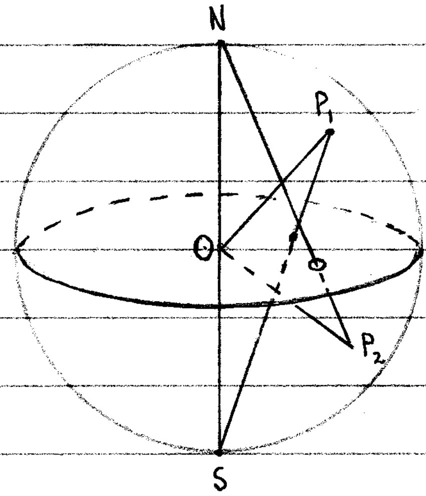
TFY4175 Materialfysikk og karakterisering
Eksamen 23. mai, 2005
Løsningsforslag

Oppgave 1

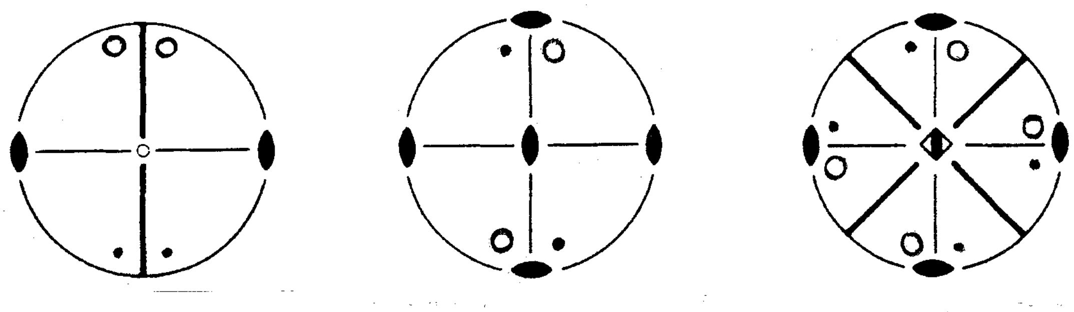
a) I



Stereografisk projeksjon av en krystall: En krystall tenkes plassert i sentrum av ei kule med diameter d >> lineære dim. av krystallen. Alle normaler til ytre krystallflater trekkes fra sentrum O i kula til skjæring med kuleflata. Skjæringspunktet P for en plannormal er pol til vedkommende plan. Den stereografiske projeksjonen framstilles ved at alle poler projiseres ned i ekvatorplanet langs linjer rettet mot S-polen i kula. Bare poler på nordlige halvkule vil projiseres innenfor skjæringssirkelen mellom kule og ekvatorplan - primitivsirkelen. Projeksjonspunktene markeres med et punkt (fylt sirkel). Poler på sørlige halvkule projiseres langs linjer rettet mot N-pol og disse projeksjonspunktene markeres med en åpen sirkel.

I stedet for å representere krystallers ytre flater i stereogram kan projeksjonen brukes til å representere symmetrielementene i en punktgruppe. Alle symmetrielementer i punktgruppen - akser og speilplan ($\equiv \bar{2}$) - trekkes til skjæring med kuleflata. Projeksjonsmetoden er som beskrevet. Speilplan beskriver storsirkler på kuleflata og kommer igjen som rette eller krumme linjer i projeksjonen. I projeksjonspunktene for akser markeres disse ved sine grafiske symboler. Det er konvensjon at z-aksen skal være hovedsymmetriakse og rettet mot N-polen.

II

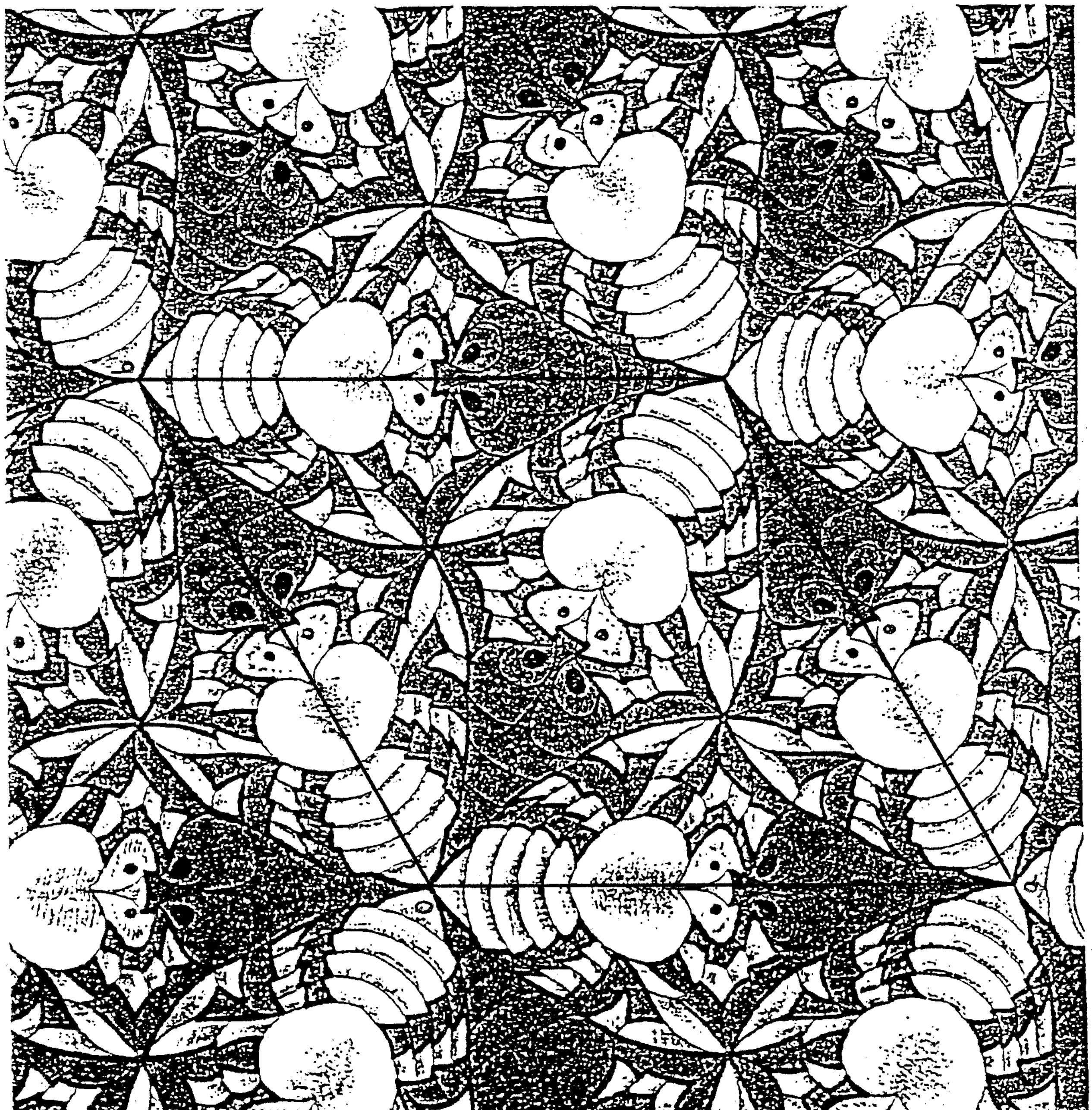


III Bare 2/m har symmetrisentrum

b) I $P2_1/c$ - monoklin, unik b-akse

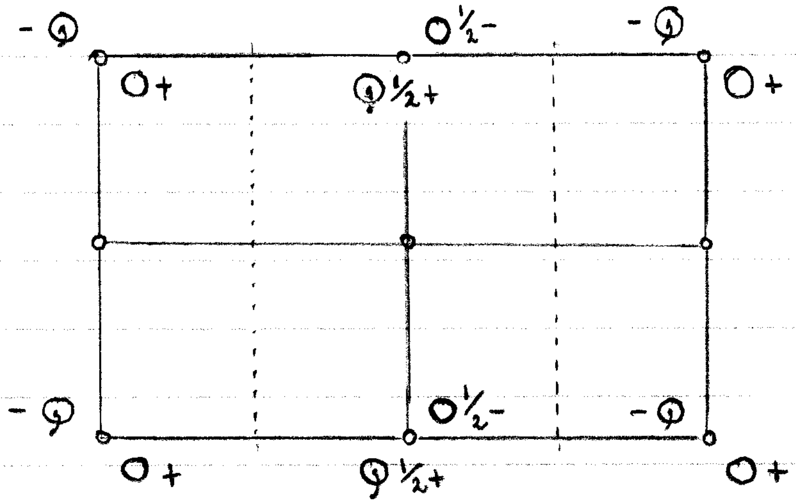
Symbol: P - primitiv celle, 2_1-akse $\parallel$ $\underset{\sim}{b}$

c - glideplan $\perp$ $\underset{\sim}{b}$



II Identifiseres fra systematisk utslokte grupper av reflekser.

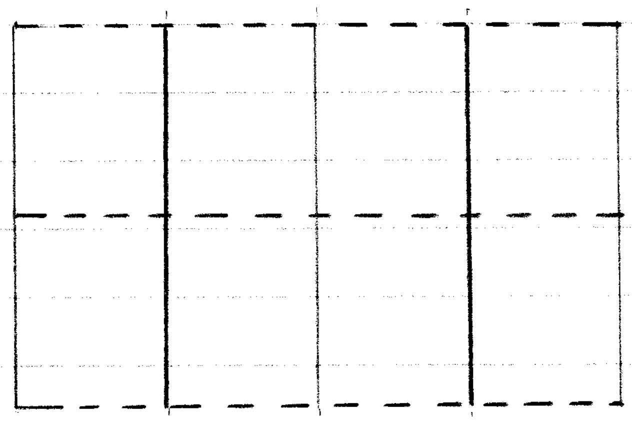
III



Ekviv. pos. : $x\,y\,z\,;\ x\ \tfrac{1}{2}-y\ \tfrac{1}{2}+z$

$\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z}\,;\ \bar{x}\ \tfrac{1}{2}+y\ \tfrac{1}{2}-z$

c) I



= <u>p2gm</u>

II Fig. på s. 2 : <u>p31m</u>

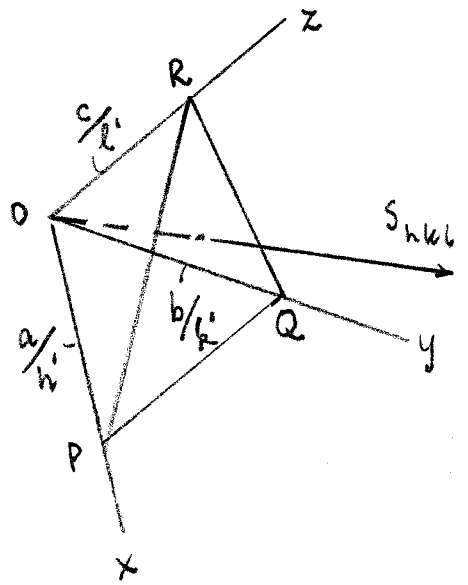
Oppgave 2

a) I Gitt $\vec{S}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

$$\Rightarrow \underline{|\vec{S}_{hkl}|} = \underline{[h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*]^{1/2}}$$

Sammenheng $|\vec{S}_{hkl}|$ og d_{hkl} :

II Ser på en generell resiprokt-gitter vektor $\vec{S}_{hkl}$ og et nettplan med Miller-indices $(h'k'l')$. Akseavskjæringene



OP, OQ og OR er hhv. a/h', b/k' og c/l' der $h' = h/n$, $k' = k/n$, $l' = l/n$.
Undersøker skalarprodukter som
$\vec{PQ} \cdot \vec{S}_{hkl} = (\vec{b}/k' - \vec{a}/h') \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$
$= (k/k' - h/h') = n - n = 0$

Tilsvarende resultat for $\vec{QR} \cdot \vec{S}_{hkl}$ og $\vec{RP} \cdot \vec{S}_{hkl}$ viser at :

$$\vec{S}_{hkl} \perp (h'k'l')$$

Avst. origo O – nettplan $(h'k'l') = d_{h'k'l'}$ f.eks. fra skalarproduktet :

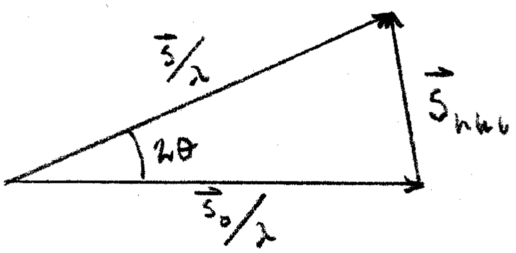
$$d_{h'k'l'} = \vec{a}/h' \cdot \frac{\vec{S}_{hkl}}{|\vec{S}_{hkl}|} = \vec{a}/h' \cdot \frac{h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*}{|\vec{S}_{hkl}|}$$

$$= \frac{h\vec{a}\cdot\vec{a}^*}{h'|\vec{S}_{hkl}|} = \frac{n}{|\vec{S}_{hkl}|}$$

Da $d_{h'k'l'} = n \cdot d_{hkl}$ pga. relasjonen $\{hkl\} \leftrightarrow \{h'k'l'\}$

$$\underline{\Rightarrow |\vec{S}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}}$$

2) Et enklere bevis forutsetter at vi går ut fra Bragg's lov oppfylt

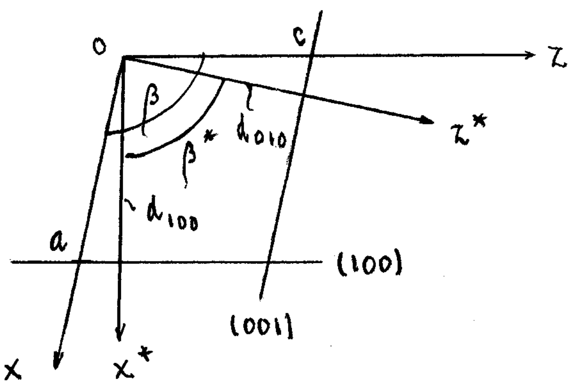


$\vec{s}_0$: enhetsvektor langs innfallende stråle
$\vec{s}$: enhetsvektor langs spredte stråle

Av fig. : $\frac{1}{2}\frac{|\vec{S}_{hkl}|}{|\vec{s}_0/\lambda|} = \frac{|\vec{S}_{hkl}|\cdot\lambda}{2} = \sin\theta \Rightarrow |\vec{S}_{hkl}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$

Fra Bragg's lov : $\underline{|\vec{S}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}}$

b) I



II $d_{100} = a\cos(\beta - 90°) = a\sin\beta$

$d_{010} = b$

$d_{001} = c\sin\beta$

$$a^* = \frac{1}{d_{100}} = \frac{1}{a\sin\beta} = \underline{0.1270\ \text{Å}^{-1}}$$

$$b^* = \frac{1}{d_{010}} = \frac{1}{b} = \underline{0.0999\ \text{Å}^{-1}}$$

$$c^* = \frac{1}{d_{001}} = \frac{1}{c\sin\beta} = \underline{0.1416\ \text{Å}^{-1}}$$

$\underline{\alpha^* = \gamma^* = 90°}$ $\quad \underline{\beta^*} = 180° - \beta = \underline{73.52°}$

III $V = \underset{\sim}{b} \cdot (\underset{\sim}{c} \times \underset{\sim}{a}) = b \cdot c \cdot d_{100} = bca \sin\beta$

$\underline{V} = abc \sin\beta = \underline{580.84\ \text{Å}^3}$

c) I $FW = (39.102 + 55.847 + 2 \cdot 30.9738 + 7 \cdot 15.9994)$
$= 268.8924$

Z formelenheter i cella

$$\rho_x = \frac{Z \cdot FW}{V \cdot N_A} \Rightarrow Z = \frac{\rho_x \cdot V \cdot N_A}{FW}$$

$$Z = \frac{3.075\ g/cm^3 \cdot 580.84 \cdot 10^{-24}\ cm^3 \cdot 6.0221 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}}{268.8924\ g/mol}$$

$\underline{Z = 4.00}$ ⇒ $\underline{Z = 4}$

II

Element	$\mu/\rho\ [cm^2/g]$	Vektfraksj. = p_i
O	1.22	$7 \cdot 15.9994/FW$
P	7.97	$2 \cdot 30.9738/FW$
K	16.2	$39.102/FW$
Fe	37.6	$55.847/FW$

Masseabs. koeff. for forbindelsen : $(\mu/\rho)_f = \sum_i p_i (\mu/\rho)_i$

Linear abs. koeff. $\mu = \rho_x (\mu/\rho)_f$

$$\mu = 3.075\ g/cm^3\ [0.41651 \cdot 1.22 + 0.23038 \cdot 7.97 + 0.14542 \cdot 16.2 + 0.20769 \cdot 37.6]\ cm^2/g$$

$\mu = 3.075 \cdot 12.5092 \ cm^{-1} = 38.466 \ cm^{-1}$

$\underline{\mu \approx 3.85 \ mm^{-1}}$

III Abs. loven $\quad I = I_0 \cdot e^{-\mu t}$

Halvverdityk̊kelse : $t_{1/2}$

$$I = \tfrac{1}{2} I_0 = I_0 \cdot e^{-\mu t_{1/2}}$$

$$\tfrac{1}{2} = e^{-3.85 \cdot t_{1/2}}$$

$$\ln(\tfrac{1}{2}) = -3.85 \cdot t_{1/2}$$

$$\Rightarrow \underline{t_{1/2} = 0.18 \ mm}$$

d) I Ber. fra tabellen : $\lambda_{K\text{-abs}\,Fe} = \dfrac{12.398}{7.112\,[keV]}$

$$\Rightarrow \lambda_{K\text{-abs}\,Fe} = 1.743 \ \text{Å}$$

$\lambda_{CuK\bar{\alpha}} < \lambda_{K\text{-kant}\,Fe} \Rightarrow$ sterk absorpsjon og fluorescens fra Fe $\Rightarrow$ sterk bakgrunnsstråling ⟹: $CuK\bar{\alpha}$ er lite egnet for diffraksjonsforsøk med Fe-holdige prøver

II Generelt uttr. for S_{hkl} fra 2a). Her: monoklin celle med $\alpha^* = \gamma^* = 90°$, $\beta^* \neq 90°$

$$\Rightarrow S_{hkl} = \left[h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hl a^* c^* \cos\beta^*\right]^{1/2}$$

Innsatt for : $a^* = \frac{1}{a\sin\beta}$, $c^* = \frac{1}{c\sin\beta}$, $\beta^* = 180° - \beta$

$$S_{101} = \left[\left(\frac{1}{a\sin\beta}\right)^2 + \left(\frac{1}{c\sin\beta}\right)^2 + 2hl\,\frac{1}{a\sin\beta}\,\frac{1}{c\sin\beta}\cdot -\cos\beta\right]^{1/2}$$

$$= \frac{1}{\sin\beta}\left[1/a^2 + 1/c^2 - \frac{2}{ac}\cos\beta\right]^{1/2} = 1/d_{101}$$

$\underline{d_{101} = 4{,}6435\ \text{Å}}$

Av Bragg : $\sin\theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d}$

$$\sin\theta_{101} = \frac{0{,}7107}{2\cdot d_{101}}$$

$\Rightarrow \underline{2\theta_{101} = 8.78°}$

III $S_{h0h} = \frac{h}{\sin\beta}\left[1/a^2 + 1/c^2 - \frac{2}{ac}\cos\beta\right]^{1/2} = 1/d_{h0h}$

$$\sin\theta_{max} = 1 \leq \frac{\lambda}{2}\,\frac{1}{d_{h0h}} = \frac{\lambda}{2}\,\frac{h}{\sin\beta}\left[\ldots\right]^{1/2}$$

$$\Rightarrow h \leq \frac{2\sin\beta}{\lambda\cdot[\ldots]^{1/2}} = 13{,}07$$

$\underline{\text{d: } h_{max} = 13}$

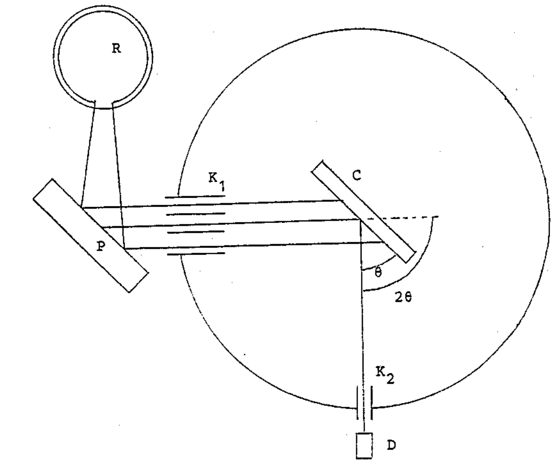
Sjekk : $d_{13\,0\,13} = \frac{1}{13}\,d_{101} = \frac{1}{13\cdot 0.215353}$

$$\Rightarrow \sin\theta_{13\,0\,13} = \frac{0{,}7107}{2}\cdot 13\cdot 0{,}215353$$

$$\sin\theta_{13\,0\,13} = 0.9948$$

Oppgave 3

a)



Prinsipp for bølgelengdedisp. fluorescensspektrometer

R : røntgenkilde

P : prøve

C : analysatorkrystall

K : kollimatorer

D : detektor

Stråling fra et røntgenrør R treffer et område av prøven P. Ved fluorescens blir det generert røntgenstråling som er karakteristisk for elementene i P. Noe av denne strålingen passerer gjennom kollimatoren K_1. Ved diffraksjon i analysatorkrystallen C vil den delen av strålingen som har bølgelengde λ avbøyes i samsvar med Braggs likning $\lambda = 2d\sin\theta$, der d = nettplanavstanden i krystallen C. Den diffrakterte strålen som danner vinkelen 2θ med innfallende stråle passerer gjennom kollimatoren K_2 og treffer detektoren D. Ved å dreie C i θ endrer vi den verdien av λ som oppfyller Braggs likning og detektoren i 2θ registrerer diffraktert stråling. Detektorsignalet kan forsterkes, integreres opp og avsettes (elektronisk) som funksjon av θ, og dermed også av λ. Hvert element i P sender ut røntgenstråling med bølgelengder som er karakteristiske for vedkommende element, og vi får int. maksima for disse bølgelengdene. Fluorescensspekteret kan brukes både for kvalitativ og kvantitativ analyse på element.

b) Debye-Waller faktoren e^{-2M} uttrykker effekten av atomenes forskyvninger $\underset{\sim}{\Delta}_m$ fra sine likevektsposisjoner $\underset{\sim}{r}_m$. For en momentan atomposisjon has:

$$\underset{\sim}{r}'_m = \underset{\sim}{r}_m + \underset{\sim}{\Delta}_m$$

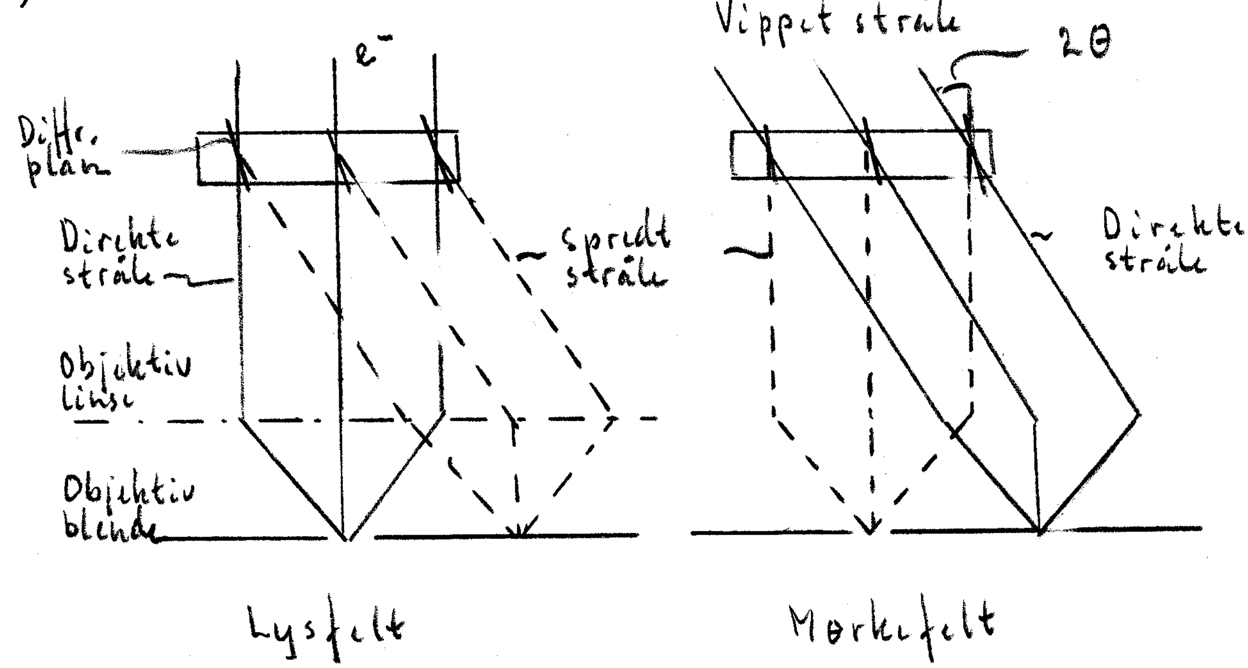
Forskyvningene kan være dynamiske, tilsvarende atomenes termiske vibrasjoner. De kan også være statiske, forårsaket av ulike typer avvik fra eksakt repetisjon i krystallen. Vanligvis dominerer de dynamiske effektene, dvs. $\underset{\sim}{\Delta}_m$ er tidsavhengig. I tidsmiddel smøres elektrontettheten ut over et større volum i rommet, og som resultat svekkes de diffrakterte intensitetene raskere med $|\underset{\sim}{S}| = 2\sin\theta/\lambda$.

Svekkingen av Bragg-spredte intensiteter kan skrives:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2M}$$

der $M = B\sin^2\theta/\lambda^2$, og $B = 8\pi^2\langle u^2\rangle$ der $\langle u^2\rangle \propto$ midlere kvadratiske utsving av atomene. Faktoren $\exp(-2B\sin^2\theta/\lambda^2)$ er altså Debye-Waller faktoren for isotrope atomutsving. Hvert atom m har en spesifikk B_m som kan bestemmes i diffraksjonsforsøket. Dempingen øker altså eksponentielt med $(\sin\theta/\lambda)^2$, og vil dermed også begrense mengden av observerbare diffraksjonsdata.

c)



Lysfeltavbilding: Innfallende stråle vertikal. Objektivblenden fanger opp direkte stråle, og ellers ingen eller et lite antall Bragg-spredte stråler. Vi får et mikroskopbilde

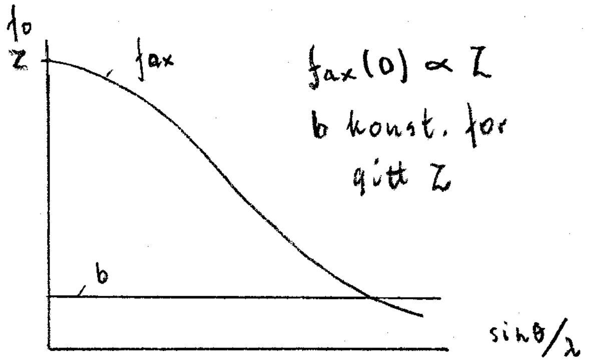
Mørkefeltavbilding: Innfallende stråle vippes elektronisk en vinkel 2θ, slik at bare den Bragg-diffrakterte strålen slipper gjennom objektivblenden.

Mørkefeltteknikken er nyttig for å undersøke utfellinger, korn i en matriks, til identifikasjon av faser, eller for å observere ulike typer av gitterfeil.

d) Det er to hovedmekanismer for spredning

I <u>Kjernespredning</u>

Kjerneradius ~ 10^{-15} cm, mens typiske bølgelengder for nøytroner er ~ 1 Å = 10^{-8} cm. Nøytronbølgen vil derfor se kjernene som punkter; spredningsfaktoren b_0 er isotrop og uavhengig av $\sin\theta/\lambda$, den har dimensjon lengde og gis typisk i enheter 10^{-12} cm. – En korreksjon for resonans under spredningen gir for den korrigerte spredningsfaktoren $b = b_0 - \Delta b'$. Korreksjonen $\Delta b' > b_0$ for enkelte kjerner, og b blir da negativ. ^1H er eksempel på en kjerne som har $b < 0$. Det kan være stor forskjell på b for naboelementer, også for forskjellige isotoper av samme element. ^2H f.eks. har $b > 0$. – Det skjer både koherent og inkoherent spredning, den siste bidrar til en uniform bakgrunn.



V.virkningen av nøytroner med atomene i et materiale er svakere enn for røntgenfotoner; spr. ampl.: $b \sim 10^{-12}$ cm, $f_{ax} \sim (10^{-12} - 10^{-11})$ cm.

Pga. ikke-systematisk variasjon av b med atomnr. Z, kan en lett skille mellom naboelem. i det period. system, og kan lett lokalisere H (^2H) i strukt. <u>som også inneholder tyngre elementer.</u>

II <u>Magnetisk spredning</u>

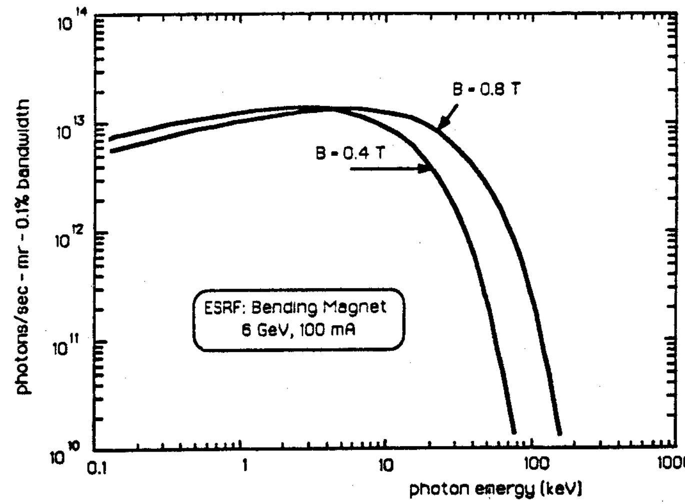
Vekselvirkning mellom netto magnetisk moment hos elementer med uparete elektroner i ytre nivå og nøytronets magnetiske moment. Den magnetiske vekselvirkningen foregår over et visst volum utenfor kjernen, og magnetisk spredning avtar derfor med $\sin\theta/\lambda$.

Magnetisk spredning gjør det mulig å studere magnetisk struktur, f.eks. ferromagnetisk struktur (parallelle spinn) og antiferromagnetisk struktur (spinn-orientering alternerende parallell og antiparallell). – For upolarisert nøytronstråling er kjernespredning og magnetisk spredning additiv:

$$|F|^2 = |F_{kj}|^2 + \sin^2\alpha\, |F_{magn}|^2$$

der α = vinkel mellom spinnvektor i prøven og res. gittervektor $\underset{\sim}{S}$. For et ferromagnetisk materiale kan et eksternt magnetfelt orienteres slik at $\sin^2\alpha = 0$ eller $\sin^2\alpha = 1$. Ved å måle $|F|^2$ for begge tilfelle kan den generelt svakere magnetiske spredningen separeres fra kjernespredningen. – Magnetisk struktur kan ha en annen enhetscelle enn kjemisk struktur.

2) I en synkrotron skapes strålingen ved at et pulstog av injiserte elektroner avbøyes i sin bane av feltet fra en enkelt vertikaltstående magnetisk dipol (bøyemagnet) eller et nett av flere dipoler etter hverandre med alternerende feltretning (wiggler, undulator). Retningsforandringen av elektronenes hastighetsvektor i horisontalplanet betyr akselerasjon og den medfører emisjon av stråling i en kjegle som tangerer elektronbanen. Jo større hastighet pulstoget av elektroner har desto større intensitet og mindre divergens har strålingen. I en synkrotron vil elektronhastigheten ligge nær lyshastigheten.



Spektral fluks for stråling fra en bøyemagnet med to forskjellige feltstyrker, 0.8 og 0.4 T