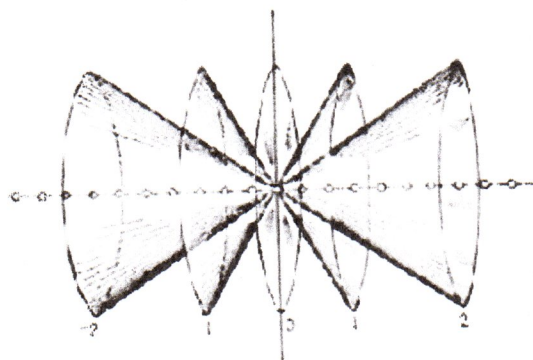
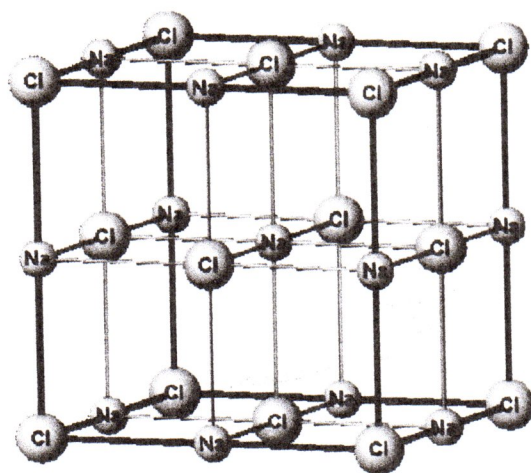


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Κ. Καβούνης – Α. Μποζόπουλος – Α. Στεργίου – Γ. Στεργιούδης



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

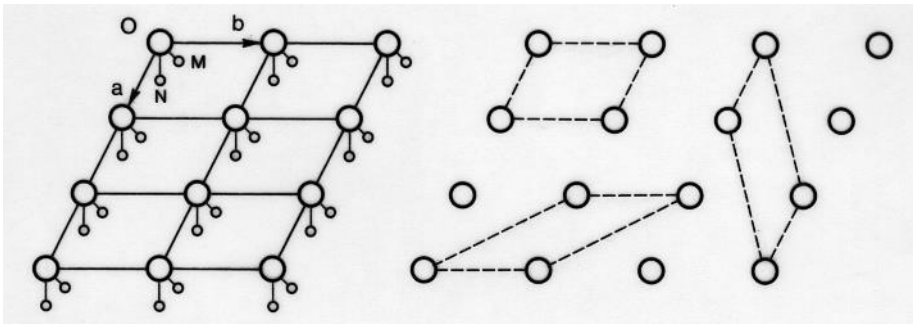


ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο Κεφάλαιο αυτό δίνονται ορισμένες έννοιες που θεωρούνται χρήσιμες στην εκτέλεση των ασκήσεων που ακολουθούν.

E1.1 Κρυσταλλικό Πλέγμα - Κυψελίδα

Θεωρούμε δύο μη συγγραμμικά διανύσματα \mathbf{a} και \mathbf{b} . Εάν κάνουμε τη διπλή περιοδική επανάληψη αυτών με μετατόπιση πάνω στο φορέα τους και στη συνέχεια κάνουμε το ίδιο από τα πέρατά τους παράλληλα προς τους φορείς τους προκύπτει το Σχ.Ε1 που ονομάζουμε επίπεδο πλέγμα ή δικτυωτό επίπεδο.



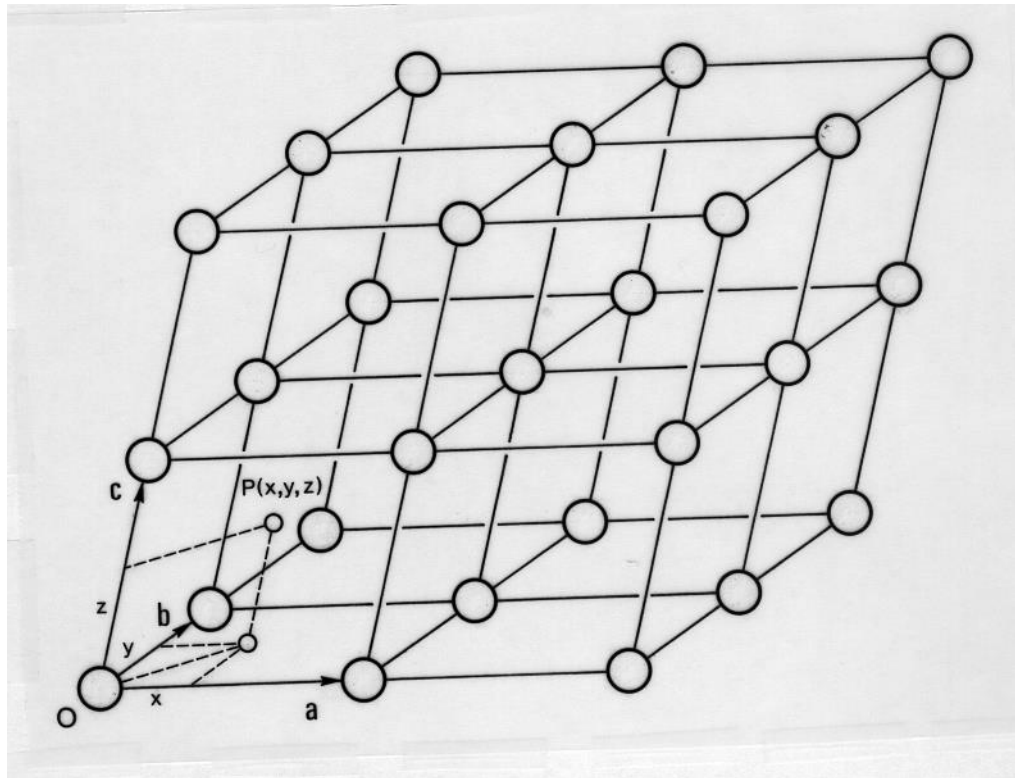
Σχ.Ε1. Περιοδική επανάληψη των διανυσμάτων \mathbf{a}, \mathbf{b}

Σχ.Ε2. Μερικοί τρόποι σχηματισμού βρόχων

Οι κορυφές των σχηματιζομένων παραλληλογράμμων ονομάζονται **δεσμοί**, οι ευθείες που διέρχονται από τους δεσμούς **στήλοι**, ενώ τα διάφορα παραλληλόγραμμα

βρόχοι. Το Σχ.Ε2 δείχνει διάφορους τρόπους ορισμού των βρόχων για ένα σύνολο δεσμών.

Αν πάρουμε και τρίτο διάνυσμα c , μη συγγραμμικό προς τα a και b , και κάνουμε πάλι την προηγούμενη περιοδική επανάληψη, προκύπτει ένα τριδιάστατο πλέγμα (Σχ.Ε3). Ένα από τα σχηματιζόμενα παραλληλεπίπεδα ονομάζεται κυψελίδα. Με άλλα λόγια θα λέγαμε, ότι κυψελίδα είναι το ελάχιστο τμήμα του κρυστάλλου (παραλληλεπίπεδο) που περιοδικά επαναλαμβάνόμενο στο χώρο δίνει μακροσκοπικά τον κρύσταλλο. Η κυψελίδα ορίζεται από τα τρία διανύσματα a, b, c . Τα μέτρα a, b, c των διανυσμάτων αυτών και οι μεταξύ τους γωνίες α, β, γ ονομάζονται **σταθερές του κρυστάλλου**. Τα τρία διανύσματα a, b, c ορίζουν και το σύστημα αναφοράς O, xyz .



Σχ.Ε3. Ορισμός της κυψελίδας

E1.2 Κρυσταλλικά Συστήματα

Οι σταθερές των κρυστάλλων παρουσιάζουν κάποιες συστηματικές ομοιότητες.

Με βάση τις ομοιότητες τους οι κρύσταλλοι μπορούν να καταταγούν σε επτά κρυσταλλικές οικογένειες που καλούνται **Κρυσταλλικά Συστήματα**. Οι σχέσεις των σταθερών και οι θεμελιώδεις διευθύνσεις για τα επτά Κρυσταλλικά Συστήματα δίνονται στον Πίνακα Ε1.

Πίνακας Ε1. Κρυσταλλικά Συστήματα. Σχέσεις σταθερών και θεμελιώδεις διευθύνσεις

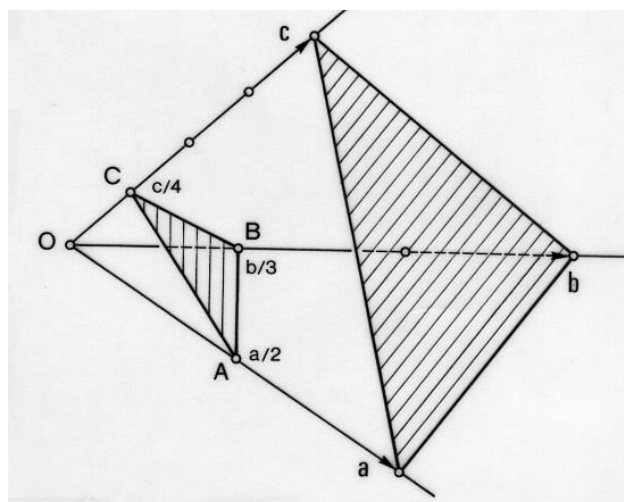
1	Κυβικό	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	[100], [111], [110]
2	Τετραγωνικό	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	[001], [100], [110]
3	Ρομβικό	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	[100], [010], [001]
4	Εξαγωνικό	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	[001], [110], [100]
5	Τριγωνικό (Ρομβοεδρικό)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \leq 120^\circ \neq 90^\circ$	[111], [1 $\bar{1}$ 0], [11 $\bar{2}$]
6	Μονοκλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	[010]
7	Τρικλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ($\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$)	ακαθόριστη

E1.3 Δείκτες των εδρών των κρυστάλλων (Δείκτες Miller)

Κατά τον Miller κάθε κρυσταλλική έδρα χαρακτηρίζεται από μια τριάδα απλών ακεραίων αριθμών (hkl), [τετράδα (hkil) στην περίπτωση του Εξαγωνικού Συστήματος]. Οι αριθμοί αυτοί καλούνται δείκτες της κρυσταλλικής έδρας και είναι οι λόγοι των παραμέτρων a,b,c της κυψελίδας του κρυστάλλου προς τις αντίστοιχες συντεταγμένες ως προς την αρχή OA,OB,OC (Σχ.Ε4) του επιπέδου ABC. Δηλαδή

$$\mathbf{h}=\mathbf{a}/\mathbf{OA} \quad \mathbf{k}=\mathbf{b}/\mathbf{OB} \quad \mathbf{l}=\mathbf{c}/\mathbf{OC} \quad (\text{E-1})$$

Έτσι για το επίπεδο abc (Σχ.Ε4) οι δείκτες είναι (111), ενώ για το ABC είναι (234).



Σχ.Ε4. Ορισμός των δεικτών Miller

Εάν το επίπεδο ABC είναι παράλληλο προς ένα άξονα, π.χ. τον Oc, τότε η τομή γίνεται θεωρητικά στο ∞ και ο αντίστοιχος δείκτης είναι 0 (c/∞) δηλ. (hk0). Εάν πάλι το ABC είναι παράλληλο προς το επίπεδο δυο αξόνων π.χ. Oa, Ob, τότε οι δείκτες του επιπέδου ABC είναι (001). Επίπεδα παράλληλα μεταξύ τους έχουν δείκτες που είναι ακέραια πολλαπλάσια των δεικτών ενός αρχικού επιπέδου (με αριθμούς πρώτους μεταξύ τους) π.χ. (123), (246), (369),

E1.4 Είδη πλεγμάτων

Το απλούστερο των στοιχειωδών πλεγμάτων είναι το ονομαζόμενο απλό πλέγμα P, που έχει δεσμούς μόνο στις κορυφές της κυψελίδας. Πιο σύνθετα πλέγματα είναι τα κεντρωμένα που προκύπτουν με προσθήκη επί πλέον δεσμών (ή δεσμού) στις εξής θέσεις:

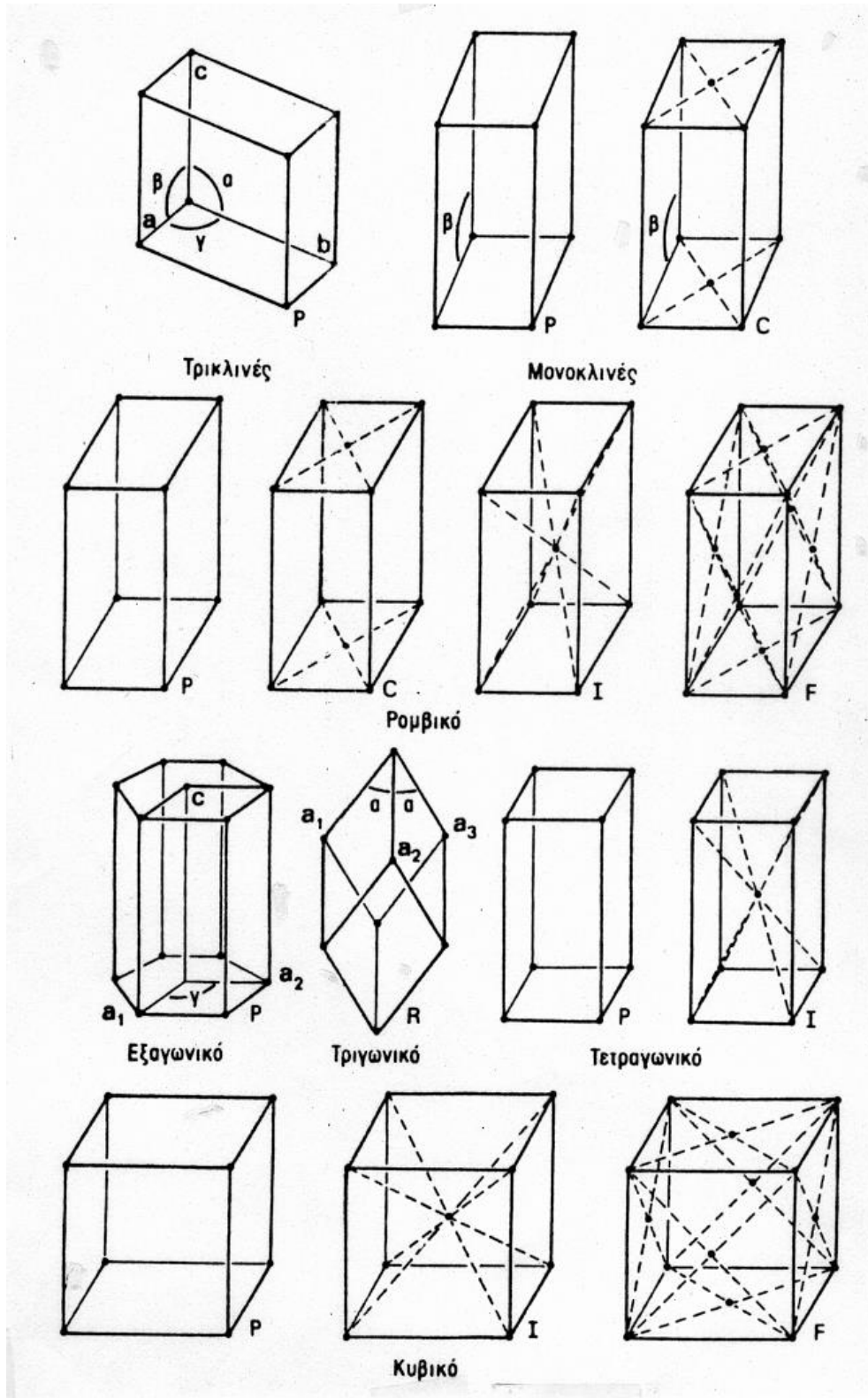
- στο κέντρο της κυψελίδας (**ενδοκεντρωμένο I**)
- στα κέντρα δυο απέναντι παραλλήλων εδρών (**μονοεδρικά κεντρωμένο A,B,C**)
- στα κέντρα όλων των εδρών (**ολοεδρικά κεντρωμένο F**)

Το απλό ρομβοεδρικό πλέγμα χαρακτηρίζεται με **R**, ενώ το αντίστοιχο σε εξαγωνική περιγραφή με Rhex.

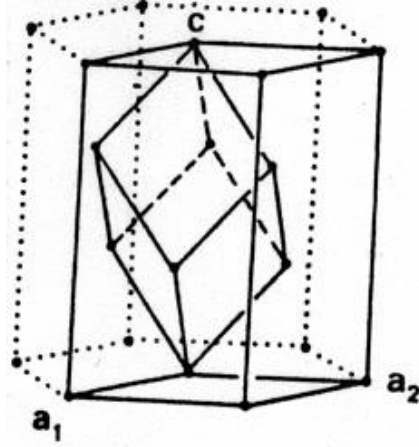
Πίνακας E2. Είδη Πλεγμάτων και αντίστοιχες μετατοπίσεις

1	P	Απλό	0 0 0
2	A	Μονοεδρικά κεντρωμένο	0 0 0, 0 ¹ / ₂ ¹ / ₂
3	B	Μονοεδρικά κεντρωμένο	0 0 0, ¹ / ₂ 0 ¹ / ₂
4	C	Μονοεδρικά κεντρωμένο	0 0 0, ¹ / ₂ ¹ / ₂ 0
5	F	Ολοεδρικά κεντρωμένο	0 0 0, ¹ / ₂ ¹ / ₂ 0, ¹ / ₂ 0 ¹ / ₂ , 0 ¹ / ₂ ¹ / ₂
6	I	Ενδοκεντρωμένο	0 0 0, ¹ / ₂ ¹ / ₂ ¹ / ₂
7	R	Ρομβοεδρικό	0 0 0, ¹ / ₃ ² / ₃ ² / ₃ , ² / ₃ ¹ / ₃ ¹ / ₃

Ο Bravais, κάνοντας όλους τους δυνατούς συνδυασμούς διεργασιών συμμετρίας μετατόπισης, κατέληξε σε 14 δυνατά πλέγματα για όλα τα Συστήματα. Οι τύποι των στοιχειωδών πλεγμάτων δίνονται στον Πίνακα E2, ενώ τα 14 πλέγματα Bravais στο Σχ.Ε5. Η μετατροπή του ρομβοεδρικού **R** σε εξαγωνικό **Rhex** δίνεται στο Σχ.Ε6.



Σχ.Ε5. Τα 14 πλέγματα Bravais



Σχ.Ε6. Ρομβοεδρικό πλέγμα (R) και η εξαγωνική του περιγραφή (Rhex)

E1.5 Κλασματικές Συντεταγμένες και Ισοδύναμες Θέσεις

Θεωρούμε την κυψελίδα του Σχ.Ε3, που ορίζεται από το σύστημα O,abc και έστω σημείο $P(x,y,z)$. Ονομάζουμε **ανηγμένες ή κλασματικές συντεταγμένες** τις

$$x_P = x/a \quad y_P = y/b \quad z_P = z/c \quad (E-2)$$

Αν π.χ. έχουμε $x=a$, $y=b/3$ και $z=3c/4$ τότε λόγω της (E-2) προκύπτει:

$$x_P=1 \quad y_P=1/3 \quad z_P=3/4 \quad \text{δηλαδή } P(1,1/3,3/4)$$

Η χρήση των κλασματικών συντεταγμένων είναι αναγκαία για την απλούστευση της περιγραφής της δομής και των περίπλοκων κρυσταλλογραφικών υπολογισμών.

Καλούνται **ισοδύναμες θέσεις** οι θέσεις που προκύπτουν η μία από την άλλη με κάποια διεργασία συμμετρίας (μετατόπιση, στροφή, κατοπτρισμό ή συνδυασμό αυτών ανά δύο). Π.χ. οι οχτώ κορυφές της κυψελίδας με συντεταγμένες:

$$(0,0,0), (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (1,1,0), (1,0,1), (0,1,1), (1,1,1)$$

είναι ισοδύναμες της θέσης $(0,0,0)$ γιατί οι υπόλοιπες προκύπτουν από αυτήν με τη διεργασία της μετατόπισης κατά μία παράμετρο. Η κάθε μια από αυτές τις θέσεις ανήκει σε μια κυψελίδα. Π.χ. η θέση $O(0,0,0)$ ανήκει στην κυψελίδα που έχει το O ως αρχή, ενώ οι υπόλοιπες είναι αρχές άλλων γειτονικών κυψελίδων και επομένως ανήκουν σε αυτές.

Όταν οι συντεταγμένες έχουν τη γενική μορφή (x,y,z) τότε η θέση καλείται γενική. Αν εφαρμοστούν γι' αυτήν όλες οι προβλεπόμενες από την Ο.Σ.Χ. διεργασίες συμμετρίας προκύπτουν οι ισοδύναμες θέσεις της γενικής θέσης, το πλήθος των οποίων δίνει την πολλαπλότητα της θέσης και της Ο.Σ.Χ. Π.χ. για την $P2_1/m$ έχουμε τις ισοδύναμες της γενικής θέσης:

$$(x,y,z), (-x,-y,-z), (x,1/2-y,z), (-x,1/2+y,-z)$$

με πολλαπλότητα 4.

Αν όμως το σημείο βρίσκεται πάνω σε κάποιο στοιχείο συμμετρίας δηλ. βρίσκεται σε ειδική θέση τότε προκύπτουν οι αντίστοιχες ισοδύναμες της ειδικής θέσης. Π.χ. για την $P2_1/m$ αν το σημείο βρίσκεται στο κέντρο συμμετρίας (Κ.Σ.) $(0,0,0)$ τότε προκύπτουν οι δύο ισοδύναμες θέσεις

$$(0,0,0) \text{ και } (0,1/2,0)$$

Αν πάλι βρίσκεται στο Κ.Σ. $(1/2,0,0)$ τότε προκύπτουν οι δύο ισοδύναμες θέσεις $(1/2,0,0)$ και $(1/2,1/2,0)$ κ.ο.κ

Οι συντεταγμένες της γενικής και των ειδικών θέσεων προκύπτουν από την προβολή της Ο.Σ.Χ. Οι προβολές με πλήρη στοιχεία για τη συμμετρία, τις ισοδύναμες θέσεις (γενικές και ειδικές) καθώς και τις συστηματικές κατασβέσεις όλων των Ο.Σ.Χ. περιέχονται στους International Tables for Crystallography Vol.1.

E1.6 Κύρια Χαρακτηριστικά των Ακτίνων X (Röntgen)

Οι ακτίνες X εκπέμπονται από την αντικάθοδο καθοδικού σωλήνα και προκύπτουν από την βιαία πρόσκρουση ηλεκτρονίων μεγάλης ταχύτητας πάνω σε αυτήν. Τα ηλεκτρόνια αυτά παράγονται από το πυρακτωμένο νήμα της καθόδου και επιταχύνονται με τη βοήθεια υψηλής τάσης μεταξύ καθόδου-αντικαθόδου (20-100 KV).

Η ανάλυση των ακτίνων X δείχνει ότι υπάρχουν δύο είδη ακτινοβολιών. Το πρώτο, με ασθενή σχετικά ένταση, περιλαμβάνει το συνεχές φάσμα και αρχίζει από μικρά μήκη κύματος, με σαφές κατώτερο όριο (Σχ.Ε7). Το όριο αυτό δίνεται από τη σχέση Einstein

$$\lambda = hc/Ve = 12400/V (\text{\AA}) \quad (\text{E-3})$$

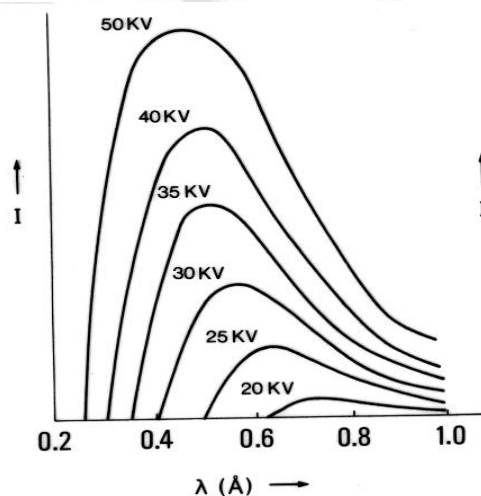
όπου V η τάση σε Volts,

c η ταχύτητα του φωτός,

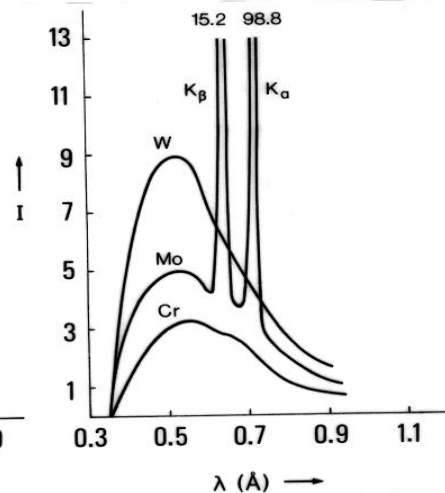
e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο και

h η σταθερά του Plank.

Το δεύτερο είδος υπό μορφή ραβδώσεων εμφανίζεται πάνω στο συνεχές υπόβαθρο (Σχ.Ε8) με πολύ μεγαλύτερη ένταση. Το πλήθος και η θέση των ραβδώσεων είναι χαρακτηριστικά του είδους του μετάλλου της αντικαθόδου. Οι ραβδώσεις εμφανίζονται σε ομάδες μικρού αριθμού. Κάθε ομάδα απέχει σημαντικά από την επομένη. Αρχίζοντας από τα μικρότερα προς τα μεγαλύτερα μ.κ., οι ομάδες ονομάζονται κατά σειρά K, L, M, N, ... και αντιστοιχούν στις στιβάδες του ατομικού μοντέλου Bohr. Από



Σχ.Ε7. Συνεχές φάσμα



Σχ.Ε8. Γραμμικό φάσμα

τις ομάδες αυτές η K είναι

πολύ εντονότερη των άλλων και αποτελείται από δύο γειτονικές ραβδώσεις την K_{α} και K_{β} με σχέση εντάσεων $I_{K_{\alpha}}/I_{K_{\beta}}=6.5$ και $\lambda_{K_{\alpha}} > \lambda_{K_{\beta}}$. Με κατάλληλο φίλτρο απορρόφησης της K_{β} , απομονώνεται η K_{α} . Η K_{α} χρησιμοποιείται αποκλειστικά στις ακτινογραφικές έρευνες των κρυστάλλων που απαιτούν μονοχρωματική ακτινοβολία. Η συχνότητα ν των χαρακτηριστικών γραμμών κάθε στοιχείου συνδέεται με τον ατομικό αριθμό Z με τη σχέση

$$\nu = A(Z-B) \text{ (νόμος του Moseley)} \quad (E-4)$$

όπου A, B σταθερές που εξαρτώνται από την τάξη της ομάδας στον Περιοδικό Πίνακα Στοιχείων.

E1.7 Περίθλαση των ακτίνων X από κρύσταλλο-Εξίσωση Bragg

Όταν δέσμη ακτίνων X πέφτει πάνω σε ένα κρύσταλλο διεγείρει τα άτομα αυτού προς εκπομπή σύμφωνης ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα κύματα που εκπέμπονται συμβάλλουν μεταξύ τους μόνο προς ορισμένες εκλεκτικές διεθύνσεις. Το φαινόμενο αυτό καλείται περίθλαση των ακτίνων X από κρύσταλλο και ανάγεται στο πρόβλημα της αλληλεπίδρασης ακτίνων X και ύλης. Απλοποιημένη ερμηνεία του φαινομένου δίνεται παρακάτω.

Ας θεωρήσουμε παράλληλα επίπεδα ομοίων ατόμων και πρόσπτωση δέσμης παραλλήλων ομοφασικών ακτίνων X υπό γωνία θ (θ =γωνία επιπέδων-δέσμης). Τα περιθλώμενα κύματα κατά τη διεύθυνση διάδοσης έχουν επίσης την ίδια φάση. Το φαινόμενο είναι ανάλογο της ανάκλασης του ορατού φωτός δηλ. η γωνία πρόσπτωσης (όπως ορίστηκε παραπάνω) είναι ίση με τη γωνία ανάκλασης. Όπως φαίνεται στο Σχ.Ε9α το μέρος της δέσμης που περιθλάται από το δεύτερο επίπεδο διανύει μεγαλύτερη διαδρομή από εκείνη του πρώτου. Αν η διαφορά του δρόμου

$$FG+GH = 2FG = 2d\sin\theta \quad (E-5)$$

είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος ($n\lambda$), τότε όλα τα περιθλώμενα κύματα, αφού έχουν την ίδια φάση στο μέτωπο διάδοσης, συμβάλλουν. Έτσι προκύπτει η συνθήκη συμβολής των κυμάτων η γνωστή ως εξίσωση Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (E-6)$$

όπου λ το μήκος κύματος

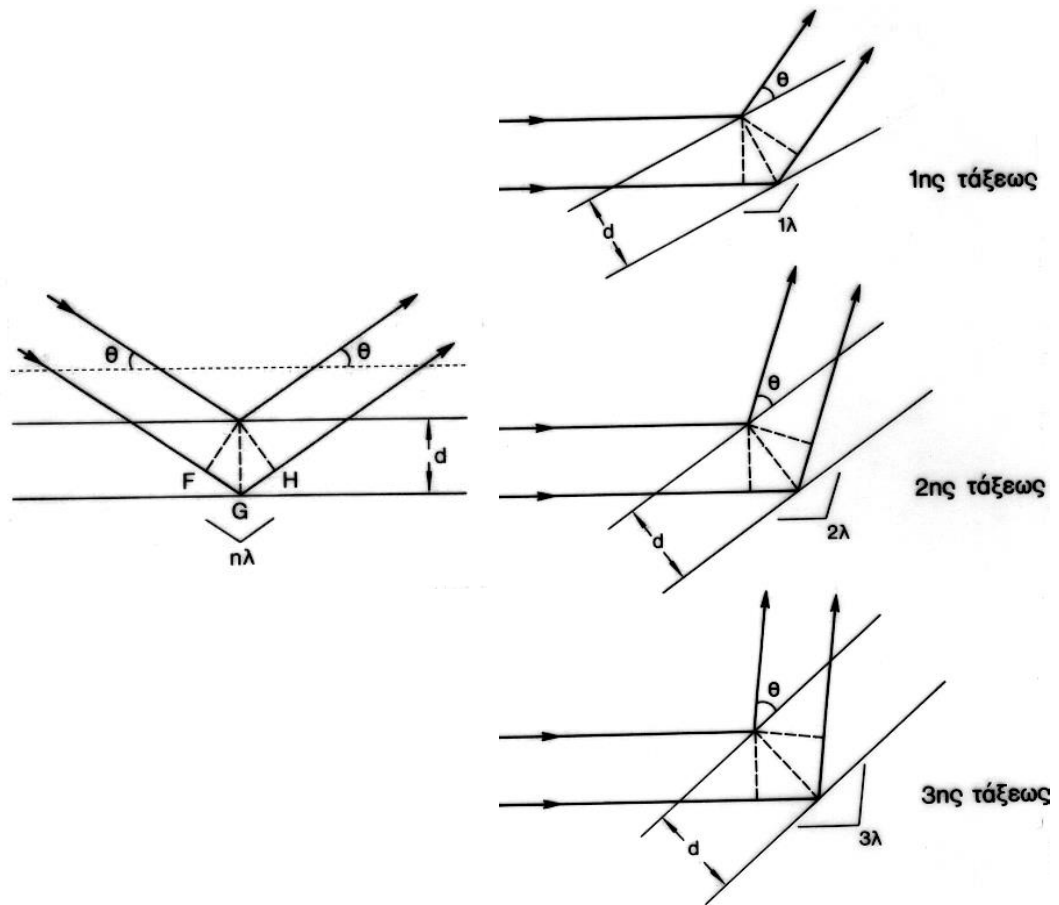
n ακέραιος αριθμός, που δηλώνει την τάξη του κροσσού συμβολής

d η ισαπόσταση των παραλλήλων επιπέδων

θ η γωνία πρόσπτωσης (γωνία περίθλασης ή γωνία Bragg)

Η εξίσωση Bragg, βασικότερη στην μελέτη κρυσταλλικών σωμάτων με τη βοήθεια των ακτίνων X, εκφράζει τη συνθήκη που πρέπει να πληρούται για να προκύψει ανάκλαση. Ο ακέραιος αριθμός n συμβολίζει την τάξη της ανάκλασης. Έτσι για $n=1,2,3,\dots$ έχουμε την πρώτη, δεύτερης, τρίτης κ.ο.κ τάξης ανάκλαση. Στο Σχ.Ε9b

φαίνονται οι διάφορες τάξεις ανάκλασης σε τρεις διαφορετικές θέσεις των κρυσταλλικών επιπέδων.



Σχ.Ε9 Περίθλαση των ακτίνων X a) εξήγηση της περίθλασης
b) περίθλαση για διάφορες τάξεις

E1.8 Σχέσεις Ισαποστάσεων με τους Δείκτες και τις Σταθερές της Κυψελίδας

Η ανάγκη να γνωρίζουμε τη σχέση που υπάρχει μεταξύ των χαρακτηριστικών παραμέτρων $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ της κυψελίδας, των ισαποστάσεων d_{hkl} και των αντίστοιχων δεικτών (hkl) των διαφορών επιπέδων ενός κρυσταλλικού υλικού, όταν προβαίνουμε στον χαρακτηρισμό του, ή τη δεικτοδότησή του, ή ακόμη όταν επιχειρούμε την επίλυση

της κρυσταλλικής δομής του, οδήγησε τους πρώτους ερευνητές στην διατύπωση κάποιων θεμελιωδών σχέσεων. Οι σχέσεις αυτές, όπως είναι φυσικό, προέκυψαν ως λύσεις κάποιων γεωμετρικών προβλημάτων, βασισμένων στα κύρια χαρακτηριστικά του κάθε κρυσταλλικού συστήματος.

Βασικός στόχος του προβλήματος ήταν η σύνδεση των πειραματικών δεδομένων με τα θεωρητικά γεωμετρικά. Ως πειραματικό δεδομένο θεωρήθηκε η ισαπόσταση d , που υπολογίζεται από την εξίσωση του Bragg, αφού μετρηθεί η αντίστοιχη γωνία περίθλασης θ , για γνωστό μήκος κύματος. Έτσι προέκυψε ο Πίνακας 3, στον οποίο δίνεται το αντίστροφο τετράγωνο της ισαπόστασης d_{hkl} των επιπέδων ($1/d^2=4\sin^2\theta/\lambda^2$), σε σχέση με τους αντίστοιχους δείκτες hkl και τις σταθερές $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ του κρυστάλλου, για όλα τα Κρυσταλλικά Συστήματα.

Πίνακας Ε3. Ισαπόσταση d_{hkl} σε σχέση με τις σταθερές της κυψελίδας και τους δείκτες

Κυβικό	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Τετραγωνικό	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ρομβικό	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Εξαγωνικό	$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ρομβοεδρικό	$\frac{1}{d^2} = \frac{(1 + \cos a)\{(h^2 + k^2 + l^2) - [1 - \tan^2(a/2)](hk + kl + lh)\}}{a^2(1 + \cos a - 2\cos^2 a)}$
Μονοκλινές	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Τρικλινές	$\frac{1}{d^2} = \frac{s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{23}kl + 2s_{31}lh}{V^2}$
όπου	
	$V^2 = a^2b^2c^2(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)$
	$s_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha \quad s_{22} = a^2c^2\sin^2\beta \quad s_{33} = a^2b^2\sin^2\gamma$
	$s_{12} = abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) \quad s_{23} = a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) \quad s_{31} = b^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)$

Βιβλιογραφία

1. Brown J. *GX-rays and Their Applications*. Plenum-Rosetta, London, 1966.
2. Buerger M.J. *X-Ray Crystallography*. Wiley and Sons, New York-London-Sidney, 1966.
3. *International Tables for X-ray Crystallography*. The Kynoch Press, Birmingham. Vol. I, 2nd edn., 1952. Vol. II 1967. Vol. III, 1968. Vol. IV, 1974.
4. Klug H.P. and Alexander L.E. *X-ray Diffraction Procedures*. J. Wiley and Sons, New York-London-Sidney, 1974.
5. Κόκκορου Π.. *Γενική Ορυκτολογία*. Έκδοση 7^η, Θεσσαλονίκη, 1966.
6. Ρεντζεπέρη Π. *Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και τη Φυσική των Ακτίνων Χ*. Θεσσαλονίκη, 1985.
7. Στεργίου Α. *Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής*. Εκδόσεις Ζήτη. Θεσσαλονίκη, 2003.
8. Στεργίου Α.- Χρηστίδη Π.. *Θέματα Κρυσταλλοδομής*. Θεσσαλονίκη, 1991.
9. Sands D. E. *Introduction to Crystallography*. Benjamin, London-Amsterdam-Ontario-Sydney-Tokyo, 1975.
10. Schwartz L.H. and Cohen J.B. *Diffraction from Materials*. Academic Press, New York-San Francisco-London, 1977.

ΑΣΚΗΣΗ 1

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Η πειραματική αυτή εργασία έχει σκοπό την εξοικείωση των ασκουμένων με τα όργανα παραγωγής και ανίχνευσης ακτίνων Χ και την πρακτική εφαρμογή των κλασικών κανόνων της Κρυσταλλοδομής σε μετρήσεις συγκεκριμένων μεγεθών σε εργαστηριακό χώρο.

Υποτίθεται βέβαια πως οι ασκούμενοι έχουν διδαχθεί την ύλη της Κρυσταλλοδομής και της Φυσικής των ακτίνων Χ, όπως αυτή διδάσκεται στους φοιτητές του Φυσικού τμήματος του Πανεπιστημίου μας.

Το θεωρητικό υπόβαθρο της άσκησης περιλαμβάνει την σαφή γνώση του φαινομένου της περίθλασης των ακτίνων Χ. Ως φράγματα περίθλασης χρησιμοποιούνται μονοκρύσταλλοι NaCl, KCl και RbCl της ολοεδρίας του κυβικού συστήματος. Στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιείται ακτινοβολία Cu, χωρίς φίλτρο, ενώ στη συνέχεια αυτή φιλτράρεται με φίλτρο Ni και κατευθύνεται με την βοήθεια κατευθυντήρων στον κρύσταλλο. Η περιθλώμενη ακτινοβολία ανιχνεύεται με την βοήθεια ανιχνευτή Geiger-Müller, που είναι συνδεδεμένος με ρυθμόμετρο ψηφιακό ή στρεφόμενης βελόνας.

Χρησιμοποιώντας την έκφραση που δίνει τον βαθμό πολλαπλότητας της κυψελίδας είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ισαπόστασης d των ατόμων που περιθλούν την ακτινοβολία και κατ' επέκταση της ισαπόστασης των επιπέδων που καθορίζονται από τα άτομα αυτά. Η ισαπόσταση αυτή συνδέεται με το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος της ακτινοβολίας που περιθλάται από τον κρύσταλλο μέσω της γωνίας περίθλασης θ . Η αλληλεξάρτηση των μεγεθών αυτών δίνεται από τον νόμο του Bragg. Επομένως η γνώση δύο εκ των μεγεθών αυτών συνεπάγεται τον προσδιορισμό του τρίτου μεγέθους.

Στην παρούσα άσκηση, χρησιμοποιώντας κρύσταλλο NaCl, γίνονται μετρήσεις της έντασης των περιθλωμένων δεσμών ακτίνων X, συναρτήσεως της γωνίας 2θ , και στη συνέχεια γίνεται ο υπολογισμός του μήκους κύματος $\lambda_{\text{κα}}$ και $\lambda_{\text{κβ}}$ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας του Cu. Στο τέλος συνάγονται κάποια συμπεράσματα, που σχετίζονται με το ύψος και τη θέση των εμφανιζομένων μεγίστων. Προηγουμένως όμως είναι χρήσιμο να γνωρίζουμε κάποια πράγματα σχετικά με τη δομή του NaCl.

1.2 Η δομή του NaCl

Το NaCl κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, η δε δομή του παρουσιάζει μια διαδοχική εναλλαγή των ατόμων Na και Cl κατά τις διευθύνσεις των τριών αξόνων **a**, **b**, **c** σχηματίζοντας το ελάχιστο παραλληλεπίπεδο, που με επανάληψή του δίνει μακροσκοπικά τον κρύσταλλο. Το παραλληλεπίπεδο αυτό αποτελεί την **κυψελίδα** του και δίνεται στο σχ. 1.1. Στο σχήμα αυτό τα άτομα Cl (μεγάλοι κύκλοι) καταλαμβάνουν τις κορυφές και τα κέντρα των εδρών της κυβικής κυψελίδας. Τα άτομα Na (μικροί κύκλοι) βρίσκονται σε τέτοια θέση ώστε να δίνουν την πυκνότερη συσσωμάτωση, σε μία κυβική συμμετρία, καταλαμβάνοντας τα μέσα των ακμών και το κέντρο της κυψελίδας. Η δομή αυτή λόγω της συμμετρίας της ονομάζεται **FCC (Face Centered Cubic)**. Παρόμοια περιγραφή (FCC) έχουμε αν γίνει εναλλαγή των ατόμων Na και Cl, δηλαδή αν θεωρήσουμε ότι τα άτομα Na καταλαμβάνουν τις κορυφές κύβων και τα κέντρα των εδρών, ενώ τα άτομα Cl γεμίζουν τον κενό χώρο κυβικής κυψελίδας, στην πυκνότερη δυνατή κυβική συσσωμάτωση, καταλαμβάνοντας τα μέσα των ακμών και το κέντρο της κυψελίδας.

Με μια λεπτομερέστερη παρατήρηση της δομής, βλέπουμε ότι τα άτομα Na και Cl κατανέμονται εναλλάξ στις κορυφές μικρών κύβων, που αποτελούν το ελάχιστο τμήμα του κρυστάλλου, το οποίο περιγράφει τη διάταξη των ατόμων και ταυτόχρονα ανταποκρίνεται στη χημική σύνθεση (σχ.1.1). Οι **μικροί αυτοί κύβοι δεν αποτελούν κυψελίδες** διότι μετατοπιζόμενοι κατά την ακμή τους, στη θέση του Na δεν πέφτει το Na, όπως αναμένεται, αλλά το Cl κ.ο.κ. και επομένως δεν ακολουθούν τη συμμετρία

μετατόπισης. Ως εκ τούτου ως κυψελίδα λαμβάνεται ο κύβος που ως ακμή του ορίζεται από δύο όμοια διαδοχικά άτομα δηλ. Cl-Cl, ή Na-Na.

Ο αριθμός z των χημικών μονάδων (μορίων) NaCl σε ένα τέτοιο κρυσταλλικό πλέγμα δίνεται γενικά από την σχέση της πυκνότητας

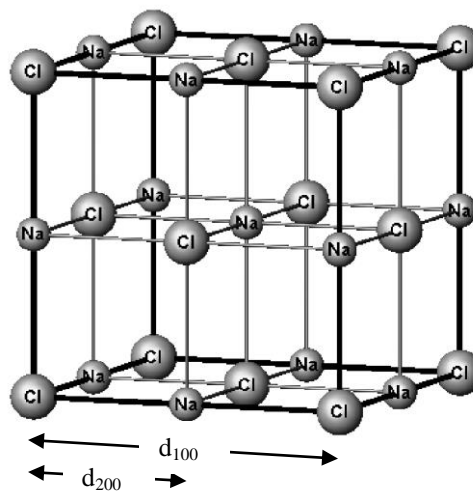
$$\rho = \frac{1.66M}{V} z \quad (1-1)$$

όπου ρ η πυκνότητα σε gr/cm^3

M το μοριακό βάρος

και V ο όγκος της κυψελίδας σε \AA^3 .

Με την βοήθεια του σχήματος 1.1 μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί η πολλαπλότητα z , των μορίων NaCl ανά κυψελίδα. Αυτό γίνεται αθροίζοντας όλα τα άτομα που ανήκουν αποκλειστικά στην κυψελίδα και στη συνέχεια, διαιρώντας δια 2, βρίσκεται ο αριθμός των μορίων. Υπενθυμίζεται ότι άτομα, τα οποία προκύπτουν από τα αρχικά με μετατόπιση κατά την σταθερά της κυψελίδας, ανήκουν σε γειτονικές κυψελίδες, και φυσικά δεν αθροίζονται. Με αυτό τον τρόπο βρίσκεται ότι, από το σύνολο των ατόμων του σχήματος 1.1, στην κυψελίδα ανήκουν μόνο 4 άτομα Na και 4 άτομα Cl, και συγκεκριμένα αυτά που κατέχουν τις κορυφές του μικρού σκιασμένου κύβου. Κατά συνέπεια τα μόρια είναι 4 και άρα η πολλαπλότητα z επίσης 4.



Σχ.1.1. Κρυσταλλικό πλέγμα FCC του NaCl

Η σχέση (1-1) μας βοηθά στον υπολογισμό του όγκου V (σε \AA^3) όταν είναι γνωστά: η πυκνότητα ρ (gr/cm^3), το μοριακό βάρος M και η πολλαπλότητα z . Όμως, για κυβικής συμμετρίας κρυστάλλους, όπως το NaCl , ο όγκος της κυψελίδας δίνεται από την σχέση

$$V=a^3 \quad (1-2)$$

όπου a η σταθερά της κυψελίδας. Επομένως είναι δυνατός ο υπολογισμός της σταθεράς a σε \AA από τη σχέση 1-2.

Για την εκτέλεση των υπολογισμών στην περίπτωση του NaCl δίνονται:

$$\rho_{\text{NaCl}} = 2.16 \text{ gr/cm}^3 \text{ και } M_{\text{NaCl}} = 58.5.$$

1.3 Το NaCl ως φράγμα περίθλασης

Οι δείκτες των βασικών εδρών της κυψελίδας του NaCl (σχ. 1.1) είναι (100), (010) και (001), η δε ισαπόσταση των επιπέδων αυτών θα είναι $d_{100}=d_{010}=d_{001}=a$. Στο μέσον ακριβώς της ισαπόστασης των ανωτέρω επιπέδων βρίσκονται τα επίπεδα με δείκτες (200), (020), (002) και με ισαποστάσεις $d_{200}=d_{020}=d_{002}=a/2$. Όπως φαίνεται στο σχ. 1.1 ενδιάμεσα δεν υπάρχει κανένα άλλο πραγματικό επίπεδο της ζώνης $[h00]$, $[0k0]$ ή $[00l]$. Αυτό όμως δεν αποκλείει την λήψη ανακλάσεων τάξεως ανωτέρας της 2ας (300, 400, 500, 600,...), αν χρησιμοποιήσουμε ένα τέτοιο κρύσταλλο σαν φράγμα περίθλασης ακτίνων X .

Πράγματι, όπως ήδη έχουμε αναφέρει στην εισαγωγή, τα περιθλώμενα κύματα συμβάλλουν ενισχυόμενα κατά πλάτος (ένταση), μόνον στην περίπτωση που ισχύει η σχέση του Bragg, δηλαδή μόνο όταν η διαφορά δρόμου των ακτίνων X μέσα στον κρύσταλλο είναι ίση προς ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος, ή με άλλα λόγια μόνο όταν τα περιθλώμενα κύματα έχουν την ίδια φάση.

Όταν λοιπόν στρέφουμε τον κρύσταλλο, ξεκινώντας από εφαπτομενική πρόσπτωση των ακτίνων X στο επίπεδο (100), που αποτελεί την εξωτερική έδρα του κρυστάλλου, μόλις η διαφορά δρόμου γίνει 1λ , θα έχουμε την πρώτη ανάκλαση. Τότε

λέμε ότι έχουμε την 1ης τάξεως ανάκλαση. Συνεχίζοντας την στροφή ο κρύσταλλος έρχεται σε νέα θέση, στην οποία ικανοποιείται πάλι η σχέση Bragg, δηλαδή η διαφορά δρόμου των ακτίνων μέσα στον κρύσταλλο είναι 2λ . Σε αυτή την περίπτωση έχουμε την ανάκλαση (100) 2ας τάξεως με $n=2$, δηλαδή την ανάκλαση (200).

Συνεχίζοντας την στροφή του κρυστάλλου, όπως είναι προφανές, είναι δυνατόν να έχουμε περισσότερες τάξεις ανάκλασης, παρόλο που αντίστοιχα επίπεδα της ίδιας ζώνης δεν υπάρχουν στην περιγραφείσα κυψελίδα του κρυστάλλου.

Εξ άλλου η σχέση του Bragg μπορεί να γραφεί και ως εξής.

$$\lambda = 2(d/n)\sin\theta$$

Αυτό σημαίνει πως οι ισαποστάσεις των πραγματικών ή "εικονικών" δικτυωτών επιπέδων θα είναι κλάσματα της ισαπόστασης $(d/1)=a$, δηλαδή της σταθεράς της κυψελίδας. Η ισαπόσταση του επιπέδου (200) θα είναι $a/2$, του (300) θα είναι $a/3$, του (400) θα είναι $a/4$ κ.ο.κ. ανεξάρτητα από το εάν στην κυψελίδα υπάρχουν ή όχι τα αντίστοιχα δικτυωτά επίπεδα.

1.4 Συστηματικές κατασβέσεις

Η εμφάνιση ή η απουσία ορισμένων ανακλάσεων εξαρτάται από τον τρόπο διάταξης των ατόμων στα διάφορα επίπεδα. Η διάταξη αυτή δημιουργεί συμμετρία η οποία περιγράφεται μονοσήμαντα από την ομάδα συμμετρίας χώρου (Ο.Σ.Χ.). Εξ άλλου η μελέτη της συμβολής των περιθλωμένων ακτίνων καταλήγει σε κάποιες συνθήκες μεταξύ των δεικτών (hkl) των επιπέδων για τις οποίες υπάρχει φωτεινός ή σκοτεινός κροσσός. Οι συνθήκες που πληρούν οι δείκτες ενός επιπέδου για να υπάρχει φωτεινός κροσσός (εμφάνιση περιθλωμένης) ονομάστηκαν **συστηματικές κατασβέσεις**. Η Ο.Σ.Χ. περιγράφει κωδικοποιημένη τη συμπεριφορά του κρυστάλλου υπό την επίδραση των ακτίνων X και συνάγονται οι συστηματικές κατασβέσεις. Αντιστρόφως, εάν από την επεξεργασία προκύψουν οι συστηματικές κατασβέσεις, είναι δυνατόν να συναγάγουμε την Ο.Σ.Χ.

Για παράδειγμα, η δομή του NaCl περιγράφεται με την Ο.Σ.Χ. $F4/m\bar{3}2/m$ (ή συνεπτυγμένα $Fm\bar{3}m$), κατά τον συμβολισμό Hermann Mauguin. Το σύμβολο F μας πληροφορεί ότι το πλέγμα είναι ολοεδρικά κεντρωμένο και ότι η συμπεριφορά του υπό την επίδραση των ακτίνων X είναι τέτοια που να εμφανίζει ενισχυμένες εκείνες τις ανακλάσεις για τις οποίες οι αντίστοιχοι δείκτες ικανοποιούν τις σχέσεις (συστηματικές κατασβέσεις) :

$$h + k = 2n, \quad k + l = 2n, \quad h + l = 2n$$

Για να ισχύουν οι σχέσεις αυτές ταυτόχρονα θα πρέπει οι εμφανιζόμενες ανακλάσεις να έχουν δείκτες **αμिγώς άρτιους** ή **αμिγώς περιττούς**. Οι ανακλάσεις που δεν πληρούν τις ανωτέρω συνθήκες κατασβεννύονται, καθόσον τα περιθλώμενα κύματα κατά τις αντίστοιχες διευθύνσεις θα έχουν τέτοιες διαφορές φάσεως, που προστιθέμενα, θα αλληλοεξουδετερώνονται.

Επανερχόμενοι λοιπόν στην περίπτωση των ανακλάσεων, διαφόρων τάξεων, που συναντώνται όταν ακτινοβολήσουμε κρύσταλλο NaCl, παρατηρούμε ότι η πρώτη ανάκλαση που συναντάται δεν είναι η 100, καθόσον οι δείκτες αυτής δεν υπακούουν στους περιορισμούς (κατασβέσεις), που εισάγει το πλέγμα F, αφού πράγματι, οι δείκτες αυτής δεν είναι αμιγείς. Το ίδιο συμβαίνει και με όλες τις ανακλάσεις με μη αμιγείς δείκτες (300, 500, κ.ο.κ.). Σαν γενικό συμπέρασμα προκύπτει, πως ανεξάρτητα του εάν υπάρχουν μέσα στον κρύσταλλο πραγματικά επίπεδα με αμιγείς ή όχι δείκτες, είναι δυνατόν να εμφανίζονται ή όχι οι αντίστοιχες ανακλάσεις.

1.5 Ανακλάσεις στη συγκεκριμένη διάταξη περίθλασης

Στην περίπτωση στροφικής κίνησης του κρυστάλλου, αρχίζοντας την ακτινοβολήση με εφαπτομενική πρόσπτωση των ακτίνων στην έδρα (100), επαληθεύουμε την ταυτότητα των ανακλάσεων όπως διαδέχονται η μία την άλλη.

Σε αυτό μας βοηθά πάλι η σχέση του Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), όπου βέβαια γνωρίζουμε το μήκος κύματος λ και την ζώνη των εδρών που ακτινοβολούμε. Στην περίπτωση που ερευνούμε την ζώνη $[h00]$ ξεκινούμε με $d=a(\text{\AA})$ και $n=1, 2, 3, 4$ κ.ο.κ. και πάντοτε έχοντας υπόψη τις συστηματικές κατασβέσεις. Έτσι καταστρώνουμε ένα πίνακα δεικτών-γωνιών, για να περιγράψουμε την ταυτότητα των εμφανιζομένων ανακλάσεων.

Υπενθυμίζουμε ότι αρχίσαμε τις μετρήσεις με εφαπτομενική πρόσπτωση των ακτίνων στην έδρα (100) που συμπίπτει με μια εξωτερική έδρα του κρυστάλλου. Με ένα τέτοιο ξεκίνημα και με ακτινοβολία Cu, δεν θα παρατηρήσουμε ανακλάσεις με δείκτη $h>6$ κατά την περιστροφή του κρυστάλλου, πράγμα που προκύπτει από την εφαρμογή της εξίσωσης του Bragg. Πράγματι υπολογίζοντας τις γωνίες θ , στις οποίες εμφανίζονται οι διάφορες ανακλάσεις, καθώς αυξάνεται το h , για το συγκεκριμένο μήκος κύματος λ , θα προκύψει για κάποια ανάκλαση $\sin\theta>1$, που αντιστοιχεί σε $h>6$.

Δεδομένου ότι

$$n\lambda / 2d = \sin\theta \leq 1$$

και

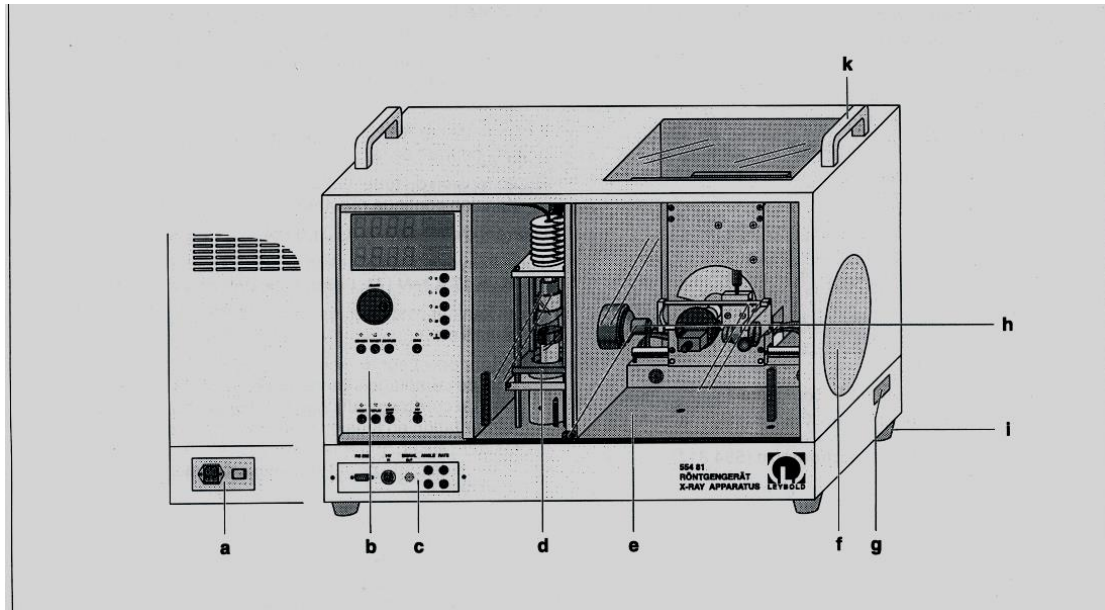
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

προκύπτουν τα εξής όρια

- α) στην τάξη n της ανάκλασης που μπορεί να εμφανιστεί για συγκεκριμένο d_{hkl}
- β) στον δείκτη h των ανακλάσεων $h00$ του πειράματος αυτού
- γ) στην ελάχιστη τιμή του d_{hkl}
- δ) στις ανακλάσεις που θα εμφανιστούν

$$\frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} = \sin\theta \leq 1$$

1.6 Αυτόματο Εργαστηριακό Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ



1.6.1 Περιγραφή

Ο διακόπτης ON-OFF (a) βρίσκεται στο αριστερό τοίχωμα της συσκευής δίπλα στην παροχή του ρεύματος λειτουργίας.

Στο εμπρόσθιο αριστερό μέρος της συσκευής διακρίνεται ο πίνακας ελέγχου (b) όπου φαίνονται

1. Το παράθυρο εμφάνισης των παραμέτρων λειτουργίας στο άνω μέρος του.
2. Ο περιστρεφόμενος διακόπτης ελέγχου ADJUST που περιστρέφεται αριστερά-δεξιά και μας επιτρέπει να αυξομειώνουμε τις τιμές των παραμέτρων λειτουργίας
3. Ο πιεζόμενος διακόπτης V για την είσοδο της τάσης V
4. Ο πιεζόμενος διακόπτης I για την είσοδο της έντασης I
5. Ο πιεζόμενος διακόπτης Δt για την είσοδο του χρόνου μέτρησης

6. Ο πιεζόμενος διακόπτης β για την είσοδο του βήματος αύξησης της γωνίας β κατά την σάρωση
7. Ο πιεζόμενος διακόπτης SENSOR που αναφέρεται στις τιμές των θέσεων του ανιχνευτή
8. Ο πιεζόμενος διακόπτης TARGET που αναφέρεται στις τιμές των θέσεων του κρυστάλλου
9. Ο πιεζόμενος διακόπτης COUPLED που συμπλέκει την κίνηση του κρυστάλλου με την κίνηση του ανιχνευτή σε σχέση 1:2
10. Ο πιεζόμενος διακόπτης ZERO που αναφέρεται στις μηδενικές τιμές των παραμέτρων
11. Ο πιεζόμενος διακόπτης RESET που επαναφέρει τις προηγούμενες εργοστασιακές ρυθμίσεις.

Προσοχή. Μη πιέζετε αυτόν τον διακόπτη γιατί θα απορυθμιστεί το όργανο.

12. Ο πιεζόμενος διακόπτης REPLAY που αναφέρεται στις ήδη μετρηθείσες τιμές που βρίσκονται καταχωρημένες στην μνήμη του υπολογιστή που εμπεριέχεται στο όργανο.
13. Ο πιεζόμενος διακόπτης SCAN/ON-OFF που ενεργοποιεί την συζευγμένη κίνηση κρυστάλλου-ανιχνευτή κατά την ακτινοβολία του κρυστάλλου με ακτίνες X
14. Ο πιεζόμενος διακόπτης μεγαφώνου που ενεργοποιεί ακουστικό σήμα για την παρακολούθηση της καταγραφής της περιθλώμενης δέσμης.
15. Ο πιεζόμενος διακόπτης HV/ON-OFF που αναφέρεται στην εφαρμογή της υψηλής τάσης.

Στο αριστερό μέρος φαίνεται η λυχνία των ακτίνων.

Στο δεξιό μέρος της συσκευής φαίνεται το γωνιόμετρο που περιλαμβάνει

1. Τον κατευθυντήρα μέσα από τον οποίο διέρχεται η ακτινοβολία και εξέρχεται αφού περάσει μέσα και από το φίλτρο που συνδέεται στο πέρας του.
2. Την βάση στήριξης του κρυστάλλου
3. Τον ανιχνευτή

Για την έναρξη λειτουργίας του οργάνου πρέπει το εμπρόσθιο διαφανές παράθυρο να κλείσει για να τροφοδοτηθεί με τάση η λυχνία. Ο έλεγχος της σωστής λειτουργίας του οργάνου γίνεται χρησιμοποιώντας γνωστό κρύσταλλο του οποίου γνωρίζουμε τις κρυσταλλογραφικές σταθερές.

1.7 Πορεία εργασίας

1. Δίνουμε από τον πίνακα ελέγχου τις τιμές των παραμέτρων εργασίας ως εξής. Πρώτα πιέζουμε τον διακόπτη της παραμέτρου και στην συνέχεια με τον περιστρεφόμενο διακόπτη ADJUST επιλέγουμε την αντίστοιχη τιμή. Για να δώσουμε την περιοχή β, πρώτα πιέζουμε τον διακόπτη COUPLED που συμπλέκει την κίνηση του κρυστάλλου με την κίνηση του ανιχνευτή σε σχέση 1:2. Πιέζουμε τον βlimits και επιλέγουμε την τιμή που θέλουμε με τον περιστρεφόμενο διακόπτη ADJUST, μετά ξαναπιέζουμε τον β και επιλέγουμε το άνω όριο πάλι με τον περιστρεφόμενο διακόπτη. Με τον τρόπο αυτό εισάγουμε τις παραμέτρους της μέτρησης από τον παρακάτω πίνακα :

Παράμετροι μέτρησης	Αντικάθοδος Mo	Αντικάθοδος Cu
V (kVolt)	35	35
I (mA)	1	1
Δt (sec)	3	3
$\Delta \beta$ ($^{\circ}$)	0.1	0.1
$\beta_{min} = \theta_{min}$ ($^{\circ}$)	2	12
$\beta_{max} = \theta_{max}$ ($^{\circ}$)	35	57

Οι τιμές αυτές δίνουν ευδιάκριτα διαγράμματα για κρυστάλλους NaCl και LiF.

2. Τοποθετούμε στη βάση που βρίσκεται στο κέντρο του γωνιομέτρου, κρύσταλλο NaCl και αφαιρούμε από τον κατευθυντήρα το φίλτρο. Στην συνέχεια ενεργοποιούμε το μεγάφωνο με τον αντίστοιχο διακόπτη, μετά πιέζουμε τον HV/ON-OFF διακόπτη για να εφαρμόσουμε τον προεπιλεγείσα υψηλή τάση. Τέλος πιέζουμε τον διακόπτη SCAN για να αρχίσει η αυτόματη σάρωση. που καταγράφεται στην οθόνη του υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με το όργανο.

Στην οθόνη του υπολογιστή που συνδέεται με το όργανο γράφεται η λίστα των τιμών I-θ καθώς και το διάγραμμα I-θ. Τυπώνουμε το διάγραμμα στον συνδεδεμένο εκτυπωτή.



Σχ. 1.2 Διάγραμμα I-2θ.

Προσοχή. Το όργανο δείχνει διάγραμμα I-θ και όχι I-2θ όπως όλα τα έως τώρα γνωστά περιθλασίμετρα

Αφού πάρουμε το διάγραμμα με την αφιλτράριστη ακτινοβολία, ανοίγουμε το παράθυρο του γωνιομέτρου και στερεώνουμε στον κατευθυντήρα το φίλτρο. Στην συνέχεια με την ίδια διαδικασία λαμβάνουμε νέο διάγραμμα I-θ για την φιλτραρισμένη ακτινοβολία Cu.

3. Απομακρύνουμε τον κρύσταλλο NaCl και τοποθετούμε κρύσταλλο LiF. Εργαζόμαστε με τον ίδιο τρόπο και λαμβάνουμε δύο αντίστοιχα διαγράμματα (φιλτραρισμένης και αφιλτράριστης ακτινοβολίας) από τον νέο κρύσταλλο LiF.

1.8 Υπολογισμός των μηκών κύματος $\lambda_{\text{Κα}}$ και $\lambda_{\text{Κβ}}$ της ακτινοβολίας Cu

Σύμφωνα με τα ανωτέρω μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τους κρυστάλλους σαν τριδιάστατα φράγματα περίθλασης και να υπολογίσουμε με την βοήθεια της εξίσωσης Bragg το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X. Προς τούτο εργαζόμαστε ως εξής:

1. Από την πυκνότητα και τον όγκο της κυψελίδας (σχέσεις 1-1, 1-2) υπολογίζουμε τη σταθερά της κυψελίδας $a=d_{100}$ και την ισαπόσταση $d_{200}=a/2$ των επιπέδων {200} που δίνουν την πρώτη ανάκλαση
2. Για κάθε ανάκλαση συμπληρώνουμε στον πίνακα A τις τιμές του d και τις τιμές θ , $\sin\theta$.
3. Συμπεραίνουμε την τάξη n και τους δείκτες κάθε ανάκλασης και τις καταχωρούμε στον ίδιο πίνακα.
4. Υπολογίζουμε τα μήκη κύματος $\lambda_{\text{Κα}}$, $\lambda_{\text{Κβ}}$. Τελικά προσδιορίζουμε τους μέσους όρους των μ.κ. $\lambda_{\text{Κα}}$, $\lambda_{\text{Κβ}}$.

Υπόδειγμα Πίνακα A

Υπολογισμός των μηκών κύματος $\lambda_{\text{Κα}}$ και $\lambda_{\text{Κβ}}$

Κορυφή	d_{200}	θ	$\sin\theta$	n	hkl	$\lambda_{\text{Κα}}$	$\lambda_{\text{Κβ}}$
1							
2							

5. Υποθέτοντας ότι κάθε ανάκλαση είναι πρώτης τάξεως ($n=1$) συμπληρώνουμε τον πίνακα B με τις τιμές των d_{hkl} και των δεικτών hkl που συμπεραίνουμε.

Υπόδειγμα Πίνακα B

Υπολογισμός των d_{hkl} και των δεικτών hkl

Κορυφή	n=1	θ	$\sin\theta$	d (Å)	hkl
1					
2					

Βιβλιογραφία

1. Bürger M.J. X-ray Crystallography. N. York , 1942.
2. Καβούνης Κ.-Μποζόπουλος Α. *Εισαγωγικά θέματα Κρυσταλλοφυσικής*. Θεσσαλονίκη, 1993.
3. Ρεντζεπέρης Π. *Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και τη Φυσική των ακτίνων Χ*. Θεσσαλονίκη, 1985.
4. Στεργίου Α. *Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2003.
5. Στεργίου Α.- Χρηστίδης Π. *Θέματα Κρυσταλλοδομής*. Θεσσαλονίκη, 1992.

ΑΣΚΗΣΗ 2

ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ X ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΟΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΥΒΙΚΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Σκοπός της άσκησης αυτής είναι η χρησιμοποίηση των αποτελεσμάτων περίθλασης ακτίνων X για τον υπολογισμό του μεγέθους της κυψελίδας, όταν γνωρίζουμε το μήκος κύματος και τις ακτίνες των ιόντων.

Δεδομένου ότι τα κρυσταλλικά σώματα λειτουργούν σαν φράγματα περίθλασης ακτίνων X, σε συνδυασμό με τα δομικά χαρακτηριστικά τους, είναι δυνατόν να συναχθούν συμπεράσματα για το μέγεθος της κυψελίδας σε κάποιες απλές δομές. Προς τούτο χρησιμοποιείται μια σειρά μονοκρυσταλλικών χλωριούχων και φθοριούχων αλάτων, γενικού χημικού τύπου AB, με τύπο δομής NaCl. Παραπέρα θεωρώντας γνωστή την ακτίνα των ιόντων Cl, F, Na, Li προσδιορίζονται οι κυψελίδες του πλέγματος των παραπάνω κρυστάλλων.

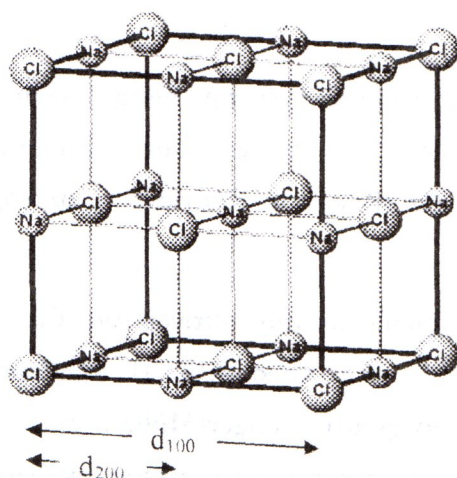
Το θεωρητικό υπόβαθρο της άσκησης περιλαμβάνει την σαφή γνώση του φαινομένου της περίθλασης των ακτίνων X. Ως φράγματα περίθλασης χρησιμοποιούνται μονοκρύσταλλοι του τύπου RX (R=κατιόν, X=ανιόν) της ομοεδρίας του κυβικού συστήματος.

Για την εκτέλεση του πειράματος χρησιμοποιείται ακτινοβολία Cu, που κατευθύνεται με την βοήθεια κατευθυντήρων στον κρύσταλλο. Η περιθλώμενη ακτινοβολία ανιχνεύεται με την βοήθεια **ανιχνευτή Geiger-Müller**, που είναι συνδεδεμένος με ρυθμόμετρο ψηφιακό. Το μέγεθος που προκύπτει πειραματικά είναι η **γωνία Bragg θ_{hkl}** . Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της **εξίσωσης Bragg (εξ. E-6, Εισαγωγή)**, και με γνωστό το μήκος κύματος λ , υπολογίζεται η αντίστοιχη **ισαπόσταση d_{hkl}** των παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων, που προκαλούν την περίθλαση.

2.2 Η δομή του NaCl

Το NaCl κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, η δε δομή του παρουσιάζει μια διαδοχική εναλλαγή των ιόντων Na και Cl κατά τις διευθύνσεις των τριών αξόνων **a**, **b**, **c** σχηματίζοντας το ελάχιστο παραλληλεπίπεδο, που με επανάληψη του δίνει μακροσκοπικά τον κρύσταλλο. Το παραλληλεπίπεδο αυτό αποτελεί την **κυψελίδα** του και δίνεται στο **σχ. 2.1**. Στο σχήμα αυτό τα ιόντα Cl (μεγάλες σφαίρες) καταλαμβάνουν τις κορυφές και τα κέντρα των εδρών της κυβικής κυψελίδας. Τα ιόντα Na (μικρές σφαίρες) καταλαμβάνουν τα μέσα των ακμών και το κέντρο της κυψελίδας. Η δομή αυτή λόγω της συμμετρίας της ονομάζεται **FCC (Face Centered Cubic)**. Παρόμοια περιγραφή (FCC) έχουμε αν γίνει εναλλαγή των ιόντων Na και Cl. Δηλαδή, αν θεωρήσουμε ότι τα ιόντα Na καταλαμβάνουν τις κορυφές κύβων και τα κέντρα των εδρών, τότε τα ιόντα Cl καταλαμβάνουν τα μέσα των ακμών και το κέντρο της κυψελίδας.

Με μια λεπτομερέστερη παρατήρηση της δομής, βλέπουμε ότι τα ιόντα Na και Cl



Σχ.2.1. Κρυσταλλικό πλέγμα FCC του NaCl

ορίζεται από δύο όμοια διαδοχικά ιόντα δηλ. Cl-Cl, ή Na-Na.

κατανέμονται εναλλάξ στις κορυφές μικρών κύβων, που αποτελούν το ελάχιστο τμήμα του κρυστάλλου, το οποίο περιγράφει τη διάταξη των ιόντων και ταυτόχρονα ανταποκρίνεται στη χημική σύνθεση (**σχ.2.1**). Οι μικροί αυτοί κύβοι δεν αποτελούν **κυψελίδες** διότι μετατοπιζόμενοι κατά την ακμή τους, στη θέση του Na δεν πέφτει το Na, όπως αναμένεται, αλλά το Cl κ.ο.κ και επομένως δεν ακολουθούν τη συμμετρία μετατόπισης. **Ως εκ τούτου ως κυψελίδα λαμβάνεται ο κύβος που ως ακμή του**

2.3 Το NaCl ως φράγμα περίθλασης

Οι δείκτες των βασικών εδρών της κυψελίδας του NaCl (σχ. 2.1) είναι (100), (010) και (001), η δε ισαπόσταση των επιπέδων αυτών θα είναι $d_{100}=d_{010}=d_{001}=a$. Στο μέσον ακριβώς της ισαπόστασης των ανωτέρω επιπέδων βρίσκονται τα επίπεδα με δείκτες (200), (020), (002) και με ισαποστάσεις $d_{200}=d_{020}=d_{002}=a/2$. Όπως φαίνεται στο σχ. 2.1 ενδιάμεσα δεν υπάρχει κανένα άλλο πραγματικό επίπεδο της ζώνης [h00], [0k0] ή [00l]. Αυτό όμως δεν αποκλείει την λήψη ανακλάσεων τάξεως ανωτέρας της 2ας (300, 400, 500, 600,...), αν χρησιμοποιήσουμε ένα τέτοιο κρύσταλλο σαν φράγμα περίθλασης ακτίνων X.

Πράγματι, όπως ήδη έχουμε αναφέρει στην εισαγωγή, τα περιθλώμενα κύματα συμβάλλουν ενισχυόμενα κατά πλάτος (ένταση), μόνον στην περίπτωση που ισχύει η σχέση του Bragg, δηλαδή μόνο όταν η διαφορά δρόμου των ακτίνων X μέσα στον κρύσταλλο είναι ίση προς ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος, ή με άλλα λόγια μόνο όταν τα περιθλώμενα κύματα έχουν την ίδια φάση.

Όταν λοιπόν στρέφουμε τον κρύσταλλο, ξεκινώντας από εφαπτομενική πρόσπτωση των ακτίνων X στο επίπεδο (100), που αποτελεί την εξωτερική έδρα του κρυστάλλου, μόλις η διαφορά δρόμου γίνει 1λ , θα έχουμε την πρώτη ανάκλαση. Τότε λέμε ότι έχουμε την 1ης τάξεως ανάκλαση. Συνεχίζοντας την στροφή ο κρύσταλλος έρχεται σε νέα θέση, στην οποία ικανοποιείται πάλι η σχέση Bragg, δηλαδή η διαφορά δρόμου των ακτίνων μέσα στον κρύσταλλο είναι 2λ . Σε αυτή την περίπτωση έχουμε την ανάκλαση (100) 2ας τάξεως με $n=2$, δηλαδή την ανάκλαση (200).

Συνεχίζοντας την στροφή του κρυστάλλου, όπως είναι προφανές, είναι δυνατόν να έχουμε περισσότερες τάξεις ανάκλασης, παρόλο που αντίστοιχα επίπεδα της ίδιας ζώνης δεν υπάρχουν στην περιγραφείσα κυψελίδα του κρυστάλλου.

Εξ άλλου η σχέση του Bragg μπορεί να γραφεί και ως εξής.

$$\lambda = 2(d/n)\sin\theta$$

Αυτό σημαίνει πως οι ισαποστάσεις των πραγματικών ή "εικονικών" δικτυωτών επιπέδων θα είναι κλάσματα της ισαπόστασης $(d/1)=a$, δηλαδή της σταθεράς της κυψελίδας. Η ισαπόσταση του επιπέδου (200) θα είναι $a/2$, του (300) θα είναι $a/3$, του

(400) θα είναι $a/4$ κ.ο.κ. ανεξάρτητα από το εάν στην κυψελίδα υπάρχουν ή όχι τα αντίστοιχα δικτυωτά επίπεδα.

2.4 Συστηματικές κατασβέσεις

Η εμφάνιση ή η απουσία ορισμένων ανακλάσεων εξαρτάται από τον τρόπο διάταξης των ιόντων στα διάφορα επίπεδα. Η διάταξη αυτή δημιουργεί συμμετρία η οποία περιγράφεται μονοσήμαντα από την ομάδα συμμετρίας χώρου (Ο.Σ.Χ.). Εξ άλλου η μελέτη της συμβολής των περιθλωμένων ακτινών καταλήγει σε κάποιες συνθήκες μεταξύ των δεικτών (hkl) των επιπέδων για τις οποίες υπάρχει φωτεινός ή σκοτεινός κροσσός. Οι συνθήκες που πληρούν οι δείκτες ενός επιπέδου για να υπάρχει φωτεινός κροσσός (εμφάνιση περιθλωμένης) ονομάστηκαν **συστηματικές κατασβέσεις**. Η Ο.Σ.Χ. περιγράφει κωδικοποιημένη τη συμπεριφορά του κρυστάλλου υπό την επίδραση των ακτίνων X και συνάγονται οι συστηματικές κατασβέσεις. Αντιστρόφως, εάν από την επεξεργασία προκύψουν οι συστηματικές κατασβέσεις, είναι δυνατόν να συναγάγουμε την Ο.Σ.Χ.

Για παράδειγμα, η δομή του NaCl περιγράφεται με την Ο.Σ.Χ. $F4/m\bar{3}2/m$ (ή συνεπτυγμένα $Fm\bar{3}m$), κατά τον συμβολισμό Hermann Mauguin. Το σύμβολο F μας πληροφορεί ότι το πλέγμα είναι ολοεδρικά κεντρωμένο και ότι η συμπεριφορά του υπό την επίδραση των ακτίνων X είναι τέτοια που να εμφανίζει ενισχυμένες εκείνες τις ανακλάσεις για τις οποίες οι αντίστοιχοι δείκτες ικανοποιούν τις σχέσεις (συστηματικές κατασβέσεις):

$$h + k = 2n, \quad k + l = 2n, \quad h + l = 2n$$

Για να ισχύουν οι σχέσεις αυτές ταυτόχρονα θα πρέπει οι εμφανιζόμενες ανακλάσεις να έχουν δείκτες **αμιγώς άρτιους** ή **αμιγώς περιττούς**. Οι ανακλάσεις που δεν πληρούν τις ανωτέρω συνθήκες κατασβέννυνται (μηδενική ένταση), καθόσον τα περιθλωμένα κύματα κατά τις αντίστοιχες διευθύνσεις θα έχουν τέτοιες διαφορές φάσεως, που προστιθέμενα, θα αλληλοεξουδετερώνονται.

2.5 Ανακλάσεις στη συγκεκριμένη διάταξη περίθλασης

Στην περίπτωση στροφικής κίνησης του κρυστάλλου, αρχίζοντας την ακτινοβολήση με εφαπτομενική πρόσπτωση των ακτίνων στην έδρα (100), επαληθεύουμε την ταυτότητα των ανακλάσεων όπως διαδέχονται η μία την άλλη.

Επειδή στην πειραματική διάταξη χρησιμοποιούμε κρυστάλλους-πλακίδια με έδρες <100> και η δέσμη των ακτίνων X προσπίπτει στα κρυσταλλικά επίπεδα <h00> μπορούμε να μετρήσουμε ανακλάσεις του τύπου h00 δηλαδή τις 200, 400, 600.....

Εξ άλλου, υπολογίζοντας τις γωνίες θ , στις οποίες εμφανίζονται οι διάφορες ανακλάσεις, καθώς αυξάνεται το h, για το συγκεκριμένο μήκος κύματος λ , θα προκύψει για κάποια ανάκλαση $\sin\theta > 1$, που αντιστοιχεί σε $h > 6$.

Επειδή $\lambda / 2d = \sin\theta \leq 1$

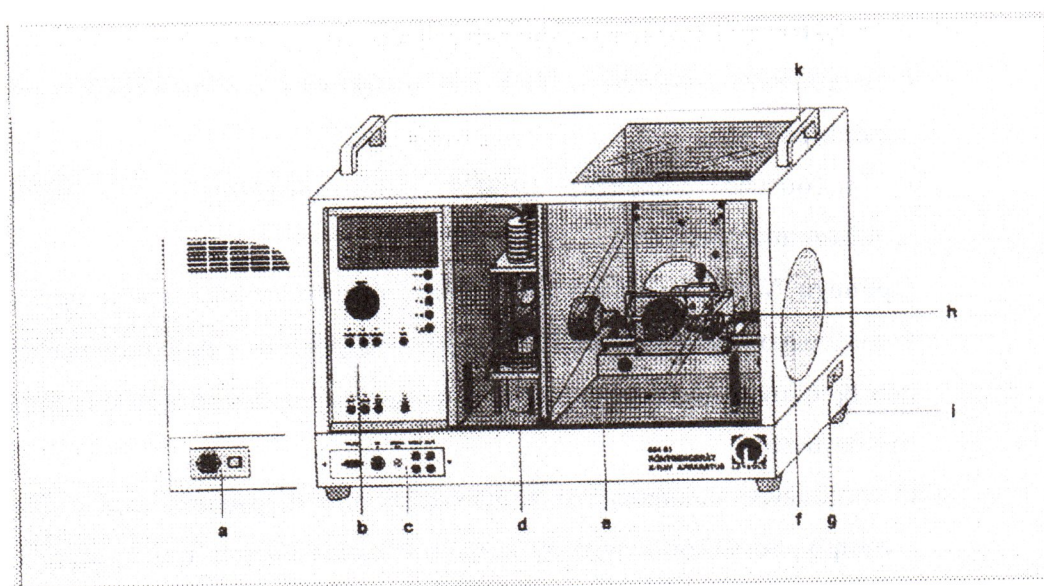
και $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

προκύπτουν τα εξής όρια

- α) του δείκτη h των ανακλάσεων h00 του πειράματος αυτού
- β) της ελάχιστης τιμής του d_{hkl}
- γ) των ανακλάσεων που θα εμφανιστούν

$$\frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} = \sin\theta \leq 1$$

2.6 Αυτόματο Εργαστηριακό Περιθλασίμετρο ακτίνων X



2.6.1 Περιγραφή

Διακόπτης **ON-OFF** στο αριστερό τοίχωμα της συσκευής.

Στο εμπρόσθιο αριστερό μέρος της συσκευής βρίσκεται ο πίνακας ελέγχου όπου φαίνονται

1. Το παράθυρο εμφάνισης των παραμέτρων λειτουργίας στο άνω μέρος του.
2. Ο περιστρεφόμενος διακόπτης ελέγχου ADJUST που περιστρέφεται αριστερά-δεξιά και μας επιτρέπει να αυξομειώνουμε τις τιμές των παραμέτρων λειτουργίας
3. Ο πιεζόμενος διακόπτης V για την είσοδο της τάσης V
4. Ο πιεζόμενος διακόπτης I για την είσοδο της έντασης I
5. Ο πιεζόμενος διακόπτης Δt για την είσοδο του χρόνου μέτρησης
6. Ο πιεζόμενος διακόπτης β για την είσοδο του βήματος αύξησης της γωνίας β κατά την σάρωση
7. Ο πιεζόμενος διακόπτης SENSOR που αναφέρεται στις τιμές των θέσεων του ανιχνευτή
8. Ο πιεζόμενος διακόπτης TARGET που αναφέρεται στις τιμές των θέσεων του κρυστάλλου
9. Ο πιεζόμενος διακόπτης COUPLED που συμπλέκει την κίνηση του κρυστάλλου με την κίνηση του ανιχνευτή σε σχέση 1:2
10. Ο πιεζόμενος διακόπτης ZERO που αναφέρεται στις μηδενικές τιμές των παραμέτρων
11. Ο πιεζόμενος διακόπτης RESET που επαναφέρει τις προηγούμενες εργοστασιακές ρυθμίσεις.
Προσοχή. Μη πιέζετε αυτόν τον διακόπτη γιατί θα απορυθμιστεί το όργανο.
12. Ο πιεζόμενος διακόπτης REPLAY που αναφέρεται στις ήδη μετρηθείσες τιμές που βρίσκονται καταχωρημένες στην μνήμη του υπολογιστή που εμπεριέχεται στο όργανο.
13. Ο πιεζόμενος διακόπτης SCAN/ON-OFF που ενεργοποιεί την συζευγμένη κίνηση κρυστάλλου-ανιχνευτή κατά την ακτινοβολήση του κρυστάλλου με ακτίνες X

14. Ο πιεζόμενος διακόπτης μεγαφώνου που ενεργοποιεί ακουστικό σήμα για την παρακολούθηση της καταγραφής της περιθλώμενης δέσμης.
15. Ο πιεζόμενος διακόπτης HV/ON-OFF που αναφέρεται στην εφαρμογή της υψηλής τάσης.

Στο αριστερό μέρος φαίνεται η λυχνία των ακτίνων.

Στο δεξιό μέρος της συσκευής φαίνεται το γωνιόμετρο που περιλαμβάνει

1. Τον κατευθυντήρα μέσα από τον οποίο διέρχεται η ακτινοβολία (και εξέρχεται αφού περάσει μέσα και από το φίλτρο που συνδέεται στο πέρας του).
2. Την βάση στήριξης του κρυστάλλου
3. Τον ανιχνευτή

Για την έναρξη λειτουργίας του οργάνου πρέπει το εμπρόσθιο διαφανές παράθυρο να κλείσει για να τροφοδοτηθεί με τάση η λυχνία.

2.7 Χειρισμός του οργάνου

Δίνουμε από τον πίνακα ελέγχου τις τιμές των παραμέτρων εργασίας ως εξής.

- Γενικά, πιέζουμε πρώτα τον διακόπτη της παραμέτρου και στην συνέχεια με τον περιστρεφόμενο διακόπτη **ADJUST** επιλέγουμε την αντίστοιχη τιμή
- Για να δώσουμε την **περιοχή β**, πρώτα πιέζουμε τον διακόπτη **COUPLED** που συμπλέκει την κίνηση του κρυστάλλου με την κίνηση του ανιχνευτή σε σχέση **1:2**. Κατόπιν πιέζουμε τον **βlimits** και επιλέγουμε το **κάτω όριο** που θέλουμε με τον περιστρεφόμενο διακόπτη **ADJUST**, μετά ξαναπιέζουμε τον διακόπτη **β** και επιλέγουμε το **άνω όριο** πάλι με τον περιστρεφόμενο διακόπτη **ADJUST**.
- Τοποθετούμε στη βάση που βρίσκεται στο κέντρο του γωνιομέτρου, κρύσταλλο NaCl και αφαιρούμε από τον κατευθυντήρα το φίλτρο.
- Στην συνέχεια ενεργοποιούμε το μεγαφώνο με τον αντίστοιχο διακόπτη
- πιέζουμε τον HV/ON-OFF διακόπτη για να εφαρμόσουμε την υψηλή τάση που επιλέξαμε.
- Τέλος πιέζουμε τον διακόπτη SCAN για να αρχίσει η αυτόματη σάρωση, που καταγράφεται στην οθόνη του υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με το όργανο.

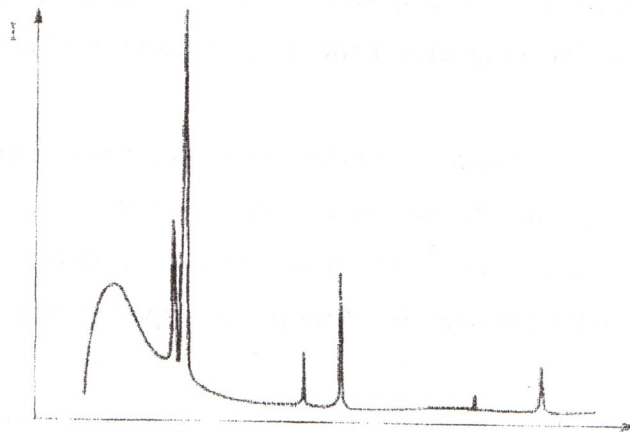
Τα όρια που εισάγουμε εξαρτώνται από την αντικάθοδο της λυχνίας που έχει η συσκευή και δίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1

	Αντικάθοδος Mo	Αντικάθοδος Cu
V (kVolt)	35	35
I (mA)	1	1
Δt (sec)	3	3
$\Delta \beta$ (°)	0.1	0.1
$\beta_{\min} = \theta_{\min}$ (°)	4	12
$\beta_{\max} = \theta_{\max}$ (°)	35	57

Στην οθόνη του υπολογιστή που συνδέεται με το όργανο γράφεται η λίστα των τιμών I- θ καθώς και το διάγραμμα I- θ (σχ.2.2). Τυπώνουμε το διάγραμμα στον συνδεδεμένο εκτυπωτή.

Προσοχή. Το όργανο δίνει **διάγραμμα I- θ** και όχι **I-2 θ** όπως όλα τα έως τώρα γνωστά περιθλασίμετρα



Σχ. 2.2 Διάγραμμα I- θ .

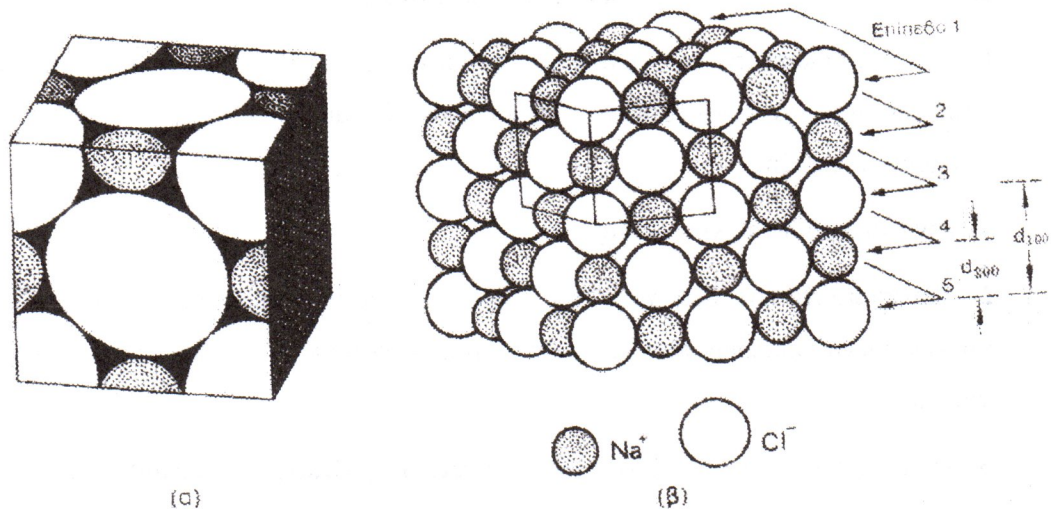
Μετά το τέλος της μέτρησης απομακρύνουμε τον κρύσταλλο.

2.8 Προσδιορισμός της κυψελίδας από το μέγεθος των ατόμων

Βασική προϋπόθεση για τη γνώση της δομής ενός κρυστάλλου είναι ο προσδιορισμός των παραμέτρων a , b , c , α , β , γ της κυψελίδας. Για κρυστάλλους που έχουν τη δομή του NaCl και ανήκουν στο κυβικό σύστημα, ο προσδιορισμός αυτός είναι σχετικά εύκολος επειδή ισχύει $a=b=c$ και $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Ο υπολογισμός των σταθερών τους a , b , c γίνεται από γνωστές ισαποστάσεις d_{hkl} κάποιων παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων που βρίσκονται πειραματικά και συσχετίζοντας αυτές με τις σταθερές της κυψελίδας τους, π.χ.

$$d_{100}=a, \quad d_{200}=a/2, \quad d_{110}=a\sqrt{2}/2.$$

Δεδομένου ότι η κρυσταλλική ένωση NaCl είναι διατομική και ιοντική οι W.H. και W.L. Bragg (πατέρας και γιος), ένα χρόνο μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X (1912), προχώρησαν στον προσδιορισμό της πρώτης κρυσταλλικής δομής του NaCl κατασκευάζοντας υποτυπωδώς τις κατάλληλες διατάξεις. Η βασική τους υπόθεση ήταν ότι τα ιόντα τους είναι σφαιρικά και διατάσσονται έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ηλεκτρική ουδετερότητα του κρυστάλλου και η μέγιστη δυνατή πληρότητα του χώρου που καταλαμβάνουν. Έτσι το πρότυπο στο οποίο κατέληξαν ήταν μια διαδοχική εναλλαγή των ιόντων Na και Cl στο χώρο.



Σγ. 2.3. (α) Η κυψελίδα του NaCl.
(β) Περιοδική επανάληψη των ιόντων Na⁺, Cl⁻.

Από το **σχ. 2.3β**, όπου φαίνεται καλύτερα η περιοδικότητα, παρατηρούμε ότι ένα τμήμα μεγάλου-μεγάλου ή μικρού-μικρού ιόντος επαναλαμβάνεται περιοδικά με σταθερή μετατόπιση. Για παράδειγμα, η συμμετρική διάταξη που περιορίζεται από τα επίπεδα 1-3 είναι εντελώς ίδια με εκείνη των 3-5 και 5-7 κ.λ.π. Το ίδιο συμβαίνει και με τα επίπεδα 2-4, 4-6 κ.λ.π. Αυτή ακριβώς η χαρακτηριστική μετατόπιση είναι η σταθερά της κυψελίδας.

Στο **σχ. 2.3α** δίνεται η κυψελίδα του NaCl με έμφαση στις ιοντικές ακτίνες των στοιχείων, ώστε να μας θυμίζουν ότι τα ιόντα μέσα στην κυψελίδα πλησιάζουν μεταξύ τους σε αποστάσεις που να ελαχιστοποιούν τους κενούς χώρους. Έτσι φαίνεται πιο καθαρά η μορφή των επιπέδων που σχηματίζουν τα ιόντα. Εξ άλλου, όπως φαίνεται και στο **σχ.2.3β**, η απόσταση μεταξύ δύο ομοίων επιπέδων είναι η σταθερά **a**, ίση προς την ισαπόσταση d_{100} , ενώ η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών "ανόμοιων" επιπέδων π.χ 1-2 είναι η ισαπόσταση $d_{200}=a/2$.

Όπως φαίνεται και στο **σχ.2.3** υπάρχουν δύο δυνατότητες σχηματισμού της κυψελίδας:

A. Τα μεγάλα ανιόντα βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους, τα δε μικρά κατιόντα διατάσσονται στα κενά που δημιουργούνται μεταξύ των μεγάλων ανιόντων.

B. Τα ανιόντα βρίσκονται σε επαφή με τα κατιόντα

Για κάθε μια από τις δύο υποθέσεις σχηματισμού κυψελίδας μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε για ένα δεδομένο κρυσταλλικό πλέγμα, όταν είναι γνωστές οι ακτίνες των ιόντων, τα εξής:

1. Την σταθερά **a** της κυψελίδας

2. Τις ισαποστάσεις d_{hkl} χαρακτηριστικών δικτυωτών επιπέδων της δομής και πιο συγκεκριμένα επιπέδων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις πειραματικές διατάξεις που διαθέτουμε.

3. Τις αντίστοιχες γωνίες θ_{hkl} από την **εξίσωση Bragg** ($\lambda=2d\sin\theta$), με γνωστό το μήκος κύματος των πειραματικών διατάξεων που διαθέτουμε.

Όπως γίνεται αντιληπτό, για την κάθε μια από τις δύο υποθέσεις προκύπτουν διαφορετικές τιμές για τα παραπάνω μεγέθη. Για να δούμε πια από τις δύο υποθέσεις ισχύει κάνουμε πείραμα περίθλασης και επαληθεύουμε την **A** ή τη **B**.

2.9 Πορεία εργασίας

Στην εργασία μας χρησιμοποιούμε δύο κρυστάλλους, που έχουν τη δομή του NaCl. Αναλυτικά κάνουμε τα εξής.

Πρώτος κρύσταλλος

1. Χρησιμοποιούμε το **σχ. 2.3** και από το ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 παίρνουμε τις ακτίνες των ιόντων.
2. Κάνουμε ένα πίνακα με δύο στήλες, μια για την κάθε υπόθεση σχηματισμού της κυψελίδας, **A** και **B**. Σε κάθε στήλη καταχωρούμε τις ποσότητες **a**, d_{hkl} και θ_{hkl} που έχουμε υπολογίσει για μήκη κύματος ακτινοβολίας $\text{CuK}\alpha$ και $\text{CuK}\beta$.
3. Τοποθετούμε το κρυσταλλικό πλακίδιο στο περιθλασίμετρο και παίρνουμε το διάγραμμα περίθλασης.
4. Σημειώνουμε στις δύο στήλες του πίνακα τα πειραματικά αποτελέσματα για τις γωνίες $\theta_{hkl-\text{πειρ}}$ και αποφαινόμαστε ποια από τις δύο υποθέσεις είναι σωστή, η **A** ή η **B**.
5. Βασιζόμενοι σε αρχές της Φυσικής εξηγούμε γιατί είναι σωστή η μία και όχι η άλλη υπόθεση.
6. Συμπληρώνουμε τον Πίνακα 1 και αξιολογούμε τα αποτελέσματα.

Δεύτερος κρύσταλλος

1. Παίρνουμε το διάγραμμα περίθλασης
2. Από τις γωνίες θ_{hkl} του διαγράμματος υπολογίζουμε τα αντίστοιχα d_{hkl} .
3. Από το ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 παίρνουμε την ακτίνα του κατιόντος.
4. Υπολογίζουμε την ακτίνα του ανιόντος.
5. Συμπληρώνουμε τον Πίνακα 2 και αξιολογούμε τα αποτελέσματα.

Υπόδειγμα Πίνακα 1

ΠΡΩΤΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ					
$\Gamma_{cation} =$			$\Gamma_{anion} =$		
Υπόθεση Α			Υπόθεση Β		
a=			a=		
d_{hkl}	θ_{hkl}	$\theta_{hkl,πειρ}$	d_{hkl}	θ_{hkl}	$\theta_{hkl,πειρ}$

Υπόδειγμα Πίνακα 2

ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ		
$\Gamma_{cation} =$		
$\theta_{hkl,πειρ}$	d_{hkl}	Γ_{anion}

Βιβλιογραφία

1. Bürger M.J. *X-ray Crystallography*. N. York, 1942.
2. Καβούνης Κ. - Μποζόπουλος Α. *Εισαγωγικά θέματα Κρυσταλλοφυσικής*.
3. Θεσσαλονίκη, 1993.
4. Ρεντζεπέρης Π. *Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και τη Φυσική των ακτίνων Χ*.
5. Θεσσαλονίκη, 1985.
6. Στεργίου Α. *Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής*. Εκδόσεις Ζήτη. Θεσσαλονίκη, 2003.
7. Στεργίου Α., Χρηστίδης Π. *Θέματα Κρυσταλλοδομής*. Θεσσαλονίκη, 1992.

ΑΣΚΗΣΗ 3

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΟΛΥΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΜΟΡΦΑ ΥΛΙΚΑ

(ΜΕΘΟΔΟΣ DEBYE-SCHERRER)

3.1 Γενικά

Όταν άτομα ή μόρια σε στερεά κατάσταση διατάσσονται στο χώρο κατά τρόπο που να εμφανίζουν περιοδικότητα σε έκταση μερικών τουλάχιστον ατομικών διαμέτρων, τότε η κατάσταση της ύλης αναφέρεται σαν κρυσταλλική. Σε αντίθετη περίπτωση τα υλικά χαρακτηρίζονται άμορφα. Τα όρια μεταξύ άμορφης και κρυσταλλικής κατάστασης δεν είναι αυστηρώς προσδιορισμένα και γίνεται επίσης χρήση του όρου μικροκρυσταλλική ή νανοκρυσταλλική κατάσταση της ύλης.

Το κυριότερο χαρακτηριστικό που διακρίνει τα άμορφα από τα κρυσταλλικά υλικά είναι το ιξώδες, που στην περίπτωση των αμόρφων παίρνει μεγάλες τιμές. Αυτό είναι μία αιτία που πολλές φορές τα άμορφα αναφέρονται σαν "υγρά παγωμένα". Τα άμορφα εμφανίζουν τάξη σε μικρή περιοχή και δομή που είναι παρόμοια με αυτή των υγρών.

Στην κρυσταλλική κατάσταση γίνεται χρήση του όρου "κυψελίδα" που λαμβάνεται σαν μονάδα στις περιοδικές επαναλήψεις.

Όταν σε ένα υλικό υπάρχουν κρυσταλλικές περιοχές με διαφορετικό προσανατολισμό, τότε το υλικό χαρακτηρίζεται σαν πολυκρυσταλλικό. Κάθε περιοχή ονομάζεται κρυσταλλίτης (κόκκος) και οι διαχωριστικές επιφάνειες ονομάζονται όρια κρυσταλλιτών.

Μονοκρύσταλλος γενικώς θα θεωρείται ένας ενιαίος κόκκος, που μακροσκοπικά δεν περιέχει περιοχές με διαφορετικό προσανατολισμό, ή αν υπάρχουν, η γωνία μεταξύ τέτοιων περιοχών είναι πολύ μικρή, (2-3 μοίρες). Μονοκρύσταλλος

μπορεί να είναι ένας κρυσταλλίτης που αποχωρίστηκε με τρόπο φυσικό ή τεχνικό από ένα πολυκρυσταλλικό υλικό ή προέκυψε ανεξάρτητα.

Ο χαρακτηρισμός ενός υλικού, από κρυσταλλογραφική άποψη, μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωμένος όταν το είδος και η θέση των ατόμων που το αποτελούν είναι γνωστά. Γενικότερα αν προσδιορισθούν οι σταθερές κυψελίδος και η ομάδα συμμετρίας του υλικού, τότε μπορούμε να ισχυρισθούμε ότι έχουμε τις πληροφορίες, οι οποίες απαιτούνται για τον χαρακτηρισμό του υλικού. Υπολείπονται βέβαια και άλλα στοιχεία για προσδιορισμό, αλλά αυτά δεν αποτελούν αντικείμενο της άσκησης αυτής.

Με τη βοήθεια της περίθλασης ακτίνων X μπορούν να προσδιοριστούν:

- η κρυσταλλική κατάσταση της ύλης
- ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών
- οι σταθερές της κυψελίδας
- η δομή της ύλης
- η ύπαρξη σφαλμάτων, ατελειών και εξαρμόσεων στους κρυστάλλους
- κατ' επέκταση μπορεί να προσδιορισθεί η χημική σύσταση των υλικών, και να αντληθούν και άλλες πληροφορίες.

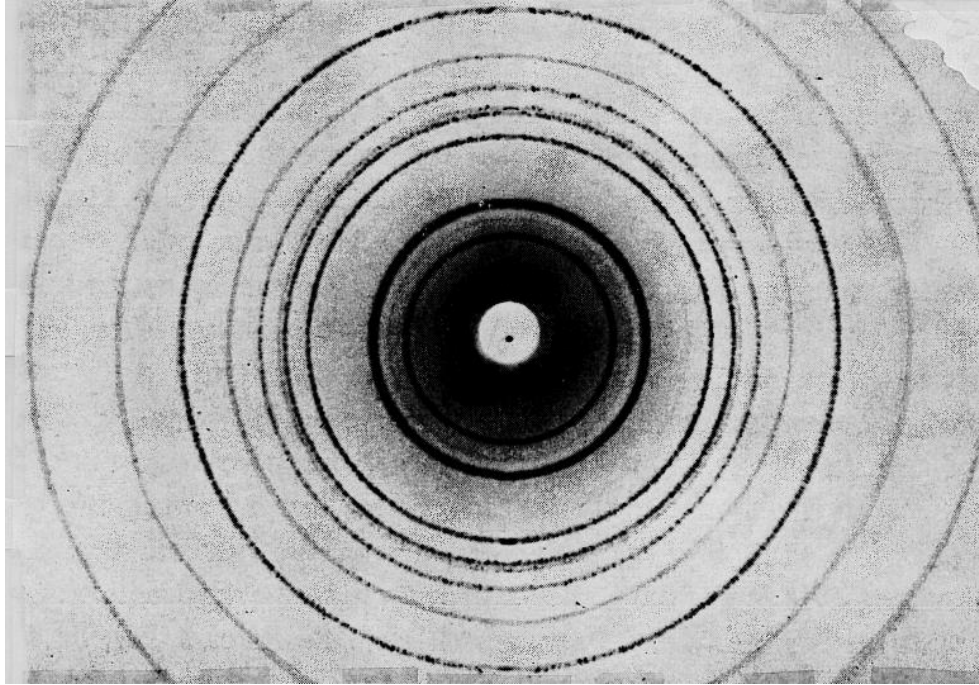
3.2. Μέθοδοι πολυκρυσταλλικής κατάστασης

Όταν το δείγμα αποτελείται από μεγάλο αριθμό μικρών και τυχαία προσανατολισμένων κρυσταλλιτών, τότε για ορισμένο μήκος κύματος λ είναι πιθανόν να υπάρχουν κάποιοι κόκκοι, αρκετοί όμως σε αριθμό, οι οποίοι βρίσκονται σε θέση ανάκλασης (περίθλασης), οπότε και πληρούται η γνωστή εξίσωση Bragg.

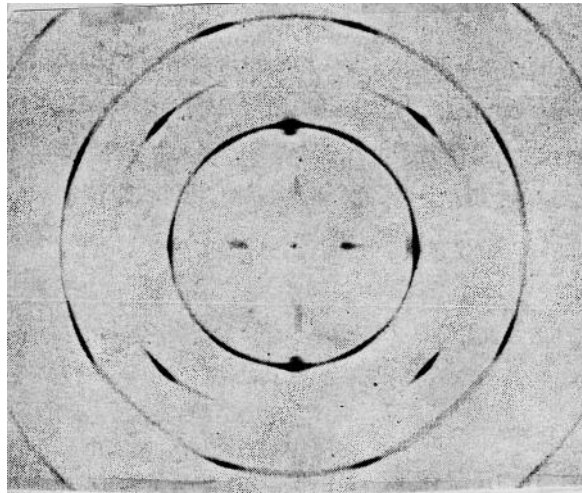
$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Στην περίπτωση αυτή, τα ακτινογραφήματα που λαμβάνονται σε επίπεδο φιλμ, αποτελούνται από δακτυλίους σε καθορισμένη θέση (Εικ. 3.1). Κάθε δακτύλιος

αντιστοιχεί σε ορισμένη ισαπόσταση d επιπέδων του κρυστάλλου και ορισμένη γωνία θ (Bragg). Η



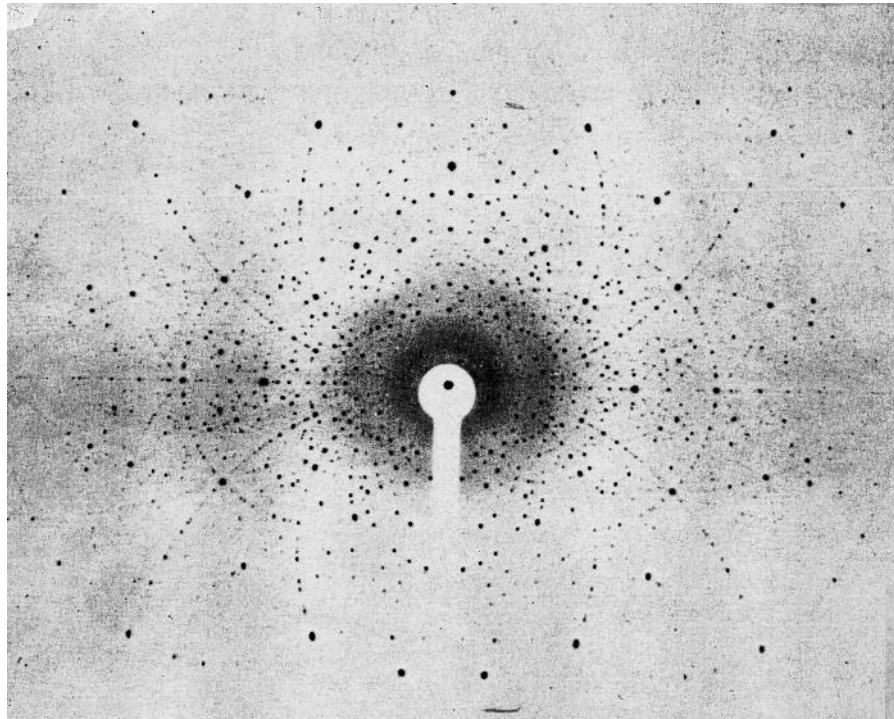
Εικ. 3.1. Ακτινογράφημα Laue από πολυκρυσταλλικό δείγμα και με ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$.



Εικ. 3.2. Παρόμοιο με αυτό της Εικ. 3.1 ακτινογράφημα, όπου όμως οι κρυσταλλίτες του δείγματος είναι μεγαλύτερου μεγέθους. Έτσι οι δακτύλιοι σταδιακά αντικαθίστανται με κηλίδες.

μορφή των ακτινογραφήματων εξαρτάται από το μέγεθος και το πλήθος των κόκκων. Η λήψη τέτοιων διαγραμμάτων περίθλασης καθίσταται τεχνικά αδύνατη για μεγέθη κόκκων πάνω από ένα όριο. Από το γεγονός αυτό μάλιστα εξάγονται συμπεράσματα για το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Τα ακτινογραφήματα τέτοιας μορφής καλούνται Laue και δίνουν γενικές πληροφορίες για την κατάσταση της κρυσταλλικότητας των υλικών καθώς και για τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών.

Λαμβάνονται εύκολα για μεγάλες επιφάνειες δειγμάτων και κατά την λήψη τους δεν απαιτείται επέμβαση στο δείγμα. Δηλαδή το υλικό δεν καταστρέφεται, όπως γίνεται στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία.

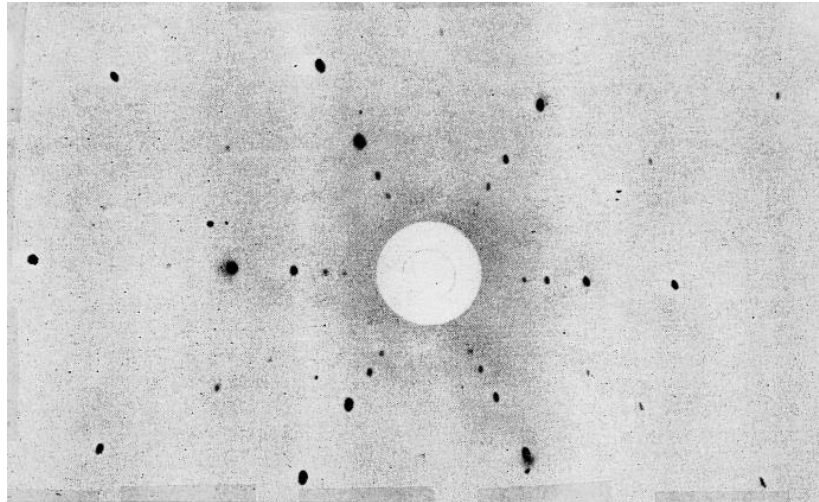


Εικ. 3.3. Διάγραμμα Laue από κρύσταλλο τετραγωνικού συστήματος. Η ακτινοβοληθείσα περιοχή περιλαμβάνει ένα κόκκο μόνο. Ακτινοβολία πολυχρωματική

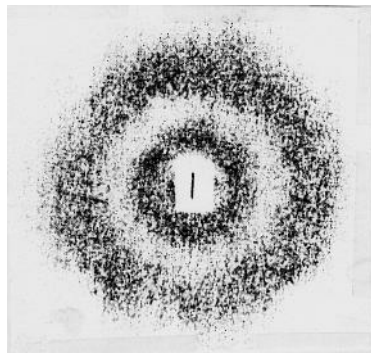
Για μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από μερικά μm οι δακτύλιοι συνήθως αποτελούνται από διακριτές κηλίδες (Εικ. 3.2). Όσο αυξάνει το μέγεθος των κόκκων

αυτών, τόσο τείνουν να εξαφανισθούν οι δακτύλιοι και να επικρατήσουν οι κηλίδες, πράγμα που συμβαίνει για μέγεθος κόκκων περίπου 30 μm (Εικ.3.3 και 3.4).

Όταν το μέγεθος των κόκκων είναι μεταξύ 1 και 0.1 μm οι δακτύλιοι γίνονται λεπτοί (Εικ. 3.1), ενώ για κόκκους μικρότερους από 1000 \AA αρχίζουν να πλαταίνουν και να γίνονται διάχυτοι.



Εικ. 3.4. Διάγραμμα Laue παλίνδρομης ανάκλασης από μονοκρύσταλλο. Ακτινοβολία Πολυχρωματική
Το πλάτος των δακτυλίων γίνεται μεγαλύτερο όταν οι κόκκοι γίνουν μικρότεροι από 100 \AA (Εικ. 3.5) και εμφανίζονται συνήθως 1-2 μόνο δακτύλιοι και σπάνια περισσότεροι. Τα διαγράμματα αυτά είναι χαρακτηριστικά της άμορφης στερεάς κατάστασης. Ίδιας μορφής διαγράμματα λαμβάνονται και από τα υγρά. Στην μορφή του ακτινογραφήματος παίζει ρόλο και ο όγκος του ακτινοβολούμενου δείγματος.



Εικ. 3.5. Ακτινογράφημα του αμόρφου υλικού $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ με την μέθοδο Laue.

Στην παρούσα εργασία θα μας απασχολήσουν τα διαγράμματα που λαμβάνονται από πολυκρυσταλλικά υλικά, καθώς και τα διαγράμματα από άμορφα υλικά. Θα γίνει αποτίμηση ακτινογραφημάτων και διαχωρισμός φάσεων. Στην περίπτωση των αμόρφων θα γίνουν υπολογισμοί για την εύρεση του μεγέθους των συσσωματώσεων που τα αποτελούν.

Η τεχνική λήψεως διαγραμμάτων σε φιλμ έχει αντικατασταθεί, τουλάχιστον σε συμβατικές διατάξεις, από διαγράμματα τα οποία είτε καταγράφονται απ'ευθείας σε ταινίες χαρτιού, ή αποθηκεύονται σε μνήμες υπολογιστών όπου ακολούθως υφίστανται επεξεργασία με προγράμματα λογισμικού και εκτυπώνονται. Η αναφορά σε φιλμ δεν γίνεται για ιστορικούς λόγους, αλλά διότι οι πληροφορίες τις οποίες δίνει η αποτύπωση ανακλάσεων σε φιλμ είναι αμεσότερες και πλέον παραστατικές σε ότι αφορά την κρυσταλλική κατάσταση, το μέγεθος και την μορφή των κρυσταλλιτών.

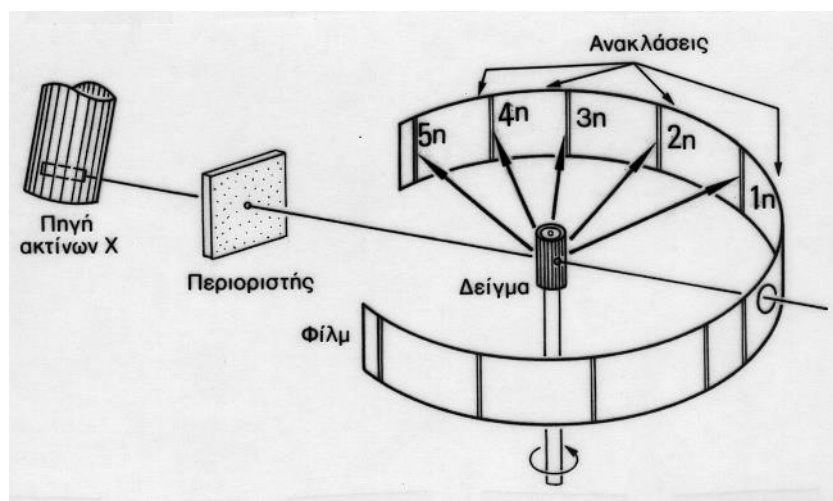
Επίσης η παρακολούθηση όλων των σταδίων «αποτίμησης» των μετρήσεων γίνεται καλύτερα αντιληπτή χρησιμοποιώντας φιλμ, αφού στην περίπτωση αυτή δεν παραλείπονται στάδια, όπως σε άλλες πιο πολύπλοκες μεθόδους, οι οποίες αναπτύσσονται σε μεταγενέστερους κύκλους σπουδών.

3.4 Μέθοδος Debye-Scherrer

Τα ακτινογραφήματα τα οποία εμφανίζονται στις εικόνες 3.1–3.5 δεν θα επεξεργασθούν στην παρούσα εργασία αλλά παρατίθενται μόνον για να αποκτηθεί εικόνα και εμπειρία γύρω από την συμπεριφορά της κρυσταλλικής κατάστασης της ύλης όταν ακτινοβοληθεί με ακτίνες-Χ.

Για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με τις σταθερές κυψελίδος του υλικού καθώς και για την δεικτοδότηση των ανακλάσεων οι οποίες εμφανίζονται κατά την λήψη ακτινογραφημάτων σε φιλμ, από πολυκρυσταλλικά υλικά η συνήθης μέθοδος είναι αυτή των Debye-Scherrer με διάφορες παραλλαγές. Η αρχή της μεθόδου συνίσταται στην πρόσπτωση μονοχρωματικής παράλληλης δέσμης ακτίνων Χ επάνω

στο δείγμα το οποίο μπορεί να είναι πολυκρυσταλλική σκόνη κατάλληλα διαμορφωμένη σε λεπτό κυλινδρικό παρασκεύασμα, η σύρμα. Όταν προσπίπτει ακτινοβολία περιθλάται από τα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα του δείγματος, εφ' όσον αυτά πληρούν την εξίσωση Bragg και λαμβάνονται συγχρόνως σε διάφορες γωνίες οι αντίστοιχες ανακλάσεις (Σχ. 3.1). Κάθε ανάκλαση αντιστοιχεί σε μια ορισμένη τιμή d (ισαπόσταση επιπέδων). Όσο πιο μεγάλο είναι το πλήθος των κρυσταλλιτών του δείγματος (λεπτόκοκκο παρασκεύασμα), τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα να βρίσκονται σε θέση ανάκλασης τα δικτυωτά του επίπεδα.



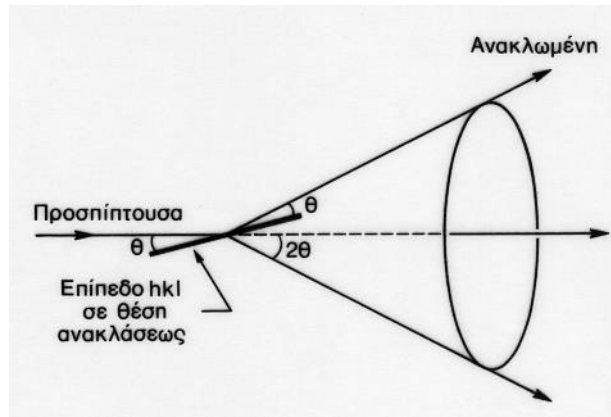
Σχ. 3.1. Διάταξη λήψεως διαγραμμάτων κόνεως με την αρχή της μεθόδου Debye-Scherrer.

Η πιθανότητα αυξάνεται με την περιστροφή του δείγματος. Για κάθε γωνία πρόσπτωσης η περιθλώμενη (ανακλώμενη) για το συγκεκριμένο επίπεδο hkl βρίσκεται επί κωνικής επιφάνειας που έχει άξονα την προσπίπτουσα και ημίανοιγμα 2θ (Σχ. 3.2).

Οι ανακλώμενες δέσμες προσπίπτουν πάνω σε στενή λωρίδα κυλινδρικού φωτογραφικού φιλμ και αποτυπώνονται σ' αυτό με μορφή καμπύλων τόξων, που είναι συμμετρικά γύρω από το σημείο πρόσπτωσης της πρωτογενούς δέσμης των ακτίνων X. Οι καμπύλες αυτές ονομάζονται γραμμές Debye ή ανακλάσεις (Εικ. 3.6).

Όποιες γραμμές προέρχονται από κώνους με ημίανοιγμα $2\theta < 90^\circ$ ονομάζονται γραμμές εμπρόσθιας ανάκλασης ενώ αυτές που προέρχονται από κώνους με $2\theta > 90^\circ$ ονομάζονται

γραμμές παλίνδρομης ανάκλασης. Το φιλμ καλύπτει την εσωτερική επιφάνεια κυλινδρικού θαλάμου με τον άξονα του κυλίνδρου κάθετο στον άξονα της προσπίπτουσας.



Σχ. 3.2. Κώνος περίθλασης των ακτίνων X από δικτυωτό επίπεδο hkl.



Εικ. 3.6. Ακτινογράφημα Debye με ακτινοβολία CuKα

3.4.1 Αποτίμηση Ακτινογραφήματος Debye-Scherrer Κυβικού Κρυστάλλου

Παρακάτω γίνεται αποτίμηση κρυσταλλικών ακτινογραφημάτων κυβικών κρυστάλλων, που λήφθηκαν με τη μέθοδο Debye-Scherrer. Η πορεία εργασίας έχει ως εξής:

α) Πάνω στο ακτινογράφημα Debye-Scherrer, μετρείται η απόσταση S μεταξύ δύο γραμμών, συμμετρικών ως προς το ίχνος της πρωτογενούς (Εικ. 3.6). Αυτό γίνεται για

κάθε ζεύγος τέτοιων συμμετρικών γραμμών. Αν R είναι η ακτίνα του θαλάμου (Σχ. 3.1) όπου τοποθετήθηκε το φιλμ τότε

$$\theta = S/4R \text{ (rad)} \quad \text{ή} \quad \theta = 180S/4\pi R \text{ (}^\circ\text{)} \quad (3.2)$$

όπου R, S μετρούνται συνήθως σε mm.

Από την σχέση (3-2) και με γνωστή την ακτίνα R υπολογίζονται οι γωνίες θ .

β) Η σχέση μεταξύ των δεικτών h, k, l όμοιων παράλληλων δικτυωτών επιπέδων και της ισαπόστασής τους d_{hkl} για το κυβικό είναι :

$$Q = 1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 = N_k/a^2$$

(όπου N_k η τετραγωνική μορφή των δεικτών του κυβικού. Δες και πίνακα E3 της Εισαγωγής για όλα τα κρυσταλλογραφικά συστήματα.)

χρησιμεύει για να δεικτοτήσουμε τα επίπεδα αυτά από τις ανακλάσεις τους που λαμβάνονται σε διάγραμμα ακτίνων X. Από την εξίσωση του Bragg βρίσκεται ότι

$$Q = 1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 = N_k/a^2 = (4 \sin^2\theta)/\lambda^2$$

και

$$\sin^2\theta = [\lambda^2/(4a^2)] N_k = C \cdot N_k$$

Επειδή τα λ και a είναι σταθερές ποσότητες, συμπεραίνεται ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ του $\sin^2\theta$ μιας ανάκλασης και της τετραγωνικής μορφής N_k των δεικτών h, k, l των επιπέδων, από τα οποία αυτή προέρχεται. Το $\sin^2\theta$ ευρίσκεται εύκολα από το διάγραμμα ακτίνων X και οι δείκτες είναι το ζητούμενο της δεικτοδότησης. Για μια σειρά ανακλάσεων από δεδομένο διάγραμμα ακτίνων X θα έχουμε

$$\sin^2\theta_1 = C \cdot N_1$$

$$\sin^2\theta_2 = C \cdot N_2$$

$$\sin^2\theta_3 = C \cdot N_3$$

κ.ο.κ.

Στο σχήμα E5 της Εισαγωγής φαίνεται ότι στο κυβικό έχουμε τις κυψελίδες **P, I, F**.

Για την **απλή κυψελίδα P** με πολλαπλότητα 1, δηλαδή ένα άτομο ανά κυψελίδα στη θέση (0,0,0), **δεν εμφανίζονται συστηματικές κατασβέσεις**. Επομένως η τετραγωνική μορφή των δεικτών N_k των δεικτών των επιπέδων θα παίρνει σχεδόν όλες τις τιμές των ακεραίων. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2 της άσκησης αυτής, θα παίρνει τις τιμές 1, 2, 3, 4, 5, 6, όχι 7, 8, 9 κ.ο.κ. Άρα το $\sin^2\theta_2$ θα είναι

διπλάσιο από το $\sin^2\theta_1$, το $\sin^2\theta_3$ τριπλάσιο κ.ο.κ. Όμως το $\sin^2\theta_7$ θα είναι οκταπλάσιο του $\sin^2\theta_1$ και το $\sin^2\theta_{14}$, αν υπάρχει, θα είναι δεκαεξαπλάσιο του $\sin^2\theta_1$. Αυτό σημαίνει πρακτικά, ότι η έβδομη (κατά σειρά εμφάνισης) ανάκλαση στο διάγραμμα ακτίνων X, αντιστοιχεί σε $N_k=8$, και η δέκατη τέταρτη σε $N_k=16$, αφού λείπουν εκείνες που αντιστοιχούν σε $N_k=7$ και $N_k=15$ (Πίνακας 3.2)

Στην **ενδοκεντρωμένη κυψελίδα I** με πολλαπλότητα 2 υπάρχουν δύο άτομα. Το ένα στην αρχή των συντεταγμένων (0, 0, 0) και το δεύτερο στο κέντρο της κυψελίδας με συντεταγμένες (1/2, 1/2, 1/2). Το δεύτερο αυτό άτομο, ίδιο με το πρώτο, σχηματίζει μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα επίπεδα στη μισή πλεγματική απόσταση. Έτσι στην κατεύθυνση $2\theta_{100}$ της πρώτης περιθλώμενης δέσμης εισέρχεται ένα δεύτερο κύμα με ίδιο πλάτος και με διαφορά φάσεως 180° . Το αποτέλεσμα είναι να μην εμφανισθεί η ανάκλαση 100, δηλαδή να αποσβεσθεί. Αντίθετα στην κατεύθυνση $2\theta_{200}$ θα εμφανισθεί η ανάκλαση 200 γιατί τα αντίστοιχα επίπεδα (200) δεν έχουν ανάμεσα τους άλλα τα οποία να προκαλέσουν την απόσβεση που αναφέρθηκε παραπάνω.

Το αποτέλεσμα θα είναι, στη γενική περίπτωση, να εμφανισθούν μόνο οι ανακλάσεις των επιπέδων με δείκτες που υπακούουν στη σχέση-συνθήκη

$$h + k + l = 2n$$

Ανάλογες συνθήκες που ισχύουν και για άλλες κυψελίδες με διαφορετική κέντριση και αναφέρονται διεθνώς ως **συστηματικές κατασβέσεις** (systematic absences). Όμως υποδεικνύουν τους δείκτες των ανακλάσεων που θα εμφανισθούν στο πείραμα περίθλασης μιας δομής με τέτοια κυψελίδα και όχι εκείνες που θα αποσβεσθούν.

Στον πίνακα 3.2 της άσκησης αυτής, βλέπουμε ότι, για την κυψελίδα **I**, το N_k θα παίρνει τις τιμές 2, 4, 6, 8, κ.ο.κ. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση της **P** κυψελίδας το $\sin^2\theta_2$ θα είναι διπλάσιο από το $\sin^2\theta_1$, το $\sin^2\theta_3$ τριπλάσιο κ.ο.κ. Όμως το $\sin^2\theta_7$ θα είναι επταπλάσιο του $\sin^2\theta_1$ και αυτή η 7η ανάκλαση θα μας υποδείξει, σε συνδυασμό ενδεχομένως με την 15η, την διάκριση από την απλή P κυψελίδα.

Στην **ολοεδρικά κεντρωμένη κυψελίδα F** με πολλαπλότητα 4, υπάρχουν τέσσερα άτομα σε θέσεις (0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2) (δες και πίνακα E2 της Εισαγωγής) τα οποία με ανάλογο τρόπο προς την προηγούμενη περίπτωση θα

προκαλούν αποσβέσεις. Τελικά θα εμφανίζονται μόνο οι ανακλάσεις των οποίων οι δείκτες θα είναι αμμιγώς άρτιοι ή αμμιγώς περιττοί. Αυτό εκφράζεται με τις συστηματικές κατασβέσεις για την **F** κυψελίδα

$$\mathbf{h} + \mathbf{k} = 2\mathbf{n}, \quad \mathbf{k} + \mathbf{l} = 2\mathbf{n}, \quad \mathbf{h} + \mathbf{l} = 2\mathbf{n}$$

Και πάλι στον πίνακα 3.2 βλέπουμε ότι το N_k θα παίρνει τις τιμές 3, 4, 8, 11, 12 κ.ο.κ. και συνεπώς το $\sin^2\theta_2$ θα είναι τετραπλάσιο του $1/3 \cdot (\sin^2\theta_1)$, το $\sin^2\theta_3$ οκταπλάσιο του $1/3 \cdot (\sin^2\theta_1)$ κ.ο.κ.

γ) Πρακτική εφαρμογή

1. Κάνουμε πίνακα των ανακλάσεων με τις στήλες a/a , S_i , θ_i , $\sin\theta_i$, $\sin^2\theta_i$, $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$, $\sin^2\theta_i/(\sin^2\theta_1/2)$, $\sin^2\theta_i/(\sin^2\theta_1/3)$, hkl , a (όπως στο υπόδειγμα του Πίνακα Α). Για καλύτερη ακρίβεια οι υπολογισμοί πρέπει να γίνονται με υπολογιστή τσέπης και με δύο τουλάχιστον δεκαδικά ψηφία.
2. Με βάση τα παραπάνω και με ένδειξη τα ακέραια πηλίκια σε μια από τις τρεις στήλες πηλίκων αποφαινόμαστε σε ποια από τις τρεις κυψελίδες ανήκει η δομή που μελετούμε.
3. Δεικτοδοτούμε τις ανακλάσεις. Από το N της κάθε ανάκλασης συμπεραίνουμε και γράφουμε τους δείκτες χρησιμοποιώντας τον πίνακα 3.2.
4. Υπολογίζουμε τη σταθερά της κυψελίδας από το d_{hkl} της κάθε ανάκλασης και τελικά από το μέσο όρο όλων των ανακλάσεων. Ακριβέστερα υπολογίζουμε τη σταθερά από ανακλάσεις με μεγάλη τιμή θ . Για το Κυβικό Σύστημα υπάρχουν απλές αριθμητικές σχέσεις μεταξύ των d_{hkl} και της σταθεράς a της κυψελίδας, όπως $d_{110}=a\sqrt{2}/2$, $d_{200}=a/2$ κ.ο.κ.. Αυτές τις σχέσεις, για τις απλούστερες περιπτώσεις μικρών δεικτών, τις κατανοούμε σαν γεωμετρική εικόνα και τις απομνημονεύουμε γιατί αποτελούν το "αλφαβητάρι" της Στερεάς Κατάστασης
5. Στη σελίδα 51, στη στήλη με τίτλο κυβικό, δημιουργούμε τρεις στήλες, που αντιστοιχούν στις κυψελίδες **P**, **I**, **F**, όπου σημειώνουμε με παύλα τις ανακλάσεις που έχουν μη μηδενική ένταση. Παρατηρούμε τη μορφή των στηλών.
6. Συγκρίνουμε τη μορφή των στηλών αυτών με τη μορφή αντίστοιχων φιλμ διαγραμμάτων Debye.

7. Διερευνούμε πιθανές πρακτικές χρήσεις για διάγνωση, ταυτοποίηση, υπολογισμό παραμέτρων κ.ά.

8. Δημιουργούμε αντίστοιχες στήλες-μορφές διαγραμμάτων Debye για απλές μονατομικές δομές μετάλλων, με σταθερές 4-6 Å. Μελετούμε αν μπορούμε να διακρίνουμε άνετα τη διαφορά των **P** και **I** κυψελίδων.

Υπόδειγμα Πίνακα A

α/α	S_i	θ_i	$\sin\theta_i$	$\sin^2\theta_i$	$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}$	$\frac{\sin^2\theta_i}{(\sin^2\theta_1)/2}$	$\frac{\sin^2\theta_i}{(\sin^2\theta_1)/3}$	a	hkl

3.5 Ατομική Εργασία

Δίνονται (πάνω στο φιλμ):

1. Ακτινογράφημα Debye-Scherrer μιας ουσίας
2. Η ακτίνα του θαλάμου
3. Το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε.

Ζητούνται:

1. Να γίνει δεικτοδότηση των ανακλάσεων που υπάρχουν στο φιλμ.
2. Να βρεθεί η σταθερά a της κυψελίδας του κρυσταλλικού υλικού.

Πίνακας 3.1
Τιμές $d-2\theta$ για διάφορα μήκη κύματος

λ , Å	CrK α 2-290(9)	FeK α 1-937(3)	CoK α 1-790(2)	NiK α 1-659(1)	CuK α 1-541(8)	MoK α 0-710(7)	RhK α 0-614(7)	AgK α 0-560(9)
2θ								
0	∞							
1	131.3	111.0	102.6	95.1	88.3	40.7(2)	35.2(2)	32.1(4)
2	65.6(3)	55.5(0)	51.2(9)	47.5(3)	44.1(7)	20.3(6)	17.6(1)	16.0(7)
3	43.7(6)	37.0(0)	34.1(9)	31.6(9)	29.4(5)	13.5(7)	11.6(9)	10.7(1)
4	32.8(2)	27.7(6)	25.6(5)	23.7(7)	22.0(9)	10.1(8)	8.81	8.04
5	26.26	22.21	20.52	19.02	17.67	8.15	7.05	6.43
6	21.89	18.51	17.10	15.85	14.73	6.79	5.87	5.36
7	18.76	15.87	14.66	13.59	12.63	5.82	5.03	4.59
8	16.42	13.89	12.83	11.89	11.05	5.09	4.41	4.02
9	14.60	12.35	11.41	10.57	9.83	4.53	3.92	3.57
10	13.14	11.11	10.27	9.52	8.85	4.08	3.53	3.22
11	11.95	10.11	9.34	8.65	8.04	3.71	3.21	2.93
12	10.96	9.27	8.56	7.94	7.38	3.40	2.94	2.68
13	10.12	8.56	7.91	7.33	6.81	3.14	2.72	2.48
14	9.40	7.95	7.34	6.81	6.33	2.92	2.52	2.30
15	8.78	7.42	6.86	6.36	5.91	2.72	2.355	2.148
16	8.23	6.96	6.43	5.96	5.54	2.55	2.208	2.015
17	7.75	6.55	6.06	5.61	5.22	2.40	2.079	1.897
18	7.32	6.19	5.72	5.30	4.93	2.27	1.965	1.793
19	6.94	5.87	5.42	5.03	4.67	2.15	1.862	1.699
20	6.60	5.58	5.15	4.78	4.44	2.046	1.770	1.615
21	6.29	5.32	4.91	4.55	4.23	1.950	1.687	1.539
22	6.01	5.08	4.69	4.35	4.04	1.862	1.611	1.470
23	5.75	4.86	4.49	4.16	3.87	1.782	1.542	1.407
24	5.51	4.66	4.31	3.99	3.71	1.709	1.478	1.349
25	5.29	4.48	4.14	3.833	3.562	1.642	1.420	1.296
26	5.09	4.31	3.98	3.688	3.427	1.580	1.366	1.247
27	4.91	4.15	3.83	3.553	3.302	1.522	1.316	1.201
28	4.73	4.00	3.70	3.429	3.187	1.469	1.270	1.159
29	4.57	3.87	3.58	3.313	3.079	1.419	1.228	1.120
30	4.43	3.743	3.458	3.205	2.979	1.373	1.188	1.084
31	4.29	3.625	3.349	3.104	2.885	1.330	1.150	1.049
32	4.16	3.514	3.247	3.009	2.797	1.289	1.115	1.017
33	4.03	3.411	3.152	2.921	2.714	1.251	1.082	0.987
34	3.92	3.313	3.062	2.837	2.637	1.215	1.051	0.959
35	3.809	3.221	2.977	2.759	2.564	1.182	1.022	0.933
36	3.707	3.135	2.897	2.684	2.495	1.150	0.995	0.908
37	3.610	3.053	2.821	2.614	2.430	1.120	0.969	0.884
38	3.518	2.975	2.749	2.548	2.368	1.091	0.944	0.861
39	3.431	2.902	2.681	2.485	2.309	1.065	0.921	0.840

Πίνακας 3.1 (συνέχεια)

$\lambda, \text{\AA}$	CrK α 2-290(9)	FeK α 1-937(3)	CoK α 1-790(2)	NiK α 1-659(1)	CuK α 1-541(8)	MoK α 0-710(7)	RhK α 0-614(7)	AgK α 0-560(9)
2θ								
40	3-349	2-832	2-617	2-425	2-254	1-039	0-899	0-820
41	3-271	2-766	2-556	2-369	2-201	1-015	0-878	0-801
42	3-196	2-703	2-498	2-315	2-151	0-992	0-858	0-783
43	3-125	2-643	2-442	2-263	2-103	0-970	0-839	0-766
44	3-058	2-586	2-389	2-214	2-058	0-949	0-820	0-749
45	2-993	2-531	2-339	2-168	2-014	0-929	0-803	0-733
46	2-931	2-479	2-291	2-123	1-973	0-909	0-787	0-718
47	2-873	2-429	2-245	2-080	1-933	0-891	0-771	0-703
48	2-817	2-381	2-201	2-040	1-895	0-874	0-756	0-689
49	2-762	2-336	2-158	2-001	1-859	0-857	0-741	0-676
50	2-710	2-292	2-118	1-963	1-824	0-841	0-727	0-663
51	2-661	2-250	2-079	1-927	1-791	0-825	0-714	0-651
52	2-613	2-210	2-042	1-892	1-759	0-810	0-701	0-640
53	2-567	2-171	2-006	1-859	1-728	0-796	0-689	0-629
54	2-523	2-134	1-972	1-827	1-698	0-783	0-677	0-618
55	2-481	2-098	1-939	1-797	1-669	0-770	0-666	0-607
56	2-440	2-063	1-907	1-767	1-642	0-757	0-655	0-597
57	2-401	2-030	1-876	1-739	1-616	0-745	0-644	0-587
58	2-363	1-998	1-846	1-711	1-590	0-733	0-634	0-578
59	2-326	1-967	1-818	1-685	1-566	0-722	0-624	0-569
60	2-291	1-937	1-791	1-659	1-542	0-711	0-615	0-561
61	2-257	1-909	1-764	1-634	1-519	0-700	0-606	0-553
62	2-224	1-881	1-738	1-611	1-497	0-690	0-597	0-545
63	2-192	1-854	1-713	1-588	1-476	0-680	0-588	0-537
64	2-162	1-828	1-689	1-565	1-455	0-670	0-580	0-529
65	2-132	1-803	1-666	1-544	1-435	0-661	0-572	0-522
66	2-103	1-779	1-644	1-523	1-415	0-652	0-564	0-515
67	2-075	1-755	1-622	1-503	1-397	0-643	0-557	0-508
68	2-048	1-732	1-601	1-483	1-379	0-635	0-550	0-502
69	2-022	1-712	1-581	1-464	1-361	0-627	0-543	0-496
70	1-997	1-689	1-561	1-446	1-344	0-620	0-536	0-489
71	1-973	1-668	1-542	1-429	1-328	0-612	0-529	0-483
72	1-949	1-648	1-523	1-412	1-312	0-604	0-523	0-477
73	1-926	1-628	1-505	1-395	1-296	0-597	0-517	0-471
74	1-903	1-610	1-487	1-378	1-281	0-590	0-511	0-466
75	1-882	1-591	1-470	1-362	1-266	0-584	0-505	0-461
76	1-861	1-573	1-454	1-347	1-252	0-577	0-499	0-456
77	1-840	1-556	1-438	1-332	1-238	0-571	0-494	0-451
78	1-820	1-539	1-422	1-318	1-225	0-565	0-488	0-446
79	1-801	1-523	1-407	1-304	1-212	0-559	0-483	0-441
80	1-782	1-507	1-393	1-291	1-200	0-553	0-478	0-436

Πίνακας 3.2 Τετραγωνικές μορφές για κυβικούς, τετραγωνικούς και εξαγωνικούς κρυστάλλους

N	hkl	hk0	
	Κυβικό ($N_K = h^2 + k^2 + l^2$)	Τετραγωνικό ($N_T = h^2 + k^2$)	Έξαγωνικό ($N_E = h^2 + hk + k^2$)
1	1,0,0	1,0	1,0
2	1,1,0	1,1	
3	1,1,1		1,1
4	2,0,0	2,0	2,0
5	2,1,0	2,1	
6	2,1,1		
7			2,1
8	2,2,0	2,2	
9	3,0,0 2,2,1	3,0	3,0
10	3,1,0	3,1	
11	3,1,1		
12	2,2,2		2,2
13	3,2,0	3,2	3,1
14	3,2,1	4,0	
15			
16	4,0,0		4,0
17	4,1,0 3,2,2	4,1	
18	4,1,1 3,3,0	3,3	
19	3,3,1		3,2
20	4,2,0	4,2	
21	4,2,1		4,1
22	3,3,2		
23			
24	4,2,2		
25	5,0,0 4,3,0	5,0	5,0
26	5,1,0 4,3,1	5,1	
27	5,1,1 3,3,3		3,3
28			4,2
29	5,2,0 4,3,2	5,2	
30	5,2,1		
31			5,1
32	4,4,0	4,4	
33	5,2,2 4,4,1		
34	5,3,0 4,3,3	5,3	
35	5,3,1		
36	6,0,0 4,4,2	6,0	6,0
37	6,1,0	6,1	4,3
38	6,1,1 5,3,2		
39			5,2

Πίνακας 3.2 (συνέχεια)

N	hkl	hk0	
	Κυβικό ($N_K = h^2 + k^2 + l^2$)	Τετραγωνικό ($N_T = h^2 + k^2$)	Έξαγωνικό ($N_E = h^2 + hk + k^2$)
40	6,2,0	6,2	
41	6,2,1 5,4,0 4,4,3	5,4	
42	5,4,1		
43	5,3,3		6,1
44	6,2,2		
45	6,3,0 5,4,2	6,3	
46	6,3,1		
47			
48	4,4,4		4,4
49	7,0,0 6,3,2	7,0	7,0 5,3
50	7,1,0 5,5,0 5,4,3	7,1 5,5	
51	7,1,1 5,5,1		
52	6,4,0	6,4	6,2
53	7,2,0 6,4,1	7,2	
54	7,2,1 6,3,3 5,5,2		
55			
56	6,4,2		
57	7,2,2 5,4,4		7,1
58	7,3,0	7,3	
59	7,3,1 5,5,3		
60			
61	6,5,0 6,4,3	6,5	5,4
62	7,3,2 6,5,1		
63			6,3
64	8,0,0	8,0	8,0
65	8,1,0 7,4,0 6,5,2	8,1 7,4	
66	8,1,1 7,4,1 5,5,4		
67	7,3,3		7,2
68	8,2,0 6,4,4	8,2	
69	8,2,1 7,4,2		
70	6,5,3		
71			
72	8,2,2 6,6,0	6,6	
73	8,3,0 6,6,1	8,3	8,1
74	8,3,1 7,5,0 7,4,3	7,5	
75	7,5,1 5,5,5		5,5
76	6,6,2		6,4
77	8,3,2 6,5,4		
78	7,5,2		
79			7,3

Βιβλιογραφία

1. Bürger M.J. *X-ray Crystallography*. N. York, 1942.
2. Καβούνης Κ. - Μποζόπουλος Α. *Εισαγωγικά θέματα Κρυσταλλοφυσικής*. Θεσσαλονίκη, 1993.
3. Ρεντζεπέρης Π. *Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και τη Φυσική των ακτίνων Χ*. Θεσσαλονίκη, 1985.
4. Στεργίου Α. *Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2003.
5. Στεργίου Α.- Χρηστίδης Π. *Θέματα Κρυσταλλοδομής*. Θεσσαλονίκη, 1992.

ΑΣΚΗΣΗ 4

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ LAUE ΚΑΙ BRAGG-BRENTANO

ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΜΕΛΕΤΗ ΑΜΟΡΦΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

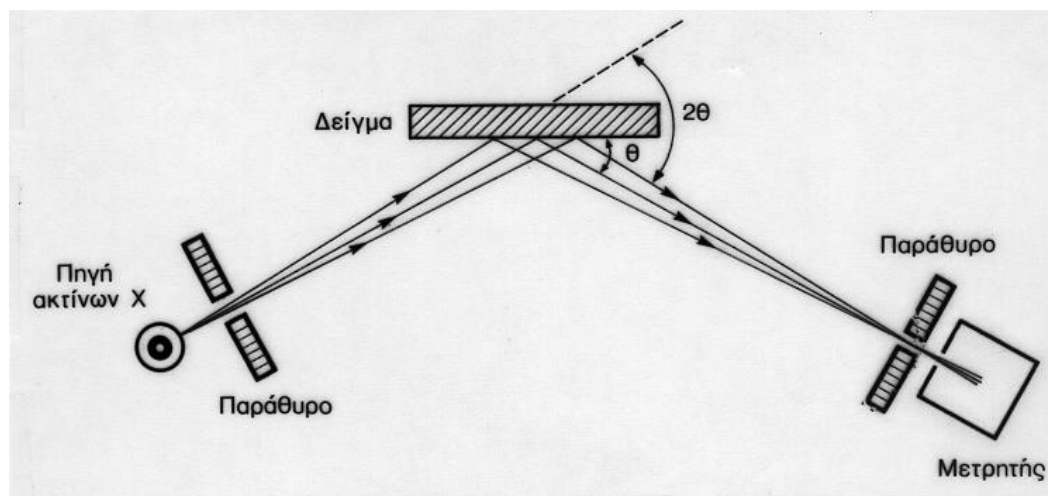
4.1 Περιγραφή της Μεθόδου Bragg - Brentano

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί αποκλίνουσα δέσμη, η οποία ανακλώμενη από το δείγμα εστιάζεται σε κάποιο σημείο έτσι ώστε να πληρούται η συνθήκη BRAGG

$$\lambda = 2d\sin\theta$$

Στο σημείο αυτό φέρεται αυτόματα ο μετρητής (σχ. 4.1), υπακούοντας στον κανόνα θ - 2θ (όπου θ είναι η γωνία προσπίπτουσας ακτίνων X και επιπέδου του δείγματος, και 2θ η γωνία που σχηματίζεται από την ανακλώμενη δέσμη και την προσπίπτουσα. Το δείγμα της μεθόδου Bragg-Brentano διαφέρει από εκείνο της μεθόδου Debye-Scherrer. Αντί για την χρησιμοποίηση κόνεως η οποία επικολλάται επάνω σε γυάλινη λεπτή ίνα (Σχ. 3.1) εδώ χρησιμοποιείται δείγμα σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης, ή επίπεδο πλακίδιο του δείγματος. Η επιπεδότητα της επιφανείας του δείγματος είναι κρίσιμο στοιχείο για την επιτυχία των πειραμάτων και για την ακρίβεια των μετρήσεων. (Τυχόν τραχύτητα της επιφανείας μπορεί να αλλοιώσει σημαντικά τα αποτελέσματα)..

Όλες οι ανακλάσεις απαντούν πάλι συγχρόνως, αλλά σε αντίθεση με την γεωμετρία Debye-Scherrer, μόνο μία εστιάζεται για κάθε θέση του δείγματος ως προς την προσπίπτουσα. Είναι εκείνη για την οποία η επιφάνεια του δείγματος σχηματίζει γωνία θ με την προσπίπτουσα καθώς και με την ανακλώμενη δέσμη των ακτίνων X. Η παραπάνω γωνία πληροί την συνθήκη Bragg για ορισμένους μόνο κόκκους, τα επίπεδα των οποίων είναι παράλληλα στην επιφάνεια του δείγματος όπου προσπίπτουν οι ακτίνες. Σε διαφορετική περίπτωση δεν υπάρχει ανάκλαση. Στην μέθοδο Bragg-Brentano το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται ταυτόχρονα, έτσι ώστε, όταν το δείγμα στρέφεται κατά γωνία θ , ο ανιχνευτής να στρέφεται κατά 2θ .



Σχ. 4.1. Σχηματική παράσταση λήψεως ακτινογραφημάτων κόνεως με την μέθοδο Bragg-Brentano.

Ακόμη είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί κινητός ανιχνευτής και στάσιμο ή ανεξάρτητα κινούμενο δείγμα. Στην περίπτωση αυτή μπορούν να συλλεγούν πολλές ανακλάσεις για διάφορες γωνίες 2θ του ανιχνευτή, αλλά για την ίδια θέση του δείγματος. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την ανεύρεση του προσανατολισμού των κόκκων του δείγματος, ή για περιπτώσεις μετρήσεων σε λεπτά υμένα, όπου ελέγχεται το βάθος της διείσδυσης των ακτίνων-X μέσα στο δείγμα.

Η μέθοδος Bragg-Brentano χρησιμοποιείται κυρίως στις περιπτώσεις

- υλικών με ισχυρή απορρόφηση
- όταν απαιτείται χρησιμοποίηση πολλών δειγμάτων για εξαγωγή συμπερασμάτων και άρα ο χρόνος έκθεσης για κάθε δείγμα πρέπει να είναι περιορισμένος.
- όταν δεν είναι επιτρεπτή η καταστροφή του προς εξέταση υλικού.

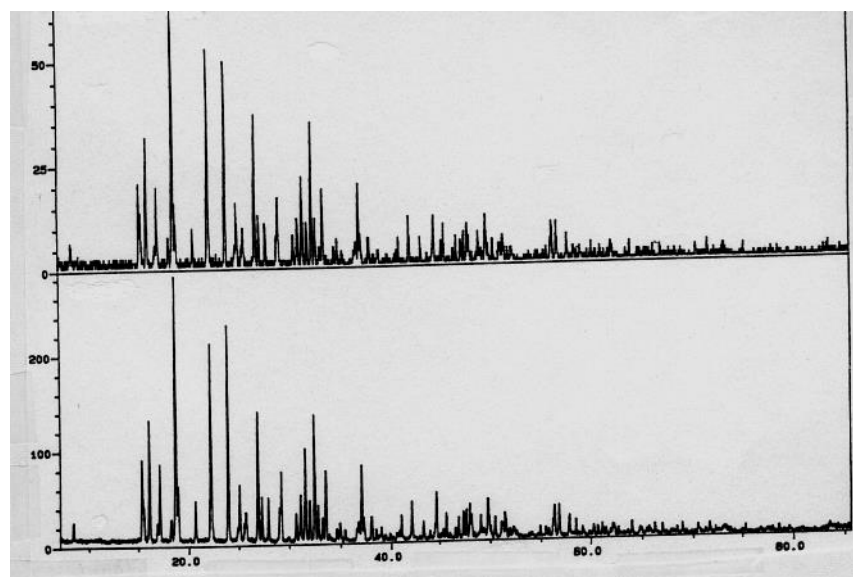
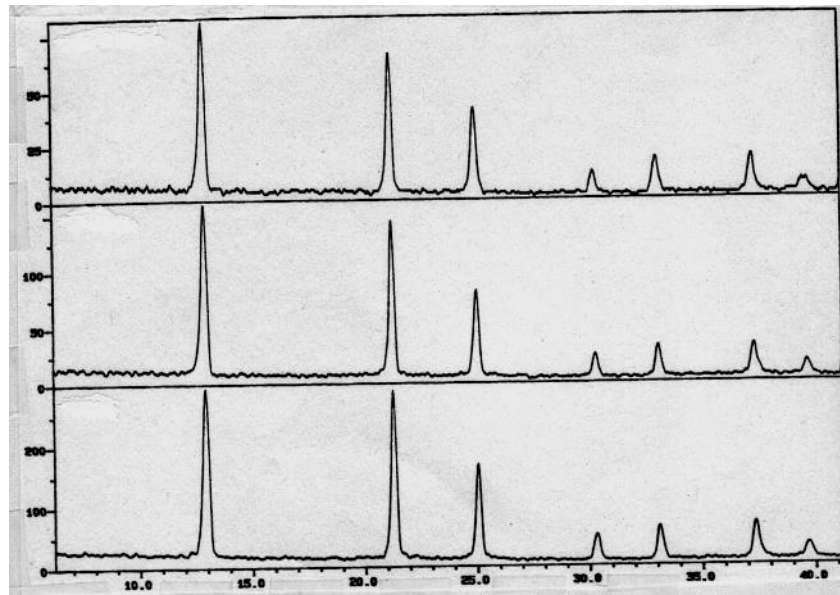
Η αξιοπιστία της μεθόδου, όταν αυτή χρησιμοποιεί πλακίδια αντί σκόνης είναι μειωμένη. Αυτό συμβαίνει γιατί η κατανομή των κόκκων στα πλακίδια δεν είναι πάντα σε μεγάλο βαθμό "τυχαία" έτσι ώστε η πιθανότητα λήψης όλων των δυνατών ανακλάσεων εμφανίζεται μικρή.

Η μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως στα περιθλασίμετρα κόνεως που είναι η τελειότερη μέχρι σήμερα συσκευή περίθλασης για πολυκρυσταλλικά υλικά.

Το δείγμα μπορεί να βρίσκεται σε μορφή κόνεως κατάλληλα επικολλημένης σε έλασμα που φέρει ορθογώνια κοιλότητα, έτσι ώστε η "κόνις" να αποτελεί λεπτό στρώμα με την ελεύθερη επιφάνεια, κατά το δυνατόν, επίπεδη. Ευκολότερα μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί κόνεως, επίπεδο πλακίδιο δείγματος, ή απλώς τεμάχιο δείγματος με τελείως επίπεδη την επιφάνεια, στην οποία προσπίπτει η δέσμη των ακτίνων X.

Έστω Δ το παρασκεύασμα-δείγμα (Σχ.4.1) με την επιφάνεια στην οποία προσπίπτουν οι ακτίνες X, κάθετη στο επίπεδο του σχεδίου. Το δείγμα τοποθετείται στο κέντρο γωνιομετρικού κυκλικού δίσκου (κύκλος θ), που μπορεί να περιστραφεί γύρω από άξονα κάθετο στον κυκλικό δίσκο. Ο άξονας διέρχεται από το μέσο του δείγματος. Η πηγή ακτίνων-X δίνει αποκλίνουσα δέσμη, η οποία προσπίπτει στο δείγμα. Εάν η γωνία δέσμης ακτίνων X και επιφάνειας του δείγματος είναι θ, τότε όλοι οι κόκκοι που έχουν προσανατολισμό τέτοιο, ώστε να ισχύει η συνθήκη Bragg, για την γωνία αυτή, δίνουν περιθλώμενη δέσμη, η οποία σχηματίζει γωνία 2θ με την προέκταση της προσπίπτουσας. Στο σημείο αυτό φέρεται αυτομάτως ή μηχανικά ο απαριθμητής Geiger (μετρητής), ο οποίος συλλέγει και καταγράφει την ένταση και τη γωνία της ανακλώμενης δέσμης. Ο μετρητής είναι κατάλληλα συνδεδεμένος ώστε να διαγράφει πάντα γωνία διπλάσια από αυτή του δείγματος(κύκλος 2θ).

Για μία άλλη θέση του δείγματος (διαφορετική γωνία) και εφόσον πάλι πληρούται η συνθήκη Bragg, θα υπάρχει νέα διαφορετική ανάκλαση που αντιστοιχεί σε άλλο δικτυωτό επίπεδο του κρυστάλλου. Έτσι συλλέγεται ικανός αριθμός ανακλάσεων



για διαφορετικές θέσεις του δείγματος. Τα αποτελέσματα καταγράφονται σε υπολογιστή, ή σε ταινία καταγραφική (Εικ. 4.1).

Εικ. 4.1. Διαγράμματα περιθλασιμέτρου κόνεως που πάρθηκαν με την μέθοδο Bragg-Brentano, για δύο δείγματα και από διαφορετικές περιοχές κάθε δείγματος.

Η ταχύτητα λήψης και καταγραφής του διαγράμματος μπορεί να μεταβληθεί και να ληφθούν διαγράμματα με μεγάλη ακρίβεια. Έτσι η διακριτική ικανότητα για διαχωρισμό γειτονικών ανακλάσεων μπορεί να γίνει αρκετά μεγάλη. Η μέθοδος και η διαδικασία της αποτίμησης των ακτινογραφημάτων, εφ' όσον το ζητούμενο είναι η δεικτοδότηση και ο προσδιορισμός των σταθερών της κυψελίδας, είναι ίδια με αυτή της περίπτωσης Debye-Scherrer. Η δυνατότητα όμως επεξεργασίας των δεδομένων από υπολογιστή είναι ευκολότερη στην περίπτωση της μεθόδου Bragg-Brentano.

Με την βοήθεια της μεθόδου Bragg-Brentano έγινε δυνατή η επέκταση και βελτίωση των εφαρμογών ακτινογραφημάτων πολυκρυσταλλικής κατάστασης:

Ο διαχωρισμός φάσεων, η ταχεία ημιποσοτική και ποιοτική ανάλυση καθώς και οι μετρήσεις σε υψηλή θερμοκρασία είναι διαδικασίες αρκετά ευκολότερες από ότι στην μέθοδο Debye-Scherrer.

4.2 Διαχωρισμός φάσεων σε διαγράμματα πολυκρυσταλλικών υλικών - Δεικτοδότηση

4.2.1 Πορεία εργασίας

Δίνεται διάγραμμα Bragg-Brentano παρόμοιο της Εικ. 4.1 που προέρχεται από δύο ή περισσότερες γνωστές φάσεις. Αντικείμενο της άσκησης είναι:

- Να βρεθεί σε ποια φάση ανήκει κάθε ανάκλαση (peak στο διάγραμμα) και
- Να δεικτοδοτηθούν οι ανακλάσεις αυτές με την βοήθεια των σχέσεων (4.1) και των γνωστών κρυσταλλογραφικών σταθερών.

Προς τούτο

- ❖ Μετρούνται οι γωνίες 2θ όλων των μεγίστων επάνω στο διάγραμμα.

- ❖ Υπολογίζονται οι ισαποστάσεις d (ή παίρνονται από τον Πίνακα 3.1)
- ❖ Καταρτίζεται Πίνακας της μορφής Α.
- ❖ Συγκρίνονται οι τιμές των d με τις τιμές των d γνωστών φάσεων και γίνεται η αναγνώριση κάθε φάσεως **(οι τιμές των d των γνωστών φάσεων είναι καταχωρημένες σε πίνακα που δίνεται από τον εκάστοτε επιβλέποντα)**. Σε περίπτωση καλής συμφωνίας η μελετώμενη ανάκλαση χαρακτηρίζεται ότι ανήκει στην αντίστοιχη φάση.
- ❖ Με βάση τις τιμές των παραπάνω d και την βοήθεια των σχέσεων (4-1), έχοντας γνωστές τις σταθερές a, b, c , δεικτοδοτούνται οι ανακλάσεις των ευρεθέντων στο διάγραμμα φάσεων, δίνοντας αυθαίρετες ακέραιες τιμές στα h, k, l .
- ❖ Οι τιμές των h, k, l για τις οποίες υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία του πρώτου με το δεύτερο μέλος των σχέσεων (4-1) αποτελούν τους δείκτες hkl της ανάκλασης, οι οποίοι και καταχωρούνται στον πίνακα Α.

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \quad \text{για το κυβικό}$$

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad \text{για το τετραγωνικό}$$

(4-1)

$$1/d_{hkl}^2 = (4/3 a^2)(h^2 + hk + k^2) + l^2/c^2 \quad \text{για το εξαγωνικό.}$$

$$1/d_{hkl}^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad \text{για το ρομβικό}$$

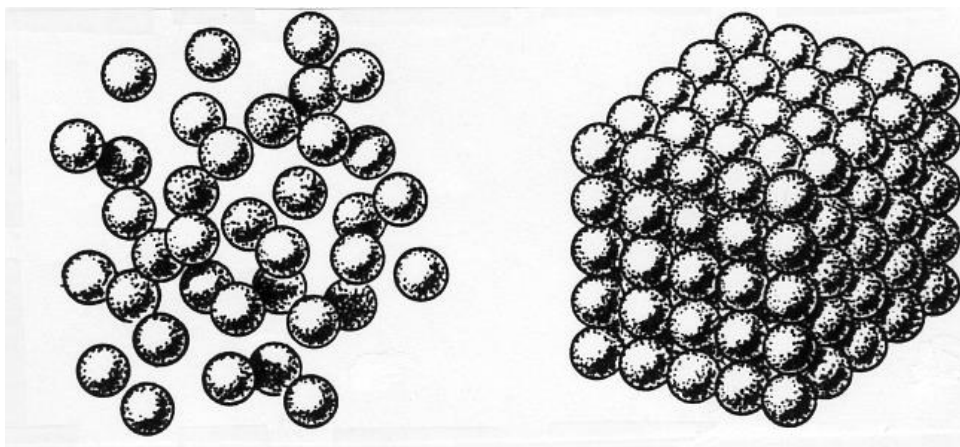
Υπόδειγμα Πίνακα Α

a/a	2θ	θ	d	Φάση	hkl

4.3 Άμορφα υλικά

Τα άμορφα υλικά απέκτησαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον από τότε που άρχισαν να εμφανίζονται με την μορφή κραμάτων. Τέτοιο κράμα παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1960 από τους Duvéz, Willens και Klement με ταχεία ψύξη από την υγρή κατάσταση (ταχύτητα ψύξης $>10^6 \text{ Ks}^{-1}$). Επρόκειτο για το κράμα Au-Si με σύσταση περίπου την ευτηκτική. Οι εφαρμογές των αμόρφων κραμάτων αυξάνονται ταχύτατα και παράλληλα το τεχνολογικό τους ενδιαφέρον διευρύνεται.

Η δομή των αμόρφων παρουσιάζει ιδιομορφίες και η μελέτη τους τεράστιες δυσκολίες. Τα άμορφα δεν εμφανίζουν περιοδικότητα εκτεταμένης τάξεως, αλλά παρουσιάζονται σε συσσωματώματα ατόμων με την μορφή "παγωμένου υγρού" (Σχ. 4.2). Η μελέτη της δομής των αμόρφων γίνεται κυρίως με περίθλαση των ακτίνων X



Σχ. 4.2. Σχηματική παράσταση διατάξεως μορίων στην περίπτωση αμόρφου (α) και κρυσταλλικού σώματος (β).

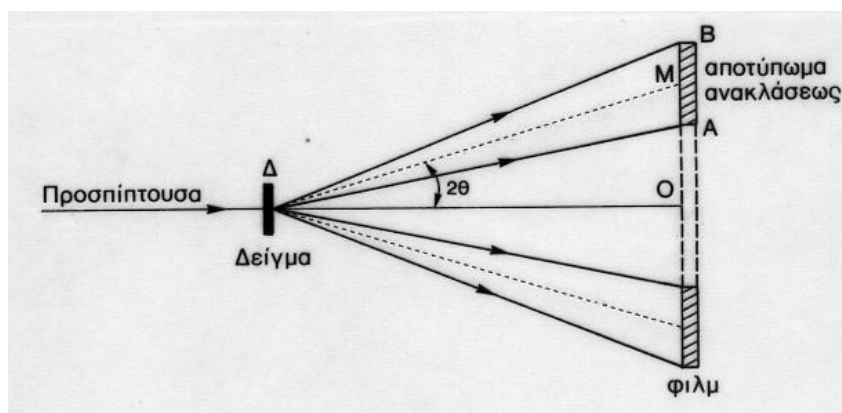
και νετρονίων. Νεώτερες τεχνικές σε συνδυασμό με χρήση ισχυρών ακτινοβολιών, όπως ακτινοβολία ΣΥΓΧΡΟΤΡΟΝ, δίνουν καλύτερα αποτελέσματα:

Η χρήση για παράδειγμα της τεχνικής EXAFS και XANES δίνει αρκετές πληροφορίες για το είδος και την απόσταση της πρώτης γειτονιάς ατόμων από το κεντρικό άτομο, ενός συσσωματώματος. Κρυσταλλική δομή, με την έννοια που ο όρος αναφέρεται στην κρυσταλλική κατάσταση δεν υφίσταται στα άμορφα. Προσφορότερη είναι η έκφραση "συνάρτηση κατανομής ζευγών", γιατί ουσιαστικά οι πληροφορίες που αντλούνται, μέχρι τώρα τουλάχιστον, αφορούν στον προσδιορισμό των θέσεων των ατόμων σε ζεύγη.

Ευκολότερη εμφανίζεται η διαδικασία εύρεσης του μεγέθους των συσσωματώσεων που αποτελούν τα άμορφα υλικά και πολύ πιο εύκολος είναι ο χαρακτηρισμός των αμόρφων, ο διαχωρισμός τους δηλαδή από τα κρυσταλλικά σώματα. Συνήθως για την ακτινογραφική μελέτη των αμόρφων υλικών χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι, η μέθοδος **Laue** και η μέθοδος **Bragg–Brentano**. Στην περίπτωση χρησιμοποίησης της μεθόδου **Bragg–Brentano** υπάρχει κίνδυνος να μη συλλέξουμε όλες τις πληροφορίες από το συνολικό όγκο του δείγματος.

4.3.1 Η μέθοδος **Laue** στα άμορφα υλικά.

Στο ακτινογράφημα αμόρφου υλικού με τη μέθοδο **Laue** εμφανίζονται ένας ή περισσότεροι δακτύλιοι μελανώσεως, διάχυτοι, μεγάλου πλάτους και με όρια σχεδόν ασαφή (Εικ.3.5 της ασκήσεως 3). Η έντασή τους είναι μικρότερη από ότι στην περίπτωση αντίστοιχων κρυσταλλικών σωμάτων και απαιτείται μεγαλύτερη διάρκεια έκθεσης σε ακτινοβολία ακτίνων X για την λήψη τέτοιων διαγραμμάτων.



Σχ. 4.3. Παράσταση αποτυπώσεως ανακλάσεων (AB) αμόρφου υλικού σε φιλμ. $(2\theta)\text{rad} = OM/O\Delta$.

Τόσο το πάχος όσο και η απόσταση των δακτυλίων από το κέντρο, χαρακτηρίζουν το άμορφο υλικό από το οποίο προέρχονται. Έτσι, μετρώντας το πάχος των δακτυλίων, βρίσκουμε το μέγεθος των συσσωματώσεων που αποτελούν το άμορφο υλικό. Οι συσσωματώσεις αυτές βρίσκονται σε **μια κατάσταση "τάξεως", τέτοιας που μπορεί να θεωρηθεί "κρυσταλλική κατάσταση" σε εύρος ορισμένων ατόμων**. Επί πλέον, η θέση των δακτυλίων βοηθάει στον υπολογισμό της αποστάσεως των γειτονικών ατόμων στο συσσωμάτωμα.

Το μέγεθος L μιας συσσωμάτωσης δίνεται από την προσεγγιστική σχέση (4.2)

$$\mathbf{L} = \frac{0.9\lambda}{\cos\theta \cdot \Delta(2\theta)} \quad (4.2)$$

Όπου λ το μήκος κύματος,

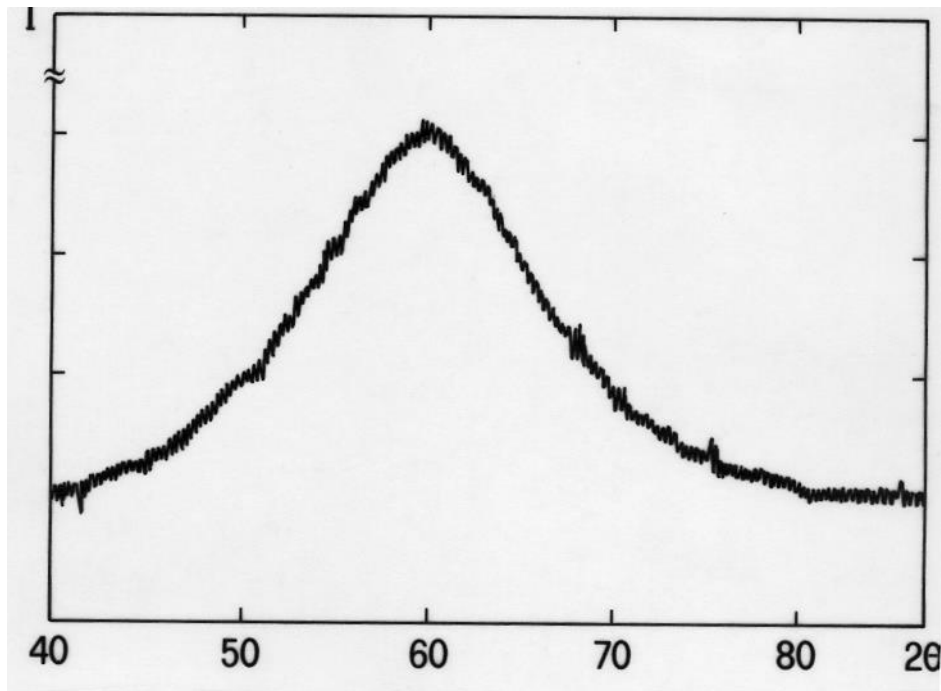
θ η γωνία Bragg

$\Delta(2\theta)$ σε rad το γωνιακό πάχος δακτυλίου.

Το $\Delta(2\theta)$ βρίσκεται διαιρώντας το πραγματικό πάχος AB του δακτυλίου, όπως αποτυπώνεται στο φιλμ, με την απόσταση ΔM του μέσου του δακτυλίου από το δείγμα (Σχ.4.3). Τέλος συμπληρώνεται ο πίνακας Β.

4.3.2 Η μέθοδος Bragg–Brentano στα άμορφα υλικά.

Τα διαγράμματα αμόρφων υλικών που λαμβάνονται με τη μέθοδο **Bragg–Brentano**, χαρακτηρίζονται από ένα μικρό αριθμό μεγίστων (1,2,3) με πολύ μεγάλο εύρος και σχετικά μικρότερη ένταση, συγκρινόμενα με τις ανακλάσεις του ίδιου υλικού σε κρυσταλλική κατάσταση.



Εικ. 4.2. Διαγράμματα περιθλασιμέτρου κόνεως με την μέθοδο Bragg-Brentano, για άμορφο δείγμα.

Το μέγεθος των συσσωματώσεων υπολογίζεται πάλι από τη σχέση (4.2), αλλά στην περίπτωση αυτή το $\Delta(2\theta)$ είναι το πλήρες εύρος στο μέσο του μεγίστου –Full Width at Half Maximum (FWHM). Δηλαδή

$$L = \frac{0.9\lambda}{\cos \theta \cdot (FWHM)} \quad (4.3)$$

Το FWHM μετράται αφού αφαιρεθεί το υπόβαθρο και υπολογίζεται σε **rad** (εικ. 4.2).

Κατά την εκτέλεση της ασκήσεως βρίσκουμε κατά προσέγγιση το μέσο πλάτος της μέγιστης τιμής της εντάσεως και στο σημείο αυτό υπολογίζουμε το FWHM φέρνοντας παράλληλη ευθεία προς τον άξονα τής τετμημένης. Οι κάθετες από τα σημεία τομής της παράλληλης ευθείας με την καμπύλη της εντάσεως δείχνουν σε μοίρες το FWHM. Η γωνία θ αντιστοιχεί στη θέση του μεγίστου της έντασης.

4.3.3 Ατομική εργασία

Να υπολογίσετε το πάχος L συσσωματώσεων αμόρφου δείγματος του οποίου η καμπύλη εντάσεως φαίνεται στο διάγραμμα της εικ. (4.2) (Δίνεται $\lambda=2.2910 \text{ \AA}$). Τέλος συμπληρώνεται ο πίνακας Γ .

Βιβλιογραφία

1. Azaroff L.V. and Burger M.J.. *The Powder Method in X-ray Crystallography*. Mc Graw Hill, N.York., 1958.
2. Chen H.S.. *Glassy Metals*. Rep.Prog.Phys.Vol.43,p.343, 1983.
3. Dunez P., Willens P., Klement R.. *Metastable Electron Compound in Au-Si System*. J.Appl.Phys.,Vol.31,p.1136, 1960.
4. Guinier A.. *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. Freeman & Co. S.Francisco, 1983.
5. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. II., 1967.
6. Jouve H.. *Les Proprietes et les Applications en Electronique des Verres Metalliques*. L' Onde Effect. , 1979.
7. Klug A.P. and Alexander L.S.. *X-ray Diffraction Procedures, 2nd edn*. Wiley, N.York., 1974.
8. Ρεντζεπέρης Π. *Εργαστηριακές Ασκήσεις και Πειραματικές Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής, Τόμος Ι*. Θεσσαλονίκη, 1984.
9. Ρεντζεπέρης Π. *Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και την Φυσική των Ακτίνων-Χ*. Θεσσαλονίκη, 1985.
10. Στεργίου Α. *Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2003.
11. Στεργίου Α., Χρηστίδης Π. *Θέματα Κρυσταλλοδομής*. Θεσσαλονίκη, 1991.
12. Warden B.E. *X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Pub.Co. Massachusetts. B.Zinsmeister, Aggregate Size Distribution in Island Films, 1969.
13. Στεργιούδης Γ. *Ετερογενής Πυρήνωση και Επαγόμενη Κρυσταλλική Ανάπτυξη των Αμόρφων Κραμάτων*. Διδακτορική Διατριβή. Θεσσαλονίκη, 1984.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ

Πίνακας Π1.1. Στοιχεία που κρυσταλλώνονται στην HCP δομή

Be	2.2866	3.5833	Mg	3.2093	5.2103
β-Ca	3.98	6.52(450o)	Na	3.767	6.154(5K)
Cd	2.9789	5.6176	Nd	3.657	5.902
Ce	3.65	5.96	Ni	2.650	4.33
α-Co	2.5071	4.0686	Os	2.735	4.319
Cr	2.722	4.427	Pr	3.669	5.920
Dy	3.584	5.668(49K)	Re	2.7608	4.4582
Dy	3.59	5.6475	Ru	2.7039	4.2817
Er	3.550	5.590(43o)	Sc	3.309	5.2733
Er	3.5588	5.587	β-Sr	4.32	7.06(248oC)
Gd	3.629	5.796(106K)	Tb	3.601	5.6936
Gd	3.636	5.7826	Ti	2.950	4.686
He	3.57	5.83(-271o)	Tl	3.438	5.478(5K)
Hf	3.1967	5.0578	Tl	3.456	5.525
Ho	3.5773	5.6158	Y	3.6474	5.7306
La	3.75	6.07	Zn	2.6648	4.9467
Li	3.111	5.093(78K)	α-Zr	3.232	5.147
Lu	3.5031	5.5509			

Πίνακας Π1.2. Στοιχεία που κρυσταλλώνονται στην FCC δομή

Ac	5.311	Cu	3.61496	Pd	3.8898
Ag	4.0862	Fe	3.5910	Pr	5.161
Al	4.04958	Ir	3.8394	Pt	3.9231
Am	4.894	Kr	5.721	Pu	4.637
Ar	5.256	La	5.296	Rh	3.8031
Au	4.07825	Li	4.404(-195o)	Sc	4.541
Ca	5.576	Mo	4.16	Sr	6.0847
Ce	5.1612	Ne	4.429(4.2K)	Th	5.0843
Co	3.548	Ni	3.52387	Xe	6.197(58K)
Cr	3.68	Pb	4.9505	Yb	5.4862

Πίνακας Π1.3. Στοιχεία που κρυσταλλώνονται στην BCC δομή

Ba	5.025	K	5.247	γ-Sr	4.85(614o)
γ-Ca	4.38(500o)	Li	3.5107	Ta	3.3058
Cr	2.8839	Mo	3.1473	Th	4.11(1450o)
Cs	6.0467	Na	4.2906	β-Ti	3.3065(900o)
Eu	4.551	Nb	3.3004	γ-U	3.474
α-Fe	2.8665	γ-Np	3.52(600o)	V	3.0240
β-Fe	2.91(800o)	ε-Pu	3.638(500o)	W	3.16469
δ-Fe	2.94(1425o)	Rb	5.605	Zr	3.62(850o)

Πίνακας Π1.4. Ενώσεις που κρυσταλλώνονται στην δομή του NaCl

AgBr	5.775	CdO	4.695	DyAs	5.780
AgI	5.547			DyN	4.905
AgF	4.920	CeAs	6.060	DySb	6.153
CeBi	6.487	DyTe	6.092		

AmO	5.050	CeN	5.011		
CeP	5.897	ErAs	5.732		
BaO	5.523	CeS	5.778	ErN	4.839
BaNH	5.840	CeSb	6.399	ErSb	6.106
BaS	6.387	CeSe	5.982	ErTe	6.063
BaSe	6.600	CeTe	6.346		
BaTe	6.986			EuN	5.014
		CO	4.267	EuS	5.957
BiSe	5.990			EuO	5.144
BiTe	6.470	CrN	4.140	EuSe	6.191
				EuTe	6.584
CaO	4.810	CsCl	7.020	GdAs	5.854
CaNH	5.006	CsF	6.008	GdN	4.999
CaS	5.690	CsH	6.376	GdSb	6.217
CaSe	5.910			GdSe	5.771
CaTe	6.345				
HfC	4.458	Li7F	4.027	NdP	5.826
		LiH	4.085	NdS	5.681
HoAs	5.771	LiI	6.000	NdSb	6.309
HoBi	6.228			NdSe	5.879
HoN	4.874	LuN	4.766	NdTe	6.249
HoP	5.626				
HoS	5.465	MgO	4.211	NiO	4.165
HoSb	6.130	MgS	5.224		
HoSe	5.680	MgSe	5.451	NpN	4.897
HoTe	6.049			NpO	5.010
		MnO	4.445		
KBr	6.600	MnS	5.224	PaO	4.961
KCN	6.527	MnSe	5.448		
KCl	6.293			PbS	5.936

KF	5.347	NH4Br	6.900	PbSe	6.124
KH	5.700	NH4Cl	6.540	PbTe	6.454
KI	7.066	NH4I	7.261		
KOH	5.780			PdH	4.020
KSH	6.600	NaBr	5.973		
KSeH	6.920	NaCN	5.893	PrAs	5.997
		NaCl	5.628	PrBi	6.448
LaAs	6.125	NaF	4.620	PrN	5.155
LaBi	6.565	NaH	4.880	PrP	5.860
LaN	5.301	NaI	6.473	PrS	5.727
LaP	6.013	NaSH	6.060	PrSb	6.353
LaS	5.842	NaSeH	6.300	PrSe	5.952
LaSb	6.475			PrTe	6.309
LaSe	6.060	NbC	4.469		
LaTe	6.409	NbC0.7	4.432	PuAs	5.855
		NbN0.98	4.702	PuB	4.920
LiBr	5.501	NbO	4.208	PuC	4.920
LiCl	5.130			PuN	4.905
LiD	4.065	NdAs	5.958	PuO	4.959
LiF	4.017	NdBi	6.424	PuP	5.644
Li ₆ F	4.027	NdN	5.151	PuS	5.536
PuTe	6.183	SrTe	6.470	US	5.484
				USb	6.191
RbBr	6.854	TaC	4.454	USe	5.750
RbCN	6.820	TaO	4.422	UTe	6.163
RbCl	6.581				
RbF	5.640	TbAs	5.827	VC	4.182
RbH	6.037	TbBi	6.280	VC0.75	4.136
RbI	7.342	TbN	4.933	VN	4.128
RbNH ₂	6.395	TbP	5.688	VO	4.062

RbSH	6.930	TbS	5.516		
RbSeH	7.210	TbSe	5.741	YAs	5.786
		TbTe	6.102	YN	4.877
ScAs	5.478			YSb1.1	5.658
ScN	4.440	ThAs	5.972	Yte	6.095
ScSb	5.859	ThC	5.338		
		ThP	5.818	YbAs	5.698
SmAs	5.921	ThS	5.682	YbN	4.785
SmBi	6.362	ThSb	6.318	YbO	4.860
SmN	5.048	ThSe	5.875	YbSb	5.922
SmO	4.988			YbSe	5.897
SmP	5.760	TiC	4.317	YbTe	6.353
SmS	5.970	TiN	4.235		
SmSb	6.271	TiO	4.177	ZrB	4.650
SmSe	6.200			ZrC	4.683
SmTe	6.594	TmAs	5.711	ZrN	4.610
		TmN	4.809	ZrO	4.620
SnAs	5.681	TmSb	6.083	ZrP	5.270
SnSb	6.130	TmTe	6.042	ZrS	5.250
SnSe	6.020				
SnTe	6.313	UAs	5.766		
		UBi	6.364		
SrNH	5.4500	UC	4.959		
SrO	5.1602	UN	4.884		
SrS	6.0198	UO	4.920		
SrSe	6.2300	UP	5.589		

ΑΣΚΗΣΗ 1

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ (Α.Ε.Μ.) -----

Πίνακας Α

Υπολογισμός των μηκών κύματος $\lambda_{\text{Κα}}$ και $\lambda_{\text{Κβ}}$

Κορυφή	d_{200}	θ	$\sin\theta$	n	hkl	$\lambda_{\text{Κα}}$	$\lambda_{\text{Κβ}}$
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							

Πίνακας Β

Υπολογισμός των d_{hkl} και των δεικτών hkl

Κορυφή	n=1	θ	$\sin\theta$	d (Å)	hkl
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

ΑΣΚΗΣΗ 2

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ (Α.Ε.Μ.)

.....

.....

ΠΙΝΑΚΑΣ Α

Προσδιορισμός του μεγέθους των ατόμων
σε σχέση με τον ατομικό τους αριθμό

Κρύσταλλος	2θ	θ	$\sin\theta$	λ	d	a	a_p
NaCl							
KCl							
RbCl							
LiF							

ΠΙΝΑΚΑΣ Β

Οι τρεις σταθερές της κυψελίδας των κρυστάλλων

Κρύσταλλος	2θ	a	2θ	b	2θ	c
NaCl						
KCl						
RbCl						
LiF						

ΑΣΚΗΣΗ 2 (συνέχεια)

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΠΡΟΣ ΑΠΑΝΤΗΣΗ

1. Με την βοήθεια του πίνακα Α εξηγήστε πώς μεταβάλλεται το μέγεθος των ατόμων και το μέγεθος της κυψελίδας σε σχέση με τον ατομικό τους αριθμό Z .
2. Με την βοήθεια του Πίνακα Β δικαιολογήστε αν οι κρύσταλλοι είναι κυβικοί ή όχι.
3. Εξετάστε αν στη δομή του NaCl τα ανιόντα Cl^- βρίσκονται σε επαφή ή όχι.

ΑΣΚΗΣΗ 3

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ (Α.Ε.Μ.) -----

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ Α

α/α	S_i	θ_i	$\sin\theta_i$	$\sin^2\theta_i$	$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}$	$\frac{\sin^2\theta_i}{(\sin^2\theta_1)/2}$	$\frac{\sin^2\theta_i}{(\sin^2\theta_1)/3}$	a	hkl
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									

19									
----	--	--	--	--	--	--	--	--	--

ΑΣΚΗΣΗ 3 (συνέχεια)

Ερωτήσεις

1. Τα διαγράμματα των κρυστάλλων κυβικής συμμετρίας περιέχουν μικρό αριθμό γραμμών (λίγες ανακλάσεις) ενώ εκείνα των κρυστάλλων μικρότερης συμμετρίας π.χ. ρομβικών οι ανακλάσεις είναι περισσότερες. Γιατί;

2. Τι θα ήταν προτιμότερο και γιατί. Μεγάλη ή μικρή απόσταση φιλμ-κρυστάλλου;
γ) Σε ποιο είδος κρυστάλλων είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση μεγάλης αποστάσεως δείγματος-φιλμ;

ΑΣΚΗΣΗ 4

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ (Α.Ε.Μ.) -----

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ Α

A/α	2θ	θ	d	Φάση	hkl
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					

ΑΣΚΗΣΗ 4 (συνέχεια)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ Β
(Μέθοδος Laue)

Δακτύλιος	Πάχος	ΟΜ	2θ	$\cos\theta$	$\Delta(2\theta)$	$L(\text{\AA})$
1						
2						

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ Γ
(Μέθοδος Bragg-Brentano)

Peak	2θ	θ	$\cos\theta$	FWHM	$L(\text{\AA})$
1					
2					

