BENDRASIS PROGRAMAVIMO DOKUMENTAS	EUROPOS SĄJUNGA Europos socialinis fondas	ŠVIETIMO IR MOKSLO MINISTERIJA	

KURKIME ATEITĮ DRAUGE!

2004-2006 m. Bendrojo programavimo dokumento 2 prioriteto „Žmogiškųjų išteklių plėtra“ 4 priemonė „Mokymosi visą gyvenimą sąlygų plėtra“

Projekto sutarties numeris: **ESF/2004/2.4.0-K01-160/SUT-261**
Projekto pavadinimas: **Inovatyvūs mokymosi metodai ir naujausios technologijos gamtos mokslų bakalaurų rengimui**

FIZ 324. KIETASIS KŪNAS IR ELEKTRONIKA

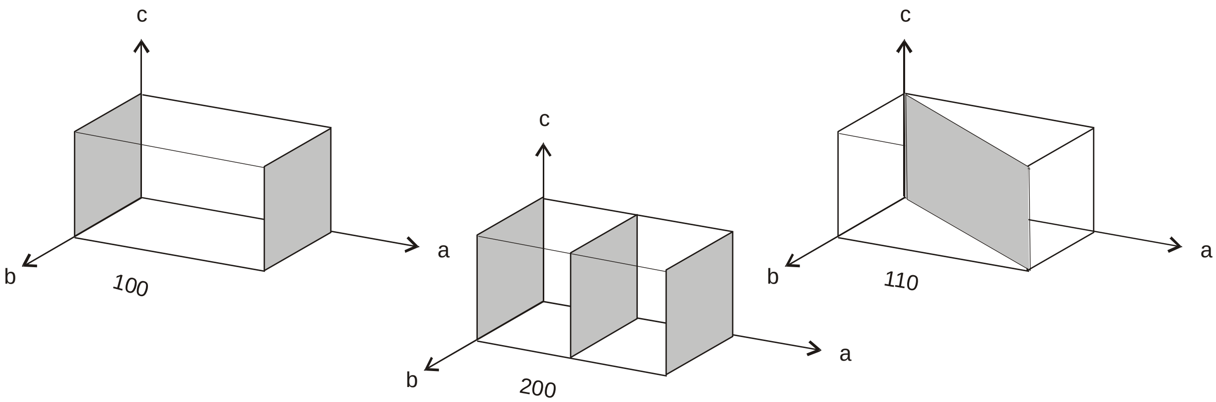
Laboratorinis darbas

Nanokristalinių medžiagų struktūriniai tyrimai γ-difraktometru

1. Bragg`o dėsnis

Elektronai, esantys atomuose, patekę į kintamą elektromagnetinį lauką atlieka svyravimus, kurių dažnumas sutampa su krintančių elektromagnetinių bangų dažnumu. Jų išspinduliuojamos bangos sumuojasi (vyksta superpozicija) ir, kadangi jos nekoherentinės, dauguma jų naikina viena kitą. Tačiau, kristalinėse medžiagose, kai kuriomis kryptimis bangos sumuojasi ir registruojamas intensyvus kryptingas elektromagnetinės energijos srautas. Tokiu būdu, į difrakcinius spindulius galima žiūrėti, kaip į išsklaidytų elektromagnetinių bangų visumą, kurioje tam tikromis kryptimis išsipildo bangų intensyvumo stiprinimo sąlyga.

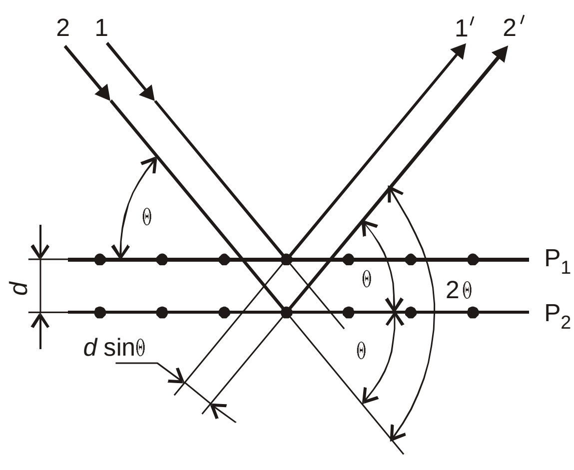
Tai pakankamai sudėtingas matematinis uždavinys, kuris paaiškina difrakcinių maksimumų susidarymą tam tikromis kryptimis. Kristalo simetrija aprašoma elementaria gardele ir jos erdvine orientacija. Tai pasiekiama įvedus pažymėjimus *h, k* ir *l* – tai sveiki skaičiai, indeksai, kurie nusako atkarpos ilgį *a*-ašyje, *b*-ašyje ir *c*-ašyje, atitinkamai, kurias atkerta elementari gardelė, kaip parodyta 1.1 paveiksle.



Paveikslas 1.1. Kristalografinių plokštumų žymėjimas

Skaičius 0 nurodo, kad plokštuma yra lygiagreti tai ašiai. Pavyzdžiui, (2,2,0) reiškia, kad nurodyta plokštuma atkerta *a* ir *b* ašis taškuose 2/2 ir yra lygiagreti *c* – ašiai. Priminsime, kad kalbant apie spindulių difrakciją turime galvoje apie vaizdus kuriuos formuoja atspindėti spinduliai.

Panagrinėkime dvi lygiagrečias plokštumas, kuriose yra tvarkingai išdėstyti atomai 1.2. paveiksle.



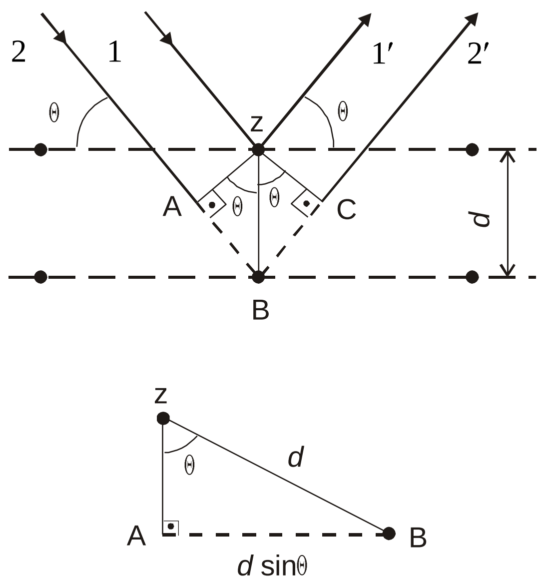
Paveikslas 1.2. Krintančių (1ir 2) ir atspindėtų (1′ ir 2′) scheminis pavaizdavimas

Atstumą tarp plokštumų, kuris sutampa su atstumu tarp atomų, pažymėkime raide *d*. Tegul į paviršių krinta du spinduliai, pažymėti 1 ir 2, atitinkamai, sudarytas kampas Θ su parodytomis plokštumomis. Atspindėti spinduliai $1'$ ir $2'$ formuos atspindžio maksimumą, jeigu jie yra vienodose fazėse, o tai bus, jeigu nueitų kelių skirtumas tarp interferuojančių spindulių lygus sveikam bangų skaičiui λ. Matematiškai išsakytą sąlygą aprašo Bragg`o (*Bragg*) dėsnis.

$2d\sin\Theta = n\lambda$, kur n sveikas skaičius.

Jeigu nagrinėti trimatį atvejį, tai atstumas d aprašomas h, k ir l indeksais priklausomai nuo gardelės formos. Iš to seka, kad kampų 2Θ reikšmės, prie kurių registruojami atspindžio maksimumai, išsireiškia per gardelės parametrus, nusakančius jų erdvinį išdėstymą. Atspindėtų bangų amplitudės priklauso nuo elektronų savybių atome. Tokiu būdu, smailių amplitudės difraktogramose priklauso nuo atomų rūšies ir kurioje gardelės vietoje jos randasi. Plokštumos, kuriose elektronų tankis yra maksimalus, formuos intensyvius atspindėtų elektromagnetinių bangų srautus.

Bragg`o dėsnio išvedimas paaiškinamas 1.3 paveiksle.



Paveikslas 1.3. Bragg`o dėsnio išvedimas. Apatinis spindulys (2) turi nueiti papildomą kelią (AB+BC), kad po atspindžio (2′) išliktų lygiagretus pirmajam (1′)

Maksimumai difraktogramoje atitiks kampus, prie kurių stebimas superpozicijos maksimumas. Spinduliai 1 ir 2, pavaizduoti 1.3 paveiksle, formuos maksimumą, jeigu jų kelių skirtumas $AB+BC$ yra lygus sveikam bangų skaičiui

$$n\lambda = AB + BC \qquad (4.6)$$

Iš trikampio, pavaizduoto paveikslėlyje, seka, kad $AB = d\sin\Theta$, o $AB=BC$, todėl galutinė išraiška $n\lambda = 2d\sin\Theta$, t. y. gaunamas Bragg`o dėsnis.

Bendru atveju $d=d_{hkl}$, t. y. priklauso nuo Milerio indeksų h, k ir l ir gardelės konstantos a. Pavyzdžiui, kristalinėms medžiagoms su kubine simetrija

$$d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad (1.1)$$

Simetrijos išraišku suvestine atrodo taip

Kubinė $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \qquad (1.2)$$

Tetragonalinė $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2} \qquad (1.3)$$

Ortorombinė $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2} \qquad (1.4)$$

Heksagonalinė $$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2} \qquad (1.5)$$

Rombohedrinė $$\frac{1}{d^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)} \qquad (1.6)$$

Monoklininė $$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2\sin^2\beta}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}-\frac{2hl\cos\beta}{ac}\right) \qquad (1.7)$$

Reikia paminėti, kad Bragg`o lygtis yra būtina sąlyga, bet kartais nepakankama difrakciniam maksimumui susidaryti. Lygtis nusako difrakcijos kampus tais atvejais, kai atomai randasi gardelės mazguose. Tačiau atomai gali rastis ir kitose pozicijose, pavyzdžiui, plokštumos centre ar gardelės viduje. Minėti atomai gali skleisti bangas, kurios naikins difrakcinius maksimumus, nusakytus Bragg`o lygtimi. Pavyzdžiui, kristalinės medžiagos su taip vadinama *bcc* struktūra formuoja difrakcinius maksimumus, kai $h+k+l$ yra ne porinis skaičius, tuo tarpu, kai *fcc* simetrijos kristaliniai kietėji kūnai formuoja difrakcines smailes, kai h, k ir l yra arba poriniai, arba neporiniai skaičiai.

Pavyzdys 1: surasti atstumą tarp plokštuminį ir difrakcijos maksimumų kampus. Medžiaga – geležis, *fcc* struktūra. Geležies gardelės pastovioji – 0.2866 nm. γ-spindulių bangos ilgis – 0.1790nm.

Ieškosime difrakcijos maksimumą atitinkanti (220) simetrijos plokštumai.

Sprendimas

(i) a=0.2866 nm, ir h= 2, k=2 ir ℓ=0, todėl

$$d_{hk\ell} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}} = \frac{0.2866}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}} = 0.1013\,\text{nm}$$

(ii) Difrakcijos smailės maksimumo padėtis kampų mastelyje randame pasinaudojant Brag`o formule n=1

$$\sin\Theta = \frac{n\lambda}{2d_{hk\ell}} = \frac{1\cdot 0.1790}{2\cdot 0.1013} = 0.884$$

$$\Theta = \sin^{-1} 0.884 = 62.13^\circ$$

Difrakcijos kampas lygus 2Θ, t.y. 2Θ=124.26 deg.

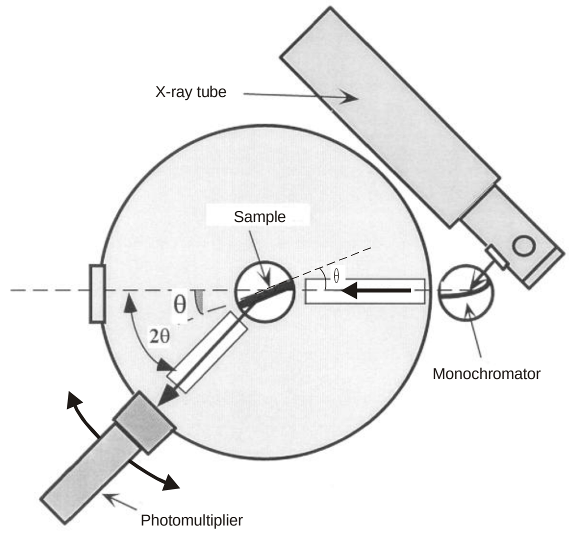
Pavyzdys 2. Gauta vario difraktograma panaudojant γ-spindulius su bangos ilgiu λ=1.315Å Pirmos eilės n=1 difrakcijos smailė rasta esant 2Θ=50.5 deg. Paskaičiuoti atstumą tarp plokštumų formuojančių difrakcinį maksimumą.

Sprendimas

Pasinaudokime lygtimi $2d\sin\Theta = n\lambda$. Įstačius reikšmes: n=1, λ=1.315Å, Θ=25.25°, gauname d=1.541Å.

2. Eksperimentinė dalis

Θ-2Θ goniometras. Mechaninė konstrukcija, susidedanti iš pavyzdėlio laikiklio, detektoriaus ir mazgų judėjimą valdančios dalies, vadinamas goniometru.



Paveikslas 2.1 γ-spindulių difraktometro schema

2.1 paveiksle pavaizduotas *Bragg`o-Brentano* goniometras. Atstumas nuo γ-spindulių fokalinės plokštumos šaltinio iki pavyzduko yra lygus atstumui nuo pavyzduko iki detektoriaus. Judant pavyzduko laikikliui ir detektoriui greičiams santykiu 1:2 difrakcinis spindulys fokusuosis į pastovaus spindulio apskritimą. Detektorius juda išilgai šio apskritimo.

Θ-2Θ goniometrą sudaro fiksuotas (nejudantis) γ-spindulių šaltinis, pavyzdukas juda sudarydamas kampą Θ, o detektorius kampą 2Θ.

Dirbant su nanokristalinėmis medžiagomis labai svarbu, kad jų paviršiai būtų lygiagretūs ir nešiurkštūs. Reikia siekti, kad analizuojamas paviršius būtų homogeninis. Jeigu nanomedžiagos yra miltelių formoje, tai reikia juos gerai sumaišyti, kad nebūtų orientuoto plokštumų pasiskirstymo. Tik kristalitai, kurių atspindžio plokštumos *(h, k, l)* yra lygiagrečios pavyzdžio paviršiui, formuos difrakcines smailes. Jeigu milteliai gerai išmaišyti, kiekvieną difrakcinį maksimumą formuos tas pat kristalitų skaičius. Skenuojant kampą Θ gausime visus galimus difrakcinius maksimumus.