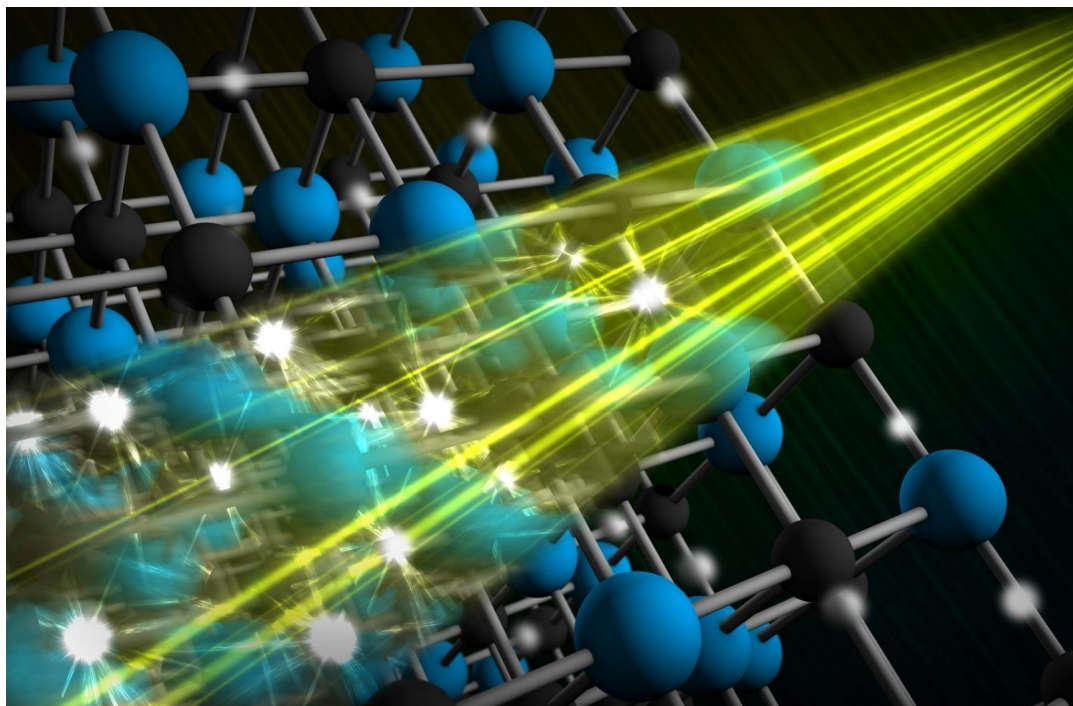


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΝΤΑΣΙΩΤΗ ΔΗΜΟΣΘΕΝΗ

ΑΜ :42760

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

Χαρακτηρισμός προηγμένων υλικών με χρήση ακτίνων - X
(Advanced materials X-ray characterization)

Επιβλέπων Καθηγητής : Γεράσιμος Παναγιωτάτος

ΑΘΗΝΑ 2019

Ευχαριστίες

Πριν ξεκινήσω την συγγραφή της πτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα **Δρ. Παναγιωτάτο Γεράσιμο**, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής για την επίβλεψη αυτής της εργασίας και τις συμβουλές του καθώς και για την καθοδήγηση που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της .

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους δικούς μου ανθρώπους για την υποστήριξή τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου καθώς και στον υποψήφιο **Διδάκτορα Φράγκο Σωτήριο** για τις γνώσεις που μου μετέδωσε στο συγκεκριμένο αντικείμενο.

Περίληψη

Οι ακτίνες X αποτελούν αντικείμενο εκτενούς έρευνας καθώς έχουν πληθώρα εφαρμογών στο τομέα της τεχνολογίας. Ένα από αυτά είναι ο χαρακτηρισμός προηγμένων υλικών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναλύονται οι βασικές αρχές αλλά και οι τεχνικές για τον χαρακτηρισμό προηγμένων υλικών με την χρήση ακτίνων X.

Στα πρώτα δύο κεφάλαια της εργασίας γίνεται αναφορά στην ιστορική αναδρομή αλλά και στις βασικές αρχές λειτουργίας και ιδιοτήτων των ακτίνων X όπως είναι η απορρόφηση, ο φθορισμός, η σκέδαση και η περίθλαση ακτίνων X. Στην συνέχεια γίνεται περαιτέρω ανάλυση στις βασικότερες ιδιότητες των ακτίνων X δηλαδή την περίθλαση και τον φθορισμό.

Στα κεφάλαια 4 και 5 γίνεται ανάλυση στις βασικές αρχές λειτουργίας των συστημάτων χαρακτηρισμού προηγμένων υλικών XPS, XRF και XRD. Εν συνεχεία γίνεται ανάλυση στην διάταξη των οργάνων της κάθε αρχής λειτουργίας και συγκρίνονται οι διατάξεις αυτών.

Στο 6 κεφάλαιο γίνεται αναφορά σε τυπικά περιθλασίμετρα που χρησιμοποιούνται στο εμπόριο και γίνεται μια περαιτέρω ανάλυση σε κάθε ένα από αυτά. Επίσης λαμβάνει μέρος η εισαγωγή ανάλυσης δεδομένων διάχυσης ακτίνων X, τα τυπικά διαγράμματα που εμφανίζονται μετά από ένα απλό πειραματικό μέρος και μέσω αυτών ποιές εν συνεχεία ενέργειες λαμβάνουν χώρα.

Εν κατακλείδι για τις ανάγκες της έρευνας εκτελέστηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί περίθλασης ακτίνων X με τη χρήση του προγράμματος Match! (Simulator program Match!). Παρουσιάζεται βήμα προς βήμα η ανάλυση ενός υλικού από τον αρχικό χαρακτηρισμό του μέχρι την τελική ανάλυση του.

Abstract

X-rays are extensively researched as they have a wealth of applications in the field of technology. One of these is the characterization of advanced materials. This diploma thesis analyzes the basic principles and techniques for the characterization of advanced materials using X-rays.

In the first two chapters of this work, reference is made to the historical background and to basic principles of X-ray functionality and properties such as X-ray absorption, fluorescence, scattering and diffraction. Further analysis is made on the basic properties of X-ray diffraction and fluorescence.

Chapters 4 and 5 analyze the basic operating principles of XPS, XRF, and XRD advanced material characterization systems. An analysis is then made on the arrangement of the instruments of each operating principle and then a comparison is made between the devices.

In Chapter 6 reference is made to typical commercially used diffractometers and a further analysis is made in each of them. Also, it takes place an introduction of X-ray diffraction data analysis, the typical diagrams that appear after a simple experimental part and through which subsequent actions take place.

In conclusion, theoretical X-ray diffraction calculations were performed using the Match! (Simulator program Match!). A step-by-step analysis of the material from its initial characterization to its final analysis is presented.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή

1.1 Ιστορική αναδρομή.....	11
1.2 Πώς δουλεύουν οι ακτίνες X	12
1.3 Παραγωγή Ακτίνων – X.....	14

2. Ιδιότητες των Ακτίνων - X

2.1 Απορρόφηση.....	17
2.2 Εκπομπή φθορισμού	19
2.3 Σκέδαση	21
2.4 Περίθλαση.....	25
2.4.1 Νόμος του Bragg για την περίθλαση	26

3. Περίθλαση και φθορισμός Ακτίνων - X

3.1 Φασματοσκοπία Ακτίνων X	29
3.2 Μέθοδος Laue	31
3.3 Μέθοδος Κόνεως (Debye- Scherrer)	33
3.4 Χρήση περίθλασης ακτίνων X.....	35
3.4.1 Προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής.....	35
3.4.2 Ποιοτική ανάλυση.....	35
3.4.3 Ποσοτική ανάλυση.....	36
3.4.5 Προσδιορισμό μεγέθους και προσανατολισμού κρυσταλλιτών.....	36
3.4.6 Αναγνώριση και αξιολόγηση πρώτων υλών	36
3.4.7 Χαρακτηριστικά.....	36
3.4.8 Περιορισμοί	36
3.5 Σχεδιασμός των φασματοφωτομέτρων φθορισμού ακτίνων X.....	37
3.5.1 Πηγή ακτίνων X.....	37
3.5.2 Οπτικές διατάξεις.....	38
3.5.3 Ανιχνευτές.....	39
3.5.4 Παραγωγή φάσματος	40
3.5.5 Γενικές εφαρμογές φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X.....	41

4. Χαρακτηρισμός της χημικής σύστασης & της δομής επιφανειών και λεπτών υμενίων

4.1 Οι φασματοσκοπίες ηλεκτρονίων Auger και Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X.	45
4.1.1 Η φασματοσκοπία Auger	45
4.1.2 Η φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X	49

5. Συστήματα Ανάκλασης και Περίθλασης Ακτίνων - X

5.1 Μηχανισμός λειτουργίας ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X	52
5.1.1 Γωνιόμετρο, δειγματοφορέας	53
5.1.2 Δημιουργία ακτίνων X.....	54
5.1.3 Σωλήνας Ακτίνων X	55
5.1.4 Φίλτρα ακτίνων X.....	56
5.1.4.1 Λειτουργία	56
5.1.4.2 Η τεχνική της περίθλασης.....	57
5.1.5 Μονοχρωματικός κρύσταλλος	59
5.1.5.1 Λειτουργία	59
5.1.5.2 Εργαστηριακή χρήση	60
5.1.6 Καθρέπτες	60
5.1.6.1 Λειτουργία	60
5.2 Ανιχνευτές ακτίνων X.....	61
5.2.1 Ανιχνευτές ακτίνων X.....	61
5.2.2 Ανιχνευτές σπινθηρισμού	61
5.2.3 Ανιχνευτές γεμισμένοι με αέριο.....	62
5.3 Γεωμετρία αντανάκλασης.....	63
5.4 Μελέτη διαγραμμάτων που προκύπτουν από περίθλαση ακτίνων X	65
5.5 Φασματομετρία φθορισμού με ακτίνες X.....	66
5.6 Διαφορές περίθλασης και ανάκλασης ακτίνων X.....	68
5.6.1 Διάταξη οργάνου XRF	69
5.6.2 Διάταξη οργάνου XRD	69

6. Περιθλασίμετρα ακτίνων X - Ανάλυση δεδομένων

6.1 Περιθλασίμετρα ακτίνων X	70
6.2 Εισαγωγή στην ανάλυση δεδομένων διάχυσης ακτίνων X.....	71
6.2.1 Περίγραμμα περίθλασης	72
6.2.2 Πρότυπο διάθλασης ενός μείγματος	73
6.3 Ποιοτική ανάλυση δεδομένων XRD.....	74
6.4 Ποσοτική ανάλυση δεδομένων XRD.....	76
6.4.1 Διάφοροι τρόποι εξαγωγής πληροφοριών κορυφής για ποσοτική ανάλυση.....	78
6.4.2 Άλλες αναλυτικές μέθοδοι.....	80

7. Πειραματικό μέρος-Simulator program Match!

7.1 Εισαγωγή λογισμικών εξομοίωσης περίθλασης ακτίνων X	81
7.2 Βάση δεδομένων αναφοράς	83
7.2.1 Δημιουργία νέας βάσης δεδομένων αναφοράς	86
7.2.2 Υπολογισμός μοτίβων για δομές κρυστάλλου που εισάγονται από το ICSD / Retrieve	90
7.3 Γρήγορη εκκίνηση προγράμματος (Simulator program Match!)......	93
7.4 Συμπέρασμα.....	101

1. Εισαγωγή

1.1 Ιστορική αναδρομή

Στις 8 Νοεμβρίου του 1895, ο Γερμανός καθηγητής **Wilhelm Conrad Röntgen** (Ραίντγκεν, 1845-1923), στο πανεπιστήμιο Wuerzburg (Franken), ανακάλυψε τις ακτίνες X ενώ εκτελούσε πειράματα για τη μελέτη φαινομένων ιονισμού λόγω πρόσκρουσης[1.1]. Κατά τη διάρκεια αυτών των πειραμάτων, που διεξάγονταν με πολύ υψηλές τάσεις (30-50kV), ο ερευνητής παρατήρησε ότι ένα χαρτί καλυμμένο με φθορίζον υλικό έλαμπε όση ώρα λειτουργούσε ο καθοδικός σωλήνας, ακόμα και όταν το χαρτί αυτό μεταφερόταν σε διπλανή αίθουσα. Κάποια στιγμή ο Röntgen είδε να απεικονίζεται στη φθορίζουσα οθόνη το χέρι του, όπου τα οστά απορροφούσαν περισσότερο την ακτινοβολία απ' ό,τι ο περιβάλλων ιστός. Αυτή η (άγνωστη) ακτινοβολία ονομάστηκε καταρχήν X, και μετά το θάνατο του ερευνητή, ακτινοβολία Röntgen. Για την ανακάλυψη του αυτή βραβεύτηκε με βραβείο Nobel Φυσικής το 1901, ενώ το χρηματικό έπαθλο (περίπου \$40,000) το δώρισε στο πανεπιστήμιο. Η αναγγελία της ανακάλυψης δημιούργησε στην κοινότητα των φυσικών ένα είδος επιστημονικής έξαρσης. Όλα σχεδόν τα ευρωπαϊκά ερευνητικά εργαστήρια εφοδιάστηκαν με καθοδικούς σωλήνες και επαγωγικά πηνία για τη δημιουργία υψηλής τάσης και οι φυσικοί αφοσιώθηκαν σε σχετικές έρευνες. Το έτος 1896 δημοσιεύτηκαν πάνω στο αντικείμενο αυτό περισσότερες από 1000 επιστημονικές εργασίες.

Αμέσως μετά την ανακάλυψη, οι ερευνητές της δομής της ύλης συνειδητοποίησαν ότι, με τις ακτίνες X, διέθεταν ένα εξαιρετικό μέσο για τη μετατροπή του αέρα σε σώμα ηλεκτρικά αγώγιμο, ασύγκριτα ανώτερο από οποιοδήποτε ανάλογο του παρελθόντος. Την αμέσως επόμενη χρονιά, το έτος δηλαδή 1896 λίγο πριν την εδραίωση της πεποίθησης για «ύπαρξη του σωματιδίου ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟ», ο J.J. Thomson και ο μαθητής του **Ernest Rutherford** χρησιμοποίησαν τις ακτίνες για να ερευνήσουν σε μεγαλύτερο βάθος την αγωγιμότητα των αερίων. Απέδειξαν ότι, όπως και η αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων, οφείλεται σε μικροσκοπικά φορτισμένα σωματίδια θετικά και αρνητικά ίσως όχι μεγαλύτερα από τα μόρια. Τα σωματίδια στα διαλύματα ονομάζονταν ΙΟΝΤΑ και το ίδιο όνομα δόθηκε και στα σωματίδια των αερίων ενώ από τότε εδραιώθηκε και ο όρος ΙΟΝΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ.

Δεκαεπτά χρόνια μετά την ανακάλυψη, το έτος δηλαδή 1912, ο νεαρός τότε καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Μονάχου **Max von Laue** συνέλαβε την ιδέα να αξιοποιήσει τις ακτίνες X

για να ερευνήσει τη διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό των μετάλλων. Η ερευνητική του δραστηριότητα είχε διπλή επιτυχία. Έδειξε ότι οι ακτίνες X ήταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος πολύ μικρότερο από το φως, ενώ παράλληλα αποκάλυψε ότι στο εσωτερικό των στερεών η συγκρότηση των δομικών μονάδων παρουσιάζει μία εκπληκτική αρχιτεκτονική, αυτό που από τότε ονομάζουμε κρυσταλλική δομή[1.1]. Η συγκεκριμένη ερευνητική τεχνική επέτρεψε στην επιστήμη να ερευνήσει την ενδοχώρα της ύλης. Σαράντα περίπου χρόνια αργότερα με ανάλογη μέθοδο ανακαλύφθηκε και η δομή του DNA.

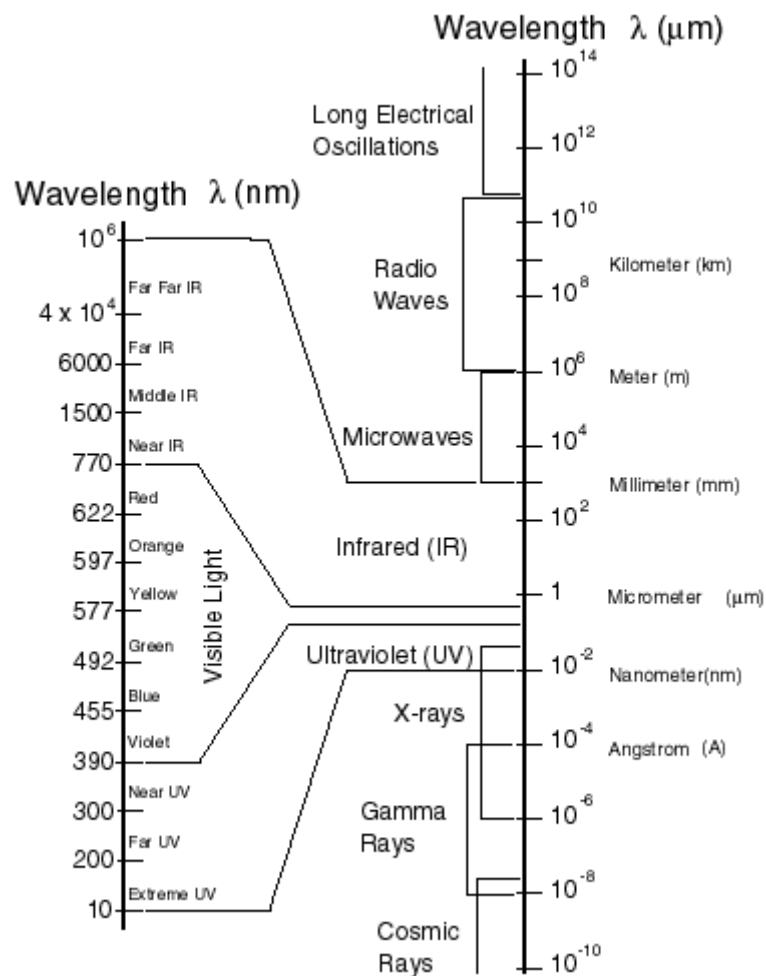
Οι ακτίνες X συνιστούν από τότε μία συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στα επόμενα χρόνια οι γερμανόφωνοι θα τις αποκαλούν Röntgenstrahlung οι γαλλόφωνοι Rayons - X, οι αγγλόφωνοι - X rays, οι Ιταλοί Raggi - X, οι Έλληνες συνήθως ακτίνες - X και σπανιότερα ακτίνες Röntgen (Ραίντγκεν).

Εικοσιοκτώ χρόνια μετά την ανακάλυψη, το έτος δηλαδή 1923, ο αμερικανός φυσικός **Arthur Compton** χρησιμοποίησε τις ακτίνες X για να πραγματοποιήσει το εγκυρότερο ίσως από πειράματα που εδραίωσαν την άποψη για την ύπαρξη φωτονίων. Η ιδέα του ήταν το να ερευνήσει τη σύγκρουση ενός φωτονίου με ένα ηλεκτρόνιο. Ξέροντας ότι θα μπορούσε να το πετύχει με φωτόνια μεγάλης ενέργειας, σε σχέση με την ενέργεια ιονισμού των ηλεκτρονίων των ελαφρών στοιχείων, επέλεξε ακτίνες X με τις οποίες βομβάρδισε ένα κομμάτι γραφίτη για να διαπιστώσει ότι τα φωτόνια σκεδάζονταν από ελεύθερα ηλεκτρόνια σαν να ήταν σωματίδια με ενέργεια και ορμή. Διαπίστωσε επίσης ότι η συχνότητα άρα και η ενέργεια κάθε σκεδαζομένου φωτονίου ελαττώνεται όσο αυξάνει η γωνία σκέδασης και ότι η ελάττωση συμπίπτει με αυτή που προβλέπει η θεωρητική εφαρμογή της διατήρησης της ενέργειας και της ορμής του συστήματος «φωτόνιο – ηλεκτρόνιο». Το εν λόγω φαινόμενο λέγεται και φαινόμενο Compton.

1.2 Πώς δουλεύουν οι ακτίνες X

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσεως, πολύ μικρού μήκους κύματος το οποίο περιλαμβάνεται στην περιοχή από 10 έως 0.01 nm. Τα όρια αυτά επιπροσθούν με δύο άλλες περιοχές των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων: την περιοχή των υπεριωδών ακτίνων και την περιοχή των ακτίνων γ αντιστοίχως [1.1]. Για μία εποπτική εικόνα των ορίων του μήκους κύματος των ακτίνων – X παρατίθεται στην εικόνα 1. Η μόνη διαφορά αυτών των ακτίνων από τις ακτίνες X του ιδίου μήκους κύματος, είναι ο διαφορετικός τρόπος παραγωγής τους. Οι ακτίνες γ εκπέμπονται κυρίως κατά τη μεταστοιχείωση ραδιενεργών ατόμων, οι υπεριώδης

ακτίνες ακτινοβολούνται από πολύ θερμά σώματα ή εκπέμπονται από ιονισμένα αέρια, ενώ οι ακτίνες-Χ παράγονται κυρίως κατά την πρόσκρουση ταχύτατα κινούμενων ηλεκτρονίων σε μεταλλικό σώμα. Κατά την απότομη μεταβολή της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων, ποσοστό περίπου 99% μετατρέπεται σε θερμότητα, ενώ μόλις το 1% αυτής εκπέμπεται ως ακτινοβολία Χ. Ακτίνες Χ μπορούν επίσης να παραχθούν και δευτερογενώς κατά την πρόσπτωση πρωτογενούς δέσμης σε ένα σώμα (φθορισμός).



Εικόνα 1.1 : Μήκη κύματος διαφόρων ακτινοβολιών[1.2]

Στη έρευνα της δομής των κρυστάλλων χρησιμοποιούνται ακτίνες X με μήκος κύματος που βρίσκεται σε εξαιρετικά μικρή περιοχή, συνήθως από 0.5 έως 3 Å. Ακτίνες των οποίων το μήκος κύματος είναι μεγαλύτερο από 2 Å όπως ήδη αναφέρθηκε παραπάνω χαρακτηρίζονται ως «μαλακές», ενώ όσες έχουν μήκος κύματος μικρότερο του 1 Å σαν «σκληρές». Οι πρώτες απορροφούνται ευκολότερα και για το λόγο αυτόν είναι περισσότερο επικίνδυνες για τους ζώντες οργανισμούς. Στην ιατρική χρησιμοποιούνται ακτίνες X με μ.κ. μικρότερο του 0.1 Å. Της ίδιας τάξης μήκους κύματος είναι και οι ακτίνες X που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για τον έλεγχο χυτών αντικειμένων, συγκολλήσεων κλπ.

Ιδιότητες που έχουν οι ακτίνες X και δεν έχουν οι άλλες φωτεινές ακτίνες είναι.: Η μεγάλη διαπεραστική τους ικανότητα, που οφείλεται στο πολύ μικρό μήκος κύματος που έχουν. Όταν βομβαρδίσουμε ένα υλικό σώμα, π.χ. έναν ανθρώπινο οργανισμό με ακτίνες X, το διαπερνούν σε βαθμό που εξαρτάται από το μήκος κύματός τους και από την πυκνότητα του σώματος. Τα κόκαλα π.χ. έχουν πιο μεγάλη πυκνότητα από τις σάρκες και γι' αυτό οι ακτίνες X, ενώ διαπερνούν τις σάρκες, δεν διαπερνούν τα κόκαλα. Ιονίζουν τα σώματα που διαπερνούν κι έτσι προκαλούν βιολογικές επιδράσεις στους ζωντανούς ιστούς. Προκαλούν το φθορισμό διαφόρων σωμάτων.

1.3 Παραγωγή Ακτίνων – X

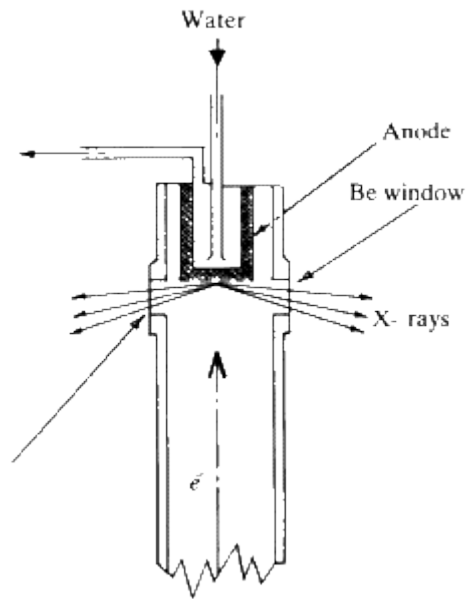
Οι ακτίνες X παράγονται κατά το βομβαρδισμό μιας μεταλλικής επιφάνειας με ηλεκτρόνια που κινούνται με μεγάλη ταχύτητα. Η μεταλλική επιφάνεια κατασκευάζεται από διάφορα μέταλλα και συνήθως ονομάζεται αντικάθοδος [1.3]. Στον πίνακα I φαίνονται τα συνηθέστερα στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται ως αντικάθοδοι παραγωγής ακτίνων –X σε βιομηχανική κλίμακα και τα αντίστοιχα μήκη ακτινοβολιών, τις οποίες παράγουν. Πέραν αυτών ευρύτατα χρησιμοποιείται κυρίως για ιατρικές εφαρμογές η αντικάθοδος Βολφραμίου W, με την οποία παράγεται «λευκή» ακτινοβολία (όχι συγκεκριμένου μήκους κύματος αλλά συνεχούς φάσματος)

Στον πίνακα 1.1 εμφανίζεται και η ακτινοβολία K_{β} , η οποία επίσης παράγεται κατά την πρόσπτωση ηλεκτρονίων σε μεταλλική επιφάνεια.

Στοιχείο/Είδος Ακτινοβολίας	$K_{\alpha} = K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$ (Å)	$K_{\alpha 2}$ (Å)	$K_{\alpha 1}$ (Å)	K_{β} (Å)
Cr	2.2909	2.29352	2.28962	2.08479
Fe	1.9373	1.93991	1.93597	1.75654
Co	1.7902	1.79279	1.78890	1.62073
Ni	1.6591	1.66168	1.65783	1.50008
Cu	1.5418	1.54434	1.54050	1.39217
Mo	0.7107	0.71354	0.70926	0.63225

Πίνακας 1.1 : Στοιχείο/Είδος Ακτινοβολίας εμφάνιση ακτινοβολίας K_{β}

Όταν λοιπόν ηλεκτρόνια χτυπήσουν την επιφάνεια του μετάλλου- αντικαθόδου, η ταχύτητά τους μηδενίζεται. Σύμφωνα με την αρχή διατηρήσεως, η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται κατά το πιο μεγάλο της μέρος σε θερμότητα και ένα πολύ μικρό μόνο μέρος της μετατρέπεται σε ακτινοβολία X. Τα φαινόμενα αυτά λαμβάνουν χώρα υπό κενό μέσα σε ειδικούς σωλήνες παραγωγής ακτίνων X (εικόνα 1.2) . Οι πρώτες σοβαρές προσπάθειες εμπορικής παραγωγής διατάξεων ακτίνων – X έγινε με χρησιμοποίηση σωλήνων Κούλιτζ (Coolidge) κατά το έτος 1914 . Μέσα σ' αυτούς το παραγόμενο κενό ήταν από 104 μέχρι 106 mmHg γεγονός που βοηθά μεν στην ανάπτυξη μεγαλύτερης ταχύτητας στα ηλεκτρόνια, αλλά δημιουργεί δευτερογενή προβλήματα αλληλεπιδράσεων. Βεβαίως η απαραίτητη ταχύτητα των ηλεκτρονίων οφείλεται κυρίως στη συνεχή τάση που εφαρμόζεται στα άκρα (αντικαθόδος - κάθοδος) του σωλήνα και της οποίας οι τιμές κυμαίνονται από 30.000 μέχρι 300.000 Volts. Με χαμηλές τιμές τάσεως παίρνουμε τις λεγόμενες μαλακές ακτίνες X, σχετικά μεγάλου μήκους κύματος, ($>2 \text{ Å}$) και μικρής συχνότητας, ενώ με υψηλή τάση τις λεγόμενες σκληρές ακτίνες X μικρού μήκους κύματος ($<1 \text{ Å}$) και μεγάλης συχνότητας [1.4].



Εικόνα 1.2 : Απλός σωλήνας παραγωγής ακτίνων X [1.5]

Το νερό χρησιμοποιείται για την ψύξη της επιφανείας του μετάλλου της αντικαθόδου (άνοδος στο σχήμα) διότι όπως γίνεται αντιληπτό, αφού το μεγαλύτερο μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμότητα, οι αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες είναι πολύ μεγάλες και η συνεχής ψύξη καθίσταται απαραίτητη. Επειδή οι ακτίνες – X απορροφώνται έντονα από την ύλη, για να εξέλθουν από την διάταξη παραγωγής και να χρησιμοποιηθούν απαιτούνται ειδικά παράθυρα κατασκευασμένα από υλικά, τα οποία επιτρέπουν να διέλθουν οι ακτίνες – X μέσα από αυτά με ελάχιστη απορρόφηση άρα μικρή απώλεια της ισχύος των. Τέτοιο υλικό είναι το Βηρύλλιο και αυτό κατά κανόνα χρησιμοποιείται ως παράθυρο εξόδου των ακτίνων – X στις κλασσικές διατάξεις.

2. Ιδιότητες των ακτίνων – X

Οι ακτίνες – X παρουσιάζουν τέσσερις διαφορετικές ιδιότητες που βρίσκουν πρακτική εφαρμογή στην ανάλυση των υλικών. Αυτές είναι:

1. Απορρόφηση
2. Φθορισμός
3. Σκέδαση
4. Περίθλαση

2.1 Απορρόφηση

Κατά την πρόσπτωση των ακτίνων X με την ύλη μειώνεται η αρχική έντασή τους. Η αλληλεπίδραση των ακτίνων X με ένα υλικό ατομικού αριθμού Z περιγράφεται από τη μαζική απορρόφηση μ . Η μαζική απορρόφηση ισούται με το άθροισμα της απορρόφησης και της σκέδασης, οι οποίες συμβολίζονται με τ και σ αντίστοιχα Σχέση 2.1 :

$$\mu = \tau + \sigma \quad (2.1)$$

Επειδή η συνεισφορά της σκέδασης στη μείωση είναι πολύ μικρή, η Σχέση 2.2 μετατρέπεται ως εξής:

$$\mu = \tau \quad (2.2)$$

Η απορρόφηση περιγράφεται από τον νόμο *Lambert-Beer* [2.1 , 2.2]. Αυτό σημαίνει ότι η ένταση της ακτινοβολίας μειώνεται. Η απορρόφηση εξαρτάται από τον μαζικό συντελεστή εξασθένησης μ , την πυκνότητα του υλικού ρ και το πάχος του δείγματος t Σχέση 2.3:

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho t) \quad (2.3)$$

όπου I_0 είναι η αρχική ένταση, μ είναι η μαζική απορρόφηση, ρ είναι η πυκνότητα και t είναι το πάχος του στρώματος. Ο συντελεστής μαζικής εξασθένησης εξαρτάται από την ενέργεια της ακτινοβολίας, π.χ. $\mu = \mu(E)$. Εάν ένα υλικό αποτελείται από διαφορετικά στοιχεία, ο συντελεστής μαζικής εξασθένησης υπολογίζεται από τη Σχέση 2.4:

$$\mu_{\text{υλικού}} = \sum w_i \mu_i \quad (2.4)$$

όπου w_i είναι το κλάσμα μάζας του στοιχείου i και μ_i είναι ο μαζικός συντελεστής εξασθένησης του στοιχείου .

i. Η αλληλεπίδραση αυτή αναγνωρίστηκε από τον *Röntgen*. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας χρησιμοποιείται συχνά και σε ιατρικές εφαρμογές. Οι ακτίνες X διεισδύουν στο ανθρώπινο σώμα και απορροφώνται με διαφορετικό τρόπο από τα οστά και του ιστούς [2.3]. Τα οστά περιέχουν στοιχεία μεγάλου ατομικού αριθμού (ασβέστιο, φώσφορος) και απορροφούν περισσότερο τις ακτίνες X σε σχέση με τους ιστούς, που αποτελούνται από ελαφρότερα στοιχεία (άνθρακας, οξυγόνο, υδρογόνο, άζωτο και άλλα). Αυτό επιτρέπει τη δημιουργία εικόνων των οστών και διαφόρων ιστών, αφού η τελική εικόνα είναι η καταγραφή της διαμορφωμένης εξερχόμενης από το σώμα δέσμης ακτίνων X. Στις περιπτώσεις που γίνεται χρήση υλικών που εκπέμπουν ενέργεια (ραδιοφάρμακα) είτε εμβολίζονται στο κυκλοφοριακό σύστημα (ένεση) είτε στο πεπτικό σύστημα (κατάποση), η απεικόνιση παρουσιάζει μεγαλύτερες αντιθέσεις ανάμεσα στους ιστούς και στα όργανα [2.3,2.4].

Η αλληλεπίδραση αυτή χρησιμοποιήθηκε και στην ανάλυση ανόργανων υλικών. Πρώτος στόχος ήταν η δημιουργία δισδιάστατων προβολών για τη δομή του υλικού, όπως για παράδειγμα οι ρωγμές ή ατέλειες στα μέταλλα. Η υπολογιστική τομογραφία οδήγησε στη δημιουργία τρισδιάστατων προβολών με τη συλλογή εικόνων απορρόφησης σε διαφορετικές κατευθύνσεις. Η τομογραφία εφαρμόζεται σε μεγάλα αντικείμενα όπου το δυναμικό του καθοδικού σωλήνα κυμαίνεται έως 350 kV. Στον άνθρωπο το δυναμικό δεν μπορεί να υπερβαίνει τα 80 kV. Η διαγνωστική εικόνα που παρέχουν τα συστήματα της υπολογιστικής τομογραφίας αποτελεί μια καταγραφή των τιμών εξασθένησης ακτινοβολίας [2.5].

Οι εφαρμογές οι οποίες στηρίζονται στην απορρόφηση των ακτίνων X πρέπει να λαμβάνουν υπόψη το μέγεθος του δείγματος και τη σύσταση, ώστε να υπάρχει σημαντική μεταβολή του σήματος. Η ενέργεια των ακτίνων X πρέπει να εισχωρεί στο δείγμα και να υπάρχει σημαντική απορρόφησή τους [2.3, 2.6]. Μια από τις τελευταίες εφαρμογές της απορρόφησης των ακτίνων X είναι η μικροσκοπία ακτίνων X (*X-Ray microscopy*). Υπάρχει η δυνατότητα ανάλυσης μέχρι ~ 20 nm, το οποίο καθιστά την τεχνική αυτή ανταγωνιστική ως προς τη διακριτική ικανότητα. Η ανάλυση μέχρι της τάξεως ολίγων δεκάδων μικρομέτρων έγινε δυνατή με τη χρήση φακών *Fresnel*. Εξαιτίας της υψηλής απορρόφησης, η τεχνική εφαρμόζεται σε ελαφρά στοιχεία, όπως τα οργανικά υλικά [2.7, 2.8].

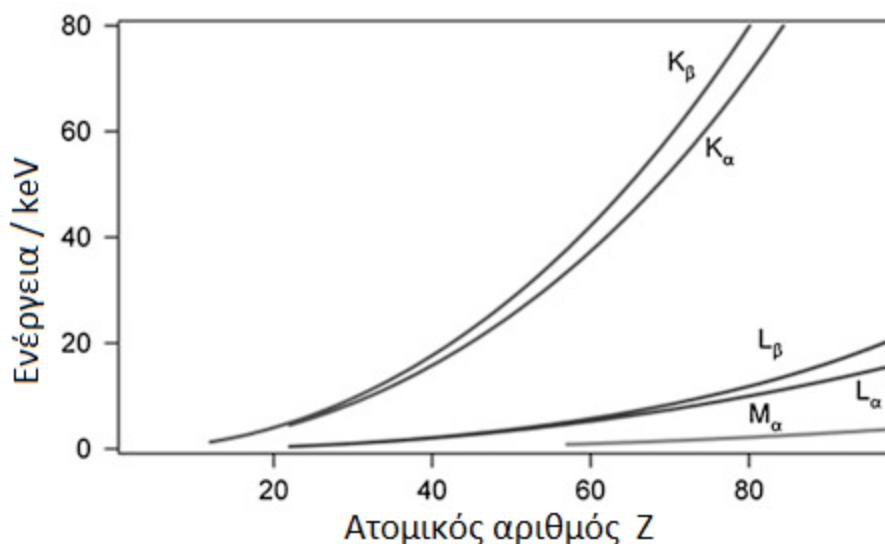
2.2 Εκπομπή φθορισμού

Η διαδικασία απορρόφησης των ακτίνων X από την ύλη μπορεί να παράγει φωτόνια όπως κατά τη διέγερση ατόμων από την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Εξαιτίας της μεγάλης ενέργειας των ακτίνων X, το ηλεκτρόνιο μπορεί να προέρχεται από τις εσωτερικές ηλεκτρονικές στιβάδες του ατόμου [2.9]. Εάν το κενό καλυφθεί από τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας, το άτομο πηγαίνει στη θεμελιώδη κατάσταση και η ενέργεια εκπέμπεται ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αυτή η ακτινοβολία έχει ενέργεια της τάξης των ακτίνων X [2.10, 2.11].

Η διαδικασία ονομάζεται φθορισμός ακτίνων X γιατί η διέγερση γίνεται λόγω της ακτινοβολίας ή της εκπομπής χαρακτηριστικών ακτίνων X. Οι ενέργειες είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο [2.3, 2.7]. Ο Moseley (1913) βρήκε ότι η σχέση μεταξύ της ενέργειας της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας E και του ατομικού αριθμού Z από το άτομο που εκπέμπεται δίνεται από τη σχέση (2.5):

$$E = C_1(Z - C_2)^2 \quad (2.5)$$

όπου C_1 , C_2 είναι σταθερές εξαρτώμενες από τις στιβάδες των ηλεκτρονίων. Η σχέση παρουσιάζεται στην εικόνα 2.1, που δείχνει την ενέργεια των χαρακτηριστικών ακτίνων σε σχέση με τον ατομικό αριθμό [2.12].



Εικόνα 2.1 : Η μεταβολή της ενέργειας της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από τον ατομικό αριθμό [2.13]

Η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας διέγερσης και την απορρόφηση από το υλικό, π.χ. από τον μαζικό συντελεστή εξασθένησης μ . Αλλά αυτό περιγράφει μόνο την παραγωγή ενός κενού σε μια εσωτερική ηλεκτρονιακή

στιβάδα. Το κενό αυτό καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στιβάδας, που περιγράφεται από την πιθανότητα μετάπτωσης ρ . Επομένως, η ενεργειακή διαφορά της δέσμησης των δύο ηλεκτρονιακών στιβάδων μπορεί να προκαλέσει άμεση εκπομπή της ενέργειας ως ακτίνες X που είναι χαρακτηριστική ακτινοβολία.

$$E_{\text{διαφοράς}} = E_{\text{κενής}} - E_{\text{εξωτερικής}} \quad (2.6)$$

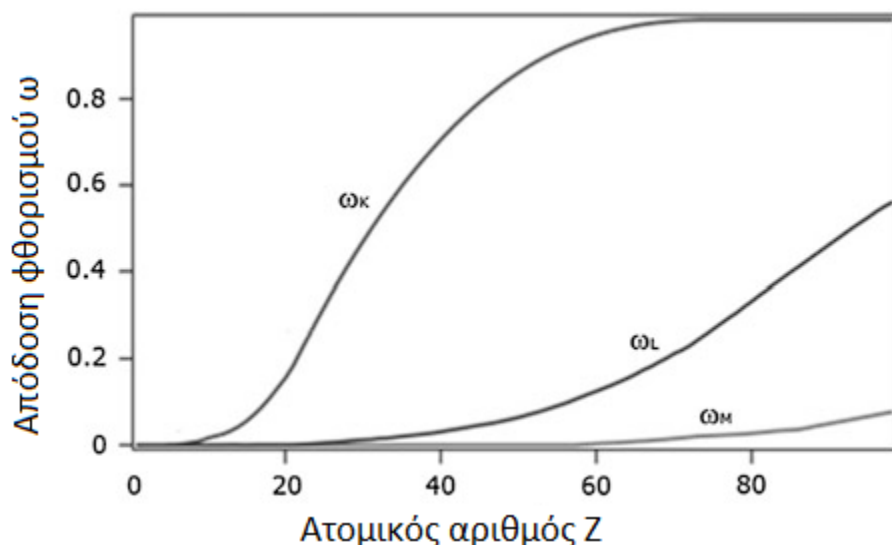
Άλλη μια δυνατότητα είναι η εκπομπή ως ηλεκτρόνια *Auger*. Στην περίπτωση αυτή, η ενεργειακή διαφορά μεταφέρεται σε ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο, το οποίο φεύγει από το άτομο με την ενέργεια:

$$E_{\text{Auger}} = E_{\text{διαφοράς}} - E_{\text{δέσμησης}} \quad (2.7)$$

Επειδή μόνο μια από τις δύο διαδικασίες μπορεί να συμβεί, η πιθανότητα για το άθροισμά τους να είναι ίση με τη μονάδα ισχύει:

$$p_{\text{Auger}} + p_{\text{X-ray}} = 1 \quad (2.8)$$

Η πιθανότητα για την εκπομπή ακτίνων X ονομάζεται απόδοση φθορισμού και εξαρτάται από την ενέργεια και την ηλεκτρονιακή μετάπτωση, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.2 [2.12].



Εικόνα 2.2 : Η μεταβολή της απόδοσης φθορισμού σε σχέση με τον ατομικό αριθμό [2.12]

Η εκπομπή των χαρακτηριστικών ακτίνων X μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη στοιχειακή σύσταση των δειγμάτων, καθώς και στην ανάλυση επικαλύψεων ανάλογα με το πάχος και τη σύσταση. Εκτός από τις ακτίνες X με τις χαρακτηριστικές ενέργειες, υπάρχει και ένα συνεχές φάσμα ακτινοβολίας που ονομάζεται ακτινοβολία *Bremsstrahlung*. Οι κορυφές του γραμμικού φάσματος εμφανίζονται σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος όταν προκαλείται ιονισμός

εσωτερικών ηλεκτρονίων [2.12]. Τα πρώτα όργανα για την ανάλυση ομογενών δειγμάτων κατασκευάστηκαν στη δεκαετία του '30 και εφαρμόστηκαν ευρέως στη μεταλλουργία και εξόρυξη μετάλλων. Το πλεονέκτημα της *XRF* είναι η επαναληψιμότητα, η υψηλή ακρίβεια και το εύρος των στοιχείων που μπορούν να ανιχνευτούν [2.11]. Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως στα εργαστήρια, και υπάρχουν διαφορετικοί τύποι φασματοφωτόμετρων ανάλογα με την εφαρμογή τους:

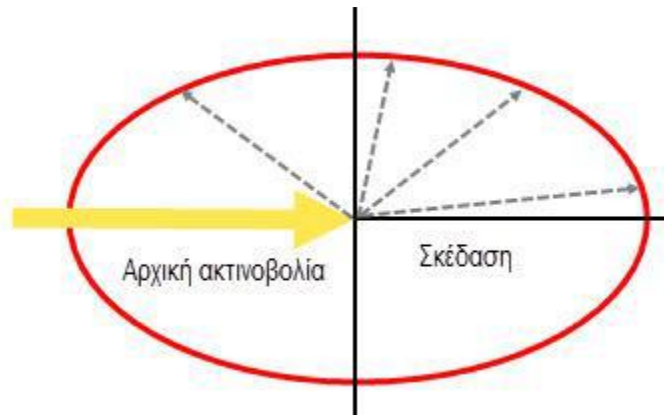
Η ανίχνευση του φθορισμού επιτρέπει τον προσδιορισμό στοιχείων χαμηλής περιεκτικότητας που εκπέμπουν αυτήν την ακτινοβολία. Η ένταση της κορυφής εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου που αναλύεται στον συγκεκριμένο όγκο. Αυτό επιτρέπει τον υπολογισμό των κλασμάτων μάζας των υπαρχόντων στοιχείων. Τα πολύ ελαφρά στοιχεία δεν αναλύονται εξαιτίας της μικρής ενέργειας φθορισμού. Η χρήση προτύπων οδηγεί σε αποτελέσματα με μεγαλύτερη ακρίβεια. Τα δείγματα μπορεί να είναι υγρά, στερεά, σκόνες κ.ά. Στην περίπτωση των δειγμάτων με διαφορετικά στρώματα, η ένταση των κορυφών εξαρτάται από το πάχος του στρώματος.

2.3 Σκέδαση

Οι ακτίνες *X* σκεδάζονται στα ηλεκτρόνια. Η σκέδαση περιγράφεται από την κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία, καθώς και από το μοντέλο σωματιδίων των φωτονίων ακτίνων *X* [2.2, 2.14 - 2.16]. Η ηλεκτρομαγνητική θεωρία περιγράφει την ελαστική σκέδαση όπως είναι η σκέδαση των ακτίνων *X* χωρίς την απώλεια ενέργειας. Η σκέδαση αυτή ονομάζεται σύμφωνη σκέδαση ή σκέδαση *Rayleigh* και περιγράφεται από τον τύπο:

$$I_{scat} = I_0 \frac{1}{r^2} \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right) \cdot (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.10)$$

όπου I_{scat} η ένταση της σκέδασης, I_0 η αρχική ένταση, r η απόσταση από το σημείο παρατήρησης, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, m_0 η μάζα του ηλεκτρονίου και θ η γωνία σκέδασης. Ο τύπος δεν δείχνει τη μεταβολή ενέργειας, οι εντάσεις της σκέδασης είναι μεγάλες, ενώ σε γωνία 90° η ένταση της σκέδασης είναι ελάχιστη (εικόνα 2.3). Χρησιμοποιώντας το σωματιδιακό πρότυπο για την περιγραφή της σκέδασης των ακτίνων *X*, ένα φωτόνιο συγκρούεται με ένα ηλεκτρόνιο [2.3,2.7].



Εικόνα 2.3 : Η σκέδαση Rayleigh σε σχέση με τη γωνία σκέδασης [2.17]

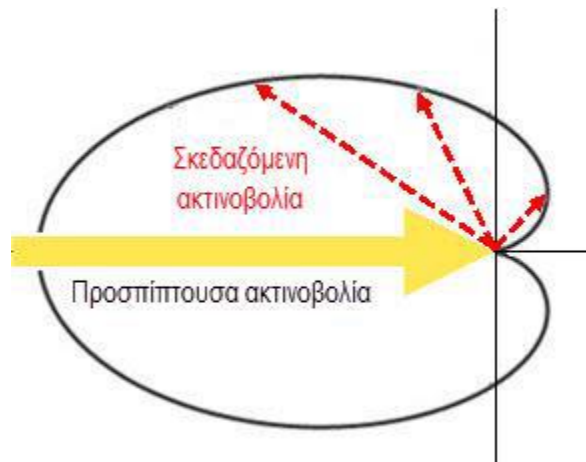
Κατά τη σύγκρουση, το φωτόνιο μεταφέρει ενέργεια και ορμή στο ηλεκτρόνιο. Η απώλεια ενέργειας του φωτονίου εξαρτάται από τη γωνία σκέδασης. Επειδή το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει χάσει ενέργεια, η σκέδαση ονομάζεται ανελαστική ή σκέδαση *Compton*. Εξαιτίας της απώλειας ενέργειας, το μήκος κύματος του φωτονίου αυξάνεται, όπως περιγράφεται και στην παρακάτω εξίσωση (2.10):

$$\lambda_{scatt} = \lambda_0 + \lambda_c(1 - \cos\theta) \quad (2.10)$$

όπου $\lambda_c = h/mc$ το μήκος κύματος *Compton*, λ_0 το μήκος κύματος φωτονίου, m η μάζα σκεδασμένου σωματιδίου, και θ γωνία σκέδασης. Για ένα φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς (*energy dispersive, ED*) είναι ευκολότερο να υπολογιστεί η αλλαγή στην ενέργεια, οπότε η σχέση μετατρέπεται (2.11):

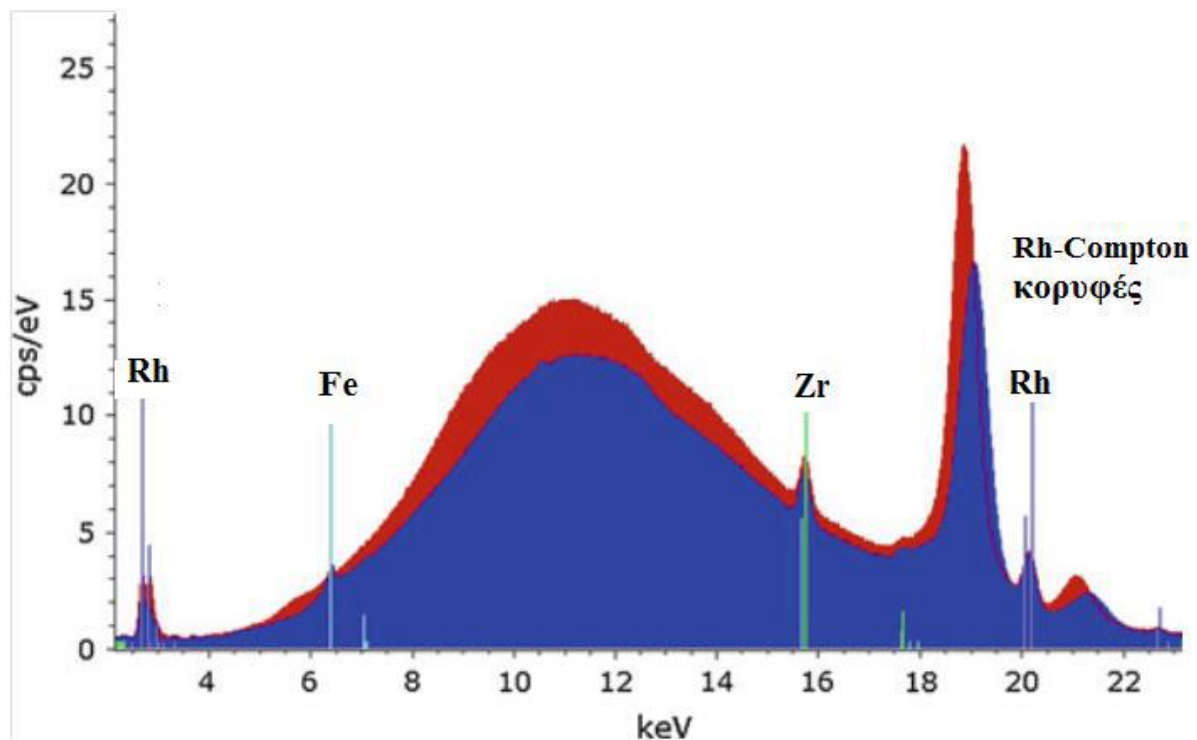
$$E_{scatt} = \left(\frac{E_0}{1 + \frac{1}{mc^2}(1 - \cos\theta)} \right) \quad (2.11)$$

όπου E_0 είναι η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ο τύπος δείχνει ότι η απώλεια ενέργειας των φωτονίων εξαρτάται από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου και τη γωνία σκέδασης. Στην Εικόνα 2.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση της διαφορά της ενέργειας $E_0 - E_{scatt}$ σε σχέση με τη γωνία σκέδασης. Η ενεργειακή διαφορά παρουσιάζεται σε σχέση με την απόσταση από την πηγή σε κάθε διεύθυνση σκέδασης [2.1, 2.13]. Όπως φαίνεται για γωνίες πλησίον του 0° , εάν το φωτόνιο δεν χτυπήσει το ηλεκτρόνιο, τότε δεν υπάρχει απώλεια ενέργειας. Στις μικρές γωνίες σκέδασης, ένα μικρό μέρος της ενέργειας του φωτονίου μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο. Η μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας πραγματοποιείται με απευθείας σύγκρουση του φωτονίου με το ηλεκτρόνιο π.χ. σε μια γωνία σκέδασης 180° . Τότε ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο, και η μετατόπιση *Compton* έχει μεγάλη τιμή.



Εικόνα 2.4: Η εξάρτηση της διαφορά της ενέργεια E_o-E_{scatt} σε σχέση με τη γωνία σκέδασης [2.17]

Στην εικόνα 2.5. παρατηρούμε τη σκεδασμένη ακτινοβολία της λυχνίας σε ένα δείγμα *Plexiglass* (PMMA) για δύο γωνίες σκέδασης σε οπίσθια κατεύθυνση. Το μπλε φάσμα είχε γωνία 78° ανάμεσα στη λυχνία και στον ανιχνευτή, ενώ για το κόκκινο φάσμα η γωνία σκέδασης ήταν 128° [2.2, 2.13].



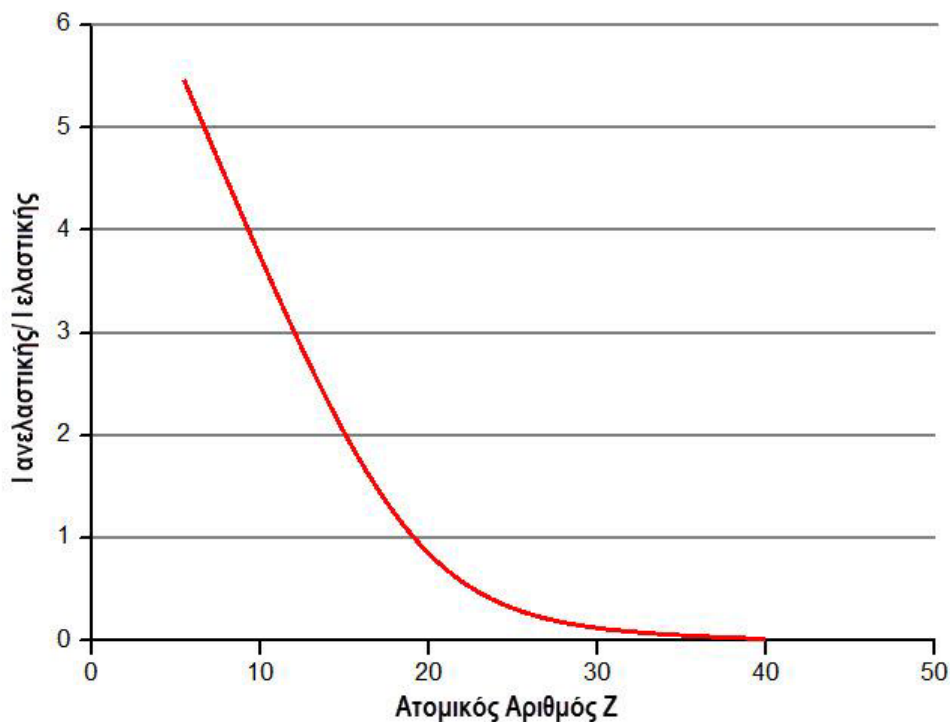
Εικόνα 2.5 : Τα XRF φάσματα με γωνίες σκέδασης 102 (μπλε) και 128 (κόκκινο) [2.18]

Το υπόβαθρο που παρατηρείται στα φάσματα των ακτίνων X οφείλεται τόσο στην ελαστική όσο και στην ανελαστική σκέδαση των φωτονίων που προσπίπτουν στο δείγμα. Η ελαστική

σκέδαση φθορισμού της λυχνίας (Rh) αποτυπώνεται στο φάσμα με τη μορφή στενών κορυφών για την K και L ακτινοβολία. Η μεγάλη κορυφή μπροστά από τη γραμμή Rh-K είναι η γραμμή που αντιστοιχεί στη σκέδαση *Compton* της K-στιβάδας. Η κορυφή *Compton* μετατοπίζεται σε μικρότερες ενέργειες για μικρότερες γωνίες σκέδασης (μπλε φάσμα). Αυτή επηρεάζει όχι μόνο τον φθορισμό της λυχνίας αλλά και τη σκέδαση *Bremsstrahlung*. Επίσης, η ενέργεια της μετατόπισης *Compton* για την Rh-Kα είναι 20,2 keV ενώ για την Rh-Kβ είναι 22,8 keV. Η Rh-L ακτίνα δεν οφείλεται στη σκέδαση *Compton*, γιατί η ενέργεια είναι πολύ μικρή και η πιθανότητα σκέδασης μειώνεται.

Το γεγονός ότι αυτές οι μετατοπίσεις είναι σημαντικές μόνο για τη σκεδασμένη ακτινοβολία αποδεικνύεται στην κορυφή του Zr, που διεγείρεται από τα διαφράγματα του ανιχνευτή και δεν οφείλεται στο φαινόμενο *Compton*. Η κορυφή που οφείλεται στην ανελαστική σκέδαση *Compton* έχει μεγαλύτερο πλάτος κορυφής στο μισό του ύψους της (*FWHM-Full Width at Half Maximum*) ως αποτέλεσμα της κίνησης των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, τα οποία προκαλούν μια διεύρυνση *Doppler* της σκεδαζόμενης κορυφής [2.2].

Η ένταση της ελαστικής και ανελαστικής σκέδασης εξαρτάται από το υλικό και ειδικότερα από τον ατομικό αριθμό του. Η ελαστική σκέδαση είναι ανεξάρτητη του υλικού, ενώ η ανελαστική σκέδαση εξαρτάται από το υλικό. Η σχέση των εντάσεων σκέδασης *Compton* και *Rayleigh* σε σχέση με τον ατομικό αριθμό παρουσιάζονται στην εικόνα 2.6.

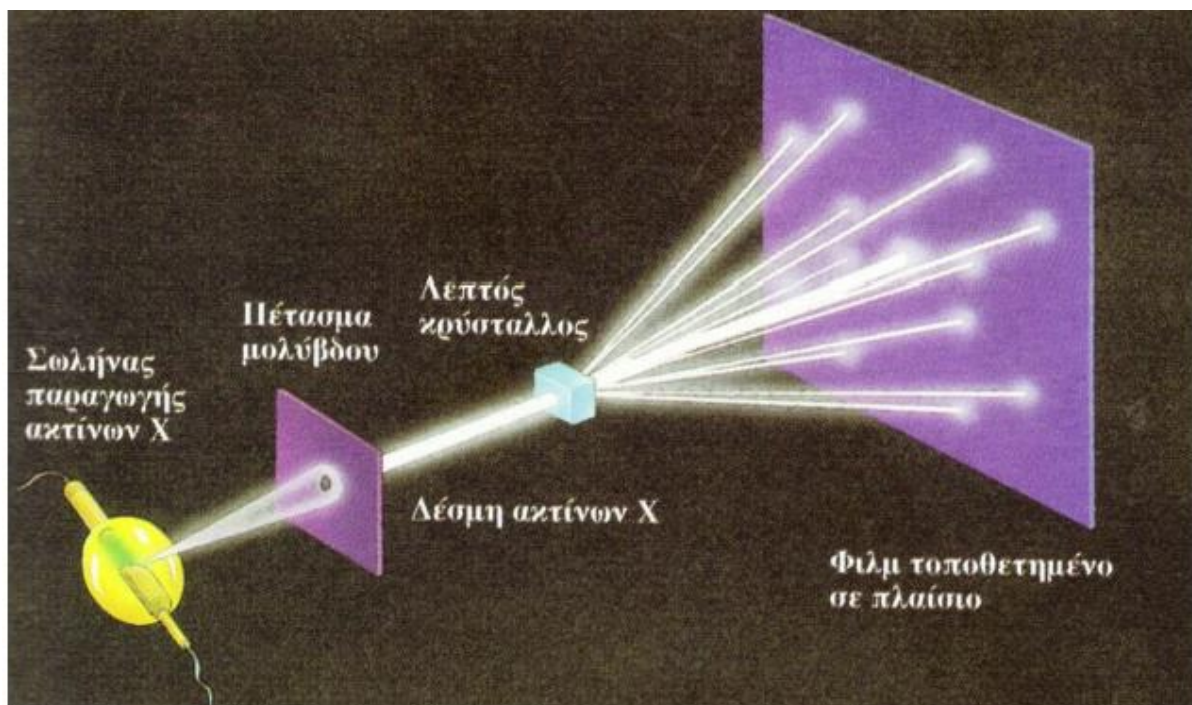


Εικόνα 2.6 : Ο λόγος της σκέδασης *Compton-Rayleigh* σε συνάρτηση του ατομικού αριθμού του υλικού [2.1]

Όπως φαίνεται, η ανελαστική σκέδαση για τα ελαφρά στοιχεία έχει μεγαλύτερη ένταση και μειώνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού. Αυτή η σχέση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μέσου ατομικού αριθμού του υλικού [2.18].

2.4 Περίθλαση

Η περίθλαση είναι μια διαδικασία κατά την οποία μια δέσμη παραλλήλων ακτίνων «κάμπτεται» καθώς διέρχεται διαμέσου ενός λεπτού εμποδίου ή μιας μικρής σχισμής όπως φαίνεται στην εικόνα 2.7.



Εικόνα 2.7 : Απεικόνιση πειράματος περίθλασης ακτίνων Χ [2.19]

Σε ένα πείραμα περίθλασης ακτίνων Χ όπως αυτό της εικόνας 2.7, οι περισσότερες ακτίνες Χ διέρχονται διαμέσου του κρυστάλλου χωρίς να σκεδαστούν, ορισμένες όμως υφίστανται σκέδαση, σχηματίζοντας ένα διαμόρφωμα συμβολής. Με τον τρόπο αυτόν το φιλμ εκτίθεται σε ένα διαμόρφωμα που σχετίζεται με τη διάταξη των σχετικών θέσεων των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο, το οποίο και αποτυπώνει (Young, 1994) [2.20].

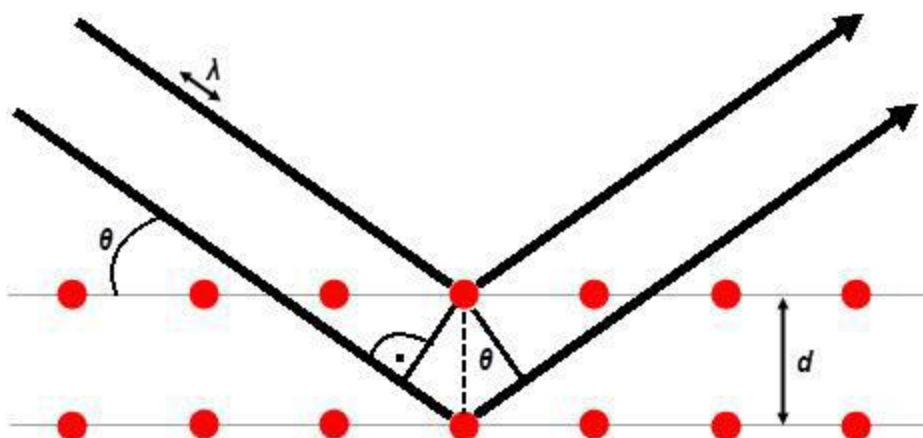
2.4.1 Νόμος του Bragg για την περίθλαση

Μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X, οι επιστήμονες άρχισαν να ερευνούν τον νέο τύπο ακτινοβολίας. Ο Laue και οι συνεργάτες του βρήκαν ότι οι ακτίνες X σκεδάζονται στους κρυστάλλους (1912). Αυτό ερμηνεύτηκε ως μια παρεμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων X στη δομή ενός κρυστάλλου. Περαιτέρω μελέτες από τον πατέρα και γιο Bragg οδήγησαν στον νόμο της σκέδασης (σχέση 2.12) :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2.12)$$

όπου λ το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, d η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων και θ η γωνία σκέδασης.

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι άμεσα συνδεδεμένη με τα άτομα του πλέγματος. Οι ακτίνες X που προσπίπτουν σε ένα ατομικό επίπεδο με γωνία θ ως προς αυτό, καθώς ανακλώνται, θα εμφανίσουν φαινόμενα συμβολής (εικόνα 2.8). Η ένταση εξαρτάται από το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας X. Εάν το μήκος της διαδρομής είναι πολλαπλάσιο n του μήκους κύματος λ , τότε η αλληλοεπικάλυψη των κυμάτων δημιουργεί ανακλάσεις υψηλής έντασης με γωνία σκέδασης θ .



Εικόνα 2.8 : Ανάκλαση των ακτίνων X σε ένα ατομικό επίπεδο [2.21]

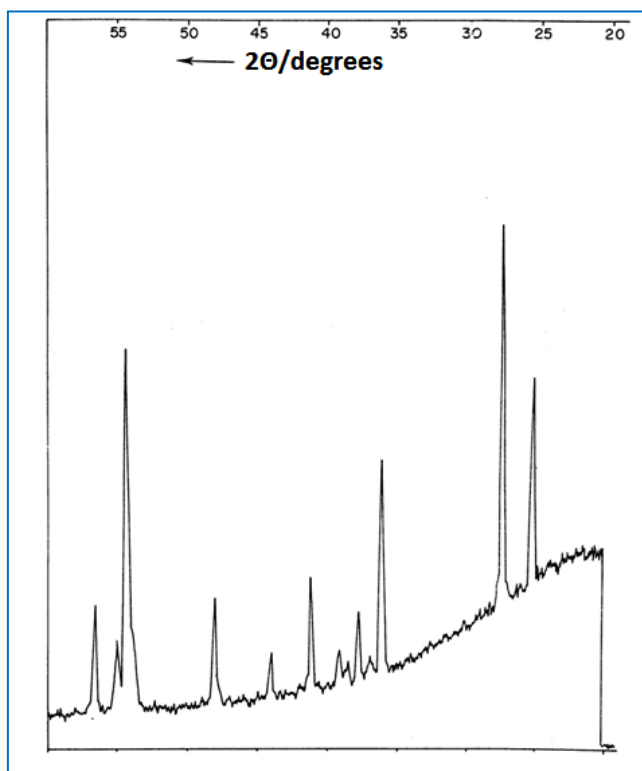
Η περίθλαση των ακτίνων X ερμήνευσε τη φύση των ακτίνων X και έδωσε τη δυνατότητα ανάλυσης της δομής των υλικών. Ο νόμος του *Bragg* έχει τρεις παραμέτρους, όπου, όταν ο ένας είναι σταθερός και ο άλλος μπορεί να μετρηθεί, τότε υπολογίζεται ο τρίτος όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.1. Με τη μέθοδο *XRD* είναι δυνατή η εξέταση της συμμετρίας των κρυστάλλων και η ερμηνεία της δομής τους, καθώς και η κατανόηση της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυκρυσταλλικών υλικών και σκονών [2.1, 2.13].

Μέθοδος	Σταθερά	Μετρούμενα	Υπολογίσιμα
XRD	λ ή E	θ	d
WDX	d	θ	λ
ED-XRD	θ	E	d

Πίνακας 2.1 : Χρήση του νόμου του *Bragg* έδωσε τη δυνατότητα ανάλυσης της δομής των υλικών

3. Περίθλαση και φθορισμός Ακτίνων Χ

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η ακτινοβολία Χ αποτελεί τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, που περιλαμβάνεται κυρίως μεταξύ 10^3 και $10^{-2}\text{\AA}$. Για την μελέτη του, χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα το φασματοόμετρο ακτίνων-Χ, που επινοήθηκε από τον πατέρα Bragg και η αντίστοιχη παραλλαγή του για φωτογραφικές πλάκες. Πολύ νωρίς διαπιστώθηκε ότι το φάσμα εκπομπής των ακτίνων Χ από μια αντικάθοδο ήταν δύο ειδών (εικόνα 3.1):



Εικόνα 3.1 : Φάσμα μήκων κύματος ακτίνων Χ [3.1]

Α) Συνεχές φάσμα, με μορφή πλατειάς ταινίας με σαφώς καθορισμένο όριο προς την πλευρά των μικρών μηκών κύματος ($\lambda_{\min}$). Το συνεχές αυτό φάσμα ονομάζεται «λευκή» ακτινοβολία σε αναλογία με την ορατή περιοχή. Το καθορισμένο αυτό κάτω όριο ($\lambda_{\min}$), δίνεται από την σχέση Einstein (3.1):

$$\lambda = hc/Ve = 12400/V(\text{\AA}) \quad (3.1)$$

όπου, V η τάση σε Volts, c η ταχύτητα του φωτός e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο και h η σταθερά του Plank

Β) Γραμμικό φάσμα, το οποίο υπό μορφή ραβδώσεων εμφανίζεται πάνω στο συνεχές υπόβαθρο με πολύ μεγαλύτερη ένταση. Οι ραβδώσεις αυτές μπορεί να είναι οργανωμένες σε μια ή περισσότερες ομάδες έντονων γραμμών. Κάθε ομάδα αποτελείται από μικρό αριθμό γραμμών διαφορετικής εντάσεως, οι οποίες αντιστοιχούν σε ορισμένα μήκη κύματος, χαρακτηριστικά του στοιχείου της αντικαθόδου. Γι' αυτό, αυτά τα μήκη κύματος ονομάζονται χαρακτηριστική ακτινοβολία της αντικαθόδου. Κάθε ομάδα απέχει σημαντικά από την επόμενη. Αρχίζοντας από τα μικρότερα προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος οι ομάδες ονομάζονται κατά σειρά K, L, M, N....και αντιστοιχούν στις στιβάδες του ατομικού μοντέλου Bohr. Από αυτές τις ομάδες η K είναι πολύ πιο έντονη των άλλων και αποτελείται από δύο γειτονικές ακτινοβολίες την K_{α} και K_{β} με σχέση εντάσεων $I_{K_{\alpha}}/I_{K_{\beta}}=6.5$ και $\lambda_{K_{\alpha}}>\lambda_{K_{\beta}}$. Με κατάλληλο φίλτρο απορρόφησης της K_{β} , απομονώνεται η K_{α} . Η K_{α} χρησιμοποιείται αποκλειστικά στις ακτινογραφικές έρευνες των κρυστάλλων που απαιτούν μονοχρωματική ακτινοβολία.

3.1 Φασματοσκοπία Ακτίνων X

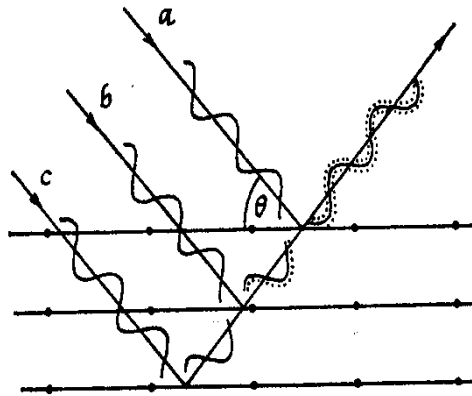
Στη οπτική περιοχή, η μελέτη του φάσματος και της κατανομής της ενέργειας στα διάφορα μήκη κύματος επιτυγχάνεται κυρίως με δύο μεθόδους: Της διάθλασης από πρίσματα και της περίθλασης από κατάλληλο φράγμα.

Επειδή όμως και οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν δυσκολίες, η κυριότερη μέθοδος έρευνας του φάσματος στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους οι οποίοι ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων είναι άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg (υιό) σαν ισοδύναμου με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου.

Η περίθλαση των ακτίνων X είναι μία από τις πιο σημαντικές εξελίξεις της επιστήμης. Όπως ήδη ειπώθηκε η περίθλαση μελετάται περισσότερο στην κρυσταλλογραφία, κι αυτό γιατί τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο[2.12, 3.2]. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου,

καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι αν ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνισή τους. Αυτό μπορούμε να το δούμε και στην παρακάτω εικόνα 3.2 .



Εικόνα 3.2 : Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα [3.3]

Από το παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι η a ακτίνα ανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η b από το δεύτερο και η c από το τρίτο κ.τ.λ. Αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg (3.2) :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.2)$$

όπου:

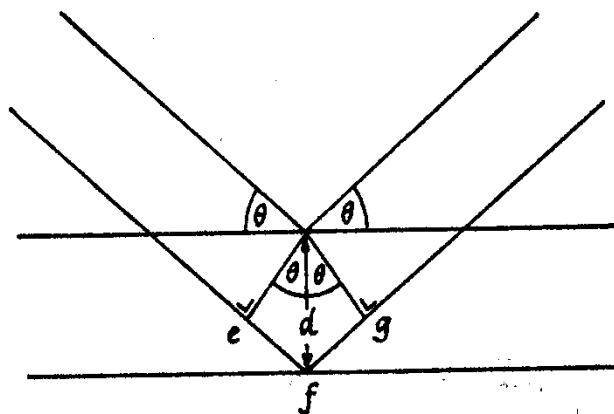
n ακέραιος αριθμός,

λ το μήκος κύματος των ακτίνων X,

d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και

θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα (εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3 : Ανάκλαση ακτίνων X [3.4]

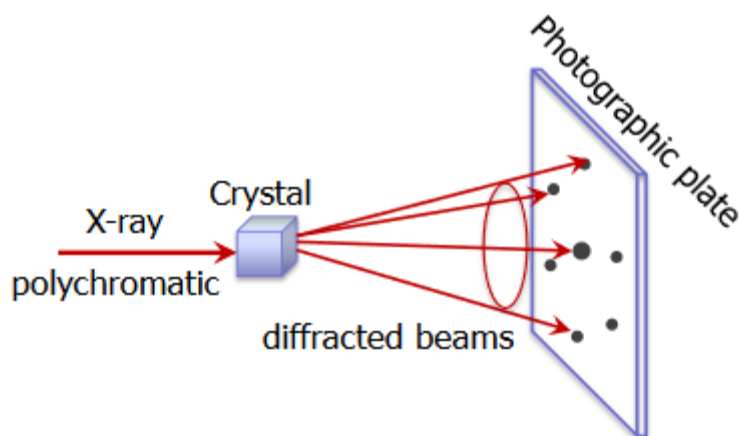
Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στην διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά d . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι είτε κρατούμε σταθερό το θ και μεταβάλλουμε το λ (Μέθοδος Laue) είτε κρατούμε σταθερό το λ και μεταβάλλουμε τη γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

3.2 Μέθοδος Laue

Κατά την μέθοδο αυτή, η οποία είναι κατάλληλη μόνον για μονοκρυστάλλους, ο κρύσταλλος τοποθετείται σε συγκεκριμένη θέση και υπό γνωστή γωνία ως προς την δέσμη των ακτίνων X [2.12, 3.5]. Η μέθοδος απαιτεί γνώση της δομής του κρυστάλλου, δηλαδή γνωρίζουμε εκ των προτέρων τα μεγέθη d όπως και την γωνία ακτίνων – X με την οποία προσπίπτει επί της επιφανείας του κρυστάλλου.

Η μέθοδος Laue χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό του προσανατολισμού μεγάλων μονοκρυστάλλων. Μια άλλη χρήση της μεθόδου είναι η εκτίμηση της τελειότητας του κρυστάλλου. Σήμερα η μέθοδος είναι χρήσιμη και για πολλές προεργασίες για μετρήσεις οι οποίες γίνονται σε διατάξεις Synchrotron.

Η δέσμη ακτίνων X καθώς περιθλάται παράγει μία απεικόνιση αποτελούμενη από κηλίδες οι οποίες είναι ενδεικτικές της συμμετρίας στο εσωτερικό του κρυστάλλου (εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.4 : Transmission Laue camera (Κάμερα Laue διελεύσεως ακτίνων – X) [3.6]

Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιούμε «λευκές» ακτίνες X, δηλαδή μια συνεχή κατανομή μηκών κύματος. Όμως μόνο συγκεκριμένα μήκη κύματος θα δώσουν σύμφωνη σκέδαση, δηλαδή κάθε ομάδα επιπέδων επιλέγει συγκεκριμένο λ , ώστε να πληρείται η συνθήκη (νόμος) Bragg. Στη πράξη βέβαια ενδέχεται να χρησιμοποιήσουμε φίλτρα για να αφαιρέσουμε μεγάλα μήκη κύματος που μπορούν να προκαλέσουν ζημιά λόγω θέρμανσης. Αν το δείγμα έχει γνωστή σύσταση (και κρυσταλλική δομή), τότε βρίσκουμε τον προσανατολισμό του με μία σειρά αρκετά πολύπλοκων διεργασιών.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου Laue είναι η ταυτόχρονη περίθλαση από μεγάλο τμήμα του αντιστρόφου πλέγματος, πράγμα που σημαίνει ότι σε μια ή λίγες εικόνες μπορούμε να έχουμε τουλάχιστον ένα μεγάλο τμήμα των μετρήσεων που χρειαζόμαστε για να εξηγήσουμε σε αδρές γραμμές τη δομή του κρυστάλλου. Επίσης σημαίνει ότι δεν χρειαζόμαστε μεγάλους χρόνους έκθεσης (όπως στην μέθοδο της κόνεως) γιατί έχουμε πολύ μεγαλύτερο μέρος του κρυστάλλου να συνεισφέρει και όχι μόνο τα κομμάτια που τυχαίνει να είχαν το σωστό προσανατολισμό. Στην πράξη με ακτινοβολία σύγχροτρον 3^{ης} γενιάς, οι χρόνοι έκθεσης είναι της τάξης των milliseconds.

Το γεγονός όμως ότι έχουμε ταυτόχρονα περίθλαση από ένα μεγάλο αριθμό κρυσταλλικών επιπέδων, είναι συγχρόνως και μειονέκτημα στην ανάλυση των εντάσεων, γιατί σημαίνει πιθανή επικάλυψη των κουκίδων τους. Τέλος, ένα άλλο μειονέκτημα είναι ότι όλα τα μήκη κύματος συνεισφέρουν στο background ακτινοβολίας στο φίλμ, ενώ ένα πολύ μικρότερο μέρος

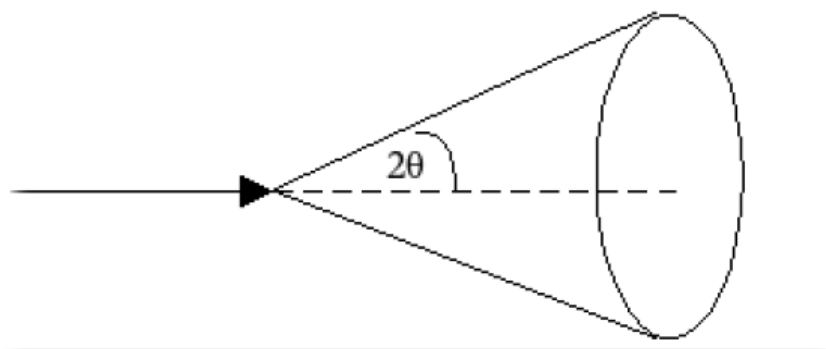
στις κουκίδες (σύμφωνες σκεδάσεις) στο φίλμ, κάτι που με τη σειρά του μειώνει τον λόγο S/n (Signal to Noise). Το αποτέλεσμα είναι ότι η μέθοδος Laue δεν είναι πολύ γενική και πρέπει να χρησιμοποιείται όταν υπάρχει απαίτηση γρήγορης συλλογής δεδομένων, πχ όταν θέλουμε να μελετήσουμε την κινητική μέσα στον κρύσταλλο (πχ τις χημικές αντιδράσεις).

3.3 Μέθοδος Κόνεως (Debye- Scherrer)

Στη μέθοδο αυτή ο κρύσταλλος αλέθεται σε σκόνη, έτσι ώστε να αποτελείται από μικρούς (της τάξεως μερικών μm), κόκκους με τυχαίους προσανατολισμούς. Αυτό σημαίνει ότι για μονοχρωματική ακτινοβολία εδώ, κάθε κόκκος θα δώσει σύμφωνη σκέδαση για συγκεκριμένες γωνίες. Θα συμπεριφέρεται δηλαδή σαν ανεξάρτητος κρύσταλλος [2.16, 3.7]. Όμως τυχαία θα υπάρχουν αρκετές ομάδες κόκκων με τον ίδιο πάντα προσανατολισμό. Στη μέθοδο αυτή όμως ως σημείο αναφοράς για τις γωνίες πρόσπτωσης θ λαμβάνεται η εξωτερική επιφάνεια του δείγματος. Έτσι όταν οι ακτίνες – X προσπίπτουν στο δείγμα με συγκεκριμένη γωνία τότε μόνον οι κόκκοι οι οποίοι τυχαία συμβαίνει να έχουν παράλληλα με την επιφάνεια εκείνα τα επίπεδα ισαπόστασης d , ώστε για την γωνία πρόσπτωσης θ να επαληθεύεται η εξίσωση **Bragg** $\lambda=2d\sin\theta$ θα δώσουν σήμα (ανάκλαση). Η ανάκλαση αυτή (για την συγκεκριμένη γωνία) θα προέρχεται μόνον από την ομάδα επιπέδων τα οποία είναι παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος. Καθώς το δείγμα θα περιστρέφεται θα έλθουν άλλες ομάδες επιπέδων (άλλοι κόκκοι) σε θέση ώστε τα νέα επίπεδα να δώσουν ανάκλαση. Έτσι θα έχουμε ανακλάσεις για πολλά επίπεδα πάντα βέβαια σε διαφορετικές γωνίες. Πόσα επίπεδα θα έχουμε εξαρτάται από το πλήθος των κόκκων στους οποίους έχει θρυμματισθεί κατά τη άλεση ο αρχικός κρύσταλλος. Αν είχαμε ενιαίο μονοκρύσταλλο και μονοχρωματική ακτινοβολία θα παίρναμε μία μόνον ανάκλαση εφόσον περιστρέφαμε τον κρύσταλλο μόνο κατά έναν άξονα. Όταν αναφερόμαστε σε μία ανάκλαση εννοούμε μία ζώνη ανακλάσεων. Π.χ. όταν πρόκειται για την 200 εννοούμε και τις 400, 600. κ.λ.π. ή όταν πρόκειται για την 111 εννοούμε και συμπεριλαμβάνουμε όλα τα πολλαπλάσια της 222, 333, κ.λ.π.

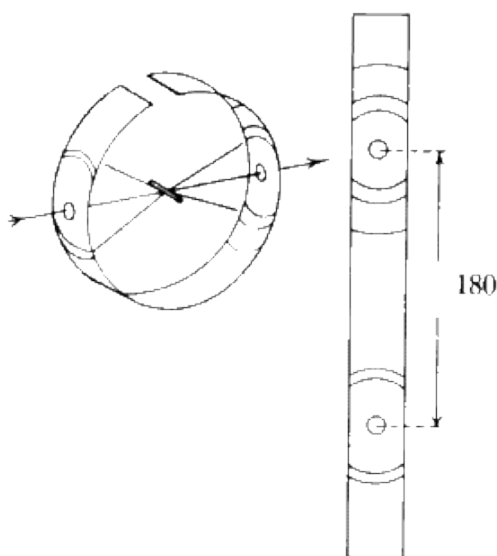
Αν έχουμε μια μονοχρωματική δέσμη, ανεξάρτητα από την γωνία με την οποία προσπίπτει στο δείγμα, πάντα θα υπάρχουν ορισμένοι κόκκοι με τον κατάλληλο προσανατολισμό ώστε να ικανοποιούν την συνθήκη Bragg και να δώσουν έτσι σύμφωνη σκέδαση. Στη μέθοδο της σκόνης έχουμε μεταβολή της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδασμένης δέσμης (2θ) εικόνα 3.5. Ένα συγκεκριμένο επίπεδο μπορεί να έχει οποιοδήποτε προσανατολισμό. Στην πραγματικότητα έχουμε τέτοια επίπεδα με κάθε δυνατό προσανατολισμό. Συνεπώς ο

γεωμετρικός τύπος σκεδαζόμενων δεσμών είναι ένας κώνος με κορυφή το δείγμα και άνοιγμα γωνίας 4θ για κάθε μία από τις γωνίες θετικής συμβολής.



Εικόνα 3.5 : Μέθοδος Κώνεως: Μεταβολή της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδασμένης δέσμης (2θ) [3.8]

Μια τεχνική που χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με περίθλαση σκόνης είναι να τυλίξουμε ένα φωτογραφικό φίλμ γύρω από το δείγμα ώστε το φωτογραφικό φίλμ να σχηματίζει έναν δίσκο με κέντρο το δείγμα. (εικόνα 3.6). Ο κώνος τέμνει το φωτογραφικό φίλμ και η τομή του κώνου με το φίλμ είναι τόξα στο φίλμ (με μεγάλη καμπυλότητα για μικρά θ και σχεδόν ίδιες γραμμές για μεγάλα θ). Το φίλμ αμαυρώνεται λόγω της μεγάλης έντασης της δέσμης στην είσοδο ($2\theta=180^\circ$) και έξοδο ($\theta=0$). Οι υπόλοιπες γραμμές αμαύρωσης του φιλμ είναι συμμετρικές γύρω από $\theta=0$. Η γωνία βρίσκεται εύκολα από το φίλμ γιατί είναι $2\theta/180 = (\text{απόσταση από } \theta=0)/2\pi R$, με R την ακτίνα θέσης του φιλμ από το δείγμα (κέντρο του κύκλου). Αφού το λ είναι γνωστό (πχ χρήση ακτινοβολίας $K\alpha$), το θ είναι αρκετό για τον υπολογισμό του d .



Εικόνα 3.6 : Μέθοδος Κώνεως: Φωτογραφικό φίλμ[3.9]

Το γεγονός ότι το ίχνος της καθεμιάς ανάκλασης δεν είναι μία κουκίδα αλλά ολόκληρος κύκλος [3.10]. Αν φαντασθούμε ένα δείγμα το οποίο αποτελείται από μεγάλο αριθμό κόκκων και το υλικό έχει αναδευτεί επαρκώς θα υπάρχει κατανομή των κόκκων προς όλες τις διευθύνσεις έτσι ώστε να καλύπτεται όλος κύκλος (Τομή του κώνου) από την ίδια ανάκλαση, η οποία προέρχεται από διαφορετικούς βέβαια μικρούς κόκκους, αλλά από το ίδιο επίπεδο. Ένα άλλο επίπεδο θα δώσει σε διαφορετική γωνία άλλο ίχνος (κύκλο) ανακλάσεων και ούτω καθεξής.

3.4 Χρήση περίθλασης ακτίνων X

3.4.1 Προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής βασίζεται στο γεγονός ότι οι γωνίες των ανακλάσεων εξαρτώνται από τον τύπο της δομής και οι εντάσεις τους από το είδος των ατόμων που βρίσκονται σε κάθε θέση [2.6, 3.11]. Το διάγραμμα περίθλασης παρέχει πληροφορίες που σχετίζονται με τις σταθερές της κυψελίδας του κρυστάλλου, καθώς προσδιορίζονται από τις γωνίες ανάκλασης ενώ από την ένταση των κορυφών είναι δυνατό να υπολογιστεί η κρυσταλλική δομή που παράγει το συγκεκριμένο διάγραμμα περίθλασης.

3.4.2 Ποιοτική ανάλυση

Κάθε κρυσταλλική φάση δίνει τις δικές της ανακλάσεις στο διάγραμμα. Η σχετική ένταση των ανακλάσεων δύο ή περισσότερων φάσεων στο ίδιο διάγραμμα εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους το υλικό, οπότε είναι δυνατό να υπολογιστεί το ποσοστό κάθε φάσης[1.1]. Ο προσδιορισμός των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα υλικό, καθώς και οι Μορφές τους, είναι εφικτός με την περιθλασιομετρία ακτίνων X. Μεγάλος αριθμός κρυσταλλογραφικών δεδομένων για τις γνωστές κρυσταλλικές δομές έχουν καταγραφεί σε βάσεις δεδομένων (JCPDS - Powder Diffraction File), και χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης για τα λαμβανόμενα φάσματα από το υπό εξέταση υλικό. Προσδιορίζονται οι ενώσεις και οι μορφές τους, καθώς οι βάσεις δεδομένων περιλαμβάνουν δεκάδες χιλιάδες εγγραφές για ορυκτά, ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Μετράμε τη γωνία θ και τη σχετική ένταση των ισχυρότερων κορυφών και συγκρίνουμε με αυτές τις πιθανές φάσεις, για να προσδιοριστεί η δομή του δείγματος. Η διαδικασία αναζήτησης και σύγκρισης μπορεί να γίνει και αυτόματα από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό. Με την τεχνική XRD λαμβάνονται συμπληρωματικές πληροφορίες για τις μορφές με τις οποίες εμφανίζονται οι

ενώσεις σε ένα δείγμα, δεδομένο που δεν μπορεί να ληφθεί με τις τεχνικές της ατομικής φασματοσκοπίας. Για παράδειγμα, όταν αναλύεται ένα δείγμα κεραμικού με την τεχνική ICP-AES ή την ICP-MS ή την EDXRF μπορεί να προσδιοριστεί η παρουσία και η συγκέντρωση στο δείγμα στοιχείων όπως Si, Al, Ca, Na, κλπ., μόνο όμως με την τεχνική XRD μπορεί να ταυτοποιηθούν οι υφιστάμενες μορφές στο δείγμα, δηλαδή αν υπάρχει SiO_2 , CaSiO_3 , Na_2SiO_3 , Al_2O_3 , κλπ.

3.4.3 Ποσοτική ανάλυση

Κάθε κρυσταλλική φάση δίνει τις δικές της ανακλάσεις στο διάγραμμα. Η σχετική ένταση των ανακλάσεων δύο ή περισσότερων φάσεων στο ίδιο διάγραμμα εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους το υλικό, οπότε είναι δυνατό να υπολογιστεί το ποσοστό κάθε φάσης [2.5].

3.4.5 Προσδιορισμό μεγέθους και προσανατολισμού κρυσταλλιτών

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι αντιστρόφως ανάλογο του πλάτους των ανακλάσεων στο διάγραμμα περίθλασης, καθώς όσο μικρότερο είναι το μέγεθος τους, τόσο διευρύνεται η κορυφή [2.4]. Επίσης, ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών στο δείγμα επηρεάζει την εμφάνιση ορισμένων κορυφών στο διάγραμμα περίθλασης εάν δεν είναι τυχαίος. Έτσι κάποιες ενισχύονται ενώ άλλες μειώνονται ή εξαφανίζονται.

3.4.6 Αναγνώριση και αξιολόγηση πρώτων υλών

Για πολύπλοκα υλικά (όπως π.χ. πηλός, τσιμέντο) το διάγραμμα περίθλασης είναι επίσης πολύπλοκο, δεν παύει όμως να είναι χαρακτηριστικό του υλικού.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση και ταυτοποίηση του υλικού, χωρίς να χρειαστεί να προσδιοριστούν οι συγκεκριμένες ενώσεις που περιέχει.

3.4.7 Χαρακτηριστικά

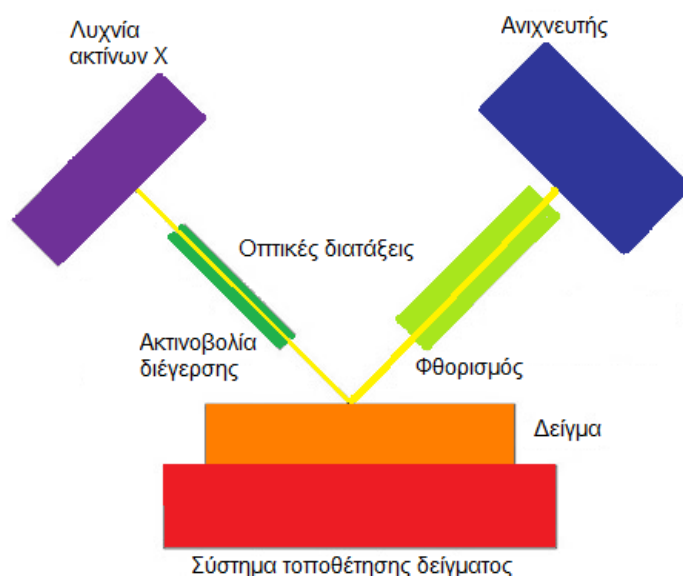
Είναι απλή, γρήγορη και εύχρηστη, απαιτεί ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία δείγματος, η ανάλυση γίνεται παρουσία των εκδόχων, δίνει πληροφορίες για τη στερεή κατάσταση (πολυμορφικές φάσεις, ένυδρα άλατα), επιτρέπει ταυτόχρονο προσδιορισμό δύο ή περισσότερων ενεργών συστατικών, είναι μη-καταστροφική για τα δείγματα.

3.4.8 Περιορισμοί

Μόνο στερεά μπορούν να αναλυθούν, τα στερεά πρέπει να είναι κρυσταλλικά και τα όρια ανίχνευσης δεν είναι πολύ χαμηλά [2.2].

3.5 Σχεδιασμός των φασματοφωτόμετρων φθορισμού ακτίνων X

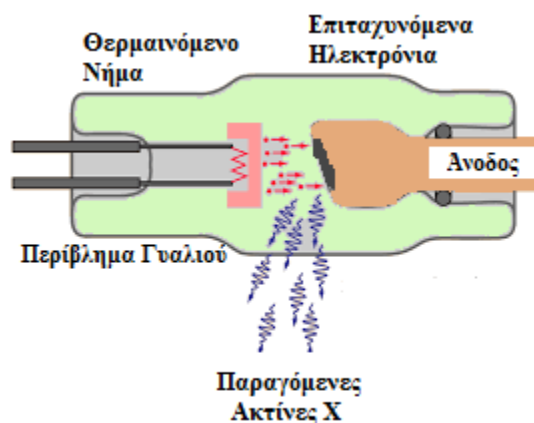
Όλα τα φασματοφωτόμετρα ακτίνων X έχουν παρόμοιο σχεδιασμό και ίδια βασικά εξαρτήματα, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 3.7



Εικόνα 3.7 : Βασικά εξαρτήματα φασματοφωτόμετρου φθορισμού ακτίνων X [3.12]

3.5.1 Πηγή ακτίνων X

Η παραγωγή ακτίνων X μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση ραδιενεργών ισοτόπων, διατάξεων σύγχροτρου και λυχνίας παραγωγής. Στα φορητά συστήματα χρησιμοποιείται κυρίως λυχνία παραγωγής ακτίνων X για λόγους ασφαλείας. Η λυχνία παραγωγής ακτίνων X περιλαμβάνει την επιτάχυνση μιας δέσμης ηλεκτρονίων και την πρόσπτωση σε ένα συγκεκριμένο μέταλλο (εικόνα 3.8). Τα ηλεκτρόνια παράγονται από τη θέρμανση ενός νήματος βολφραμίου. Τα μέταλλα που επιλέγονται έχουν ενέργεια η οποία δεν αυξάνει το υπόβαθρο στην περιοχή των σημαντικών στοιχείων και παρέχει την ιδανική διέγερση των στοιχείων του δείγματος. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως, είναι Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Rh, Pd, Ag, W (Πίνακας 3.2). Το ρόδιο (Rh) χρησιμοποιείται ευρέως σε *EDXRF* [3.13].



Εικόνα 3.8: Λυχνία παραγωγής ακτίνων X [3.14]

Υλικό ανόδου	Cr	Fe	Cu	Mo
Ατομικός αριθμός	24	26	29	42
λ ($K_{\alpha 1}$) (Å)	2,2896	1,9360	1,5405	0,70926
λ ($K_{\alpha 2}$) (Å)	2,2935	1,9399	1,5443	0,71354
λ ($K_{\beta 1}$) (Å)	2,2909	1,9373	1,5418	0,71069
λ ($K_{\beta 1}$) (Å)	2,0848	1,7565	1,3922	0,63225
Δυναμικό λειτουργίας (kV)	30-40	35-45	35-45	50-55
Ένταση του ρεύματος (mA)	10	10	20	20

Πίνακας 3.1 : Υλικά ανόδου της λυχνίας παραγωγής ακτίνων X και αντίστοιχα χαρακτηριστικά

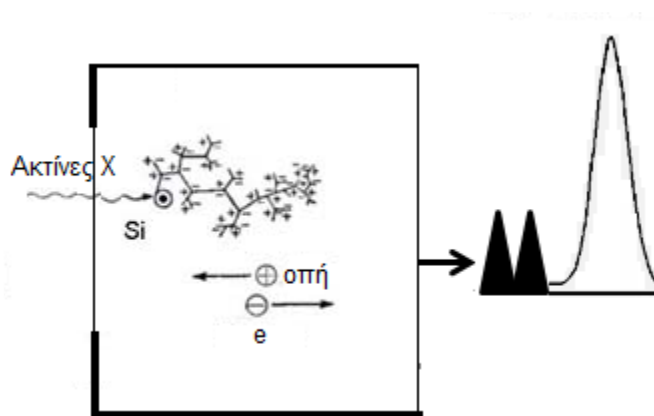
3.5.2 Οπτικές διατάξεις

Οι αρχικές οπτικές διατάξεις χρησιμοποιούνται για να αλλάξουν την κατανομή της ακτινοβολίας ή το σχήμα της δέσμης. Συνήθως οι αλλαγές αυτές πραγματοποιούνται με τη χρήση φίλτρων ή μονοχρωμάτων. Τα φίλτρα συχνά τοποθετούνται μεταξύ της λυχνίας και του δείγματος ώστε να τροποποιηθεί το σχήμα του φάσματος της λυχνίας. Τα φίλτρα είναι συνήθως μεταλλικά ή πλαστικά και απορροφούν τις ακτίνες X αμέσως, ακόμα και τις ακτίνες X υψηλής ενέργειας. Τα φίλτρα από αλουμίνιο ή κυτταρίνη χρησιμοποιούνται στις ακτίνες X χαμηλότερης ενέργειας με σκοπό να μειώσουν το υπόβαθρο στην περιοχή του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Ένα λεπτό ουδέτερο φίλτρο μπορεί να είναι χρήσιμο στον προσδιορισμό στοιχείων όπως S, P με μια λυχνία Rh, Pd ή Ag. Επίσης για τη μεταφορά της ακτινοβολίας στο δείγμα χρησιμοποιούνται τριχοειδείς σωλήνες, για να συγκεντρώσουν την ακτινοβολία σε μια μικρότερη δέσμη. Το μέγεθος της δέσμης εξαρτάται από την εσωτερική διάμετρο του τριχοειδούς σωλήνα [3.15].

3.5.3 Ανιχνευτές

Στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X οι ανιχνευτές χαρακτηρίζονται από την ενεργειακή διακριτική ικανότητα και την απόδοσή τους. Ο ανιχνευτής μετατρέπει τις ακτίνες X που εκπέμπονται από το δείγμα σε ηλεκτρονικά σήματα, από τα οποία προσδιορίζεται η ενέργεια και ένταση (αριθμός ακτίνων X). Η βασική κατηγορία ανιχνευτών είναι οι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης (*Solid State Detectors, SSD*). Οι ανιχνευτές πυριτίου-λιθίου (Si-Li) χρησιμοποιούνται ευρέως τα τελευταία χρόνια. Το πυρίτιο χρησιμοποιείται ως ημιαγώγιμο υλικό στο οποίο έχει προστεθεί και λίθιο με σκοπό την αύξηση της μετακίνησης των φορέων φορτίου στην απόδοση του ανιχνευτή [2.1, 3.16, 3.17].

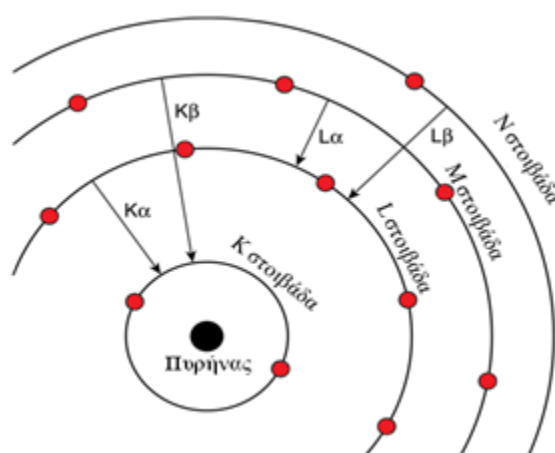
Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στον ιοντισμό του Si από τις προσπίπτουσες ακτίνες X. Οι μεταφορείς φορτίου είναι τα ηλεκτρόνια που φέρουν αρνητικό φορτίο και οι οπές με θετικό φορτίο, που κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις στον ανιχνευτή εξαιτίας της τάσης που εφαρμόζεται. Το ολικό φορτίο που συλλέγεται στον ανιχνευτή εμφανίζεται ως πτώση τάσης του δυναμικού, που ενισχύεται, ανιχνεύεται και είναι ανάλογη προς την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων X (εικόνα 3.9). Οι ανιχνευτές ψύχονται με υγρό άζωτο ή με θερμοηλεκτρικό τρόπο (φαινόμενο *Peltier*) που εφαρμόζεται κυρίως στα φορητά συστήματα *XRF*.



Εικόνα 3.9 : Λειτουργία ανιχνευτή Si (Li) σε ένα σύστημα EDXRF [3.18]

3.5.4 Παραγωγή φάσματος

Η ανάλυση των κύριων και δευτερευόντων στοιχείων βασίζεται στην αλληλεπίδραση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας με το υλικό. Κατά την ακτινοβόληση, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από το άτομο και παράγουν ιόντα. Οι στιβάδες του ατόμου χαρακτηρίζονται από τα γράμματα K, L, M, N, O. Κατά την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τη στιβάδα K, μεταπίπτει ένα ηλεκτρόνιο από τη στιβάδα L και καλύπτει το κενό (εικόνα 3.10). Οι K και L γραμμές μετρούνται συνήθως με τη μη καταστρεπτική τεχνική *XRF*, γιατί έχουν τη μεγαλύτερη ενέργεια. Οι ακτίνες X με τη μεγαλύτερη ενέργεια ονομάζονται άλφα μεταπτώσεις (*alpha transitions*).



Εικόνα 3.10 : Σχηματική αναπαράσταση των μεταπτώσεων λόγω φθορισμού ακτίνων X [3.19]

Μια μετάπτωση από τη στιβάδα L καλύπτει το κενό στην K στιβάδα και εκπέμπει $K\alpha_1/K\alpha_2$ ακτινοβολία. Οι $L\alpha$ γραμμές μετρώνται στην περίπτωση των στοιχείων με μεγάλο ατομικό αριθμό και έχουν προκύψει από τη μετάπτωση ενός ηλεκτρονίου από τη M στιβάδα. Από τα φάσματα *XRF* εξάγονται πληροφορίες για την ποιοτική και ποσοτική σύσταση των δειγμάτων [2.2, 3.20]. Γενικά, για τα στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό, η τάση ρυθμίζεται από 35 έως 40 kV και η ένταση του ρεύματος από 1 έως 4 mA για την άνοδο ροδίου ή ρηνίου. Για τα στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό, τα δεδομένα συλλέγονται με απομάκρυνση των φίλτρων και χαμηλές τιμές δυναμικού (π.χ. 15 kV).

3.5.5 Γενικές εφαρμογές φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X

Η κατανόηση των φαινομένων αλληλεπίδρασης των ακτίνων X και του αντικειμένου, η επιφάνειά του και η διείσδυση των ακτίνων X παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF). Η XRF εφαρμόζεται στην ανάλυση διαφόρων δειγμάτων όπως πλαστικών, τροφίμων, περιβαλλοντικών δειγμάτων, φαρμάκων, ορυκτών, μετάλλων, κεραμικών, χρωστικών, γυαλιού, αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Ιδιαίτερης σπουδαιότητας είναι η εφαρμογή που βρίσκει η μέθοδος στον τομέα της περιβαλλοντικής έρευνας.

Η XRF ανιχνεύει γρήγορα και αποτελεσματικά τα στοιχεία στον περιοδικό πίνακα από το νάτριο (Na) έως το ουράνιο (U), με την ανάλυση των φασμάτων σε μερικά λεπτά. Σε σύγκριση με τις επεμβατικές μεθόδους ατομικής απορρόφηση όπως η AAS και ICP-MS, που εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία, πλεονεκτεί ως προς την ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος, τον χρόνο ανάλυσης και την πολλαπλότητα των στοιχείων που ανιχνεύονται και τη φορητότητα των οργάνων. Η τεχνική XRF χρησιμοποιείται ευρέως στις παρακάτω εφαρμογές: Για την ανάλυση εδαφών, ειδικότερα σε αγροτικές και ρυπασμένες περιοχές, την παρακολούθηση περιβαλλοντικών συνθηκών σε σχέση με την ατμοσφαιρική ρύπανση, τον έλεγχο των βιομηχανικών διεργασιών για την παραγωγή πρώτων υλών, την γεωχημική χαρτογράφηση και έρευνα για τον εντοπισμό ορυκτών αποθεμάτων, τον διαχωρισμό των μεταλλικών απορριμμάτων (scrap) και πλαστικών με σκοπό να αυξήσουν την αξία των ανακυκλώσιμων υλικών.

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν έναν σημαντικό παράγοντα ατμοσφαιρικής ρύπανσης και έχουν αντίκτυπο τόσο στην υγεία όσο και στο περιβάλλον, προκαλώντας κλιματικές αλλαγές, φθορά μνημείων κ.ά. Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία στοιχείων και ενώσεων, που είτε συμπυκνώνονται σε σωματίδια μεγέθους έως 10 μm είτε αποκολλώνται από μια επιφάνεια λόγω μηχανικών διεργασιών. Τα σωματίδια αυτά διαχέονται στην ατμόσφαιρα για ορισμένο χρονικό διάστημα ανάλογα με το μέγεθος, το βάρος, τη διαλυτότητα και άλλους φυσικούς παράγοντες. Η συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους των σωματιδίων και της υγείας είναι γνωστή, αφού το μικρότερο μέγεθος διευκολύνει την άμεση διείσδυση των σωματιδίων στον πνεύμονα, προκαλώντας μεγαλύτερες βλάβες στον οργανισμό. Η γρήγορη ανάλυση των διάφορων σωματιδίων με τη χρήση της XRF και η φορητότητα του οργάνου αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα στον προσδιορισμό τοξικών μετάλλων σε αναπνεύσιμα αιωρούμενα σωματίδια του αέρα προσροφημένα σε κατάλληλο φίλτρο, καθώς και στον προσδιορισμό χρωμίου, αρσενικού, μολύβδου, υδραργύρου και άλλων βαρέων μετάλλων σε εδάφη [3.21].

4. Χαρακτηρισμός της χημικής σύστασης & της δομής επιφανειών και λεπτών υμενίων

Ο χημικός χαρακτηρισμός επιφανειών και λεπτών υμενίων περιλαμβάνει την ταυτοποίηση στοιχείων & ενώσεων που υπάρχουν στην επιφάνεια και στην near-surface περιοχή, καθώς και την σε βάθος και χωρική κατανομή τους. Οι πλέον δημοφιλείς και ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές, που είναι διαθέσιμες εμπορικά, καταγράφονται στον Πίνακα 4.1.

SEM/EDX	Scanning electron microscopy/Energy dispersive X-ray	Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων / ενεργειακής κατανομής ακτίνων X
AES	Auger electron spectroscopy	Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X
RBS	Rutherford backscattering	Φασματοσκοπία οπισθοσκέδασης Rutherford
SIMS	Secondary-ion mass spectroscopy	Φασματοσκοπία μάζης δευτερογενών ιόντων

Πίνακας 4.1 : Ευρέως διαδεδομένες μέθοδοι χαρακτηρισμού της χημικής σύστασης επιφανειών και λεπτών υμενίων

Οι ανωτέρω τεχνικές μαζί με την SEM και την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχομένης δέσμης (transmission electron microscopy-TEM) αποτελούν τον βασικό πυρήνα των διαγνωστικών εργαλείων που χρησιμοποιούνται σε όλες τις φάσεις της έρευνας, ανάπτυξης, κατεργασίας και ελέγχου της αξιοπιστίας και αποτυχίας των υλικών και διατάξεων. Η αποδοχή των μεθόδων αυτών είναι τόσο ευρεία ώστε κάποιες από αυτές είναι εγκατεστημένες/ολοκληρωμένες σε γραμμές παραγωγής. Οι κυριότερες ιδιότητες και εφαρμογές αυτών των μεθόδων παρουσιάζονται περιληπτικά στους Πίνακες 4.2 και 4.3, αντίστοιχα.

Μέθοδος	Ευαισθησία	Διακριτική ικανότητα (a.t.%)	Εγκάρσια διακριτική ικανότητα	Βάθος πληροφορίας
SEM/EDX	Na-U	~0.1	~1μm	~1μm
AES	Li-U	~0.1-1	500 Å	15Å
XPS	Li-U	~0.1-1	~100μm	15 Å
RBS	He-U	~1	1mm	~200 Å
SIMS	H-U	10-4	~1μm	15 Å

Πίνακας 4.2 : Περίληψη των ιδιοτήτων των κυριότερων μεθόδων χημικού χαρακτηρισμού επιφανειών & λεπτών υμενίων.

Εφαρμογή	Είδος πληροφορίας	Τεχνική
Διάχυση σε υμένια	Προσδιορισμός τιμών συντελεστών διάχυσης	AES, SIMS, RBS
Ημιαγωγοί με προσμείξεις	Προφίλ κατανομής των προσμείξεων.	SIMS
Σχηματισμός ενώσεων	Κινητική της ανάπτυξης, στοιχειομετρία	RBS, AES
Χημεία χημικών ενώσεων	Ταυτοποίηση δεσμικών καταστάσεων & ταινίας σθένους	XPS
Διερεύνηση «προβλημάτων» στην επιφάνεια (residue, stains, haze, discoloration)	Ταυτοποίηση ανεπιθύμητων καταλοίπων, μελέτες αξιοπιστίας και μηχανισμών κατάρρευσης	AES, SIMS, XPS
Μόλυνση επιφανειών από οργανικά υλικά	Ταυτοποίηση χημικών ενώσεων	XPS
Ανάλυση διεπιφανειών	Αιτίες κακής σύμφυσης, συγκέντρωση προσμείξεων σε όρια κρυσταλλιτών και διεπιφάνειες	AES, SIMS, XPS
Πολυστρωματικά υμένια, προστατευτικές επικαλύψεις & υπερδομές	Χημική σύσταση, πάχος υμενίων, προσμείξεις στη διεπιφάνεια	AES, RBS, SIMS
Αποκλίσεις από την κρυσταλλικότητα	Φάσματα channeling διαχωρίζουν μονοκρυσταλλικά από άμορφα υμένια	RBS
Αποτυχία προστατευτικών υμενίων	Συσσώρευση προσμείξεων σε επιφάνειες θραύσης	AES, SIMS
Επαφές μετάλλου-ημιαγωγού	Πρόσφυση, χημικές αντιδράσεις στη διεπιφάνεια	AES, XPS, SIMS, RBS
Διηλεκτρικά υμένια σε μέταλλα & ημιαγωγούς	Ανεπιθύμητες προσμείξεις στην επιφάνεια, διάχυση προσμείξεων, συσσώρευση προσμείξεων σε διαπιφάνειες (π.χ. Si-SiO ₂)	AES, SIMS, XPS
Επιταξία μοριακής δέσμης	Αποτίμηση της καθαρότητας της επιφάνειας πριν από την ανάπτυξη, ανίχνευση C & O.	AES, XPS

Πίνακας 4.3 : Εφαρμογές των αναλυτικών μεθόδων χαρακτηρισμού επιφανειών στην φυσική επιφανειών και την τεχνολογία λεπτών υμενίων.

Μεταξύ των ανωτέρω μεθόδων:

Οι AES, XPS και SIMS είναι οι πλέον κατάλληλες για τον χαρακτηρισμό επιφανειών αφού έχουν βάθος πληροφορίας της τάξης των 15Å. Πληροφορίες από μεγαλύτερο βάθος συλλέγονται σε συνδυασμό με εστιασμένο sputtering gun που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία κρατήρα κατάλληλου βάθους.

Οι EDX και RBS έχουν βάθος πληροφορίας της τάξης του 1μm. Επομένως όταν χρησιμοποιούνται για την μελέτη λεπτών υμενίων (που έχουν τυπικό πάχος 1 μm) δίνουν πληροφορίες για ολόκληρο το υμένιο ενώ σε μερικές περιπτώσεις «βλέπουν» και το υπόστρωμα.

Οι AES, XPS & SIMS ανιχνεύουν σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα.ενώ η EDX ανιχνεύει στοιχεία με $Z > 11$.

Το όριο της διακριτικής ικανότητας των AES, XPS, EDX, RBS είναι της τάξης του 0,1-1at%. Αντίθετα η ευαισθησία της SIMS είναι πολύ υψηλότερη και κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις φθάνει το 10-6at%.

Η RBS είναι η μόνη μη-καταστροφική μέθοδος που δίνει ταυτόχρονα πληροφορίες για την χημική σύσταση και για την σε βάθος κατανομή των στοιχείων (depth profiling). Επίσης δεν απαιτείται η χρήση δειγμάτων αναφοράς.

Η AES έχει την μεγαλύτερη χωρική διακριτική ικανότητα και επομένως συλλέγει πληροφορία από τον μικρότερο όγκο.

Η XPS είναι η μόνη που δίνει πληροφορίες για την φύση των χημικών δεσμών και στάθμες στην ταινία σθένους.

4.1 Οι φασματοσκοπίες ηλεκτρονίων Auger και Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X

Οι φασματοσκοπίες AES & XPS είναι οι δύο κύριες αναλυτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού επιφανειών και χρησιμοποιούνται ευρέως για ταυτοποίηση στοιχείων ή ενώσεων στην επιφάνεια στερεών. Οι δύο αυτές μέθοδοι είναι σε μεγάλο βαθμό συμπληρωματικές. Μεταξύ αυτών η AES χρησιμοποιείται ευρέως τόσο ex-situ όσο και σε συστήματα επιταξιακής ανάπτυξης για τον in-situ έλεγχο της καθαριότητας της επιφάνειας. Η XPS χρησιμοποιείται εκτενώς για την ταυτοποίηση της χημικής σύστασης & της χημικής κατάστασης των στοιχείων που βρίσκονται στην επιφάνεια, δηλ. τον σχηματισμό δεσμών (K. Siegbahn, Βραβείο Nobel 1981).

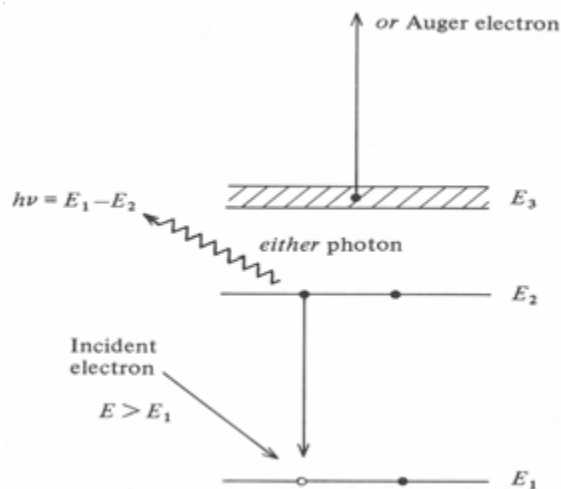
4.1.1 Η φασματοσκοπία Auger

Η φασματοσκοπία AES χρησιμοποιείται για την ποσοτική χημική ανάλυση της επιφάνειας των στερεών καθώς και για τον έλεγχο της καθαρότητας της επιφάνειας. Η AES αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960, όταν έγινε ευρέως διαθέσιμη η τεχνολογία UHV που είναι απαραίτητη για τη μελέτη των επιφανειών, και στηρίζεται στο φαινόμενο που παρατήρησε τη δεκαετία 1920 ο Γάλλος Φυσικός Pierre Auger [4.1]. Το φαινόμενο Auger συνίσταται στην μη-ακτινοβολούσα αποδιέγερση ενός ιονισμένου ατόμου. Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1 το προσπίπτον ηλεκτρόνιο διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα (E_1) ενώ η οπή που μένει στον φλοιό γεμίζει ταχύτατα με ένα ηλεκτρόνιο που μεταπίπτει από στοιβάδα που βρίσκεται σε υψηλότερη στάθμη ενέργειας E_3 . Η διαφορά της ενέργειας εκπέμπεται είτε με μορφή ενός φωτονίου ακτίνων X (που χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X και στην electron microprobe analysis) ή μεταφέρεται σε ένα άλλο ηλεκτρόνιο με αρχική ενέργεια E_2 που εκπέμπεται από το άτομο με ενέργεια E_A , η οποία δίδεται από τη σχέση(4.1):

$$E_A = E_1 - E_2 - E_3^* \quad (4.1)$$

όπου E_1 και E_2 είναι οι ενέργειες δέσμησης στο απλά ιονισμένο άτομο ενώ E_3^* είναι η ενέργεια δέσμησης στο διπλά ιονισμένο άτομο [4.2]. Στη φασματοσκοπία Auger η τελική κατάσταση του ατόμου είναι διπλά ιονισμένη ενώ στο φαινόμενο συμμετέχουν τρία ηλεκτρόνια και 2 οπές σε εσωτερική στοιβάδα. Η πιθανότητα να συμβεί αποδιέγερση του ατόμου με εκπομπή ηλεκτρονίου Auger είναι μεγαλύτερη στα άτομα μικρού ατομικού αριθμού ($Z < 15$). Αντίθετα η αποδιέγερση με εκπομπή φωτονίου ακτίνων X συμβαίνει στα άτομα μεγάλου Z . Όταν το εκπεμπόμενο ηλεκτρόνιο ή φωτόνιο έχουν ενέργεια μικρότερη των 2 keV, κυριαρχεί το

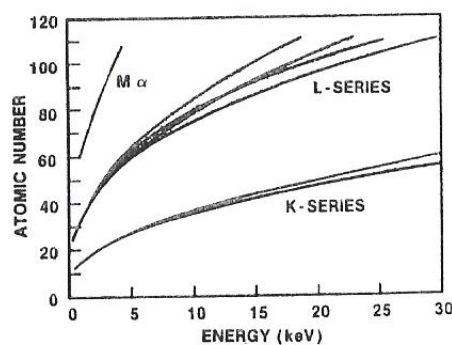
φαινόμενο Auger και περισσότερα από το 95% των ιονισμένων ατόμων αποδιεγείρονται με εκπομπή ηλεκτρονίων Auger.



Εικόνα 4.1 : Ο μηχανισμός παραγωγής ηλεκτρονίων Auger ή ακτίνων X μετά από την δημιουργία οπής σε εσωτερικό φλοιό του ατόμου που ιονίζεται από διεγείρουσα δέσμη ηλεκτρονίων [4.3]

Τα ηλεκτρόνια Auger που εκπέμπονται στον όγκο του υλικού (δηλ. μακριά από την επιφάνεια) χάνουν την ενέργειά τους με ανελαστικές σκεδάσεις με δεσμευμένα ηλεκτρόνια.

Αντίθετα τα ηλεκτρόνια Auger που εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια διαφεύγουν από το δείγμα με μικρή ή μηδενική απώλεια ενέργειας και ανιχνεύονται/συλλέγονται από φασματογράφο ηλεκτρονίων. Ένα τυπικό φάσμα Auger αποτελείται από τις χαρακτηριστικές κορυφές Auger που υπερτίθενται σε ένα συνεχές υπόβαθρο που οφείλεται σε οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απεικόνιση της επιφάνειας με SEM [4.4]. Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger είναι χαρακτηριστικές του στοιχείου που διεγείρεται, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.2

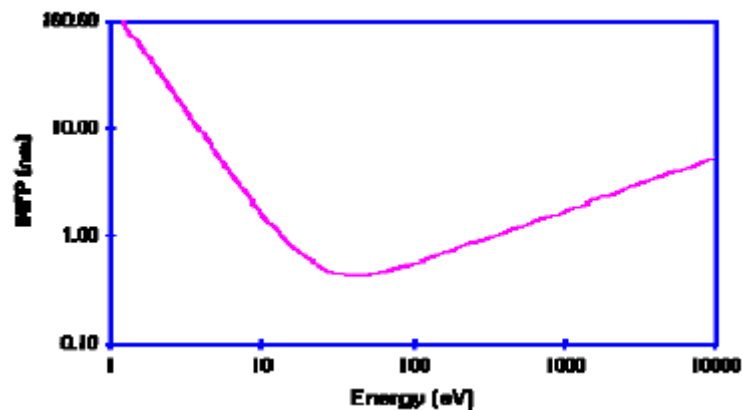


Εικόνα 4.2 : Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger για στοιχεία με ατομικό αριθμό 5-90 [4.5]

Το **βάθος διείσδυσης** R (penetration depth) ενός ηλεκτρονίου με ενέργεια E_0 (keV) σε στερεό πυκνότητας ρ δίνεται από τη σχέση (4.2):

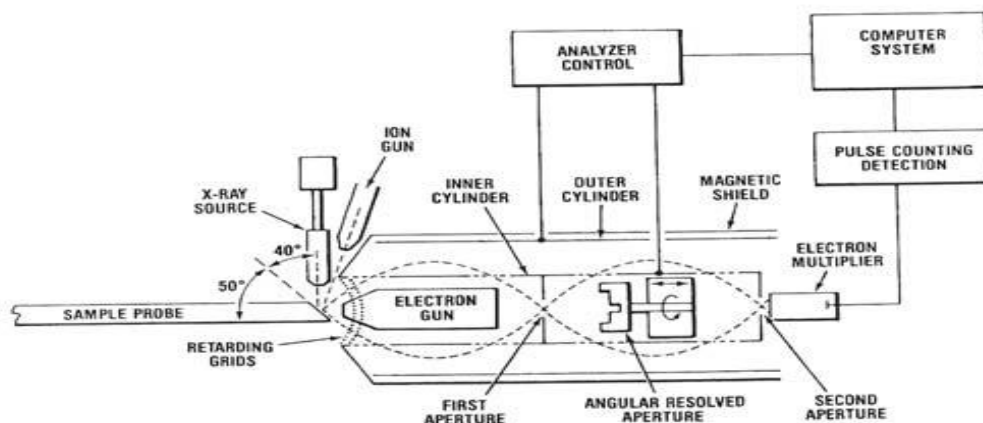
$$\rho R = 8.6 E_0^{1.5} (\mu g \text{ cm}^{-2}) \quad (4.2)$$

Το **βάθος διαφυγής** (escape depth) των ηλεκτρονίων Auger είναι μικρό [4.6] όπως φαίνεται στην εικόνα 4.3. Επομένως η AES είναι εγγενώς κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό επιφανειών



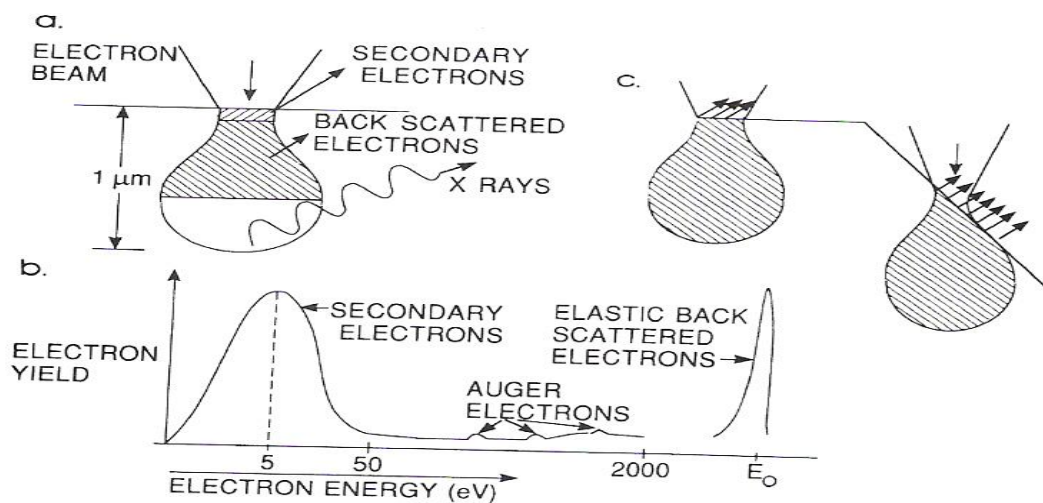
Εικόνα 4.3 : Βάθος διαφυγής των ηλεκτρονίων Auger από την επιφάνεια ενός στερεού (IMFP:μήκος διαδρομής μεταξύ δύο γεγονότων σκέδασης) [4.7]

Τα συστήματα για φασματοσκοπία Auger λειτουργούν κάτω από συνθήκες υπερ-υψηλού κενού (UHV) ($P \leq 10^{-10}$ mbar) που εγγυάται υψηλό βαθμό καθαρότητας του συστήματος μέτρησης. Η εστιασμένη δέσμη των ηλεκτρονίων με ενέργεια ≈ 2 keV υφίσταται σάρωση στο σημείο που αναλύεται και τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια Auger συλλέγονται και αναλύονται από έναν σφαιρικό ή ημισφαιρικό αναλυτή. Το σχηματικό διάγραμμα ενός συστήματος Auger φαίνεται στην εικόνα 4.4.



Εικόνα 4.4 : Σχηματικό διάγραμμα συστήματος για μετρήσεις AES & XPS [4.8]

Ο αναλυτής αποτελείται από ομόκεντρους μεταλλικούς κυλίνδρους (ή ημισφαίρια) που βρίσκονται σε διαφορετικά δυναμικά. Η ενέργεια διέλευσης των ηλεκτρονίων E είναι ανάλογη του δυναμικού στον εξωτερικό κύλινδρο ενώ το βήμα ΔE καθορίζει τη διακριτική ικανότητα ($\Delta E/E$) που συνήθως είναι της τάξης 0,2 έως 0,5%. Τα ηλεκτρόνια με ενέργεια διαφορετική της E δεν εξέρχονται από τον αναλύτη ενώ η καταγραφή ολοκλήρου του φάσματος επιτυγχάνεται με σάρωση του δυναμικού στον αναλύτη. Το φάσμα των ηλεκτρονίων που συλλέγονται $N(E)$ περιλαμβάνει, εκτός των ηλεκτρονίων Auger (που εμφανίζονται σαν μικρές κορυφές επάνω στο υπόβαθρο) δευτερογενή ηλεκτρόνια με χαμηλές ενέργειες καθώς και ελαστικώς σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια με υψηλή ενέργεια (εικόνα 4.5).



Εικόνα 4.5 : (α) Φαινόμενα που συνοδεύουν την αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη (β) ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος[4.9].

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της φασματοσκοπίας Auger είναι τα εξής [4.6, 4.10, 4.11] :

Πλεονεκτήματα της AES	Μειονεκτήματα της AES
Υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα και δυνατότητα απεικόνισης της επιφάνειας με SEM	Η καταστροφή που επάγεται από τη δέσμη των ηλεκτρονίων μπορεί να αλλοιώσει τα αποτελέσματα (introduction of artifacts) σε μονωτικά δείγματα
Δυνατότητα στοιχειακής χαρτογράφησης της επιφάνειας	Τα μονωτικά δείγματα υφίστανται εκτενή φόρτιση
Καλή διακριτική ικανότητα κατά την σε βάθος ανάλυση (depth profiling)	Η χαρτογράφηση των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα είναι σχετικά βραδεία (20 min) λόγω του υψηλού σήματος υποβάθρου
Ταχεία συλλογή δεδομένων (<5min)	Η χαρτογράφηση των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα είναι σχετικά βραδεία (20 min) λόγω του υψηλού σήματος υποβάθρου.
Με την χρήση κατάλληλων δειγμάτων βαθμονόμησης η ακρίβεια των ποσοτικών αποτελεσμάτων είναι καλύτερη του $\pm 10\%$.	Λόγω φαινομένων σκέδασης των ηλεκτρονίων, το σήμα συλλέγεται από επιφάνεια που είναι περίπου διπλάσια από την διάμετρο της δέσμης των ηλεκτρονίων
Υψηλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων	Η AES χρησιμοποιείται κυρίως για στοιχειακή ανάλυση ενώ οι πληροφορίες που δίνει για δεσμούς κλπ συνήθως δεν αξιολογείται.
Η μεταβολή της ευαισθησίας σε όλο το εύρος των στοιχείων μεταβάλλεται μόνον κατά ένα παράγοντα 10.	
Υπάρχει εκτεταμένη τεχνογνωσία, πολλή βιβλιογραφία και πολλές βάσεις δεδομένων	

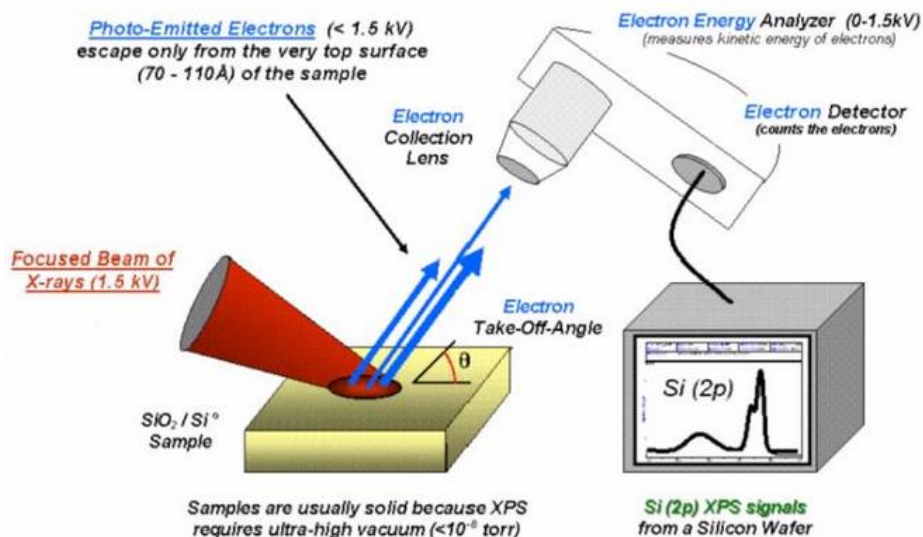
Πίνακας 4.4 : Πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της φασματοσκοπίας Auger

4.1.2 Η φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X

Η φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιείται για την χημική ανάλυση και την ταυτοποίηση της χημικής κατάστασης των στοιχείων στην επιφάνεια ενός στερεού. Στη φασματοσκοπία XPS το δείγμα εκτίθεται, υπό συνθήκες υπερύψηλου κενού, σε μία μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X (ενέργειας $h\nu$) που προκαλεί φωτοιονισμό και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα XPS απεικονίζει το ενεργειακό φάσμα των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων και αποτελείται από μία σειρά από διακριτές ταινίες που ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου [4.12]. Η κινητική ενέργεια E_k των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση (4.3):

$$E_k = h\nu - E_b + \Delta\Phi \quad (4.3)$$

όπου $h=6.62 \times 10^{-23}$ Js η σταθερά του Planck, $\Delta\Phi$ η διαφορά του έργου εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή και E_b η ενέργεια δέσμησης του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα (core electron). Η γεωμετρία ενός συστήματος XPS απεικονίζεται στην εικόνα 4.6 .



Εικόνα 4.6 : Σχηματικό διάγραμμα συστήματος XPS [4.18]

Όταν η επιφάνεια ενός στερεού εκτεθεί σε ακτίνες X κατάλληλης ενέργειας, το στερεό απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με επακόλουθο την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Η κατανομή της E_k αυτών (δηλ. το πλήθος των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων συναρτήσει της κινητικής τους ενέργειας) δίνει πληροφορίες για το στερεό. Η εκπομπή των φωτοηλεκτρονίων γίνεται σε 3 στάδια: Αρχικά απορρόφηση των ακτίνων X και διέγερση του ηλεκτρονίου από την βασική στην τελική κατάσταση που βρίσκεται επάνω από τη στάθμη Fermi στην συνέχεια μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια και τέλος διαφυγή του ηλεκτρονίου στο κενό. Αφού το φωτο-ηλεκτρόνιο δημιουργείται μέσα στο στερεό, η κυματοσυνάρτησή του φέρει πληροφορίες για το στερεό ακόμη και μετά την εκπομπή του στο κενό.

Ένα σύστημα XPS διαφέρει από ένα σύστημα AES μόνο στην πηγή διέγερσης που στην πρώτη περίπτωση είναι πηγή ακτίνων X. Συνήθως χρησιμοποιούνται οι γραμμές $K\alpha$ των Mg ή Al, όπου $h\nu_{Mg}=1254\text{eV}$ και $h\nu_{Al}=1487\text{eV}$. Οι τιμές αυτές θέτουν και το άνω όριο της E_k του ανιχνευόμενου φωτοηλεκτρονίου. Η XPS είναι συναφής προς την **UPS** (ultraviolet

photoelectron spectroscopy) η οποία απεικονίζει την πυκνότητα καταστάσεων στην ταινία σθένους. Τα φάσματα UPS διεγείρονται από φωτόνια ενέργειας 10-45 eV. Η γωνιακός εξαρτώμενη UPS (angular resolved UPS ARUPS) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής ταινιών των στερεών.

Εναλλακτικά, αντί μίας συμβατικής πηγής ακτίνων X μπορεί να χρησιμοποιηθεί δέσμη ακτίνων X που παράγονται από εγκατάσταση παραγωγής ακτινοβολίας synchrotron (SR). Σε αυτή την περίπτωση οι εφαρμογές διευρύνονται σημαντικά αφού το φάσμα SR είναι συνεχές, καλύπτει πολύ ευρεία περιοχή ενεργειών και μπορεί να μονοχρωματιστεί (δηλ. υπάρχουν πολλές επιλογές της ενέργειας $h\nu$ του διεγείροντος φωτονίου). Η XPS που γίνεται με ακτινοβολία SR ονομάζεται φασματοσκοπία φωτοεκπομπής (photoemission spectroscopy)[4.14]. Η χημική σύσταση της επιφάνειας προσδιορίζεται από τις σχετικές εντάσεις των κορυφών στο φάσμα XPS. Οι θέσεις και το σχήμα των γραμμών δίνει πληροφορίες για την χημική κατάσταση των στοιχείων που ανιχνεύονται. Ειδικότερα η ακριβής τιμή της ενέργειας σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου εξαρτάται από την κατάσταση οξείδωσης του ατόμου και το τοπικό φυσικό και χημικό περιβάλλον γύρω από το άτομο. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου XPS είναι τα εξής[4.10,4.11,4.13] :

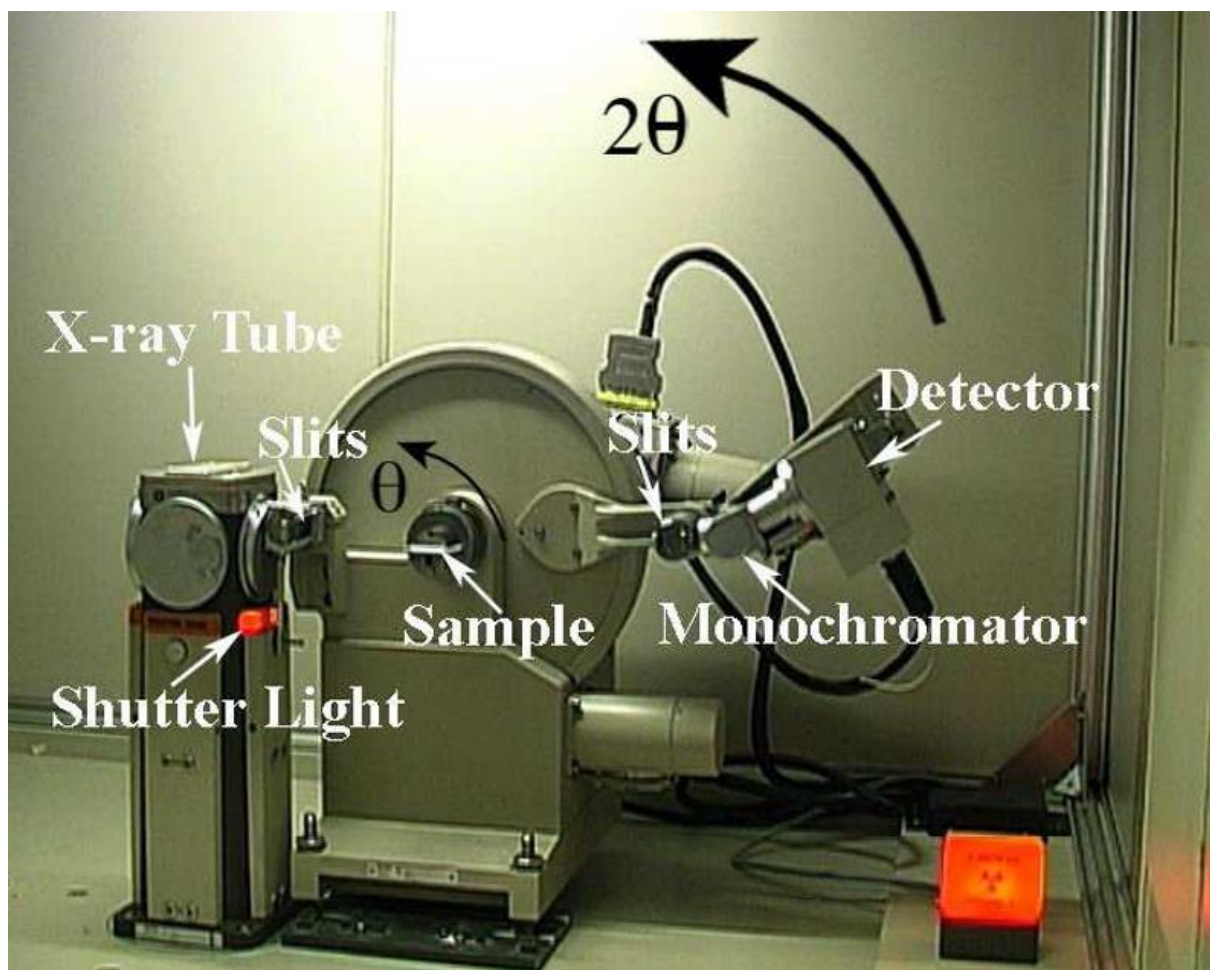
Πλεονεκτήματα της XPS	Μειονεκτήματα της XPS
Στοιχειακή ανάλυση και πληροφορίες επί των υπαρχόντων δεσμών	Έχει φτωχή depth resolution
Η πρωτεύουσα δέσμη δεν προκαλεί καταστροφή των δειγμάτων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με ευαίσθητα υλικά.	Δεν έχει υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα.
Δεν προκαλείται φόρτιση του δείγματος	
Ταχεία συλλογή δεδομένων	
Όταν χρησιμοποιούνται δείγματα αναφοράς οι ποσοτικές πληροφορίες έχουν ακρίβεια καλύτερη του $\pm 10\%$.	
Υψηλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων	
Η ευαισθησία δεν μεταβάλλεται σημαντικά συναρτήσει του ατομικού αριθμού των στοιχείων.	
Υπάρχει εκτεταμένη τεχνογνωσία, πολλή βιβλιογραφία και πολλές βάσεις δεδομένων.	

Πίνακας 4.5 : Πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της μεθόδου XPS

5. Συστήματα Ανάκλασης και Περίθλασης Ακτίνων - X

5.1 Μηχανισμός λειτουργίας ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X

Ένα τυπικό περιθλασίμετρο Ακτίνων X (εικόνα 5.1) αποτελείται από ένα γωνιόμετρο, τον δειγματοφορέα, τα φίλτρα ακτίνων X, τον μονοχρωματικό κρύσταλλο, τους καθρέπτες, την γεωμετρία αντανάκλασης και την πηγή ακτίνων.



Εικόνα 5.1 : Τυπικό περιθλασόμετρο Ακτίνων X[5.1]

5.1.1 Γωνιόμετρο, δειγματοφορέας

Το γωνιόμετρο [5.2] (εικ.5.2) αποτελείται από ένα περίβλημα το οποίο δέχεται τον εσωτερικό δακτύλιο (2), τον εξωτερικό δακτύλιο (1) και τον οδηγό. Ο εσωτερικός δακτύλιος (2) και ο εξωτερικός δακτύλιος (1) κινούνται από ένα βηματικό μοτέρ έκαστο. Ένα πόδι (3) παρέχεται για κάθετη εγκατάσταση. Το γωνιόμετρο περιέχει οπτικό-ηλεκτρονικούς ορισμούς της θέσης αναφοράς για το θ κύκλος σε 30° και 2θ κύκλος στους 60° .

$\theta / 2\theta$ γωνιόμετρο

Η τροχιά (4) για το σύστημα σχισμών ανιχνευτή και ανιχνευτή τοποθετείται στον εξωτερικό δακτύλιο (1). Ο φορέας δειγμάτων είναι τοποθετημένος στον εσωτερικό δακτύλιο (2). Η διαδρομή (5) για το σύστημα σωλήνων και το σύστημα σχισμών ανοίγματος είναι τοποθετημένη στο περίβλημα του γονιδιώματος.

θ / θ γωνιόμετρο

Η τροχιά (4) για το σύστημα σχισμών ανιχνευτή και ανιχνευτή τοποθετείται στον εσωτερικό δακτύλιο (2). Ο φορέας δείγματος βρίσκεται σε σταθερή θέση. Η τροχιά (5) για το σύστημα σωλήνων και το σύστημα σχισμών ανοίγματος είναι τοποθετημένη στον εξωτερικό δακτύλιο (1).



Εικόνα 5.2 : Γωνιόμετρο ακτίνων X [5.3] .

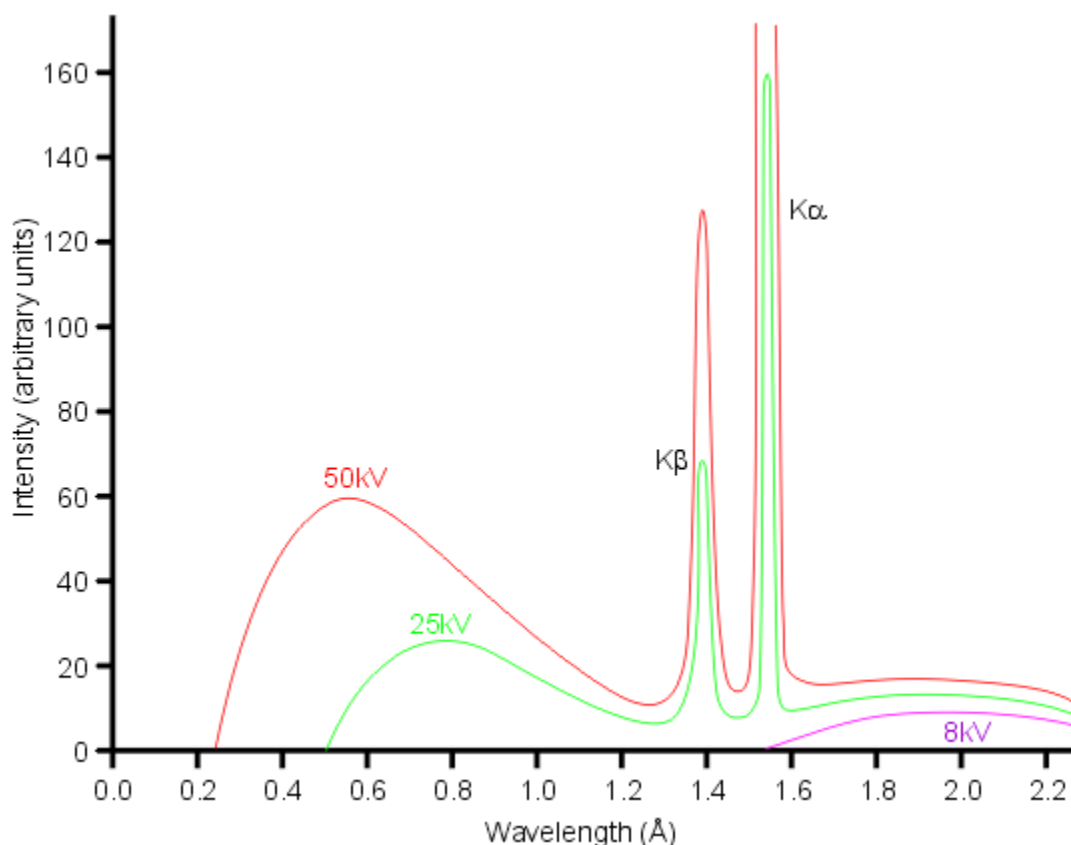
1.Εξωτερικός δακτύλιος 2.Εσωτερικός δακτύλιος 3.Πέλμα για κάθετη εγκατάσταση 4.Παρακολούθηση του συστήματος ανιχνευτών και των σχισμών του ανιχνευτή 5.Γραμμή για το στήριγμα του σωλήνα και το σχισμένο διάφραγμα

5.1.2 Δημιουργία ακτίνων X

Οι εργαστηριακές πηγές ακτίνων X μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο τύπους: σφραγισμένου σωλήνα και περιστρεφόμενης ανόδου. Και οι δύο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X και βασικά διαφέρουν μόνο στην ένταση της παραγόμενης ακτινοβολίας .

Οι ακτίνες X παράγονται όταν η ύλη ακτινοβολείται από μια δέσμη φορτισμένων με υψηλή ενέργεια σωματιδίων όπως τα ηλεκτρόνια. Στο εργαστήριο, ένα νήμα θερμαίνεται για να παράγει ηλεκτρόνια τα οποία στη συνέχεια επιταχύνονται σε κενό μέσω ενός υψηλού ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή των 20-60 kV προς ένα μεταλλικό στόχο, το οποίο είναι θετικό ονομάζεται άνοδος. Το αντίστοιχο ηλεκτρικό ρεύμα κυμαίνεται από 5-100 mA. Η διαδικασία είναι εξαιρετικά αναποτελεσματική, με το 99% της ενέργειας της δέσμης να διαχέεται ως θερμότητα στον στόχο (εικόνα 5.3) . Το Γραμμικό φάσμα εμφανίζεται υπό μορφή ραβδώσεων πάνω στο συνεχές υπόβαθρο με πολύ μεγαλύτερη ένταση. Οι ραβδώσεις αυτές μπορεί να είναι οργανωμένες σε μια ή περισσότερες ομάδες έντονων γραμμών. Κάθε ομάδα αποτελείται από μικρό αριθμό γραμμών διαφορετικής εντάσεως, οι οποίες αντιστοιχούν σε ορισμένα μήκη κύματος, χαρακτηριστικά του στοιχείου της αντικαθόδου. Γι' αυτό, αυτά τα

μήκη κύματος ονομάζονται χαρακτηριστική ακτινοβολία της αντικαθόδου. Κάθε ομάδα απέχει σημαντικά από την επόμενη. Αρχίζοντας από τα μικρότερα προς τα μεγαλύτερα μήκη κύματος οι ομάδες ονομάζονται κατά σειρά K, L, M, N....και αντιστοιχούν στις στιβάδες του ατομικού μοντέλου Bohr. Από αυτές τις ομάδες η K είναι πολύ πιο έντονη των άλλων και αποτελείται από δύο γειτονικές ακτινοβολίες την Kα και Kβ [5.2]



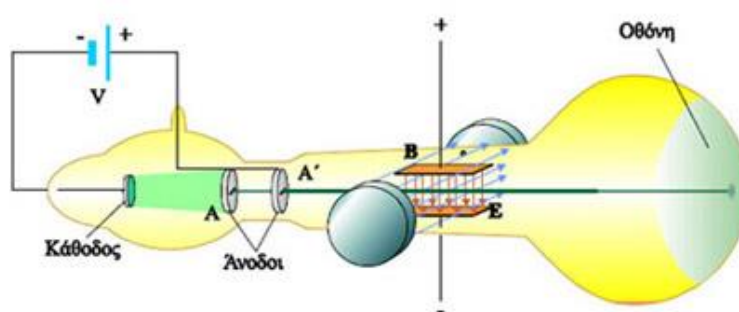
Εικόνα 5.3 : Τυπικό φάσμα ακτίνων X από έναν στόχο χαλκού [5.4]

5.1.3 Σωλήνας Ακτίνων X

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε από το Roentgen αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα που είναι εφοδιασμένος με δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Η κάθοδος θερμαίνεται και εκπέμπει ηλεκτρόνια. Μεταξύ της ανόδου και της καθόδου εφαρμόζεται υψηλή τάση, η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Ο σωλήνας περιέχει αέριο σε πολύ χαμηλή πίεση (της τάξης των 10⁻⁷atm), ώστε να περιορίζονται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αερίου. Τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην άνοδο με μεγάλη ταχύτητα. Ο Röntgen χρησιμοποιούσε, όπως κι άλλοι πειραματιστές, ένα πέτασμα από λευκοχρυσοκυανιούχο βάριο – BaPt(CN)₄ – για την ανίχνευση του φθορισμού που ίσως να προκαλούσαν οι καθοδικές ακτίνες.

Η άνοδος εκπέμπει μια πολύ διεσδυτική ακτινοβολία, που ονομάζεται ακτίνες X. Επειδή αναπτύσσεται πολύ υψηλή θερμοκρασία στην άνοδο, το υλικό της ανόδου είναι δύστηκτο μέταλλο και ψύχεται για να μη λιώνει. Επομένως:

Οι ακτίνες X παράγονται, όταν ηλεκτρόνια μεγάλης ταχύτητας, που έχουν επιταχυνθεί από υψηλή τάση, προσπίπτουν σε μεταλλικό στόχο. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία της καθόδου τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται στη μονάδα του χρόνου. [5.5] (εικόνα 5.4) .

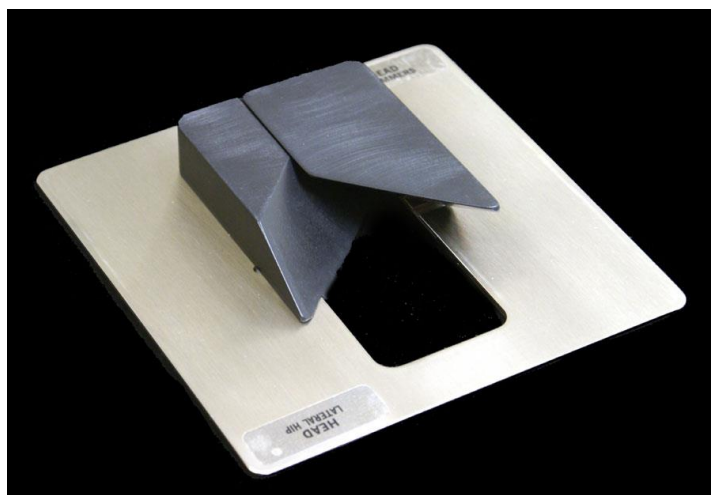


Εικόνα 5.4 : Σωλήνας ακτίνων X [5.5]

5.1.4 Φίλτρα ακτίνων X

5.1.4.1 Λειτουργία

Τα φίλτρα ακτίνων X είναι μεταλλικές πλάκες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σχεδόν ομοιόμορφων ακτίνων X (εικόνα 5.5). Όταν περνάει μέσα από φίλτρα ακτίνων X, η ακτινοβολία εξασθενεί ομοιόμορφα: ο αριθμός των φωτονίων χαμηλής ενέργειας (το τμήμα μακρού κύματος του φάσματος) μειώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό από τον αριθμό των φωτονίων υψηλής ενέργειας (το τμήμα βραχέων κυμάτων του φάσματος). Η ανωμαλία της εξασθένησης εξαρτάται από το υλικό και το πάχος του φίλτρου ακτίνων X. Η φιλτραρισμένη ακτινοβολία περιέχει ένα σχετικά μεγαλύτερο αριθμό φωτονίων υψηλής ενέργειας, τα οποία καθίστανται πιο άκαμπτα.



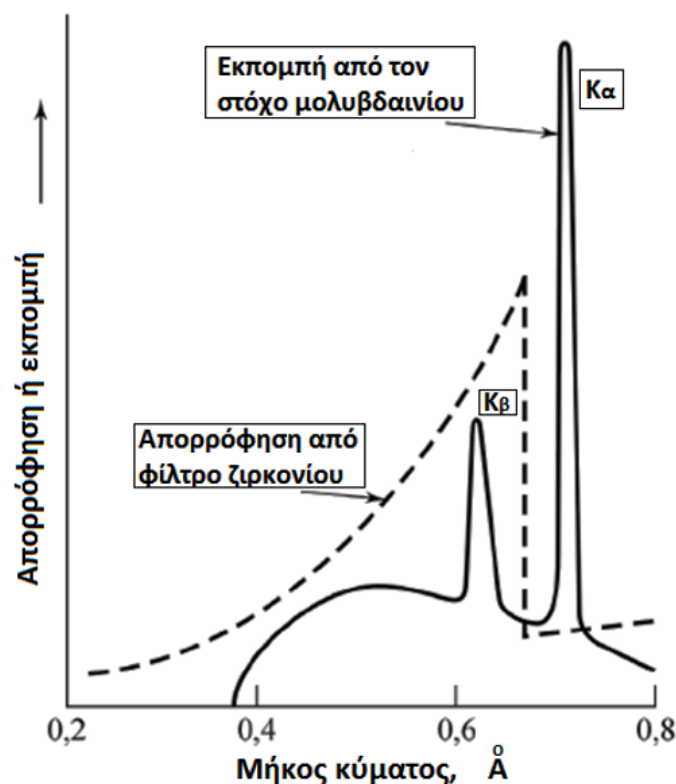
Εικόνα 5.5 : Φίλτρο μεταλλικών φύλλων[5.6]

5.1.4.2 Η τεχνική της περίθλασης

Η τεχνική της περίθλαση απαιτεί μια πηγή ακτίνων X που είναι ουσιαστικά μονοχρωματική και έτσι η γραμμή K_{β} στο φάσμα ακτίνων X χρειάζεται να αφαιρεθεί. Τα φίλτρα μεταλλικών φύλλων είναι ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό [5.5].

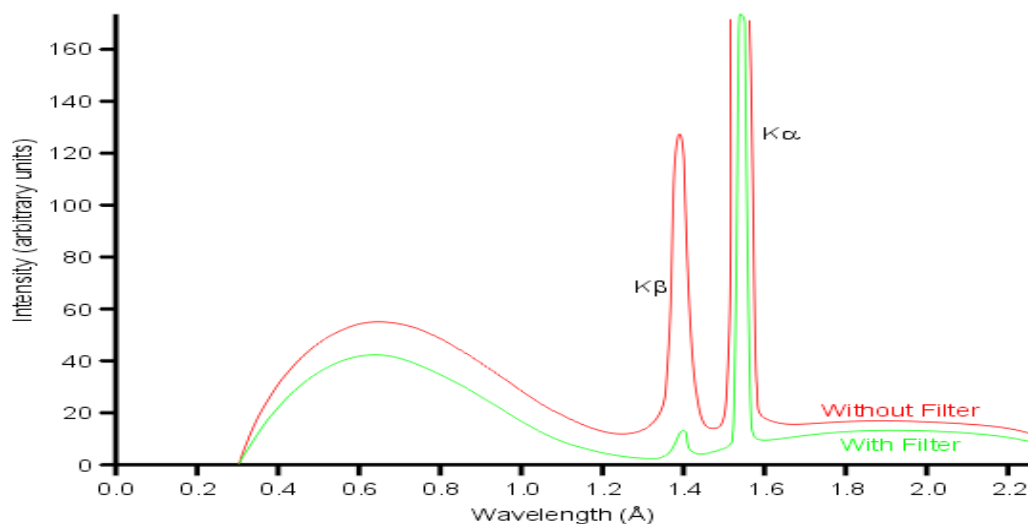
Η εικόνα (5.5) δείχνει τα τυπικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται για τη διήθηση ακτίνων X που παράγονται από σφραγισμένο σωλήνα ακτίνων X , δηλ. Ni , Fe , Mn , V ή Zr . Τα φίλτρα μειώνουν κατά προτίμηση την ένταση της γραμμής K_{β} στο φάσμα ακτίνων X σε σύγκριση με το K_{α} όπως εξηγείται παρακάτω. Σημειώστε ότι τα φίλτρα απορρόφησης δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του ανεπιθύμητου συστατικού $K_{\alpha 2}$ από την ακτινοβολία K_{α} .

Τα φίλτρα εκμεταλλεύονται την ακμή απορρόφησης ακτίνων X του συγκεκριμένου στοιχείου. Στα μήκη κύματος μεγαλύτερα από την ακμή απορρόφησης (δηλ. Ακριβώς πάνω από την ακμή), η απορρόφηση των ακτίνων X είναι σημαντικά μικρότερη από τα μήκη κύματος μικρότερα από την ακμή απορρόφησης (δηλ. Ακριβώς κάτω από την ακμή) όπως φαίνεται στην εικόνα 5.6



Εικόνα. 5.6 : Διάγραμμα απορρόφησης ακτίνων X με φίλτρο ζirkονίου [5.6]

Η ακμή απορρόφησης του μεταλλικού νικελίου στα 1.488 Å βρίσκεται μεταξύ των φασματικών γραμμών K_{α} ($\lambda = 1.542 \text{ Å}$) και K_{β} ($\lambda = 1.392 \text{ Å}$) χαλκού. Ως εκ τούτου, το φύλλο νικελίου κατάλληλου πάχους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση της έντασης του $\text{Cu } K_{\beta}$ όπως φαίνεται στην εικόνα 5.7:



Εικόνα. 5.7 : Μείωση έντασης $\text{Cu } K_{\beta}$ με την χρήση φίλτρου [5.6] .

Το βέλτιστο πάχος, x του φίλτρου μπορεί να προσδιοριστεί από το νόμο απορρόφησης μάζας σχέση 5.1 :

$$I(\lambda) / I_0(\lambda) = \exp\{-(\mu / \rho)_\lambda \rho x\} \quad (5.1)$$

όπου η μ / ρ είναι ο συντελεστής απορρόφησης μάζας στο μήκος κύματος λ , ρ είναι η πυκνότητα του υλικού, η οποία για το μέταλλο νικελίου είναι $8,92 \text{ g / cm}^3$ και $I(\lambda)$ και $I_0(\lambda)$ -αναλογίες, αντίστοιχα. Οι συντελεστές απορρόφησης μάζας του νικελίου για $\text{CuK}\alpha$ και $\text{CuK}\beta$ είναι $49,2$ και $286 \text{ cm}^2 / \text{g}$, αντίστοιχα. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει το ποσοστό μετάδοσης για διάφορα πάχη φύλλου νικελίου:

Thickness (cm)	I / I_0 (%) for Cu $\text{K}\alpha$	I / I_0 (%) for Cu $\text{K}\beta$	Reduction Ratio
0.0010	64.5	7.8	8
0.0015	51.8	2.2	24
0.0020	41.6	0.6	68
0.0025	33.4	0.2	197

Πίνακας 5.1 : Ποσοστό μετάδοσης για διάφορα πάχη φύλλου νικελίου

5.1.5 Μονοχρωματικός κρύσταλλος

5.1.5.1 Λειτουργία

Ιστορικά, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα ακτίνων X για τη μείωση της ανεπιθύμητης λευκής ακτινοβολίας από την πηγή ακτίνων X και για την εξάλειψη (όσο το δυνατόν περισσότερο) της ακτινοβολίας $\text{K}\beta$. Το μειονέκτημα των φίλτρων είναι ότι η ακτινοβολία υποβάθρου παραμένει υψηλή και ότι η μεταδιδόμενη ακτινοβολία εξακολουθεί να μην είναι πολύ μονοχρωματική.

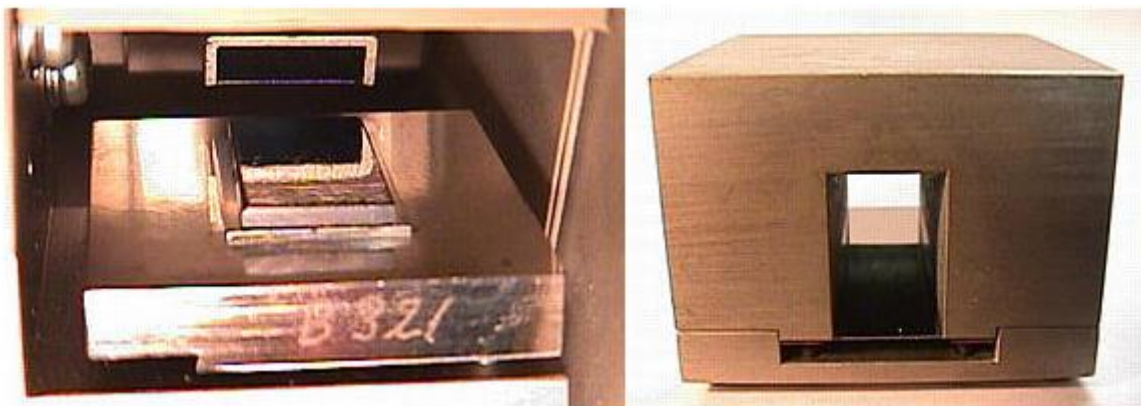
Ένας εναλλακτικός και πιο επιλεκτικός τρόπος για να παράγει μια δέσμη ακτινοβολίας με μια μικρότερη κατανομή μήκους κύματος είναι με τη χρήση μονοχρωματικών κρυστάλλων [5.7]. Στην πράξη, οι "απλοί κρύσταλλοι" αποτελούνται από παρτίδες μικρών κρυσταλλικών μπλοκ, που ευθυγραμμίζονται κατά προσέγγιση με τον ίδιο προσανατολισμό για να σχηματίσουν ένα μωσαϊκό. Η κατανομή της ευθυγράμμισης των μπλοκ καθορίζει την αποκαλούμενη μωσαϊκή εξάπλωση του κρυστάλλου.

Ένας εναλλακτικός και πιο επιλεκτικός τρόπος για να παράγει μια δέσμη ακτινοβολίας με μια μικρότερη κατανομή μήκους κύματος είναι με τη χρήση μονόκρυστα μονοχρωμάτορες. Στην

πράξη, οι "απλοί κρύσταλλοι" αποτελούνται από παρτίδες μικρών κρυσταλλικών μπλοκ, που ευθυγραμμίζονται κατά προσέγγιση με τον ίδιο προσανατολισμό για να σχηματίσουν ένα μωσαϊκό. Η κατανομή της ευθυγράμμισης των μπλοκ καθορίζει την αποκαλούμενη μωσαϊκή εξάπλωση του κρυστάλλου.

5.1.5.2 Εργαστηριακή χρήση

Στο εργαστήριο, ο μονοχρωματικός κρύσταλλος (εικόνα 5.8) μπορεί να τοποθετηθεί πριν ή μετά το δείγμα. Είναι συνήθης πρακτική η χρήση γραφίτη ως μονόχρωμου δείγματος μετά την δειγματοληψία, αλλά η χρήση, π.χ., του πυριτίου ως μονόχρωμου προ-δείγματος. Ο κύριος λόγος για αυτό είναι ένας μηχανικός σταθερός χαρακτήρας, καθώς οι μονόχρωμοι περάσματος στενής ζώνης απαιτούν μια εξαιρετικά ακριβή ευθυγράμμιση για να διαχωρίσουν αποτελεσματικά τα δύο μήκη κύματος και αυτό δεν μπορεί να διατηρηθεί εάν ο μονοχρωμάτης γίνει να κινηθεί με τον βραχίονα του ανιχνευτή.



Εικόνα 5.8 : Οι εργαστηριακές μονοχρωματοποιητές ακτίνων X [5.7]

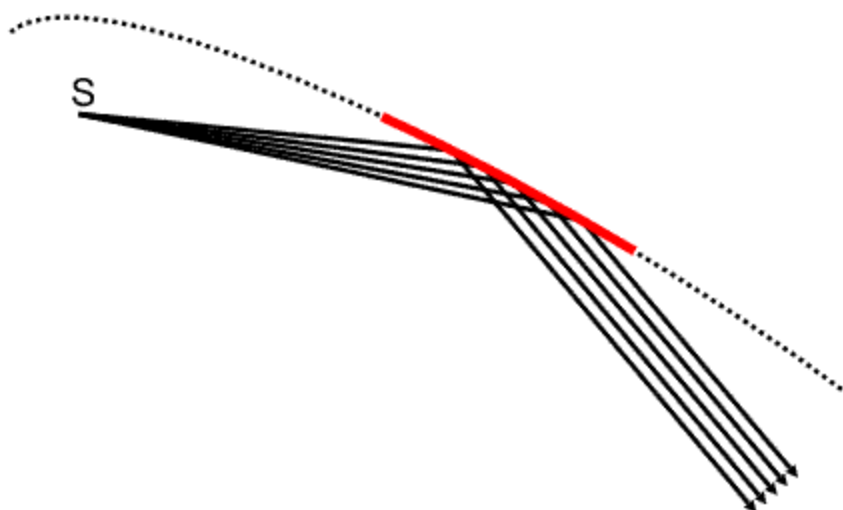
5.1.6 Καθρέπτες

5.1.6.1 Λειτουργία

Τα κάτοπτρα είναι ένα σχετικά νέο χαρακτηριστικό για τα εργαστηριακά περιθλασίμετρα ακτίνων X, αν και έχουν χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια για τα νετρόνια και τις ακτινογραφίες συγχροτόνων. Οι απλούστεροι καθρέφτες με ακτίνες X [5.8] εκμεταλλεύονται τη φυσική της διάθλασης για να κάμψουν τη διαδρομή της δέσμης από μια μεταλλική επιφάνεια. Δεδομένου ότι ο δείκτης διάθλασης είναι ακριβώς κάτω από την ενότητα, εμφανίζεται ολική εσωτερική ανάκλαση, αλλά μόνο σε πολύ χαμηλές γωνίες αρκετά κάτω από 1° .

Τυπικά, τα απλούστερα κάτοπτρα είναι επικαλυμμένα με ένα μόνο στρώμα υλικού διάθλασης. Εντούτοις, η χρήση διαφόρων στρωμάτων εναλλασσόμενου υλικού, κάθε πολλούς χιλιοστά πάχους, βελτιώνει την ανακλαστικότητα με αποτέλεσμα παρεμβολής που οδηγεί σε περίθλαση της δέσμης ακτίνων X από τον καθρέφτη. Και πάλι, εφόσον η απόσταση των πολλαπλών στρώσεων είναι σχετικά μεγάλη, η γωνία περίθλασης είναι επίσης σχετικά μικρή, όπως για την απλή περίπτωση διάθλασης

Είναι δυνατόν να μεταβάλλεται το πάχος των πολυστρωματικών στρωμάτων κατά μήκος ενός καμπύλου καθρέφτη έτσι ώστε μια αποκλίνουσα προσπίπτουσα δέσμη να εμφανίζεται ως παράλληλη όπως φαίνεται στην εικόνα 5.9.



Εικόνα 5.9 : Πάχος των πολυστρωματικών στρωμάτων κατά μήκος ενός καμπύλου καθρέφτη [5.8]

5.2 Ανιχνευτές ακτίνων X

5.2.1 Ανιχνευτές ακτίνων X

Οι δύο συνηθέστεροι τύποι ανιχνευτή ακτίνων X που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο για περίθλαση σκόνης (εξαιρουμένης της περίπτωσης των φιλμ ακτίνων X) είναι οι σπινθηρισμοί και οι γεμάτοι με αέρια ανιχνευτές [5.9].

5.2.2 Ανιχνευτές σπινθηρισμού

Στον μετρητή σπινθηρισμού, η μετατροπή φωτονίων ακτίνων X σε ηλεκτρικό σήμα είναι διαδικασία δύο σταδίων. Το φωτόνιο ακτίνων X συγκρούεται με ένα φωσφορούχο κόσκινο ή σπινθηριστή, το οποίο σχηματίζει την επικάλυψη ενός κρύσταλλου ιωδιούχου νατρίου με

πρόσμιξη θάλιου. Ο τελευταίος παράγει φωτόνια στην κυανή περιοχή του ορατού φάσματος. Αυτά μετατρέπονται στη συνέχεια σε παλμούς τάσης μέσω ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή που συνδέεται ακριβώς πίσω από τον σπινθηριστή. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκτοξεύονται από την φωτοκαθόλη είναι ανάλογος προς τον αριθμό των ορατών φωτονίων που το χτυπά, το οποίο με τη σειρά του είναι ανάλογο με την ενέργεια του αρχικού φωτονίου ακτίνων X. Λόγω μεγάλου αριθμού απωλειών, η ενεργειακή ανάλυση του ανιχνευτή είναι φτωχή και ως εκ τούτου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση φωτονίων ακτίνων X λόγω ακτινοβολίας Ka και Kβ. Ωστόσο, έχει πολύ υψηλή κβαντική απόδοση και πολύ χαμηλό νεκρό χρόνο, καθιστώντας τον ιδανικό ανιχνευτή για τις μετρήσεις της έντασης σημείου που απαιτούνται για τα περιθλασίμετρα βηματοδότησης.

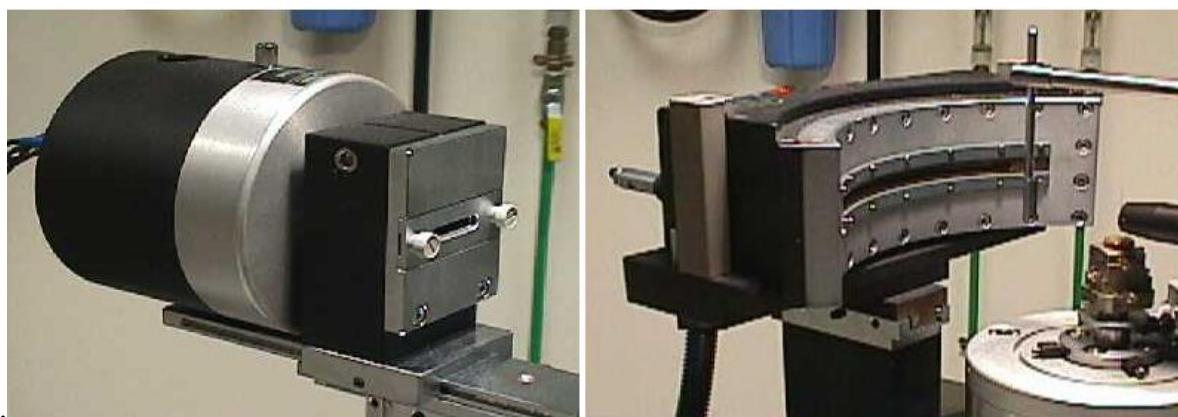
5.2.3 Ανιχνευτές γεμισμένοι με αέριο

Ο δεύτερος τύπος ανιχνευτή που χρησιμοποιείται συνήθως στο εργαστήριο είναι ο ανιχνευτής γεμάτος με αέριο. Αυτός ο ανιχνευτής λειτουργεί με βάση την αρχή ότι τα φωτόνια ακτίνων X μπορούν να ιονίζουν αδρανή άτομα αέριας ουσίας όπως το αργόν ή το ξένο σε ένα ζεύγος ηλεκτρονίων (e) και ιόντων (π.χ., Ar^+). Η ενέργεια ιονισμού που απαιτείται για την εξαγωγή ενός εξωτερικού ηλεκτρονίου είναι χαμηλή (10-20 eV) σε σύγκριση με την ενέργεια του φωτονίου ακτίνων X (8 keV), έτσι ώστε ένα φωτόνιο ακτίνων X να μπορεί να παράγει αρκετά εκατοντάδες ζεύγη ιόντων. Ένα σύρμα τοποθετημένο μέσα στον ανιχνευτή ρυθμίζεται σε δυναμικό περίπου 1.000 V. Αυτό επιταχύνει τα ηλεκτρόνια του ζεύγους ιόντων προς το σύρμα προκαλώντας περαιτέρω ιονισμό και ενισχυμένο σήμα με ενίσχυση αερίου. Η έκρηξη των ηλεκτρονίων στο σύρμα μετατρέπεται σε παλμό τάσης ο οποίος στη συνέχεια διαμορφώνεται και υπολογίζεται από τα ηλεκτρονικά. Για να ελαχιστοποιηθεί ο νεκρός χρόνος του συστήματος, ένα αέριο απόσβεσης όπως το μεθάνιο (CH_4) αναμιγνύεται με το αδρανές αέριο (π.χ. 90% Ar: 10% CH_4).

Ένα μειονέκτημα των ανιχνευτών που είναι γεμάτοι με αέριο είναι η απώλεια της γραμμικότητάς τους σε υψηλές ταχύτητες μέτρησης, αλλά έχουν καλύτερη ανάλυση ενέργειας από τους ανιχνευτές σπινθηρισμού. Ο απλός ανιχνευτής γεμάτος με αέριο χρησιμοποιείται πολύ λιγότερο από μια πιο εξελιγμένη μορφή γνωστή ως ανιχνευτή ευαισθησίας θέσης ή PSD.

Τα PSD(ανιχνευτές ευαισθησίας θέσης) είναι ανιχνευτές γεμάτοι με αέριο με μακρόχρωμο αγωγίμο σύρμα ανόδου στον οποίο εφαρμόζεται τάση υψηλής τάσης και στα δύο άκρα. Συνεπώς, ο παλμός κινείται ταυτόχρονα και προς τα δύο άκρα του σύρματος και μετρώντας την ταχύτητα με την οποία φτάνει και στα δύο άκρα του σύρματος, είναι δυνατόν να

προσδιορίζεται από πού βρίσκεται στο σύρμα ο παλμός που προέκυψε. Οι παλμοί αποθηκεύονται σε μια συσκευή πολλαπλών καναλιών αναλυτή (MCA-ανάλυση πολλαπλών καναλιών) σύμφωνα με τη θέση παλμού στο καλώδιο. Αυτό επιτρέπει στα PSD να καταγράφουν δεδομένα σε μια ολόκληρη γκάμα γωνιών σκέδασης, τα οποία μπορούν να είναι χρήσιμα όταν η ταχύτητα απόκτησης είναι κρίσιμη, π.χ. σε χρονικά διαχωρισμένη περιθλαση σκόνης ή θερμοδιαμορφωματομετρία. Τα PSD (ανιχνευτές ευαισθησίας θέσης) έρχονται σε μια ποικιλία σχημάτων και μεγεθών: Τα μικρά PSD συνήθως έχουν ένα ευθύ σύρμα και μπορούν μόνο να συλλέγουν δεδομένα πέρα από, για παράδειγμα, $5-10^\circ 2\theta$. Τα μεγάλα PSD απαιτούν καμπύλα καλώδια, αλλά συλλέγουν σε πολύ μεγαλύτερο εύρος γωνίας σκέδασης. Επιπλέον, ορισμένες PSD γεμάτες με αέριο είναι σφραγισμένες, ενώ άλλες απαιτούν συνεχή ροή αερίου για τη λειτουργία τους. Τα γραμμικά και καμπύλα PSD απεικονίζονται εικόνα 5.10



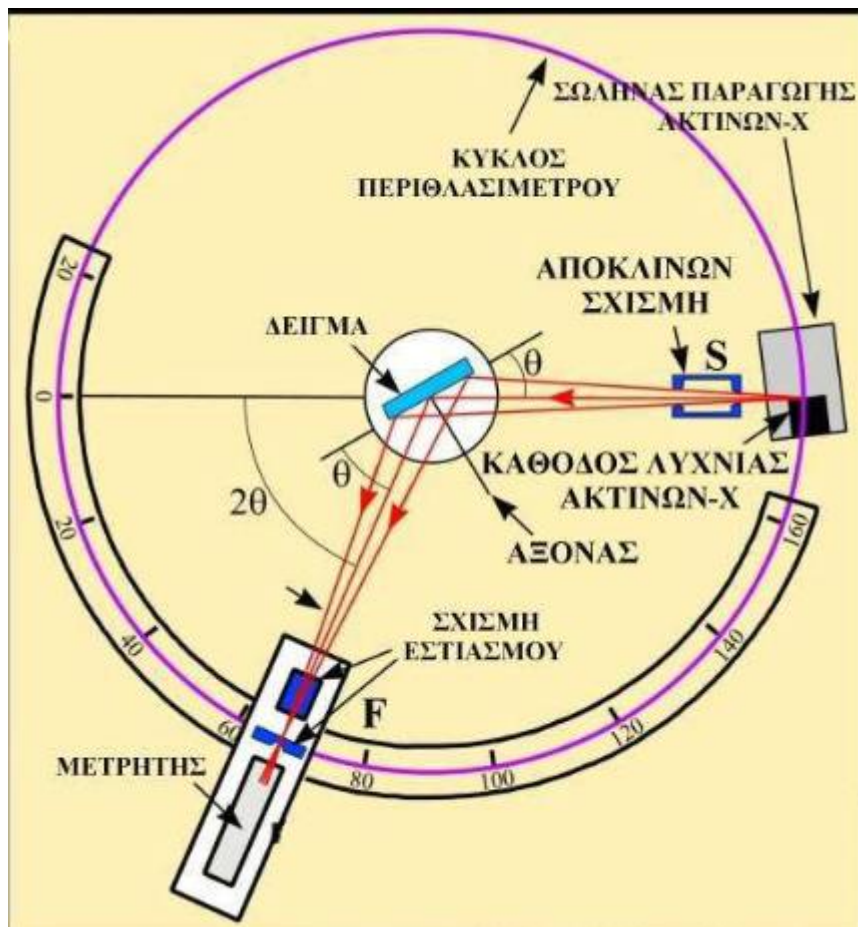
Εικόνα 5.10 : Τα γραμμικά και καμπύλα PSD [5.9]

5.3 Γεωμετρία αντανάκλασης

Τα πιο πρώιμα περιθλασίμετρα επίπεδης πλάκας είχαν χαμηλές εντάσεις και πλάτη κορυφής λόγω έλλειψης εστίασης. Αντίθετα, το σύγχρονο περιθλασίμετρο επίπεδων πλακών έχει τόσο καλές εντάσεις κορυφής όσο και εξαιρετική ανάλυση λόγω της εστίασης της διαθλασμένης δέσμης. Αυτή η γεωμετρία ανάκλασης, στην οποία οι αποκλίνουσες και διάσπαρτες δέσμες επικεντρώνονται σε σταθερή ακτίνα από τη θέση του δείγματος, συνήθως αναφέρεται ως γεωμετρία Bragg-Brentano [5.10].

Με την απλούστερη μορφή αυτής της ρύθμισης, η άνοδος μπορεί να σταθεροποιηθεί και το δείγμα και ο ανιχνευτής μπορούν να περιστραφούν με θ και 2θ , αντίστοιχα. Μια κοινή εναλλακτική λύση είναι να διορθώσετε το δείγμα (συνήθως στην οριζόντια θέση) και να μετακινήσετε τόσο την πηγή όσο και τον ανιχνευτή από $-\theta$ και θ , αντίστοιχα.

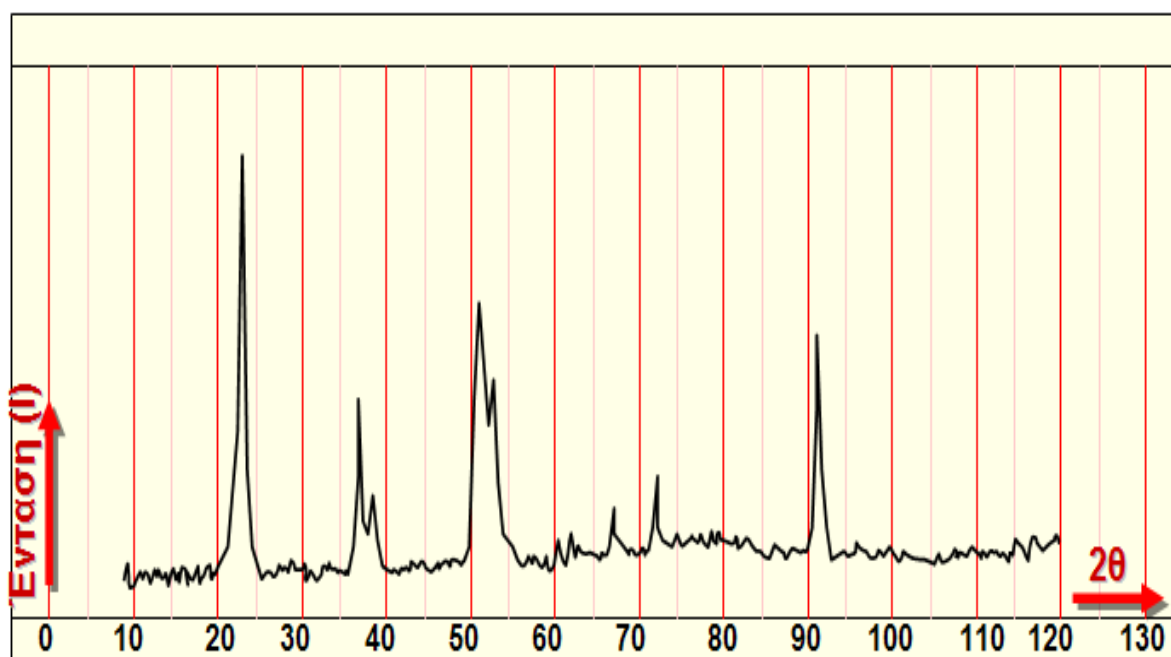
Το οπτικό σύστημα ακτίνων X για αυτή τη ρύθμιση απεικονίζεται σχηματικά στην εικόνα 5.11



Εικόνα 5.11 : Η αρχή λειτουργίας της διάταξης βασίζεται στην ανάκλαση μιας δέσμης ακτίνων-X από διάφορα πλεγματικά επίπεδα (hkl) που συμβάλλουν ενισχυτικά για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης, θ .
[5.11]

5.4 Μελέτη διαγραμμάτων που προκύπτουν από περίθλαση ακτίνων X

Το αποτέλεσμα που προκύπτει μετά από την πειραματική περίθλαση ακτίνων X τελικά είναι ένα διάγραμμα με οριζόντιο άξονα την γωνία θ (η σωστότερα 2θ , επειδή είναι το άθροισμα της προσπίπτουσας και της ανακλώμενης ακτίνας, δηλαδή $\theta + \theta = 2\theta$) και κάθετο την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σαν πολλαπλές κορυφές που αντιστοιχούν σε ανακλάσεις εικόνα 5.12.



Εικόνα 5.12 : Διάγραμμα ακτίνων X Ένταση(I) προς 2θ [5.12]

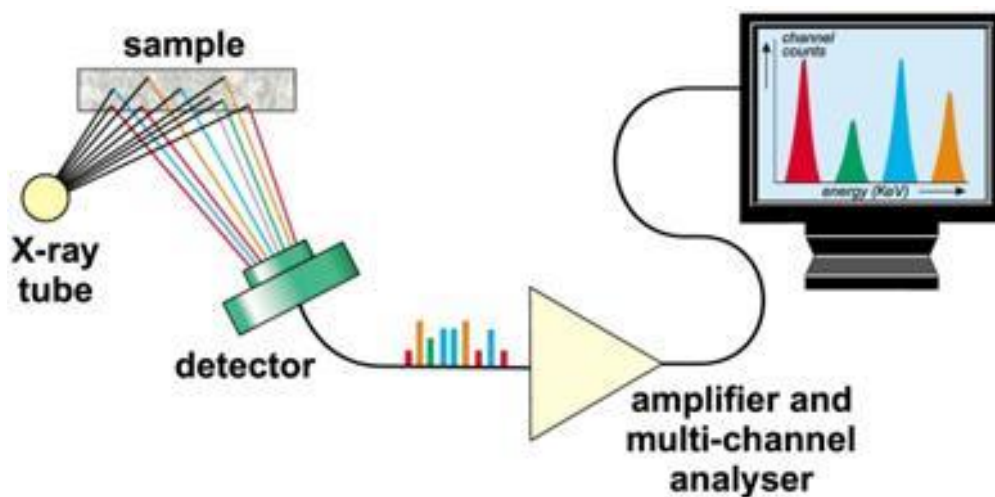
Από τις κορυφές παίρνουμε το 2θ , υπολογίζουμε το θ , και εφαρμόζουμε την εξίσωση του Bragg λύνοντας ως προς d . Το σύνολο των d με κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία δίνει πληροφορίες όπως:

- Προσδιορισμός της σταθεράς του πλέγματος.
- Δομή της στοιχειώδους κυψελίδας, όπου βλέπουμε πως πάντα επαληθεύονται και οι κρυσταλλογραφικοί κανόνες που μάθαμε
- Μορφή και μέγεθος της στοιχειώδους κυψελίδας
- Προσδιορισμός του αριθμού των ατόμων που περιέχονται στην στοιχειώδη κυψελίδα
- Προσδιορισμός της ομάδας μεταφοράς
- Προσδιορισμός της χωροομάδας

- Προσδιορισμός της **θέσης των ατόμων**
- Προσδιορισμός της **πυκνότητας των ηλεκτρονίων**
- Προσδιορισμός των **ενδοατομικών αποστάσεων** και των **σχετικών γωνιών** τους
- Εκλέπτυνση δομής

5.5 Φασματομετρία φθορισμού με ακτίνες X

Αρχικά τα δείγματα βομβαρδίζονται με ακτίνες X, στην συνέχεια το δείγμα εκπέμπει διάφορες συχνότητες, χαρακτηριστικές των χημικών στοιχείων που περιέχει. Οι διαφορετικές συχνότητες φαίνονται σαν κορυφές σε διάγραμμα με ενέργεια στον οριζόντιο άξονα και ένταση στον κατακόρυφο, κάθε κορυφή έχει διαφορετική ένταση που εξαρτάται από την ποσότητα του χημικού στοιχείου στο δείγμα. Η βασική ιδέα για όλα τα φασματομέτρα XRF είναι μια πηγή, ένα δείγμα και ένα σύστημα ανίχνευσης. Η πηγή ακτινοβολεί το δείγμα και ένας ανιχνευτής μετρά την ακτινοβολία φθορισμού που εκπέμπεται από το δείγμα. Στις περισσότερες περιπτώσεις για το XRF, η πηγή είναι ένας σωλήνας ακτίνων X εικόνα 5.13.



Εικόνα 5.13 : Τυπική λειτουργία του XRF [5.13]

Η μέθοδος *XRF* βασίζεται στη δημιουργία μιας στενής δέσμης ακτίνων X, η οποία προσπίπτει πάνω στο δείγμα και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Η ανάπτυξη της μεθόδου στηρίχτηκε στην οπτική των ακτίνων X, που επιτρέπει την αποτελεσματική διέγερση μικρής περιοχής δείγματος, αποδίδοντας μια σημαντική ένταση φθορισμού. Τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι τα εξής:

-Μη καταστροφική

Τα δείγματα δεν καταστρέφονται ή δεν αλλάζουν κατά την έκθεση στις ακτίνες X, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο μέλλον ως πρότυπα ή να εξεταστούν με άλλες καταστροφικές μεθόδους.

-Ελάχιστη προετοιμασία

Τα περισσότερα δείγματα αναλύονται με ελάχιστη ή καθόλου προετοιμασία. Άλλες μέθοδοι απαιτούν διαδικασίες διαλυτοποίησης, οι οποίες είναι χρονοβόρες και ακριβές εξαιτίας των αντιδραστηρίων. Στην περίπτωση των αρχαιολογικών αντικειμένων δεν απαιτείται εκτενής καθαρισμός, αφού η διεύθυνση των ακτίνων X δεν εξαρτάται από τα υπολείμματα χρώματος της επιφάνειας [2.6, 2.9]. Ο όγκος που αναλύεται είναι μεγαλύτερος από οποιοδήποτε επιφανειακό ρύπο, εκτός από την πατίνα των περισσότερων μετάλλων που μπορεί να αλλάξει τη σύσταση της επιφάνειας και να έχει εσφαλμένα αποτελέσματα [2.10].

-Γρήγορη

Η φασματοσκοπία των ακτίνων X επιτρέπει τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης σε μερικά δευτερόλεπτα.

-Εύκολος χειρισμός

Τα περισσότερα σύγχρονα όργανα λειτουργούν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, με ένα εύχρηστο λογισμικό για τη λήψη των μετρήσεων και τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων.

-Οικονομική

Το κόστος μιας ανάλυσης σε *XRF* είναι πολύ χαμηλό. Οι εφαρμογές της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X απαντώνται στην ανάλυση πολλών Υλικών όπως πλαστικών, περιβαλλοντικών δειγμάτων, τροφίμων, φαρμάκων, ορυκτών, μετάλλων, κεραμικών, χρωστικών, γυαλιού κ.ά. [2.1, 2.2, 2.11,]

5.6 Διαφορές περίθλασης και ανάκλασης ακτίνων X

Η Περίθλαση Ακτίνων X πραγματοποιείται όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και μόνο όταν ισχύει $\lambda > d$. Οι ακτίνες X έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 - 10Å, επομένως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το d μπορεί να φτάσει τα 1000 Å. Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1Å και είναι ίσες μεταξύ τους [2.20]. Έτσι γνωρίζοντας το d μπορεί να υπολογιστεί το λ και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν φράγμα περίθλασης. Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία. Η αναγκαία συνθήκη για αν υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης, βρέθηκε από τους W.H και W. L. Bragg σχέση 5.2, όπου n ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0,1,2,3,4 και αναφέρεται στα κρυσταλλογραφική/δομική ανάλυση του κρυσταλλικού ορυκτού (όχι άμορφων υλικών).

$$n \cdot \lambda / 2 \cdot \eta\mu(\theta) = d \quad (5.2)$$

Μεταβάλλουμε το θ για να πάρουμε το d ενώ όλα τα άλλα παραμένουν σταθερά.

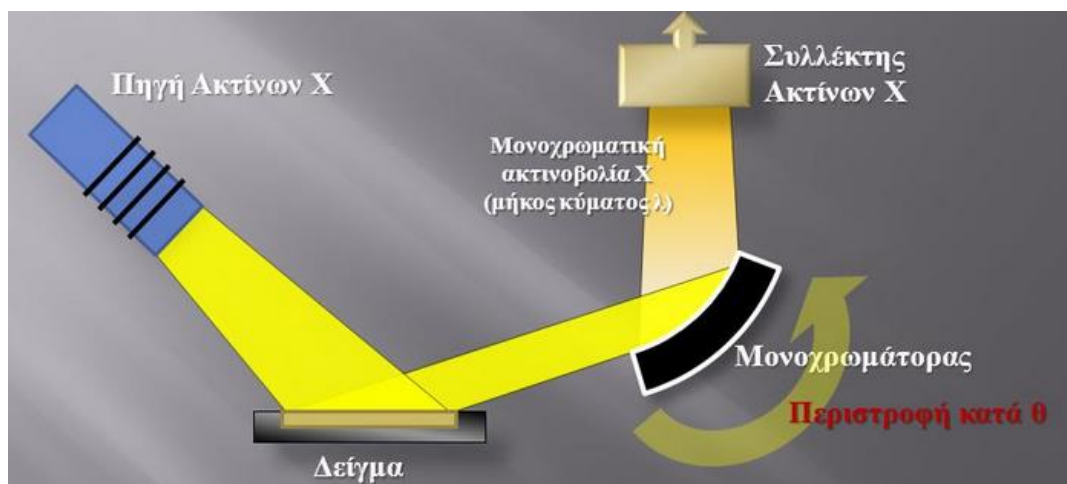
Η μέθοδος XRF βασίζεται στη δημιουργία μιας στενής δέσμης ακτίνων X, η οποία προσπίπτει πάνω στο δείγμα και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων [2.6]. Η ανάπτυξη της μεθόδου στηρίχτηκε στην οπτική των ακτίνων X, που επιτρέπει την αποτελεσματική διέγερση μικρής περιοχής δείγματος, αποδίδοντας μια σημαντική ένταση φθορισμού (σχέση 5.2). Δίνει χημική σύσταση οποιουδήποτε υλικού (π.χ. κρυσταλλικού ή άμορφου ορυκτού).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta \quad (5.3)$$

Διαχωρίζουμε τις διάφορες ενέργειες που εκπέμπονται από το δείγμα με κρύσταλλο συγκεκριμένου d , οπότε για διαφορετικά θ έχουμε διαφορετικά λ (σε ενέργεια μεταφραζόμενα)

5.6.1 Διάταξη οργάνου XRF

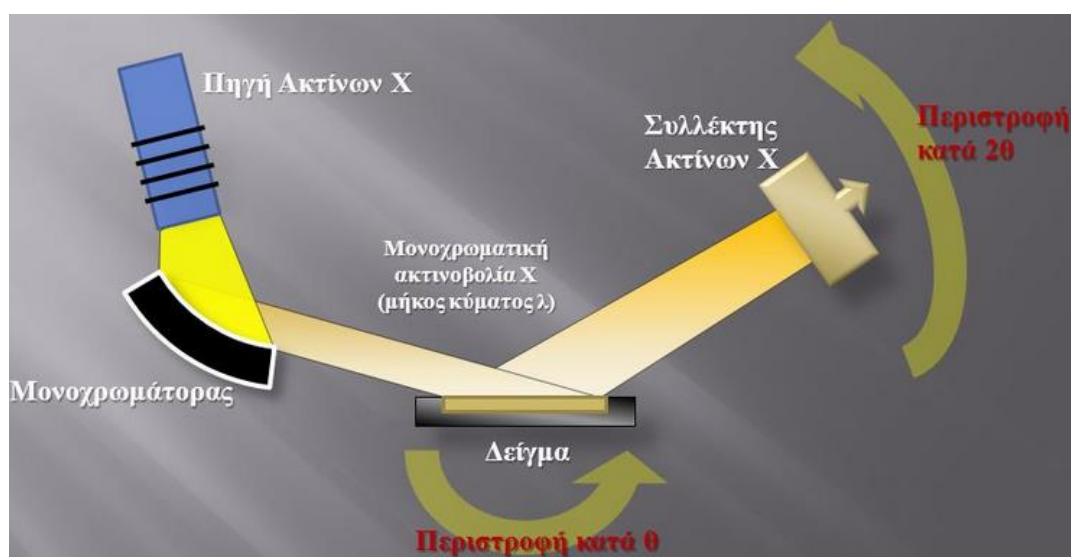
Το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X εύρους μηκών κύματος. Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο δείγμα παράγουν χαρακτηριστική ακτινοβολία που **εξαρτάται από την χημική σύσταση**. Με τον μονοχρωμάτορα αναλύουμε κατά μήκος κύματος (και κατ' επέκταση κατά ενέργεια) την χαρακτηριστική ακτινοβολία (κορυφές στο διάγραμμα που παίρνουμε). Η μετατροπή γίνεται με τον τύπο του Bragg, όπου το d είναι σταθερό και μάλιστα αυτό του κρυσταλλικού μονοχρωμάτορα. Η γωνία θ μεταβάλλεται από εμάς, οπότε επιλύουμε ως προς λ . (εικόνα 5.14)



Εικόνα 5.14 : Τυπική διάταξη οργάνου XRF [5.14]

5.6.2 Διάταξη οργάνου XRD

Περιστρέφοντας δείγμα και συλλέκτη μαζί (κατά βήματα θ και 2θ αντίστοιχα) κάνουμε καταγραφή ανακλάσεων για όσα θ επαληθεύουν τον τύπο του Bragg. Έπειτα, για το κάθε θ , επιλύουμε ως προς d (τύπος Bragg) (εικόνα 5.15).



Εικόνα 5.15 : Τυπική διάταξη οργάνου XRD [5.14]

6. Περιθλασίμετρα Ακτίνων X – Ανάλυση δεδομένων

6.1 Περιθλασίμετρα ακτίνων X

Ένα περιθλασίμετρο είναι ένα όργανο μέτρησης για την ανάλυση της δομής ενός υλικού από το σχέδιο σκέδασης που παράγεται όταν μια δέσμη ακτινοβολίας ή σωματιδίων (όπως ακτίνες X ή νετρόνια) αλληλεπιδρά με αυτό.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι περιθλασίμετρου ακτίνων X, ανάλογα με τον τομέα της έρευνας (επιστήμες των υλικών, διάθλαση σκόνης, βιολογικές επιστήμες, δομική βιολογία κ.λπ.) και το πειραματικό περιβάλλον, αν πρόκειται για εργαστήριο με πηγή ακτίνων X στο σπίτι ή Συγχροτρόνιο. Στο εργαστήριο, τα περιθλασίμετρα είναι συνήθως ένας εξοπλισμός "όλα σε ένα", συμπεριλαμβανομένου του περιθωριομέτρου, του βίντεο μικροσκοπίου και της πηγής ακτίνων X. Πολλές εταιρείες κατασκευάζουν εξοπλισμό "όλα σε ένα" για εργαστήρια ακτίνων X, όπως Rigaku, PANalytical, Thermo Fisher Scientific, Bruker και πολλοί άλλοι (εικ.6.1) [6.1-6.4].



Εικόνα 6.1 : Rigaku - SmartLab SE Diffractometer[6.1]

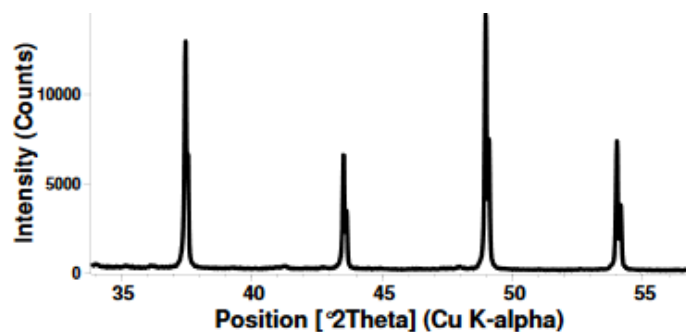
Τα περιθλασίμετρα ακτίνων X πολλαπλών χρήσεων είναι εξαιρετικά ευέλικτα με ενσωματωμένη έξυπνη καθοδήγηση, αυτόματη ευθυγράμμιση, αναγνώριση εξαρτημάτων, οπτικά διασταυρούμενης δέσμης και προηγμένους ανιχνευτές υβριδικών συστοιχιών pixel (HPAD). Η απόδοση μετριέται όχι μόνο με το πόσο γρήγορα πραγματοποιείτε ένα πείραμα

αλλά και με το πόσο γρήγορα μπορείτε να εναλλάσσετε μεταξύ διαφορετικών τύπων πειραμάτων.

Τα πιο σύγχρονα περιθλασίμετρα ακτίνων X εμπεριέχουν έναν ημιαγωγό υβριδικό ανιχνευτή συστοιχίας pixel που σχεδιάστηκε ειδικά για περιθλασίμετρα ακτίνων X πολλαπλών χρήσεων. Η μεγάλη ενεργός περιοχή, η υψηλή γωνιακή ανάλυση και η εξαιρετικά υψηλή δυναμική εμβέλεια την καθιστούν την τέλεια προσιτή λύση ανίχνευσης 2D για μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένης της σκόνης και της περίθλασης λεπτής μεμβράνης.

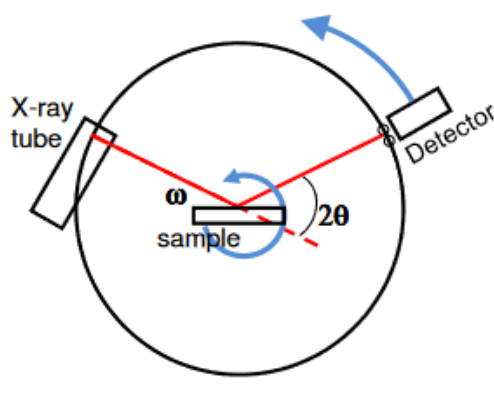
6.2 Εισαγωγή στην ανάλυση δεδομένων διάχυσης ακτίνων X

Ένα πρότυπο διάθλασης ακτίνων X είναι ένα γράφημα της έντασης των ακτίνων X διάσπαρτες σε διαφορετικές γωνίες από ένα δείγμα εικόνα 6.2.



Εικόνα 6.2 : Γράφημα της έντασης των ακτίνων X [6.5]

Ο ανιχνευτής κινείται σε ένα κυκλικά γύρω το δείγμα, η θέση του ανιχνευτή καταγράφεται σε γωνία 2θ εικόνα 6.3, ο ανιχνευτής καταγράφει τον αριθμό των ακτίνων X που παρατηρούνται σε κάθε γωνία 2θ και η ένταση ακτίνων X συνήθως καταγράφεται ως "παλμοί" ή ως "παλμοί" ανά δευτερόλεπτο"

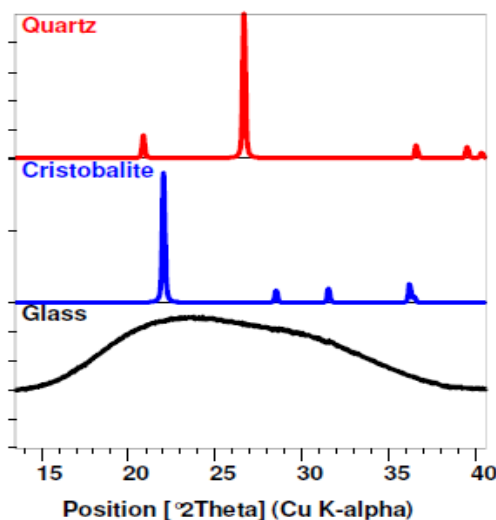


Εικόνα 6.3 : Τυπικό περιθλασόμετρο ακτίνων X [6.5]

Για να διατηρήσουμε τη δέσμη ακτίνων X σωστά εστιασμένη, το δείγμα θα περιστρέφεται ταυτοχρόνως. Σε ορισμένα όργανα, ο σωλήνας ακτίνων X μπορεί να περιστραφεί αντί του δείγματος

6.2.1 Περίγραμμα περίθλασης

Κάθε "φάση" παράγει ένα μοναδικό περίγραμμα περίθλασης. Μια φάση είναι μια συγκεκριμένη χημεία και ατομική ρύθμιση. Ο Χαλαζίας, ο κριστοβαλίτης και το γυαλί είναι όλα διαφορετικές φάσεις του SiO_2 εικόνα 6.4. Είναι χημικά πανομοιότυπα, αλλά τα άτομα είναι διατεταγμένα διαφορετικά. Όπως φαίνεται, το πρότυπο διάθλασης ακτίνων X είναι διακριτό για κάθε διαφορετική φάση. Τα άμορφα υλικά, όπως το γυαλί, δεν παράγουν απότομη κορυφές κατά την περίθλαση.

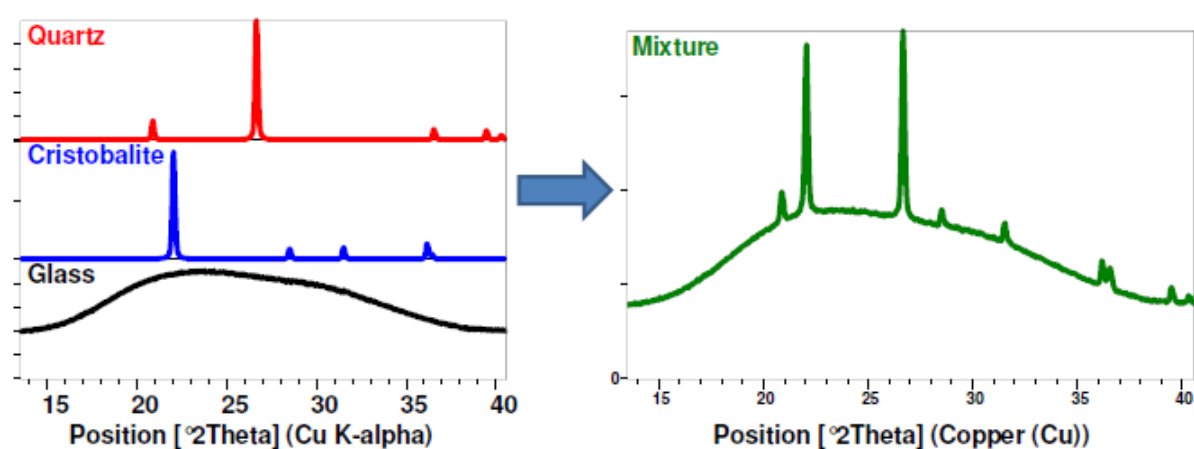


Εικόνα 6.4 : Το περίγραμμα περίθλασης ακτίνων X είναι ένα αποτύπωμα που μας επιτρέπει να καταλάβουμε τι υλικά περιέχονται στο δείγμα μας. [6.5]

6.2.2 Πρότυπο διάθλασης ενός μείγματος

Το πρότυπο διάθλασης ενός μείγματος είναι ένα απλό άθροισμα των πρότυπων περίθλασης κάθε μεμονωμένης φάσης. Από το πρότυπο XRD μπορούμε να προσδιορίσουμε :

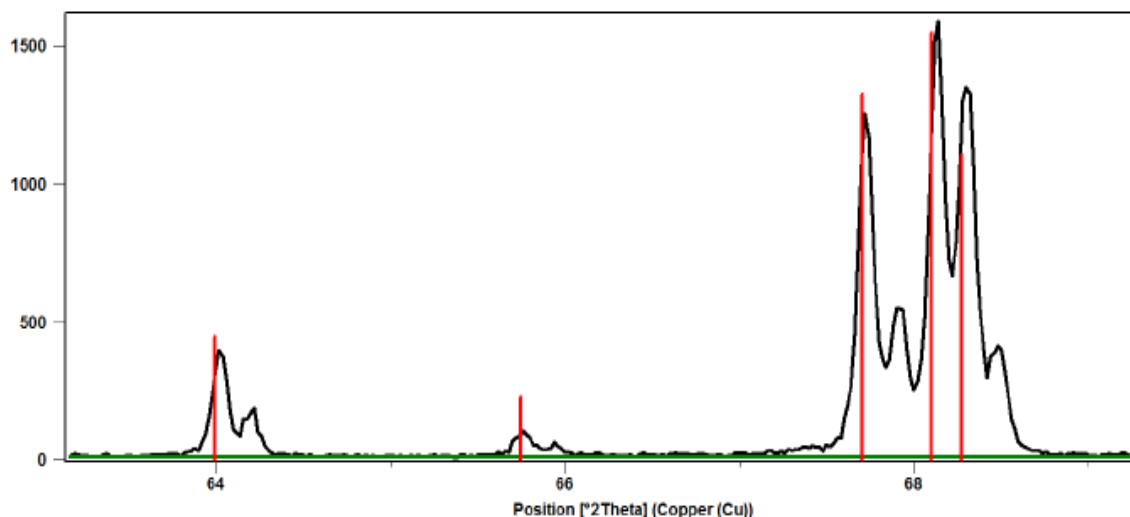
Τι κρυσταλλικές φάσεις έχουμε σε ένα μείγμα , πόσο από κάθε κρυσταλλική φάση είναι στο μείγμα (ποσοτική ανάλυση φάσης, QPA και εάν υπάρχει κάποιο άμορφο υλικό στο μείγμα). Στις παρακάτω εικόνες έχουμε αρχικά τα πρότυπα περίθλασης κάθε μεμονωμένης φάσης και στην συνέχεια το άθροισμα αυτών των φάσεων που μας οδηγεί στο πρότυπο διάθλασης ενός μείγματος εικόνα 6.5.



Εικόνα 6.5 : Πρότυπα περίθλασης κάθε μεμονωμένης φάσης, στην συνέχεια το άθροισμα αυτών των φάσεων [6.6]

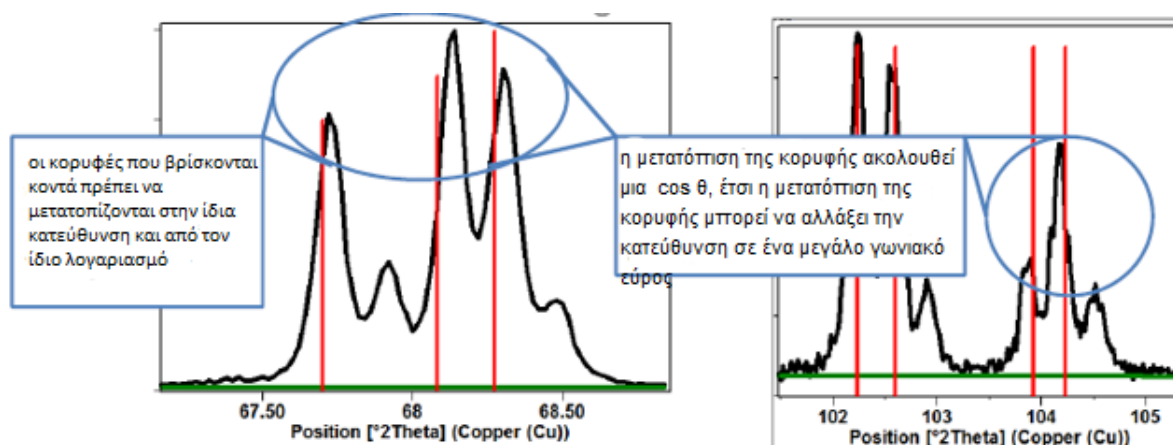
6.3 Ποιοτική ανάλυση δεδομένων XRD

Τα πειραματικά δεδομένα XRD συγκρίνονται με την αναφορά δεδομένων για να καθορίσουν ποιες φάσεις υπάρχουν. Τα σχέδια αναφοράς αντιπροσωπεύονται από ράβδους, η θέση και η ένταση των ραβδιών αναφοράς πρέπει να ταιριάζουν με τα δεδομένα. Τέλος ένα μικρό ποσοστό αναντιστοιχίας σε θέση κορυφής και έντασης είναι αποδεκτό πειραματικό σφάλμα εικόνα 6.6.



Εικόνα 6.6 : Διάγραμμα φάσεων 2theta (χαλκού) με ένα μικρό ποσοστό πειραματικού σφάλματος [6.6]

Το σφάλμα εκτόπισης δείγματος θα προκαλέσει μικρή ποσότητα σφάλματος στις θέσεις κορυφής.

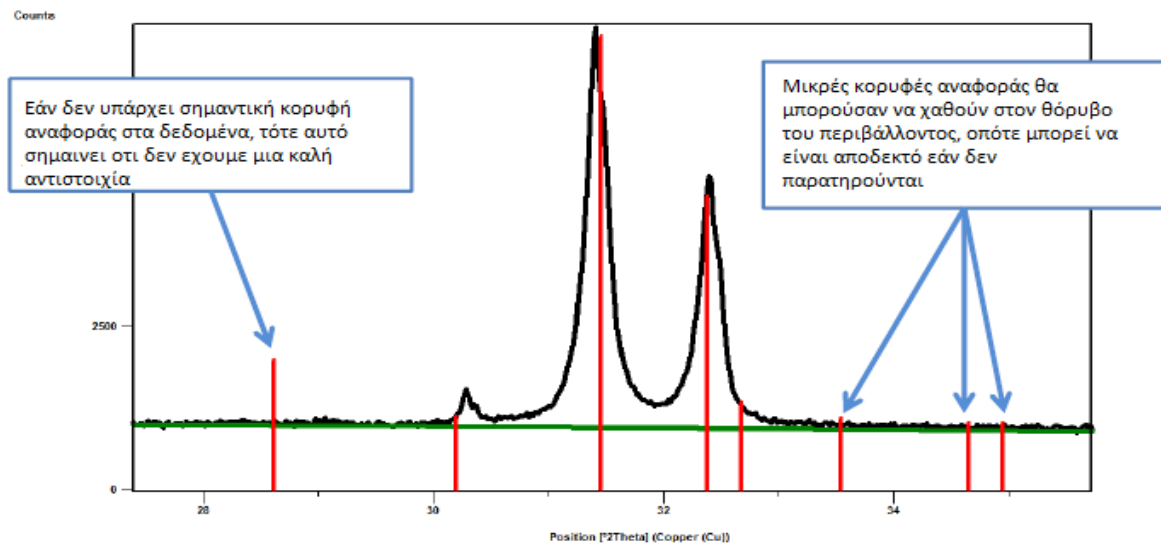


Εικόνα 6.7 : Μετατόπιση κορυφών με ένα μικρό ποσοστό πειραματικού σφάλματος στην ίδια κατεύθυνση κορυφής με χρήση $\cos\Theta$ [6.6]

-Η μετατόπιση των δειγμάτων είναι ένα συστηματικό σφάλμα κορυφής λόγω ελλιπούς ευθυγράμμισης του δείγματος εικόνα 6.7 .

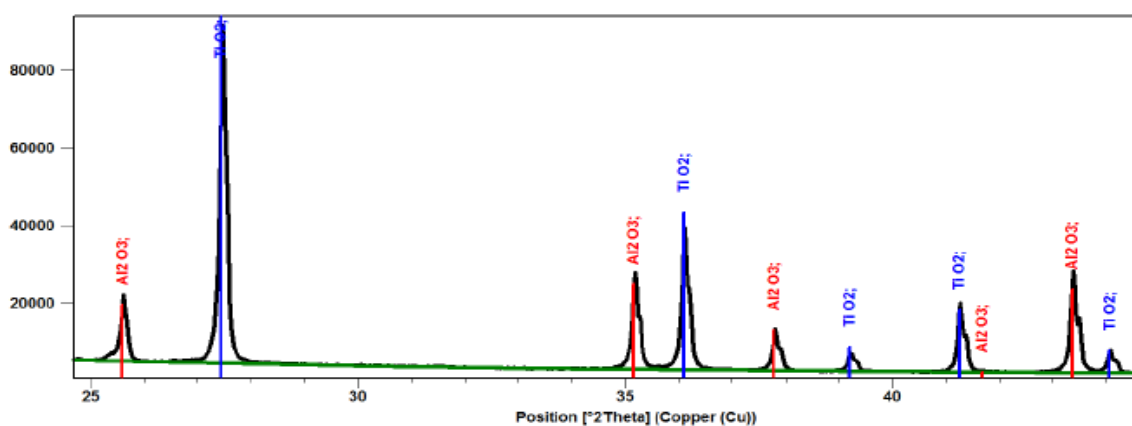
-Η κατεύθυνση και το ύψος της μετατόπισης της κορυφής ποικίλλουν ως εξής :
$$\frac{-2 \cos \theta}{R}$$

Τα πειραματικά δεδομένα πρέπει να περιέχουν όλες τις κύριες κορυφές που παρατίθενται στο σχέδιο αναφοράς στην εικόνα 6.8.



Εικόνα 6.8 : Αυτό είναι ένα παράδειγμα κακής αντιστοίχισης μεταξύ των δεδομένων και του σχεδίου [6.6]

Κάθε διαφορετική φάση παράγει ένα διαφορετικό συνδυασμό κορυφών.



Εικόνα 6.9 : Σύγκριση κορυφών TiO_2 και Al_2O_3 [6.6]

Στην εικόνα 6.9 απεικονίζεται ένα φάσμα xrd δείγματος που περιέχει ίσης ποσότητας TiO_2 και Al_2O_3 . Οι κορυφές TiO_2 είναι πιο έντονες, επειδή το TiO_2 περιθάλπει τις ακτίνες X πιο

6.4 Ποσοτική ανάλυση δεδομένων XRD

50/50 CALCITE - ARAGONITE MIXTURE
RANDOMLY ORIENTED AGGREGATE MOUNT
Cu K α

Intensity

20 30 40

Steps that angle is advanced (in degrees 2 θ)

Μερικά απλά βήματα για την εκτέλεση ποσοτικής ανάλυσης ενός δείγματος XRD έχουν ως εξής, αλλά σημειώστε ότι η ποσοτική ανάλυση είναι σε μεγάλο βαθμό πέρα από το πεδίο εφαρμογής αυτής της ηλεκτρονικής μονάδας:

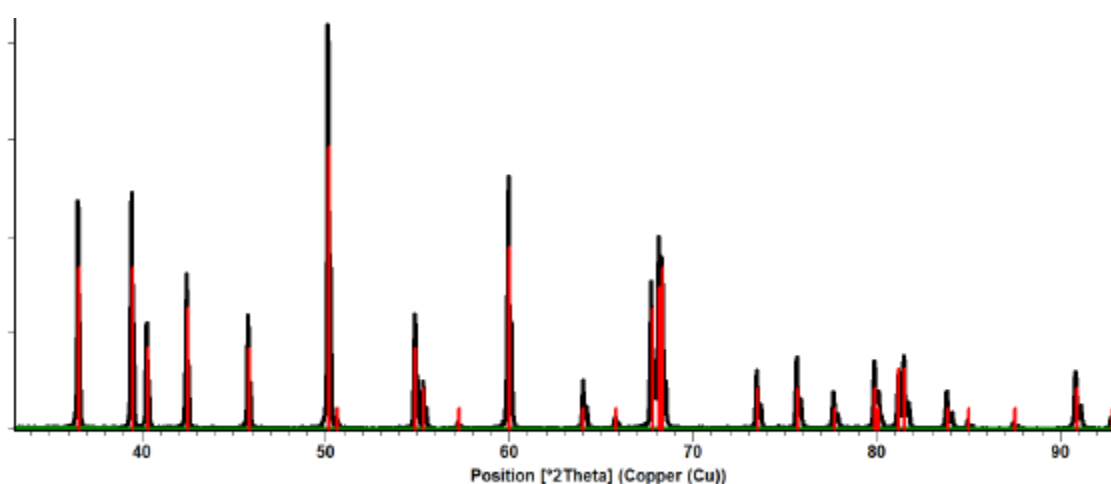
[76]

Μια ποσοτική ανάλυση όλων των κρυσταλλικών συστατικών μπορεί να ληφθεί από τις ολοκληρωμένες εντάσεις. Αυτό μπορεί επίσης να περιλαμβάνει μια βελτίωση της κρυσταλλικής δομής

Οι ακριβείς παράμετροι πλέγματος κάθε κρυσταλλικού συστατικού εξευγενίζονται από τις θέσεις κορυφής. Το σχήμα του προφίλ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή μικροδομικών πληροφοριών σχετικά με τις υπάρχουσες φάσεις, όπως μέγεθος κρυσταλλίτη και στέλεχος για κάθε φάση.

Το μέγεθος του νανοκρυσταλλίτη θα παράγει μια διεύρυνση της κορυφής που μπορεί να ποσοτικοποιηθεί. Μόλις το μέγεθος κρυσταλλίτη είναι μεγαλύτερο από ένα μέγιστο όριο, η διεύρυνση της κορυφής δεν μπορεί να ποσοτικοποιηθεί. Αυτό δημιουργεί ένα ανώτερο όριο στο μέγεθος κρυσταλλίτη που μπορεί να υπολογιστεί. Το ανώτατο όριο εξαρτάται από την ανάλυση του περιθλασίμετρου. Η μη ομοιόμορφη καταπόνηση των πλεγμάτων και τα ελαττώματα θα προκαλέσουν επίσης διεύρυνση της κορυφής. Απαιτείται προσεκτική αξιολόγηση για τον διαχωρισμό όλων των διαφορετικών πιθανών αιτιών της διεύρυνσης της κορυφής

Όλοι οι υπολογισμοί είναι ακριβέστεροι εάν χρησιμοποιούμε περισσότερες κορυφές σε ένα μεγαλύτερο γωνιακό εύρος.



Εικόνα 6.11 : Χρησιμοποιούμε πολλές κορυφές σε μια μεγάλη γωνιακή περιοχή ώστε να υπολογίσουμε και να διορθώσουμε τη μετατόπιση του δείγματος[6.6]

1) Αν χρησιμοποιούμε μία ή δύο κορυφές, πρέπει να υποθέσουμε: Ότι δεν υπάρχει σφάλμα μετατόπισης δειγμάτων κατά τον υπολογισμό παραμέτρων πλέγματος και ότι δεν υπάρχει διεύρυνση της μικροδιακοπής κατά τον υπολογισμό του μεγέθους κρυσταλλίτη.

2) Εάν χρησιμοποιούμε πολλές κορυφές σε μια μεγάλη γωνιακή περιοχή (για παράδειγμα, 7+ κορυφές σε μια περιοχή 60° 2θ) εικόνα 6.11, μπορούμε να: υπολογίσουμε και διορθώσουμε τη μετατόπιση του δείγματος κατά την επίλυση παραμέτρων πλέγματος επίσης να υπολογίσουμε και να μετρήσουμε τη διεύρυνση της μικροδιαβροχής κατά τον υπολογισμό του μεγέθους κρυσταλλίτη και τέλος να βελτιώσουμε την ακρίβεια κατά μία ή δύο τάξεις μεγέθους.

6.4.1 Διάφοροι τρόποι εξαγωγής πληροφοριών κορυφής για ποσοτική ανάλυση

Οι αριθμητικές μέθοδοι μειώνουν τα δεδομένα περίθλασης σε μια λίστα διακριτών κορυφών περίθλασης. Η λίστα κορυφών καταγράφει τη θέση, την ένταση, το πλάτος και το σχήμα κάθε κορυφής διάθλασης τέλος οι υπολογισμοί πρέπει να εκτελούνται με βάση τη λίστα κορυφών για την παραγωγή πληροφοριών σχετικά με το δείγμα.

Οι πλήρεις μέθοδοι προσαρμογής μοτίβων βελτιώνουν ένα μοντέλο του δείγματος. Ένα πρότυπο περίθλασης υπολογίζεται από ένα μοντέλο. Τα υπολογισθέντα και πειραματικά πρότυπα περίθλασης είναι σε σύγκριση. Το μοντέλο εξευγενίζεται μέχρι να ελαχιστοποιηθούν οι διαφορές μεταξύ των παρατηρούμενων και υπολογισμένων προτύπων. Οι μέθοδοι προσαρμογής Rietveld, LeBail και Pawley χρησιμοποιούν διαφορετικά μοντέλα για να παράγουν το υπολογισμένο σχέδιο.

Μια λίστα αιχμών για εμπειρική ανάλυση μπορεί να παραχθεί με διαφορετικούς τρόπους. Τα δεδομένα περίθλασης μειώνονται σε μια λίστα κορυφών περιθλάσεως

Για την αναζήτηση αιχμής (κορυφής), η ανάλυση του δεύτερου παραγώγου των δεδομένων περίθλασης χρησιμοποιείται για την αναγνώριση πιθανών κορυφών περίθλασης. Οι πληροφορίες κορυφής εξάγονται προσαρμόζοντας μια παραβολή γύρω από ένα ελάχιστο στο δεύτερο παράγωγο. Αυτή η μέθοδος είναι γρήγορη αλλά η πληροφορία αιχμής δεν διαθέτει ακρίβεια.

Κατά την Προσαρμογή προφίλ κάθε κορυφή διάθλασης προσαρμόζεται ανεξάρτητα με μια εξίσωση. Το άθροισμα της κατατομής των προφίλ επαναδημιουργεί τα πειραματικά δεδομένα. Οι κορυφαίες πληροφορίες εξάγονται από την εξίσωση προσαρμογής προφίλ, αυτή η μέθοδος παρέχει τις πιο ακριβείς πληροφορίες κορυφής.

Το προφίλ συναρμολόγησης παράγει ακριβείς θέσεις αιχμών, πλάτη, τα ύψη και τις περιοχές με στατιστικά έγκυρες εκτιμήσεις. Εμπειρικά προσαρμόζουμε τα πειραματικά δεδομένα με μια σειρά εξισώσεων. Προσαρμόζουμε την κορυφή διάθλασης χρησιμοποιώντας τη λειτουργία προφίλ. Η συνάρτηση προφίλ μοντελοποιεί το μείγμα Gaussian και Lorentzian σχήματα που είναι τυπικά των δεδομένων περίθλασης το οποίο είναι κατάλληλο υπόβαθρο, συνήθως ως πολωνυμική λειτουργία, αυτό βοηθά στη διαχωρισμό της έντασης των ουρών κορυφής από το υπόβαθρο εικόνα 6.14. Για να εξάγουμε πληροφορίες, χρησιμοποιούμε ρητά την εξίσωση από τα αριθμητικά στοιχεία στα ακατέργαστα δεδομένα.

Οι λίστες κορυφών διάθλασης αναφέρονται καλύτερα χρησιμοποιώντας $d h k l$ και σχετική ένταση αντί για 2θ και απόλυτη ένταση.

Η θέση κορυφής ως 2θ εξαρτάται από τα όργανα χαρακτηριστικά όπως το μήκος κύματος. Η θέση κορυφής ως $d h k l$ είναι μια εγγενής, ανεξάρτητα από το όργανο, υλικής ιδιοκτησίας. Ο Νόμος του Bragg χρησιμοποιείται για να μετατρέψει τις παρατηρούμενες θέσεις 2θ σε $d h k l$.

Η απόλυτη ένταση, δηλαδή ο αριθμός των ακτίνων X που παρατηρούνται σε μια δεδομένη κορυφή, μπορεί να ποικίλει λόγω των παραμέτρων οργάνου και πειραματισμού. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών περίθλασης πρέπει να είναι ανεξάρτητες από το όργανο. Για να υπολογίσετε τη σχετική ένταση, διαιρέστε την απόλυτη ένταση κάθε κορυφής από την απόλυτη ένταση της πιο έντονης κορυφής και στη συνέχεια μετατρέψτε σε ένα ποσοστό. Επομένως, η πιο έντονη κορυφή μιας φάσης ονομάζεται πάντα "κορυφή 100%". Οι κορυφαίες περιοχές είναι πολύ πιο αξιόπιστες από τα ύψη των κορυφών ως μέτρο έντασης.

Οι υπολογισμοί πρέπει να εκτελούνται στη λίστα κορυφών για να δώσουν πληροφορίες σχετικά με το δείγμα. Αυτή η λίστα κορυφών δεν μας λέει τίποτα για το δείγμα, επιπλέον ανάλυση πρέπει να γίνει στη λίστα κορυφών για την εξαγωγή πληροφοριών. Από τη λίστα κορυφών μπορούμε να καθορίσουμε την σύνθεση φάσης σε σύγκριση με μια βάση δεδομένων αναφοράς σχέδια. Η ημιποσοτική σύνθεση φάσης υπολογίζεται από τις εντάσεις κορυφής για διαφορετικές φάσεις. Οι παράμετροι πλέγματος μονάδας υπολογίζονται από τις θέσεις αιχμής. Το σύστημα κρυστάλλου προσδιορίζεται με την ευρετηρίαση παρατηρημένων κορυφών και συστηματικών απουσιών. Τέλος το μέγεθος κρυσταλλίτη και μικροσυστοιχία υπολογίζεται

από τα πλάτη και / ή τα σχήματα κορυφής. Ορισμένοι δείκτες μηχανικής υπολογίζονται επίσης από τις πληροφορίες της λίστας κορυφών.

Οι μέθοδοι πλήρους προσαρμογής μοτίβου χρησιμοποιούν διαφορετικά μοντέλα παράγουν ένα υπολογισμένο πρότυπο.

Η μέθοδος Rietveld χρησιμοποιεί θεμελιώδεις υπολογισμούς από μοντέλα κρυσταλλικής δομής για να παράγει το υπολογισμένο περίγραμμα περίθλασης. Η ανάλυση παράγει ένα μοντέλο εξευγενισμένης κρυσταλλικής δομής για όλες τις φάσεις του δείγματος. Οι θέσεις κορυφής και οι εντάσεις περιορίζονται από τον κρύσταλλο μοντέλο δομής. Το μέγεθος κρυσταλλίτη, η μικροσυστοιχία και ο προτιμώμενος προσανατολισμός μπορούν να εξαχθούν από εμπειρικά μοντέλα που περιλαμβάνονται στη βελτίωση. Οι μέθοδοι τοποθέτησης Le-Bail και Pawley χρησιμοποιούν μοντέλα μοναδιαίων κυψελίδων σε συνδυασμό με την εμπειρική τοποθέτηση των εντάσεων κορυφής. Η ανάλυση παράγει ένα βελτιωμένο μοντέλο κυψελών μονάδας, αλλά δεν παρέχει άμεσες πληροφορίες σχετικά με τις παραμέτρους που σχετίζονται με τις εντάσεις κορυφής.

6.4.2 Άλλες αναλυτικές μέθοδοι

Οι μέθοδοι συνολικής σκέδασης (ολόκληρη τοποθέτηση σχεδίων) επιχειρούν να μοντελοποιήσουν ολόκληρο το σχέδιο περίθλασης από τους πρώτους κύριους υπολογισμούς.

Οι υπολογισμοί περιλαμβάνουν τις κορυφές περίθλασης Bragg τις διάχυτες συνεισφορές σκέδασης στο παρασκήνιο, τις μορφές αιχμής που βασίζονται σε οπτικά περιθλασίμετρα και τις μορφές αιχμής με βάση το μέγεθος, το σχήμα, τα ελαττώματα και το μικροσυστοιχείο κρυσταλλίτη. Η λειτουργική ανάλυση κατανομής ζευγών χρησιμοποιεί ανάλυση Fourier για να παράγει έναν χάρτη πυκνότητας ατομικού ζεύγους. Επίσης μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ατομική δομή σχετικά με μη κρυσταλλικά, ημικρυσταλλικά και εξαιρετικά διαταραγμένα υλικά.

7. Πειραματικό μέρος-Simulator program Match!

7.1 Εισαγωγή λογισμικών εξομοίωσης περίθλασης ακτίνων X

Υπάρχουν πολλά λογισμικά για την ταυτοποίηση φάσεων από δεδομένα περίθλασης σκόνης που το κάθε ένα από αυτά διαφέρει για τον δικό του λόγο. Ποικίλουν ανάλογα την λειτουργία και τη τεχνογνωσία του κάθε χρήστη.

Το **FullProf Suite** αποτελείται από ένα σύνολο κρυσταλλογραφικών προγραμμάτων (FullProf, WinPLOT, EdPCR, GFourier κ.λπ.) που αναπτύχθηκαν κυρίως για ανάλυση Rietveld (δομή βελτιωτικού προφίλ) νετρονίων (σταθερό μήκος κύματος, της πτήσης, πυρηνική και μαγνητική σκέδαση) ή δεδομένα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη που συλλέγονται σε σταθερό ή μεταβλητό βήμα σε γωνία σκέδασης 2θ [7.1].

Το **PowderX** είναι ένα πρόγραμμα ανάλυσης διάθλασης γραφικών που περιλαμβάνει: αποκοπή δειγμάτων, διόρθωση εκτροπής, απογύμνωση υποβάθρου, απογύμνωση άλφα-2, εξομάλυνση, προσδιορισμός μετατόπισης κορυφής, ανίχνευση κορυφής [7.2].

Ο στόχος του **PowderCell** είναι αρχικά μια διαισθητική τροποποίηση της δομής με βήμα προς βήμα χειρισμού και μια σχεδόν ταυτόχρονη σύγκριση μεταξύ πειραματικών δεδομένων και υπολογισμένου προτύπου διάθλασης σκόνης. Στο δεύτερο, το πρόγραμμα περιέχει διαδικασίες βελτίωσης για την αυτόματη προσαρμογή πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων. Από την άποψή μας, συνιστάται να έχετε ένα φιλικό προς το χρήστη κέλυφος, το οποίο εστιάζεται αποκλειστικά στα απαραίτητα δεδομένα εισόδου ή στη λύση των προβλημάτων περίθλασης σκόνης. Ωστόσο, αυτό δεν είναι ένα μειονέκτημα ιδιαίτερα πολλές ενδιαφέρουσες πληροφορίες που ο χρήστης είναι σε θέση να εξάγει, π.χ. όσον αφορά την κρυσταλλική συμμετρία ή τη σύνθεση της φάσης, το μέγεθος του κόκκου, το στέλεχος κλπ [7.3]

Το **Match!** είναι ένα εύχρηστο λογισμικό για την ταυτοποίηση φάσεων από δεδομένα περίθλασης σκόνης. Συγκρίνει το πρότυπο περίθλασης του δείγματός σας με βάση δεδομένων που περιέχει πρότυπα αναφοράς, προκειμένου να προσδιοριστούν οι φάσεις που υπάρχουν [7.4]. Πρόσθετες γνώσεις σχετικά με το δείγμα (όπως γνωστές φάσεις, στοιχεία ή πυκνότητα) μπορούν να εφαρμοστούν εύκολα. Επιπροσθέτως αυτής της ποιοτικής ανάλυσης, πραγματοποιείται επίσης μια ποσοτική ανάλυση, π.χ. χρησιμοποιώντας την μέθοδο Rietveld.

Μπορούμε να ρυθμίσουμε γρήγορα και να εκτελέσουμε τις βελτιώσεις του Rietveld από το Match! , ενώ οι πραγματικοί υπολογισμοί εκτελούνται αυτόματα, χρησιμοποιώντας το γνωστό πρόγραμμα FullProf στο παρασκήνιο. Παρέχει μια απλή εισαγωγή στην τελειοποίηση Rietveld, από πλήρως αυτόματη λειτουργία (ρυθμιζόμενη από το χρήστη) έως τη λειτουργία ενός έμπειρου χρήστη.

Ο λόγος που επιλέχτηκε το λογισμικό **Match!** είναι κυρίως για την απλότητα του σαν λογισμικό για έναν αρχάριο χρήστη που αυτό συνεπάγεται με την εύκολη εκμάθηση του και την ευκολία χειρισμού του αλλά και για τις πολλές δυνατότητες που παρέχονται για την ταυτοποίηση φάσεων από δεδομένα περίθλασης σκόνης .

Μια σημαντική πτυχή στο έργο της ταυτοποίησης των δειγμάτων είναι η εφαρμογή της γνώσης επιπλέον των πληροφοριών ακτινών Χ που μπορούν να ληφθούν από το δείγμα, αυτό επιτρέπει να περιορίσετε τον αριθμό των μοτίβων που ταιριάζουν με το επεξεργασμένο μοτίβο του δείγματος μας και να το έχετε πλεονέκτημα, διότι εκτός από την πιο γρήγορη αναζήτηση εξαλείφει τις περιεργές δυνατότητες σύμπτωσης . Οι βάσεις δεδομένων όπως το PDF είναι πολύ εκτεταμένες και περιέχουν τα "μάρκες" των μοτίβων.

Δεδομένου ότι οι σχεσιακές βάσεις είναι ακριβώς τα δικά σας δεδομένα, μπορείτε να βρείτε τα εισόδους και μπορείτε να λάβετε ακριβείς πληροφορίες από ένα πρότυπο. Το Match! εκμεταλλεύεται τη σχέση δεδομένων και παρουσιάζει ένα παράθυρο διαλόγου που ονομάζεται περιορισμός (σύστημα συγκράτησης) που αποτελείται από επτά κατηγορίες που σημειώνονται στα τμήματά του.

- Σύνθεση (δεδομένα παρουσία ή απουσία στοιχείων)
- Κρυσταλλογραφία (δεδομένα κρυσταλλικού συστήματος, μονάδες μονάδων και διαστημική ομάδα)
- Φυσικές ιδιότητες (δεδομένα πυκνότητας, χρώμα, ονομασία ορυκτών ..)
- Διάθλαση (δεδομένα ποιότητας διάθλασης, μεμονωμένες κορυφές, εύρη τιμών ...)
- Βιβλιογραφία (στοιχεία για τον συγγραφέα, το περιοδικό, το έτος δημοσίευσης)
- Βάση δεδομένων / Υποφάκελοι (πρόσβαση σε μερικές βάσεις δεδομένων PDF ή ιδιωτικές)
- Καταχωρήσεις (επιλογή με κωδικό στις βάσεις δεδομένων)

7.2 Βάση δεδομένων αναφοράς

Το λογισμικό Match! προσδιορίζει τις φάσεις σε ένα δείγμα, συγκρίνοντας το πρότυπο διάθλασης σκόνης με τα πρότυπα αναφοράς γνωστών φάσεων. Ως εκ τούτου, χρειάζεται μια λεγόμενη "βάση δεδομένων αναφοράς" στην οποία παρέχονται αυτά τα πρότυπα αναφοράς. Το Match! είναι εξαιρετικά ευέλικτο σε αυτό το πλαίσιο, με διάφορες επιλογές για την απόκτηση / χρήση μιας βάσης δεδομένων αναφοράς:

Αυτή η βάση δεδομένων αναφοράς περιέχει πρότυπα διάθλασης σκόνης που υπολογίζονται από δεδομένα κρυσταλλικής δομής που λαμβάνονται από την «Open Database Crystallography» (COD)[7.5-7.6] η οποία παρέχει δεδομένα κρυσταλλικής δομής που δημοσιεύονται από τα περιοδικά IUCr (International Union of Crystallography) [7.7], AMCSDB (American Mineralogist Crystal Database Database) [7.8] και διάφορες άλλες πηγές. Η κλασσική βάση δεδομένων μοτίβων αναφοράς είναι η λεγόμενη βάση δεδομένων PDF (Powder diffraction files) που παρέχεται από το ICDD (International Centre for Diffraction Data) [7.9] . Υπάρχουν διάφορα προϊόντα βάσης δεδομένων PDF (PDF-2, PDF-4 +, PDF-4 / Organics, PDF-4 / Minerals), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν με το Match!. Σύμφωνα με τις γνώσεις μας, το PDF είναι η μεγαλύτερη και πληρέστερη πηγή μοτίβων περίθλασης αναφοράς.

Η κύρια πληροφορία στο PDF είναι η συλλογή των ζευγών δεδομένων d-I, όπου η d-απόσταση (d) προσδιορίζεται από τη γωνία περιθλάσεως και η κορυφή η ένταση (I) λαμβάνεται πειραματικά υπό τις καλύτερες δυνατές συνθήκες για ένα καθαρό φάσης υλικό (εικόνα 7.1). Αυτά τα δεδομένα παρέχουν ένα δακτυλικό αποτύπωμα "της ένωσης επειδή οι d-spacing είναι σταθερές από τη γεωμετρία του κρυστάλλου και οι εντάσεις εξαρτώνται από τα περιεχόμενα του κυττάρου μονάδας. Ως εκ τούτου, τα d-I δεδομένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση άγνωστων υλικών εντοπίζοντας τα αντίστοιχα d-I δεδομένα στο PDF με τα ζεύγη d-I που λαμβάνονται από ένα άγνωστο δείγμα [7.10]. Η αναγνώριση είναι η πιο συνηθισμένη χρήση του PDF, αλλά η παρουσία σημαντικών πληροφοριών υποστήριξης για κάθε καταχώρηση στο αρχείο επιτρέπει περαιτέρω χαρακτηρισμό του δείγματος. Η εξέταση των κρυσταλλικών δεδομένων, των δεικτών Miller, των τιμών έντασης, των συντελεστών κλίμακας, των δεδομένων φυσικής ιδιοκτησίας και των περιληπτικών δεδομένων αναφοράς

της βιβλιογραφίας παρέχουν εξαιρετικά χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με το δείγμα.

46-1045



SiO ₂	dÅ	Int	hkl	dÅ	Int	hkl
Silicon Oxide	4.2550	16	100	1.1530	1	311
	3.3435	100	101	1.1407	<1	204
	2.4569	9	110	1.1145	<1	303
Quartz, syn	2.2815	8	102	1.0816	2	312
	2.2361	4	111	1.0638	<1	400
Rad. CuKα ₁ λ 1.540598 Filter Ge Mono. d-sp Diff.						
Cut off Int. Diffractometer I/cor ^{3.41}	2.1277	6	200	1.0477	1	105
Ref. Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1993)	1.9799	4	201	1.0438	<1	401
	1.8180	13	112	1.0346	1	214
Sys. Hexagonal S.G. P3 ₂ 21 (154)	1.8017	<1	003	1.0149	1	223
a 4.91344(4) b c 5.40524(8) A C 1.1001	1.6717	4	202	0.9896	<1	115
α β γ Z ³ mp	1.6592	2	103	0.9872	<1	313
Ref. Ibid.	1.6083	<1	210	0.9783	<1	304
	1.5415	9	211	0.9762	<1	320
D _x 2.65 D _m 2.66 SS/FOM F ₃₀ =539(.002,31)	1.4529	2	113	0.9608	<1	321
εα nωβ 1.544 εγ 1.553 Sign + 2V	1.4184	<1	300	0.9285	<1	410
Ref. Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3 24 (1954)	1.3821	6	212	0.9182	<1	322
Color White	1.3750	7	203	0.9161	2	403
Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2θ determination based on profile fit method. O ₂ Si type. Quartz group. Silicon used as internal standard. PSC: hP9. To replace 33-1161. Structure reference: Z. Kristallogr., 198 177 (1992).	1.3719	5	301	0.9152	2	411
	1.2879	2	104	0.9089	<1	224
	1.2559	3	302	0.9009	<1	006
	1.2283	1	220	0.8972	<1	215
	1.1998	2	213	0.8889	1	314
	1.1978	<1	221	0.8814	<1	106
	1.1840	2	114	0.8782	<1	412
	1.1802	2	310	0.8598	<1	305
See following card.						

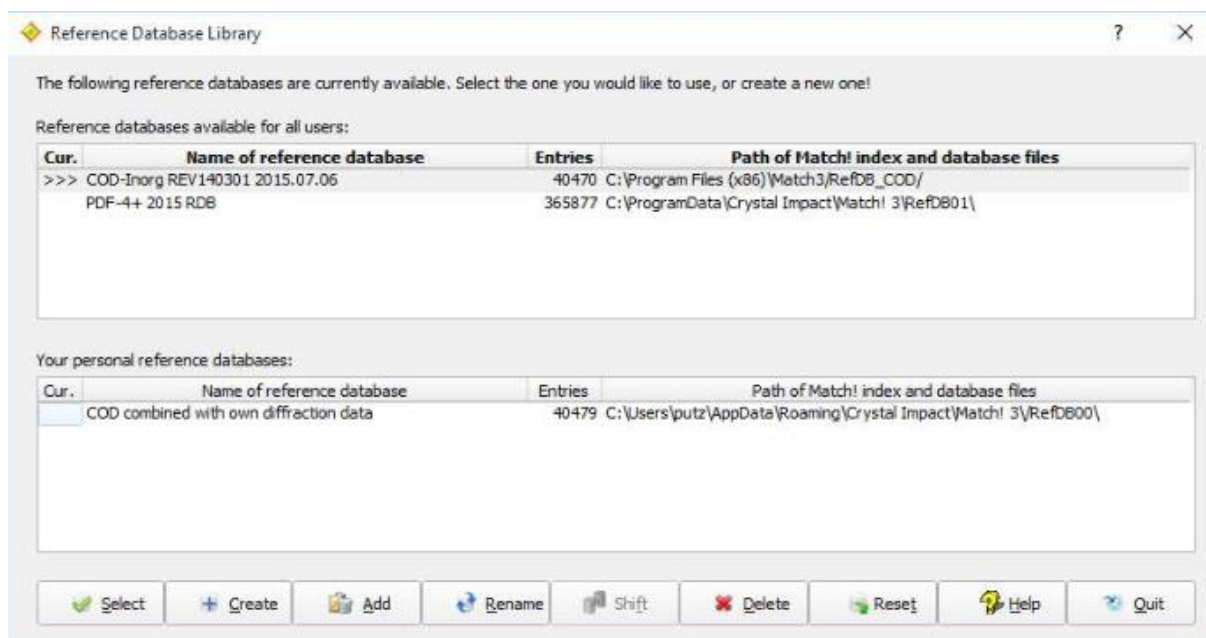
Εικόνα 7.1 : Παράδειγμα εικόνας PDF-2 για χαλαζία. Το αστέρι στην επάνω δεξιά γωνία δείχνει ένα μοτίβο υψηλής ποιότητας[7.10]

Πολλοί χρήστες έχουν επίσης μοτίβα περιθλάσεως ιδιοτήτων ενώσεων που δεν υπάρχουν (ακόμη) στις βάσεις δεδομένων COD ή PDF. Ως εκ τούτου, είναι επιθυμητό να χρησιμοποιηθούν αυτά τα πρότυπα στην αναγνώριση φάσεων εκτός από τα "κανονικά" μοτίβα. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μια έκδοση ICSD / Retrieve που κυκλοφόρησε μεταξύ του 1993 και του 2002 που ίσως διαθέτουμε. Το Match! μπορεί να εισαγάγει τις καταχωρίσεις ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) / Retrieve σε μια απλή βάση δεδομένων και να υπολογίσει τα πρότυπα περίθλασης σκόνης αναφοράς σε ένα μόνο βήμα .

Δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μόνο μία ή την άλλη από τις προαναφερθείσες βάσεις δεδομένων αναφοράς, αλλά και συνδυασμούς αυτών. Για παράδειγμα, μπορούμε να συνδυάσουμε μοτίβα διάθλασης των δικών μας ενώσεων με τη βάση δεδομένων COD που είναι εγκατεστημένη με το Match!

Όταν επιλέγουμε τη βάση δεδομένων αναφοράς, θα πρέπει πάντα να έχουμε κατά νου ότι μπορεί να υπάρχουν απροσδόκητες φάσεις στα δείγματα μας, οπότε είναι εξαιρετικά χρήσιμο να έχουμε διαθέσιμη μια μεγάλη βάση δεδομένων μοτίβου στην οποία υπάρχουν ακόμη και μοτίβα περίθλασης «παράξενων» φάσεων.

Εάν θέλουμε να εφαρμόσουμε μια διαφορετική βάση δεδομένων αναφοράς από αυτήν που είναι εγκατεστημένη μαζί με το Match! (τυπικά το COD ή το υποσύνολο "Inorganics" του COD), πρέπει πρώτα να το προσθέσουμε στη λεγόμενη βιβλιοθήκη βάσης δεδομένων αναφοράς. Αυτός είναι ένας πίνακας (στην πραγματικότητα δύο πίνακες) όλων των βάσεων δεδομένων αναφοράς που διατίθενται προς το παρόν στον χρήστη. Κάθε σειρά στον πίνακα αντιστοιχεί σε μία βάση δεδομένων αναφοράς, για την οποία εμφανίζεται το όνομα, ο αριθμός των καταχωρήσεων και η θέση / διαδρομή της βάσης δεδομένων / αρχείων ευρετηρίου. Υπάρχουν δύο πίνακες, ένας για τις βάσεις δεδομένων αναφοράς που είναι διαθέσιμοι σε όλους τους χρήστες και ένας άλλος για τον οποίο μπορεί κανείς να έχει πρόσβαση μόνο ο τρέχων χρήστης (εικόνα . 7.2)



Εικόνα 7.2 : Χρησιμοποιώντας τη "Βιβλιοθήκη βάσεων δεδομένων αναφοράς", μπορούμε να διαχειριστούμε τις διάφορες βάσεις δεδομένων μοτίβων αναφοράς στον υπολογιστή μας. Σε αυτή την περίπτωση, έχει εγκατασταθεί μια βάση δεδομένων COD "Inorganics" για όλους τους χρήστες αυτού του υπολογιστή (πάνω πίνακα) και έχει επιλεγεί για χρήση στην αναγνώριση φάσεων (στήλη "Cur.").

Χάρη στη "Βιβλιοθήκη βάσεων δεδομένων αναφοράς", Match! είναι ικανό να χειρίζεται περισσότερα από μία βάση δεδομένων μοτίβων αναφοράς κάθε φορά: Μπορούμε να αλλάζουμε ανάμεσα σε όλες τις βάσεις δεδομένων αναφοράς που δημιουργήσαμε διατηρώντας τα δεδομένα περίθλασης στη μνήμη, επιτρέποντάς μας έτσι να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα ταυτοποίησης φάσης από διάφορα βάσεις δεδομένων αναφοράς.

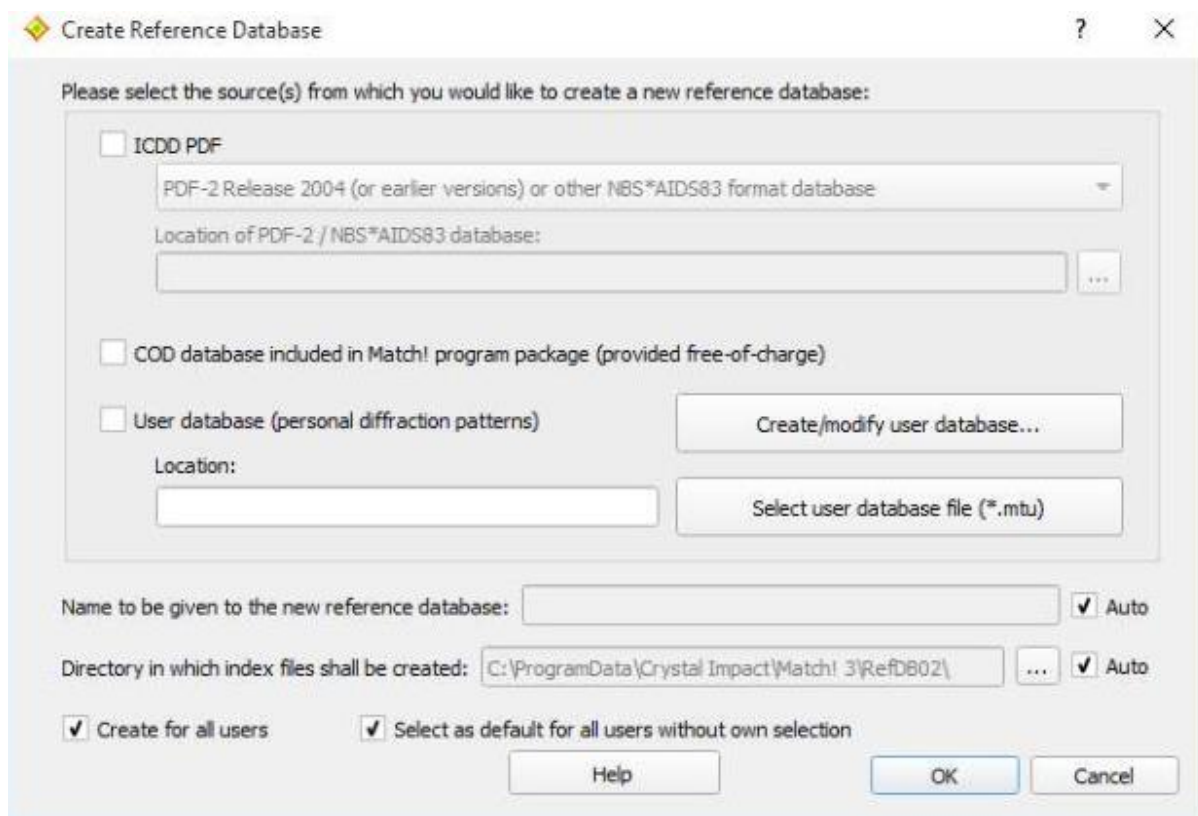
Το παράθυρο διαλόγου "Βιβλιοθήκη βάσης δεδομένων αναφοράς" ανοίγει αυτόματα κατά την εκκίνηση του προγράμματος αν δεν έχουμε εγκαταστήσει μια βάση δεδομένων αναφοράς μαζί με το Match !. Μπορεί επίσης να ανοίξει επιλέγοντας την εντολή "Επιλογή / δημιουργία βάσης αναφοράς" από το μενού "Βάση δεδομένων" ή πατώντας το αντίστοιχο κουμπί στη γραμμή εργαλείων



Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η "Βιβλιοθήκη Βάσεων Δεδομένων Αναφοράς" περιέχει μια λίστα όλων των βάσεων δεδομένων αναφοράς που είναι διαθέσιμες για τον τρέχοντα χρήστη (βλ. Παρακάτω). Για κάθε διαθέσιμη βάση δεδομένων αναφοράς, εμφανίζεται το όνομα, ο αριθμός των καταχωρήσεων και ο κατάλογος στον οποίο είναι αποθηκευμένα. Η βάση δεδομένων που χρησιμοποιούμε αυτήν τη στιγμή προσδιορίζεται με ένα ">>>" - βέλος στα αριστερά της. Σε μια μηχανή πολλαπλών χρηστών, κάθε χρήστης μπορεί να έχει μεμονωμένες βάσεις δεδομένων αναφοράς.!

7.2.1 Δημιουργία νέας βάσης δεδομένων αναφοράς

Το λογισμικό Match! δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει πηγές προτύπων όπως η βάση δεδομένων PDF ή COD , απαιτεί την παρουσία των αποκαλούμενων "αρχείων ευρετηρίου". Αυτά τα αρχεία περιέχουν ταξινομημένα αποσπάσματα των αρχικών δεδομένων, επιτρέποντας έτσι μια πολύ ταχύτερη επεξεργασία της σύγκρισης προτύπου περίθλασης και των εργασιών ανάκτησης της βάσης δεδομένων. Με άλλα λόγια, η δημιουργία μιας νέας βάσης δεδομένων αναφοράς ουσιαστικά σημαίνει τη δημιουργία αρχείων ευρετηρίου για μια υπάρχουσα βάση δεδομένων πηγής. Εάν θέλουμε να δημιουργήσουμε μια νέα βάση δεδομένων αναφοράς, πατάμε το κουμπί "Δημιουργία" στο παράθυρο διαλόγου Βιβλιοθήκη βάσης δεδομένων αναφοράς. Με αυτόν τον τρόπο θα εμφανιστεί το παράθυρο διαλόγου "Δημιουργία βάσης δεδομένων αναφοράς", στο οποίο μπορείτε να επιλέξουμε τις πηγές των μοτίβων αναφοράς σκόνης. Μπορούμε είτε να επισημάνουμε μια πηγή είτε να δημιουργήσουμε συνδυασμένες βάσεις δεδομένων αναφοράς, επισημαίνοντας περισσότερα από αυτά, π.χ. το "COD" και τη "βάση δεδομένων χρηστών". Είναι επίσης δυνατό να ορίσουμε ένα όνομα για τη νέα βάση δεδομένων αναφοράς και να επιλέξουμε τον κατάλογο στον οποίο θα αποθηκεύονται όλα τα αρχεία αυτής της νέας βάσης δεδομένων αναφοράς (εικόνα 7.3).



Εικόνα 7.3 : Χρησιμοποιώντας αυτό το παράθυρο διαλόγου μπορούμε να δημιουργήσουμε μια νέα βάση δεδομένων αναφοράς για το Match !.

Ο τρόπος με τον οποίο πρέπει να προχωρήσουμε εξαρτάται από το είδος της βάσης δεδομένων για την οποία θα δημιουργήσουμε αρχεία ευρετηρίου.

Η παραδοσιακή μορφή της βάσης δεδομένων είναι το PDF-2 και είναι ένα συνεργατικό προϊόν μεταξύ της ICDD, της FIZ (Karlsruhe) και του NIST (Εθνικού Ινστιτούτου Προτύπων). Είναι σχεδιασμένο για αναλύσεις ανόργανων υλικών. Πολλά κοινά οργανικά υλικά από την ICDD προστίθενται σε αυτή τη βάση δεδομένων για να διευκολύνεται η ταχεία ταυτοποίηση υλικού. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι αρκετά συχνά περισσότερα αρχεία αντιστοιχούν σε μία φάση. Κάθε εγγραφή περιέχει πίνακα των διαπλανητικών αποστάσεων (d), των σχετικών εντάσεων (I) και συχνά και των δεικτών διάθλασης (hkl). Επιπλέον, χημικός τύπος, χημική ονομασία, ορυκτό όνομα για μέταλλα, κρυσταλλικό σύστημα, μερικά φυσικά χαρακτηριστικά, πειραματικές παράμετροι, βιβλιογραφικές πληροφορίες και σήμα ποιότητας. Η άδεια PDF-2 διαρκεί, φυσικά, χωρίς ενημερώσεις.

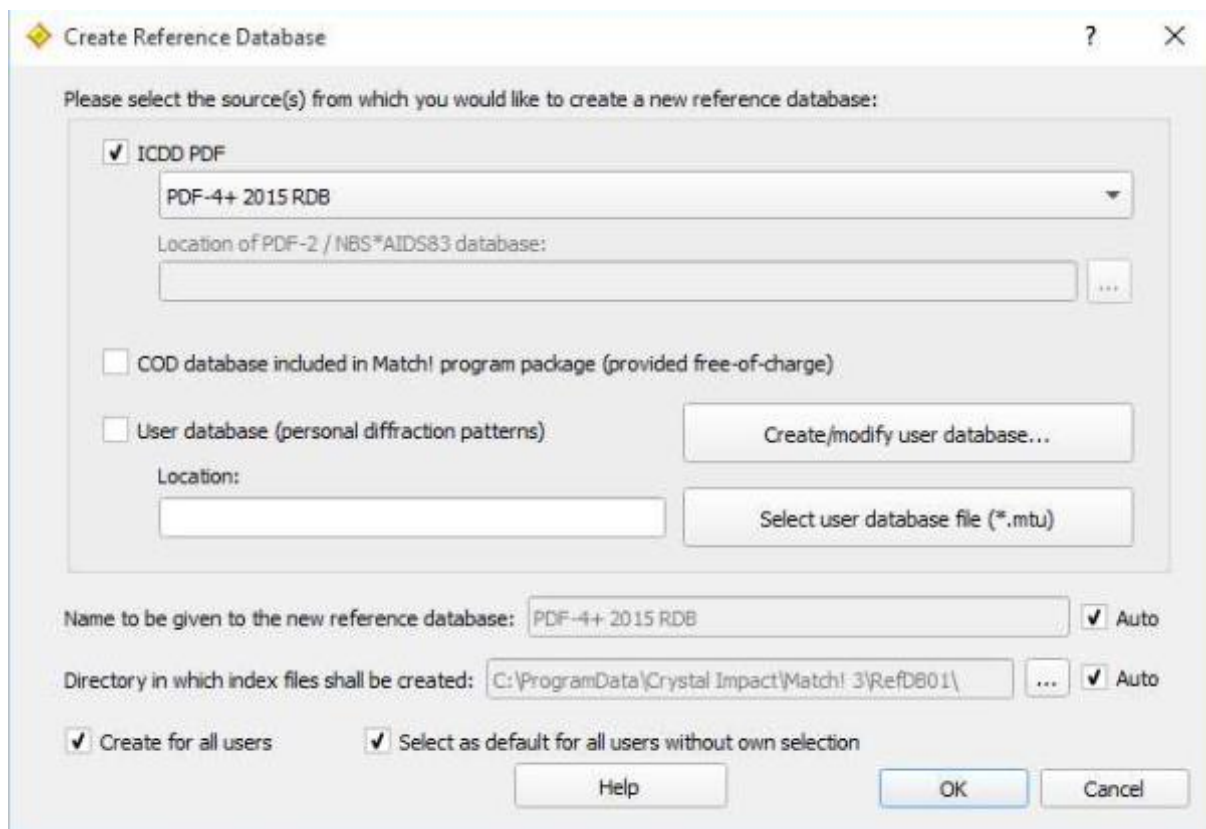
Η προτιμώμενη μορφή διανομής βάσης δεδομένων είναι τώρα PDF-4 +. Έχει σχεδιαστεί τόσο για την ταυτοποίηση φάσεων όσο και για την ποσοτική ανάλυση. Περιέχει τα δεδομένα από τη συνεργασία του PDF-2 και του ICDD με το MPDS. Αυτή η βάση δεδομένων έχει περιεκτική κάλυψη υλικού για ανόργανα υλικά και περιέχει πολλά πρόσθετα χαρακτηριστικά όπως ψηφιοποιημένα μοτίβα, μοριακά γραφικά και ατομικές παραμέτρους. Ορισμένες λειτουργίες συμπεριλήφθηκαν για να βελτιώσουν την ικανότητα να κάνουν ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιώντας λογισμικό τρίτου μέρους με οποιαδήποτε από τις τρεις μεθόδους: Ανάλυση Rietveld, Μέθοδος Αναφοράς Έντασης Αναφοράς (RIR) ή Ανάλυση Συνολικού Σχεδίου. Στην τελευταία έκδοση, το ICDD πρόσθεσε καταχωρημένες καταχωρήσεις με ατομικές συντεταγμένες. Το 2015 θα συμπεριληφθούν νέα μοριακά γραφικά που απεικονίζουν διάφορες διαμορφώσεις. Αυτές οι καταχωρήσεις αποτελούν μέρος της νέας πηγής δεδομένων, ονομαζόμενης «05», η οποία περιέχει συλλεγόμενες κρυσταλλικές δομές και ποιότητα που ελέγχεται από το ICDD.

Η χρήση των προϊόντων της βάσης δεδομένων PDF του ICDD με Match! είναι εύκολη: Απλά εγκαταστήσουμε τη βάση δεδομένων PDF στον υπολογιστή μας σύμφωνα με τις οδηγίες του ICDD και, στη συνέχεια, ξεκινάμε το Match !. Στην συνέχεια θα ανιχνεύσει αυτόματα τα πρόσφατα εγκατεστημένα προϊόντα βάσης δεδομένων PDF κατά την εκκίνηση του προγράμματος (τουλάχιστον αν έχει οριστεί η αντίστοιχη επιλογή) και θα ρωτηθούμε αν θέλουμε να ευρετηριάσουμε ένα από αυτά αμέσως. Αν συμφωνήσουμε κάνοντας κλικ στο "Ναι", η ευρετηρίαση της βάσης δεδομένων θα εκτελεστεί αμέσως. Στη συνέχεια θα ερωτηθούμε αν θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε αμέσως τη νέα βάση δεδομένων αναφοράς. Μπορούμε να το κάνουμε κάνοντας κλικ στο κουμπί "Ναι" ξανά.

Στη συνέχεια, θα δείξουμε πώς να εφαρμόσουμε μια υπάρχουσα βάση δεδομένων ICDD PDF-4 ή PDF-2 σαν βάση δεδομένων αναφοράς στο λογισμικό Match!:

Ας υποθέσουμε ότι θέλουμε να προσθέσουμε τη βάση δεδομένων ICDD PDF-4 + Release 2015 (η οποία πρέπει να έχει εγκατασταθεί εκ των προτέρων στον υπολογιστή μας, φυσικά). η διαδικασία για τη χρήση του αντίστοιχου PDF-2 είναι η ίδια. Μόλις πατήσουμε το κουμπί "Δημιουργία" στη βιβλιοθήκη βάσεων δεδομένων αναφοράς, όπως μόλις περιγράψαμε, το Match! θα ελέγξει αυτόματα για τα διαθέσιμα προϊόντα σχεσιακής βάσης δεδομένων PDF (όπως το PDF-4 + ή το PDF-2). Εάν εντοπιστεί τουλάχιστον ένα RDB PDF, το πλαίσιο ελέγχου "ICDD PDF" στο επάνω μέρος του διαλόγου θα ελεγχθεί αυτόματα, με το πρώτο PDF που έχει ήδη βρεθεί στο αναπτυσσόμενο πλαίσιο "ICDD PDF". Εάν θέλουμε να επιλέξουμε μια

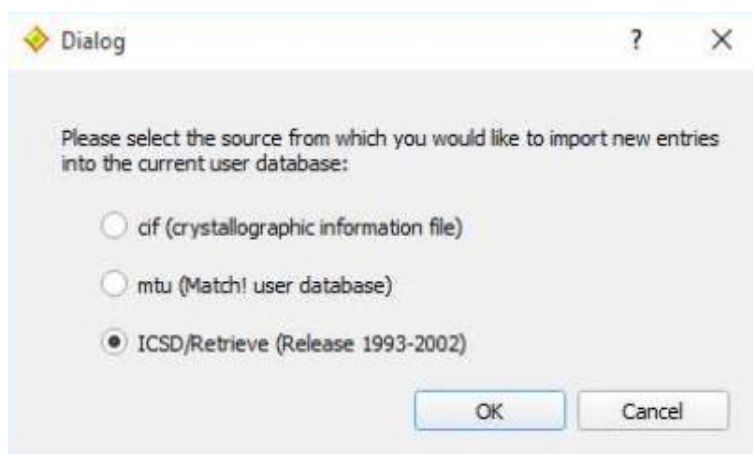
διαφορετική έκδοση PDF, πρέπει να κάνουμε κλικ στο αναπτυσσόμενο πλαίσιο και να επισημάνουμε την αντίστοιχη γραμμή. Στην περίπτωση μας, θα θέλαμε να χρησιμοποιήσουμε το PDF-4 + / Release 2015, ενώ η αντίστοιχη γραμμή έχει ήδη επιλεγεί αυτόματα (εικόνα 7.4).



Εικόνα 7.4 : Έχουμε επιλέξει να εφαρμόσουμε τη βάση δεδομένων ICDD PDF-4 + Release 2015

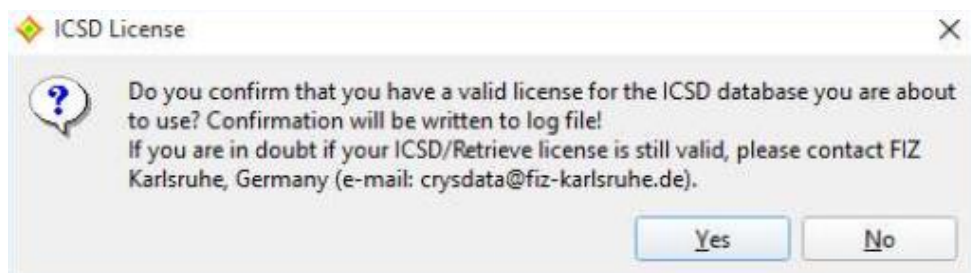
7.2.2 Υπολογισμός μοτίβων για δομές κρυστάλλου που εισάγονται από το ICSD / Retrieve

Αν έχουμε έγκυρη άδεια χρήσης για μια έκδοση ICSD / Retrieve που κυκλοφόρησε μεταξύ του 1993 και του 2002, μπορούμε να δημιουργήσουμε μια ισχυρή βάση δεδομένων αναφοράς χωρίς πρόσθετο κόστος, απλώς εισάγοντας δεδομένα κρυσταλλικής δομής από το ICSD. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εισαγωγής, τα αντίστοιχα πρότυπα περίθλασης σκόνης καθώς και οι τιμές I / I_c που απαιτούνται για την ποσοτική ανάλυση υπολογίζονται αυτόματα. Εάν θέλουμε να κάνετε κάτι τέτοιο, κάνουμε κλικ στο κουμπί "Εισαγωγή" στο επάνω μέρος του διαχειριστή βάσης δεδομένων χρήστη. Στην συνέχεια θα εμφανιστεί ένα παράθυρο διαλόγου στο οποίο μπορούμε να επιλέξουμε αν θέλουμε να εισάγουμε δεδομένα εισόδου είτε από cif (κρυσταλλογραφικά αρχεία πληροφοριών), από κάποιο άλλο Match! (mtu-αρχείο), ή από το ICSD (εικόνα 7.5).



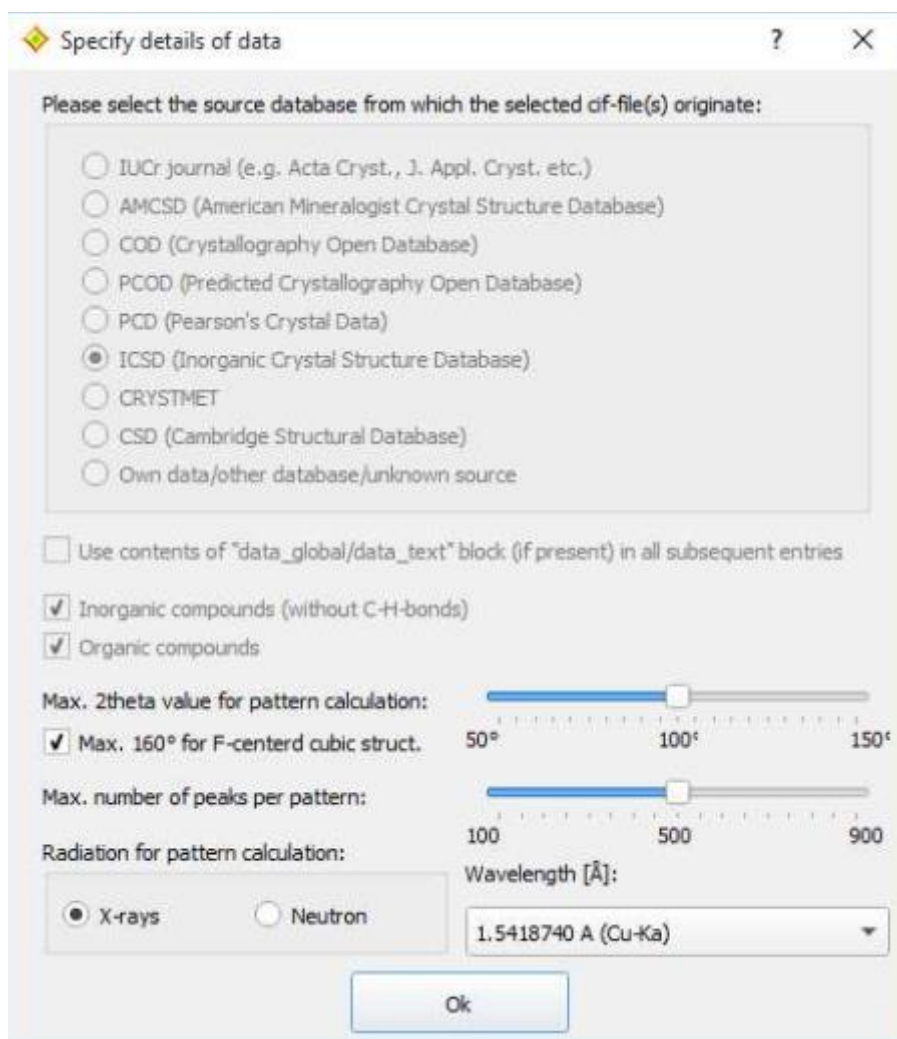
Εικόνα. 7.5 : Σε αυτό το παράθυρο διαλόγου, πρέπει να επιλέξουμε την προέλευση των εισαγόμενων δεδομένων εισαγωγής (είτε αρχεία CIF, αρχεία βάσης δεδομένων χρήστη Match ή ICSD).

Σημειώνουμε την επιλογή "ICSD / Retrieve" όπως στην εικόνα 7.4, στη συνέχεια πατάμε "OK". Τώρα πρέπει να δώσουμε τον κατάλογο στον οποίο αποθηκεύεται η βάση δεδομένων ICSD / Retrieve (για να είναι ακριβής: το αρχείο "ICSD.NEW"). Στην συνέχεια θα εμφανιστεί ένα παράθυρο διαλόγου "Άνοιγμα αρχείου" στο οποίο θα πρέπει να επιλέξουμε το αρχείο "ICSD.NEW". Κανονικά, αυτό το αρχείο βρίσκεται στον υποκατάλογο "INDEX" του καταλόγου προγραμμάτων ICSD / Retrieve. Μόλις βρούμε και σημειώσουμε το αρχείο "ICSD.NEW", πατάμε "Άνοιγμα". Εμφανίζεται ένα νέο παράθυρο διαλόγου στο οποίο πρέπει να επιβεβαιώσουμε ότι έχουμε έγκυρη άδεια χρήσης για την έκδοση ICSD που πρόκειται να εισαγάγουμε (εικόνα 76). Η επιβεβαίωση θα καταγραφεί σε ένα αρχείο καταγραφής πρωτοκόλλου.



Εικόνα 7.5 : Προτού μπορέσουμε να χρησιμοποιήσουμε / εισαγάγουμε μια βάση δεδομένων ICSD / Retrieve, πρέπει να επιβεβαιώσουμε ότι έχουμε έγκυρη άδεια χρήσης για αυτήν

Αν έχουμε επιβεβαιώσει ότι έχουμε έγκυρη άδεια, εμφανίζεται ένα νέο παράθυρο διαλόγου στο οποίο μπορούμε να προσαρμόσουμε κάποιες ρυθμίσεις σχετικά με τον υπολογισμό των μοτίβων περίθλασης: τον τύπο ακτινοβολίας (ακτίνες X ή νετρόνιο, μήκος κύματος, μέγιστη γωνία 2θeta και ο μέγιστος αριθμός κορυφών που θα συμπεριληφθούν στη βάση δεδομένων που θα δημιουργηθεί (εικόνα 7.7) .



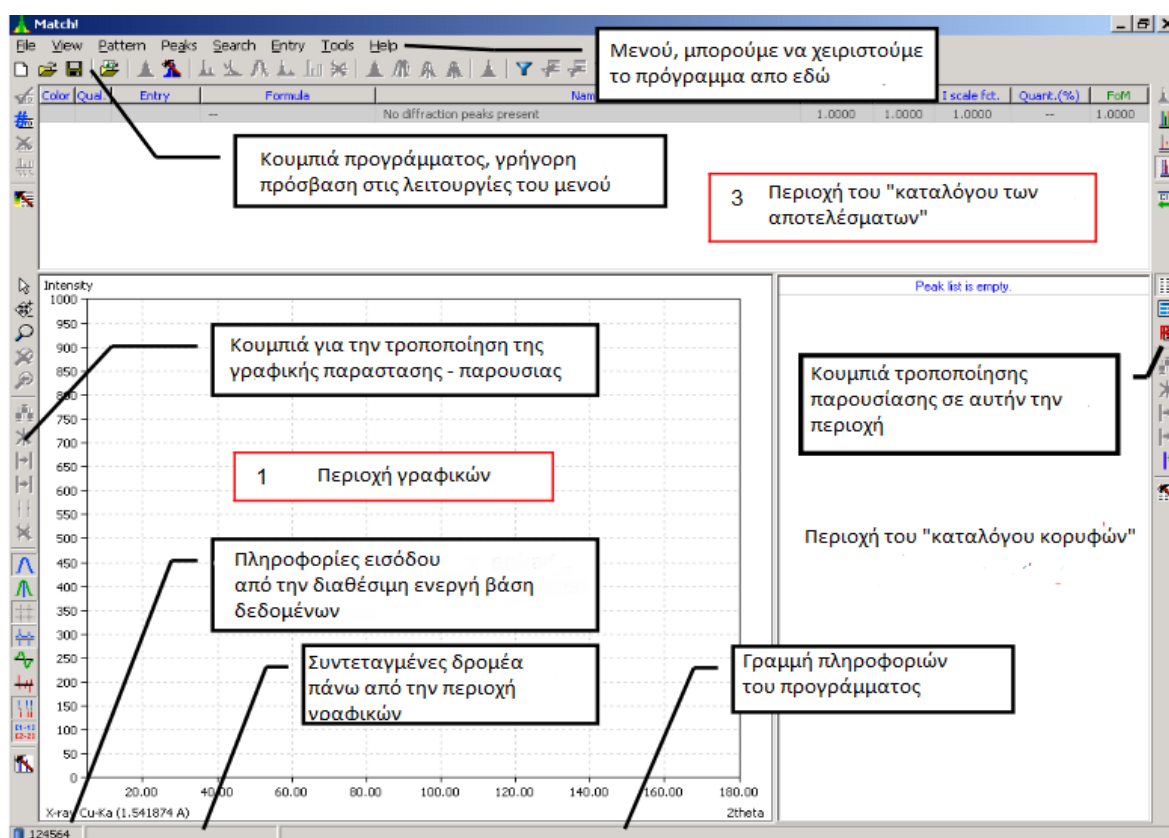
Εικόνα 7.7 : Υπάρχουν αρκετές επιλογές που μπορούν να ρυθμιστούν για τον υπολογισμό του σχεδίου περίθλασης σκόνης αναφοράς, όπως ο τύπος ακτινοβολίας, το μήκος κύματος ή το ανώτερο όριο 2θeta.

Όταν έχουμε κάνει τις επιλογές μας (αν υπάρχουν), πατάμε "OK". Αυτό είναι! Η εισαγωγή των καταχωρήσεων από την επιλεγμένη βάση δεδομένων ICSD / Retrieve θα ξεκινήσει τώρα. Η πρόοδος θα εμφανιστεί σε ένα μικρό παράθυρο. Ανάλογα τόσο με τον αριθμό των καταχωρήσεων στη βάση δεδομένων ICSD / Retrieve, όσο και με την ταχύτητα επεξεργασίας του υπολογιστή μας, η διαδικασία εισαγωγής μπορεί να διαρκέσει μια μέρα ή και περισσότερο. Όταν ολοκληρωθεί η εισαγωγή, οι νέες καταχωρήσεις θα προστεθούν αυτόματα στην τρέχουσα βάση δεδομένων χρηστών, έτσι ώστε να εμφανιστούν στη λίστα εισόδου μερικά δευτερόλεπτα αργότερα. Τα τυχόν σφάλματα που ενδέχεται να έχουν συμβεί κατά την εισαγωγή θα εμφανιστούν στον επεξεργαστή κειμένου. Μόλις τελειώσει η εισαγωγή, μην ξεχάσουμε να πατήσουμε το κουμπί "Αποθήκευση" στο επάνω μέρος του διαχειριστή βάσης δεδομένων χρήστη, για να αποθηκεύσουμε τις καταχωρήσεις που εισάγονται από το ICSD / Retrieve σε ένα λεγόμενο "αρχείο βάσης δεδομένων χρήστη" (επέκταση αρχείου * .mtu). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, αυτό το αρχείο βάσης δεδομένων χρήστη μπορεί στη συνέχεια να επιλεγεί στο παράθυρο διαλόγου "Δημιουργία βάσης δεδομένων αναφοράς" για να δημιουργηθεί μια νέα βάση δεδομένων αναφοράς "ICSD / Retrieve", πιθανώς σε συνδυασμό με τη βάση δεδομένων αναφοράς COD που αποστέλλεται μαζί με το Match !

7.3 Γρήγορη εκκίνηση προγράμματος (Simulator program Match!)

Η προσέγγιση είναι η εξής: Θα προσπαθήσουμε να προσδιορίσουμε το διάγραμμα της σύνθεσης που είναι μια ενιαία απλή φάση χρησιμοποιώντας τη γενική βάση δεδομένων.

Μόλις η βάση δεδομένων ευρετηριωθεί και στις διαδοχικές συνεδρίες το άνοιγμα του προγράμματος(Match! Εικόνα 7.8) θα παρουσιάσει τη διεπαφή, κυρίως έχει τρεις κύριους τομείς, το γράφημα, τη παρουσίαση των αποτελεσμάτων αναζήτησης και των πληροφοριών δεδομένων των σχεδίων (κορυφές και εντάσεις ή αρχεία ή αναφορές)

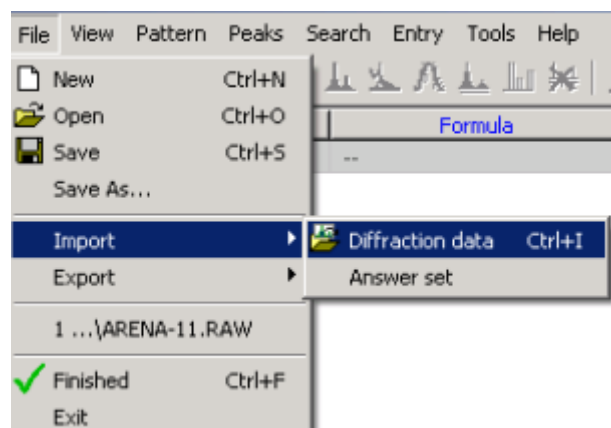


Εικόνα 7.9 : Το Background του προγράμματος με τις επιμέρους λειτουργίες του

1. Το πρώτο βήμα για να ξεκινήσουμε μια συνεδρία είναι να εισάγουμε το αρχείο που περιέχει τα δεδομένα περίθλασης, ο πρώτος τρόπος είναι πατώντας στο εικονίδιο που είναι το εξής:

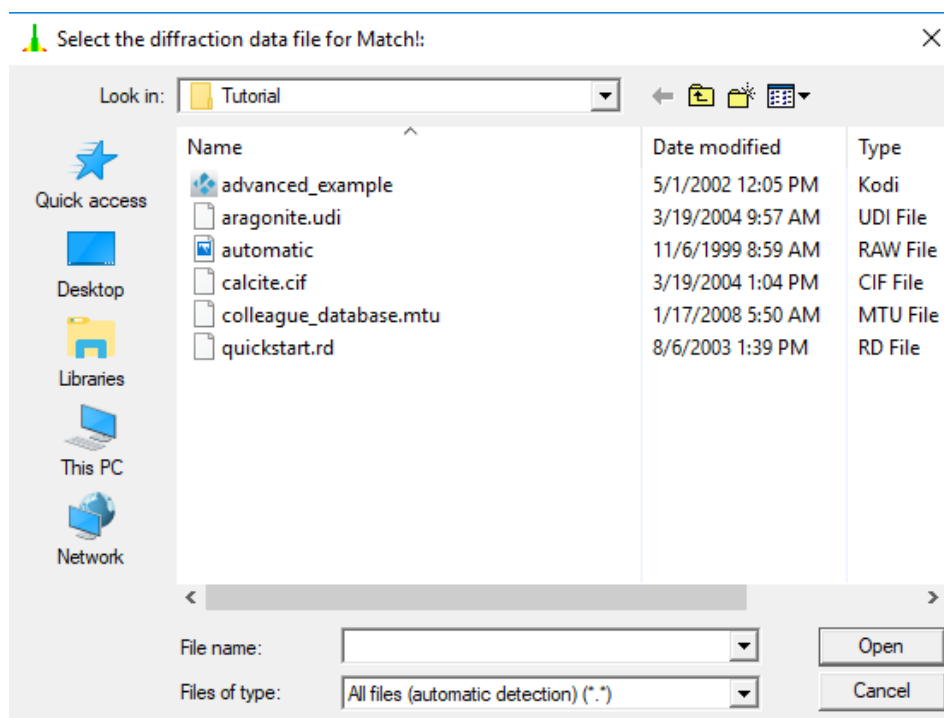


2. Μπορεί επίσης να ξεκινήσει πατώντας Ctrl + I ή μέσω της ακολουθίας μενού File / Import / Diffraction data.(εικόνα 7.10)



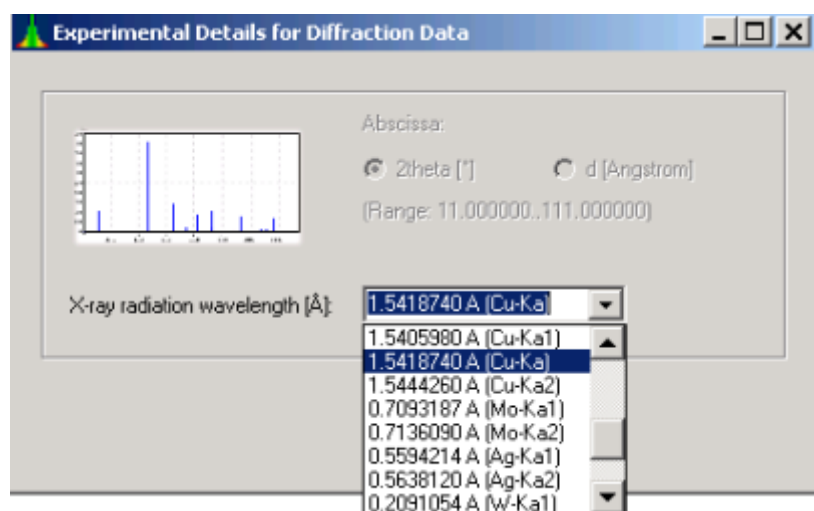
Εικόνα 7.10 : Διαδικασία εισαγωγής δεδομένων

3. θα ανοίξει ένα πλαίσιο που θα επιτρέψει την επιλογή του αρχείου προέλευσης, στην περίπτωση που θα αναζητήσουμε στη διαδρομή C: / Program files /Match /Tutorial / session1.dat. (εικόνα 7.11)

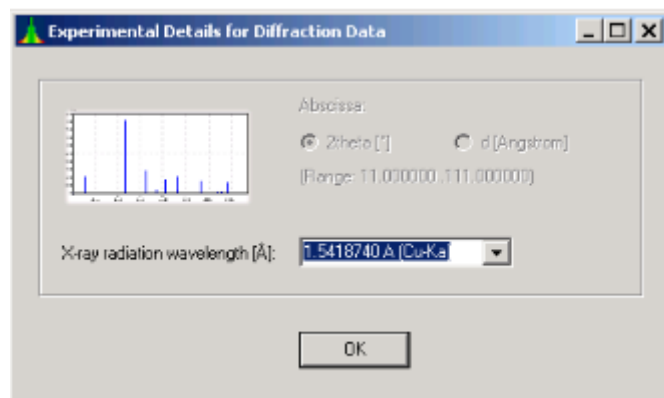


Εικόνα 7.11 : Επιλογή υλικού από την βάση δεδομένων

4. Ο τύπος των αρχείων προέλευσης που ταιριάζουν με το άνοιγμα αποκτάται από το αναπτυσσόμενο πλαίσιο και τον τύπο που αντιστοιχεί στην πρώτη σύνοδο όπου είναι τύπου προφίλ (start,step,end,intensities) επέκταση *.dat. Πριν το ανοίξουμε, το πρόγραμμα ζητά επιβεβαίωση των πειραματικών παραμέτρων (εικόνα 7.12- 7.13).



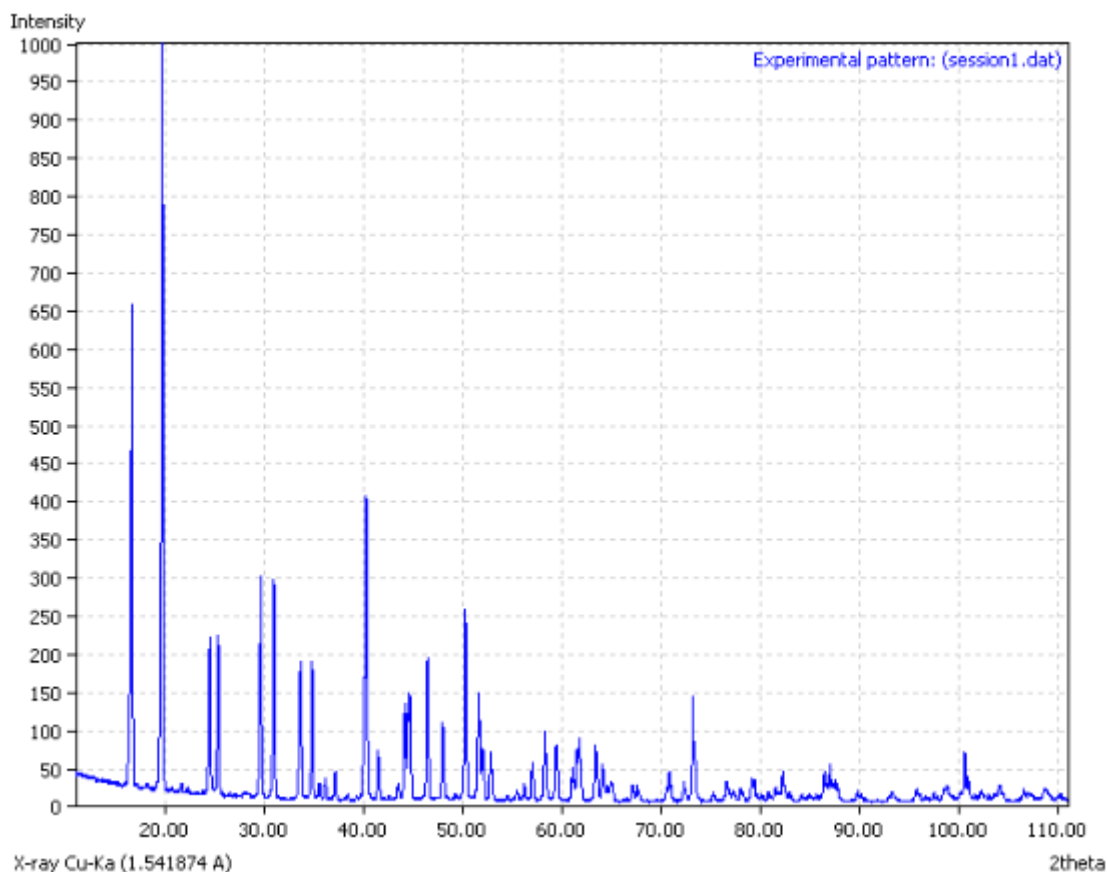
Εικόνα 7.12 : Επιλογή των πειραματικών παραμέτρων ανάλογα με το μήκος κύματος που θέλουμε να γίνει η προεπισκόπηση.



Εικόνα 7.13 : Επιλογή μήκος κύματος τα 1.5418740 Å και συγκεκριμένα τον Χαλκό (Cu)

5. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ή κάποια άλλη παράμετρος ανάλογα με τον τύπο του αρχείου προέλευσης που ανοίγουμε, υπάρχει επίσης ένα αναπτυσσόμενο μενού με όλους τους τύπους που υποστηρίζονται από χρώμιο σε βολφράμιο.

Κάποιος τύπος αρχείου προέλευσης, όπως εκείνοι που λαμβάνονται από τους περιθωριακούς φακούς Philips, μπορεί να μεταφέρει αυτές τις καταχωρημένες πληροφορίες και να φορτώσει απευθείας το γραφικό (εικόνα 7.14) . Πατάμε OK και αν τα δεδομένα έχουν συλλέξει το προφίλ του περιθλασιγράμματος μπορούμε να τα δούμε στην περιοχή γραφικών.



Εικόνα 7.14 : Διάγραμμα μήκους κύματος στα 1.541874 Å και συγκεκριμένα του Χαλκού, έντασης προς 2theta

Επιπλέον, θα ενεργοποιηθεί η γραμμή κουμπιών του προγράμματος (εικόνα 7.15).



Εικόνα 7.15 : Γραμμή εντολών του προγράμματος

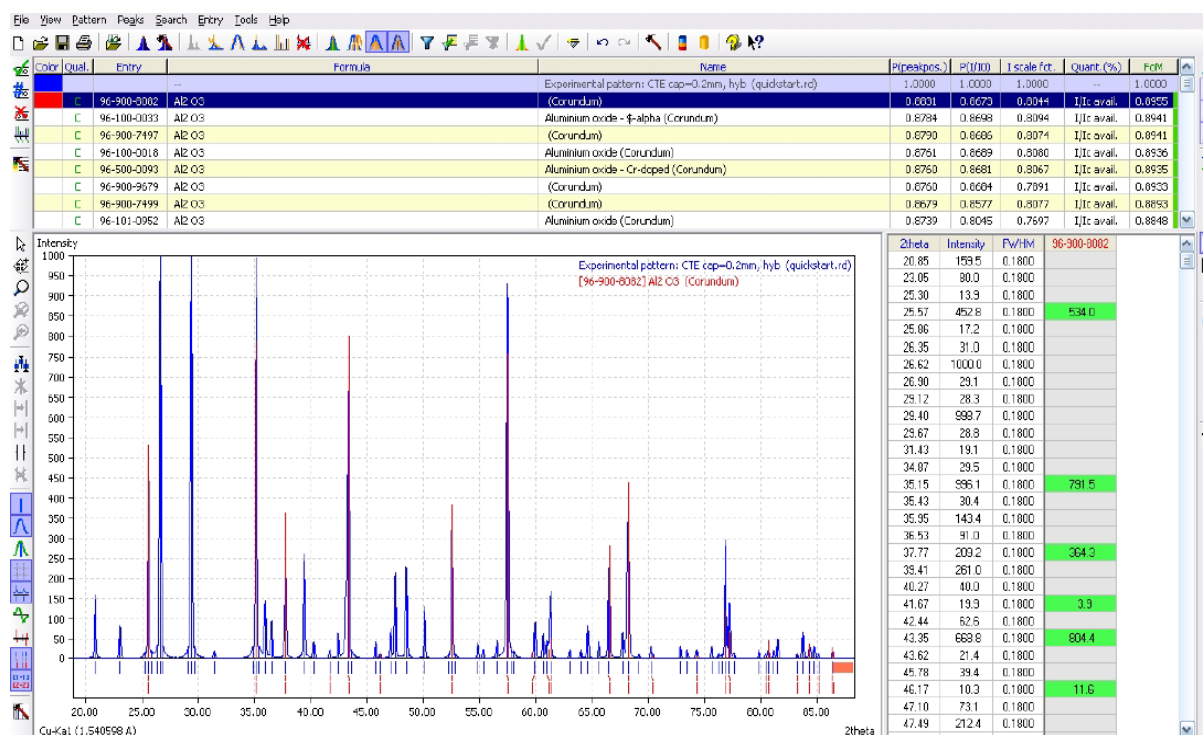
6. Τώρα που έχει εισαχθεί το περίγραμμα περίθλασης, μπορούμε να ξεκινήσουμε τη διαδικασία αντιστοίχισης αναζήτησης ευθείας (η επεξεργασία ακατέργαστων δεδομένων κλπ. θα γίνει αυτόματα): είτε κάνοντας κλικ στο αντίστοιχο πατάμε το συνδυασμό "Ctrl + M" στο πληκτρολόγιό μας ή επιλέγουμε το "Search-Match" από το μενού "Αναζήτηση". Μετά από λίγα δευτερόλεπτα, το αποτέλεσμα θα εμφανιστεί στην οθόνη μας και θα πρέπει να μοιάζει με την εικόνα 8.

Η καταχώρηση με το καλύτερο (το μεγαλύτερο) λεγόμενο "σχήμα-της-αξίας" έχει ήδη σημειωθεί στα αποτελέσματα λίστας στην κορυφή, ώστε να μπορούμε να αξιολογήσουμε τη συμφωνία της με το πείραμα περίθλασης στο περίγραμμα περίθλασης στην κάτω αριστερή πλευρά.

7. Τώρα πρέπει να επιλέξουμε τις καταχωρίσεις που υποθέτουμε στο δείγμα, βάσει των τιμών αξιών, καθώς και την οπτική επιθεώρηση της συμφωνίας τους με το πειραματικό πρότυπο: Όπως βλέπουμε, η καταχώρηση με την καλύτερη (ύψιστη) μορφή της αξίας ανήκει στη φάση Al_2O_3 (Κορούνδιο).

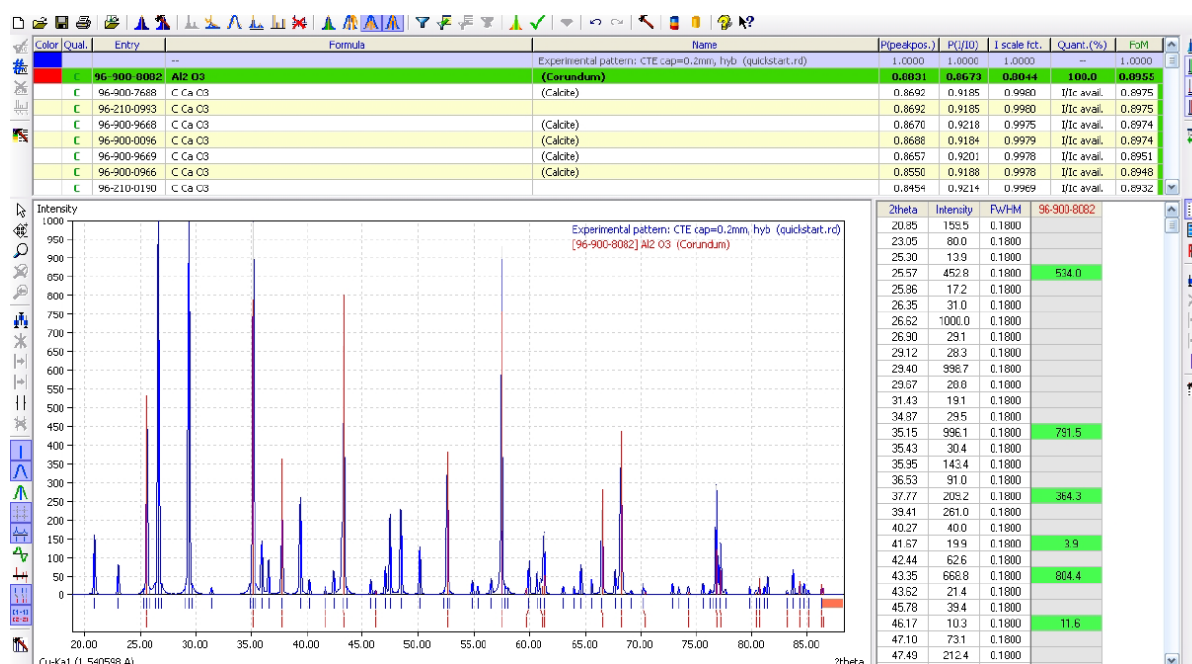
Σημειώνουμε τη στήλη "Quant. (%)" Στη δεξιά πλευρά της λίστας αποτελεσμάτων. Εδώ, μπορούμε να δούμε αν η αντίστοιχη καταχώρηση περιέχει την παράμετρο I/I_c που απαιτείται για την (ημι-) ποσοτική ανάλυση φάσης.

Θα χρησιμοποιήσουμε τη βάση δεδομένων αναφοράς COD, αυτή η παράμετρος είναι διαθέσιμη για όλες τις καταχωρίσεις, αφού έχει υπολογιστεί μαζί με το πρότυπο περίθλασης στη διαδικασία εισαγωγής δεδομένων. Ωστόσο, εάν χρησιμοποιηθεί το αρχείο ICDD PDF ή άλλες βάσεις δεδομένων αναφοράς, ενδέχεται να υπάρχουν καταχωρήσεις που δεν περιέχουν το I/I_c με αποτέλεσμα οι καταχωρήσεις να μην είναι κατάλληλες για ημι-ποσοτική ανάλυση φάσης (εικόνα 7.16) .



Εικόνα 7.16 : Εμφανίζεται το αποτέλεσμα της λειτουργίας αντιστοίχισης αναζήτησης

8. Για να επιλέξουμε την πρώτη καταχώρηση ως αντιστοίχιση, πατάμε το πλήκτρο διαστήματος ενώ η πρώτη καταχώρηση Al_2O_3 εξακολουθεί να σημειώνεται στον κατάλογο αποτελεσμάτων. Εναλλακτικά, μπορούμε επίσης να κάνουμε διπλό κλικ στην αντίστοιχη εισόδου. Η επιλεγμένη φάση θα εμφανιστεί με έντονους χαρακτήρες. Οι υπόλοιπες καταχωρήσεις που ανήκουν στην ίδια φάση με την επιλεγμένη καταχώριση έχουν πλέον εξαφανιστεί, επειδή οι αντίστοιχες εντάσεις κορυφής τώρα "καταλαμβάνονται" από την επιλεγμένη φάση / είσοδο (εικόνα 7.17).



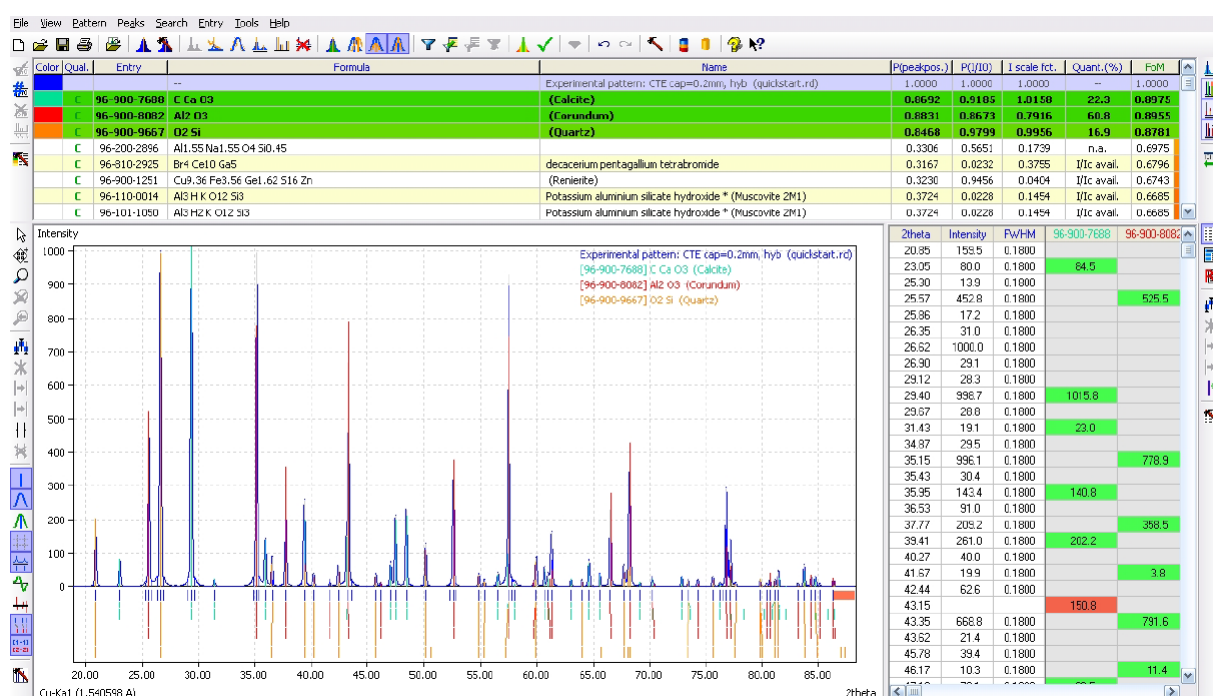
Εικόνα 7.17 : Η πρώτη φάση (Al_2O_3) έχει επιλεγεί ως "αντιστοίχιση".

Εξακολουθούν να υπάρχουν αρκετές καταχωρήσεις στη λίστα αποτελεσμάτων με καλές (υψηλές) τιμές αξιώματος, έτσι προφανώς υπάρχουν περισσότερες φάσεις στο δείγμα. Απλά πατάμε το κουμπί βέλους "προς τα κάτω" στο πληκτρολόγιό μας, για να επισημάνουμε την επόμενη καταχώριση κάτω από την επιλεγμένη.

Τώρα μπορούμε να προσδιορίσετε με σαφήνεια τη δεύτερη φάση που είναι το CaCO_3 (Ασβεστίτης) . Και πάλι, πατάμε το κενό όταν η αντίστοιχη καταχώριση είναι σημειωμένη, όπως κάναμε και πριν για το Κορούνδιο. Με αυτόν τον τρόπο, έχουμε επιλέξει αυτήν την καταχώριση και ως αντιστοίχιση.

Η επόμενη "αταίριαστη" γραμμή στη λίστα αποτελεσμάτων ανήκει σε μια καταχώρηση που περιγράφει τη φάση του Χαλαζία (SiO_2). Μετακινούμαστε προς τα κάτω στη λίστα (το κουμπί "προς τα κάτω" στο πληκτρολόγιό μας για να επισημάνουμε την πρώτη καταχώρηση Quartz, οπτικά το συγκρίνουμε με το πειραματικό πρότυπο και, τέλος, πατάμε το πλήκτρο διαστήματος για να το επιλέξουμε.

Όπως βλέπουμε (εικόνα 7.18), η επόμενη καταχώρηση έχει πολύ χαμηλή τιμή αξίας (FoM) (υποδεικνύεται από το δίκτυο στη δεξιά πλευρά), οπότε δεν υπάρχει πιθανότητα αυτή η φάση να υπάρχει και στο δείγμα μας. Ως εκ τούτου, είναι πολύ πιθανό ότι όλες οι (μείζονες) φάσεις του δείγματος έχουν ταυτοποιηθεί.

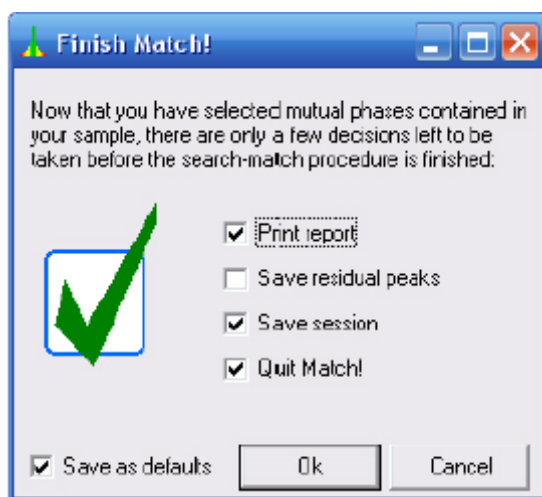


Εικόνα 7.18 : Ο προσδιορισμός των φάσεων στο άγνωστο δείγμα είναι πλήρης. Σημειώνουμε τη στήλη "Ποσοστό (%)". Στη λίστα αποτελεσμάτων, στην οποία δίνεται το ποσοστό βάρους των αντίστοιχων φάσεων στο δείγμα.

Σε αυτό το σημείο ολοκληρώνεται και η ημι-ποσοτική ανάλυση φάσης: Τώρα θα ρίξουμε μια ματιά στη στήλη "Quant". (%) "Στη λίστα αποτελεσμάτων (στα αριστερά της στήλης FoM): Εδώ μπορούμε να δούμε ότι το δείγμα μας περιέχει περίπου 61% Κορούνδιο (ποσοστό βάρους), 22% ασβέστιο και 17% χαλαζία.

Δεν υπάρχει τίποτα άλλο παρά να εκτυπωθεί την αναφορά και να αποθηκευτεί το έγγραφο. Τέλος, είτε πατάμε το συνδυασμό "Ctrl + F" στο πληκτρολόγιό μας, επιλέγουμε την εντολή "Τέλος" από το μενού "Αρχείο". Αυτό θα ανοίξει το παράθυρο διαλόγου που φαίνεται στην εικόνα 7.

Βεβαιωνόμαστε ότι όλες οι ρυθμίσεις αντιστοιχούν στην εικόνα 7.19 και στη συνέχεια πατάμε "OK". Όταν το παράθυρο διαλόγου του εκτυπωτή, επιλέγουμε τον εκτυπωτή μας και πατάμε "Εκτύπωση". Ταυτόχρονα, θα εμφανιστεί το παράθυρο διαλόγου "Αποθήκευση αρχείου". Καταχωρούμε ένα λογικό όνομα (π.χ. "γρήγορη εκκίνηση αποτελεσμάτων") και κάνουμε κλικ στην επιλογή "Αποθήκευση". Στη συνέχεια, το MATCH! το παράθυρο θα κλείσει αυτόματα λόγω της επιλογής "Quit Match!" στην επιλογή "Τέλος" το παράθυρο διαλόγου είναι ενεργό.



Εικόνα 7.19: Μόλις επιλέξουμε τις αντίστοιχες καταχωρίσεις, υπάρχουν μόνο λίγα πράγματα που πρέπει να κάνουμε.

7.4 Συμπέρασμα

Αρχικά έγινε επιλογή μήκους κύματος τα 1.5418740 Å και συγκεκριμένα τον Χαλκό (Cu). Στην συνέχεια επιλέξαμε τις καταχωρίσεις που υποθέτουμε στο δείγμα, βάσει των τιμών αξιών, όπως παρατηρήσαμε η καταχώρηση με την καλύτερη (ύψιστη) μορφή της αξίας ανήκει στη φάση Al_2O_3 (Κορούνδιο) . Έπειτα αποφασίσαμε να αναλύσουμε περισσότερο το δείγμα για να βρούμε την δεύτερη φάση η οποία ήταν το CaCO_3 (Ασβεστίτης). Τέλος αφού καταχωρήσαμε την φάση του Ασβεστίτη προχωρήσαμε για να βρούμε την τελευταία φάση η οποία περιγράφει τη φάση του Χαλαζία (SiO_2). Έτσι ολοκληρώθηκε και η ημι-ποσοτική ανάλυση φάσης, το δείγμα μας αποτελείται περίπου από 61% Κορούνδιο (ποσοστό βάρους), 22% ασβέστιο και 17% χαλαζία. Αν και το πείραμα ήταν σχετικά επιτυχημένο, θα μπορούσε ακόμα να βελτιωθεί. Οι παράμετροι σάρωσης των δειγμάτων μπορούν να αλλάξουν έτσι ώστε να καλύπτουν ένα ευρύτερο εύρος γωνίας περίθλασης που επιτρέπει την ανάλυση περισσότερων επιπέδων του υλικού. Μπορούν να ληφθούν περισσότερα δεδομένα, επιτυγχάνοντας έτσι πιο ακριβή και συνεπή αποτελέσματα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Κεφάλαιο 1

- [1.1] Γ. Στεργιούδης, «Ακτίνες X (XRD)», ΑΠΘ, 2007-2008.
- [1.2] Elert, Glenn. Book». Retrieved 2010-10-16. (20/05/18)
- [1.3] Baron, Alfred Q. R (2015). "Introduction to High-Resolution Inelastic X-Ray Scattering".
- [1.4] Guinier, A. (1963). X-ray diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies.
- [1.5] Tulane-University Mineralogy Prof. Stephen A. Nelson, (20/05/18)

Κεφάλαιο 2

- [2.1] S.M. Shackley, X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology. Springer Science, 2011.
- [2.2] R. Jenkins, X-ray fluorescence spectrometry: second edition. Wiley Interscience, New York, 1999.
- [2.3] E.P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York, 1984.
- [2.4] K.J. Ellis, Human Body Composition: In Vivo Methods. Physiological Reviews, 80, 649-680, 2000
- [2.5] G.T. Herman, Fundamentals of Computerized Tomography: Image Reconstruction from Projections. Springer, 2009.
- [2.6] D. Smith, Handheld X-ray Fluorescence analysis of Renaissance bronzes: Practical approaches to quantification and acquisition. In Shugar AA and Mass JL (Eds): Studies in archaeological sciences, Handheld XRF for art and archaeology. Leuven: Leuven University Press, 2012.
- [2.7] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell and H. Wolff, Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006.
- [2.8] A. Erko, E. Khzmalian, L. Panchenko, S. Redkin, V. Zinenko, P. Chevalier, P. Dhez, C. Khan Malek, A. Freund and B. Vidal, First Test of a Bragg-Fresnel X-Ray Fluorescence Microscope. Springer Series in Optical Sciences, 67, 217-219, 1992.
- [2.9] M.S. Shackley and C. Dillian, Thermal and environmental effects on obsidian geochemistry: experimental and archaeological evidence. In Loyd, J.M, Origer, T. M. & Fredrickson, D.A. (Eds.): The effects of fire and heat on obsidian, (pp. 117-134). Sacramento: Cultural resources publication, anthropology fire history, U.S. Bureau of Land Management, 2002.
- [2.10] E.T. Hall, X-ray fluorescent analysis applied to archaeology. Archaeometry, 3, 29-37, 1960.
- [2.11] R. Van Grieken and A. Markowicz, Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition, Marcel Dekker, New York, 2002.

- [2.12] D.B. Williams, and C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Springer, 2009.
- [2.13] M. Haschke, Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Springer Series in Surface Sciences, 55, 1-17, 2014 (25/05/18)
- [2.14] K. Janssens, X-ray based methods of analysis. In: Janssens, K & Van Grieken (Eds.) Comprehensive Analytical Chemistry XLII (pp. 129-226), Elsevier, 2004.
- [2.15] F. Rosi, A. Burnstock, K.J. Van den Berg, C. Miliania, B.G. Brunetti and A. Sgamellotti A., A noninvasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials. Spectrochimica Acta Part A, 71, 1655-1662, 2009.
- [2.16] J.E. Fernandez, Rayleigh and Compton Scattering Contributions to X-Ray Fluorescence Intensity. X-ray spectroscopy, 21, 57-68, 1992.
- [2.17] D.V. Rao, T. Takeda, T. Itai, Y. Akatsuka, R. Cesareo, A. Brunetti and G.E. Gigante, Doppler broadening and its contribution to Compton energy absorption cross-sections: An analysis of the Compton component in terms of mass-energy absorption coefficient. Journal of Physical Chemistry, 31, 769-818, 2002 (26/05/18)
- [2.18] K. Molt, and R. Schramm, Determination of light elements in organic liquid matrices by principal component regression in EDXRS using backscattered radiation. X-ray Spectroscopy, 28, 59-63, 1999. (26/05/18)
- [2.19] Μία μη μαθηματική εισαγωγή στην κρυσταλλογραφία πρωτεϊνών , Νικόλαος Μ. Γλύκος, ΣΕΑΒ 2015. (27/05/18)
- [2.20] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη 2002 (27/05/18)
- [2.21] M.S. Shackley, Precision versus Accuracy in the XRF analysis of archaeological obsidian: some lessons for archaeometry and archaeology. In Jerem, E. & Biro, K.T. (Eds) Proceedings of the 31st Symposium on Archaeometry, Budapest (pp. 805–810), Hungary, Oxford: British Archaeological Reports International Series 1043 (II), 2002. (27/05/18)

Κεφάλαιο 3

- [3.1] PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS>>, Sixth Edition, authors: Douglas A. Skoog, F. James Holler, and Stanley R. Crouch, <https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/> (1/06/18)
- [3.2] Paul J. Schields Center for High Pressure Research Department of Earth & Space Sciences State University of New York at Stony Brook Stony Brook, NY 11794-2100.
- [3.3] Προσδιορισμός κρυσταλλικής δομής με την μέθοδο της σκέδασης ακτίνων χ , Βαρδής Α , Πανεπιστήμιο Πάτρας. , https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/PHY1973/%CE%A7-RAYS_%20XRD%20_%CE%95%CE%A4%CE%A7%CE%A5.pdf (1/06/18)
- [3.4] https://ca.wikipedia.org/wiki/Fitxer:Bragg_diffraction_2.svg (1/06/18)

- [3.5] E. Preuss, B. Krah-Urban, and R. Butz, Laue Atlas: Plotted Laue Back-Reflection Patterns of the Elements, the Compounds RX and RX₂, 1974.
- [3.6] Sharma BK (2000) Instrumental Methods of Chemical Analysis. KrishnaPrakashan Media, Meerut, India, 514
- [3.7] Modern powder Diffraction D.L. Bish The mineralogical Society of America 1998
- [3.8] McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 6E, Copyright © 2003 by the McGraw-Hill Companies, Inc. (2/06/18)
- [3.9] Modern powder Diffraction D.L. Bish The mineralogical Society of America 1998
- [3.10] Elements of X-Ray Diffraction B. D. Cullity Addison-Wesley Publishing Company
- [3.11] M. J. Buerger, Elementary Crystallography, MIT Press, 1978. (4/06/18)
- [3.12] Ιωάννης Σιανούδης, Ανδρέας Καρύδας, Χαράλαμπος Ζαρκάδας, Ελένη Δρακάκη, «Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF): Μια πρόταση για αξιοποίησή της στην εκπαιδευτική διαδικασία», e-journal of science and technology.
- [3.13] J. Stangl, C. Mocuta, V. Chamard and D. Carbone, X-Ray Diffraction Principles. In: Nanobeam X-Ray Scattering: Probing Matter at the Nanoscale. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany, 2013.
- [3.14] K. Janssens, B. Vekemans, L. Vincze, F. Adams, and A. Rindby, A micro XRF spectrometer based on a rotating anode generator and capillary optics. Spectrochimica Acta Part B, 51, 1661-1678, 1996.
- [3.15] K. Janssens, F. Adams and A. Rindby, Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis. Wiley, Chichester, 2004.
- [3.16] B. Buras, J.S. Olsen, A.L. Andersen, L. Gerward and B. Selsmark, Evidence of escape peaks caused by a Si(Li) detector in energy-dispersive diffraction spectra. Journal of Applied Crystallography, 7, 296- 297, 1974.
- [3.17] T. Pantazis, A.G. Karydas, C. Doulas, A. Vlachopoulos, P. Nomikos and M. Dinsmore, X Ray Fluorescence Analysis of a Gold Ibex and other Artifacts from Akrotiri. In Proceedings of the 9th International Aegean Conference – Metron, Measuring the Aegean Bronze Age at Yale University, 2002. (4/06/18)
- [3.18] Ενόργανες μέθοδοι ανάλυσης ορυκτών υλών ορυκτών υλών φθορισμετρία ακτίνων ακτίνωνΧ X-ray fluorescence (XRF) , Ιωάννης Ηλιόπουλος – Σταύρος Καλαϊτζίδης (4/06/18)
- [3.19] C. Lahanier, F.D. Preusser and L. Van Zelst, Study and conservation of museum objects: use of classical analytical techniques. Nuclear Instruments and Methods B, 14, 1-9, 1986.
- [3.20] T. Sumitra, and S. Kongsombatsuk, Determination of manganese in airborne particulates in a dry-cell batteryfactory using X-ray fluorescence technique. In: Biological Trace Element Research (pp. 269-277), Clifton, UK: Humanae Press.
- [3.21] P. Baraldi, C. Baraldi, R.L. Curina, L. Tassi, and P. Zannini, A micro-Raman archaeometric approach to Roman wall paintings. Vibrational Spectroscopy, 43, 420-426, 2007.

Κεφάλαιο 4

- [4.1] E. H. S. Burhop, "The Auger Effect and Other Radiationless Transitions", Cambridge Univ. Press, London, 1952
- [4.2] "Auger Electron Spectroscopy, Fundamentals and Applications", University at Albany, New York State Center for Advanced Thin Film Technology
- [4.3] P.A. Russell, X-Ray Fluorescence Spectroscopic Analysis of Liquid Environmental Samples. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Wiley, 2006.
- [4.4] L.E. Davis et al, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics, Eden Prairie, 2nd edition, 1976.
- [4.5] Practical Surface Analysis by Auger and Photoelectron Spectroscopy. D. Briggs and M. Seah, John Wiley, 1983 (8/06/18)
- [4.6] Hans Jörg Mathieu, "Surface Analysis- the Principal Techniques", edited by John Vickerman, John Wiley & Sons, 1997.
- [4.7] Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy; D. Briggs, J. T. Grant, Eds.; IM: Chichester, 200 (8/06/18)
- [4.8] Μελέτη πρότυπων καταλυτικών συστημάτων με επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές, Διδακτορική διατριβή του Γεωργίου Καρακαλού, Πάτρα 9 - 02- 2009. (9/06/18)
- [4.9] Vince Bojan, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, ESCA) Auger Electron Spectroscopy (AES), MCL Open House June 21, 2007. (9/06/18)
- [4.10] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. (1979).
- [4.11] D. Briggs, ed., *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Heyden and Son, Philadelphia (1977).
- [4.12] The powder method in X-ray Crystallography L. Azaroff Mc Graw Hill Company
- [4.13] T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1975).

Κεφάλαιο 5

- [5.1] Εργαστήριο Υλικών Ι : Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών", Δ. Αναγνωστόπουλος, Δ. Γουρνής, Μ.Α. Καρακασίδης και Δ. Παπαγιάννης, Ιωάννινα 2016, Άσκηση 10, (10/06/18)
- [5.2] Characterization of Corrosion Products in Oil and Gas Facilities Using X-ray Powder Diffraction Method, Syed rehan Zaidi -Saudi Arabian Oil Company, January 2011 https://www.researchgate.net/figure/The-parts-of-the-XRD-Goniometer-and-optics_fig1_265596705
- [5.3] <http://arlex.su/catalog/analiticheskoe-oborudovanie/fazovyy-analiz-materialov/rentgenovskaya-difraktometriya/d8-advance/> (10/06/18)
- [5.4] Ανάλυση φασμάτων φθορισμού ακτίνων – X (XRF) περιβαλλοντικών δειγμάτων με το πρόγραμμα WinQXAS διπλωματική εργασία της Αικατερίνης Ε. Βαρδαβά, Αθήνα 2008 (11/06/18)

- [5.5] School of Crystallography, Birkbeck College, University of London,
<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/xtube.htm> (12/06/18)
- [5.6] School of Crystallography, Birkbeck College, University of London,
<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/filters.htm> (12/06/18)
- [5.7] School of Crystallography, Birkbeck College, University of London,
<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/monoc.htm> (12/06/18)
- [5.8] School of Crystallography, Birkbeck College, University of London,
<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/mirrors.htm> (12/06/18)
- [5.9] School of Crystallography, Birkbeck College, University of London,,
<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/detects.htm> (13/06/18)
- [5.10] School of Crystallography, Birkbeck College, University of London,
<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/optics1.htm> (13/06/18)
- [5.11] https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY248/2011/notes/2011/lecture_5
 (13/06/18)
- [5.12] Εθνικό Μετσόβιο πολυτεχνείο τμήμα μηχανικών μεταλλείων – μεταλλουργών, http://old-2017.metal.ntua.gr/index.pl/mineralogy_minanalysis_05b (13/06/18)
- [5.13] Horiba scientific 2 Miyano Higashi, Kisshoin, Minami-ku Kyoto 601-8510 Japan.
<http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/xrf-spectroscopy/>
 (15/06/18)
- [5.14] Μέθοδοι ανάλυσης στην ορυκτολογία , Χατζηθεοδωρίδης Ηλίας Δεκέμβριος 2006 (15/06/18)

Κεφάλαιο 6

- [6.1] <https://www.rigaku.com/en/products/xrd/smartlab-se> (18/07/18)
- [6.2] <https://www.rigaku.com/en/products/xrd/ultima> (18/07/18)
- [6.3] <https://www.rigaku.com/en/products/xrd/rapid> (18/06/18)
- [6.4] <https://www.rigaku.com/en/products/xrd/smartlab> (19/06/18)
- [6.5] P.E.J. Flewitt, R.K. Wild, "Physical Methods for Materials Characterization", IOP Publ., London (1994) (15/06/18)

[6.6]Introduction to X - Ray Powder Diffraction Data Analysis Scott A Speakman, Ph.D. Center for Materials Science and Engineering at MIT (<http://prism.mit.edu/xray>) (26/07/18)

Κεφάλαιο 7

[7.1] Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the Program FULLPROF, Physica B.(Summer 1998), 192, 55 (<https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/reference.html>) (15/01/19)

[7.2]Cheng Dong, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (<http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powderx/index.html>) (15/01/19)

[7.3]Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Dr. Gert Nolze (http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html) (15/01/19)

[7.4] Dr. Klaus Brandenburg Chemist, PhD 1995, University of Bonn (crystal impact software for scientists) (<https://www.crystalimpact.com/match/download.htm#refdb>) (15/01/19)

[7.5]Merkys, A., Vaitkus, A., Butkus, J., Okulič-Kazarinas, M., Kairys, V. & Gražulis, S. (2016) "COD: CIF::Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language". Journal of Applied Crystallography 49.

[7.6] Gražulis, S., Merkys, A., Vaitkus, A. & Okulič-Kazarinas, M. (2015) "Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures". Journal of Applied Crystallography 48, 85-91.

[7.7] R.T. Downs, M. Hall-Wallace, "The American Mineralogist Crystal Structure Database", American Mineralogist 88, 247-250 (2003). <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> (15/01/19)

[7.8] International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A

[7.9] https://en.wikipedia.org/wiki/International_Centre_for_Diffraction_Data

[7.10] Bish, DL and Post, JE, editors. 1989. Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy, v. 20. Mineralogical Society of America