

ZADANIE CS3 WYZNACZANIE STAŁEJ SIECI KRYSZTAŁU LIF METODĄ DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodą pomiaru dyfrakcji rentgenowskiej za pomocą prostego dyfraktometru rentgenowskiego oraz stałej sieci kryształu LiF.

II. Wprowadzenie

II.1. Promieniowanie rentgenowskie

Promieniowanie rentgenowskie jest falą elektromagnetyczną o długościach fal od 5 pm do 10 nm. Po raz pierwszy zostało zaobserwowane przez W. Roentgena w 1895 roku. W 1901 roku przyznano mu za to pierwszą w historii nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Podstawowym i obecnie powszechnie stosowanym urządzeniem do otrzymywania promieniowania rentgenowskiego jest lampa rentgenowska. Składa się ona z dwóch elektrod: katody z drutu wolframowego oraz anody wykonanej z wybranego metalu. Rozgrzana katoda jest źródłem elektronów (proces termoemisji), które po przyspieszeniu w polu elektrycznym bombardują anodę. W efekcie bombardowania mogą powstać dwa rodzaje promieniowania rentgenowskiego: promieniowanie ciągłe oraz charakterystyczne.

Promieniowanie ciągłe (zwane historycznie również promieniowaniem hamowania) powstaje w wyniku częściowego lub całkowitego wyhamowania elektronu zderzającego się z atomami metalu anody. W wyniku takich zderzeń część energii elektronu jest wypromieniowana w postaci fotonu. W skrajnych przypadkach elektron może zostać całkowicie wyhamowany, co skutkuje wypromieniowaniem fotonu o maksymalnej dostępnej energii e·V, której odpowiada długość fali stanowiąca krótkofalową granicę otrzymywanego promieniowa rentgenowskiego i wynosi: $\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} = \frac{12,39}{V}$ Å, gdzie: λ_{min} – minimalna długość fali widma ciągłego, h – stała Plancka, e – ładunek elektronu, c – prędkość światła, V – różnica potencjałów wyrażona w kilowoltach, Å (Angstrem) – jednostka długości równa 10⁻¹⁰ m. Typowe widma promieniowania rentgenowskiego w zależności od napięcia pomiędzy anodą, a katodą przedstawia rys. 1a

Drugą składową widma promieniowania rentgenowskiego otrzymywanego przy użyciu lampy rentgenowskiej jest tak zwane **promieniowanie charakterystyczne** (rys. 1b). Powstaje ono, gdy rozpędzony elektron wybija jeden z elektronów z dolnych powłok elektronowych (najczęściej K lub L) atomu anody, a następnie na powstałe w ten sposób wolne miejsce przechodzi inny elektron z wyższego poziomu energetycznego. W efekcie tego przejścia zostaje wypromieniowany foton o energii równej różnicy energii dolnego i górnego poziomu energetycznego. Wartości tych energii zależą od liczby atomowej metalu, dlatego też długości otrzymywanych linii emisyjnych są charakterystyczne dla każdego pierwiastka i nie zależą od wartości użytego napięcia przyśpieszającego.



Rys. 1. a) Rozkład natężeń promieniowania ciągłego w funkcji długości fali dla różnych napięć przyspieszających, anoda Cu (linia przerywana odpowiada zakresowi promieniowania charakterystycznego). b) Widmo ciągłe i charakterystyczne promieniowania rentgenowskiego lampy z anodą Cu przy napięciu 39 kV.¹

Najczęściej stosowanymi materiałami do wykonania anody są metale takie jak: miedź, molibden, kobalt, chrom lub żelazo. Wybór rodzaju anody jest uzależniony od potrzeb danego eksperymentu i badanego materiału. Najbardziej intensywny jest dublet linii K_a , który składa się z bardzo silnej linii K_{a1} , oraz dwa razy słabszej K_{a2} . Często w doświadczeniach na otrzymywanych krzywych dyfrakcyjnych może być trudne rozróżnienie maksimów pochodzących od linii K_{a1} i K_{a2} (tak jak np. na rys. 1b). Dzieje się tak w przypadku pomiarów dla małych kątów albo gdy szerokości połówkowe mierzonych krzywych (FWHM, z ang. *Full Width at Half Maximum*) są duże. Dlatego też często używa się średniej ważonej długości fali K_a (w stosunku K_{a1} do K_{a2} 2:1). W poniższej podanej tabeli 1 zostały przedstawione długości fal linii charakterystycznych najczęściej używanych w dyfrakcji rentgenowskiej do badania półprzewodników.

Jednymi z najprostszych i powszechnie stosowanych urządzeń do detekcji promieniowania tzw. detektory gazowe (jonizacyjne). Zazwyczaj rentgenowskiego sa zbudowane są z cylindrycznej obudowy (spełnia funkcję katody) oraz centralnie umieszczonego drutu (anoda). Wnętrze wypełnione jest gazem (zazwyczaj argon z domieszką innego gazu). Pod wpływem wpadającego promieniowa rentgenowskiego część gazu ulega jonizacji. Powstałe w ten sposób swobodne elektrony zostają przyspieszone w polu elektrycznym wytworzonym między anodą i katodą. Jeśli przyłożone napięcie jest dostatecznie duże to elektrony poprzez kolejne zderzania z atomami gazu mogą wywołać lawinową jonizację (tzw. wzmocnienie gazowe) czego efekt jest rejestrowany w postaci sygnału prądowego. W zależności od wartości przyłożonego napięcia polaryzującego rozróżniamy kolejno: komory jonizacyjne, liczniki proporcjonalne oraz liczniki Geigera-Müllera. W tym ostatnim liczniku pochłoniecie kwantu promieniowania rentgenowskiego może zajść w dowolnym punkcie detektora, w związku z czym

¹ Rysunki z książki: P. Luger, Rentgenografia strukturalna monokryształów, PWN, Warszawa, 1989.



charakteryzuje się on bardzo dużym współczynnikiem wzmocnienia gazowego. Z drugiej strony jest niezdolny do rejestracji bardzo dużych natężeń promieniowania.

Pierwiastek (anoda)	Linia	Długość fali λ [Å]
Cu	$K_{\alpha 1}$	1,54056
Cu	$K_{\alpha 2}$	1,54439
Cu	K_{α} (średnia)	1,54184
Cu	$K_{\beta 1}$	1,39222
Мо	$K_{lpha 1}$	0,70930
Мо	$K_{\alpha 2}$	0,71359
Мо	K_{α} (średnia)	0,71073
Мо	$K_{\beta 1}$	0,63229

Tabela 1. Długości fal linii emisyjnych najczęściej używanych w dyfrakcji rentgenowskiej.²

II.2. Elementy krystalografii

Większość ciał stałych posiada budowę krystaliczną, tzn. ułożenie atomów tworzących kryształ wykazuje symetrię oraz uporządkowanie dalekiego zasięgu. Aby móc łatwo opisać taką sieć krystaliczną wprowadza się pojęcie komórki elementarnej, która jest najmniejszą, powtarzalną częścią struktury kryształu. W ogólności komórka elementarna jest równoległościanem opartym na trzech wektorach a, b i c wyprowadzonych z jednego narożnika nachylonych do siebie pod kątami α , β , i γ (rys. 2a). Długości poszczególnych wektorów nazywane są stałymi sieci, albo parametrami sieci komórki elementarnej. Zbiór jednakowych komórek elementarnych ułożonych w przestrzeni trójwymiarowej w sposób periodyczny nazywamy siecią przestrzenną (układem krystalograficznym). Wyróżniamy sześć takich układów: trójskośny, jednoskośny, rombowy, tetragonalny, heksagonalny oraz regularny. Dodatkowo komórka elementarna może być uzupełniona (centrowana) na jeden z czterech sposobów: P – centrowanie prymitywne; C – centrowanie na podstawach; F – centrowanie na wszystkich ścianach; I – centrowanie przestrzenne. Łącznie daje to czternaście tzw. sieci Bravais'go [4]. Najprostszym przykładem układu krystalograficznego jest układ regularny (potocznie zwany kubicznym), w którym wszystkie wektory sieciowe są do siebie prostopadłe i równe co do długości. Powiązane z nim są trzy typy sieci Bravais'go: P, I oraz F (rys 2b).



Rys. 2. a) Komórka elementarna. b) Trzy typy sieci Bravais'go dla układu regularnego.³

² Dane pochodzą z bazy danych programu X'Pert Data Collector PANalytical - wersja 2.2j.

³ Rysunki z książki: B.D. Cullity, Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich, PWN, Warszawa, 1964.



Ważnym pojęciem jest pojęcie płaszczyzny sieciowej, którą można opisać przez trzy **wskaźniki Millera** *h*, *k*, *l* (zapisywane w okrągłych nawiasach (rys. 3), w odróżnieniu od kierunku typowo zapisywanego w nawiasach kwadratowych). Wskaźniki Millera płaszczyzny (*hkl*) otrzymuje się znając współrzędne przecięcia osi kryształu z tą płaszczyzną, wyrażone w jednostkach stałych sieci. Przykładowo dla zaznaczonej zielonym owalem komórki: $(x_h, y_k, x_l) = (\frac{1}{2} a, a, \frac{1}{2} a)$. Stosunki stałych sieciowych do długości tych odcinków dają wskaźniki Millera, czyli tu $\left(\frac{a}{1/2a} \frac{a}{a} \frac{a}{1/2a}\right) = (2 \ 1 \ 2)$. Jeśli którykolwiek wskaźnik byłby ułamkiem nieskracalnym, to mnoży się wszystkie przez odpowiednio liczbę dobraną tak, aby wszystkie wskaźniki były liczbami całkowitymi. Jeśli płaszczyzna jest równoległa do danej osi krystalograficznej, wówczas jej wskaźnik wynosi 0, np. płaszczyzna (100) jest równoległa do osi *Y* i *Z*. Im wyższe są wartości wskaźników *h*, *k*, *l* tym kolejne płaszczyzny sieciowe znajdują się bliżej siebie, np. płaszczyzny (002) są ułożone dwa razy gęściej niż płaszczyzny (001)



Rys 3. Przykładowe płaszczyzny sieciowe wraz z ich wskaźnikami Millera.⁴ Owalem zaznaczono omówiony przykład tworzenia się wskaźników.

Ze względu na periodyczność ułożenia atomów w krysztale, każda płaszczyzna sieciowa (*hkl*) powtarza się w przestrzeni w sposób periodyczny, z okresem równym **odległości międzypłaszczyznowej** d_{hkl} . Wartość d_{hkl} zależy od układu krystalograficznego, do którego należy komórka elementarna oraz od stałych sieciowych. Dla układu regularnego o stałej sieci *a* wartość d_{hkl} wynosi:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \,. \tag{1}$$

II.3. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (prawo Bragga)

Promieniowanie rentgenowskie padając na sieć krystaliczną jest rozpraszane przez periodycznie ułożone atomy. Ponieważ typowe odległości międzyatomowe w sieci krystalicznej ciał stałych są tego samego rzędu co długość fali promieniowania rentgenowskiego (kilka –

⁴ Rysunek z książki: Z. Trzaska Durski, H. Trzaska Durska, *Podstawy krystalografii*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Warszawa, 2003.



kilkanaście angstremów (ozn.Å, 1 Å = $1 \cdot 10^{-10}$ m), możliwe jest wystąpienie zjawiska dyfrakcji i interferencji promieni rentgenowskich. Promienie ugięte ulegają konstruktywnej interferencji gdy różnica dróg optycznych fal ugiętych na kolejnych płaszczyznach sieciowych jest równa całkowitej wielokrotności długości fali padającej λ (rys. 4). Dla danej sieci płaszczyzn odległych o d_{hkl} i padającego promieniowa λ dyfrakcja nastąpi wtedy gdy promieniowanie będzie padać po kątem θ_B (kąt Bragga), który można wyznaczyć z **prawa Bragga**:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_B , \qquad (2)$$

gdzie: n - rząd dyfrakcji, $\lambda - d$ ługość fali padającej na kryształ, $d_{hkl} -$ odległość międzypłaszczyznowa dla płaszczyzn sieciowych o wskaźnikach Millera hkl, $\theta_B -$ kąt Bragga.

Mierząc doświadczalnie kąt ugięcia (mierzony względem wiązki pierwotnej) i znając długość fali padającej λ można w bardzo łatwy sposób korzystając ze wzoru (2) wyznaczyć d_{hkl} , a co za tym idzie również stałe sieciowe badanego kryształu. Oczywiście można powyższy problem odwrócić, tzn. zadać pytanie: jaki będzie kąt ugięcia ($2\theta_B$) dla tzw. refleksu *hkl* (czyli dla odbicia od płaszczyzn (*hkl*)) dla promieniowania o długości fali λ padającego na kryształ o znanych stałych sieci. Dla przykładu, jeśli interesuje nas wartość kąta $2\theta_B$ refleksu 111 dla kryształu krzemu o stałej sieci a = 5,43 Å (układ regularny) i padającego promieniowania o długości fali $\lambda = 1,5406$ Å (Cu K_{a1}) należy najpierw korzystając ze wzoru (1) obliczyć wartości d_{111} . Następnie tak otrzymane d_{111} wstawiamy do wzoru (2), z którego ostatecznie wyznaczamy wartość $2\theta_B = 28,45^\circ$ (dla n = 1).



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na sieci krystalicznej o odległościach międzypłaszczyznowych d_{hkl} (prawo Bragga). Uwaga, zwyczajowo kąt padania zaznacza się tu od płaszczyzny, a nie od normalnej do niej, jak np. w optyce.

Prawo Bragga daje nam geometryczny warunek, gdzie spodziewać ugiętej wiązki od danej sieci płaszczyzn. Natężenie wiązki ugiętej zależy również od pozycji atomów w komórce elementarnej oraz od rozkładu gęstości elektronowej tych atomów i w pewnych szczególnych sytuacjach może być zerowe. Określa to tzw. czynnik struktury, który opisuje zdolność rozpraszania promieniowania w kierunkach określonych prawem Bragga przez poszczególne atomy komórki elementarnej.

Podsumowując, aby zaobserwować dyfrakcję rentgenowską musi być jednocześnie spełniony szereg warunków: badany materiał musi posiadać strukturę krystaliczną, promieniowanie rentgenowskie musi padać na płaszczyzny sieciowe pod kątem zgodnym z prawem Bragga, detektor musi być ustawiony w pozycji promieni ugiętych na krysztale $(2\theta_B)$ oraz wybrany refleks musi mieć niezerowy czynnik struktury.



III. Pomiary

III.1. Wyposażenie

Masz do dyspozycji:

- dyfraktometr firmy LEYBOLD;
- komputer wraz z programem sterującym pracą dyfraktometru;
- kryształ LiF;
- ekran fluorescencyjny

III.2. Układ pomiarowy – działanie i obsługa dyfraktometru.

Do pomiaru dyfrakcji rentgenowskiej posłuży dyfraktometr LEYBOLD, którego schemat został przedstawiony na rys. 5. W dyfraktometrze można wyróżnić trzy podstawowe elementy składowe: komora lampy rentgenowskiej (d), komora eksperymentalna (e) i panel sterujący (b). Dyfraktometr wyposażony jest w lampę rentgenowską o anodzie miedzianej. Lampa podczas pracy wydziela bardzo dużo ciepła, dlatego komora w której się znajduje jest ciągle chłodzona powietrzem. W bocznej ścianie komory eksperymentalnej umieszczona została szczelina formująca wiązkę. Taka wiązka pada na stolik pomiarowy, na którym umieszcza się próbkę. Dalej znajduje się ramię detektora, na którym jest zamocowany licznik Geigera-Müllera.



Rys. 5. Schemat budowy dyfraktometru LEYBOLD.⁵

W pomiarze dyfrakcji rentgenowskiej bardzo ważną rolę odgrywa geometria pomiarowa i związane z nią kąty (rys.6).

• kąt 2θ – kątowa pozycja detektora. Kątowa pozycja maksimum wiązki pierwotnej (wiązki padającej) powinna odpowiadać wartości $2\theta = 0^{\circ}$.

W przypadku dyfraktometru LEYBOLD oraz programu *X-ray Apparatus* po wyborze trybu *SENSOR* wartość kąta 2θ jest wyświetlana w okienku oznaczonym β .

⁵ Rysunek z instrukcji do dyfraktometru LEYBOLD, *Instruction sheet 554 8000*.



• kąt padania ω – kątowa pozycja stolika pomiarowego. Gdy ω = 0, wiązka pada równolegle do płaszczyzny stolika.

W przypadku dyfraktometru LEYBOLD oraz programu X-ray Apparatus wartość kąta ω jest wyświetlana w okienku oznaczonym β po wyborze trybu TARGET albo Coupled.



Rysunek 6. Schemat pokazujący kąty ω i 2θ . Kąt 2θ liczony jest od wiązki padającej.

Mody pracy dyfraktometru:

- 1) tzw. **skan** ω rejestracja natężenia wiązki ugiętej w funkcji kąta ω (obrót stoliczka/próbki), przy zachowaniu ustalonej wartości kąta 2 θ (ustalona pozycja detektora, zwykle dobrana tak, by odpowiadała wartości podwojonego kąta Bragga mierzonego refleksu). Skan ω pozwala rejestrować natężenie promieniowania ugiętego na płaszczyznach sieciowych o identycznych odległościach międzypłaszczyznowych, ale o różnej orientacji. W programie sterującym skan ω oznaczony jest jako Target.
- 2) tzw. skan 2θ rejestracja natężenia wiązki ugiętej na próbce w funkcji kąta detektora 2θ (obrót detektora), przy zachowaniu stałej wartości kąta ω (pozycja próbki pozostaje bez zmian). Kąt ω jest dobierany tak aby próbka znajdowała się w położeniu spełniającym warunek Bragga. Skan 2 θ pozwala na pomiar natężenia promieniowania ugiętego na płaszczyznach tak samo zorientowanych względem wiązki padającej, ale o różnych odległościach międzypłaszczyznowych. Najczęściej jest on wykorzystywany w procedurze ustawiania detektora w pozycji spełniającej warunek Bragga dla badanej próbki.

W programie sterującym skan 2θ oznaczony jest jako Sensor.

3) tzw. skan $\omega/2\theta$ – rejestracja natężenia wiązki ugiętej na próbce w funkcji kąta ω (obrót próbki), przy równoczesnej zmianie kąta detektora 2θ (obrót detektora). Obrót stoliczka i detektora są mechanicznie sprzężone tak, że zmiana pozycji kątowej detektora jest dwa razy większa od zmiany pozycji kątowej stoliczka(próbki): $\Delta_{2\theta} = 2\Delta_{\omega}$. Skan $\omega/2\theta$ jest podstawowym skanem w badaniach dyfrakcji. Jeśli kąt padania ω jest wyznaczony względem płaszczyzn krystalograficznych (procedura określenia offsetu) skan ten pozwala zrealizować warunek Bragga i zaobserwować refleks od tych płaszczyzn.

W programie sterującym skan $\omega/2\theta$ oznaczony jest jako Coupled. W trybie Coupled w okienku oznaczonym β wyświetlana jest wartość kąta ω .



UWAGI:

- Z dyfraktometrem należy obchodzić się delikatnie.
- Nie wolno zasłaniać otworów wentylacyjnych.
- Nie wolno szarpać za drzwiczki podczas pomiaru (zwłaszcza zabronione są wszelkie siłowe próby ich otwarcia). Aby móc otworzyć drzwiczki najpierw należy zakończyć pomiar/wyłączyć wysokie napięcie zasilające lampę.
- Absolutnie **nie wolno** próbować obracać ramieniem detektora lub stolikiem próbki ręką. Można to robić tylko przy użyciu panelu sterowania lub programu sterującego.
- Absolutnie nie wolno dotykać okienka licznika Geigera-Müllera.
- Należy uważać na przewód wychodzący z licznika, żeby o nic nie zahaczał.
- Błędne wykonanie procedury "zerowania offsetu" (wciśnięcie kombinacji *Target* + *Coupled* + β*Limits* przy położeniu detektora innym niż 0°) może skutkować zablokowaniem możliwości poprawnego ustawienia detektora. W takim przypadku należy wcisnąć przycisk *RESET* (znajdujący się na panelu sterującym) i rozpocząć procedurę pomiarową od samego początku (włącznie z ustawieniem zera detektora).
- Jeśli dyfraktometr uniemożliwia ustawienie zadanego napięcia i natężenia na lampie (np. nie można uruchomić pomiaru) należy sprawdzić czy drzwiczki zamykające obie komory (pomiarową oraz z lampą) są domknięte. Niedomknięcie drzwiczek jest sygnalizowane mruganiem wartości natężenia na wyświetlaczu dyfraktometru ("0 c/s").

III.3. Próbka i offset.

Próbka to monokryształ LiF, w formie sztabki zbliżonej do prostopadłościanu, o strukturze regularnej pokazanej na rysunku 7.



Rys.7. Komórka elementarna LiF⁶. Małe kulki oznaczają kryształy litu, duże – fluoru.

Interesuje nas stała sieci tego kryształu, więc chcielibyśmy przeprowadzić pomiar $\omega/2\theta$ w konfiguracji $\omega = \theta_B$. A priori nie wiadomo jednak, jak wycięty jest kryształ i czy po umieszczeniu na stoliczku, jego górna powierzchnia będzie równoległa do płaszczyzn krystalograficznych. W ogólności nie musi tak być. Mamy wtedy do czynienia z offsetem (rys. 8), który należy uwzględnić w konfiguracji próbki do pomiarów.

⁶ https://physicsopenlab.org/2018/01/23/lithium-fluoride-lif-crystal/





Rys. 8. Konfiguracja pomiaru próbki z offsetem.

Offset jest wyrażony wzorem: $offset = \omega - \theta$, gdzie θ jest połową kąta 2θ . Offset ma sens poprawki kątowej, w której zawierają się poprawki związane zarówno z odchyleniem o kąt φ płaszczyzn sieciowych od fizycznej powierzchni kryształu (np. krzywo wycięta próbka), jak również wszelkie niedokładności wynikające np. z montażu próbki (nierówna powierzchnia stolika pomiarowego). Offset może przyjmować wartości dodatnie jak i ujemne w zależności od danej sytuacji geometrycznej.

III.4. Wykonanie pomiaru

1. Podłącz dyfraktometr do komputera sterującego. Włącz główne zasilanie dyfraktometru (włącznik z boku urządzenia). Uruchom program *X-ray Apparatus* na komputerze sterującym. Sprawdź odległość okienka detektora od osi obrotu (powinna wynosić około 6 cm, rys. 9). Naciśnij RESET na panelu sterującym dyfraktometru i poczekaj na ustawienie się stolika i detektora.



Rys. 9. Komora eksperymentalna dyfraktometru LEYBOLD

 Kalibracja (ustalenie zera) skali 2θ. Zdemontuj stolik pomiarowy. W programie sterującym uruchom okno Settings (F5), a następnie kolejno: kliknij Crystal calibration, zaznacz pole 0° (without target table), kliknij Start search. Gdy dyfraktometr zakończy procedurę kalibracji zera wiązki naciśnij Adopt.



3. **Zbadanie profilu wiązki padającej**. Ustaw dla lampy warunki 25 kV i 0,01 mA, następnie wykonaj pomiar natężenia wiązki padającej w funkcji kąta 2θ (skan 2θ wokół $2\theta = 0^{\circ}$) klikając tryb *Sensor* a następnie *Scan*. Zanotuj wybrane warunki pomiaru (zakres, krok oraz czas pomiaru) i zapisz pomiar do pliku. Pomiar nie powinien trwać dłużej niż 10 minut.

Usuń wszystkie dane pomiarowe w programie *X-ray Apparatus* (klawisz *F*4). Zamontuj stolik pomiarowy.

- 4. **Obserwacja wiązki na ekranie fluorescencyjnym**. Zamontuj na stoliku ekran fluorescencyjny, a następnie osłony zaciemniające komorę próbki. Zaobserwuj ślad wiązki padającej dla kilku różnych wartości kąta ω ($\omega > 10^{\circ}$) przy parametrach lampy 35 kV, 1 mA i detektorze ustawionym około 30° od pozycji wiązki padającej.
- 5. Pomiary dyfrakcji na kryształe LiF.
 - Zamontuj próbkę (kryształ LiF) po ściągnięciu ekranu fluorescencyjnego ze stolika. Próbkę należy montować bardzo delikatnie. Bardzo istotne jest, aby próbka leżała płasko na stoliku pomiarowym i była dosunięta do jego krawędzi od strony wiązki padającej.
 - Wyznaczanie offsetu. Ustaw detektor na pozycji 2θ_B ≈ 44-46°, a próbkę na pozycji ω = θ_B. Ustaw parametry lampy: 35 kV i 0,25 mA. Wykonaj skan ω (wybierz tryb *Target* i kliknij *Scan*) wokół przyjętej wartości (odchylenie nie więcej niż kilka stopni). Ustal położenie kątowe maksimum natężenia i ustaw próbkę w takiej pozycji (kąt ω). Następnie w podobny sposób wykonaj skan 2θ, ustal położenie kątowe maksimum natężenia i ustaw próbkę w takiej pozycji (kąt ω). Następnie w podobny sposób wykonaj skan 2θ, ustal położenie kątowe maksimum natężenia i ustaw w jego pozycji detektor (kąt 2θ). W kolejnych krokach należy wykonywać na zmianę powyższe skany i za każdym razem ustawiać się w maksimum natężenia, aż do osiągnięcia maksymalnej wartości natężenia. Przy każdym pomiarze należy odpowiednio ustalić zakres pomiarowy, krok oraz czas pomiaru. Zacznij od dużego zakresu i dużej wartości kroku, a skończ na odpowiednio małym zakresie i najmniejszym możliwym kroku. Powyższa procedura powinna doprowadzić do ustawienia badanego kryształu LiF w warunkach dyfrakcji na płaszczyznach (002). Zanotuj uzyskane wartości ω i 2θ dla wartości maksymalnej natężenia.
 - Oblicz, jaką wartość ma offset (offset = ω θ). Pamiętaj, że offset może przyjmować wartości zarówno dodatnie jak i ujemne. W przypadku tego ćwiczenia wartość bezwzględna offsetu powinna być poniżej 1°. Jeśli wyszłaby powyżej 1° należy sprawdzić obliczenia. A jeśli wyjdzie powyżej 5° należy powiadomić o tym asystenta prowadzącego ćwiczenie i przeprowadzić procedurę pomiarową od samego początku (tj. od kalibracji skali 2θ).
 - Kalibracja skali ω : ustaw detektor w pozycji $2\theta = 0^\circ$, a próbkę w pozycji $\omega = offset$ (nawet gdy wyszła liczba ujemna). Następnie jednocześnie naciśnij na panelu dyfraktometru kombinację trzech przycisków: *Target* + *Coupled* + $\beta Limits$. Jest to procedura zerowania *offsetu*, teraz kąt ω będzie liczony od płaszczyzn (002), (nie od powierzchni próbki), a kąt θ będzie automatycznie spełniał warunek $\omega = \theta$.



Ustaw detektor w pozycji 2θ równej wartości odpowiadającej maksymalnemu natężeniu wiązki ugiętej (wartość otrzymana w procedurze ustawiania próbki w warunkach dyfrakcji na płaszczyznach (002)). Próbkę ustaw w pozycji ω = θ. Ustaw parametry lampy na 35 kV i 1 mA. Wykonaj szybki, testowy skan ω/2θ w celu ustalenia zakresu pomiarowego.

Usuń wszystkie dane pomiarowe w programie X-ray Apparatus (klawisz F4).

- Wykonaj skan ω/2θ (Coupled) refleksu 002. Pomiar wykonaj z najlepszym możliwym krokiem (0,01°). Czas pomiaru (na krok) dobierz tak aby pomiar był w miarę dokładny, ale aby nie trwał zbyt długo. UWAGA: przed uruchomieniem pomiaru koniecznie oblicz całkowity czas pomiaru przy zadanych parametrach (zakres, krok, czas). Parametry lampy ustaw na 35 kV i 1 mA. Zapisz dane pomiarowe do pliku. Zanotuj parametry pomiaru (zakres, krok oraz czas pomiaru).
- Wykonaj skan ω/2θ (Coupled) w szerokim zakresie kątów. Pomiar wykonaj od zera do kątów takich aby obejmowały refleks (002). Krok i czas pomiaru (na krok) dobierz tak aby pomiar skończył się przed końcem zajęć. UWAGA: przed uruchomieniem pomiaru koniecznie oblicz całkowity czas pomiaru przy zadanych parametrach (zakres, krok, czas). Parametry lampy ustaw na 35 kV i 1 mA.

Zapisz dane pomiarowe do pliku. Zanotuj parametry pomiaru (zakres, krok oraz czas pomiaru).

6. **Zakończenie pomiarów**: zdejmij próbkę z uchwytu i schowaj ją do pudełka. Wyłącz dyfraktometr.

IV. Analiza danych

• Wykonaj wykres natężenia w funkcji kąta 2θ dla pomiaru wiązki pierwotnej. W tym celu użyj odpowiednich danych z pliku pomiarowego (rys. 10). Do otrzymanych danych pomiarowych dopasuj funkcję Gaussa i określ kątową pozycję maksimum natężenia. Na podstawie otrzymanych danych zdecyduj czy skala kątowa 2θ była poprawnie skalibrowana.

Settings	File Edit Format View Help
X Ray Apparatus Crystal General Goriometer Parameter U = 25.0 V Apparatus Coupled U = 25.0 kV Benare 2.00 Coupled I = 0.03 MA Benare Current actions HV Replay Zero Loudspooker	2 1 0.02 2 0 1 0 0 0 0 1 n&r n n n 0 0 0 0 0 1 n&r n 0 0 0 0 0 0 1 n&r n 0 0 0 0 0 0 1 pm 20 100 10 0 0 0 0 0 1 E kev 5 40 10 0 0 0 0 0 1
Close Crystal calibration Help	R 1/5 -0.0001 3321.1501 1000 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0 1 Liczba punktów pomiarowych 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
	2.5 Dane pomiarowe

Rys. 10. Struktura danych pomiarowych zapisanych do pliku o rozszerzeniu .xry.



- Wykonaj wykres natężenia w funkcji kąta 2θ dla pomiaru $\omega/2\theta$ refleksu 002 kryształu LiF. Pamiętaj, że dane pomiarowe w tym przypadku są wyrażone w skali ω . Do otrzymanych danych pomiarowych dopasuj funkcję Gaussa i określ pozycję kątową maksimum natężenia oraz szerokość połówkową krzywej. Otrzymana wartość pozycji maksimum będzie odpowiadała θ_B dla refleksu 002 LiF, a szerokość połówkową przyjmij jako błąd graniczny θ_B . Przyjrzyj się otrzymanemu wykresowi i zdecyduj, jakiej długości fali odpowiada otrzymany sygnał. Zastanów się, czy widoczne są np. dwa maksima pochodzące od linii $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$.
- Dla wybranej długości fali oraz kąta θ_B oblicz z prawa Bragga wartość odległości międzypłaszczyznowej d_{002} oraz jej niepewność. Następnie wyznacz stałą sieci badanego kryształu wraz z jej niepewnością oraz przeprowadź test 3σ porównując otrzymaną wartość z wartością tablicową (4,027 Å).
- Wykonaj wykres natężenia w funkcji kąta 2θ dla pomiaru ω/2θ refleksu dla całego zakresu kątowego. Ponownie pamiętaj, że dane pomiarowe w tym przypadku są wyrażone w skali ω. Określ z otrzymanego widma minimalną długość fali widma ciągłego lampy oraz położenie widocznych linii promieniowania charakterystycznego. Porównaj zmierzoną minimalną długość fali widma ciągłego z wartością oczekiwaną i postaraj się zidentyfikować linie promieniowania charakterystycznego.

W każdym przypadku należy przeprowadzić stosowny rachunek niepewności. Jeśli na którymś z etapów analizy danych prowadzisz dopasowanie zależności modelowej metodą najmniejszych kwadratów, obowiązkowo podaj postać dopasowywanej funkcji oraz określ przyjęte niepewności. Podaj uzasadnienie wyboru zmiennej niezależnej, za wyjątkiem sytuacji, w których ona jest z góry narzucona. Przeprowadź walidację modelu uwzględniającą zasadność pomiarowych. przyjętych niepewności Jako wynik dopasowania podaj estymaty dopasowywanych parametrów wraz z ich niepewnościami. W uzasadnionych przypadkach przedyskutuj istotność dopasowywanych parametrów. Do dobrej praktyki należy również w przypadku dopasowania funkcji opisanej więcej niż jednym parametrem podanie kowariancji i współczynników korelacji parametrów, a także wykresu reszt z tego dopasowania oraz jego dyskusja.

Pamiętaj też, że najczęściej używana metoda najmniejszych kwadratów wymaga wyników pomiarowych, z których każdy uzyskany jest w niezależnym akcie pomiarowym. Nie mają takiego charakteru wielkości uzyskane np. w wyniku odejmowania jednej ustalonej wartości od wszystkich wyników pomiarów, jeśli wartość odejmowana pochodzi z pomiaru.

V. Dodatkowe uwagi odnośnie do raportu

Nim przygotujesz raport, zaznajom się z uwagami zawartymi w <u>wymaganiach dotyczących</u> <u>raportu</u> zamieszczonymi na stronie pracowni. Absolutnie zalecane jest także świadome przyjrzenie się redakcji tekstu, a także tabel, rysunków i wzorów, sposobów ich numerowania, tytułowania i opisywania w dowolnym, ale wydanym przez uznane wydawnictwo, akademickim podręczniku do fizyki, jak również zajrzenie do kilku publikacji w różnych czasopismach naukowych, co może ułatwić podjęcie decyzji co do podziału Twego raportu na części.

W raporcie **obowiązkowo** zamieść wszystkie surowe wyniki pomiarów tak, aby sięgając jedynie do raportu i bez potrzeby odwoływania się do protokołu z doświadczenia można było wykonać pełną i niezależną analizę Twych danych. Pamiętaj, że w niektórych przypadkach



uzasadnione jest przeniesienie tych danych do Suplementu. W przypadku bardzo dużej liczby danych pomiarowych (np. zebranych komputerowo) dopuszczalne jest umieszczenie danych nie w formie tabel, ale w formie wykresów. Wówczas oryginalne dane należy dołączyć do raportu w formie cyfrowej (np. w wiadomości email do prowadzącego).

VI. Literatura uzupełniająca

- Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1995;
- B.D. Cullity, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, PWN, Warszawa, 1964 lub Elements of X-Ray Diffraction, Pearson New International Edition, 2014
- <u>https://www.youtube.com/watch?v=QHMzFUo0NL8&t=4s</u>, filmik jednego z producentów spektrometrów rentgenowskich
- <u>https://www.youtube.com/watch?v=n5qZMgOnsAs</u> z JIAM Diffraction Facility

VII. Pytania i zadania definiujące wymagania do ćwiczenia

Zadanie 1. Wyznacz wskaźniki Millera następujących płaszczyzn.



Zadanie 2. Narysuj płaszczyznę (111) oraz (002) dla kryształu o strukturze regularnej.

Zadanie 3. Oblicz odległość międzypłaszczyznową d_{002} dla kryształu LiF. Przyjmij, że stała sieci wynosi 4,027 Å i skorzystaj ze wzoru (1). Następnie oblicz z prawa Bragga wartość kąta $2\theta_B$ dla płaszczyzn 002 (tzw. refleksu 002) dla promieniowania Cu K_{α} (we wzorze (2) przyjmij n = 1).

Zadanie 4. W powyższym zadaniu, policz jakiego rozszczepienia kątowego spodziewamy się dla Cu K_{α 1} i CuK_{α 2} ?

Zadanie 5. Stała sieci kryształu krzemu wynosi a = 5,43 Å (układ regularny). Oblicz wartość kąta θ_B dla refleksów *hkl*: 002, 004 i 006, jeśli na kryształ pada promieniowanie Cu $K_{\alpha 1}$ (przyjmij n = 1). Pamiętając, że $\theta_B < 90^\circ$ określ jaki najwyższy refleks typu 00*l* można teoretycznie zmierzyć dla danego promieniowania. Innymi słowy określ wartość l_{max} .



Zadanie 6. Jak zmieni się wartość l_{max} z problemu 1 jeśli tym razem na kryształ pada promieniowanie Mo $K_{\alpha 1}$.

Zadanie 7. Stała sieci kryształu GaAs wynosi a = 5,51 Å (układ regularny). Oblicz wartość kąta θ_B dla refleksu 111 jeśli na kryształ pada promieniowanie: a) Cu $K_{\alpha 1}$, b) Cu $K_{\alpha 2}$, c) Cu K_{α} . Oblicz różnicę w kątowych pozycjach maksimów dla poszczególnych długości fali i porównaj ją z wartością 0,01° (najmniejszy możliwy krok pomiarowy dyfraktometru Leybold)

Zadanie 8. Wykonaj obliczenia problemu 3 dla refleksu 333. Następnie powtórz obliczenia przyjmując, że tym razem pada promieniowanie z lampy o anodzie Mo. Dla którego refleksu i której anody możliwa jest łatwiejsza obserwacja rozszczepienia maksimum (dubletu) natężenia na linie $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$?

Opracowanie: Grzegorz Kowalski, Mateusz Tokarczyk, 2021 r.

