

**Πανεπιστήμιο Πατρών
Τμήμα Επιστήμης των Υλικών**

**Σημειώσεις του Μαθήματος
«Μελέτη Δομής των Υλικών με Τεχνικές Σκέδασης»**

**Διδάσκων: Δρ. Ανδρέας Καλτζόγλου
Ερευνητής Χημείας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»**

Εαρινό εξάμηνο 2020

8^ο Μάθημα

Μέθοδοι ελαστικής σκέδασης ακτινοβολίας

Πέραν της κλασικής κρυσταλλογραφίας με εργαστηριακές πηγές ακτίνων- X , έχουν αναπτυχθεί άλλες τεχνικές ελαστικής σκέδασης με ειδικά χαρακτηριστικά και εφαρμογές:

1. Σκεδασμός (ή περίθλαση) ακτίνων- X σε μικρή γωνία (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS)
2. Περίθλαση ακτίνων- X από πηγή σύγχροτρον (synchrotron X-ray diffraction)
3. Περίθλαση νετρονίων (neutron diffraction)
4. Περίθλαση ηλεκτρονίων (electron diffraction)

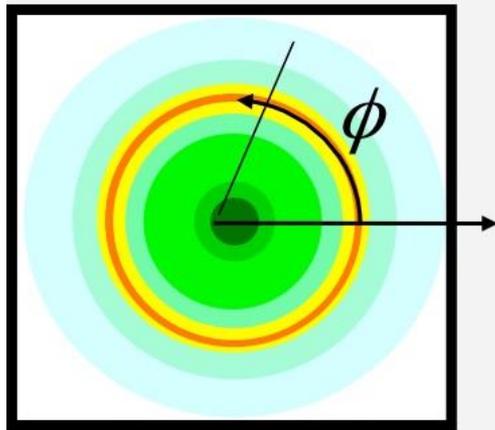
Σκεδασμός ακτίνων-X σε μικρή γωνία

Η μέθοδος αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως μια ειδική κατηγορία περίθλασης μονοχρωματικών ακτίνων-X. Η διαφορά είναι ότι μετριοούνται πολύ χαμηλές γωνίες στην περιοχή $0.1^\circ < 2\theta < 5^\circ$, που αντιστοιχούν σε πολύ μεγάλες ισαποστάσεις στην περιοχή $20 \text{ \AA} < d < 1000 \text{ \AA}$. Αυτές οι ισαποστάσεις αναφέρονται είτε στα επίπεδα Miller μεγαλομόριων (π.χ. πρωτεΐνες) είτε στις αποστάσεις μεταξύ κρυσταλλικών domains σε μερικώς κρυσταλλικά υλικά (π.χ. πολυμερή) τα οποία λειτουργούν ως ανεξάρτητα κέντρα σκεδασμού.

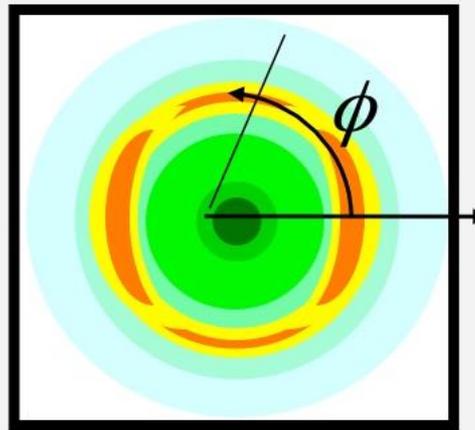
Σε αντίθεση με την κλασσική περίθλαση ακτίνων-X όπου μετριοούνται ανακλάσεις στην περιοχή $5^\circ < 2\theta < 150^\circ$, το περιθλασίμετρο SAXS πλεονεκτεί στη μέτρηση ανακλάσεων σε χαμηλότερες γωνίες με μεγάλη ακρίβεια παρά το υψηλό υπόβαθρο που προέρχεται κυρίως από την πρωτογενή (μη σκεδαζόμενη) ακτινοβολία.

Σκεδασμός ακτίνων-X σε μικρή γωνία

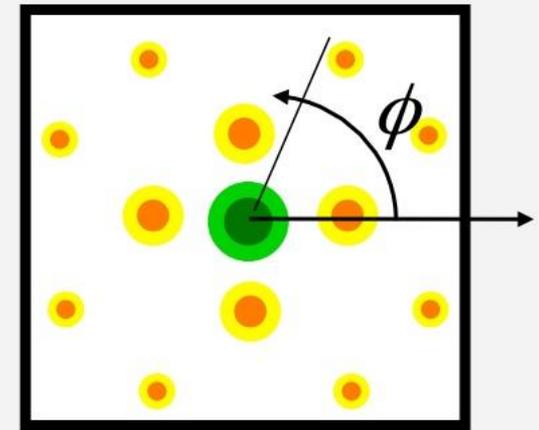
Η κύρια εφαρμογή του σκεδασμού ακτίνων-X σε μικρή γωνία είναι ο προσδιορισμός του μεγέθους και του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών σε πολυμερή, συμπολυμερή και κεραμικά υλικά, καθώς αυτές οι παράμετροι καθορίζουν τις οπτικές και μηχανικές τους ιδιότητες. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών δεν υπολογίζεται από την εξίσωση Scherrer, αλλά έμμεσα από την εξίσωση Bragg. Για τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών χρησιμοποιείται η ένταση μιας ανάκλασης συναρτήσει της γωνίας ϕ (βλέπε σχήμα).



Ισότροπο
(π.χ. πολυκρυσταλλική σκόνη)



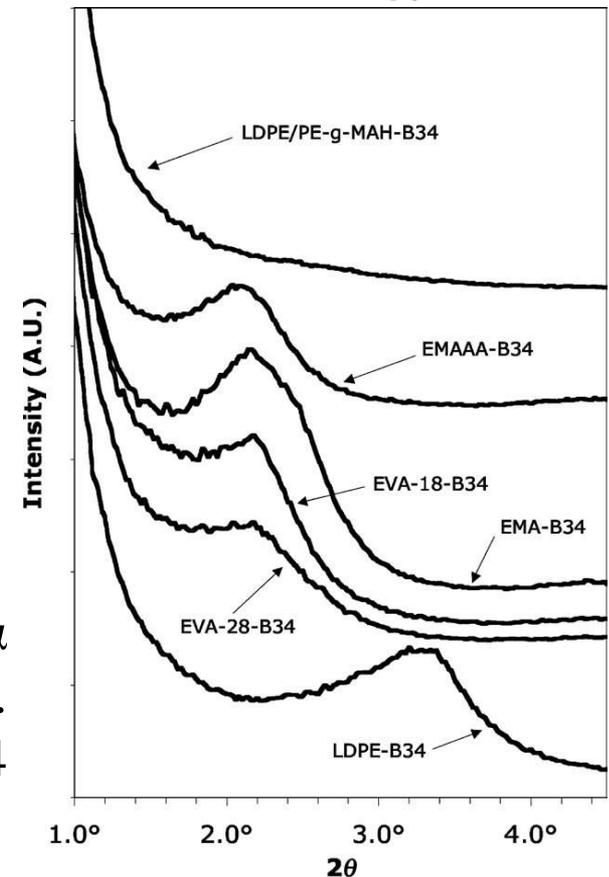
Μερικώς προσανατολισμένο
(π.χ. άμορφο κεραμικό)



Ανισότροπο
(π.χ. μονοκρύσταλλος)

Σκεδασμός ακτίνων-X σε μικρή γωνία

Άλλη εφαρμογή του σκεδασμού ακτίνων-X σε μικρή γωνία είναι η *in-situ* μελέτη της κρυστάλλωσης ανόργανων και οργανικών υλικών (βλέπε σχήμα). Γενικά, η μέθοδος SAXS μελετά διαστάσεις υλικών ανάμεσα αυτές της κλασσικής περίθλασης ακτίνων-X ($< 20 \text{ \AA}$) και της οπτικής μικροσκοπίας ($> 1000 \text{ \AA}$).

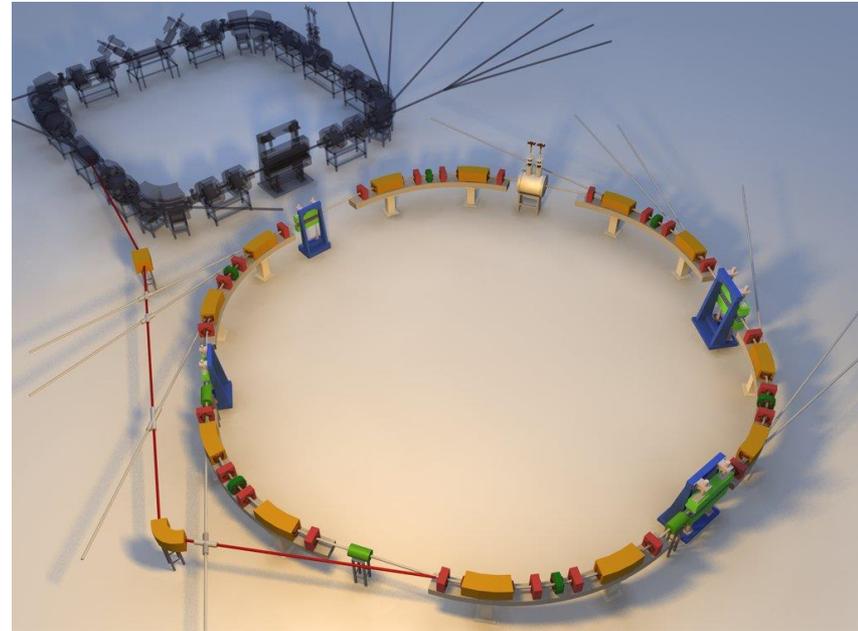


Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε μικρή γωνία για συμπολυμερή αιθυλενίου με διάφορους εστέρες (C. M. L. Preston et al. *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 533-544).

Περίθλαση ακτίνων-X από πηγή σύγχροτρον

Όταν φορτισμένα σωματίδια όπως ηλεκτρόνια και πρωτόνια κινούνται σε κυκλική τροχιά με ταχύτητες κοντά στην ταχύτητα του φωτός, εκπέμπουν φωτόνια στην εφαπτομένη της τροχιάς τους. Το σύγχροτρο είναι ένας τύπος κυκλικού επιταχυντή υψηλής ενέργειας που εκπέμπει τέτοια φωτόνια με ενέργεια από την περιοχή των υπεριώθρων μέχρι τις ακτίνες-X.

Σχηματική παράσταση του σύγχροτρον ASTRID2 στη Δανία. Για τη λειτουργία του επιταχυντή χρησιμοποιείται αρχικά ροή ηλεκτρονίων από το παλαιότερο ASTRID στο βάθος της εικόνας. Η συνολική ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι 580 MeV και η παραγόμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία περιλαμβάνει ενέργειες φωτονίων από μερικά eV μέχρι 1 keV. Η διάμετρος του επιταχυντή είναι 15 m, ενώ τα αναλυτικά όργανα (περιθλασίμετρα και φασματομέτρα) συνδέονται στους εφαπτόμενους σωλήνες (beamlines).



<http://www.isa.au.dk/facilities/astrid2/astrid2.asp>

Περίθλαση ακτίνων-X από πηγή σύγχροτρον

Γενικά, τα πειράματα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

1. Αλληλεπιδράσεις στοιχειωδών σωματιδίων
2. Μη ελαστικός σκεδασμός για φασματοσκοπία, π.χ. φθορισμός ακτίνων-X, Energy-Dispersive Spectroscopy
3. Ελαστικός σκεδασμός, π.χ. περίθλαση ακτίνων-X και SAXS

Στις μέρες μας, υπάρχουν περίπου 30 πηγές σύγχροτρον σε όλον τον κόσμο. Τα εργαστήρια αυτά λειτουργούν με κρατική ή διακρατική χρηματοδότηση και σε μερικές περιπτώσεις και με τη συνεισφορά βιομηχανικών συνεργατών. Οι ετήσιοι προϋπολογισμοί τους ανέρχονται σε εκατοντάδες εκατομμύρια ευρώ και παρέχουν τις υπηρεσίες τους σε χρήστες (users) από κερδοσκοπικούς και μη-κερδοσκοπικούς φορείς. Για τη χρήση των πηγών σύγχροτρον ανακοινώνονται περίοδοι για την υποβολή ερευνητικών προτάσεων και οι αντίστοιχες επιτροπές αποφασίζουν ποιά πειράματα θα πραγματοποιηθούν και με πόσο διαθέσιμο χρόνο (beamtime) για το καθένα.

Περίθλαση ακτίνων-X από πηγή σύγχροτρον

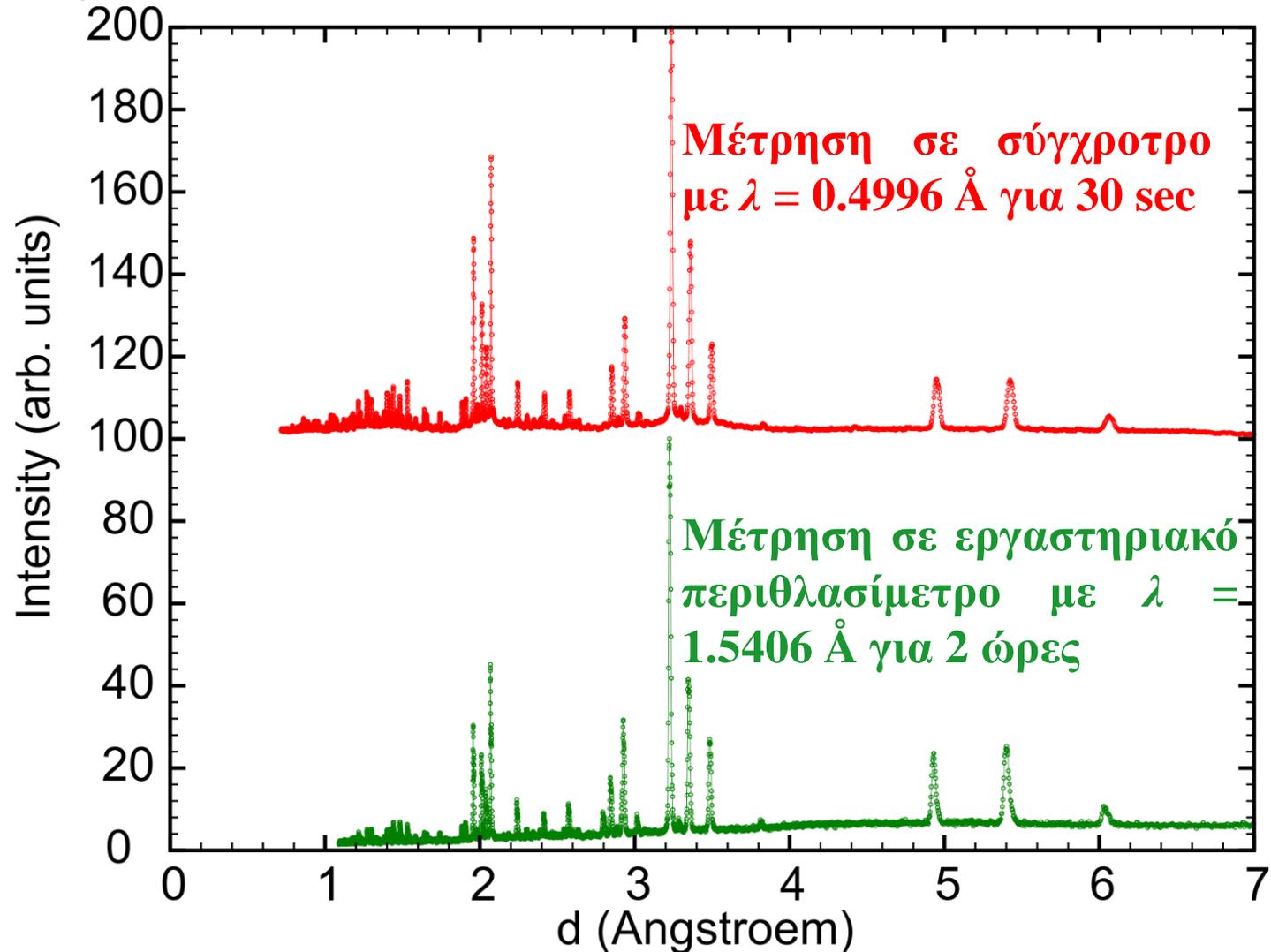
Βασικά πλεονεκτήματα του σύγχροτρον έναντι των εργαστηριακών πηγών ακτίνων-X, σε ότι αφορά την περίθλαση:

1. Υψηλή ένταση (τουλάχιστον 3 τάξεις μεγέθους άνω των συμβατικών πηγών ακτίνων-X), υψηλή ακρίβεια στην κατεύθυνση της ακτινοβολίας (collimation) και υψηλή ανάλυση του ανιχνευτή (detector resolution).
2. Επιλογή του μήκους κύματος για τη μείωση των προβλημάτων απορρόφησης, δυνατότητα πόλωσης και παλμικής μορφής με διάρκεια ns της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Έτσι, το σύγχροτρο μπορεί να μελετήσει δομικές μεταβολές σε υλικά συναρτήσει του χρόνου. Αυτές οι λεγόμενες δυναμικές καταστάσεις έχουν μεγάλο ενδιαφέρον τόσο στις φυσικές όσο και στις επιστήμες ζωής, που καμία άλλη τεχνική δεν μπορεί να μελετήσει με τόση ακρίβεια. Ακόμα, μελετώνται επιφάνειες υλικών με έκταση και πάχος μερικών nm με ταυτόχρονη περίθλαση (micro-diffraction) και στοιχειακή ανάλυση (Energy-Dispersive Spectroscopy).

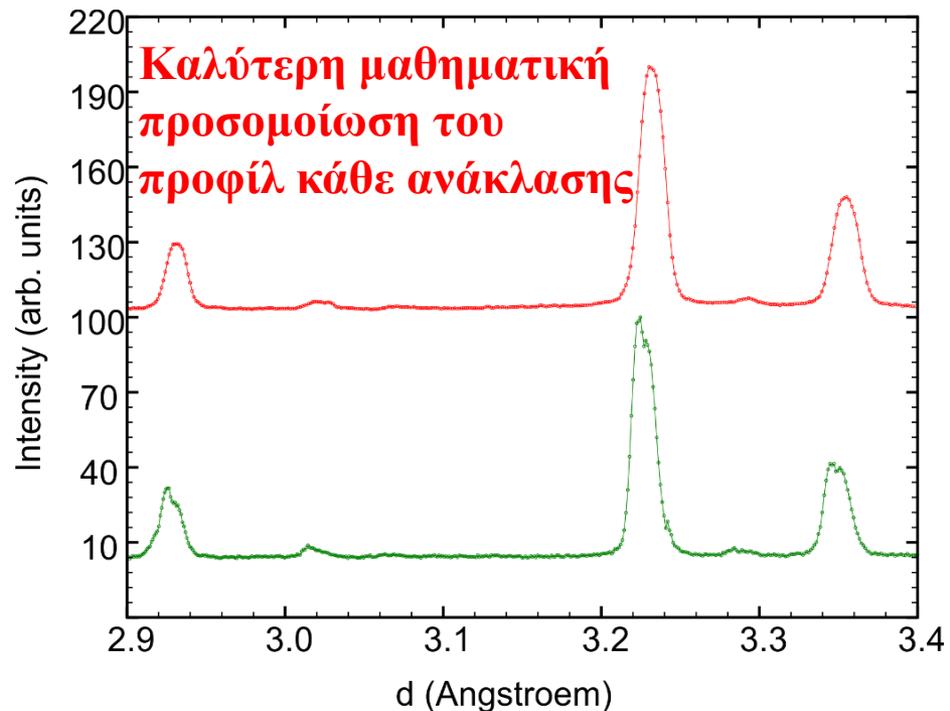
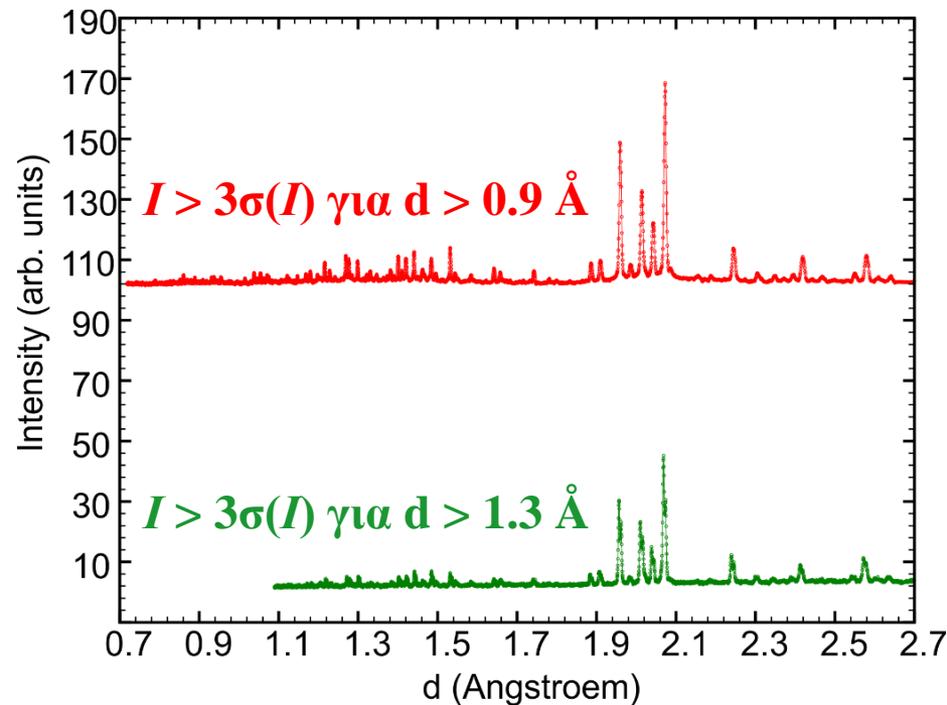
Περίθλαση ακτίνων-X από πηγή σύγχροτρον

Παράδειγμα σύγκρισης διαγραμμάτων περίθλασης πολυκρυσταλλικής σκόνης $\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}$ σε εργαστηριακή πηγή ακτίνων-X και σε σύγχροτρο.



Περίθλαση ακτίνων-X από πηγή σύγχροτρον

Πέραν του προφανούς πλεονεκτήματος στη μείωση του χρόνου συλλογής δεδομένων, το σύγχροτρο προσφέρει καλύτερη διακριτική ικανότητα σε μεγάλες γωνίες (αριστερή εικόνα) και επίσης πιο συμμετρικό προφίλ των ανακλάσεων (δεξιά εικόνα). Τα δυο αυτά χαρακτηριστικά μειώνουν τις τυπικές αποκλίσεις στις υπολογιζόμενες σταθερές κυψελίδας, ατομικές θέσεις και παράγοντες μετατόπισης.



Περίθλαση νετρονίων

Βάσει της υλοκυματικής θεωρίας (wave-matter theory), κάθε σωματίδιο μάζας m και ταχύτητας v , έχει τόσο τις ιδιότητες της ύλης αλλά και του κύματος. Το αντίστοιχο μήκος κύματος δίνει από τη σχέση De-Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad \text{όπου } h \text{ η σταθερά Planck } 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Γενικά, η παραγωγή νετρονίων για ερευνητικούς σκοπούς γίνεται με δυο τρόπους:

1. Βομβαρδισμό στόχων μη-ραδιενεργών βαρέων νουκλιδίων με ταχεία πρωτόνια (π.χ. από σύγχροτρο) (spallation source)
2. Πυρηνική σχάση (nuclear fission) ραδιενεργών νουκλιδίων με τη μορφή ελεγχόμενης, αλυσιδωτής πυρηνικής αντίδρασης σε αντιδραστήρα χαμηλής ισχύος (research reactor), π.χ.:



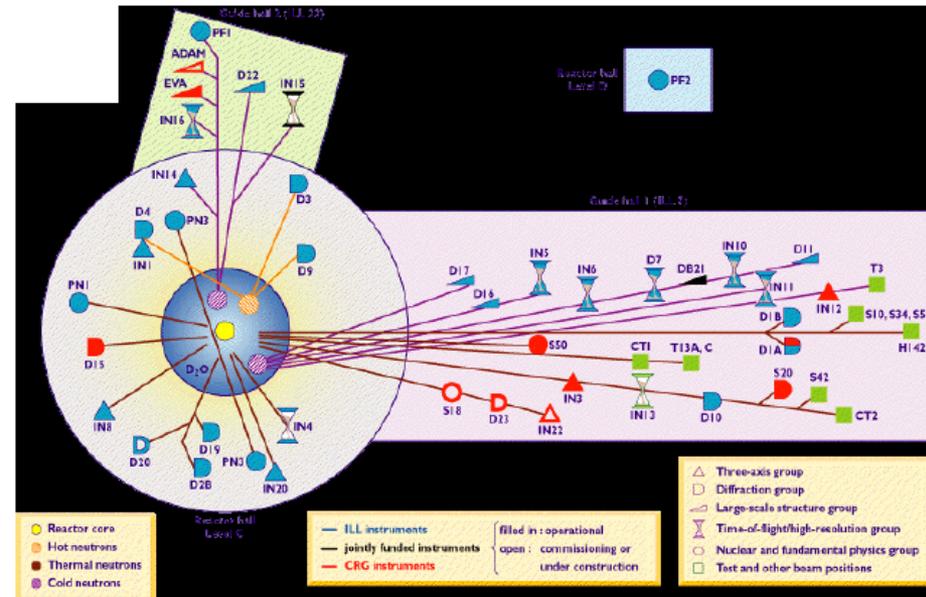
Περίθλαση νετρονίων

Οι πηγές νετρονίων τύπου spallation source χτίζονται συνήθως δίπλα σε μεγάλους επιταχυντές σύγχροτρον. Μια τέτοια περίπτωση είναι το Institut Laue-Langevin (ILL) στο Grenoble της Γαλλίας.

The ESRF* & ILL* With Grenoble & the Beldonne Mountains



Neutron Sources Provide Neutrons for Many Spectrometers: Schematic Plan of the ILL Facility



*ESRF = European Synchrotron Radiation Facility; ILL = Institut Laue-Langevin

https://www.ncnr.nist.gov/summerschool/ss14/pdf/Lecture_2_Facilities.pdf

Περίθλαση νετρονίων

Γενικά, τα νετρόνια αλληλοεπιδρούν με τους εξής τρόπους με την ύλη:

1. Πρόκληση πυρηνικών αντιδράσεων (nuclear reaction analysis)
2. Μη ελαστικό σκεδασμό (π.χ. διεγερμένες δονητικές καταστάσεις για τη φασματοσκοπική μελέτη άμορφων και κρυσταλλικών υλικών)
3. Ελαστικό σκεδασμό (περίθλαση) για τη μελέτη της δομής των κρυσταλλικών υλικών.

Βέβαια, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σκεδασμού, υπάρχει ο κίνδυνος ανεπιθύμητων δευτερογενών πυρηνικών αντιδράσεων λόγω δέσμευσης νετρονίων (neutron capture), για παράδειγμα:



Υπάρχουν περίπου 20 πηγές νετρονίων στον κόσμο που -όπως και στην περίπτωση των πηγών σύγχροτρον- είναι διαθέσιμες στην επιστημονική κοινότητα μέσω κατάθεσης ερευνητικής πρότασης. Λόγω της παρουσίας ιονίζουσας ακτινοβολίας και του κινδύνου πυρηνικού δυστυχήματος στους αντιδραστήρες, τα μέτρα ασφαλείας είναι πολύ αυστηρά!

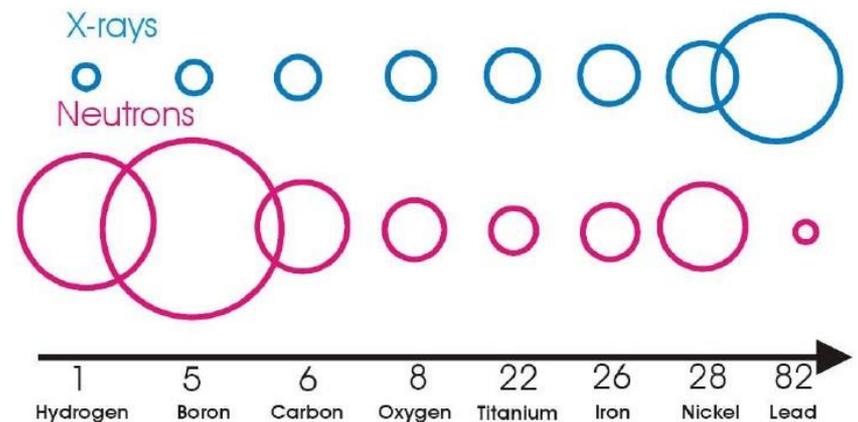
Περίθλαση νετρονίων

Κύριες διαφορές ανάμεσα σε περίθλαση νετρονίων και ακτίνων-X:

1. Τα νετρόνια δεν έχουν φορτίο αλλά μαγνητική ροπή. Έτσι, σκεδάζονται από τις πυρήνες των ατόμων ενώ οι ακτίνες-X από το ηλεκτρονικό νέφος. Η αλληλεπίδραση των νετρονίων με την ύλη είναι σχετικά ασθενής οπότε απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες δείγματος.
2. Ο ατομικοί παράγοντες δομής f_i για την περίθλαση νετρονίων δεν είναι γραμμική συνάρτηση του ατομικού αριθμού (βλέπε σχήμα), όπως στις ακτίνες-X, και επίσης είναι ανεξάρτητες της γωνίας ανάκλασης θ , με αποτέλεσμα οι εντάσεις ανακλάσεων να μη φθίνουν σε μεγάλα θ .

Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα με ένταση σκέδασης διαφορετικών νουκλιδίων σε ακτίνες-X και νετρόνια. Λεπτομερής πίνακας δίνεται στην παρακάτω ιστοσελίδα:

<http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>



Περίθλαση νετρονίων

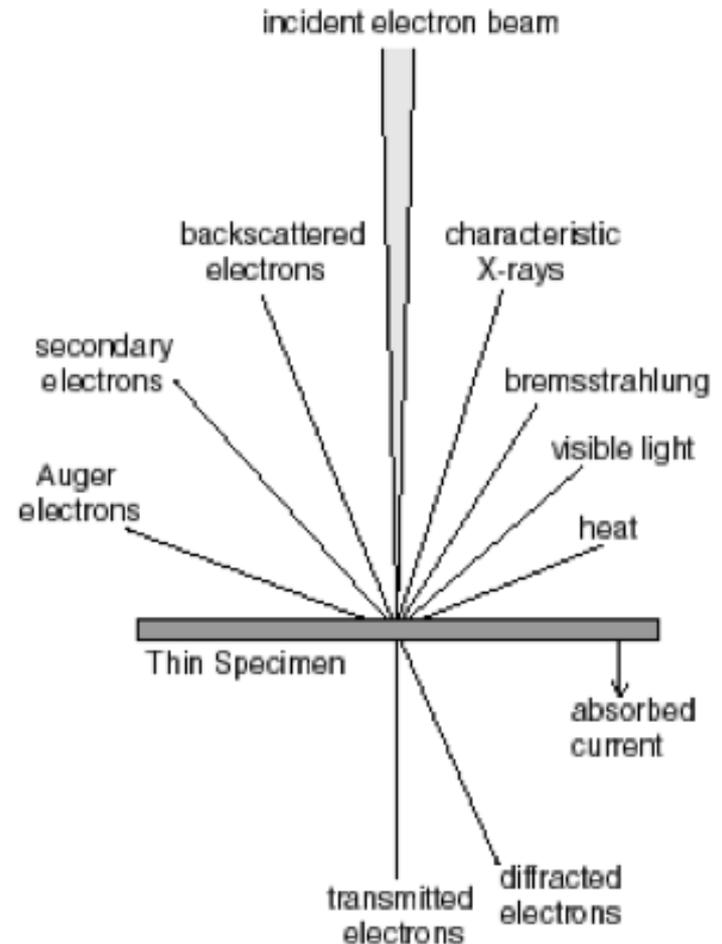
Ορισμένες σημαντικές εφαρμογές της περίθλασης νετρονίων:

1. Περίθλαση νετρονίων σε μονοκρυστάλλους και πολυκρυσταλλική σκόνη σε πειραματικές συνθήκες μεταβλητής θερμοκρασίας ή πίεσης για τη μελέτη δομικών μεταβάσεων φάσεως.
2. Προσδιορισμός με μεγάλη ακρίβεια των θέσεων ατόμων υδρογόνου σε κρυσταλλικές δομές.
3. Προσδιορισμός των τιμών SOF για άτομα με παραπλήσιους ατομικούς αριθμούς (π.χ. Co και Ni) ή ισότοπα νουκλίδια (π.χ. H και D) στην ίδια κρυσταλλογραφική θέση.
4. Περίθλαση νετρονίων σε μικρή γωνία (Small Angle Neutron Scattering, SANS) για τον προσδιορισμό του μεγέθους και του προσανατολισμού κρυσταλλιτών.
5. Μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών.

Περίθλαση ηλεκτρονίων

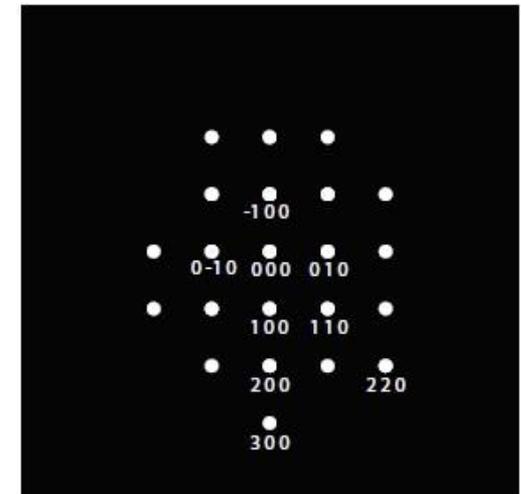
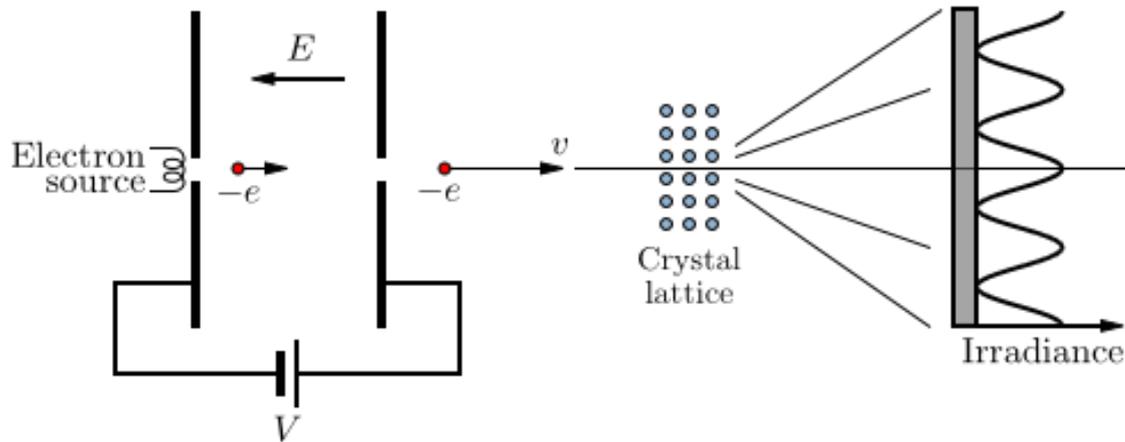
Γενικά, η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων με την ύλη είναι πολύ έντονη επειδή πρόκειται για φορτισμένα σωματίδια (βλέπε σχήμα).

Συνήθως, η πλειοψηφία των ηλεκτρονίων υφίστανται μη ελαστικό σκεδασμό ενώ η μειοψηφία σκεδάζεται ελαστικά με δυο μεθόδους, backscattering και diffraction. Το φαινόμενο της περίθλασης ηλεκτρονίων βασίζεται στην υλοκυματική φύση τους και μελετάται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (Transmission Electron Microscope, TEM). Μετριοούνται είτε πολύ λεπτά υμένια (films) με πάχος μερικών nm είτε πολύ μικροί κρύσταλλοι με διαστάσεις μm .



Περίθλαση ηλεκτρονίων

Το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων που επιταχύνονται είναι πολύ μικρότερο από ότι αντίστοιχων πηγών ακτίνων-X και νετρονίων. Κατά συνέπεια, η σφαίρα Ewald της περίθλασης ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερη και προσφέρει μεγάλη διακριτική ικανότητα ακόμα και κάτω από 0.5 \AA . Έτσι, η εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων (αντίστροφο πλέγμα) μαζί με την εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (ευθύ πλέγμα) επιτρέπουν τον προσδιορισμό της θέσης των μεμονωμένων ατόμων και των ατελειών του υμενίου σε νανοκλίμακα.



Απλουστευμένη σχηματική αναπαράσταση της περίθλασης ηλεκτρονίων σε TEM και εικόνα περίθλασης ενός απλού κυβικού κρυστάλλου στην κατεύθυνση $[001]$.

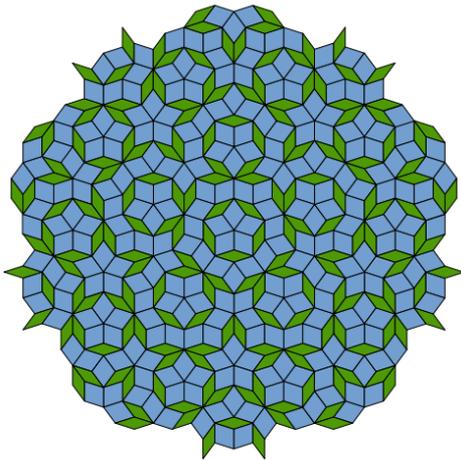
Περίθλαση ηλεκτρονίων

Από την άλλη πλευρά, η περίθλαση ηλεκτρονίων μειονεκτεί έναντι της περίθλασης ακτίνων- X και νετρονίων στα εξής:

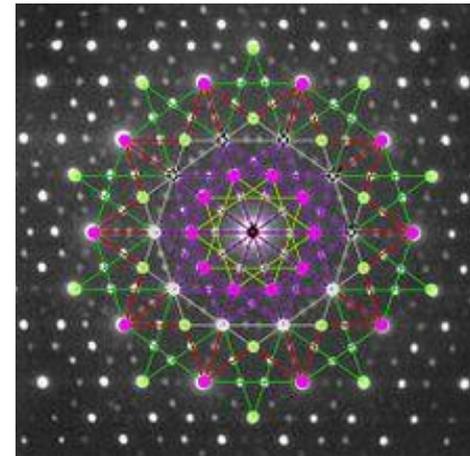
1. Περιλαμβάνει δύσκολη προετοιμασία του δείγματος.
2. Η συλλογή των δεδομένων γίνεται μόνο σε μια κατεύθυνση, καθώς το δείγμα δεν περιστρέφεται κατά τη μέτρηση (δε γίνεται συλλογή όλων των δυνατών ανακλάσεων).
3. Έντονα φαινόμενα επανασκέδασης (extinction) της ηλεκτρονικής δέσμης δυσχεραίνουν την ανάλυση των εντάσεων των ανακλάσεων.
4. Υπάρχει υψηλός κίνδυνος καταστροφής του δείγματος λόγω της έντονης αλληλοεπίδρασης με τη δέσμη ηλεκτρονίων.

Περίθλαση ηλεκτρονίων

Η περίθλαση ηλεκτρονίων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε περιπτώσεις υλικών με κρυσταλλικές ατέλειες (π.χ. διδυμία, αταξία) και υλικών με μορφή πολύ λεπτών υμενίων (π.χ. doping σε υπόστρωμα Si). Ακόμα, μελετά μια ευρεία τάξη δομών γνωστές ως aperiodic crystals που έχουν τακτικότητα (long-range order) χωρίς μεταφορική συμμετρία πλέγματος. Μια αξιοσημείωτη τέτοια περίπτωση είναι τα κράματα $Al_{0.75}Mn_{0.25}$ και $Zn_{56.8}Mg_{34.6}Ho_{8.7}$ με άξονες συμμετρίας 5-τάξης. Οι ανακλάσεις Bragg των υλικών σε TEM δεν περιγράφονται με όρους δεικτών Miller.



Αρχέτυπη δομή γνωστή ως
penrose tiling



Εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων
του $Zn_{56.8}Mg_{34.6}Ho_{8.7}$

Σύνοψη μεθόδων ελαστικής σκέδασης ακτινοβολίας

Μέθοδος	Ακτινοβολία	Αλληλεπίδραση	Εφαρμογή
Κλασσική περίθλαση ακτίνων-Χ	Εργαστηριακές Ακτίνες-Χ	Μέτρια (μόνο με ηλεκτρόνια)	Μονοκρύσταλλοι και σκόνη. Επίλυση κρυσταλλικής δομής. Διακριτική ικανότητα $d \approx 1 \text{ \AA}$
Περίθλαση ακτίνων-Χ σε μικρή γωνία	Ακτίνες-Χ	Μέτρια (μόνο με ηλεκτρόνια)	Μερικώς κρυσταλλικά υλικά. Μελέτη μεγέθους νανοσωματιδίων. Διακριτική ικανότητα $d > 20 \text{ \AA}$
Περίθλαση Σύγχροτρον	Ακτίνες-Χ μεταβλητού λ , υψηλής έντασης	Ισχυρή (μόνο με ηλεκτρόνια)	Μονοκρύσταλλοι και σκόνη. Επίλυση κρυσταλλικής δομής, μελέτη επιφανειών και μεταβάσεων φάσεων. Διακριτική ικανότητα $d \approx 0.5 \text{ \AA}$
Περίθλαση νετρονίων	Νετρόνια	Χαμηλή (μόνο με πυρήνες)	Μονοκρύσταλλοι και σκόνη. Επίλυση κρυσταλλικής δομής. Μαγνητικά και ισοτοπικά φαινόμενα. Διακριτική ικανότητα $d \approx 0.5 \text{ \AA}$
Περίθλαση ηλεκτρονίων	Ηλεκτρόνια από TEM	Πολύ ισχυρή (με ηλεκτρόνια και πυρήνες)	Λεπτά υμένα. Προσδιορισμός συμμετρίας και σταθερών πλέγματος. Διακριτική ικανότητα $d \approx 0.3 \text{ \AA}$

Συνδυασμός μεθόδων ελαστικής σκέδασης ακτινοβολίας

Καθώς οι μέθοδοι ελαστικής σκέδασης από την ύλη λειτουργούν σε ένα βαθμό συμπληρωματικά ή μια προς την άλλη, τα αποτελέσματά τους μπορούν να συνδυαστούν με τη βοήθεια σύγχρονων λογισμικών.

Μερικά παραδείγματα συνδυαστικής ανάλυσης:

1. Συνδυασμός περίθλασης πολυκρυσταλλικής σκόνης (ποσοτική ανάλυση των συστατικών του δείγματος) και μονοκρυστάλλων (επίλυση της δομής του κάθε συστατικού ξεχωριστά).
2. Συνδυασμός περίθλασης ακτίνων-X (μεγάλη ακρίβεια στον προσδιορισμό των παραγόντων μετατόπισης) και νετρονίων (μεγάλη ακρίβεια στον προσδιορισμό της θέσης ελαφριών ατόμων) για την επίλυση άγνωστης κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο Rietveld.
3. Συνδυασμός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας (μεγάλη ακρίβεια στον προσδιορισμό των σταθερών κυψελίδας) και περίθλασης πολυκρυσταλλικής σκόνης σε ακτίνες-X ή νετρόνια (για πλήρη συλλογή ανακλάσεων) σε λεπτά υμένια.