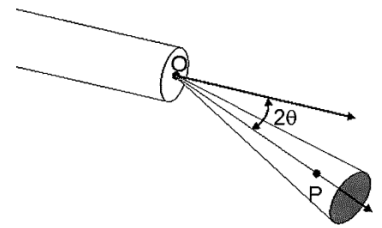


## H4: Materiaalonderzoek met behulp van X-stralen

### 4.1 X-stralen: diffractie

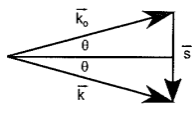
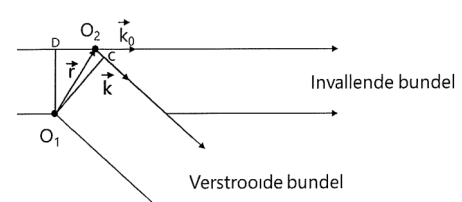
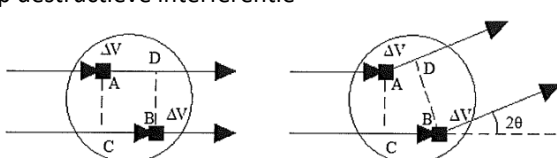
#### 4.1.1 een algemene beschrijving van verstrooiing

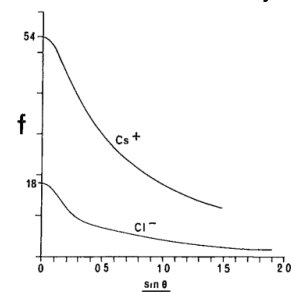
intensiteit	<p>= energie per tijdseenheid gaande door een eenheidsoppervlak loodrecht op de voortgangsrichting van de straling</p> <p>&gt; voor een parallelle is dit het vermogen per oppervlakte-eenheid</p>
verstrooiing van lichtbundel	<p>Een bundel wordt met een bepaalde ruimtelijke distributie rondom het punt O verstrooid</p> <p>&gt; straling wordt in een bepaalde richting binnen een kleine ruimtehoek verstrooid</p> <p>&gt; als nu de invallende straling een eenvoudige monochromatische golf is dan kan de variatie van uitwijking <math>y</math> in het punt O beschreven worden als</p> $y = A \cos 2\pi \nu t$ <p>met <math>\nu</math> de frequentie A de amplitude</p> <p>De uitwijking in P wordt bepaald door:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1: afstand <math>D=OP</math> brengt faseverschil teweeg tss golf in O en in P &gt; deze is gelijk aan <math>-2\pi D/\lambda</math></li> <li>2: verstrooiingsproces kan een faseverschil <math>\alpha_s</math> teweeg brengen</li> <li>3: intensiteit neemt omgekeerd kwadratisch af met de afstand &gt; amplitude van golf omgekeerd kwadratisch met afstand</li> <li>4: verstrooiingsproces kan amplitude wijzigen met een factor <math>f_{2\theta}</math> &gt; noem dit de verstrooiingslengte &gt; is afh van de verstrooiingshoek <math>\theta</math></li> </ol> <p>op basis hiervan passen we de formule aan naar:</p> $y(2\theta, D, t) = f_{2\theta} \frac{A}{D} \cos(2\pi \nu(t - D/c) - \alpha_s)$ <p>in complexe vorm: <math>Y = Y_0 \exp(2\pi i \nu(t - x/c))</math>  <math>= Y_0 \cos 2\pi \nu(t - x/c) + i Y_0 \sin 2\pi \nu(t - x/c)</math></p> <p>de tijdsafhankelijkheid van uitwijking in P kan genoteerd worden als:</p> $y(2\theta, D, t) = f_{2\theta} \frac{A}{D} \exp(2\pi i \nu(t - D/c) - i \alpha_s)$ <p>dus de amplitude van uitwijking in P is:</p> $\eta(2\theta, D) = f_{2\theta} \frac{A}{D}$ <p>en het faseverschil tov het punt O is:</p> $\alpha_{OP} = 2\pi \nu D/c + \alpha_s$



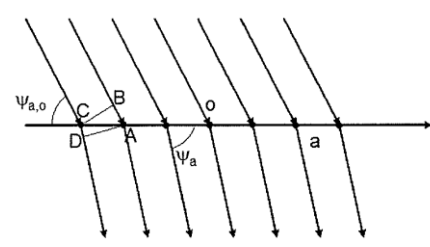
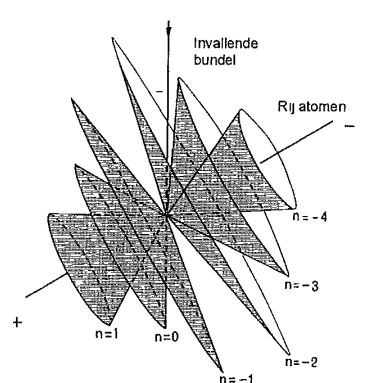
#### 1 verstrooiing door twee punten

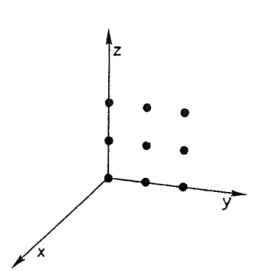
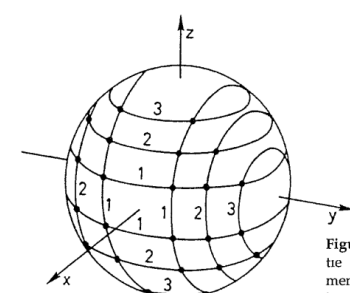
verstrooiing door 2 punten	<p>bekijk twee punten <math>O_1</math> en <math>O_2</math> waar een lichtbundel op invalt</p> <p>&gt; bekijk het effect ervan in een punt P op afstand <math>x</math></p> <p>&gt; deze afstand is groot genoeg dat het verstrooide licht als een bundel kunnen zien</p> <p>ie: het licht van <math>O_2</math> bereikt P onder dezelfde hoek als dat van <math>O_1</math></p> <p>De verstrooiingscentra zijn identiek en veroorzaken dus eenzelfde faseverschil:</p> <p>&gt; het faseverschil in P door <math>O_2</math> tov <math>O_1</math> is dus enkel afh van afstand tss <math>O_1</math> en <math>O_2</math></p> $\alpha_{O_1 O_2} = -\frac{2\pi}{\lambda} (DO_2 + O_2 C)$ <p>de twee golfvectoren <math>\mathbf{k}_0</math> en <math>\mathbf{k}</math> liggen resp volgens de richting van invallen en verstrooide bundel</p> <p>&gt; de amplitude is <math> \mathbf{k}  = 2\pi/\lambda</math></p> <p>&gt; de vector <math>\mathbf{r}</math> verbindt de twee verstrooiingscentra, bijgevolg:</p> $\alpha_{O_1 O_2} = \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)$ <p>en als we de term tss de haakjes definiëren als <math>\mathbf{s} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0</math> dan:</p> $\alpha_{O_1 O_2} = \vec{r} \cdot \vec{s}$ <p>&gt;&gt; zie verder volgende bladzijde</p>
----------------------------	--

verstrooiing door 2 punten	<p><math>\mathbf{k}</math> en <math>\mathbf{k}_0</math> hebben dezelfde grootte          &gt; hierdoor staat <math>\mathbf{s}</math> loodrecht op de bissectrice tss de twee          &gt; de grootte van <math>\mathbf{s}</math> is dan:</p> $s = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$ <p>stop dit allemaal in de formule en je krijgt:</p> $y(2\theta, D, t) = f_{2\theta} \frac{A}{D} [\exp(2\pi i \nu(t - D/c) - i\alpha_s) + \exp(2\pi i \nu(t - D/c) - i\alpha_s + i\vec{r} \cdot \vec{s})]$ $= f_{2\theta} \frac{A}{D} \exp(2\pi i \nu(t - D/c) - i\alpha_s) [1 + \exp(i\vec{r} \cdot \vec{s})]$ <p>de amplitude van de resultante is dus:</p> $\eta_2(2\theta, D) = f_{2\theta} \frac{A}{D} [1 + \exp(i\vec{r} \cdot \vec{s})]$ $= \eta(2\theta, D) [1 + \exp(i\vec{r} \cdot \vec{s})]$ <p>of algemener, vanuit eender welk standpunt is de amplitude:</p> $\eta_2(2\theta, D) = \eta(2\theta, D) [\exp(i\vec{r}_1 \cdot \vec{s}) + \exp(i\vec{r}_2 \cdot \vec{s})]$  
<b>2 verstrooiing door meerdere punten</b>	
verstrooiing door meerdere punten	<p>we kunnen het bovenstaande makkelijk naar meerdere punten uitbreiden:</p> $\eta_2(2\theta, D) = \eta(2\theta, D) \sum_{j=1}^n \exp(i\vec{r}_j \cdot \vec{s})$ <p>als de verstrooiingscentra echter niet identiek zijn, zal gelden:</p> $\eta_2(2\theta, D) = \sum_{j=1}^n [\eta(2\theta, D)]_j \exp(i\vec{r}_j \cdot \vec{s})$ $= \frac{A}{D} \sum_{j=1}^n (f_{2\theta})_j \exp(i\vec{r}_j \cdot \vec{s})$
<b>4.1.4 verstrooiing aan een kristallijn materiaal</b>	
Thompsonverstrooiing	<p>= verstrooiing door elektronen          nl: straling valt in op elektron, waardoor <math>e^-</math> versnelt          &gt; versnellende <math>e^-</math> zendt weer straling uit          &gt; - freq vd uitgezonden straling is dezelfde als de invallende          - intensiteit schaal met <math>(1 + \cos^2 2\theta)/2</math> met <math>2\theta</math> de hoek tss de invallende en verstrooide golf</p>
<b>1: diffractie door 1 atoom</b>	
verstrooiingsfactor $f_a$	<p>= maat voor het effect van een atoom op de amplitude vd verstrooide X-straal          = de verhouding vd amplitude vd verstrooide bundel in een bepaalde richting door het atoom en de amplitude vd verstrooide bundel in dezelfde richting door een vrij elektron</p> <p>Als alle <math>e^-</math> op 1 punt in het atoom gecentreerd zouden zijn, zou <math>f_a = Z</math> (atoomnummer)          &gt; echter: <math>e^-</math> bevinden zich in een elektronenwolk rondom de kern          &gt; benader dit door een sferisch symmetrische bol met <math>e^-</math> dichtheid <math>\rho(r)</math></p> <p>Beschouw de figuur ve <math>e^-</math> wolk met twee infin. kleine volume-elementen A en B          &gt; A en B bevinden zich op afstand <math>r_1</math> en <math>r_2</math> tov de kern          &gt; het verstrooide vermogen zal evenredig zijn met <math>\rho(r)\Delta V</math>          nu: er zal een weglengteverschil zijn tss de X-stralen verstrooid door de volume-elementen          &gt; deze is afh vd verstrooiingshoek <math>2\theta</math>          ie: 0 als <math>2\theta=0</math> en neemt toe met stijgende verstrooiingshoek</p> <p>Nu: bij <math>2\theta=0</math> zal er geen destructieve interferentie optreden en is <math>f_a = Z</math>          &gt; hoe groter <math>2\theta</math> hoe groter de kans op destructieve interferentie          &gt; <math>f_a</math> zal afnemen met <math>2\theta</math></p> 

verschil in $f_a$ voor anionen en kationen	<p>kation: <math>e^-</math> worden sterker aangetrokken door de kern &gt; kleinere <math>e^-</math> wolk</p> <p>anion: grotere <math>e^-</math> wolk</p> <p>&gt; bij kationen zal voor stijgende <math>2\theta</math> de factor <math>f_a</math> minder snel afnemen dan voor anionen</p>
destructieve interferentie en afhankelijkheid van $\lambda$	<p>voor eenzelfde weglengteverschil zal bij een kleinere golflengte sneller destructieve interf. zijn &gt; zet <math>f_a</math> uit ten opzichte van <math>\sin\theta/\lambda</math> &gt; we kunnen <math>f_a</math> berekenen via:</p> $f(k) = c + \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i k^2}$ <p>met de coeff <math>c, a_i, b_i</math> afh van atoom tot atoom</p> 

## 2: diffractie door meerdere atomen

<p>diffractie door een rij atomen</p>	<p>elk atoom zal een invallende X-straal op dezelfde wijze diffracteren nu: de invallende x-stralen maken een hoek <math>\Psi_{a,0}</math> met de rij atomen &gt; de gediffracteerd X-stralen maken een hoek <math>\Psi_a</math> met de rij atomen</p> <p>Voor constructieve interferentie moet het weglengteverschil <math>CD-AB</math> een geheel aantal keer de golflengte <math>\lambda</math> bedragen: <math>CD - AB = h\lambda</math></p> <p>en dus: <math>a (\cos \Psi_a - \cos \Psi_{a,0}) = h\lambda</math></p> <p>opmerking: de stralen moeten niet per se in hetzelfde vlak liggen nl: de vgl blijft geldig voor eender welke stralenbundel die invalt onder <math>\Psi_{a,0}</math> &gt; de bepaalde waarde van <math>h</math> zullen de gediffracteerd X-stralen op het opp ve kegel liggen met tophoek <math>2\Psi_a</math> en de rij atomen als centrale as</p>  
---------------------------------------	---

<p>diffractie door een vlak met gelijk gespatieerde atomen</p>	<p>voor atomen gespatieerd volgen <math>a</math> in één richting en <math>b</math> in de andere &gt; de voorwaarden voor constructieve interferentie zijn:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. de straling verstrooid door de atomen met spatiering <math>a</math> moet constructief interfereren</li> <li>ii. de straling verstrooid door de atomen met spatiering <math>b</math> moet constructief interfereren.</li> </ol> <p>dit leidt tot het stelsel: <math>a (\cos \Psi_a - \cos \Psi_{a,0}) = h\lambda</math> <math>b (\cos \Psi_b - \cos \Psi_{b,0}) = k\lambda</math></p> <p>deze zorgen elk voor kegels met tophoek <math>2\Psi_a</math> en <math>2\Psi_b</math> &gt; de snijpunten van deze kegels op de bol komt overeen met constructieve interferentie:</p>   <p>Figure 1.1</p>
--	---

diffactie aan 3D gelijk gespatieerde atomen	Deze keer hebben we een stelsel van 3 vgl'n, de von Laue diffractievoorwaarden: $a (\cos \Psi_a - \cos \Psi_{a,o}) = h\lambda$ $b (\cos \Psi_b - \cos \Psi_{b,o}) = k\lambda$ $c (\cos \Psi_c - \cos \Psi_{c,o}) = l\lambda$ >> hiermee kan de diffractiehoek bepaald worden
--	--

#### 4.1.5 de vectoriële vorm van de von Laue diffractievoorwaarden

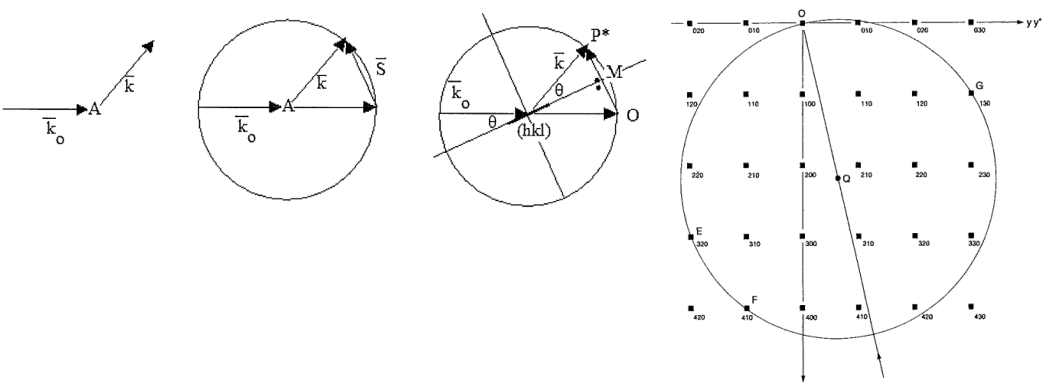
##### 1: het reciproque rooster

het reciproque rooster	<p>het kristalrooster wordt door de vectoren <b>a, b, c</b> gedefinieerd  &gt; neem nu <b>a*</b> met als definiërende eigenschappen:  <math display="block">\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi \quad \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 \quad \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0</math> ie: <b>a*</b> loodrecht op <b>b</b> en <b>c</b> en <b>a*.a=2π</b> legt de grootte van <b>a*</b> vast</p> <p>Definieer op zelfde manier: <math display="block">\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi \quad \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 \quad \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0</math> <math display="block">\vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 \quad \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi \quad \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0</math> <math display="block">\vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 \quad \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \quad \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi</math> nu: <b>a*, b*, c*</b> definiëren ook het rooster, het <i>reciproque</i> rooster  &gt; hiervoor kunnen we ook netvlakken en netrechten definiëren  &gt; een punt in het reciproque rooster wordt door gehele getallen h,k,l bepaald:  <math display="block">\vec{r}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*</math>   waarbij per definitie de grootte van <b>r*</b> gegeven is door: <math display="block"> \vec{r}_{hkl}^*  = \frac{2\pi}{d_{hkl}}</math></p>
------------------------	--

##### 2: vectoriële vorm van de von Laue voorwaarden

golfvector <b>k</b>	= vector in voortplantingsrichting vd golf met grootte $2\pi/\lambda$
vectoriële vorm von Laue	<p>zei <b>k<sub>0</sub></b> de golfvector van de invallende golf en <b>k</b> van de gediffracteerte golf  &gt; deze maken een hoek met de kristalassen resp <math>\Psi_{a,0}, \Psi_{b,0}, \Psi_{c,0}</math> en <math>\Psi_a, \Psi_b, \Psi_c</math>  &gt; dan geldt:</p> $\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{r}_{hkl}^*$ <p>dit weten we namelijk doordat <math display="block">\vec{a} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = \vec{a} \cdot \vec{r}_{hkl}^*</math> <math display="block">\vec{a} \cdot \vec{k} - \vec{a} \cdot \vec{k}_0 = \vec{a} \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)</math> <math display="block"> \vec{a}   \vec{k}  \cos \Psi_a -  \vec{a}   \vec{k}_0  \cos \Psi_{a,0} = 2\pi h</math> <math display="block">a \frac{2\pi}{\lambda} \cos \Psi_a - a \frac{2\pi}{\lambda} \cos \Psi_{a,0} = 2\pi h</math> <math display="block">a (\cos \Psi_a - \cos \Psi_{a,0}) = h\lambda</math></p>

#### 4.1.6 de Ewaldsfeer

Ewaldsfeer	<p>een kristal A diffracteert een invallende X-stralenbundel <b>k<sub>0</sub></b> tot een bundel <b>k</b>  &gt; constructeer een vol met straal <math>2\pi/\lambda</math> rondom A, genaamd de <i>Ewaldsfeer</i>  &gt; duid hierop <b>S = k - k<sub>0</sub></b> aan  &gt; als nu <b>S=0</b> geldt <b>r*<sub>hkl</sub>=0</b>, dus leg hier de oorsprong van het assenstelsel</p> <p>Nu: als het reciproque rooster op dezelfde schaal als de Ewaldsfeer wordt getekend  dan treedt diffractie op wanneer een roosterpunt op de sfeer ligt  &gt; hiermee kan de richting vd gediffracteerte bundels bepaald worden  nl: de vector die het centrum vd sfeer verbindt met een sfeer op de gelegen roosterpunt</p> 
------------	--

#### 4.1.7 de wet van Bragg

afleiding uit Ewaldconstructie

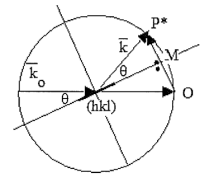
per definitie staat  $\mathbf{r}_{hkl}^*$  loodrecht op het vlak (hkl)

> dit vlak snijdt  $\mathbf{r}_{hkl}^*$  in M zodat:  $OM = \frac{\tilde{r}_{hkl}^*}{2}$

uit de figuur halen we:  $OM = 2\pi \sin \theta / \lambda$

de waarde voor de reciproque roostervector is  $2\pi/d_{hkl}$  waaruit volgt:

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

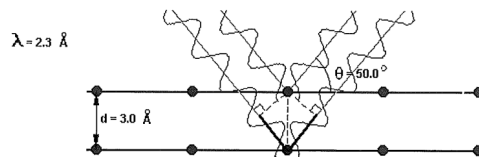


fysische interpretatie van de wet van Bragg

voor constructieve interferentie het weglengteverschil tss twee X-stralen moet gelijk zijn aan een geheel aantal  $\lambda$ :

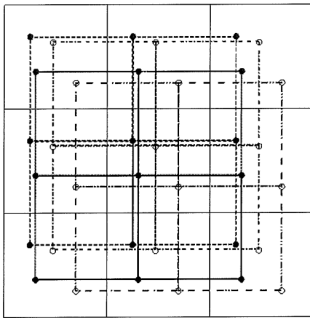
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Dus, de wet van Bragg geeft constructieve interferentie van de eerste orde ( $n=1$ )



#### 4.1.8 de intensiteit van de gediffracteerde x-stralen

structuurfactor  $F_{hkl}$



een kristal bestaat uit eenheidscellen bestaande uit atomen

> elk atoom in de eenheidscel vormt dus een 3D rooster

> een kristal bestaat dus uit een aantal in elkaar geschoven deelroosters

Om tot diffractie te leiden moet voor elk van deze deelroosters aan de von Laue voorwaarden voldaan worden

> de X-stralen gediffracteerd door elk deelrooster zullen met elkaar interfereren

> dit bepaalt de intensiteit vd gediffracteerde bundel door het kristal

Nu: de amplitude vd verstrooide X-stralenbundel door elk atoom is evenredig met de atomaire verstrooiingsfactor

> voor één eenheidscel kan de relatieve amplitude vd gediffracteerde X-straal bepaald worden:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\vec{r}_j \cdot \vec{s})$$

met  $\mathbf{r}_j$  de afstand vh atoom j tot de oorsprong vd eenheidscel

intensiteit van gediffracteerde x-stralen

de positie ve atoom in een eenheidscel wordt gegeven door de fractionele coords (x,y,z)

> bij diffractie geldt dus:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i(\vec{a}x_j + \vec{b}y_j + \vec{c}z_j) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*))$$

$$= \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

de relatieve intensiteit vd X-stralen kan uit de structuurfactor berekend worden als:

$$I_{hkl} = F_{hkl} F_{hkl}^* = \left( \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right)^2 + \left( \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right)^2$$

wat kan geschreven worden als:

$$I_{hkl} = \left( \sum_{j=1}^N f_j \cos \vec{r}_j \cdot \vec{s} \right)^2 + \left( \sum_{j=1}^N f_j \sin \vec{r}_j \cdot \vec{s} \right)^2$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j (\cos \vec{r}_i \cdot \vec{s} \cos \vec{r}_j \cdot \vec{s} + \sin \vec{r}_i \cdot \vec{s} \sin \vec{r}_j \cdot \vec{s})$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{s}$$

>> intensiteit is enkel afhankelijk vd inter-atomaire vectoren

> intensiteit hangt dus niet af van de gekozen eenheidscel

#### 4.1.9 systematische uitdovingen

diffactie voor niet-primitieve roosters

De wetten van von Laue en Bragg hebben we voor primitieve roosters afgeleid  
 > echter: een niet-primitieve eenheidscel kan steeds door een primitieve, niet-conventionele eenheidscel vervangen worden  
 > dus: de wetten gelden ook voor niet-primitieve roosters

systematische uitdoving

bekijk een C-rooster:  
 Volgens de van Laue voorwaarden moeten h,k,l gehele getallen zijn  
 > h+k moet ook even zijn  
 > echter: er kunnen enkel Braggreflecties voorkomen als h+k even is  
 > als dus h+k oneven spreken we van *systematische uitdoving*

We kunnen dit voor alle types roosters doen en vinden:

roostertype	coördinaten van de roosterpunten	systematische uitdoving
P	(0, 0, 0)	geen
A	(0, 0, 0); (0, 1/2, 1/2)	$k + l = 2n + 1$
B	(0, 0, 0); (1/2, 0, 1/2)	$h + l = 2n + 1$
C	(0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0)	$h + k = 2n + 1$
F	(0, 0, 0); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0); (0, 1/2, 1/2)	$h, k$ en $l$ niet allemaal even of oneven
I	(0, 0, 0); (1/2, 1/2, 1/2)	$h + k + l = 2n + 1$
(R hexagonale assen)	(0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/3); (1/3, 2/3, 2/3)	$-h + k + l = 3n \pm 1$
(R romboedrische assen)	(0, 0, 0)	geen

met n een natuurlijk getal

structuurfactor en systematische uitdoving

voor een C rooster kunnen de N atomen horend tot de eenheidscel in twee gelijke groepen met elk M=1/2N atomen onderverdeeld worden  
 > de relatie tss beide groepen is translatie 1/2a+1/2b  
 > voor elk atoom met coords (x,y,z) is er een atoom met coords (x+1/2,y+1/2,z)  
 > we kunnen hierdoor de structuurfactor herschrijven als:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} &= \sum_{j=1}^N f_j \exp \left[ 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j) \right] \\
 &= \sum_{j=1}^M f_j \exp \left[ 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j) \right] + f_j \exp \left[ 2\pi i \left( h \left( x_j + \frac{1}{2} \right) + k \left( y_j + \frac{1}{2} \right) + l z_j \right) \right] \quad (4.38) \\
 &= \sum_{j=1}^M f_j \exp \left[ 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j) \right] \left\{ 1 + \exp \left[ 2\pi i \frac{h+k}{2} \right] \right\}
 \end{aligned}$$

Aangezien h en k gehele getallen zijn geldt

$$\exp \left[ 2\pi i \frac{h+k}{2} \right] = \cos \pi (h+k) + i \sin \pi (h+k) = (-1)^{h+k} \quad (4.39)$$

Bijgevolg wordt de structuurfactor gelijk aan

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^M f_j \exp \left[ 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j) \right] \left\{ 1 + (-1)^{h+k} \right\} \quad (4.40)$$

Als  $h+k=2n$  (even) dan geldt

$$F_{hkl} = 2 \sum_{j=1}^M f_j \exp \left[ 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j) \right] \quad (4.41)$$

met  $h+k=2n+1$  dan is  $F_{hkl}=0$

>> hetzelfde kunnen we bvb ook voor het F-rooster doen waarvoor we een andere  $F_{hkl}$  krijgen zie p152

#### 4.1.10 relatie met het reciproque rooster

reciproque rooster en diffractie

reciproque roostervector  $\mathbf{r}_{hkl}^*$  staat loodrecht op de netvlakken (hkl) en heeft lengte  $2\pi/d_{hkl}$   
 > elk roosterpunt ve reciproque rooster stelt dus een familie netvlakken voor

Nu, uit Ewaldconstructie volgt dat enkel diffractie optreedt wanneer de verstrooiingsvector  $\mathbf{s}$  samenvalt met een reciproque roosterpunt

- > bij niet-primitieve roosters treden er echter systematische uitdovingen op
- > dus: bepaalde reciproque roosterpunten komen niet voor
- > hieruit halen we de relatie tss het reële en het reciproque rooster

>> vb: zie p153

#### 4.2 X-stralen: productie

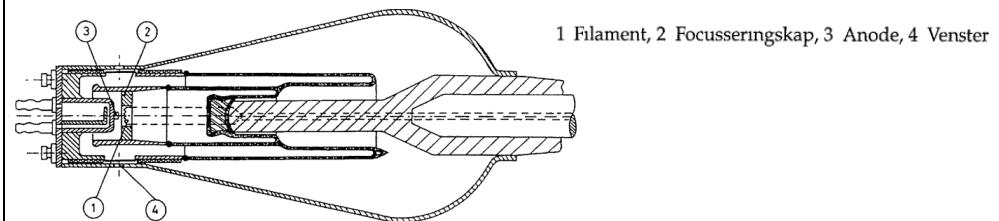
##### 4.2.1 in het laboratorium: de X-stralenbron

X-stralenbron

versnel  $e^-$  met een elektrisch veld tss 5 en 250kV (voor mf meestal 50kV)  
 > laat deze  $e^-$  botsen tegen een metalen oppervlak, de anode  
 > deze produceren 99% warmte en 1% straling, dus de anode moet gekoeld worden

wenselijke eigenschappen voor diffractie-experimenten:

- intens mogelijke bron
- zo goed mogelijke geometrische definitie
- goede focus van  $e^-$  op de anode
- beschermende laag rond de straalbuis, aangezien X-stralen gevaarlijk zijn
- > ondoorlaatbare laag voor X-stralen, zodat enkel de stralen langs voor uitkomen:

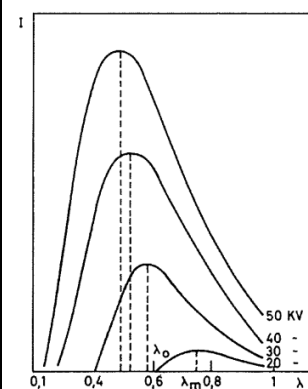


##### 4.2.2 in het laboratorium: het X-stralenspectrum

X-stralenspectrum

Het spectrum bestaat uit twee componenten:  
 1: continu spectrum of witte straling  
 2: lijnspectrum karakteristiek voor het anodemateriaal

> continu spectrum



continu spectrum heeft  $\lambda_0$  als kleinste golflengte  
 > is afh vd versnellingsspanning en kan berekend wanneer alle kinetische energie omgezet wordt:

$$eU = \frac{hc}{\lambda_0} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_0 = \frac{hc}{eU}$$

met U de versnellingsspanning

Echter nu: niet elk uitgezonden  $e^-$  wordt bij eerste botsing met anode volledig afgeremd  
 nl: het kan een deel van zn energie verliezen bij één botsing en de rest bij andere botsingen  
 > hieronder is de uitgezonden golflengte groter dan  $\lambda_0$   
 > hierdoor hebben we een continu spectrum met golflengte groter dan  $\lambda_0$

Nu: het voorkomen van één enkele botsing en omzetting in  $\lambda_0$  is zeldzaam  
 > de golflengte met de hoogste intensiteit zal niet  $\lambda_0$  zijn, eerder bij  $1,5\lambda_0$

> lijnspectrum anode

invallend  $e^-$  creëert een  $e^-$  gat in één vd diepere schillen ve atoom vd anode  
 > deze aangeslagen toestand is kortlevend en wordt omgezet in emissie van straling  
 nl: een  $e^-$  uit hogere schil vult het gat en extra energie wordt idvv straling uitgezonden  
 > deze straling is afh van het gat dat gevuld moet worden

Dit gebeurt enkel bij kritische spanningen, waarbij de  $e^-$  genoeg energie hebben  
 > duid deze aan door  $U_K, U_M, U_L, \dots$  voor elke schil

#### 4.2.3 synchrotronstraling

synchrotronstraling

$e^-$  of positronen versneld relativistische snelheden in een cirkelvormige baan met grote straal  
> produceert betere X-stralen dan labbronnen

nl: wanneer geladen deeltjes onder invloed van versnellend veld bewegen emitteren ze straling  
> de energie van straling is afhankelijk van de snelheid van deeltjes  
> voor X-stralen is dit een snelheid rond de lichtsnelheid  
> de straling wordt parallel aan de bewegingsrichting in een kegel geëmitteerd  
dus: voor een cirkelvormige baan raakt de straling aan de cirkel  
> meetopstellingen worden rakend aan de cirkel geplaatst

eigenschappen:

- geen anodemateriaal, dus spectrum is volledig X-straling
- straling heeft hoge intensiteit
- X-straling wordt in pulsen met gekende periode uitgezonden

#### 4.2.4 monochromatisering en collimatie

filters

We kunnen filters gebruiken om een deel van het spectrum te absorberen

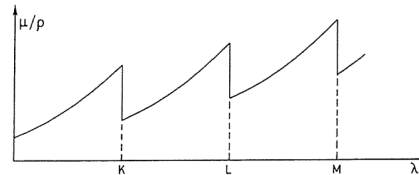
nl: wanneer een straal met intensiteit  $I_0$  op de filter invalt zal ze eruit komen met intensiteit:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

met  $\mu$  de absorptiecoëfficiënt, afhankelijk van de golflengte

> echter we kunnen ook  $\mu/\rho$  gebruiken tov de dichtheid van materiaal

> typische filter gaan een zaagtandstructuur hebben:



deze filters werken door 3 processen:

- 1: elastische verstrooiing / diffractie  
> verstrooiing van X-stralen in bepaalde richting zonder wijziging van golflengte
- 2: Compton-verstrooiing  
> verstrooiing met wijziging van golflengte
- 3: elektronische overgangen  
> X-straal exciteert een  $e^-$  in de schil

kristalmonochromators

X-stralen invallend op een kristal worden onder een hoek afhankelijk van hun golflengte gereflecteerd  
> door invalshoek aan te passen, kunnen we bepaalde golflengte selecteren

de monochromator heeft de eigenschappen:

- 1: kristal is mechanisch voldoende sterk en is stabiel bij langdurige invallende X-straling
- 2: netvlakafstand  $d_{hkl}$  compatibel met de gewenste golflengte
- 3: intensiteit van gediffracteerde X-golf moet groot genoeg blijven

Echter: we kunnen de monochromator ook krommen onder een hoek

> gediffracteerde stralen worden gefocust, wat leidt tot grotere intensiteit

collimators

= genereert een nauwe bundel X-stralen waarbij de stralen parallel zijn

vb: twee openingen  $S_1$  en  $S_2$

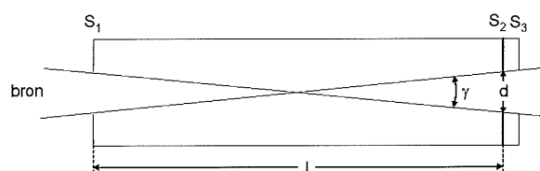
> ze zijn de afstand tuss de openingen en  $d$  de diameter van collimator

> dan wordt de maximale divergentiehoek van de bundel gegeven door:

$$\tan \frac{\gamma}{2} = \frac{d/2}{l/2} = \frac{d}{l}$$

en dus bij kleine hoek:

$$\gamma = 2 \frac{d}{l}$$



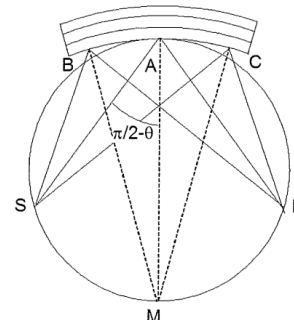


### 4.3 X-stralen: opmeten van een diffractiepatroon

#### 4.3.1 Bragg-Brentanomethode: focalisatie

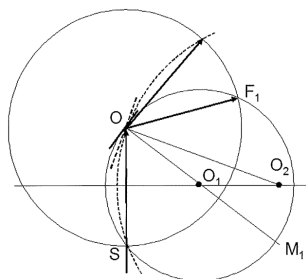
focalisatie in de Bragg-Brentanomethode

- slijp oppervlak van kristal evenwijdig aan goed reflecterende netvlakken
- > buig het kristal zodat het een boog wordt van een cirkel met straal  $2R$
- > alle normalen op de netvlakken gaan evenwijdig aan het oppervlak door M
- > stralen van één golflengte  $\lambda$  zullen gefocaliseerd worden in F



#### 4.3.2 Bragg-Brentanomethode: opstelling

opstelling B-Bmethode



- maak een fijn poeder van het kristal
- > breng dit aan op een vlak plaatje
- > laat X-stralen uit X-stralengenerator in punt S op dit plaatje in O invallen

nu: In dit poeder zijn de kristallen in verschillende richtingen georiënteerd

- > bekijk kristallen met normaal op hun netvlakken door  $M_1$  gaat
- > we kunnen een cirkel met centrum  $O_1$  maken die door S en O gaat
- > het focalisatiepunt hiervoor is  $F_1$  die op de cirkel SO ligt

draai nu het plaatje

- > je krijgt een focalisatiecirkel met centrum  $O_2$
- > heeft een eigen focalisatiepunt  $F_2$

>> de hoek tss de doorgaande en gediffracteerde X-straal is tweemaal de Bragghoek

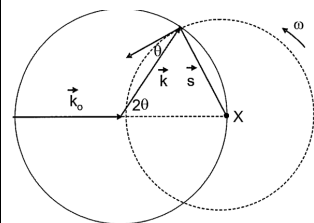
- > de hoek  $O_1OO_2$  is de helft van  $F_1OF_2$

De detector beschrijft de cirkel (O,S,O)

- > de opening van de detector moet zich steeds in het focalisatiepunt bevinden
- > dit kan geregeld worden door een meting uit te voeren met een éénkristal of met een poeder met gekende  $d_{hkl}$  waarde
- > wanneer de opstelling correct voor één stand is ingesteld, dan zal dit ook het geval zijn voor alle andere standen op voorwaarde dat de verhouding tss de hoeksnelheid van de detector en het plaatje exact 2:1 bedraagt
- > de  $\theta/2\theta$  methode

#### 4.3.3 berekening intensiteit

invloed van rotatie



kristalpoeder roteert

- > reciproque roosterpunten bewegen doorheen de Ewaldsfeer
- > slechts een bepaalde tijd zullen aan de von Lauevoorwaarden voldaan worden
- > intensiteit zal afhangen van de snelheid waarmee het reciproque rooster doorheen de Ewaldsfeer beweegt

nu: stel dat het kristal met hoeksnelheid  $\omega$  rondbeweegt

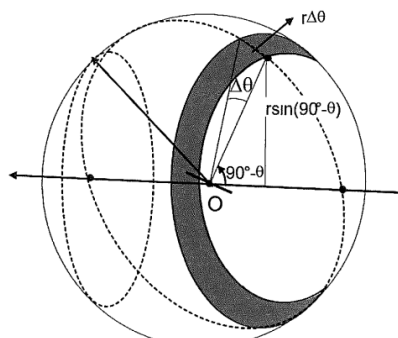
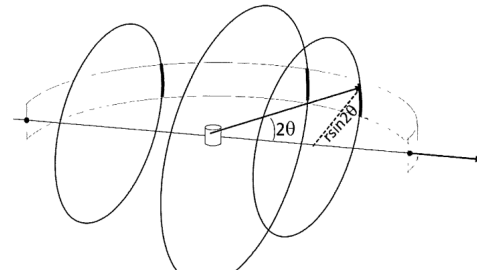
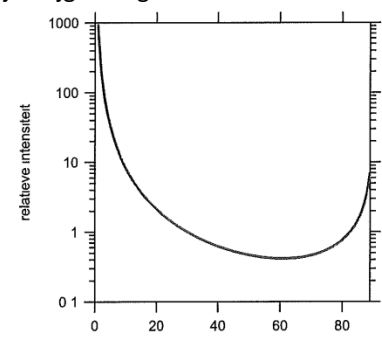
- > een reciproque roosterpunt heeft een snelheid  $\omega |s|$
- > de snelheid van het roosterpunt door de Ewaldsfeer is dan echter de component:  $\omega |s| \cos \theta$

nu geldt er  $|s| = 4\pi \sin \theta / \lambda$  dus dan:

$$\frac{4\pi \omega \cos \theta \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi \omega \sin 2\theta}{\lambda}$$

- > dit klein volume beweegt gedurende een beperkte tijd door de Ewaldsfeer
- > deze tijd bepaald de intensiteit van diffractie
- > tijd is omgekeerd evenredig met de snelheid, dus:

$$I \propto \frac{1}{\sin 2\theta}$$

invloed door het meten aan een poeder	<p>korrels aan het poeder zijn willekeurig verdeeld</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; beschouw een bol rondom het poeder</li> <li>&gt; de normalen ve specifieke familie netvlakken zullen uniform de bol doorprikken</li> </ul> <p>echter: enkel de korrels waarvan de normalen dichtbij <math>90^\circ - \theta</math> liggen tov de inkomende bundel dragen effectief bij tot de intensiteit ve gediffracteerde bundel afh vd diffractiehoek</p> <p>&gt; deze fractie kunnen we berekenen als:</p> $\frac{\Delta N}{N} = \frac{r \Delta \theta 2\pi r \sin(90^\circ - \theta)}{4\pi r^2} = \frac{\Delta \theta \cos \theta}{2}$ <p>&gt;&gt; intensiteit verandert met <math>\cos \theta</math></p> 
invloed vd opstelling	<p>slechts een fractie vd diffractiekegel wordt geregistreerd door de kegel</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; de intensiteit schaal met <math>1/\sin 2\theta</math></li> </ul> 
>> Lorentzfactor	<p>we kunnen de drie factoren uit vorige paragrafen samenvoegen:</p> $I \propto \frac{1}{\sin 2\theta} \cos \theta \frac{1}{\sin 2\theta} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}$ <p>&gt; combineer deze met de polarisatiefactor <math>(1+\cos 2\theta)/2</math> en je krijgt een grafiek:</p> 
<b>4.3.4 temperatuursfactor</b>	
temperatuursfactor	<p>atomen in kristal vibreren rond hun evenwichtspositie</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; verandering van fractionele coords in de tijd</li> <li>&gt; moet rekening mee gehouden worden bij berekening van intensiteit</li> </ul> <p>bekijk een 1D kristal met N atomen in de eenheidscel</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; atomen hebben fractionele coord <math>x_j</math> en op een bepaald tijdstip een absolute verplaatsing <math>u_j</math></li> <li>&gt; als alle atomen binnen de eenheidscel zich in dezelfde toestand bevinden dan kan de structuurfactor voor de index h genoteerd worden als</li> </ul> $F_h = \sum_{j=1}^N f_j \exp \left\{ 2\pi i h \left( \frac{u_j}{a} + x_j \right) \right\}$ $= \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i h \frac{u_j}{a} \exp 2\pi i h x_j$ <p>echter: neem het plaatsgemiddelde, aangezien <math>u_j</math> zal variëren van eenheidscel tot de andere en met de tijd</p> <p>&gt; structuurfactor op een bepaalde temp T is:</p> $[F_h]_T = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i h \frac{\overline{u_j}}{a} \exp 2\pi i h x_j$

temperatuursfactor

namelijk de gemiddelde waarde van de verplaatsing is:  $\overline{\exp 2\pi i h \frac{u_j}{a}}$

echter, meestal is  $u_j$  voldoende klein zodat we kunnen benaderen:

$$\overline{\exp 2\pi i h \frac{u_j}{a}} \approx 1 + 2\pi i h \frac{\overline{u_j}}{a} - 2\pi^2 h^2 \frac{\overline{u_j^2}}{a^2}$$

voor eenvoudige harmonische en andere symmetrisch trillingen is  $\overline{u_j} = 0$  zodat

$$\overline{\exp 2\pi i h \frac{u_j}{a}} \approx 1 - 2\pi^2 h^2 \frac{\overline{u_j^2}}{a^2}$$

of dus:

$$\overline{\exp 2\pi i h \frac{u_j}{a}} \approx \exp \left( -2\pi^2 h^2 \frac{\overline{u_j^2}}{a^2} \right)$$

aangezien  $h/a = 2 \sin \theta / \lambda$  krijgen we dan uiteindelijk:

$$[F_h]_T = \sum_{j=1}^N f_j \exp \left( -8\pi^2 \overline{u_j^2} \sin^2 \theta / \lambda^2 \right) \exp 2\pi i h x_j$$

dus: het resultaat vd thermische beweging vd atomen kan beschreven worden door een aanpassing vd atomaire verstrooiingsfactor tot:

$$[f_j]_T = f_j \exp \left( -8\pi^2 \overline{u_j^2} \sin^2 \theta / \lambda^2 \right)$$

in het 3D geval zal dit leiden tot:

$$[f_j]_T = f_j \exp \left\{ -2\pi^2 (\vec{s} \cdot \vec{u}_j)^2 \right\}$$

waarbij geldt:

$$(\vec{s} \cdot \vec{u}_j)^2 = s^2 u_j^2 \cos^2 \phi$$

met  $\phi$  de hoek tss de vectoren  $\vec{s}$  en  $\vec{u}_j$

> nu: er wordt een bepaalde verstrooiingsvector beschouwd en  $u_j$  en  $\phi$  zijn onafh van elkaar:

$$\overline{s^2 u_j^2 \cos^2 \phi} = s^2 \overline{u_j^2 \cos^2 \phi}$$

bekijk de figuur: neem  $\vec{s}$  in de richting OA met O het middelpunt ve sfeer

> de eindpunten zijn willekeurig verdeeld over de sfeer

> wssheid dat een vector binnen een bepaald opp vd sfeer valt is gelijk aan  $d\alpha/4\pi$

> wssheid dat een vector in het gekleurde vlak licht is  $2\pi \sin \phi d\phi/4\pi$

> gem waarde vd  $\cos^2 \phi$  is:

$$\overline{\cos^2 \phi} = \int_0^\pi \frac{1}{2} \cos^2 \phi \sin \phi d\phi = \frac{1}{3}$$

dan kunnen we de vgl schrijven als:

$$[f_j]_T = f_j \exp \left\{ -\frac{8}{3} \pi^2 \overline{u_j^2} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\}$$

de vgl voor het 3D geval kunnen we verkrijgen door  $\vec{u}_j$  te vervangen door  $\vec{u}_{j\perp}$

> nl: de grootte van  $\vec{u}_j$  geprojecteerd op  $\vec{s}$ :

$$[f_j]_T = f_j \exp \left\{ -8\pi^2 \overline{u_{j\perp}^2} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\}$$

met  $\overline{u_{j\perp}^2}$  de gemiddelde verplaatsing van het atoom loodrecht op de reflecterende netvlakken

> deze laatste vgl kan ook geschreven worden als:

$$[f_j]_T = f_j \exp \left\{ -B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\}$$

met  $B_j = 8\pi^2 \overline{u_{j\perp}^2}$  de temperatuursfactor voor het  $j^{de}$  atoom.

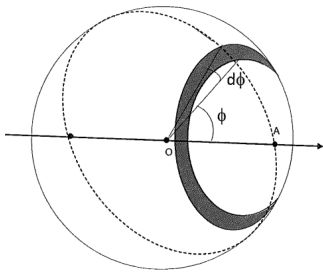
De structuurfactor is nu gelijk aan

$$[F_{hkl}]_T = F_{hkl} \exp \left( -B \sin^2 \theta / \lambda^2 \right)$$

en de intensiteit:

$$[I_{hkl}]_T = I_{hkl} \exp \left( -2B \sin^2 \theta / \lambda^2 \right)$$

deze laatste factor  $\exp(2B \sin^2 \theta / \lambda^2)$  noemt men de Debye-Waller factor



### 4.3.5 indicering

indicering via Bragg-Brentano opname

De B-B methode laat ons toe een lijst van  $d_{hkl}$  waarden op te stellen via de Braggvgl  
> voor een kubisch materiaal geldt:

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

nu: het kwadraat vd verhouding tss twee  $d_{hkl}$  is de verhouding van twee gehele getallen

$$\left( \frac{d_{h_1 k_1 l_1}}{d_{h_2 k_2 l_2}} \right)^2 = \frac{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} = \frac{N}{M}$$

> elke  $d_{hkl}$  kan geschreven worden als de verhouding tov de grootste  $d_{hkl}$  waarde

$$\frac{N_1}{M}, \frac{N_2}{M}, \frac{N_3}{M}, \dots$$

door de gemeenschappelijke noemer te zoeken kunnen de indices vd verschillende netvlakken corresponderend met de  $d_{hkl}$  waarden bepaald worden

> door na te gaan of bepaalde combinaties van indices niet voorkomen of dus door het screenen vd indices op systematische uitdovingen kan het rooster bepaald worden

### 4.4 X-stralen: XRF

WD-XRF

= wavelength dispersive X-ray fluorescence

= bij bestraling vd materiaal door energierijke X-stralen ontstaat fluorescentiestraling met K,L,M,N-lijnen

> deze lijnen hebben een golflengte karakteristiek voor deze elementen

> de elementen kunnen bepaald worden door de golflengte van deze straling te bekijken

opstelling WD-WRF

de fluorescentiestraling heeft lagere energie dan de exciterende straling

> alleen de minder energierijke L,M,N-lijnen worden uitgezonden

> voor sommige kunnen de K-lijnen opgemeten worden

echter: deze hebben grote golflengte en worden in de lucht opgenomen

> metingen moeten in vacuüm worden gedaan

Om de straling te detecteren gebruikt men een geigerteller

> deze heeft een vulgas nodig

> moet afgesloten worden van het vacuüm met een venster

> dit venster absorbeert echter wel de straling van lichtere elementen

> zorgt ervoor dat deze techniek niet werkt voor H, He en Li

Nu: het specimen wordt aan witte straling blootgesteld

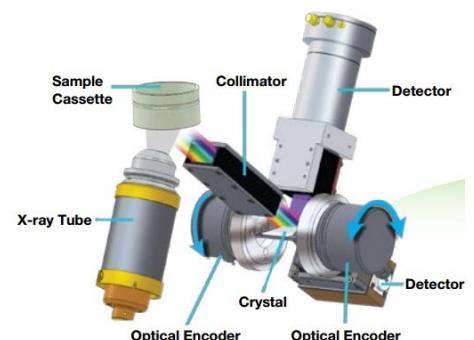
> wordt via een stel spleten op kristal gestuurd dat volgens een bepaald netvlak is gesneden

Kristal zit in middel vd goniometer

> door draaiing worden de verschillende golflengte gereflecteerd en geregistreerd

> via Braggvgl kunnen we de relatie tss gemeten hoek en golflengte afleiden

> met deze golflengten bepalen we de elementen



ED-XRF

= energy dispersive X-ray fluorescence

Li-gedoteerd silicium of germanium éénkristal

> bij vloeibaar stikstoftemperatuur veroorzaakt de invallende straling daarin een stroompuls  
hierbij is de intensiteit evenredig met de energie vd invallende straling

> de fluorescentiestraling afkomstig vd bestraalde specimen bevat meerdere golflengten

> veroorzaakt een superpositie van pulsen met verschillende intensiteit

> kunnen van elkaar gescheiden worden