

Рентгеновское изучение гексагональных кристаллических структур / метод Дебая-Шерера



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



Фольга из поликристаллического циркония облучается рентгеновскими лучами. Полученные в результате отражения Дебая-Шеррера фотографии и затем оцениваются.

Дополнительная информация (2/2)



Обучение

цель



Задачи

Цель этого эксперимента - проанализировать кристаллическую структуру циркония.

1. Сфотографируйте концентрические окружности (рефлексы) Дебая-Шеррера от тонкой поликристаллической циркониевой фольги.
2. Присвойте кольца Дебая-Шеррера соответствующим плоскостям решетки.
3. Вычислите постоянные решетки циркония.
4. Определите количество атомов в элементарной ячейке.

Теория (1/4)

На атомах рентгеновские лучи рассеиваются электронами атомов. В результате рассеивающая способность атома, которая представлена атомным форм-фактором f (атомным фактором рассеяния), пропорциональна количеству электронов в этих атомах и, таким образом, также атомному номеру Z :

$$f \propto Z \quad (1)$$

Если атомы в твердом теле расположены периодическим образом, рентгеновские лучи могут конструктивно отражаться от плоскостей решетки. Если при этом выполняется условие Брэгга (2), то они интерферируют конструктивным образом:

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

(d = межплоскостное расстояние; θ = угол наклона; λ = длина волны; $n = 1, 2, 3, \dots$)

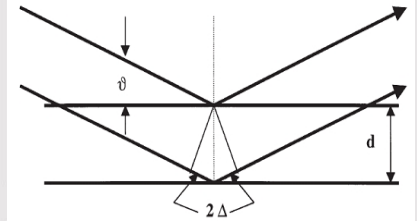


Рис. 1: Брэгговское рассеяние на паре плоскостей решетки

Теория (2/4)

Интенсивность I рассеянного излучения пропорциональна квадрату так называемого структурного фактора f . Последний получается суммированием парциальных волн, рассеянных на отдельных n -атомах, и их фаз. Если n -атомов в элементарной ячейке имеют координаты u_n, v_n, w_n , то для $F(h,k,l)$ с индексами Миллера h, k, l отражающей плоскости решетки справедливо следующее соотношение:

$$F(h, k, l) = \sum_n f_n \cdot \exp[-2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (3)$$

Гексагональная элементарная ячейка имеет атомы с координатами (000) и $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$. При таких координатах уравнение (3) приводит к следующим условиям для $|F|^2$:

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

Теория (3/4)

Поликристаллический образец состоит из множества кристаллитов с различной пространственной ориентацией. Когда моноэнергетические рентгеновские лучи падают на такой образец, всегда будут существовать некоторые кристаллиты, положение которых по отношению к первичному пучку удовлетворяет условию Брэгга. Следовательно, все отражения, принадлежащие определенному межплоскостному расстоянию, расположены на мантии конуса с углом θ (см. рис. 2). Таким образом, рентгеновская пленка, расположенная перпендикулярно оси конуса, будет записывать концентрические круги как отраженные изображения (кольца Дебая-Шеррера).

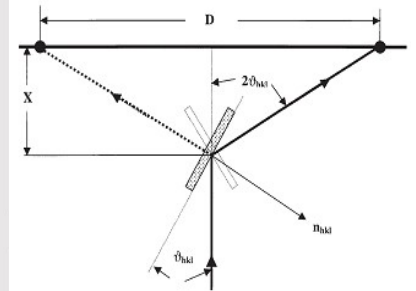


Рис. 2: Геометрия рассеяния фотограмм Дебая-Шеррера.

Теория (4/4)

Если диаметр отражающего кольца равен D , а x - расстояние между образцом и пленкой, то для угла скольжения θ получаются следующие результаты (см. рис. 2):

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{D}{2x}\right) \quad (4)$$

Межплоскостные расстояния $d_{h,k,l}$ в гексагональной решетке с постоянными решетки a и c вытекают из квадратной формы:

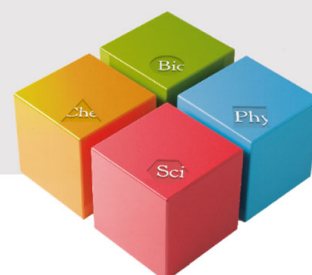
$$\frac{1}{d_{h,k,l}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

Используя (4) и (5) и $n = 1$, получаем из (2):

$$\sin^2(\theta_{hkl}) = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (6)$$

Оборудование

Позиция	Материал	Пункт No.	Количество
1	XR 4.0 X-ray Базовая рентгеновская установка, 35 кВ	09057-99	1
2	XR4 Съёмная рентгеновская трубка Plug-in Cu tube	09057-51	1
3	XR 4.0 Рентгеноструктурный анализ, расширение	09145-88	1



Подготовка и выполнение работы

Выполнение работы (1/3)

Перед началом эксперимента выньте гониометр из экспериментальной камеры. Затем вставьте трубку диафрагмы с фольгой из Zr ($d = 0,005$ мм) в выходное отверстие рентгеновского съемного блока. Поместите пленку в темноте в держатель пленки (см. рис. 3) и убедитесь, что держатель плотно закрыт. Закрепите держатель в держателе флуоресцентного экрана и расположите его на внутренней оптической скамье на расстоянии $x \approx 35$ мм от кристалла. Точное определение этого расстояния очень важно для последующей оценки. Плоскость пленки должна быть параллельна поверхности кристалла.

Рентгеновская трубка используется на максимальной мощности (анодное напряжение $U_A = 35$ кВ, анодный ток $I_A = 1$ мА). Время экспозиции 2,5 часа может быть установлено и активировано следующим образом:



Рис. 3: Положение пленки в держателе пленки

Выполнение работы (2/3)



Рис. 4



Рис. 5

- Выберите рабочие параметры трубки в разделе «Параметры рентгеновского излучения» и подтвердите их нажатием «Enter».
- В «Меню» выберите «Таймер» (рис. 4) → «Продолжительность». Установите желаемое время с помощью кнопок со стрелками. Подтвердите нажатием «Enter».
- Появится окно «Режим». Выберите «Вкл.» И подтвердите нажатием «Enter» (рис. 5).
- Чтобы начать эксперимент, закройте и заблокируйте раздвижную дверцу и нажмите кнопку «Старт» (рис. 6).



Рис 6

Выполнение работы (3/3)

Начинается облучение. Оно остановится автоматически по истечении заданного времени облучения. На дисплее можно наблюдать оставшееся время по часам, идущим в обратном направлении, и полосе дисплея.

Рентгеновские пленки должны быть проявлены в фотолаборатории в соответствии с инструкциями на упаковке. Затем пленки промывают в водяной бане перед фиксацией в течение примерно 10 минут. После этого пленки повторно промывают в течение 10 минут, а затем сушат на воздухе. Подробности использования рентгеновской пленки см. в инструкции по применению.



Оценка

Задание 1

Сфотографируйте концентрические окружности – рефлексы Дебая-Шеррера от тонкой поликристаллической циркониевой фольги.

На рисунке 8 показана кольцевая картина Дебая-Шеррера для фольги Zr . Изменения в интенсивности отражений внутреннего кольца указывают на то, что кристаллиты в циркониевой фольге распределены не полностью анизотропно. Процесс прокатки при производстве фольги приводит к появлению так называемых текстур с определенным преимущественным направлением кристаллитов.

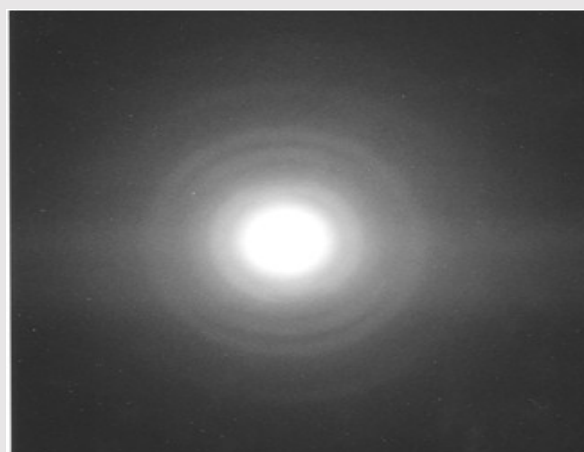


Рис. 8: Схема Дебая-Шеррера для циркониевой фольги. Толщина образца: 0,05 мм. Время экспозиции: 2,5 ч.

Задание 2

Присвойте кольца Дебая-Шеррера соответствующим плоскостям решетки.

Для того чтобы оценить закономерности Дебая-Шеррера гексагональных кристаллов, можно применить следующий метод:

С постоянными $A = \lambda^2/3a^2$ и $B = \lambda^2/4c^2$ из (6) следует, что:

$$\sin^2(\theta) = A(h^2 + hk + k^2) + Bl^2 \quad (7)$$

Постоянная решетки a может быть определена присвоением плоскостей решетки с $l = 0$.

Задание 2 (часть 2)

Для этого разделите (как показано в таблице 1) значения $\sin^2(\theta)$ на 1, 3, 4, 7 и т.д. и найдите соответствующие друг другу частные или значение $\sin^2(\theta)$. Имеет смысл проверять только первые отражения, поскольку они всегда принадлежат плоскостям решетки с маленьким индексом. Если $\sin^2(\theta) = 0,0160$ первого отражения отнесено к плоскости решетки (100), то отражение № 5 должно соответствовать плоскости (110), так как $\sin^2(\theta) = 0,04800$ в три раза больше, чем значение $\sin^2(\theta)$ отражения № 1. В результате $A = 0,016$ (см. (7) для $l = 0$).

Отражение	Интенсивность	D [мм]	θ [°]	$\sin^2(\theta)$	$\sin^2(\theta)/3hkl$
1	сильная	18.9	7.26	0.0160	0.00533
2	сильная	20.9	8.0	0.0193	0.00643
3	очень сильная	21.8	8.3	0.0209	0.0070
4	слабая	28.9	10.8	0.0351	0.0117
5	сильная	34.5	12.65	0.0480	0.0160
6	очень слабая	38.8	14.0	0.0585	0.0195
7	средняя	42.2	15.0	0.0671	0.0224

Таблица 1: Оценка колец Дебая-Шеррера из циркония. Расстояние между образцом и пленкой: $x = 35$ мм. Длина волны: $\lambda(K_\alpha) = 71,1$ пм $\rightarrow a = 323,5$ пм.

Задание 3

Вычислите постоянные решетки циркония.

Для того чтобы определить постоянную решетки c , составьте таблицу $\sin^2(\theta)$, $\sin^2(\theta) - A$, $\sin^2(\theta) - 3A$ и т.д. и найдите значения $B l^2$, которые находятся в соотношении 1, 4, 9 и т.д. друг к другу.

В Таблице 2 это приблизительно обозначено значениями, выделенными жирным шрифтом, так как $0,0191/0,0049 = 3,89$ - это почти 4, а $0,0425/0,0049 = 8,7$ - почти 9.

Это приводит к: $0.0049 = B(1)^2$, $0.0191 = B(2)^2$, и $0,0425 = B(3)^2$.

Полученное среднее значение равно $B = 0,0048$

Отражение №2 должно быть отнесено к плоскости решетки (002), отражение №3 - к плоскости решетки (101), а отражение №6 - к плоскости решетки (103).

Значения, отмеченные звездочкой в таблице 2, должны соответствовать плоскостям решетки с одинаковым l . Для $l = 2$, мы снова получаем $B = 0,0048$.

Задание 3 (часть 2)

Используя это значение B , вторая постоянная решетки равна $c = 513,1$ пм. Остальные отражения теперь можно распределить следующим образом: Отражение № 4 $\rightarrow$ (102) и Отражение № 7 $\rightarrow$ (112). Для гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры отношение $c/a = 1,633$. Сравнение с соответствующими экспериментальными значениями дает: $c/a = 513,1 \text{ пм} / 323,5 \text{ пм} = 1,59$.

(табличные значения для циркония: $a = 323,0$ пм и $c = 513,3$ пм)

кольцо	$\sin^2(\theta)$	$\sin^2(\theta) - A$	$\sin^2(\theta) - 3A$	hkl
1	0.0160			100
2	0.0193*	0.0033		002
3	0.0209	0.0049		101
4	0.0351	0.0191*		102
5	0.0480	0.0320	0	110
6	0.0585	0.0425	0.0106	103

Задание 4

Определите количество атомов в элементарной ячейке.

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

$$\rho = \frac{M}{V} = n \cdot m \cdot \frac{2}{\sqrt{3}a^2c} \quad (8)$$

При соответствующих значениях для циркония получаются следующие результаты:

$$\rho = 6.50 \text{ г/см}^3; m = \frac{m}{N_A} = 15.15 \cdot 10^{-23} \text{ г}$$

$$\rightarrow n = 1.99 \approx 2$$

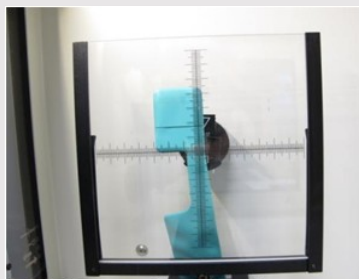
(N_A = постоянная Авогадро; m = атомный вес)

Это означает, что элементарная ячейка включает 2 атома.



Приложение

Альтернативное выполнение работы (1/2)



Настройка в рентгеновской установке

Данные

Сменный трубка *Cu* 09057-50
 Напряжение трубки: 35 кВ
 Сила тока луча: 1 мА
 Диафрагма: 1 мм
 Время выдержки: 10-30 минут.
 Положение экрана определяется с помощью миллиметровой шкалы на оптической скамье.

Получение фотографии Лауэ с помощью самопроявляющейся рентгеновской пленки

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов может быть проведен непосредственно во время лекции с помощью самопроявляющихся рентгеновских пленок в сочетании с экспертным блоком XR 4.0. Если используется медная рентгеновская трубка, фотосъемка занимает всего 12,5 минут. Само проявление занимает 2-3 минуты

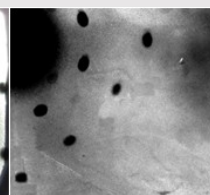
Альтернативное выполнение работы (2/2)

Рентгеновская пленка не располагается по центру перед кристаллом. Вместо этого она смещена, так как для оценки достаточно только квадранта диаграммы. Чтобы оценить диаграмму, она должна быть увеличена. Мы рекомендуем отсканировать фотографию, а затем увеличить ее в цифровом виде.

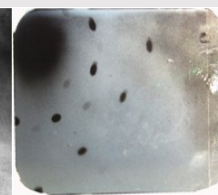
Что касается проявки пленки, пожалуйста, обратитесь к инструкции по использованию, которая прилагается к пленкам. Мы рекомендуем проявлять пленку в течение 2 минут вместо 50 секунд. Очень важно после извлечения проявленной пленки из упаковки поддержать ее под проточной водой. Не сушите ее полотенцами. Дайте ей высохнуть только на воздухе.



Время экспозиции:
30 минут
Экран с диагональю
4,7 см



Время экспозиции:
20 минут
Экран с диагональю
4,7 см



Время экспозиции:
12,5 минут
Экран с диагональю
5,5 см