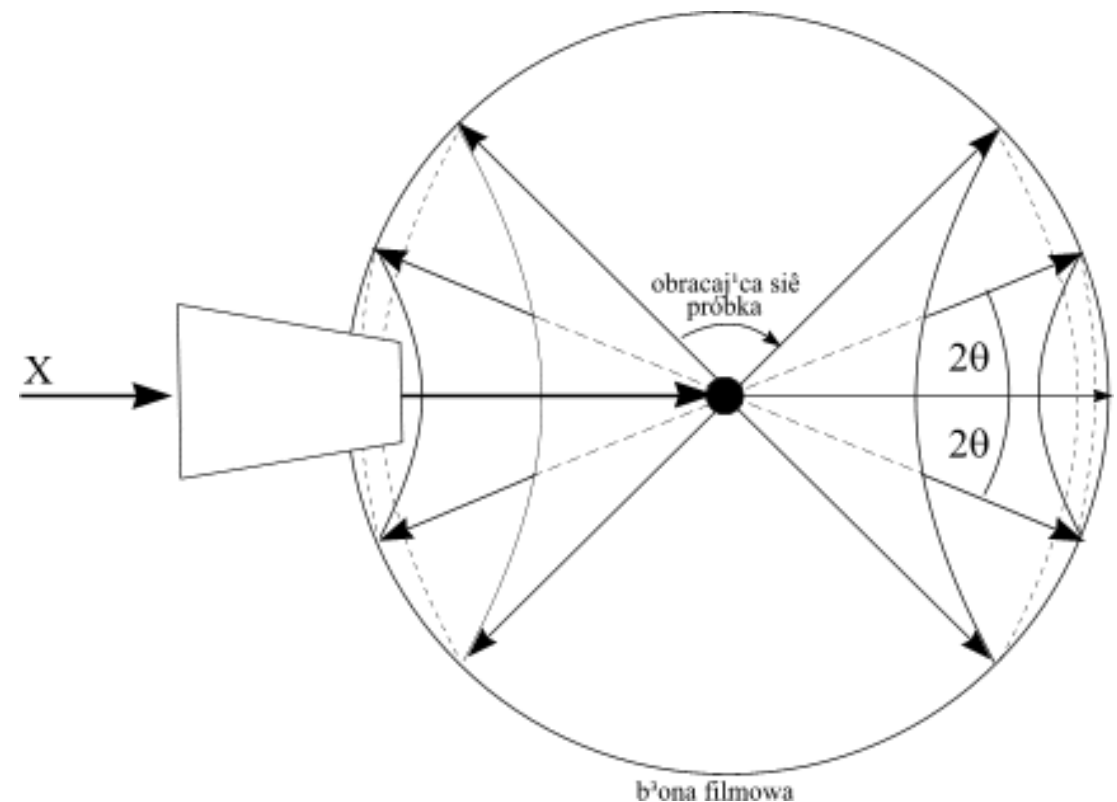
polikrystaliczny proszek o
uziarnieniu $0.1-10 \mu\text{m}$

Promieniowanie:

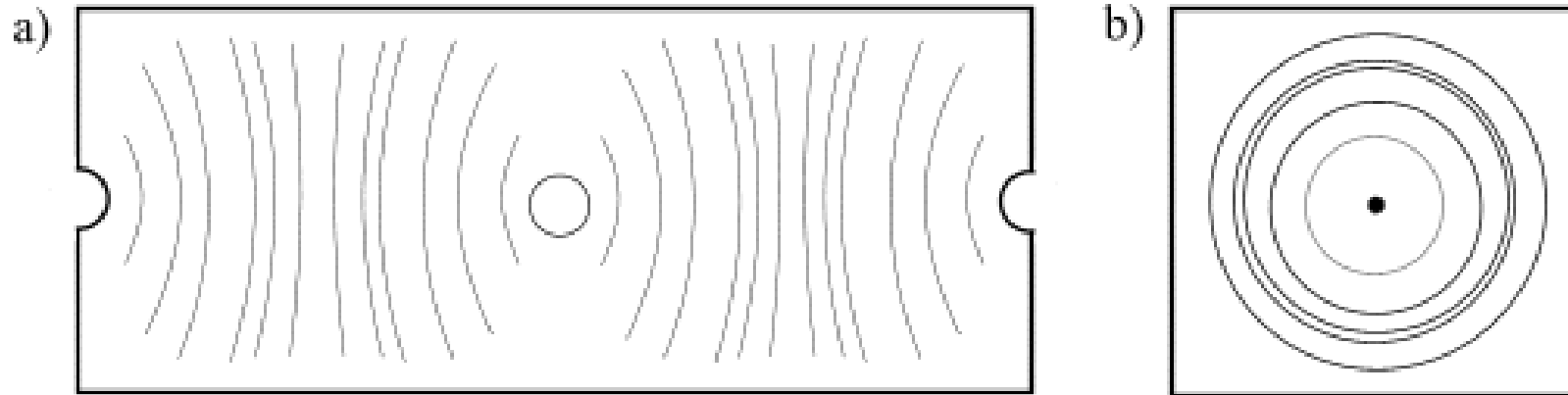
monochromatyczne

Urządzenie:

kamera wyłożona błoną
fotograficzną



Ślady po stożkach interferencyjnych w metodzie DSH

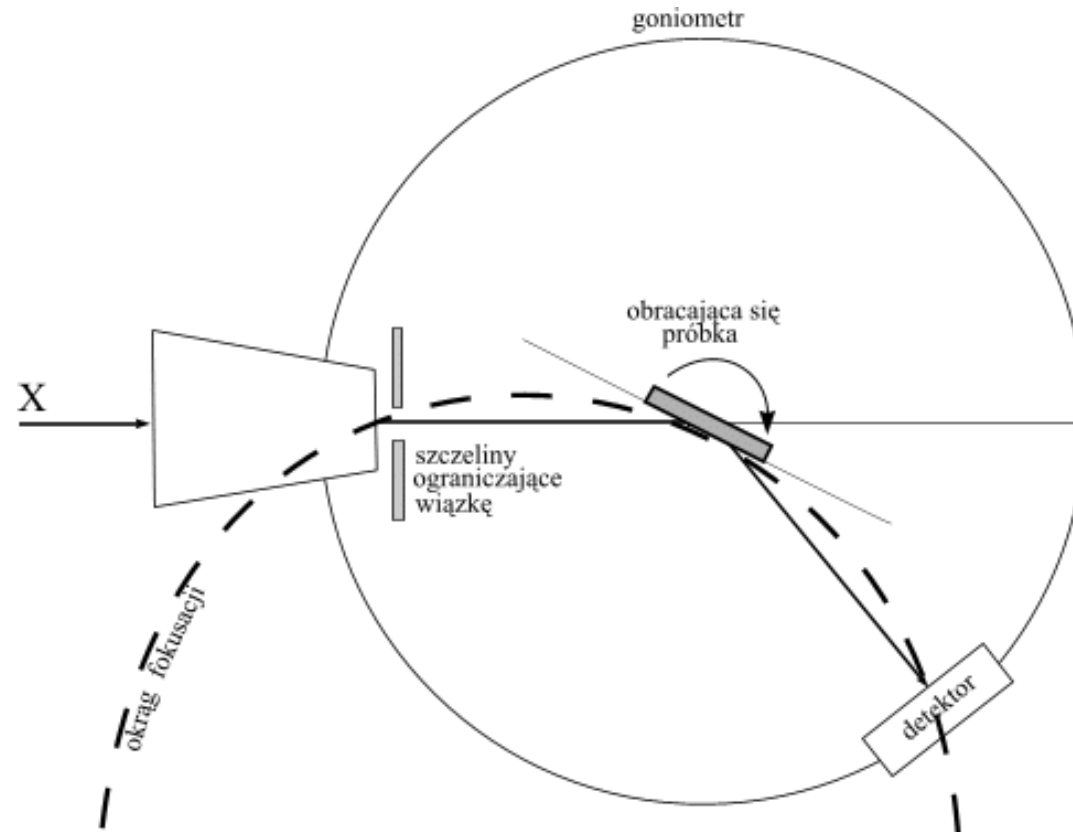


blona filmowa:

a) zwinięta w walec i równoległa do osi obrotu

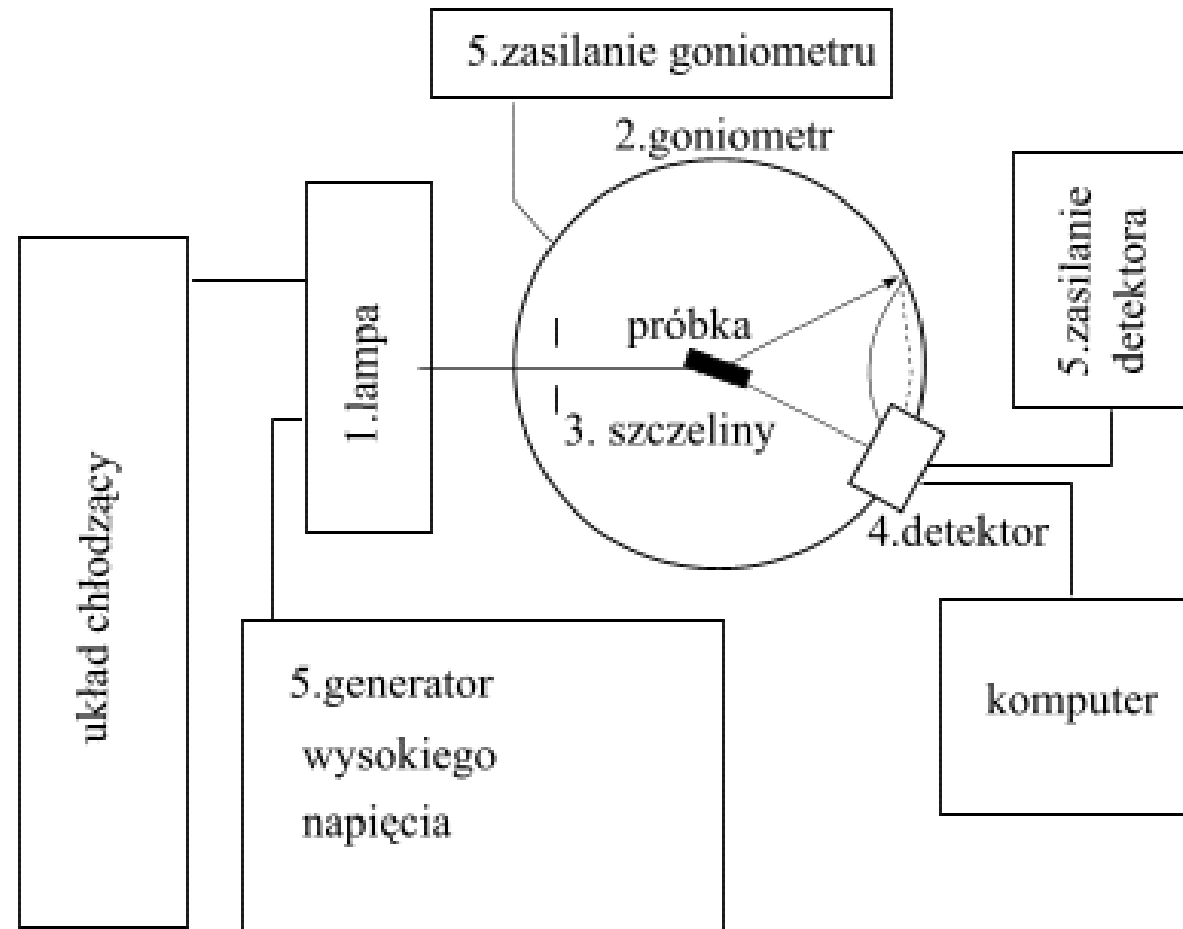
b) płaska i prostopadła do wiązki pierwotnej

Ogniskowanie metodą Bragg-Brentano



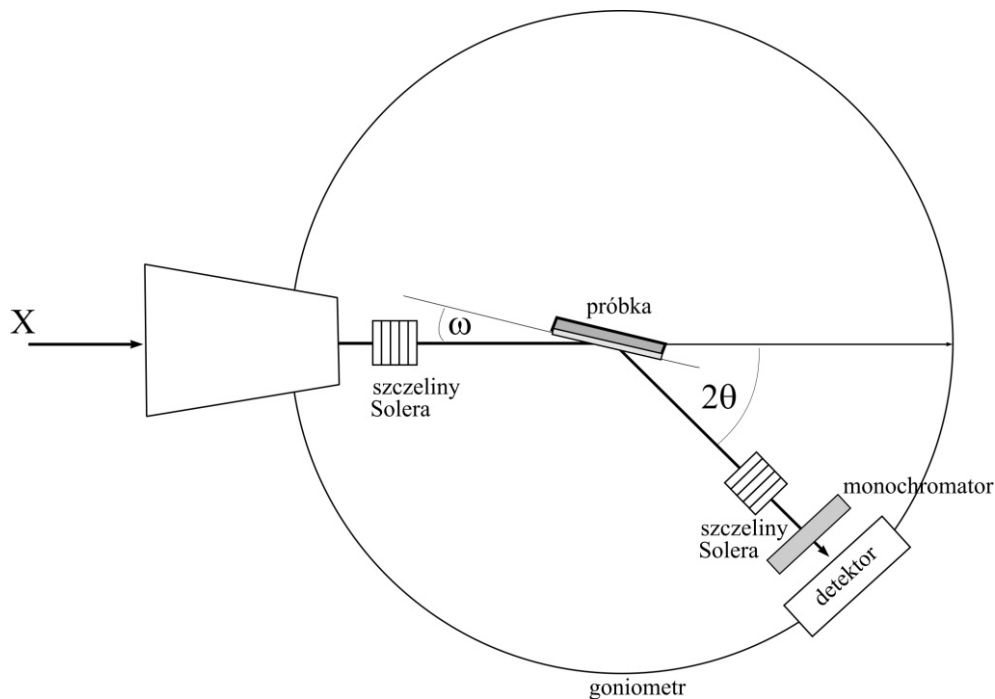
Trzy elementy: **źródło**, **próbka** oraz **detektor** muszą w trakcie pomiaru leżeć na jednym okręgu fokusacji (ogniskowania), o zmiennym promieniu r .

Dyfraktometr rentgenowski – układ pomiarowy



Schemat aparatury pomiarowej

Pomiary cienkich warstw



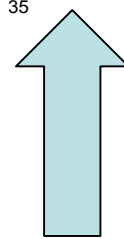
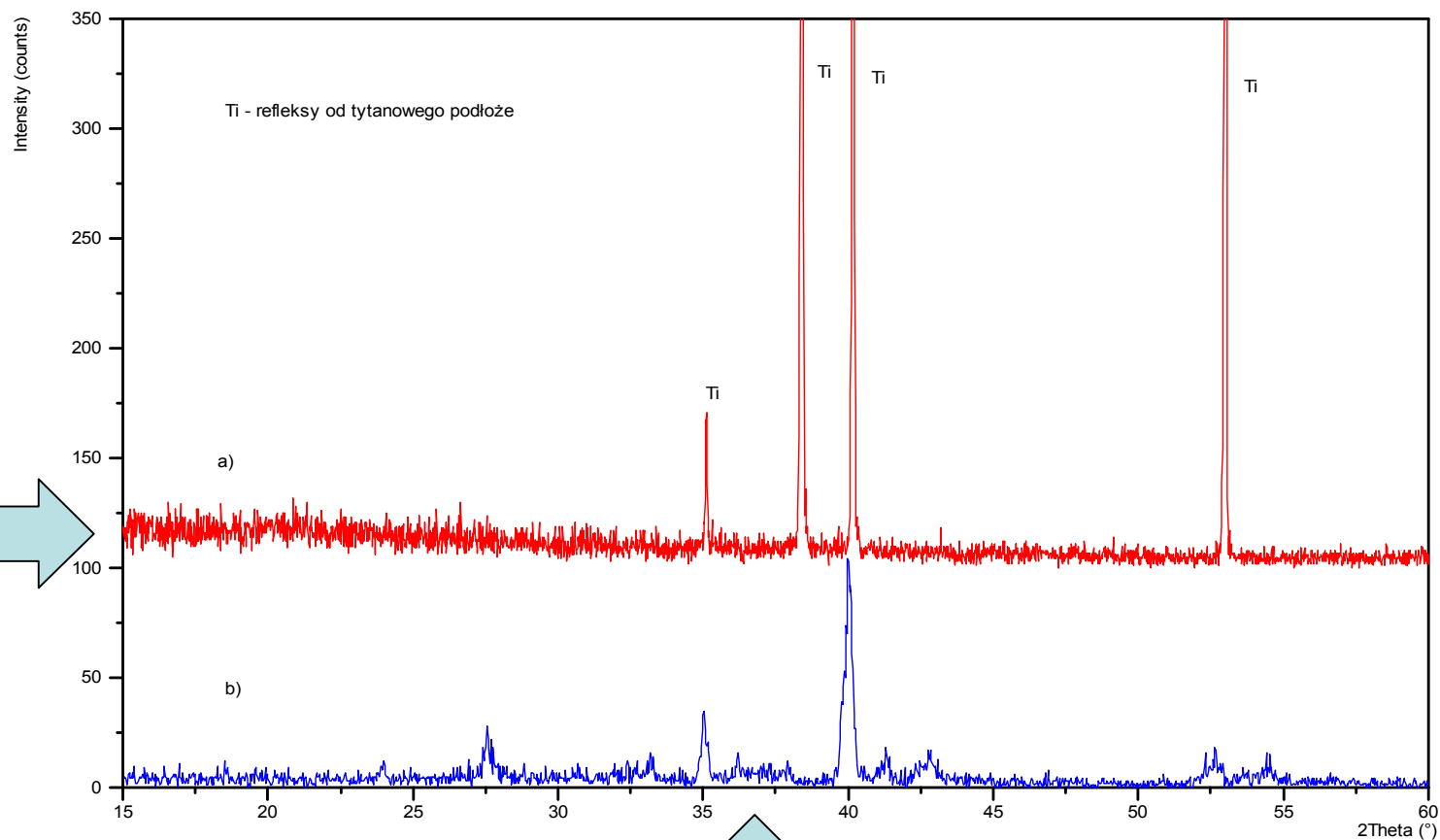
ω – stały w trakcie pomiaru, niewielki kąt padania, mieszczący się w granicach 1-3 °.

Powłoki naniesione na różnego typu podłoża (np. stal, kompozyt węglowy C-C, szkło itd.) wymagają odmiennych warunków pomiarowych. W celu zniwelowania wpływu podłoża na obraz dyfrakcyjny stosuje się pomiary pod stałym kątem padania ω .

GID Grazing Incidence
Diffraction
Dyfrakcja kąta
ślizgowego

Pomiary w konfiguracji GID

Dyfraktogram dla warstwy otrzymany w standardowej konfiguracji



Dyfraktogram dla tej samej próbki, otrzymany w konfiguracji GID

1. Wyznaczyć odległość między płaszczyznami (100) w kryształe wiedząc, że promieniowanie rentgenowskie o długości fali 1.851 \AA daje refleks trzeciego rzędu pod kątem odbłyску $30,5^\circ$.
2. Wyznacz długość fali użytego promieniowania, jeżeli pod kątem odbłyску $43,2^\circ$ uzyskuje się refleks czwartego rzędu od płaszczyzny (010). Odległość między płaszczyznami (010) wynosi 5.65 \AA .
3. Promieniowanie rentgenowskie $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$ pada na płaszczyzny o odległości $d_{\text{hkl}} = 3.75 \text{ \AA}$. Oblicz kąt odbłyску dla refleksów pierwszego i trzeciego rzędu.
4. Ilu rzędów refleksy można otrzymać, gdy promieniowanie monochromatyczne o długości fali $1,5418 \text{ \AA}$ pada na rodzinę płaszczyzn (101), $d_{101} = 3,256 \text{ \AA}$?
5. Na dyfraktogramie zmierzono położenie refleksów przy niskich i wysokich kątach z dokładnością do 0.1° . Wartości kąta odbłyску dla dwóch wybranych refleksów wynoszą: 9.0° i 87° . Wiedząc, że pomiary wykonano dla lampy z anodą Cu ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$), zbadaj, w którym przypadku popełniono większy błąd przy obliczaniu wartości d_{hkl} .
6. Na rodzinę płaszczyzn sieciowych o $d_{110} = 4.35 \text{ \AA}$ pada promieniowanie rentgenowskie o dwóch długościach fali : $\lambda_1 = 0.709 \text{ \AA}$ i $\lambda_2 = 1.7902 \text{ \AA}$. Ile refleksów od tej płaszczyzny można otrzymać dla pierwszej i drugiej długości promieniowania?

7. Oblicz wartości kąta odbłysku, pod jakim uzyska się refleksy 110, 201, 311 w kryształach tetragonalnym, w którym $a_0=4.97 \text{ \AA}$ i $c_0=6.92 \text{ \AA}$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$).
8. Podaj wartości kąta odbłysku, pod jakim uzyska się refleksy 111, 200, 311 w kryształach regularnym, w którym $a_0=4.69 \text{ \AA}$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$).
9. Oblicz wartości kąta odbłysku, pod jakim uzyska się refleksy 110, 201, 311 w kryształach ortorombowym, którego parametry sieciowe wynoszą: $a_0=4.81 \text{ \AA}$, $b_0= 4.00 \text{ \AA}$ i $c_0=3.50 \text{ \AA}$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$).