

Oddělení fyzikálních praktik při Kabinetu výuky obecné fyziky MFF UK

PRAKTIKUM IV

Úloha č.: 19

Název: Rentgenografické difrakční určení mřížkového parametru známe kubické látky

Vypracoval: Vít MAREK

stud. sk. F/3

dne 3.12.2001

Odevzdal dne: vráceno:

Odevzdal dne: vráceno:

Odevzdal dne:

Posuzoval: dne výsledek klasifikace

Připomínky:

Pracovní úkol:

Pro zadanou kubickou látku:

1. Nalezněte standardní rtg práškový difraktogram v databázi PDF-2 na CD-ROM.
2. Určete vhodný úhlový obor měření.
3. Připravte vzorek pro měření a proveďte měření na komerčním práškovém difraktometru.
4. V průběhu měření zpracujte data dodaná z měření na stejném (obdobném) vzorku provedená většinou předcházející skupinou - nalezněte polohy difrakčních maxim 2ϑ .
5. Z Braggovy rovnice vypočtěte mezivrstevné vzdálenosti a mřížové parametry pro jednotlivé difraktující roviny.
6. Proveďte korekci na instrumentální efekty a určete mřížový parametr zadané kubické látky s maximální přesností.
7. Diskutujte odchylky mezi určeným parametrem konkrétního vzorku a tabelovaným mřížovým parametrem.

Teorie:

Podmínkou difrakce záření o vlnové délce λ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ pro K_α pro Cu) je splnění Braggovy rovnice

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

kde d je vzdálenost rovin indexovaných h, k, l ; ϑ úhel, pod kterým záření na roviny dopadá. Aby tato podmínka byla splněna, použijeme práškový vzorek. U něj je velká pravděpodobnost, že právě některá zrna jsou orientována v příhodném směru. Měření difrakce se pak provádí Debye-Scherrerovou metodou (viz. [1] – prášková difrakce).

Pearsova funkce (A_1, A_2, A_3, A_4 konstanty):

$$P(x) = \frac{A_1}{(1 + A_3(x - A_2)^2)^{A_4}} \quad (2)$$

Při indexování difrakčního záznamu látky kubické soustavy vycházíme ze vztahu

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3)$$

kde a je jediný měřený mřížový parametr, délka hrany jednotkové buňky, a h, k, l jsou difrakční indexy. Pro určení strukturního typu mřížky určíme koeficienty Q_i a jejich porovnáním s *tabulkou 1* určíme typ mřížky:

$$Q_i = \frac{d_1^2}{d_i^2} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \quad (4)$$

Tabulka 1.

primitivní	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
prostorově centrovaná	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
plošně centrovaná	1,0	1,33	2,66	3,67	4,0	5,33	6,33	6,67	8,0	9,0
typ diamantu	1,0	2,66	3,67	5,33	6,33	8,0	9,0	10,67	11,67	13,33

Bez započtení vlivu zbytkových napětí ve vzorku a vlivu poruch krystalové mříže můžeme pro vliv instrumentálních faktorů napsat jednoduchý vztah (pro extrapolaci k 90°)

$$a_{hkl} = a_e + s \cos \vartheta \cot g \vartheta \quad (5)$$

kde ϑ je úhel dopadu, a_e je extrapolovaný mřížkový parametr, a_{hkl} určený pro jednotlivé úhly dopadu, s je konstanta.

Výsledky měření:

1-3, Práškový vzorek jsem naplnil do připravené mističky a vložil mezi Cu zářič a detektor. Po zběžném proměření jsem zvolil pro měření obor $30 - 150^\circ$.

4, Z předchozích měření jsem získal záznam průběhu detekované intenzity rentgenova záření na úhlu dopadu záření. Průběh této závislosti je zakreslen v *grafu 1*. Z tohoto grafu jsem odečetl polohy maxim intenzit. Použitím databáze PDF-2 pomocí známých kritérií (polohy maxim) jsem určil složení použitého vzorku. Jedná se o stříbro krystalizující v kubické mřížce (viz. výpis z databáze PDF-2)

s příměsí jiné látky. Jedná se o kadmium. Ze známé závislosti (*graf 2*) budu moci po určení krystalová mřížky určit i jeho procentní zastoupení.

5, Pro přesnější odečtení poloh píků jsem použil jejich aproximaci pomocí Pearsonovy funkce. Polohy jednotlivých píků a určených vzdáleností rovin (podle *vztahu (1)*), na kterých došlo k odrazu, jsou zaznamenány v *tabulkách 2* (určení poloh píků z derivací) a *3* (určení poloh píků pomocí fitu pearsonovou funkcí). V *grafech 3 a 4* jsou zaznamenány právě polohy píků nafitovaných Pearsonovou funkcí (fitovány byly pouze čáry K_{α}). V *grafu 4* lze pak zřetelně rozeznat polohy příslušející čarám K_{α} a K_{β} .

Podle známých údajů o vzorku (obsahuje stříbro), známých difrakčních úhlů jsem a poměrů příslušných intenzit jsem pomocí databáze zjistil, že použitý vzorek je stříbro s malou příměsí. Použitý vzorek krystalizoval v kubické mřížce.

Tabulka 1 - derivace

2ϑ [°]	d [Å]	Q	h	k	l	a_{hkl} [Å]	$\cos \vartheta \cotg \vartheta$
37,90	2,372	1,00	1	1	1	4,108251	2,75462
44,00	2,056	1,33	0	0	2	4,112400	2,29486
63,95	1,455	2,66	0	2	2	4,113947	1,35885
76,75	1,241	3,65	1	1	3	4,114936	0,99000
80,85	1,188	3,99	2	2	2	4,114660	0,89368
96,93	1,029	5,31	0	0	4	4,116000	0,58744
109,3	0,9444	6,31	1	3	3	4,116544	0,41041
113,5	0,9213	6,63	0	2	4	4,120179	0,36006
132,8	0,8407	7,96	2	2	4	4,118572	0,17529

kde ϑ je úhel dopadu, d vzdálenost difrakčních rovin, Q koeficient viz *vztah (4)*; h, k, l indexy, a_{hkl} mřížový parametr

Tabulka 2 – Pearsonova funkce

2ϑ [°]	d [Å]	Q	h	k	l	a_{hkl} [Å]	$\cos \vartheta \cotg \vartheta$
37,90	2,372	1,00	1	1	1	4,108251	2,75470
44,02	2,055	1,33	0	0	2	4,110400	2,29341
63,97	1,454	2,66	0	2	2	4,113099	1,35831
76,76	1,241	3,66	1	1	3	4,114605	0,98986
80,83	1,188	3,99	2	2	2	4,115353	0,89409
96,93	1,029	5,31	0	0	4	4,116000	0,58744
109,3	0,9445	6,31	1	3	3	4,116980	0,41078
113,6	0,9207	6,64	0	2	4	4,117496	0,35878
132,8	0,8406	7,96	2	2	4	4,118082	0,17508

Určením koeficientů podle *vztahu (4)* jsem zjistil, že daný vzorek se vyskytuje v kubické plošně centrované mřížce. Takže koeficienty h, k, l jsou všechny sudé nebo liché. Na základě této znalosti jsem je pak doplnil do *tabulek 2 a 3*.

Dosazením do *vztahu (3)* jsem určil mřížkovou konstantu pro jednotlivé difrakční roviny. Výsledné hodnoty jsou zapsány v *tabulkách 2 a 3*.

6, Lineární regresí jsem podle *vztahu (5)* určil extrapolovanou hodnotu mřížkové konstanty:

$$a_1 = (4,1190 \pm 0,0007) [\text{Å}]$$

$$a_2 = (4,1185 \pm 0,0002) [\text{Å}] \text{ (pomocí Pearsovy funkce)}$$

Lineární regrese je zakreslena v *grafech 5 a 6*. Na základě získané hodnoty mřížového parametru a nyní mohu z *grafu 2* odhadnout zastoupení kadmia na 15,4%.

Diskuse:

Odchylka tabelovaného mřížového parametru (pro kubické stříbro $a = 4,0862 \text{ \AA}$) a naměřených parametrů a_1 a a_2 je právě způsobena asi 15,4% příměsí kadmia (viz. bod 6 výsledků měření).

Závěr:

1, Vhodný obor měření daného rentgenového práškového difraktogramu je $30 - 150^\circ$. Polohy difrakčních maxim jsou zapsány v *tabulkách 2 a 3*. Tam jsou také zapsány mřížové parametry pro jednotlivé difrakční roviny. Korigované mřížové parametry pro daný vzorek jsou uvedeny v bodě 6 výsledků měření.

Použitá literatura:

[1] <http://krystal.karlov.mff.cuni.cz/kfes/vyuka/lp>