

Рентгенівська дифрактометрія
наноструктурних матеріалів

Навчальний посібник з курсу лабораторних
робіт

Боровий М.О., Овсієнко І.В.

Зміст

| | |
|---|-----------|
| Вступ | 3 |
| <i>Лабораторна робота №1.</i> | 4 |
| Вивчення принципу роботи рентгенівського дифрактометру та методики отримання дифрактограм полікристалічних зразків | |
| <i>Лабораторна робота №2</i> | 15 |
| Визначення типу та параметру елементарної комірки кристалу кубічної сингонії | |
| <i>Лабораторна робота № 3</i> | 24 |
| Прецизійне визначення параметрів елементарної комірки кристалів кубічної сингонії | |
| <i>Лабораторна робота № 4</i> | 34 |
| Визначення розмірів блоків когерентного розсіювання та мікродеформацій у полікристалічних зразках | |
| <i>Лабораторна робота №5</i> | 46 |
| Визначення структурних характеристик дрібнокристалічного анізотропного графіту | |
| <i>Лабораторна робота №6</i> | 53 |
| Визначення параметрів кристалічної структури графітових матеріалів з різним ступенем структурної досконалості за даними рентгенівської дифракції | |
| <i>Лабораторна робота №7</i> | 60 |
| Визначення параметрів інтеркальованої сполуки графіту за даними рентгенівської дифракції | |
| <i>Лабораторна робота №8</i> | 66 |
| Визначення структурно-фазового складу нанокарбонового матеріалу, що містить вуглецеві нанотрубки, методом рентгенівської дифракції | |
| Література | 75 |
| Додаток | 78 |

Вступ

Широке використання нанокристалічних матеріалів спричинює значний інтерес до питань дослідження структури таких матеріалів. Значну інформацію про структуру нанокристалічних матеріалів надають методи електронної мікроскопії високого розділення та електронної дифракції. Проте, найдоступнішим методом визначення структури нанокристалів є метод рентгенівської дифрактометрії. Рентгенівська дифрактометрія дозволяє встановити цілий ряд важливих характеристик нанокристалів, зокрема, розмір кристалічних блоків, ступень викривлення та анізотропію кристалічної структури, а в деяких випадках, і способи з'єднання окремих кристалічних блоків. Для визначення величини мікродеформацій та розмірів наночастинок широко використовуються рентгенографічні методи дослідження реальної структури полікристалів за формою, зміщенням та уширенням окремих дифракційних піків. Методи повнопрофільного аналізу дифракційної картини дозволяють уточнювати атомну структуру наночастинок та одночасно отримувати інформацію про їх розміри і форму. Методи моделювання дифракційних картин для когерентних наноструктур роблять можливим враховувати ефекти дифузного розсіювання не тільки в околі брегівських максимумів, але і в областях фону.

В посібнику наведені описи лабораторних робіт з курсів лекцій, в яких розглядаються методи дослідження структури нанокристалів: «Експериментальні методи рентгеноструктурних досліджень», «Фізичні основи рентгеноструктурного аналізу», «Експериментальні методи дослідження наносистем», а також курсів лекцій, в яких розглядається структура наноматеріалів, зокрема, низькорозмірних та нанорозмірних карбонових структур: «Низькорозмірні вуглецеві матеріали та композити» та «Фізика нанорозмірних вуглецевих систем».

Лабораторна робота №1

Вивчення принципу роботи рентгенівського дифрактометру та методики отримання дифрактограм полікристалічних зразків

Мета роботи: ознайомитись з принциповою схемою рентгенівського дифрактометру, засвоїти методику отримання дифрактограм полікристалів

Обладнання: дифрактометр рентгенівський ДРОН-4-07

Теоретичні відомості

1. Принципова схема дифрактометра

Рентгенівський дифрактометр – це прилад, який дозволяє досліджувати дифракцію рентгенівських променів на різних об'єктах (як на твердих тілах, так і на рідинах) за умови реєстрації розсіяного випромінювання скінтіляційним або іонізаційним детекторами. Принципова схема дифрактометру включає три обов'язкових блока (рис. 1): **джерело рентгенівського випромінювання (I)**, **гоніометр (II)** та **блок реєстрації рентгенівських променів (III)**. Блоки виконують наступні функції.

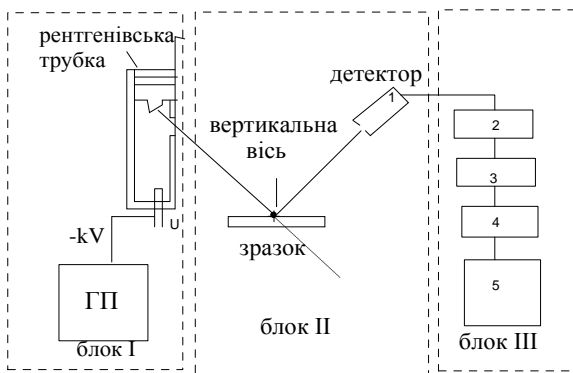


Рис. 1

1.1. Джерело рентгенівського випромінювання

Даний блок (надалі скорочено ДРВС – джерело рентгенівського випромінювання стабілізоване) призначений для утворення стабільного у часі рентгенівського пучка. При цьому густина потоку рентгенівських квантів повинна бути достатньою для того, щоб розсіяне зразком рентгенівське випромінювання надійно реєструвалося детектором. Головним елементом ДРВС є **рентгенівська трубка** (1). В середині корпусу трубки розташовані масивний анод, що охолоджується проточною водою, та катод у вигляді вольфрамової спіралі. У внутрішній частині трубки, де розміщені анод та катод, тиск складає 10^{-7} торр. Для розігріву катоду прикладається змінна напруга $U = (2 \div 4)V$. У робочому режимі рентгенівської трубки її анод заземлений, а на катод подається висока напруга від'ємної полярності. Значення високої напруги складає $U = 20 - 40$ кВ. Електрони, ежектовані катодом, прискорюються електричним полем у проміжку між катодом і анодом та зазнають гальмування у речовині аноду. При цьому в результаті іонізації атомів речовини аноду випромінюється характеристичне рентгенівське випромінювання, а гальмування електронів катодного пучка у полі ядер призводить до генерації гальмівного рентгенівського випромінювання. Таке поліхроматичне випромінювання відбирається з трубки через вікна, виготовлені з механічно міцного, але слабо поглинаючого рентгенівське випромінювання матеріалу. Здебільшого для матеріалу вікон використовують берилієві пластини товщиною $(0.3 \div 0.5)$ мм.

Висока напруга та напруга розжарювання катоду подаються на рентгенівську трубку від генераторного пристрою. Основним елементом генераторного пристрою є високовольтний трансформатор. Змінна висока напруга з виходу трансформатора поступає на випрямляч з фільтром. Для утримання заданого значення постійної високої напруги використовується стабілізатор високої напруги. Постійне значення струму трубки задається за допомогою стабілізатора

анодного струму, який керує струмом розжарювання. Використання стабілізаторів напруги та струму дозволяє створювати пучок рентгенівських променів, коливання інтенсивності якого у часі не перевищує 1%.

1.2. Гоніометр

Гоніометр (рис. 1, блок II) призначений для забезпечення реєстрації розсіяного зразком випромінення у різних напрямках по відношенню до напрямку розповсюдження первинного рентгенівського пучка. Розглянемо схему роботи гоніометра при вивченні структури полікристалів. У цьому випадку матеріал, що досліджується, виготовляється у вигляді зразка з плоскою поверхнею. Зразок закріплюється у спеціальному держаку та має можливість обертатись навколо вертикальної осі. При обертанні зразка змінюється кут ковзання (θ) первинного пучка відносно площини поверхні.

Нехай $\{d_i\}$ – характерний набір значень міжплощинних відстаней для кристалічної ґратки полікристалу, що досліджується. Тоді **максимуми рентгенівської дифракції** при відбиванні рентгенівських променів з довжиною хвилі λ від сімейства паралельних кристалографічних площин з найменшою відстанню d_i будуть спостерігатися під кутами θ_i , які визначаються **рівнянням Бреггів**:

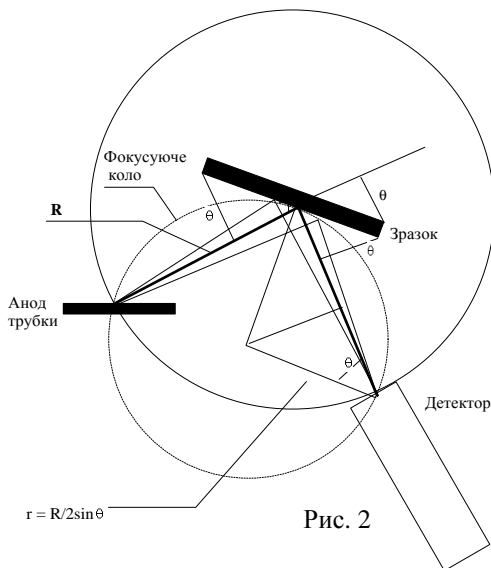
$$2d_i \sin \theta_i = n\lambda, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

Нагадаємо, що полікристал складається з великої кількості дрібних хаотично орієнтованих монокристалічних блоків. Якщо такий полікристал має плоску поверхню, то завжди через хаотичну орієнтацію кристалітів знайдеться деяка кількість монокристалів, у яких сімейство атомних площин з міжплощинною відстанню d_1 буде паралельним поверхні зразка. Очевидно, знайдуться мікрокристали з сімействами площин d_2, d_3, \dots, d_n , паралельними поверхні. Тоді, змінюючи кут ковзання первинного пучка (θ), будемо спостерігати максимум інтерференції під кутами θ_i , що задовольняють

рівнянню Бреггів: $2d_i \sin \theta_i = n\lambda$ (λ - довжина хвилі рентгенівських променів). Очевидно, для реєстрації максимуму детектор також повинен бути розташований під кутом θ до поверхні зразка, або під кутом 2θ до напрямку первинного променя (див. рис. 2). Це означає, що при повороті зразка навколо вертикальної осі швидкість обертання детектора u_d повинна бути у два рази більша, ніж швидкість обертання зразка

u_s : $u_d = \frac{d(2\theta)}{dt} = \frac{2d\theta}{dt} = 2u_s$. Тільки у цьому випадку за один і той же інтервал часу зразок виконає поворот на кут $d\theta$, а детектор – на кут $2d\theta$, що забезпечить влучання відбитих променів на вхід лічильника.

Наведені вище міркування справедливі лише у тому випадку, коли первинний пучок рентгенівських променів паралельний. Проте, рентгенівський пучок, що випромінюється трубкою, завжди має вертикальну і горизонтальну розбіжність. Тому для точного фокусування розбіжного первинного пучка на вхідній щілині детектора необхідно, щоб проекція фокуса трубки і вхідна щілина детектора розташовувались на однаковій відстані R від вісі обертання, а зразок був вигнутий по радіусу $r = R / \sin \theta$ (рис. 2).



Очевидно, що при зміні кута θ необхідно змінювати і радіус згину зразка. Оскільки це неможливо і зразок зберігає плоску поверхню, то фокусування розбіжного пучка таким плоским зразком є неповним. До того ж ступінь відхилення від ідеального фокусування буде тим більшою, чим сильніша горизонтальна розбіжність пучка. Тому перед тим, як потрапити не зразок, випромінення трубки проходить через систему вузьких вертикальних щілин (шириною 0,1 – 1,0 мм), що суттєво зменшує горизонтальну розбіжність пучка. Для зменшення вертикальної розбіжності використовується система горизонтальних пластин з вузьким зазором, що називається щілинами Соллера.

Описаний вище метод фокусування рентгенівського пучка називається **фокусуванням за Бреггом-Брентано**. Таким чином, фокусування за Бреггом-Брентано базується на рівності вписаних кутів, які спираються на одну і ту ж дугу; фокус рентгенівської трубки РТ, реєструюча щілина детектора та плоский зразок повинні лежати на одному колі, що називається фокусуючим. При обертанні зразка радіус фокусуючого кола зміщується по колу постійного радіуса – колу гоніометра (рентгенівська трубка закріплена). Як зазначалося, обертання зразка на кут θ веде до необхідності обертання щілини детектора по колу гоніометра на центральний кут 2θ (швидкість руху зразка в 2 рази менша, ніж швидкість лічильника). Для підвищення світлосили методу використовується лінійний фокус трубки, яка розміщується перпендикулярно до площини рисунку. Відмінність фокуса рентгенівської трубки від точкового, відхилення плоского зразка від фокусуючого кола та проникність рентгенівських променів у зразок викликають аберацію метода: асиметричне розмиття дифракційної лінії та її зміщення. Описаний метод використовується у рентгенівських дифрактометрах для спостереження дифракції рентгенівських променів на полікристалах.

Характеризуючи конструктивні особливості гоніометра, відмітимо, що у ньому передбачено можливість синхронного обертання зразка та детектора з різними швидкостями (при

цьому зберігається умова $u_d = 2u_s$). Наприклад, у гоніометрі ГУР (швидкість обертання детектора змінюється від 0.03 град/хв. до 16 град/хв. Гоніометр має дві шкали кутів – на одній відраховується кут повороту зразка, на іншій – детектора. У більшості випадків вимірюється кут повороту детектора, тому всі розрахунки в кутовому положенні дифракційних максимумів виконуються у кутах 2θ .

1.3. Блок реєстрації рентгенівського випромінювання

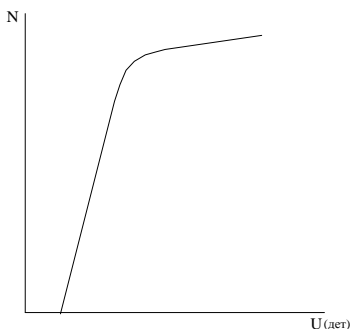
Рентгенівські промені, відбиті від зразка, потрапляють на детектор (1) (рис. 1, блок III). У сучасних дифрактометрах як детектор використовуються кристали-сцинтилятори, наприклад NaI, активований Та. Поглинання рентгенівських квантів у речовині сцинтилятора викликає народження оптичних фотонів, які реєструються фотоелектронним помножувачем (ФЕП). Вихідний сигнал ФЕП являє собою імпульс напруги, амплітуда якого пропорційна енергії поглинутого рентгенівського кванту. Далі сигнал з виходу ФЕП потрапляє на вхід підсилювача (2) та після підсилення – в амплітудний дискримінатор (3). У даному блоці із множини імпульсів різної амплітуди, що відповідають поглинутим квантам різної енергії, відокремлюються лише сигнали з амплітудою, величина якої знаходиться у деякому заданому діапазоні значень від V_l до V_h . Ширина діапазону $W = V_h - V_l$ (регулювання "вікно") та його нижній рівень (регулювання "пори́г") встановлюються таким чином, щоб відокремлювались імпульси напруги, які відповідають фотонам $K\alpha_{1,2}$ - ліній характеристичного спектра анода. При правильно підбраному режимі дискримінації сигналу досягається високий ступінь селективності квантів, що реєструються, в основному, це $K\alpha_{1,2}$ - випромінювання. Для послаблення $K\beta$ - випромінювання перед входом детектора ставлять поглинач з матеріалу з порядковим номером $Z_{\text{погл}} = Z_{\text{анод}} - 1$, який слабо поглинає $K\alpha_{1,2}$ - лінії та сильно $K\beta$ - лінії (для елементів $Z > 40$ умова набуває вигляду $Z_{\text{погл}} = Z_{\text{анод}} - 2$). Існує інший спосіб монохроматизації, який базується на відбиванні первинного

пучка від монокристалів під кутом, що задовольняє умові Бреггів для $K\alpha_{1,2}$ -ліній.

Імпульси, що пройшли амплітудну селекцію, потрапляють на інтенсиметр (4). В інтенсиметрі відбувається інтегрування імпульсів таким чином, що відхилення стрілки пропорційне середній кількості імпульсів, що потрапляють з детектора в одиниці часу. Сигнал з інтенсиметра може бути записаним за допомогою самописця (5).

Розглянемо більш детально характеристики робочого режиму детектора та амплітудного дискримінатора.

Вибір робочої напруги детектора. Для вибору робочої напруги сцинтиляційного лічильника знімають залежність швидкості підрахунку числа квантів N за одиницю часу від напруги на ФЕП. Типова крива представлена на рис. 3.



Плато на кривій відповідає оптимальним умовам збудження робочої речовини детектора. Тому робочу напругу вибирають саме в цій області. Для сцинтиляційного лічильника робочі напруги, як правило, складають $U_{\text{дет}} = 700 - 900 \text{ В}$.

Рис. 3

Визначення амплітудного розподілу. Амплітудним розподілом називається залежність кількості імпульсів, які за одиницю часу проходять через дискримінатор N , від амплітуди цих імпульсів $V(\text{mV})$. Характерний вигляд кривої $N(V)$ наведено на рис. 4. Як видно, при малих амплітудах імпульсів їх кількість N суттєво зростає при зменшенні V . Цей потік імпульсів, головним чином, зумовлений шумами електронних пристроїв і, безумовно, є шкідливим. Тому поріг дискримінації V_I повинен бути таким, щоб забезпечити відокремлення цієї

групи імпульсів від сигналу, що реєструється. Далі, в області амплітуд імпульсів V_α спостерігається зростання інтенсивності N . Ця ділянка амплітудного розподілу відповідає реєстрації $K\alpha_{1,2}$ - фотонів і визначає область корисного сигналу. Тому поріг дискримінації V_l повинен відділяти цю область з боку імпульсів малої амплітуди, а верхній рівень $V_h = V_l + W$ – з боку імпульсів великої амплітуди (див. рис. 4).

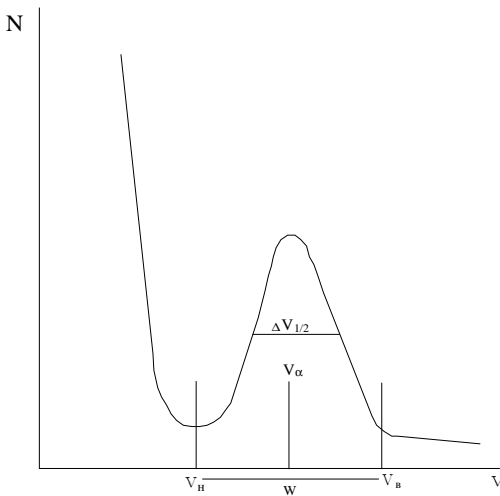


Рис. 4

Межі робочої області від нижнього до верхнього рівня дискримінації визначають відношення „сигнал/шум” і тому повинні бути визначеними якомога точніше. Якість вибраного режиму амплітудної дискримінації визначається амплітудним розділенням η :

$$\eta = \Delta V_{1/2} N_\alpha,$$

де $\Delta V_{1/2}$ – ширина піка, яка визначена на половині його висоти, N_α - положення піка. Для $K\alpha_{1,2}$ - випромінювання Си та сцинтиляційного лічильника величина η повинна складати $\approx 50 \%$.

2. Дифрактометр ДРОН -4-07

Рентгенівський дифрактометр ДРОН-4 являє собою типовий прилад даного класу, тому практичну методику отримання дифракційних спектрів полікристалів доцільно засвоювати саме на ньому. Розглянемо основні елементи принципової схеми ДРОН-4 (рис. 1). Джерелом рентгенівського випромінювання є блок ИРИС-М. Стабілізована напруга (до 60 кВ) подається на рентгенівську трубку типу БСВ-27, БСВ-29 з анодами із різних металів: Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W. Струми трубок при напругах $U = 30 - 40$ кВ складають $I = 30 - 60$ мА.

Гоніометр ГУР - 9 з фокусуванням за Бреггом-Брентано дозволяє отримувати дифрактограми у діапазоні кутів $2\theta = (-110)^\circ - 168^\circ$ як у режимі неперервного сканування, так і при покроковому проходженні кутових інтервалів. Мінімальний крок детектора складає $0,001^\circ$. Застосований метод реєстрації – сцинтиляційний.

Роботою дифрактометру керує комплекс автоматизації, до складу якого входять ПЕОМ та виконавчі механізми. Для роботи керуючого комп'ютера створено програмне забезпечення для автоматичної зйомки дифрактограм та їх подальшої обробки. Основною є програма “DRON”, за допомогою якої задаються необхідні режими зйомки за здійснюється сканування вибраних кутових діапазонів.

Порядок виконання роботи

1. Вмикання джерела ИРИС-М

- 1.1. Подати на ДРВС напругу електромережі.
- 1.2. Подати воду у систему водяного охолодження дифрактометру.
- 1.3. Увімкнути систему гідроблокування. Для цього натиснути кнопку „ВОДА” та проконтролювати проходження води через систему охолодження по її стоку.
- 1.4. Позиційними перемикачами "kV" і "mA" встановити початкове значення напруги трубки $U = 5$ кВ та початкове значення струму трубки $I = 2$ мА.

1.5. Подати високу напругу на трубку. Проконтролювати встановлення заданих початкових значень струму та напруги по світлодіодному табло. Через 2-3 хвилини перемикачем "**kV**" збільшити напругу до 15 кВ.

2. Вмикання керуючого комплексу

2.1. Подати напругу мережі на блоки керування, реєстрації та крокового двигуна.

2.2. Подати робочу напругу на ФЕП детектора.

2.3. Запустити програму "DRON" на керуючій ПЕОМ. За допомогою цієї програми встановити необхідні значення параметрів амплітудної дискримінації, зокрема значення величин "поріг", "вікно", "коефіцієнт підсилення", "напруга на детекторі". Для кожної довжини хвиль $K\alpha_{1,2}$ - ліній ці величини мають свої певні значення.

3. Юстування гоніометру

3.1. Подати вхідний сигнал з блока реєстрації на вхід інтенсиметра.

3.2. Встановити зразок, що досліджується, у кюветі. Переконалися, що площа поверхні зразка збігається з площиною краю кювети.

3.3. Виконати ЮСТУВАННЯ гоніометру. Нехай без зразка інтенсивність первинного пучка, що реєструється детектором, дорівнює I_0 . Тоді при правильно від'юстованому гоніометрі вона повинна дорівнювати $I_0/2$ лише в двох випадках: 1) кут повороту зразка $\theta = 0^\circ$; 2) кут повороту зразка $\theta = 180^\circ$.

3.3. Встановити детектор на кут $2\theta = 0,00^\circ$.

3.4. Вийняти зразок з держака.

3.5. Задати інтенсивність прямого пучка $I = 10^4$ імп/с.

3.6. Закріпити кювету зі зразком у держаку та встановити кут $\theta = 0,00^\circ$. Виміряти інтенсивність рентгенівського пучка. При

з'юстованому гоніометрі вона повинна складати $I_0/2$. Якщо ця умова не виконується, зсунути зразок перпендикулярно первинному пучку так, щоб інтенсивність, яка реєструється, дорівнювала $I_0/2$. Для зсуву зразка на держаку є спеціальний регулюючий гвинт.

3.7. Повернути зразок на кут $\theta = 180^0$. Переконатися, що й при такому положенні зразка інтенсивність пучка дорівнює $I_0/2$. Допустима розбіжність інтенсивностей, що реєструються при двох вказаних положеннях, не повинна перевищувати 10%. Якщо розбіжність більша 10%, необхідне більш складне юстування, пов'язане з виведенням осі гоніометра в середину первинного пучка.

3.8. Повернути зразок на початковий кут $\theta = 0,00^0$. З'єднати приводи повороту зразка та детектора для їх синхронного обертання.

Прилад слід вважати з'юстованим якщо:

- а) при встановленні детектора на кут $2\theta = 0,00^0$ вертикальна вісь обертання лежить на поверхні зразка;
- б) при куті повороту зразка $\theta = 0,00^0$ він перекриває рівно половину первинного пучка.

4. Зйомка дифрактограми

4.1. Запустити програму "DRON" на керуючій ПЕОМ.

4.2. Вказати необхідні значення таких параметрів, як "початковий кут", "кінцевий кут", "крок сканування", "час накопичення". Значення цих величин визначаються конкретними умовами експерименту. Зокрема, при отримання оглядової дифрактограми можна задати значення "час накопичення" 1 – 5 с, "крок сканування" $0,02^0 - 0,05^0$.

4.3. Отримати дифрактограму у необхідному кутовому діапазоні.

5. Дослідження амплітудного розподілу дискримінатору

5.1. Встановити детектор на кут 2θ , який відповідає найбільш інтенсивному із зареєстрованих максимумів.

5.2. Запустити програму "DRON" на керуючій ПЕОМ. Увійти в опцію **"амплітудний розподіл"** і отримати криву амплітудного розподілу.

5.3. За графіком амплітудного розподілу, який виводиться на монітор, визначити оптимальні значення величин V_n ("поріг") та W ("вікно"). Розрахувати величину амплітудного розділення η .

Контрольні запитання

1. З яких основних модулів складається рентгенівський дифрактометр? Яке призначення цих модулів?
2. У чому полягає принцип фокусування рентгенівського пучка при отриманні дифрактограм полікристалів?
3. Навіщо потрібно виконувати амплітудну дискримінацію сигналів з детектора? Як така дискримінація здійснюється?
4. Як відбувається сцинтиляційна реєстрація рентгенівських квантів? Що таке пропорційний режим реєстрації?
5. Які операції треба виконати на дифрактометрі для зйомки дифрактограми?

Лабораторна робота №2

Визначення типу та параметру елементарної комірки кристалу кубічної сингонії

Мета роботи: ознайомитись з методикою визначення типу комірки Браве кубічного кристалу, визначити параметр елементарної комірки

Обладнання: дифрактометр рентгенівський ДРОН-4-07

Теоретичні відомості

1. Основні закономірності будови кристалів

Для багатьох твердих тіл характерним є існування **кристалічної ґратки** - тривимірної періодичної структури, яка побудована з дискретних елементів (молекул, атомів, іонів). Точки простору, яким відповідають положення центрів тяжіння

нерухомих дискретних елементів, називають **вузлами** кристалічної ґратки.

В ідеальному кристалі вузли різного сорту утворюють нескінченні *ряди*. Дуже важливо, що для кожного такого ряду завжди можна вказати деяку мінімальну відстань a , при зсуві на яку ряд суміщається сам з собою. Така операція називається **трансляцією**. Відповідно параметр a називають **періодом ідентичності**, або **періодом трансляції**. Вузли кристалічної ґратки утворюють ряди, які, в свою чергу, об'єднуються у *плоскі сітки*. Сукупність плоских сіток породжує кристалічну ґратку. Тому завжди можна вказати три некомпланарні **елементарні трансляції** a_1, a_2, a_3 , за допомогою яких задається положення будь-якого вузла кристалічної ґратки:

$$\vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3 \quad (1)$$

де m, n, p - цілі числа. Вектор \vec{R} називається **вектором трансляції**. Косокутний паралелепіпед, побудований на трьох елементарних трансляціях, є **елементарною коміркою кристала**. Очевидно, зміщуючи елементарну комірку на вектор трансляції \vec{R} , можна побудувати весь кристал. Чисельні значення елементарних трансляцій $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ називають **параметрами** елементарної комірки.

Елементарна комірка є важливою характеристикою структури кристала, оскільки її симетрія та параметри цілком визначають будову кристалічної ґратки. Існує всього сім незалежних типів елементарних комірок, які відрізняються формою косокутного паралелепіпеда. Елементарні комірки утворюють сім кристалічних систем або **сингоній**. Виберемо кристалографічну систему координат так, щоб вісь OX збігалася

з напрямком вектора \vec{a}_1 , OY - \vec{a}_2 , OZ - \vec{a}_3 (рис. 1). Кут між осями OX та OY прийнято позначати як γ , осями OX та OZ як β , OY та OZ як α .

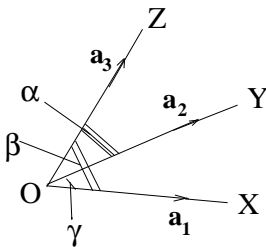


Рис. 1

Сингонії:

1. Триклинна сингонія: $a_1 \neq a_2 \neq a_3$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Тип комірки - Р.
2. Моноклінна сингонія: $a_1 \neq a_2 \neq a_3$; $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$.
Тип комірок - Р, С.
3. Ромбічна сингонія: $a_1 \neq a_2 \neq a_3$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Тип комірок - Р, С, І, F.
4. Ромбоєдрична (тригональна) сингонія:
 $a_1 \neq a_2 \neq a_3$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. Тип комірки - Р.
5. Тетрагональна сингонія: $a_1 = a_2 \neq a_3$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Тип комірок - Р, І.
6. Гексагональна сингонія:
 $a_1 = a_2 \neq a_3$; $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$. Тип комірки - Р.
7. Кубічна сингонія: $a_1 = a_2 = a_3$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Тип комірок - Р, І, F.

Тип елементарної комірки визначається розташуванням вузлів на поверхні граней та в об'ємі комірки. *Примітивній* (Р) елементарній комірці відповідає розташування вузлів тільки у вершинах косокутного паралелепіпеда. В *об'ємцентрованій* комірці (І), окрім вузлів у вершинах існує додатковий вузол у центрі комірки. Для *гранецентрованої* комірки (F) характерним є розташування додаткових вузлів не в об'ємі комірки, а в центрі кожної з її граней. І, нарешті, у *базоцентрованій* комірці

додаткові вузли лежать у центрах пари протилежних граней. Якщо ця пара граней перпендикулярна до осі OZ , то така комірка є коміркою типу C . Якщо ж відповідні грані перпендикулярні до осей OX та OY , то відповідні комірки називаються комірками типу A та B . Виявляється, що наявність трансляційної симетрії обмежує кількість можливих типів елементарних комірок для кожної сингонії. Усі можливі типи комірок для кожної сингонії наведено вище при описі ознак сингоній. Як видно, з урахуванням форми елементарної комірки та її типу існує всього 14 незалежних видів елементарних комірок. Кожна з них називається **коміркою Браве**. Таким чином, існує 14 видів кристалічних ґраток (**ґраток Браве**), побудованих шляхом трансляцій відповідних комірок Браве. Далі будемо розглядати тільки кристали *кубічної* сингонії. До неї належить більшість металів, а також такі класичні напівпровідники, як кремній, германій, CdS , ZnS , $InSb$, $GaAs$, тощо. На рис. 2а–2в наведено вигляд примітивної (а), об'ємноцентрованої (б) та гранецентрованої (в) кубічних комірок. Для кристалів кубічної сингонії характерним є ще один тип елементарної комірки – елементарна комірка типу *діаманту*. В цьому випадку чотири додаткових вузли розташовуються всередині F -комірки таким чином, що для кожного з них чотири найближчі сусідні вузли лежать у вершинах правильного тетраедра (рис. 2г).

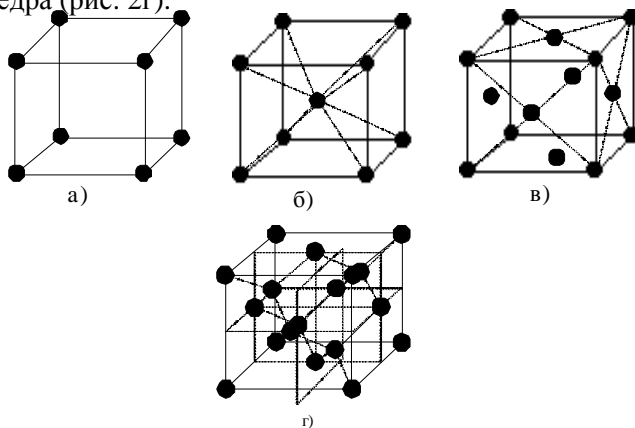


Рис. 2

Якщо у кристалічній ґратці провести деяку площину таким чином, щоб їй належало, принаймні, три вузли, що не лежать на одній прямій, то така площина називається *кристалографічною* або *атомною* площиною. Нехай сукупність рівновіддалених атомних площин, одна з яких проходить через початок кристалографічної системи координат (нульовий вузол), розбиває елементарні трансляції a_1 , a_2 , a_3 на h -, k - та l -частин відповідно. Виявляється, що наявність трансляційної симетрії вимагає, щоб числа h , k , l були тільки цілими. Три взаємно прості числа (hkl) , які показують, на скільки частин система паралельних кристалографічних площин розбиває кожну з елементарних трансляцій, називаються **індексами Міллера** цієї системи площин. Зрозуміло, що індекси Міллера окремої площини - це частини від елементарних трансляцій, які відсікає на осях OX , OY , OZ ця площина. Таким чином, $x_1 = a_1/h$; $x_2 = a_2/k$; $x_3 = a_3/l$ (рис. 3а).

Як приклад, на рис. 3б, 3в зображено орієнтацію деяких атомних площин у кубічній елементарній комірці.

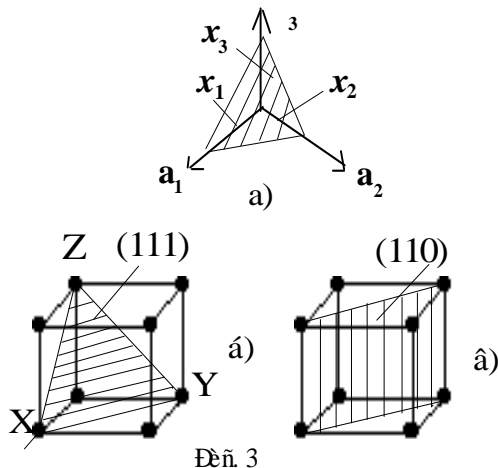


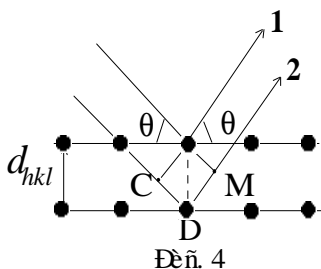
Рис. 3

Мінімальна відстань між окремими площинами даної паралельної сукупності називається міжплощинною відстанню і позначається d_{hkl} . Для кубічних кристалів існує проста

формула, яка дозволяє для будь-якої сукупності паралельних площин з індексами (hkl) визначити міжплощинну відстань:

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

Розглянемо явища, які відбуваються при **відбиванні рентгенівських променів** від паралельної сукупності кристалографічних площин.



Нехай пучок рентгенівських променів з довжиною хвилі λ падає під кутом θ на паралельну систему атомних площин з відстанню d_{hkl} (рис. 4). Тоді, промені 1 та 2, відбиваючись від площин A та B , будуть інтерферувати між собою, причому результат інтерференції залежить

від різниці ходу між цими променями:

$$\Delta = CD + DM = 2d_{hkl} \sin \theta.$$

Максимуми інтерференції будуть спостерігатися при таких кутах ковзання θ , які відповідають умові:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3... \quad (3)$$

Співвідношення (3) називається **рівнянням Бреггів** для дифракції рентгенівських променів. Ціле число n визначає *порядок відбивання*.

Таким чином, при відбивання пучка рентгенівських променів з довжиною хвилі λ від системи атомних площин (hkl) інтенсивність відбитого рентгенівського випромінювання *різко зростає* у напрямках, що визначаються рівнянням Бреггів. Оскільки міжплощинні відстані у кубічних кристалах однозначно пов'язані з величиною параметра елементарної комірки, то дослідження дифракції рентгенівських променів на

таких об'єктах дозволяє безпосередньо отримати інформацію про величину параметра елементарної комірки a . Дійсно, підставляючи значення d_{hkl} із рівняння (2) у рівняння (3), маємо:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (4)$$

Величини $H = hn$, $K = kn$, $L = ln$ називаються **індексами інтерференції**. Послідовне урахування відмінностей у симетрії елементарних комірок кубічних кристалів різних типів (P , F , I та типу діаманта) призводить до того, що для кожного типу комірки існують такі системи площин, при відбивання рентгенівських променів від яких ні під якими кутами θ максимуми інтерференції не спостерігаються. Кажуть, що у цих напрямках відбувається **згасання інтерференції**. В табл. 1 наведено значення індексів інтерференції, що визначають умови згасань.

Таким чином, у реальному експерименті з дифракції рентгенівських променів на кубічному полікрystalі завдяки структурним згасанням будуть існувати відбивання лише від площин з певними, *індивідуальними* для кожного типу елементарної комірки, індексами Міллера (Таблиця 1). У таблиці 2 наведено значення індексів інтерференції для перших семи інтерференційних максимумів вказаних типів елементарних комірок.

Таблиця 1

| Тип ґратки | Індекси інтерференції HKL , що відповідають структурним згасанням |
|--------------|---|
| P | немає |
| I | $H+K+L$ - парне число |
| F | H, K, L - числа різної парності |
| тип діаманта | H, K, L - числа різної парності H, K, L - парні числа, але їх сума не кратна 4 |

Таблиця 2

| № | Гратка Р | | Гратка І | | Гратка F | | Тип діаманта | |
|---|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|--------------|---------------|
| | <i>HKL</i> | $H^2+K^2+L^2$ | <i>HKL</i> | $H^2+K^2+L^2$ | <i>HKL</i> | $H^2+K^2+L^2$ | <i>HKL</i> | $H^2+K^2+L^2$ |
| 1 | 100 | 1 | 110 | 2 | 111 | 3 | 111 | 3 |
| 2 | 110 | 2 | 200 | 4 | 200 | 4 | 220 | 8 |
| 3 | 111 | 3 | 211 | 6 | 220 | 8 | 311 | 11 |
| 4 | 200 | 4 | 220 | 8 | 311 | 11 | 400 | 16 |
| 5 | 210 | 5 | 310 | 10 | 222 | 12 | 331 | 19 |
| 6 | 211 | 6 | 222 | 12 | 400 | 16 | 422 | 24 |
| 7 | 220 | 8 | 321 | 14 | 331 | 19 | 531 | 35 |

Визначивши кути Брегів, що відповідають першій структурній лінії θ_1 , другій структурній лінії θ_2 , тощо, можна на підставі формули (4) скласти відношення

$$\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \dots = (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) : (H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) : \dots \quad (5)$$

Оскільки величини $(H^2 + K^2 + L^2)$, для кожного типу комірки кубічного кристала чітко визначені, то і відношення, яке стоїть у правій частині рівняння (5), являє собою характерний для кожного типу комірки ряд чисел (Табл. 3).

Таким чином, якщо експериментально визначити брегівські кути θ_1 , θ_2 , ..., знайти відношення квадратів їх синусів, то за допомогою таблиці 3 можна визначити тип комірки відповідного кубічного кристала. У свою чергу, знаючи тип комірки, можна вказати індекси інтерференції усіх зареєстрованих максимумів. Це дозволяє скористатися формулою (4) і визначити параметр a елементарної комірки кубічного кристалу.

Таблиця 3

| Тип гратки | $H_1^2+K_1^2+L_1^2$ | $H_2^2+K_2^2+L_2^2$ | $H_3^2+K_3^2+L_3^2$ | $H_4^2+K_4^2+L_4^2$ | $H_5^2+K_5^2+L_5^2$ | $H_6^2+K_6^2+L_6^2$ | $H_7^2+K_7^2+L_7^2$ |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Р | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 |
| I | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| F | 1 | 1,33 | 2,67 | 3,67 | 4 | 5,33 | 6,33 |
| типу діаман т | 1 | 2,67 | 3,67 | 5,33 | 6,33 | 8 | 9 |

Порядок виконання роботи

1. Виконати п. 1 – 4 розділу "Порядок виконання роботи", лабораторна робота №1.
2. Отримати дифрактограми перших 3 – 4 структурних максимумів запропонованого полікристалічного зразку.
3. З використанням програмних пакетів "Peakfit" або "Origin" виконати поділ $K\alpha_{1,2}$ - дублета на складові $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ і для кожної складової визначити значення брегівського кута, що відповідає положенню максимуму інтенсивності відповідного компонента. Окремо для $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ ліній заповнити таблицю 4. Якщо використовується монохроматизоване $K\alpha$ випромінювання, то компоненти $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ можуть окремо не спостерігатися. У цьому випадку поділ на компоненти не виконується, а визначається значення кутів, що відповідають максимумам інтенсивності зареєстрованих структурних ліній.
4. Визначити тип комірки Браве, використовуючи дані табл. 3.
5. Для усіх зареєстрованих максимумів розрахувати параметр елементарної комірки кристалу за формулою (4). Для $K\alpha_1$ Со використовувати значення довжини хвилі $\lambda(K\alpha_1) = 1,788965 \text{ Е}$, а для $K\alpha_2$ відповідно $\lambda(K\alpha_2)$

= 1,792850 Е. Розрахунок виконати для $K\alpha_1$ і для $K\alpha_2$ -ліній. Якщо компоненти $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ окремо не спостерігаються (монохроматизований первинний пучок), використовувати для розрахунків середнєзважене значення довжини хвилі $\langle \lambda \rangle = (2\lambda(K\alpha_1) + \lambda(K\alpha_2))/3$.

6. Визначити середнє значення параметру елементарної комірки та оцінити похибку експерименту.

Таблиця 4

| № лінії | 2θ | $\sin\theta$ | $\sin^2\theta_1 : \sin^2\theta_2 : \dots$ |
|---------|-----------|--------------|---|
| 1 | | | 1 : ... |
| 2 | | | |
| 3 | | | |

Контрольні запитання

1. Що таке вектор трансляції? Як вводиться елементарна комірка кристалу?
2. Які кристалічні класи (сингонії) відомі? Вкажіть основні ознаки кожної сингонії.
3. Як визначаються індекси Міллера кристалографічної площини? Що таке індекси інтерференції?
4. Наведіть рівняння Бреггів та вкажіть його фізичний зміст. Яким чином можна визначити тип елементарної комірки кристалу кубічної сингонії та величину параметру елементарної комірки?

Лабораторна робота № 3

Прецизійне визначення параметрів елементарної комірки кристалів кубічної сингонії

Мета роботи: ознайомитись з методикою врахування основних типів систематичних та мінімізації випадкових похибок при проведенні прецизійних вимірів кутового

положення структурних максимумів за допомогою рентгенівського дифрактометра.

Обладнання: дифрактометр рентгенівський ДРОН-4-07

Теоретичні відомості

1. Похибки у визначенні міжплощинних відстаней у кристалах

Розв'язок багатьох задач фізики твердого тіла вимагає знання параметрів елементарної комірки кристалів з великою точністю. Для цього розроблено ряд рентгеноструктурних методів, за допомогою яких досягається саме **прецизійна** точність (тобто така, при якій відносна похибка складає 0,01 – 0,001 %). У даній роботі ставиться на меті ознайомлення з однією з таких методик, використання якої дозволяє прецизійно визначити довжини елементарних трансляцій **полікристалічних** зразків кристалів кубічної сингонії за допомогою рентгенівського дифрактометру.

З'ясуємо, як залежить відносна похибка у визначенні міжплощинної відстані від брегівського кута. Для цього продиференціюємо рівняння Брегів $2d \sin \theta = n\lambda$ по d та θ (вважаємо $\Delta\lambda = 0$, оскільки похибка у визначенні довжини хвиль для $K\alpha_{1,2}$ - ліній Mo, Cu, Co, Cr не перевищує $5 \cdot 10^{-4} \%$):

$$2\Delta d \sin \theta + 2d \cos \theta \Delta \theta = 0,$$

звідки маємо:

$$\Delta d / d = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta \quad (1)$$

Очевидно, при певному значенні абсолютної похибки $\Delta \theta$ відносна похибка буде залежати від кута θ , причому $\Delta d / d \rightarrow 0$ при $\theta \rightarrow 90^\circ$. Зокрема, якщо $\theta \approx 60^\circ$, то вже при $\Delta \theta = 0,01^\circ$ можна отримати $\Delta d / d \approx 0,01 \%$. Виходячи з цього, **область кутів $\theta \geq 60^\circ$ отримала назву прецизійної**. Зйомка рентгенівських максимумів саме в цій області забезпечує прецизійну точність у визначенні параметрів елементарної комірки. Слід зауважити, що при $\theta \rightarrow 90^\circ$ виникають сильні спотворення форми

максимуму, тому реальна верхня границя кутів Бреггів при зйомці: $82^0 - 84^0$.

Абсолютна похибка $\Delta\theta$ визначається систематичною похибкою приладу $\Delta\theta_c$, на якому проводиться зйомка рентгенівського максимуму, та випадковою похибкою $\Delta\theta_b$, так що загальна похибка визначається як

$$(\Delta\theta)^2 = (\Delta\theta_c)^2 + (\Delta\theta_b)^2 \quad (2)$$

Проаналізуємо можливі джерела **систематичних похибок** $\Delta\theta_c$ при визначенні положення максимуму структурного рефлексу за допомогою дифрактометру з геометрією зйомки за Бреггом-Брентано. При аналізі будемо враховувати, що в прецизійній області кутів з непоганою точністю можна вважати $\sin\theta \approx 1$ (наприклад, $\sin 65^0 = 0,906$; $\sin 75^0 = 0,966$ тощо).

2. Основні чинники систематичних похибок

2.1. Відхилення плоскої поверхні зразка від поверхні фокусувального кола. Зсув центру тяжіння лінії за рахунок цього ефекту :

$$\Delta\theta_1 = -(\gamma^2/12) \operatorname{ctg}\theta \quad (3)$$

де γ – горизонтальна розбіжність падаючого променя. Тоді, вважаючи $\sin\theta = 1$, з (1) маємо:

$$\Delta d_1 \sim \operatorname{ctg}^2\theta \sim \cos^2\theta \quad (4)$$

2.2. Зсув площини зразка відносно осі гоніометра. Цей ефект призводить до зсуву центру тяжіння максимуму на величину:

$$\Delta\theta_2 = (I \cos\theta)/R \quad (5)$$

де I - величина зсуву площини, R – радіус кола гоніометра.

Звідки

$$\Delta d_2 \sim \cos\theta \cdot \operatorname{ctg}\theta \sim \cos^2\theta \quad (6)$$

2.3. Проникнення рентгенівських променів у зразок на певну глибину. Зсув центра тяжіння лінії, викликаний такою "рентгенопрозорістю" зразка, дорівнює таким явищем

$$\Delta\theta_3 = -(\sin 2\theta)/4\mu R$$

де μ – лінійний коефіцієнт поглинання. Тоді

$$\Delta d_3 \sim \sin 2\theta \cdot \operatorname{ctg} \theta \sim \cos^2 \theta \quad (7)$$

2.4. Неточність виставлення нульового положення детектора. У цьому випадку $\Delta\theta = \text{const}$, тобто

$$\Delta d_4 \sim \operatorname{ctg} \theta \approx \cos^2 \theta \quad (8)$$

Таким чином, кутова залежність **абсолютної похибки** Δd , зумовленої дією факторів 1 – 4, може бути досить коректно апроксимована функцією

$$\Delta d = S \cos^2 \theta = Sx \quad (9)$$

де S – деяка стала приладу, $x = \cos^2 \theta$. Співвідношення (9) дуже важливе. Воно показує, що *кутову залежність абсолютної систематичної похибки Δd фактично можна апроксимувати лінійною функцією змінної x (однозначно пов'язаної з кутом θ). Причому ця функція прямує до нуля, коли $x \rightarrow 0$ ($\theta \rightarrow 90^\circ$). Це означає, що якщо для визначення деякої міжплощинної відстані d зареєстровано декілька структурних максимумів на різних кутах θ_i , то*

$$d_{i(\text{експ})} = d_{i(\text{істр})} + Sx_i \quad (10)$$

Ясно, що істинне значення міжплощинної відстані $d_{i(\text{істр})}$ отримується за умови $x_i \rightarrow 0$. (Випадкові похибки при цьому не враховано).

Окрім факторів 1 – 4, існують і інші джерела систематичних похибок, причому такі, що їх дія *не може бути усунута* лінійною апроксимацією. Найголовніші серед них такі.

2.5. Вертикальна розбіжність первинного та дифрагованого променів. За умови використання двох систем щілин Соллера зсув центру тяжіння максимуму дорівнює

$$\Delta\theta_5 = -(\phi^2/24)(\operatorname{ctg}\theta + \operatorname{ctg}2\theta),$$

де величина ϕ – розбіжність щілин Соллера (рад). Тоді,

$$(\Delta d/d)_5 = (\phi^2/48)(3\cos^2\theta - 1) \quad (11)$$

З останнього співвідношення випливає, що при $\theta \rightarrow 90^\circ$ відносна похибка $(\Delta d/d)_5 \rightarrow -\phi^2/48$, а не нуль. Практично це означає необхідність введення відповідної поправки у значення d , отримане лінійною апроксимацією по x . Зокрема, для кубічних кристалів відносна похибка $(\Delta d/d)$ дорівнює відносній похибці параметра елементарної комірки a

$$\Delta d/d = \Delta a/a \quad (12)$$

Отже, якщо $a_{\text{екстр}}$ – значення параметру, отримане шляхом лінійної екстраполяції при $x \rightarrow 0$, то його істинне значення:

$$a_{\text{іст}} = a_{\text{екстр}} + \phi^2/48 \quad (13)$$

2.6. Зміна комбінованого кутового множника $L(\theta)$ у межах лінії. За рахунок цього істинна форма $K\alpha_{1,2}$ - дублета буде дещо спотворена. А саме – інтенсивність довгохвильової частини (більші кути) дещо завищена. Це може вплинути на визначення кутів максимумів $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ ліній. Тому необхідно експериментально зареєстрований контур $K\alpha_{1,2}$ виправити на кутовий множник, який для полікристалів дорівнює:

$$L(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (14)$$

2.7. Зміна спектральної дисперсії $d\theta/d\lambda$ у межах дифракційного максимуму. Кутова дисперсія визначається як

$$d\theta/d\lambda = (2d\cos\theta)^{-1} \quad (15)$$

За рахунок цього фактора на один і той же кутовий діапазон $d\theta$ будуть припадати різні інтервали довжин хвиль $d\lambda$, причому в області менших кутів величина $d\lambda$ більша, ніж в області більших кутів. Це означає, що експериментально зареєстрована інтенсивність на менших кутах дещо завищена відносно інтенсивності на більших кутах (мається на увазі, що зйомка

відбувається із сталою шириною вхідної щілини $\Delta\theta$), а, значить, форма контуру $K\alpha_{1,2}$ спотворена. Тому необхідно виправити інтенсивність у кожній точці контуру на фактор (15).

2.8. Заломлення рентгенівських променів. Як відомо, для рентгенівських променів абсолютний показник заломлення дещо менший за одиницю, тобто $\chi = 1 - \nu$, де $\nu \approx (10^{-5} - 10^{-6})$. Цей факт необхідно відобразити у рівнянні Бреггів, а саме, з урахуванням заломлення його слід записати у вигляді: $2d\chi\sin\theta_o = n\lambda$ ($\cos\theta_o/\cos\theta = \chi$, звідки $\sin\theta \approx \chi\sin\theta_o$). Оскільки без заломлення $d_o = n\lambda/2\sin\theta_o$, то $d = d_o/\chi$. Тоді $\Delta d = d - d_o = d_o(1 - \chi)/\chi \approx d_o(1 - \chi) = d_o\nu$. Для кубічних кристалів згідно з умовою (13) до екстрапольованого значення $a_{\text{екстр}}$ необхідно додати величину $\Delta a_{\text{зал}} = a_{\text{екстр}}\nu$.

Таким чином, остаточне значення параметра комірки кубічного кристалу з урахуванням усіх можливих систематичних похибок дорівнює

$$a_{\text{іст}} = a_{\text{екстр}} + \Delta a_{\text{зал}} + \phi/48 \quad (16)$$

3. Оцінка випадкових похибок

Щодо **випадкових похибок** ($\Delta\theta_v$), то вони можуть бути пов'язаними як з суб'єктивними факторами (помилки спостерігача при обробці даних та налагоджені приладу), так і з похибками апаратури (непередбачені зміни у налаштуванні електронних схем, наприклад, за рахунок зміни температури середовища, напруги у електромережі живлення, тощо). Для подальшого врахування похибок будемо вважати, що вони описуються гауссовим розподілом. Проаналізуємо методи урахування випадкових похибок на прикладі кристалів вищої категорії.

Нехай a_0 – істинне значення параметру елементарної комірки кубічного кристалу. Тоді для деякого структурного рефлексу з індексами інтерференції $H_iK_iL_i$ істинне значення міжплощинної відстані d_{0i} :

$$d_{0i} = \alpha_i a_0, \quad (17)$$

де

$$\alpha_i = \left(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2 \right)^{-1/2} \quad (18)$$

Враховано, що квадратична форма для кристалів кубічної сингонії має вигляд:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a_0^2} \quad (19)$$

Якщо в результаті зйомки цього рефлексу на дифрактометрі знайдено брегівські кути $\theta(\alpha_1)$ та $\theta(\alpha_2)$ максимумів для $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ – ліній та кутове положення центра тяжіння $\theta_{\text{цт}}$, то за їх значеннями легко визначити експериментальне значення міжплощинної відстані d_i . Очевидно, це значення буде відрізнятись від d_{0i} на величину систематичної похибки Δd_i та випадкової похибки (нев'язки) ε_i , тобто

$$d_i = d_{0i} + \Delta d_i + \varepsilon_i \quad (20)$$

звідки, враховуючи (9),

$$\varepsilon_i = d_i - \alpha_i a_0 - S x_i, \quad (21)$$

причому невязка може приймати як знак „+”, так і „-”.

Співвідношення (21) можна записати для кожного експериментально зареєстрованого рефлексу; величина невязки для кожної лінії своя. В отриманих рівняннях: d_i – експериментальні значення; α_i – коефіцієнти, розраховані за формулою (18) для кожної лінії; $x_i = \cos^2 \theta_i$ – відомі з експерименту; a_0 та S – *невідомі величини*.

Виникає питання: як мінімізувати спотворення експериментальних даних, що вносяться випадковими похибками? Очевидно, за умови гауссового розподілу випадкових похибок найбільш коректно це можна зробити за допомогою **методу найменших квадратів (МНК)**. У застосуванні до даної задачі МНК полягає у відшукуванні таких значень невідомих параметрів a_0 та S , при яких сума квадратів

випадкових похибок $\sum \epsilon_i^2$ приймає найменше значення. Таким чином, вважаючи a_0 та S незалежними змінними, необхідно знайти **мінімум функції**

$$\sum_i \epsilon_i^2 = \sum_i (-\alpha_i a_0 - S x_i)^2 \quad (22)$$

Слід зауважити, що при мінімізації виразу (22) у неявному вигляді стверджується рівноточність даних, отриманих з вимірювань різних рефлексів. Взагалі кажучи, це не вірно. Дійсно, із зростанням кута θ вплив випадкової похибки $\Delta\theta$ на визначення d_i є пропорційним $\text{ctg}\theta$ (див. (1)). Врахуємо цю обставину, вводячи вагу виміру p_i як величину, яка обернено пропорційна дисперсії даного виміру: $p_i \sim (\sigma_i)^{-2}$. Величина σ_i є середньоквадратичною похибкою виміру, і тому $\sigma_i \sim \text{ctg}\theta$, що еквівалентно $p_i \sim (\text{tg}\theta)^2$. Таким чином, кожний член у сумі (22) необхідно помножити на відповідну вагу даного рефлексу p_i , чим буде врахована нерівноточність експериментальних даних. Прийmemo також до уваги, що розкид експериментальних значень інтенсивності у межах даної структурної лінії (фактично, "чіткість" лінії), також може бути суттєво різним для різних рефлексів. Для врахування цієї обставини можна ввести деякий коефіцієнт V_i , який для найбільш чіткої та інтенсивної лінії дорівнює одиниці, а для усіх інших – від 0,1 до 0,9 – відповідно до якості максимуму. Підсумовуючи наведені міркування, вагу окремого максимуму будемо враховувати у вигляді:

$$p_i = V_i (\text{tg}\theta_i)^2 \quad (23)$$

Отже, задача полягає у мінімізації функції F :

$$F = \sum p_i \epsilon_i^2 = \sum p_i (d_i - \alpha_i a_0 - S x_i)^2 \quad (24)$$

Умова мінімуму функції F означає, що частинні похідні від (24) за a_0 та S повинні дорівнювати нулю:

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial a_0} = \sum_i (d_i - \alpha_i a_0 - S x_i) p_i \alpha_i = 0 \\ \frac{\partial F}{\partial S} = \sum_i (d_i - \alpha_i a_0 - S x_i) p_i x_i = 0 \end{cases} \quad (25)$$

Систему рівнянь (25) можна представити у вигляді

$$\begin{cases} a_0 \sum \alpha_i^2 p_i + S \sum x_i \alpha_i p_i = \sum d_i \alpha_i p_i \\ a_0 \sum x_i \alpha_i p_i + S \sum x_i^2 p_i = \sum d_i x_i p_i \end{cases} \quad (26)$$

Розв'язок системи (26):

$$a_0 = \Delta(a)/\Delta; S = \Delta(S)/\Delta,$$

де

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum \alpha_i^2 p_i & \sum x_i \alpha_i p_i \\ \sum x_i \alpha_i p_i & \sum x_i^2 p_i \end{vmatrix}; \quad \Delta(a) = \begin{vmatrix} \sum d_i \alpha_i p_i & \sum x_i \alpha_i p_i \\ \sum d_i x_i p_i & \sum x_i^2 p_i \end{vmatrix};$$

$$\Delta(S) = \begin{vmatrix} \sum \alpha_i^2 p_i & \sum d_i \alpha_i p_i \\ \sum x_i \alpha_i p_i & \sum d_i x_i p_i \end{vmatrix}.$$

Порядок виконання роботи

1. Для зразка, що досліджується, вибрати декілька структурних максимуми (три або чотири) з відомими *HKL*, брегівські кути яких потрапляють у прецизійну область.

2. Виконати п. 1 – 4 розділу "Порядок виконання роботи", лабораторна робота №1.

3. Отримати дифрактограми відібраних структурних максимумів.

4. З використанням програмних пакетів "Peakfit" або "Origin" виконати поділ $K\alpha_{1,2}$ - дублета на складові $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ і для кожної складової визначити значення брегівського кута, що відповідає положенню максимуму інтенсивності відповідного компонента. Окремо для $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ ліній

заповнити таблицю 1. Якщо використовується монохроматизоване $K\alpha$ випромінення, то компоненти $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ можуть окремо не спостерігатися. У цьому випадку поділ на компоненти не виконується, а визначається значення кутів, що відповідають максимумам інтенсивності зареєстрованих структурних ліній. Обчислити для кожного максимуму значення α , а також величини d , x для $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ - ліній.

Таблиця 1

| № | hkl | θ , град. | α , відн. од. | x , відн. од. | d , Е | a_0 , Е |
|-----|-----|------------------|-------------------------|--------------------|---------|-----------|
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| ... | | | | | | |

5. Розв'язати систему рівнянь (25) відносно a_0 та S . Розв'язок виконати як у припущенні $p_i = \text{const} = 1$, так і виконавши оцінку значень p_i для різних максимумів за формулою (23). Порівняти отримані значення a_0 з відомим у літературі значенням параметру елементарної комірки досліджуваного кристалу кубічної сингонії.

Контрольні запитання

1. Яка область кутів дифракції називається прецизійною? Чому?
2. Як залежать основні види систематичних похибок визначення міжплощинної відстані від кута дифракції?
3. Якою функцією можна апроксимувати кутову залежність абсолютної похибки визначення міжплощинної відстані?
4. Як впливають кутова дисперсія дифрактометра та кутова залежність інтегральної інтенсивності максимуму на форму структурного максимуму?
5. Як застосовується лінійний метод найменших квадратів при врахуванні випадкових похибок при визначенні міжплощинних відстаней?

Лабораторна робота № 4

Визначення розмірів блоків когерентного розсіювання та мікрореформацій у полікристалічних зразках

Мета роботи: ознайомитись з методикою визначення розмірів блоків когерентного розсіювання та мікрореформацій у полікристалічних зразках з використанням методу апроксимацій (методу Вільямсона-Холла)

Обладнання: рентгенівський дифрактометр ДРОН-4

Теоретичні відомості

1. Вплив розмірів блоків когерентного розсіювання та мікронапруг на ширину рентгенівського максимуму

При дослідженні фізичних характеристик полікристалів однією з важливих задач є визначення розмірів блоків когерентного розсіювання (БКР) та залишкових мікронапруг у кристалітах.

Оцінимо величину уширення рентгенівського максимуму, зумовлену кінцевими розмірами БКР. Її можна отримати з загальної умови спостереження рентгенівських максимумів

$$\vec{S} = \vec{G}_{HKL} \quad (1)$$

де \vec{S} - вектор розсіювання, \vec{G}_{HKL} - вектор оберненої ґратки, що відповідає вузлу з індексами інтерференції HKL ($|\vec{G}_{HKL}| =$,

$1/d_{HKL}$, де d_{HKL} - міжплощинна відстань для сімейства площин HKL , до якого вектор оберненої ґратки \vec{G}_{HKL} перпендикулярний). Диференціюючи (1) зліва і справа,

$$\Delta \vec{S} = \Delta \vec{G}_{HKL}, \text{ або } \Delta \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right) = \Delta \vec{G}_{HKL} = \frac{1}{\langle D_{HKL} \rangle} \quad (\langle D_{HKL} \rangle -$$

середній розмір БКР у напрямку, перпендикулярному до сімейства відбиваючих площин HKL). Тоді

$$\frac{\cos \theta \Delta(2\theta)}{\lambda} = \frac{1}{\langle D_{HKL} \rangle}. \text{ З останнього співвідношення випливає}$$

відоме **рівняння Шеррера** (у російськомовній літературі – рівняння Селякова-Шеррера), яке пов'язує уширення максимуму $\Delta(2\theta)$ з середнім розміром БКР у напрямку, перпендикулярному до сімейства відбиваючих площин HKL :

$$\Delta(2\theta)_d \equiv \beta_d = \frac{\lambda}{\langle D_{HKL} \rangle \cos \theta} \quad (2)$$

Індекс d підкреслює, що уширення зумовлене кінцевими розмірами БКР (dispersed). З рівняння (2) випливає, що зменшення розмірів БКР у напрямку нормалі до сімейства відбиваючих атомних площин спричиняє додаткове уширення відповідного рентгенівського максимуму.

Визначимо уширення рентгенівського максимуму, зумовлене наявністю мікронапруг в окремих кристалітах. Нехай у результаті мікронапруг міжплощинна відстань d_{HKL} змінюється у межах $d_{HKL} \pm \Delta d_{HKL}$, де величина Δd_{HKL} фактично є максимальною абсолютною мікродеформацією. Тоді, диференціюючи рівняння Бреггів, маємо $\Delta(2d_{HKL} \sin \theta) = \Delta \lambda = 0$ (вважаємо рентгенівський пучок строго монохроматичним). Звідси $2\Delta d_{HKL} \sin \theta + 2d_{HKL} \cos \theta \Delta \theta = 0$. Таким чином, $\Delta(2\theta) = -2(\Delta d_{HKL} / d_{HKL}) \tan \theta$. Оскільки середнє значення відносної мікродеформації $\varepsilon = \langle \Delta d_{HKL} / d_{HKL} \rangle = (1/2)(\Delta d_{HKL} / d_{HKL})$, остаточно маємо

$$\Delta(2\theta)_u \equiv \beta_u = -4\varepsilon \tan \theta \quad (3)$$

Величина β_u визначає додаткове уширення рентгенівського максимуму, зумовлене наявністю мікродеформацій кристалічної ґратки. Порівнюючи рівняння (2) та (3), можна бачити, що відповідні уширення по-різному залежать від кута дифракції. Саме на цій властивості і будується розділення внесків вказаних факторів у загальне уширення максимуму.

2. Фізичне та інструментальне уширення структурного рентгенівського максимуму

Уширення рентгенівського структурного максимуму, зумовлена особливостями стану кристалічної ґратки зразка, називають **фізичним уширенням**. Як зазначалося, основними факторами фізичного уширення є кінцевість розмірів БКР та наявність мікронапруг. Припустимо, що деякий ідеальний рентгенівський дифрактометр забезпечує отримання нескінченно вузького рентгенівського максимуму. Зрозуміло, при цьому стан зразку повинен бути таким, що фізичне уширення не спостерігається (великі розміри БКР, мікронапруги відсутні). Нехай на такому дифрактометрі зареєстровано рентгенівський максимум деякого зразку у стані, коли проявляється фізичне уширення. Будемо описувати форму такого максимуму функцією $F(\theta)$, яку називають **функцією фізичного уширення** максимуму. Зручно таку функцію представити у вигляді $F(\theta) = I_{mf} f(\theta)$, де I_{mf} - пікова інтенсивність максимуму при $\theta = \theta_0$ (θ_0 - брегівський кут), $f(\theta)$ - функція, яка описує форму фізичного уширення і нормована на одиницю ($f(\theta_0) = 1$).

Важливо підкреслити, що за реальних експериментальних умов отримати нескінченно вузький структурний максимум неможливо, навіть якщо фізичне уширення відсутнє. Існує сукупність експериментальних факторів, які завжди призводять до уширення структурного максимуму. До таких факторів належать:

- кінцева ширина рентгенівських $K\alpha_1$ та $K\alpha_2$ - ліній ($\Delta\lambda \neq 0$);
- кінцева ширина рентгенівського пучка;
- вертикальна та горизонтальна розбіжність пучка.

Тому можна ввести функцію $G(\theta)$, що описує форму рентгенівського максимуму у випадку відсутності фізичного уширення - **інструментальну функцію** приладу. Її також зручно представити у вигляді $G(\theta) = I_{mg} g(\theta)$, де I_{mg} - пікова інтенсивність, $g(\theta)$ - функція, нормована на одиницю $g(\theta_0) = 1$. Для кожної геометрії зйомки характерна своя

інструментальна функція, форма якої, загалом, залежить ще й від кута дифракції.

Виникає запитання - якою функцією буде описуватися форма структурного максимуму, коли одночасно діють обидва фактори – інструментальне та фізичне уширення? У курсі рентгеноструктурного аналізу доводиться, що у цьому випадку функція $H(\theta)$, що описує форму експериментального максимуму, буде визначатися як **згортка функцій** $F(\theta)$ та $G(\theta)$:

$$H(\theta) = \int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} G(\vartheta) F(\theta - \vartheta) d\vartheta, \quad (4)$$

де величина δ визначає область кутів, у якій спостерігається структурний максимум: $\theta_0 - \delta < \theta < \theta_0 + \delta$. Як і у попередніх випадках, представимо функцію $H(\theta)$ у вигляді $H(\theta) = I_{mh} h(\theta)$, I_{mh} - пікова інтенсивність, $h(\theta)$ - функція, нормована на одиницю $h(\theta_0) = 1$

Введемо **інтегральну ширину** функції фізичного та інструментального уширення. Відповідно:

$$\beta = \frac{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} F(\theta) d\theta}{I_{mf}} = \int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} f(\theta) d\theta \quad (5)$$

$$b = \frac{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} G(\theta) d\theta}{I_{mg}} = \int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) d\theta. \quad (6)$$

Тоді згортку функцій $F(\theta)$ та $G(\theta)$ (4) можна представити у вигляді

$$h(\theta) = \frac{I_{mg}}{\beta I_{mh}} \int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\vartheta) f(\theta - \vartheta) d\vartheta. \quad (7)$$

Можна довести, що з урахуванням рівнянь (5), (6) та (7) інтегральна ширина експериментального максимуму

$$B = \frac{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} H(\theta) d\theta}{I_{mh}} = \frac{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} h(\theta) d\theta}{I_{mh}} \quad (8)$$

пов'язана з інтегральними ширинами фізичного та інструментального уширень співвідношенням

$$B = \frac{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) d\theta \int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} f(\theta) d\theta}{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) f(\theta) d\theta} = \frac{\beta b}{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) f(\theta) d\theta} \quad (9)$$

або

$$\frac{\beta}{B} = \frac{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) f(\theta) d\theta}{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) d\theta} ; \quad \frac{b}{B} = \frac{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) f(\theta) d\theta}{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} f(\theta) d\theta} \quad (10)$$

3. Визначення фізичного уширення рентгенівського максимуму методом апроксимацій (Вільямсона-Холла)

Першим кроком на шляху визначення величин $\langle D_{HKL} \rangle$ та ϵ є визначення інтегральної ширини фізичного уширення β рентгенівського максимуму. Для цього необхідно виконати два експерименти:

- а) зареєструвати розподіл інтенсивності певного структурного максимуму HKL від зразка, **що досліджується**, тобто визначити функцію $H(\theta)$;

б) зареєструвати розподіл інтенсивності цього ж структурного максимуму *HKL* від **еталону**, тобто зразка, у якому **фактори фізичного уширення відсутні**.

В останньому випадку уширення буде зумовлене тільки інструментальними факторами і форма максимуму визначатиме функцію інструментального уширення $G(\theta)$. За результатами експерименту а) обчислюють інтегральну ширину максимуму B від досліджуваного зразка – формула (8). Розподіл, отриманий в експерименті б), дозволяє визначити інтегральну ширину функції інструментального уширення b . Як видно з рівнянь (10), за експериментально обчислених значень B та b інтегральну ширину фізичного уширення β можна було б визначити, якби були відомі функції $f(\theta)$ та $g(\theta)$.

Основна **ідея методу апроксимацій** полягає у тому, що невідомі функції $f(\theta)$ та $g(\theta)$ апроксимуються певними модельними функціями. Як такі найчастіше використовують:

- функцію Гаусса (гауссиан) $e^{-\alpha x^2}$;
- функцію Лоренца (лоренціан) $\frac{1}{1 + \alpha x^2}$;
- функцію $\frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2}$.

3.1. Апроксимація функціями Гаусса

Нехай функції інструментального та фізичного уширення задаються гауссіанами

$$f(\theta) = e^{-\alpha_1(\theta - \theta_0)}; \quad g(\theta) = e^{-\alpha_2(\theta - \theta_0)}$$

Для спрощення обчислень покладемо $\theta_0 = 0$ та приймаємо межі інтегрування $\theta_0 - \delta = -\infty$, $\theta_0 + \delta = +\infty$. Тоді інтегральні ширини дорівнюють:

$$b = \int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) d\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha_2^2 \theta^2} d\theta = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha_2} \quad (11)$$

$$\beta = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha_1^2 \theta^2} d\theta = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha_1}, \quad (12)$$

а інтеграл від добутку функцій інструментального та фізичного уширення:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha_1^2 \theta^2} e^{-\alpha_2^2 \theta^2} d\theta = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) \theta^2} d\theta = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}} \quad (13)$$

Перепишемо рівняння (10) у вигляді

$$\frac{\beta}{B} = \frac{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) f(\theta) d\theta}{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) d\theta} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}} \frac{\alpha_2}{\sqrt{\pi}} = \frac{\alpha_2}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}} \quad (14)$$

$$\frac{b}{B} = \frac{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} g(\theta) f(\theta) d\theta}{\int_{\theta_0 - \delta}^{\theta_0 + \delta} f(\theta) d\theta} = \frac{\alpha_1}{\sqrt{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}} \quad (15)$$

Звідси випливає, що $\left(\frac{b}{B}\right)^2 + \left(\frac{\beta}{B}\right)^2 = 1$, тобто

$$b^2 + \beta^2 = B^2. \quad (16)$$

Таким чином, при апроксимації функцій інструментального та фізичного уширення **гауссіанами** інтегральна ширина експериментального контуру визначається **сумою квадратів інтегральних ширин фізичного та інструментального уширень**. Тоді, інтегральна ширина фізичного уширення визначається за експериментальними значеннями b та B :

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (17)$$

3.2. Апроксимація функціями Лоренца

Розглянемо апроксимацію функцій фізичного та інструментального уширення функціями Лоренца:

$$f(\theta) = \frac{1}{1 + \alpha_1(\theta - \theta_0)^2}, \quad g(\theta) = \frac{1}{1 + \alpha_2(\theta - \theta_0)^2}.$$

Виконуючи обчислення за формулами (9), (10), отримаємо

$$b + \beta = B. \quad (18)$$

Отже, при апроксимації функцій інструментального та фізичного уширення **лоренціанами** *інтегральна ширина експериментального контуру визначається сумою інтегральних ширин фізичного та інструментального уширень*. Тоді, інтегральна ширина фізичного уширення визначається за експериментальними значеннями b та B :

$$b = B - \beta \quad (19)$$

3.3. Апроксимація функціями $1/(1 + \alpha x^2)^2$

Розглянемо апроксимацію функцій фізичного та інструментального уширення наступними функціями:

$$f(\theta) = \frac{1}{[1 + \alpha_1(\theta - \theta_0)^2]^2}, \quad g(\theta) = \frac{1}{[1 + \alpha_2(\theta - \theta_0)^2]^2}.$$

Обчислення за формулами (9), (10) з використанням наведених функцій дозволяють отримати

$$\beta = \frac{1}{2} \left(B - b + \sqrt{B(B - b)} \right). \quad (20)$$

4. Розділення внесків розмірів БКР та мікронапруг у фізичне уширення

Як зазначалося вище, вигляд функції фізичного уширення $F(\theta)$ визначається одночасною дією двох чинників – розмірами БКР та залишковими мікронапругами. Позначимо функцію уширення, зумовленого тільки розмірами БКР як $F_d(\theta)$, а функцію уширення, зумовленого тільки мікронапругами як $F_u(\theta)$. Відповідні інтегральні ширини дорівнюють

$$\beta_d = \frac{\int_{\theta_0-\delta}^{\theta_0+\delta} F_d(\theta) d\theta}{I_{md}} = \int_{\theta_0-\delta}^{\theta_0+\delta} f_d(\theta) d\theta \quad (21)$$

$$\beta_u = \frac{\int_{\theta_0-\delta}^{\theta_0+\delta} F_u(\theta) d\theta}{I_{mu}} = \int_{\theta_0-\delta}^{\theta_0+\delta} f_u(\theta) d\theta \quad (22)$$

Як і у випадку форми експериментального контуру (4), можна стверджувати, що функція повного фізичного уширення є **згорткою функцій** - уширення, зумовленого розмірами БКР $F_d(\theta)$ та уширення, зумовленого мікронапругами $F_u(\theta)$

$$F(\theta) = \int_{\theta_0-\delta}^{\theta_0+\delta} F_d(\vartheta) F_u(\theta - \vartheta) d\vartheta. \quad (23)$$

Усі міркування, наведені у п.2, можна застосувати і до розв'язку рівняння (23). Тоді маємо

$$\frac{\beta_u}{\beta} = \frac{\int_{\theta_0-\delta}^{\theta_0+\delta} f_u(\theta) f_d(\theta) d\theta}{\int_{\theta_0-\delta}^{\theta_0+\delta} f_d(\theta) d\theta}; \quad \frac{\beta_d}{\beta} = \frac{\int_{\theta_0-\delta}^{\theta_0+\delta} f_u(\theta) f_d(\theta) d\theta}{\int_{\theta_0-\delta}^{\theta_0+\delta} f_u(\theta) d\theta} \quad (24)$$

Очевидно, для визначення складових β_u, β_d також можна застосувати метод апроксимацій. У тому випадку, коли функції $f_u(\theta), f_d(\theta)$ апроксимуються **гауссіанами**, отримуємо

$$\beta_u^2 + \beta_d^2 = \beta^2 \quad (25)$$

Зв'язок між складовими β_u, β_d та середніми розмірами кристалітів $\langle D_{HKL} \rangle$ і середніми відносними мікродеформаціями $\epsilon = \langle \Delta d_{HKL} / d_{HKL} \rangle$ задається рівняннями (2) та (3). З врахуванням цих рівнянь вираз (25) можна переписати у вигляді

$$\left(\frac{\lambda}{\langle D_{HKL} \rangle \cos \theta} \right)^2 + (-4\epsilon \tan \theta)^2 = \beta^2$$

або

$$\frac{\lambda^2}{\langle D_{HKL} \rangle^2} + 16\epsilon^2 \sin^2 \theta = \beta^2 \cos^2 \theta. \quad (26)$$

Для подальшого дослідження необхідно визначити величину повного фізичного уширення β **хоча б у двох порядках відбивання** від площин (hkl) , тобто при двох берегівських кутах θ_1, θ_2 отримати значення β_1, β_2 (безумовно, точність буде вищою, якщо є можливість досліджувати максимуми у трьох та більше порядках відбивання). Тобто, необхідно на берегівських кутах θ_1, θ_2 зареєструвати функції $H_1(\theta), G_1(\theta)$ та відповідно $H_2(\theta), G_2(\theta)$ і за описаною вище процедурою для кожного з кутів визначити фізичні уширення

β_1, β_2 . Далі будується залежність $\beta^2 \cos^2 \theta = f(\sin^2 \theta)$, яка є лінійною функцією. Тангенс кута нахилу такої функції до осі абсцис визначає величину відносної середньої мікродеформації $tg\gamma = 16\epsilon^2$, а відрізок на осі ординат – середній розмір БКР $L = \lambda^2 / \langle D_{HKL} \rangle^2$.

У тому випадку, коли функції $f_u(\theta), f_d(\theta)$ апроксимуються лоренціанами, маємо

$$\beta_u + \beta_d = \beta \quad (27)$$

Звідси

$$\frac{\lambda}{\langle D_{HKL} \rangle \cos \theta} + 4\epsilon tg\theta = \beta,$$

або

$$\frac{\lambda}{\langle D_{HKL} \rangle} + 4\epsilon \sin \theta = \beta \cos \theta. \quad (28)$$

У цьому випадку будується залежність $\beta \cos \theta = f(\sin \theta)$, за якою $tg\gamma = 4\epsilon$, а відрізок $L = \lambda / \langle D_{HKL} \rangle$. Розбіжність значень $\langle D_{HKL} \rangle$ та ϵ , отриманих при апроксимації гауссіанами та лоренціанами, визначає абсолютну похибку методу апроксимацій.

Порядок виконання роботи

1. Для зразка та еталона вибрати сімейство площин (hkl), для якого можна спостерігати рентгенівські дифракційні максимуми у двох, а краще, трьох порядках відбивання.
2. Відповідно до п.1, п.2 "Порядку виконання роботи" (лабораторна робота №2) підготувати дифрактометр до проведення вимірювань.
3. Виконати реєстрацію рентгенівських максимумів $H(\theta)$ для зразка та еталона в області брегівських кутів, що відповідають

першому, другому (та іншим, якщо вони спостерігаються) порядкам відбивання відповідно до п.3 "Порядку виконання роботи" (лабораторна робота №2).

4. Визначити інтегральні ширини ліній зразка (B) за формулою (8) та інтегральні ширини ліній еталону (b) – формула (6). Для цього використати програмні пакети Peakfit або Origin. При виконанні обчислень кути дифракції необхідно перевести у радіани. Заповнити стовпчики 1 – 4 таблиці:

| Порядок відбивання, площини (hkl) | θ , радіан | B , відн. од. | b , відн. од. | $\langle D_{HKL} \rangle$, нм | | ε , відн. од. | |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-----|---------------------------|-----|
| | | | | G | L | G | L |
| 1 | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | |
| ... | | | | | | | |

5. Побудувати залежність $\beta^2 \cos^2 \theta = f(\sin^2 \theta)$, за якою визначити значення $\langle D_{HKL} \rangle$ та ε . Занести їх у таблицю, стовпчики $5G$, $6G$.

6. Побудувати залежність $\beta \cos \theta = f(\sin \theta)$, за якою визначити значення $\langle D_{HKL} \rangle$ та ε . Занести їх у таблицю, стовпчики $5L$, $6L$.

7. Порівняти результати, отримані при апроксимації гаусіанами та лоренціанами. Зробити висновок щодо абсолютної похибки визначення розмірів БКР та відносних мікродеформацій.

Контрольні запитання:

1. Як визначається інтегральна ширина функції фізичного уширення за рахунок кінцевих розмірів БКР?
2. У чому відмінність кутової залежності інтегральної ширини фізичного уширення, що зумовлена кінцевими розмірами БКР, від інтегральної ширини функції фізичного уширення, зумовленої мікронапругами?

3. Чому спільна дія інструментального та фізичного уширення визначається саме через інтеграл згортки?
4. Яка можлива величина розбіжності між значеннями $\langle D \rangle$ та ϵ при апроксимації функціями Гаусса та Лоренца?

Лабораторна робота №5

Визначення структурних характеристик дрібнокристалічного анізотропного графіту

Мета роботи: ознайомитися з методикою отримання дифрактограм графітових матеріалів. Визначити параметри кристалічної структури дрібнокристалічного анізотропного графіту, отриманого методом піролізу і відпаленого при температурі 2800⁰C

Обладнання: рентгенівський дифрактометр ДРОН-4.

Теоретичні відомості

Крім природного монокристалічного графіту (гексагональний графіт та ромбоєдричний графіт) існує велика кількість штучних графітових матеріалів (ГМ), які різняться як за методом отримання (піроліз, коксування), так і за температурою наступної теплової обробки (T_{mo}). ГМ, які отримані в області низьких температур $T_{mo} < 1600^{\circ}\text{C}$, є карбонізованими полімерними сполуками з вмістом карбону (80-90)%. Такі ГМ складаються з пачок двовимірних стрічкоподібних волокон, які довільно орієнтовані у просторі і деформовані різними дефектами шарів. Але при цьому графітовий шар має деяку двовимірну симетрію. Розміри кристалітів в таких вуглецевих матеріалах (ВМ) коливаються від 1 нм до 10 нм, відстань між сусідніми шарами d_{002} складає 0,344 нм. При температурі $T_{mo} \sim (1600 - 2800)^{\circ}\text{C}$ відбувається процес графітизації карбону, формується двовимірна, а потім і тривимірна графітоподібна структура з розмірами кристалітів $L_a \sim 40$ нм і відстанню між шарами $d_{002} = 0,335 - 0,344$ нм. При цьому ГМ мають турбостратну структуру, тобто складаються з пачок паралельних шарів (кристалітів), які довільно орієнтовані між собою в просторі і деформовані різними дефектами шарів.

При зростанні температури обробки тривимірний порядок в матеріалі зростає, зменшується відстань між шарами.

Для дослідження кристалічної структури ГМ використовуються різні методи. Одним з цих методів є метод рентгенівської дифракції. Визначимо, які параметри використовуються для опису кристалічної структури ГМ, а також, яким чином ці параметри визначаються з даних рентгенівської дифракції.

1. Відстань між сусідніми шарами графіту d_{002}

Для бездефектного природного монокристалічного графіту відстань між сусідніми шарами графіту складає $d_{002} = 0,33538$ нм. Таке ж значення має міжплощинна відстань і для штучного високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ) з високим ступенем структурної досконалості. У розупорядкованому турбостратному графіті $d_{002} = 0,344$ нм. Значення відстані між шарами графіту d_{002} визначається за даними $00l$ -дифрактограм за формулою Бреггів (див. л. р. №2):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, n = 1, 2, 3 \dots, \quad (1)$$

Графітовий кристаліт – це частина кристалічної ґратки графіту, в якій зберігається ідеальна або майже ідеальна графітова структура. В ідеальному кристалі довжина бездефектної графітової сітки є нескінченною, але у реальних кристалах ця величина має кінцевий розмір. Для характеристики розмірів бездефектної графітової сітки вводиться параметр L_a , який називається **розмір кристаліту вздовж графітових площин**. Параметр L_a визначається з дифрактограми, що відповідають відбиванням від сімейств площин типу $(hk0)$, оскільки такі площини перпендикулярні по плоских сіток $(00l)$.

Як зазначалося у лабораторній роботі №4, фізичне уширення рентгенівської структурної лінії визначається як згортка уширення, зумовленого дисперсністю зразка (кінцевими розмірами БКР), – величина β_d , та уширення, зумовленого залишковими мікрона пругами, – величина β_u (формула (23), лабораторна робота №4). Важливо, що у кристалах графіту

залишкові мікронапруги практично відсутні ($\beta_u = 0$), тому повне фізичне уширення визначається тільки дисперсністю $\beta = \beta_d$. Тоді середні розміри кристалітів графіту L_a можна оцінити за уширенням структурних максимумів, отриманих від площин типу $(hk0)$. Зокрема, з формули (2) л. р. №4 (**формула Шеррера**) можна записати

$$L_a = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Згідно з л. р. №4, для визначення фізичного уширення $\beta_{(hk0)}$ методом апроксимацій необхідно визначити повне експериментальне уширення $B_{(hk0)}$ максимуму $(hk0)$ (формула (8) л. р. №4) від зразка та інструментальне уширення $b_{(hk0)}$ цього ж максимуму від еталона (формула (6) л. р. №4). А далі фізичне уширення $\beta_{(hk0)}$ можна визначити за гауссовою апроксимацією функцій $f(\theta)$, $g(\theta)$, а саме,

$$\beta_{(hk0)} = \sqrt{B_{(hk0)}^2 - b_{(hk0)}^2} \quad (3)$$

або за лоренцевою апроксимацією

$$\beta_{(hk0)} = B_{(hk0)} - b_{(hk0)}. \quad (4)$$

Зазначимо, що при загальному розгляді величини B та b визначаються як відповідні інтегральні ширини (формули (5) – (7) л. р. №4). Однак досить часто використовується більш спрощений підхід, а саме, визначається не інтегральна ширина лінії, а її ширина на половині максимальної інтенсивності (FWHM - full width at half maximum). У цьому випадку у формулу (2) вводиться поправочний коефіцієнт, який враховує форму блоків когерентного розсіювання (БКР) та індекси Міллера відповідного сімейства площин. Наприклад, для кристалів кубічної сингонії у випадку сферичної форми БКР коефіцієнт k обчислюється за формулою

$$k = 6|h^3| \cdot \left[(h^2 + k^2 + l^2)^{0.5} (6h^2 - 2|h l| + |k l| - 2|h l|) \right]^{-0.5}. \quad \text{у}$$

загальному випадку приймається $k = 0,94$ і тоді

$$L_a = \frac{k\lambda}{\beta_{(hk0)} \cos \theta} \quad (5)$$

де величина фізичного уширення $\beta_{(hk0)}$ може визначатися як за формулою (3), так і (4).

В ідеальному кристалі кількість шарів графіту є нескінченною. У реальному кристалі ця кількість є кінцевою і вона визначає **розмір кристаліту вздовж осі C** (L_c). Очевидно, що визначається L_c за уширенням рентгенівських максимумів від сімейств площин (00l) за формулами, аналогічними (2) – (4)

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta_{(00l)} \cos \theta}, \quad (6)$$

$$\beta_{(00l)} = \sqrt{B_{(00l)}^2 - b_{(00l)}^2}, \quad (7)$$

$$\beta_{(00l)} = B_{(00l)} - b_{(00l)}, \quad (8)$$

де $B_{(00l)}$, $b_{(00l)}$ – відповідно повне експериментальне уширення максимуму (00l) від зразка та інструментальне уширення цього ж максимуму від еталона. Для гексагональних кристалів при відбиванні від площин (00l), як правило, приймають $k = 0,89$.

Якщо у графітовому матеріалі порушується «правильний» порядок чергування шарів, який є характерним для гексагонального графіту (порядок АВАВ...) або ромбоєдричного графіту (порядок АВСАВС...), то такий графіт називається **турбостратним**. Важливою кількісною характеристикою структури такого графіту є **параметр турбостратності** (p). Визначення параметра турбостратності пов'язується з тим фактом, що чим більшим є ступінь турбостратності графітового матеріалу, тим більшим для нього є значення міжплощинної відстані d_{002} . Визначається параметр турбостратності за емпіричною **формулою Бейкона**, яка пов'язує відстань між шарами графіт і параметр p :

$$d_{002} = 0,3440 - 0,0086(1 - p) - 0,0064p(1 - p). \quad (9)$$

Для повністю турбостратного графіту $p = 1$, для монокристалічного графіту і ВОПГ з високим ступенем структурної досконалості $p = 0$.

Параметр графітизації (γ) показує, наскільки у даному графітовому матеріалі присутнє тривимірне впорядкування АВВВ..., характерне для монокристалічного графіту. Параметр графітизації визначається за даними $00l$ -рентгенівської дифракції шляхом порівняння відстаней d_{002} в у даному графітовому матеріалі і в повністю турбостратному та повністю графітизованому матеріалах:

$$\gamma = \frac{(d_{002}/2)_{\max} - (d_{002}/2)}{(d_{002}/2)_{\max} - (d_{002}/2)_{\min}}, \quad (10)$$

де $(d_{002})_{\max} = 0,3446$ нм і відповідає відстані між графітовими шарами у повністю розупорядкованому турбостратному ГМ; $(d_{002})_{\min} = 0,3354$ нм; d_{002} – відстань між шарами графіту у ГМ, що досліджується.

Параметр переважної орієнтації (η). Монокристалічний графіт є матеріалом з яскраво вираженою анізотропією кристалічної структури. Кожний кристаліт у графітовому матеріалі має анізотропну структуру. Але розташування кристалітів у ГМ може бути таким, що ГМ в цілому є або анізотропним, або ізотропним, або мати якийсь проміжний стан. Для характеристики таких графітових матеріалів вводять параметр переважної орієнтації η :

$$\eta(\vartheta) = \frac{N(\vartheta)}{\Delta\Omega}. \quad (11)$$

де $N(\vartheta)$ - число кристалітів в одиниці об'єму, вісь яких потрапляє у тілесний кут $\Delta\Omega$ при відхиленні на ϑ від нормалі до зразку.

Для характеристики анізотропності матеріалу вводиться також **параметр анізотропії** за інтенсивністю рентгенівської дифракції (η_I), який можна визначати з даних рентгенівської

дифракції за відношенням інтенсивностей $00l$ та hkl - ліній на $00l$ -дифрактограмі:

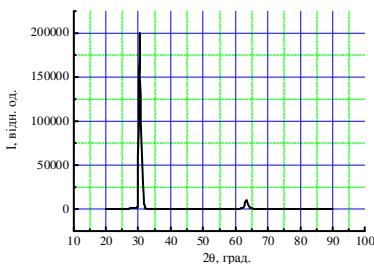
$$\eta_I = \frac{I_{00l}}{I_{hkl}} \quad (12)$$

Для повністю ізотропного матеріалу $\eta_I = 1$. Усі параметри кристалічної структури ГМ залежать від температури отримання і температури подальшої теплової обробки ГМ.

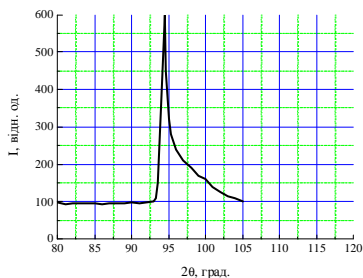
Порядок виконання роботи

1. Відповідно до п.1, п.2 "Порядку виконання роботи" (лабораторна робота №2) підготувати дифрактометр до проведення вимірювань.

2. Для зразка дрібнокристалічного анізотропного графіту виконати реєстрацію рентгенівських максимумів при відбиванні рентгенівських променів від сімейства площин ($00l$) та ($hk0$). Типові $00l$ - та ($hk0$) -дифрактограми представлено на рис. 1 а та б, відповідно.



а)



б)

Рис. 1. Типові $00l$ (а)- та ($hk0$) (б) – дифрактограми дрібнокристалічного анізотропного графіту

На $00l$ – дифрактограмі спостерігаються дві інтенсивні графітові лінії: 002 та 004 . На hkl – дифрактограмі наведена 110 – графітова лінія (випромінення $\text{Co K}\alpha$).

3. За допомогою програмних пакетів Peakfit або Origin визначити кутові положення отриманих рентгенівських максимумів та обчислити за формулою (1) міжплощинну відстань d_{002} . Занести дані у таблицю 1.

Таблиця 1

| N | 2θ , град. | Відносна інтенсивність (I), відн. од. | d_{002} , нм | $< d_{002} >$, нм |
|---|----------------------|--|----------------|-----------------------|
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |

У колонку 2 заносяться кути, на яких спостерігається максимум інтенсивності, у колонку 3 – його відносна інтенсивність. У колонці 4 записується розраховане за формулою (1) значення відстані між найближчими шарами графіту. У колонці 5 – середнє значення $< d_{002} >$.

4. Оцінити параметр турбостратності (p) ВМ за формулою (9). Для оцінки використати визначене значення $< d_{002} >$.

5. Визначити параметр графітизації (γ) за формулою (10). Для розрахунків використати значення $< d_{002} >$.

6. Оцінити розміри кристалітів вздовж осі C (L_c) за формулою (6). Для цього визначити з $00l$ - дифрактограми ширини ліній 002 та 004 на половині амплітуди B (у радіанах) та заповнити таблицю 2. При розрахунках використати надані значення інструментального уширення b . Розрахунки виконати як за гаусової апроксимації (7), так і лоренцевої (8). Порівняти отримані результати.

Таблиця 2

| Лінія | θ , град. | $\cos\theta$ | B , град. | B , рад | b , рад | L_c , нм | |
|-------|---------------------|--------------|----------------|--------------|--------------|------------|-----|
| | | | | | | G | L |
| 002 | | | | | | | |
| 004 | | | | | | | |

7. Аналогічно п. 6 визначити розміри кристалітів уздовж

графітових площин (L_a) за формулою (5). Для цього визначити з hkl -дифрактограми ширину 110 лінії графіту B на половині амплітуди (у радіанах) та заповнити таблицю 3.

Таблиця 3

| Лінія | θ , град. | $\cos\theta$ | B , град. | B , рад | b , рад | L_c , нм | |
|-------|---------------------|--------------|----------------|--------------|--------------|------------|-----|
| | | | | | | G | L |
| 110 | | | | | | | |

8. Зробити висновок про особливості кристалічної структури дрібнокристалічного анізотропного графіту.

Контрольні запитання

1. Які загальні структурні властивості мають графітові матеріали?
2. Якими параметрами визначаються розміри графітових кристалітів? Як такі параметри можна визначити експериментально?
3. Який графіт називають турбостратним? Як визначається параметр турбостратності?
4. Які структурні особливості графіту характеризують параметри графітизації та переважної орієнтації?

Лабораторна робота №6

Визначення параметрів кристалічної структури графітових матеріалів з різним ступенем структурної досконалості за даними рентгенівської дифракції

Мета роботи. Визначити параметри кристалічної структури графітових матеріалів з різним ступенем структурної досконалості за даними рентгенівської дифракції.

Обладнання: рентгенівський дифрактометр ДРОН-4

Теоретичні відомості

1. Особливості кристалічної структури графіту

Монокристалічний природний графіт існує у двох політипних формах: гексагональний графіт з просторовою

групою симетрії $P63/mmc$ (чотири атоми карбону в елементарній комірці) та ромбоєдричний графіт з просторовою групою симетрії $H3m$ (шість атомів карбону в елементарній комірці).

Шар графіту складається з правильних гексагонів, у вершинах яких знаходяться атоми карбону. Шари графіту є плоскими. Відстань між найближчими сусідніми атомами карбону в графітовому шарі складає $b = 0.1418$ нм (Рис. 1).

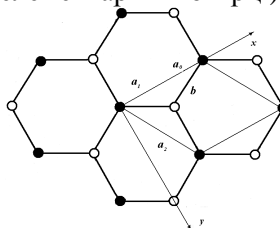


Рис. 1.

Шари графіту утворюють об'ємний кристал. Для гексагонального графіту атоми карбону в одному шарі розміщуються точно під (над) центром правильного гексагону в сусідньому шарі. Таким чином утворюється порядок АВАВ..., тобто, кожний третій шар графіту повторює перший. Найменша відстань між шарами графіту для гексагонального графіту складає $d_{002} = 0,3446$ нм (рис. 2).

Елементарна комірка гексагонального графіту - це пряма призма, в основі якої лежить ромб (пунктирна лінія на рис. 2). Вектор елементарної трансляції в графітовому шарі складає $a_0 = 0,2456$ нм. У прямокутній системі координат елементарну комірку гексагонального графіту утворюють вектори $\vec{a}_1(a_0, 0, 0)$, $\vec{a}_2(a_0/2, a_0\sqrt{3}/2, 0)$, $\vec{a}_3(0, 0, C_0)$, $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = 0,246$ нм, $\vec{a}_3 = C_0 = 2$, $d_{002} = 0,67068$ нм (рис. 1 та

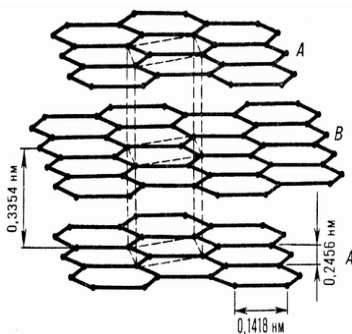


Рис. 2.

рис. 2). Інша поліморфна форма монокристалічного графіту - ромбоєдричний графіт - складається з плоских шарів, за структурою аналогічних шарам гексагонального графіту. Проте,

чергування шарів в ромбоєдричному графіті є таким, що кожен третій шар зміщений відносно другого шару так, як другий шар зміщений відносно першого. Тобто, вздовж вісі *C* спостерігається чергування ABCABC...

2. Отримання графітових матеріалів методом піролізу

Крім ідеальних з точки зору кристалічної будови форм графіту існує широкий клас штучних ГМ, параметри кристалічної структури яких залежать від методу та температури їх отримання. Існує два основні методи отримання штучних ГМ – піроліз та коксування. Ці методи значною мірою умовно відрізняються залежно від того, яка вихідна сировина використовується для отримання кінцевого ГМ. Кожен з методів складається з двох основних етапів: безпосередньо отримання вихідного ГМ та подальший його високотемпературний відпал.

Розглянемо детальніше отримання ГМ методом піролізу. **Піроліз** – це високотемпературний розпад вуглеводнів при нагріванні їх в атмосфері, що не підтримує процес горіння. Як вихідна сировина для піролізу зазвичай використовують газоподібні вуглеводні: метан, етан, ацетилен, бензол та інші. Відмітимо, що варіювання в методі піролізу вихідного вуглеводню, температурного режиму розпаду, атмосфери, в якій відбувається розпад, а також використання різних типів підкладінок (пласкі сталіні підкладінки, вуглецеві підкладінки, поруваті підкладінки – поруватий кремній та інші), а також різних типів каталізаторів (перехідні метали – залізо, нікель, кобальт, молібден та їх оксиди) дозволяє отримувати ГМ з практично будь-яким необхідним набором параметрів кристалічної структури, зокрема, з різними значеннями параметру анізотропії та турбостратності, вуглецеві волокна, вуглецеві нанотрубки та фулерени.

Піроліз може відбуватися при температурах, які умовно поділяють на високі (вище 2400K), середні (близько 2100K) та низькі ($\leq 1900K$). Продукти першого етапу піролізу складаються з паралельних сіток гексагонів, проте вони є турбостратними. Найменший ступінь турбостратності і, відповідно, найбільший ступінь впорядкованості характерний для ГМ, отриманих при

високій температурі піролізу, при якій спостерігається як висока швидкість появи окремих атомів вуглецю, так і висока швидкість дифузії. При подальшому високотемпературному відпалі з таких вуглецевих матеріалів утворюються графіти з структурою, близькою до структури монокристалічного природного графіту. При середніх температурах піролізу утворюється неупорядкована, проте замкнена вуглецева структура, яка навіть при довготривалому високотемпературному відпалі не перетворюється на впорядковану графітову структуру.

1. Графітизація при високотемпературному відпалі

При нагріванні вуглеводнів вище температури 700 K починаються процеси **дегідрогенізації** і **полімеризації** вуглеводнів, тобто, видалення водню і встановлення ланцюгових зв'язків між молекулами карбону. Дегідрогенізація відбувається приблизно до температури 1900 K. При цій температурі практично весь водень з вихідного матеріалу є видаленим. На цьому етапі утворюється карбоновий матеріал, в якому присутні сітки, що складаються з гексагонів. Ці сітки розміщені доволі хаотично, паралельне впорядкування сіток практично відсутнє. Вміст карбону в таких сполуках сягає 90%. Наявність великої кількості крайових дефектів приводить до того, що кристалічна структура такого матеріалу являє собою пачки двовимірних стрічкоподібних не завжди паралельних шарів, довільно орієнтованих між собою в просторі. Але при цьому в системі спостерігається двовимірне впорядкування. Розмір кристалітів у такому матеріалі сягає до 10 нм вздовж гексагонових шарів і до 1 нм перпендикулярно гексагоновим шарам. Відстань між сусідніми шарами складає $\sim 0,344$ нм. Якщо при подальшій високотемпературній обробці цей матеріал графітизується, то на даному етапі обробки він має назву **“м'який кокс”**. Якщо ж при подальшому високотемпературному відпалі матеріал не графітизується, тобто не утворюється тривимірне впорядкування, то для назви такого матеріалу використовується термін **“аморфний вуглець”**. Таким чином, аморфний вуглець – це такий ГМ, який не графітизується ні при яких умовах. В аморфному вуглеці

тривимірне впорядкування, тобто, правильне чергування шарів, не спостерігається ні при яких видах високотемпературної обробки. Таким чином, в аморфному вуглеці існують деякі структурні перепони для дифузії атомів карбону і встановлення правильного порядку чергування графітових шарів. Структурна модель аморфного вуглецю така: в аморфному вуглеці присутній дуже сильний поперечний зв'язок, який сполучає невеликі пакети паралельних шарів гексагональних сіток. У матеріалі, що графітизується, взаємна орієнтація подібних пакетів близька до ідеальної графітової. Процес рекристалізації при подальшому високотемпературному відпалі полягає в поступовому зміщенні цілого шару або групи шарів площин. У матеріалі, що графітизується, це відбувається легко шляхом дрібних переходів або стрибкоподібних переходів в положення, яке відповідає порядку АВАВ... або АВСАВС... Цей процес триває до температури 3300 К. Наявність дуже сильних поперечних зв'язків в аморфному вуглеці перешкоджає руху шарів або груп шарів, при відпалі навіть при 3300 К не відбувається процес графітизації. Утворення матеріалу, що графітизується або не графітизується, істотно залежить від того, які речовини використовувалися як вихідні для піролізу і якими були умови піролізу. Наприклад, якщо при піролізі ацетилену підкладинка була нагріта нижче 1200 К, утворюється матеріал, що не графітизується, якщо ж вище 1200 К, то утворюється матеріал, що легко графітизується при (2800 – 3300) К. Таким чином, результат значною мірою залежить від умов, що діють на ранніх стадіях процесу утворення ГМ.

Таким чином, графітизація первинного вуглецевого матеріалу розвивається в інтервалі температур (1900-3300)К. При цьому відбуваються наступні процеси, які сприяють ліквідації різних дефектів:

1. Зростання розмірів гексагональної сітки атомів вуглецю. Цей процес характеризується збільшенням розміру кристаліту вздовж графітових площин L_a .

2. Пакування вуглецевої сітки з правильних гексагонів у паралельні шари різної товщини. Цей процес характеризується збільшенням розміру кристаліту L_c вздовж вісі C .

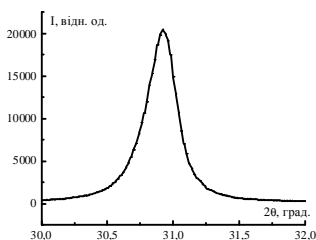
3. Взаємна орієнтація вуглецевих гексагонів в

паралельних шарах з утворенням графіту з більш або менш ідеальною структурою.

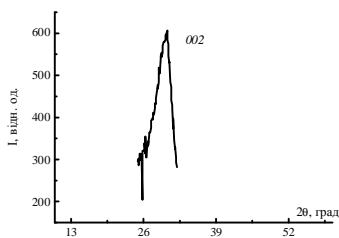
Порядок виконання роботи

1. Відповідно до п.1, п.2 "Порядку виконання роботи" (лабораторна робота №2) підготувати дифрактометр до проведення вимірювань.

2. Для зразків ВОПГ та аморфного вуглецю виконати реєстрацію рентгенівських максимумів при відбиванні рентгенівських променів від сімейства площин (00 l). Типові дифрактограми такого типу представлено на рис. 3.



а)



б)

Рис. 3. Фрагменти дифрактограми для ВОПГ (а) при відбиванні від площин (00 l) та для аморфного вуглецю (б). Випромінення $K\alpha$ Co.

4. За допомогою програмних пакетів Peakfit або Origin визначити кутові положення отриманих рентгенівських максимумів. Занести дані у таблицю 1. Обчислити за формулою (1) (лаб. робота №5) міжплощинну відстань d_{002} .

Таблиця 1

| Зразок | 2θ , град. | θ , град. | $\sin\theta$ | d_{002} , нм |
|------------------|-------------------|------------------|--------------|----------------|
| ВОПГ | | | | |
| Аморфний вуглець | | | | |

4. Для зразків ВОПГ та аморфного вуглецю, використовуючи формули лабораторної роботи №5, оцінити:

- розміри кристалітів вздовж осі C (L_c) за формулою (6);
- параметр турбостратності (p) за формулою (9);

в) параметр графітизації (γ) за формулою (10).

Для виконання п. а) визначити з $00l$ -дифрактограми ширини ліній 002 вказаних зразків B (у градусах та радіанах) на половині амплітуди та заповнити таблицю 2. При розрахунках використати надані значення інструментального уширення b . Розрахунки виконати як за гаусової, так і лоренцевої апроксимації (формули (7) та (8) відповідно - лаб. робота №5).

Таблиця 2

| Зразок | θ , град. | \cos θ | B , град. | B , рад. | b , рад. | P , в.о. | γ , в.о. | L_c , нм | |
|-------------------|---------------------|--------------------|----------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|------------|-----|
| | | | | | | | | G | L |
| ВОПГ | | | | | | | | | |
| аморф. вуглець | | | | | | | | | |

5. Порівняти розраховані параметри кристалічної структури графітових матеріалів з різним ступенем структурної досконалості.

Контрольні запитання

1. Якими методами отримують штучні графітові матеріали?
2. Що являє собою елементарна комірка двовимірного графіту?
3. Опишіть елементарну комірку гексагонального графіту.
4. Яким чином відбувається графітизація карбонового матеріалу при високотемпературному відпалі?

Лабораторна робота №7

Визначення параметрів інтеркальованої сполуки графіту за даними рентгенівської дифракції

Мета роботи. Визначити стадію та параметр ідентичності інтеркальованої сполуки графіту акцепторного типу.

Обладнання: рентгенівський дифрактометр ДРОН-4

Теоретичні відомості

Процес інтеркалювання відбувається у сильно анізотропних структурах, в яких сили зв'язку в одних напрямках значно перевищують сили зв'язку в інших напрямках.

Інтеркальовані сполуки графіту (ІСГ) утворюються у результаті введення моноатомарних або мономолекулярних шарів різних хімічних речовин між шарами графіту. Графіт здатний утворювати ІСГ з значною кількістю речовин, зокрема, з кислотами - сірчаною, азотною, галогенами – йодом, бромом, фтором, галогенидами – йодидами, хлоридами, бромідами, фторидами, оксидами, лужними та перехідними металами – калієм, рубідієм, цезієм, кобальтом, залізом та безліччю органічних сполук.

ІСГ підрозділяють на **донорні** та **акцепторні** сполуки залежно від того, як відбувається перенос електронів – на графітові шари з молекули чи атому інтеркалянту або навпаки, з графітових шарів на шар інтеркалянту. Якщо інтеркалянт є сильним донором електронів, тобто віддає електрони, то шари графіту виконують роль акцепторів електронів. Такі ІСГ називаються ІСГ **донорного типу** (наприклад, ІСГ з лужними металами). Якщо інтеркалянт є сильним акцептором електронів, то шари графіту стають донорами електронів, тобто, віддають додаткові електрони у шари інтеркалянту. Такі сполуки називаються ІСГ **акцепторного типу** (наприклад, ІСГ з кислотами, галогенами, галогенидами тощо). Таким чином, тип сполуки визначається тим, як поводить себе у сполуці інтеркалянт. Якщо інтеркалянт віддає електрони, то це ІСГ донорного типу, якщо інтеркалянт приймає електрони, то це ІСГ акцепторного типу.

Однією з найбільш характерних властивостей ІСГ є існування сполук різних стадій. **Стадією сполуки** (S) називають число шарів графіту, які знаходяться між найближчими шарами інтеркалянту (рис. 1).

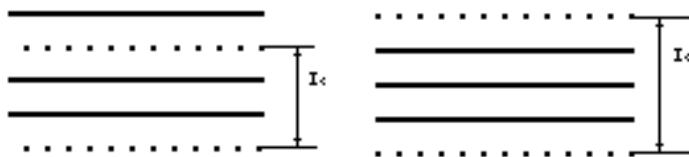


Рис. 1. Структура ідеального ІСГ: $S = 2$, $S = 3$.

Якщо така упаковка повторюється регулярно вздовж вісі C і при цьому спостерігається дальній порядок, то така сполука називається **сполукою чистої стадії**. Якщо ж кількість шарів між найближчими шарами інтеркалянту є різною, то це сполука змішаної стадії, або суміш стадій. Здатність утворювати ІСГ різних стадій є тільки у графіту. На відміну від ІСГ, інші структури можуть утворюють сполуки тільки однієї стадії

Інтеркалювання речовин у графіт супроводжується двома основними ефектами:

а) збільшенням відстані між шарами графіту, що містить шар інтеркалянту. Структура самого шару графіту при цьому не змінюється;

б) взаємним зміщенням шарів графіту, які прилягають до шару інтеркалянту, таким чином, що шари графіту, сусідні з шаром інтеркалянту, мають порядок АА а не АВАВ.

Кожна ІСГ характеризується своїм **періодом ідентичності** (I_s), тобто, відстанню між двома найближчими шарами інтеркалянту в напрямку вісі C . Параметр ідентичності I_s визначається як:

$$I_s = d_s + (S-1)d_{002} \quad (1)$$

$$d_s = d_{002} + d_i \quad ,$$

де S - номер стадії ІСГ, d_{002} - відстань між шарами у вихідному для інтеркалювання графіті, d_s - відстань між двома шарами графіту, що містять шар інтеркалянту, d_i - товщина шару інтеркалянту. Наприклад, для сполук другої стадії ($S = 2$) на основі ВОПГ ($d_{002} = 0,335$ нм) з хлоридом сурми SbCl_5 ,

$I_s = 1,285$ нм, $d_i = 0,606$ нм, $d_s = 0,941$ нм, з хлоридом заліза FeCl_3 відповідно $I_s = 1,285$ нм, $d_i = 0,601$ нм, $d_s = 0,936$ нм.

Наведена структура ІСГ є ідеальною. Експериментально встановлено, що для багатьох інтеркалянтів, зокрема, для лужних металів, процес інтеркалювання протікає поступово, шляхом послідовного утворення сполук все більш низьких стадій. Проте, якщо шари графіту є плоскими, то інтеркалянт може рухатися тільки вздовж шарів графіту і не переміщується перпендикулярно шарам графіту.

Структура реальних ІСГ описується доменною моделлю (рис. 2). Весь простір між графітовими шарами заповнений інтеркалянтом. Графітові площини між викривленнями є плоскими, а інтеркалянт може розповсюджуватися тільки вздовж викривлених графітових площин. Таким шляхом відбувається утворень інтеркальованих сполук на основі ВОПГ. Для менш впорядкованих дрібнокристалічних анізотропних графітів інтеркалювання також відбувається по границях кристалітів, дефектам і т.д.

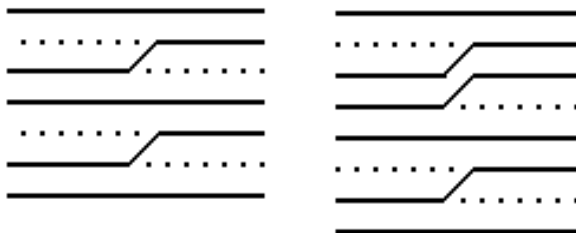


Рис. 2. Доменна структура ІСГ: $S = 2$, $S = 3$

Період ідентичності I_s , а також концентрація інтеркалянту і стадія сполуки ІСГ визначаються за даними рентгенівської дифракції та безпосередньо із зміни маси і товщини об'ємних зразків при інтеркалюванні. З $00l$ -дифрактограми ІСГ за формулою Бреггів визначається період ідентичності сполуки:

$$2I_s \sin \theta = l\lambda, \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

де θ - кут, під яким спостерігається брегівський максимум, λ -

довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Молярна концентрація C інтеркалянту в ІСГ визначається за зміною маси зразків після інтеркалювання:

$$C = \frac{100}{\frac{M_{in}}{M_{gr}} \cdot \frac{1}{\Delta m / m_0} + 1} (\%), \quad (3)$$

де M_{in} та M_{gr} відповідно молярна і атомна маси інтеркалянту і графіту, $\Delta m / m_0$ - відносна зміна маси зразку після інтеркалювання. З молярної концентрації інтеркалянту C визначається стадія сполуки S за формулою:

$$S = \frac{100 - C}{C p^*} \quad (4)$$

де p^* - стехіометричний коефіцієнт у формулі сполуки $C_{p^*s}X$ (X - інтеркалянт). Для сполук на основі ВОПГ з $SbCl_5$ $p^* = 12$, з $FeCl_3$ $p^* = 6$ для $S = 1, 2$ і $p^* = 9$ для $S \geq 3$.

За даними із зміни товщини зразків графіту після інтеркалювання можна отримати інформацію про стадію сполуки S за допомогою співвідношення:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_i}{S d_{002}}, \quad (5)$$

де d_0 - товщина зразку до інтеркалювання, Δd - зміна товщини зразку після інтеркалювання, d_i - товщина шару інтеркалянту.

Порядок виконання роботи

1. Відповідно до п.1, п.2 "Порядку виконання роботи" (лабораторна робота №2) підготувати дифрактометр до проведення вимірювань.

2. Отримати дифрактограму зразка ІСГ з інтеркалянтом FeCl_3 . Типовий вигляд такої дифрактограми наведено на рис. 3.

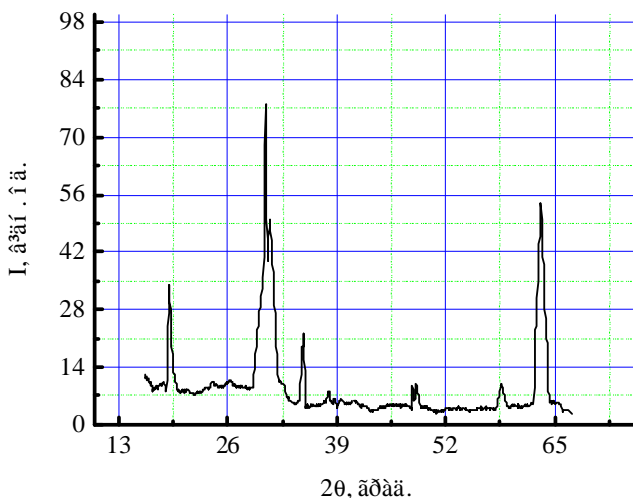


Рис. 3. Фрагмент дифрактограми ІСГ на основі дрібнокристалічного графіту з інтеркалянтом FeCl_3 . Випромінювання $\text{K}\alpha$ Co

3. За допомогою програмних пакетів Peakfit або Origin визначити кутові положення та відносні інтенсивності отриманих рентгенівських максимумів, занести ці дані у табл. 1 (колонки 2 та 3 відповідно). Ідентифікувати лінії дифрактограми, що відповідають відбиттям від площин інтеркалянту, за допомогою таблиці 2. При цьому врахувати, що:

- 1) найбільш інтенсивна лінія інтеркалянту має номер $l = S + 2$, де S – номер стадії сполуки;
- 2) зразок може бути або сполукою чистої стадії, або сполукою суміші стадій.

У колонці 4 записується номер стадії сполуки (S), а у колонці 5 – індекси ($00l$) лінії інтеркалянту, визначені за допомогою таблиці 1. У колонці 6 записуються визначені за допомогою рівняння (2) значення параметру ідентичності I_s . При розрахунках номер лінії інтеркалянту брати з колонки 5.

Таблиця 1

| Лінія | θ , град | Відносна інтенсивність, відн. од. | S | $00l$ | I_s , нм |
|-------|--------------------|---|-----|-------|------------|
| 1 | | | | | |
| ... | | | | | |

Таблиця 2

Номера стадій S , номера ліній l інтеркалянту та відповідні кути в градусах для ІСТ з FeCl_3 . При розрахунках використовувалися значення $d_{002} = 0,340$ нм, λ ($K\alpha$ Co) = 0,17902 нм, $d_i = 0,601$ нм

| $00l$ | 001 | 002 | 003 | 004 | 005 | 006 | 007 | 008 | 009 | 0010 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|------------|
| S | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 1 | 10,92 | 21,95 | 33,18 | 44,75 | 56,83 | 69,64 | 83,54 | 99,15 | 117,8 2 | 144,1 3 |
| 2 | 8,02 | 16,08 | 24,21 | 32,48 | 40,93 | 49,60 | 58,60 | 68,01 | 77,97 | 88,70 |
| 3 | 6,33 | 12,69 | 19,08 | 25,53 | 32,07 | 38,72 | 45,50 | 52,46 | 59,63 | 67,07 |
| 4 | 5,24 | 10,48 | 15,75 | 21,05 | 26,40 | 31,81 | 37,29 | 42,86 | 48,54 | 54,34 |
| 5 | 4,46 | 8,93 | 13,41 | 17,91 | 22,44 | 27,01 | 31,62 | 36,28 | 41,01 | 45,81 |
| 6 | 3,89 | 7,78 | 11,68 | 15,59 | 19,52 | 23,48 | 27,46 | 31,48 | 35,54 | 39,64 |
| 7 | 3,44 | 6,89 | 10,34 | 13,8 | 17,28 | 20,80 | 24,30 | 27,81 | 31,37 | 34,97 |
| 8 | 3,09 | 6,18 | 9,28 | 12,38 | 15,50 | 18,62 | 21,76 | 24,92 | 28,09 | 31,29 |
| 9 | 2,80 | 5,61 | 8,42 | 11,23 | 14,05 | 16,88 | 19,72 | 22,57 | 25,43 | 28,32 |
| 10 | 2,57 | 5,13 | 7,70 | 10,27 | 12,85 | 15,44 | 18,03 | 20,63 | 23,24 | 25,87 |

4. За даними колонки 6 визначити середнє значення

параметру ідентичності I_s для сполук однієї стадії.

5. Розрахувати за формулою (1) параметр ідентичності I_s для сполук інших стадій. При цьому використовувати такі значення: $d_{002} = 0,340$ нм, $d_i = 0,601$ нм (товщина шару інтеркалянту для сполуки FeCl_3).

6. Порівняти визначені експериментально та розраховані значення параметру ідентичності для відповідних стадій, оцінити відносну похибку експерименту.

Контрольні запитання

1. Що являють собою інтеркальовані сполуки графіту?
2. Що характеризують стадія інтеркальованої сполуки та період ідентичності інтеркальованої сполуки?
3. В чому полягає доменна модель структури інтеркальованої сполуки графіту?
4. Якими експериментальними методами можна оінити стадію інтеркальованою сполуки графіту?

Лабораторна робота №8

Визначення структурно-фазового складу нанокарбонового матеріалу, що містить вуглецеві нанотрубки, методом рентгенівської дифракції

Мета роботи. Визначити фазовий склад та параметри структури окремих фаз, що входять до складу нанокарбонового матеріалу, за даними рентгенівської дифракції. Дослідити зміну структурно-фазового складу нанокарбонового матеріалу в процесі термохімічної обробки.

Обладнання: рентгенівський дифрактометр ДРОН-4

Теоретичні відомості

Нанокарбоновий матеріал (НКМ) може містити у різних відносних концентраціях впорядковані карбонові фази - вуглецеві одностінні та багатостінні нанотрубки (ВНТ), наночастинки графіту та невпорядковані карбонові фази – наночастинки аморфного вуглецю, різні фрактальні структури, а також наночастинки металу каталізатору. Відносна

концентрація кожної фази визначається методом отримання НКМ та методами подальшої термо-хімічної обробки.

Для отримання ВНТ використовується, в основному, два принципово різних підходи. Перший підхід полягає у тому, що при певних умовах атоми карбону, які утворюються при високотемпературному випаровуванні графіту, десублімують у вигляді ВНТ. У другому підході атоми карбону, з яких потім будуються ВНТ, отримують методом піролізу вуглеводнів або методом розпаду карбонвмістних сполук.

Розглянемо детальніше ці два підходи.

Перший підхід реалізується, в основному, двома методиками:

1. 1. Випаровування графітових електродів в електричній дузі в атмосфері інертного газу з наступною десублімацією.

Для реалізації даного методу два графітові електроди – нерухомий катод (діаметром (8-12) мм) та рухомий анод розміщуються в мідному кожусі. Параметрами процесу є напруга між електродами (10 – 35) В, сила струму в дузі (60 – 100) А, густина струму $\sim 150 \text{ А/см}^2$, температура плазми (3200 – 3900) $^{\circ}\text{C}$, тиск в системі, швидкість подачі газу, розміри камери, форма, розміри електродів, тривалість процесу, наявність охолоджуючих пристроїв, чистота електродів. Осад, що містить ВНТ, утворюється на внутрішній поверхні кожуха, на поверхнях анода і катода. Середня продуктивність методу залежно від параметрів процесу складає (20 – 00) мг осаду за хвилину, середній вихід ВНТ 20 – 30% від маси осаду.

1.2. Лазерне випаровування графітової мішені.

У даному методі графітова мішень та імпульсний лазер розміщуються у кварцовій камері, а сама камера знаходиться у пічці, що дозволяє отримувати температуру до 1200 $^{\circ}\text{C}$. У камері при низькому тиску знаходиться аргон. Графітова мішень під дією лазерного імпульсу випаровується, карбон десублімується на поверхні металічного стрижня, який розміщується позаду графітової мішені, у вигляді осаду, що містить ВНТ. Параметрами процесу, що визначають кінцевий вміст ВНТ в осаді, є діаметр графітового стрижня (1 – 2 см), тиск інертного газу (Ar) у системі ($\sim 66,5 \text{ кПа}$), швидкість подачі газу (0,2 – 2,0 см/сек), тип лазера, довжина хвилі випромінювання, частота імпульсів ($\sim 10 \text{ Гц}$), потужність в імпульсі ($\sim (1 - 2) \text{ кВт}$).

Середня продуктивність методу залежно від параметрів процесу складає 1,5 г осаду за добу. Середній вихід ВНТ 30 – 45% від маси осаду.

Осад, який утворюється у процесі випаровування-десублімації карбону, містить окрім ВНТ також масові частки: ~ 20% аморфного вуглецю, ~ 12 – 15% фулеренів, ~ 12 – 15% вуглеводнів, ~ 5 – 10% частинок нанографіту, ~ 10% частинок металу-каталізатору, ~ 1 – 2% кремнію.

Окрім вказаних методів для отримання ВНТ за методикою «високотемпературне випаровування - десублімація» використовують: резистивне нагрівання графітової фольги, нагрівання суміші графітового порошку і каталізатору за допомогою сонячних концентраторів потужністю до 1000 кВт, мікрохвильове нагрівання графіту, нагрівання графітової мішені електронним або іонним пучком. Всі ці методи характеризуються вкрай низькою продуктивністю, тому не набули широкого розповсюдження.

Другий підхід для отримання ВНТ реалізується в двох основних методиках:

2.1. Високотемпературний піроліз вуглеводнів. Як вихідний матеріал для піролізу використовують насичені (метан, етан, пропан, пентан, гексан), ненасичені (етилен, пропілен, ацетилен) ароматичні (бензол, нафталін, пірен) вуглеводи. Температура піролізу складає $(900 - 1000)^{\circ}\text{C}$. Зростання ВНТ відбувається на підкладинках з нанесеним металом-каталізатором, яким є частинки перехідних металів (нікель, кобальт, залізо, молібден) або їх оксиди.

2.2. Температурний розпад монооксиду карбону. Даний метод отримання ВНТ є найбільш продуктивним. Температура в різних процесах розпаду СО змінюється в межах $(500 - 1000)^{\circ}\text{C}$. ВНТ зростають на підкладинці, що містить частинки металу-каталізатору. Середній вихід ВНТ в різних процесах розпаду СО коливається від 30% до 90% від маси осаду, що утворюється. При температурному розпаді монооксиду карбону можна отримати багатостінні ВНТ – при низькотемпературній конверсії СО та одностінні ВНТ – в NiPco та CoMoCAT процесах.

Низькотемпературна конверсія CO відбувається в каталітичному процесі згідно до так званої реакції Бела-Будуара: $2\text{CO} = 2\text{CO}_2 + \text{C}$. Суміш CO з воднем в об'ємних співвідношеннях 1:8 пропускається через кварцову трубку над підкладинкою, на яку наноситься дисперсний оксид металу – каталізатору (нікель, залізо, кобальт), який у процесі реакції відновлюється до чистого металу. На підкладинці утворюється осад, який містить багатостінні ВНТ, частинки нанографіту, аморфного вуглецю, а також частинки металу каталізатору або його оксиду. Вміст ВНТ в осаді, а також структура ВНТ повністю визначається металом-каталізатором, а також параметрами процесу, в першу чергу, об'ємними співвідношеннями монооксиду карбону і водню та швидкістю подачі газової суміші.

НіРсо-процес – це диспропорціювання CO на нанорозмірних частинках заліза, що утворюються при розпаді пари карбоніла заліза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ безпосередньо у реакційній зоні. Температура у зоні реакції складає 1000°C . Для попередження передчасного розпаду карбонілу заліза його подають під тиском 10 атм. У результаті даного процесу отримують осад, що містить ~ 70% мас. одностінних ВНТ діаметром (0,7 – 1,1) нм, до 20% мас. залишків каталізатору заліза та до 10% мас. Не трубчастого карбону. До недоліків процесу можна віднести: високі температури та високі тиски у процесі отримання, високу токсичність CO, пожеже небезпечність каталізатору, високий вміст заліза в кінцевому продукті.

СоМоСАТ-процес – це диспропорціювання CO при температурі $(700 - 950)^\circ\text{C}$ та тиску 0,5 МПа на кобальтовому та молібденовому порошкоподібних каталізаторах у реакторі псевдозрідженого шару. У результаті даного процесу отримують ОВНТ діаметром (0,8 – 1,2) нм, з яких 57% складають напівпровідникові ВНТ. До недоліків процесу можна віднести невисоку продуктивність процесу та складнощі при видаленні залишків каталізатору за допомогою тільки фтористоводневої кислоти.

Таким чином, жодний з методів не дозволяє отримати ВНТ без домішок як карбонової фази, так і залишок металу-каталізатору.

Для виділення ВНТ з осаду, що утворюється в усіх процесах, застосовують методи очищення первинного нанокарбонового матеріалу (НКМ). Методи очищення НКМ розділяють на **неруйнівні, руйнівні та комбіновані**. До неруйнівних методів очищення відносять **механічні методи**: просіювання, мікрофільтрація, диспергування, екстрагування, селективне осадження та інші, які дозволяють механічно відокремити ВНТ від інших компонент. Дані методи не дозволяють повністю відокремити ВНТ і використовуються, як правило, у комплексі з руйнівними методами.

Руйнівні методи розділяють на **термічні та хімічні**. **Тепловий метод** - температурний відпал при температурі – $(500 - 600)^{\circ}\text{C}$ в атмосфері кисню або у повітрі. Даний метод застосовується для видалення неупорядкованої карбонової фази (аморфного вуглецю). **Хімічні методи**: відмивання або кип'ятіння НКМ у водному $2,5 - 5,0$ М розчині сильних кислот. Хімічні методи спрямовані, у першу чергу, на видалення з НКМ частинок металу- каталізатора.

Вибір методів очищення визначається складом отриманого НКМ, структурою та морфологією ВНТ, кількістю домішок, вимогами до чистоти кінцевого продукту.

Зразки для дослідження

У даній лабораторній роботі пропонується виконати дослідження структури зразків НКМ, отриманих за такою схемою:

1. Вихідний НКМ створено методом низькотемпературної конверсії монооксиду вуглецю CO в каталітичному процесі згідно до реакції Бела-Будуара: $2\text{CO} = 2\text{CO}_2 + \text{C}$ з каталізатором оксидом кобальту.

2. Подальша термохімічна обробка зразків НКМ виконувалася за схемою:

I етап - відпал зразків в атмосфері повітря при температурі 550°C протягом 30 хвилин;

II етап - відмивання зразків у водному (1:1) розчині соляної кислоти.

На першому етапі термохімічної обробки відбувається вигорання частинок неупорядкованої карбонової фази та

окислення частинок металу-каталізатору. На другому етапі видаляються частинки металу-каталізатору та їх оксиди.

Порядок виконання роботи

1. Відповідно до п.1, п.2 "Порядку виконання роботи" (лабораторна робота №2) підготувати дифрактометр до проведення вимірювань.

2. Отримати дифрактограми наступних зразків:

а) вихідного НКМ (NCM);

б) НКМ після відпалу (NCM – T);

в) НКМ після термо-хімічної обробки (NCM – TC).

Типові дифрактограми таких зразків наведено на рис. 1.

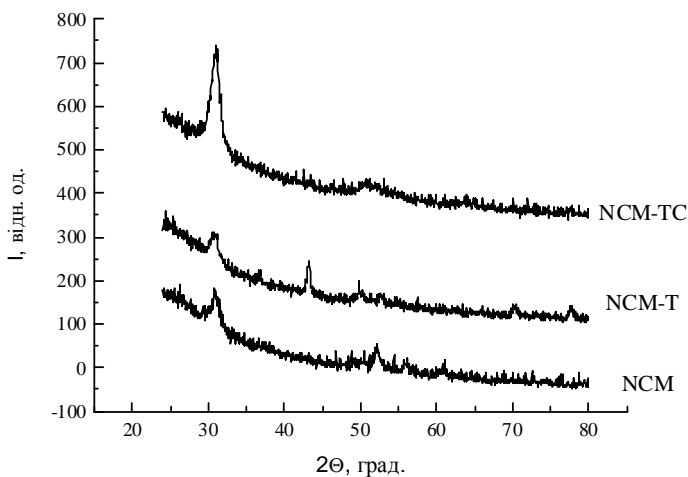


Рис. 1. Фрагменти рентгенівських дифрактограм зразків НКМ різних типів. Випромінення $K\alpha$ Co

3. За допомогою програмних пакетів Peakfit або Origin визначити кутові положення та відносні інтенсивності рентгенівських максимумів на кожній з дифрактограм, занести ці дані у табл. 1 (колони 2 та 3).

Таблиця 1

| № лінії | 2θ , град. | Відносна інтенсивність, відн. од. | Індекси інтерференції <i>hkl</i> | d_{002} , нм (тільки для графітових ліній) |
|----------------------------------|----------------------|---|--|---|
| Вихідний НКМ | | | | |
| | | | | |
| НКМ після відпалу | | | | |
| | | | | |
| НКМ після термо-хімічної обробки | | | | |
| | | | | |

3. Виконати фазовий аналіз отриманих зразків. Для цього визначити належність зареєстрованих структурних максимумів до відповідних кристалічних фаз – власне графіту, а також до можливих фаз Со (куб.), Со (гекс.), СоО, Со₃О₄. Використати довідкові дані, наведені у табл. За результатами фазового аналізу у колонці 4 навести індекси інтерференції ліній кожної з виявлених фаз. Для ліній графіту у колонці 5 записати визначені значення відстані між найближчими шарами графіту d_{002} (за рівнянням Бреггів).

4. За отриманими результатами зробити висновок про зміну структурно-фазового складу НКМ у процесі термохімічної обробки.

Таблиця 2

Основні структурні максимуми для кобальту та його оксидів

| Речовина | <i>hkl</i> | I, % | 2 θ , град. |
|--------------------------------|------------|------|--------------------|
| Co (куб.) | 111 | 100 | 52,08 |
| | 200 | 44 | 60,79 |
| | 220 | 22 | 91,24 |
| | 311 | 22 | 114,28 |
| | 222 | 5 | 122,56 |
| Co (гекс.) | 100 | 25 | 49,04 |
| | 111 | 100 | 52,16 |
| | 101 | 100 | 55,76 |
| | 200 | 44 | 60,68 |
| | 102 | 3 | 74,45 |
| | 110 | 22 | 91,52 |
| CoO | 111 | | 42,76 |
| | 200 | | 49,75 |
| | 220 | | 72,93 |
| | 311 | | 88,31 |
| | 222 | | 93,33 |
| Co ₃ O ₄ | 002 | | 36,59 |
| | 113 | | 43,17 |
| | 222 | | 45,17 |
| | 004 | | 52,64 |
| | 224 | | 65,74 |
| | 115 | | 70,28 |
| | 004 | | 77,59 |
| | 026 | | 88,87 |
| | 335 | | 93,18 |

Контрольні запитання

1. Які методи використовуються для отримання ВНТ?
2. В чому полягають особливості НіРсо-процесу та СоМоСАТ-процесу?
3. Які методи використовують для виділення ВНТ з нановуглецевого матеріалу?
4. Як впливають методи виділення ВНТ з нановуглецевого матеріалу на структуру ВНТ?

Література

1. W. Massa. Crystal Structure Determination. Springer. 2000.
2. Jens Als-Nielsen, Des McMorrow. Elements of Modern X-ray Physics. Wiley. 2001.
3. Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Kryukova G.N. Full profile analysis of X-ray diffraction patterns for investigation of nanocrystalline systems /Diffraction analysis of the microstructure of materials (Mittemejer E.J., Scardi P. Eds.), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg. 2004.
4. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.
5. П.В. Петренко. Дифракційні методи структурного аналізу. Кінематичне наближення. ВПЦ Київського національного університету імені Тараса Шевченка. 2005.
6. М.А. Порай-Кошиц. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М., МГУ.
7. Г.В. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. Рентгеноструктурный анализ. Т.1, М., МГУ, 1964.
8. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., МГУ, 1972.
9. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, М.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия., М. 1982.
10. А.А. Русаков. Рентгенография металлов. М. 1977.
11. Сидоренко С.І., Барабаш Р.І. Сучасний рентгеноструктурний аналіз реальних кристалів. // Київ. Наукова думка. 1997.
12. А.П. Шпак, В.Л. Карбівський, Ю.А. Куницький, О.М. Пошелюжний. Сучасні методи дослідження структури матеріалів. Київ. Академперіодика. 2001.
13. Л.И. Даценко, В.П. Кладько, В.Ф. Мачулин, В.Б. Молодкин. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами в области аномальной дисперсии. Киев, Академперіодика, 2002.
14. А.С. Фиалков. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс., 1997.-717с.

15. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия. -1972. - 256 с.
16. П.Н. Дьячков. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения.- М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, - 2006. - 293с.
17. Э.Г. Раков. Нантрубки и фуллерены. Учебное пособие. Издательство: Университетская книга, Логос, 2006 г. 371 стр.
18. І. В. Овсієнко, Л. Л. Вовченко, Л. Ю. Мацуй. Вуглецеві матеріали та інтеркальовані сполуки на їх основі. Навчальний посібник. НВП “Видавництво “Наукова думка” НАН України”, 2009, 129 стор.
19. И. Г. Черныш, И. И. Карпов, Г. П. Приходько, В. М. Шай. Физико-химические свойства графита и его соединений. К.: Наукова думка, 1990, 200 с.

Додаток

Довжини хвиль $K\alpha_1$ - та $K\alpha_2$ -ліній для деяких анодів

| Матеріал аноду | $\lambda(K\alpha_1),$ Е | $\lambda(K\alpha_2),$ Е | $\langle \lambda \rangle = \frac{2\lambda(\alpha_1) + \lambda(\alpha_2)}{3}, \text{ Е}$ |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|---|
| Cr | 2,289700 | 2,293606 | 2,292304 |
| Co | 1,788965 | 1,792850 | 1,791556 |
| Cu | 1,540562 | 1,544398 | 1,5431183 |