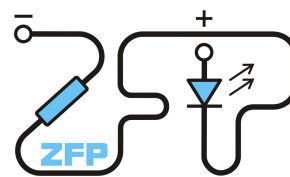


Kabinet výuky obecné fyziky, UK MFF

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: 3. 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:

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

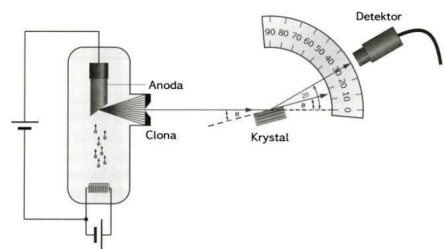
Také ovšem může jít o neekvivalentní roviny, jejichž mezirovinné vzdálenosti koincidují:

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

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.

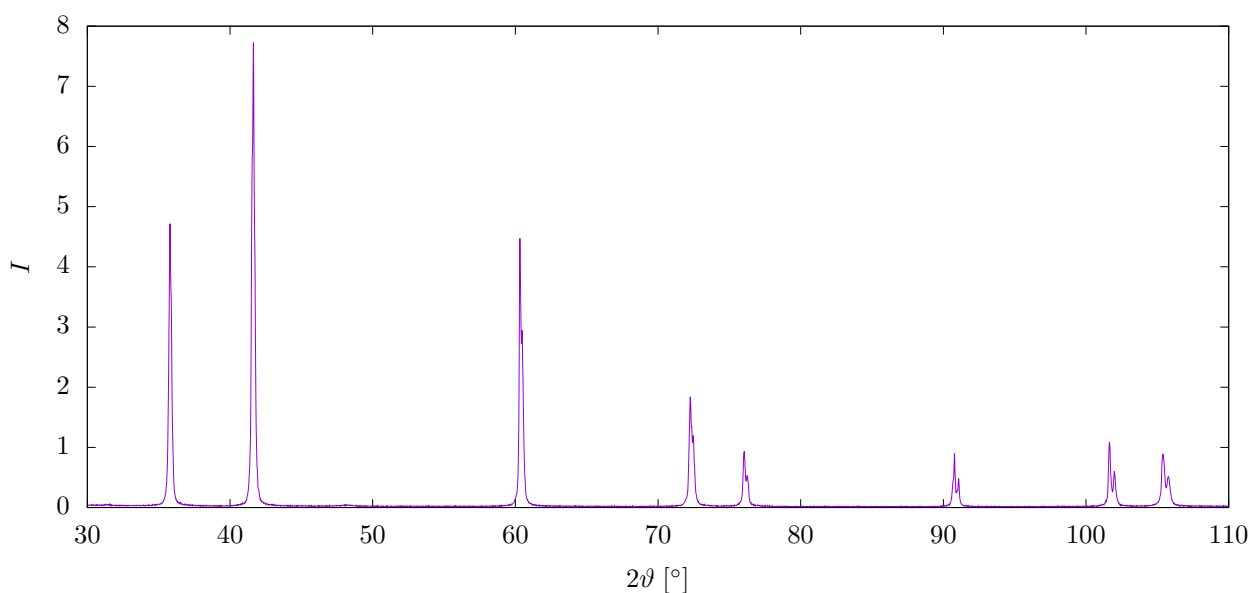
3 Výsledky měření

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 pik 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:

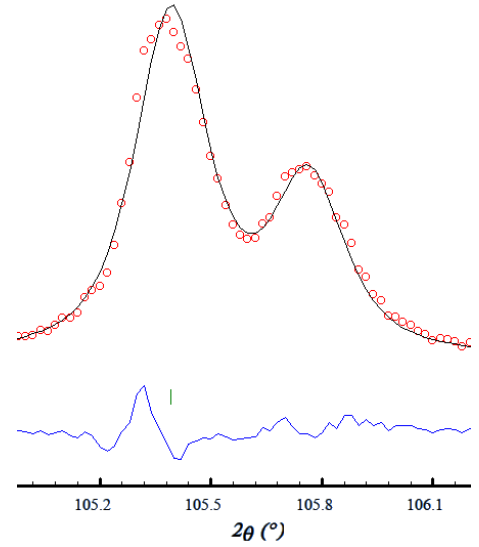
$$a_e = -s \cos \vartheta \cot \vartheta + a$$

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

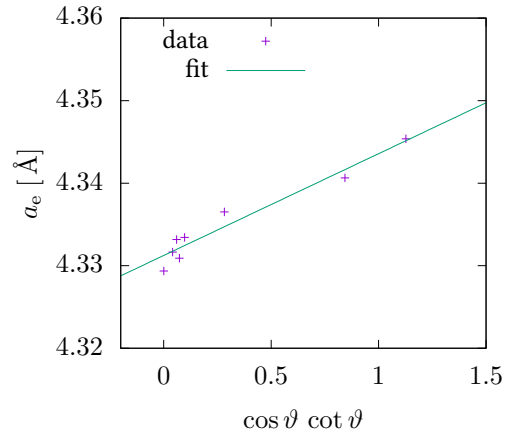
$$a = (4.3312 \pm 0.0006) \text{ Å}$$

$$s = (-0.012 \pm 0.001) \text{ Å}$$

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 pik 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.