



Χαρακτηρισμός Υλικών με Περίθλαση (Diffraction) Ακτίνων-Χ

Σπουδαίο αναλυτικό «εργαλείο»:

- Ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων (λαμβάνονται περισσότερες πληροφορίες από ότι με τη χημική ανάλυση).
- Προσδιορισμός μεγέθους και σχήματος κρυσταλλιτών (σωματιδίων).
- Προσδιορισμός υφής (texture) στερεών
- Προσδιορισμός τάσης στα μέταλλα
- Προσδιορισμός προσανατολισμού μονοκρυστάλλων
- Αναγνώριση και αξιολόγηση πρώτων υλών

Παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την εύρεση της σχέσης μεταξύ ιδιοτήτων και δομής!!!



«Εργαλεία» (Probes) Περίθλασης

Πειράματα περίθλασης μπορούν να πραγματοποιηθούν χρησιμοποιώντας μια πληθώρα διαφορετικών «εργαλείων».

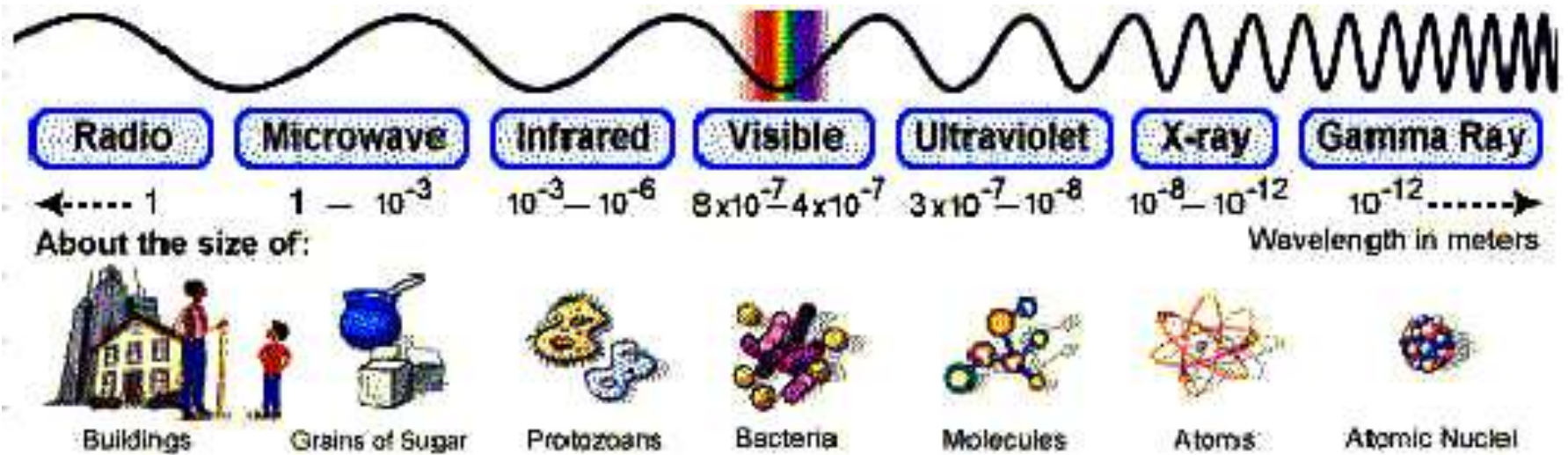
➤ **Γενικά, οτιδήποτε έχει κυματοειδή φύση!!!**

Ακτίνες-Χ, Ηλεκτρόνια και Νετρόνια συχνά χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό υλικών.

➤ **Το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται θα πρέπει να είναι συγκρίσιμο με την κλίμακα ενδιαφέροντος. Ατομικού επιπέδου πληροφορίες απαιτούν μήκος κύματος στην περιοχή των Angstrom.**

Οι ακτίνες-Χ και τα ηλεκτρόνια είναι διαθέσιμα σε εργαστηριακό επίπεδο και είναι σχετικά φθηνές τεχνικές σε σχέση με τα νετρόνια.

Φάσμα Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας (I)



Φάσμα Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας (II)





Εφαρμογές των Ακτίνων-Χ

Οι ακτίνες-Χ δεν είναι μόνο χρήσιμες για περίθλαση!!!

Χρησιμοποιούνται:

- Ραδιογραφία ή **ραδιοακτινολογία** (μη-καταστροφικοί έλεγχοι και απεικόνιση π.χ. ιατρικές ακτινογραφίες).
- **Τομογραφία** (Τρισδιάστατη απεικόνιση αντικειμένων με τη χρήση πολλών ραδιογραφιών).
- **Χημική ανάλυση** (μέσω Φθορισμού π.χ. EDS)
- **Φασματοσκοπικές τεχνικές** (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure, XANES: X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy).



Ιστορική Αναδρομή

Οι ακτίνες-Χ ανακαλύφθηκαν από τον Röntgen το 1895 κατά τη διάρκεια πειραμάτων με καθοδικές ακτίνες (δέσμες ηλεκτρονίων).

➤ Σχεδόν αμέσως αναγνωρίστηκε η δυνατότητα χρήσης τους για ραδιογραφία.

➤ **1901** Βραβείο Nobel – **W. C. Roentgen** - στη φυσική για την ανακάλυψη των ακτίνων Χ

Πολλά βραβεία Nobel έχουν αποδοθεί για πειράματα περίθλασης:

➤ 26 (φυσικής και χημείας)

➤ **M. von Laue** – Nobel Φυσικής 1914: Περίθλαση ακτίνων -Χ (Απέδειξε την ύπαρξη περιοδικότητας σε κρυστάλλους και ταυτόχρονα την κυματική φύση των ακτίνων Χ).

➤ **W. H. Bragg** και **W. L. Bragg** – Nobel Φυσικής 1915: Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής με περίθλαση ακτίνων Χ.

Ραδιογραφία Röntgen



**Ο Röntgen χρησιμοποίησε
φωτογραφία (ραδιογραφία)
από το χέρι της γυναίκας του
για να δημοσιεύσει την
ανακάλυψή του!!!**



Χρησιμότητα των Ακτίνων Χ

- ✓ Οι ακτίνες-Χ είναι υπεύθυνες για την «εικόνα» της συμπυκνωμένης ύλης που έχουμε:
 - Δομή **μετάλλων, ορυκτών, φαρμάκων, πρωτεϊνών, DNA**, ακόμα και **ιόν**.



Φύση των Ακτίνων-Χ

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος $\sim 1 \text{ \AA}$ (0.1 nm) – 10nm έως 1pm:

- Έχουν ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο.
- Σε τυπικά πειράματα περίθλασης χρησιμοποιείται μήκος κύματος μεταξύ 0.1 και 2.5 \AA .
- Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μήκη κύματος είναι 0.71 (Mo) και 1.54 \AA (Cu).

Χρήσιμες σχέσεις: $E = hf = hc / \lambda$, $\lambda = c/f$



Ιδιότητες ακτίνων X

- Η μεγάλη διαπεραστική τους ικανότητα, που οφείλεται στο πολύ μικρό μήκος κύματος που έχουν. Όταν βομβαρδίσουμε ένα υλικό σώμα, π.χ. έναν ανθρώπινο οργανισμό με ακτίνες X, αυτές το διαπερνούν σε βαθμό που εξαρτάται από το μήκος κύματός τους και από την πυκνότητα του σώματος. Τα κόκαλα π.χ. έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τη σάρκα και γι αυτό οι ακτίνες X, ενώ διαπερνούν τη σάρκα, δεν διαπερνούν τα κόκαλα.
- Ιονίζουν τα σώματα που διαπερνούν και έτσι προκαλούν βιολογικές επιδράσεις στους ζωντανούς ιστούς.
- Προκαλούν το φθορισμό διαφόρων σωμάτων.



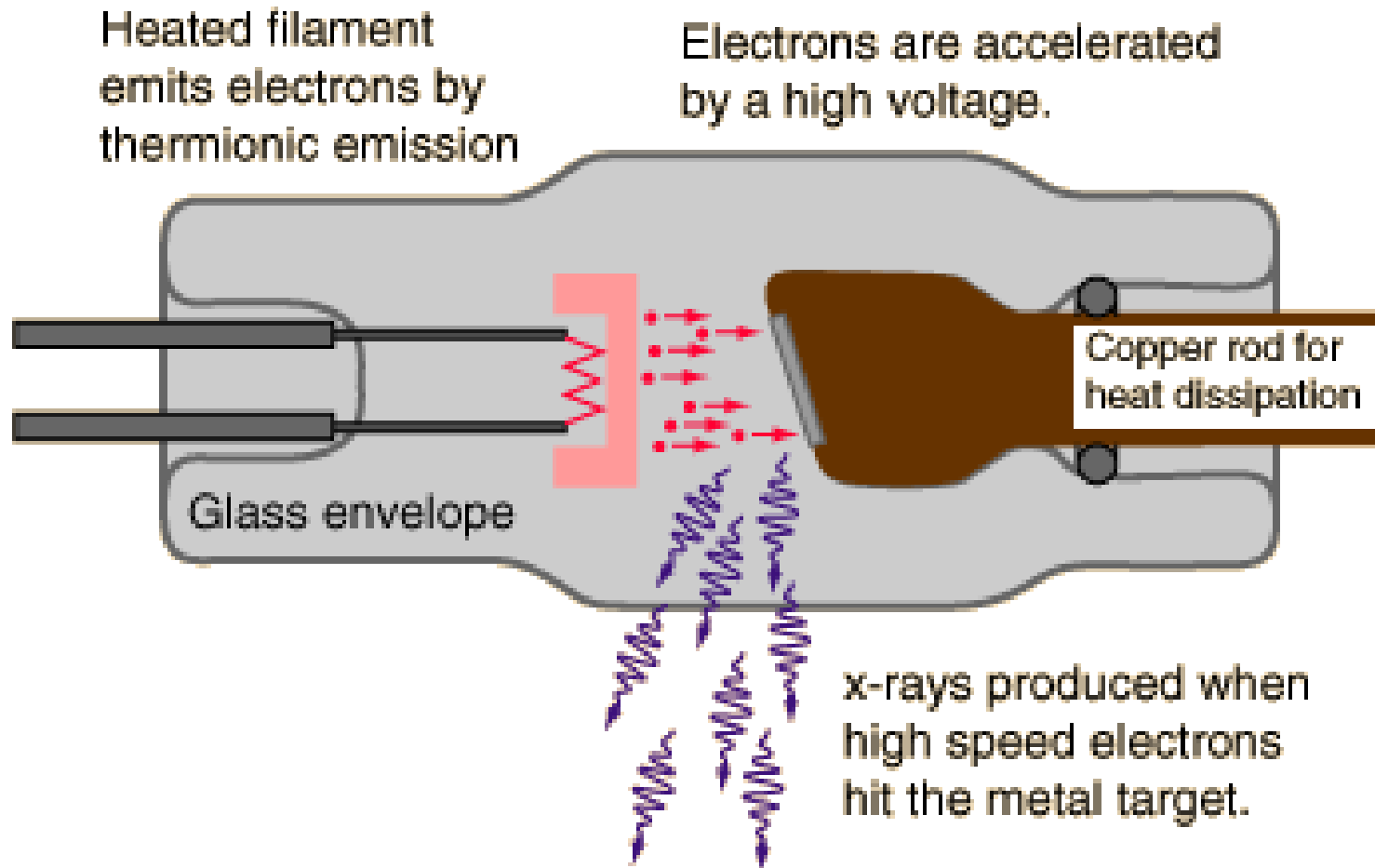
Φαινόμενα στα οποία οφείλεται η παραγωγή Ακτίνων

Οι ακτίνες-Χ μπορούν να παραχθούν με δύο τρόπους:

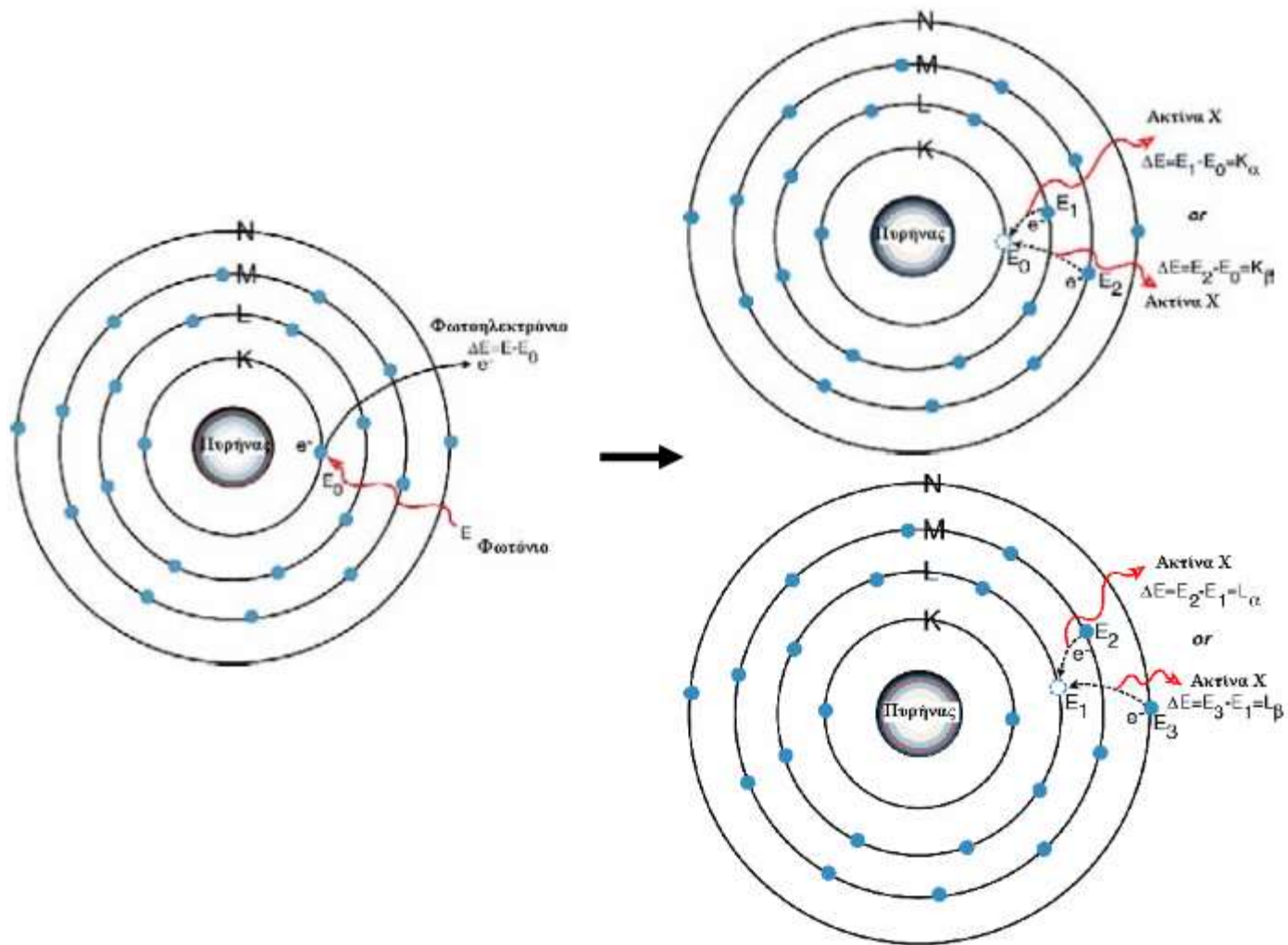
➤ Ένα οποιοδήποτε φορτισμένο σωματίδιο όταν επιταχύνεται, παράγει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. **Με επιτάχυνση ή επιβράδυνση** ηλεκτρονίων μπορούν να παραχθούν ακτίνες-Χ.

➤ Ατομικές μεταπτώσεις (μεταξύ ηλεκτρονιακών στοιβάδων του ατόμου) συνοδεύονται από εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή ενεργειών των σκληρών ακτίνων Χ ($\lambda < 1 \text{ \AA}$), συνήθως όταν αυτές προέρχονται από τροχιακά ατόμων με σχετικά υψηλό ατομικό αριθμό ($Z > 20$).

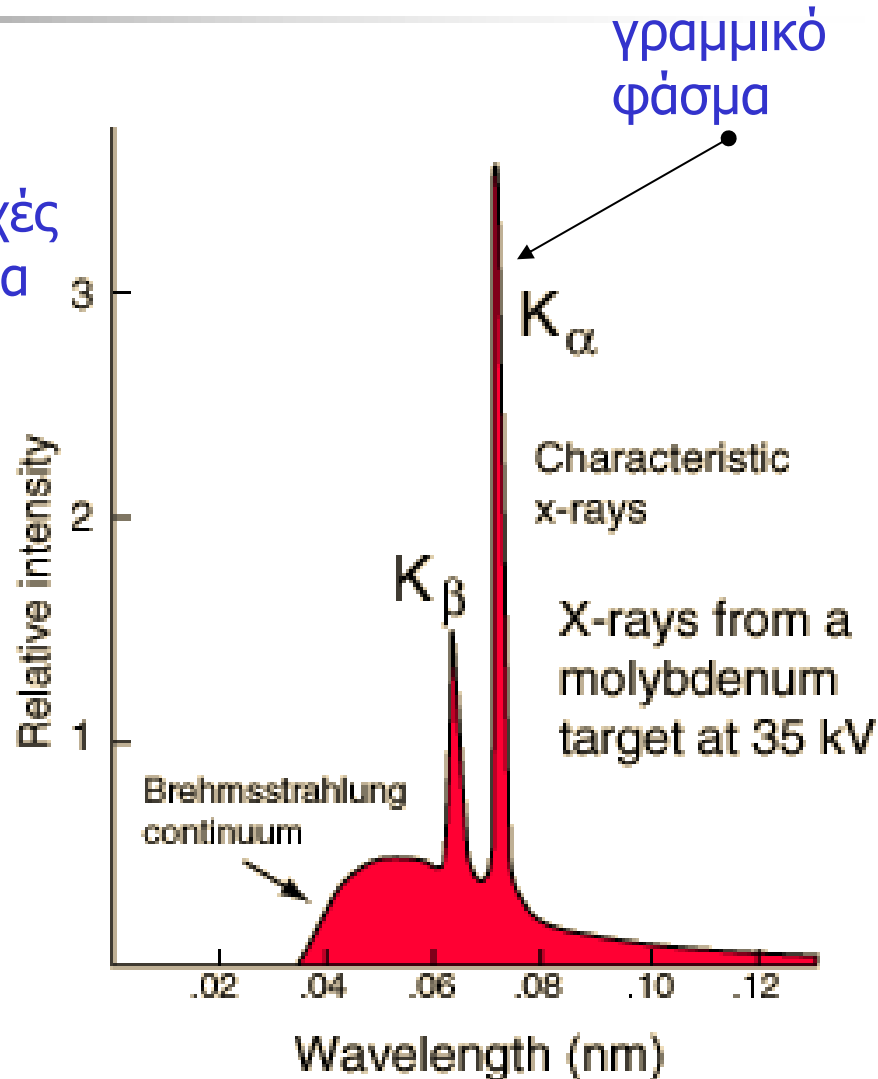
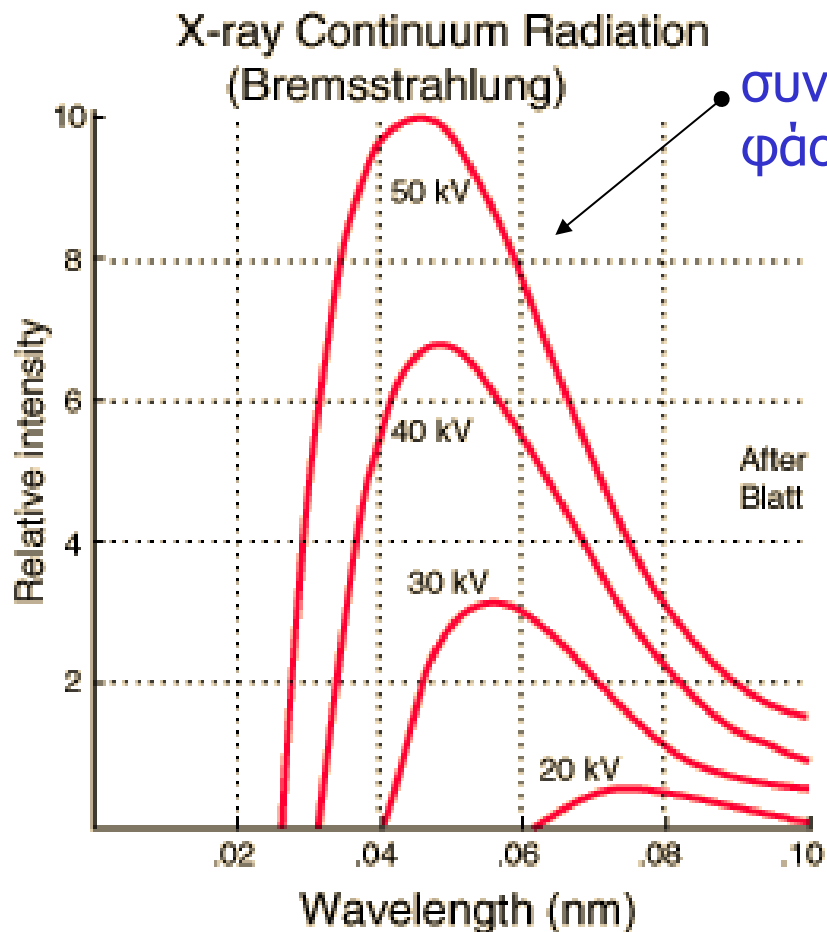
Παραγωγή Ακτίνων-Χ σε «Κλειστό Σωλήνα» (Sealed Tube) με το Βομβαρδισμό Μεταλλικού Στόχου από Ηλεκτρόνια.



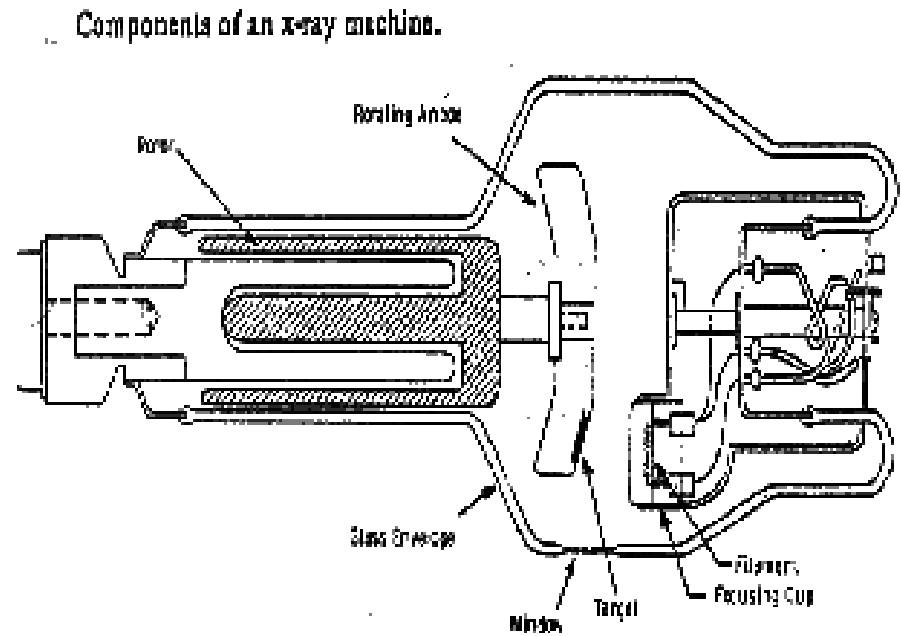
Παραγωγή Ακτίνων-Χ



Παραγωγή Ακτίνων-Χ σε «Κλειστό Σωλήνα» (Sealed Tube)



Παραγωγή Ακτίνων-Χ με Βομβαρδισμό Περιστρεφόμενου Μεταλλικού Στόχου (Rotating Anode) από ηλεκτρόνια.

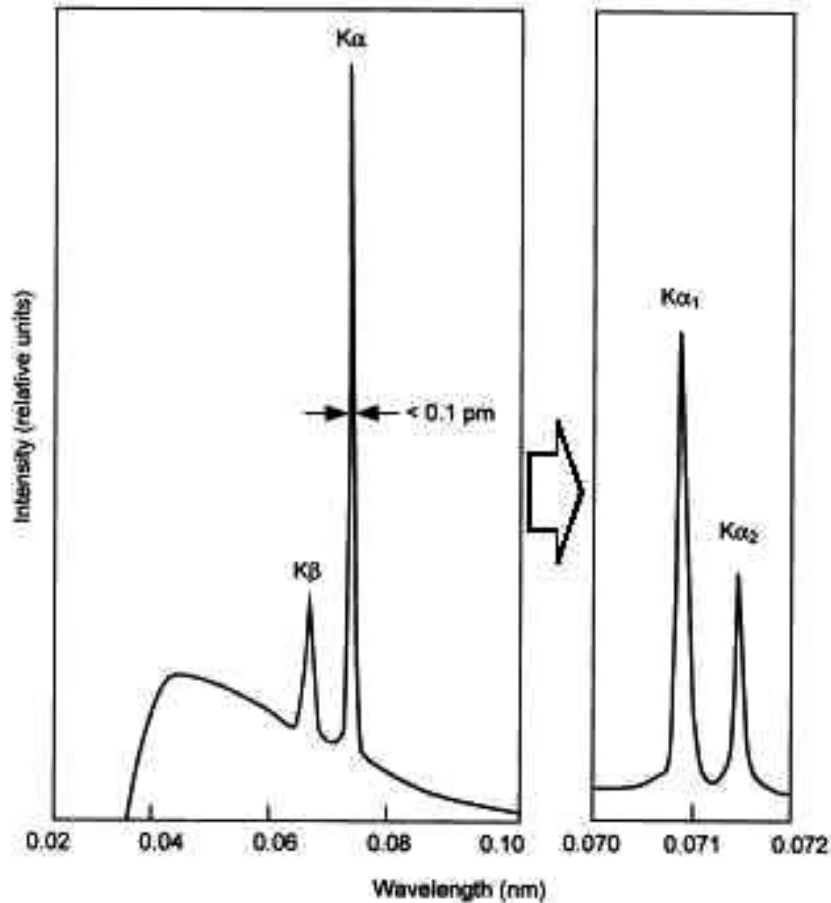


Principal parts of a modern rotating-anode x-ray tube.

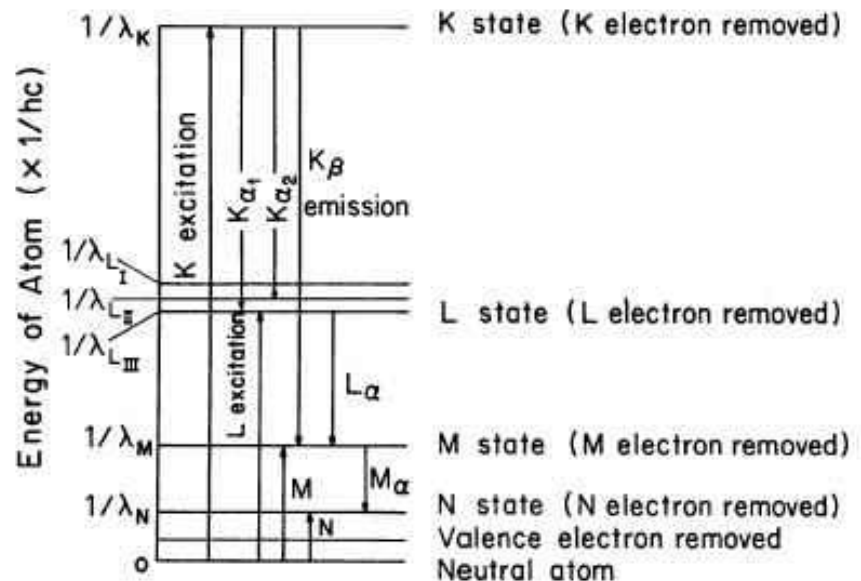
Παραγωγή Ακτίνων-Χ σε Σύγχροτρο



Ακτίνες-Χ και Περίθλαση (Diffraction) - Χαρακτηριστικά Φάσματα.

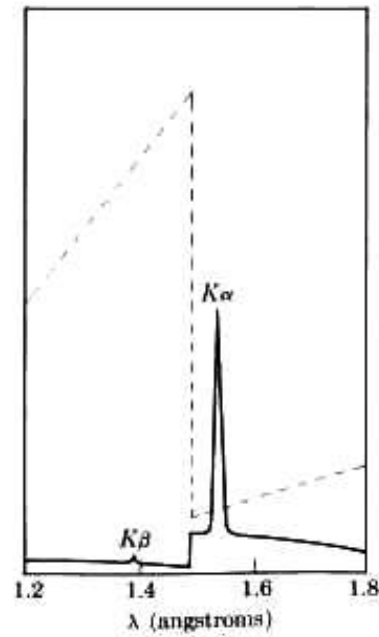
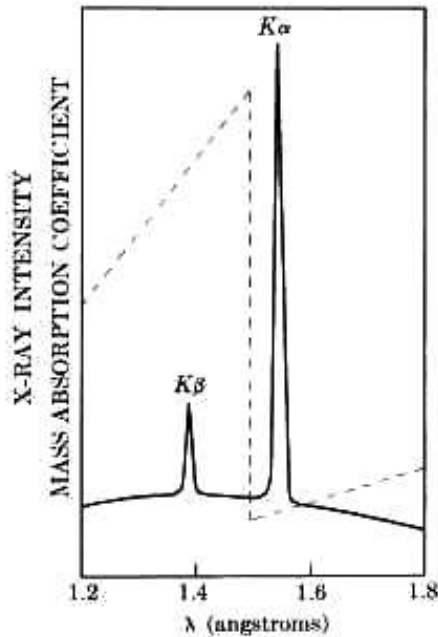


Some Commonly Used X-ray K wavelengths (Å)				
Element	$K\alpha$ (av.)	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$
Cr	2.29100	2.28970	2.29361	2.08487
Fe	1.93736	1.93604	1.93998	1.75661
Co	1.79026	1.78897	1.79285	1.62079
Cu	1.54184	1.54056	1.54439	1.39222
Mo	0.71073	0.70930	0.71359	0.63229



Ακτίνες-Χ και Περίθλαση (Diffraction). Μονοχρωματική Ακτινοβολία.

Για ακριβή πειράματα περίθλασης απαιτείται η χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας (ένα μήκος κύματος).



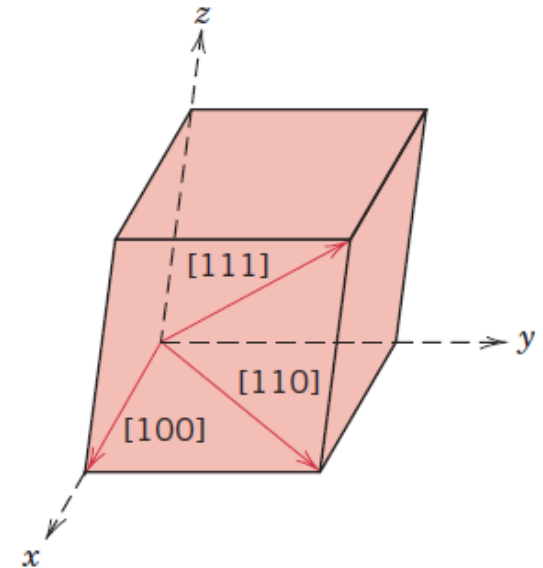
Filters for Suppression of $K\beta$ Radiation

Target	Filter	Incident beam $\frac{I(K\alpha)}{I(K\beta)}$	Filter thickness for $\frac{I(K\alpha)}{I(K\beta)} = \frac{500}{1}$ in trans. beam		$\frac{I(K\alpha) \text{ trans.}}{I(K\alpha) \text{ incident}}$
			mg/cm ²	in.	
Mo	Zr	5.4	77	0.0046	0.29
Cu	Ni	7.5	18	0.0008	0.42
Co	Fe	9.4	14	0.0007	0.46
Fe	Mn	9.0	12	0.0007	0.48
Cr	V	8.5	10	0.0006	0.49

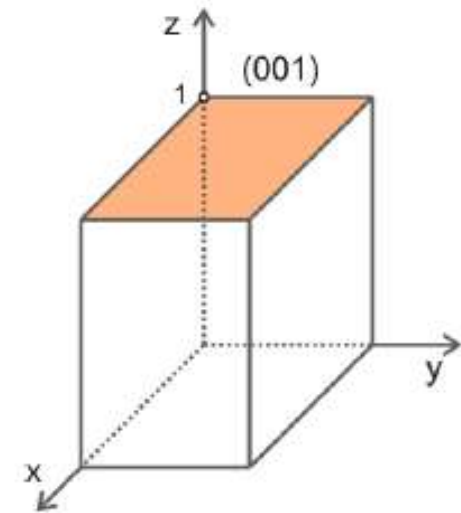
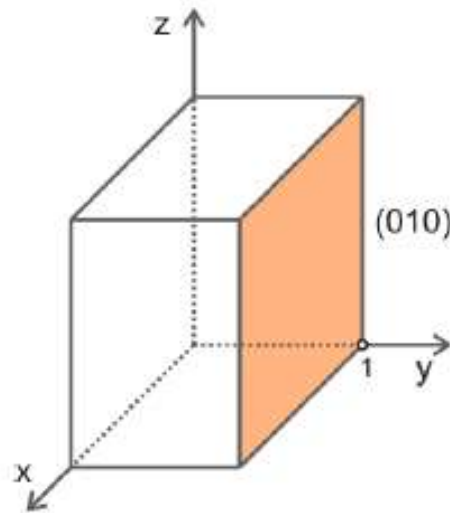
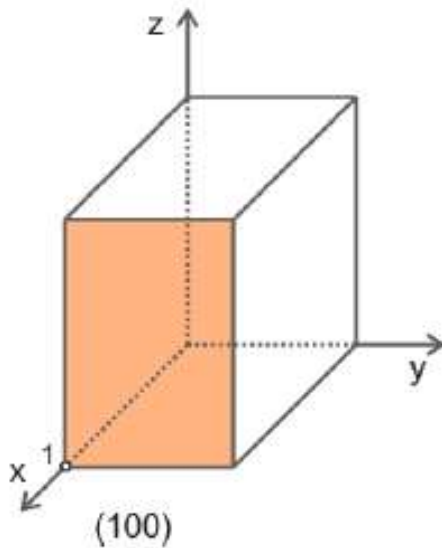
Κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις & κρυσταλλογραφικά επίπεδα

- Όταν ασχολούμαστε με κρυσταλλικά υλικά, γίνεται ορισμένες φορές απαραίτητο να ορίσουμε ένα συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό επίπεδο ατόμων ή μια κρυσταλλογραφική κατεύθυνση.

- **Δείκτες Miller (hkl)** των κρυσταλλογραφικών επιπέδων: χαρακτηρίζουν τον τρόπο διάταξης των εδρών ενός κρυστάλλου ως προς τους άξονές του.



Δείκτες Miller



Συμβολισμός

(hkl)

h

αντίστροφο της τομής του επιπέδου με τον άξονα x

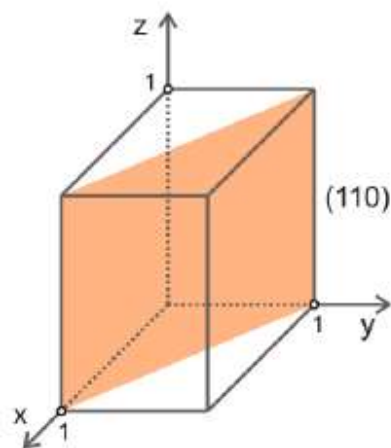
k

αντίστροφο της τομής του επιπέδου με τον άξονα y

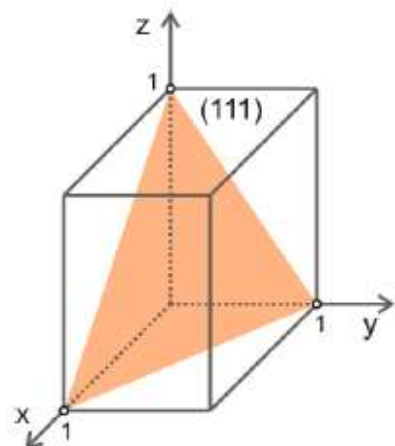
l

αντίστροφο της τομής του επιπέδου με τον άξονα z

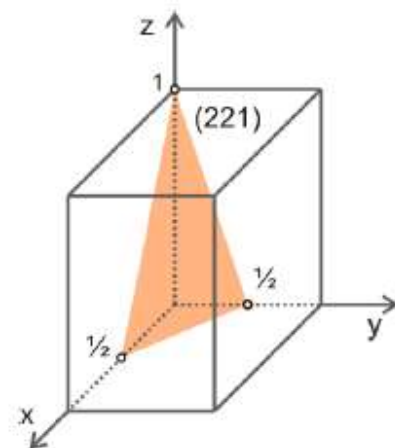
Ορισμένα παραδείγματα...



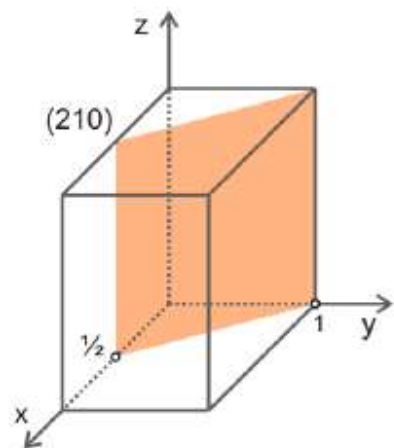
x	y	z
1	1	∞
↓		
h	k	l
1	1	0



x	y	z
1	1	1
↓		
h	k	l
1	1	1

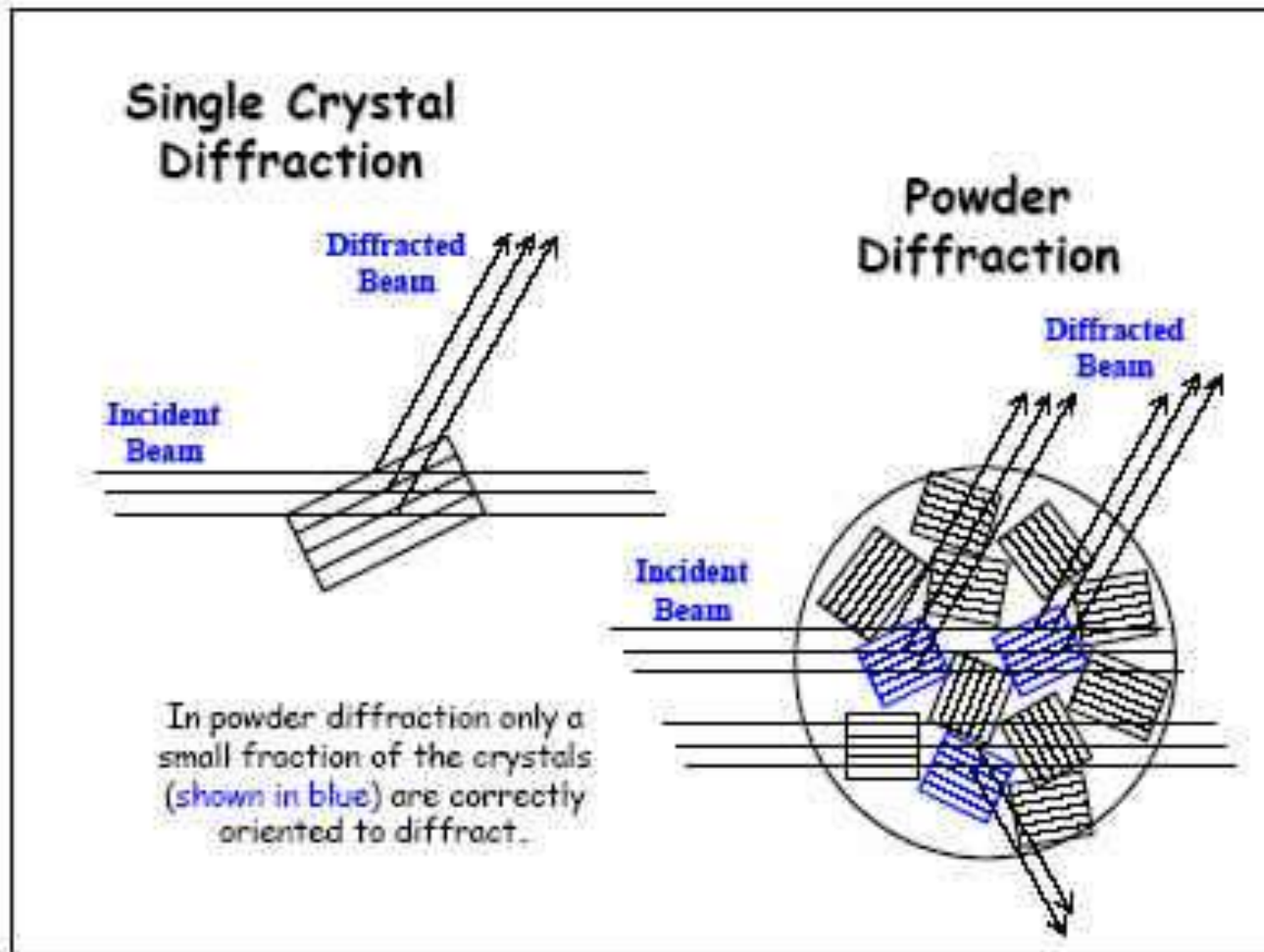


x	y	z
$1/2$	$1/2$	1
↓		
h	k	l
2	2	1



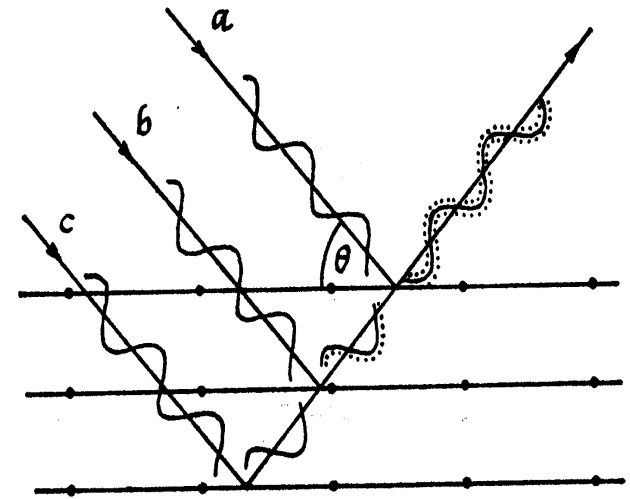
x	y	z
$1/2$	1	∞
↓		
h	k	l
2	1	0

Περίθλαση Ακτίνων-Χ

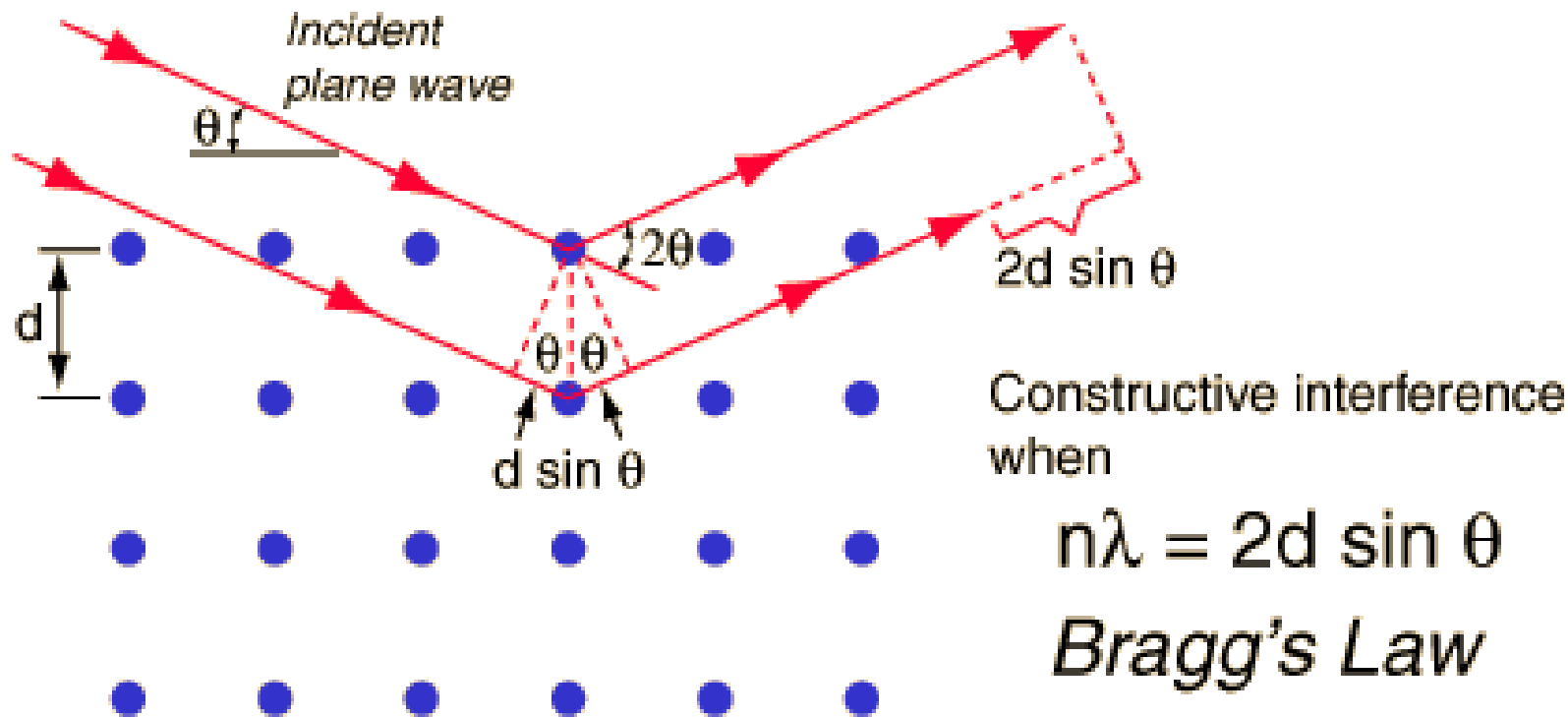


Περίθλαση Ακτίνων-Χ και Νόμος του Bragg (I)

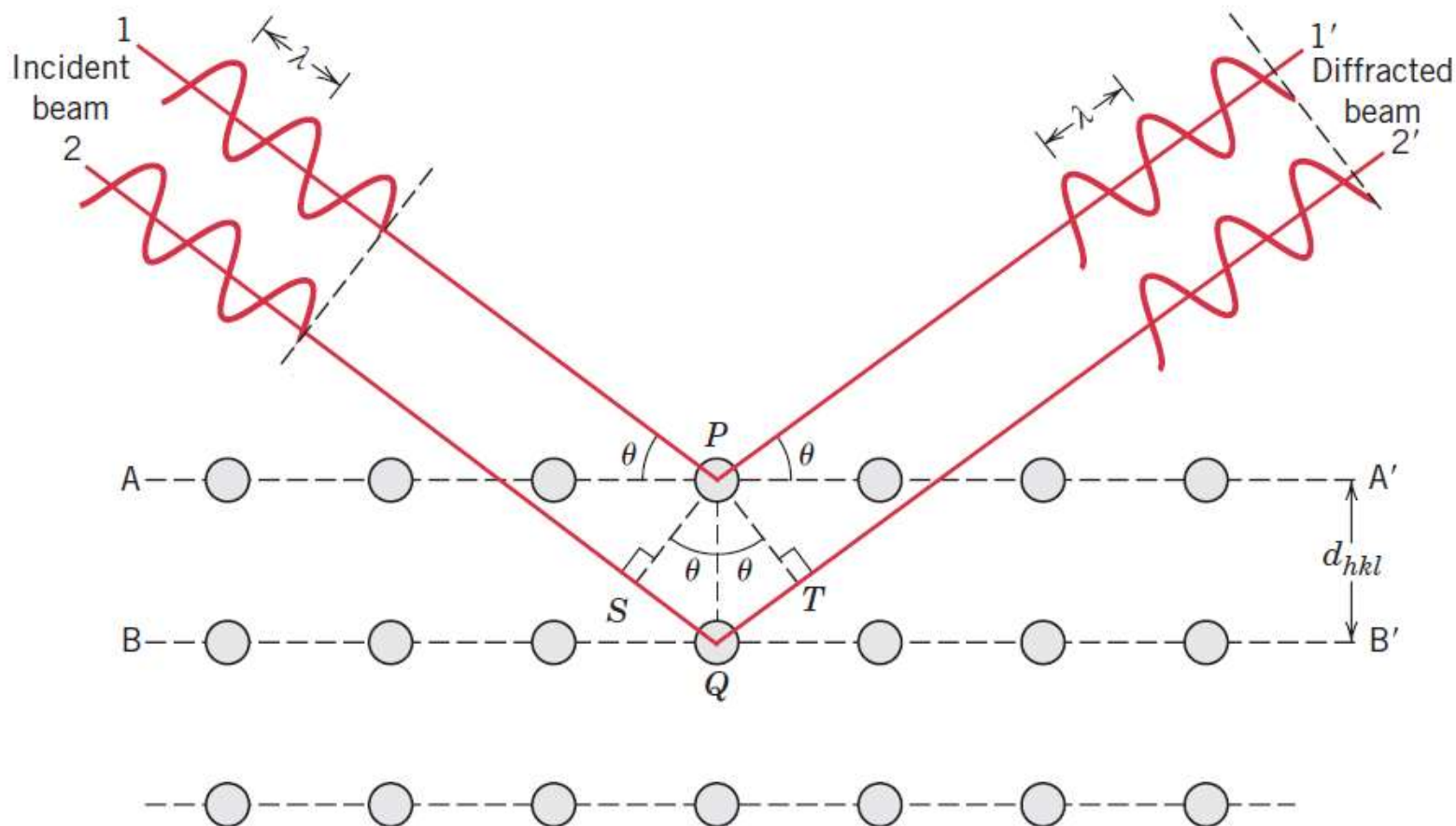
- Ο **William L. Bragg** έδειξε ότι οι ακτίνες Χ δημιουργούν την απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής, όταν περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι όταν ακτίνες Χ προσπέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα



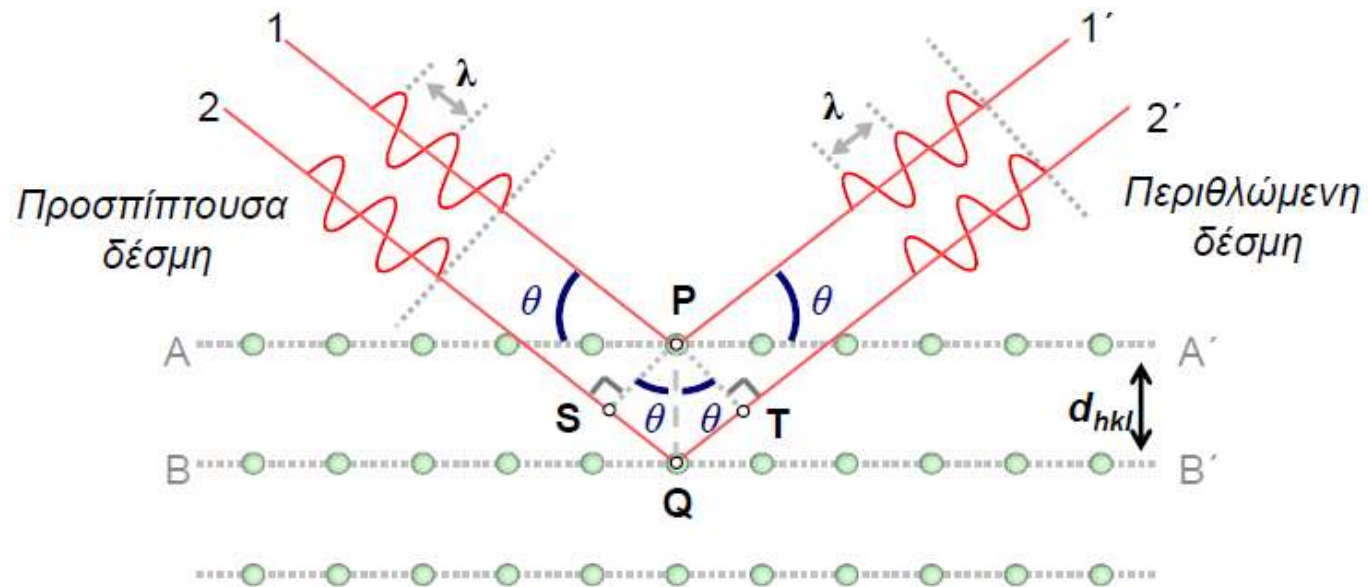
Περίθλαση Ακτίνων-Χ και Νόμος του Bragg (II)



Περίθλαση Ακτίνων-Χ και Νόμος του Bragg (II)



Περίθλαση Ακτίνων-Χ και Νόμος του Bragg (II)



Ενισχυτική συμβολή όταν:

$$SQ + QT = n\lambda$$

$$(SQ) = (QT) = d_{hkl} \sin \theta$$

Απόσταση επιπέδων

μήκος κύματος

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

Νόμος Bragg

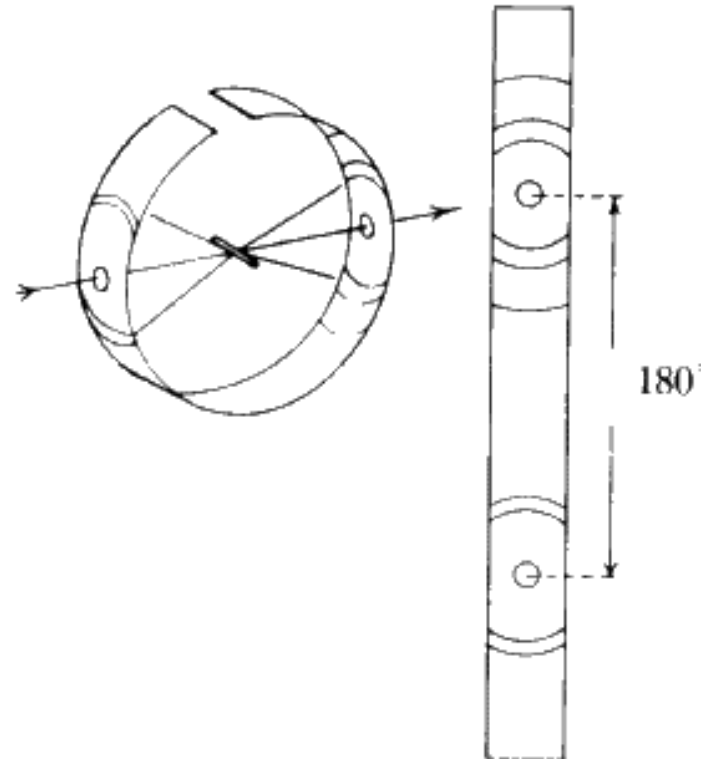


Περίθλαση Ακτίνων-Χ και Νόμος του Bragg (III)

- Οι παράμετροι που βρίσκονται λοιπόν στη διάθεση ενός ερευνητή είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ . **Ζητούμενο από την άλλη είναι τα διάφορα d .** Έτσι τυπικά κάποιος μπορεί να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας κρατώντας σταθερή τη γωνία (μέθοδος Laue), είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σκέδαση (μέθοδος κόνεως – Debye - Scherrer)...

Μέθοδος Debye-Scherrer

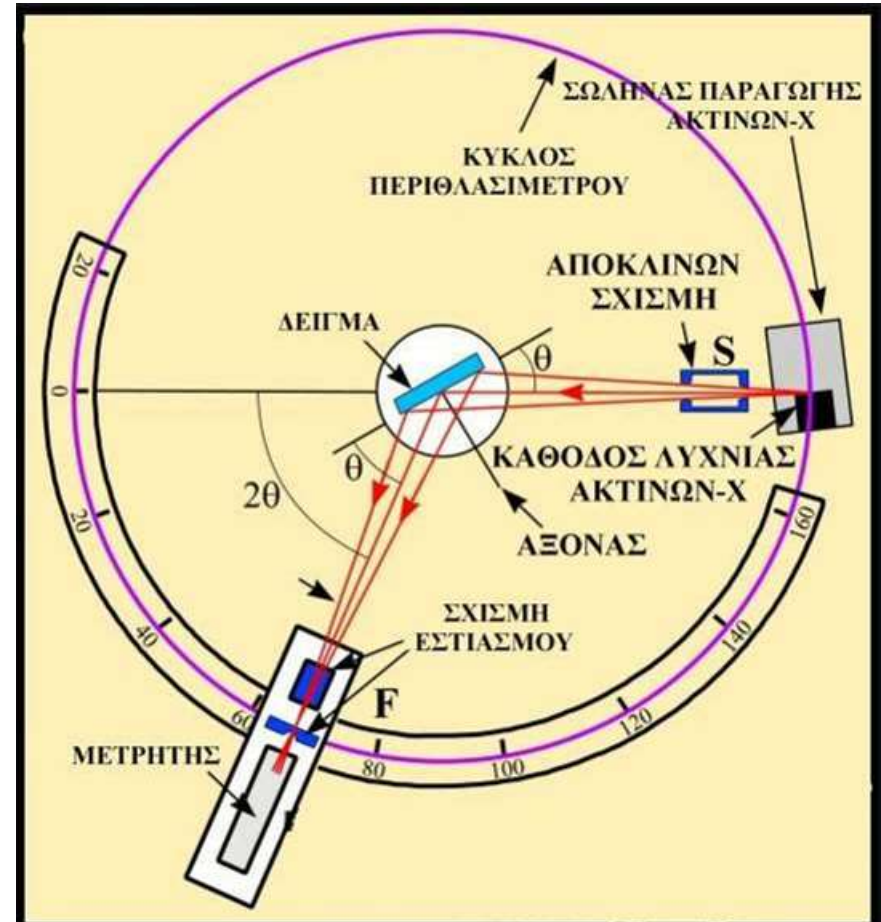
- Το υλικό (σκόνη) αποτελείται από μικρούς κόκκους με τυχαίους προσανατολισμούς. Αυτό σημαίνει, ότι για μονοχρωματική ακτινοβολία κάθε κόκκος θα δώσει σύμφωνη σκέδαση για συγκεκριμένες γωνίες (νόμος του Bragg). Στη μέθοδο σκόνης έχουμε μεταβολή της γωνίας μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης δέσμης (2θ).
- Αν τώρα τυλίξουμε ένα φωτογραφικό φιλμ γύρω από το δείγμα (το φιλμ σχηματίζει δίσκο με κέντρο το δείγμα), καταγράφονται πάνω στο φιλμ οι γραμμές ενίσχυσης για τις κατάλληλες γωνίες θ . Η γωνία ενίσχυσης υπολογίζεται τότε εύκολα από τη σχέση $x/2\pi r = 2\theta/180$, όπου x η απόσταση μιας γραμμής από την κεντρική οπή του φιλμ και r η ακτίνα του θαλάμου.



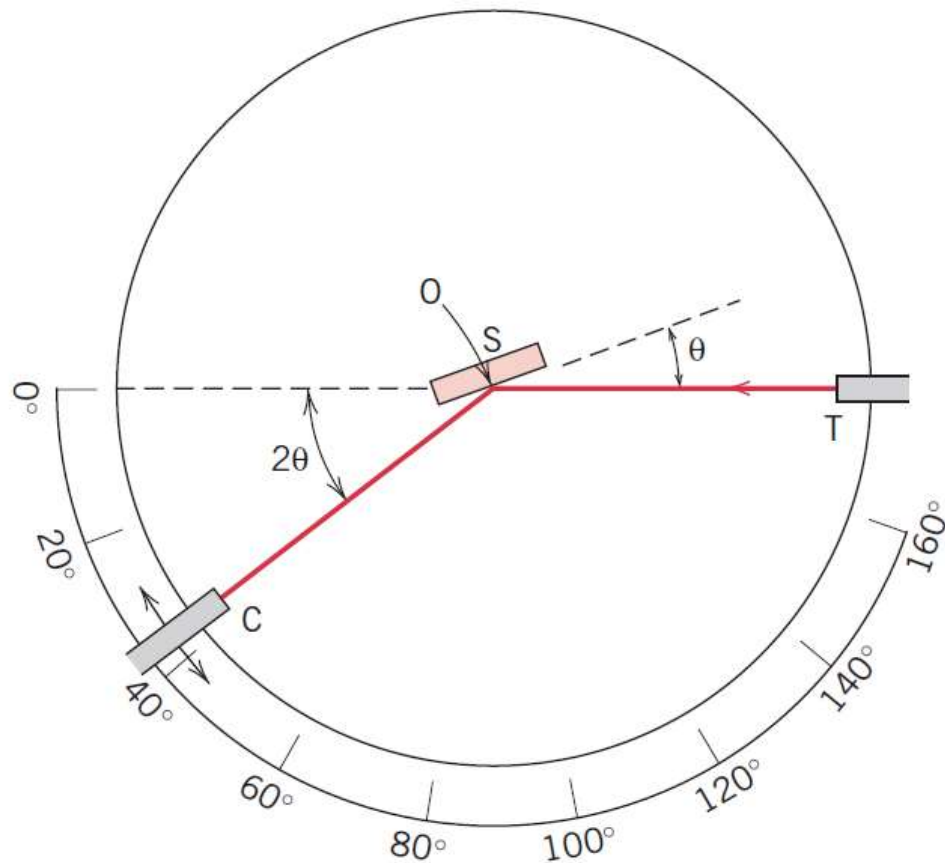
Περίθλαση Ακτίνων Χ – Γεωμετρία Bragg - Brentano

Ένα τυπικό περιθλασίμετρο αποτελείται από τα παρακάτω μέρη:

- Ηλεκτρικό σύστημα υψηλής τάσης για την παραγωγή ακτίνων Χ
- Λυχνία ακτίνων Χ – λεπτής γραμμικής εστίασης
- Γωνιόμετρο δύο κύκλων θ , 2θ με κοινό άξονα περιστροφής
 - Κινητήρα κύκλων
 - Μετρητική διάταξη
- Σύστημα μετατροπής ηλεκτρικού σήματος σε ψηφιακό (interface)
 - Ηλεκτρονικό σύστημα με Η/Υ

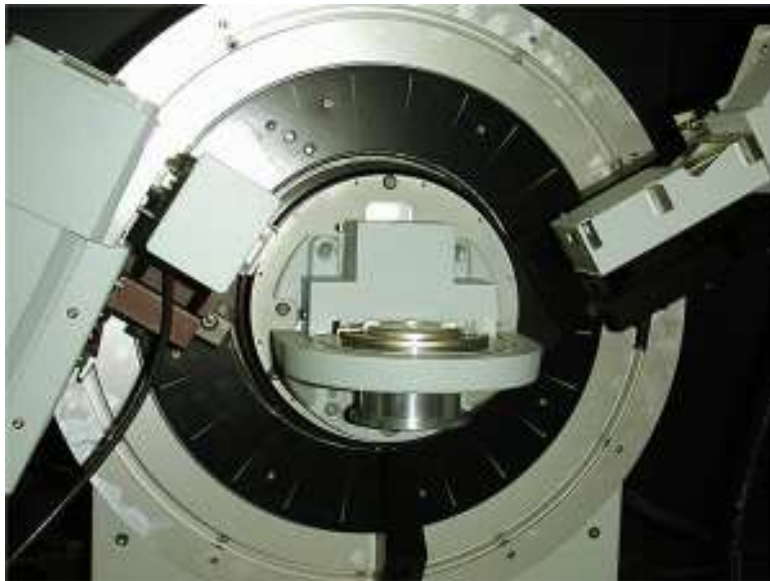


Περίθλαση Ακτίνων Χ – Γεωμετρία Bragg - Brentano



Σχηματική αναπαράσταση ενός περιθλασιμέτρου ακτίνων Χ: T=πηγή ακτίνων Χ, S=δείγμα, C=ανιχνευτής και O=ο άξονας γύρω από τον οποίο περιστρέφεται το δείγμα και ο ανιχνευτής.

Περιθλασίμετρο Ακτίνων Χ (I)



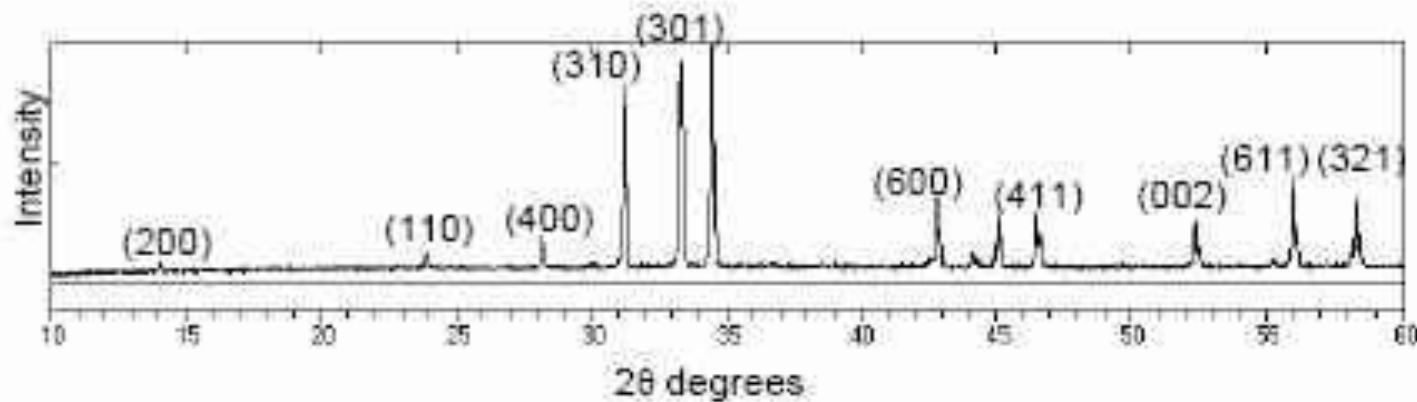
Περιθλασίμετρο ακτίνων
Χ (Bruker D8 Focus).

Περιθλασίμετρο Ακτίνων Χ (II)



Εικ. 5.3. Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ Rigaku (RINT 2000).

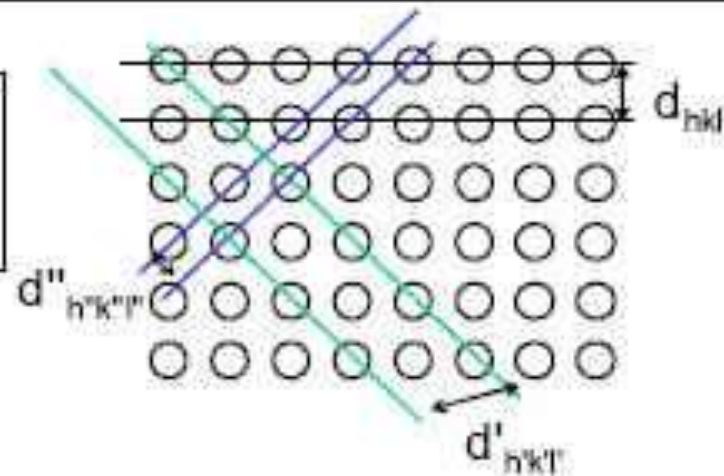
Διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ σε Δείγματα Σκόνης: Γεωμετρία Bragg-Brentano



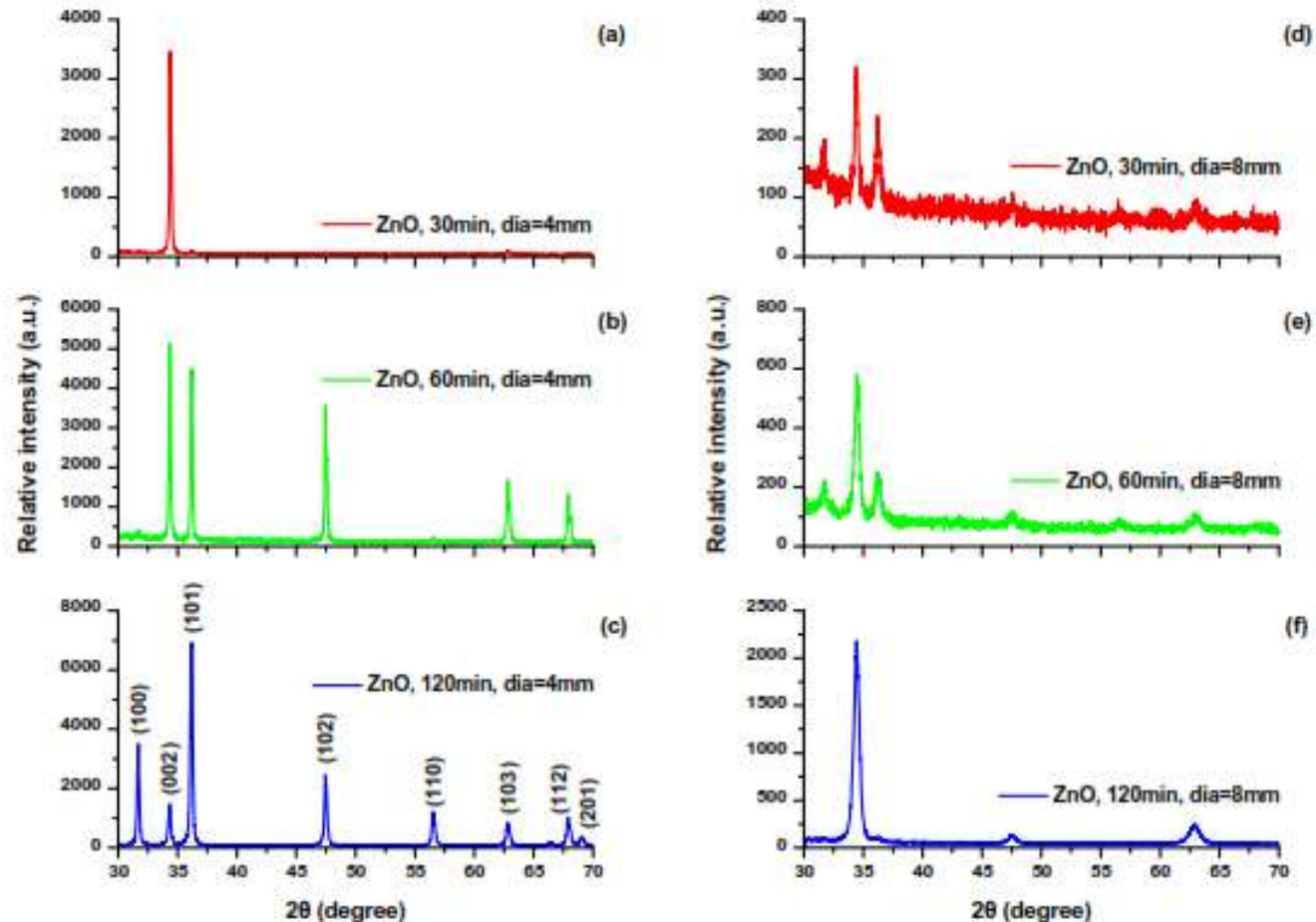
Pattern - a plot of diffracted intensities vs angle of diffraction

One peak for every family of planes fulfilling Bragg's Law

(h,k,l) = Miller Indices



Διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ σε Δείγματα επιστρώσεων



Εικ. 7.55. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ για δείγματα ZnO με την τεχνική USP, με χρήση υδατικού δ/τος $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) και ακροφυσίου διαμέτρου 4 mm για 30 min (a), 60 min (b), 120 min (c) και 8 mm για 30 min (d), 60 min (e), 120 min (f) σε 400 °C, αντίστοιχα.



Διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ σε Δείγματα Σκόνης

Είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλικό στερεό (δακτυλικό αποτύπωμα).

Πληροφορίες

1. Θέση των Bragg Ανακλάσεων:

Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας
Κρυσταλλικό Σύστημα
Ποιοτική Ταυτοποίηση Φάσεων

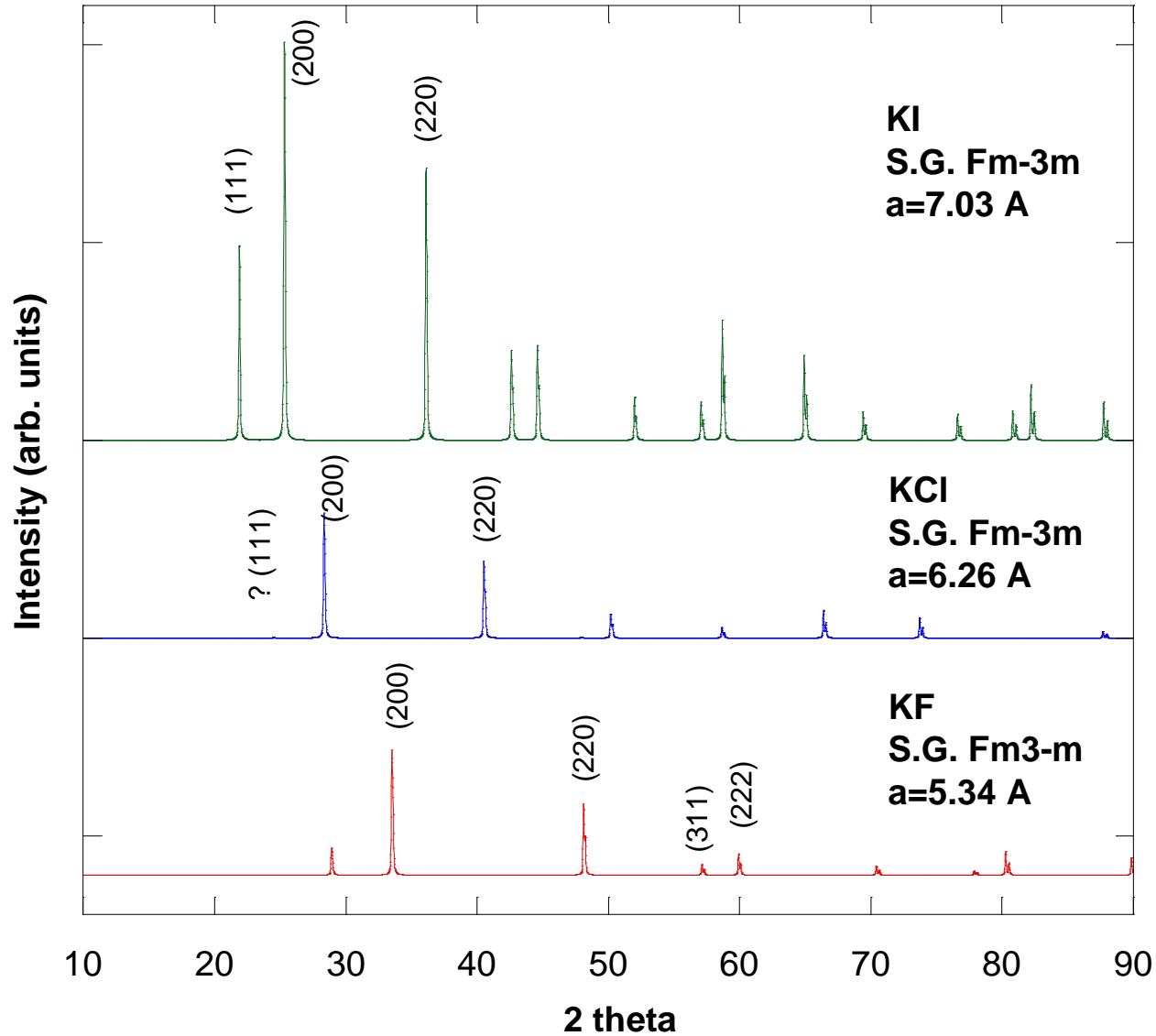
2. Ένταση Ανακλάσεων:

Θέσεις και είδος ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα
Ποσοτική ανάλυση φάσεων
Πληροφορίες για τη συμμετρία

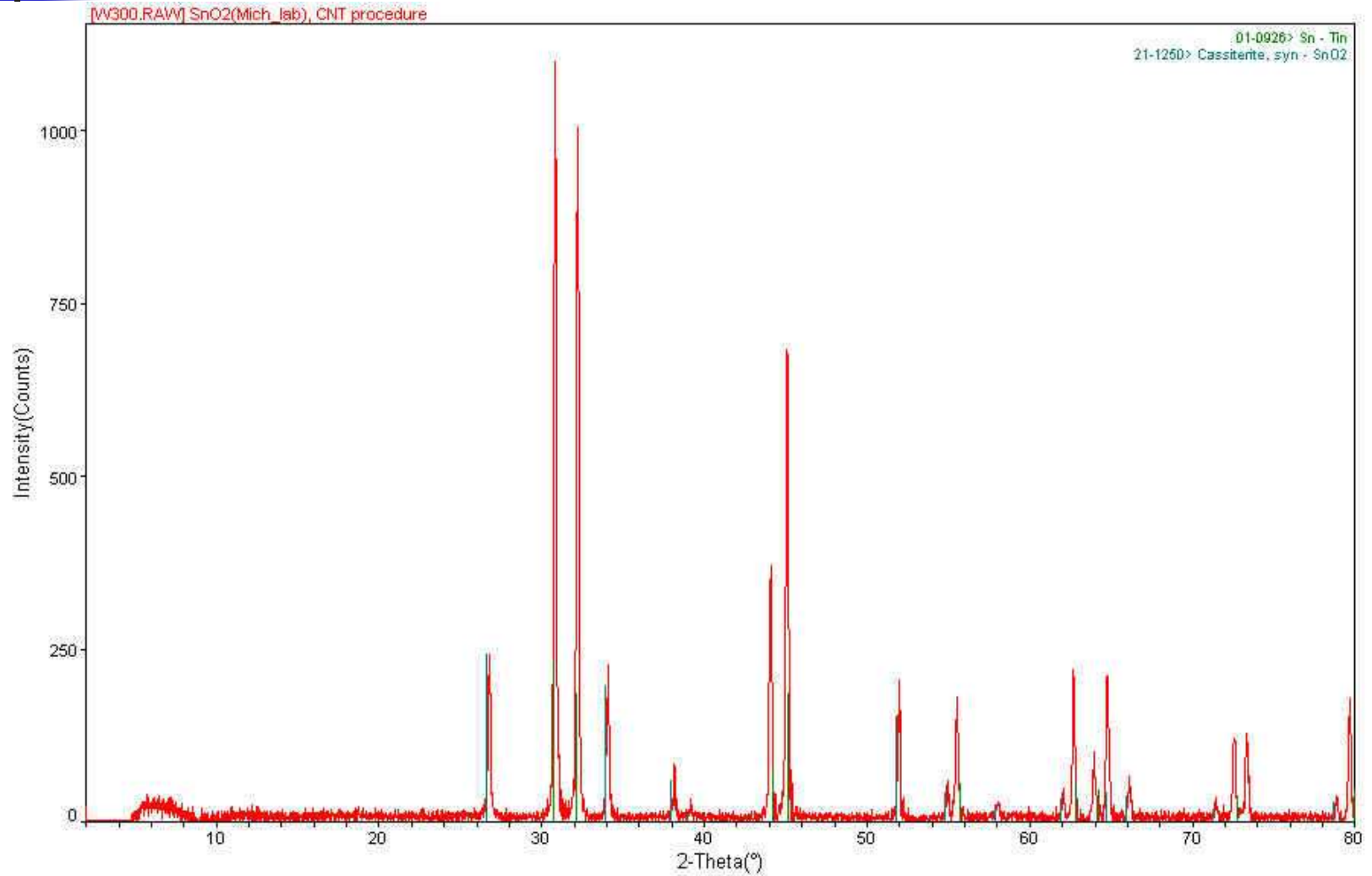
3. Σχήμα και Πλάτος Ανακλάσεων:

Μέγεθος «κρυσταλλίσκων» (2-200 nm)
Πλεγματικές Ατέλειες

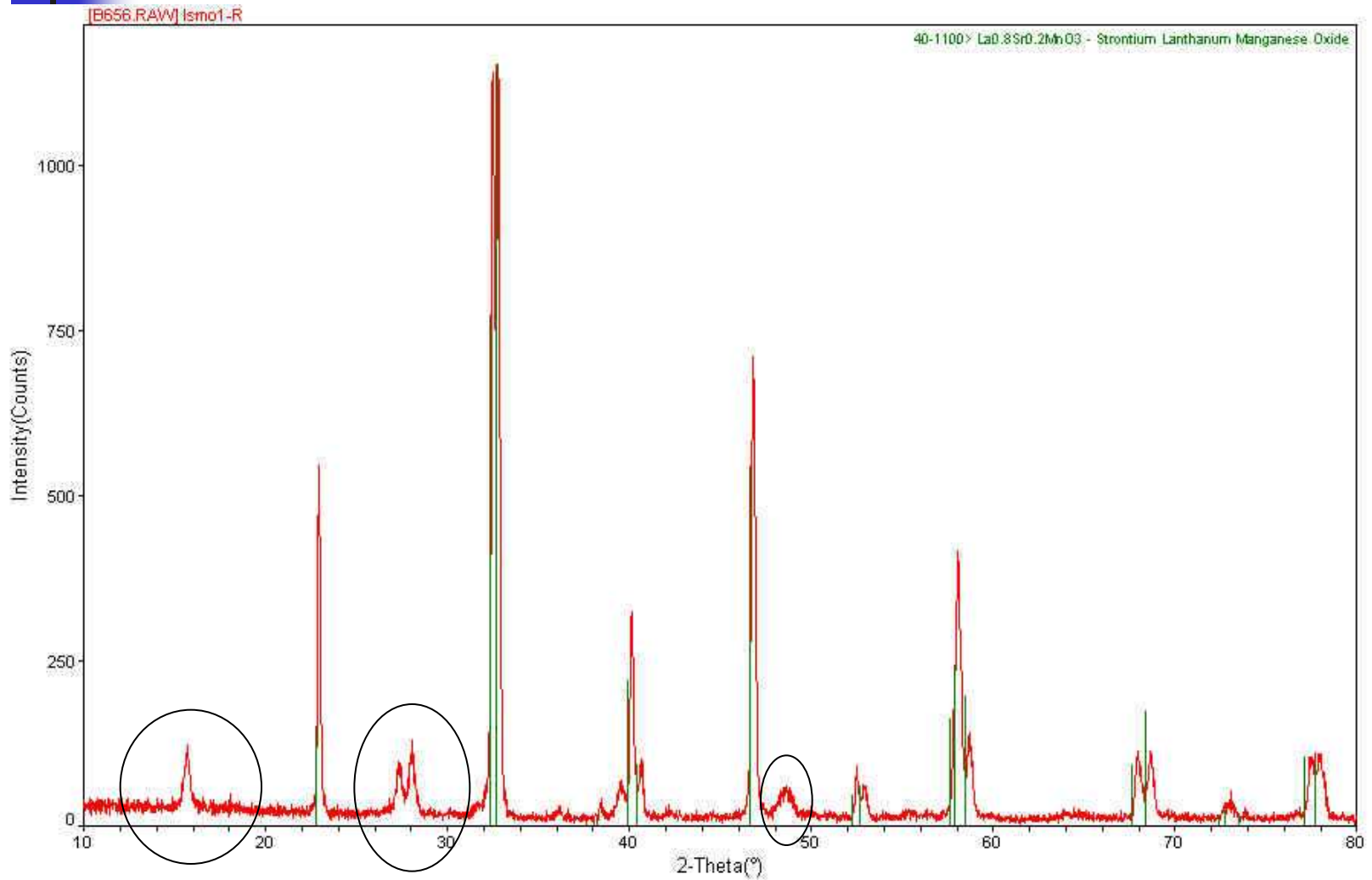
Παραδείγματα: KF, KCl, KI



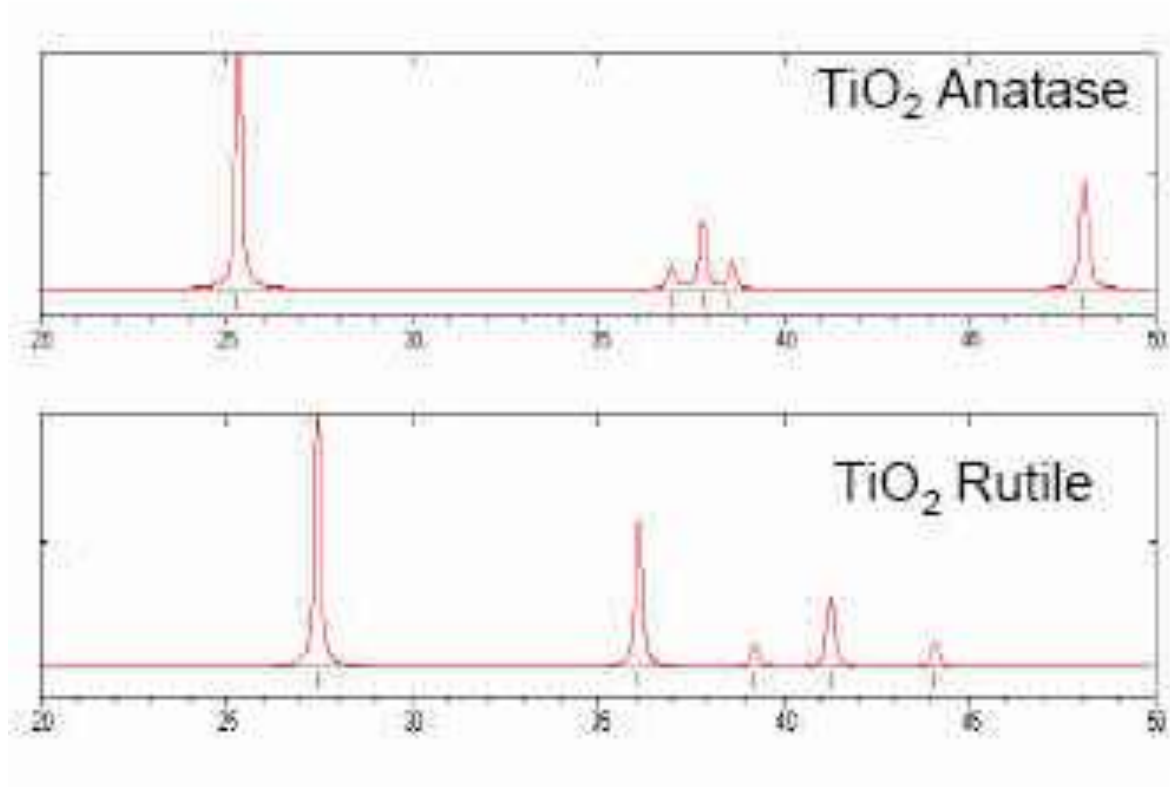
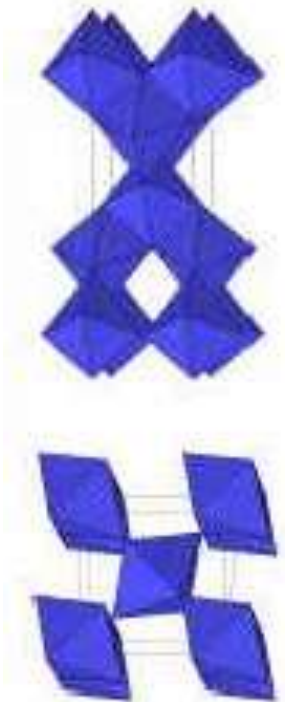
Παραδείγματα: Ταυτοποίηση Φάσεων



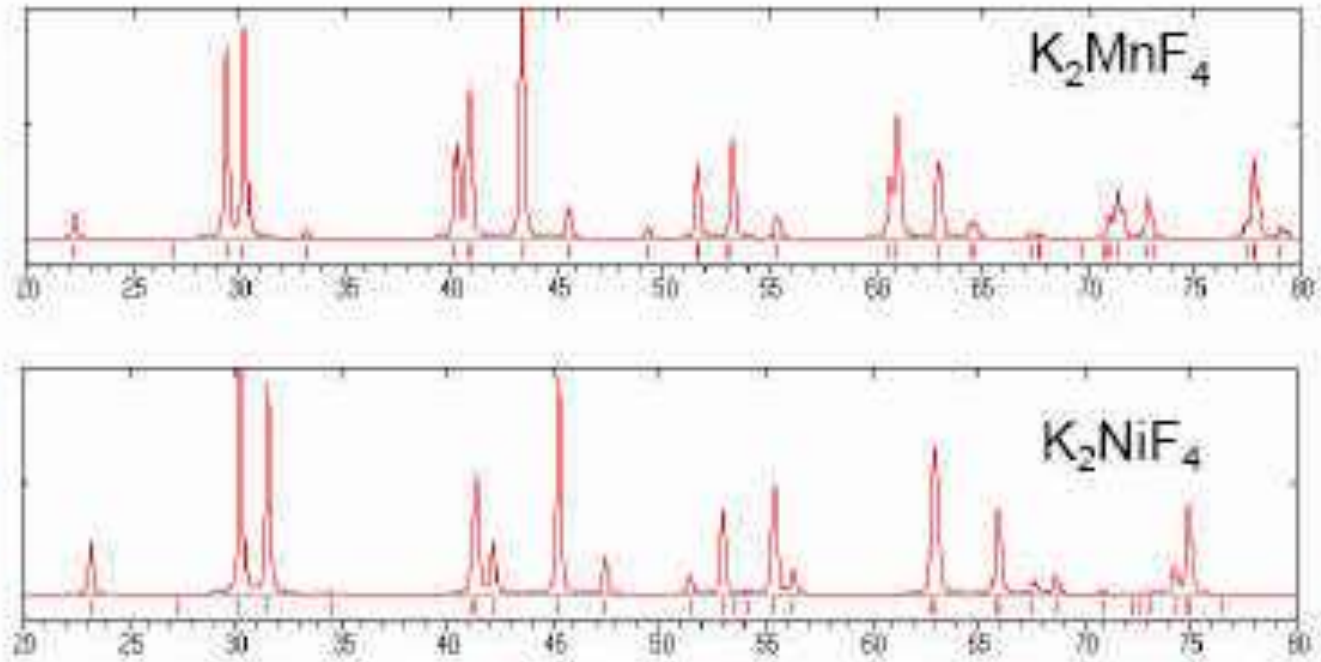
Παραδείγματα: Καθαρότητα Φάσεων



Παραδείγματα: Ίδια ένωση, Διαφορετική Δομή



Παραδείγματα: Ίδια δομή, Διαφορετική Ένωση



$$r_{Mn^{+2}} > r_{Ni^{+2}}$$