

# Rendgenska difrakcija u polikristalu

---

**Modrić, Stipe**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:394253>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-27**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Stipe Modrić

RENDGENSKA DIFRAKCIJA U  
POLIKRISTALU

Diplomski rad

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: Profesor fizike i tehnike

**Stipe Modrić**

Diplomski rad

# Rendgenska difrakcija u polikristalu

Voditelj diplomskog rada: doc.dr.sc.Željko Skoko

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2016.

# Sadržaj

|  |           |
|--|-----------|
| Sadržaj  | 1         |
| <b>1 Povijesni uvod</b>  | <b>5</b>  |
| <b>2 O difrakciji općenito</b>   | <b>6</b>  |
| 2.1 Teorijski uvod . . . . .   | 6         |
| 2.2 Difrakcija na pukotini i optičkoj rešetci . . . . .                    | 6         |
| 2.3 Rendgenska difrakcija . . . . .  | 8         |
| <b>3 Uvod u difrakciju u polikristalu</b>                                  | <b>8</b>  |
| 3.1 Što je to kristal? . . . . .   | 8         |
| 3.2 Što je to difrakcija u polikristalu? . . . . .                         | 9         |
| <b>4 Kristalne rešetke i sustavi</b>                                       | <b>11</b> |
| 4.1 Kristalni sustavi . . . . .  | 12        |
| <b>5 Defekti kristalne rešetke</b>   | <b>13</b> |
| <b>6 Kako dolazi do difrakcije na atomima?</b>                             | <b>14</b> |
| <b>7 Laueova metoda difrakcije</b>   | <b>16</b> |
| <b>8 Teorijska podloga centara raspršenja</b>                              | <b>18</b> |
| 8.1 Kombiniranje centara raspršenja . . . . .                              | 19        |
| 8.2 Udarni presjek . . . . .   | 19        |
| <b>9 Intenziteti difraktiranih zraka</b>                                   | <b>20</b> |
| 9.1 Strukturni faktor . . . . .  | 20        |
| 9.2 Rendgenska difrakcija u polikristalu . . . . .                         | 21        |
| 9.2.1 Multiplicitet linije . . . . .                                       | 21        |
| 9.2.2 Polarizacijski faktor . . . . .                                      | 21        |
| 9.2.3 Lorentzov faktor . . . . .   | 22        |
| 9.2.4 Apsorpcijski faktor . . . . .  | 22        |
| 9.2.5 Temperaturni ili Debye-Wallerov faktor . . . . .                     | 23        |
| 9.3 Princip rada rendgenskog difraktometra . . . . .                       | 24        |
| 9.4 Teorijska pozadina rendgenske difrakcije u višefaznom uzorku . . . . . | 25        |
| 9.5 Kvantitativna fazna analiza korištenjem Rietveldove metode . . . . .   | 26        |
| 9.6 Određivanje veličine kristalita i deformacija . . . . .                | 28        |
| <b>10 Rad u laboratoriju - eksperimentalni dio</b>                         | <b>33</b> |
| <b>11 Primjer: <i>in-situ</i> formacija Al-Zn krute otopine[15]</b>        | <b>34</b> |
| 11.1 Rezultati i metoda strukturne karakterizacije . . . . .               | 34        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>12 Metodički dio - difrakcija valova na vodi</b> | <b>39</b> |
| 12.1 Eksperimentalni postav . . . . .               | 39        |
| 12.2 Opis eksperimenta . . . . .                    | 41        |
| <b>Literatura</b>                                   | <b>43</b> |

## Zahvale

Na prvome mjestu hvala mojim roditeljima i najbližima što su mi omogućili da studiram i na svaki način bili mi potpora. Hvala mojim prijateljima kaptolskim franjevcima, te čitavoj Katoličkoj crkvi na velikodušnoj podršci i otvorenom srcu tijekom cijelog moga studija. Njima posvećujem ovaj rad. Napose hvala mojem najboljem prijatelju, fra Draganu Grizelju, što je prošao sa mnom sito i rešeto, te što mi je zauzeto pomagao i zalagao se da bih ja svoj studij i dovršio. Također posebno hvala g.Filipu Toriću čiji su savjeti i pomoć utkani u osnove ovoga rada i čija mi je ruka i prisutnost bila od velike vrijednosti tijekom čitavog studija. Hvala mojem mentoru, doc.Skoki, na otvorenosti i podršci za vrijeme studija, te na strpljenju koje mi je pokazao pri izradi ovoga rada. Hvala svima onima koji su na bilo koji način doprinijeli mome studiju, posredno ili neposredno, te mi omogućili da moje studijsko iskustvo bude zaista posebno.

Hvala napose dragome Bogu, koji mi je otvorio studijska vrata i uveo me u svijet za koji nisam ni znao da postoji.

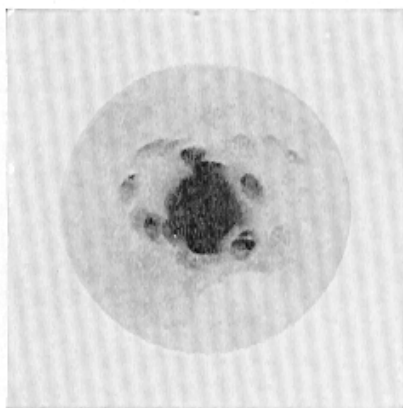
# Uvod

Rendgenska difrakcija (eng. *X-ray diffraction*, skraćeno *XRD*) je moćan alat za strukturnu karakterizaciju uzorka, kao i istraživanje pojedinih faza uzorka [11]. Poznavanje strukturnih karakteristika uzorka važan su, a često i nužan prvi korak u istraživanju drugih fizikalnih svojstava uzoraka. Danas se rendgenska difrakcija koristi u mnogim granama znanosti i industrije. Koristi se, primjerice, u farmaceutskoj industriji za analizu kristalne strukture lijeka, nakon čega slijedi patentiranje tog lijeka. Koristi se u forenzici za otkrivanje prisutnosti stranih tijela u uzorku poput komadića kose, stakla i drugih tijela. U mineralogiji i industriji stakla koristi se za strukturnu karakterizaciju, te u mikroelektronici za otkrivanje prisutnosti defekata.

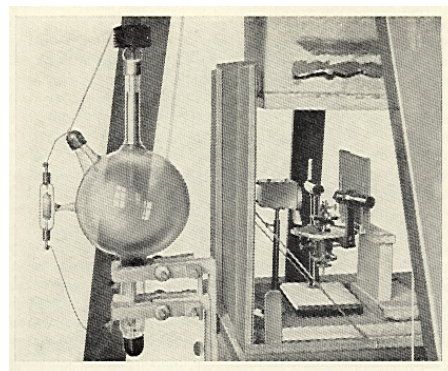
U ovom radu je predstavljena rendgenska difrakcija počevši od teorijskog uvoda u samu difrakciju kao fenomen. Istaknut je povijesni razvoj, te je dan uvod u difrakciju u polikristalu. Prema suvremenim tehnikama u rendgenskoj difrakciji, a prema literaturi, predstavljeni su bitni faktori koji utječu na mjerenje. Princip rada rendgenskog difraktometra kojeg smo koristili u eksperimentalnom dijelu diplomskog rada opisan je i dana je slika tog aparata u istom odjeljku. Metoda kvantitativne fazne analize Rietveldovom metodom detaljno je opisana u zasebnom odjeljku. "*Size and strain*" analiza ili analiza veličine kristalita i deformacija opisana je u odjeljku nakon Rietveldove metode. Konačno, u posljednjem dijelu ovog diplomskog rada opisao sam kako bih difrakciju valova na vodi predstavio učenicima u razredu kroz jedan praktičan eksperiment.

# 1 Povijesni uvod

Difrakcija u polikristalu stara je gotovo kao i rendgenska difrakcija. Prvu difrakciju u polikristalu izveo je Max von Laue sa suradnicima Friedrichom i Knippingom 1912. godine. Taj događaj možemo smatrati jednim od najvažnijih događaja u znanosti 20. stoljeća, budući da su mnogi fizikalni fenomeni i otkrića, poput supravodljivosti ili otkrića molekule DNK, ovisili o rendgenskoj difrakciji kao alatu za razjašnjenje. Tvar na kojoj su Laue i suradnici izveli prvu difrakciju bio je bakrov (II) sulfat, koji je većina nas upoznala u osnovnoj školi, s dodatkom molekula vode, kada poprima plavu boju, te se naziva modrom galicom. Prvi difrakcijski uzorak bio je vrlo nejasan. Imao je mrlje umjesto oštih difrakcijskih maksimuma. Korištena aparatura bila je također jednostavna.



(a) Prvi difrakcijski uzorak  $\text{CuSO}_4$



(b) Laueova aparatura

Laue je 1914. godine dobio nobelovu nagradu za fiziku za "otkriće difrakcije X-zraka na kristalu". [8]

Analiza kristalne strukture počela je s W.H. Braggom, koji je na temelju Laueovih difrakcijskih dijagrama (difraktograma) cinkova sulfida odredio pravu rešetku njegova kristala. Uskoro je odredio prvu kompletnu strukturu spojeva poput NaCl, KCl, KBr i KI, te niz drugih. Prema njegovom radu je uskoro određena skala međuatomskih udaljenosti, te posljedično i valna duljina rendgenskih zraka. 1912.g. W.H. Bragg i njegov sin Lawrence izvode jednadžbu koja opisuje uvjet za pojavu difrakcije, tzv. Braggov zakon. 1915. godine dobivaju i Nobelovu nagradu za postignuća u analizi kristalne strukture rendgenskim zrakama. Sve to dovelo je do izrade instrumenta zvanog rendgenski spektrometar pomoću kojeg se odredilo veliki dio mogućih kristalnih struktura. Ovaj instrument je pomogao otvoriti vrata stereokemiji u tri dimenzije, te kvantitativno odrediti atomske udaljenosti i kuteve među kemijskim vezama, što je dotad bilo nemoguće. Ovi su događaji vodili današnjoj čvrstoj povezanosti rendgenske analize strukture materijala te fizikalnih i kemijskih problema kemijskih veza. Bez ovoga otkrića ne bi bilo današnjeg znanstvenog ni industrijskog napretka, poput, primjerice, istraživanja metabolizma čovjeka, životinje i biljke.



## 2 O difrakciji općenito

### 2.1 Teorijski uvod

Difrakcija, na hrvatskom *ogib*, je pojava širenja svjetlosti iza zapreke, odnosno ogibanja slično kao što se ogibaju valovi na vodi ili valovi zvuka. To možemo prikazati jednostavnim pokusom kojim se pokazivalo pravocrtno gibanje svjetlosti u geometrijskoj optici. Ako obasjamo neki neproziran predmet svjetlošću iz točkastog izvora, oštra sjena koja se pojavljuje na zastoru može se protumačiti korpuskularnom teorijom svjetlosti. Međutim, ako napravimo pokus s vrlo malim obasjanom predmetom, npr. kad obasjavamo kuglicu malog promjera  $2r \approx 2mm$  točno u sredini geometrijske sjene na zastoru pojavljuje se mala svijetla točka. Sjena kuglice više nije oštra, već imamo niz svijetlih i tamnih kolobara na zaslonu. Pojava svijetle točkice, te tamnih i svijetlih kolobara može se objasniti jedino valnom prirodom svjetlosti. Kažemo da se svjetlost širi iza zapreke ili da se ogiba kao valovi vode ili zvuka. Snop svjetlosti s jednog ruba kuglice interferira na zastoru sa snopom svjetlosti s drugog ruba kuglice. Ta dva ruba predstavljaju dva koherentna izvora svjetlosti prema Huygensovom načelu. U sredini te točke koju nazivamo Poissonovom mrljom, razlika hoda zraka jednaka je nuli, pa je interferencija konstruktivna. To je dokaz valne prirode svjetlosti. [5]

### 2.2 Difrakcija na pukotini i optičkoj rešetci

Difrakcijska slika na zastoru nastaje interferencijom beskonačnog broja zraka koje izlaze iz jedne pukotine. Ako koristimo bijelu svjetlost i obasjamo pukotinu, središnja pruga je bijela, a ostale su drugih boja spektra. Uvjet koji daje konstruktivnu interferenciju ili maksimum jest:

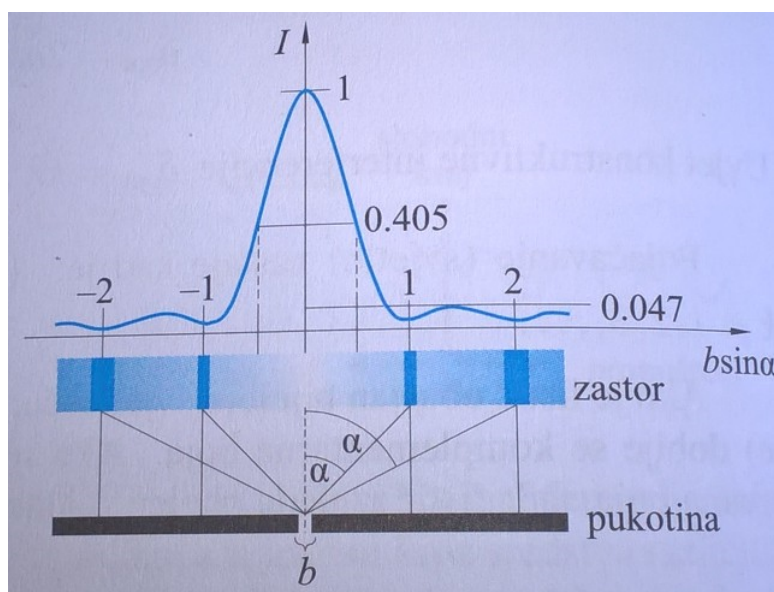
$$b \sin \alpha_k = k\lambda \quad (1)$$

gdje je  $k = 1, 2, 3, \dots$ . Destruktivnu interferenciju bilježimo pod uvjetom:

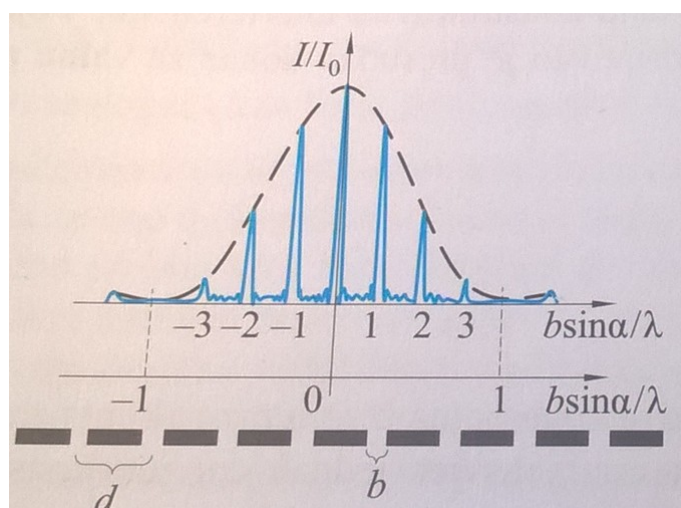
$$b \sin \alpha_k = (2k + 1)\frac{\lambda}{2} \quad (2)$$

za  $k = 1, 2, 3, \dots$ . Intenzitet osvijetljenosti pruga opada kako se udaljavamo od središnje pruge. Na slici imamo prikaz promjene intenziteta  $I$  prema intenzitetu  $I_0$  nultog maksimuma.

Ako umjesto dvije pukotine imamo  $N$  pukotina širine  $b$  međusobno razmaknutih za udaljenost  $d$ , opažamo sljedeću pojavu: u području maksimuma svjetla koji potječe od ogiba, pojavljuju se novi maksimumi i minimumi zbog interferencije iz  $N$  pukotina. Što je broj pukotina veći, glavni maksimumi postaju sve uži i viši, tako da se učinci ogiba na pukotini mogu gotovo zanemariti prema učincima interferencije. Slika prikazuje omjer intenziteta maksimuma za slučaj kada je  $N=8$  pukotina.



Slika 2: Ogib na pukotini, Izvor:[5]



Slika 3: Izvor:[5]

Niz ekvidistantnih uskih pukotina naziva se optičkom rešetkom. Razmak između pukotina nazivamo konstantom rešetke i označavamo slovom  $d$ . Širina pukotine  $b$  je mala prema konstanti rešetke  $d$ , tako da možemo promatrati samo interferenciju niza praktički točkastih izvora svjetlosti koji su nastali od ravnog upadnog vala. Prema Huygensovom načelu, svaki prozirni dio rešetke izvor je novog elementarnog vala koji se širi u raznim smjerovima prema naprijed. Svi ti elementarni valovi su koherentni pa stvaraju interferentnu sliku koja se ne mijenja tijekom vremena. Svjetlost koja u elementarnim valovima putuje u istom smjeru kao i upadni ravni val od svakog otvora rešetke prelazi jednake putove, pa je razlika u hodu tih valova jednaka nuli tj.  $\delta = 0$ . U tom će smjeru, bez obzira na valnu duljinu, uvijek biti svjetlost. Dobivamo tzv. spektar nultog reda - mješavinu svih boja svjetlosti upadnog vala. Ako na rešetku upada bijela svjetlost, spektar nultog reda je bijeli.

Konstruktivna interferencija opaža se u svim smjerovima u kojima su razlike u hodu jednake cjelobrojnim višekratnicima valnih duljina, odnosno:

$$k\lambda = d \sin \alpha_k \quad (3)$$

gdje je  $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Iz izraza je vidljivo da će većoj valnoj duljini pripadati veći kut, tako da imamo veći otklon.[5]

## 2.3 Rendgenska difrakcija

U engleskoj terminologiji *XRD*, skraćeno *X-ray diffraction*, je nedestruktivna analitička metoda za strukturnu analizu i karakterizaciju materijala. Difrakcija rendgenskim zrakama se događa na način opisan gore. Međutim, nas zanima kako se ona odvija u tri dimenzije. Kod optičke rešetke imali smo samo jedan niz pukotina. Kod optičke mrežice to je dvodimenzionalna rešetka. Imat ćemo ogib u dva smjera, od svakog sustava rešetki po jedan. Trodimenzionalna, prostorna, rešetka sastavljena je od atoma koje možemo promatrati kao idealne kuglice pravilno porane jedna u odnosu na drugu. Difrakcijska slika bit će složenija nego ona za dvije dimenzije, a ovisiti će o rasporedu atoma u prostornoj rešetci.[10]

## 3 Uvod u difrakciju u polikristalu

### 3.1 Što je to kristal?

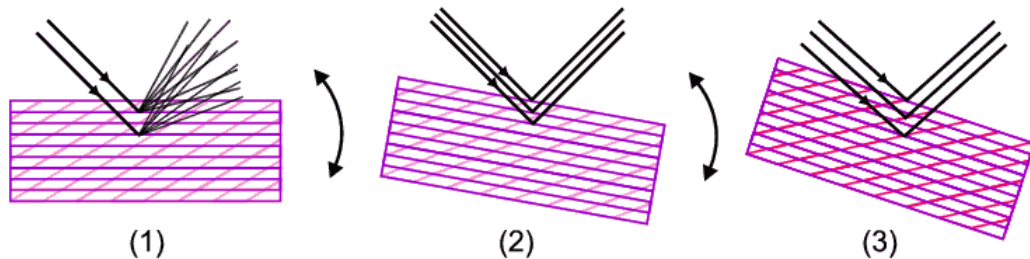
Kristal je krutina u kojoj su atomi, molekule ili ioni koji ju čine pravilno raspoređeni po određenom uzorku koji se ponavlja u sve tri dimenzije. Rječnik kristalografije[6] definira kristal kao: "materijal koji u osnovi daje oštru difrakcijsku sliku". Riječ oštar znači da je većina difraktiranog intenziteta sadržana u relativno oštrim Braggovim maksimumima. U svim slučajevima, položaji difrakcijskih maksimuma se mogu napisati izrazom:

$$\vec{H} = \sum_{i=1}^n h_i \vec{a}_i^*, (n \geq 3) \quad (1)$$

gdje su  $\vec{a}_i^*$  jedinični vektori recipročne rešetke i  $h_i$  cjelobrojni faktori, a broj  $n$  ukupan broj difrakcijskih maksimuma. Jedinični kristali su vrlo rijetki u prirodi. Najčešće se opažaju materijali koji se sastoje od puno manjih kristalnih pravilnosti, manjih kristalića, a onda takve nazivamo kristalitimima. Kristaliti nam se pod elektronskim mikroskopom mogu činiti kao umanjene verzije realnih kristala, a ponekad potpuno drugačiji, toliko da jedino difrakcijski uzorak pokazuje njihovu pravu prirodu. Bitno je napomenuti da se mnogi materijali koji nisu polikristalni ponašaju kao takvi prilikom difrakcije. Primjer toga su lijekovi, kod kojih je prah prešan u tablete, te metali, kod kojih su kristaliti odvojeni granicama zrna. Sam polikristal o kojem se govori je materijal koji je nekom metodom usitnjen u prah, a sastoji se od kristalita.

### 3.2 Što je to difrakcija u polikristalu?

Zamislimo da rendgenske zrake određene valne duljine upadaju na jedan kristalit, a koji je u skupini s drugim kristalitim: uzorak je polikristal, nakupina takvih kristalita.

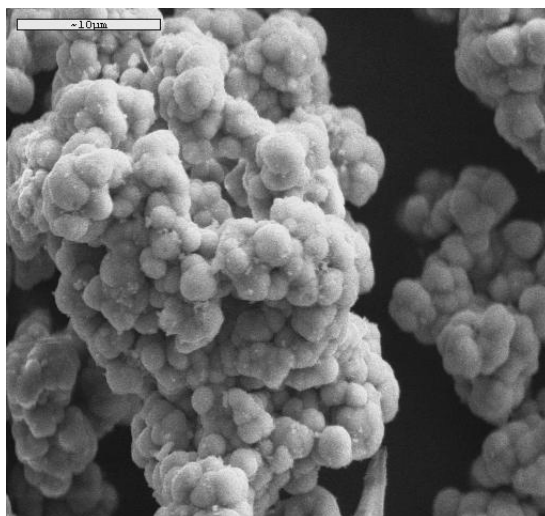


Slika 4: Difrakcija na različito orijentiranim ravninama kristalita

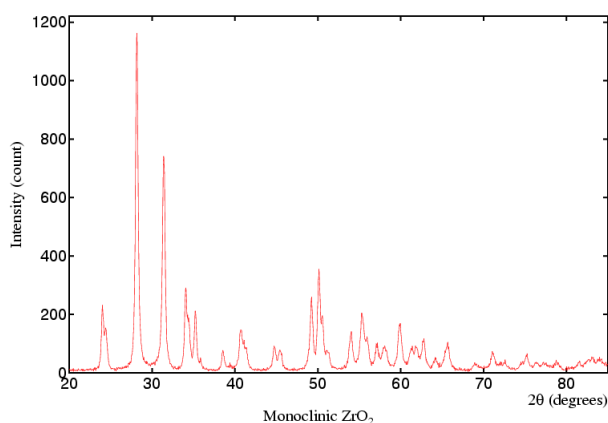
Nećemo nužno opaziti difrakciju (1). Zapravo Braggov zakon nalaže da kristaliti moraju biti pravilno orijentirani u odnosu na upadni rendgenski snop da bi se dogodila difrakcija. Možemo zamisliti kristal sastavljen od mnogih ravnina koje se kroz njega protežu, a o kojima će biti više riječ kasnije. Zamislimo takav jedan niz ravnina označen ljubičastom bojom (1). Ako rotiramo kristalit ravnine se rotiraju zajedno s njim, te dolazimo do točke (2) gdje je drugi niz ravnina točno orijentiran u odnosu na upadni rendgenski snop, Braggov uvjet je zadovoljen, te dolazi do difrakcije. Raspršene zrake snopa na atomima su u fazi, dolazi do konstruktivne interferencije istih, te imamo intenzivnu difraktiranu zraku.

Ako nastavimo rotirati kristalit, dolazimo do još jedne točke (3), gdje imamo treći niz ravnina (označene crveno) kod kojih također dolazi do difrakcije prema Braggu. Daljnjom rotacijom moguće je opaziti difrakciju na svakoj postojećoj ravnini u kristalu. Ljepota i bit difrakcije u polikristalu je upravo u tome da uzorak ne moramo rotirati oko svoje osi za kut  $2\theta$ , već su kristaliti u prahu orijentirani nasumično, te mjerenje izvodimo statistički. Što to znači? Polikristalni prah sadrži milijune kristalita koji su različito orijentirani, stoga će upadni snop rendgenskih zraka "vidjeti" sve moguće orijentacije ravnina. Statistički govoreći, mnoge će ravnine biti orijentirane tako da omoguće difrakciju. Nadalje, bit će i mnogo onih ravnina "drugog reda", kao što je opisano gore, kod kojih će doći do difrakcije, i tako dalje za treći niz i naredne nizove. Na svim ravninama se može dogoditi difrakcija. U ovom razmatranju smo pretpostavili neke osobitosti praha koje nismo iznijeli, no bit je u shvaćanju temeljnog koncepta difrakcije u polikristalu.

U primjeru ispod elektronski mikrogram cirkona prikazan je zajedno s njegovim difrakcijskim uzorkom kao dijagram intenziteta u ovisnosti o kutu. Valja napomenuti da, iako se difrakcija događa u svim smjerovima, difrakcijski uzorak u polikristalu efektivno prikazuje sve ove informacije u jednoj dimenziji,  $2\theta$  dimenziji. To znači da, gledano u bilo kojem od tri Kartezijeva smjera, opaženu difrakciju bilježimo u odnosu na kut  $2\theta$ .



Slika 5: Cirkon oksid - snimak elektronskim mikroskopom

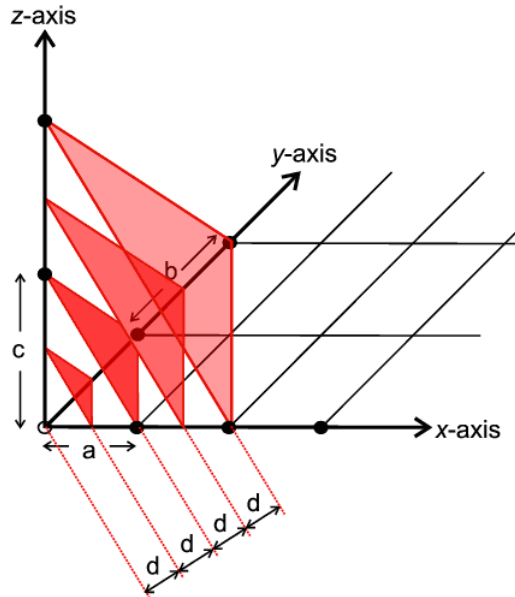


Slika 6: Difraktogram cirkon oksida

Kristalne ravnine su važan koncept koji se koristi u difrakciji u polikristalu i kristalografiji općenito. Možemo zamisliti kristal podijeljen na malene komponente. Kristalografi koriste dvije uobičajene podjele: jedna je jedinična ćelija, gradivna jedinica kristala, a druga je niz ravnina koje nazivamo *difrakcijskim, reflektirajućim, Braggovim, kristalnim* ili *hkl ravninama*. Niz takvih ravnina sastoji se od paralelnih jednako razmaknutih ravnina u kojima leže atomi, a koje su razdvojene da potpuno popune kristal. Svaka ravnina je na jednakoj udaljenosti  $d$  od susjednih. Postoji beskonačan broj takvih ravnina toga tipa, te one prekrivaju svako područje prostora svakog atoma u kristalu, što je svojstvo koje čini ovaj koncept korisnim.

Potrebno je imati neku metodu identifikacije i vizualiziranja najkorisnijih ravnina. Kristalografi koriste identifikacijski sistem nazvan *Millerovi* ili *hkl* indeksi, koji su poput poštanskog broja ravnina. Millerovi indeksi su, jednostavno rečeno, tri broja,  $hkl$ , koji mogu biti bilo koja tri cijela broja iz intervala  $\langle +\infty, -\infty \rangle$ , npr.

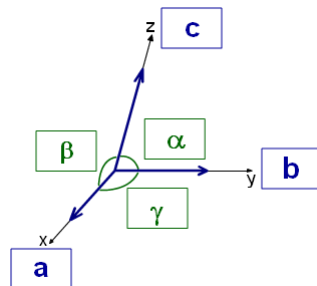
(101) ili (5-3-2). Svaka kombinacija indeksa  $hkl$  opisuje jedinstven niz ravnina koje popunjavaju kristal, te su indeksi  $hkl$  često indeksi veličine  $d$ , dakle  $d_{hkl}$ , koja označava razmak između susjednih ravnina definiranih sa  $hkl$ . Millerovi indeksi,  $hkl$ , su također korisni pri vizualizaciji ravnina. Konvencionalno, ako imamo tri koordinatne osi  $x, y, z$ , sa tri razmaka  $a, b, c$  na svakoj od njih, tada se jedna od ovih  $hkl$  ravnina može vizualizirati kao ravnina koja siječe  $x, y$  i  $z$  osi na udaljenostima  $a/h, b/k$  i  $c/l$ . Iduća takva ravnina paralelna ovoj prolazila bi kroz ishodište. Ilustracija ispod prikazuje primjer takvih ravnina za slučaj  $hkl=(222)$ . [3]



Slika 7: Kristalne ravnine i osi

## 4 Kristalne rešetke i sustavi

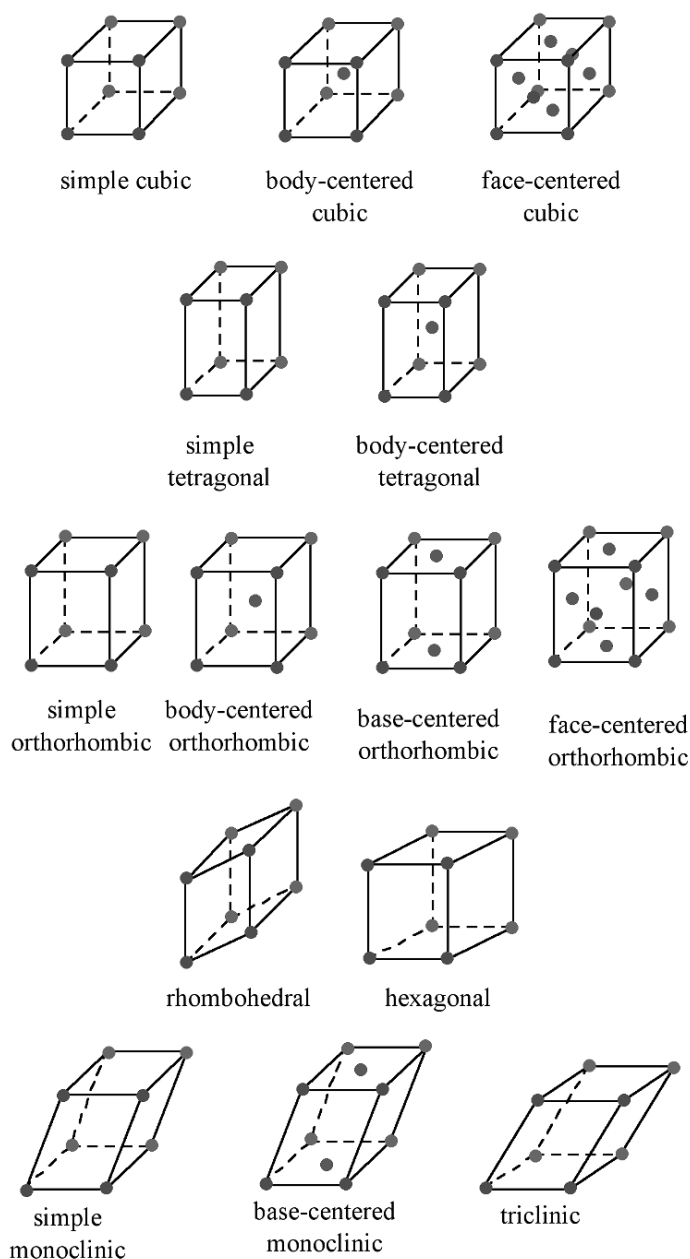
Jedinična ćelija je najmanja gradivna jedinica kristala. Vektori koji definiraju ćeliju nazivaju se kristalografskim osima ćelije.



Slika 8: Kristalografske osi

## 4.1 Kristalni sustavi

Bravais, francuski kristalograf, u 19. se stoljeću bavio problemom mogućih rasporeda atoma u kristalnoj rešetci. Došao je do zaključka da je moguće samo 14 vrsta rešetaka. To su, redom: jednostavna kubna (SC), prostorno-centrirana kubna (BCC), plošno centrirana kubna (FCC), jednostavna tetragonalna, centrirana tetragonalna, ortoromska jednostavna i prostorno-centrirana, bazno i plošno-centrirana ortoromska, romboedralna, heksagonalna, jednostavna i bazno-centrirana monoklinska, te triklinska. Na slici ispod je shematski prikazano svih četrnaest Bravaisovih rešetaka:



Slika 9: Bravaisove rešetke

## 5 Defekti kristalne rešetke

U kristalnoj strukturi elemente nereda nazivamo defektima rešetke.[14] Defekti rešetke mogu bitno mijenjati svojstva kristala. Primjerice, optička, električna, toplinska, magnetska i mehanička svojstva mijenjaju se s koncentracijom defekata u kristalu. Defekte rešetke dijelimo na statičke i dinamičke. Statički defekti su nepravilnosti nastale pri konstrukciji kristalne rešetke, dok su dinamički defekti nepravilnosti nastale pobuđenjem kristala.

Dinamičke defekte dijelimo na kratkotrajne defekte i elementarna pobuđenja kristala. Kratkotrajnim defektima smatramo, primjerice, elektromagnetske valove kojima ozračimo kristal, tj. fotone. Oni mogu nastati i rekombinacijom elektrona i šupljina u kristalu. Što se tiče elementarnih pobuđenja, njih nazivamo defektima jer deformiraju kristalni potencijal u rešetci. Svakom elementarnom pobuđenju pridružujemo i energiju, a u termičkoj ravnoteži njihovu raspodjelu opisujemo Bose-Einsteinovom ili Fermi-Diracovom funkcijom raspodjele. Prilikom toga relevantnost elementarnog pobuđenja određujemo uvjetom da je njegovo trajanje veliko u odnosu na pojedine mikroprocese u kristalima.

Neka elementarna pobuđenja su:

1. Fononi - kvanti titranja kristalne rešetke
2. Magnoni - kvanti spinskih valova u feromagnetima i antiferomagnetima
3. Ekscitoni - vezana električno neutralna stanja elektrona i šupljina
4. Polaritoni - složena elementarna pobuđenja nastala, primjerice, interakcijom fotona s ekscitonima ili fononima
5. Polaroni - kvantizirani polarizacijski valovi.

Kod statičkih defekata imamo točkaste i linijske defekte. Točkasti defekti imaju linearnu dimenziju usporedive s razmakom između susjednih atoma, stoga ih možemo zamisliti kao jednu "točku" koju možemo smjestiti u praznine između dva susjedna atoma. Razlikujemo primjese i vlastite točkaste defekte. Primjesni atomi u kristalu mijenjaju njegov vlastiti atom ili se smještaju u međuprostor između atoma kristala. Prvi tip nazivamo supstitucijskim, a drugi intersticijskim primjesama. Vlastiti točkasti defekti su praznine (praznine u regularnom rasporedu atoma) i intersticijski atom (atom u položaju koji narušava periodičnu kristalnu strukturu). Praznine i intersticijske atome proizvodimo, primjerice, neutronske zračenjem. Termodinamičkom metodom rasta kristala pri visokoj temperaturi, te njegovim naglim hlađenjem također proizvodimo navedene defekte. To funkcionira na način da kristal grijemo dok se ne uspostavi termička ravnoteža pri visokim temperaturama, pri čemu raste mikroskopska neuređenost. Kada kristal naglo ohladimo, "zamrznemo" to stanje, te je veća koncentracija defekata sada prisutna i na nižoj temperaturi. Schottkyjev defekt je praznina koja nastaje kada jedan od atoma ode na površinu kristala. Izrazom



$$N_s = N e^{-\frac{E_s}{k_B T}}, \quad N_s \ll N \quad (1)$$

dan je broj Schottkyjevih defekata, gdje je  $E_s$  energija potrebna za formiranje Schottkyjeva defekta,  $N$  broj atoma, a  $N_s$  broj Schottkyjevih defekata,  $T$  temperatura, a  $k_B$  Boltzmannova konstanta. Relativan broj Schottkyjevih defekata raste s povišenjem temperature. Primjerice, za  $E_s=1$  eV,  $T=1000$ K, iz izraza slijedi da je  $N_s/N=9 \cdot 10^{-6}$ .

Frenkelov defekt nastaje kada atom iz regularnog prijeđe u intersticijski položaj. Pod pretpostavkom termičke ravnoteže izrazom

$$N_f = \sqrt{NN'} e^{-\frac{E_f}{2k_B T}}, \quad N_f \ll N, N' \quad (2)$$

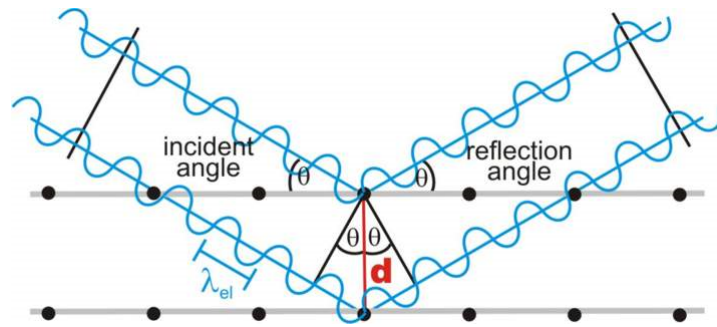
dan je broj Frenkelovih defekata, gdje je  $E_f$  energija potrebna za formiranje Frenkelova defekta,  $N_f$  broj Frenkelovih defekata,  $N$  broj atoma,  $N'$  broj intersticijskih položaja,  $T$  temperatura, a  $k_B$  Boltzmannova konstanta.

Linijski defekti su oni defekti koji se protežu na udaljenostima nekoliko milijuna puta većim od međuatomskih, koliko je područje narušenja točkastih defekata. Njih nazivamo i dislokacijama. Oni narušavaju periodičnu strukturu kristala. Postoje vijčane i bridne dislokacije. Dislokacije bitno utječu na plastične deformacije kristala.[14]

## 6 Kako dolazi do difrakcije na atomima?

Rendgenske zrake dio su elektromagnetskog spektra. Imaju valne duljine od 0.01 do 10 nm. One nastaju kada nabijena čestica ubrzava ili usporava, prilikom čega se emitiraju. Prilikom prolaska kroz kristal, rendgenske zrake se raspršuju na elektronskim oblacima atoma. Elektroni se pod utjecajem njihovog oscilirajućeg elektromagnetskog polja počinju gibati ubrzano oko svoje središnje pozicije djelovanjem Coulombove sile. Ovo se može slikovito prikazati kao gibanje lopte na vodi kada do nje dođe val. Ubrzani, pak, elektroni emitiraju zračenje. To zračenje nazivamo raspršenim zračenjem na elektronu. Raspršena zraka ima jednaku valnu duljinu i frekvenciju kao i upadna zraka, te kažemo da su njih dvije koherentne - postoji dobro definirana razlika u fazi između te dvije zrake.[4]

Ovu sliku difrakcije možemo upotpuniti Braggovim zakonom, te zorno opisati sljedećim primjerom za kristal: kroz pravilno raspoređene atome u kristalu možemo položiti ravnine međusobno udaljene za iznos  $d$ . Ovu udaljenost nazivamo i međuravninskom ili međumrežnom udaljenošću, jer se iste ravnine još nazivaju i mrežne ravnine. Padne li snop koherentnih rendgenskih zraka na te ravnine, dio se upadnog zračenja rasprši na atomima. Raspršene zrake međusobno interferiraju ukoliko su odaslane u istom smjeru. Do konstruktivne interferencije dolazi ako razlika u geometrijskom hodu valnih duljina ima cjelobrojan iznos, a do destruktivne ukoliko razlika u hodu nema cjelobrojan iznos.



Slika 10: Difrakcija na međumrežnim ravninama

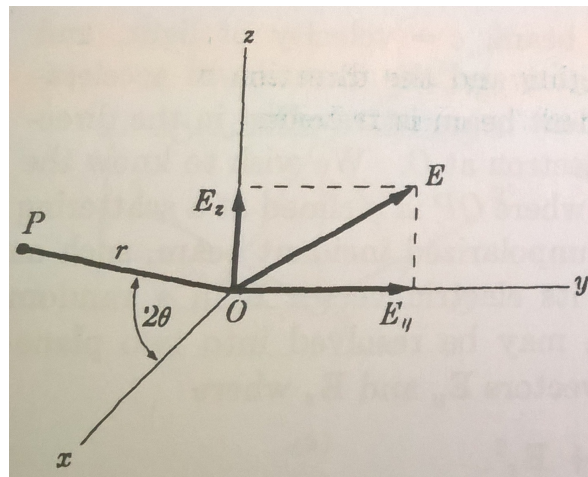
Pojačanje intenziteta se događa ukoliko je zadovoljen Braggov uvjet:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

gdje je  $d$  već navedena međumrežna ili međuravninska udaljenost,  $\theta$  upadni kut rendgenskih zraka, a  $\lambda$  valna duljina upadnih zraka. Iako je raspršeno zračenje odaslano u svim smjerovima, intenzitet ovisi o kutu raspršenja. Jednadžbu ovisnosti intenziteta o kutu prvi je izrazio J.J.Thomson, a ona glasi:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (2)$$

gdje je  $I_0$  intenzitet upadnog snopa,  $e$  i  $m$  su naboj i masa elektrona,  $r$  je udaljenost od elektrona,  $c$  je brzina svjetlosti, a jedinica je  $W/m^2$ .



Slika 11: Raspršenje rendgenskih zraka na jednom elektronu. Pomoćna slika za izvod Thompsonove jednadžbe.

Uzmimo za primjer zraku koja putuje u smjeru  $+x$  i susretne elektron u ishodištu (slika 12). Želimo znati koliki je intenzitet raspršenja u točki P  $xz$  ravnine gdje je dužina  $OP$  otklonjena za kut raspršenja  $2\theta$  u odnosu na upadni snop.[2] Nepolarizirani upadni snop, poput onoga koji izlazi iz rendgenske cijevi, ima svoj električni vektor  $\vec{E}$  nasumično usmjeren duž  $yz$  ravnine. Taj snop možemo podijeliti na dvije ravninski polarizirane komponente koje imaju električne vektore  $\vec{E}_y$  i  $\vec{E}_z$  gdje je

$$\vec{E}^2 = \vec{E}_y^2 + \vec{E}_z^2 \quad (3)$$

U prosjeku će  $\vec{E}_y$  biti jednak  $\vec{E}_z$  budući da je smjer od  $\vec{E}$  nasumičan. Stoga je

$$\vec{E}_y^2 = \vec{E}_z^2 = \frac{1}{2}\vec{E}^2 \quad (4)$$

Intenzitet ove dvije komponente upadnog zračenja proporcionalan je kvadratu njihovih električnih vektora, budući da  $\vec{E}$  mjeri amplitudu vala, a intenzitet vala je proporcionalan kvadratu amplitude. Stoga:

$$I_{0y} = I_{0z} = \frac{1}{2}I_0. \quad (5)$$

Elektromagnetska sila koja dolazi od Y komponente upadnog zračenja ubrzava elektron u smjeru osi  $y$ . Ubrzani elektron proizvodi zračenje koje nazivamo raspršenim snopom čiji intenzitet u smjeru P je dan sa:

$$I_{Py} = I_{0y} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \quad (6)$$

budući da je  $\alpha$ , kut između  $y$ -osi i  $OP$  jednak  $\frac{\pi}{2}$ . Slično tomu, intenzitet raspršene  $z$ -komponente dan je kao:

$$I_{Pz} = I_{0z} \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \cos^2 2\theta, \quad (7)$$

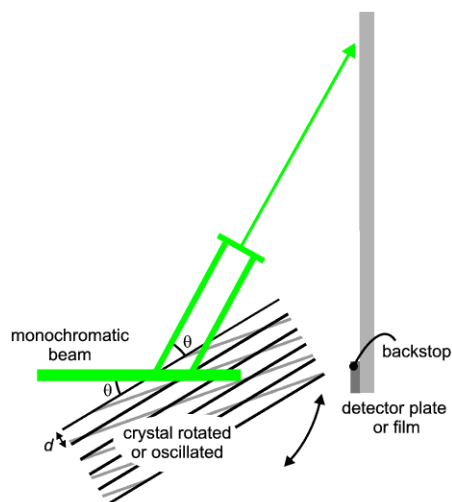
budući da je  $\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$ . Ukupni raspršeni intenzitet u točki P dobivamo sumirajući intenzitete ove dvije komponente raspršenja:

$$\begin{aligned} I_P &= I_{Py} + I_{Pz} = \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} (I_{0y} + I_{0z} \cos^2 2\theta) \\ &= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cos^2 2\theta \right) \\ &= I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

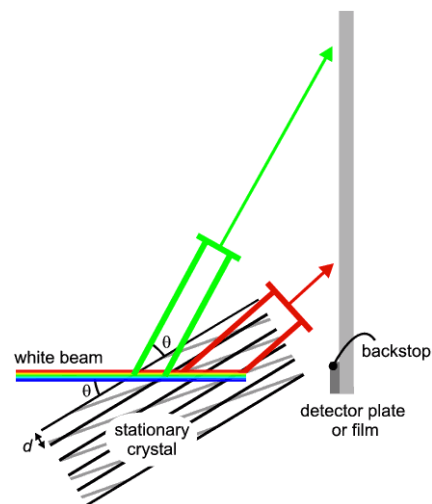
Ovo je Thomsonova jednadžba za raspršenje rendgenskog snopa elektronom. Faktor u zagradi,  $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)$ , nazivamo polarizacijskim faktorom, što je nesretan naziv jer ovaj faktor ulazi u jednadžbu upravo zbog činjenice da je upadni snop nepolariziran.[2]

## 7 Laueova metoda difrakcije

U difrakcijskim eksperimentima postoje dvije jednostavne metode, Laueova i monokromatska, koje moramo pojasniti i približiti. Popularnija od dvije metode, povijesno govoreći, je Laueova metoda, korištena još davne 1912. godine. Možemo razlikovati ove dvije metode koristeći Braggov zakon i dva dijagrama ispod.



Slika 12: Monokromatska metoda



Slika 13: Laueova metoda

Kao što je rečeno ranije, difrakcija se događa kada su uvjeti za Braggov zakon ispunjeni. Tri su glavna parametra Braggovoga zakona:  $\lambda$ ,  $d$  i  $\theta$  (stavimo  $n = 1$  poradi našeg argumenta). Očiti pristup nalaže primijeniti kontrolu varijabli - držati dva od ova tri parametra fiksna, varirajući treći parametar dok jednadžba ne bude zadovoljena. Ovo možemo postići na dva načina, *monokromatskom* i *Laueovom* metodom. U našem laboratoriju uređaj koristi monokromatsku.

Monokromatska metoda prikazana je na prvom dijagramu gore. Dva parametra koja držimo fiksna su  $\lambda$  i  $d$ , dok treći parametar  $\theta$  mijenjamo rotirajući kristal.  $\lambda$  držimo konstantnim na način da koristimo monokromatsko zračenje, te nam je iznos valne duljine zračenja poznat. Sada zamislimo da smo izabrali niz kristalnih ravnina  $hkl$  s razmacima  $d_{hkl}$ , tako da  $d$  onda postaje drugi parametar, a koji nam je nepoznat. Kako se kristal rotira, ravnine se rotiraju s njim, te  $\theta$ , kut između upadne zrake i ovih ravnina se mijenja dok Braggov zakon nije zadovoljen. Kada je jednadžba zadovoljena dobivamo difrakciju. Kada dobijemo difrakciju možemo odrediti vrijednost od  $d$  budući da je to tada jedina nepoznanica u Braggovom zakonu. Ovaj način se ponekad naziva *angle-scanning mode* u literaturi na engleskom jeziku.

I u Laueovoj metodi primjenjujemo kontrolu varijabli:  $d_{hkl}$  i  $\theta$  držimo konstantnima, a kristal se ne rotira (stoga nema promjene kuta). Parametar koji mijenjamo je valna duljina  $\lambda$ . Zamislimo niz ravnina  $hkl$ , kao na slici (crne linije). Orijentacija kristala određuje kut  $\theta$  između  $hkl$  ravnina i upadnog zračenja. Zračenje korišteno kod Laueove metode nije monokromatsko, nego sadrži cijeli niz valnih duljina spektra. Sve ove rendgenske zrake će imati priliku za difrakciju na kristalnim ravninama, ali samo one koje zadovoljavaju Braggov zakon će biti difraktirane. Ravnine "izabiru" rendgenske zrake prikladnih valnih duljina za difrakciju. Iz Braggovog zakona možemo odrediti nepoznatu međumrežnu udaljenost  $d$ .

## 8 Teorijska podloga centara raspršenja

Upadno zračenje ima oblik ravnog vala:

$$\phi_{upadno} = \phi_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} \quad (1)$$

gdje je  $\vec{r}$  prostorna koordinata, a  $\vec{k}_0$  je valni vektor upadnog zračenja. Vremensku ovisnost izostavljamo jer je to zajednički faktor koji je jednak za sve dijelove. Raspršeni val je sfernog oblika:

$$\phi_{rasprseno} = \phi_0 \frac{ae^{ikR}}{R} \quad (2)$$

gdje je "a" mjera pobuđenja centra raspršenja što je karakteristika fizikalnog procesa, a  $R$  udaljenost od središta raspršenja.

Budući da ne dolazi do promjene valne duljine prilikom raspršenja

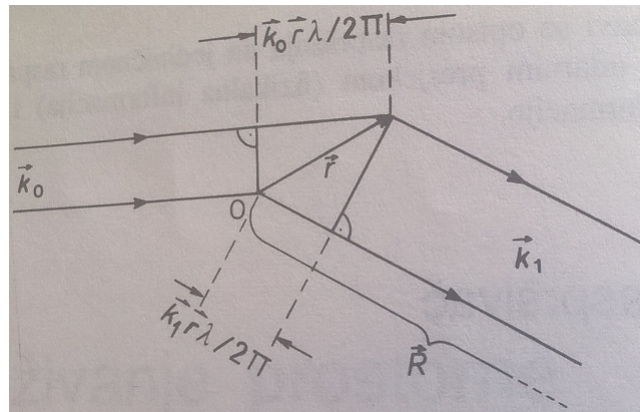
$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}_1| = |\vec{k}|. \quad (3)$$

Uvodimo i

$$\vec{K} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0. \quad (4)$$

Prethodni izraz za raspršeni val vrijedi kad smjestamo centar raspršenja u ishodište koordinatnog sustava. Formulu trebamo poopćiti na slučaj centra raspršenja koji nije u ishodištu jer ih ne možemo sve tamo smjestiti.

Slika ispod nam prikazuje promjenu raspršenog vala nakon pomaka iz ishodišta.



Slika 14: Upadni ravni val obilježen je valnim vektorom  $\vec{k}_0$ . Raspršeni val, obilježen s  $\vec{k}_1$ , širi se prema asimptotskom području udaljenom  $R$  od ishodišta. Centar raspršenja nalazi se izvan ishodišta, na položaju prikazanom radijusom  $\vec{r}$ . Izvor:[4]

Pomicanje centra raspršenja iz  $O$  vektorom  $\vec{r}$  neće promijeniti amplitudu vala u asimptotskoj točki udaljenoj za  $\vec{R}$  od ishodišta, no zato će utjecati na promjenu faze vala u odnosu na centar raspršenja smješten u  $O$ .

Promjena faze jednaka je

$$\vec{K} \cdot \vec{r} = (\vec{k}_1 - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}. \quad (5)$$

što mijenja naš izraz u općeniti izraz za raspršeni val s centrom raspršenja u točki  $\vec{r}$ :

$$\phi_{rasprseno} = \frac{\phi_0}{R} a e^{i(kR - \vec{K} \cdot \vec{r})}. \quad (6)$$

## 8.1 Kombiniranje centara raspršenja

Ukoliko oko ishodišta imamo raspoređeno više istovrsnih centara, rezultatni val ćemo dobiti zbrajanjem individualnih doprinosa svakog od njih:

$$\phi_{rasprsenja} = \frac{\phi_0}{R} a e^{ikR} \sum_i e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_i}. \quad (1)$$

gdje je  $\vec{r}_i$  položaj svakog  $i$ -tog centra raspršenja oko ishodišta. Ako definiramo funkciju gustoće centara raspršenja

$$\rho(r) = \sum \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2)$$

možemo gornji izraz za rezultatni val napisati kao:

$$\phi_{rasprsenja} = \frac{\phi_0}{R} a e^{ikR} \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (3)$$

## 8.2 Udarni presjek

Udarni presjek dobivamo ako podijelimo intenzitet raspršenog i upadnog vala. Intenzitet je ovdje funkcija vektora  $\vec{K}$ . Intenzitete dobivamo iz apsolutnih kvadrata amplituda valova:

$$\sigma(\vec{K}) = \frac{|\phi_{rasprsenog}|^2 R^2}{|\phi_0|^2} \quad (1)$$

$$\sigma(\vec{K}) = |a|^2 \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (2)$$

Definiramo funkciju raspršenja:

$$S(\vec{K}) = \frac{\left| \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2}{\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (3)$$

kojom uređujemo funkciju udarnog presjeka tako da nam se razdvoji na tri različita faktora: snagu svakog pojedinog centra raspršenja  $|a^2|$ , količinu materijala  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ , te strukturno zavisnu funkciju  $S(\vec{K})$ :

$$\sigma(\vec{K}) = |a|^2 S(\vec{K}) \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

## 9 Intenziteti difraktiranih zraka

### 9.1 Strukturni faktor

Svaki val raspršen na nekom od atoma jedinične ćelije može se zapisati u kompleksnom obliku:

$$Ae^{i\phi} = fe^{2\pi i(hu+kv+lw)} \quad (1)$$

gdje su  $h, k$  i  $l$  Millerovi indeksi, a  $u, v$  i  $w$  koordinate atoma u ćeliji. Rezultantni val raspršen od svih atoma jedinične ćelije naziva se strukturnim faktorom i označava simbolom  $F$ . On je zbroj svih valova raspršenih na pojedinačnim atomima u ćeliji:

$$F = f_1e^{2\pi i(hu_1+kv_1+lw_1)} + f_2e^{2\pi i(hu_2+kv_2+lw_2)} + \dots \quad (2)$$

ili kraće

$$F = \sum_{j=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n+kv_n+lw_n)} \quad (3)$$

po svim atomima jedinične ćelije.  $F$  je kompleksna veličina koja nam daje informaciju o fazi i amplitudi resultantnog vala. Definirana je kao omjer amplituda svih valova raspršenih na atomima jedinične ćelije i vala raspršenog jednim elektronom. Amplituda svakog vala difraktiranog na jediničnoj ćeliji dana je vrijednostima  $f_n$  za pojedini atom, te članom  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ , gdje je  $f_n$  atomski faktor raspršenja koji označava "efikasnost" raspršenja vala na atomu. Atomski faktor se definira kao omjer amplituda vala raspršenog na atomu i vala raspršenog na jednom elektronu. Izraz koji ga opisuje je:

$$f_n = f_0 e^{-B_n \sin^2(\frac{\theta}{2})} \quad (4)$$

gdje su:  $f_0$  = atomski faktor raspršenja za  $\sin^2(\frac{\theta}{2}) = 0$ ,  $B_n = 0$  Debye-Wallerov temperaturni faktor za  $n$ -ti atom faze  $\alpha$ , a  $\theta$  Braggov difrakcijski kut. Intenzitet snopa difraktiranih zraka na svim atomima ćelije je proporcionalan kvadratu strukturnog faktora,  $|F|^2$ , koji možemo dobiti množenjem  $F$  sa kompleksno-konjugiranim vrijednošću. Izraz za strukturni faktor jedinične ćelije omogućuje izračunavanje intenziteta samo uz poznavanje točnih položaja atoma.

Za različite tipove ćelija možemo izračunati strukturni faktor koji tada pokazuje je li do difrakcije došlo i, ako je došlo, vidjeti kojoj difrakciji odgovara.

Primjerice, za najjednostavniji slučaj, gdje je u jediničnoj ćeliji atom u središtu, s koordinatama  $(0,0,0)$  strukturni faktor je

$$\begin{aligned} F &= fe^{2\pi i(0)} = f \\ F^2 &= f^2 \end{aligned} \quad (5)$$

$F^2$  je neovisan o indeksima  $h, k, l$ , te je jednak za sve ravnine refleksije.

Za razliku od gore navedenog primjera, za BCC rešetku koja ima atome na  $(0,0,0)$  i  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ :

$$fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2+k/2)} = f[1 + e^{\pi i(h+k)}] \quad (6)$$

te je  $F = 2f$ ,  $F^2 = 4f^2$ , za  $h$  i  $k$  oba parna ili neparna, a  $F = 0$ ,  $F^2 = 0$  za  $h$  i  $k$  miješane, par-nepar.

Vrijednost indeksa  $l$  ne ulazi u proračun strukturnog faktora. Na primjer, refleksije u ravninama 111, 112, 113, 021, 022, 023 sve imaju istu vrijednost,  $F = 2f$ . Slično tomu, refleksije 011, 012, 013, te 101, 102, 103 imaju  $F = 0$ .

Iz jednadžbe za strukturni faktor vidljivo je da oblik i veličina jedinične ćelije ne utječu na njegovu vrijednost. Informacija o tome je li jedinična ćelija kubna, heksagonalna ili bilo koja druga ne igra ulogu u proračunu. Također, svako proračunavanje intenziteta difraktiranog snopa mora uvijek početi strukturnim faktorom.

## 9.2 Rendgenska difrakcija u polikristalu

Šest je faktora koji utječu na relativan intenzitet difrakcijskih linija u rendgenskoj difrakciji u polikristalu:

1. multiplicitet linije
2. polarizacijski faktor
3. Lorentzov faktor
4. strukturni faktor
5. apsorpcijski faktor
6. temperaturni faktor

### 9.2.1 Multiplicitet linije

Multiplicitet linije možemo definirati kao broj različitih ravnina istog međumrežnog razmaka  $d$  koje doprinose istoj refleksiji. Multiplicitet ulazi u jednadžbe kao faktor multipliciteta, a najčešće se označava kao  $m_k$ . Kod strukturnih istraživanja u općenitom slučaju postoji nekoliko ravnina  $hkl$  koje imaju iste  $d$  i  $F^2$  vrijednosti, a različite orijentacije u kristalu. Multiplicitet difrakcijske linije dobiva se variranjem redoslijeda i predznaka indeksa  $hkl$ , a jednak je broju skupova ravnina s istim  $d$  i  $F^2$ .

Primjerice, za kubni sustav  $m_{100} = 6$  jer imamo šest varijacija na (100) ravninu: (100), (010), (001), ( $\bar{1}00$ ), ( $0\bar{1}0$ ), ( $00\bar{1}$ ). [7]

### 9.2.2 Polarizacijski faktor

Zračenje iz rendgenske cijevi je nepolarizirano, ali može se promatrati kao sastavljeno od dvije komponente: jedne s vektorom električnog polja okomitim na ravninu raspršenja, a druge s električnim vektorom koji leži u toj ravnini. Kut između okomite komponente i vektora koji leži u ravnini je  $\pi/2$ . Kut druge komponente je



$\pi/2 - 2\theta$ . Intenzitet je proporcionalan kvadratu amplitude, stoga je polarizacijski faktor jednak

$$\frac{\sin^2(\pi/2) + \sin^2(\pi/2 - 2\theta)}{2} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1)$$

Zračenje se djelomično polarizira refleksijom na kristalu. Intenzitet zračenja ovisi o kutnim odnosima između originalnog, reflektiranog i raspršenog snopa, ali najčešći slučaj je da su sva tri koplanarna. Polarizacijski faktor je tada

$$\frac{1 + A \cos^2 2\theta}{1 + A} \quad (2)$$

gdje je  $A = \cos^2 2\theta_M$ , a  $\theta_M$  je Braggov kut kristala.

### 9.2.3 Lorentzov faktor

Lorentzov faktor je geometrijska korekcija koja označava duljinu vremena za koju kristal, koji se kreće u uzorku, ostaje u poziciji za difrakciju za bilo koji raspršeni snop. Budući da su obje korekcije, Lorentzova i polarizacijska, ovisne o eksperimentalnim uvjetima, ali ne i o strukturnom modelu, obično ih računamo zajedno sa danom eksperimentalnom geometrijom i primjenjujemo kao jedan korekcijski faktor, Lorentz-polarizacijski. Oblik Lorentzovog faktora ovisi o difrakcijskoj geometriji. Za uobičajeni slučaj, kada su originalni rendgenski, monokromatizirani, te raspršeni snop koplanarni, Lorentzova korekcija je jednaka  $1/\sin 2\theta$ . Lorentz-polarizacijski faktor se može pisati kao:

$$\frac{1 + A \cos^2 2\theta}{1 + A \sin 2\theta} \quad (3)$$

gdje je  $A = \cos^2 2\theta_M$  kao i prije i  $\theta_M$  je Braggov kut kristala. U Bragg-Brentano geometriji izraz se malo razlikuje u nazivniku.

### 9.2.4 Apsorpcijski faktor

Kada rendgenske zrake susretnu tvar djelomično se apsorbiraju, a djelomično transmitiraju. Eksperimentalno se može pokazati da se intenzitet smanjuje s prijednom udaljenošću u tvari prema izrazu

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx \quad (4)$$

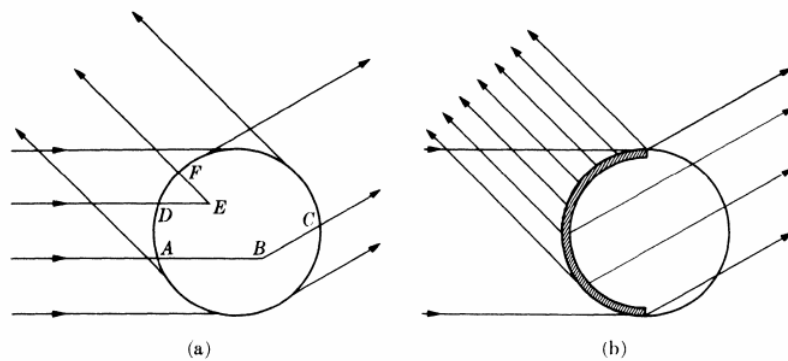
gdje  $\mu$  nazivamo linearnim apsorpcijskim koeficijentom.  $\mu$  ovisi o tvari koju promatramo, njenoj gustoći, te valnoj duljini rendgenskih zraka. Integriranjem dobivamo gornji izraz gdje je  $I_0$  intenzitet upadnog snopa rendgenskih zraka i  $I_x$  intenzitet transmitiranog snopa nakon prolaska kroz putanju u tvari duljine  $x$ .

Linearni apsorpcijski koeficijent  $\mu$  proporcionalan je gustoći  $\rho$ , što znači da je veličina  $\frac{\mu}{\rho}$  konstanta materijala neovisna o njegovom agregatnom stanju.

Za višefazne materijale uvodimo težinske koeficijente  $w_n$  koje dodjeljujemo pojedinim fazama koje doprinose  $\mu$  ukupnom linearnom aps. koeficijentu smjese.

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^N w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (5)$$

Na intenzitet utječe i apsorpcija u samom uzorku. Uzorak u Debye-Scherrerovoj metodi ima oblik tankog cilindra od praha postavljenog na osi kamere, a slika dolje prikazuje poprečni presjek takvog uzorka.



Slika 15: Apсорpcija u Debye-Scherrer uzorku: a) općeniti slučaj, b) visoko-apsorbirajući uzorak

Za refleksiju pod malim upadnim kutem, apsorpcija pojedine zrake u upadnom snopu događa se duž puta AB; u točki B maleni dio upadnog zračenja difraktiran je česticom praha, a apsorpcija ove difraktirane zrake događa se duž puta BC. Slično tomu, za refleksiju velikog upadnog kuta, apsorpcija upadne i difraktirane zrake događa se duž putanje poput (DE+EF). Ukupan rezultat je takav da je difraktirani snop nižeg intenziteta nego što bi se moglo očekivati za uzorak bez apsorpcije. Proračun ovog efekta pokazuje da se relativna apsorpcija povećava kako  $\theta$  pada za bilo koji cilindrični uzorak. Ovo se može vidjeti iz prethodno navedene slike koja se odnosi na uzorak vrlo visoke apsorpcije. Upadni snop je vrlo brzo apsorbiran, te većina difraktiranog snopa proizlazi iz tankog površinskog sloja na lijevoj strani uzorka. Snopovi reflektirani unatrag iskuse jako malu apsorpciju, no oni snopovi koji su reflektirani unaprijed moraju proći kroz cijeli uzorak i velikim dijelom biti apsorbirani. Snopovi reflektirani prema naprijed dolaze gotovo u potpunosti od vršnog i najdonjeg dijela uzorka. Ova razlika u apsorpciji između refleksija velikog i malog upadnog kuta se smanjuje kako se smanjuje linearni apsorpcijski koeficijent, ali apsorpcija je uvijek veća kod refleksije pri malom upadnom kutu. Ovo se razmatranje odnosi samo na cilindrični uzorak korišten u Debye-Scherrerovoj metodi. Apсорpcijski faktor ima potpuno drugačiji oblik za uzorak oblika ravne plitice korišten u difraktometru (kakav imamo u laboratoriju).

Točan izračun apсорpcijskog faktora za cilindrični uzorak je često težak, stoga je sretna okolnost da ovaj efekt možemo obično zanemariti u proračunu difraktiranih intenziteta, kada je Debye-Scherrerova metoda korištena.

### 9.2.5 Temperaturni ili Debye-Wallerov faktor

Do sad smo promatrali kristal kao niz atoma smještenih na određena mjesta unutar kristalne rešetke. Atomi se termički gibaju, titraju, oko svojih središnjih pozicija, a amplituda titranja se povećava porastom temperature. Na sobnoj temperaturi

aluminij titra sa prosječnim pomakom od  $0.17\text{\AA}$ , što je oko 6 posto udaljenosti jednog atoma od drugog u njegovoj kristalnoj rešetci. To nije zanemarivo. Termička pobuda smanjuje intenzitet difraktirane zrake jer posjeduje efekt "zamagljivanja" granica kristalnih ravnina. Atomi više ne leže u matematičkim ravninama, nego u prostoru loše definiranih rubova. Stoga pojačanje intenziteta valova raspršenih pod Braggovim kutem na različitim paralelnim ravninama nije jednako dobro kao što bi bilo za kristal sa fiksiranim atomima. Uvjet pojačanja intenziteta je uvjet konstruktivne interferencije: zahtjev da razlika optičkih puteva dviju zraka ima cjelobrojnu vrijednost. Atomi koji definiraju ravnine osciliraju za neku udaljenost  $u$  u oba smjera oko središnje pozicije, pa kažemo da je "debljina" tih ravnina sada  $2u$ . Pod ovim uvjetima pojačanje postaje sve lošije kako se omjer  $u/d$  smanjuje. Visoke temperature povećavaju  $u$ . Povećanje kuta upada  $\theta$  povećava omjer  $u/d$  jer veće vrijednosti  $\theta$  podrazumijevaju manji  $d$  da Braggov uvjet bude zadovoljen. Valja primijetiti da termičke vibracije atoma u kristalu ne uzrokuju proširenje difrakcijskih linija, već se maksimalni intenzitet smanjuje. Valja napomenuti i da srednja amplituda titranja ne ovisi samo o temperaturi nego i o elastičnoj konstanti kristala. To u praksi znači da je vrijednost  $u$  mnogo veća za neki metal sa niskom temperaturom tališta poput olova nego za volfram, koji ima visoku temperaturu tališta. Termička vibracija atoma ima još jedan efekt na difrakcijski uzorak, koji nazivamo *difuzno raspršenje*, u engleskoj literaturi s prefiksom temperaturno (eng. „temperature-diffuse scattering“). Ono ubrajamo u pozadinski šum.

### 9.3 Princip rada rendgenskog difraktometra

Rendgenski difraktometar sastoji se od rendgenske cijevi iz koje izlazi rendgensko zračenje čiji intenzitet možemo podešavati širinom pukotine. Kružni mehanizam nosača uzorka zakreće kućište tako mijenjajući kut pod kojim zrake upadaju na uzorak. Prema Braggovoj jednadžbi, za točno određene vrijednosti parametara  $d$  i  $\theta$  dobivamo difrakcijske maksimume. Ranije spomenuta pukotina se nadovezuje na monokromator - uređaj koji propušta zračenje određene valne duljine. Kako bi detektirali difrakcijsko zračenje iza monokromatora slijedi detektor koji mjeri broj događaja (primjerice, scintilacijski detektor).

Detektor je postavljen u Bragg-Brentano geometriji, gdje se kreće oko uzorka po kružnoj putanji, a duljina tog uzorka je dužina koja je tetiva toj istoj kružnici. Koristeći matematičko svojstvo jednakosti kutova nad istom tetivom u kružnici, kut  $\theta$  ostaje konstantan duž putanje detektora po kružnici.



Slika 16: Rendgenski difraktometar u laboratoriju fizičkog odsjeka PMF-a u Zagrebu.

Kućište je spojeno na grijač, što omogućuje mjerenja na temperaturama višim od sobne, kao i na spremnik tekućeg dušika ili helija za mjerenje u niskotemperaturnom području. Difraktometar je spojen na računalo na kojem je instaliran softver za zadavanje parametara mjerenja i mjernog područja. Dobivena difrakcijska slika zapisuje se u ASCII podatkovni standard pogodan za izvrednjavanje u različitim računalnim alatima.

## 9.4 Teorijska pozadina rendgenske difrakcije u višefaznom uzorku

Rendgenska difrakcija u polikristalnim uzorcima izvrsna je tehnika za određivanje identiteta pojedinih uzoraka u višefaznoj smjesi, jer svaka faza ili materijal daje karakterističan "otisak prsta", vlastitu difrakcijsku sliku. Intenzitet difrakcijske linije svake od komponenata razmjernan je njenom udjelu u uzorku, a dan je sljedećim izrazom:

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{kK_{(hkl)\alpha}X_{\alpha}}{\rho_{\alpha}\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m} \quad (1)$$

gdje je:

$$k = \frac{I_0\lambda^3}{64r\pi} \left(\frac{e^4}{m_e c^2}\right) \quad (2)$$

faktor koji ovisi samo o eksperimentalnim uvjetima i ne ovisi o Braggovom kutu i efektima u uzorku.

$$K_{(hkl)\alpha} = \frac{M_{(hkl)\alpha}}{V_{\alpha}^2} |F|_{(hkl)\alpha}^2 \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2\theta \cos\theta}\right)_{(hkl)\alpha} \quad (3)$$

gdje su  $(hkl)$  Millerovi indeksi,  $X_{\alpha}$  maseni udio faze  $\alpha$ ,  $\rho_{\alpha}$  gustoća faze  $\alpha$ ,  $(\mu/\rho)_m$  maseni apsorpcijski koeficijent uzorka, te naposljetku  $K_{(hkl)\alpha}$  konstanta za danu

kristalnu strukturu  $\alpha$ , difrakcijsku liniju  $i$ , te dane eksperimentalne uvjete,  $\left(\frac{1+\cos^2(2\theta)}{\sin^2\theta\cos\theta}\right)_{(hkl)\alpha}$  je Lorentzova i polarizacijska korekcija za difraktometar.

Najveći problem leži u nepoznavanju masenog apsorpcijskog koeficijenta uzorka  $(\mu/\rho)_m$ . On je funkcija udjela pojedinih tvari u smjesi, što mi upravo trebamo odrediti, pa moramo naći način kako premostiti nepoznanicu. Taj se problem rješava uzimanjem omjera intenziteta različitih uzoraka, te se taj faktor pokradi. Ovo se naziva metodom unutarnjeg standarda. Još jedan pristup rješavanju tog problema je RIR (Reference Intensity Ratio) metoda, kojom se dodaje poznati standard i uzima omjer intenziteta difrakcijskih linija u uzorku i intenziteta linija čistih faza.

## 9.5 Kvantitativna fazna analiza korištenjem Rietveldove metode

Zašto Rietveldova metoda? Veliki pomak u korištenju podataka dobivenih difrakcijom u polikristalu za istraživanje strukture materije nastao je kada je Rietveld shvatio da detaljni profil kutnog raspršenja, dobiven neutronsom difrakcijom, sadrži mnogo više informacija nego samo dobiveni intenziteti difrakcijskih maksimuma faza neke tvari. Rietveldova metoda koristi se za utočnjavanje dobivenog strukturnog modela. Glavni joj je cilj utočnjavanje kristalne strukture varijacijom strukturnih parametara, te parametara koji imaju direktan efekt na difrakcijsku sliku, kako bi dobili najveću podudarnost između teorijske i snimljene difrakcijske slike. Metoda je izvorno bila namijenjena utočnjavanju kristalne strukture korištenjem podataka dobivenih neutronsom difrakcijom u polikristalu. Koristi analizu cijele izmjerene slike. Podatke utočnjavamo metodom najmanjih kvadrata; razlikom kvadrata opaženih i teorijskih vrijednosti intenziteta u svakom koraku na digitalnoj slici.

$$WSS = \sum_i w_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2, w_i = \frac{1}{I_i^{exp}} \quad (1)$$

gdje su  $I_i^{exp}$  i  $I_i^{calc}$  opaženi i izračunati intenziteti u  $i$ -tom koraku na difrakcijskoj slici,  $w_i = \frac{1}{I_i^{exp}}$  težinski faktor pri  $i$ -tom koraku. Sumacija za intenzitete ide po kutnim položajima  $2\theta$  prilikom rotacije detektora oko uzorka. U Rietveldovoj analizi se promatraju intenziteti u danim kutnim položajima  $2\theta$ , a ne intenziteti određenih difrakcijskih linija. Intenzitet za pojedini kutni položaj računa se zbrajanjem doprinosa pozadinskog šuma i svih susjednih Braggovih maksimuma. Izraz za intenzitet u točki  $2\theta_i$  je

$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{N_{faza}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{maksimuma}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (2)$$

gdje član  $bkg_i$  označava pozadinsku vrijednost, članovi  $P_{k,j} A_j$  se odnose na maksimume koji potječu od refleksije, član  $S_F \sum_{j=1}^{N_{faza}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{maksimuma}} L_k |F_{k,j}|^2$  se odnosi na difrakcijski intenzitet koji određuje "maksimum" maksimuma. Proširenje maksimuma ("line broadening") određuje član  $S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j})$  koji zahtijeva poznavanje

veliĉine HWHM i pozadinskog űuma. Izraz za poluűirinu na polovici maksimuma, HWHM, je:

$$HWHM^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W \quad (3)$$

gdje su U, V i W parametri poluűirine. Sumaciju po maksimumima vrűimo sumom po indeksu  $k$ , koja nam odreĉuje broj i poziciju pojedinog maksimuma.

Ĉlan  $bk g_i$  je polinom u varijabli  $2\theta$  koji moűemo napisati kao:

$$bk g(2\theta)_i = \sum_{n=0}^{N_b} a_n (2\theta_i)^n \quad (4)$$

$N_b$  je stupanj polinoma, a  $a_n$  su koeficijenti polinoma. Za kompleksnije pozadine dostupne su specifiĉne formule. Faktor koji odreĉuje skalu izraĉunatog intenziteta  $I_{calc}$  je

$$S_j = S_F \frac{f_j^2}{V_j} \quad (5)$$

gdje je  $S_j$  opĉeniti faktor Rietveldove metode koji odreĉuje skalu za neku fazu.  $S_F$  je intenzitet zrake koji ovisi o mjerenju.  $f_j$  je volumni udio faze, a  $V_j$  je volumen jediniĉne ĉelije neke faze (u nekim programima za obradu Rietveldovom metodom ulazi u strukturni faktor  $F$ ).  $f_j$  je volumni udio faze, a  $V_j$  volumen jediniĉne ĉelije neke faze (u nekim programima za obradu Rietveldovom metodom ide u strukturni faktor  $F$ ).  $L_p$  ili Lorentz-polarizacijski faktor ovisi o nekoliko faktora poput:

- instrumentalne geometrije
- monokromatoru (kutu  $\alpha$  u izrazu veliĉine  $P_h$ )
- detektoru
- űirini zrake/volumenu uzorka
- kutnoj poziciji uzorka. Za instrument u Bragg-Brentano geometriji vrijedi izraz:

$$L_p = \frac{1 + P_h \cos^2(2\theta)}{2(1 + P_h) \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (6)$$

gdje je  $P_h = \cos^2(2\alpha)$ . Őto se tiĉe strukturnog faktora, u njegov opĉeniti izraz ukljuĉujemo multiplicitet  $k$  - te refleksije (s Millerovim indeksima  $h, k, l$ ),  $m_k$ . Atomski faktor rasprűenja  $f_n$ , te temperaturni Debye-Wallerov faktor  $B_n$  daju bitan doprinos. Opĉeniti izraz za  $|F_{k,j}|^2$  glasi:

$$|F_{k,j}|^2 = m_k \left| \sum_{n=1}^N f_n e^{-B_n \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} (e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}) \right|^2 \quad (7)$$

gdje je  $N$  broj atoma,  $x_n, y_n, z_n$  koordinate  $n$ -tog atoma,  $f_n$  atomski faktor rasprűenja. Atomski strukturni faktor za rendgenske zrake opada poveĉanjem kuta difrakcije, te je proporcionalan broju elektrona. Temperaturni faktor

(Debye-Wallerov, "B") ubrzava opadanje strukturnog faktora. Apsorpcijski faktor u slučaju Bragg-Brentano geometrije kao što je naša u laboratoriju, gdje je uzorak nanesen na postolje u debelom sloju, možemo izračunati kao

$$A_j = \frac{1}{2\mu} \quad (8)$$

gdje je  $\mu$  linearni apsorpcijski koeficijent uzorka. Za tanki uzorak ili film apsorpcija ovisi o kutu  $2\theta$  (Debye-Scherrerova geometrija). Koeficijent  $P_{k,j}$  predstavlja preferiranu orijentaciju kristala ili "teksturu". March-Dollase izraz, koji određuje taj koeficijent, glasi:

$$P_{k,j} = \frac{1}{m_k} \sum_{n=1}^{m_k} \left( P_{MD}^2 \cos^2 \alpha_n + \frac{\sin^2 \alpha_n}{P_{MD}} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (9)$$

gdje je  $P_{MD}$  March-Dollase parametar, a  $\alpha_n$  kut između vektora preferirane orijentacije i kristalografske ravnine hkl u sustavu kristalografske ćelije. Formula je namijenjena za uređaj koji radi u Bragg-Brentano geometriji, a posjeduje cilindričnu simetriju. Funkcija oblika profila (eng. *profile shape function*) je ovakvog oblika:

$$S_j(2\theta_j - 2\theta_k, j) \quad (10)$$

a dostupna je u različitim izvedbama: Gauss, Cauchy, Voigt, Pseudo-Voigt, Pearson VII itd. Broj maksimuma određen je simetrijom i prostornom grupom uzorka. Jedan maksimum sastavljen je od svih ekvivalentnih refleksija  $m_k$ . Poziciju izračunavamo iz izraza za međumrežnu razmak  $d$  koristeći matricu recipročne rešetke. Radi konciznosti navest ćemo samo izraz za međumrežni razmak podrazumijevajući da su faktori  $s_{i,j}$  dani u matricnom zapisu.

$$d_{hkl} = \frac{V_C}{\sqrt{s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{13}hl + 2s_{23}kl}} \quad (11)$$

Kao što smo već spomenuli, težinski zbroj kvadrata (WSS) (eng. *Weighted Sum of Squares*) je funkcija koju trebamo minimizirati.

## 9.6 Određivanje veličine kristalita i deformacija

Devijacije kristala nalaze se u svim smjerovima, te utječu na širenje difrakcijskih maksimuma. Veličina kristalita i naprezanje rešetke su dvije glavne odrednice koje možemo iščitati iz analize širine difrakcijskih maksimuma.[12]

Zbog formacije polikristalnih nakupina ili agregata, veličina kristalita nije jednaka veličini čestice. Nesavršenosti kristala možemo mjeriti poznavajući konstante kristalne rešetke. Na Braggov difrakcijski maksimum utječu veličina kristalita i naprezanje rešetke. Oni utječu konkretno na širinu maksimuma i intenzitet, te pomiču položaj maksimuma. Veličinu kristalita možemo opisati Scherrerovom formulom u kojoj se ona mijenja s faktorom  $\frac{1}{\cos\theta}$ .

Naprezanje se mijenja s faktorom  $\tan \theta$ . Do proširenja koja nastaju zbog promjene veličine kristalita ili naprezanja dolazimo promatrajući difrakcijske maksimume kao funkcije kuta  $2\theta$ .

Postoji nekoliko različitih pristupa određivanju veličine kristalita i deformacija kristalne rešetke. Jedan od pristupa jest putem Scherrerove jednadžbe, koja glasi:

$$t = \frac{C\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

gdje je  $t$  srednja veličina kristalita,  $C$  je bezdimenzionalan faktor oblika kristala, tipičnih vrijednosti u rasponu od 0.9 do 1.  $B$  je puna širina na polovici difrakcijskog maksimuma (FWHM) s korekcijom zbog instrumentalnog proširenja, a  $\theta$  je Braggov kut. Faktor  $B$  se računa kao:

$$B^2 = U^2 - S^2 \quad (2)$$

za gausijanske profile ili

$$B = U - S \quad (3)$$

za Cauchy-tip profila. U obje jednadžbe  $B$  odgovara punoj širini na polovici maksimuma (FWHM) s korekcijom za veličinu kristalita pri računanju Scherrerovom jednadžbom.  $U$  i  $S$  su pune širine na polovici maksimuma za nepoznati ( $U$ ) i standardni ( $S$ ) maksimum.

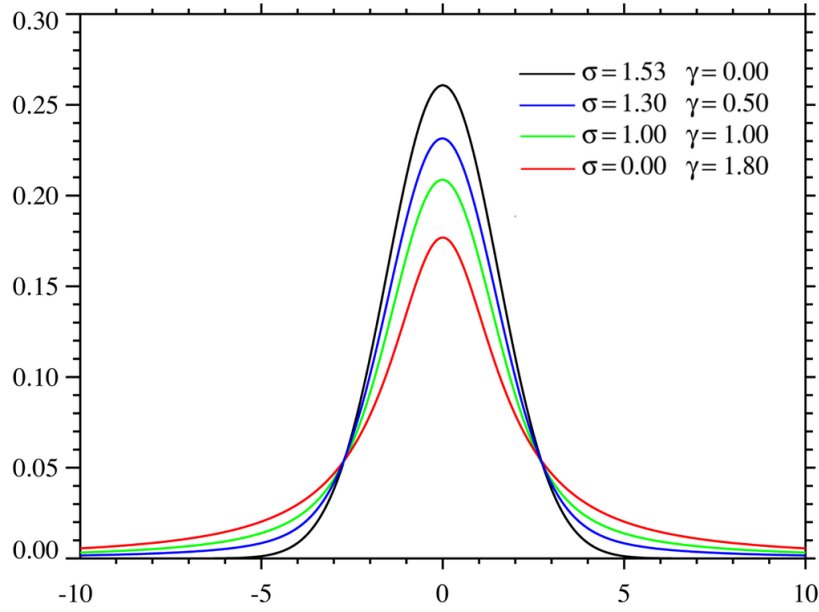
Jedna od metoda je Warren-Averbach-Bertautova metoda. Drugi pristup je temeljen na pretpostavci da se širina profila maksimuma uslijed veličine zrna ili deformacija može opisati Gaussovom ili Cauchyjevom funkcijom.

Danas su metode koje uključuju integralnu širinu unaprijeđene, pa se koristi Voigtova funkcija koja je konvolucija Gaussove i Lorentzove funkcije. Voigtovu (ili često u hrvatskoj literaturi Voightovu) funkciju ćemo opisati ovdje zbog njene važnosti. Voigtova funkcija je zadana kao:

$$V(x; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx' \quad (4)$$

gdje je  $x$  frekvencija.  $G(x; \sigma)$  je centrirana Gaussova funkcija, a  $L(x; \gamma)$  centrirana Lorentzova funkcija. Pod pojmom centrirana podrazumijeva se da je njen maksimum iznad točke  $x = 0$ , kao na donjoj slici za Voightovu funkciju. Parametar  $x'$  nam određuje pomak maksimuma funkcije duž x-osi u odnosu na ishodište.





Slika 17: Centrirana Voigtova funkcija za četiri slučaja. Za svaki slučaj je puna duljina na pola maksimuma (znači dvostruka HWHM duljina) blizu 3.6. Crna i crvena krivulja su granični slučajevi Gaussijana ( $\gamma = 0$ ) i Lorentzijana ( $\sigma = 0$ ).

$G(x; \sigma)$  je definirana kao

$$G(x; \sigma) \equiv \frac{e^{-x^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (5)$$

a Lorentzova funkcija kao

$$L(x; \gamma) \equiv \frac{\gamma}{\pi(x^2 + \gamma^2)}. \quad (6)$$

Voigtova funkcija je normalizirana, jer je konvolucija normaliziranih funkcija:

$$\int_{-\infty}^{\infty} V(x; \sigma, \gamma) dx = 1 \quad (7)$$

Funkcija profila maksimuma izmjerene difrakcijske linije  $h(\epsilon)$  je konvolucija fizikalnog (čistog) profila maksimuma  $f(\epsilon)$  i instrumentalnog profila  $g(\epsilon)$ :

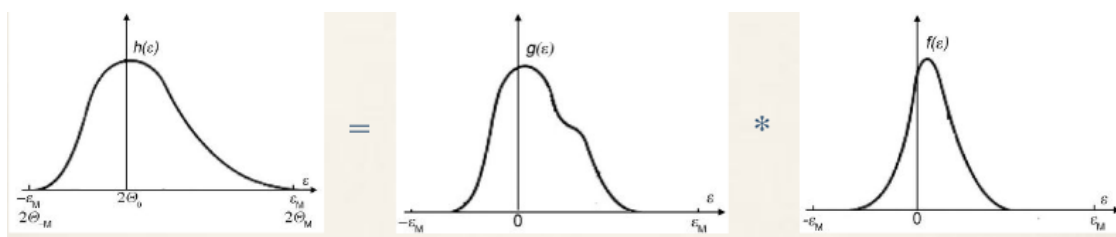
$$h(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t)f(\epsilon - t)dt \quad (8)$$

gdje je  $\epsilon$  mjera kutnog odstupanja točke od stvarnog Braggovog kuta  $2\theta_0$ .

Idealni uzorak mjerjen na idealnom difraktometru davao bi  $\delta$ -funkcije, tj. maksimume beskonačno male širine[7]. Maksimumi su prošireni upravo zbog nepravilnosti mikrostrukture i nesavršenosti difraktometra.

Širina opaženog difrakcijskog maksimuma sadrži doprinos instrumentalnog proširenja i proširenja zbog mikrostrukture uzorka.[7] Što podrazumijevamo pod proširenjima zbog mikrostrukture? To su mala veličina kristalita i deformacije.

Kako možemo otkriti i ukloniti instrumentalno proširenje? Najprije snimimo standardni uzorak, kao npr. silicij. Taj materijal treba imati što manje defekata i velika kristalna zrna. Tada moramo učiniti dekonvoluciju opaženog profila. Kako to izgleda? Na slici dolje, slijeva nadesno, vidimo shematski prikaz originalnog opaženog difraktograma, te dobivenih funkcija, tj. instrumentalnog profila i difrakcijskog profila nakon dekonvolucije.[7]



Slika 18: Opaženi, instrumentalni i čisti difrakcijski profil

Obilježja opaženog profila koja utječu na njegov oblik su mali kristaliti, deformacije, defekti i instrumentalno proširenje. Obilježja instrumentalnog profila koji ga određuju su veliki kristaliti, reda veličine mikrometra ili veći, struktura bez defekata i deformacija. Čisti difrakcijski profil karakteriziraju mali kristaliti, te pogreške i deformacije. Ono što nam je nepoznato je čisti difrakcijski profil i to tražimo. Ranije smo naveli izraz (5) koji opisuje konvoluciju dvije funkcije. Možemo pridružiti funkciju  $h(\epsilon)$  opaženom,  $g(\epsilon)$  instrumentalnom (primijetite promjenu  $t \rightarrow \epsilon$ ,  $t$  nam je samo varijabla integracije), te  $f(\epsilon)$  čistom difrakcijskom profilu kojeg tražimo.[7]

Da bi dobili funkciju  $f(\epsilon)$  čistog difrakcijskog profila, nužno je razviti opaženi i instrumentalni profil u Fourierov red. Tada imamo:

$$\begin{aligned}
 h(\epsilon) &= \sum_{-\epsilon_M}^{\epsilon_M} H(t) e^{\frac{-i\pi \epsilon t}{\epsilon_M}} \\
 g(\epsilon) &= \sum_{-\epsilon_M}^{\epsilon_M} G(t) e^{\frac{-i\pi \epsilon t}{\epsilon_M}} \\
 f(\epsilon) &= \sum_{-\epsilon_M}^{\epsilon_M} F(t) e^{\frac{-i\pi \epsilon t}{\epsilon_M}}
 \end{aligned} \tag{9}$$

gdje je  $[-\epsilon_M, \epsilon_M]$  kutni interval definicije funkcija. Koristeći obrnutu Fourierovu transformaciju i svojstvo konvolucije možemo dobiti izraze za  $F(t)$

fizikalnog difrakcijskog profila:

$$F_{re}(t) = \frac{H_{re}(t)G_{re}(t) + H_{im}(t)G_{im}(t)}{G_{re}^2(t) + G_{im}^2(t)} \quad (10)$$

$$F_{re}(t) = \frac{H_{im}(t)G_{re}(t) - H_{re}(t)G_{im}(t)}{G_{re}^2(t) + G_{im}^2(t)}$$

Dobiveni  $F_{re}(t)$  i  $F_{im}(t)$  za određenu difrakcijsku liniju se dalje koriste u Warren-Averbach-Bertautovoj ili William-Hallovjoj metodi.  $t$  transformiramo u  $L$  relacijom:

$$L = \frac{\lambda t}{4(\sin \theta_M - \sin \theta_0)} \quad (11)$$

gdje je  $\lambda$  valna duljina rendgenskog zračenja,  $\theta_M$  gornja granica kuta otklona, a  $\theta_0$  Braggov kut. Usrednjavamo  $L$  da dobijemo prosječnu veličinu kristalita  $\langle L \rangle_A$ . Prosječna veličina sada je dana kao:

$$\langle L \rangle_A = \frac{-1}{\frac{dF(L)}{d(L)}} \quad (12)$$

Da bismo dobili prosječnu veličinu kristalita, trebamo korigirati  $\langle L \rangle_A$  za faktor koji ovisi o obliku kristalita. U slučaju kristalita u obliku kugle,  $\langle D \rangle_A \approx \frac{3}{2} \langle L \rangle_A$ , gdje je  $\langle D \rangle_A$  radijus kugle kristalita. Williamson-Hallova metoda uključuje poznavanje difrakcijskog profila  $f(\epsilon)$  koji je konvolucija profila veličine kristalita  $p(\epsilon)$  i profila deformacije  $s(\epsilon)$ . Širina profila od  $p(\epsilon)$ ,  $\beta_p$  i od  $s(\epsilon)$ ,  $\beta_s$  mogu se povezati sa širinom profila od  $f(\epsilon)$  koristeći Schoening-Halder-Wagner relaciju:

$$\frac{\beta_p}{\beta_i} = 1 - \left(\frac{\beta_s}{\beta_i}\right)^2 \quad (13)$$

Relaciju možemo preoblikovati korištenjem Sherrerove relacije  $\beta_p = \lambda/(L \cos \theta_0)$  i Wilsonove relacije  $\beta_s = 2e \tan \theta_0$  prethodna relacija postaje:

$$\left(\frac{\gamma}{\sin \theta_0}\right)^2 = \frac{\lambda}{L} \frac{\gamma}{\sin^2 \theta_0} + (4e)^2 \quad (14)$$

gdje je  $\gamma = \beta_i \cos \theta_0$ . Za analizu proširenja difrakcijskih linija koristi se program X'Pert High Score Plus, koji koristi metodu Rietveldovog utočnjavanja. U tom programu računamo veličinu kristalita  $D_i$  prema izrazu:

$$D_i = \frac{180}{\pi} \frac{\lambda}{(W_i - W_{std})^2} \quad (15)$$

gdje je  $W_i$  parametar koji opisuje poluširinu difrakcijske linije  $i$ -te faze,  $W_{std}$  parametar koji opisuje poluširinu difrakcijskih linija standarda,  $\lambda$  je valna duljina rendgenskog zračenja.

Deformaciju kristalne rešetke  $e_i$  računamo prema izrazu:

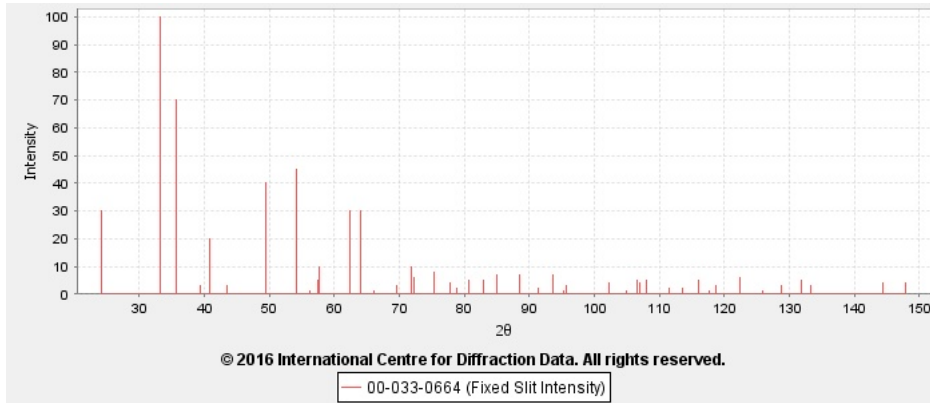
$$e_i = \frac{[U_i - U_{std} - (W_i - W_{std})]^2}{\frac{1}{100} \left(\frac{180}{\pi}\right) 4(2 \ln 2)^2} \quad (16)$$

gdje su:  $W_i$  i  $U_i$  parametri koji opisuju poluširinu difrakcijskih linija  $i$ -te faze, a  $W_{std}$  i  $U_{std}$  parametri koji opisuju poluširinu difrakcijskih linija standarda.[11]

Ova metoda je najtočnija metoda jer se maksimumi uzimaju u svom izvornom obliku, bez aproksimacija.

## 10 Rad u laboratoriju - eksperimentalni dio

Eksperimentalno smo provjerili duljinu brida jedinične ćelije hematita ( $Fe_2O_3$ ), te smo analizom u alatu XPert High Score Plus 3.0. dobili difraktogram. Iz difraktograma na slici smo išitali intenzitete  $I$  u ovisnosti o kutu  $2\theta$ .



Slika 19: Difraktogram hematita

Prema Millerovim indeksima, međumrežnim razmacima  $d$  i izrazu:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

dobili smo bridove  $a$  i  $c$  heksagonalne rešetke hematita. U prethodnom izrazu  $h, k$  i  $l$  predstavljaju Millerove indekse,  $a$  i  $c$  bridove,  $\frac{1}{d_{hkl}^2}$  međumrežni razmak za ravninu određenu pojedinim Millerovim indeksima. Bridovi iznose:

- $a = (5.0387 \pm 0.0080) \text{ \AA}$
- $c = (13.747 \pm 0.010) \text{ \AA}$

(2)

Što se savršeno podudara s podacima iz izvora[1].

## 11 Primjer: *in-situ* formacija Al-Zn krute otopine[15]

U ravnotežnom stanju na sobnoj temperaturi Al-Zn slitina se sastoji od dvije faze: fcc (aluminijeva matrica, M,  $\alpha$ -faza) i hcp (cinkovi precipitati,  $\beta$ (Zn)-faza). Zbog slabe međusobne interakcije cinkovi atomi ne formiraju međumetalne faze s aluminijevim atomima. Razlika od približno 7% između atomskog radijusa Al i Zn jako utječe na otapanje cinka u aluminijevoj matrici. Topljivost cinka u aluminiju povećava se s temperaturom i doseže oko 67% pri 382°C, postajući najveća od svih elemenata.

### 11.1 Rezultati i metoda strukturne karakterizacije

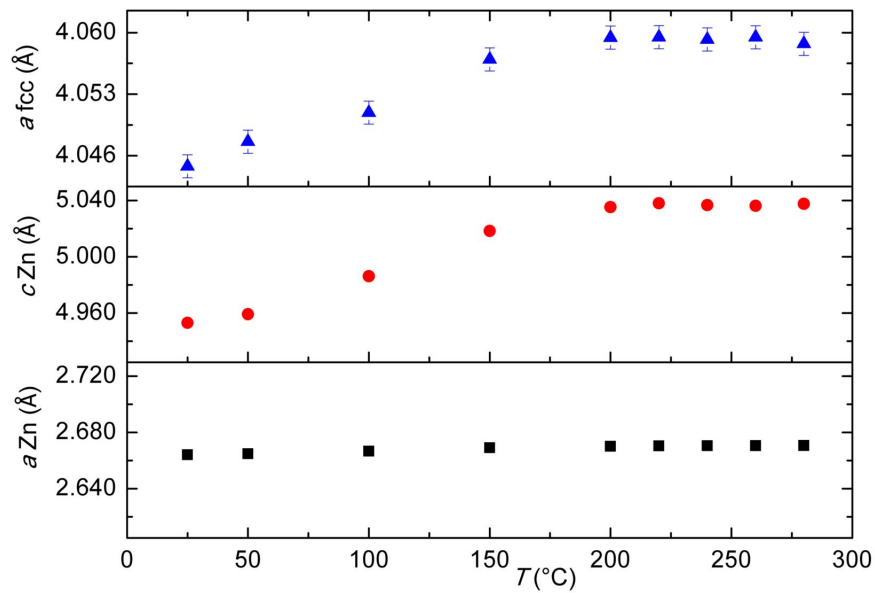
Strukturne promjene tijekom formacije krute otopine proučavane su metodom rendgenske difrakcije u polikristalu. Na slici 20. prikazane su difrakcijske slike uzorka pri temperaturama 30°C, 280°C i 300°C.

Korišten je uzorak pripremljen od 66.5% masenog udjela  $Fm\bar{3}m$  fcc kristalne strukture aluminija i 33.5% masenog udjela  $P6_3/mmc$  masenog udjela heksagonalne, gusto pakirane, (hcp) kristalne strukture cinka. Tijekom *in-situ* formacije Al-Zn krute otopine smanjuje se težinski udio cinka. Događaju se strukturne promjene u Zn i Al kristalnim rešetkama.

Što se točno događa?

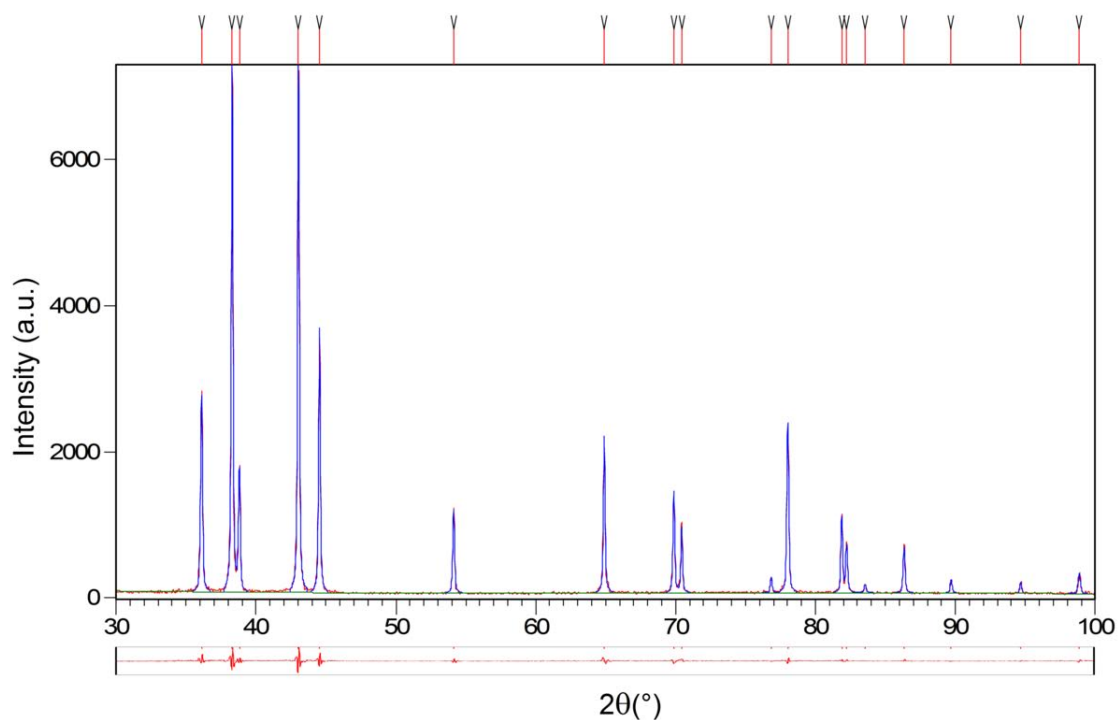
Kako temperatura raste parametri kristalne rešetke fcc i Zn faza se povećavaju gotovo linearno do 200°C. Temperatura od 200°C označava početak otapanja Zn atoma u Al rešetci. Ovaj proces kompenzira ili efektivno smanjuje parametre kristalne rešetke aluminija uzrokovane temperaturnim širenjem.

Razlog je taj što su cinkovi atomi koji ulaze u aluminijevu rešetku manji od aluminijevih. Zbog toga njihov ulazak u rešetku smanjuje parametre rešetke. Ovo se također očituje za parametre kristalne rešetke cinka jer se povećava koncentracija praznina u cinkovoj kristalnoj rešetci. Broj cinkovih atoma u aluminijevoj rešetci povećava se s temperaturom, a ovo kontinuirano kompenzira temperaturno širenje aluminijeve i cinkove kristalne rešetke. Ovaj proces se nastavlja do 300°C kada je formacija krute otopine gotova. Provedeno je i Rietveldovo utočnjavanje, a grafički prikaz rezultata je prikazan na dijagramu ispod.



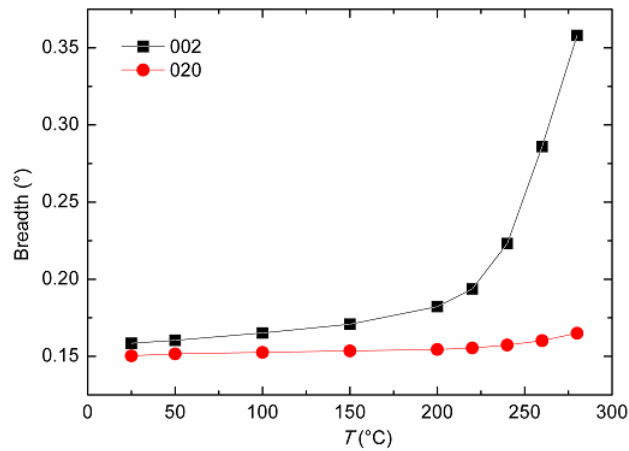
Slika 20: Temperaturna ovisnost parametara kristalne rešetke fcc i Zn faza u rasponu od sobne ( $25^{\circ}\text{C}$ ) do  $300^{\circ}\text{C}$ . Parametri rešetke fcc faze dani su kao plavi trokuti. Parametri rešetke za cink dani su kao crni kvadratići (parametar  $a$ ) i crveni kružići (parametar  $c$ ). Vertikalne linije predstavljaju predviđenu standardnu devijaciju parametara rešetke.

Grafički rezultat analize provedene Rietveldovom metodom na sobnoj temperaturi je prikazan ispod.



Slika 21: Grafički prikaz strukturne analize Rietveldovom metodom na sobnoj temperaturi. Eksperimentalni intenzitet prikazan je crveno, izračunati intenzitet plavo, a krivulja što predstavlja razliku je dana ispod.

Još je jedna bitna stavka koja je otkrivena tijekom formacije krute otopine: razlika u proširenju difrakcijskih maksimuma cinkovih precipitata pri povišenju temperature za različite kristalne ravnine, 020 i 002. Grafička reprezentacija integralne širine difrakcijskih maksimuma dana je na slici ispod. Valja napomenuti da integralna širina predstavlja širinu pravokutnika koji je jednake visine (intenzitet) i površine (integrirani intenzitet) kao i difrakcijski maksimum.



Slika 22: Temperaturna ovisnost integralnih širina difrakcijskih linija cinka: 002 (crni kvadratići) i 020 (crveni kružići).

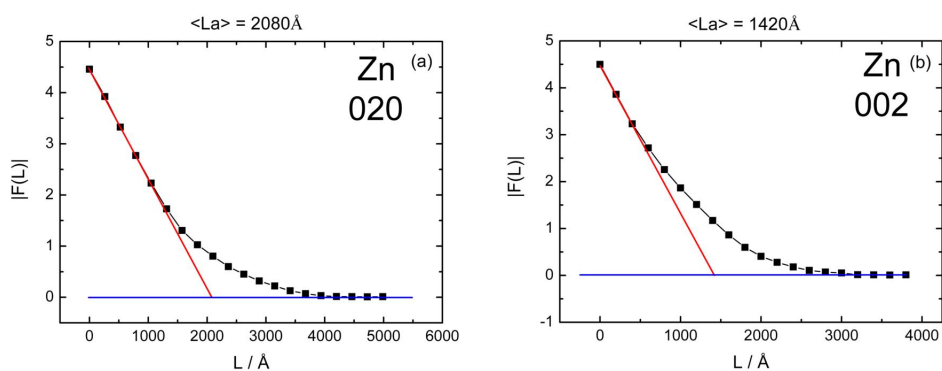
Ovaj primjer nam daje priliku da testiramo XBroad, program za analizu veličine i deformacija proširenja difrakcijske linije. Program obavlja dekonvoluciju po Stokesu da bi razdvojio čisti difrakcijski od instrumentalnog profila. Slijedi Warren-Averbachova ili Williamson-Hallova analiza. Jedna od glavnih prednosti Xbroada jest njegova sposobnost odrediti veličinu kristalita u različitim smjerovima, što daje dodatne informacije o obliku kristalita. Xbroad primjenjuje pojednostavljenu Warren-Averbach metodu pod pretpostavkom da nema proširenja difrakcijske linije uzrokovane deformacijama kristalne rešetke.

Prema izrazu (11) u odjeljku 10.6., XBroad računa prvih 20 Fourierovih koeficijenata, te izrađuje  $F(L) - L$  dijagram, gdje je  $t$  red pojedinih Fourierovih koeficijenata. Nagib krivulje dijagrama  $F(L) - L$  u prvoj točki, kada  $L$  teži ka nuli, daje negativnu recipročnu vrijednost veličine kristalita,  $\langle L_A \rangle$ . Izraz je dan u odjeljku 10.6., pod brojem (12).

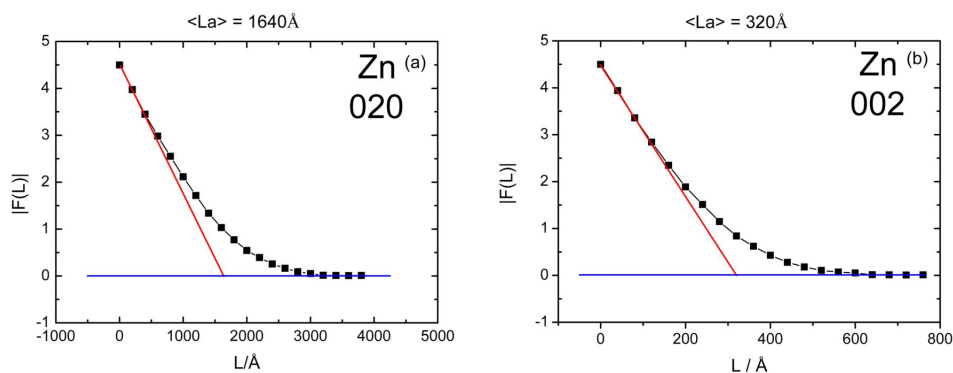
U slikama ispod možemo odrediti veličine kristalita iz nagiba pravca.

Duž  $c$  osi kristalit doživljava smanjenje dimenzija, što možemo vidjeti na slikama pri sobnoj temperaturi. Veličina duž osi  $a$  je  $2080\text{\AA}$ , a duž osi  $c$   $1420\text{\AA}$ . Na slikama je prikazana i veličina kristalita pri  $280^\circ\text{C}$ , gdje je veličina duž  $a$  osi  $1640\text{\AA}$ , a duž  $c$  osi  $320\text{\AA}$ .



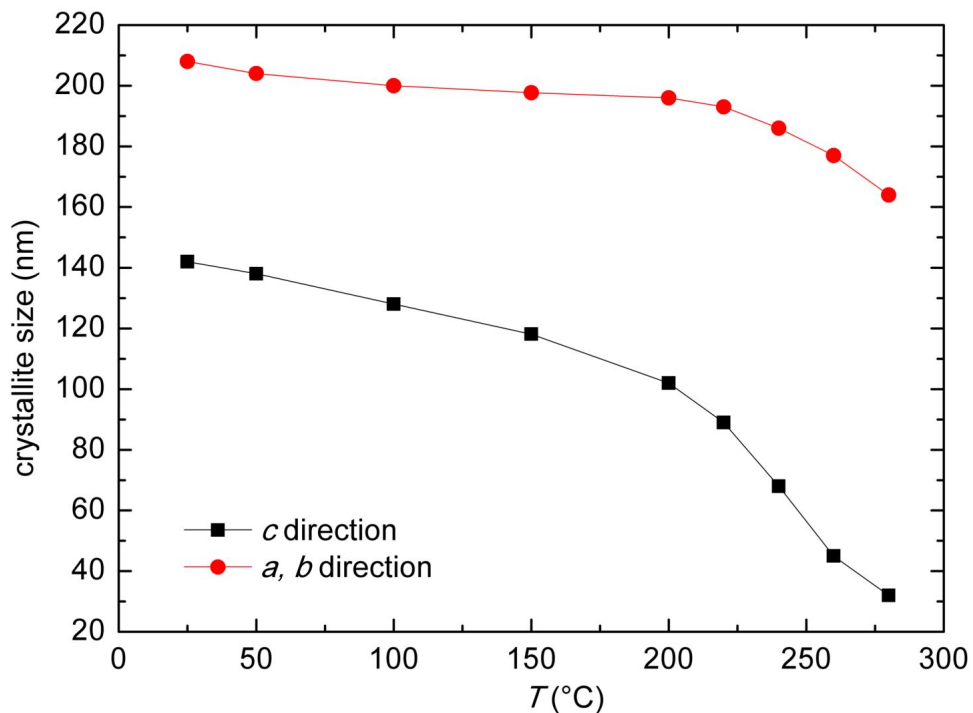


Slika 23



Slika 24: Dijagrami dobiveni korištenjem programa XBroad za cinkove difrakcijske linije pri sobnoj temperaturi i  $280^\circ\text{C}$ .

Slika dolje prikazuje trend prema kojem se smanjuje veličina kristalita duž  $c$  osi:



Slika 25

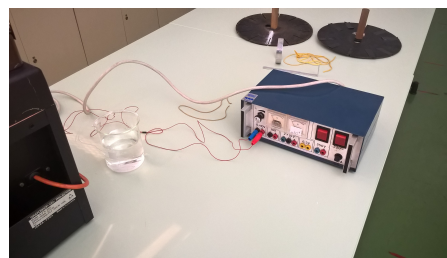
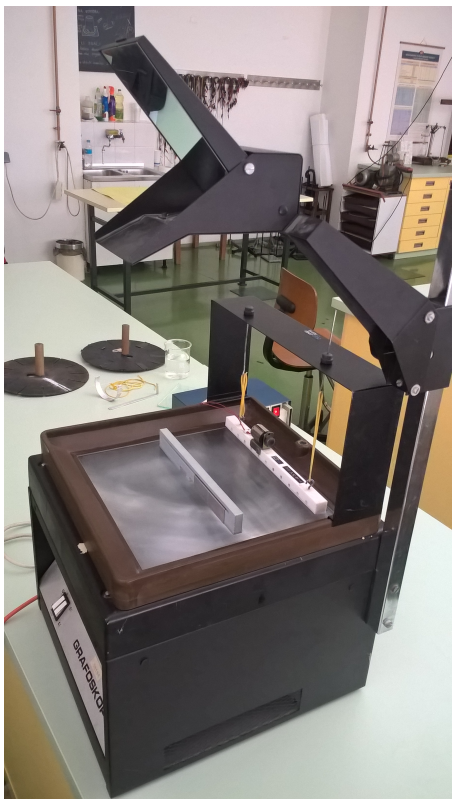
Što možemo zaključiti? Širenje kristalne rešetke pod utjecajem povećanja temperature se razlikuje duž osi  $a$  i  $c$ , te cinkovi precipitati u potpunosti nestaju pri temperaturi od  $300^{\circ}\text{C}$  i formira se slitina AlZn.

## 12 Metodički dio - difrakcija valova na vodi

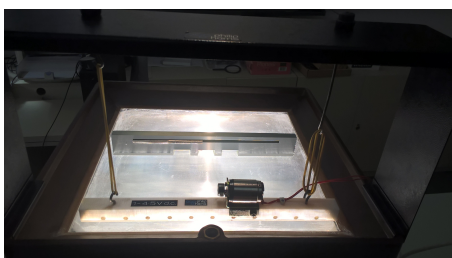
### 12.1 Eksperimentalni postav

- prozirna posuda za vodu
- držač na kojemu su dvije pukotine
- titrator - uređaj s elektromotorom koji proizvodi ravne valove
- grafoskop
- generator frekvencija
- čaša vode
- obična medicinska štrcaljka
- zastor za projekciju s grafoskopa

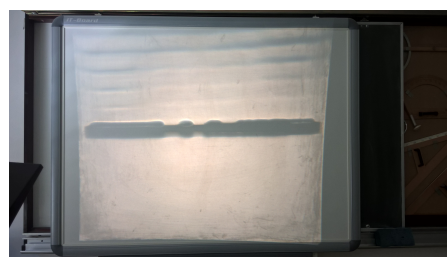
Cilj eksperimenta je uočiti kako se ogibaju valovi na vodi na dvije pukotine. Pukotine su postavljene direktno u vodenu posudu. U vodenu je posudu uliveno vrlo



(b) Generator frekvencija



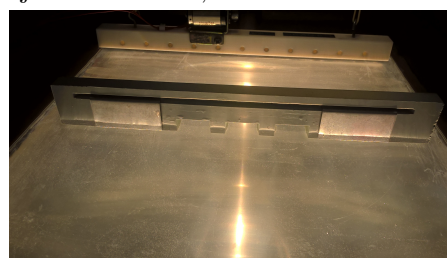
(c) Titrator i pukotine



(d) Slika na zastoru. S gornje strane opažamo ravne valove proizvedene titratorom, a s donje difraktirane, kružne valove.



(e) Slika cijelog postava tokom rada



(f) Pukotine s vratašcima za podešavanje veličine

Slika 26: Slike eksperimentalnog postava snimljene u praktikumu eksperimentalne nastave fizike fizičkog odsjeka.

malo vode, tek toliko da bi se difrakcija mogla opaziti. Efekt se bolje vidi u plićoj vodi. Da bi pojavu bolje opazili imamo štrcaljku kojom dodajemo ili vadimo vodu. Valove proizvodi titrator, obična daščica koja, pomoću pričvršćenog joj elektromotora, uranja i izranja iz vode u posudi prema zadanoj frekvenciji koju izabiremo na generatoru frekvencija.

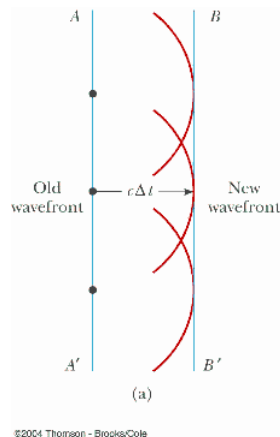
Soba je zamračena, a cijeli postav nalazi se na grafoskopu koji ga osvjetljava i projicira na bijeli zastor. Tu vidimo uvećan prikaz onoga što se događa u posudi.

## 12.2 Opis eksperimenta

Titrator na vodi proizvodi ravne valove. Ravni val, kada dođe do pukotine, doživljava ogib, te prema Huygensovom principu, svaka točka na fronti tog vala postaje izvor novog, kružnog vala. Učenicima to još nećemo priopćiti. To se jasno vidi u prostoru nakon pukotine. Iako se na fotografijama eksperimenta ne može vidjeti, golim okom se opažaju područja minimuma i maksimuma koja su vezana uz interferenciju. Putujuće tamne linije na zaslonu označavaju ravne valove, a putujuće polukružnice kružne valove sa središtem u pukotini.

Učenicima možemo postaviti pitanje što zapravo oni opažaju. Što su te tamne linije? Zašto su najprije to ravne linije prije pukotina, a zatim kružnice? Što se dogodilo? Neki će možda odgovoriti da je došlo do ogiba vala, budući da su već čuli za to, ali većina ne bi trebala.

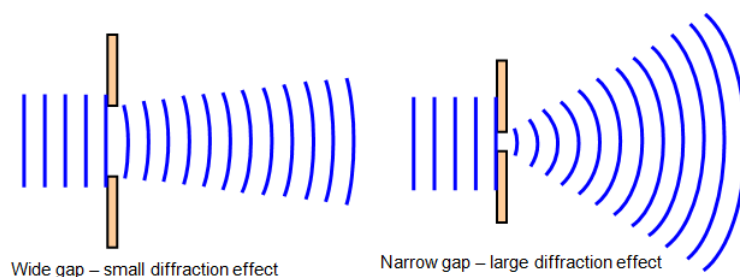
Možemo im izreći Huygensov princip i pokazati im sliku koja vizualno dočarava što se događa.



Slika 27: Huygensov princip[9]

Papir nam je platno na kojem možemo vidjeti što se događa na površini vode. Možemo varirati brzinu titranja titratora, te time utjecati na frekvenciju i valnu duljinu samog vala. Prema relaciji  $v_{vala} = \lambda f$ , brzina vala je direktno proporcionalna umnošku frekvencije i valne duljine. Učenike možemo pitati što će se dogoditi kada smanjimo broj titraja titratora u jedinici vremena. Kako će to utjecati na valnu duljinu vala prije pukotina? Kako će utjecati na valnu duljinu nakon pukotina?

Učenike možemo pitati utječe li promjena širine pukotine na val koji se širi nakon nje. Varirajući veličinu pukotine, možemo doći do trenutka kada je ogib (zapravo, oštrina savijanja valne fronte) najveći, što se događa kada je valna duljina vala približno jednaka veličini pukotine. Tada je oblik difraktiranog vala gotovo pravilan polukrug.



Slika 28: Huyensov princip[9]

Učenicima možemo predstaviti ogib valova na vodi pomoću slike ispod, na kojoj se vidi kako se morski valovi ogibaju na pukotini, te utječu na oblik plaže neposredno ispred pukotine.

Naš eksperimentalni postav nije zamišljen tako da pokaže zorno interferenciju valova, makar se ona može vidjeti promatraju li što se događa s valovima nakon što prijeđu pukotinu i udare u drugi kraj tanka.



At a beach in Tel Aviv, Israel, plane water waves pass through two openings in a breakwall. Notice the diffraction effect—the waves exit the openings with circular wave fronts, as in Figure 37.1b. Notice also how the beach has been shaped by the circular wave fronts.

Slika 29: Ogib valova na plaži u Tel Avivu, Izrael. Izvor:[13]

## Literatura

- [1] David Barthelmy, *Mineralogy Database*, <http://webmineral.com/data/Hematite.shtml.V6BdVLiLSM8>, posjećeno 14.08.2016.
- [2] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley publishing company, Inc., 1956.
- [3] UCL Department of Chemistry, Christopher Ingold Laboratories, *Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web, Course Material Master Index, School of Crystallography, Birkbeck College, University of London. Chapter: In the Beginning*.
- [4] M. Furić, *Moderne eksperimentalne metode, tehnike i mjerenja u fizici*, Školska knjiga - Zagreb, 1992.
- [5] Brković Nada i Pećina Planinka, *Fizika u 24 lekcije*, Element, Biblioteka Repetitio, 2013.
- [6] International Union of Crystallography, *Online Dictionary of Crystallography*, <http://reference.iucr.org/dictionary/Crystal>, posjećeno 14.08.2016.
- [7] Miroslav Požek, *Strukturna istraživanja, part I: difrakcijske metode*, <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~mpezek/PSEI/materijali/pxrd.pdf>, posjećeno 14.08.2016.
- [8] University of London School of Crystallography, Birkbeck College, *In the beginning*, <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/powintro/begin.htm>, posjećeno 14.08.2016.
- [9] Brooks Cole Thomson, *Atomic force microscopy*, 2004, <http://www4.uwsp.edu/physastr/kmenning/images/sj6.35.f.17.gif>, [Online; pristupljeno 29. kolovoza, 2016].
- [10] Antun Tonejc, *Što je difrakcija ili ogib?*, [http://www.phy.pmf.unizg.hr/fizgeo/tonejc/difrakcijska\\_vjetlost\\_kul.pdf](http://www.phy.pmf.unizg.hr/fizgeo/tonejc/difrakcijska_vjetlost_kul.pdf), posjećeno 14.08.2016.
- [11] Filip Torić, *Seminar iz eksperimentalnih istraživanja u fizici kondenzirane materije: Strukturna analiza MgB<sub>2</sub> dopiranog magnetskim nanočesticama Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*, (2014).
- [12] Vemula Sesha Sai Kumar Bandla Siva Kumari Yendrapati Taraka Prabhu, Kalagadda Venkateswara Rao, *X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation*, <http://file.scirp.org/pdf/WJNSE2014031314102564.pdf>, posjećeno 14.08.2016.
- [13] Rajka Jurdana Šepić, *Ogib - Difrakcija*, <http://www.phy.uniri.hr/~jurdana/10difrakcija.ppt>, posjećeno 14.08.2016.
- [14] Vladimir Šips, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Zagreb, Školska knjiga, 2003.

- [15] Željko Skoko, *Insight into microstructural development by XBroad program: Case of in-situ formation of the Al-Zn solid solution*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **80** (2015), 34–38.