



STRUCTURA CORPULUI SOLID

1. Introducere
2. Legaturi atomice
3. Structura corpului solid
4. Retele cristaline
5. Reteaua reciproca
6. Radiatii X



1. Introducere

- **Exista mii de materiale folosite mai mult sau mai putin in aplicatii practice**
- **Tinand cont de fortele atomice de legatura materialele pot fi clasificate in trei mari clase :**

1. Metale

Ex: metale feroase si aliaje (fier, otel,...); metale neferoase (Al, Cu, Ti, Au, Ag,.)

2. Ceramice

Ex: sticla, portelan, diamant

3. Polimeri

Ex: mase plastice, elastomeri....

In plus combinand diverse materiale se pot obtine

4. Materiale compozite

Ex: ciment, structuri tip sandwich,



1. Introducere



Metale



Ceramica



Polimeri



Compozite



1. Introducere

Exista doar 106 tipuri de atomi si mii de substante diferite

The periodic table shows elements from Hydrogen (1) to Oganesson (118). Key features include:

- Groups:** 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A.
- Periods:** 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7.
- Transition Elements:** d-block elements (groups 3-10).
- Semi-metals/Metalloids:** Elements along the diagonal line (B, Si, As, Sb, Te, Po).
- Metals:** Elements to the left of the metalloids.
- Non-Metals:** Elements to the right of the metalloids.
- Inner Transition Elements:** f-block elements (lanthanides and actinides).

In ordinea cresterii dimensiunii putem classifica materialele astfel:

- structura atomica
- microstructura
- macrostructura



1. Introducere

- **structura atomica**

 - este responsabila in primul rand se proprietatile chimice, fizice (termice, electrice, magnetice, optice)

- **microstructura si macrostructura**

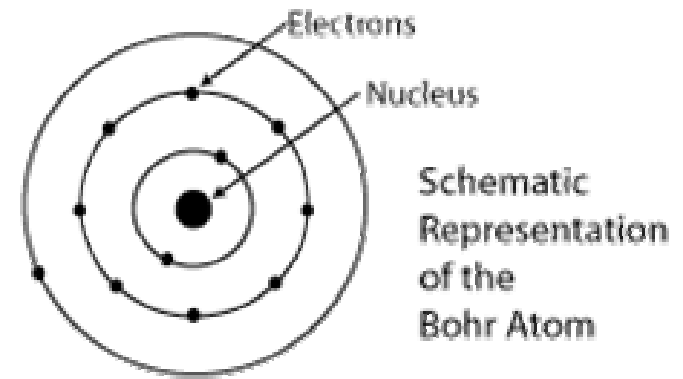
 - pot afecta si proprietatile de mai sus dar in general au un efect mai mare asupra proprietatilor mecanice si a vitezei reactiilor chimice.

Ex: duritatea metalelor sugereaza legaturi puternice intre atomi, dar aceste legaturi trebuie sa permita atomilor sa se miste deoarece dupa cum se stie metalele sunt usor de deformat putand fi trase in fire respectiv foi subtiri



2. Legaturi atomice

Toate legaturile implica electronii !
Sunt mai stabili daca nu au paturi electronice partial ocupate !



The nucleus is composed of protons and neutrons
Atomic number identifies number of protons in the nucleus
Atomic mass is the sum of masses of protons and neutrons
Electrons orbit the nucleus
Protons and electrons have equal and opposite electrical charge

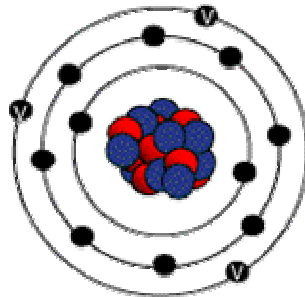
• Legatura metalica

- in cazul in care intr-o patura a unui atom sunt doar cativa electroni acestia vor avea tendinta de a se desprinde de atom pentru a goli patura.

- aceste elemente sunt **metale**

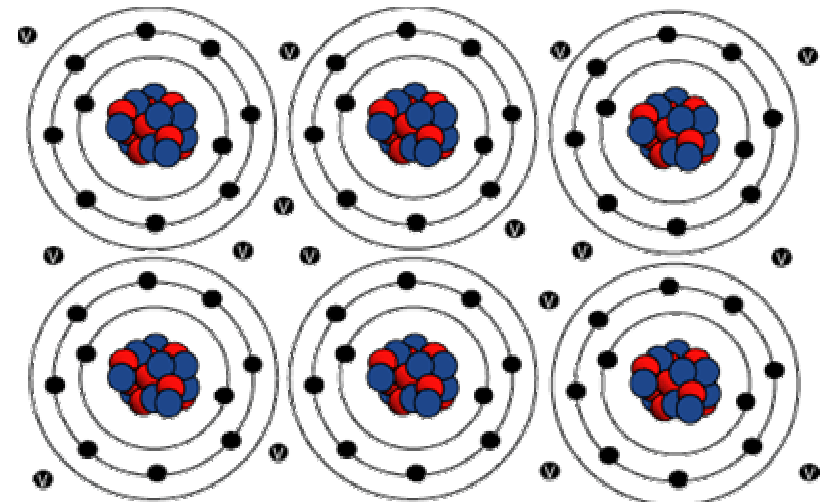
- legaturile formate de aceste elemente se numesc **legaturi metalice**

Ex: Al



Caracteristici:

- Bune conductoare de caldura si electricitate
- Sunt opace
- Ductile in general





2. Legaturi atomice

- In cazul in care un atom are o patura aproape plina, el va cauta electroni ca sa o umple.
- aceste elemente sunt cunoscute ca **nemetale**

- **Legatura covalenta**

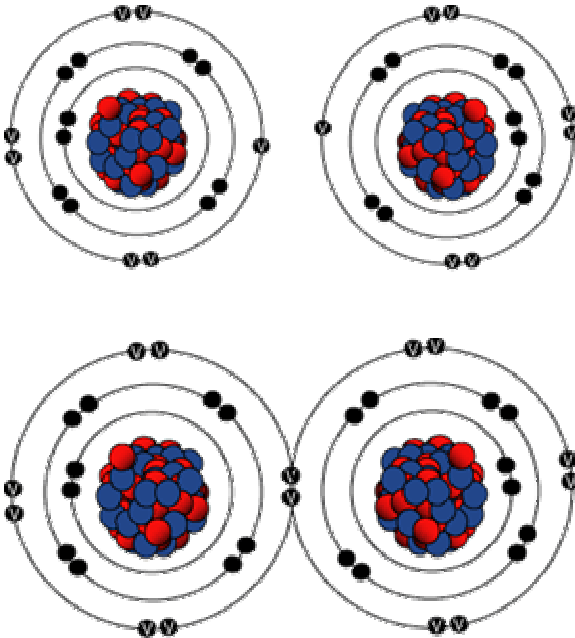
- legatura dintre doi atomi nemetalici este de obicei **legatura covalenta**
- acesti atomi pun in comun electroni pentru a-si completa paturile

- Electronii pusi in comun pot proveni de la atomi de acelasi tip sau de la atomi diferiti

- Legatura intre atomii care formeaza molecula este puternica

-- legaturile dintre molecule sunt de obicei slabe (exceptii diamantul...)

Ex: Cl



Caracteristici:

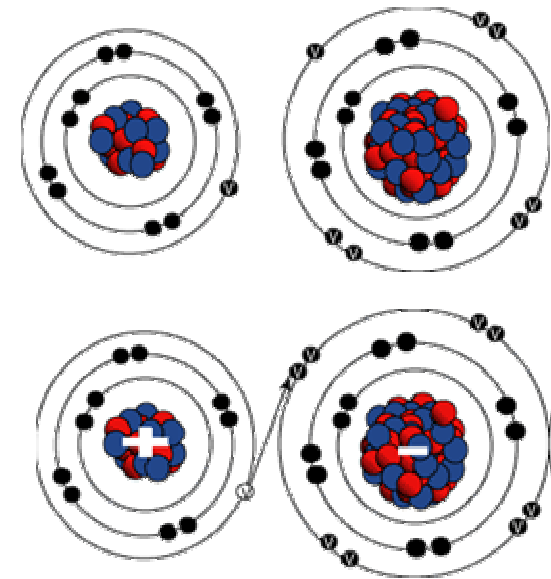
- Puncte de topire si fierbere scazute (cu exceptii)
- dure
- casante (mai usor se sparg decat se deformeaza)
- transparente uneori
- izolatoare



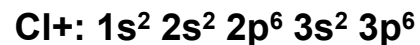
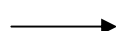
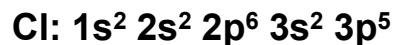
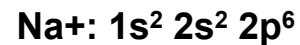
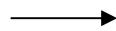
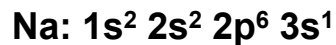
2. Legaturi atomice

• Legatura ionica

- Se realizeaza intre particule incarcate electric (atomi sau grupuri de atomi prin ionizare)
- la formarea legaturii participa un metal si un nemetal (metalele au 1, 2 sau 3 electroni pe stratul exterior iar nemetalele 5, 6 sau 7 electroni)
- metalele cedeaza electroni iar nemetalele accepta electroni



Ex: NaCl



Caracteristici:

- Dure
- Izolatoare
- cliveaza mai repede decat sa se deformeze

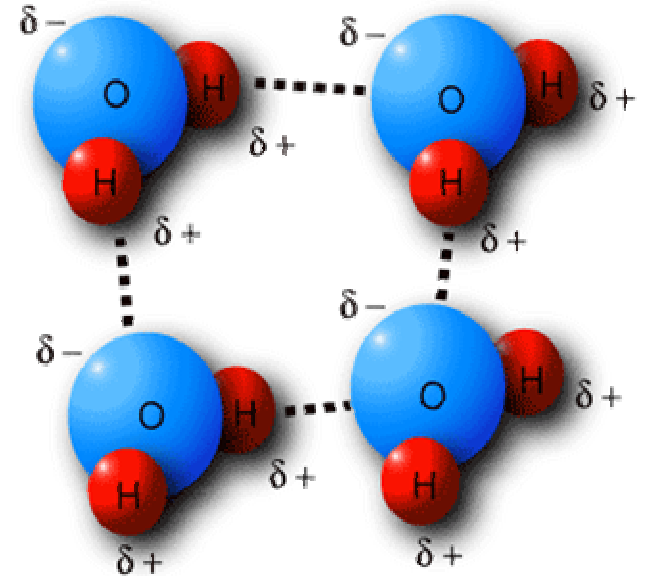
2. Legaturi atomice

• Legatura van der Waals

- Se realizeaza intre molecule in care exista legatura covalenta
- in molecula legatura e puternica
- prezenta atomilor diferiti in molecula conduce la polarizarea acesteia
- intre molecule apare o legatura slaba datorita acestei polarizari

Ex: H_2O

- Intre legaturile H cu O exista un unghi de 104.5°
- la pozitia H apare o polarizare pozitiva iar la O negativa



La fel se intampla in materialele plastice dar legatura e mai puternica



3. Structura corpului solid

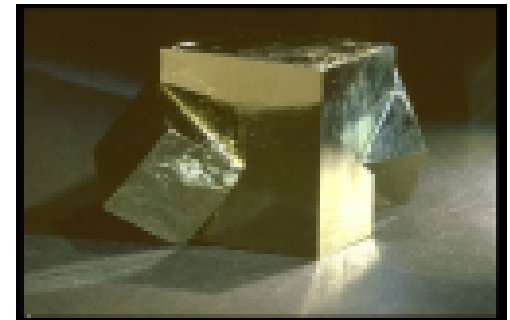


RUTILE



PYRITE

AMETHYST



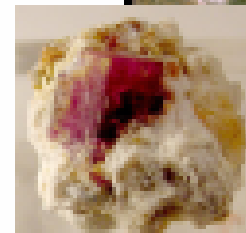
BATNASITE/DOLOMITE



ALMANDIN



BERYL





3. Structura corpului solid

-Atomii pot fi ,adunati' impreuna pentru a forma un corp solid prin diferite procese:

- condensare
- presurizare
- reactii chimice
- topire
- electrodepozitie
-

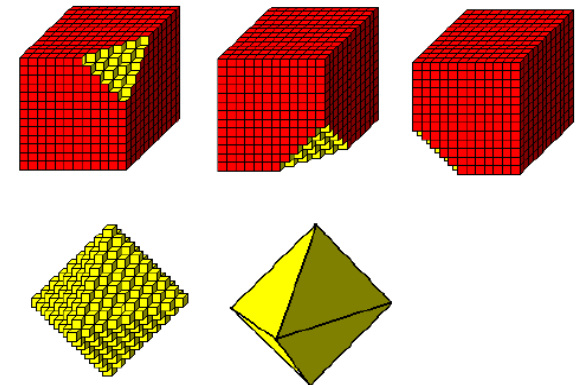
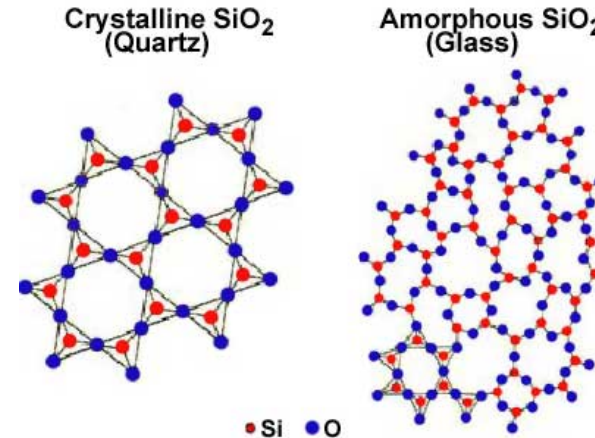
• Solide amorse

- nu prezinta ordine la distanta
- nu au o temperatura de topire (se inmoaie si se topesc treptat odata cu cresterea temperaturii)

. Sunt izotope

• Solide cristaline

- mai mult de 90% din solidele naturale sau artificiale
- apare o aranjare repetara si regulata a atomilor sau moleculelor (repetarea in 3D a unor ,blocuri' elementare)





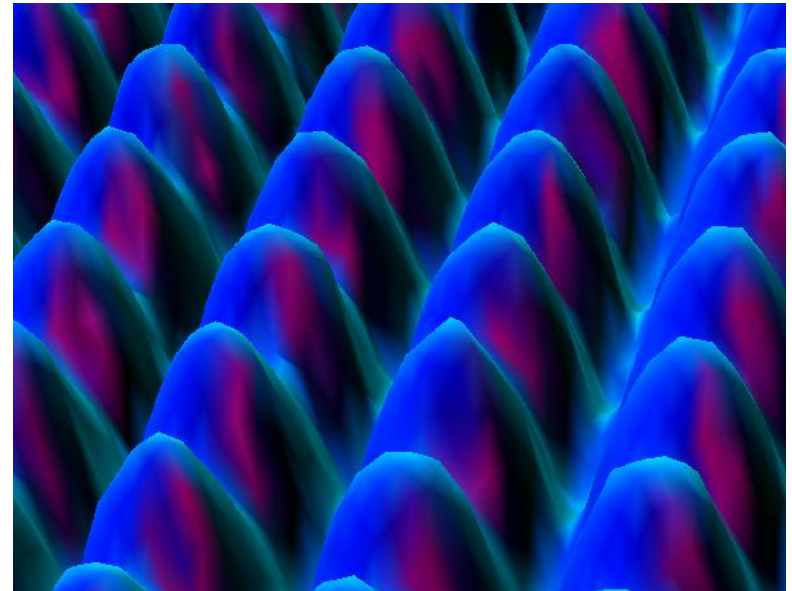
3. Structura corpului solid

- Majoritatea solidelor adopta structura cristalina deoarece este mai favorabila din punct de vedere energetic
- solidele cristaline se impacheteaza in asa fel incat energia este minimizata
- blocurile elementare pot fi descrise ca o retea de puncte

Dupa modul de aranjare in material avem:

- **Monocristal** : aranjarea regulata a ,blocurilor' in intreg materialul
- **Policristal**: aranjare regulata pe portiuni mici (graunti sau cristalite de dimensiuni microscopice). Cristalitele sunt orientate aleator una fata de alta.

Cristalul ideal: repetarea regulata, infinita, in spatiu a unor **unitati structurale identice**, atomi sau grupuri de atomi



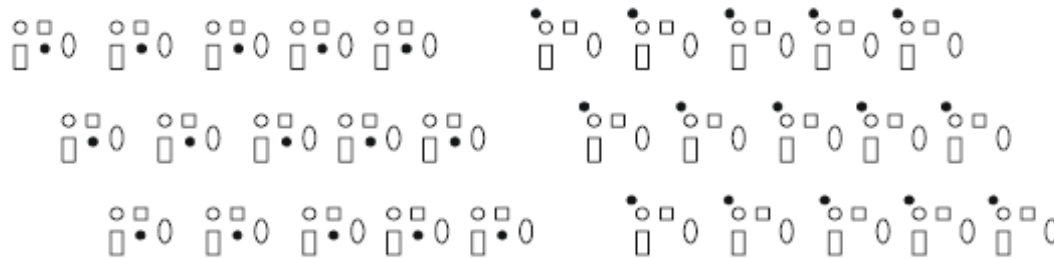
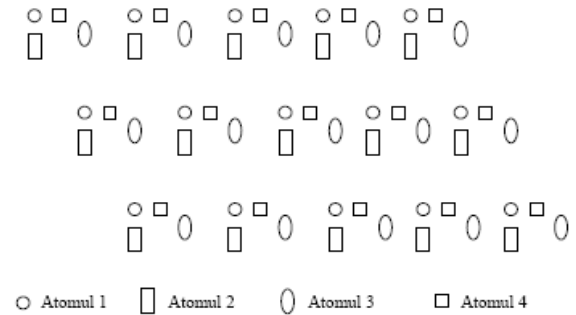
imagine STM de la IBM Research, Almaden Research Center.



4. Reteaua cristalina

Reteaua este o repetare regulata pe trei directii necoplanare din spatiu a unor puncte echivalente numite **noduri ale retelei** de unde vecinatatea atomica observata este aceiasi.

Structura cristalina = Retea + Baza



Celula elementara: cea mai mica unitate care prin repetare genereaza intreaga retea

- in general se alege in asa fel incat sa contina elementele de simetrie in colturi sau pe muchii
- prin translatie celula elementara umple intreg spatiul

Celula primitiva: are un singur nod pe celula



4. Reteaua cristalina

Numarul de noduri N pe celula se calculeaza astfel:

a) In plan

$$N = 1/4 * N_{\text{colturi}} + N_{\text{centrati}}$$

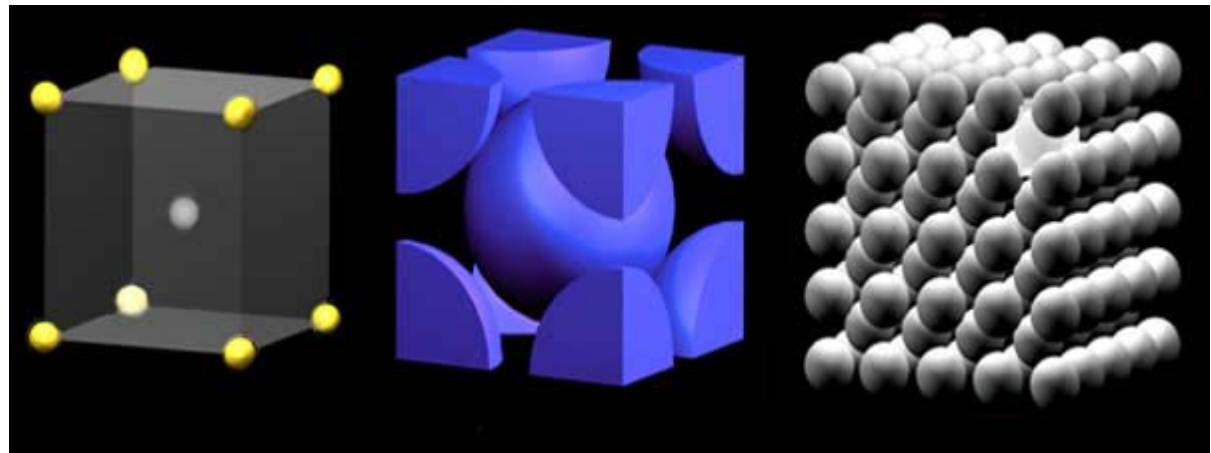
b) In spatiu:

$$N = 1/8 * N_{\text{colturi}} + 1/2 * N_{\text{fete}} + N_{\text{centrati}}$$

Obs. Daca sunt atomi pe muchii se tine cont si de acesti cu $1/2 * N_{\text{muchii}}$ la plan si $1/4 * N_{\text{muchii}}$ in spatiu

Ex: CVC

$$N = 1/8 * 8 + 1 = 2$$

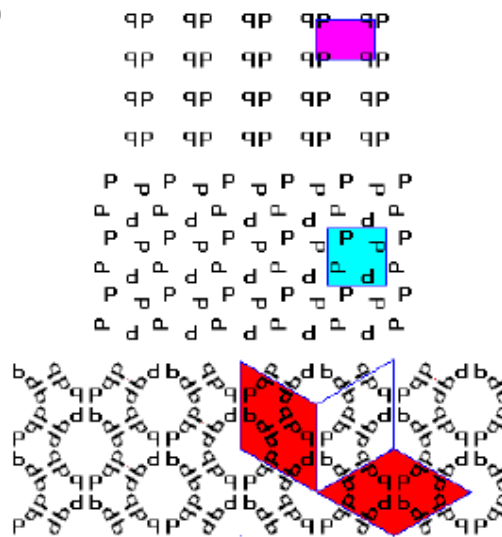
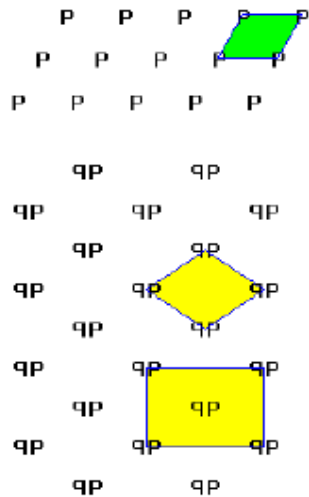
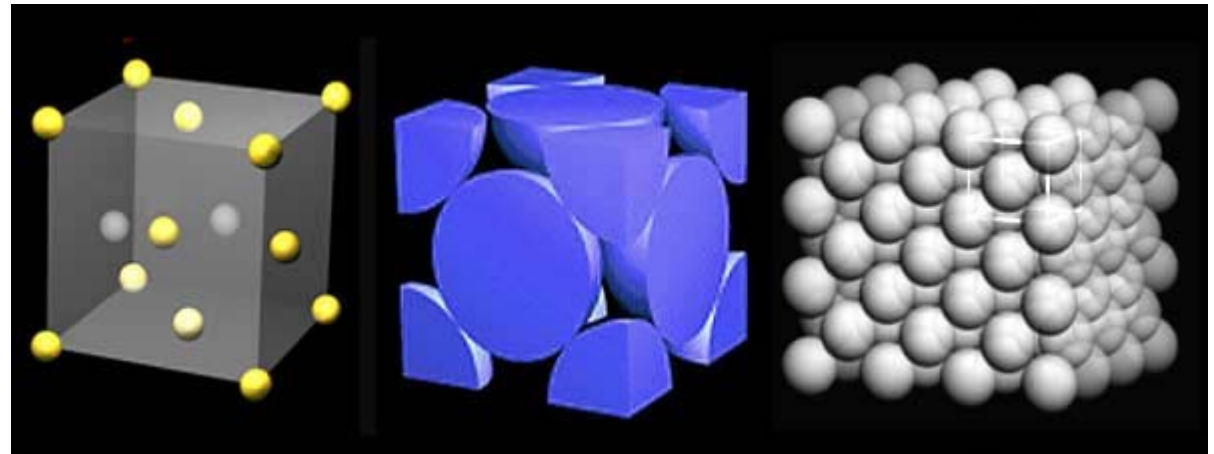




4. Reteaua cristalina

CFC:

$$N = 1/8 * 8 + 1/2 * 6 = 4$$





4. Reteaua cristalina

Retele Bravais:

- retea infinita de puncte pentru care vecinatatea imediata este identica (respecta **proprietatea de translatie**)
- se pot alege trei vectori primitivi necoplanari $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ astfel incat orice nod sa poata fi descris de un vector:

$$\mathbf{T} = n_1 * \mathbf{a}_1 + n_2 * \mathbf{a}_2 + n_3 * \mathbf{a}_3$$

unde n_i ($i=1,2,3$) sunt numere intregi.

Exista **4 (+1 neprimitiva)** retele Bravais in 2D si **7 (+7 neprimitive)** in 3D, retele care pot fi diferite prin operatiile de simetrie care le caracterizeaza.

Retele Bravais neprimitive

- orice retea se poate descrie cu o celula elementara primitiva
- celulele neprimitive se obtin prin centrare (fete, muchii, baze, volum)



4. Reteaua cristalina

- nodurile unei rețele trebuie să fie indiscernabile (vecinatate identice pentru fiecare nod).
- prin centrare este necesar ca această regulă să fie îndeplinită și pentru rețeaua nou formată
- pentru fiecare sistem cristalin, rețeaua Bravais trebuie să aibă o simetrie minimă corespunzătoare.
- prin centrare, rețeaua nou formată trebuie să respecte simetria minimă a rețelei primitive mama.
- doar cea mai mică celulă, care are cel mai mic număr de noduri care conservă simetria cerută poate fi considerată ca și celulă a unei rețele Bravais.

In 3D există 7 posibilități diferite (din punctul de vedere al elementelor noi de simetrie pe care le introduce fiecare opțiune) de a alege vectorii de rețea și unghiurile dintre ei.

Rezulta:

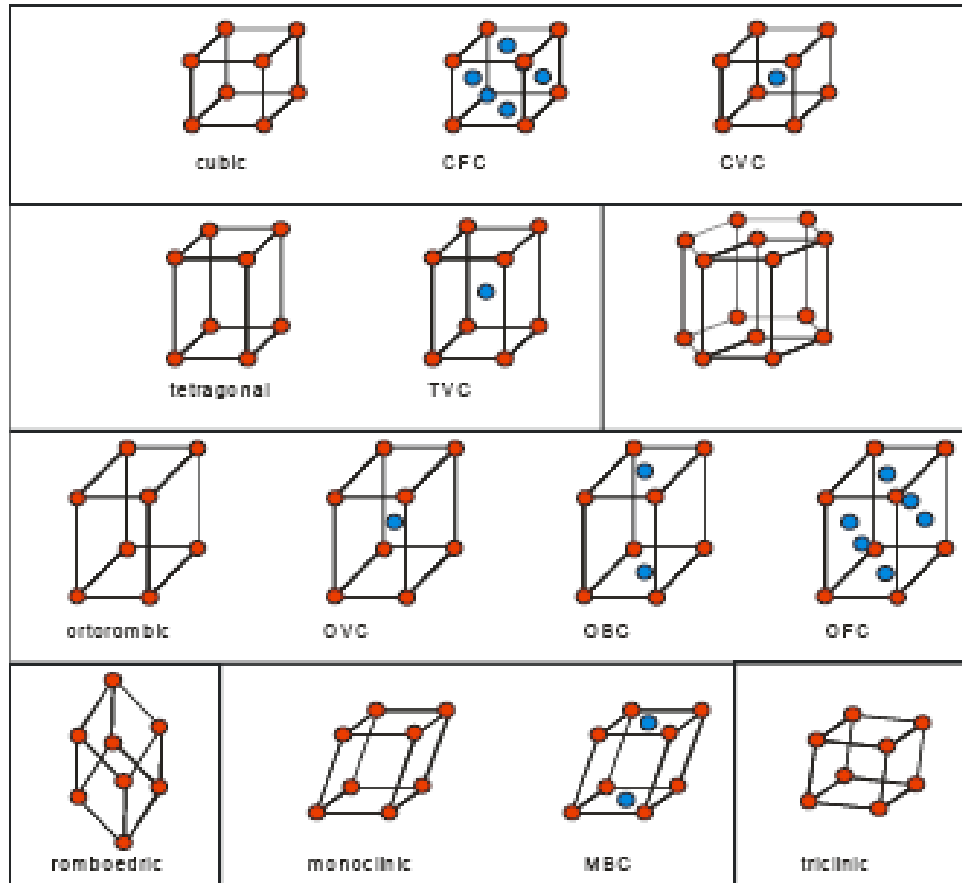
7 rețele Bravais primitive + 7 rețele centrate

Total: 14 rețele Bravais 3D



4. Reteaua cristalina

Retelele Bravais 3D:

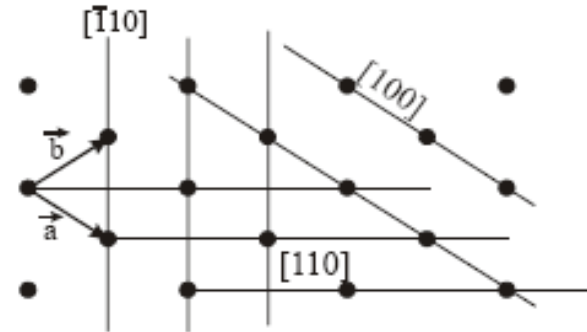




4. Reteaua cristalina

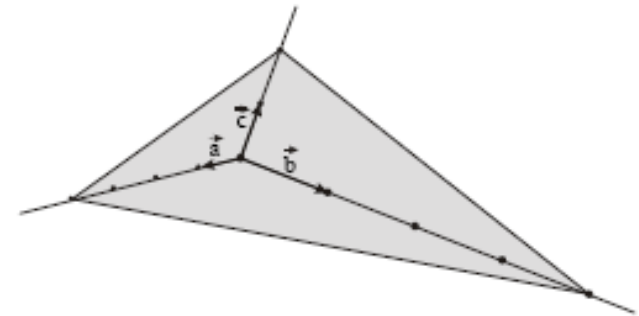
Directii reticulare:

Se noteaza cu $[uvw]$ unde u, v, w sunt cele mai mici numere, prime intre ele, ce descriu coordonatele (in unitati a, b sau c) ale primului nod intersectat de paralela la aceea dreapta care trece prin origine.



Plane reticulare:

- prin oricare trei noduri ale rețelei poate fi dus un plan.
- r, p, q sunt nodurile de intersectie ale acestui plan cu directiile descrise de axele de coordonate a, b si c
- (r,p,q) descriu o familie de plane paralele si echidistane (ex: 442 este paralel cu 221)





4. Reteaua cristalina

Indici Miller:

Sunt un grup de trei cifre de form (h,k,l) care se determina dupa o procedura in trei pasi:

1. Se determina intersectiile planului cu cele trei axe cristalografice. Daca planul trece prin origine, deci toate intersectiile sunt zero, atunci trebuie sa se aleaga un plan paralel cu acesta, din aceeasi familie de plane, care sa nu treaca prin origine.

2. Se calculeaza inversele numerelor obtinute.

3. Daca prin inversare se obtin valori fractionare, se multiplica rezultatul cu c.m.m.m.c pentru a se ajunge la trei numere intregi, prime intre ele

- (hkl) descrie un plan

- $\langle hkl \rangle$ descrie o familie de plane

- indicii pot sa fie pozitivi sau negativi, dupa cum intersectia a avut loc in parte pozitiva sau negativa a axei.



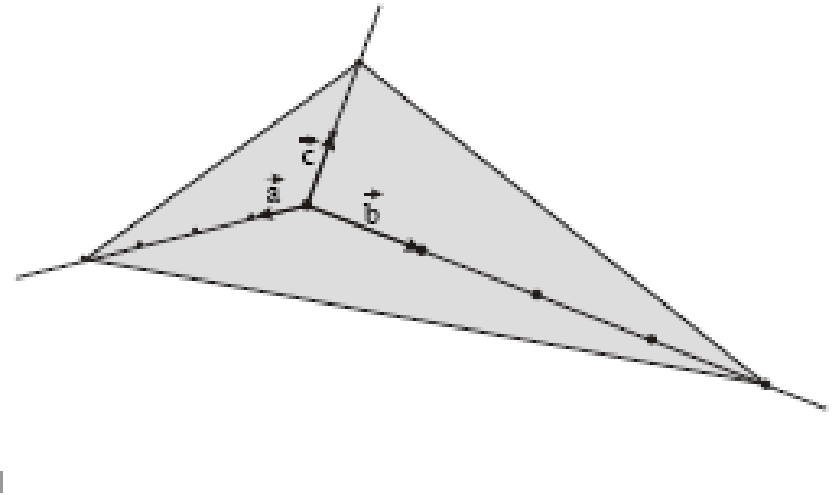
4. Reteaua cristalina

Exemplu:

1. Intersectia cu axele: 4,4,2
2. Inversele: $1/4$, $1/4$, $1/2$
3. C.m.m.m.c = 4

Deci multiplicam cu 4 si obtinem

(112) = indicii Miller ai planului
reprezentat in figura



Observatie:

Se ajungea la acelasi rezultat daca porneam de la intersectiile 2,2,1 care descriu un plan din aceiasi familie



5. Reteaua reciproca

Daca \mathbf{a} , \mathbf{b} si \mathbf{c} sunt vectorii care definesc reseaua reala, vectorii retelei reciproce se definesc ca:

$$\bar{\mathbf{A}} = \frac{2\pi}{V}(\bar{\mathbf{b}} \times \bar{\mathbf{c}}), \bar{\mathbf{B}} = \frac{2\pi}{V}(\bar{\mathbf{c}} \times \bar{\mathbf{a}}), \bar{\mathbf{C}} = \frac{2\pi}{V}(\bar{\mathbf{a}} \times \bar{\mathbf{b}}),$$

unde V este volumul din spatiul direct. Se vede ca:

$$\bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{A}} = \bar{\mathbf{b}}\bar{\mathbf{B}} = \bar{\mathbf{c}}\bar{\mathbf{C}} = 2\pi \text{ iar } \bar{\mathbf{a}}\bar{\mathbf{B}} = \dots = 0$$

Pornind de la vectorii $\bar{\mathbf{A}}$, $\bar{\mathbf{B}}$, $\bar{\mathbf{C}}$ se poate construi o retea, la fel ca la reseaua directa, numita retea reciproca in care se pot defini celule elementare, retele Bravais in reseaua reciproca la fel ca la reseaua directa.

La fel ca in reseaua directa, se defineste un vector de translatie, ca o combinatie a vectorilor de baza:

$$\vec{\mathbf{G}}_{\text{net}} = h\bar{\mathbf{A}} + k\bar{\mathbf{B}} + l\bar{\mathbf{C}}$$

unde h , k respectiv l sunt numere intregi.



5. Reteaua reciproca

Observatii:

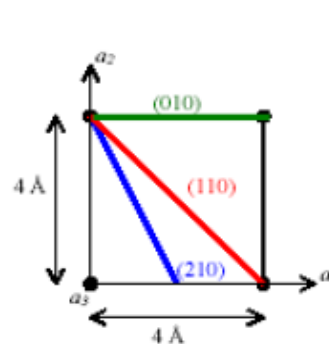
1. Vectorul $\vec{G}_{hkl} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$ este perpendicular pe planul (hkl) al rețelei
2. Modulul lui \vec{G}_{hkl} este de 2π ori mai mare decat inversul distantei dintre planele (hkl)

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

Exemplu:

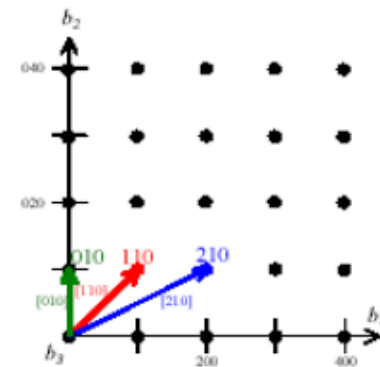
Retea cubica simpla

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



NORMAL LATTICE

$$r = u'a_1 + v'a_2 + w'a_3$$

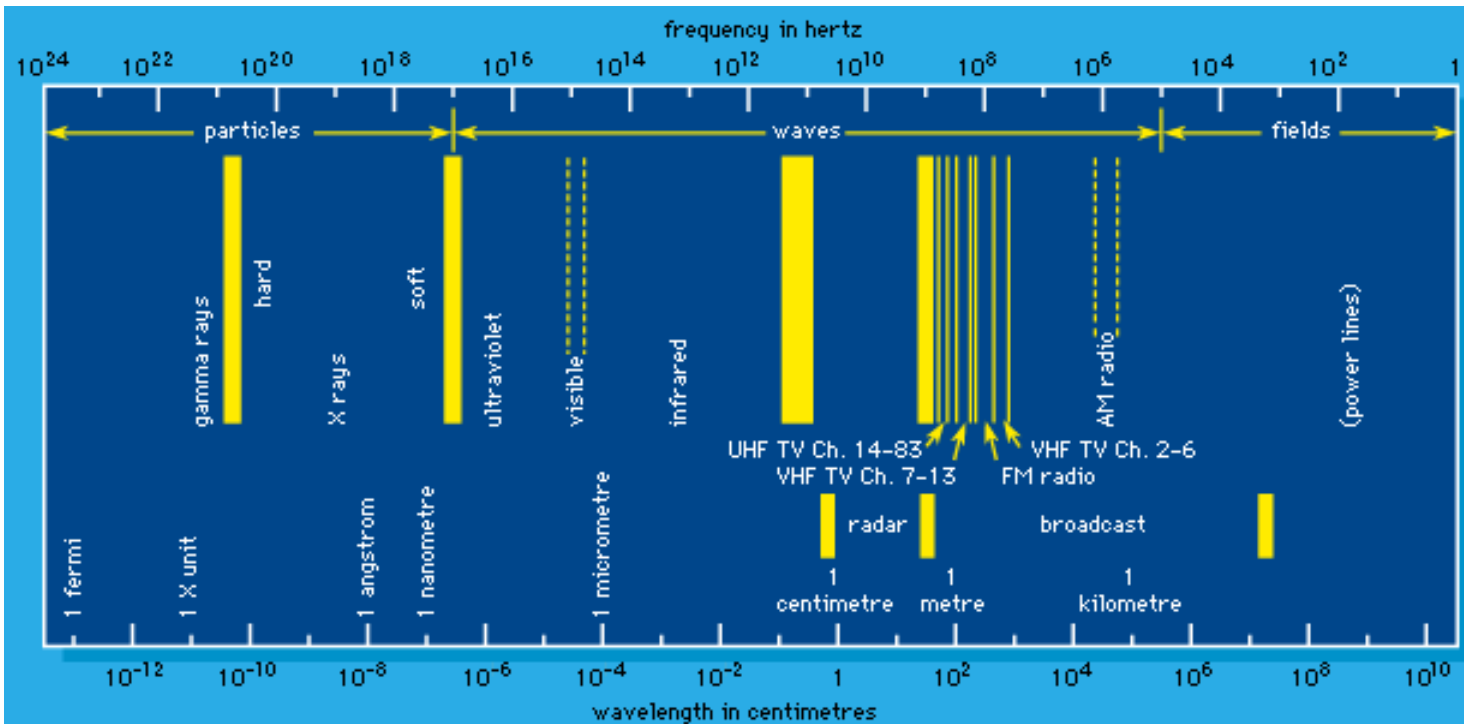


RECIPROCAL LATTICE

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$



6. Radiatii X



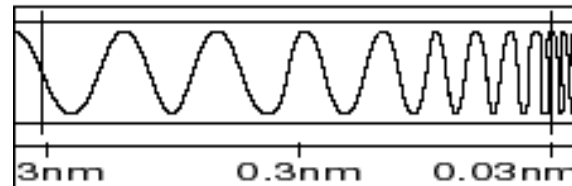
Two scales are shown: the frequency scale, expressed in hertz, or cycles per second, and the wavelength scale, expressed in centimetres. Other units of wavelength customarily used to define certain regions of the spectrum are also given; e.g., the nanometre (nm; 1/1,000,000,000 metre), the unit useful in the visible region, with an approximate range from 760 nm (red) to 380 nm (violet). Demarcations between the various classifications of radiations (e.g., gamma rays and X rays) are not sharp.

©1994 Encyclopaedia Britannica, Inc.

6. Radiatii X



X-Ray Region of the
Electromagnetic Spectrum



	Light	Neutrons	X-rays	Electrons
Wavelength (nm)	400 – 700	0.05 – 0.3	0.05 – 0.3	0.001 – 0.01
Energy (eV)	1	1×10^{-2}	$1 \times 10^{+4}$	$1 \times 10^{+5}$
Charge (C)	0	0	0	-1×10^{-19}
Rest mass (g)	0	1.67×10^{-24}	0	9.11×10^{-28}
Penetration depth (nm)	0	10 – 100	0.01 – 0.1	1×10^{-3}

An X-ray picture (radiograph), taken by [Wilhelm Röntgen](#) in 1896, of [Albert von Kölliker](#)'s hand.



6. Radiatii X

The scale of microstructural features, the magnification required to reveal the feature, and some common techniques available to the reader for studying the microstructure.				
Scale	Macrostructure	Mesostructure	Microstructure	Nanostructure
Typical Magnification	× 1	× 100	× 10,000	× 1,000,000
Common techniques	Visual inspection x-ray radiography Ultrasonic inspection	Optical microscopy Scanning electron microscopy	Scanning & transmission electron microscopy Atomic force microscopy	X-ray diffraction Scanning tunneling microscopy High-resolution transmission electron microscopy
Characteristic features	Production defects Porosity, cracks and inclusions	Grain and particle sizes Phase morphology and anisotropy	Dislocation substructure Grain and phase boundaries Precipitation phenomena	Crystal and interface structure Point defects and point-defect clusters



6. Radiatii X

Producerea Razelor X

- filamentul catodului se încălzește prin effect Joule prin aplicarea unui current (3 amp) \Rightarrow emisie de electroni.
- ținta (anodul) este legat la pământ \Rightarrow electronii sunt accelerați înspre anod
- electronii sunt focalizați printr-o combinație de câmpuri electrice.
- când electronii se ciocnesc de țintă (anod), ei pierd energie. Mai mult de 99% din energia lor se transformă în căldură \Rightarrow mai puțin de 1% este convertită în Raze X.

6. Radiatii X

Sealed X-ray Tube

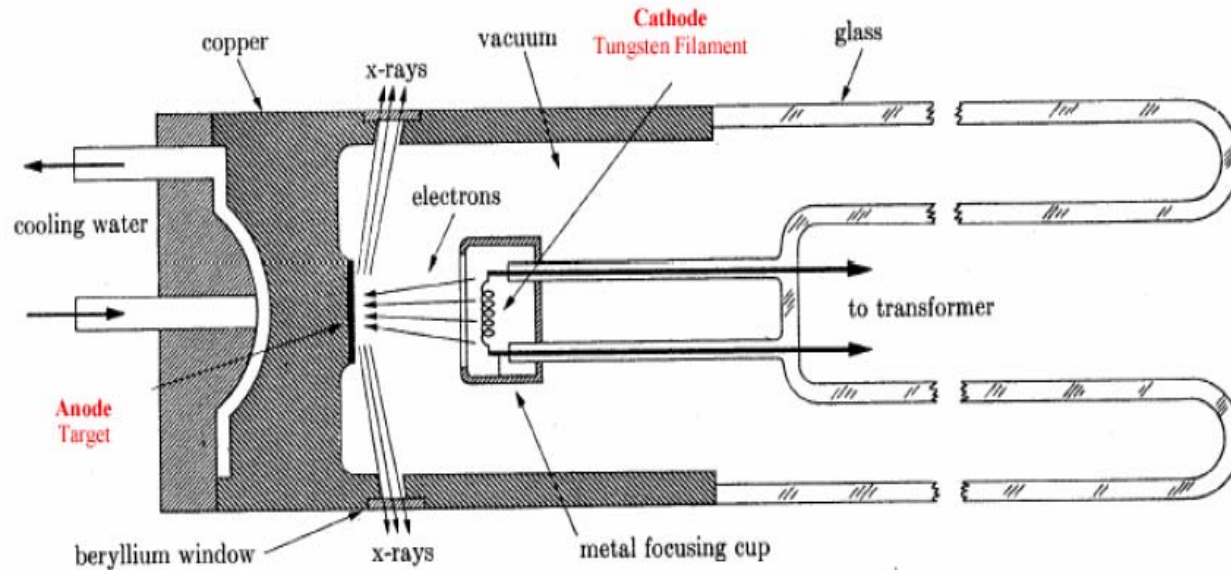


Fig. 1-15 Cross section of sealed-off filament x-ray tube (schematic).

Modified version of Figure 1-15 from D.B. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 3rd edition.
(Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2001), p.20



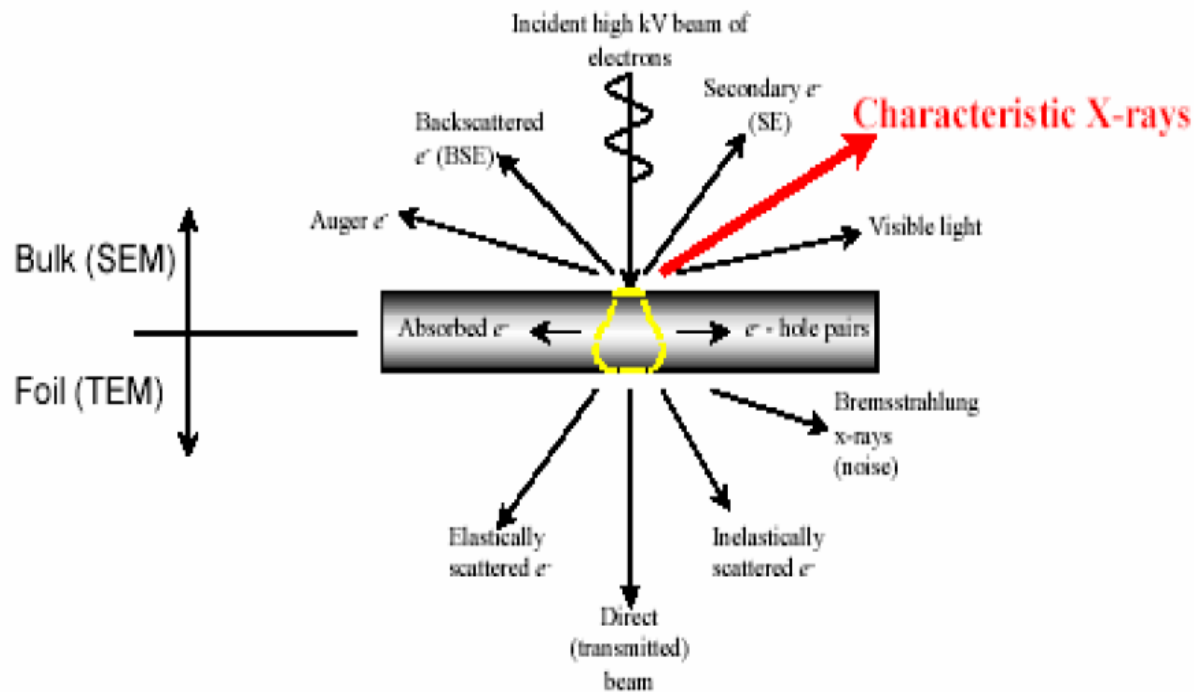
6. Radiatii X

Anode Material	Atomic Number	Wavelength $K\alpha$ (Å)	Excitation Potential (keV)	Optimum Voltage (kV)
Cr	24	2.291	5.99	40
Fe	26	1.937	7.11	40
Cu	29	1.542	8.98	45
Mo	42	0.710	20.00	80



6. Radiatii X

Interacțiunea electronilor cu anodul



6. Radiatii X

Spectru RX: continuu și caracteristic

1. Radiație “albă” =
spectru continuu =
mai multe lungimi de
undă.

Se observă absența
intensității la lungimi
de undă mici. Dacă
tensiunea de acce-
lerare este V , λ este
dat de $eV = hc/\lambda$.

Dacă tensiunea de
accelerare crește
peste un nivel critic,
electronii incidenți au
suficientă energie
pentru a scoate electroni din țintă \Rightarrow radiația caracteristică.

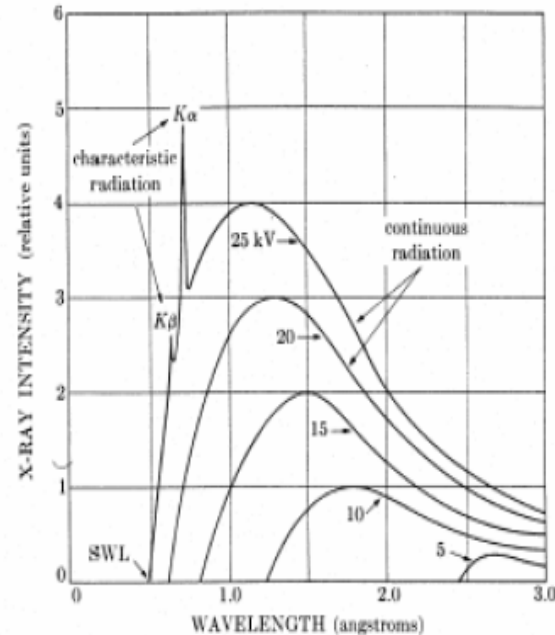


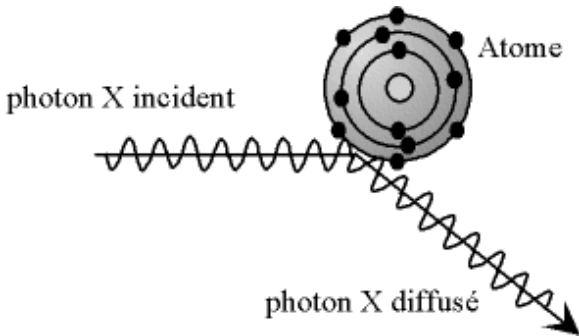
Fig. 1-4 X-ray spectrum of molybdenum as a function of applied voltage (schematic). Line widths not to scale.

Figure from D.B. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., (Addison Wesley, Reading, MA, 1978), p.7



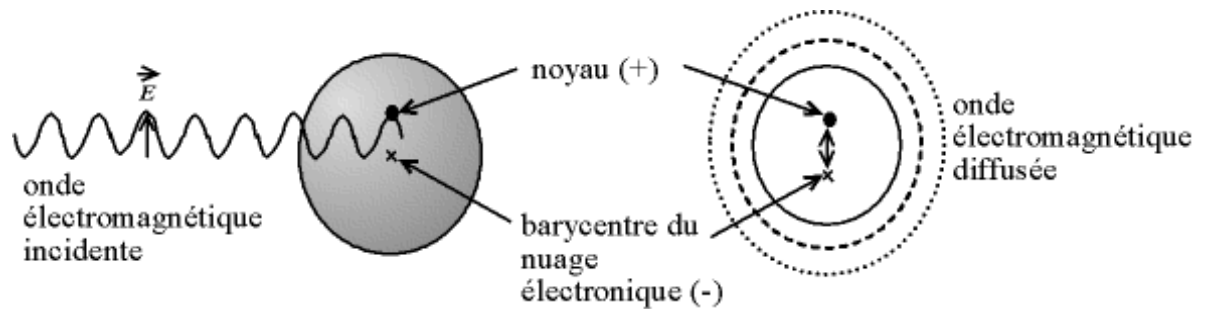
6. Radiatii X

Difuzia de raze X



Difuzia elastica

- interactiuni intre razele X si norul electronic al atomilor
- fotonii X ricoseaza pastrand aceeasi energie si lungime de unda

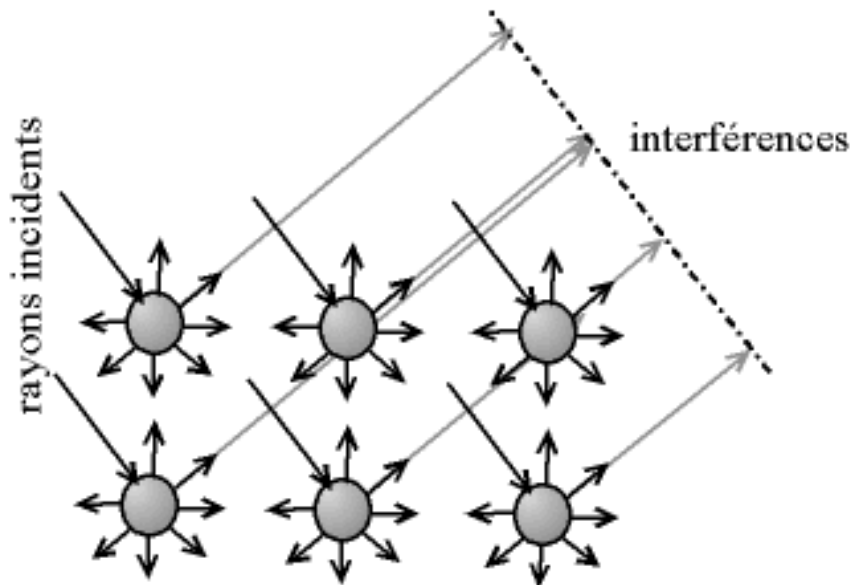


Difuzia elastica : modelul dipolului vibrant



6. Radiatii X

Interferenta razelor X



- razele X ce interactioneaza cu materia sunt difuzate de catre fiecare atom
- razele X difuzate interfera intre ele
- interferentele undelor difuzate formeaza fenomenul de difractie

Interferenta undelor difuzate – fenomenul de difractie

Obs.* In cazul atomilor : ordonati - interferente constructive pentru anumite directii
(undele se aduna = peak-uri de difractie)
dezordonati - interferente destructive pentru anumite directii
(undele se anuleaza = zgomot)



6. Radiatii X

Legea lui Bragg

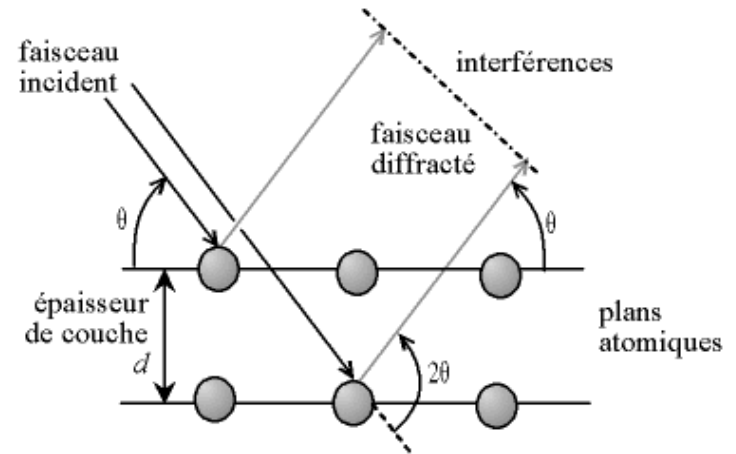
$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

d – distanta interreticulara

θ – jumatarea deviatiei

n – ordinul de difractie

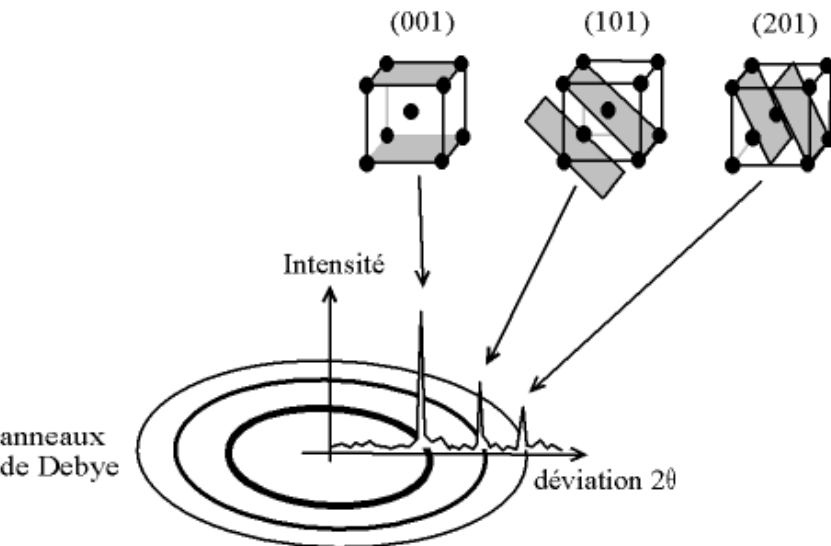
λ – lungimea de unda a razelor X



Legea lui Bragg in directiile in care interferentele sunt constructive

Indexarea peak-urilor : asocierea dintre un peak de difractie si un plan (hkl)

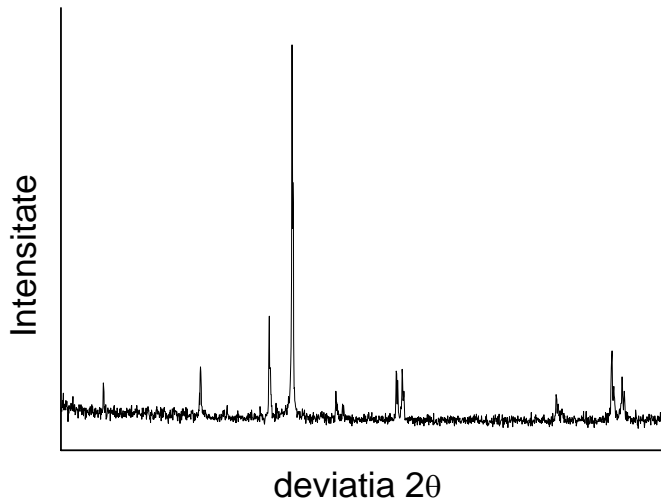
1. asocierea fiecarui peak de difractie unui plan atomic imaginar
2. planele sunt date de indicii Miller
3. asocierea indicilor (hkl) peak-urilor de difractie = indexare





6. Radiatii X

Principiul de baza



- bombardarea probei cu un fascicol de raze X
 - razele X difuzate interfera intre ele
 - intensitatea prezinta maxime in diferite directii
- ⇒ *fenomen de difractie*

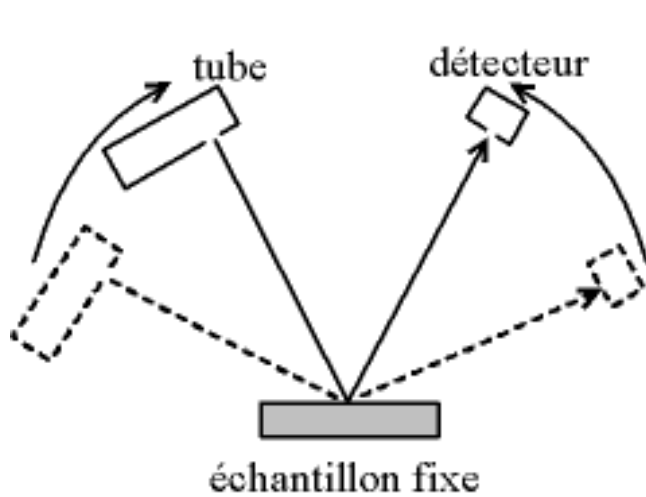
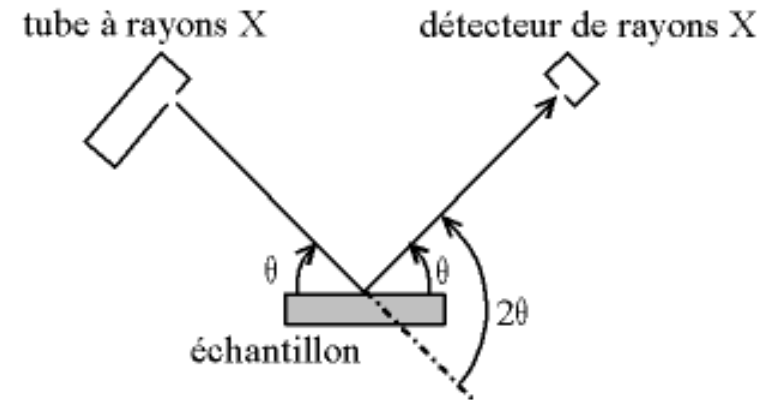
Inregistrarea intensitatii detectate in functie de unghiul de deviatie



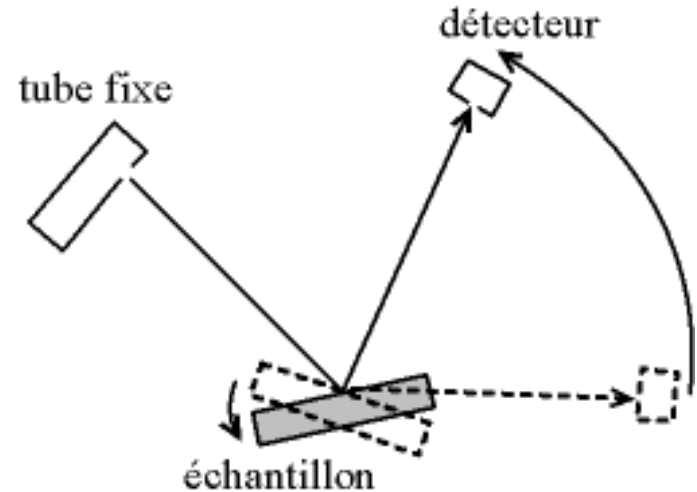
6. Radiatii X

Difracția Bragg-Bretano

- modul de difracție cel mai curent utilizat
- achiziționarea unei intensități puternice datorită geometriei fascicolului



montage thêta-thêta

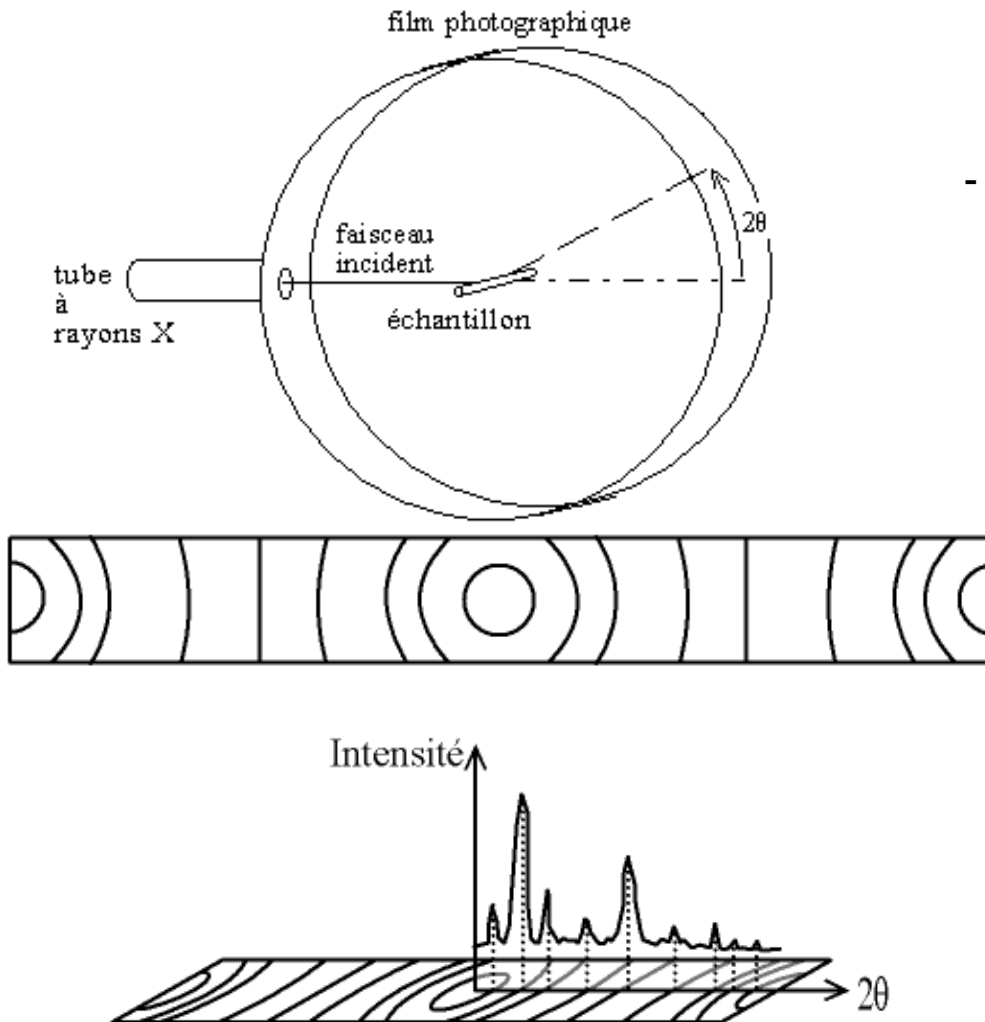


montage thêta-2thêta



6. Radiatii X

Camera Debye – Sherrer



- cel mai simplu principiu de masura

- razele X difractate formeaza conuri
-
- in urma imprimarii pe filmul fotografic obtinem cercuri (inele Debye)



6. Radiatii X

Alegerea tipului de radiație folosită depinde de

- Materialul de investigat
 - Fluorescență
 - Absorbție
 - etc.

Fluorescența

- apare când radiația incidentă scoate electroni de pe pătura K a atomului \Rightarrow radiație adițională

Absorbția

- Dacă un element din probă are numărul atomic mai mic decât cel al anodului



6. Radiatii X

Exemplu:

Anod/Radiație: Cu/CuK α ($Z = 29$), energie 8.04 keV

Probă: Fe ($Z = 26$), energia de ionizare pentru electronii păturii K $\cong 7$ keV

\Rightarrow Radiatiile CuK α au energie suficientă pentru extragerea unui electron de pe pătura K a fierului. \Rightarrow emisie de radiație de fluorescență

Soluție:

Folosirea CrK α , $E = 5.41$ keV.

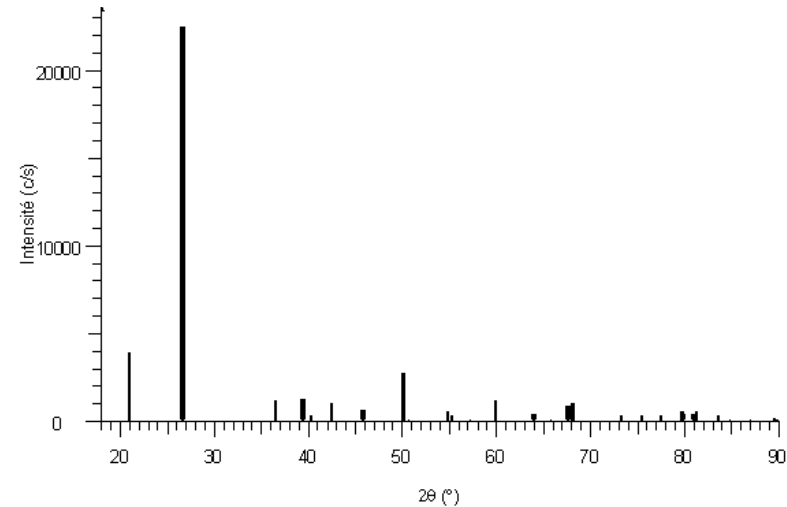


6. Radiatii X

Semnatura caracteristica a unei faze

- fiecare faza prezinta propria sa semnatura
- pentru fiecare faza putem realiza o lista a peak-urilor de difractie (pozitii si intensitati de difractie)
- fiecare peak de difractie este reprezentat cu ajutorul indicilor Miller

SiO ₂	2 θ °	<i>l</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
	20.856	171	1	0	0
	26.636	999	1	0	1
	36.541	53	1	1	0
Silicon Oxide	39.462	47	0	1	2
Quartz low, syn	40.286	9	1	1	1
	42.447	37	2	0	0
	45.789	14	2	0	1
	50.134	120	1	1	2
	50.614	2	0	0	3
	54.867	22	0	2	2
	55.318	11	1	0	3

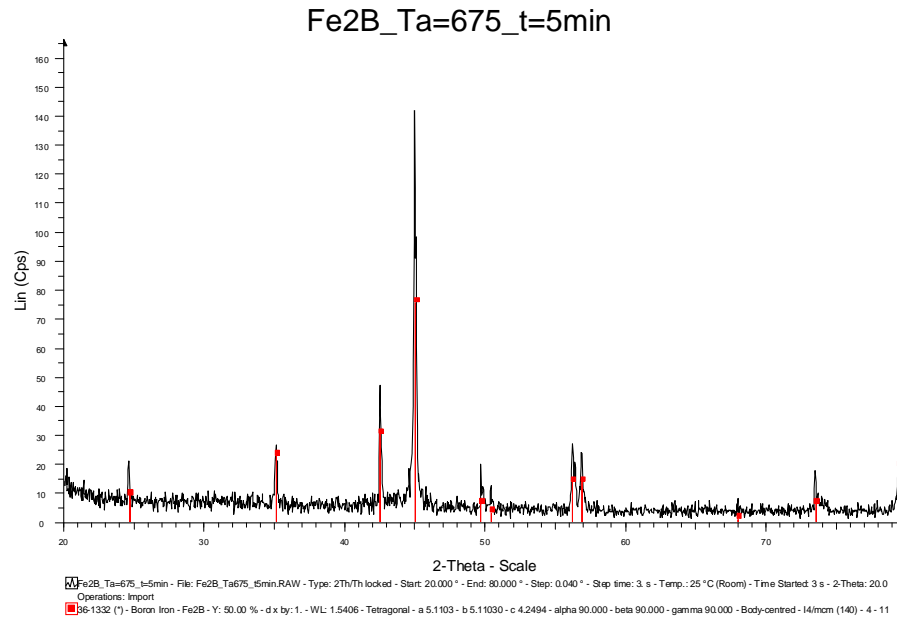




6. Radiatii X

Analiza unui compus necunoscut

- compararea difractogramei masurate cu un catalog al fiselor teoretice existente
- difractograma este rezolvata daca fiecare intensitate de difractie (peak) vizibila corespunde unei fise selectionate



Semnatura unui compus poate fi alterata: - unele peak-uri sunt ascunse de catre peak-uri ale altei faze (superpozitie de peak-uri)
- compusul nu este pur

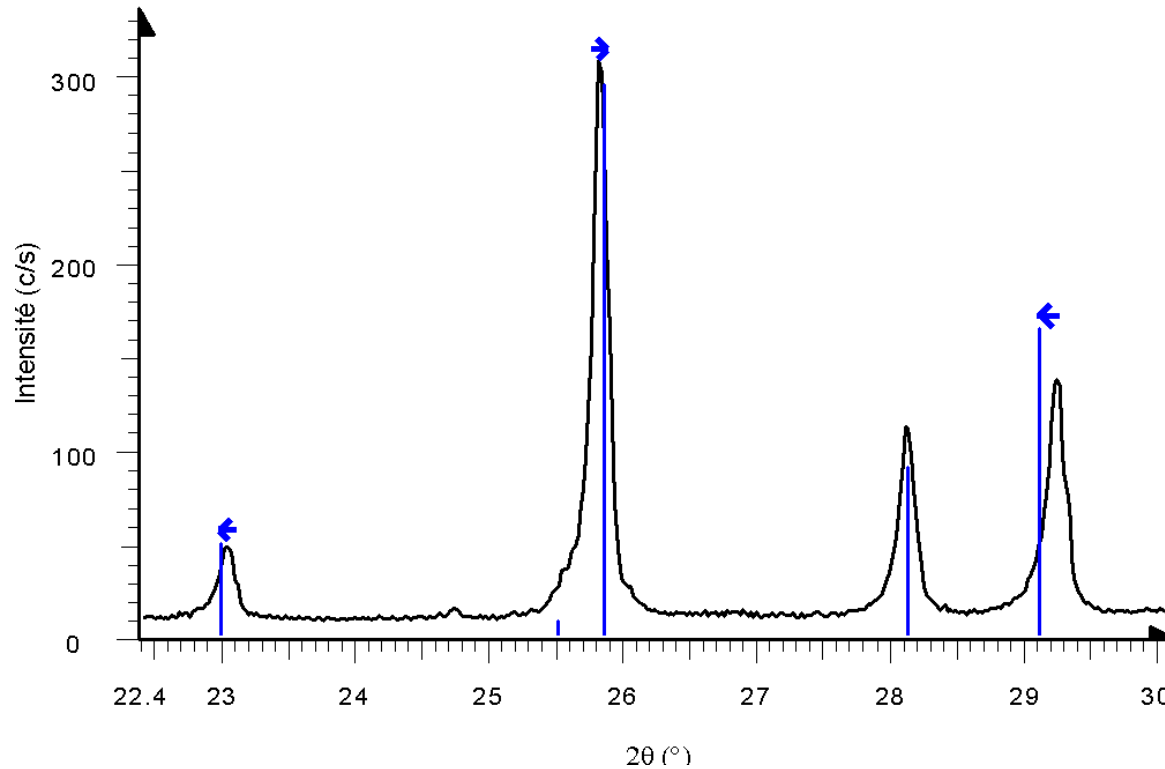


6. Radiatii X

Probleme de identificare

A. Decalarea intensitatilor de difractie :

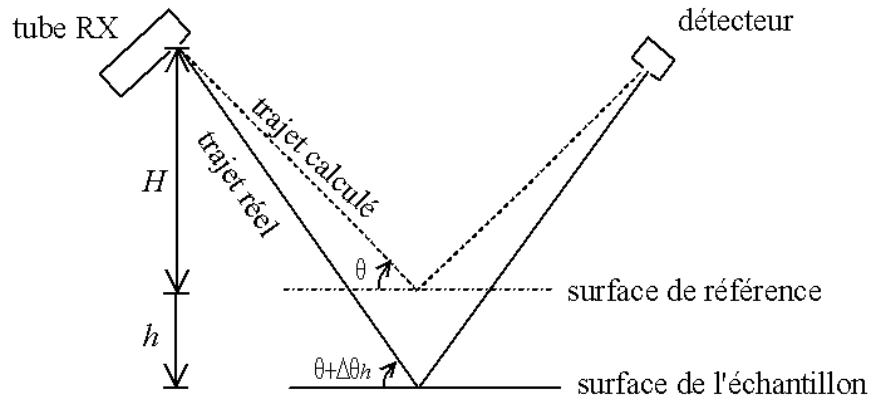
- pozitia probei nu este buna (problema de preparare)
- compusul prezinta impuritati





6. Radiatii X

Inaltimea probei



- suprafata analizata este deasupra sau sub un nivel bine stabilit \Rightarrow unghiul de deviatie 2θ al fascicolului difera fata de unghiul calculat de catre aparat

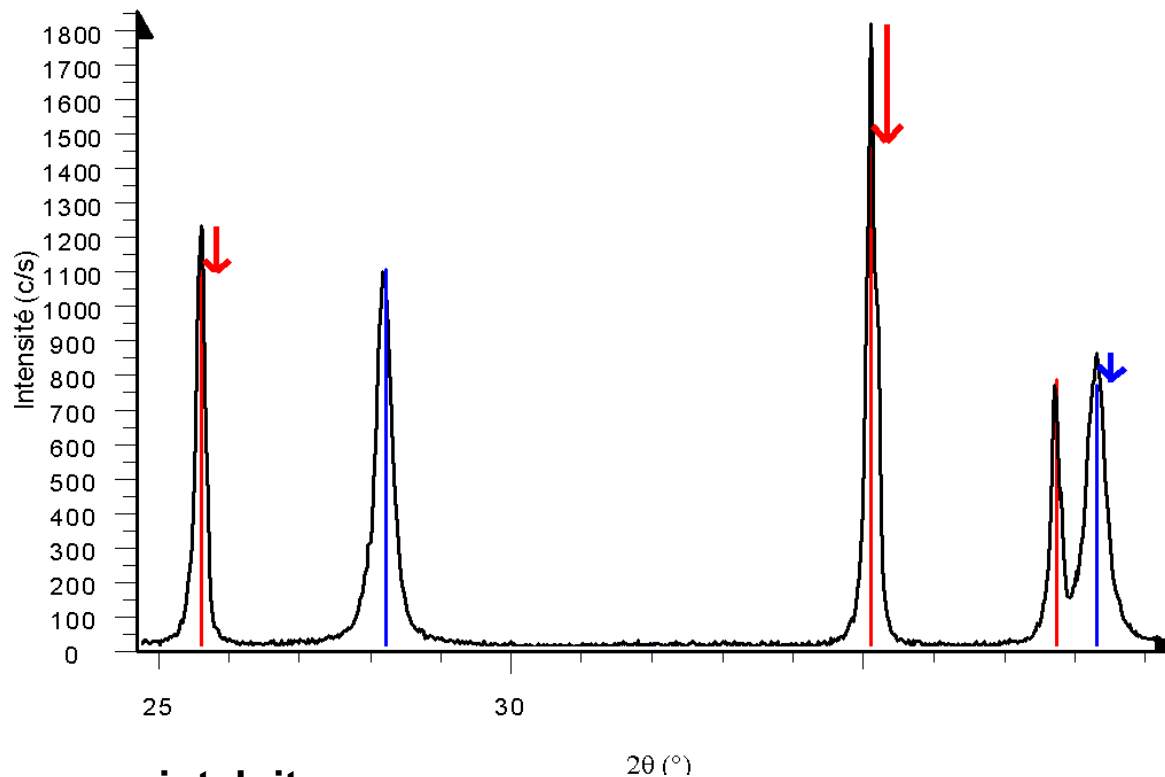
Obs.* - peak-uri decalate cu valoarea $\Delta 2\theta$ fata de pozitia asteptata $\Delta 2\theta = -2 \cdot \cos(\theta) h/R$
- o achizitie intre 0 si 70° (in 2θ) $\cos\theta$ trece de la 1 la 0.82 ; decalaj aproape identic
- distinctie greu de realizat intre o problema de goniometru sau a pozitionarii probei



6. Radiatii X

Variatia inaltimilor relative :

- orientari preferentiale
- cristalitele sunt prea mari
- suprapunerea peak-urilor de difractie



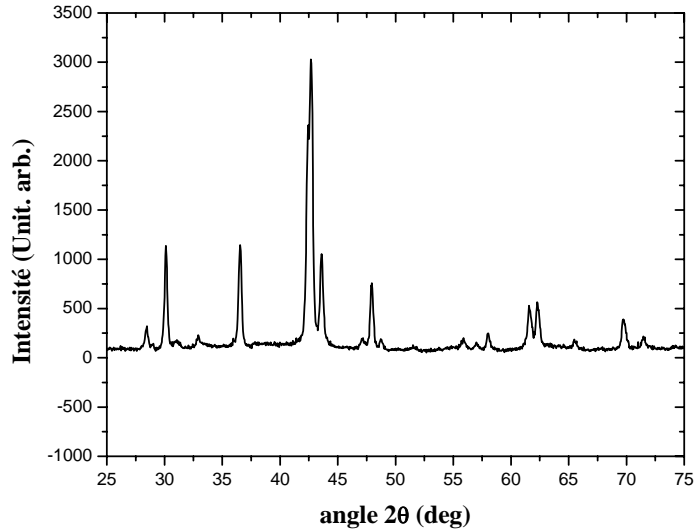
Alte fenomene intalnite :

- asemanarea dintre semnaturile mai multor faze
- o faza este prezenta in cantitati mici



6. Radiatii X

Ajustarea parametrilor de retea



- simularea unei difractograme teoretice
- compararea difractogramei simulate cu cea reala
- afinarea parametrilor structurali incercand reproducerea curbei masurate

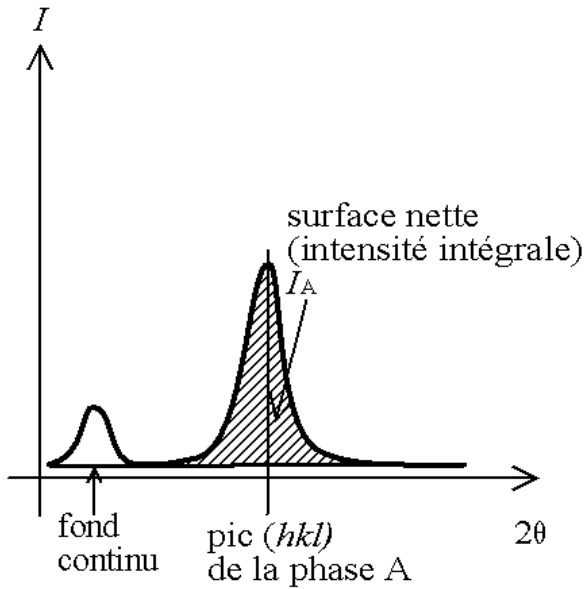
substituirea unui atom intr-un compus poate induce :

- o dilatare a retelei cristaline
- o contractie a retelei cristaline



6. Radiatii X

Analiza cantitativa



- o proportie insemnata a unei faze determina o suprafata neta mare a peak-urilor de difractie
- posibilitatea calcularii compozitie probei

Ex. - considerand ca probele absorb radiatia X in aceeasi masura :

$$C_A = m_A \cdot I_A \text{ unde } C_A - \text{concentratia masica a fazei A in proba}$$

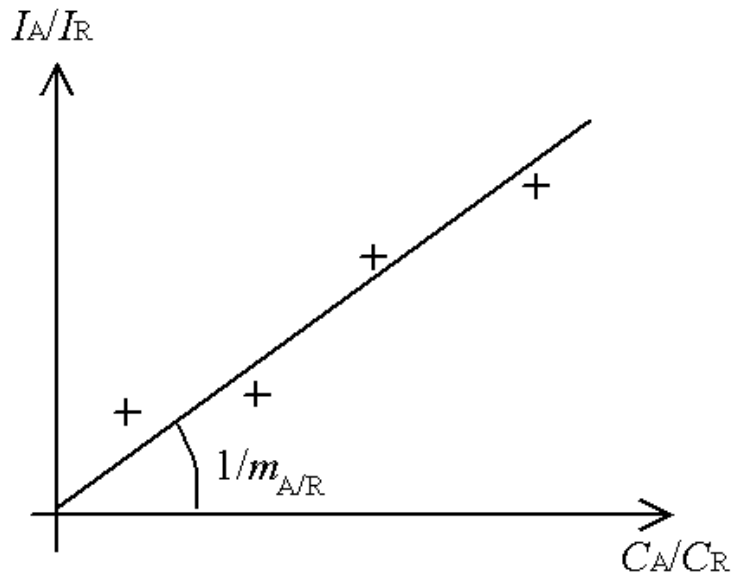
m_A - coeficientul de etalonaj
(inversul suprafetei peak-ului unei probe constituita in intregime de A)

I_A - suprafata peak-ului fazei A
(fiecare peak generat de faza A are un coeficient m diferit)



6. Radiatii X

- absorbtia radiatiei X diferita pentru faze diferite
- corectarea efectului de absorctie cu un etalon intern



- etalon intern - faza de referinta R perfect cristalizata introdusa intr-o proportie cunoscuta

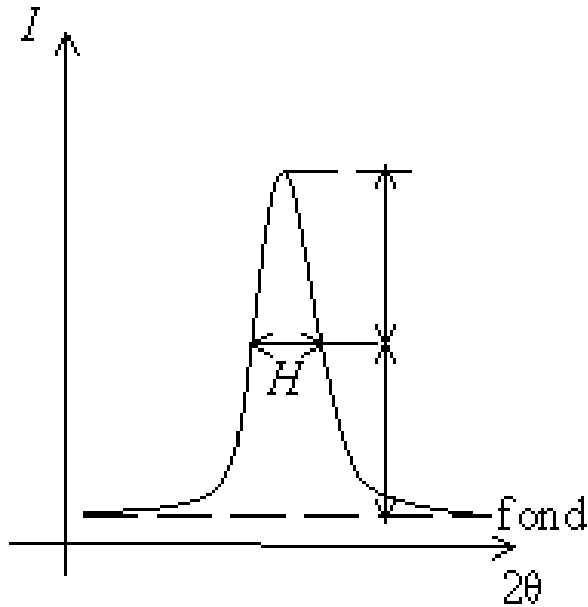
$$C_A/C_R = m_{A/R} * I_A/I_R$$

Metoda Rietveld - simularea difractogramei de difractie pentru concentratii date
- permite simularea superpozitiei peak-urilor



6. Radiatii X

Largimea peak-urilor de difracție



Largimea la semi-inaltime

- pozitia in 2θ a unui peak este impusa de structura cristalografica
- suprafata neta a unui peak este impusa de catre proportia fazei din compus

Pentru o suprafata data :

- un peak poate sa fie mai larg sau mai ingust \Rightarrow largimea unui peak caracterizata prin largimea sa la semi-inaltime H

H determinat de 2 parametri ai compusului :

1. micro-tensiunile reziduale
2. marimea cristalitelor



6. Radiatii X

Marimea cristalitelor

- cu cat cristalitele sunt mai mici cu atat peak-urile de difractie sunt mai largi (efect vizibil pentru cristalite cu diametre $< 1\mu\text{m}$)
- in raport cu un peak masurat pe un compus cu cristalite mari - largimea peakului (H) este data de formula lui Sherrer :

$$H = k \cdot \lambda / (\tau \cdot \cos\theta)$$

- unde :
- k - factorul de forma (depinde de forma si dimensiunile cristalului)
 - τ - diametrul cristalitelor
 - λ - lungimea de unda a razelor X

Obs. In realitate cristalitele nu au o marime unica – ci o distributie de marimi

6. Radiatii X

DETECTORI

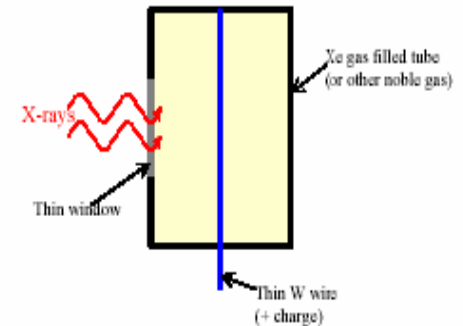
- proporționali
- cu scintilație
- cu corp solid

Detectorii proporționali:

Sunt cei mai des folosiți în difractometria RX

- raxele X pătrund în tub și sunt absorbite de atomii gazului \Rightarrow emiterea unui fotoelectron
- fotoelectronii atrași de firul de W \Rightarrow semnal.

Sarcina colectată de firul de W e proporțională cu energia fotonului re RX incident.. Aceasta permite distingerea între fotoni cu energii (λ) diferite.



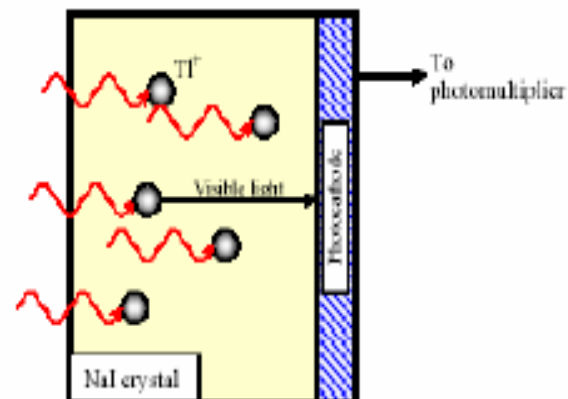
6. Radiatii X

Detectori cu scintilație

Folosesc cristale de NaI dopate cu ioni de Taliu (Tl^+) lipite de un fotocatod și tubul fotomultiplicatorului.

- (i) razele X incidente produc fluorescența cristalului (violet)
- (ii) scintilația apare pentru fiecare foton RX absorbit
- (iii) lumina este măsurată cu un fotomultiplicator atașat fotocatodului
- (iv) cantitatea de lumină emisă este proporțională cu intensitatea RX
- (v) mărimea pulsurilor este proporțională cu energia RX

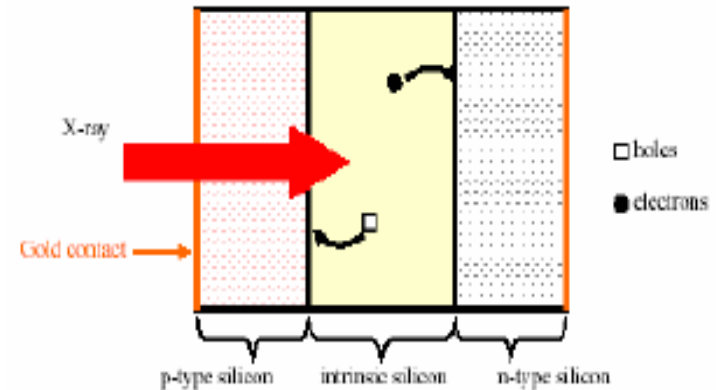
Detectorii cu scintilație au rezoluție mai mică decât cei proporționali



6. Radiatii X

Detectori cu corp solid

Bazați pe dioda PIN



- (i) RX excită electroni din banda de valență în cea de conducție \Rightarrow pereche electron-gol
- (ii) potențialul aplicat jncțiunii separă electronii de goluri \Rightarrow puls de sarcină care este măsurat
- (iii) numărul de electroni sau goluri este direct proporțional cu energia fotonului RX
- (iv) detectorii cu corp solid au cea mai bună eficiență și rezoluție

Si(Li)

permite separarea $K\alpha$ și $K\beta$

utilizatorul poate selecta oricare din cele două lungimi de undă