

А.Г. Андреев, М.Ю. Константинов

Исследование кристаллической структурь графита

**Методические указания к выполнению лабораторной
работы К104 по курсу общей физики**

Москва 2018

УДК 530.1+539.27
ББК 22.317

Факультет «Фундаментальные науки»
Кафедра «Физика»

Андреев А.Г., Константинов М.Ю.

Исследование кристаллической структуры графита: Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу общей физики. / А.Г. Андреев, М.Ю. Константинов. – М., Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018. – 17 с.: ил.

Изложены основные теоретические сведения о дифракции электронов на кристаллах и ее применении для определения межплоскостных расстояний — методе электронографии. Дано описание экспериментальной установки, описана методика выполнения эксперимента по определению межплоскостных расстояний кристалла графита, приведены порядок обработки полученных результатов и контрольные вопросы.

Для студентов второго курса всех специальностей МГТУ им. Н.Э. Баумана, изучающих квантовую физику.

УДК 530.1+539.27
ББК 22.317

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие

1. Введение

2. Теоретические основы метода электронографии

2.1. Корпускулярно-волновой дуализм матери, гипотеза де Бройля

2.2. Экспериментальные подтверждения гипотезы де Бройля

3. Экспериментальная часть

3.1. Описание установки

3.2. Определение межплоскостных расстояний методом электронографии

3.2. Порядок выполнения работы

3.3. Обработка результатов измерений

4. Оформление отчета

5. Контрольные вопросы и задания

Литература

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для исследования структуры твердых тел широко применяются дифракционные методы. Явление дифракции студенты подробно рассматривают в разделе «Оптика» общего курса физики, а также в разделе «Квантовая физика» при изучении волновых свойств микрочастиц (дифракция электронов). Применение дифракционных методов к исследованию структуры кристаллических тел в курсе общей физики упоминается без подробного рассмотрения.

Лабораторная работа «Исследование кристаллической структуры графита» выполняется в рамках модуля «Элементы квантовой механики».

Подготовка к выполнению лабораторной работы предполагает изучение теоретического материала, знакомство с устройством экспериментальной установки, и порядком проведения эксперимента и обработки результатов измерений.

Лабораторная работа направлена на закрепление студентами теоретических знаний, полученные на лекциях и семинарских занятиях, приобретение навыков обращения с физическим оборудованием, постановки эксперимента и обработки результатов эксперимента.

После успешного выполнения лабораторной работы студенты будут:

знать современные методы исследования структуры кристаллов, теоретические основы метода электронографии;

владеть методикой определения межплоскостных расстояний методом электронографии;

уметь обрабатывать полученные методом электронографии экспериментальные данные, определять число систем кристаллических плоскостей, участвующих в образовании дифракционной картины и определять межплоскостные расстояния для каждой из систем плоскостей.

Цель работы — ознакомление с методами исследования структуры кристаллов и определение межплоскостных расстояний кристалла графита с помощью дифракции электронов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Механические и физические свойства твердых тел формируются структурно-фазовым состоянием вещества. Обычно твердые тела подразделяют на две большие группы: кристаллические и некристаллические (аморфные или стекла). Первые характеризуются наличием дальнего порядка в расположении атомов, ионов или молекул, а вторые — отсутствием такового. Отличительной чертой кристаллического состояния является строгая периодичность расположения частиц, составляющих решетку кристалла. Любое нарушение такой периодичности представляет собой дефект.

Для экспериментального исследования кристаллической структуры твердых тел были разработаны и доведены до высокой степени совершенства стандартные методы структурного анализа, основанные на использовании явления дифракции. Основное условие дифракции — соизмеримость длины падающей волны с расстоянием между рассеивающими центрами. Для большинства твердых тел это расстояние составляет $(1...2) \cdot 10^{-10}$ м.

Вплоть до середины XX века единственным методом дифракционного исследования кристаллов был метод рентгеноструктурного анализа, который подразделяется на метод Лауэ, метод вращения кристалла и метод Дебая — Шерера-Хэлла или метод порошка.

Метод Лауэ. При использовании метода Лауэ монокристалл неподвижно укрепляют в держателе и направляют на него пучок рентгеновских лучей с длинами волн, распределенными непрерывно в некотором интервале значений (непрерывный спектр). Пусть периоды решетки вдоль осей координат X, Y, Z , параллельных трем ребрам решетки, равны d_1, d_2, d_3 . Тогда при фраунгоферовой дифракции главные максимумы должны удовлетворять трем соотношениям, называемых **условиями Лауэ**, которые имеют следующий вид:

$$d_1(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = \pm m_1 \lambda;$$

$$d_2(\cos \beta - \cos \beta_0) = \pm m_2 \lambda;$$

$$d_3(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = \pm m_3 \lambda,$$

где $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ и α, β, γ — углы между осями координат X, Y, Z и направлениями распространения падающего и дифрагированного пучков; m_1, m_2, m_3 — целые числа, определяющие порядок максимума $(0, 1, 2, \dots)$.

Углы α, β, γ не являются независимыми. В случае прямоугольной системы координат они связаны соотношением

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1,$$

которое с учетом условий Лауэ может быть переписано в виде

$$\frac{(d_1 \cos \alpha_0 + m_1 \lambda)^2}{d_1^2} + \frac{(d_2 \cos \beta_0 + m_2 \lambda)^2}{d_2^2} + \frac{(d_3 \cos \gamma_0 + m_3 \lambda)^2}{d_3^2} = 1.$$

Таким образом, дифракция на заданной пространственной решетке дает максимум не для всех длин волн, а только для тех, которые удовлетворяют полученному условию. Волны других длин формируют дифракционный максимум нулевого порядка.

По расположению максимумов и значению длин волн λ , которым они соответствуют, оказывается возможным однозначно воспроизвести ту пространственную решетку, которая обусловила дифракцию.

Метод вращения кристалла. Метод вращения используют, когда объект исследования — монокристалл, а задача — установление формы и размеров элементарной ячейки, нахождения координат всех атомов базиса, т. е. когда необходимо полное определение атомной структуры кристалла. Монокристалл размером не более 1 мм вращается вокруг какой-то фиксированной оси в монохроматическом пучке рентгеновских лучей, перпендикулярном оси вращения. При вращении изменение угла θ приводит к тому, что атомные плоскости кристалла последовательно занимают положения, при которых может иметь место отражение. Дифракционная картина фиксируется на фотопленке, закрепленной на внутренней поверхности цилиндра, ось которого совпадает с осью вращения кристалла.

Метод Дебая — Шерера — Хэлла. Порошковый образец кристаллического материала помещается в некотором фиксированном

положении в монохроматическом пучке рентгеновских лучей. Среди кристалликов порошкового образца найдутся такие, ориентация которых по отношению к направлению пучка такова, что угол скольжения α удовлетворяет уравнению Брэгга — Вульфа

$$d \sin \alpha = n\lambda,$$

где λ — длина волны излучения, а n — порядок дифракции.

Применяют все три метода, иногда с модификациями, обусловленными конкретными особенностями исследуемого вопроса. Метод Лауз удобен для быстрого определения ориентации кристаллографических направлений и симметрии, а также для изучения размеров искажений и дефектов, возникающих в кристалле при механической или термической обработке. Метод вращения является основным методом определения структуры монокристаллического образца. Метод Дебая — Шерера — Хэлла используют в основном для определения расстояний между кристаллическими плоскостями.

Начиная с 50-х годов XX века наряду с методами рентгеноструктурного анализа, получили распространение методы структурной нейтронографии и электронографии. Геометрическая теория дифракции всех трех излучений одинакова, но физическая природа взаимодействия их с веществом различна, что определяет специфику и области применения каждого из методов.

Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов, нейтроны (через короткодействующие ядерные силы) — атомными ядрами, электроны — электрическим потенциалом атомов. При этом интенсивность дифракции нейtronов в 100 раз слабее, чем в случае рентгеновского излучения, а интенсивность дифракции электронов в 10^6 раз сильнее, чем в случае рентгеновского излучения. Кроме классических трехмерных кристаллов электронная дифракция позволяет определять кристаллическую структуру квазикристаллов и несоразмерных кристаллов.

Метод дифракции нейtronов позволяет изучать не только кристаллографическую, но и магнитную структуру вещества, к которой рентгеновские лучи, разумеется, совершенно нечувствительны.

Электронная дифракция в совокупности с другими методами позволяет провести более детальное исследование структуры кристаллов, уточнить и дополнить рентгеновские и нейтронографические данные, изучить структуру дефектных кристаллов и т. п. Из-за особенностей взаимодействия пучка электронов с атомами метод электронной дифракции значительно менее точен, чем рентгеновский: относительная погрешность дифракционной электронографии составляет 2...5 %, тогда как относительная погрешность рентгеновских методов — доли процента. Однако высокая интенсивность дифракции электронов позволяет получить дифракционную картину в течение нескольких секунд, тогда как в рентгено- и нейтронографии это время может составлять от нескольких часов до нескольких суток.

Во всех методах дифракционная картина фиксируется на специальной фотопластинке или фотопленке. При этом следует учитывать, что благодаря трехмерности кристаллической структуры дифракционная картина формируется в результате отражения от разных систем кристаллических плоскостей. Поэтому в процессе расшифровки полученных рентгенограмм для идентификации каждого элемента дифракционной картины необходимо проверять различные предположения о возможной структуре исследуемого кристалла.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

2.1. Корпускулярно-волновой дуализм матери, гипотеза де Бройля

Впервые предположение о наличии у материи волновых свойств было высказано в 1924 г. Луи де Бройлем, который на основании теоретического анализа постулатов Бора предположил, что двойственной природой обладает не только свет, но и частицы, распространявшиеся таким образом, корпускулярно-волновой дуализм на все без исключения микрообъекты.

Согласно гипотезе де Бройля, свободной частице с кинетической энергией E и импульсом p , движущейся вдоль оси x , соответствует плоская волна

$$\Psi(x,t) = Ae^{\frac{-i}{\hbar}(Et - px)},$$

которая называется ***волной де Бройля*** и описывает волновые свойства частицы, характеризующиеся частотой

$$\omega = \frac{E}{\hbar}$$

и длиной волны де Бройля

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{p}. \quad (1)$$

В общем случае связь импульса частицы p с её кинетической энергией E дается известной из специальной теории относительности формулой

$$p = \frac{1}{c} \sqrt{E(E + 2m_0c^2)},$$

где c — скорость света в вакууме, m_0 — масса покоя частицы; E — её кинетическая энергия. При малых значениях энергии ($E^2 \ll m_0c^2$) частица является нерелятивистской и для вычисления ее кинетической энергии можно пользоваться нерелятивистской формулой, связывающей кинетическую энергию и импульс частицы:

$$E = \frac{p^2}{2m},$$

откуда $p = \sqrt{2mE}$ и

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}}. \quad (2)$$

2.2. Экспериментальные подтверждения гипотезы де Бройля

Первые экспериментальные исследования, подтвердившие волновую природу частиц, были выполнены в 1927 г. американскими физиками К. Дэвиссоном и Л. Джермером, наблюдавшими дифракцию электронов на монокристаллах. В 1928 г. независимо от них английский физик Дж. П. Томсон и советский физик П.С. Тартаковский наблюдали дифракцию электронов на поликристаллической решетке.

Теоретический анализ дифракции электронов на кристаллах во многом аналогичен анализу дифракции рентгеновского излучения. При значении угла скольжения θ , удовлетворяющем условию Брэгга — Вульфа

$$2d \sin \theta = n\lambda_B, \quad (3)$$

электроны, отраженные от одной из кристаллических плоскостей, интерферируют с электронами, отраженными от соседней плоскости, отстоящей от первой на расстояние d (рис. 1), в результате чего возникает интенсивный дифракционный максимум отраженной волны.

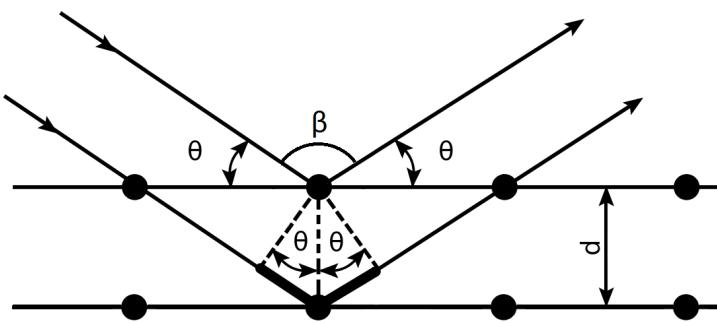


Рис. 1. Дифракция электронов на кристаллических плоскостях.

В экспериментах Томсона и Тартаковского, аналогичных экспериментам Дебая — Шерера, коллимированный пучок моноэнергетических электронов падал нормально на тонкую металлическую поликристаллическую фольгу.

Поликристалл состоит из большого числа очень маленьких монокристаллических зерен — кристаллитов, хаотически ориентированных по отношению друг к другу. Ориентация некоторой выделенной системы атомных плоскостей в кристаллитах показана на рис. 2. Эта ориентация произвольным образом изменяется при переходе от одного кристаллита к другому.

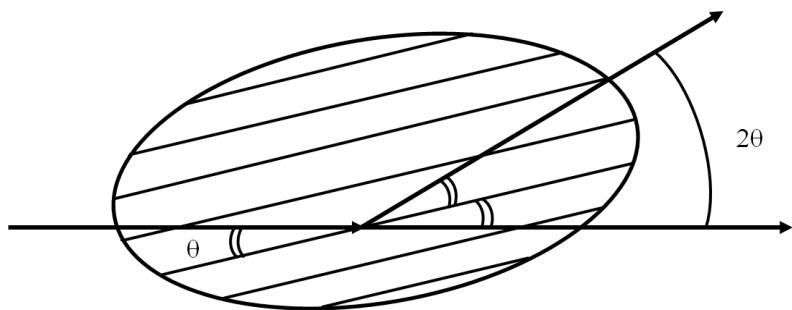


Рис. 2. Дифракция электронов на кристаллите.

При падении пучка электронов на поликристалл найдутся кристаллиты, ориентированные так, что какая-либо система атомных плоскостей будет находиться в отражающем положении, удовлетворяя условию Брэгга — Вульфа. Постоянная решетки d и порядок отражения n однозначно определяют значение угла θ . Дифрагирующий пучок электронов отклоняется на угол 2θ по отношению к проходящему пучку и, попадая на фотопластинку, оставляет на ней точку. Ввиду осевой симметрии, в дифракции будут принимать участие кристаллиты, у которых отражающие плоскости по-разному повернуты относительно оси, задаваемой направлением падения электронов, при условии, что падение пучка осуществляется под тем же углом θ . Поэтому направления движения частиц, дифрагирующих на поликристалле при фиксированном значении θ , образуют конус с углом раствора $\alpha = 2\theta$, сечение которого плоскостью фотопластинки представляет собой окружность. Отражение от разных плоскостей кристалла, и наличие разных порядков отражения приводят к появлению на фотопластинке системы концентрических окружностей.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выполнении работы необходимо строго соблюдать правила техники безопасности, утвержденные руководством кафедры физики и университета и имеющихся во всех лабораториях кафедры физики.

2.1. Описание установки

Установка состоит из блока питания (БП), и вакуумной трубки, схематично изображенной на рис. 3. Источник питания вырабатывает стабильное напряжение накала $U_n \approx 6$ В (нерегулируемое) и постоянное регулируемое стабилизированное напряжение анода U_A вакуумной трубки порядка нескольких киловольт, величина которого измеряется внешним вольтметром. Источником электронов является электронная пушка, расположенная в цилиндрической части вакуумной колбы, расширенная часть которой имеет форму сферы. Электронная пушка состоит из катода 1, нагреваемого нитью накаливания (напряжение накала $U_n \approx 6$ В), системы фокусирующих электродов 2 и анода 3, питаемого регулируемым постоянным

напряжением $U_A = 3\ldots 6$ кВ. В непосредственной близости за анодом расположена прозрачная пластина 4 с нанесенным на нее тонким слоем поликристаллического графита. Внутренняя часть сферической поверхности колбы, удаленная от электронной пушки, покрыта люминофором, который начинает светиться при попадании на него ускоренных анодным напряжением электронов. Расстояние L от слоя графита до покрытой люминофором поверхности колбы равно $L=135$ мм.

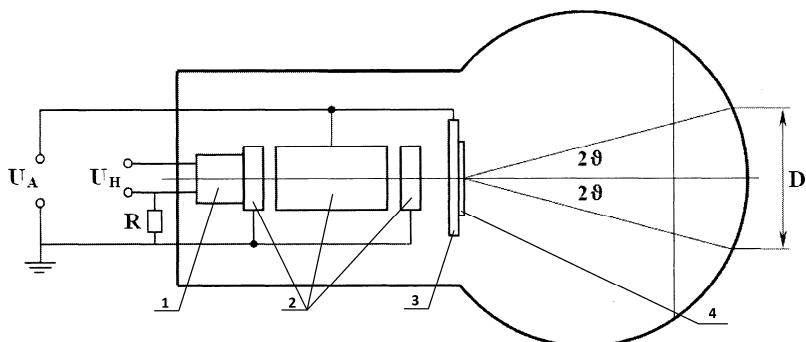


Рис. 3. Схема вакуумной трубки с образцом графита.

1 - катод; 2 – система фокусирующих электродов; 3 – анод; 4 – подложка с тонким слоем графитового порошка.

3.2. Определение межплоскостных расстояний методом электронографии

Определение межплоскостных расстояний кристаллов с помощью электронографии аналогично тому, как это делается с помощью дифракции рентгеновских лучей в методе Дебая — Шерера: коллимированный пучок моноэнергетических электронов, прошедших ускоряющую разность потенциалов U , падает нормально на тонкий слой поликристалла. На экране вакуумной трубы прошедшие электроны образовывают дифракционную картину в виде тонких концентрических колец. Энергия электронов равна

$$E = eU,$$

где e - заряд электрона. Поэтому (2) преобразуется к виду

$$\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2meU}}. \quad (4)$$

Если длину волны электрона измерять в пикаметрах (пм) ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$), а ускоряющую разность потенциалов — в киловольтах (кВ), то формулу (4) можно переписать в виде

$$\lambda = \frac{38,824}{\sqrt{U}}. \quad (5)$$

Рассчитав по формуле (5) длину волны де Броиля по известному ускоряющему напряжению U и измерив диаметры дифракционных колец на экране, из формулы (3) находим расстояние d между кристаллическими плоскостями

$$d = \frac{n\lambda_B}{2\sin\theta}, \quad (6)$$

где n — порядок дифракции, а угол θ вычисляется по формуле

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{D}{2L}. \quad (7)$$

Здесь D — диаметр кольца, а L — расстояние от поликристалла до фотопластинки или экрана. При этом следует иметь в виду, что только первое дифракционное кольцо заведомо является дифракционным кольцом первого порядка. Поэтому, определив по диаметру D_1 первого дифракционного кольца межплоскостное расстояние d_1 , необходимо вычислить диаметр D'_2 дифракционного кольца второго порядка для этой же системы кристаллических плоскостей с межплоскостным расстоянием d_1 . Если вычисленный диаметр D'_2 не совпадет, в пределах погрешности эксперимента, с диаметром второго дифракционного кольца, то это будет означать, что в исследуемом кристалле существует ещё одна система плоскостей, отражение от которой дает дифракционное кольцо первого порядка диаметром D_2 . В этом случае по диаметру D_2 второго дифракционного кольца вычисляется межплоскостное расстояние d_2 , после чего повторяют процедуру проверки гипотезы о порядке дифракционного максимума, соответствующего третьему дифракционному кольцу и т. д.

3.3. Порядок выполнения работы

1. Убедиться, что блок питания установки выключен (индикатор «Сеть» не светится), а регулятор напряжения U повернут против часовой стрелки до упора. Проверить подсоединение проводов.
2. Пользуясь формулой (4), приведенной в теоретической части, вычислить длину волны де Броиля для электронов, ускоренных разностью потенциалов, указанной в первой строке табл. 1 и занести во вторую строку табл. 1.
3. Вставить вилку шнуря питания в розетку 220 В и включить БП нажатием кнопки «Сеть».
4. Поворачивая ручку регулятора напряжения U по часовой стрелке убедиться, что при $U > 3$ кВ экран начинает светиться зеленым светом.
5. Для значений напряжения U от 4 до 6 кВ с шагом 0,5 кВ выполнить измерения диаметров дифракционных колец D_1 и D_2 . Результаты измерений занести в табл. 1.

Таблица 1
Результаты измерения диаметров колец

Параметр	Значение параметра при напряжении U , кВ				
	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
λ , пм					
D_1 , мм					
D_2 , мм					

2.4. Обработка результатов измерений

1. Пользуясь формулой Брегга — Вульфа в форме (6) для каждого значения длины волны λ и соответствующего ей диаметра кольца D_1 , найти межплоскостное расстояние d_1 и занести его в табл. 2.

Таблица 2

Вычисление межплоскостных расстояний

Параметр	Значение параметра при напряжении U , кВ				
	4	5	6	7	8
λ , пм					
D_1 , мм					
d_1 , нм					
D'_2 , мм					
D_2 , мм					
d_2 , нм					

2. Вычислить среднее значение межплоскостного расстояния d_1 по формуле

$$\langle d_1 \rangle = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 d_{1i}.$$

3. Используя среднее значение межплоскостного расстояния $\langle d_1 \rangle$, для каждого значения длины волны λ с помощью формулы Брегга — Вульфа (5) вычислить диаметры колец второго порядка D'_2 и занести их в табл. 2.

4. Сравнить полученные в эксперименте значения диаметров колец D_2 с диаметрами D'_2 дифракционных колец второго порядка для межплоскостного расстояния $\langle d_1 \rangle$. Убедиться, что кольца с диаметрами D_2 не могут являться дифракционными кольцами второго порядка для системы плоскостей с межплоскостным расстоянием d_1 .

5. Пользуясь формулой Брегга — Вульфа в форме (5) для каждого значения длины волны λ и соответствующего ей диаметра кольца D_2 найти межплоскостное расстояние для второй системы плоскостей d_2 и занести в табл. 2.

6. Вычислить среднее значение межплоскостного расстояния d_2

$$\langle d_2 \rangle = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 d_{2i}.$$

7. Сравнить полученные значения межплоскостных расстояний кристалла графита с табличными значениями ($d_1 = 0,123$ нм, $d_2 = 0,213$ нм) и оценить погрешности измерения каждого из межплоскостных расстояний.

4. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Отчет по данной лабораторной работе включает в себя:

- название (полное и сокращенное) лабораторной работы;
- цель работы;
- краткий конспект теоретической части;
- схему установки;
- таблицу с экспериментальными данными, а также промежуточные расчеты;
- результаты измерений;
- вывод по результатам выполненной лабораторной работы;
- контрольные вопросы и письменные ответы на них.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите современные методы исследования структуры кристаллов.
2. Сформулируйте основные недостатки и преимущества метода электронографии.
3. Изложите суть корпускулярно-волнового дуализма материи.
4. Сформулируйте условие дифракции Брэга — Вульфа.
5. Почему при дифракции электронов (рентгеновских лучей) на кристаллах идентификация отдельных элементов дифракционной картины может быть неоднозначной?
6. Рассчитайте, при каких значениях ускоряющего напряжения U в расчетных формулах нужно использовать релятивистские поправки.
7. Каковы причины «размытия» дифракционных колец на экране?

8. Как повлияет на результат опыта увеличение толщины графитового слоя?
9. Оцените, какую погрешность определения межплоскостных расстояний дает:
 - а) неопределенность длины волны электронов $\Delta\lambda = 1 \text{ нм}$?
 - б) неопределенность диаметра кольца $\Delta D = 3 \text{ мм}$?
10. Пучок электронов, ускоренных разностью потенциалов $U = 3,77 \text{ кВ}$, проходит через поликристаллический образец. На экране, расположенном на расстоянии 0.5 м от образца, образуется система концентрических колец, первые из которых имеют диаметры $D_1 = 9.4 \text{ см}$, $D_2 = 16.42 \text{ см}$, $D_3 = 19.03 \text{ см}$, $D_4 = 33.88 \text{ см}$. Определить, сколько систем кристаллических плоскостей участвует в формировании этих колец и их межплоскостные расстояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винтайкин Б.Е., Физика твердого тела: учеб. пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. 306 с.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / пер. с англ. М.: Наука, Физматлит, 1978. 792 с.
3. Мартинсон Л.К., Смирнов Е.В. Квантовая физика. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 528 с.
4. Иродов И.Е. Квантовая физика. Основные законы. М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2001. 256 с.
5. Савельев И.В. Курс общей физики. Т. 5. М.: Физмат-лит, 1998. 371 с.
6. Методы изучения структуры и колебаний кристаллов / сост.: Глазков В.Н. М.: МФТИ, 2015. 42 с.
7. Николаенко И. В., Катышев С. Ф., Таракина Н. В. Дифракционные методы исследования твердых неорганических веществ. Ред. Н.В. Лутова / Электронное издание. / Информационный портал УрФУ: <http://study.urfu.ru>