

RÖNTGENDIFFRAKCIÓ

Gubicza Jenő és Zsoldos Lehel

1. BEVEZETÉS

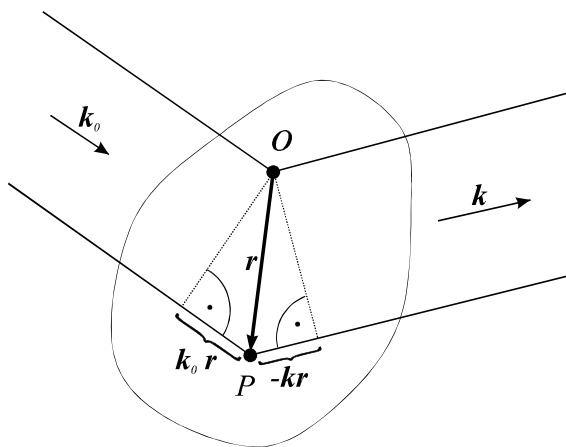
Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) 1895-ben észrevette, hogy a katódsugárcsőből olyan sugárzás lép ki, amelynek hatására a közelben lévő sókristály fluoreszkál. Röntgen az ismeretlen sugárzást *X*-sugárzásnak nevezte el (angolul a röntgensugárzást ma is *X-ray*-nek hívják) és megmutatta, hogy az a különböző 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 szórás rugalmas, azaz a röntgenfoton hullámhossza nem változik az elektronon (szórócentrumon) történő szóródás során, ii) a szórás 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 szórás 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 r -rel! Eszen a két szórócentrumra k_0 hullámszámvektorú, λ hullámhosszú sugárnyaláb ($|k_0| = 2\pi/\lambda$)! Mivel a szórás rugalmas, a különböző irányokba szórt sugárzás hullámhossza szintén λ . A k irányba szórt sugárzás ($|k| = 2\pi/\lambda$) amplitúdóját a két szórócentrumról szóródott nyalábok útkülönbsége szabja meg. Az 1. ábráról leolvasható, hogy ez az útkülönbség a következő formulával adható meg: $(k_0 - k) \cdot r = -Kr$.



1. ábra. A röntgensugarak diffrakciója két szórócentrum esetén

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

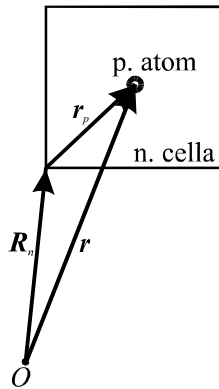
$$A(\mathbf{K}) = A_0 e^{-i\mathbf{K}r}, \quad (1)$$

ahol A_0 függ a bejövő nyáláb 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]:

$$A(\mathbf{K}) = \sum_n \left\{ \sum_p f_p e^{-i\mathbf{K}r_p} \right\} e^{-i\mathbf{K}R_n}, \quad (2)$$

ahol R_n a koordinátarendszer kezdőpontjának választott rácspontból kiinduló és az n . cellához mutató vektor, 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:

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

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 kifesztítő 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

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

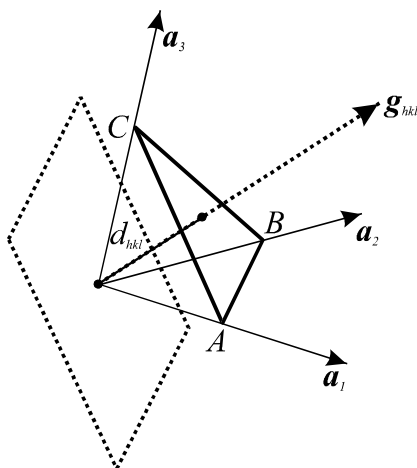
ahol $\mathbf{g}_{hkl} = h \cdot \mathbf{b}_1 + k \cdot \mathbf{b}_2 + l \cdot \mathbf{b}_3$ egy reciprokrácsvektor [1-3].

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

2.2. A RÁCSSÍKOK JELLEMZÉSE MILLER-INDEXEKEL

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 un. 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 kiszemelt 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 kristályrác translációs szimmetriája miatt bármely két szomszédos rácspontot összkötő 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 rác tengelykeresztjével

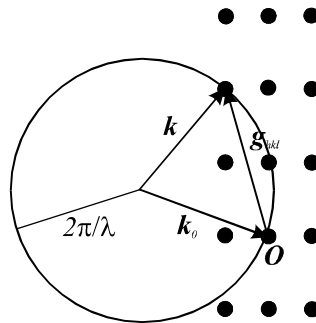
A következőkben megmutatjuk, hogy a reciprokrácsvektorok és a rác síkseregek egyértelműen megfeleltethetők egymásnak. Belátjuk, hogy a \mathbf{g}_{hkl} reciprokrácsvektor merőleges a (hkl) Miller-indexű rác síkseregre, és a \mathbf{g}_{hkl} hosszának reciprokának 2π -szerese a szomszédos (hkl) síkok 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) rác sík 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 meghatározunk pl. az \mathbf{a}_1/h vektornak a (hkl) sík normálisának (\mathbf{g}_{hkl}) irányába eső vetületét:

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

Érdemes megjegyezni, hogy nem mindegyik reciprokrácsvektorhoz tartozik valóságos rácssíkserreg. Válasszunk ki a kristályrácsonban egy adott (hkl) Miller-indexű rácssíkserregét, amelynek a reciprokrácsonban a \mathbf{g}_{hkl} vektor felel meg. A kiválasztott síkserreg szomszédos síkjai közötti távolság: $d_{hkl} = 2\pi / |\mathbf{g}_{hkl}|$. A reciprokrácsonban megtalálhatók az $m \cdot \mathbf{g}_{hkl}$ vektorok is, ahol m egész szám. Az ezeknek megfelelő síkserregek ugyanolyan állásúak, mint a (hkl) síkserreg, de a szomszédos síkok közötti távolság d_{hkl}/m . Ezek nem valós síkok a kristályrácsonban, 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 \mathbf{k}_o vektor mutasson a reciprokrács origójába (O pont a 4. ábrán).

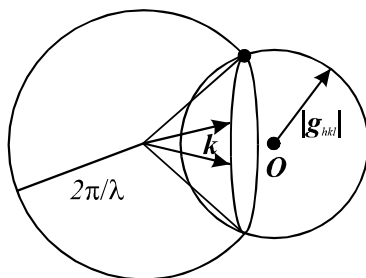


4. ábra. Az Ewald-szerkesztés

A különböző irányokba szórt sugárzást a \mathbf{k}_o vektor kezdőpontjából felmért \mathbf{k} vektorok szemléltetik. A \mathbf{k} vektorok végpontjai a \mathbf{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 diffrakációs 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

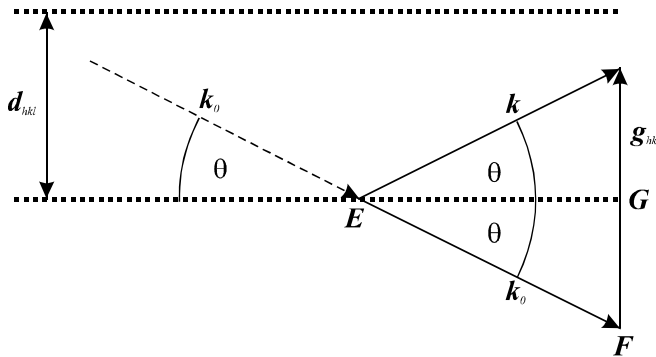
2.4. A BRAGG-EGYENLET

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}_0 és \mathbf{k} hullámszám vektorokat közös kezdőpontból (E) felmérve a két vektor különbségeként megkapjuk a \mathbf{g}_{hkl} reciprokrácsvektort. A \mathbf{k}_0 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} rácstávolság 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) rácstávolság 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 rácstávolságokon 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 $\mathbf{K}=h\cdot\mathbf{b}_1+k\cdot\mathbf{b}_2+l\cdot\mathbf{b}_3$ 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:

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

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:

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

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 gyémántszerkezet esetén az fcc rácsra jellemző reflexiók jelennek meg azzal a megszorítással, hogy ezek közül hiányoznak azok, amelyekre $h^2+k^2+l^2=4\cdot(2j+1)$ ($j=0, \pm 1, \pm 2, \dots$).

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

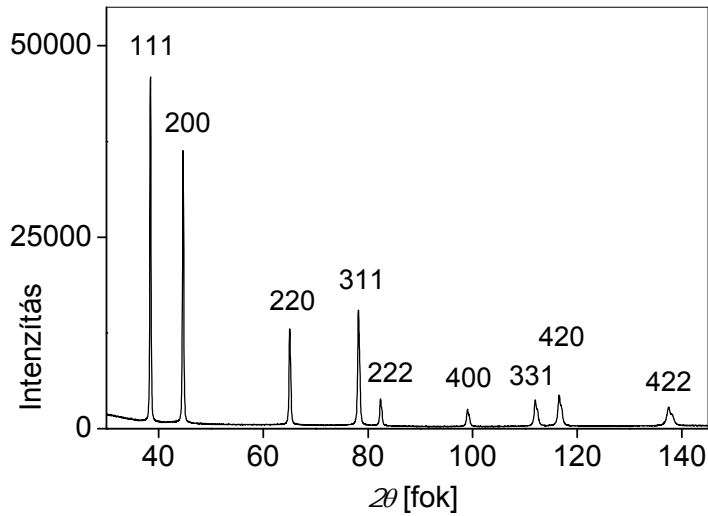
3.1. PORDIFFRAKCIÓ

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 amplitúdót 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 anyagterfogatától, az elemi cella térfogatától, az abszorpció mértékétől és a sugárzás hullámhosszától.



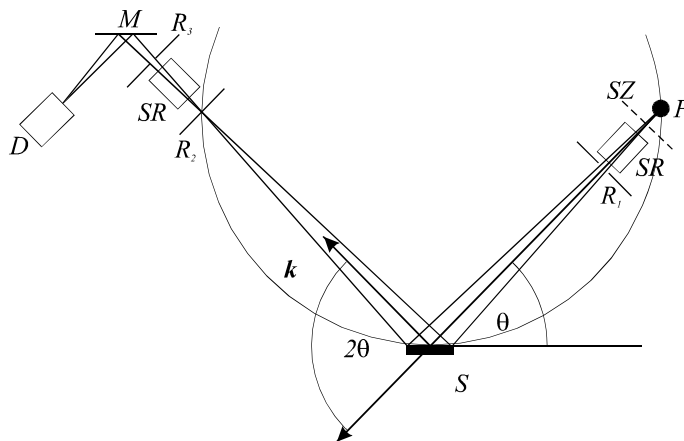
7. ábra. Egy aluminium mintáról készült pordiffraktogram

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 $(1 + \cos^2 \theta) / (\sin \theta \sin 2\theta)$ 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

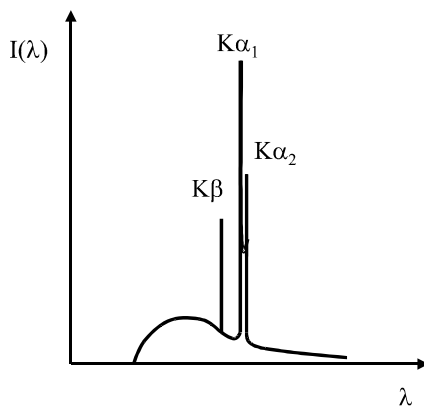
A laboratóriumi gyakorlat során használt pordiffraktométer felépítését a 8. ábra mutatja.



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 röntgenszó. 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 anyagá 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 un. 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 diffraktométernak 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 rác síkokról reflektálódó sugárzás jut a detektorba. Mivel porminta (polikristályos minta) esetén a kristályszemcsék véletlenszerű irányítása miatt minden lehetséges rác sík előfordul a minta felületével párhuzamosan, ezért a kristályszerkezetnek megfelelő összes reflexió megjelenik a pordiffraktogramon. Ahhoz, hogy minden egyes rác síksereghez csak egy csúc tartozék 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 diffraktó méterben 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-metán

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-szöveget. Egy csúcs pozíciójának vehetjük a mért vonal legnagyobb intenzitású pontjához tartozó szöveget vagy a diffrakciós profilha 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 szöveget 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 szöveget határozzuk meg. A d_{hkl} kiszámításához a Bragg-egyenletbe ezt a szöveget 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 jellemzően 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 síkseregtől 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 indexhármából 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 szög mérés 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 molekulatömeg.
3. A hiányzó reflexiók reális (a lehetséges szimmetriáknak megfelelő) kioltási feltételeknek felelnek meg. Pl. köbös tércentrált rácsban $h+k+l = 2n+1$. 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 reflexióként 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 RÁCS-PARAMÉTER 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 rácsstorzulást 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, addig 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 szögnél 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 csúcshélesség, 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 mérni. 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 egzaktul 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. 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 népszerűt 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, minden-

képpen 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 $0,5\ m$ távolságban legalább 2-3 nagyságrenddel kisebb, mivel nagy térszögben jelentkezik.

4. FELADATOK

A laboratóriumi gyakorlat során a pordiffrakciós méréseket *Philips Xpert θ -2 θ* diffraktométeren végezzük, amelynek részletes leírása megtalálható 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. $1,6\ kW$ -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. $2-3\ óra$, 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 rács típusának 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 rács típusát! 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 értéktől 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 diffrakciós 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!

5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

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

6. 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.