

Kabinet výuky obecné fyziky, UK MFF

Fyzikální praktikum



Úloha č. A19

Název úlohy: Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru známé kubické látky

Jméno: Michal Grňo

Obor: FOF

Datum měření: 19. 11. 2020

Datum odevzdání: 4. 12. 2020

Připomínky opravujícího:

| | Možný počet bodů | Udělený počet bodů |
|------------------------------|------------------|--------------------|
| Práce při měření | 0-3 | |
| Teoretická část | 0-2 | |
| Výsledky a zpracování měření | 0-9 | |
| Diskuse výsledků | 0-4 | |
| Závěr | 0-1 | |
| Použitá literatura | 0-1 | |
| Celkem | max. 20 | |

Posuzoval:

dne:

1 Pracovní úkoly

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

2 Teoretická část

Naším cílem bude proměřit difrakční obrazec polykrystalického vzorku pomocí Braggovy-Brentanovy metody. Podle difrakčního obrazce budeme následně chtít identifikovat, o jakou látku se jedná.

Při měření Braggovou-Brentanovou metodou měníme úhel ϑ , pod kterým dopadá rentgenové záření na vzorek, a na druhé straně, symetricky také pod úhlem ϑ , detekujeme intenzitu difraktovaného záření. Ve výsledcích z měření se místo úhlu ϑ často uvádí úhel mezi emitorem a detektorem, který je roven 2ϑ . Schéma Braggovy-Brentanovy metody je na obrázku 1.

Při symetrické difrakci na dokonalém krystalu bychom naměřili nenulovou intenzitu I pouze v takových úhlech ϑ , které pro nějaká $h, k, \ell \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ splňují tzv. Braggovu difrakční podmínku:

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

kde λ je vlnová délka vstupujícího rentgenového záření, ϑ úhel mezi rovinou vzorku a d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost roviny s difrakčními indexy h, k, ℓ . Ve skutečnosti nenaměříme takto ostré hodnoty $I(\vartheta)$ kvůli nedokonalé směrovosti zdroje, nedokonalému úhlovému rozlišení detektoru, konečné velikosti krystalů v práškovém vzorku a přítomnosti nečistot v krystalu. Předpokládáme, že budou teoretické δ funkce konvolučně zhlazené (gaussovsky i lorentzovsky), a proto očekáváme píky ve tvaru Voigtovy funkce s maximem v hodnotách předpovídaných Braggovou podmínkou.

Budeme měřit krystaly s kubickou mříží, pro které platí vztah:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{\|\vec{B}_{hkl}\|} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}} = \frac{a}{J}, \quad (2)$$

kde a je mřížková konstanta a $J := \sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}$ je index charakterizující skupinu krystalových rovin se stejnou mezirovinnou vzdáleností. Roviny se stejným J mohou být ekvivalentní a lišit se pouze prostorovou orientací:

$$(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1).$$

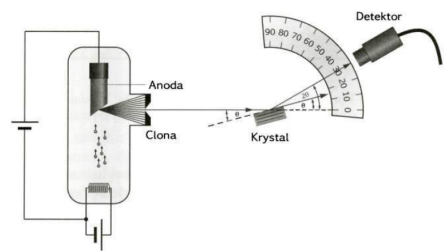
Také ovšem může jít o neekvivalentní roviny, jejichž mezirovinné vzdálenosti koincidují:

$$(3, 0, 0), (2, 1, 0).$$

V případě primitivní krychlové mříže jsou povoleny všechny hodnoty $h, k, \ell \in \mathbb{N} \cup \{0\}$ a bude tedy možné naměřit píky odpovídající všem kombinacím. U ostatních krychlových mřížích ovšem dochází k tomu, že některé kombinace destruktivně interferují, proto jsou „povolené“ pouze některé kombinace h, k, ℓ . Přehled povolených kombinací je v tabulce 1.

| typ mříže | podmínka na h, k, ℓ | hodnoty J^2 |
|-----------------------|---|------------------------|
| primitivní | libovolná | 1, 2, 3, 4, 5, ... |
| prostorově centrovaná | $h + k + \ell = 2n$ | 2, 4, 6, 8, 12, ... |
| plošně centrovaná | všechna sudá, nebo všechna lichá | 3, 4, 8, 11, 12, ... |
| typ diamantu | všechna sudá a $h + k + \ell = 4n$, nebo všechna lichá | 3, 11, 16, 19, 20, ... |

Tabulka 1: Typy kubických mříží podle [1]



Obrázek 1: Konfigurace Braggovy-Brentanovy metody, převzato z [2].

V experimentu naměříme $I(\vartheta)$, identifikujeme píky a pomocí (1) jim přiřadíme odpovídající hodnoty mezirovinné vzdálenosti d . Z těchto hodnot budeme chtít identifikovat, o jaký typ kubické mříže se jedná. K tomu se nám bude hodit hodnota

$$Q_i := \frac{d_1^2}{d_i^2} \approx \frac{J_i^2}{J_1^2} \quad (3)$$

kde d_i je i -tá naměřená hodnota d a J_i je hodnota J příslušící i -tému teoreticky naměřitelnému píku. V tabulce 2 jsou vypsané teoretické hodnoty Q_i pro různé typy mříží.

| typ mříže | Q_i | | | | | | | |
|-----------------------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| primitivní | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 | 6.00 | 8.00 | 9.00 |
| prostorově centrovaná | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 | 6.00 | 7.00 | 8.00 |
| plošně centrovaná | 1.00 | 1.33 | 2.66 | 3.67 | 4.00 | 5.33 | 6.33 | 6.67 |
| typ diamantu | 1.00 | 2.66 | 3.67 | 5.33 | 6.33 | 8.00 | 9.00 | 10.67 |

Tabulka 2: Teoretické hodnoty Q_i pro kubické mříže podle [1]

Nakonec budeme chtít určit hodnotu mřížkové konstanty a . Zdálo by se, že se znalostí d a J ji můžeme přímo vypočítat pomocí vzorce (2), tím ovšem dostaneme pouze odhad a_e , který je zatížený systematickou chybou. Podle [1] pro kubickou mříž platí vztah:

$$a = a_e + s \cos \vartheta \cot \vartheta, \quad (4)$$

kde s je (neznámá) konstanta úměrnosti.

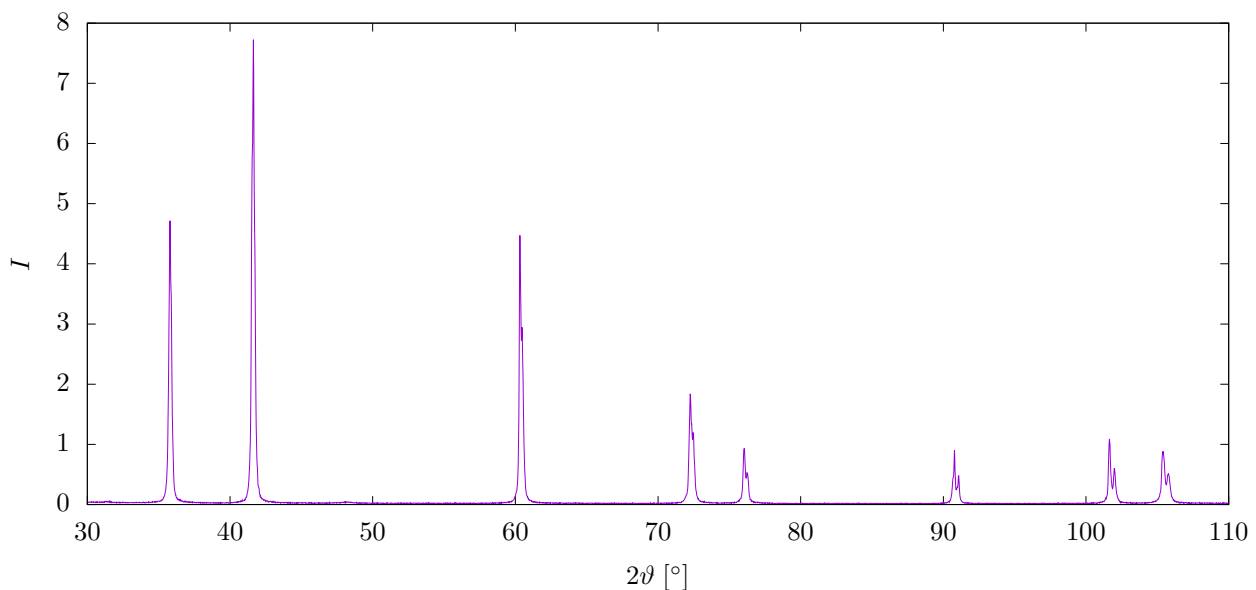
3 Výsledky měření

Naměřená data (viz obrázek 2) jsme nahráli do programu *WinPLOT*R, ve kterém jsme našli polohu píků. Použité rentgenové záření pocházelo z rentgenky s měděnou anodou, proto dostáváme dvojité píky odpovídající dubletům mědi. Při zpracování jsme použili hodnoty výchozí λ přednastavené ve *WinPLOT*Ru:

$$\lambda_1 = 1.54059803 \text{ \AA}$$

$$\lambda_2 = 1.54438996 \text{ \AA}$$

Program *WinPLOT*R z důvodu numerické náročnosti používal pro fitování pseudo-Voigtovu funkci, která je lineární kombinací Gaussovy a Lorentzovy funkce (místo teoreticky předpovídané Voigtovy funkce, která je jejich *konvolucí*). Volné parametry fitu píků byly: hodnota šumu nalevo a napravo od píku, poloha maxima, FWHM, intenzita píku a parametr η pseudo-Voigtovy funkce. Detail jednoho z fitů je na obrázku 3.



Obrázek 2: Naměřený difrakční obrazec

| 2ϑ [°] | d [Å] | I | FWHM [°] | η |
|---------------------|---------|-----------------|-------------------|-----------------|
| 35.762 ± 0.002 | 2.51 | 126.8 ± 1.7 | 0.203 ± 0.005 | 0.48 ± 0.02 |
| 41.578 ± 0.001 | 2.17 | 214.9 ± 2.2 | 0.214 ± 0.004 | 0.39 ± 0.01 |
| 60.320 ± 0.002 | 1.53 | 126.5 ± 1.7 | 0.153 ± 0.004 | 0.62 ± 0.02 |
| 72.251 ± 0.003 | 1.31 | 68.7 ± 1.3 | 0.198 ± 0.009 | 0.67 ± 0.03 |
| 76.021 ± 0.003 | 1.25 | 31.9 ± 0.9 | 0.168 ± 0.010 | 0.78 ± 0.05 |
| 90.746 ± 0.003 | 1.08 | 26.5 ± 0.8 | 0.153 ± 0.013 | 0.96 ± 0.06 |
| 101.637 ± 0.003 | 0.99 | 39.3 ± 1.0 | 0.200 ± 0.005 | 0.84 ± 0.03 |
| 105.390 ± 0.003 | 0.97 | 43.8 ± 1.0 | 0.200 ± 0.005 | 0.84 ± 0.03 |

Tabulka 3: Výstup programu WinPLOTR

Výstupní data z programu WinPLOTR jsou v tabulce 3, společně s vypočítanou mřížkovou vzdáleností d odpovídající naměřenému 2ϑ . Chybu d můžeme dopočítat pomocí vzorce pro propagaci malé chyby z (1) jako:

$$\sigma(d) = d \frac{\sigma(\vartheta)}{\vartheta}$$

Dále jsme podle (2) dopočítali hodnoty Q_i . Vyšlo nám:

1.00 1.34 2.68 3.69 4.02 5.37 6.37 6.71

Porovnáním s tabulkou 2 jsme zjistili, že naměřená data velmi dobře odpovídají plošně centrované kubické mříži.

Protože z tabulky 1 víme, že první naměřitelný pík plošně centrované mřížky má index $J_1 = 3$, můžeme snadno dopočítat J_i pro všechny naměřené hodnoty d_i :

$$J_i \approx \sqrt{3Q_i}$$

Teď už můžeme podle vzorce (2) vypočítat a_e . Dostáváme hodnoty:

| d [Å] | J | a_e [Å] |
|-----------------------|------|---------------------|
| 2.50880 ± 0.00011 | 1.73 | 4.3454 ± 0.0002 |
| 2.17032 ± 0.00006 | 2.00 | 4.3406 ± 0.0001 |
| 1.53319 ± 0.00004 | 2.83 | 4.3365 ± 0.0001 |
| 1.30658 ± 0.00005 | 3.32 | 4.3334 ± 0.0002 |
| 1.25088 ± 0.00006 | 3.46 | 4.3332 ± 0.0002 |
| 1.08234 ± 0.00004 | 4.00 | 4.3294 ± 0.0002 |
| 0.99375 ± 0.00003 | 4.36 | 4.3317 ± 0.0001 |
| 0.96842 ± 0.00003 | 4.47 | 4.3309 ± 0.0001 |

Tabulka 4: Vypočítané odhady mřížkové konstanty

Úpravou vztahu (4) získáme závislost vhodnout pro lineární regresi:

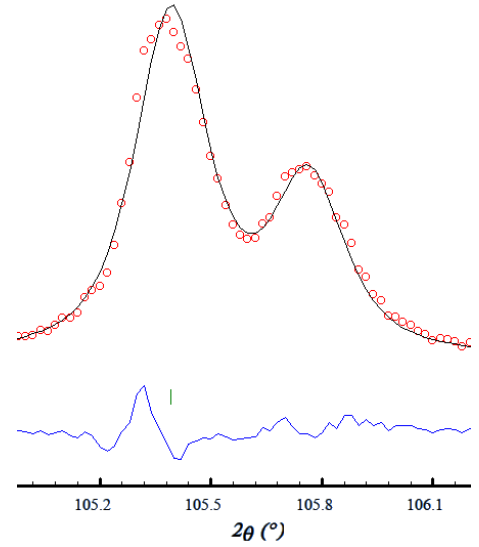
$$a_e = -s \cos \vartheta \cot \vartheta + a$$

Odhady a_e v závislosti na $\cos \vartheta \cot \vartheta$ jsme vynesli do grafu v obrázku 4 a proložili přímkou. Tím jsme dostali hodnoty:

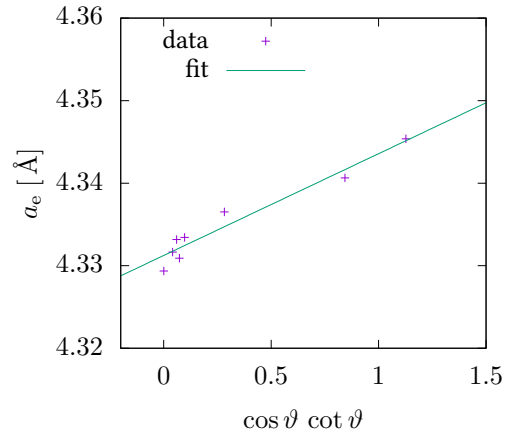
$$a = (4.3312 \pm 0.0006) \text{ Å}$$

$$s = (-0.012 \pm 0.001) \text{ Å}$$

Nakonec seřadíme naměřené píky podle intenzity a provedeme je s krystalografickými tabulkami pro látky s plošně centrovanou kubickou mříží – to je poměrně účinný způsob, jak určit, jakou látkou je náš vzorek tvořen. Toto porovnání pro nejpodobnější látky je v tabulce 5.



Obrázek 3: Detail píku na $2\vartheta = 105^\circ$. Červené kruhy značí naměřená data, černá spojitá čára fit pseudo-Voigtovou funkcí, fialovomodrá čára pod grafem ukazuje rozdíl fitu a naměřených dat. Vidíme, že naměřený pík je asymetrický – oproti fitu je nakloněný doleva.



Obrázek 4: Lineární regrese odhadů mřížkové konstanty v závislosti na předpokládané systematické chybě

| I | d [Å] | MnO | TiC | FeO |
|-------|---------|------|------|------|
| 214.9 | 2.17 | 2.22 | 2.16 | 2.15 |
| 126.8 | 2.51 | 2.57 | 2.50 | 2.49 |
| 126.5 | 1.53 | 1.57 | 1.53 | 1.52 |
| 68.7 | 1.31 | 1.34 | 1.30 | 1.30 |
| 43.8 | 0.97 | 0.99 | 0.97 | 1.24 |
| 39.3 | 0.99 | 0.91 | 0.88 | 1.08 |
| 31.9 | 1.25 | 1.28 | 1.25 | 0.96 |
| 26.5 | 1.08 | 0.86 | 0.83 | 0.99 |

Tabulka 5: Porovnání difrakčních maxim s krystalografickými tabulkami [3]

Až na poslední hodnotu naměřená data velmi dobře odpovídají TiO. Podle tabulek [3] má TiO plošně centrovanou mříž s mřížkovou konstantou:

$$a = 4.3274 \text{ Å}$$

4 Diskuse

Jak je vidět v obrázku 3, konvoluční zhlazení ostrých hodnot, které předpovídá Braggova podmínka, nebylo *voigtovské*, jak jsme předpokládali v teorii, ale asymetrické. To do všech vypočítaných hodnot (ϑ , d , a_e , a) zaneslo systematickou chybu, kterou jsme nedokázali odstranit. Důvod takového asymetrického zhlazení není autorovi zřejmý, mimo jiné proto, že mu nejsou známy okolnosti měření tohoto vzorku.

5 Závěr

Z naměřených dat se podařilo odečíst hodnoty difrakčních maxim. Z nich se podařilo vypočítat mezirovinné vzdálenosti d , určit, že vzorek má plošně centrovanou mřížku, a následně vypočítat odhady mřížkové konstanty a_e pro jednotlivé píky. Podařilo se kvantifikovat systematickou chybu způsobenou instrumentálními efekty jako:

$$a = a_e + (-0.012 \pm 0.001) \text{ Å} \cdot \cos \vartheta \cot \vartheta.$$

Po započítání této systematické chyby jsme určili nejlepší odhad mřížkové konstanty:

$$a = (4.3312 \pm 0.0006) \text{ Å}.$$

Pomocí krystalografických tabulek se podařilo určit, že vzorek byl TiC, jehož tabulková mřížková konstanta je:

$$a = 4.3274 \text{ Å}.$$

Námi určená hodnota není v souladu s tabulkovou hodnotou, konkrétně je naměřená hodnota o 0.8 ‰ vyšší než tabulková hodnota, ačkoliv její statistická chyba je pouze 0.1 ‰.

6 Literatura

- [1] Praktikum částicové a jaderné fyziky. Objevování částic v detektoru ATLAS v CERN.
Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_401.pdf. 26. září 2019.
- [2] DANIŠ, Stanislav. *Atomová fyzika a elektronová struktura látek*. Praha: MatfyzPress, 2019.
ISBN 978-80-7378-376-1. Kapitola Struktura pevných látek.
- [3] SWANSON, H.E. and E. Tatge. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*. National Bureau of Standards. 1953.