

RÖNTGENDIFFRAKCIÓ

1. BEVEZETÉS

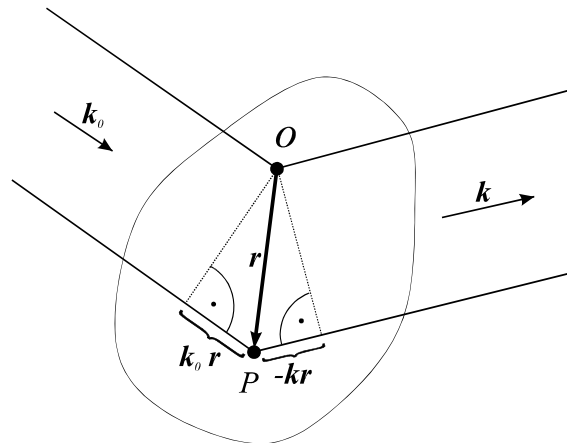
Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) 1895-ben észrevette, hogy a katódsugárcsőből olyan sugárzás lép ki, amelynek hatására a közelben lévő sókristály fluoreszkál. Röntgen az ismeretlen sugárzást X-sugárzásnak nevezte el (angolul a röntgensugárzást ma is *X-ray*-nek hívják) és megmutatta, hogy az a különböző sűrűségű anyagokban eltérő mértékben nyelődik el. A röntgensugárzásnak ezt a tulajdonságát azóta is használják az orvosi diagnosztikában. Röntgen felfedezéséért 1901-ben Nobel-díjat kapott. Német nyelvterületen, de a magyar nyelvben is az általa felfedezett sugárzást röntgensugárzásnak nevezik. A múlt század elején a fizikusok arra a következtetésre jutottak, hogy a röntgensugárzás elektromágneses sugárzás. Ennek igazolására egy olyan interferencia kísérletre volt szükség, ami bizonyítja a röntgensugárzás hullámtermészetét. Ehhez viszont kellett egy olyan rács, aminek periódushossza a röntgen sugárzás feltételezett hullámhosszának nagyságrendjébe (10^{-10} m) esik. Max von Laue (1879-1960) feltételezve, hogy a kristályos anyagok rácsszerkezettel rendelkeznek, megbecsülte a rácsállandójukat és meghatározta az interferencia létrejöttének feltételeit. Laue számításai alapján Friedrich és Knipping 1912-ben rézgálic egykristályt tettek a sugárzás útjába és az interferencia eredményeként a kristály mögé helyezett filmen az intenzitás maximumoknak megfelelő fekete pontokat figyeltek meg. Ezzel a kísérlettel egyszerre igazolták a röntgensugárzás hullámtermészetét és bizonyították, hogy a kristályok rácsszerkezetűek. Számításaiért Laue 1914-ben Nobel-díjat kapott. Az azóta eltelt közel száz évben a röntgendiffrakció az anyagtudomány egyik legalapvetőbb vizsgálati módszerévé vált. A röntgensugárzás elhajlásával (diffrakciójával) kapott intenzitásmaximumok térbeli helyzetéből és relatív erősségéből meghatározhatjuk ismeretlen anyagok kristályszerkezetét. A jelen fejezet célja, hogy röviden ismertesse a diffrakció elméletét és azokat a módszereket, amelyekkel a laboratóriumi gyakorlat során végzett diffrakciós kísérletekből meghatározhatjuk az anyag szerkezetét.

2. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ

2.1. A DIFFRAKCIÓ KINEMATIKUS ELMÉLETE

A röntgensugárzás szilárd testen történő diffrakciójának leírásánál feltételezzük, hogy i) a szórást rugalmas, azaz a röntgenfoton hullámhossza nem változik az elektronon (szórócentrumon) történő szóródás során, ii) a szórást koherens, ami azt jelenti, hogy a diffrakció során bekövetkező fázisugrás ugyanakkora bármelyik szórócentrum esetén, iii) a diffrakció egyszeres, azaz a szórt hullám újraszóródását nem kell figyelembe venni. Az utóbbi feltevés akkor jó közelítés, ha a szórt sugárzás intenzitása jóval kisebb mint a szórócentrumra eső hullám intenzitása [1-3].

Mivel feltételeztük, hogy a szórást koherens, ezért az interferenciaképet a szórócentrumok térbeli elhelyezkedése határozza meg. Tekintsünk a szilárd testben két szórócentrumot, amelyek közül az egyiket válasszuk a koordináta-rendszer kezdőpontjának (ezt jelöljük O -val az 1. ábrán)! A másik szórócentrumhoz (jelöljük P -vel) mutató vektort jelöljük \mathbf{r} -rel! Ebben a két szórócentrumra \mathbf{k}_0 hullámszámvektorú, λ hullámhosszú sugárnyaláb ($|\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$)! Mivel a szórást rugalmas, a különböző irányokba szórt sugárzás hullámhossza szintén λ . A \mathbf{k} irányba szórt sugárzás ($|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$) amplitúdóját a két szórócentrumról szóródott nyalábok útkülönbsége szabja meg. Az 1. ábráról leolvasható, hogy ez az útkülönbség a következő formulával adható meg: $(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} = -\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$.



1. ábra. A röntgensugarak diffrakciója két szórócentrum esetén

Ezzel a \mathbf{k} irányába szórt sugárzás amplitúdója felírható a következő alakban

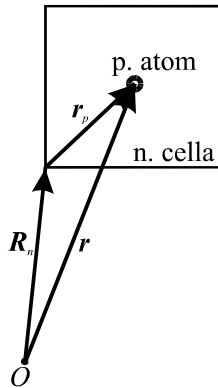
$$A(\mathbf{K}) = A_0 e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}}, \quad (1)$$

ahol A_0 függ a bejövő nyaláb intenzitásától, a szórás erősségétől, és ez a tényező tartalmazza az amplitúdó időfüggő részét is. Mivel azt vizsgáljuk, hogy a szórócentrumok térbeli elhelyezkedése hogyan befolyásolja az interferenciaképet, és mivel A_0 értéke valamennyi szórócentrumra azonos, ezért a most következő számításokban A_0 konkrét értékével nem foglalkozunk.

Több szórócentrum esetén, az (1) kifejezéssel megegyező alakú tagok összegeként írható fel az eredő amplitúdó. Az így létrejövő összeg, figyelembe véve a kristályos anyagok translációs szimmetriáját, kis matematikai átalakítással olyan alakra hozható, amely szemléletes fizikai jelentésű [1-3]:

$$A(\mathbf{K}) = \sum_n \left\{ \sum_p f_p e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_p} \right\} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}_n}, \quad (2)$$

ahol \mathbf{R}_n a koordinátarendszer kezdőpontjának választott rácspontból kiinduló és az n . cellához mutató vektor, \mathbf{r}_p pedig az elemi cella p . atomjának helyvektora a cellán belül (2. ábra).



2. ábra. A cella egy tetszőleges atomjához mutató helyvektor felbontása

A (2) összefüggésben a zárójelbeli kifejezés, az un. szerkezeti tényező egy cella szórását írja le:

$$F(\mathbf{K}) = \sum_p f_p e^{-i\mathbf{K}\mathbf{r}_p}, \quad (3)$$

Az elemi cella p . atomjának szórását az f_p atomszórási tényezővel (másik elnevezés: atomi formafaktor) vesszük figyelembe. Értéke függ az atom fajtájától és a szórt sugárzásnak a bejövő nyalábhoz viszonyított irányától (\mathbf{K}). A szerkezeti tényező az elemi cella szerkezetét és az azt felépítő atomok típusát tükrözi. A rácsot n darab cella építi fel, ezért a (2) kifejezésben a „külső” összegzés n tagot tartalmaz.

Mindezek figyelembevételével a szórt sugárzás amplitúdója a következő alakban írható fel:

$$A(\mathbf{K}) = F(\mathbf{K}) \sum_n e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}_n}. \quad (4)$$

A szórt sugárzás intenzitása az amplitúdó abszolút értékének négyzetével egyenlő:

$$I(\mathbf{K}) = |A(\mathbf{K})|^2 = |F(\mathbf{K})|^2 \cdot \left| \sum_n e^{-i\mathbf{K}\mathbf{R}_n} \right|^2. \quad (5)$$

A következőkben az (5) egyenlet vizsgálatával meghatározzuk a diffrakciós intenzitásmaximum létrejöttének feltételét.

Az (5) összefüggés jobb oldalán álló szorzat második tényezője maximumot ad minden olyan \mathbf{K} vektorra, amelyre bármely \mathbf{R}_n rácsvektor esetén teljesül az a feltétel, hogy a $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n$ skaláris szorzat 2π egész számú többszöröse. Bármely elemi cellához mutató rácsvektorra teljesül, hogy $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, ahol n_i -k egész számok, \mathbf{a}_i -k pedig az elemi cellát kifestítő bázisvektorok. Így könnyen belátható, hogy csak azok a \mathbf{K} vektorok elégítik ki az intenzitás maximumra vonatkozó fenti feltételt, amelyekre $\mathbf{K} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3$, ahol h, k és l egész számok és $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$, és δ_{ij} a Kronecker-delta [1-3]. Az utóbbi feltételt teljesítő $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ vektorhármast a következőképpen adható meg $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ és \mathbf{a}_3 segítségével:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (6)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad (7)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}. \quad (8)$$

A \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 és \mathbf{b}_3 vektorokat elemi rácsvektoroknak tekintve ugyanúgy felépíthető egy rács, mint az \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 és \mathbf{a}_3 vektorokból a kristályrács. Köbös kristályszerkezet esetén \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 és \mathbf{b}_3 is köbös rácsot feszít ki úgy, hogy a \mathbf{b}_i elemi vektorok hosszai rendre az elemi kristályrács-vektorok (\mathbf{a}_i) hosszai reciprokának 2π -szerese. Emiatt a \mathbf{b}_i vektorok által meghatározott rácsot reciprokrácsnak nevezik.

A fenti gondolatmenet alapján a szórt intenzitásban maximumot kapunk azokban a \mathbf{k} irányokban, amelyekre teljesül a következő feltétel

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_o = \mathbf{g}_{hkl}, \quad (9)$$

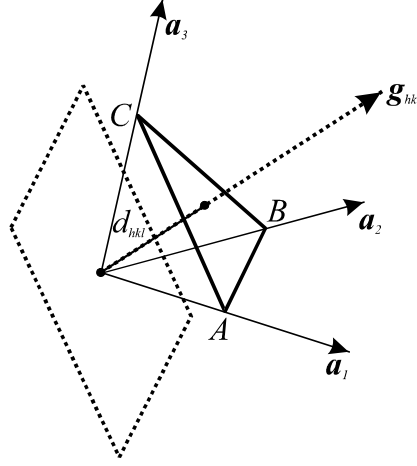
ahol $\mathbf{g}_{hkl} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3$ egy reciprokrácsvektor [1-3].

A következőkben megvizsgáljuk, hogy a diffrakciós maximumok irányai milyen kapcsolatban vannak a kristályrács jellemzőivel.

2.2. A RÁCSSÍKOK JELLEMZÉSE MILLER-INDEXEKKEL

A kristály rácspontjain átfektetett síkokat rácssíkoknak (hálózati síkoknak) nevezzük. Az egymással párhuzamos, egymástól egyenlő távolságra lévő rácssíkok összességét rács-síkseregnek nevezzük. Két rácssíksereget akkor tekintünk különbözőnek, ha az állásuk vagy a szomszédos síkjaik távolsága (esetleg mindkettő) különbözik. A kristályrács rácssíkseregeit számhármassokkal, az ún. Miller-indexekkel azonosítjuk. Egy adott síksereg Miller-indexeit a következő módon állapítjuk meg. Vegyünk fel a síksereg egy síkján elhelyezkedő tetszőleges rácspontban egy, az elemi rácsvektorokkal párhuzamos tengelykeresztet (3. ábra)! A ki-szemelt pont így a koordinátarendszer origója. Az ugyanehhez a rácssíksereghez tartozó szomszédos sík az \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 koordinátatengelyeket

rendre az A , B és C pontokban metszi (3. ábra). A kristályrácstranszlációs szimmetriája miatt bármely két szomszédos rácspontot összekötő szakaszt metsző hálózati síkok száma csak egész lehet, így az A , B és C tengelymetszetek rendre felírhatók \mathbf{a}_1/h , \mathbf{a}_2/k , \mathbf{a}_3/l alakban, ahol h , k és l egész számok. A (hkl) számhármások, amiket Miller-indexeknek neveznek, egyértelműen azonosítják a kristályrác síkseregeit.



3. ábra. Egy tetszőleges rác-síksereg metszete a rácstengelykeresztjével

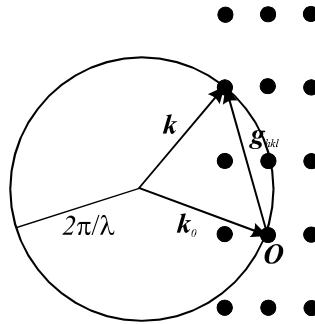
A következőkben megmutatjuk, hogy a reciprokrácsvektorok és a rácssíkseregek egyértelműen megfeleltethetők egymásnak. Belátjuk, hogy a \mathbf{g}_{hkl} reciprokrácsvektor merőleges a (hkl) Miller-indexű rácssíkseregére, és a \mathbf{g}_{hkl} hosszának reciprokának 2π -szerese a szomszédos (hkl) síkok távolságával egyenlő. Az előbbi állítás könnyen bizonyítható, ha vesszük a (hkl) Miller-indexű síkban fekvő $(\mathbf{a}_1/h - \mathbf{a}_2/k)$ vektor (3. ábra, BA szakasz) skaláris szorzatát a \mathbf{g}_{hkl} vektorral. Az $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ egyenlőség miatt ez a szorzat zérus, és ez elmondható az $(\mathbf{a}_2/k - \mathbf{a}_3/l)$ és az $(\mathbf{a}_3/l - \mathbf{a}_1/h)$ vektorokra is. Ezzel beláttuk, hogy \mathbf{g}_{hkl} merőleges bármely a (hkl) síkban fekvő vektorra, azaz magára a (hkl) síkra is. Két szomszédos (hkl) rácssík távolságát (d_{hkl}) megkapjuk, ha kiszámítjuk az \mathbf{a}_1/h , \mathbf{a}_2/k , \mathbf{a}_3/l tengelymetszetekkel rendelkező sík távolságát az origótól (3. ábra). Ehhez elég meghatároznunk pl. az \mathbf{a}_1/h vektornak a (hkl) sík normálisának (\mathbf{g}_{hkl}) irányába eső vetületét:

$$d_{hkl} = \frac{a_1}{h} \frac{g_{hkl}}{|g_{hkl}|} = \frac{a_1}{h} \frac{hb_1 + kb_2 + lb_3}{|g_{hkl}|} = \frac{2\pi}{|g_{hkl}|}. \quad (10)$$

Érdemes megjegyezni, hogy nem mindegyik reciprokrácsvektorhoz tartozik valóságos rácssíksereg. Válasszunk ki a kristályrácsban egy adott (hkl) Miller-indexű rácssíksereget, amelynek a reciprokrácsban a g_{hkl} vektor felel meg. A kiválasztott síksereg szomszédos síkjai közötti távolság: $d_{hkl} = 2\pi/|g_{hkl}|$. A reciprokrácsban megtalálhatók az $m \cdot g_{hkl}$ vektorok is, ahol m egész szám. Az ezeknek megfelelő síkseregek ugyanolyan állásúak, mint a (hkl) síksereg, de a szomszédos síkok közötti távolság d_{hkl}/m . Ezek nem valós síkok a kristályrácsban, ezért ezeket *fiktív rácssíkoknak* nevezzük. Ezek szerint a reciprokrácsvektorok egy része valós, másik részük fiktív rácssíkoknak felelnek meg.

2.3. AZ EWALD SZERKESZTÉS

A diffrakciós intenzitás maximumokra vonatkozó (9) feltétel grafikus megjelenítése az Ewald-szerkesztés. A 4. ábrán a reciprokrácspontokat fekete körök szimbolizálják. A beeső k_o vektor mutasson a reciprokrács origójába (O pont a 4. ábrán).

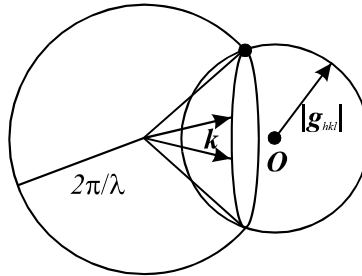


4. ábra. Az Ewald-szerkesztés

A különböző irányokba szórt sugárzást a k_o vektor kezdőpontjából felmért k vektorok szemléltetik. A k vektorok végpontjai a k_o kezdőpontja köré írt $2\pi/\lambda$ sugarú gömbfelületen (Ewald-gömb) helyezkednek el, hi-

szen a szórás rugalmas, vagyis a folyamat során λ változatlan. A (9) feltétel akkor teljesül, ha valamelyik reciprokrács pont a gömbfelületre esik. Ekkor a \mathbf{k} irányban intenzitás maximumot kapunk, amelyet az adott reciprokrács ponthoz tartozó \mathbf{g}_{hkl} vektornak megfelelően a hkl indexekkel jelölhetünk. Ha a kristályt forgatjuk, akkor értelemszerűen a reciprokrács is vele együtt forog az O origó körül. Így a kristály forgatásával mindig más-más reciprokrács pont kerül a gömb felületére, azaz más és más irányokban kapunk intenzitás maximumokat.

Porminta esetén a kristályszemcsék véletlenszerűen mindenféle orientációt felvesznek, ezért ilyenkor, az Ewald-szerkesztés során, a minta a reciprokrács pontok helyett O középpontú, $|\mathbf{g}_{hkl}|$ sugarú gömbökkel jellemezhető, ahogy azt az 5. ábra mutatja. A gömböknek és az Ewald-gömbnek a metszetei jelölik ki a diffraktált nyalábok irányait. Tehát, a minta bármely helyzetében megjelenik az összes olyan hkl diffrakciós csúcs, amelynek megfelelő reciprokrács pont az origótól kisebb távolságra van, mint Ewald-gömb átmérője, azaz amelyre teljesül a $|\mathbf{g}_{hkl}| < 4\pi/\lambda$ feltétel.



5. ábra. Az Ewald-szerkesztés porminta esetén

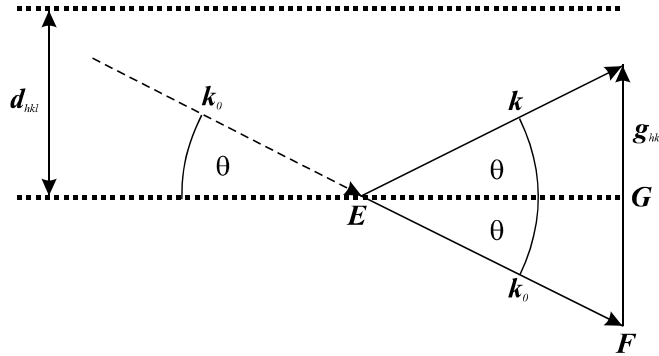
2.4. A BRAGG-EGYENLET

A reciprokrácsvektorok és a rácssíkok közötti kapcsolat ismeretében a (9) feltételt más alakban is felírhatjuk. Az 5. ábrán a (9) feltételt szemléltetjük grafikusán. A \mathbf{k}_o és \mathbf{k} hullámszám vektorokat közös kezdőpontból (E) felmérve a két vektor különbségeként megkapjuk a \mathbf{g}_{hkl} reciprokrácsvektort. A \mathbf{k}_o és \mathbf{k} hullámszám vektorok hossza $2\pi/\lambda$, míg a \mathbf{g}_{hkl} abszolút

értéke $2\pi/d_{hkl}$. Következésképpen az EFG derékszögű háromszögben igaz a következő egyenlet:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \quad (11)$$

ahol θ a \mathbf{k}_o és \mathbf{k} által bezárt szög fele. A (11) összefüggés megmutatja, hogy adott λ hullámhosszú röntgensugárzás és d_{hkl} rácssíktávolság esetén a besugárzási irányhoz (\mathbf{k}_o) képest milyen 2θ szögben kapjuk a szórt sugárzás intenzitás-maximumait.



6. ábra. A hullámszám vektorok, a rácssíkok és a reciprokrács vektor viszonya a (9) feltétel teljesülése esetén

A 6. ábrán pontozott vonallal jelöltük a (hkl) rácssíksereg két szomszédos tagját, amelyek a korábban mondottaknak megfelelően merőlegesek a \mathbf{g}_{hkl} irányra, és d_{hkl} távolságra helyezkednek el egymástól. Ha a \mathbf{k}_o vektor végpontját az E pontba helyezzük (szaggatott nyíl), akkor láthatjuk, hogy a röntgensugarak úgy szóródnak, mintha a rácssíkokon reflektálódnának az optikában érvényes visszaverődési törvény szerint. A (11) összefüggést megalkotóiról (W. L. Bragg [1890-1971] és édesapja W. H. Bragg [1862-1942]) Bragg-egyenletnek, a diffrakciós csúcsot Bragg-reflexiónak, és a helyzetét jellemző θ szöget pedig Bragg-szögnek nevezték el. A két Bragg 1915-ben kutatásaikért fizikai Nobel-díjat kaptak. Látható, hogy a (9) összefüggés, az Ewald-szerkesztés és a Bragg-egyenlet a diffrakciós intenzitásmaximum irányára vonatkozó feltétel ekvivalens megfogalmazásai.

2.5. A SZERKEZETI TÉNYEZŐ ÉS A SZISZTEMATIKUS KIOLTÁS

Az (5) összefüggésből látható, hogy a diffrakciós csúcs intenzitása arányos a szerkezeti tényező abszolút értékének négyzetével. A szerkezeti tényező (3) egyenletbeli alakjába a $\mathbf{K}=\mathbf{h}\cdot\mathbf{b}_1+\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}_2+\mathbf{l}\cdot\mathbf{b}_3$ és az $\mathbf{r}_p=x_p\cdot\mathbf{a}_1+y_p\cdot\mathbf{a}_2+z_p\cdot\mathbf{a}_3$ összefüggéseket beírva a következő formulát kapjuk:

$$F(hkl) = \sum_p f_p e^{-2\pi i(hx_p + ky_p + lz_p)}. \quad (12)$$

Mivel a szerkezeti tényezőben szereplő atomszórási tényező (f_p) röntgensugárzás esetén monoton csökken a 2θ szöggel, így a diffraktogramon általában a reflexiók intenzitása csökken a diffrakciós szög növekedésével.

A kristályszerkezet szimmetria tulajdonságai miatt előfordul, hogy bizonyos speciális hkl indexű reflexiókra a szerkezeti tényező nulla, aminek következtében a d_{hkl} -ből a Bragg-egyenlet segítségével kiszámított 2θ szögnél nem jelenik meg a diffrakciós csúcs. Ezt a jelenséget szisztematikus kioltásnak nevezik. Vizsgáljuk meg, hogy a *szisztematikus kioltás* hogyan jelentkezik tércentrált (body centered cubic, *bcc*) és lapcentrált (face centered cubic, *fcc*) köbös rácsok esetében, ha a cella azonos atomokból épül fel, és a bázis egyetlen atomból áll.

Tércentrált köbös esetben az elemi cellában kétféle atomi pozíció van: $(0,0,0)$ és $(1/2,1/2,1/2)$. Ezt figyelembe véve a szerkezeti tényező alakja:

$$F(hkl) = f(e^{-2\pi i(0+0+0)} + e^{-\pi i(h+k+l)}) = f(1 + (-1)^{h+k+l}). \quad (13)$$

Így $F(hkl)=2f$, ha $h+k+l$ páros szám, és $F(hkl)=0$, ha $h+k+l$ páratlan. Tehát tércentrált köbös szerkezet esetén csak azok a reflexiók jelennek meg, amelyekre $h+k+l$ páros.

Lapcentrált köbös rács esetén négy fajta atompozíció van: $(0,0,0)$, $(1/2,1/2,0)$, $(1/2,0,1/2)$ és $(0,1/2,1/2)$. Ezekkel a szerkezeti tényező:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= f(e^{-2\pi i(0+0+0)} + e^{-\pi i(h+k)} + e^{-\pi i(h+l)} + e^{-\pi i(l+k)}) \\ &= f(1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{l+k}). \end{aligned} \quad (14)$$

Így $F(hkl)=4f$, ha h, k, l mindegyike páros vagy páratlan, és $F(hkl)=0$, ha h, k, l vegyesen páros illetve páratlan. Tehát lapcentrált köbös szerkezet esetén azok a reflexiók jelennek meg, amelyekre h, k, l mindegyike páros, vagy páratlan.

A gyémántrács egy olyan *fcc* rács, amelynek bázisa két azonos atomból áll. Ezek relatív koordinátái: $(0,0,0)$ és $(1/4,1/4,1/4)$. Másképpen fogalmazva, a gyémántrács két, azonos atomokból álló *fcc* rácsból épül fel, amelyek egymáshoz képest $\mathbf{r}=1/4\cdot\mathbf{a}_1+1/4\cdot\mathbf{a}_2+1/4\cdot\mathbf{a}_3$ vektorral el vannak tolva. A fentiekhez hasonló, de itt nem részletezett számításokkal megmutatható, hogy gyémánszerkezet esetén az *fcc* rácsra jellemző reflexiók jelennek meg azzal a megszorítással, hogy ezek közül hiányoznak azok, amelyekre $h^2+k^2+l^2=4\cdot(2j+1)$ ($j=0, \pm1, \pm2, \dots$).

Egy adott kristályos anyag vizsgálatakor a diffrakciós csúcsok irányából (2θ szögek) és egymáshoz viszonyított relatív intenzitásukból következtethetünk a kristályrács szerkezetére, a csúcsok alakjából pedig a kristályszemcsék méretére, valamint a bennük elhelyezkedő kristályhibák típusára és mennyiségére. A következőkben bemutatjuk azokat a módszereket, amelyekkel a röntgendiffrakciós mérések kiértékelhetők polikristályos (por) minta vagy egykristály esetén.

3. MÉRÉSI MÓDSZEREK

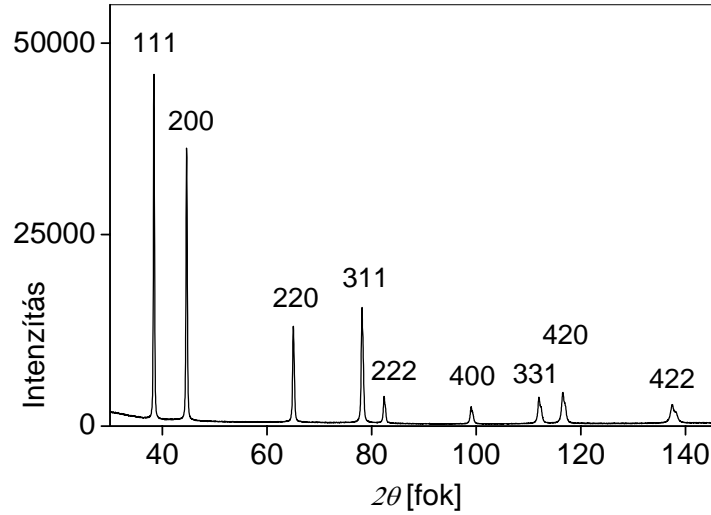
3.1. PORDIFFRAKCIÓ

Pordiffrakcióról akkor beszélünk, amikor a besugárzott térfogatban nagy számú, véletlenszerűen orientált kristályszemcse helyezkedik el. Ekkor a diffrakciós mérés eredményeként kapott diffraktogram intenzitás-eloszlása nem változik a minta forgatásakor. A gyakorlatban egy pordiffrakciós mérésben megmérjük a minta körül a szórt sugárzás intenzitáseloszlását a 2θ függvényében. Egy alumínium (*fcc*) mintán mért pordiffraktogram látható a 7. ábrán. A kristályrácsot jellemző d_{hkl} rácstávolságoknak megfelelő 2θ szögeknél intenzitás maximumokat kapunk. A diffraktogramon minden egyes csúcs egy-egy (hkl) rácstávolságnak felel meg. A csúcsok alatti területnek megfelelő ún. integrális intenzitás kiszámításánál figyelembe kell venni a (2)-ben elhanyagolt A_0 -t, és az amplitudót úgy számoljuk, hogy az (1) kifejezést integráljuk az

egész megvilágított térfogatra. Az integrálás és az abszolút érték képzés eredményeként az intenzitásra a következő összefüggést kapjuk [1-3]:

$$I = I' m_{hkl} |F(hkl)|^2 e^{-2M} LP, \quad (15)$$

ahol I' függ a beeső sugár intenzitásától, a minta és a detektor távolságától, a besugárzott anyagtérfogattól, az elemi cella térfogatától, az abszorpció mértékétől és a sugárzás hullámhosszától.



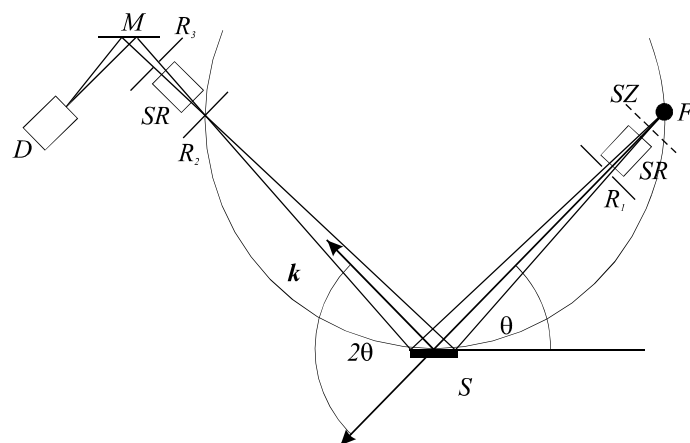
7. ábra. Egy aluminium mintáról készült pordiffraktogram

Az I' tényező egy adott pordiffraktogram esetében minden csúcsra ugyanakkora, a csúcsok közötti relatív intenzitáskülönbségeket a másik négy tényező eredményezi. Az m_{hkl} tényező az ún. *multiplicitás*. Ez azt fejezi ki, hogy az elemi cella szimmetria tulajdonságai miatt több különböző Miller-indexű síksereghez ugyanaz a d_{hkl} tartozik, így a róluk reflektálódott sugárzás ugyanannál a θ szögnél ad diffrakciós csúcsot, ami megnöveli a csúcs intenzitását. Például a felületen centrált köbös rács esetén az 200 reflexióban a következő hat síkseregről szórt sugárzás adódik össze: (200) , $(\bar{2}00)$, (020) , $(0\bar{2}0)$, (002) , $(00\bar{2})$, ahol a felülvonás a

mínusz előjelet jelöli. Az integrális intenzitásban megjelenő harmadik tényező a szerkezeti tényező négyzete, amelynek az intenzitásra gyakorolt hatását az előző fejezetben részletesen leírtuk. Az atomok hőmozgásuk miatt a kristályrácsban egyensúlyi pozíciójuk körül rezegnek. Ez a diffrakciós csúcsok intenzitásának csökkenését eredményezi, amit az ún. *Debye–Waller-faktorral* veszünk figyelembe, amely a (15) kifejezés negyedik tényezője. Ez a hatás a hőmérséklet és a θ diffrakciós szög növekedésével erősödik. Az ötödik tényező az ún. *Lorentz-polarizációs faktor* (LP), amelynek szögfüggését az alább leírt kísérleti elrendezésben az $(1+\cos^2\theta)/(\sin\theta\sin2\theta)$ függvény írja le. Ez a szög növekedésével először relatív intenzitás csökkenést, majd a nagy Bragg-szögeknél újra intenzitás növekedést okoz.

3.1.1. A PORDIFFRAKTOMÉTER FELÉPÍTÉSE

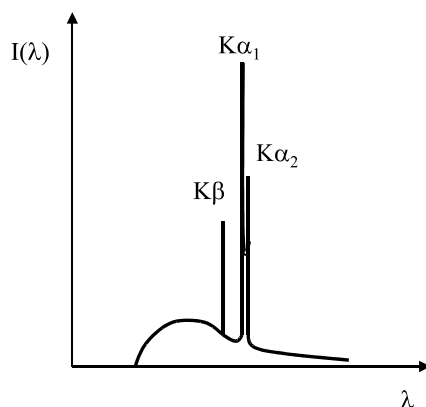
A laboratóriumi gyakorlat során használt pordiffraktométer felépítését a 8. ábra mutatja.



8. ábra. A pordiffraktométer felépítése. F – röntgen sugárforrás, SZ – szűrő, SR – Soller-rés, S – minta, R_1, R_2, R_3 – rések, M – monokromátor, D – detektor

A sugárforrás (F) egy röntgenső. Ebben egy izzó wolfram katódból elektronok lépnek ki, amelyek nagy feszültség hatására a vákuumban fel-

gyorsulnak, és az anódnak ütköznek. Az ütközés hatására egyrészt egy folytonos spektrumú fékezési sugárzás (fehér sugárzás), másrészt az anód anyagára jellemző, vonalszerű karakterisztikus sugárzás keletkezik. A 9. ábra egy sematikus röntgenspektrumot mutat. A karakterisztikus sugárzás $K\beta$ csúcsa azoknak a röntgenfotonoknak felel meg, amelyek akkor keletkeznek, amikor a katódról érkező elektron által a K héjról kilökött elektron helye az M héjról töltődik be. A $K\alpha$ csúcs az $L \rightarrow K$ elektronátmenetnek felel meg. Ez a csúcs két nagyon közeli csúcsot tartalmaz, $K\alpha_1$ és $K\alpha_2$ -t, a K héj két elektronállapotának megfelelően. A laboratóriumban használt diffraktométer röntgensövében az anód anyaga réz (Cu).



9. ábra. Röntgenső spektruma

A röntgensőből kissé divergens nyaláb lép ki, amelyet résekkel korlátozunk (8. ábra). A röntgen nyaláb divergenciáját a rajz síkjában az R_1 és R_3 résekkel, arra merőlegesen pedig az ún. Soller-résekkel (SR) korlátozzuk. Ez utóbbiak vékony, egymással párhuzamos lemezekből állnak. A mérés során a minta (S) és a detektor (D) a 8. ábra síkjára merőleges és a minta közepén átmenő tengely körül forog. A detektorral együtt mozgó R_2 rés és a sugárforrás (F) a mintától egyenlő távolságra helyezkednek el. Az R_2 résen, a fókuszon (F) és a minta közepén átmenő, a rajz síkjában elhelyezkedő kört fókuszáló körnek nevezzük. A fókuszáló kör a mintából egy körívet metsz ki, amelynek pontjaiban az adott pontbeli érintővel párhuzamos síkokról reflektálódó nyalábok az R_2 résnél találkoznak (az irányváltoztatás azonos 2θ szöge miatt). A fókuszáló kör által a mintából

kimetszett körív akkor a legnagyobb, és ezzel együtt Bragg-reflexió esetén a detektorba jutó intenzitás is akkor a legnagyobb, ha a minta síkja a fókuszáló körre illeszkedik. Ezt úgy érjük el, hogy mialatt a detektort 2θ szöggel forgatjuk el, addig a mintát θ -val. Ezt az elrendezést θ - 2θ diffraktométernek nevezik. A fejezet elején bemutatott összefüggések, amelyek párhuzamos nyalábra igazak, a kissé divergens nyaláb esetén is alkalmazhatóak, mivel a szórócentrumok közötti maximális távolság (a mintában található kristályszemcsék mérete) több nagyságrenddel kisebb mint a minta távolsága a sugárforrástól, illetve az R_2 réstől.

Forgás közben a detektor begyűjti a különböző 2θ szögekben szórt röntgenfotonokat. A mérés során a mintára eső és a mintáról a detektor irányába szórt nyalábnak a minta felületével bezárt szöge mindvégig egyenlő marad (szimmetrikus sugármenet). Az ilyen felépítésű diffraktométernél mindig csak a minta felületével közel párhuzamos rácssíkokról reflektálódó sugárzás jut a detektorba. Mivel porminta (polikristályos minta) esetén a kristályszemcsék véletlenszerű irányítása miatt minden lehetséges rácssík előfordul a minta felületével párhuzamosan, ezért a kristályszerkezetnek megfelelő összes reflexió megjelenik a pordiffraktogramon. Ahhoz, hogy minden egyes rácssíksereghez csak egy csúcs tartozzék a diffraktogramon, a röntgensugárzást monokromatizálni kell, azaz a röntgenső spektrumából csak egy adott hullámhosszal rendelkező fotonokat szabad a detektorba engedni. Ahogy a 8. ábráról látszik a legtöbb monokromatizált fotont akkor kapjuk, ha a $CuK\alpha$ sugárzásnak megfelelő hullámhosszat választjuk ki. A röntgenső spektrumából a nemkívánatos részt szűrő (SZ) és monokromátor (M) alkalmazásával választjuk le. A szűrő egy vékony fémlemez, amely az anód anyagánál egy-egyel kisebb rendszámú anyagból készül (pl. Cu anód esetén Ni). A szűrőt közvetlenül a röntgenső után helyezik el, így a mintát érő sugárzás már nem tartalmazza a $K\beta$ összetevőt. Az általunk használt diffraktométerben a monokromátor egy enyhén hajlított grafit egykristály, amely olyan szögben áll a mintáról szórt nyalábhoz képest, hogy a felületével párhuzamos kristálysíkok a Bragg-egyenletnek megfelelően csak a $CuK\alpha$ hullámhosszú sugárzást reflektálják a detektorba. A monokromátor kiszűri a mintáról rugalmatlanul szóródó (pl. fluoreszcens fotonok, Compton-szórásból eredő fotonok stb.) sugárzást is, ezzel csökkentve a háttérrel. A laboratóriumban használt detektor egy proporcionális számláló. A beérkező röntgen fotonok ionizálják a detektorban lévő gázt (argon-métán

gázkeverék), majd az így létrejött elektron-ion párok elektromos impulzust keltenek. A mérésvezérlést és az adatgyűjtést számítógép végzi. A vezérlő programban előre beállítható a kezdeti és a végső 2θ szög, a detektor lépésmagysága valamint a mérési idő, ameddig a detektor egy adott pozícióban gyűjti a fotonokat. A számítógép egy adott detektorhelyzetben mért beütésszámot a helykoordináta függvényében egy adatfájlban tárolja.

3.1.2. A RÖNTGEN PORDIFFRAKTOGRAMOK KIÉRTÉKELÉSE

Egy pordiffraktogram kiértékelésénél először meg kell határozni a diffrakciós csúcsokhoz tartozó Bragg-szöget. Egy csúcs pozíciójának vehetjük a mért vonal legnagyobb intenzitású pontjához tartozó szöget vagy a diffrakciós profilra illesztett analitikus görbe (pl. Lorentz, Gauss stb.) maximumának helyét. Ezután a Bragg-egyenlet segítségével a λ hullámhossz ismeretében kiszámítjuk a csúcsokhoz tartozó d_{hkl} értékeket. Ha a röntgensugárzást sikerült úgy monokromatizálni, hogy pl. csak a $K\alpha_1$ karakterisztikus sugárzás érje a mintát, akkor a Bragg-egyenletbe a diffrakciós csúcs maximumához tartozó θ szöget és a $\lambda_{K\alpha_1}$ -et írhatjuk.

A laboratóriumokban használt diffraktométerek esetén azonban általában a monokromátor átengedi a $K\alpha_1$ és $K\alpha_2$ sugárzást is. Ekkor a két hullámhossznak megfelelően egy adott d_{hkl} -hez két Bragg-szög tartozik, így a diffrakciós csúcs két közeli, egymást átlapoló reflexióból áll, amelyek közül a kisebb szögnél megjelenő származik a kisebb hullámhosszú $K\alpha_1$ sugárzástól. A diffraktogramon 2θ növekedésével a $K\alpha_1$ és $K\alpha_2$ csúcsok közötti távolság növekszik. A kis szögeknél megjelenő reflexióknál a két csúcs általában nem is válik szét tisztán, csak egy aszimmetrikus diffrakciós profilt lehet megfigyelni. Mivel ebben az esetben a $K\alpha_1$ -hez tartozó Bragg-szög nem határozható meg elég pontosan, ilyenkor a $K\alpha_1/K\alpha_2$ csúcspár súlypontjához tartozó 2θ szöget határozzuk meg. A d_{hkl} kiszámításához a Bragg-egyenletbe ezt a szöget és az un. súlyozott hullámhosszat ($\lambda_{K\alpha}$) írjuk be:

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}}{3}, \quad (16)$$

ahol $\lambda_{K\alpha 1}=1,5405 \text{ \AA}$ és $\lambda_{K\alpha 2}=1,5444 \text{ \AA}$. A súlyozás azért 2:1 arányban történik, mert a $K\alpha_1$ röntgen fotonok száma kétszerese a $K\alpha_2$ fotonokénak. A hullámhossz értékeket behelyettesítve $\lambda_{K\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$ adódik. Miután a d_{hkl} értékeket meghatároztuk, az ismeretlen kristályos anyagot megpróbálhatjuk adatbázis segítségével azonosítani, vagy a reflexiók indexelése útján meghatározni a kristályszerkezetét.

3.1.3. ISMERETLEN FÁZIS AZONOSÍTÁSA ADATBÁZIS SEGÍTSÉGÉVEL

Kristályos szerkezetű anyagról készült röntgen pordiffraktogramon a vonalak helyét és az egymáshoz képesti relatív intenzitásukat a vizsgált anyag kristályszerkezete, valamint az elemi cellában helyet foglaló atomok típusa határozza meg. Következésképpen, a röntgen pordiffraktogram a különböző kristályos fázisokra más és más, azaz ujlenyomatszerűen alkalmas a kristályos anyag azonosítására. Az 1912-ben elvégzett első diffrakciós kísérlet óta számtalan kristályos fázis röntgen pordiffraktogramját mérték meg, és ezeket egy adatbázisban gyűjtötték össze. Az adatbázist az *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* készítette el (*Powder Diffraction Files, ICDD PDF*) a korábbi *ASTM (American Society for Testing Materials)* kártyák elektronikus archiválásával [4]. Ennek az adatbázisnak a legújabb kiadása (*PDF-4*) több mint 355 ezer kristályos fázis adatait tartalmazza. A laborgyakorlat során ennek egy korábbi változatát használjuk, amely 77 ezer fázist tartalmaz.

Gyakran előforduló feladat, hogy egy ismeretlen anyagról kell megmondani, hogy milyen kristályos fázis(oka)t tartalmaz. Ilyenkor a legegyszerűbb, ha az adatbázisban szereplő diffraktogramokkal hasonlítjuk össze az ismeretlen anyagról általunk készített pordiffraktogramot. A keresés az adatbázisban keresési kritériumok alapján történik, amelyeket logikai operátorokkal (*ÉS, VAGY*) kapcsolhatunk össze. A legfontosabb keresési kritérium a három legerősebb reflexió pozíciója (d_{hkl}). Ehhez először határozzuk meg az ismeretlen fázis diffraktogramján a három legnagyobb intenzitású reflexió Bragg-szögét, majd számítsuk ki az ezeknek megfelelő d_{hkl} értékeket a (11) összefüggésből! Figyelembe véve a diffrakciós csúcs pozíciójának mérési bizonytalanságát, adjuk meg a keresőprogramban mindhárom csúcsra a d_{hkl} értékek alsó és felső korlátját! A keresőprogram ekkor kiválasztja azokat a fázisokat, amelyeknek a diffraktogramján a három legerősebb reflexió pozíciója a megadott három

intervallumba esik. Ha az így kiválasztott fázisok között van olyan, amelyeknek minden vonala megtalálható a mért diffraktogramon (legfeljebb a nagyon gyengék kivételével), és az ismeretlen fázis minden reflexiója szerepel az adatbázisból kiválasztott diffraktogramon, akkor az általunk keresett fázis megegyezik az adatbázisból kiválasztottal.

Ha a három legerősebb vonal alapján túl sok találatunk van, akkor a megoldáshalmazt tovább szűkíthetjük más keresési kritériumokkal, pl. ha megadunk olyan kémiai elemeket, amiket az ismeretlen fázis tartalmaz.

3.1.4. A DIFFRAKCIÓS VONALAK INDEXELÉSE

Ha nem áll a rendelkezésünkre a diffraktogramokat tartalmazó adatbázis, vagy a keresés nem vezet eredményre, akkor a kristályszerkezetet a diffrakciós csúcsok indexelésével határozhatjuk meg. A módszer lényege, hogy a diffrakciós vonalpozíciók alapján meghatározzuk, hogy az egyes csúcsok melyik hálózati síkseregűtől származnak, azaz a reflexiókhoz (hkl) Miller-indexeket rendelünk. Első lépésként határozzuk meg a diffrakciós vonalak Bragg-szögéből a d_{hkl} értékeket! Célszerű ezekből az $1/d_{hkl}^2$ -et kiszámítani, mert a $g_{hkl}^2 = 4\pi^2/d_{hkl}^2$ összefüggésből adódóan általános esetben

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 A + k^2 B + l^2 C + 2hkD + 2klE + 2hlF, \quad (17)$$

összefüggés érvényes, ahol $A, B, \dots, F > 0$, az elemi cella méretére és alakjára jellemző állandók. Köbös kristály esetén a (17) egyenlet a következő alakra egyszerűsödik:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (18)$$

ahol a a rácsparaméter. Mivel a h, k és l egész számok, ezért az $1/d_{hkl}^2$ értékek az $1/a^2$ egész számszorosaként állnak elő, ahol a szorzótényező az $N = h^2 + k^2 + l^2$. Vannak azonban olyan egész számok, amelyek nem állíthatók elő három egész szám négyzetösszegeként (7, 15, 23, 28 stb.), így

ezekhez nem tartozik diffrakciós csúcs. Általánosan megfogalmazva az $N=4^m(8n-1)$ értékek nem állnak elő három egész szám négyzetösszegeként, ahol n és m pozitív illetve nemnegatív egész számok. Ezen kívül a szisztematikus kioltás miatt további N értékekhez tartozó reflexiók is hiányozhatnak a diffraktogramról. Az 1. táblázat köbös szerkezetű kristályokra mutatja, hogy milyen indexű reflexiók jelennek meg a pordiffraktogramon egyszerű-, tércentrált-, lapcentrált-köbös és gyémánt-rács esetén. A táblázat első oszlopában a lehetséges reflexiók indexek négyzetösszegei szerepelnek (N). A táblázat második oszlopában a hkl indexek szerepelnek. Ahol az N négyzetösszeg két vagy többféle hkl indexhármashból is előállítható (nem egymás permutációiként), azt a 2. oszlopban feltüntettük. A következő négy oszlopban rendre az egyszerű-, tércentrált-, lapcentrált-köbös és gyémánt rácsok azon reflexióit tüntettük fel, amelyek nem tűnnek el a szisztematikus kioltás révén. Az adott reflexió megjelenését a megfelelő cellába tett x-szel jeleztük. Egyszerű köbös rács esetén minden olyan N egész számra megjelenik egy csúcs a diffraktogramon, amely előáll három egész szám négyzetösszegeként. A többi rács típusnál a szisztematikus kioltás miatt további reflexiók hiányoznak.

Mivel a különböző köbös rács típusok reflexióihoz tartozó N értékek sorozata mindegyik rács típusnál más és más, ezért ez alkalmas lehet a köbös rács típusok azonosítására.

A fentiek ismeretében tehát úgy járunk el, hogy az $1/d_{hkl}^2$ értékek meghatározása után keresnünk kell egy olyan számot ($1/a^2$), amellyel az $1/d_{hkl}^2$ -eket végigosztva az 1. táblázat valamelyik oszlopával megegyező egész számokból álló sorozatot kapunk. Ha biztosak vagyunk abban, hogy melyik az ismeretlen szerkezetű köbös rács első reflexiója, akkor az ehhez tartozó N érték nagy valószínűséggel csak 1, 2 vagy 3 lehet. Ekkor célszerű az $1/d_{hkl}^2$ sorozatot végigosztani úgy, hogy az első reflexióra $N = 1$, 2 vagy 3 legyen. Az így kapott három számsorozat közül legalább az egyik meg kell egyezzen az 1. táblázat valamelyik N sorozatával. Ha a rácsunk egyszerű vagy tércentrált köbös, és csak az első hat reflexiót mértük meg, akkor nem tudjuk eldönteni, hogy a vizsgált szerkezet melyik a kettő közül. Ekkor ugyanis, ha az első reflexiónál $N = 1$ -et állítunk elő, akkor az egyszerű köbösre jellemző $N = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ számsorozatot kapjuk, míg ha az $N = 2$ -t választjuk, akkor a tércentrált köbös rács $N = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ sorozatát kapjuk meg. Egyszerű vagy tércentrált köbös szerkezetek esetén csak akkor tudjuk a rácsot azonosítani, ha a 7. reflexiót is

megmértük, mert egyszerű köbös rácsban $N = 7$ nem áll elő, míg tércentrált esetben $N = 14$ létezik.

Ha meghatároztuk az egyes reflexiókhoz tartozó N értékeket akkor az 1. táblázat segítségével meghatározhatjuk a hkl indexeket.

N	hkl	egyszerű köbös	tércentrált köbös	lapcentrált köbös	gyémánt
1	100	x			
2	110	x	x		
3	111	x		x	x
4	200	x	x	x	
5	210	x			
6	211	x	x		
(7)					
8	220	x	x	x	x
9	300, 221	x			
10	310	x	x		
11	311	x		x	x
12	222	x	x	x	
13	320	x			
14	321	x	x		
(15)					
16	400	x	x	x	x
17	410, 322	x			
18	411, 330	x	x		
19	331	x		x	x
20	420	x	x	x	
21	421	x			
22	332	x	x		
(23)					
24	422	x	x	x	x

1. táblázat. A köbös rácsok pordiffraktogramján megjelenő reflexiók

Az indexelés nem köbös rács esetén is többnyire megoldható, ha a mérési adatok elég pontosak, bár a problémának zárt analitikus megoldása nincs. Ma az egyetlen javasolható eljárás valamely kipróbált program-csomag alkalmazása [5,6]. Egy-egy ilyen csomag több különböző eljárás programját is tartalmazza, mert előfordul, hogy egy-egy eljárás, adott esetben csődöt mond.

Az indexelés eredménye az alábbi feltételek együttes teljesülése esetén fogadható el [6]:

1. Minden mért $1/d_{hkl}^2$ -hez tartozik egy vagy több számított érték a mérési hibahatáron belül (2θ -ban a szögmérés megkívánt pontossága általában $0,02-0,03$ fok).
2. Az elemi cellában az atomok (molekulák) száma ($n_c = \rho V N_A / M$, a ρ makroszkopikus sűrűségből számolva) egész szám. Itt V az elemi cella térfogata, N_A az Avogadro-szám és M a molekulasúly.
3. A hiányzó reflexiók reális (a lehetséges szimmetriáknak megfelelő) kioltási feltételeknek felelnek meg. Pl. köbös tércentrált rácsban $h+k+l = 2n$. Némelyik indexelő program ezt is figyeli.
4. A számított és a mért vonalhelyek közötti átlagos különbség legyen elég kicsi a számított vonalak átlagos távolságához képest [6]. Nyilvánvaló ugyanis, hogy ha a cella elég nagy, akkor a számított vonalak száma olyan nagy, hogy mindig található olyan számított vonalhely, amely elég közel van egy-egy mért vonalhoz.

3.1.5. KÖBÖS KRISTÁLY RÁCSPARAMÉTERÉNEK MEGHATÁROZÁSA

Ha egy köbös kristály reflexióinak hkl indexeit ismerjük, akkor a (18) egyenlet alapján a d_{hkl} értékekből a rácsparaméter (rácsállandó) meghatározható ($a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$). Ez a számítás bármelyik reflexió esetén elvégezhető, de a tapasztalat szerint az így meghatározott rácsparaméter értékek reflexiónként kissé eltérnek egymástól. Ennek az az oka, hogy a d_{hkl} értékek meghatározásánál szisztematikus hibák lépnek fel, amelyek erősen függenek a reflexió Bragg-szögétől. Ilyenek például a diffrakciós szög nullpontjának vagy a minta pozíciójának hibája, de egyéb itt nem részletezett hibák is felléphetnek. Mivel a hullámhosszat méréseinkben nagy pontossággal ismerjük, ezért ennek a hibáját elhanyagolhatjuk. Vizsgáljuk meg, hogy a Bragg-szög mérésének bizonytalansága mekkora

hibát okoz d_{hkl} -ben! A Bragg-egyenlet differenciálásával a d_{hkl} értékének relatív bizonytalansága:

$$\left| \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \right| = |\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta|, \quad (19)$$

ahol $\Delta \theta$ a Bragg-szög hibája. Általában a szögmérés bizonytalansága θ -val alig változik. Mivel a $0^\circ < \theta < 90^\circ$ tartományban $\operatorname{ctg} \theta$ abszolút értékben csökken a θ növekedésével, ezért a nagyobb szögeknél megjelenő reflexiókból pontosabban lehet a rácsparamétert meghatározni. Ugyanakkor, ahogy már korábban említettük a nagy szögeknél ($\theta > 45^\circ$) megjelenő ún. hátsó reflexiók kis intenzitásúak, ezért zajosak. A gyakorlatban, ha elég nagy szögekig tudunk mérni, a rácsparamétert (a_0) úgy határozzuk meg, hogy a különböző hkl mért reflexiókból kiszámított a_{hkl} értékeket extrapoláljuk $\theta = 90^\circ$ -ra a következő összefüggés felhasználásával (Nelson–Riley-formula) [7]:

$$a_{hkl} = a_0 - D \cos \theta \left(\operatorname{ctg} \theta + \frac{\cos \theta}{\theta} \right), \quad (20)$$

ahol D a hibaparamétereket tartalmazó konstans. Az a_{hkl} értékeket ábrázolva a $\cos \theta \left(\operatorname{ctg} \theta + \frac{\cos \theta}{\theta} \right)$ függvényében a tengelymetszetből megkapjuk a_0 -t.

3.1.6. AZ ÖTVÖZŐATOM KONCENTRÁCIÓJÁNAK MEGHATÁROZÁSA A RÁCSPARAMÉTER SEGÍTSÉGÉVEL

Ötvözetekben, ha az alapfém atomjai és az ötvözőatomok jelentősen eltérő méretűek, akkor az ötvözőatomok kristályrácsba épülésével megváltozik a rácsparaméter. Ez a rácsparaméterváltozás általában néhány tizedszázalék. Mivel röntgendiffrakcióval már egy-két századszázalékos rácsparaméterváltozás kimutatható, a röntgendiffrakció segítségével meghatározható az ötvöző atomok koncentrációja. Ehhez ismerni kell az adott ötvözetre a rácsparaméter függését az ötvözőatom koncentrációtól. Ha az

alapanyag rácsába többféle ötvöző is beépül, akkor ezek hatása a rácsparaméterre különböző lehet, így ezzel a módszerrel csak kétalkotós ötvözetek (alapanyag+ötvöző) esetén lehet a koncentrációt meghatározni. A rácsparaméter és az ötvöző koncentráció közötti összefüggések a különböző kétalkotós ötvözetekre megtalálhatók az irodalomban (pl. $Al(Mg)$ ötvözet esetén lásd. [8]).

3.1.7. A SZEMCSEMÉRET MEGHATÁROZÁSA A DIFFRAKCIÓS VONALAK SZÉLESSÉGÉBŐL

Minden olyan jelenség, ami megbontja a kristályrács hosszútávú szabályos rendjét a diffrakciós vonalak kiszélesedését eredményezi. Ilyenek például a kristályszemcsék határai vagy a kristályszemcséken belül elhelyezkedő rácshibák, amelyek rácstorzulást okoznak. Minél kisebb az anyagot felépítő kristályszemcsék mérete és minél nagyobb a rácshibák koncentrációja, annál nagyobb a diffrakciós csúcsok kiszélesedése, így a vonalprofil szélességéből ezek mértékére következtethetünk. A szemcseméretnek és a rácsdeformációnak a vonalszélességre gyakorolt hatása eltér egymástól. Amíg izotróp alakú szemcsék esetén a szemcseméret minden reflexiónál ugyanakkora vonalszélesedést okoz $(\sin\theta)/\lambda$ skálában, addíg a rácsdeformáció által okozott vonalszélesedés nő a Bragg-szöggel. Kis szögeknél a rácsdeformáció okozta vonalszélesedés általában elhanyagolható. Ez lehetővé teszi, hogy az átlagos szemcseméretet a diffraktogramon a legkisebb szögnel megjelenő reflexió (un. első reflexió) szélességéből meghatározhassuk.

A reflexiók szélességének jellemzésére a félértékszélességet (*FWHM*, *Full Width at Half Maximum*) vagy az integrális szélességet (β) szokták használni. Az előbbi a maximum felénél meghatározott csúcsszélesség, míg az utóbbi a csúcs alatti terület és a maximális intenzitás hányadosa. Természetesen mindkét szélességet a háttér levonása után kell meghatározni.

A diffrakciós profilnak akkor is van egy véges szélessége, ha nagyon nagy szemcseméretű, hibamentes kristályról készítünk diffraktogramot. Ezt instrumentális szélességnek hívjuk (β_i), amit egy nagyszemcsés, rácshibákat csak kis koncentrációban tartalmazó standard anyagon kell megmérni. A vizsgálandó anyag diffrakciós csúcsának szélességét korrigálni kell az instrumentális szélességgel a következő módon:

$$\beta_f = \sqrt{\beta^2 - \beta_i^2}, \quad (21)$$

ahol β_f a szemcsemérettől adódó fizikai csúcsszélesség. Megjegyezzük, hogy a (21) egyenlet egzaktnak csak akkor érvényes, ha a profil alakja Gauss-függvénnyel írható le.

Az integrális szélességből meghatározható a térfogattal súlyozott átlagos szemcseméret ($\langle x \rangle_{vol}$). Gömb alakú szemcséket feltételezve [9]:

$$\langle x \rangle_{vol} = \frac{4\lambda}{3\beta_f \cos \theta}, \quad (22)$$

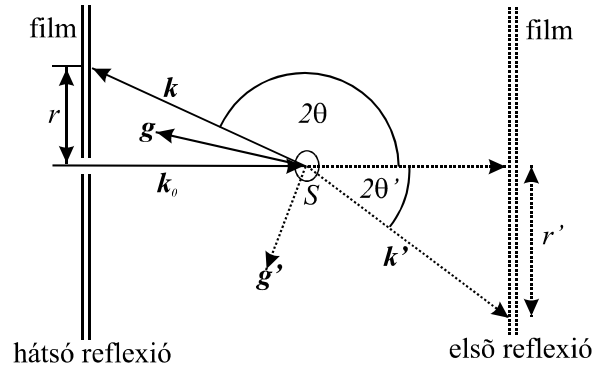
ahol β_f -et radiánban kell az egyenletbe írni. A hagyományos pordiffraktométerek esetén az instrumentális szélesedés (kb. $0,1$ fok) miatt a szemcseméretmérés felső határa néhány száz nanométer. Természetesen a rácsdeformációtól származó vonalszélesség a kis szögeknél megjelenő csúcsoknál is jelentkezik kis mértékben, ezért a fenti eljárás a valódi szemcseméretet csak közelítőleg adja meg. A háttérlevonás bizonytalansága valamint a $K\alpha_1$ és $K\alpha_2$ csúcsok együttes megjelenése miatt az integrális szélesség meghatározása bizonytalan. Ezért inkább az $FWHM$ értékét szokták a (21-22) egyenletekben β helyébe írni, ami kevésbé érzékeny az említett hibaforrásokra.

3.2. EGYKRISTÁLY-DIFFRAKCIÓ

Egykristályok vizsgálatának legismertebb és legegyszerűbb eljárása a Laue-módszer, amelyet általánosan használnak a kristályok orientációjának meghatározására. Még egyszerű mérőeszközök alkalmazásával is, a Laue-módszer a kristály orientációját egy fok körüli pontossággal megadja. A Laue-felvétel elkészítéséhez a mintát keskeny, néhány tízed mm átmérőjű, folytonos spektrumú röntgen nyalábbal világítjuk meg, és általában sík, vagy esetleg hengeres detektáló felülettel (film, helyzetérzékeny számláló, image plate¹) rögzítjük az elhajlási képet. Ez a

¹ Az image plate hajlékony hordozóra felvitt $BaFBr(Eu^{2+})$ réteg. A sugárzás az Eu^{2+} -t ionizálja, a keltett elektronok pedig befogódnak a réteg színcentrumain. Kiolvasáskor lézerrel letapogatva a réteg látható fényt emittál.

detektáló felület többnyire sík és a primer sugárra merőleges. Ha ez a felület a $2\theta < 90^\circ$ tartományban helyezkedik el, akkor első reflexiós geometriáról beszélünk (10. ábra), ha pedig a $2\theta > 90^\circ$ tartományban, akkor hátsó reflexiósról. A folytonos spektrum miatt minden nem túl kicsiny periódusú síksereg talál olyan hullámhosszú összetevőt, amelyre, adott helyzetében a Bragg-feltételt teljesíti. A reflektált nyalábok nyomának helyéből pedig meghatározható az adott síksereg normálisának iránya (ez éppen g iránya).



10. ábra. A Laue-felvétel geometriája. S a mintát jelöli

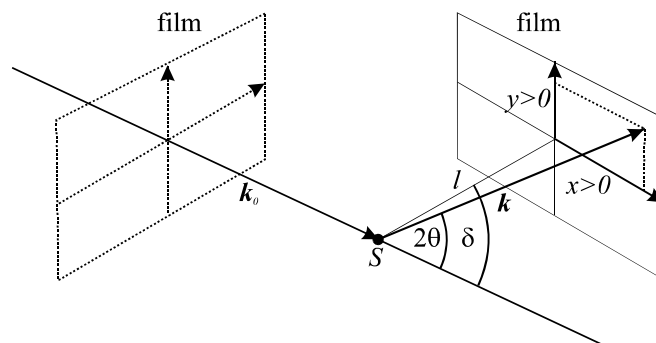
A Laue-képek jellemző tulajdonsága, hogy ha a mintát valamely szimmetria tengelye (síkja) mentén világítjuk meg és a detektáló felület erre merőleges, akkor az elhajlási kép is mutatja ezt a szimmetriát. A szimmetria tengelyek iránya szerencsés esetben így további vizsgálat, és a kristályt leíró adatok (pl. rácsparaméter) ismerete nélkül is felismerhető. Néha ezért több felvételt készítenek, a minta különböző helyzeteiben.

Azok a hálózati síkok, amelyek párhuzamosak egy közös iránnyal egy zónát alkotnak, a közös irány pedig a zónatengely. Egy (hkl) sík akkor tartozik az $[uvw]$ vektorral, mint zónatengellyel jellemzett zónához, ha $hu + kv + lw = 0$ (zónatörvény). A közös zónatengelyhez tartozó síkokról reflektált sugárzás irányát megadó k vektorok egy kúpfelületre illeszkednek. Az ezekről a síkokról kapott intenzitás maximumok a film síkja és az említett kúpfelület metszeteiként előálló kúpszeleten helyezkednek el. Ez a kúpszelet első reflexiós helyzetben ellipszis, míg hátsó reflexiós helyzetben hiperbola. A kúpszeleteken elhelyezkedő minden egyes Laue-folt

egy-egy síkseregnek felel meg. Ha a diffrakciós foltokat sikerült indexelni, akkor a kristály orientációja megadható. Az eredmény további felhasználása szempontjából fontos, hogy a mintán vagy tartóján legyenek jól azonosítható vonatkoztatási irányok. A kristály vágásánál célszerű, ha az orientálás a vágógép mintabefogóján történik.

3.2.1. EGYKRISTÁLYOK ORIENTÁCIÓJÁNAK MEGHATÁROZÁSA LAUE-FELVÉTELBŐL

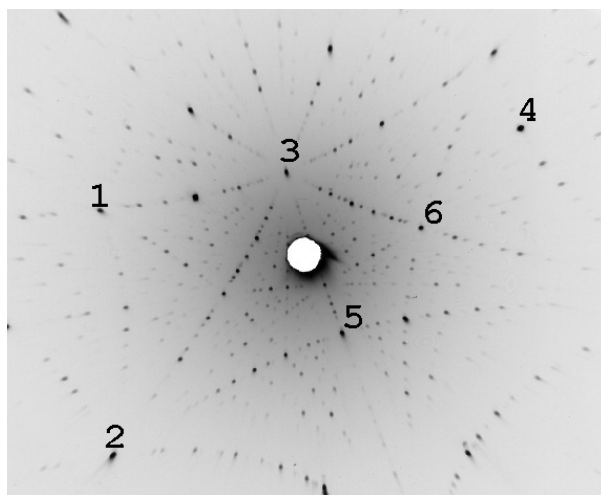
Ha a minta ismert kristályrácsú, akkor bármely helyzetében készült felvétel alapján megállapítható az orientációja néhány elég pontosan mért reflexió koordinátáiból. Ki lehet számítani ui. páronként a diffrakciós foltokhoz tartozó síknormálisok (a \mathbf{g} diffrakciós vektorok) hajlásszögeit, és ezt a lehetséges, számított hajlásszögekkel összehasonlítva a Miller-indexek megállapíthatók. E feladat megoldására több számítógépes program létezik. Ismert rácsparaméterű anyagok esetén jól bevált az *OrientExpress* elnevezésű program [10], amelyet a laborgyakorlat során használunk. Az *OrientExpress* programnak megfelelő mérési elrendezést a 11. ábrán látjuk.



11. ábra. A koordináta rendszer az *OrientExpress*-nél. S a mintát jelöli

Az elhajlási képet a minta közelében, tőle l távolságra lévő síkfilm rögzíti. A film állhat a primér sugárra merőlegesen első reflexiós helyzetben ($\delta = 0$), vagy hátsó reflexiós helyzetben ($\delta = 180^\circ$, az ábrán szaggatott vonallal jelölve), de állhat akár ferdén is ($0 < \delta < 180^\circ$, az ábrán folyto-

nos vonallal jelölve). A minta felől nézve a filmen jobbra mutat az x tengely és felfelé az y . Az *OrientExpress* bemenő adatai a következők: a rácsparaméterek; a tércsoport (ha ismert); a hullámhossz tartomány ($12,34/U < \lambda[\text{\AA}] < 3 \text{\AA}$, ahol U a gerjesztő feszültség kV -ban); l és δ a 11. ábra szerint; a Miller-indexek felső határa; a megengedett hiba fokban. Másik adattömbként 4-6 jól kiválasztott Laue-folt koordinátáit kell megadni cm -ben. (Nem jó a túl sok pont!) Ezeket lemérhetjük közvetlenül a filmről, vagy a programba beolvasható a képfájl is, és a képernyőn egérrel határozzuk meg a pontok koordinátáit.



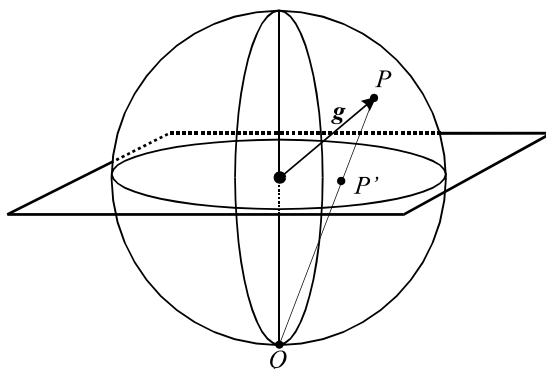
12. ábra. Hátsó reflexiós Laue-felvétel jól kiválasztott, mért pontjai

Nagyon fontos a foltok jó kiválasztása. A Laue-felvételeken a foltok kúpszeletek mentén helyezkednek el. Olyan foltokat kell keresnünk, amelyek két, vagy több ilyen vonal metszéspontjában vannak. Ezek rendszerint kis indexűek és közvetlen közelükben nincs másik folt (12. ábra). Ellenkező esetben a program más reflexióra talál rá a kiválasztott helyett. Ügyeljünk arra is, hogy lehetőleg minden kép-negyedben legyen kiválasztott folt. A megadott hibahatároktól függően esetleg több megoldást is kaphatunk. A helyes megoldás megtalálását elősegíti, hogy lehetőség van az eredeti és a teljes számított Laue-felvétel összehasonlítására. Az elfogadott orientációnak megfelelő sztereografikus vetületet is felrajzoltathatjuk (lásd a következő szakasz). Mind ezen, mind pedig a Laue-képen

megnézhetjük, hogyan változnának azok a minta forgatásával. Így az is könnyen megállapítható, hogy milyen tengelyek körül, mekkora szöggel kellene a mintát elforgatni a kívánt orientáció eléréséhez. Jegyezzük meg, hogy a diffrakciós vektorok mindig a sugárforrás oldali térfélre mutatnak, ezért a szimulált sztereografikus vetület is mindig ilyen irányú vektorokat ábrázol!

3.2.2. A SZTEREOGRAFIKUS VETÜLET

A sztereografikus vetület a térbeli irányok kétdimenziós ábrázolásának leggyakoribb módja, és lényegében ez történik akkor is, ha a Föld féltékéjét egy kör alakú területen ábrázoljuk.



13. ábra. A sztereografikus vetítés

A féltér minden iránya (\mathbf{g} vektora) egy pontot (P) jelöl ki az egység-gömb felületének egyik felén (13. ábra). Nevezhetjük ezt pl. északi félgömbnek, határvonalát pedig egyenlítőnek. Ezt a pontot kell a féltérret határoló síkra vetíteni, az ellenkező oldali „déli póluson” (Q) átmenő egyenessel. A másik féltér irányait hasonlóképpen az ellenkező irányból vetítjük, ha szükséges, de más szimbólumokkal jelöljük, pl. üres és teli körökkel. Ilyen módon az „egyenlítő” síkjában lévő vektorok vetületei pontok az egységkör kerületén. A síkra merőleges irány vetülete a kör középpontjába esik. A sztereografikus vetület legfontosabb tulajdonsága, hogy kör- és szögtartó. A gömbi körök vetülete ugyancsak kör (de a középpont képe nem marad középen). A főkörök képe az egységkör két átel-

lenes pontja között húzódó ív. Hasonlóképpen az egymást metsző gömbi körök közötti szög is a vetítés során változatlan marad.

4. SUGÁRVÉDELEM

A mai röntgenkészülékek önmagukban jól árnyékolnak, de mivel a mérőberendezések nem mindig zárt sugármenetűek, a velük való munka fokozott figyelmet és fegyelmet igényel.

A népességet érő átlagos dózis közel 3 mSv/év ($\text{Sv}=\text{sievert}$). Sugárveszélyes munkahelyen a megengedett dózishatár testrésztől függően $20\text{--}200 \text{ mS/év}$. A szokásos, legfeljebb $2,4 \text{ kW}$ teljesítményű röntgen készülékeknél, nyitott sugárkapu esetén, tőle 1 m távolságban, $10\text{--}20 \text{ cm}$ átmérőjű területen a primer nyaláb irányában a dózisteljesítmény $40\text{--}100 \text{ mGy/s}$ ($\text{Gy}=\text{gray}$) lehet, az anód rendszámától függően. Röntgensugárzásra a Gy és Sv egységek egyenértékűek. Minthogy irodalmi adatok szerint, az egész test egyszeri besugárzása esetén 250 mGy felett egészségkárosodás már kimutatható és 2500 mGy felett ez már súlyosnak minősül, mindenképpen meg kell akadályozni, hogy akármilyen rövid időre a testet primer sugárzás érje. Ezért megfelelő sugárcsapda nélkül a sugárkaput kinyitni nem szabad, és bekapcsolt készüléknél lehetőleg még zárt sugárkapuk mellett se keresztezzük az esetleg szabadon hagyott kapu irányát. (Régebbi készülékeknél előfordulhat, hogy a zárás tökéletlen!)

Más fontosabb veszélyforrások:

1. Sugárvédelmi árnyékolás nélküli csatlakozás a sugárforrás és a mérőeszköz között: néhány mGy/óra , kb. 1 m távolságban.
2. A Bragg-reflexiók helyzetben lévő egykristály mintáról szórt nyaláb dózisteljesítménye, mérettől és anyagtól függően, akár több száz mGy/óra ! is lehet, természetesen kis felületen. Ez különösen akkor veszélyes, ha a mintát ahhoz közel hajolva állítjuk be, és véletlen reflexió is elérheti szemünket. Polikristályos mintáról vagy fluoreszcens ernyőről szórt dózis a szokásos $0,5 \text{ m}$ távolságban legalább 2-3 nagyságrenddel kisebb, mivel nagy térszögben jelentkezik.

5. FELADATOK

A laboratóriumi gyakorlat során a pordiffrakciós méréseket *Philips Xpert θ -2 θ* diffraktométeren végezzük, amelynek részletes leírása megta-

lálható a 3.1.1 fejezetben, illetve látható a 8. ábrán. A gyakorlatvezető által adott polikristályos (por) mintát helyezzük a mintatartóra és a röntgensövet tápláló nagyfeszültségű generátor teljesítményét fokozatosan állítsuk kb. $1,6\text{ kW}$ -ra (feszültség: 40 kV , áram: 40 mA)! A számítógépen indítsuk el a mérőprogramot (*Xpert_Data_Collector*). Állítsuk be a kezdő és végső 2θ szöget, a detektor lépésközét és azt a várakozási időt, amíg a detektor egy adott pozícióban gyűjti a röntgenfotonokat! A mérés indítása előtt ne felejtjük el kinyitni a sugárkaput, amin keresztül a röntgensövből a nyaláb kilép! A mérés eredményeként egy kétszlopos adatfájlt kapunk, amelynek első oszlopában a 2θ szög, míg a másodikban az adott szöghöz tartozó beütésszám van. Az adatfájlokat számítógép segítségével értékeljük ki! A pordiffrakciós mérés időtartama kb. $2\text{--}3\text{ óra}$, így ezalatt korábban készített diffrakciós mérések kiértékelését végezzük el. A laboratóriumi gyakorlat során a következő feladatokat oldjuk meg:

1. *Ismeretlen fázis azonosítása pordiffraktogram alapján ICDD adatbázis segítségével.* Ebben a feladatban először határozzuk meg a mért diffrakciós csúcsokhoz tartozó d_{hkl} értékeket a 3.1.2 fejezetben leírtak szerint! Ezután a keresőprogram segítségével keressük meg az adatbázisban azokat fázisokat, amelyeknek a három legerősebb reflexiója ugyanazoknál a d_{hkl} értékeknél jelennek meg mint a vizsgált fázis esetén (lásd. 3.1.3 fejezet)! Az így kigyűjtött fázisok közül válasszuk ki azt, amelyiknek a gyenge vonalai mind pozíció, mind az egymáshoz viszonyított relatív intenzitásuk alapján is jól egyeznek a mérttel!
2. *Köbös anyag rácstípusának és rácsparaméterének meghatározása a reflexiók indexelése alapján pordiffrakciós mérésből.* A laborvezető által adott diffraktogramon határozzuk meg egy köbös anyag reflexióinak d_{hkl} értékeit, majd a 3.1.4 fejezetben leírtak szerint határozzuk meg a reflexiók indexeit! Ezután az 1. táblázat alapján adjuk meg a köbös anyag rácstípusát! Határozzuk meg a rácsparamétert a 3.1.5 fejezetben leírtak szerint! A diffrakciós csúcs helyzetének bizonytalansága 2θ -ban kb. $0,01^\circ$, ami a (19) összefüggés alapján a θ értékétől függően 10^{-4} - 10^{-5} nagyságú relatív hibát okoz a d_{hkl} -ben és ezáltal a rácsparaméterben. Becsüljük meg a 3.1.5 fejezetben leírt extrapoláció során alkalmazott illesztés hibáját is!
3. *Fémötvözet ötvözőtartalmának és szemcseméretének meghatározása.* Határozzuk meg egy fémötvözet ötvöző tartalmát a rácsparaméteréből a 3.1.6 fejezetben ismertetett módszerrel! A rácsparamétert a diffrak-

ciós csúcsok pozíciójából számítjuk ki az előző feladathoz hasonlóan. Az ötvözőatom koncentrációját a laborvezető által adott rácsparaméter-koncentráció összefüggés alapján határozzuk meg. Számítsuk ki az ötvözet szemcseméretét az első diffrakciós csúcs félértékszélességéből (*FWHM*, lásd. 3.1.7 fejezet)! Az instrumentális szélesség a *Philips Xpert* diffraktométer esetén kb. $0,1^\circ$. Számítsuk ki, hogy az *FWHM* bizonytalansága mekkora hibát okoz a szemcseméretben. Használjuk a (22) összefüggést!

4. *Köbös egykristály orientálása kész Laue-felvétel alapján.* Az orientálást az *OrientExpress* programmal végezzük el a 3.2.1 fejezetben leírtak szerint! Ábrázoljuk a kristály orientációját sztereografikus vetületben a 3.2.2 fejezet alapján!

6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönettel tartoznak Ungár Tamás egyetemi tanárnak, aki e fejezet elkészültét észrevételeivel és javaslataival segítette.

7. IRODALOM

1. Ch. Kittel: Bevezetés a szilárdestfizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1981.
2. J. M. Schultz: Az anyagvizsgálat diffrakciós módszerei, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1987.
3. B. E. Warren: X-ray diffraction, Dover Publications, New York, 1990.
4. <http://www.icdd.com> (The International Centre for Diffraction Data).
5. <http://www.ccp14.ac.uk/solution/indexing/index.html> (Methods, Problems and Solutions for Powder Diffraction Indexing).
6. J. I. Langford, D. Louer: Rep. Prog. Phys. **59** (1966) 131.
7. A. Taylor: X-ray metallography, John Wiley and Sons, New York, 1961.
8. D. M. Pool, H. J. Axon: J. Inst. Met. **80** (1952) 599.
9. J. I. Langford, D. Louer, P. Scardi: J. Appl. Cryst. **33** (2000) 964.
10. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/webb-mirrors/lmgp-laugierr-bochu>