

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР
КУЙБЫШЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра физики твердого тела

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ
ВРАЩЕНИЯ

Куйбышев 1990

Составитель: канд. физ.-мат. наук, доцент А.В. Покоев
Отв. редактор: докт. техн. наук, профессор А.А. Жарнов

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ

ВРАЩЕНИЯ

Цель работы – освоение методик получения, измерения и расчета рентгенограмм вращения и экспериментальное определение периода идентичности и индексов интерференций кристалла.

I. Схема метода вращения

Одним из классических методов рентгеноструктурного анализа является метод вращения. Для применения этого метода необходимо располагать хорошо отъюстированным монокристаллом, источником характеристического рентгеновского излучения /обычно используется излучение со смешанным спектром; в этом случае полезно только характеристическое излучение/. В методе вращения монохроматический рентгеновский луч падает на вращающийся с постоянной угловой скоростью монокристалл под прямым углом к оси вращения. Монокристалл отъюстирован так, что одна из его кристаллографических осей параллельна оси вращения. Рентгеновская пленка помещается в цилиндрическую кассету, ось которой также совпадает с осью вращения. Значительно реже используется съемка на плоскую кассету. В разновидности метода вращения – методе качания – кристалл поворачивается вперед-назад на небольшой угол $/2,5, 10, 15^{\circ}/$.

2. Вид и объяснение рентгенограммы вращения

Типичная рентгенограмма вращения имеет вид /рис. I/:

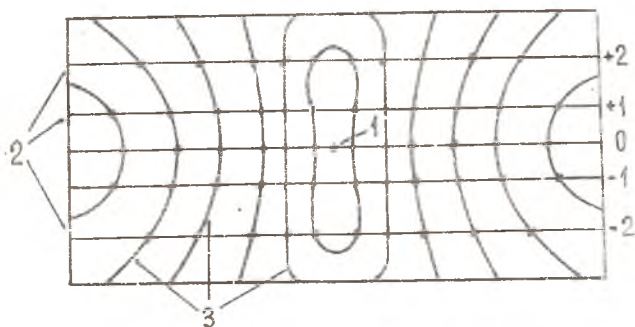


Рис. I. Рентгенограмма вращения: 1 – след первичного луча, 2 – слоевые линии 1-го рода; 3 – слоевые линии 2-го рода

$$\vec{t}/\lambda = \vec{t}_0/\lambda + \vec{H}_{hkl} \quad (1)$$

где λ - длина волны излучения, \vec{t}_0 и \vec{t} - единичные векторы в направлении падающего и отраженного луча, \vec{H}_{hkl} - вектор обратной решетки с индексами hkl . При вращении кристалла вокруг оси $[mnp]$ должна вращаться и обратная решетка. Оси вращения кристалла и обратной решетки параллельны, т.е. имеют одинаковые индексы и отстоят одна от другой на расстоянии $1/\lambda$ в направлении первичного луча. Очевидно, что каждая из плоскостей обратной решетки с индексами (mnp) при вращении кристалла будет пересекаться со сферой отражения по окружностям, а "сильный" дифрагированный луч будет возникать всякий раз, когда узел обратной решетки $[[hkl]]$ будет попадать на одну из таких окружностей /рис.2/. Отсюда следует, что каждой плоскости обратной решетки будет соответствовать аррервистый конус "сильных" дифрагированных лучей, пересечение которого с цилиндрической поверхностью пленки определяет расположение рефлексов по СД-I. Плоскости обратной решетки, проходящей через нулевой узел /начало координат/, будет соответствовать конус с углом раствора 180° , т.е. плоскость. Узлы отражения обратной решетки в этом случае обусловят рефлексы, расположенные на нулевой СД-I /рис.3/.

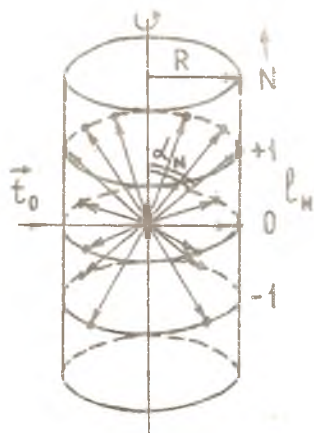


Рис. 3. Схема образования слоевых линий первого рода



Рис. 4. Схема образования слоевых линий второго рода

Если вращение кристалла производится вокруг его оси, совпадающей с направлением $[001]$, то все отражения данной СЛ-1 имеют общий индекс p , равный номеру слоевой линии $p=N$.

СЛ-2 связаны с узлами обратной решетки, равноудаленными от оси вращения обратной решетки, т.е. с узлами, расположенными на прямых, параллельных оси вращения. Очевидно, что если опять $[mnp] = [001]$, то эти узлы имеют одинаковые координаты m и n . Схема образования СЛ-2 приведена на рис. 4.

Получению рентгенограммы вращения соответствует вращение обратной решетки около заданного направления при неподвижной сфере отражения Эвальда. Для практических целей /особенно при графических построениях/ удобнее представлять себе решетку неподвижной, а сферу и первичный луч - вращающимися в сторону, обратную истинному вращению. В отражении участвуют все те узлы $[[hkl]]$ /и следовательно, все кристаллографические плоскости (hkl) /, которые при вращении сферы пересекаются с ней. Таким образом, при повороте кристалла, а следовательно, и сферы отражения по отношению к обратной решетке на 360° , в отражении участвуют все узлы, заключенные внутри торроида /см.рис. 5/. Если производится кача-

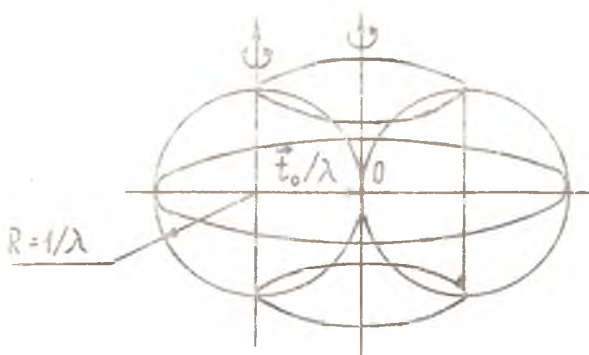


Рис. 5. Вращение сферы отражения в обратном пространстве

ние кристалла в некотором угловом интервале, то в отражении участвуют узлы, заключенные в пространстве, "пересекавшемся" сферической поверхностью при движении сферы отражения от начального

до конечного положения. Интерференционные лучи создаются конечным числом узловых поверхностей обратной решетки, перпендикулярных к оси вращения. Пленка, имеющая ограниченную высоту, регистрирует ограниченное число слоев линий. Помещая плоскую пленку перпендикулярно оси вращения, можно зарегистрировать линии, не уловленные цилиндрической пленкой.

3. Определение периодов идентичности

Метод вращения позволяет довольно легко определить период идентичности вдоль любого кристаллографического направления $[hkl]$ кристалла.

Пусть расстояние между плоскостями обратной решетки, перпендикулярных оси вращения, есть d^* , радиус сферы отражения R , а угол раствора N -го конуса α_N . Тогда можно записать /рис. 6 /:

$$\cos \alpha_N = N d^* / (R / \lambda), \quad (2)$$

где N — номер слоевой линии. Введем период идентичности атомов в направлении оси вращения I_{mnp} :

$$I_{mnp} = R / d^* = N \lambda / \cos \alpha_N. \quad (3)$$

Расстояние l_N между N -ой слоевой линией и нулевой слоевой линией равно /рис. 3 /:

$$l_N = R \operatorname{ctg} \alpha_N, \quad (4)$$

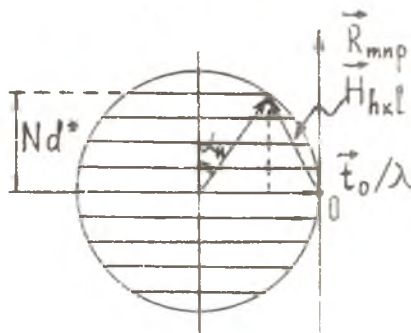


Рис. 6. Определение периода идентичности

где R - радиус поверхности цилиндрической пленки. Исключая λ из уравнений (3) и (4), получим:

$$I_{\text{чир}} = N \lambda \sqrt{(R/\ell_N)^2 + 1} \quad (5)$$

Итак, зная R , λ и измеряя ℓ_N , можно найти период идентичности вдоль любого направления /вдоль оси вращения/.

4. Индексирование рентгенограмм вращения

Рентгенограмму вращения можно проиндексировать только в исключительных случаях. Наиболее надежно индексы плоскостей, давших отражения, определяются методом качания.

Один из индексов интерференционного пятна определяется, как уже указывалось, непосредственно из номера СЛ-I. Очевидно, например, что при вращении вокруг оси \bar{a} номеру СЛ-I соответствует индекс h , при вращении вокруг оси \bar{b} - индекс k , при вращении вокруг оси \bar{c} - индекс l . В общем случае при вращении вокруг оси $[\text{mnp}]$ индексы hkl пятен, лежащих на N -ой слоевой линии, должны удовлетворять следующему уравнению:

$$hm + kn + lp = N, \quad (6)$$

которое получается путем скалярного перемножения векторов прямой $\vec{R}_{\text{чир}}$ и обратной \vec{H}_{hkl} решеток.

Положение пятен на рентгенограмме определяется направлением отраженных лучей. Направлению отраженного луча соответствует точка на сфере отражения. Эта точка должна совпадать с узлом обратной решетки, координаты которого являются индексами отражения. Таким образом, задача индексирования рентгенограммы вращения сводится к отождествлению пятен на пленке или точек на сфере отражения с узлами обратной решетки. Такое отождествление удобно проводить в цилиндрической системе координат /рис. 7/.

Возьмем вектор \vec{H}_{hkl} в виде

$$\vec{H}_{hkl} = \vec{\zeta} + \vec{\xi}, \quad (7)$$

где $\vec{\xi}$ - "горизонтальная" проекция вектора на узловую плоскость обратной решетки, а $\vec{\zeta}$ - вертикальная проекция вектора на ось вращения. Очевидно, что $|\vec{H}_{hkl}| = \sqrt{\xi^2 + \zeta^2}$. Кроме величин ξ и ζ , необходимо задать азимутальный угол ω между направлением первичного пучка \vec{t}_0 и направлением $\vec{\xi}$. Если для определе-

ния положения рефлексов на рентгенограмме пользоваться ортогональными координатами, принимая за X направление вдоль эквато-

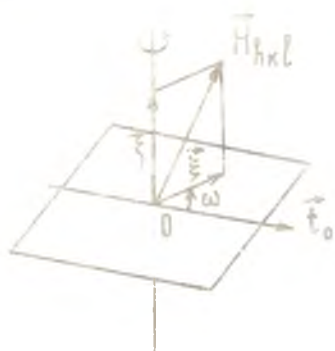


Рис. 7. Цилиндрические координаты

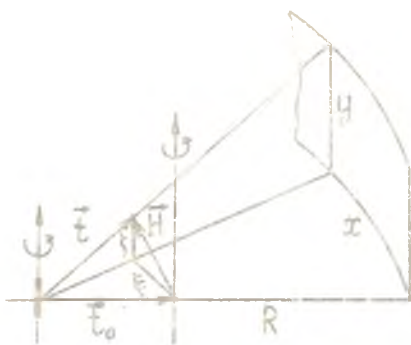


Рис. 8. Связь цилиндрических и декартовых координат рефлекса

риальной линии от центрального пятна, а за ось y - направление, параллельное оси камеры /рис. 8/, то для цилиндрической камеры радиусом R переход к цилиндрическим координатам ξ и ζ можно произвести по формулам:

$$\xi = \sqrt{2 - \zeta^2 - 2\sqrt{1 - \zeta^2} \cdot \cos \frac{\alpha \omega}{2\pi R} x}, \quad (8)$$

$$\zeta = y / \sqrt{R^2 + y^2}. \quad (9)$$

Однако аналитический расчет цилиндрических координат обратной решетки (ξ, ζ) из положений пятен на пленке (x, y) требует большой затраты времени. Поэтому обычно пользуются специальными сетками, предложенными Дж. Берналом. Сетка Бернала позволяет для каждой точки рентгенограммы найти соответствующие координаты ξ и ζ . Эта сетка /см. таблицу 37 Приложений к [I]/ представляет собой две системы линий, соответствующих постоянным значениям ξ и ζ и проведенных через каждую десятую долю масштаба рентгенограммы /т.е. для определенного расстояния образцы пленка/. Значение ζ изменяется от -1 до $+1$ /диаметр сферы отражения/, а значения ξ - от -2 до $+2$ /удвоенный диаметр сферы отражения/. Конфигурация линий постоянного ξ и ζ на сетке Бернала определяется проекцией на цилиндрическую пленку соответствующих линий на поверхности сферы отражения. При практичес-

кой работе удобно накладывать на рентгенограмму сетку, нанесенную на прозрачный материал /калька/, и рассматривать их на негатоскопе.

Период идентичности вдоль оси вращения $[mip]$ определяется из координаты ξ_N N-ой слоевой линии по формуле:

$$I_{mip} = \lambda N / \xi_N. \quad (10)$$

Для определения индексов отражения всех пятен рентгенограммы достаточно построить одну узловую плоскость /третий индекс пятна будет определяться номером слоевой линии/. Для построения узловой плоскости обратной решетки необходимо определить размеры элементарной ячейки сначала прямой решетки ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \alpha, \beta, \gamma$) а затем - обратной ($\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$) по формулам табл. 6 Приложений к [1]. Для кубической решетки эти формулы имеют вид:

$$a^* = b^* = c^* = 1/a, \quad \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ. \quad (11)$$

Затем графически сравниваются координаты ξ пятен рентгенограммы и узлов обратной решетки /рис. 9/. Это сравнение можно про-

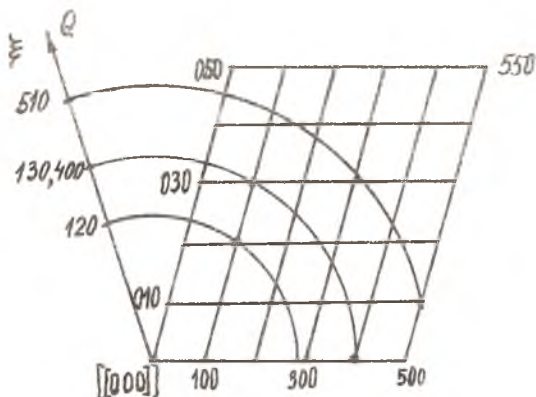


Рис. 9. Индексирование рентгенограммы вращения графическим способом /двойные квадратные скобки узлов опущены/

вести аналитически, вычисляя значения ξ и ζ для разных hkl . В простейшем случае ортогональной решетки при вращении вокруг оси C

$$\begin{aligned} \zeta_c &= l c^*, \\ \xi &= \sqrt{h^2 a^{*2} + l^2 b^{*2}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Для кристаллов, ориентированных иначе или принадлежащих к низкой симметрии, формулы усложняются.

5. Определение размеров элементарной ячейки

Размеры элементарной ячейки определяются в общем случае по трем рентгенограммам, снятым при вращении кристалла вокруг каждой из трех кристаллографических осей. Для кубических кристаллов достаточно снять одну рентгенограмму. Для кристаллов тетрагональной и гексагональной сингонии необходимы две рентгенограммы: одна при вращении вокруг оси \bar{a} или \bar{b} , а другая - вокруг оси \bar{c} . Соответственно выбор ячейки и установление размещения атомов в ячейке производится при последующем индифференцировании.

Для определения типа решетки Браве следует сравнить значение периода идентичности направления $[100]$ и направлений $[\bar{1}10]$ и $[\bar{1}11]$. Соотношение между этими периодами для кубической сингонии приведено ниже.

Периоды идентичности	Ячейка		
	Примитивная	Объемноцентрированная	Гранецентрированная
I_{110}	$I_{100}\sqrt{2}$	$I_{100}\sqrt{2}$	$I_{100}\sqrt{2}/2$
I_{111}	$I_{100}\sqrt{3}$	$I_{100}\sqrt{3}/2$	$I_{100}\sqrt{3}$

Подобные соотношения легко получить и для других сингоний, если известны размеры элементарной ячейки кристалла.

Вывод о типе решетки Браве следует согласовать с определением числа частиц N /атомов или молекул/, содержащихся в элементарной ячейке по формуле:

$$N = \rho V / (M m), \quad (13)$$

где V - объем элементарной ячейки, ρ - плотность исследуемого вещества, M - молекулярный /атомный/ вес, $m = 1,65 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ - масса $1/16$ части массы атома кислорода. Отсюда

$$N = a^3 \rho / (M \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}), \quad (14)$$

где a - период решетки, см.

6. Порядок выполнения работы

6.1. Определение периода идентичности

1/ Ознакомиться с описанием и получить задание у преподавателя.

2/ Отыскать кристаллы.

Для получения хорошей рентгенограммы необходимо установить кристалл /образец/ так, чтобы ось его вращения совпадала с определенным, заранее выбранным кристаллографическим направлением. Этими направлениями могут быть направления $[001]$ - $[010]$ - $[100]$, $[110]$, $[111]$. Установка кристалла осуществляется с помощью гониометрической головки оптическим /при наличии правильной оправки/ или рентгеновскими методами.

В данной работе используется камера РКВ-86-А, позволяющая получать рентгенограммы вращения и качания на цилиндрическую и плоскую кассеты. Подробно конструкция камеры описана в [2]. Некоторые сведения о ней приведены в Приложении к данной работе.

3/ Зарядить камеру рентгеновской пленкой.

4/ Получить рентгенограмму и перевести ее на кальку.

5/ Записать исходные данные для расчета:

Образец

Камера

Ось вращения

Излучение $\lambda_{K_{\alpha} \text{ ср.}}$ = , $\lambda_{K_{\beta}}$ =

6/ Выделить на рентгенограмме СЛ-I. Следует учитывать, что при использовании белого излучения без фильтра наряду с отражениями K_{α} -лучей на рентгенограмме будут отражения и K_{β} -лучей. Эти отражения также образуют слоевые линии, повторяющие по положению пятен α -слоевые линии, но расположенные на другом уровне: так как $\lambda_{\beta} < \lambda_{\alpha}$, то $l_N^{\beta} < l_N^{\alpha}$ для одного N . Только для нулевой СЛ-I α -пятна и β -пятна располагаются на одном уровне. Разделять их можно обычным способом по отношениям уравнений Вульфа-Бреггов для $\theta_{\alpha, \beta}$ и $\lambda_{\alpha, \beta}$. Кроме того, необходимо учитывать, что интенсивность β -пятен приблизительно в 5 раз меньше интенсивности α -пятен.

Пронумеровать СЛ-I: $N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ и так далее.

7/ Наложить рентгенограмму /кальку/ на сетку Бернала, соответствующую диаметру камеры. В Приложении 46 [1] дана сетка для цилиндрической камеры с $R = 43,3$ мм. Эту сетку можно использовать для расчета рентгенограмм, полученных в камерах другого диаметра, применяя светопроекционное устройство /расстояние от точки $\xi = +2$ до точки $\xi = -2$ должно быть равно $2\pi R$ /. Совмес-

тить линии сетки $\xi = 0$ с нулевой слововой линией, а точку $\xi = 0$ с центром рентгенограммы.

8/ Определить координаты ξ всех α -словых линий. Рассчитать значения периода идентичности по формуле (10). Результаты измерений и расчетов записать в табл. I.

Таблица I
Определение периода идентичности вдоль оси [mnp]

N	+1	-1	+2	-2	+3	-3
ξ						
$\xi_{\text{ср.}}$						
I						
$I_{\text{ср.}}$						

Период идентичности можно определить без сетки Бернала, используя формулу (5). Для этого линейкой несколько раз промеряют $2l_N$, то есть расстояние между симметричными СМ-1, вычисляют среднее значение $l_N^{\text{ср.}}$, а затем I_{mnp} . Все измерения записываются в таблицу типа табл. I.

6.2. Индексирование рентгенограммы вращения

1/ Пронумеровать пятна каждой слововой линии, начиная от центрального пятна, вправо /со знаком +/ и влево /со знаком -/.

2/ Определить координату ξ всех точек рентгенограммы, совмещая рентгенограмму с сеткой Бернала так, как это указано в п. 7 раздела 6.1. Значения координат для каждого пятна записать в табл. 2, которая составляется для каждой слововой линии.

Таблица 2
Координаты ξ пятен /нулевая слововая линия/

N	Номер пятна	1	2	3	4	5
ξ	/влево/					
ξ	/вправо/					
ξ	/средн./					
hkl	/влево/					
	/вправо/					

3/ Определить размеры ребер и углы между ребрами элементарной ячейки обратной решетки по соответствующим формулам /Преломление 6 [Г]/. При индцировании рентгенограммы, снятой при вращении вокруг оси \vec{C} , следует определить α^* , β^* , γ^* , а при вращении вокруг оси \vec{a} - найти β^* , c^* , Δ^* и так далее. В случае кубической симметрии и рентгенограммы, снятой вокруг осей типа $\langle 001 \rangle$ - $\alpha^* = \beta^* = c^* = \xi_1 = \xi_M / N$.

4/ Построить узловую плоскость обратной решетки /удобен масштаб $\alpha^* \times 100$ мм, $\beta^* \times 100$ мм или тоже $\xi \times 100$ мм/. Для каждого узла следует указать координаты hkl . При индцировании рентгенограммы вращения достаточно построить один квадрат узловой плоскости на листе миллиметровой бумаги с координатными осями $\xi_{\max} \times 100 = 2 \times 100$ мм.

5/ Провести вспомогательную радиальную линию $[\langle 000 \rangle] - Q$ /рис.

9/ вне плоскости обратной решетки и отложить на ней значения $\xi \times 100$ мм каждого пятна нулевой СЛ-I. Затем для каждого из этих значений $\xi \times 100$ мм с помощью циркуля найти соответствующий узел обратной решетки. Координаты h и k этого узла записать в таблицу как индексы отражения данного пятна. Индекс l , согласно номеру слоевой линии, равен нулю /рис. 9/.

6/ Таким же образом произвести индцирование пятен остальных СЛ-I рентгенограммы /с добавлением третьего индекса соответственно номеру слоевой линии/. Если ось \vec{c}^* обратной решетки не перпендикулярна координатной плоскости обратной решетки /для неортогональных кристаллов/, то для нахождения узлов обратной решетки, соответствующих пятнам на N -ой СЛ-I при съемке кристалла, вращающегося вокруг оси \vec{c} , надо вместо величины ξ брать

$$\xi' = \xi - A_N, \quad A_N = \xi_N \operatorname{tg} \nu, \quad (15)$$

где ν - угол между осями \vec{c} и \vec{c}^* .

7/ Определить тип решетки Браве.

7. Контрольные вопросы и задания

1/ Как разделяются α и β - пятна на СЛ-I ?

2/ Как определяется направление отражений рентгеновских лучей с помощью построения сферы Эвальда и обратной решетки ? Как связаны α_N и θ ?

3/ Вывести формулы (8), (9), (13), (15).

4/ Ось вращения служит направление $[320]$. Какие линии просвечивших индексов будут лежать на нулевой, ± 1 СД-1 ?

5/ Как будет выглядеть рентгенограмма вращения, если рентгеновский луч будет падать на ось вращения кристалла под углом немного меньшим, чем 90° ?

6/ С помощью формул (13) и (14) показать, что вывод о типе решетки Браве кристалла правилен.

Литература

1. Горелик С.С., Расторгуев А.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М.: Металлургиядат. 1963.

2. Уманский М.М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. М.: Физматгиз, 1960.

3. Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.Л. Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: МГУ. 1961.

4. Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Металлургия. 1977.

5. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат. 1977.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Некоторые данные рентгеновской камеры вращения РКВ-86-А

1. Диаметр цилиндрической кассеты - 85,95 мм.

2. Размеры пленки: длина 253 ± 1 мм, ширина - до 108 мм, диаметр торцевой пленки - 92 мм.

3. Угол поворота кристалла вокруг оси - 360° , точность отсчета угла 6. Величина интервала качания - 3, 6, 10, 15° .

4. Цилиндрическая кассета позволяет регистрировать отражения по нулевой СД-1 под углами от -48 до $+40^\circ$. Торцевая кассета позволяет регистрировать СД-1 под углами выше 54° .

Техника безопасности при выполнении работы

1. Время остиривки камеры у окна рентгеновской трубки должно быть минимальным. Остиривку камеры проводить только в присутствии руководителя работ.

2. Остиривочные работы проводить при максимальном использовании защитных средств /экраны из свинца, стекла или резины, тубусы и т.д./.

3. Категорически запрещается проводить остиривку оси вращения кристалла оптическим методом у работающей рентгеновской установки.

4. У пульты работающей рентгеновской установки должно быть организовано постоянное дежурство.

Подписано в печать 12.04.90 . Формат 60x84/16.

Бумага оберточная белая. Печать оперативная. Объем 1,0 печ.л.
Тираж 100 экз. Бесплатно. Заказ № 2938

Куйбышевский госуниверситет. 443 ОИ, г. Куйбышев, ул. акад.
Павлова, 1