

## РОБОТА №1

**Тема:** Визначення розмірів і типу елементарної комірки кристалічної ґратки на полікристалічному зразку.

**Мета:** Визначити розмір і тип елементарної комірки кристалів з кубічною, гексагональною і тетрагональною ґратками за рентгенограмами полікристалів.

**Прилади і матеріали:**

рентгенограма; смужки паперу; логарифмічна лінійка; полікристалічний зразок; дифрактометр або рентгенівська камера; ЕОМ.

### Література.

1. Уманский М.М.; Золина З.К. Сборник задач по рентгеноструктурному анализу. М.: Изд-во МГУ, 1975. § 6.
2. Физика твердого тела. Спецпрактикум под редакцией А.А. Кацнельсона и Г.С.Кринчика.М.: Изд-во МГУ, 1982. с 77–85.

### Теоретичні відомості.

1. Постановка задачі.
2. Отримання дифракційної картини від полікристалічного зразка.
  - 1) Отримання рентгенограми в дифрактометрі.
  - 2) Отримання рентгенограми в дебаєвській камері.
3. Розрахунок рентгенограми.
  - 1) Визначення кутів дифракції за дифрактограмою.
  - 2) Визначення кутів дифракції за дебаєграмою.
  - 3) Знаходження довжини хвилі рефлекса.
4. Визначення індексів відбиваючих площин і типу елементарної комірки.

Властивості твердих тіл у значній мірі визначаються взаємним розміщенням атомів. Початковим етапом вивчення структури являється визначення характеру періодичності кристалічної ґратки. Більшість природних і штучно отриманих твердих тіл є полікристалами – сукупністю великої кількості дрібних кристалів. Тому на першому етапі характеристики структури речовини знаходяться за дифракційними картинами, отриманими від полікристалів.

Виконання даного завдання переслідує цілі: ознайомлення з методом отримання, розшифрування і аналізу рентгенівських дифракційних картин полікристалічних речовин; визначення розмірів і типу елементарної комірки кристалічної ґратки полікристалічної речовини і кількості атомів (формульних одиниць) в елементарній комірці.

Дифракційна картина від полікристала може бути отримана або за допомогою дифрактометра з лічильниковим реєструванням, або в рентгенівській камері з фотореєструванням.

Для експериментального отримання дифрактограми з достатньою для

виконання даної задачі точною використовують інтенсиметр з виводом інформації на паперову стрічку самопишучого потенціометра.

При рентгенографуванні на дифрактометрі береться плоский зразок. Розміщення площини зразка аналітичної щілини лічильника і фокуса рентгенівської трубки визначаються умовами фокусування за Бреггом-Бретано. Гоніометр повинен бути від'юстований. При правильному юстуванні первинний пучок рівномірно омиває вісь обертання гоніометра і лежить в площині руху середини щілини лічильника; площина зразка лежить на осі обертання гоніометра і лінії, що проходить через фокус і вісь гоніометра ( нульової лінії ); площина зразка і щілина лічильника обертаються відносно осі гоніометра з співвідношенням швидкостей 1:2. Положення нульової лінії повинно бути відомим в координатах лімба лічильника  $2\theta: \pm\Delta 2\theta_{0л}$ . Зразок повинен бути притиснутим до посадочної площини. Для здійснення запису рентгенограми на дифрактограмі необхідно перевірити його працездатність: вибрати  $RC$  і шкалу реєстрації інтенсиметра, швидкість руху стрічки потенціометра і швидкість обертання лічильника ( або зразка ) на гоніометрі.

Шкала інтенсиметра може бути встановлена правильно, якщо відома інтенсивність рефлексів. Тому спочатку проводять вимірювання інтенсивності, керуючись очікуваним значенням швидкості рахунку. Як правило для цього використовують шкалу  $5\div 10$  тис. імп./с для області  $2\theta=10\div 60^\circ$  і  $1\div 5$  тис. імп./с для  $60\div 180^\circ$  (при роботі на фільтрованому Си-випромінюванні апарата ДРОН). Після цього проводять повторення запису інтенсивності для надто сильних або надто слабких рефлексів, запис яких на "середній" шкалі виявився незадовільним.

Вибір  $RC$  і швидкості руху лічильника  $\omega$  визначаються малістю динамічної помилки величиною 2-4 кутових мінути можна вважати однаковою для лінії будь-якої інтенсивності. Відповідна поправка ( $\Delta 2\theta_d = \text{const}$ ) повинна бути введена при підрахунку кута дифракції. Для підвищення точності проводять два вимірювання з реверсуванням руху. Максимальна точність вимірювання буде реалізована при скануванні і побудові максимуму по точках.

Оцінити наближено величину зміщення дифракційної лінії на середніх кутах  $2\theta$  можливо, користуючись формулою (при гаусовій формі лінії)

$$\Delta 2\theta_d = 2RC\omega \quad (1.1).$$

При виборі значень виходять із величини статистичної похибки методу: на відстані  $0,02^\circ$  (при півширині максимуму  $0,5^\circ$ ) інтенсивність вимірюється на 0,3%. Тому, щоб не втратити максимум, необхідно реалізувати як мінімум вказану відносну статистичну похибку.

Вибір швидкості руху паперу визначається необхідністю реалізувати точність вимірювання кута дифракції до 1-2 кутової мінути. При включенні запису необхідно безпосередньо на папері нанести оцифрування серії кутових міток в відповідності з показами шкали гоніометра  $2\theta$ .

В дебаєвському методі рентгенографування використовується тонкий зразок циліндричної форми діаметром до  $0,5\div 0,6$  мм, розміщений на осі плівки,

зігнутий по циліндричній поверхні радіуса  $R$ .

Використовуються рентгенівські камери типу РКД-57 і РКУ-114. Перша забезпечує велику експресність зйомки, але не дозволяє отримати велику точність у визначенні міжплощинних відстаней. Підвищення точності можливе в камері великого діаметра, якщо тільки лінії досліджуваного зразка не зазнають фізичного розширення.

Смужка рентгенівської плівки повинна бути добре укладена по циліндричній поверхні корпусу камери і рівномірно притиснена спеціальним механізмом. Використовуються симетрична і асиметрична закладки плівки (рис. 1). Перша забезпечує простоту промера знімка на компараторі але не дозволяє уточнити ефективний діаметр плівки, тому надають перевагу асиметричній закладці.

Рентгенограми отримують на характеристичному випромінюванні, при цьому в багатьох випадках використовується тільки  $K_{\alpha}$ -випромінювання, для чого в першу діафрагму коліматора вклеюють селективно поглинаючий фільтр.

Зразок повинен бути добре відцентрований, оскільки погане відцентрування означає збільшення “діаметра” зразка і розширення дифракційної лінії.

Зразок в процесі рентгенографування обертається навколо своєї осі, що зменшує ефект крупнокристалічності.

На рис. 2 наведений типовий запис дифракційної картини на дифрактометрі з системою рівномірно слідуючих відміток  $2\theta$  блока автоматичного управління. У відповідності зі схемою рисунка положення максимуму кута дифракції може бути знайдено як

$$2\theta_{\text{вим}} = T_1 \pm \frac{T_2 - T_1}{S_2 - S_1} S \pm \Delta 2\theta_{0\text{л}}, \quad (1.2)$$

де  $\Delta 2\theta_{0\text{л}}$  – положення нуля лічильника у шкалі лімба

Знайдене значення кута дифракції слід поправити на величину динамічної помилки, визначеної або розрахунковим шляхом за формулою (1.1), або знайденої експериментально для лінії середньої інтенсивності, для чого слід після запису всієї дифрактограми вибрати лінію середньої інтенсивності і записати її кілька разів при реверсуванні руху лічильника. Поправка буде знайдена як середня величина із серії вимірювань

$$\Delta 2\theta_{\text{д}} = (2\theta_{+} - 2\theta_{-})/2, \quad (1.3)$$

де  $2\theta_{+}$  – значення кута дифракції при русі від більших кутів до менших,  $2\theta_{-}$  – при оберненому русі.

На рис. 3. наведена схема визначення кутів дифракції за дебаєграмою. Вимірювання ведеться на компараторі ИЗА-2, збільшення якого  $\sim 2^{\times}$ . Знайдена відстань між симетричними лініями  $2S_{\text{вим}}$  коректують на похибку, пов'язану з поглинанням в зразку радіуса  $\rho$ . Поправку знаходять за формулою

$$\Delta(2S) = \rho(1 + \cos 2\theta). \quad (1.4)$$

Остаточо,

$$2S_{\text{іст}} = 2S_{\text{вим}} - \Delta(2S) \quad (1.5)$$

і кут дифракції

$$\theta = M \cdot 2S, \quad (1.6)$$

де масштаб знімка

$$M = \frac{1}{4} \frac{180}{\pi D_{\text{эф}}} = \frac{1}{4} \frac{360^\circ}{L_1 + L_2}. \quad (1.7)$$

Для отримання порошкограми зі змішаного випромінювання рентгенівської трубки використовується характеристичне випромінювання. Як правило використовується серія, що складається із трьох інтенсивних ліній  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ , і  $K_{\beta}$  з співвідношенням інтенсивності 10:5:2.

Довжини хвиль  $K_{\alpha 1}$ , і  $K_{\alpha 2}$  утворюють дублет, легко розрізнимий на рентгенограмах, починаючи з  $35\text{--}40^\circ$  для зразків з чіткими лініями по порівняно невеликій кутовій відстані між лініями

$$\Delta\theta = (\Delta\lambda/\lambda)\text{tg}\theta. \quad (1.8)$$

Випромінювання  $K_{\beta}$  як правило доцільно зняти селективно поглинаючим  $\beta$ -фільтром. Якщо цього не робилось при рентгенографуванні, то для окремих рефлексів, утворених  $\beta$ -випромінюванням, слід перевірити, чи немає для кожного слабкого одиночного рефлекса сильнішого, розміщеного під кутом

$$\sin \theta_{\alpha} = \frac{\lambda_{K_{\alpha}}}{\lambda_{K_{\beta}}} \sin \theta_{\beta}. \quad (1.9)$$

Формула не застосовна в області великих  $\theta$ .

Індексування рентгенограми при невідомій кристалографічній системі представляє собою задачу, не завжди розв'язувану однозначно. Надійний розв'язок може бути отриманий для кубічних кристалів, а при хороших рентгенограмах і для кристалів середніх сингоній (гексагональна, тетрагональна). При сприятливому співвідношенні параметрів комірки ромбічного кристала задача теж може бути розв'язана однозначно. Для інших систем, особливо для полікристалів моноклінної і триклінної системи, означення індексів за рентгенограмами порошка ненадійно.

В практикумі робота виконується на однофазних речовинах кубічної, гексагональної чи тетрагональної систем. На рис. 4 наведені схеми рентгенограм для кристалів цих систем. Видно, що взаємне розміщення ліній на рентгенограмі залежить від систем і типу ґратки. Знаходження індексів зведеться до аналізу взаємного розміщення ліній і порівнянні його з типовим.

При виконанні даної роботи рекомендується застосувати наступні способи:

а) **Кубічна система.** Використовуючи зразок Вульфа-Брегга і зв'язок між  $a$  і  $d$ , легко отримати

$$\lg a - \lg \frac{\lambda}{2} = \lg \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} - \lg \sin \theta = \text{const} \quad (1.10)$$

Знаходження індексів зручно проводити за допомогою логарифмічної лінійки. Для цього на смужку паперу наносять значення синусів кутів  $\theta$  рентгенограми для рефлексів одного випромінювання. Отриманий шаблон накладають на логарифмічну лінійку, добиваючись суміщення (в межах

допустимої неточності) отриманих відміток з цілими значеннями шкали квадратів. За знайденим співвідношенням приписують кожному рефлексу відповідні  $hkl$ . Для кубічних кристалів знайдений набір  $h^2+k^2+l^2$  повинен відповідати одному з трьох рядів: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,... для Р-гратки, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16,... – для І-гратки, 3, 4, 8, 11, 12, 16,... – для F-гратки. Якщо жоден із цих рядів не відповідає отриманому із експеримента, то це означає, що структура досліджуваного зразка не являється кубічною.

б) **Середні кристалічні системи.** Для тетрагональної і гексагональної систем (1.10) перетвориться відповідно

$$\lg \sin \theta = \lg \frac{\lambda}{a} + \frac{1}{2} \lg [h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2], \quad (1.11)$$

$$\lg \sin \theta = \lg \frac{\lambda}{a} + \frac{1}{2} \lg \left[ \frac{h^2 + k^2 + hk}{3} + \left(\frac{a}{c}\right)^2 \frac{l^2}{4} \right]. \quad (1.12)$$

Відповідно з цими співвідношеннями при заданих  $hkl$   $\lg \sin \theta$  можна розглядати як функцію  $c/a$ . Член  $\lg (\lambda/a)$  приведе тільки до зміщення початку відліку вздовж осі  $\lg \sin \theta$ . Сукупність теоретичних кривих носить назву кривих Хелла. Для проведення індексування в масштабі шкали абсцис графіків з цими кривими відкладають на смужці паперу  $\lg \sin \theta$  для всіх ліній рентгенограми. Побудований шаблон розміщують паралельно осі абсцис так, щоб малі кути розмістились на кривих, що відносяться до малих індексів. Однозначне індексування лінії під великими кутами переважно важко через велику густину теоретичних кривих і накопичення похибок розрахунків і суміщення. Однозначно знайдені індекси рефлексів дозволяють розрахувати параметри  $a$  і  $c$  і уточнити індекси решти ліній порівнянням теоретично розрахованих і експериментально знайдених кутів дифракції або значень.

В роботі слід використати програми розрахунків на ЕОМ, що є в практикумі.

Із аналітичних способів індексування часто дає швидке розв'язання аналізу відношення  $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_k$ , де  $k$  означає 1, 2, 3, лінії, а  $i$  – послідовно решта ліній рентгенограми. В цьому випадку ряд відношень може мати числа, з яких утворена послідовність (в межах точності вимірювань, що реалізується) чисел  $h^2+k^2$  для тетрагональної і  $h^2+hk+k^2$  – для гексагональної гратки. Наприклад, 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, 17, 18... для тетрагональної гратки; 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, 19, 21... для гексагональної гратки. Ці рефлекси мають індекси типу  $hk0$ , що дозволяє визначити параметр елементарної комірки  $a$ . Рефлекси, що мають відношення синусів, відмінне від вписаного ряду, мають індекс  $l \neq 0$ . При знайденому  $a$  ці рефлекси дозволяють підрахувати  $c$  і знайти всі індекси.

**Визначення типу елементарної комірки.** На рентгенограмі кристала з граткою Браве, яка відмінна від примітивної, є погашені рефлекси для індексів визначеного типу.

Аналізуючи знайдені індекси рентгенограми, можна вказати тип гратки Браве. При цьому слід мати на увазі, що через обмеженість спостережуваного числа дифракційних ліній ця задача однозначно може бути розв'язана не

завжди.

Для перевірки правильності розв'язання задачі за знайденими  $hkl$ ,  $a$  і  $c$  знаходять спектр значень  $d$ , який порівнюють з отриманим безпосередньо із експеримента. Розходження між всіма  $d_{\text{обч}}$  і  $d_{\text{експ}}$  не повинно виходити за межі точності вимірювань.

### **Завдання**

1. Отримати рентгенограму полікристала.
2. Провести розрахунок рентгенограми, отримати спектр  $d_{\text{експ}}$ .
3. Провести індексування лінії рентгенограми, знайти значення параметрів елементарної комірки, провести оцінку точності зроблених визначень. Обчислення проводити на ЕОМ.
4. Обчислити спектр значень  $d_{\text{обч}}$  за знайденими  $hkl$ ,  $a$  і  $c$  і оцінити достовірність зроблених визначень.
5. Визначити тип елементарної комірки.
6. Скласти звіт.

### **Контрольні запитання.**

1. Як визначати кути дифракції за дифрактограмою і дебаєграмою?
2. Пояснити, як за допомогою схем рентгенограм визначити індекси відбиваючих площин.
3. Чому структуру речовини можна характеризувати за допомогою дифракційних картин?