

Vyhodnocování rentgenogramu – určení mřížové konstanty

Úkol:

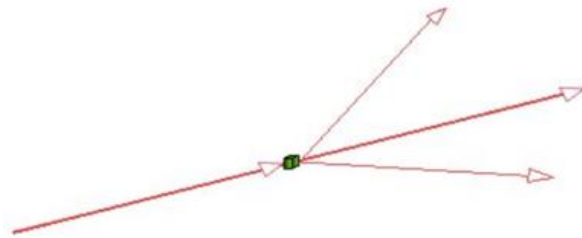
- 1) Seznamte se podrobně s Debye-Scherrerovou komůrkou a jejími funkčními prvky.
- 2) Analyzujte debyeogram práškového ZnS, proměřte polohy linií a určete hodnotu mřížového parametru a .

Teorie

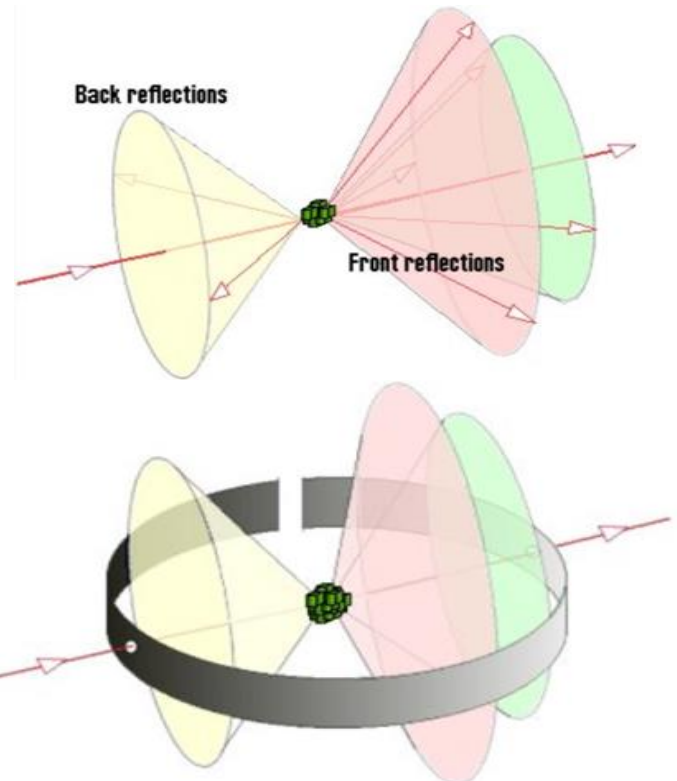
Princip práškové metody

Prášková metoda slouží k určení hodnot mřížkových parametrů krystalické mřížky dané krystalické látky.

Při interakci monochromatického rentgenového záření s jedním krystalem dané látky dochází k difrakci záření na rovinách krystalu (hkl) v jednom či dvou směrech. Směr difrakce není náhodný. Pro danou krystalickou látku difraktované paprsky splňují Braggovu rovnici (viz. níže).



V případě práškového vzorku, který je tvořen mnoha malými, náhodně orientovanými krystaly studované látky, dojde k difrakci monochromatického záření ve více směrech. Difraktované paprsky pak tvoří difrakční kužely. V případě, že difrakční kužely jsou tvořeny ve směru monochromatického rentgenového záření, hovoříme o přední reflexi (front reflections), u odražených paprsků o zadní reflexi (back reflections).

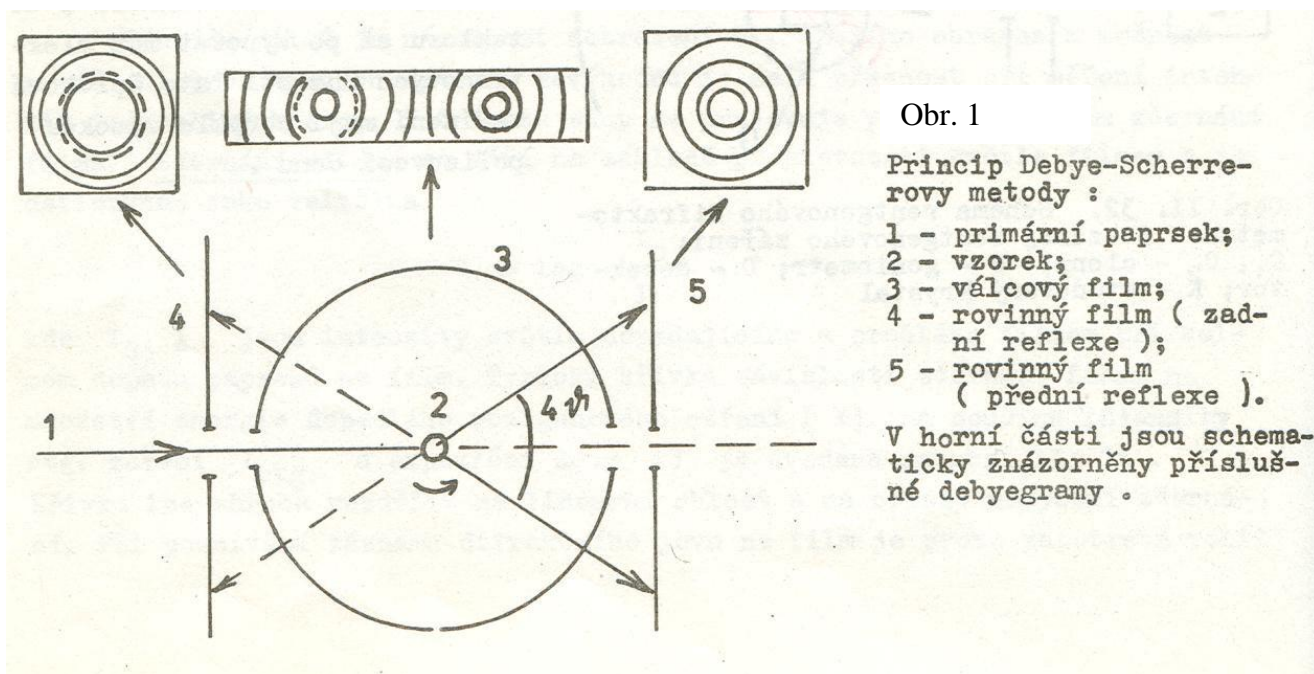


Difraktované paprsky jsou zaznamenány na film, který je umístěn okolo studovaného vzorku. Z experimentálního spořádání plyne, že na film je většinou zachycena pouze část difrakčních kuželů.

Debye-Scherrerova komůrka a prášková metoda (podle Nauš 1985)

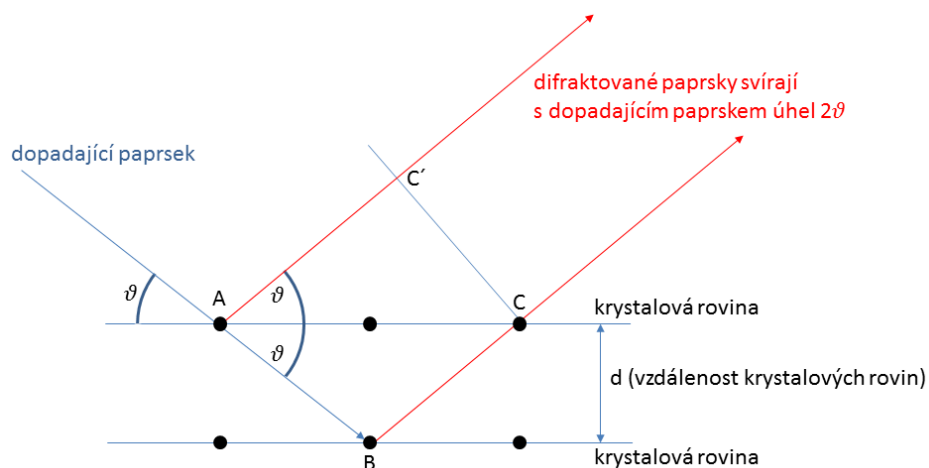
Studovaný vzorek je polykrystalický nebo práškový s náhodnou orientací jednotlivých zrn. Vzhledem k tomu, že většina látek je polykrystalických, patří tato metoda k nejdůležitějším metodám strukturní analýzy. Používá se monochromatické rentgenové záření, nejčastěji dublet $\text{CuK}\alpha_{1\alpha 2}$ (střední vážená vlnová délka 0,15418 nm, $\text{CuK}\alpha_1 = 0,15405$ nm, $\text{CuK}\alpha_2 = 0,15443$ nm).

Studovaný práškový materiál se nalepuje amorfním lepidlem na skleněnou tyčinku o průměru 0,5 – 1 mm. Tyčinka se vzorkem se umísťuje v ose válcové komory a během expozice se může otáčet. Ve válcové kazetě je souose se vzorkem uložen film (obr. 1).



Krystalky vzorku jsou náhodně orientovány a proto vždy část krystalků je orientována tak, že pro daný soubor rovin (hkl) je splněna Braggova rovnice (obr. 2):

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin\theta_{(hkl)} = n\lambda$$



Obr. 2. Schematické znázornění difrakce monochromatického záření na rovinách krystalové mřížky. Braggova rovnice je splněna, když pro dráhové rozdíly difraktovaných paprsků platí $(AB + BC) - (AC') = n\lambda$.

Roviny (hkl) krystalků svírající s dopadajícím paprskem úhel ϑ (hkl) obalují kužel s osou v primárním paprsku. Difraktované paprsky vytvářejí tzv. difrakční kužel o vrcholovém úhlu 4ϑ . Průsečíky těchto kuželů s válcovou plochou filmu jsou křivky 4. stupně podobající se kružnicím (tzv. Debyeovy kroužky nebo linie). Pro $\vartheta < 45^\circ$ dostáváme tzv. přední reflexe, $\vartheta > 45^\circ$ tzv. zadní reflexe.

Vyhodnocování válcového debyeogramu lze provádět ve 2 krocích:

- 1) Po vyvolání exponovaného filmu se odměřují průměry kroužků. Pomocí známého převodního faktoru Z (úhel připadající na 1 mm filmu) se určí hodnoty 4ϑ . Válcové komory se vyrábějí o poloměrech 57,3 mm nebo 28,65 mm, což odpovídá převodním faktorům $Z = 1$ resp. $2^\circ/\text{mm}$. Ze známých hodnot λ a ϑ se pak určí mezivěrovinné vzdálenosti d .
- 2) Pomocí dozimetru nebo fotometru se určují relativní intenzity proužků I (stupeň zčernání filmu)

Série hodnot d a I jsou jednoznačně charakteristické pro danou látku (otisky prstů). Debyeogramy lze tedy použít pro identifikaci látek. Jsou vydány mezinárodní tabulky JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), které zachycují tyto údaje pro asi 20 000 látek.

Problém představuje přiřazení Millerových indexů (hkl) hodnotám d . Je-li znám typ mříže a příslušné mřížové konstanty, pak lze teoreticky pro všechny kombinace (hkl) vypočítat $d(\text{hkl})$ a na základě porovnání vypočtených a experimentálních hodnot přiřadit experimentálním hodnotám příslušné Millerovy indexy. Neznáme-li o látce nic bližšího, určuje se nejprve typ mříže a pak iteračními postupy (tj. zkouška pomocí zpětné opravy) příslušné Millerovy indexy.

Indexování difrakcí pro nejjednodušší případ kubické soustavy:
Pro kubickou soustavu platí

$$d^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2),$$

kde a je mřížová konstanta. Po dosazení za d z Braggovy rovnice a úpravě dostáváme

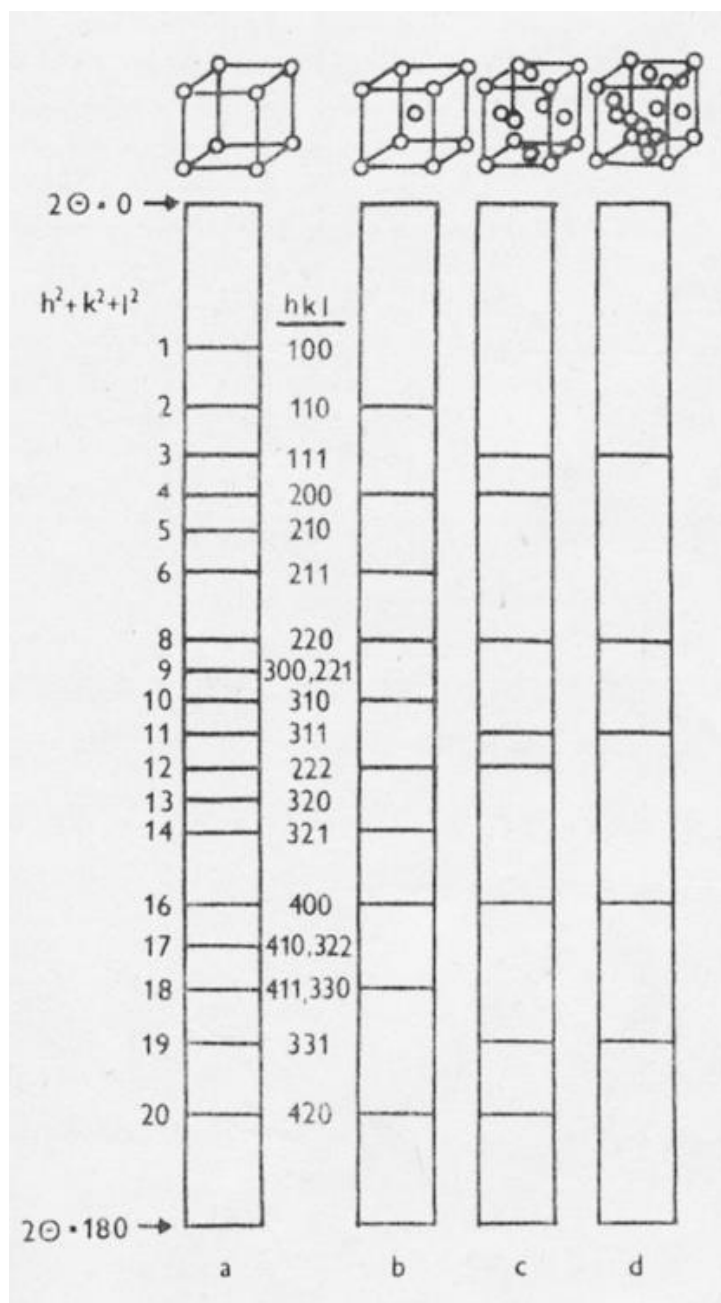
$$\sin^2 \vartheta_{(\text{hkl})} = \lambda^2 \cdot (h^2 + k^2 + l^2) / 4a^2,$$

Není-li hodnota a známa, je nutno najít nejvyššího společného dělitele hodnot $\sin^2 \vartheta$, kterým je výraz $\lambda^2 / 4a^2$ a to tak, že zkusíme postupně nejmenší difrakci (difrakce pro nejmenší ϑ) přiřadit $\text{hkl} = 100$, v případě neúspěchu postupně 110, 111, 200. Nepodaří-li se takto společného dělitele najít, nejde o kubickou krystalovou mříž, nebo je chyba v měření. Je potřeba mít dále na paměti, že u látek s centrovanou kubickou mříží dochází k vyhasínání určitých reflexí (obr. 3).

Bazálně centrovaná mřížka – vyhasínání s lichým $h+k$
Plošně centrovaná mřížka – vyhasínání se smíšenými hkl
Prostorově centrovaná mřížka – vyhasínání s lichými $h+k+l$

Ze struktury Debye-Sherrerových linií lze odhadnout velikost krystalků podle těchto pravidel:

- 1) linie rozšířené – velikost krystalků: 0,02 - 0,1 μm
- 2) linie spojitě, ostré - velikost krystalků: 0,1 - 1 μm
- 3) linie tečkované - velikost krystalků: 1 - 100 μm

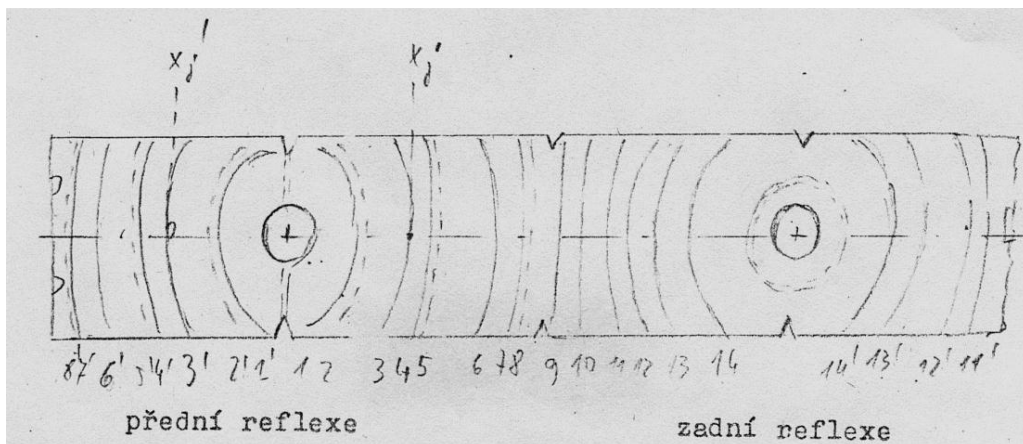


Obr. 3. Vyhasínání reflexí u středově (b) plošně (c) a prostorově (d) centrované kubické mříže.

Analýza debyegramu

Nejdříve je nutné se správně na filmu zorientovat a jednoznačně určit jeho polohu v komůrce. K tomu poslouží 3 skutečnosti: stín tyčinky u předních reflexí, dvojitá křivka u zadních kroužků a stíny úchytů pro vypínání filmu. Většina Debyeových kroužků má na filmu 2 části – napravo a nalevo od otvorů pro průchod primárního svazku. Pouze kroužky s nejmenšími úhly ϑ mohou mít na filmu obě části. Některé kroužky s $\vartheta > 45^\circ$ (ϑ - difrakční úhel - úhel, který svírá odražený paprsek s atomovou rovinou) mají pouze jednu část, druhá spadá do místa přerušení filmu.

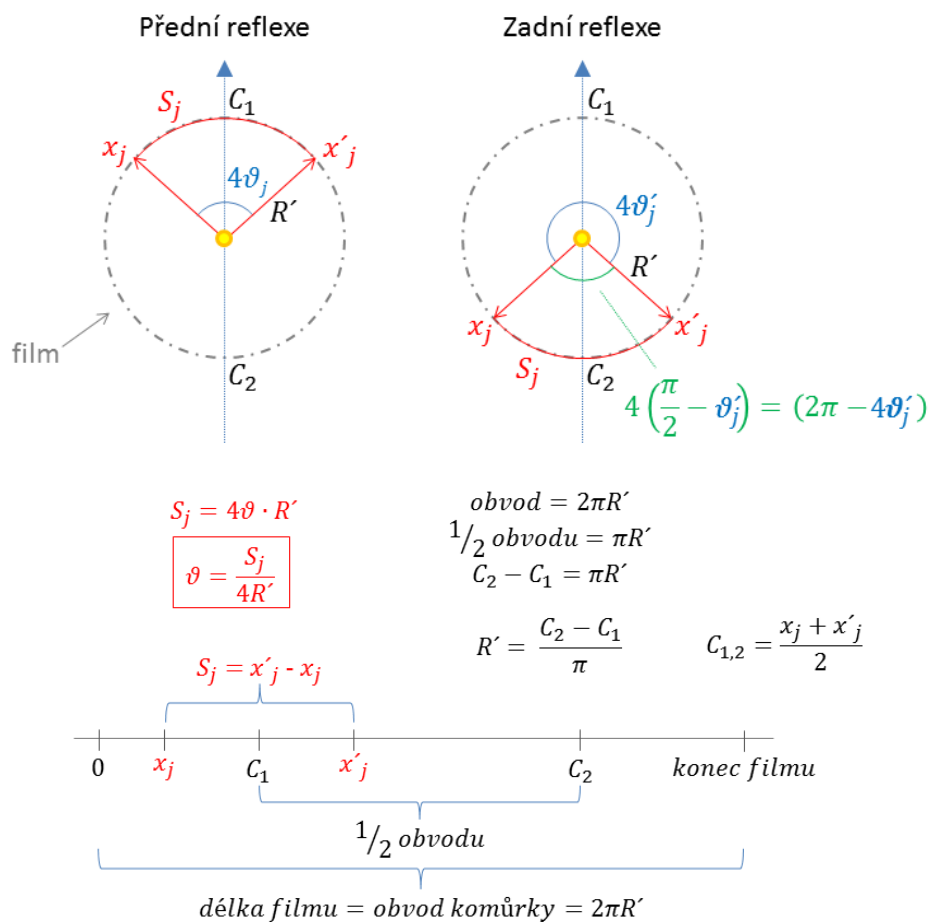
Všimněte si struktury kroužků. Odráží se v ní velikost krystalků i skutečnost, zda vzorek během expozice rotoval, či nikoliv.



Obr. 4. Schéma debyegramu práškového ZnS.

Před odměřováním poloh částí kroužků je vhodné si nakreslit přesné schéma filmu a očíslovat kroužky. Kroužky očíslováme v pořadí od předních reflexí k zadním tak, že pravým částem kroužků přiřadíme čísla 1, 2, 3, ... a levým částem 1", 2", 3" ... (obr. 4).

Vzdálenost průsečíků daného j -tého kroužku na ose filmu (obr. 4) představuje délku oblouku S_j na válcové ploše filmu (obr. 5), pro níž platí $S_j = 4\vartheta R'$. A pro zadní reflexe $S_j = 4(\pi/2 - \vartheta'_j)R'$, kde R' je skutečný poloměr válcové plochy filmu se zahrnutím možných změn rozměrů filmu při vyvolávání, sušení a nepřesnosti uložení filmu v komůrce.



Obr. 5. Délka oblouku pro přední a zadní reflexe. Odvození výrazů pro výpočet úhlu ϑ a délky oblouku S_j a poloměru R' .

Z těchto vztahů vypočítáme úhel difrakce ϑ_j pro j-tou přední resp. zadní reflexi ($\vartheta_j = S_j/4R'$ resp. $\vartheta_j = \pi/2 - S_j/4R'$). Hodnota průměru válcové plochy filmu $D'=2R'$ by měla být blízká průměru komůrky $D = 57,3$ mm, který je zvolen tak, aby 1 mm filmu odpovídal úhlu 2° .

Debyeogram je uložen jako soubor *.jpg v rozlišení 600 dpi (“dots per inch”, 600 bodů na 2,56 cm). V libovolném grafickém editoru zorientujeme debyeogram podle obr. 4 a vytvoříme vodorovnou osu debyeogramu, která protíná středy obou otvorů v debyeogramu. Obrázek uložíme ve stejném rozlišení a načteme v programu UTHSCSA Image tool. V tomto programu odečítáme polohu jednotlivých linií v pixelech nejlépe od průsečíku vodorovné osy s levou stranou debyeogramu. Hodnoty zapíšeme do tabulky.

č. použku	x_j [pix.]	x'_j [pix.]	$C_1 = (x_j + x_j)/2$ [mm]	$C_2 = (x'_j + x'_j)/2$ [mm]	S_j [mm]	ϑ_j [rad]	$\sin^2\vartheta$	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	a [nm]

Pro přední reflexe spočítáme hodnoty $C_1 = (x_j + x_j)/2$ a určíme průměr ϕC_1 a hodnoty $C_2 = (x'_j + x'_j)/2$ pro zadní reflexe s průměrem ϕC_2 . Platí, že $R' = (\phi C_2 - \phi C_1)/\pi$. Velikost tohoto poloměru použijeme k výpočtu ϑ_j . Pro všechny reflexe, kromě poslední zadní reflexe volíme střední váženou hodnotu dubletu $\lambda_{CuK\alpha_1\alpha_2} = 0,15418$ nm. Poslední kroužek je zřetelně dvojitý a pro výpočet ϑ_j je třeba použít přesné vlnové délky $\lambda_{CuK\alpha_1}$ a $\lambda_{CuK\alpha_2}$ (viz výše). Při výpočtu mřížové konstanty předpokládáme, že krystalová mřížka je kubická a že může být centrovaná.

Literatura:

- V. Valvoda: Rentgenografické difrakční metody (skriptum). SPN, Praha 1979
- J. Nauš: Experimentální metody biofyziky I (skriptum). UP Olomouc 1985
- H. Šichová a kol.: Rentgenografické praktikum, MFF UK 1980
- J. Brož a kol.: Základy fyzikálních měření II(A). SPN Praha 1974 (str. 196)