

Дифрактограммы Дебая - Шеррера порошковых образцов - с гексагональной структурой кристаллической решетки



Физика

Современная физика

Природа рентгеновского излучения и его применение



Уровень сложности

твердый



Размер группы

2



Время подготовки

45+ Минут



Время выполнения

45+ Минут

PHYWE
excellence in science

Общая информация

Описание

PHYWE
excellence in science

Экспериментальная установка

Большинство применений рентгеновских лучей основано на их способности проходить сквозь вещество. Поскольку эта способность зависит от плотности вещества, становится возможным получение изображений внутренних частей объектов и даже людей. Это находит широкое применение в таких областях, как медицина или безопасность.

Дополнительная информация (1/2)

Предварительные

знания



Предварительные знания, необходимые для этого эксперимента, приведены в разделе "Теория".

Принцип



Образец поликристаллического порошка цинка облучается излучением рентгеновской трубки с медным анодом. Счетчик Гейгера-Мюллера автоматически поворачивается для регистрации излучения, конструктивно отраженного от различных плоскостей решетки кристаллитов. Диаграмма Дебая-Шеррера регистрируется автоматически. Оценка картины не только позволяет присвоить брэгговские рефлексы к отдельным плоскостям решетки и, таким образом, получить соответствующий тип решетки Брэве, но и получить значение расстояния между ними, а также константы решетки цинка и числа атомов в элементарной ячейке.

Дополнительная информация (2/2)



Обучение

цель



Задачи

Цель этого эксперимента - исследовать диаграммы Дебая-Шеррера для геометрии Брэгга-Брентано.

1. Запишите интенсивность рентгеновского излучения C_u , рассеянного образцом порошка цинка, в зависимости от угла рассеяния.
2. Вычислите расстояния между плоскостями решетки из угловых положений отдельных линий Брэгга.
3. Присвойте рефлексы Брэгга к соответствующим плоскостями решетки цинка и определите ее тип решетки Брэве.
4. Определите количество атомов в элементарной ячейке.

Теория (1/3)

Когда рентгеновские лучи с длиной волны λ падают на плоскости кристаллической решетки с расстоянием d под углом скольжения θ , тогда отраженные лучи будут подвергаться конструктивной интерференции только при выполнении условия Брэгга, т.е.:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

Условие Брэгга подразумевает, что все волны, рассеянные атомом, находятся в фазе и поэтому усиливают друг друга, в то время как частичные волны, рассеянные в направлениях, не удовлетворяющих условиям Брэгга, имеют противоположную фазу и поэтому гасят друг друга. Однако более реалистичный взгляд на это должен учитывать фактические фазовые соотношения всех парциальных волн, рассеянных атомом в определенном направлении. Если в элементарной ячейке имеется N атомов, то общая амплитуда рентгеновских лучей, рассеянных ячейкой, описывается структурным фактором F , который рассчитывается путем суммирования атомных коэффициентов рассеяния f отдельных N атомов с учетом их фаз.

Теория (2/3)

В общем случае для F справедливо следующее:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \cdot e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (2)$$

где h, k, l = индексы Миллера отражающих плоскостей решетки и u_n, v_n, w_n координаты атомов в долях от конкретных длин ребер элементарной ячейки. Поскольку F в общем случае является комплексным числом, общая интенсивность рассеяния описывается как: $|F_{hkl}|^2$.

Элементарная ячейка гексагональной системы с наиболее плотной упаковкой сфер содержит два атома с позициями (000) и $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$. Согласно уравнению (2), структурный фактор F для этого типа решетки определяется выражением:

$$F = f \left(e^{2\pi i(0)} + e^{2\pi i\left(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + \frac{1}{2}l\right)} \right)$$

Теория (3/3)

В таблице 1 приведены правила отбора для структурного фактора F .

Таблица 1: Правила отбора для структурного фактора F гексагональных кристаллических систем

$h + 2k \mid$	$ F ^2$
$3n$ нечетное число	0
$3n$ четное число	$4f^2$
$3n \pm 1$ нечетное число	$3f^2$
$3n \pm 1$ четное число	f^2

$n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$

Для гексагональной кристаллической системы расстояние d между отдельными плоскостями решетки с индексами (hkl) получается из квадратичной формы:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (a, c = \text{постоянные решетки}) \quad (4)$$

Из этого уравнения и уравнения (1) при $n = 1$ получается квадратичное уравнение Брэгга:

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (5)$$

Оборудование

Позиция	Материал	Пункт No.	Количество
1	XR 4.0 X-ray Базовая рентгеновская установка, 35 кВ	09057-99	1
2	XR 4.0 X-ray Гониометр для рентгеновской установки, 35 кВ	09057-10	1
3	XR4 Съёмная рентгеновская трубка Plug-in Cu tube	09057-51	1
4	XR 4.0 Рентгеноструктурный анализ, расширение	09145-88	1
5	Вазелин, белый, 100 г	30238-10	1
6	Цинк, порошок, 500 г	31979-50	1

PHYWE
excellence in science



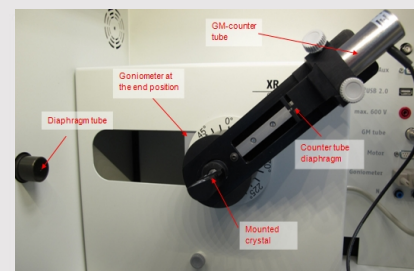
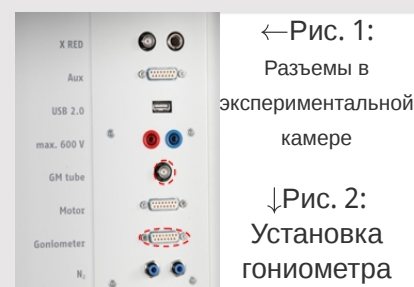
Подготовка и выполнение работы

Подготовка

PHYWE
excellence in science

Подключите гониометр и счетчик Гейгера-Мюллера к соответствующим гнездам в экспериментальной камере (см. красная маркировка на рис. 1). Блок гониометра с кристаллом анализатора должен располагаться в крайнем положении с правой стороны. Закрепите трубку счетчика Гейгера-Мюллера с держателем на заднем упоре направляющих. Не забудьте установить перед счетчиком диафрагму (см. рис. 2). Вставьте диафрагменную трубку диаметром 2 мм в выходное отверстие блока подключения трубки.

Для калибровки: Убедитесь, что в параметры гониометра введен правильный кристалл. Затем выберите "Меню", "Гониометр", "Автокалибровка". Теперь прибор определит оптимальные положения кристалла и гониометра относительно друг друга, а затем и положения пиков.



Выполнение работы

- Подключите рентгеновскую установку через USB-кабель к USB-порту компьютера (нужный порт рентгеновской установки отмечен на рисунке 3).
- Запустите программное обеспечение `measure`. На экране появится виртуальная рентгеновская установка.
- Вы можете управлять рентгеновской установкой, нажимая на различные функции на виртуальной рентгеновской установке и под ней. Кроме того, Вы можете изменить параметры на самой рентгеновской установке. Программа автоматически примет настройки.



Рис. 3: Подключение компьютера

Выполнение работы



Рис. 4: Часть интерфейса программного обеспечения

- Нажмите на экспериментальную камеру (см. красную маркировку на рисунке 4), чтобы изменить параметры эксперимента.
- Если Вы нажмете на рентгеновскую трубку (см. красную маркировку на рис. 4), можно изменить напряжение и ток рентгеновской трубки. Выберите параметры, как показано на рис. 5.

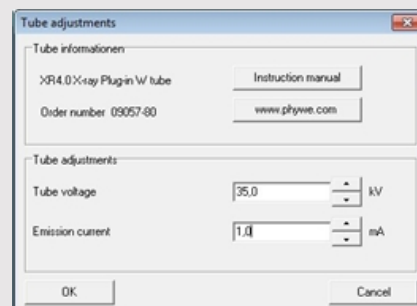
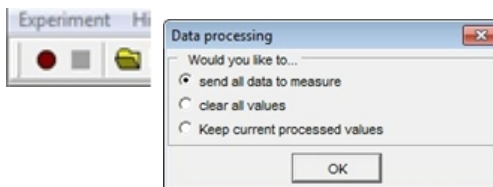


Рис. 5: Настройки напряжения и силы тока

Выполнение работы (3/5)

- Начните измерение, нажав на красный круг:
- После измерения появится следующее окно:



- Выберите первый пункт и подтвердите выбор нажатием кнопки ОК. Теперь измеренные значения будут переданы непосредственно в программу `measure`.
- В конце данного руководства вы найдете краткое введение в оценку полученных спектров.

Выполнение работы (4/5)

Обзор настроек гониометра и рентгеновской установки:

- Режим сопряжения 1:2
- Ширина углового шага $0,1^\circ$
- Диапазон сканирования: $10^\circ - 60^\circ$ bzw. Mit Filter: $10^\circ - 28^\circ$
- Анодное напряжение $U_A = 35 \text{ кВ}$ $U_A=35\text{кВ}$; анодный ток $I_A = 1 \text{ мА}$
- Скорость сканирования, если необходимо зарегистрировать только очень интенсивные рефлексные линии, то сканирование может быть относительно быстрым - $10 \text{ с}/^\circ$. Для идентификации более слабых линий требуется скорость сканирования не менее $40 \text{ с}/^\circ$ для лучшего соотношения сигнал/шум.

Выполнение работы (5/5)

Подготовка образцов:

Образец должен быть настолько мелкопорошковым, чтобы при растирании его между пальцами не ощущалось зерен. Относительно высокую концентрацию образца можно получить, смешав порошок с небольшим количеством вазелина. Для этого перенесите небольшое количество образца на лист бумаги и с помощью шпателя разомните его до состояния твердой пасты. Чтобы достичь как можно более высокой концентрации материала, используйте малое количество вазелина (на кончике шпателя). Залейте относительно твердую пасту в образец для порошковых проб и разровняйте до поверхности. Используйте универсальный держатель для кристаллов, чтобы удерживать образец.



Оценка

Задание 1

На рис. 6 показан спектр Дебая-Шеррера германия *Ge*.

Поскольку для монохроматизации рентгеновских лучей фильтр не используется, при оценке отдельных линий необходимо учитывать тот факт, что очень интенсивные линии, возникающие в результате K_α -излучения, сопровождаются вторичными линиями, которые являются результатом более слабого K_β -излучения. Эти пары линий можно идентифицировать с помощью уравнения (1).. Именно оно приблизительно справедливо при $\lambda(K_\alpha) = 154.18$ нм и $\lambda(K_\beta) = 139.22$ нм

$$\frac{\lambda(K_\alpha)}{\lambda(K_\beta)} = \frac{\sin(\theta_\alpha)}{\sin(\theta_\beta)} \approx 1.1 \quad (6)$$

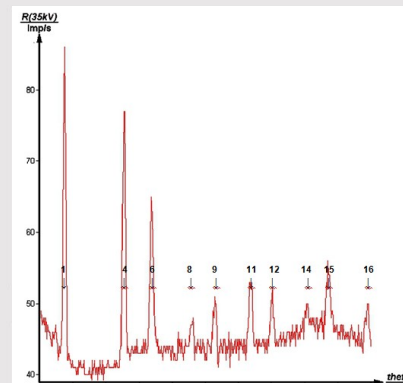


Рис. 6: Брэгговские линии цинка $Cu - K_\alpha$ и $Cu - K_\beta$

Задание 1 (часть 2)

Эти значения соответствуют коэффициентам значений $\sin \varphi$ (табл. 4) пар линий 2-1, 4-3, 6-5 и 8-7, что показывает, что линии 1, 3, 5 и 7 происходят из CuK_β -излучения.

Правильность этого вывода может быть продемонстрирована контрольным измерением (см. Рис. 7) с использованием диафрагменной трубки с никелевой фольгой для снижения интенсивности K_β -излучения. Рефлексы на рис. 6, которые ранее были отнесены к линиям K_β больше не видны. Поскольку интенсивность K_β -излучения также несколько ослабляется Ni-фольгой, обнаружение рефлексов слабой интенсивности при больших углах скольжения затрудняется при ее использовании.

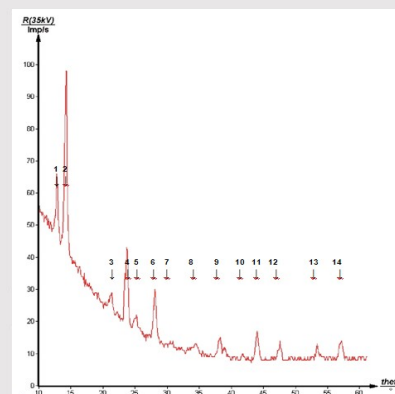


Рис. 7: Брэгговская диаграмма цинка только с лучом $Cu - K_\alpha$ (никелевый фильтр)

Задание 2 и 3

Для оценки спектра уравнение (5) переставляется следующим образом:

$$\sin^2(\theta) = A(h^2 + hk + k^2) + Bl^2 \text{ с } A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \text{ и } B = \frac{\lambda^2}{4c^2} \quad (7)$$

Значение для A определяется исключительно линиями hk . При $l = 0$ из уравнения (7) следует, что:

$$\sin^2(\theta) = A(h^2 + hk + k^2) \quad (8)$$

Допустимые значения для $(h^2 + hk + k^2)$ это 1, 3, 4, 7, 9, 12, ... (см. таблицу 2).

Разделите $\sin^2(\theta)$ значения на 3, 4, 7, ... и найдите коэффициенты, которые равны друг другу или значениям $\sin^2(\theta)$, так как можно предположить, что они принадлежат линиям hk .

Здесь необходимо исследовать только первые рефлексные линии, так как они всегда принадлежат плоскостям решетки с низким индексом (см. Таблицу 3).

hk	1	0	1	2	0	2	3	0	2	3	1
$h^2 + hk + k^2$	1		3	4		7	9		12	13	

Таблица 2: Допустимые комбинации h, k

Задание 2 и 3 (часть 2)

Первая остоянная решетки a :

- Из таблицы 3 видно, что для линий 3 и 8 значения, выделенные жирным шрифтом, почти совпадают.
- При расчете их среднего значения получается $A = 0,1117$.
- Используя это значение для A и $\lambda(K_\alpha) = 154.18 \text{ нм}$ из уравнения (6) следует, что для первой постоянной решетки: $a = 266,3 \text{ нм}$.
- Если провести эксперимент, который напрашивается сам собой, т.е. присвоить значение $A = 0,1117$ строке 3 индекса 100, тогда значение $\sin^2(\theta)$ линии 8 должно быть отнесено к рефлексу 110, так как оно примерно в 3 раза больше соответствующего значения линии 3.
- Теперь вычтите A , $3A$, $4A$ и т.д. из значений $\sin^2(\theta)$ и найдите значения Bl^2 , которые находятся в соотношении друг к другу 1, 4, 9, 16 и т.д.:

Задание 2 и 3 (часть 3)

Линия	θ [°]	$\sin(\theta)$	$\sin^2(\theta)$	$\sin^2(\theta)/3$	$\sin^2(\theta)/4$	$\sin^2(\theta)/7$	hkl
1	16,25	0,2798	0,0783	0,0261	0,0196	0,0112	
2	18,18	0,3120	0,0973	0,0324	0,0243	0,0139	
3	19,58	0,3351	0,1123	0,0374	0,0281	0,0160	1 0 0
4	21,71	0,3699	0,1368	0,0456	0,0342	0,0195	
5	24,17	0,4094	0,1676	0,0559	0,0419	0,0239	
6	27,28	0,4583	0,2101	0,0700	0,0525	0,0300	
7	31,38	0,5207	0,2711	0,0904	0,0678	0,0387	
8	35,26	0,5773	0,3333	0,1111	0,0833	0,0476	1 1 0
9	38,39	0,6210	0,3857	0,1286	0,0964	0,0551	

Таблица 3: Оценка линий K_α для определения постоянной решетки a .

Задание 2 и 3 (часть 4)

Вторая постоянная решетки c :

Из таблицы 4 мы видим, что значения 0,0251, $\{1/4(0,0973+0,0984+0,0976+0,0954) = 0,0972\}$, 0,2216 и 0,3857 приблизительно соответствуют этому. Таким образом, B можно определить из соотношений: $0,0251 = 1^2 B$, $0,0972 = 2^2 B$, $0,2216 = 3^2 B$, $0,3857 = 4^2 B$. Найдено среднее значение $B = 0,0245$.

Вторая постоянная решетки для гексагональной решетки может быть получена с помощью этого значения для B и уравнения (6): $c = 492,5$ пм. Кроме того, следует, что линии 2 и 9 имеют индексы 002 и 004, так как при $(h^2 + hk + k^2) = 0$, из уравнения (6):

Линия 2: $\sin^2(\theta) = 0,0972 = B \cdot l^2 = 0,0245 \cdot l^2 \rightarrow l = 1,99 \approx 2$

Линия 9: $\sin^2(\theta) = 0,3857 = B \cdot l^2 = 0,0245 \cdot l^2 \rightarrow l = 3,96 \approx 4$ ((hkl) могут быть только целыми числами)

Линия 4, например, имеет индексы $h = 1$, $k = 0$ и $l = 1$, как: $\sin^2(\theta) = 0,1368 \approx A + B = 0,1362$ или $\sin^2(\theta) - A = 0,0251 \approx B = 0,0245$.

Задание 2 и 3 (часть 5)

Индексы всех остальных линий, за исключением линий 1, 5 и 7, могут быть соответственно найдены, как показано в таблице 4.

Линия $\sin^2(\theta) \sin^2(\theta) - A \ hkl$				Линия $\sin^2(\theta) \sin^2(\theta) - A \sin^2(\theta) - 3A \sin^2(\theta) - 4A \ hkl$					
1	0,0783		002 (K_β)	8	0,3333	0,2216			110
2	0,0973		002	9	0,3857	0,2740	0,0506		004
3	0,1123	0,0006	100 и 101 (K_β)	10	0,4327	0,3210	0,0976		112
4	0,1368	0,0251	101	11	0,4712	0,3595	0,1361	0,0244	201
5	0,1676	0,0559	102 (K_β)	12	0,5422	0,4305	0,2071	0,0954	202
6	0,2101	0,0984	102	13	0,6643	0,5526	0,3292	0,2175	203
7	0,2711	0,1594	110 (K_β)	14	0,7223	0,6106	0,3872	0,2755	105

Таблица 4: Оценка линий для определения постоянной решетки c и присвоения индексов Миллера.

Задание 4

Эксперимент дает значения для $a = 266,3$ пм и $c = 492,5$ пм для двух постоянных решетки гексагональной решетки цинка (табличные значения для постоянных решетки: $a = 266,5$ пм и $c = 494,7$ пм)

При делении общей массы M элементарной ячейки на ее объем V получается плотность ρ , так что:

$$\rho = \frac{M}{V} = n \cdot m \cdot \frac{1}{V} \quad c \quad m = \frac{m_A}{N} \rightarrow n = \frac{\rho \cdot N \cdot \left(\frac{1}{2} \sqrt{3a^2 \cdot c}\right)}{m_A} \quad (9)$$

где n = число атомов или молекул в элементарной ячейке; m = атомная/молекулярная масса; m_A = атомный/молекулярный вес; $N = 6.022 \cdot 10^{23}$ = число Авогадро. Ниже приведены известные значения для цинка, $\rho = 7.14$ г/см³ и $m_A = 63.38$ г.

Используя эти значения и $a = 266,51$ пм и $c = 494,7$ пм в уравнении (9), $n = 2.06 \approx 2$ получается, т.е. в элементарной ячейке решетки цинка находится 2 атома.