

Metódy diagnostiky materiálov

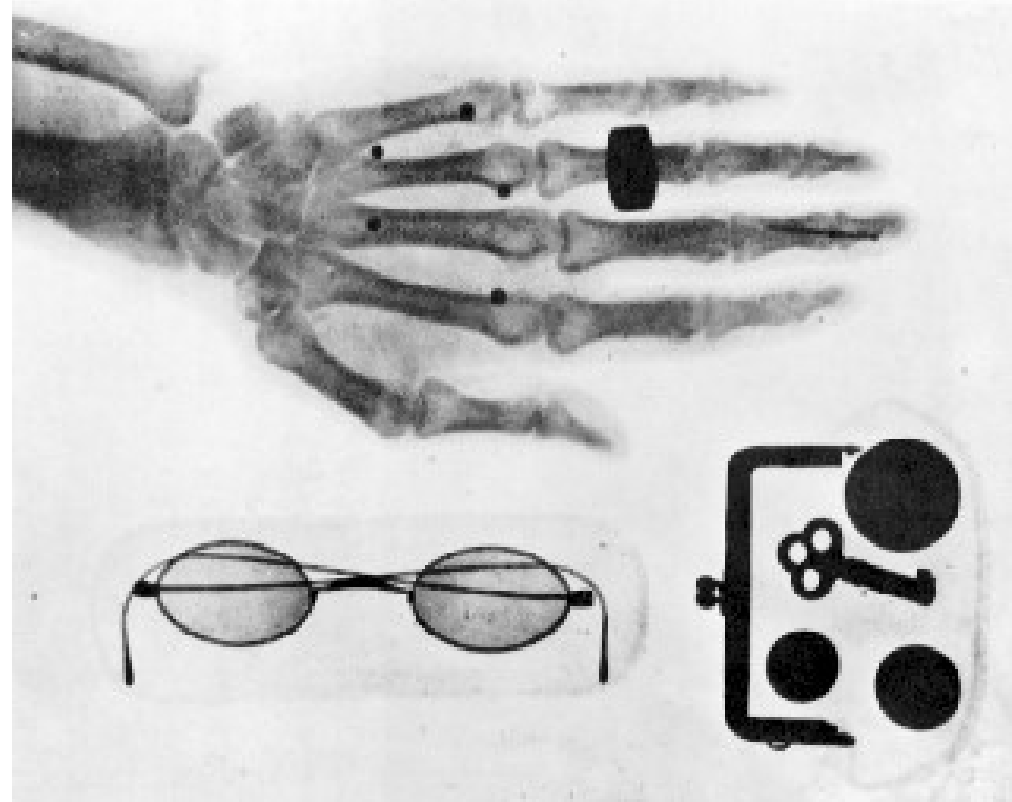
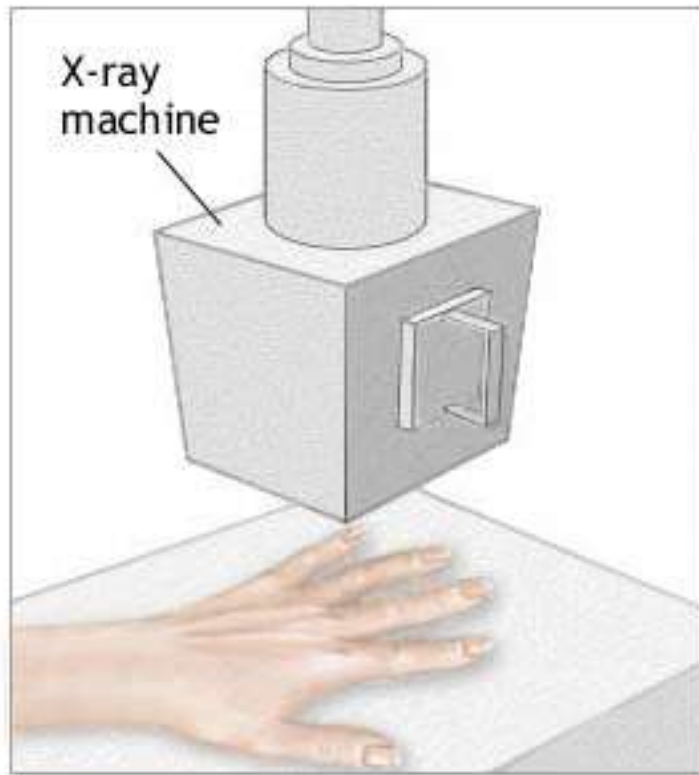
Marcel MiGLiERiNi

10. Difrakcia röntgenového žiarenia

- charakteristické žiarenie
- princíp metódy
- experimentálna technika







Difrakcia röntgenového žiarenia

- objavené W. C. Röntgenom v r. 1895
- difrakciu röntgenového žiarenia (XRD) objavili William Henry Bragg a William Lawrence Bragg v r. 1912

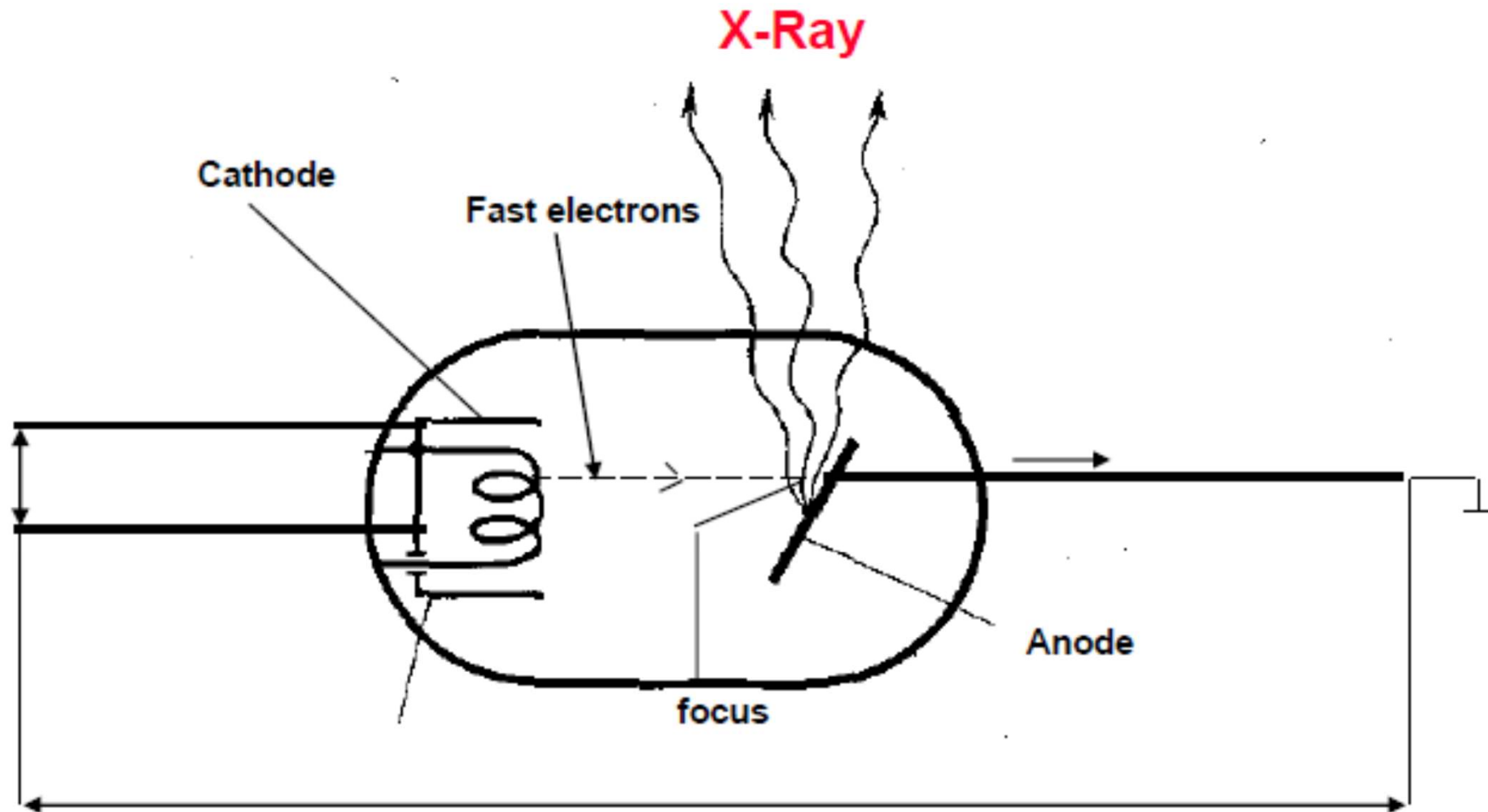


Vlastnosti rtg. žiarenia

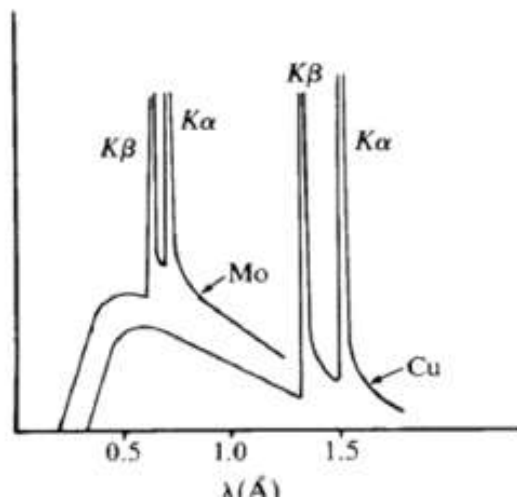
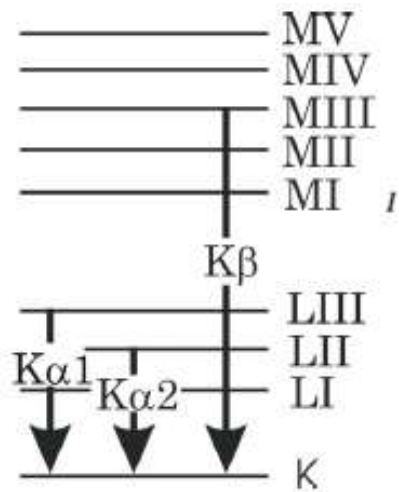
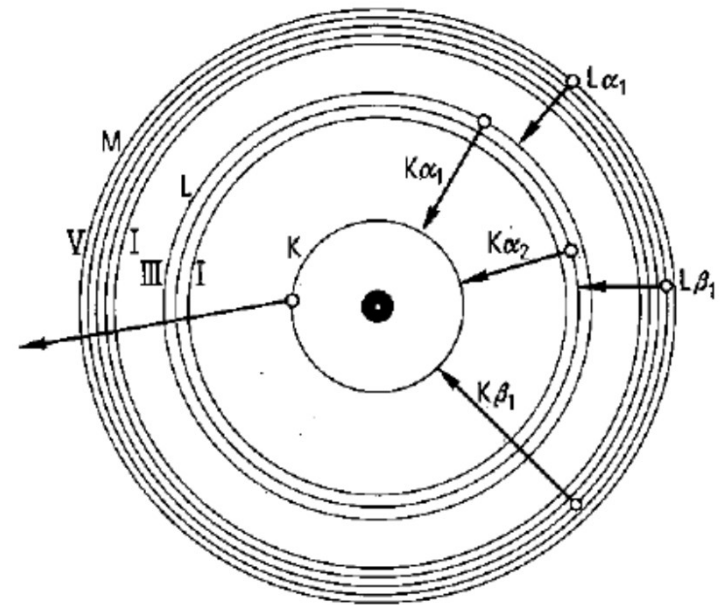
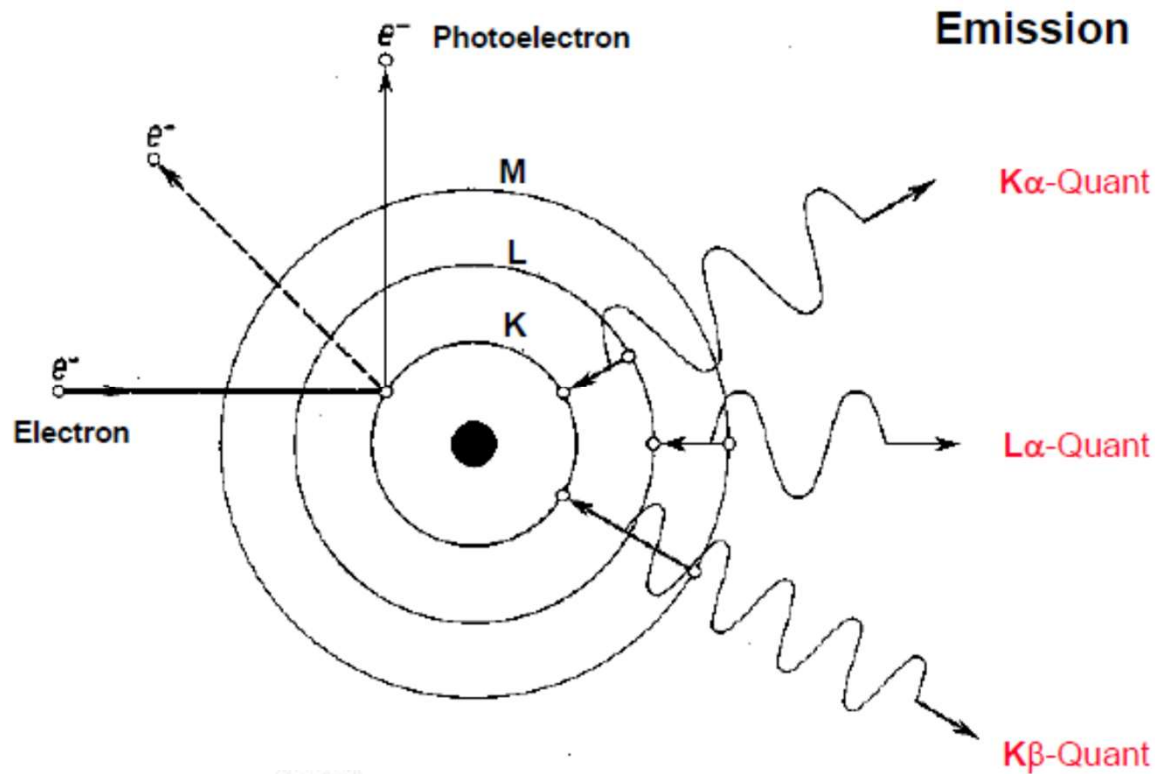
- krátka vlnová dĺžka (10^{-8} - 10^{-12} m)
- výpočet energie $E = h\nu = hc/\lambda$
 - rtg. fotón s vlnovou dĺžkou 1 Å má energiu 12.5 keV

	kozmicke	gama	röntgenové	ultrafialové	viditeľné	infračervené	mikrovlnné	rádiové
	← ionizujúce žiarenie →							
λ	0.1 pm	0.1 pm	1 nm	100 nm	400 - 700 nm	1 mm	1 cm	1 m 1 km
E	10 MeV	10 MeV	1 keV	10 eV	1 eV	1 meV	100 μ eV	1 μ eV 1 peV
								

Produkcia rtg. žiarenia



Rtg. žiarenie



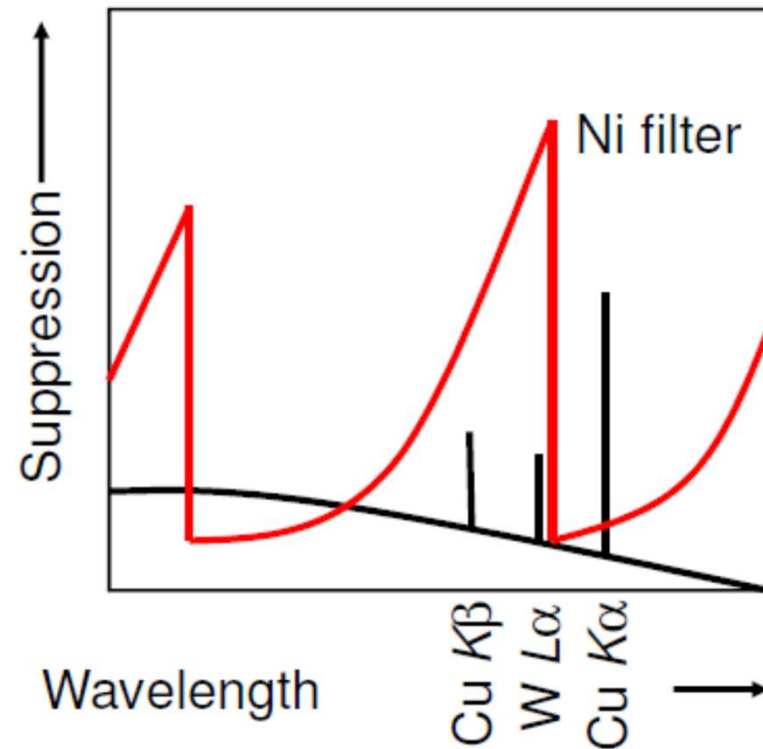
pomer intenzít čiar:
 $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} : K_{\beta} = 10 : 5 : 2$

Parametre rtg. žiarenia

Anode	(kV)	Wavelength, λ [Angström]	K β -Filter
Mo	20,0	K α 1 : 0,70926 K α 2 : 0,71354 K β 1 : 0,63225	Zr 0,08mm
Cu	9,0	K α 1 : 1,5405 K α 2 : 1,54434 K β 1 : 1,39217	Ni 0,015mm
Co	7,7	K α 1 : 1,78890 K α 2 : 1,79279 K β 1 : 1,62073	Fe 0,012mm
Fe	7,1	K α 1 : 1,93597 K α 2 : 1,93991 K β 1 : 1,75654	Mn 0,011mm

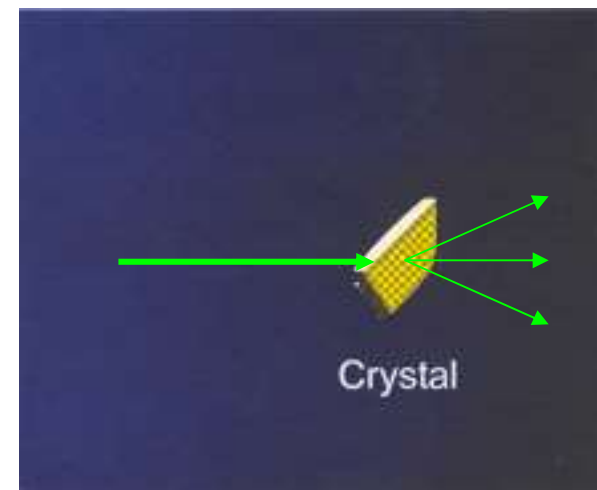
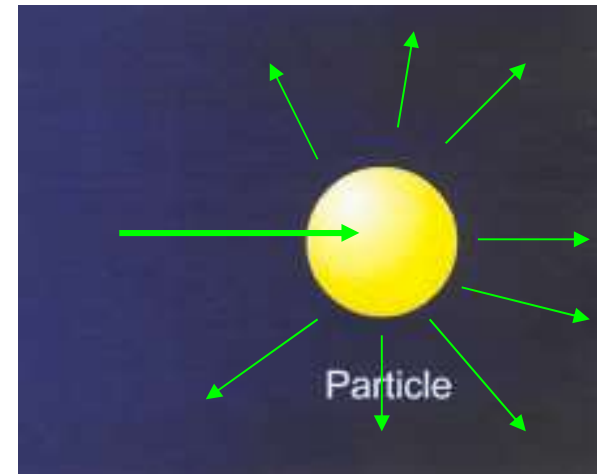
Beta filter

- materiál s absorpčnou hranou medzi K_{α} a K_{β} vlnovými dĺžkami
 - napr. Cu K_{α} = 1.541 Å, Cu K_{β} = 1.392 Å
 - absorpčná hrana Ni = 1.488 Å
 - Ni absorpcia Cu žiarenia
 - 50 % Cu K_{α}
 - 99 % Cu K_{β}



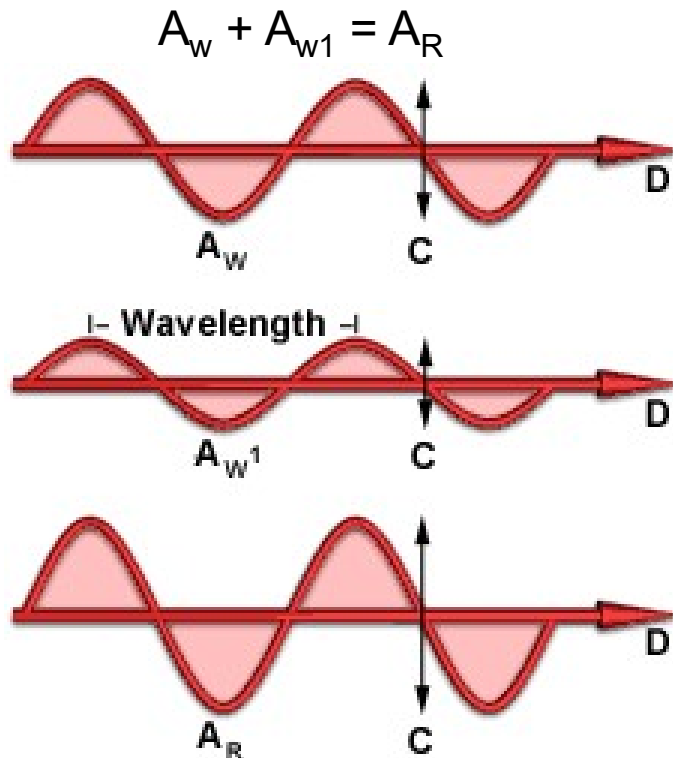
Čo je difrakcia?

- vlna interaguje s:
 - jednotlivou časticou
 - častica rozptyľuje žiarenie rovnomerne do všetkých smerov
 - kryštalickej materiálu
 - rozptýlené žiarenie sa môže konštruktívne zosilňovať v niektorých smeroch a tak poskytnúť difrakčný lúč

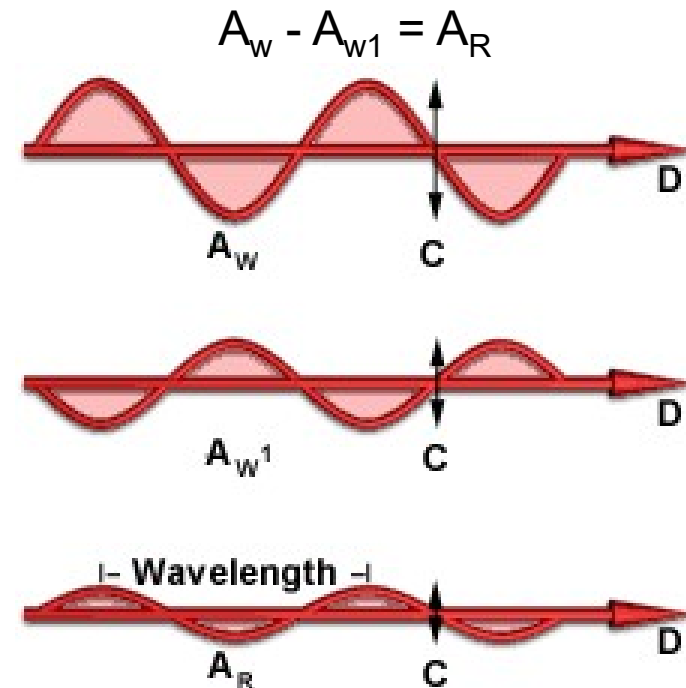


Interferencia

- konštruktívna a deštruktívna interferencia
- konštruktívna interferencia
 - ak je rozdiel dráh rozptýlených vln rovný celočíselnému násobku vlnovej dĺžky

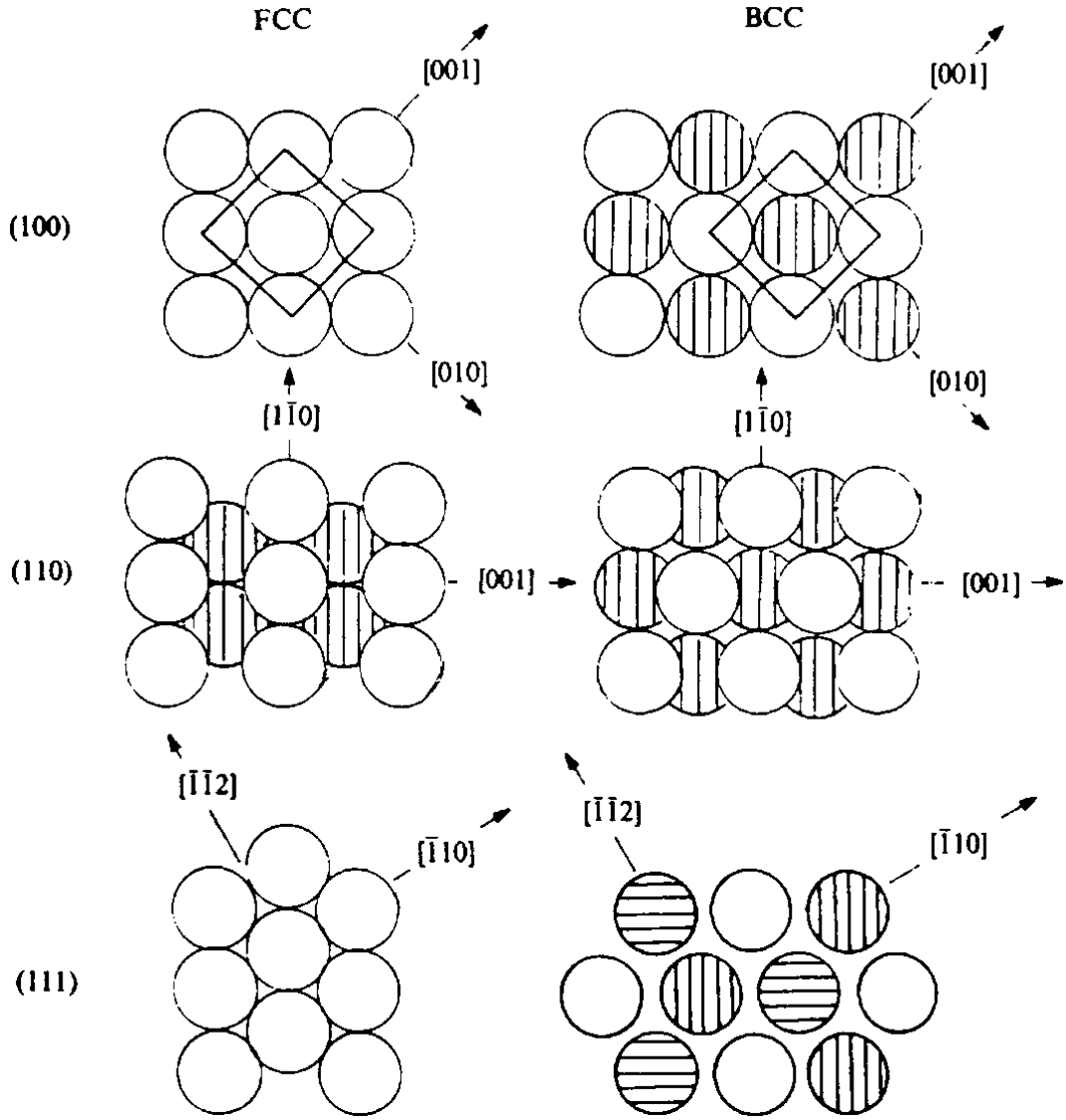
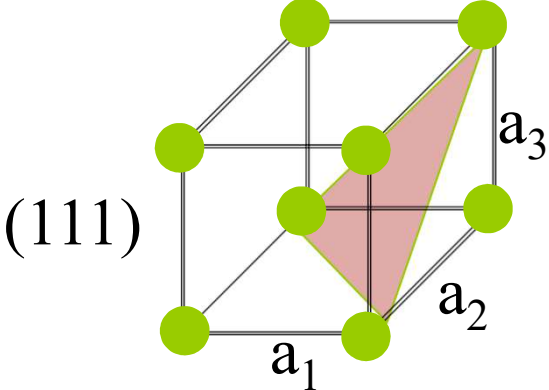
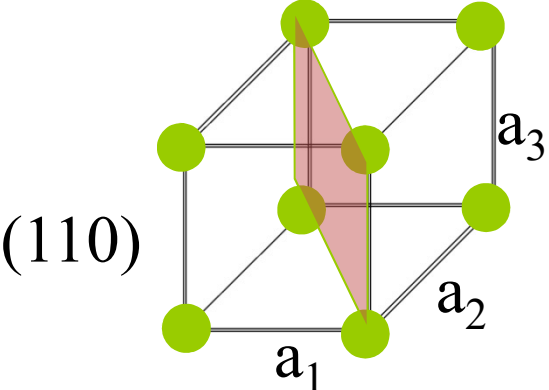
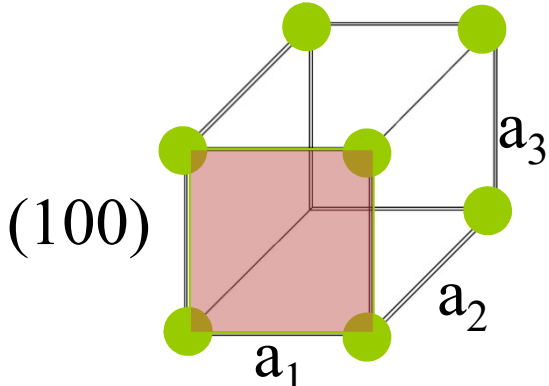


konštruktívna interferencia
vo fáze



deštruktívna interferencia
mimo fázy

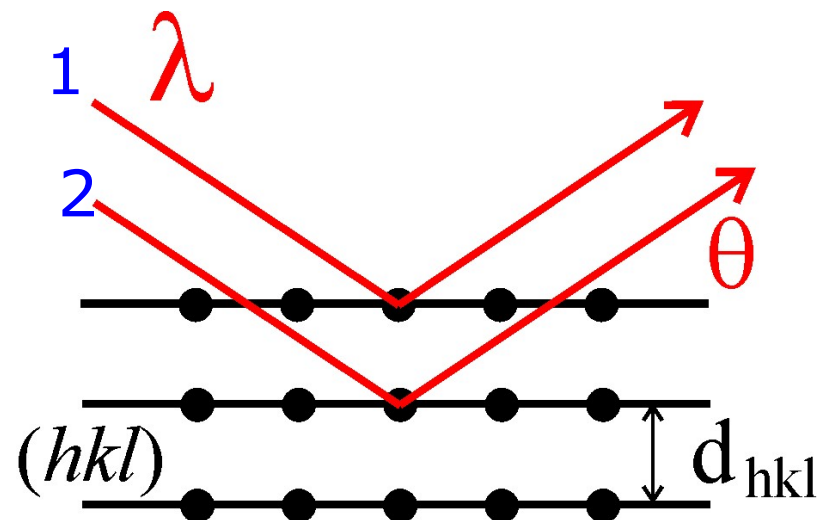
Millerove indexy



Braggov zákon

- podmienka konštruktívnej interferencie
 - d – medzirovinná vzdialenosť
 - λ – vlnová dĺžka žiarenia
 - n – celé číslo (rád difrakcie)

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



Konštruktívna interferencia

$$n \cdot \lambda = AB + BC$$

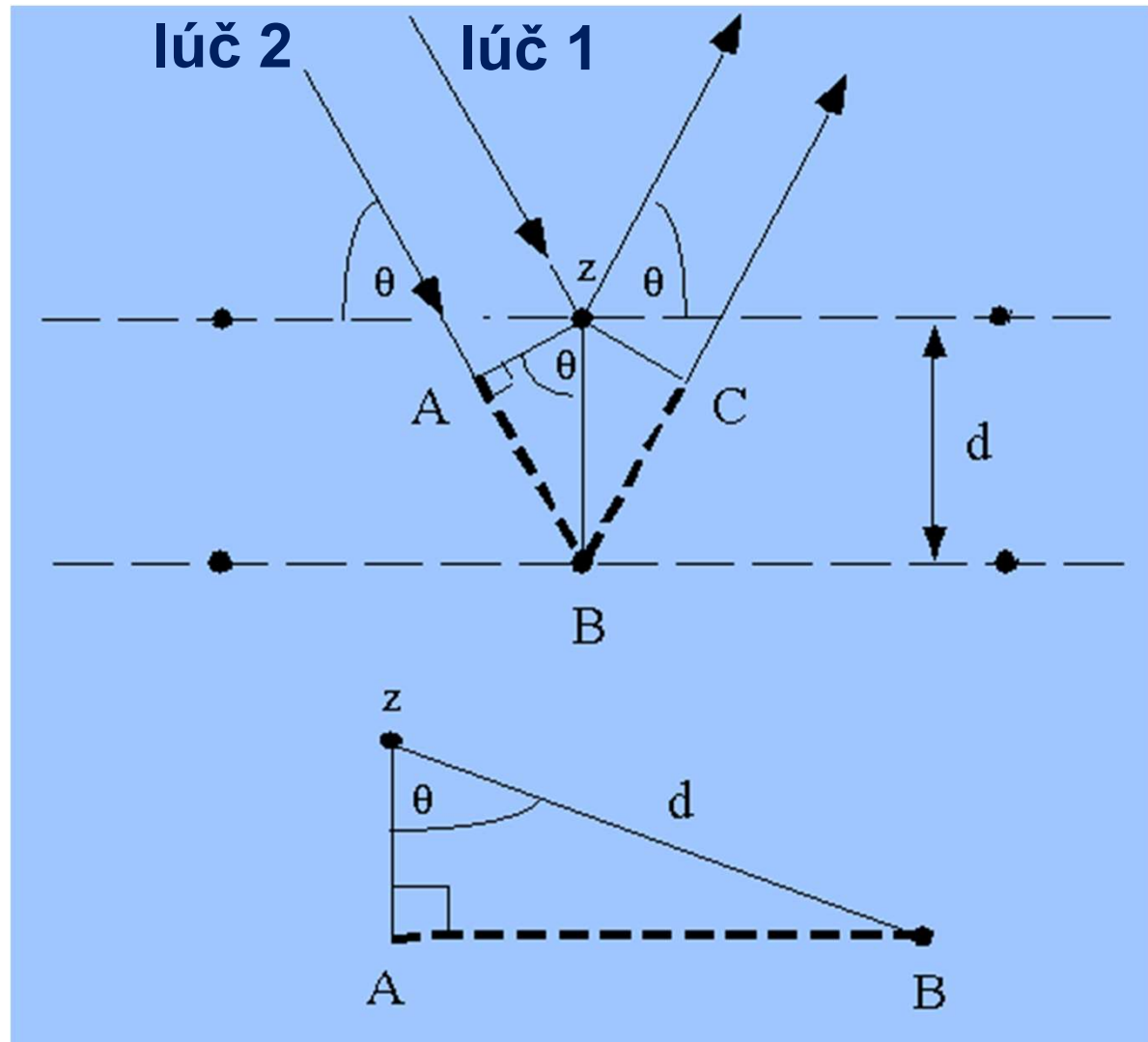
$$AB = BC$$

$$n\lambda = 2AB$$

$$\sin\theta = AB/d$$

$$AB = d \cdot \sin\theta$$

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$



2D recipročná mriežka

- translačné vektory 2D recipročnej mriežky:

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \quad \mathbf{g}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}$$

$$\mathbf{G}_{hk} = h \cdot \mathbf{g}_1 + k \cdot \mathbf{g}_2$$

- \mathbf{n} – jednotkový vektor kolmý k povrchu

h, k – Millerove indexy

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{g}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$$|\mathbf{g}_i| = \frac{2\pi}{a_i \sin \angle(\mathbf{g}_i, \mathbf{a}_i)} = \frac{2\pi}{d}$$

Reálny priestor:

Jednotkové vektory: \mathbf{a}, \mathbf{b}

d -priestor smer

\mathbf{a} d_{10} $[10]$

\mathbf{b} d_{01} $[01]$

Recipročný priestor:

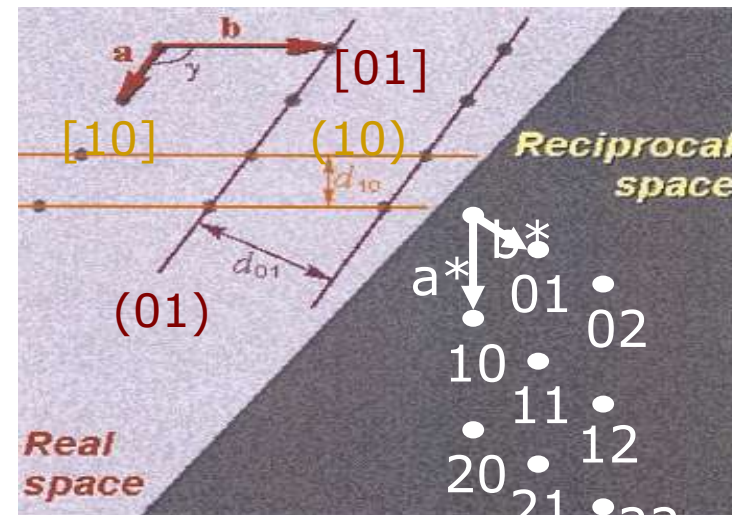
Jednotkové vektory: $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$

veľkosť smer

\mathbf{a}^* $1/d_{10}$ $\perp \mathbf{b}$

\mathbf{b}^* $1/d_{01}$ $\perp \mathbf{a}$

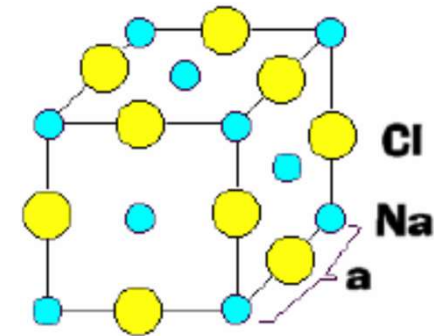
Pozn.: Každý bod recipročného priestoru reprezentuje sadu rovín.



Vzťah medzi d a mriežkovými parametrami

- $1/d^2 = (h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2$
 - vlnová dĺžka je známa
 - θ je polovica hodnoty pozície čiary
 - d je možné vypočítať

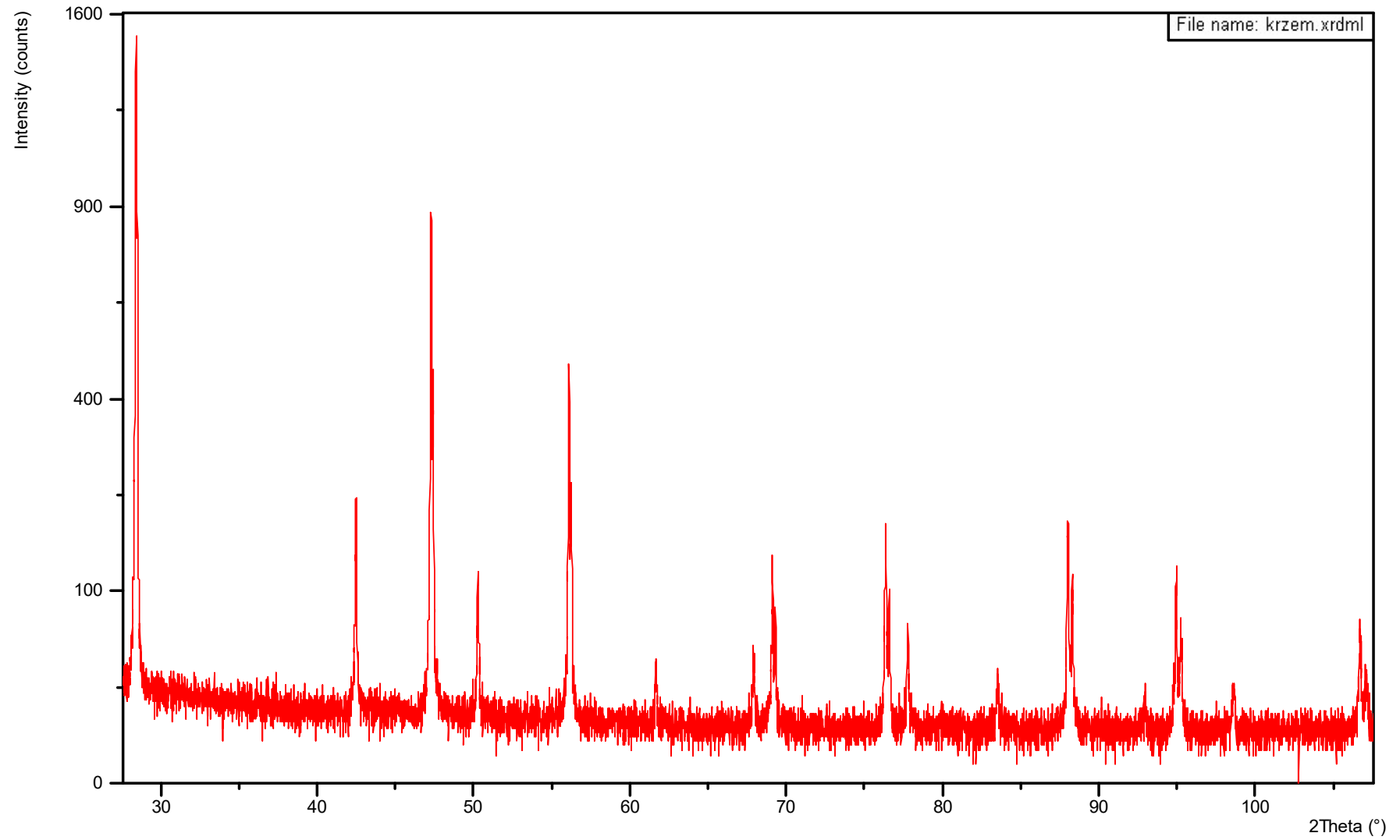
$$n\lambda = 2d.\sin(\theta)$$



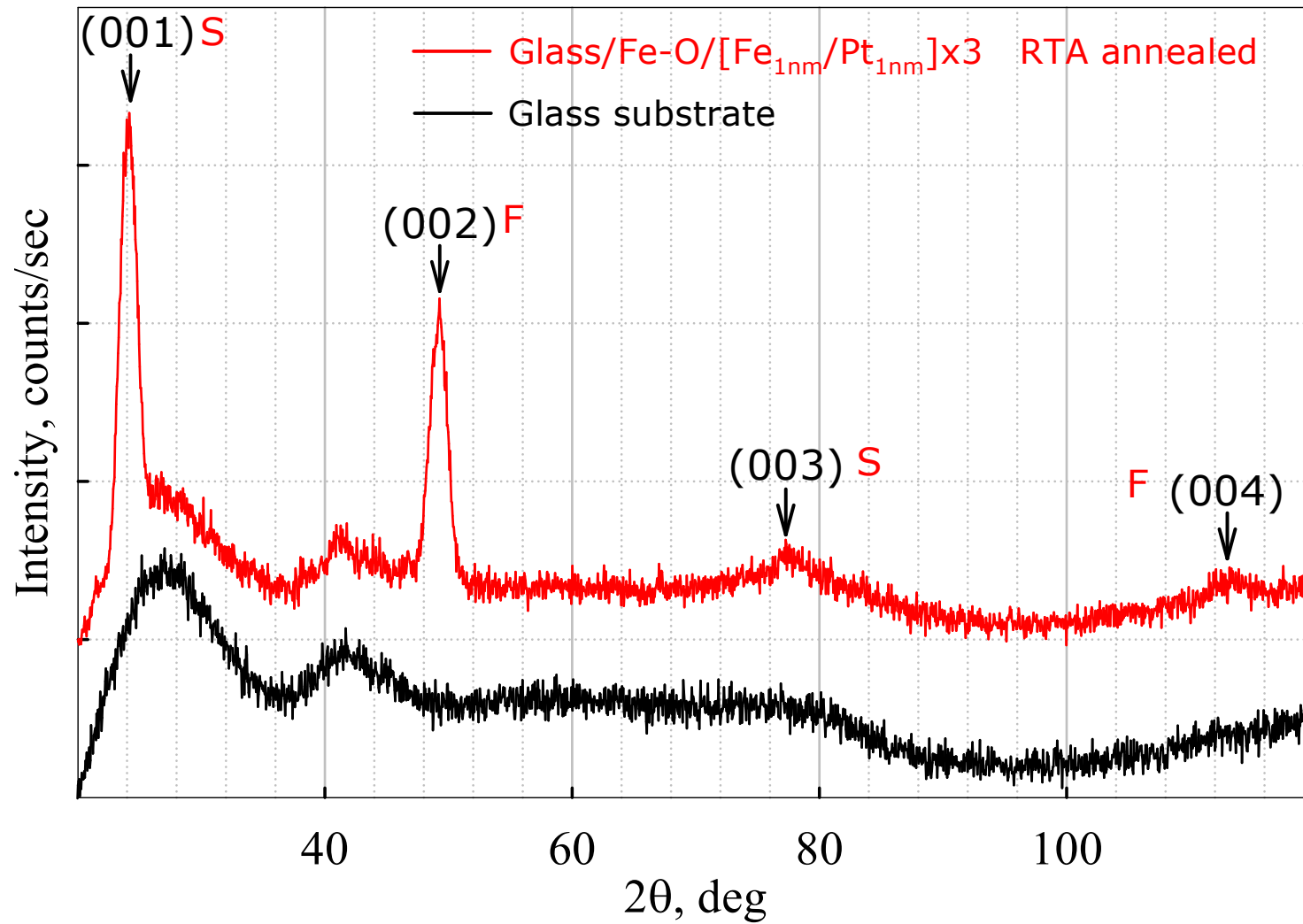
- h, k, l – Millerove indexy
- a, c – mriežkové parametre elementárnej bunky

- ak poznáme a, c , vieme vypočítať pozíciu difrakčnej čiary
- ak poznáme pozíciu čiary, vieme vypočítať mriežkový parameter

Difraktogram

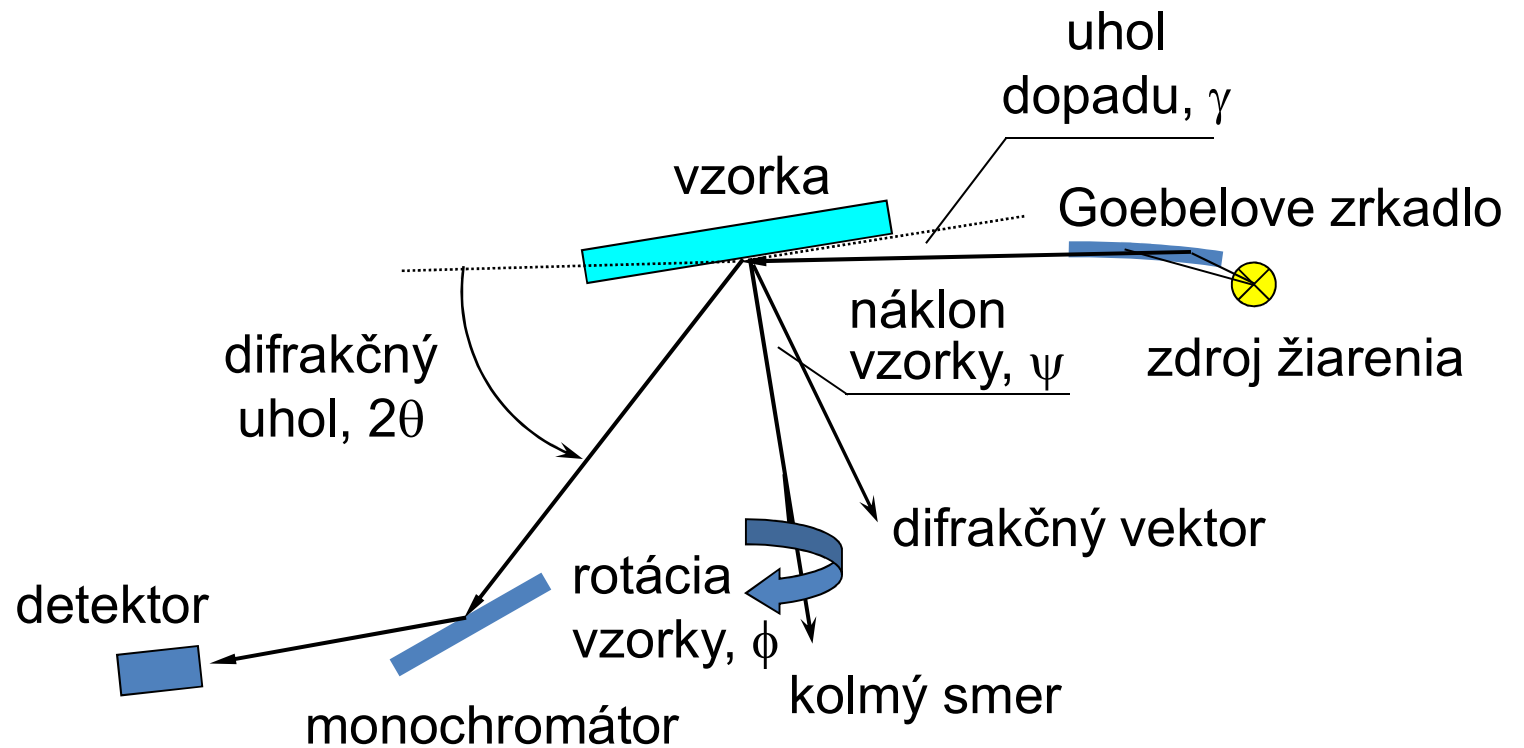


Difraktogram

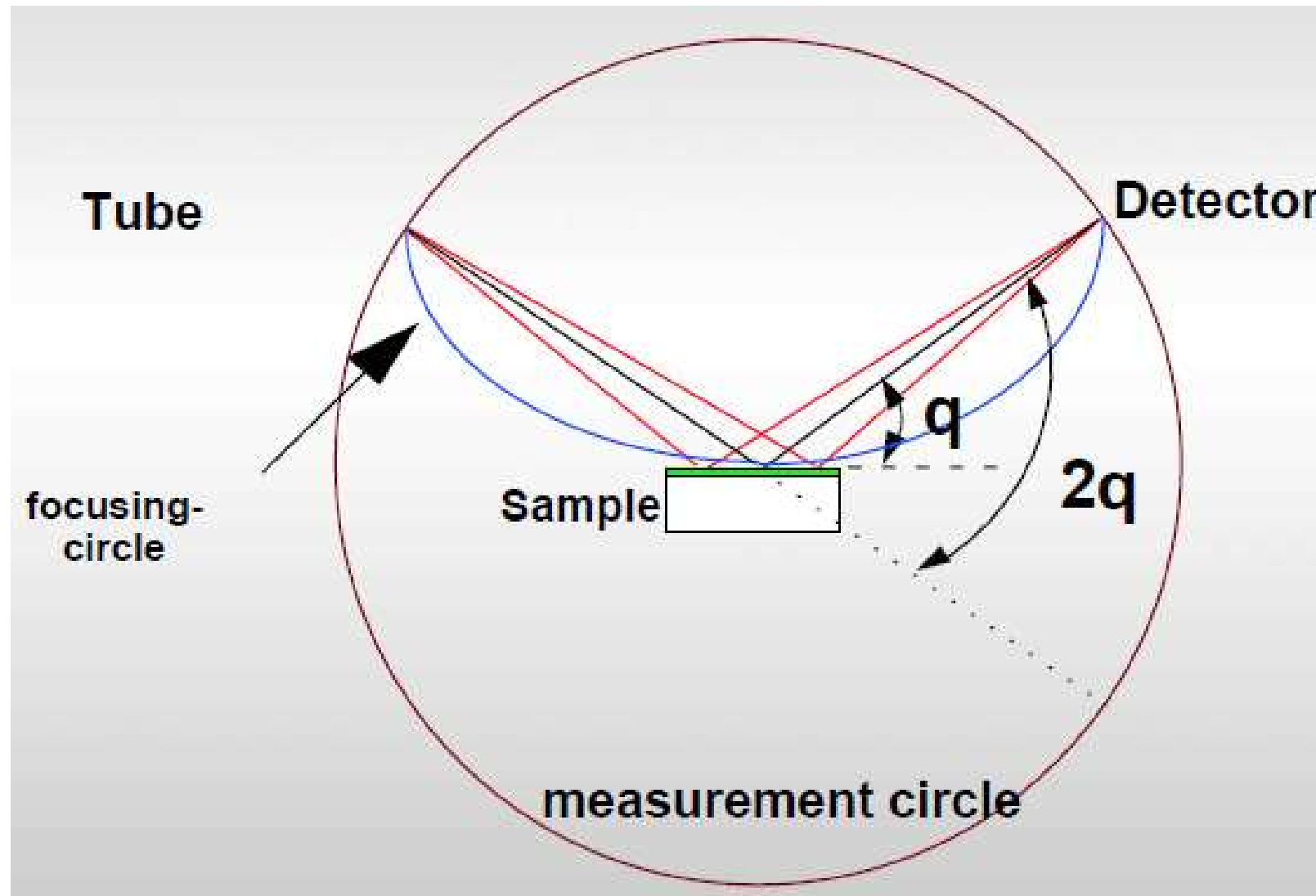


Experimentálne zariadenie

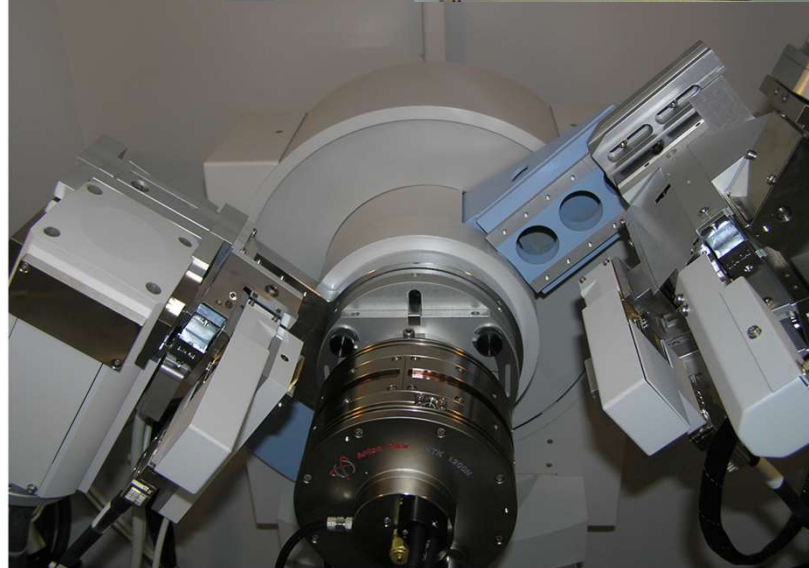
- vzorka a detektor sú vzájomne zviazané
 - vzorka sa pootočí o uhol θ
 - detektor sa pootočí o uhol 2θ



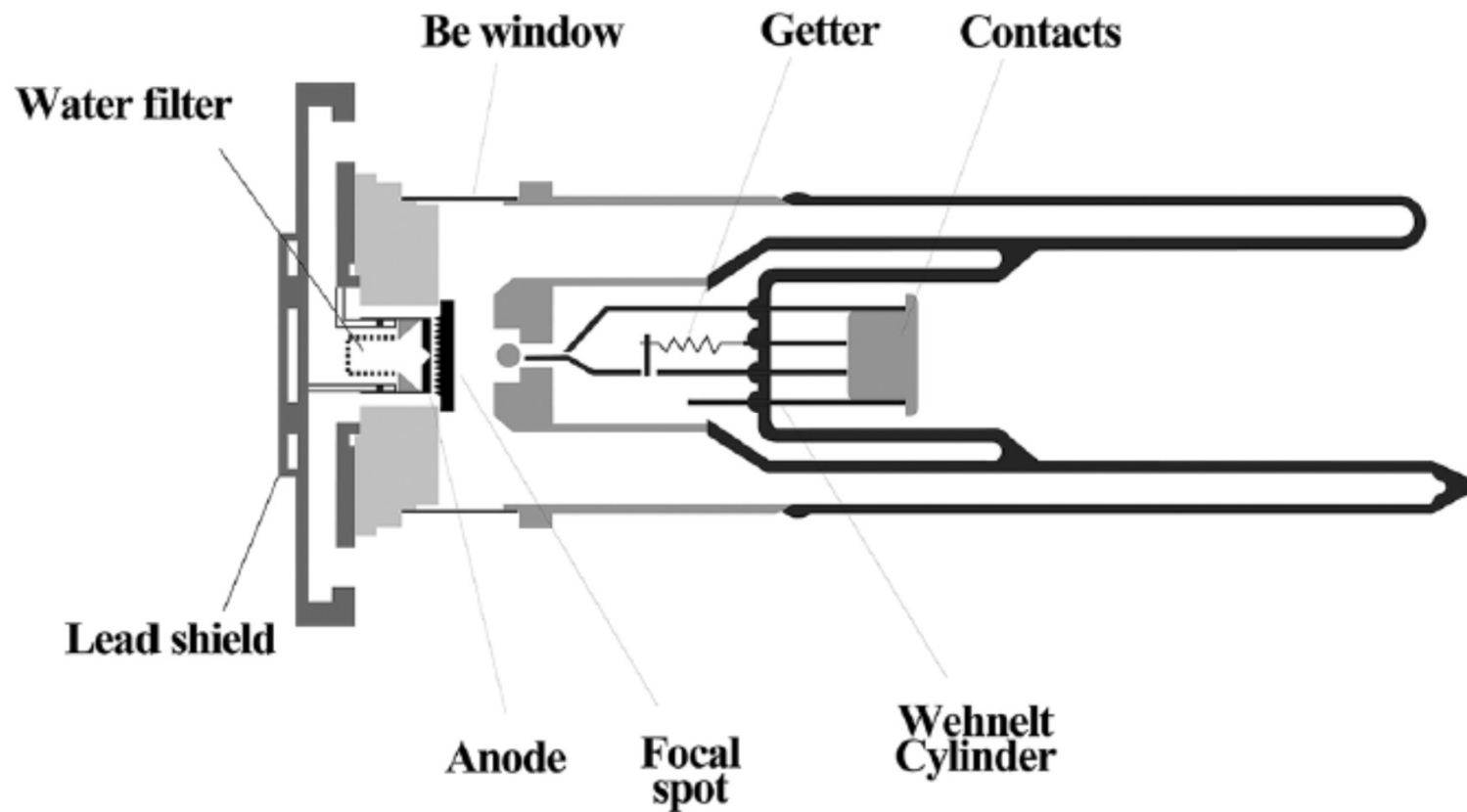
Geometria Bragg-Brentano



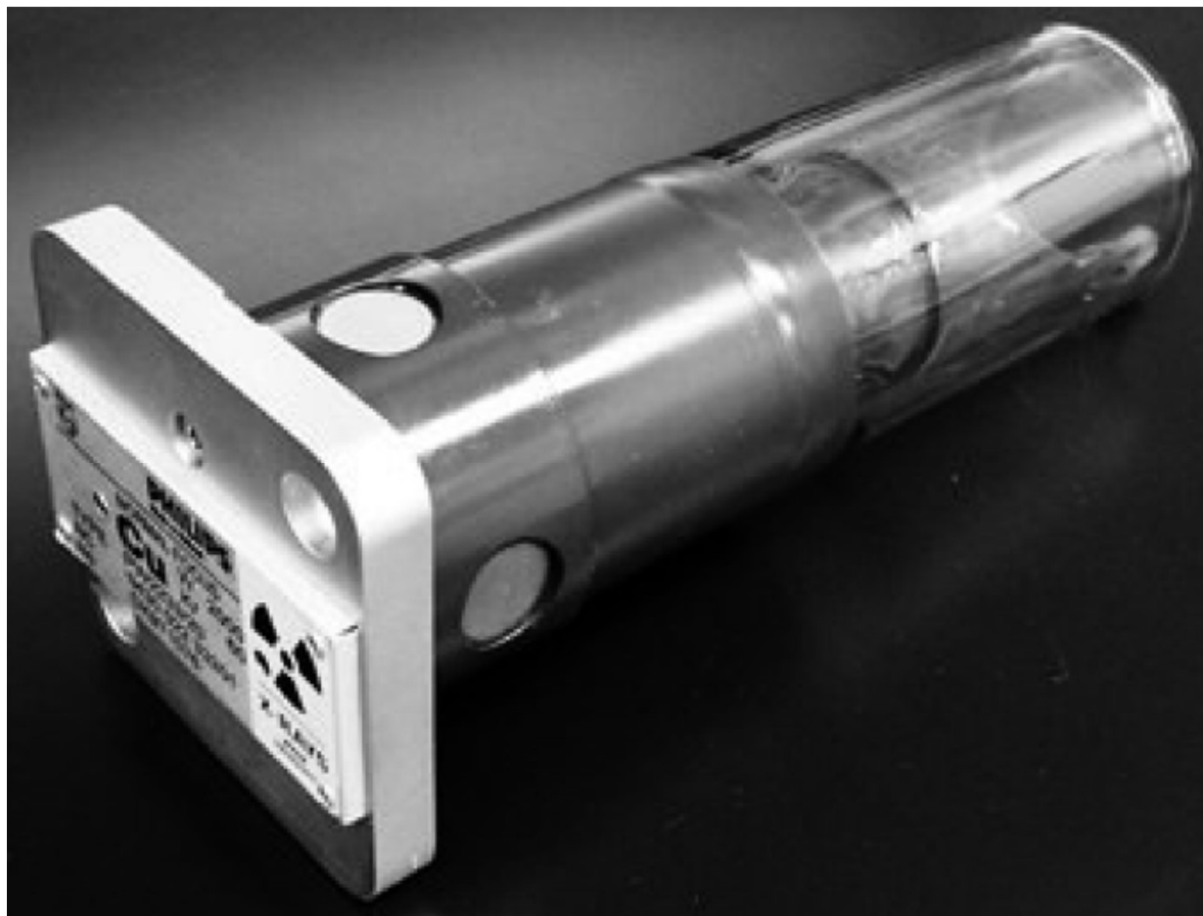
Difraktometer



Rtg. tubica



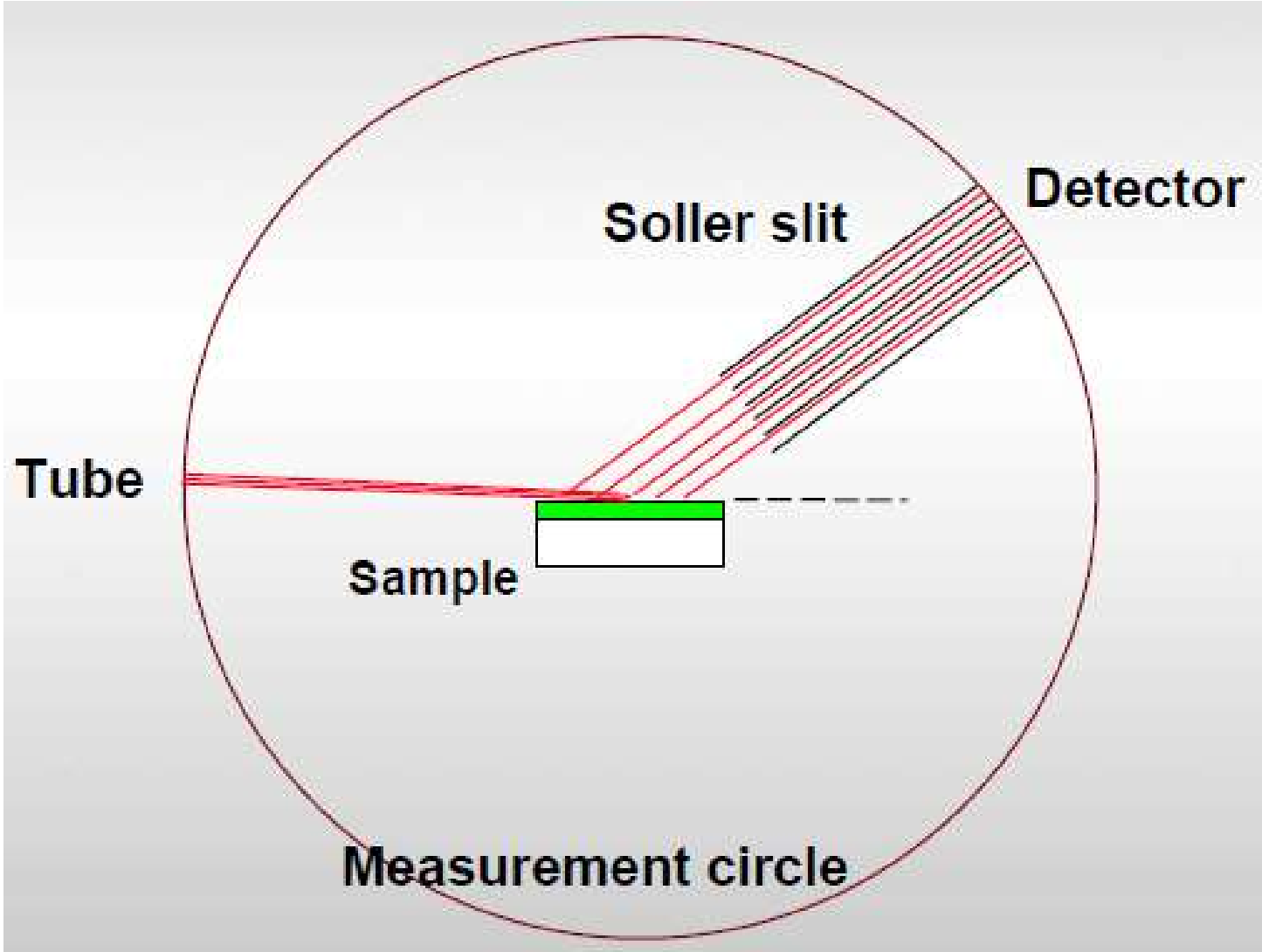
Rtg. trubica



Techniky difrakcie

- X-ray powder diffraction (XRPD)
 - určenie fázového zloženia (kvalitatívna, kvantitatívna analýza)
 - kryštálová štruktúra, mriežkové parametre
 - priemerná veľkosť kryštalických zŕn, textúra, napätia
- Grazing Incidence Angle Diffraction
Glancing Angle X-ray Diffraction (GAXRD)
 - malý uhol dopadajúceho žiarenia ($< 5^\circ$)
 - skenovanie len povrchových vrstiev vzorky
 - tie isté analýzy ako u XRPD – hĺbková závislosť
 - orientácia tenkých filmov na povrchu substrátu
 - epitaxia, textúra

GAXRD



Techniky difrakcie

- Small Angle X-ray Scattering (SAXS)
 - vysokokolimovaný lúč, veľká vzdialenosť medzi vzorkou a detektorom
 - možnosť rozlíšiť veľkosti asi 200 nm
 - stanovenie kryštalinity polymérov
 - štruktúrne informácie na nm a submikrónovej oblasti

XRD

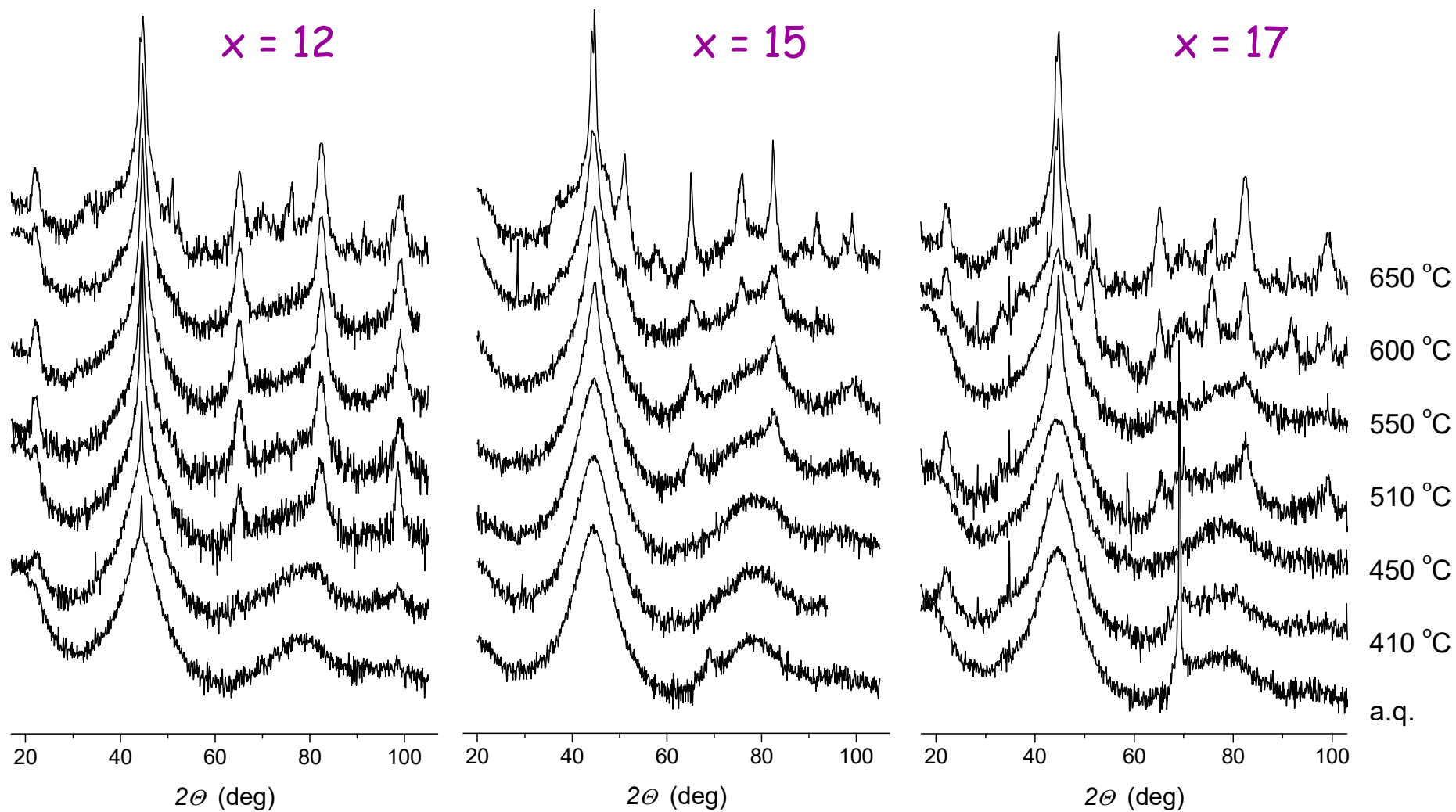


x
 $T_{x1}(\text{°C})$

12
<430

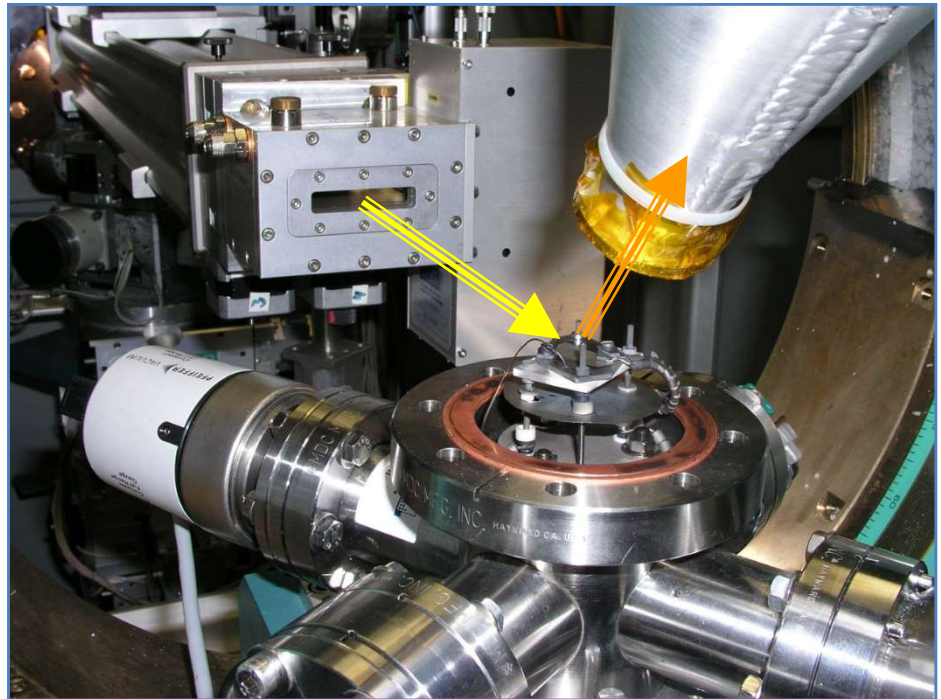
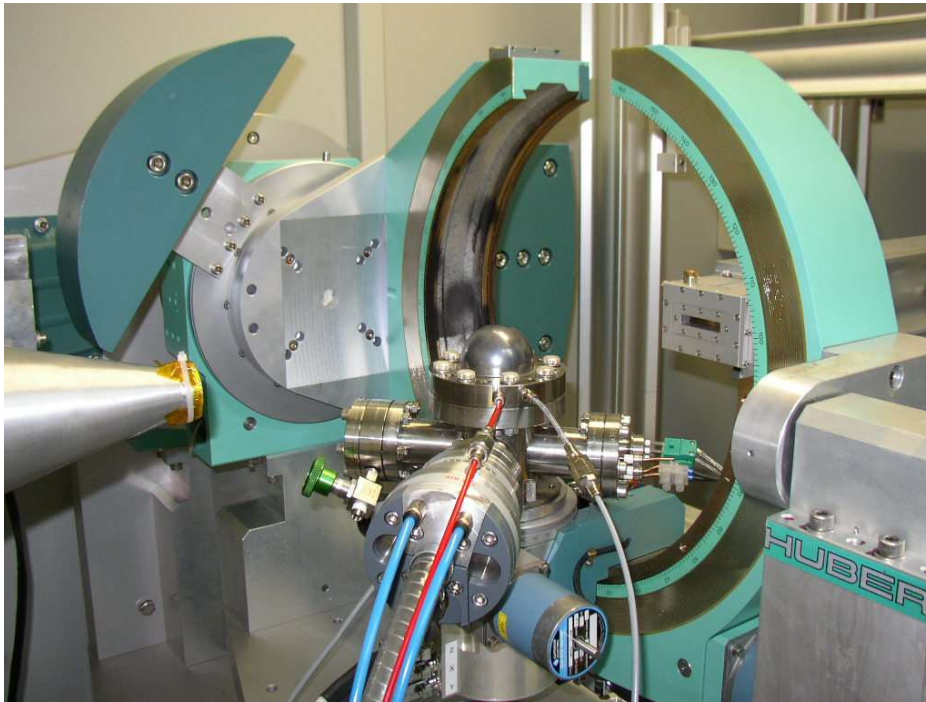
15
450

17
<510



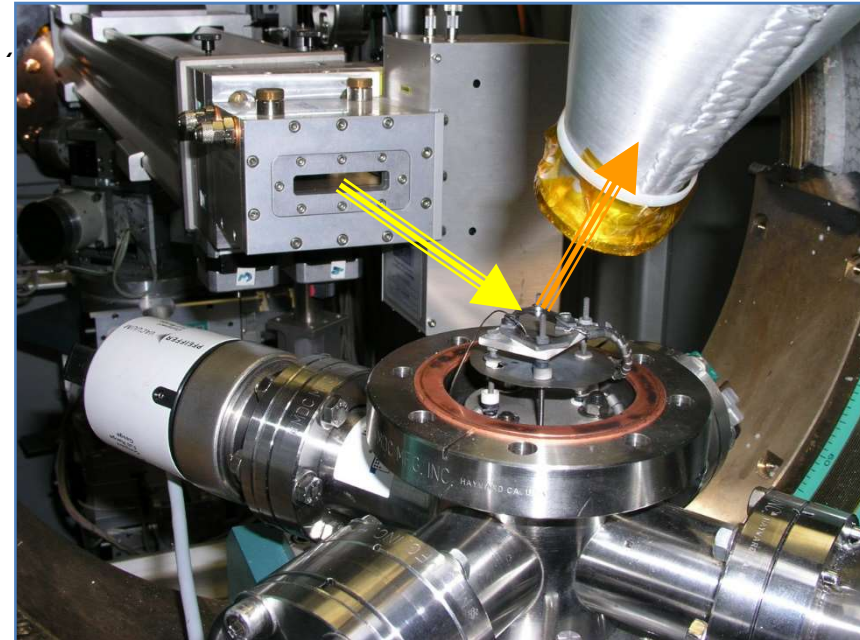
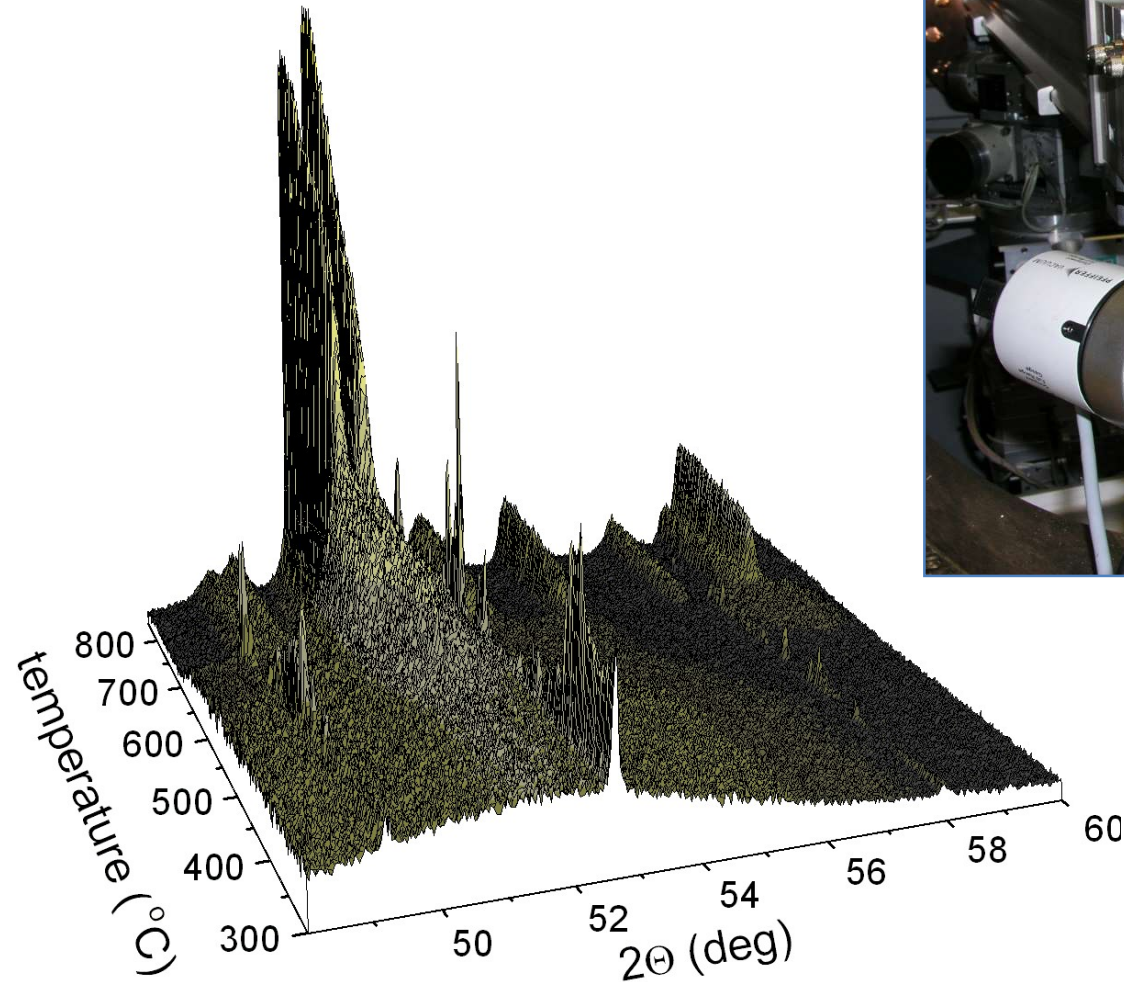
In-situ DSR

- BESSY KMC-2:
 - energia 7 keV (0.178 nm), rozptylová geometria
 - lineárny ohrev 10K/min, rozsah teplôt 300 – 1080 K
 - čas zberu údajov 10 s, 2D detekcia



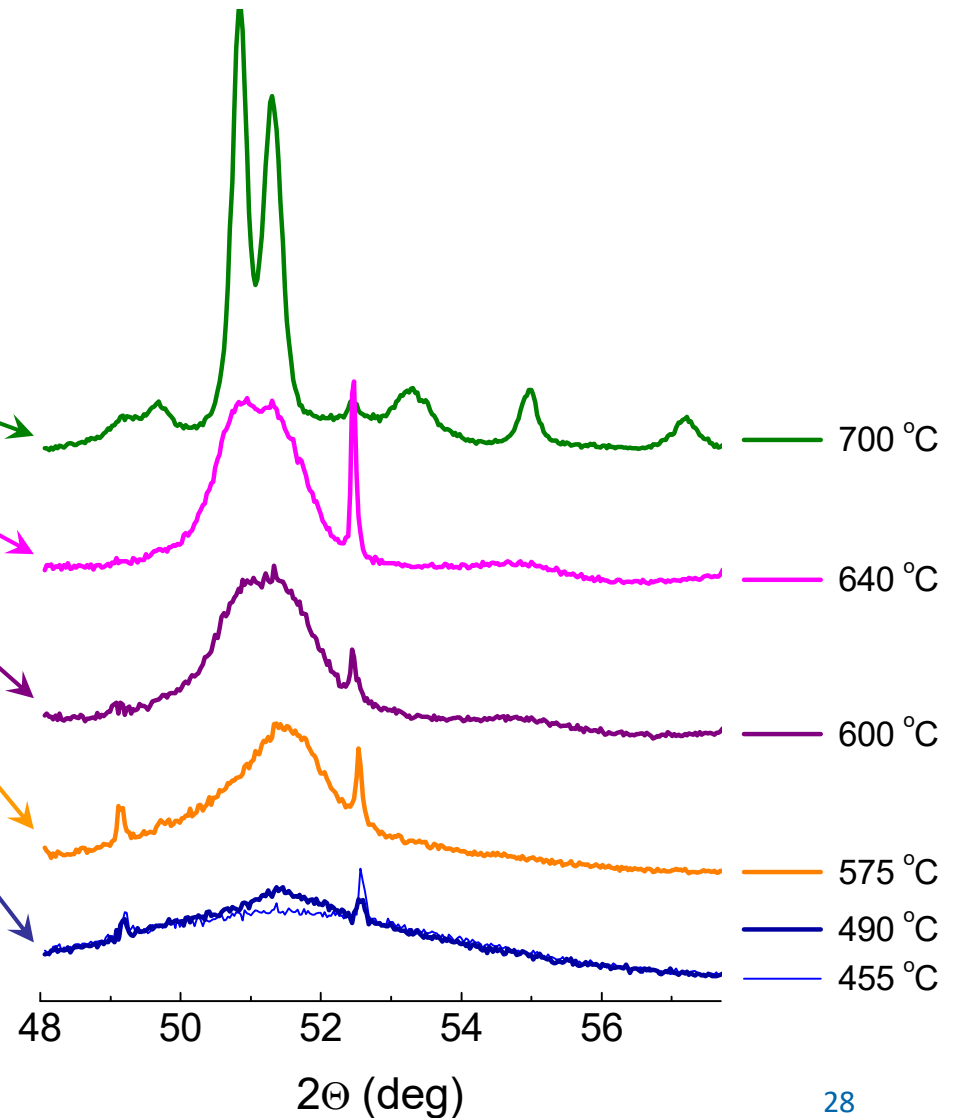
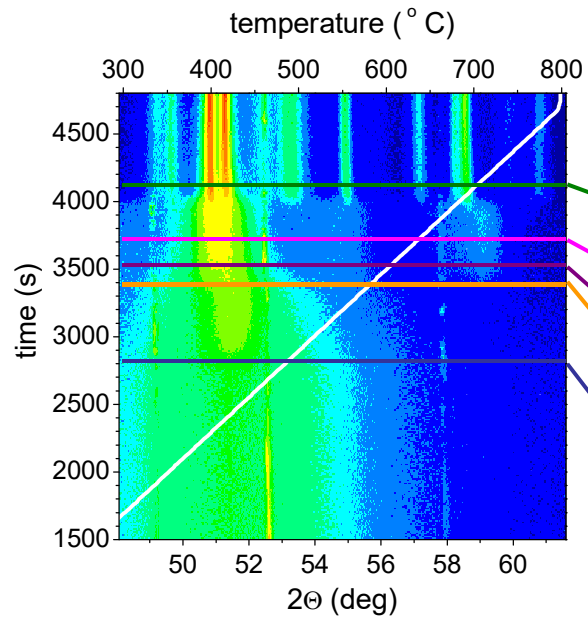
Kryštalizácia

- $\text{Fe}_{91-x}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_x$: $x = 17$



Kryštalické fázy

■ $\text{Fe}_{91-x}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_x$: $x = 17$



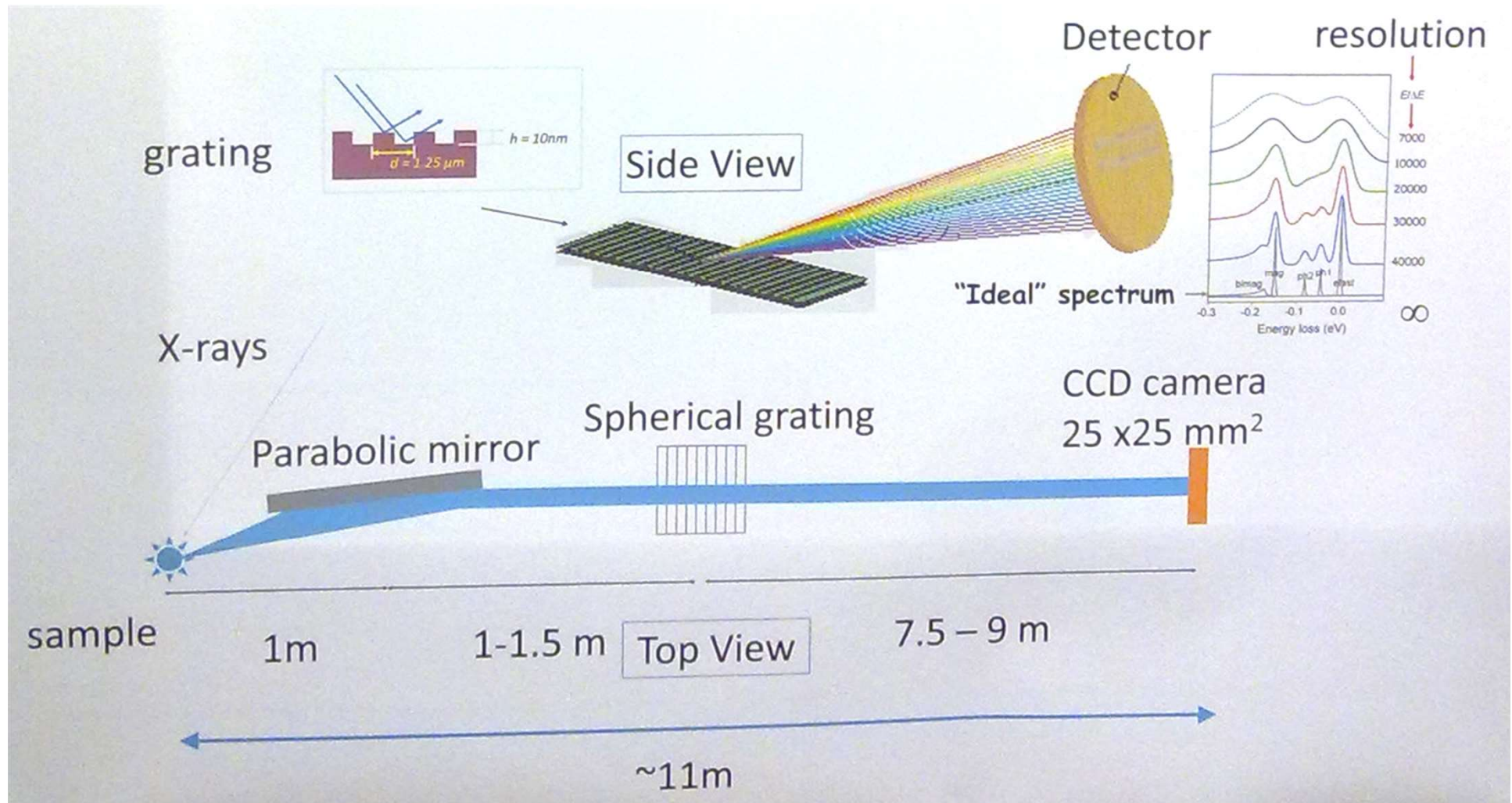
$T_{x1} = 490 \text{ °C} \rightarrow \text{bcc Fe(Mo), B}_2\text{Mo}_2\text{Fe}$

$T_{x2} = 580 \text{ °C} \rightarrow \text{bcc Fe(Mo), B}_2\text{Mo}_2\text{Fe}$
 $\rightarrow \text{fcc Fe}$

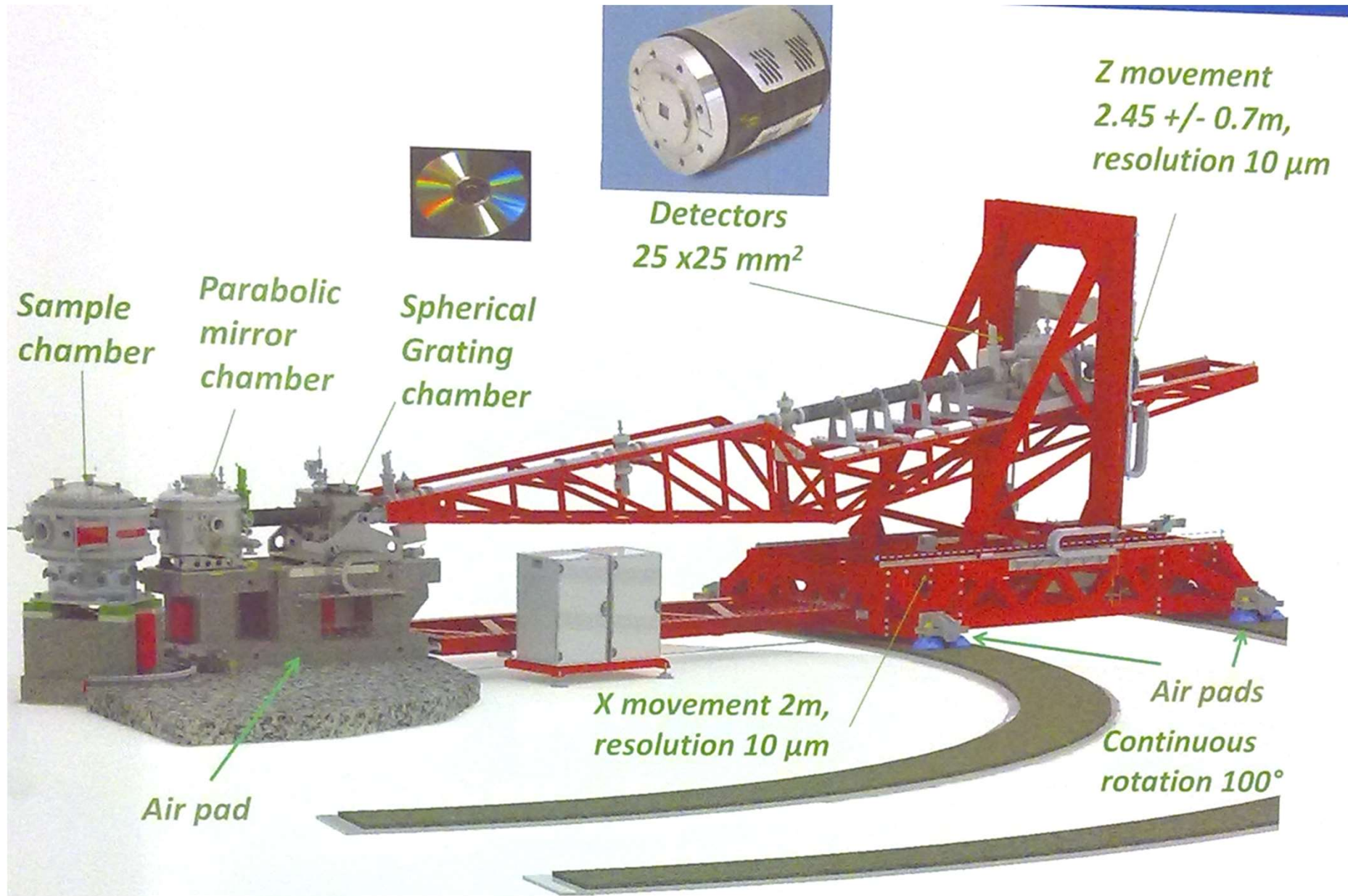
$T > 700 \text{ °C} \rightarrow \text{bcc Fe(Mo), B}_2\text{Mo}_2\text{Fe}$
 $\rightarrow \text{fcc Fe}$
 $\rightarrow \text{t-Fe}_3\text{B}$

Soft X-ray Resonant Inelastic X-ray Scattering Spectrometer

Scattering Spectrometer



SXRIXS



SXRIXS

