

UNIVERZITA KARLOVA

ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNÍ PRAKTIKUM

FYZIKÁLNÍ PRAKTIKUM IV.
PRO OBOR OBECNÁ FYZIKA

**XIX. Rentgenografické difrakčné
Určenie mrežového parametra
známej kubickej látky**

Autor:
Samuel KočíšČák

28. decembra 2017

1 Pracovné úlohy

Pre zadanú kubickú látku:

1. Nájdite štandardný RTG práškový difraktogram v databáze PDF-2 na CD-ROM.
2. Určite vhodný uhlovú obor merania.
3. Pripravte vzorku na meranie a prevedte meranie na komerčnom práškovom difraktometri.
4. V priebehu merania spracujte dáta dodané z merania na rovnakej (obdobnej) vzorky vykonané predchádzajúcou skupinou – nájdite polohy difrakčných máxím.
5. z Braggovej rovnice vypočítajte medzirovinné vzdialenosti a mriežový parameter pre jednotlivé difrakčujúce roviny.
6. Vykonajte korekciu na inštrumentálne efekty a určite mriežový parameter zadanej kubickej látky s maximálnou presnosťou.
7. Diskutujte odchýlky medzi určeným parametrom konkrétnej vzorky a teoretickým mriežovým parametrom.

2 Teoretická časť

2.1 Braggova rovnica a medzirovinná vzdialenosť

Na rovine s difrakčnými indexmi hkl bude prebiehať difrakcia len ak bude žiarenie dopdať na vzorku pod uhlom θ_{hkl} v súlade s rovnicou

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda, \quad (1)$$

kde d_{hkl} je medzirovinná vzdialenosť rovín hkl a λ je vlnová dĺžka dopadajúceho svetla. Medzi mriežovým parametrom a medzirovinnou vzdialenosťou je jednoduchý vzťah (vychádzajúci z Pytagorovej vety):

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2)$$

kde a je mriežový parameter a d_{hkl} je medzirovinná vzdialenosť pre roviny hkl .

2.2 Indexácia záznamu

Aby sme mohli jednotlivým maximám priradiť správne trojice indexov hkl , vypočítame pre každé maximum pomer štvorca jemu prislúchajúcej medzirovinnnej vzdialenosti a štvorca najväčšej medzirovinnnej vzdialenosti:

$$Q_i = \frac{d_{111}^2}{d_{h_i k_i l_i}^2}, \quad (3)$$

kde i je poradové číslo interferenčného maxima. Z postupnosti Q_i možno následne pre kubickú mriežku určiť s prihliadnutím na informácie v tabuľke 1 štruktúrny typ kubickej mreže.

Tabuľka 1: Postupnosti Q_i pre jednotlivé štruktúrne typy kubickej mreže

štruktúrny typ	Q_1	Q_2	Q_2	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7	Q_8
primitívna	1	2	3	4	5	6	8	9
priestorovo centrovaná	1	2	3	4	5	6	7	8
plošne centrovaná	1	1.33	2.67	3.67	4	5.33	6.33	6.67
diamantová	1	2.67	3.67	5.33	6.33	8	9	10.67

Údaje v tabuľke sú prevzaté z [St] a vychádzajú z pomerne jednoduchého výpočtu štruktúrneho faktoru pre jednotlivé difraktujúce roviny – pre niektoré trojice indexov hkl sú napríklad rozptylové centrá v skúmanom smere posunuté presne o pol priestorovej periódy a podobne. Okrem toho, že podľa tohto pravidla možno určiť štruktúrny typ kubickej mreže, je ekvivalentné s tým výberovým pravidlám, ktoré hovoria, pre ktoré roviny hkl môže difrakcia nastať. Tieto pravidlá sú:

- primitívna mreža – ľubovoľné hkl
- priestorovo centrovaná – $h + k + l = 2n$
- plošne centrovaná – hkl všetky párne alebo všetky nepárne
- diamantová – všetky párne tak, že $h + k + l = 4n$ alebo všetky nepárne

2.3 Systematická chyba určenia uhla

Vertikálna nepresnosť polohy vzorky pozmení uhol, pod ktorým lúč na vzorku dopadá. Z geometrie je jasné, že chyba bude väčšia pre malé uhly dopadu (malé od roviny, veľké od kolmice). Jedným spôsobom, ako ju odstrániť, je teda extrapolácia ku kolmým dopadom lúča. Ak však vieme, že chyba závisí^[St] od uhla ako:

$$a_{hkl} = a_e + s \cos \theta_{hkl} \cot \theta_{hkl}, \quad (4)$$

kde a_{hkl} je určený mrežový parameter podľa medzirovinnej vzdialenosti rovín s indexmi hkl pri uhle θ_{hkl} , s je vertikálna chyba polohy a a_e je správna hodnota mrežového parametra. Pripomíname, že táto oprava znižuje len chybu polohy vzorky, nie chybu samotnej vzorky, ktorú môže spôsobiť zbytokové napätie v mreži a poruchy kryštálu.

3 Výsledky merania

Meranie prebehlo z priestoroch KFKL, Ke Karlovu 5. Meranou vzorkou bola kuchynská soľ (NaCl) a použitým prístrojom bol *PANalytical X'Pert PRO* s lineárnym 8-bitovým detektorom a automatickou výstupnou štrbinou.

3.1 Príprava vzorky

Kuchynskú soľ sme v keramickom mažiari rozdrvili na jemný prach a naplnili ňou podľa pokynov držiak. Dôležité bolo zaplniť ho presne dorovna, aby bol povrch v správne definovanej výške. Odchýlka od optimálnych polohy povrchu vzorky by spôsobila skreslenie geometrie. Ten sme potom umiestnili do difraktometra.

3.2 Meranie

Pomocou tabuliek (v prílohe) a Braggovej rovnice (vzťah 1) sme určili vhodný obor meraných uhlov. Najväčšia medzirovinná vzdialenosť je podľa uvedenej tabuľky približne 3,26 Å. V kombinácii s použitým svetlom vlnovej dĺžky $\lambda = 1,540\,50$ Å by sa prvé interferenčné maximum malo objaviť pri uhle $\theta_{111} \approx 13,66^\circ$. Keďže prístroj však natívne meria veličinu 2θ , nastavili sme meranie od $2\theta_{min} = 25^\circ$.

3.3 Spracovanie merania

Po piatich behoch merania sme prišli k určaniu polôh interferenčných maxím. Každým peakom v difraktograme sme preložili pseudo-Voightovu funkciu. Ručne sme určili približnú polohu a približnú šírku peaku, systém potom určil polohu maxima aj neurčitost polohy maxima.

Komplikáciou je, že zdroj žiarenia je dubletný, nie singletný. Každý peak je teda súčtom dvoch málo vzdialených peakov. Systém bol však vybavený aj na túto alternatívu, po zadaní oboch použitých vlnových dĺžok automaticky fitoval dvojpeaky. Na výstupe fitovania sme potom dostali polohy peakov zodpovedajúce intenzívnejšej z čiar, a teda $\lambda = 1,540\,50$ Å.

3.4 Indexácia maxím

V tabuľke 2 je zapísaná postupnosť Q_i tak, ako sme ju z uhlov θ_i dopočítali pomocou vzťahov 1 a 3.

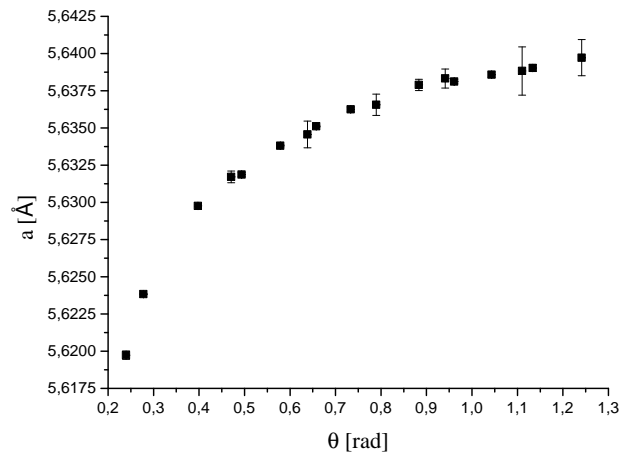
Tabuľka 2: Q_i pre plošne centrovanú kubickú mrežu a nami nameraná postupnosť Q_i

štruktúrny typ	Q_1	Q_2	Q_2	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7	Q_8
plošne centrovaná	1	1.33	2.67	3.67	4	5.33	6.33	6.67
nameraná	1	1.33	2.66	3.65	3.98	5.31	6.30	6.63

Z porovnania s hodnotami pre plošne centrovanú kubickú mrežu v skutku vidno, že nami meraná látka (NaCl) mala plošne centrovanú kubickú mrežu, čo je v zhode s tabelovanou informáciou.

Podľa pravidiel v zozname 2.2 je automaticky jasné, aké trojice indexov jednotlivým rovinám prislúchajú. Tieto trojice sú vypísané v tabuľke v prílohe. Podľa vzťahu 2 teraz možno podľa každej dvojice hkl s prislúchajúcou d_{hkl} určiť mrežový parameter a . Informáciu o súčte štvorcov indexov nesú aj jednotlivé Q_i , tie sú vak zafaržené rovnakou systematickou chybou, ako medzirovinné vzdialenosti, použijeme teda dopočítané celočíselné indexy hkl . Všetky takto určené $a(\theta_{hkl})$ sú zapísané v tabuľke

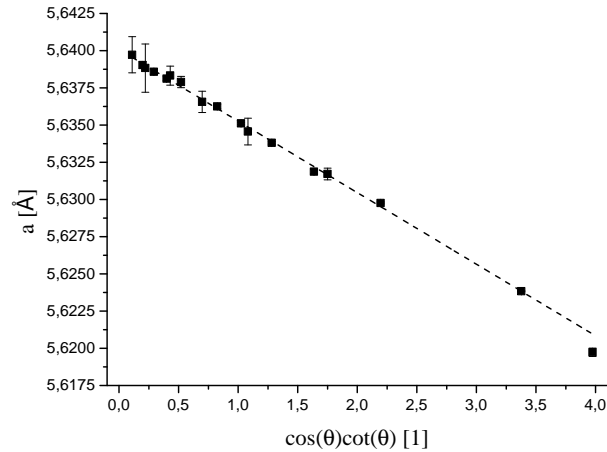
v prílohe a zakreslené v grafe na obrázku 1. Pripomíname, že v ideálnom prípade by $a(\theta_{hkl})$ mala byť konštanta, keďže mrežový parameter skutočnej látky, samozrejme, nemôže závisieť na nejakom uhle nejakého ramena nejakého stroja. Veľkosť chybových úsečiek závisí na presnosti fitu peaku v difraktograme, ktorému bod prislúcha, preto sú niektoré body veľmi presné, iné pomerne nepresné.



Obr. 1: Namerané hodnoty $a(\theta_{hkl})$

3.5 Korekcia systematickej chyby určenia uhla

Podľa vzťahu 4 chceme určiť hodnotu a_e zodpovedajúcu mrežovému parametru nameranému pre uhol dopadu lúča 90° . V grafe na obrázku 2 je vynesená závislosť $a(\cos \theta_{hkl} \cot \theta_{hkl})$ preložená afinnou funkciou $a = k_1 + k_2 \cos \theta_{hkl} \cot \theta_{hkl}$.



Obr. 2: Namerané hodnoty $a(\cos \theta_{hkl} \cot \theta_{hkl})$

Konštanty určené fitovaním sú $k_1 \equiv a_e = 5,6401(1) \text{ \AA}$ a $k_2 \equiv s = -0,00481(3) \text{ \AA}$.

4 Diskusia výsledkov

Keďže detektor nemá iba jeden fotonásobič na zber signálu, ale rad 255-tich fotonásobičov, intenzita prijateého signálu je oveľa vyššia, no nerovnoramennosť vnáša istú malú chybu v určení uhla, ktorá sa prejaví ako Gaussovská časť Voightovej funkcie, ktorou sme peaky v difraktograme fitovali. Zo symetrie situácie a zákona veľkých čísel by toto nemalo vnášať systematickú chybu, pri najhoršom iba zvyšovať nepresnosť určenia polohy peaku. Pri fitovaní bolo zjavné, že peaky majú veľkú Lorentzovskú (fyzikálnu) zložku, teda neropesnosti geometrie sú malé.

Celý čas sme predpokladali, že pracujeme s časťami ideálneho kryštálu s uniformným rozdelením orientácie. Ani jedna z týchto podmienok nie je splnená, najmä dokonalosť kryštálu je ťažko splniteľná pre veľmi malé čiastočky, pri ktorých môžu povrchové javy mierne pokryviť mrežu. Všetky tieto efekty sú však zanedbateľné, vďaka veľkému počtu čiastočiek.

Z konštanty $k_2 \equiv s$ by bolo možné určiť veľkosť vertikálnej odchýlky polohy vzorku od ideálnej polohy. To nie je našim cieľom. Zjavne však ide len o malú výchylku, keďže $k_2 \ll k_1$.

Nami určená hodnota $a_e = 5,6401(1) \text{ \AA}$ je v dobrej zhode s tabulkovou hodnotou $a = 5,6402 \text{ \AA}$. Zhodu sme dosiahli opatrným opakovaným meraním na dobrom prístroji a veľmi presnom spracovaní všetkých nameraných dát.

5 Záver

V tabuľkách sme vyhľadali meraný materiál (kuchynskú soľ) a určili sme vhodný uhlovú obor merania.

Vzorku sme ručne pripravili a opatrne umiestnili do komerčného difraktometra značky *PANalytical X'Pert PRO*.

Meranie sme spustili s vhodnými parametrami, s prihliadnutím na odporúčania vedúceho úlohy.

Určili sme typ mriežky ako kubickú plošne centrovanú, čo je v zhode s očakávaním. Oindexovali sme jednotlivé difrakčné maximá a určili sme medzirovinné vzdialenosti. Na základe každej medzirovinnej vzdialenosti a informácii, ktorej roviny táto vzdialenosť prislúcha, sme určili mrežový koeficient.

Vysokú presnosť určenia mrežového koeficientu sme dosiahli vhodnou extrapoláciou ku kolmému dopadu lúča. Mrežový parameter a sme určili ako $a_e = 5,6401(1) \text{ \AA}$, čo je v dobrej zhode s tabuľkovou hodnotou $a = 5,6402 \text{ \AA}$.

6 Zoznam použitej literatúry

- [St] Kužel, R., Matěj, Z. *Študijný text k meraniu: Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru známé kubické látky*. [cit. 2017-12-27]. URL: <http://www.xray.cz/kfes/vyuka/lp/>.