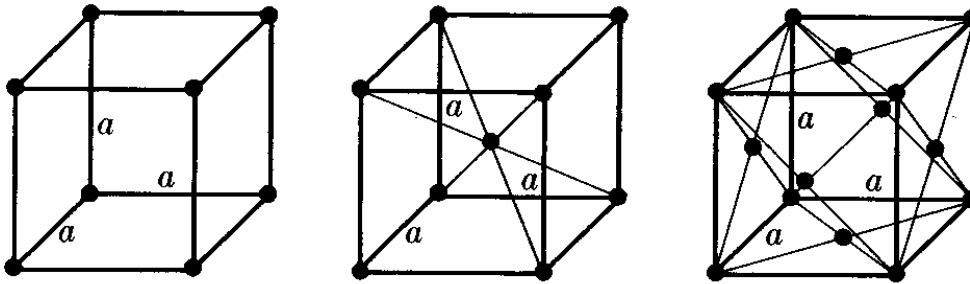


1.5 RÖNTGENDIFFRAKTIO

1.5.1 Kiinteän aineen rakenne

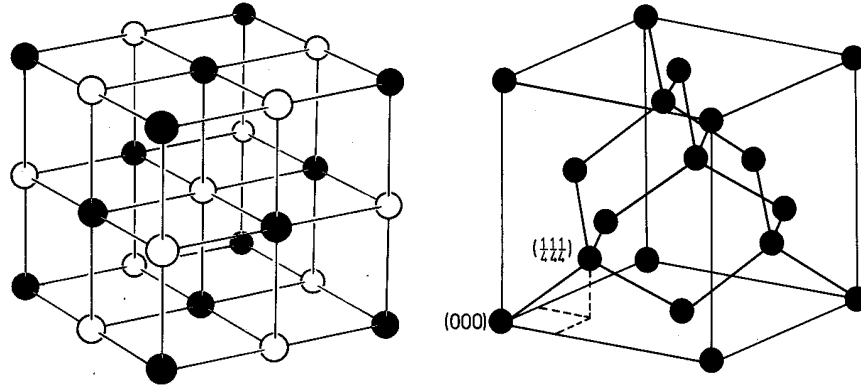
Kiinteät aineet voidaan luokitella kahteen ryhmään sen mukaan, millä tavalla niiden atomit tai molekyylit ovat järjestäytyneet. Amorfisten aineiden, kuten lasin, atomit tai molekyylit ovat järjestäytyneet säännönmukaisesti vain osittain tai eivät ollenkaan. Kiteisten aineiden atomit ja molekyylit sen sijaan ovat järjestäytyneet säännölliseksi hilaksi, jonka pisteet ja niiden väliset etäisyydet voidaan esittää matemaattisesti. Yksikkökopiksi kutsutaan hilan säännöllisesti toistuvaa rakennetta. Antamalla kopin sivujen pituuksille eli hilavakioille sekä niiden välisille kulmille eri arvoja saadaan kuusi symmetriaominaisuksiltaan erilaista kideluokkaa, joita ovat kuutiollinen, monokliininen, ortorombinen, tetragonaalinen, heksagonaalinen, romboedrinen sekä trikliininen kide. Tässä työssä tutkitaan näytteitä, joilla on kuutiollinen hilarakenne eli niiden yksikkökoppien tasojen väliset kulmat ovat suoria sekä sivujen pituudet yhtä pitkiä.



Kuva 1. Kuutiollisia hiloja: yksinkertainen kuutiollinen (simple cubic, sc), koppikeskeinen hila (body centered cubic, bcc) sekä tahkokeskeinen hila (face centered cubic, fcc) [1]. Hilavakiota eli kuution sivun pituutta on merkitty a :lla.

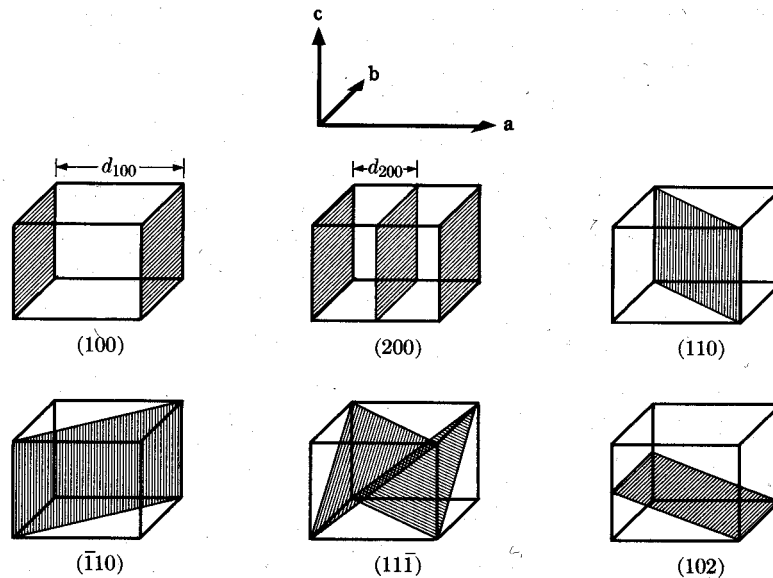
Kuvassa 1 on esitelty kuutiollisen hilan kolme eri muotoa. Sivujen leikkauspisteiden lisäksi atomeita voi olla myös kuution keskipisteessä (bcc, body centered cubic) tai sivutahkojen keskellä (fcc, face centered cubic). Hilapisteessä olevaa rakenneyksikköä kutsutaan hilan kannaksi ja se voi muodostua yhdestä tai useammasta atomista.

Tässä työssä tarkastellaan natriumkloridia (NaCl) ja piitä (Si). Niiden kiderakenne on tahkokeskeinen kuutio (fcc) ja kanta kaksiatominen. NaCl-hilan kannan atomit ovat pisteissä $(0,0,0)$ ja $a(\frac{1}{2},0,0)$ ja piin kannan atomit pisteissä $(0,0,0)$ ja $a(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ (kuva 2). NaCl voidaan esittää myös yksinkertaisena kuutiohilana, jonka joka toisessa kulmassa on Na^+ - ja joka toisessa Cl^- -ioni. Piin kiderakennetta kutsutaan timanttihilaksi.



Kuva 2. NaCl-hila [2] ja timanttihila [3].

Hilapisteet muodostavat hilatasoja, joiden orientaatiota kuvataan ns. Millerin indeksien (h, k, l) avulla. Jos origo kiinnitetään yksikkökopin yhteen kulmaan, taso leikkaa kopin särmien määrittämät akselit kohdissa a/h , a/k ja a/l , joissa a on kopin sivun pituus. Samansuuntaiset tasot saadaan kertomalla Millerin indeksit jollain kokonaisluvulla, esim. $2 \cdot (111)$ on (222) . Tällä tavoin saadut hilatasot ovat vastaavasti tiheämmässä. Kidenäytteitä tarkasteltaessa ilmoitetaan yleensä näytteen pinnan hilataso, esim. NaCl(100). Kuvassa 3 on esitetty muutamia hilatasoja suorakulmaiselle yksikkökopille (kuutiolliselle kopille sivujen pituudet $a = b = c$).



Kuva 3. Hilatasojen esittäminen Millerin indeksejä käyttäen [1]. d on hilatasojen välinen etäisyys.

1.5.2 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktio (X-Ray Diffraction, XRD) on menetelmä, jolla voidaan tutkia kiinteän aineen rakennetta. Menetelmä perustuu sähkömagneettisen säteilyn aaltoluonteeseen ja periodisesta hilarakenteesta heijastuvien tasoaaltojen interferenssiin.

Käytetyn röntgensäteilyn aallonpituus λ on luokkaa $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) eli säteily vastaa suuruusluokaltaan atomien välisiä etäisyyksiä kiinteässä aineessa. Sähkömagneettiselle säteilylle sähkökentän voimakkuus on

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t + \phi) = E_0 \cos(2\pi \nu t + \phi), \quad (1)$$

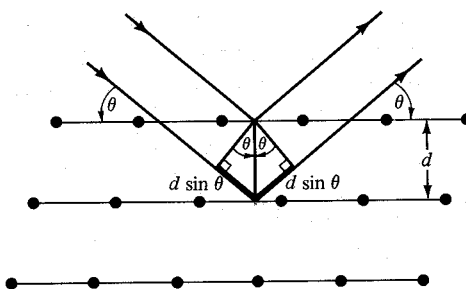
jossa E_0 on säteilyn amplitudi, ω on kulmataajuus, $\nu = c/\lambda$ on taajuus sekä t on aika ja ϕ vaihe-ero. Peräkkäisistä atomitasoista heijastuneet aallot vahvistavat toisiaan, jos ne ovat samassa vaiheessa. Kosinifunktion jaksollisuudesta $\cos(x + n2\pi) = \cos(x)$ johtuen saadaan vahvistavan interferenssin ehdoksi

$$\phi = \omega \Delta t = n2\pi, \quad (2)$$

jossa n on positiivinen kokonaisluku. Peräkkäisistä atomitasoista heijastuneiden säteiden matkaero (kuva 4) on $2d \sin(\theta)$, jolloin $\Delta t = 2d \sin(\theta)/c$, ja

$$\omega \Delta t = \frac{4\pi d \sin(\theta)}{\lambda} = n2\pi \Leftrightarrow \quad (3)$$

$$n\lambda = 2d \sin(\theta). \quad (4)$$



Kuva 4. Braggin diffraktio sarjasta atomitasoja. Tasojen etäisyys toisistaan on d ja kahdesta peräkkäisestä tasosta heijastuneiden säteiden matkaero $2d \sin(\theta)$. [2]

Kaava (4) tunnetaan yleisesti Braggin lakina. Kokonaisluku n ilmoittaa heijastuksen kertaluvun. Braggin laki voidaan ilmaista myös muodossa

$$\lambda = 2 \frac{d}{n} \sin(\theta) = 2d_n \sin(\theta), \quad (5)$$

jolloin kertaluku on huomioitu tasojen välisenä efektiivisenä etäisyytenä $d_n = d/n$. Vahvistava interferenssi ilmenee siis silloin, kun hilatasojen välimatka on aallonpituuden moninkerta. Kyseessä eivät kuitenkaan välttämättä ole todelliset atomitai molekyyllitasot ja siksi on kätevintä määrittää yhtälö, jolla voidaan laskea diffraktiokulmat kaikille yksikkökopin muodolta ja tilavuudelta erilaisille joukoille hiloja. Kuutiollisille hiloille hilatasojen etäisyys d_n saadaan lausekkeesta [1]

$$\frac{1}{d_n^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2), \quad (6)$$

jossa a on yksikkökopin sivun pituus eli hilavakio ja h, k ja l ovat hilan Millerin indeksit. Kaava (6) on luonnollisesti erilainen muille kideluokille. Yhdistämällä kaavat (5) ja (6) saadaan kaavan (7) mukainen ehto diffraktiokulmille

$$\sin^2(\theta) = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2). \quad (7)$$

Kulmat, joissa diffraktiopiikkejä havaitaan määräytyvät siis Braggin laista (kaava (5)). Piikkien intensiteettiin vaikuttaa aineen hilarakenne; tätä vaikutusta kuvaa niin kutsuttu muototekijä (form factor). Muototekijä on kompleksiarvoinen funktio [1], joka määräytyy sekä tason Millerin indekseistä (h, k, l) että tason atomien sirontatekijöistä. Atomin sirontatekijä kuvaa sen kykyä heijastaa röntgensäteitä. Muototekijän vaikutuksesta samansuuntaisten tasojen diffraktiopiikkien intensiteetti pienenee Millerin indeksien kasvaessa.

Tarkasteltaessa kidenäytettä, jonka pinta on määritelty indekseillä (h, k, l), tulee huomioida kaikki pinnan suuntaiset tasot eli tasot $n * (h, k, l)$, jossa n on kokonaisluku. Muototekijän avulla voidaan laskea, mitkä näistä aiheuttavat diffraktiomaksimin kaavan (7) mukaiseen kulmaan. Natriumkloridin tapauksessa piikkiä ei synny, mikäli indekseihin (h, k, l) sisältyy sekä parillisia että parittomia indeksejä [1]. Diffraktiopiikki syntyy siis vain, jos h, k ja l ovat joko kaikki parillisia tai kaikki parittomia (siis kaikki keskenään "samanlaisia"). NaCl(100)-hilan ensimmäinen diffraktiopiikki havaitaan siis tasosta (200). Timanttihilan tapauksessa diffraktiopiikit sammuvat edellisen ehdon lisäksi myös silloin, kun $(h + k + l)/2$ on pariton kokonaisluku [1].

Yksinkertaisen kuutiollisen hilan tapauksessa muototekijä on riippumaton tason Millerin indekseistä, jolloin diffraktiokulmat kaikista samansuuntaisista tasoista on helppo määrittää Braggin laista (5) aallonpituuden moninkertoina. Kun hilarakenne monimutkaistuu, kätevin tapa kulmien määrittämiseksi on muototekijätarkastelun avulla selvittää, millä tasoilla heijastuksia ei havaita ja lopulta laskea diffraktiokulmien arvot kaavan (7) avulla.

1.5.3 Röntgensäteilyn tuottaminen ja sen spektri

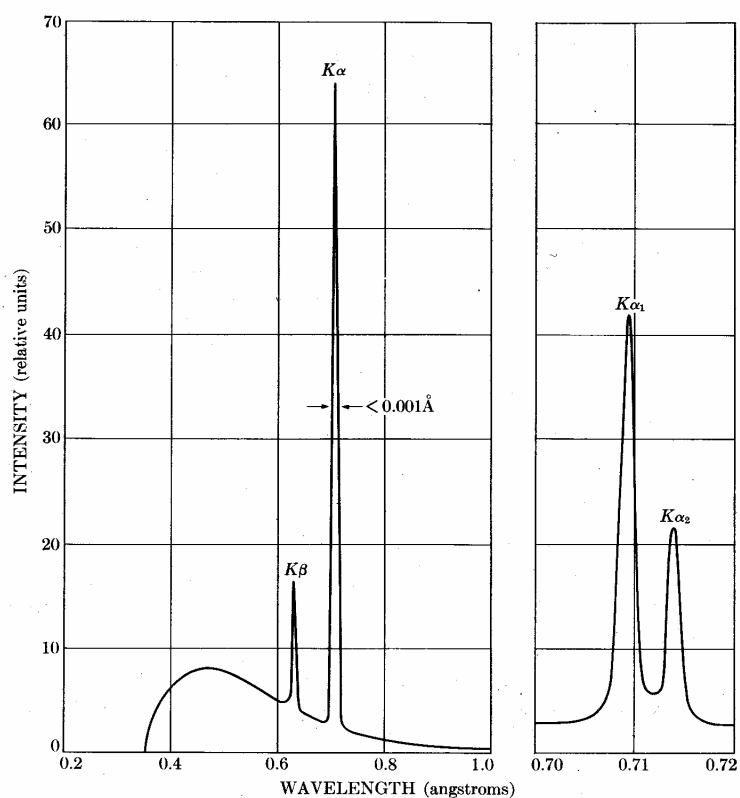
Röntgensäteilyn tuottamiseen käytetään yleensä röntgenputkea. Röntgenputki koostuu matalapaineisesta kaasupurkausputkesta, jossa on kaksi kohtiota, katodi ja anodi. Katodi on tyypillisesti ns. hehkukatodi, jolta elektroneja irrotetaan lämmittämällä sitä sähkövirran avulla. Röntgenputken anodi on yleensä jotakin raskasta alkuainetta, tässä työssä molybdeenä (Mo, $Z = 42$), ja viisto röntgensäteiden haluttuun etenemissuuntaan nähden. Anodin ja katodin välille synnytetään suuri potentiaaliero (tässä 35 kV), jolloin katodilta irtoaa elektroneja, jotka saavat kiihdytysjännitteestä johtuen energiaa ja törmäävät anodiin. Katodilta irtoavien elektronien lukumäärään voidaan vaikuttaa muuttamalla katodin läpi kulkevan lämmitysvirran suuruutta.

Katodin virran muuttaminen vaikuttaa ainoastaan emittoituneiden fotonien lukumäärään, kun taas jännitteen muuttaminen muuttaa myös saatavan säteilyn spektriä. Tulevan elektronin energiasta vain murto-osa muuttuu röntgensäteilyksi. Tämä osuus kasvaa elektronin energian ja anodimateriaalin järjestysluvun kasvaessa.

Kuvassa 5 on molybdeenianodista saatavan röntgensäteilyn spektri. Röntgenkvantin aallonpituus saadaan kaavalla

$$\lambda = \frac{hc}{E}, \quad (8)$$

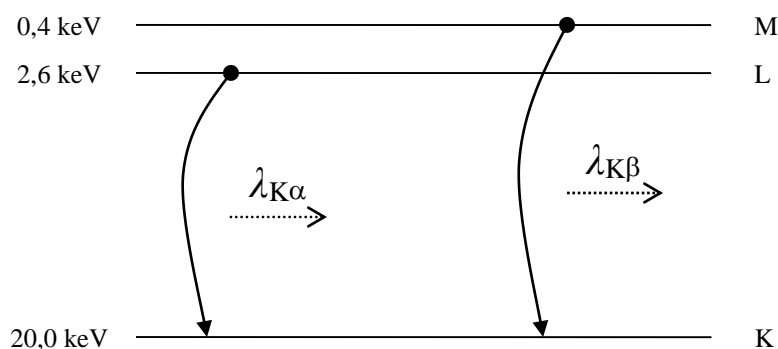
jossa h on Planckin vakio ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Js), c on valon nopeus tyhjiössä ($3,00 \cdot 10^8$ m/s) ja E on kyseisen röntgenkvantin energia. Anodimateriaalille ominaiset piikit K_α ja K_β havaitaan energioilla (aallonpituuksilla), jotka vastaavat elektronien energiatasojen erotuksia.



Kuva 5. Molybdeenianodista saatavan röntgensäteilyn spektri, kun kiihdytysjännite on 35 kV. Oikeanpuoleisesta kuvasta huomataan, että K_α -piikki jakautuu kahteen piikkiin, joiden aallonpituudet kuitenkin ovat niin lähellä toisiaan, että niitä käsitellään yleensä yhtenä piikkinä. [1]

Jos anodiin osuvan elektronin energia riittää poistamaan elektronin anodiatomin alimmalta eli K-kuorelta, tila täyttyy ulomman (esim. L- tai M-) kuoren elektronilla. Tässä relaksaatioissa vapautuva energia vastaa elektronin energiatilojen erotusta kuvan 6 mukaisesti. Aineen K_α -ominaissäteilyksi kutsutaan säteilyä, joka emittoituu atomin

K-kuorella olevan aukon täytyessä yhtä kuorta ylempää eli L-kuorelta tulevalle elektronille. Vastaavasti K_{β} -ominaissäteilyä saadaan K-kuoren aukon täytyessä kahta kuorta ylempää eli M-kuorelta tulevalle elektronille. K_{α} - ja K_{β} -säteilyn energia riippuu voimakkaasti atomin järjestysluvusta. Mitä korkeampi on anodina toimivan aineen järjestysluku, sitä voimakkaampi on ytimen ja sisimmän kuoren elektronien välinen Coulombin vuorovaikutus ja sitä suurempi energia ominaissäteilyllä on.



Kuva 6. Molybdeenin ominaissäteilyn syntyminen elektronien siirtyessä energiatilalta toiselle. Kuvaan on merkitty selkeyden vuoksi vain yksi energia kullekin kuorelle (pääkvanttiluvulle). Todellisuudessa L- ja M-kuoret jakaantuvat useampaan energiatilaan, joista kuvan energiat on laskettu emissiotodennäköisyyksillä painotettuina keskiarvoina.

K_{α} - ja K_{β} -säteilyn lisäksi röntgenputkesta saatavan säteilyn spektri sisältää laajemmalle energia-alueelle jakaantunutta jarrutussäteilyä (kuva 5). Jarrutussäteilyä syntyy nopeiden elektronien hidastuessa niiden törmätessä raskaaseen anodiaineeseen, sillä hidastuvassa liikkeessä oleva varaus lähettää säteilyä. Yleisesti ottaen röntgenputkella tuotetun säteilyn spektrissä K_{α} - ja K_{β} -piikit ovat intensiteetiltään huomattavasti jarrutussäteilyä suurempia.

Erilaisista materiaaleista valmistetuilla suodattimilla voidaan vaimentaa tiettyä osaa spektristä. Liitteessä 1 on esitetty muutamien suodatinmateriaalien vaimennuskyvyn (massavaimennuskertoimen) riippuvuus röntgensäteilyn energiasta [4]. Kuvaajassa havaitaan äkillisiä nousuja niillä energioilla, joilla röntgenfotoni kykenee irrottamaan suodatinmateriaalin atomin elektronin tietyltä energiatilalta. Näitä nousukohtia käytetään hyväksi suodatinmateriaalia valittaessa. Haluttaessa esimerkiksi vaimentaa K_{β} -piikkiä täytyy nousukohtaan, eli suodatinmateriaalin K-kuoren energian, olla röntgensäteilyn K_{α} - ja K_{β} -piikkien energioiden välissä.

1.5.4 Röntgensäteilyn havaitseminen

Ensimmäiset havainnot röntgensäteilystä tehtiin fluoresoivalla varjostimella ja filmillä. Energeettiset säteet virittivät loisteaineen atomeja, jotka palasivat perustilaansa emittoiden näkyvän valon aallonpituusalueella olevia fotoneja. Valokuvausfilmin huomattiin myös tummuvan, vaikka sitä pidettiin valolta suojattuna, kun se altistettiin röntgensäteilylle. Ensimmäisenä mittalaitteena voidaan kuitenkin käytännössä pitää vasta Geigerin ja Müllerin kehittämää geigerputkea. Sellaista käytetään myös tässä laboratoriotyössä.

Geigerputken toiminta perustuu säteilyn ionisoivaan vaikutukseen. Putkessa on keskellä eristettynä lankamainen anodi, ja putken sisäpinta toimii katodina. Putken sisällä vallitsee alipaine ja kaasuna käytetään jonkin jalokaasun ja sammutuskaasun seosta. Säteily pääsee putkeen ainoastaan sen päässä olevan säteilyikkunan (yleisin valmistusaine mica) läpi. Anodin ja katodin välillä vallitsee yleensä noin 500 V:n potentiaaliero. Tuleva säteilykvantti ionisoi putken kaasua ja mahdollistaa läpilyönnin, joka havaitaan jännitteen putoamisena tai pienenä virtapiikkinä. Sammutuskaasun tehtävänä on estää ionisaation synnyttämää purkausta laajentumasta liikaa ja aiheuttamasta muita purkauksia. Tästä johtuen onnistuneen ionisaation jälkeen putkella on niin kutsuttu kuollut aika, jolloin se ei pysty rekisteröimään saapuvia kvantteja.

1.5.5 Mittaukset

Laboratoriotyössä tarkastellaan röntgensäteilyn diffraktiota NaCl(100)-kiteestä ja määritetään näytteen hilavakio. Lisäksi tutkitaan suodattimen vaikutusta ja määritetään tuntemattoman piikiekon leikkaustaso diffraktion avulla.

Lähteet

[1] B. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, International edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978, 1956

[2] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*, International edition, Saunders College Publishing, 1976

[3] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-state physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995

[4] National Institute of Standards and Technology, *X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables*, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>, viitattu 25.8.2006

Liite 1 Sähkömagneettisen säteilyn massavaimennuskertoimen energiariippuvuus työssä tarkastelluille suodatinmateriaaleille