

Työ 1.4

Röntgendiffraktio

Pari 18

Otto Salmela 1024166
Valtteri Silde 1009767

Selostuksen laati *Otto Salmela*

Mittaukset suoritettu **16.1.2024**
Selostus palautettu **3.3.2024**

Sisällys

1	Johdanto	2
2	Teoria	2
2.1	Kiinteän aineen rakenne	2
2.2	Röntgenkristallografia	3
2.3	Diffraktio	4
2.4	Röntgensäteilyn tuottaminen, havaitseminen ja spektri	4
3	Laitteisto ja menetelmät	5
3.1	Röntgenlaitteisto	5
3.2	Suodatus ja mittaukset	6
3.3	Laitteiston alustus	7
3.4	Analyysi MATLABilla	8
4	Tulokset	9
4.1	NaCl(100)-kiteen diffraktiospektri ja hilavakio	9
4.2	Piikiekon diffraktiospektri ja leikkaussuunta	12
5	Yhteenveto ja pohdinnat	13
5.1	Tuloksien arviointi	13
5.2	Virhelähteet ja parannuskeinot	14
5.3	Yhteenveto	14
	Viitteet	15
	Liitteet	15
	Liite 1: Kommentoitu MATLAB koodi	15
	Liite 2: fitlm-funktion sovitukset	19

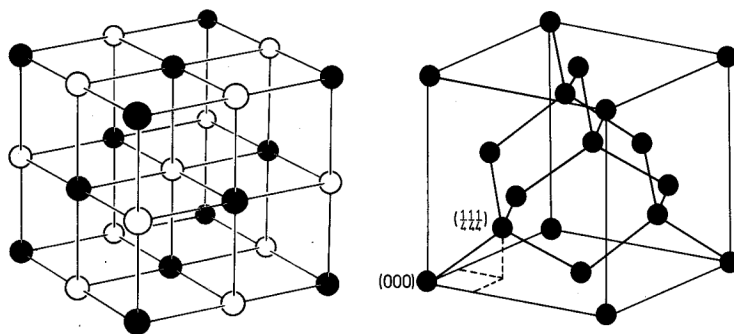
1 Johdanto

Kiinteän aineen rakenne on merkittävä tekijä sen fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien ymmärtämisessä ja määrittämisessä. Tämän työn tarkoituksena on tarkastella röntgensäteilyn diffraktiota kahdesta eri kiteisestä aineesta, natriumkloridista ja piistä, röntgenlaitteiston avulla ja tämän perusteella selvittää näiden aineiden rakenteiden ominaisuuksia. Natriumkloridille määritetään työssä hilavakio ja piikiekolle määritetään leikkaussuunta vastavien diffraktiospektrien avulla. Tässä raportissa ensin käsitellään aiheeseen liittyvää teoriaa, laitteistoa ja käytettyjä menetelmiä, jonka jälkeen tulokset esitellään ja niitä arvioidaan. Lopuksi pohditaan mahdollisia systemaattisten virheiden lähteitä ja parannuskeinoja.

2 Teoria

2.1 Kiinteän aineen rakenne

Kiinteässä aineessa atomit tai molekyylit eivät pääse vapaasti liikkumaan ja niiden muodostamien rakenteiden johdonmukaisuus määrittää kuuluuko aine kiteisiin aineisiin vai amorfisiin aineisiin. Kiteisessä aineessa atomit tai molekyylit ovat järjestäytyneet säännönmukaiseen ja symmetriseen järjestykseen, jossa tietty rakenne toistuu kaikkialla aineessa [1]. Amorfisissa aineissa puolestaan toistuvaa kiderakennetta ei ole eli rakenne on epäsäännöllinen. Kiteisessä aineessa pienintä toistuvaa rakennetta kutsutaan yksikkökopiksi ja tämän kopin sivujen pituuksia hilavakioiksi [2].



Kuva 1: Natriumkloridin (vasen) ja piin (oikea) kuutiolliset hilat [2]

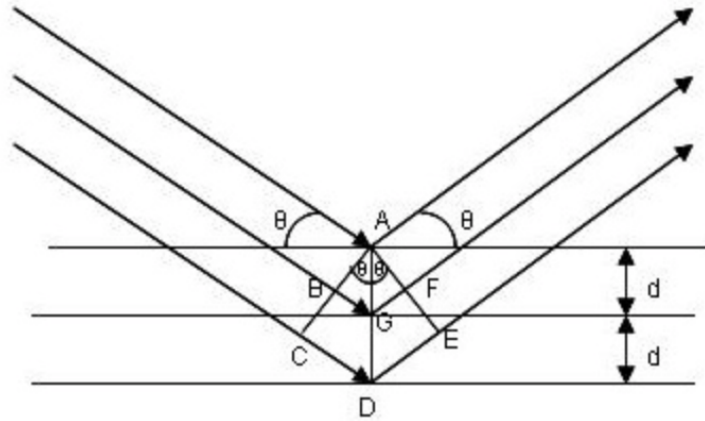
Natriumkloridi (NaCl) ja pii (Si) ovat kummatkin kuutiollisia hiloja, eli niiden yksikkökopin sivujen pituudet ovat yhtäsuuret sekä sivujen tasojen väliset kulmat ovat suoria. Tämän lisäksi kummatkin ovat tahkokeskeisiä, eli nimensä mukaisesti kuution tahkojen keskellä sijaitsee atomi tai mole-

kyyli, ja kummankin hilarakenteen kanta, eli hilarakenteen rakenneyksikkö, on kaksiatominen [2]. Kuvassa 1 nähdään natriumkloridin ja piin yksikkökoppien visualisaatio, jossa nähdään myös kantojen atomien paikat, jotka natriumkloridilla ovat pisteissä $(0, 0, 0)$ ja $a(1/2, 0, 0)$ ja piillä pisteissä $(0, 0, 0)$ ja $a(1/4, 1/4, 1/4)$, joissa siis a on hilavakio. Atomien paikat hilassa muodostavat erisuuntaisia hilatasoja, joita pystytään kuvaamaan Millerin indekseillä (h, k, l) , jotka kuvaavat myös hilatason paikkaa hilassa [2]. Esimerkiksi Millerin indeksit (100) kuvaavat aineen pinnan suuntaista ensimmäistä hilatasoa ja h :n arvoa kasvattamalla saadaan samansuuntaisia hilatasoa, jotka ovat syvemmällä rakenteessa pintaan nähden. Kiteistä ainetta tutkittaessa tulee ottaa huomioon kaikki mahdolliset hilatasot ja miten ne saattavat vaikuttaa saatuihin tuloksiin. Työssä käytetyn NaCl-näytteen leikkaussuunta eli pinnan hilatason Millerin indeksit ovat (100) ja piinäytteen eli piikiekon leikkaussuunta on tuntematon, joten tämä määritetään työssä.

2.2 Röntgenkristallografia

Röntgenkristallografialla tarkoitetaan tieteellistä metodologiaa kiteisen aineen mikrotason järjestyksen selvittämiseksi [3]. Röntgenkristallografiassa hyödynnetään röntgensäteilyä (aallonpituus noin 1 \AA) ja sen diffraktoitumista kiteistä aineista eri hilatasoilta. Röntgensäteily sopii kiteisten aineiden tutkimiseen hyvin, koska sen aallonpituus on samaa suuruusluokkaa kuin kiteisten aineiden hilavakiot. Atomien järjestys aineessa tulee olla säännönmukaisista, jotta diffraktiokuvioita pystytään havaita, joten tämä tekniikka ei toimi amorfisia aineita tutkittaessa. Röntgenkristallografia on tieteenalana yli sata vuotta vanha, mutta se on pysynyt ensisijaisena tapana karakterisoida ja tutkia kiteisiä aineita tähän päivään asti [3]. Tässä työssä hyödynnämme röntgenkristallografian metodeja natriumkloridin hilavakion ja piikiekon leikkaussuunnan selvittämiseksi.

2.3 Diffraktio



Kuva 2: Kaavio diffraktiosta kiderakenteen tasoilta [3]

Röntgendiffraktio perustuu sähkömagneettisen säteilyn heijastumiseen hilarakenteesta eri tasoilta ja tasoaaltojen interferenssiin [2]. Koska kiteisellä aineella on säännönmukainen rakenne, pääsee röntgensäteily diffraktoitumaan kuvan 2 mukaisesti kiderakenteen eri tasoilta, jolloin säteet interferoivat Braggin lain mukaisesti. Mahdolliset eri hilatasot tulee kaikki ottaa huomioon Millerin indeksejä käyttäen, jolloin kuutiollisille hiloille saadaan ehto diffraktiokulmille [2]:

$$\sin^2(\beta) = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (1)$$

Kaavassa (1) h , k ja l kuvaavat mahdollisia Millerin indeksejä, λ röntgensäteilyn aallonpituutta, a aineen hilavakiota ja β röntgensäteilyn tulokulmaa eli tässä työssä näytteen kulmaa. Natriumkloridin diffraktiospektrissä piikkejä syntyy vain, jos h , k ja l ovat kaikki joko parillisia tai parittomia, joten työssä käytetyn näytteen eli NaCl(100) tapauksessa piikkejä syntyy, kun h on positiivinen parillinen kokonaisluku. Piin tapauksessa diffraktiopiikkejä syntyy aiemmin mainitun ehdon lisäksi vain, kun $(h+k+l)/2$ ei ole pariton kokonaisluku.[2]

2.4 Röntgensäteilyn tuottaminen, havaitseminen ja spektri

Röntgensäteilyä tuotetaan röntgenlähteellä, jossa tietyistä aineista (yleensä jokin raskas alkuaine) irrotetaan alimmalta kuorelta elektroneja törmäyttämällä aineeseen elektroneja, jolloin tämän tyhjän paikan korvaa elektroni ylemmältä kuorelta ja tässä prosessissa vapautuu aineelle karakteristista

säteilyä eli fotoni. Ensimmäisenä röntgensäteilyn havaitsemiseen käytettyä mittalaitetta voidaan pitää geigerputkea, jota käytetään myös tässäkin työssä ja joka perustuu elektronien irtoamiseen atomeista röntgensäteilyn osuessa näihin. Geigerputkessa tämä ionisaatio havaitaan jännitteen putoamisena tai pienenä virtapiikkinä, jotka voidaan helposti mitata ja havaita. [2]

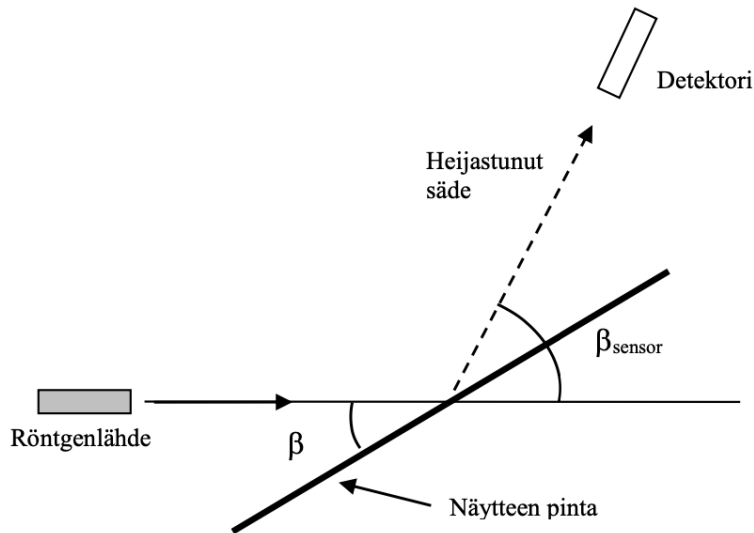
Röntgensäteilyn tuottamassa spektrissä tullaan näkemään karakteristisen säteilyn tuottamia piikkejä, joita nähdään useampia, koska säteily diffraktoituu eri hilatasoilta. Näiden piikkien lisäksi tulee diffraktiospektrissä näkymään jarrutussäteilyä, jota syntyy, kun elektronin törmäyksessä röntgenlähteen aineeseen tämä elektroni hidastuu [2]. Karakteristisen säteilyn aiheuttamat intensiteettihiipit tulevat kuitenkin olemaan selviä verrattuna jarrutussäteilyyn, jolloin voidaan hyödyntää kaavaa (1) natriumkloridin hilavakion määrittämiseen, kun käytetään karakteristista säteilyä vastaavaa aallonpituutta. Nämä aallonpituudet voidaan laskea kaavasta

$$\lambda = \frac{hc}{E}, \quad (2)$$

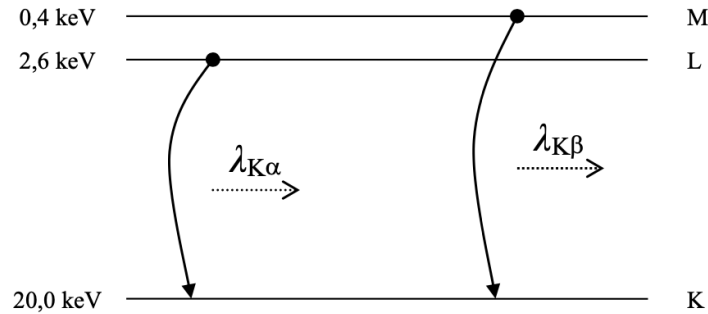
jossa h on Planckin vakio, c on valon nopeus tyhjiössä ja E on fotonin energia.

3 Laitteisto ja menetelmät

3.1 Röntgenlaitteisto



Kuva 3: Röntgenlaitteiston mittausgeometria [4]



Kuva 4: Molybdeenin energiatasot ja karakteristisen säteilyn syntyminen [2]

Röntgenlaitteiston toimintaperiaate perustuu pitkälti aiemmin käsitellyyn teoriaan. Kuvassa 3 nähdään vasemmalla röntgenlähde, josta röntgensäteily osuu keskellä olevaan näytteen pintaan, jonka kulmaa vaakatasoon nähden pystytään muuttamaan. Säteily heijastuu näytteen pinnasta ja osuu detektoriin, joka on siis kyseisessä laitteessa geigerputki. Myös detektorin kulmaa vaakatasoon nähden pystytään muuttamaan ja sen tulisi mittauserometrian mukaan olla kaksinkertainen näytteen kulmaan nähden.

Laitteistossa röntgenlähteenä toimii röntgenputki, jonka tärkeimmät kaksi komponenttia ovat anodi ja katodi. Katodilta irrotetaan elektroneja lämmittämällä sitä sähkövirralla, jonka jälkeen elektronit kiihdytetään jännite-eron avulla kohti anodia, josta ne irrottavat elektroneja aiemmin käsitellyn teorian mukaan, mikäli energia riittää siihen [2]. Kiihdytysjännite työn mittauksissa on 35 kilovoltia ja katodin läpi kulkeva virta 1 milliampeeri. Röntgenlaitteisto käyttää anodimateriaalina molybdeenia, joka synnyttää K_α - ja K_β -säteilyä elektronin siirtyessä alemmalle tasolle, mikä on esitetty kuvassa 4. K_α - ja K_β -säteilyiden energiat ovat vastaavasti kuvan 4 ja laitteiston dokumentaation perusteella 17,4 keV ja 19,6 keV ja aallonpituuksiksi dokumentaatioissa annetaan vastaavasti 71,1 pm ja 63,1 pm [5]. Nämä eivät täysin vastaa toisiaan laskettaessa aallonpituudet kaavasta (2), joten röntgenlaitteiston antamat energioiden ja aallonpituuksien lukemat ovat siis pyöristettyjä. Tässä työssä käytetyiksi arvoiksi on valittu emittoitujen fotonien energia, joista ollaan laskettu kaavaa (2) käyttäen vastaavat aallonpituudet.

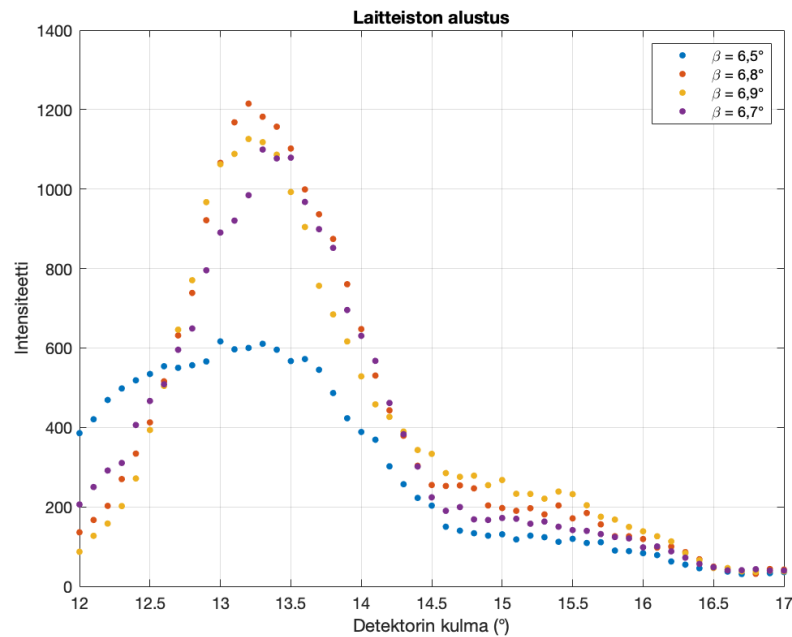
3.2 Suodatus ja mittaukset

Diffraktiospektristä halutaan vaimentaa K_β -säteilyn vaikutusta, jolloin spektristä tulee yksinkertaisempi ja helpommin tulkittava ja etenkin piin mittauksissa spektrissä voidaan tarkastella vain K_α -säteilyn aiheuttamia piikkejä, mikä helpottaa tuloksien käsittelyä. K_β -säteilyn energia on 19,6 keV ja K_α -säteilyn energia 17,4 keV, ja koska haluamme vaimentaa K_β -säteilyä, täytyy valita suodatinmateriaali, jonka massavaimennuskertoimen nousee äkil-

lisesti näiden kahden energian välillä röntgenfotonin ja suodatinmateriaalin elektronien vuorovaikutuksen takia [2]. Työohjeen liitteen 1 perusteella Zr eli zirkonium sopii parhaiten suodattamaan K_β -säteilyä, joten suodatinmateriaalina työssä käytetään zirkoniumia [4].

NaCl(100)-näytteen hilavakion määrittämisessä ei käytetä suodatusta, mutta suodattimen toimivuus todennetaan natriumkloridilla toisella mittauksella, jonka jälkeen suodatin jätetään piin mittausta varten aiemmin mainittujen syiden takia. Varsinaisia mittauksia suoritetaan siis kolme, jotka kaikki toimivat samalla periaatteella: kuvassa 3 visualisoidun näytteen pinnan kulmaa β muutetaan $0,1^\circ$ välein mittausvälillä $2,5^\circ$ - 35° ja pidetään tietyssä kulmassa joko 2s (NaCl(100)) tai 3s (Si), jolloin laitteisto mittaa detektorin saaman vastaavan intensiteetti lukumäärän tässä ajassa. Näin saadaan natriumkloridin ja piin diffraktiospektrit aiemmin mainitulla mittausvälillä, joista voidaan nähdä karakteristisien säteilyjen aiheuttamat piikit.

3.3 Laitteiston alustus



Kuva 5: Laitteiston alustuksessa mitatut diffraktiopiikit neljällä eri näytteen kulman arvolla

Ennen varsinaisten mittausten aloittamista laitteisto tulee alustaa, niin että detektori on oikeassa kulmassa näytteeseen nähden, jolloin saadaan suurin intensiteetti röntgensäteilystä [4]. Tämä alustus suoritetaan natriumkloridin voimakkainta diffraktiopiikkiä käyttäen, joten ensiksi tämä pitää löytää.

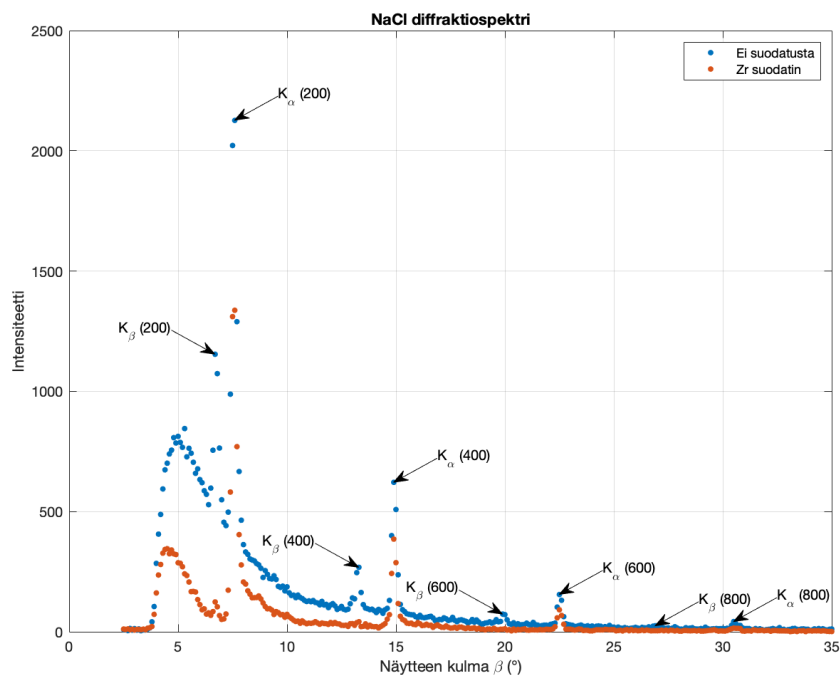
Kuvassa 5 nähdään NaCl(100)-näytteen diffraktiopiikit neljällä eri näytteen kulmalla detektorin kulman mittausvälillä 12° - 17° . Kuvaajasta huomataan, että $6,8^{\circ}$ näytteen kulmalla saadaan suurin intensiteetti ja kulmilla tämän läheisyydessä eli $6,7^{\circ}$ ja $6,9^{\circ}$ saadaan pienempi intensiteetti, joten suurin diffraktiopiikki on löydetty. Datasta nähdään, että suurin piikki saadaan kulmalla $13,2^{\circ}$, joten detektorin kulma muutetaan vastaavaksi ja näytteen kulma muutetaan $6,8$ asteeksi. Tämän jälkeen voidaan yhdistää detektori ja näytteen kulma näillä arvoilla, jolloin niiden kulmat muuttuvat aina tässä suhteessa. Nyt voidaan palauttaa näytteen kulma silmämääräisesti arvioituun nollakohtaan ja asettaa uusi nollataso. Näytteen kulmaa muutettiin $0,1$ asteeseen asti eli kulmaa vähennettiin $6,7^{\circ}$.

3.4 Analyysi MATLABilla

Mittauksien perusteella tuotetaan kuvaajat MATLABilla, joista analysoidaan diffraktiopiikkejä. Piikkien paikat ja Millerin indeksit määritetään, jonka jälkeen sovitetaan natriumkloridin dataan kaavan (1) mukaisesti suora MATLABin valmiilla funktiolla `fitlm`, joka käyttää pienimmän neliösumman menetelmää suoran sovituksessa [6]. Tämän perusteella määritetään suoran kulmakerroin, josta saadaan hilavakiolle arvio, jota verrataan taulukkoarvoon.

4 Tulokset

4.1 NaCl(100)-kiteen diffraktiospektri ja hilavakio



Kuva 6: NaCl(100)-kiteen diffraktiospektri ilman suodatusta ja zirkonium suodattimen kanssa

Taulukko 1: NaCl diffraktiospektrin piikkien kulmat ja arvioidut virheet

Piikki (K_α/K_β , indeksit (hkl))	β (°)	$\Delta\beta$ (°)
K_β (200)	6,7	0,1
K_α (200)	7,6	0,1
K_β (400)	13,3	0,2
K_α (400)	14,9	0,1
K_β (600)	19,9	0,2
K_α (600)	22,5	0,2
K_β (800)	26,9	0,3
K_α (800)	30,5	0,3

Kuvassa 6 nähdään natriumkloridin diffraktiospektri mitattuna ensin ilman suodatinta ja tämän jälkeen suodattimen kanssa. Diffraktiospektrissä nähdään selvästi melkein kaikki K_β - ja K_α -säteilyn aiheuttamat piikit eri pinnan

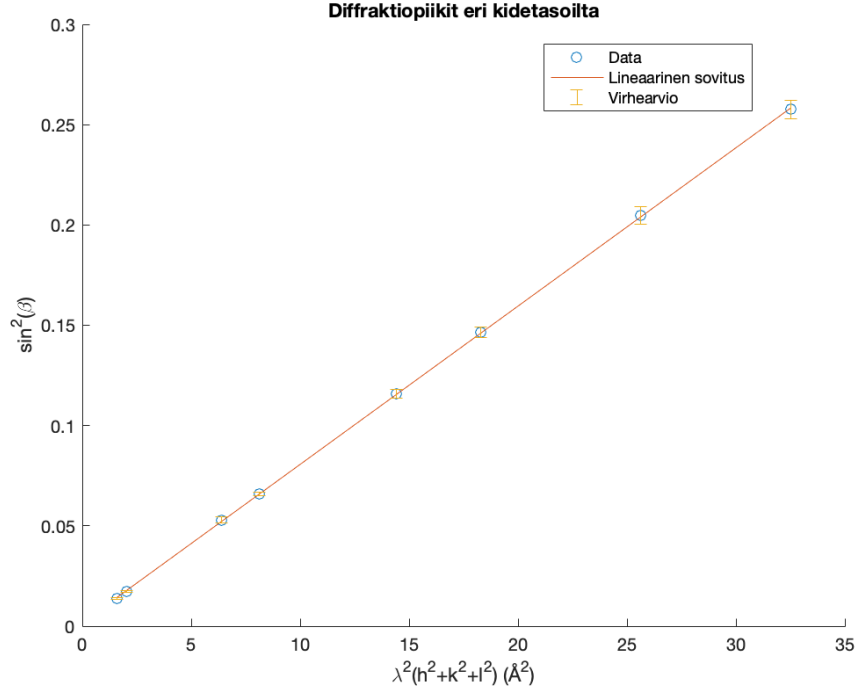
suuntaisilta tasoilta eli eri Millerin indeksien kertaluvuilla. Viimeiset kaksi piikkiä ovat intensiteetiltään melko pieniä, joka vaikeuttaa niiden erottamista jarrutussäteilystä, mutta piikit ovat silti selviä dataa analysoidessa. Kuten aiemmin mainittiin, NaCl(100)-näytteellä syntyy diffraktiopiikkejä vain kun h on positiivinen kokonaisluku, joten kuvan 6 piikkien Millerin indeksit ovat nimetty tämän perusteella, ja K_β -säteilyn aiheuttama piikki havaitaan spektrissä aina ennen K_α -piikkiä kaavan (1) mukaan. Taulukossa 1 on esitetty piikkejä vastaavat näytteen kulmat sekä niiden arvioidut virheet, jotka on määritetty vastaavan piikin leveyden perusteella.

Kuten aiemmin mainittiin, Zr sopii parhaiten K_β -säteilyn vaimentamiseen, joten zirkoniumista tehty suodatin kiinnitettiin röntgenlähteen eteen. Kuvassa 6 nähdään suodatettu diffraktiospektri, jossa K_β -säteilyn aiheuttamat piikit ovat vaimentuneet merkittävästi verrattuna K_α -säteilyn aiheuttamiin piikkeihin, mutta koko spektrin intensiteetti on vaimennut huomattavasti verrattuna spektriin, jossa ei käytetty suodatinta. Suodatin siis toimi halutusti, joten zirkoniumista tehtyä suodatinta voidaan käyttää piin spektrin mittauksessa.

Nyt kun diffraktiospektrin piikkien kulmat ovat selvitetty, voidaan kaavaa (1) käyttämällä selvittää natriumkloridin hilavakio sovittamalla siihen suora ja laskemalla hilavakio eli a tämän kulmakertoimesta. Suoran sovittamiseksi tulee ensin laskea $\lambda^2(h^2 + k^2 + l^2)$ termit, jossa $\lambda = 0,713 \text{ \AA}$, kun kyseessä on K_α -piikki ja $\lambda = 0,633 \text{ \AA}$, kun kyseessä on K_β -piikki (nämä laskettu kaavasta (2) kahden desimaalin tarkkuudella), ja niitä vastaavat $\sin^2(\beta)$ termit.

$$\Delta \sin^2 \beta = \left| \frac{d}{d\beta} (\sin^2 \beta) \right| \Delta \beta = 2 \sin \beta \cos \beta \Delta \beta \quad (3)$$

$\sin^2(\beta)$ termejä vastaavat virheet saadaan kokonaisdifferentiaalista, joka on esitetty kaavassa (3), jossa itseisarvo on pystytty poistamaan, koska lauseke on positiivinen kaikkialla mitta-alueessa.



Kuva 7: Kaavan (1) mukainen sovitus

Kuvassa 7 nähdään kaavan (1) mukainen sovitus, jossa on laskettu jokaiselle datapisteelle y-suuntainen virhe kaavan (3) mukaisesti. Datapisteisiin on sovitettu MATLABin fitlm funktiota käyttäen suora (liite 1) ja liitteessä 2 nähdään fitlm funktion antamat estimaatit suoran leikkauspisteelle ja kulmakertoimelle. fitlm-funktion antamia virhesuoria ei ole esitetty kuvassa 7, sillä suorat kulkevat silmämääräisesti melkein täydellisesti sovituksen päällä, joten virhesuorat vaikeuttaisivat tarpeettomasti kuvaajan tulkitsemista. Kulmakertoimen arvoksi ja keskivirheeksi funktio antaa $k = 0,0078904 \pm 2,1193 \cdot 10^{-5}$, jonka yksikkö on siis \AA^{-2} .

$$k = \frac{1}{4a^2} \quad (4)$$

$$\Delta a = \frac{\Delta k}{\left| \frac{dk}{da} \right|} = 2a^3 \Delta k \quad (5)$$

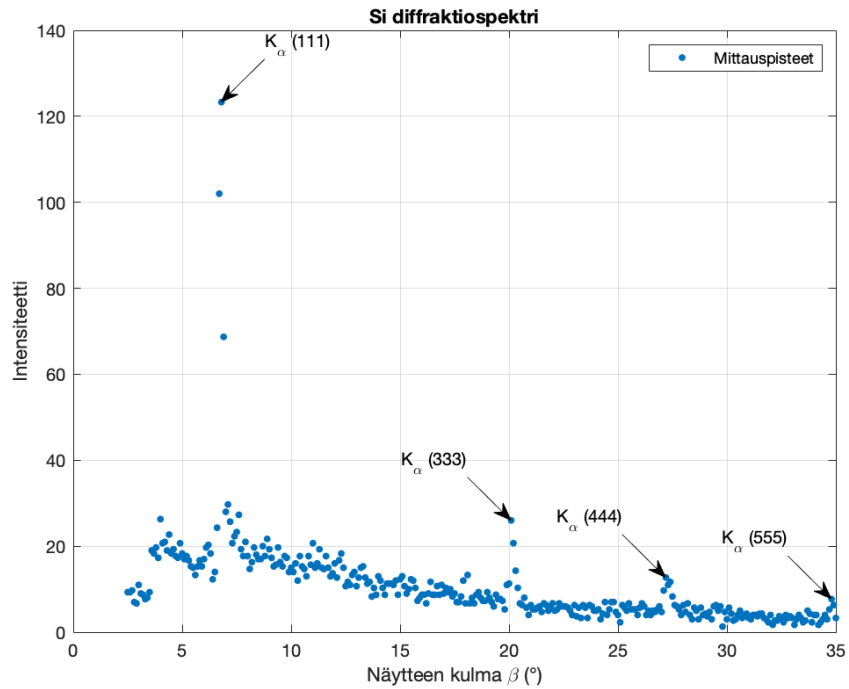
Kaavasta (4) voidaan selvittää hilavakio, jonka arvoksi saadaan noin $5,63 \text{\AA}$ ja virhe voidaan johtaa kokonaisdifferentiaalista, jolloin saadaan kaava (5), joka antaa virheeksi noin $7,56 \cdot 10^{-13} \text{m}$.

4.2 Piikiekon diffraktiospektri ja leikkaussuunta

Taulukko 2: Piin diffraktiopiikkien kulmat eri leikkaussuunnille

Kiekon leikkaussuunta	Kertaluku	Diffraktiokulmat (°)
100	n=4	15,2
	n=8	31,7
110	n=2	10,7
	n=4	21,8
	n=6	33,8
111	n=1	6,5
	n=3	19,9
	n=4	27,1
	n=5	34,6

Taulukosta 2 nähdään kaavalla (1) lasketut diffraktiokulmat piikiekon mahdollisille leikkaussuunnille. Taulukossa on laskettu K_α -säteilyn ($\lambda = 0,713 \text{ \AA}$) aiheuttamat piikit mittausvälillä $2,5^\circ$ - 35° , kun piikiekon hilavakio on $5,431 \text{ \AA}$ [4] ja kun diffraktiopiikkejä ei synny kappaleessa 2.1 mainituissa tapauksissa.



Kuva 8: Piikiekon diffraktiospektri zirkonium suodattimen kanssa

Taulukko 3: NaCl diffraktiospektrin piikkien kulmat ja arvioidut virheet

Piikki (K_α , indeksit (hkl))	β (°)	$\Delta\beta$ (°)
K_α (111)	6,8	0,1
K_α (333)	20,1	0,2
K_α (444)	27,2	0,3
K_α (555)	34,8	0,3

Kuvassa 8 nähdään piikiekon diffraktiospektri mittausalueella $2,5^\circ$ - 35° , kun K_β -säteilyä suodatetaan zirkonium suodattimella, jolloin spektrissä nähdään vain K_α -säteilyn aiheuttamat diffraktiopiikit. Näiden piikkien vastaavat näytteen kulmat ja kulmien arvioidut virheet on esitetty taulukossa 3. Kulmien virheet on arvioitu perustuen vastaavan diffraktiopiikkiin leveyteen. Kuvaa 8 ja kulman arvoja vertaamalla ennustettuihin diffraktiopiikkien kulmien arvoihin taulukossa 2 nähdään, että leikkaussuuntaa (111) vastaavat kulmien arvot sopivat hyvällä tarkkuudella mitattuihin arvoihin, joten piikit on nimetty tämän leikkaussuunnan mukaan. Huomataan myös, että diffraktiospektristä saadut kulmien arvot ovat kaikki hieman suurempia kuin lasketut arvot, keskimäärin noin $0,2^\circ$ verran. Tämä johtuu todennäköisesti röntgenlaitteiston kulma-asteikon nollatason kalibrointivirheestä, jolloin diffraktiospektriin tulee jokaiseen piikkiin vaakasuuntainen vakiosiirtymä [4].

5 Yhteenveto ja pohdinnat

5.1 Tuloksien arviointi

Natriumkloridin kidevakion taulukkoarvo on noin $5,64 \text{ \AA}$ [7], joka on erittäin lähellä saatua arvoa, vain noin 0,2 prosenttiyksikköä suurempi kuin sovituksesta saatu arvo. Kuvasta 7 nähdäänkin, että arvioidut virheet ovat erittäin pienet ja pisteet sopivat suoralle melkein täydellisesti. Hilavakiolle saatu virhe on $7,56 \cdot 10^{-13} m$ ja suhteellinen virhe on noin 0,1 prosenttia, joka osoittaa hyvää tarkkuutta mittauksissa.

Piikiekon diffraktiospektrissä nähtiin kaikki neljä ennustettua piikkiä ja piikit olivat melko hyvällä tarkkuudella ennustetuilla paikoilla, kun otetaan huomioon vaakasuuntainen vakiosiirtymä. Piikiekon leikkaussuunta pystytettiin siis onnistuneesti ja tarkasti määrittämään. Näytteen kulman nollataso arvioitiin silmämääräisesti, joten ei ole erityisen yllättävää, että tässä ilmeni pieni virhe. Nollatason kalibrointivirhe ei vaikuttanut natriumkloridin hila-vakion määrittämisessä, koska myös sen diffraktiospektrissä jokainen piikki oli siirtynyt vakiomäärän vaakasuunnassa, jolloin suoran sovituksessa ei huomata tätä virhettä.

5.2 Virhelähteet ja parannuskeinot

Työssä esiintyi monia eri mahdollisia systemaattisen virheen lähteitä. Röntgenlaitteiston pienin mahdollinen kulman muutos on 0,1 astetta, mikä tarkoittaa, että diffraktiopiikkien paikkoja ei pysty tätä tarkemmin arvioimaan. Kuten kuvista 6 ja 8 nähdään, suurimmat piikit ovat erittäin kapeita niiden korkeuteen nähden, mikä tarkoittaa, että 0,1 asteen hypyissä saattaa todellisen piikin vastaava kulma ylittyä. Aiemmin mainittujen röntgenlaitteiston dokumentaation mahdolliset virheet energiassa ja aallonpituudessa vaikuttavat myös saatuun tulokseen ja siihen liittyvään virheeseen. Myös mittausaika jokaiselle pisteelle (2s natriumkloridin tapauksessa ja 3s piin mittauksessa) on melko pieni, mikä voi aiheuttaa virhettä. Näiden lisäksi käytettyjen materiaalien herkkyyden ja esimerkiksi natriumkloridin hygroskooppisuuden takia näytteissä saattaa esiintyä epäpuhtauksia tai vaurioita, jotka vaikuttavat mittauksiin.

Saadut tulokset ja arvot olivat toisaalta erittäin lähellä todellisia arvoja ja esimerkiksi piin leikkaussuunnan määrittämiseen tarkkuus oli erinomainen, sillä Millerin tekijät voivat olla vain kokonaislukuja, jolloin piikiekon leikkaussuunta on helppo määrittää diffraktiopiikeistä. Mittaustarkkuuden parantamiseksi voitaisiin esimerkiksi hyödyntää toistokoetta, pidentää mittauksia, suorittaa mittaukset tarkemmalla ja uudemmallalla laitteistolla sekä lisätä katodin läpikulkevaa virtaa, jolloin fotoneita emittoituisi enemmän ja saataisiin enemmän dataa.

5.3 Yhteenveto

Edellä mainittujen metodien avulla mittauksista pystyttäisiin tekemään vieläkin tarkempia, mutta kokonaisuudessaan mittausmenetelmät natriumkloridin hilavakion ja piikiekon leikkaussuunnan määrittämiseen olivat sopivia ja tarkoituksenmukaisia, mikä näkyy saatujen arvojen tarkkuudessa, ja osoittaa mittauksen tehokkuuden ja luotettavuuden. Röntgendiffraktion avulla pystytään selvittämään tuntemattomia mikrotason ominaisuuksia kiteisistä aineista, joiden avulla pystytään ymmärtämään aineiden makrotason ominaisuuksia paremmin ja hyödyntämään opittua jatkotutkimuksissa sekä monissa eri tieteen ja tekniikan aloissa.

Viitteet

- [1] Mary Bagley, Live Science, "Properties of Matter: Solids"
<https://www.livescience.com/46946-solids.html>, 18.1.2024
- [2] Aalto-yliopisto, "Röntgendiffraktio" (PHYS-C0310 kurssimateriaali Teoria_1_5.pdf), 3.2.2024
- [3] Chemistry LibreTexts, "X-ray Crystallography"
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumentation_and_Analysis/Diffraction_Scattering_Techniques/X-ray_Crystallography](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumentation_and_Analysis/Diffraction_Scattering_Techniques/X-ray_Crystallography), 19.1.2024
- [4] Aalto-yliopisto, "Röntgendiffraktio" (PHYS-C0310 kurssimateriaali, Työohje_1_5.pdf), 3.2.2024
- [5] LD Didactic GMBH, "Instruction sheet 554 800" <https://www.ld-didactic.de/documents/en-US/GA/GA/5/554/554800e.pdf>, 3.2.2024
- [6] MathWorks, "fitlm" <https://se.mathworks.com/help/stats/fitlm.html>, 4.2.2024
- [7] Grazin teknillinen yliopisto, "NaCl" <https://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystalstructure/structures/nacl/nacl.php>, 19.1.2024

Liitteet

Liite 1: Kommentoitu MATLAB koodi

```
%Luetaan data tekstitiedostoista
alustus_path = 'MittausAlustus.txt';
NaCl_path = 'Nacl ja Suodatus.txt';
Pii_path = 'Pii mittaus.txt';
alustus_data = readtable(alustus_path, 'Delimiter', '\t', ...
    'HeaderLines', 0, 'VariableNamingRule', 'preserve');
NaCl_data = readtable(NaCl_path, 'Delimiter', '\t', 'HeaderLines', ...
    0, 'VariableNamingRule', 'preserve');
Pii_data = readtable(Pii_path, 'Delimiter', '\t', 'HeaderLines', ...
    0, 'VariableNamingRule', 'preserve');

%Muuutetaan alustusdatan 'table' vektoreiksi
b_alustus = cellfun(@(x) str2double(strrep(x, ',', '.')), ...
```



```

        alustus_data(:, 1));
R0_alustus = cellfun(@(x) str2double(strrep(x, ',', '.')), ...
    alustus_data(:, 2));
R1_alustus = cellfun(@(x) str2double(strrep(x, ',', '.')), ...
    alustus_data(:, 3));
R2_alustus = cellfun(@(x) str2double(strrep(x, ',', '.')), ...
    alustus_data(:, 4));
R3_alustus = cellfun(@(x) str2double(strrep(x, ',', '.')), ...
    alustus_data(:, 5));

%Muuutetaan NaCl datan 'table' vektoreiksi
b_NaCl = cellfun(@(x) str2double(strrep(x, ',', '.')), NaCl_data(:, 1));
R0_NaCl = cellfun(@(x) str2double(strrep(x, ',', '.')), NaCl_data(:, 2));
R1_NaCl = cellfun(@(x) str2double(strrep(x, ',', '.')), NaCl_data(:, 3));

%Muuutetaan Si datan 'table' vektoreiksi
b_Pii = cellfun(@(x) str2double(strrep(x, ',', '.')), Pii_data(:, 1));
R0_Pii = cellfun(@(x) str2double(strrep(x, ',', '.')), Pii_data(:, 2));

%Alustuskuvaajan plottaus
figure;
plot(b_alustus, R0_alustus, '.', 'MarkerSize', 10);
hold on;
plot(b_alustus, R1_alustus, '.', 'MarkerSize', 10);
plot(b_alustus, R2_alustus, '.', 'MarkerSize', 10);
plot(b_alustus, R3_alustus, '.', 'MarkerSize', 10);
xlabel('Detektorin kulma (°)');
ylabel('Intensiteetti');
title('Laitteiston alustus');
legend('\beta = 6,5°', '\beta = 6,8°', '\beta = 6,9°', '\beta = 6,7°');
grid on;
hold off;

%NaCl spektrikuvaajan plottaus
figure;
plot(b_NaCl, R0_NaCl, '.', 'MarkerSize', 10);
hold on;
plot(b_NaCl, R1_NaCl, '.', 'MarkerSize', 10);
xlabel('Näytteen kulma \beta (°)');
ylabel('Intensiteetti');
title('NaCl diffraktiospektri');
legend('Ei suodatusta', 'Zr suodatin');
[xt_1 yt_1] = ds2nfu(7.6+2, 2126.5+100);
[xh_1 yh_1] = ds2nfu(7.6, 2126.5);

```

```

annotation('textarrow', [xt_1 xh_1],[yt_1 yh_1], 'String' , ...
    'K_\alpha (200)');
[xt_2 yt_2] = ds2nfu(14.9+2, 621.5+100);
[xh_2 yh_2] = ds2nfu(14.9, 621.5);
annotation('textarrow', [xt_2 xh_2],[yt_2 yh_2], 'String' , ...
    'K_\alpha (400)');
[xt_3 yt_3] = ds2nfu(22.5+2, 155+100);
[xh_3 yh_3] = ds2nfu(22.5, 155.5);
annotation('textarrow', [xt_3 xh_3],[yt_3 yh_3], 'String' , ...
    'K_\alpha (600)');
[xt_4 yt_4] = ds2nfu(30.5+2, 42.5+100);
[xh_4 yh_4] = ds2nfu(30.5, 42.5);
annotation('textarrow', [xt_4 xh_4],[yt_4 yh_4], 'String' , ...
    'K_\alpha (800)');

[xt_b_1 yt_b_1] = ds2nfu(6.7-2, 1154+100);
[xh_b_1 yh_b_1] = ds2nfu(6.7, 1154);
annotation('textarrow', [xt_b_1 xh_b_1],[yt_b_1 yh_b_1], 'String', ...
    'K_\beta (200)');
[xt_b_2 yt_b_2] = ds2nfu(13.3-2, 268+100);
[xh_b_2 yh_b_2] = ds2nfu(13.3, 268);
annotation('textarrow', [xt_b_2 xh_b_2],[yt_b_2 yh_b_2], 'String', ...
    'K_\beta (400)');
[xt_b_3 yt_b_3] = ds2nfu(19.9-2, 73.5+100);
[xh_b_3 yh_b_3] = ds2nfu(19.9, 73.5);
annotation('textarrow', [xt_b_3 xh_b_3],[yt_b_3 yh_b_3], 'String', ...
    'K_\beta (600)');
[xt_b_4 yt_b_4] = ds2nfu(26.9+2, 25+100);
[xh_b_4 yh_b_4] = ds2nfu(26.9, 25);
annotation('textarrow', [xt_b_4 xh_b_4],[yt_b_4 yh_b_4], 'String', ...
    'K_\beta (800)');
grid on;
hold off;

%Si spektrikuvaajan plottaus
figure;
plot(b_Pii, R0_Pii, '.', 'MarkerSize', 10);
hold on;
xlabel('Näytteen kulma \beta (°)');
ylabel('Intensiteetti');
title('Si diffraktiospektri');
legend('Mittauspisteet');
[xt_Si_1 yt_Si_1] = ds2nfu(6.8+2, 123.3+10);
[xh_Si_1 yh_Si_1] = ds2nfu(6.8, 123.3);

```

```

annotation('textarrow', [xt_Si_1 xh_Si_1],[yt_Si_1 yh_Si_1], ...
    'String' , 'K_\alpha (111)');
[xt_Si_2 yt_Si_2] = ds2nfu(20.1-2, 26+10);
[xh_Si_2 yh_Si_2] = ds2nfu(20.1, 26);
annotation('textarrow', [xt_Si_2 xh_Si_2],[yt_Si_2 yh_Si_2], ...
    'String' , 'K_\alpha (333)');
[xt_Si_3 yt_Si_3] = ds2nfu(27.2-2, 12.7+10);
[xh_Si_3 yh_Si_3] = ds2nfu(27.2, 12.7);
annotation('textarrow', [xt_Si_3 xh_Si_3],[yt_Si_3 yh_Si_3], ...
    'String' , 'K_\alpha (444)');
[xt_Si_4 yt_Si_4] = ds2nfu(34.8-2, 7.7+10);
[xh_Si_4 yh_Si_4] = ds2nfu(34.8, 7.7);
annotation('textarrow', [xt_Si_4 xh_Si_4],[yt_Si_4 yh_Si_4], ...
    'String' , 'K_\alpha (555)');
grid on;
hold off;

%Suoran sovitus varten saadut kulmat ja niistä saadut arvot
NaCl_piikit = [6.7 7.6 13.3 14.9 19.9 22.5 26.9 30.5];
NaCl_piikit_rad = deg2rad(NaCl_piikit);
ka = 0.713;
kb = 0.633;
NaCl_x = [kb^2*(2^2), ka^2*(2^2), kb^2*(4^2), ka^2*(4^2), ...
    kb^2*(6^2), ka^2*(6^2), kb^2*(8^2), ka^2*(8^2)];
NaCl_y = sin(NaCl_piikit_rad).^2;

%y-suuntaisen virheen laskeminen
b_errors = [0.1 0.1 0.2 0.1 0.2 0.2 0.3 0.3];
b_errors_rad = deg2rad(b_errors);
y_err = 2.*sin(NaCl_piikit_rad).*cos(NaCl_piikit_rad).*b_errors_rad;

%NaCl diffraktiopiikit ja suoran sovitus
model = fitlm(NaCl_x, NaCl_y, "linear");
figure;
hold on
plot(NaCl_x, NaCl_y, 'o');
plot(NaCl_x, predict(model, NaCl_x));
errorbar(NaCl_x, NaCl_y, y_err, "LineStyle", "none");
xlabel('\lambda^2(h^2+k^2+l^2) (Å^2)');
ylabel('sin^2(\beta)');
title('Diffraktiopiikit eri kidetasoilta');
legend('Data', 'Lineaarinen sovitus', 'Virhearvio');
hold off;
disp(model);

```

Liite 2: fitlm-funktion sovitus

Linear regression model:

$$y \sim 1 + x1$$

Estimated Coefficients:

	Estimate	SE	tStat	pValue
	-----	-----	-----	-----
(Intercept)	0.0017498	0.00036501	4.7939	0.0030196
x1	0.0078904	2.1193e-05	372.32	2.5339e-14

Number of observations: 8, Error degrees of freedom: 6

Root Mean Squared Error: 0.000631

R-squared: 1, Adjusted R-Squared: 1

F-statistic vs. constant model: 1.39e+05, p-value = 2.53e-14