**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный технический университет»**

Кафедра «Химическая технология и биотехнология»

Методические указания к выполнению лабораторных работ

**по дисциплине
«Методы анализа состава и структуры вещества»**

Омск - 2016

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Получение и обработка дифрактограмм предлагаемых наноматериалов

Цель работы: Определение фазового состава тонких пленок по их рентгендифрактограммам.

1. Краткая теория

Развитие современной техники, особенно микроэлетроники, связано с работами в области создания новых полупроводниковых, сверхпроводниковых, сверхчистых, сверхпрочных материалов, которые в большинстве случаев являются структурно чувствительными. Поэтому как на стадии разработки и изучения свойств новых материалов, так и на стадии отработки технологии их получения и изготовления приборов используются современные методы исследования структуры веществ: микроскопические, рентгенографические, электронографические и другие.

Рентгеноструктурный анализ, основанный на явлении дифракции рентгеновских лучей, позволяет решать следующие задачи:

а) определение типа элементарной ячейки кристаллов, ее формы, параметров, числа атомов в ячейке, расположение атомов в ячейке;

б) определение химического и фазового состава;

в) определение ориентации монокристалла или конгломерата мелких кристаллов в поликристаллическом образце относительно некоторой плоскости (текстуры);

г) изучение различного вида дефектов в кристаллах.

Разные задачи и области применения рентгеноструктурного анализа требуют различных методических приемов и аппаратуры, в том числе устройств для получения и регистрации дифракционной картины.

В настоящей работе излагаются основы рентгеновского фазового анализа, объектом исследования которого являются, как правило, порошки и пленки.

2.2 Рентгеновское излучение

Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитное излучение с длиной волны от 10^{-14} до 10^{-7} м. Условно рентгеновское излучение подразделяется на мягкое с $\lambda > 2*10^{-10}$ и жесткого с $\lambda < 2*10^{-10}$ м.

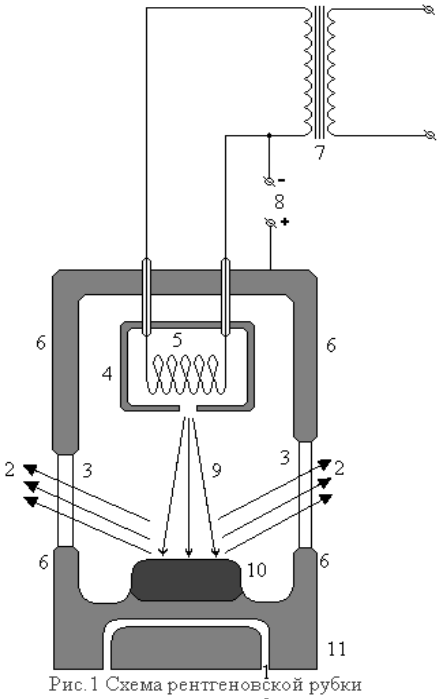


Рис.1 Схема рентгеновской рубки
1 - система водяного охлаждения анода; 2 - поток рентгеновского излучения; 3 - выпускные окна; 4 - катод; 5 - спираль катода; 6 - корпус трубки; 7 - накальный трансформатор; 8 - источник всокого напряжения; 9 - поток электронов; 10 - анод; 11 - медное основание.

Наиболее распространенный источник рентгеновских лучей - рентгеновская трубка, в которой ускоренные электрическим полем электроны бомбардируют металлический анод (рис.1).

2.2.1 Спектры рентгеновских лучей

Существуют два типа рентгеновского спектра: непрерывный и линейный.

Непрерывный (тормозной) спектр испускают быстрые электроны в результате их мгновенного торможения при столкновении с атомами вещества анода. Интенсивность тормозного излучения распределена по всем длинам волн вплоть до коротковолновой границы λ_0, на которой фотонов равна энергии eV бомбардирующих электронов: $h\nu = eV$, т.к. $\lambda\nu = c$, то $\lambda = ch/Ve$ или $\lambda_0 = (12{,}41/V)10^{-7}$м,

здесь e – заряд электрона, Кл;

V – напряжение на рентгеновской трубке, В;

c – скорость света, м/с;

h – постоянная Планка, Дж*с.

С повышением напряжения на рентгеновской трубке увеличивается интенсивность непрерывного спектра, а его граница смещается в сторону коротких волн. При некоторых определенных для данного материала анода ускоряющих напряжениях на фоне непрерывного спектра возникает линейчатый

спектр, причем интенсивность линий этого спектра значительно превосходит интенсивность непрерывного спектра (рис. 2).

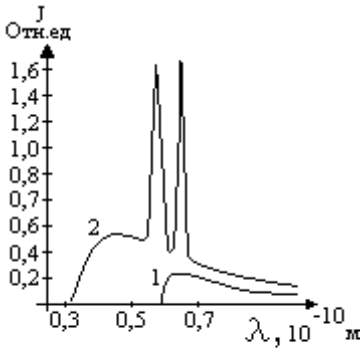


Рис. 2 Спектр рентгеновского излучения
Молибден. Напряжение: 1 - 18 кВ, 2 - 35 кВ

2. Линейчатый (характеристический) спектр возникает после ионизации атома вещества анода при столкновении его с быстрым электроном. При этом с одного из внутренних уровней (K, L, M, N) выбрасывается электрон и ионизированный атом переходит в возбужденное состояние, но через 10-16 … 10-15 с атом возвращается в устойчивое состояние в результате перехода электрона с одного из внешних уровней на освободившийся внутренний (рис. 3). Возможные переходы между уровнями, определены правилами отбора: $\Delta n \neq 0$ $\Delta l = \pm 1$ $\Delta j = 0, \pm 1$

здесь n – главное квантовое число;

l – орбитальное квантовое число;

s – спиновое квантовое число;

j – внутреннее квантовое число, равное $j = |l_{+s}|$.

Таким образом, спектр характеристического излучения состоит из нескольких серий линий : K, L, M, N. Наиболее коротковолновая серия K состоит из четырех линий: α_1, α_2, β_1, β_2.

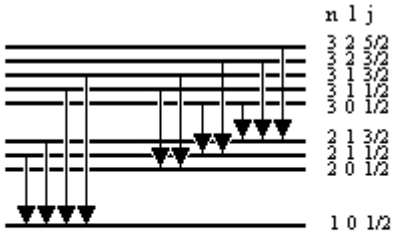


Рис. 3
Диаграмма энергетических уровней и переходов электронов между ними, приводящих к испусканию K - серий и L - серий характеристического излучения.

Каждая серия характеристическо-го спектра возбуждается при опре-деленной разности потенциалов (по-тенциале возбуждения).

В рентгеновском фазовом анализе применяется рентгеновские монохроматические лучи, для чего, вышедшие из рентгеновской трубки лучи, пропускаются через специальный фильтр, задерживающие не нужные компоненты и ослабляющие фон непрерывного спектра.

2.2.3. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом.

Рентгеновские лучи, проходя через вещество, частично поглощаются. Соотношение между интенсивностью входящего потока J0 и проходящего через слой вещества J имеет вид

$$J = J_0 \exp(-\mu * x),$$

где μ – коэффициент поглощения; x – толщина поглощающего слоя. Коэффициент поглощения зависит от природы вещества, его плотности, длины волны излучения.

Рентгеновские лучи, при прохождении через вещество, теряют часть своей энергии вследствии двух процессов:

1. Истинного атомного поглощения, которое связано с вырыванием из атомов поглощающего вещества электронов и с сообщением им кинетической энергии. Вырываемые из атомов электроны называют фотоэлектронами.
2. Рассеянием рентгеновского излучения, т.е. изменения направления его распространения. Этот процесс в свою очередь подразделяется на когерентное (без изменения длины волны) и не когерентное (с изменением длины волны) рассеяние.

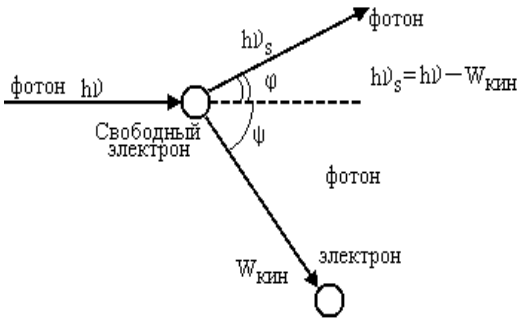


Рис. 4
Взаимодействие фотона со свободным электроном (эффект Комптона)

Рассеяние рентгеновских лучей осуществляется только электронами. Свободные электроны вызывают в основном некогерентное рассеяние – эффект Комптона (рис. 4), длина волны рассеянных лучей больше чем первичных, так как энергии рассеянных лучей меньше чем первичных: $h\nu_s = h\nu - W_{кин}$, $\lambda_s > \lambda$. Связанные электроны, т.е. элеуктроны в атомах, вызывают когерентное и некогерентное рассеяние рентгеноаских лучей. Механизм возникновения когерентного рассеяния можно представить следующим образом. Рентгеновские лучи вызывают вынужденные колебания атомов рассеивающего вещества, которые сами при этом становятся центрами, излучающими вторичне рассеянные лучи той же длины волны.

Некогерентное рассеяние наблюдается преимущественно при прохождении рентгеновских лучей через вещество, содержащие легкие атомы. С возрастанием атомного номера элемента увеличивается прочность связи электронов с ядром и поэтому уменьшается доля энергии лучей, приходящихся на некогерентное рассеяние. Так излучение, рассеяние медью, главным образом, состоит из лучей с неизменной длиной волны.

Некогерентное излучение для рентгеновского анализа непригодно, так как не может интерферировать. Не давая дифракционной картины, это излучение уменьшает интенсивность когерентного излучения, так как интенсивность излучения $J = J_{ког} + J_{неког}$. Кроме того оно вызывает на рентгенограмме нежелательный фон.

2.3. Дифракция рентгеновских лучей

Теоретические и экспериментальные основы рентгеноструктурного анализа твердых тел были заложены в 1912 году Лауэ. В основе этого метода лежит дифракция рентгеновских лучей при прохождении их через кристалл.

Так как в кристалле атомы расположены со строгой периодичностью на расстоянии порядка 10^{-10} м друг от друга, то Лауэ предположил, что кристалл представляет собой природой созданную дифракционную решетку для рентгеновского излучения с $\lambda \approx 10^{-10}$ м.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле – явление, возникающее при когерентном рассеянии рентгеновского излучения в кристаллах, состоящее в появлении отклоненных (дифрагированных) лучей, рапспространяющихся под определенными углами к первичному пучку. Она обусловлена пространственной когерентностью между вторичными волнами, возникающими при рассеянии первичного излучения на электронах различных атомов. В некоторых направлениях вторичные волны складываются, находясь в одинаковой фазе, в результате чего создается интенсивный дифракционный луч – рефлекс.

Разработанная Лауэ теория дифракции рентгеновских лучей на кристаллах позволяет связать длину волны излучения, параметры элементарной ячейки

кристалла *a, b, c*, углы падающего α_0, β_0, γ_0 и дифрагированного α, β, γ лучей соотношениями, называемыми условиями Лауэ для возникновения дифракции рентгеновских лучей

$$a\,(\mathrm{Cos}\,\alpha - \mathrm{Cos}\,\alpha_0) = h\,\lambda$$

$$b\,(\mathrm{Cos}\,\beta - \mathrm{Cos}\,\beta_0) = k\,\lambda$$

$$a\,(\mathrm{Cos}\,\gamma - \mathrm{Cos}\,\gamma_0) = l\,\lambda$$

здесь: h, k, l – индексы Миллера плоскостей;

a, b, c – периоды кристаллической решетки;

α_0, β_0, γ_0 – углы, образующие падающим лучом с осями кристалла;

α, β, γ – углы, образующие рассеянным лучом с осями кристалла.

Дифракция рентгеновских лучей в том же 1912 г. была экспериментально обнаружена Лауэ и его сотрудниками и являлась доказательством волновой природы рентгеновских лучей.

В 1913 году независимо друг от друга английским физиком У.Л. Брэггом и русским ученым Г.В. Вульфом было показано, что расчет для дифракционной картины от кристаллической решетки можно осуществить простым способом, если рассматривать дифракционный пучек как отражение падающего луча от системы кристаллографических плоскостей.

2.3.1 Вывод условия Вульфа – Брэгга

Рассмотрим геометрические условия возникновения дифракционной картины, приняв следующие упрощающие предположения:

1. падающие на кристалл рентгеновские лучи строго параллельны и монохроматичны;
2. кристаллическая решетка примиривна;
3. атомы кристалла неподвижны:
4. кристалл имеет идеальное строение;
5. поглощение рентгеновских лучей в кристалле отсутствует.

Пусть на семейство плоскостей (*hkl*), отстоящих друг от друга на расстоянии d_{hkl}, падает пучок монохроматических рентгеновских лучей под углом Θ. Лучи проникают вглубь кристалла и отражаются не только поверхностью. Но и ниже расположенных плоскостей, т.к. рентгеновские лучи способны проникать вглубь кристалла (рис. 5). Причем угол падения равен углу отражения. Однако, отражение возможно под любым углом. Отраженный монохроматический луч (рефлекс) с длиной волны λ отражается пакетом данных параллельных кристаллографических плоскостей только под строго определенными углами; под другими имеет место погасание. На рисунке 5 фронт падающих лучей OO'. Из рисунка видно, что каждый следующий луч должен пройти путь на 2x больший, по сравнению предыдущим, причем $x = d_{hkl} \sin\Theta$. Так как все лучи между фронтом падения и фронтом отражения проходят разные пути и у фронта отражения они должны интерферировать, то образоваться отраженный рефлекс может только в том случае, если результирующая амплитуда всех лучей будет отлична от нуля. Это произойдет в том случае, если разность хода между двумя лучами, отраженными от соседних плоскостей будет кратна целому числу длин волн, т.е. $2x = n\lambda$, отсюда

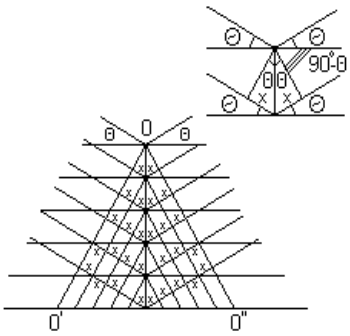


Рис. 5
К выводу формулы Вульфа-Брэгга

$$2\, d_{hkl} \sin\Theta = n\lambda \qquad (1)$$

Это и есть условие Вульфа – Брэгга.

Здесь: d_{hkl} – межплоскостное расстояние;

h, k, l – индексы Миллера плоскостей;

Θ – угол скольжения;

n – порядок отражения, целое положительное число.

Условие Вульфа – Брэгга остается справедливым при дифракции излучения электронов, нейтронов; при дифракции в периодических структурах электромагнитного излучения радио и оптического диапазона, а также звука.

Из формулы Вульфа – Брэгга следует, что измеряя экспериментально углы дифракционных максимумов Θ, зная длину волны λ рентгеновского излучения,

можно рассчитать межплоскостные расстояния d_{hkl}. Так как каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой, а семейства атомных плоскостей, образующих эту решетку, обладают своими, характерными только для этой решетки, набором межплоскостных расстояний, то знание межплоскостных расстояний исследуемого объекта позволяет охарактеризовать его кристаллическую решетку и определить его фазовый состав.

Дифракционная картина может быть зафиксирована на фотопленке. Ее вид зависит от структуры объекта и экспериментального метода.

2.4 Методы рентгеноструктурного анализа

В рентгеноструктурном анализе в основном используются три метода.

1. Метод Лауэ.

В этом методе пучок излучения с непрерывным спектром падает на неподвижный монокристалл. Дифракционная картина регистрируется на неподвижную фотопленку.

2. Метод вращения монокристалла.

В этом методе пучок монохроматического излучения падает на кристалл, вращающийся вокруг некоторого кристаллографического направления. Дифракционная каптина регистрируется на неподвижную фотопленку.

3. Метод порошков или поликристаллов.

В этом методе используется монохроматический пучок лучей. Образец состоит из кристаллического порошка, пленки или представляет поликристаллический агрегат. Метод порошков является основным методом исследования технических материалов и широко применяется на практике.

Разные задачи и области применения рентгеноструктурного анализа требуют различных методических приемов и аппаратуры, в том числе устройств и регистрации дифракционной картины.

Применяемые методы рентгеновского фазового анализа опираются на два вида аппаратуры: использующие съемку рефлексов на фотопленку и применяющие счетчики, например, типа Гейгера – Мюллера. В практике научно-

исследовательских лабораторий широкое применение находят рентгеновские дифрактометры, использующие ионизационные или сцинциляционные методы регистрации дифракционных максимумов.

2.4.1 Устройство и принцип работы дифрактометра

Современный дифрактометр, прибор для измерения интенсивности и направления рентгеновских пучков, дифрагированных на кристаллическом объекте, позволяют измерять интенсивность дифрагированного в заданном направлении излучения с точностью до десятых долей процента и угол дифракции с точностью до десятых долей минуты.

Рентгеновский дифрактометр состоит (рис.6) из источника рентгеновского излучения 1, гониометра 2, в который помещают исследуемый образец, счетчика излучения 3 со стабилизированным источником питания, измерительно-регистрирующего устройства 4.

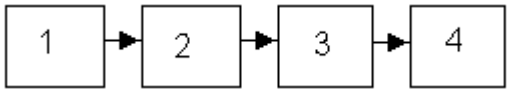


Рис. 6
Блок-схема рентгеновского дифрактометра

В СССР серийно выпускаются различные дифрактометры, например, ДРОН-1, ДРОН-2, ДРОН-4 (дифрактометр рентгеновский общего назначения, цифра у марки обозначает его мощность в кВт). Они обеспечивают с помощью сменных специализированных приставок проведение рентгеноструктурных исследований поликристаллов (фазовый анализ, измерение напряжений, исследование текстур) и монокристаллов, а также поликристаллов в интервале температур от -180 до 2500^0С.

Дифрактометр позволяет проводить автоматическую регистрацию дифракционной картины на диаграммной ленте самопишующего потенциометра или цифропечатающем устройстве.

Источник рентгеновского излучения включает в себя рентгеновскую трубку и генераторное высоковольтное устройство со стабилизатором и необходимыми регулировками режима трубки. В качестве материала анода выбирается металлы со средними атомными номерами Z = 24 – 29, дающие

мягкое характеристическое излучение, которое испытывает на образце когерентное рассеяние. Чаще всего используют медный анод. Он дает достаточно монохроматическое излучение без посторонних излучений, т.к. анод изготавливают из очень чистой меди. Обычно используют излучение К серии (для чего применяют специальные фильтры).

Cu K_α излучение имеет длину волны $\lambda = 0{,}15416$ нм.

Гониометр – прибор, с помощью которого можно одновременно регистрировать направление дифрагированного на исследуемом образце рентгеновского излучения и положение образца в момент возникновения дифракции.

В установке (рис.7) исследуемый образец 0 и счетчик D располагаются на гониометре, кинематическая схема которого обеспечивает совместное вращение образца и счетчика с соотношением скоростей 1:2. Отсчет углов поворота производится с помощью проектируемой шкалы с нониусом. Щелевая система гониометра состоит из входных S1, S2 и выходного S3 щелевых устройств, дающих возможность вырезать первичный и отраженный пучки требуемой формы и размеров.

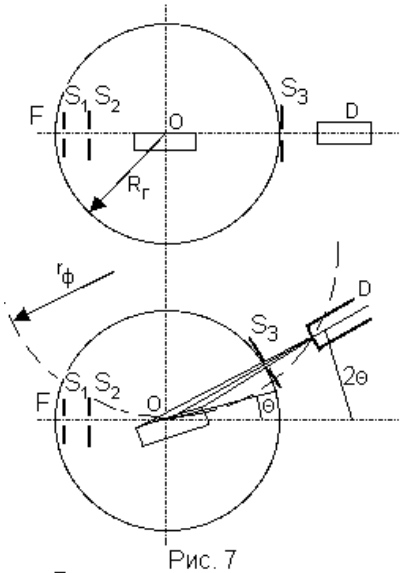


Рис. 7
Рентгено-оптическая схема дифрактометра ДРОН

Плоский образец 0 укрепляется в центре гониометра так, чтобы рабочая поверхность образца была перпендикулярна плоскости гониометра, в плоскости которой лежит ось первичного пучка и окружности радиуса вдоль которого перемещается счетчик Rг.

По закону Вульфа-Брэгга лучи падающий, отраженный и нормаль к отражающей поверхности лежат в одной плоскости, поэтому, если угол между поверхностью образца и первичным пучком равен брэгговскому, то в счетчик, расположенный под углом 2Θ по отношению к первичному пучку, попадают лучи, отраженные от плоскостей, перпендикулярных плоскости гониометра и параллельных рабочей поверхности образца. Для того чтобы зафиксировать

дифракционную картину во всех углах, образец необходимо непрерывно вращать вокруг оси гониометра.

Для уверенной регистрации дифракционных отражений малой интенсивности в технике рентгеноструктурного анализа применяют специальные методы фокусировки дифрагированного пучка. В дифрактометре ДРОН применяется фокусировка по методу Брэгга-Брентано (рис. 7). Для этого проекция фокуса рентгеновской трубки и щель S_3 счетчика располагаются на одной окружности (окружности фокусировки) радиуса $r_ф$, поверхность образца должна совпадать с кругом фокусировки. Если рентгеновские лучи расходятся из точки на окружности фокусировки и падают на образец, тогда все лучи, дифрагированные в разных участках образца от одного и того же семейства плоскостей (*hkl*), параллельных поверхности образца снова пересекаются и регистрируются на этом круге. Для сохранения условия фокусировки счетчик при вращении образца с угловой скоростью ω должен вращаться со скоростью 2ω.

Регистрация дифракционных линий может производиться двумя методами:

1. При непрерывном перемещении образца и счетчика;
2. По точкам при последовательных поворотах образца и счетчика на дискретные углы.

Типичная дифрактограмма, полученная при непрерывной записи приведена на рис.8.

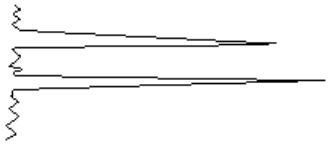


Рис. 8
Фрагмент типичной рентгендифрактограммы

Автоматическую работу установки, обработку информации, поступающей от счетчика, обеспечивает измерительно-регистрирующее устройство.

Современный рентгеновский дифрактометр может быть эффективно использован только в том случае, если от управляется ЭВМ. Управляющая ЭВМ используется также для предварительной обработки экспериментальных данных, а в ряде случаев – для окончательного решения поставленной задачи структурного анализа.

Управление дифрактометром и передача информации осуществляется через канал связи по каналам от ЭВМ. Управляющими командами являются: включение

и выключение заслонки рентгеновского излучения, пуск и стоп двигателя гониометра, пуск и стоп пересчетного устройства, опрос текущего значения углового положения счетчика и числа импульсов, накопленных в этом положении за заданное ЭВМ время. Результаты опроса передаются в ЭВМ. Информация, передаваемая о каждом дифракционном отражении, записываются в запоминающем устройстве и организуются в виде отдельного файла данных, которому присваивается имя. Экспериментальные данные, которые хранятся в этих поименованных файлах, являются исходными данными для последующих расчетов.

2.5 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Рентгенофазовым анализом называется определение наличия фаз в исследуемом образце, их идентификацию (качественный анализ) и установление содержания фаз (количественный анализ). По рентгендифрактограмме можно точно определить, из каких химических соединений состоит исследуемый образец, а также кристаллическую модификацию (фазу) этих соединений.

Идентификция – установление вещества по данным о межплоскостных расстояниях. Метод основан на том, что каждая кристаллическая фаза имеет свою кристаллическую решетку. В свою очередь каждая кристаллическая решетка обладает характерными для нее межплоскостными расстояниями.

Определение фазового состава исследуемого вещества проводят методом сравнения рассчитанных по дифрактограмме ряда межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей соответствующих линий дифрактограммы с табличными значениями этих величин, сведенных в справочники – определители. При их совпадении делается вывод о правильном определении вещества и его кристаллической модификации.

2.5.1 Идентификация вещества по рентгендифрактограмме

Принцип определения величин межплоскостных расстояний по рентгендифрактограмме вытекает из формулы Вульфа – Брэгга [1]

$$2d_{hkl}\,\mathrm{Sin}\,\Theta = n\lambda \quad \text{отсюда} \quad \frac{d_{hkl}}{n} = \frac{\lambda}{2Sin\Theta}$$

Поскольку λ рентгеновского излучения, на котором снималась дифрактограмма известна, то задача определения межплоскостного расстояния сводится к определению углов Θ для всех линий дифрактограммы. Из формулы Вульфа – Брэгга определяют d_{hkl}/n, а не величину d_{hkl}, поскольку от одного и того же семейства атомных плоскостей по дифрактограмме может получиться несколько отражений, отличающихся порядком n. Следует помнить, что $d_{hkl}/n = d_{nhnknl}$, т.е. $d_{111}/2 = d_{222}$, $d_{111}/3 = d_{333}$.

Расчет рентгендифрактограммы исследуемого образца производят следующим образом:

1. Нумеруют линии, начиная от наименьших углов;
2. Определяют интенсивность линий по десятибалльной шкале;
3. Определяют углы Θ, соответствующие максимумам интенсивностей, с достаточной точностью;
4. По значениям углов Θ вычисляют величины Sin Θ, для всех максимумов интенсивностей начиная с самых сильных линий (отвечающих наименьшим углам).

Если образец однофазный, то определение этой фазы представляется простой задачей.

Сравнение экспериментальных значений d/n с табличными данными начинают с самых сильных линий. Если 3-4 наиболее интенсивных отражения предполагаемого вещества на дифрактограмме отсутствуют, нужно сравнивать полученные значения d/n с табличными данными для другой фазы.

Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d/n и относительных интенсивностей J позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу.

Однако из-за ошибок эксперимента и специфики исследуемых веществ результаты, полученные из опыта, могут отличаться от приведенных в справочниках, что чаще всего наблюдается при определении J. При этом, чем больше угол Θ, тем более точно совпадают экспериментально и табличные

значения d/n, так как относительная погрешность определения d связана с погрешностью определения угла Θ соотношением

$$\frac{\Delta d}{d} = Ctg\Theta\Delta\Theta$$

Чувствительность метода во многом определяется дефектами кристаллического строения и зависит от размеров кристаллитов. Эти факторы вызывают уширение дифракционных линий и, следовательно, снижают точность определения Θ, так как размытые линии выявить сложнее, чем резкие.

Если образец многофазный, то определение фаз более сложно. Так как рентгендифрактограмма многофазной смеси представляют собой наложение дифрактограмм отдельных фаз, интенсивность линий которых пропорциональна содержанию фазы в системе. Однако, соотношение интенсивностей линий для данной фазы должно сохраняться , даже если она находится в смеси. Фаза, содержание которой в смеси невелико, может быть представлена на дифратограмме лишь несколькими наиболее интенсивными из присущего ей ряда линиями. Выделение рядов d/n, соответствующих каждой из присутствующих в образце фаз и индентификация их дает возможность определить фазовый состав образца.

2.5.2 Разрешенные рефлексы для различных кубических решеток

Для кристаллов кубической сингонии существует связь между величиной межплоскостного расстояния d, периодом решетки *a* и индексами Миллера плоскостей

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

Тогда условие Вульфа – Брэгга можно записать

$$Sin\Theta = \frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \qquad (3)$$

Отсюда следует, что чем больше сумма квадратов индесов ($h^2+k^2+l^2$), тем больше угол отражения. Следовательно, на рентгендифрактограмме интерференционные линии располагаются в порядке возрастанию суммы квадратов индексов отражающих плоскостей. Исходя из этого можно составить

таблицу, показывающую очередность расположения интерференционных линий на дифрактограмме поликристалла.

Пользуясь соотношением (3), легко установить максимально возможное число линий на дифрактограмме. Очевидно, что так как Sin Θ ≤ 1, то на рентгендифрактограмме могут появиться линии для которых

$$\frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a} \le 1 \ .$$

При рассеянии рентгеновских лучей кристаллами с простой элементарной ячейкой на дифрактограмме должен появиться ряд линий, укзанных в таблице 1ю Однако полупроводники и металлы образуют более сложные кристаллические решетки: алмазоподобную, объемоцентрированную, гранецентрированную и т.д. У таких решеток появляются дополнительные атомные плоскости. В результате некоторые линии на рентгендифрактограмме исчезают, так как для этих атомных плоскостей условие Вульфа – Брэгга не выполняется. В таблице 1 приведены сведения о разрешенных рефлексах (отражениях) от плоскостей для различных кубических решеток. Количество рефлексов, которые могут возникать на дифрактограмме, определяются типом кристаллической решетки:

простая - все;

объемоцентрированная – если $(h^2+k^2+l^2) = 2m$, где m – целое число:

гранецентрированная – если *h, k, l* или все нечетные, или все четные;

алмазная – если *h, k, l* все нечетные, или все четные или сумма $(h+k+l)$ делится на 4.

Таблица № 1

Индексы (*h k l*) плоскостей, для которых разрешены отражения

Тип кубической решетки				
простая	объемоцентрированная	гранецентрированная	тип алм	тип

			аза	Zn S
100 110 111 200 210 220 221 300 310 311 222 320 321 400 410 330 331 420	- 110 - 200 - 220 - - 310 - 222 - 321 400 - 330 - 420	- - 111 200 - 220 - - - 311 222 - - 400 - - 331 420	- - 111 - - 220 - - - 311 - - - 400 - - 331 -	- - 11 1 20 0 - 22 0 - - - 31 1 22 2 - - 40 0 - - 33 1 42 0

3. Задания

3.1 Задание 1

По рентгендифрактограмме, снятой с поликриталлического образца определить состав вещества.

3.1.1. Последовательность выполнения задания 1

Получить у преподавателя рентгендифрактограмму исследуемого образца, а также численное значение длины волны λ, использованного рентгеновского излучения.

Провести расшифровку предложенной рентгендифрактограммы в следующем порядке, внося все данные расчета в таблицу № 2.

Таблица № 2

Номер линии	Интен. линии	Θ	Sin Θ	Рассчит. значения d/n	Предполаг. вещество, табличн. значения d/n	Индексы плоскости из табл. (*hkl*)	Рассчит. период решетки *a*

1. Определить возможно более точно значения углов Θ, соответствующие максимумам интенсивностей на дифрактограмме, начиная с самых сильных линий, соответствущих минимальным углам. Значения Sin Θ должно быть записано с точночностью до четвертого знака после запятой;
2. По формуле Вульфа – Брэгга (1) рассчитать d/n. Значения d/n должны быть рассчитаны с точночтью до двух знаков после запятой при $\Theta < 60^0$ и до трех знаков после запятой при $\Theta > 60^0$.
3. С помощью таблицы межплоскостных расстояний (Приложение 1) найти вещество, табличные значения d/n которого совпали бы с расчетными. Необходимо учитывать также величины интенсивностей линий.
4. С помощью таблицы 1 определить тип кристаллической решетки (простая, объемоцентрированная, гранецентрированная, тип алмаза).

5. Если вещество кристаллизуется в кубической сингонии, то по формуле (2) рассчитать период решетки.
6.

3.2 Задание 2

По нескольким рентгендифрактограммам идентифицировать структуру пленки, полученной напылением золота и меди, а затем подвергнутой термообработке в различных температурных режимах.

3.2.1 Последовательность выполнения задания 2.

Получить у преподавателя несколько дифрактограмм, которые необходимо расшифровать, а также численное значение длины волны λ, использованного рентгеновского излучения.

Провести расшифровку предложенных дифрактограмм в следующей последовательности, внося данные в таблицу № 2 (для каждой дифрактограммы своя таблица с указанием температуры термообработки).

1. Определить значения углов Θ, соответствущие максимумам интенсивностей на дифрактограмме, а также величины интенсивностей по десятибалльной шкале.
2. По формуле Вульфа – Брэгга рассчитать значения d/n для всех линий.
3. С помощью таблицы межплоскостных расстояний индентифицировать все линии на рентгендифрактограмме, учитывая, что образец до термообработки содержит два вещества – золото и медь, а после термообработки к золоту и меди могут добавиться оксиды меди (CuO, Cu_2O) и соединение Cu_3Au.
4. Сделать вывод о влиянии термообработки на состав пленки.

4. Примеры контрольных вопросов

Возникновение и особенности спектров тормозного и характеристического рентгеновского излучения.

4.2 Причины возникновения дифракционной картины. Вывод уравнения Вульфа – Брэгга.

4.3 Назначение основных узлов дифрактометра и их расположение.

4.4 Назначение и принципы фокусировки в дифрактометре.

4.5 Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.

4.6 Задачи рентгенофазового анализа веществ.

Приложение 1

Таблица межплоскостных расстояний d/n и интенсивностей J для ряда веществ

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J
Германий – Ge		
111	3,266	1,00
220	2,000	0,57
311	1,706	0,39
400	1,414	0,07
331	1,298	0,10
422	1,155	0,17
333	1,089	0,07
440	0,998	0,03

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J
Кремний – Si		
111	3,1355	1,00
220	1,9201	0,55
311	1,6375	0,30
400	1,3577	0,06
331	1,2439	0,11
422	1,1066	0,12
333	1,0452	0,06
440	0,9600	0,03

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J

Теллурид свинца – PbTe		
111	3,74	0,1
200	3,23	1,00
220	2,28	0,8
311	1,932	0,1
222	1,858	0,3

Фосфид индия – JnP		
111	3,39	1,00
200	2,94	0,35
220	2,08	0,5
311	1,771	0,35
222	1,693	0,1

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J
Золото – Au		
111	2,35	1,00
200	2,03	0,53
220	1,439	0,33
311	1,227	0,40
222	1,173	0,09
400	1,019	0,03
331	0,935	0,09
420	0,910	0,07

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J
Медь – Cu		
111	2,08	1,00
200	1,798	0,88
220	1,271	0,71
311	1,083	0,86
222	1,038	0,56
400	0,900	0,29
331	0,826	0,52
420	0,806	0,12

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J
Оксид меди – CuO		
$\bar{1}11$	2,51	1,00
111	2,31	1,00
$\bar{2}02$	1,85	0,20
$\bar{3}10$	1,41	0,20
220	1,37	0,20
222	1,258	0,10

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J
Полуоксид меди – $Cu_2$0		
110	3,00	0,03
111	2,45	1,00
200	2,12	0,31
220	1,51	0,44
311	1,28	0,31
222	1,23	0,05

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J
Интерметаллид – Cu_3Au		
100	3,71	0,4
110	2,68	0,08
111	2,13	1,00
200	1,83	0,20
210	1,67	0,02

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J
Никель – Ni		
111	2,034	1,00
200	1,762	0,42
220	1,246	0,21
311	1,062	0,20
222	1,017	0,07

Индексы плоскостей (*hkl*)	$\frac{d}{n}*10^{-10}$ м	J
Палладий – Pd		
111	2,246	1,00
200	1,945	0,88
220	1,375	0,75
311	1,173	0,75
222	1,123	0,35
400	0,973	0,25

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.

Основы термического анализа. Исследование термохимических превращений в каталитических системах на основе гидроксидов-оксидов алюминия и солей переходных металлов.

Цель работы. Ознакомиться с сущностью методов термического анализа для получения качественной и количественной информации о термохимических и термофизических свойствах твердых материалов, используемых в адсорбции и катализе.

Понять основные принципы работы современных приборов термического анализа, включая термогравиметрический, дифференциально-термический анализаторы, сканирующие калориметры и приборы синхронного термического анализа.

Провести качественный анализ кривых ДТА и количественный анализ кривых ТГ-ДТГ.

Выполнить расчеты материального баланса стадий терморазложения исследуемых систем.

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \rightarrow H_2O + CaC_2O_4 \rightarrow CaCO_3 + CO + H_2O \rightarrow CaO + CO_2 + CO + H_2O$$

1. Определить молярные массы компонентов.
2. Записать уравнение реакции каждого этапа.
3. Составить уравнение баланса.
4. Определить различие между полученной потерей массы и экспериментальными данными.

$$\frac{100\%}{m_{CaC_2O_4H_2O}} = \frac{x}{\Delta m}$$

5. Определить общую потерю массы.
6. Сделать вывод.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Адсорбционный метод исследования текстуры пористых тел. Получение и интерпретация изотерм физической адсорбции азота для определения величины поверхности, объема пор по размерам в адсорбентах и катализаторах различной химической природы.

Цель работы:

1.Ознакомиться с сущностью методов, используемых в адсорбции для получения количественной информации об адсорбционных свойствах и геометрическом строении (текстуры) исследуемых твердых тел.

2.Понять основные принципы работы современных компьютизированных адсорбционных приборов.

3. Получить экспериментальную изотерму адсорбции-десорбции азота (77К) на конкретно заданном адсорбенте, или катализаторе. Построить изотерму адсорбции-десорбции в графическом виде при разных способах выражения размерности величин адсорбции. Качественно описать (форму, тип, наличие или отсутствие гистерезиса и т.д.). Выполнить качественные расчеты величины удельной поверхности, объема и среднего размера пор.

Автоматические адсорбционные установки

Для выполнения лабораторной работы был взят образец Al-Si tst39 с навекой массой 0,2843г. Образец проходил тренировку 1 час при температуре 90°С и 4 часа при температуре 350°С. Мертвый объем 27.4194 cmi.

Лабораторная работа выполнялась с помощью объемной статической вакуумной установки ASAP 2020. На рисунках 1 и 2 приведена принципиальная схема прибора. Рассмотрим рис.1: 1-бюретка с образцом; 2-печи для вакуумирования; 3- датчики давления (3.1- интервал давлений 0÷1000мм.рт.ст.; 3.2- интервал давлений $10 \div 10^{-3}$ мм.рт.ст.); D5, D6 -линии вакуумирования; D7-клапан заполнения.

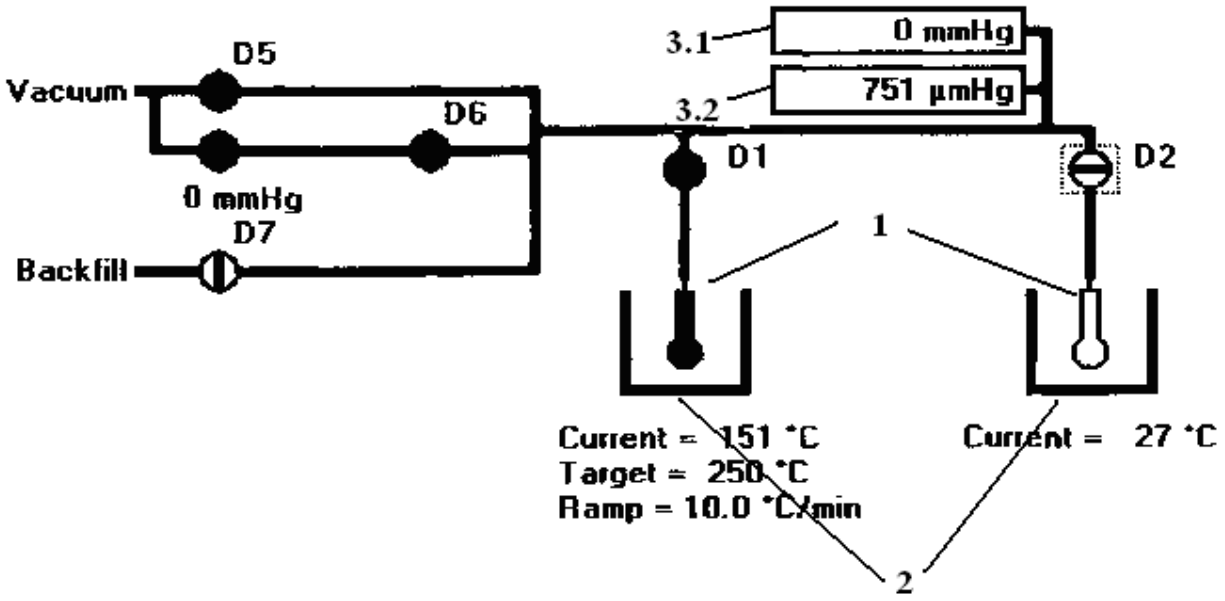


Рис.1.Схема установки ASAP 2020

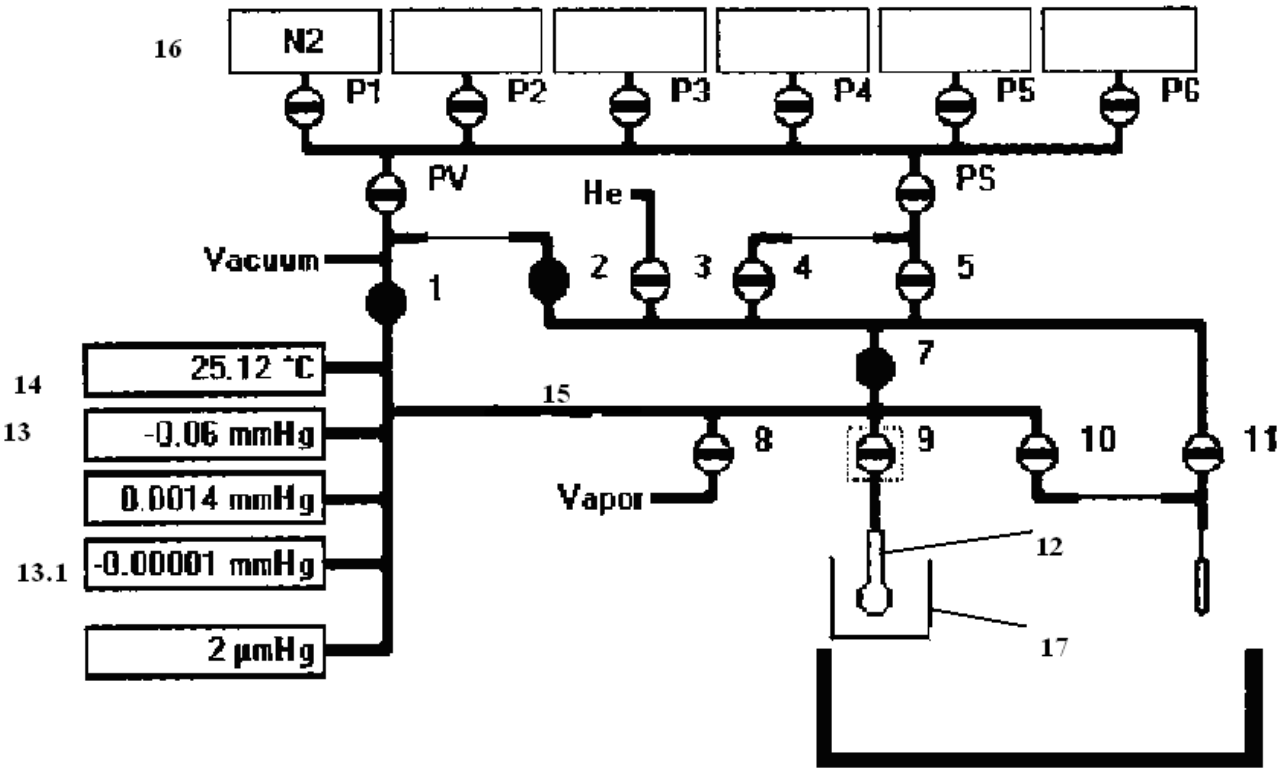


Рис.2.Схема установки ASAP 2020

Рассмотрим рисунок 2: линия 1-2- линия соединения с вакуумной системой (краны вакуумирования); 3- гелий для измерения свободного пространства; 7-клапан, соединяющий линию азота с камерой;10,11 – клапаны для определения давления насыщенных паров; 12-бюретка с образцом;13- датчики давления (13.1 – датчик для контроля заполнения области микропор); 14 – датчик температуры

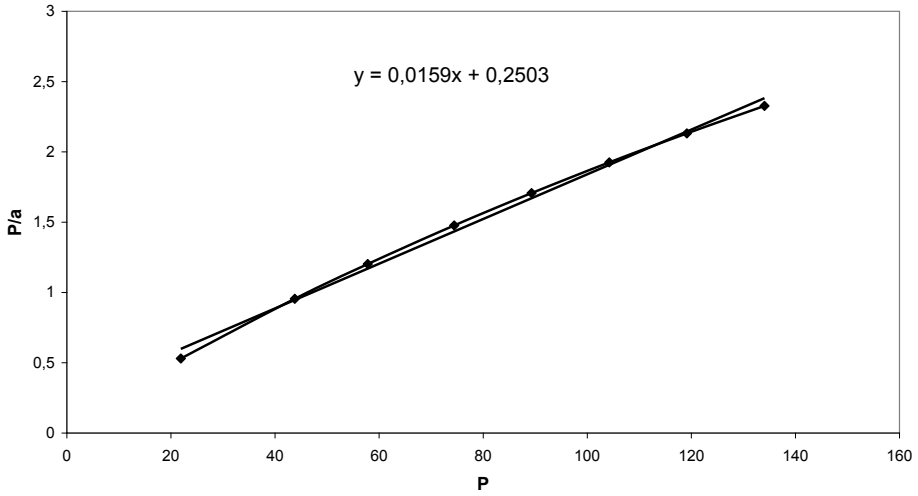
внутри системы; 15- линия подачи газов; Р1 – клапан для подачи азота; 16- камера заданного откалиброванного объема для дозирования азота; 17- дьюар с жидким азотом.

Изотермы физической адсорбции

Построить изотерму физической адсорбции-десорбции для образца на основе экспериментальных данных. Сделать вывод.

Метод Ленгмюра

На основе экспериментальных данных в интервале применимости $0.01 < P/P0 < 0.2$ построить график зависимости $P/a = f(P)$.



Провести количественный анализ изотерм адсорбции-десорбции по методу Ленгмюра.

1. Рассчитать удельную поверхность.

$$tg\alpha = \frac{1}{a_m},$$

где a_m -количество N_2, адсорбированного в монослое,

$V = 22414 \frac{см^3}{моль}$ -объем одного моля,

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} моль^{-1}$ -число Авогадро,

$\omega_m = 0,162 \cdot 10^{-18} м^2$.

2. Рассчитать значение посадочной площадки S.

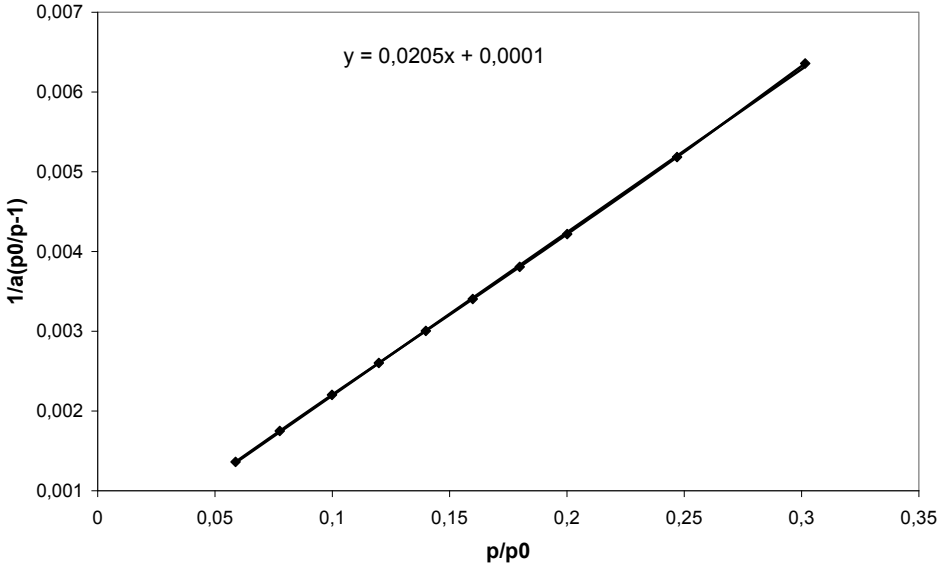
3. Определить максимальное количество адсорбированного азота. Учитывая, что молярная масса азота $M = 28 \frac{г}{моль}$, а плотность адсорбированного азота $\rho = 0,808 \frac{г}{см^3}$ определить удельный адсорбционный объем пор адсорбента:

.

4. Рассчитать средний размер пор.

Метод БЭТ

На основе экспериментальных данных в интервале применимости $0.05 < P/P0 < 0.33$ построить график зависимости $1/a(P/P0 - 1) = f(P/P0)$.



Провести количественный анализ изотерм адсорбции-десорбции по методу БЭТ. Рассчитать удельную поверхность.

$$tg\alpha = \frac{1}{a_m},$$

где a_m-количество N_2, адсорбированного в монослое,

$V = 22414 \frac{см^3}{моль}$-объем одного моля,

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} моль^{-1}$-число Авогадро,

$\omega_m = 0,162 \cdot 10^{-18} м^2$.

Рассчитаем значение посадочной площадки S.

Определить максимальное количество адсорбированного азота. Учитывая, что молярная масса азота $M = 28 \frac{г}{моль}$, а плотность адсорбированного азота $\rho = 0,808 \frac{г}{см^3}$ определить удельный адсорбционный объем пор адсорбента:

.

Рассчитаем средний размер пор.

.

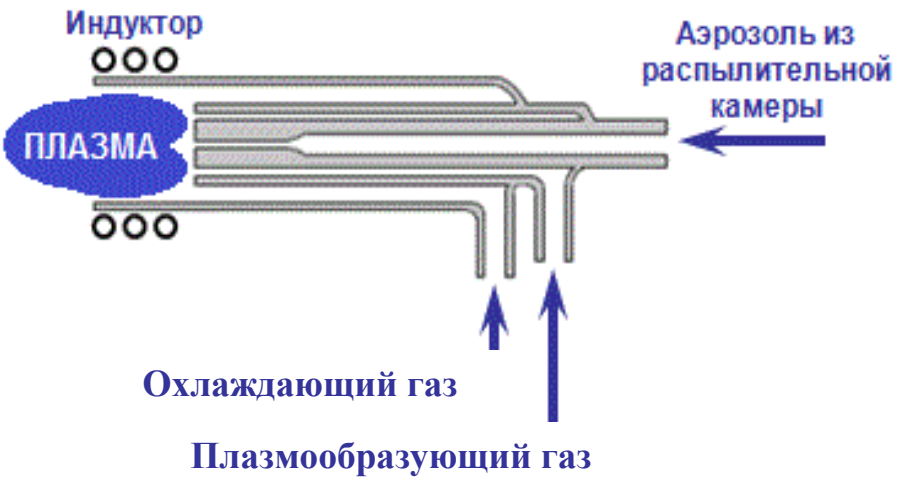
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6
АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЖИДКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Цель работы.

Ознакомиться с сущностью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. (АЭС-ИСП), а также принципом работы оптического атомно-эмиссионного спектрометра Varian 710-ES. Выполнить качественный и количественный элементный анализ водных растворов образцов катализаторов с последующей обработкой полученных данных.

Теоретическое введение.

Метод АЭС-ИСП основан на регистрации спектров излучения атомов и ионов. В качестве источника возбуждения спектров используется высокочастотная индуктивно-связанная плазма. Данный источник представляет собой разновидность безэлектродного высокочастотного разряда в потоке аргона, отличающийся хорошей временной стабильностью и высокой температурой (6 000 - 10 000 К), что обеспечивает эффективную атомизацию и возбуждение атомов анализируемого вещества, поступающего в источник возбуждения в виде аэрозоля (твердые вещества перед проведением анализа переводят в раствор). Плазма поддерживается в специальной горелке состоящей из трех кварцевых трубок (рис.1).



Открытый конец горелки находится в охлаждаемой водой катушке индуктивности, соединенной с ВЧ-генератором. Плазмообразующий поток аргона поступает в среднюю трубку и, попадая в зону индуктора, поглощает электромагнитное излучение и ионизируется, вследствие чего возникает плазменный разряд. В качестве первичного источника ионизации выступает искровой разряд, который поджигает плазму. По внутренней трубке другим потоком аргона подают анализируемый раствор в виде аэрозоля, для создания которого используются распылители. Во внешнюю трубку подают охлаждающий поток аргона. Его расход существенно превышает расход рабочего (1-2 л/мин) и пробообразующего (0,5 – 1 л/мин) потоков и составляет 15-20 л/мин. Данный поток необходим для охлаждения внешней трубки горелки, являясь теплоразделительным буфером между плазмой и внутренней поверхностью этой трубки.

Аэрозоль исследуемой пробы попадает в центральную часть плазмы через инжектор горелки. В первый момент происходит испарение растворителя, затем под действием высоких температур испарение веществ, содержащихся в пробе, их диссоциация на атомы и последующая ионизация с образованием положительно заряженных ионов. На стадии атомизации атомарные частицы за счет столкновения друг с другом, либо за счет поглощения квантов излучения возбуждаются, при этом электроны переходят на более высокий энергетический уровень. В возбужденном состоянии атомы живут недолго (10^{-5} - 10^{-8} сек), потом они возвращаются в исходное состояние, испуская при этом квант энергии. Этот квант энергии, испускаемой возбужденным атомом – и есть аналитический сигнал в АЭС. Ввиду относительно долгого пребывания пробы в плазме и высоких температур условия атомизации и возбуждения близки к оптимальным. Химические матричные эффекты в ИСП обычно отсутствуют.

Атомы каждого элемента в определенных условиях, образуют характерный линейчатый спектр излучения, присущий только данному элементу. На этом явлении основан качественный атомно-эмиссионный анализ. Количественный анализ методом АЭС-ИСП основан на зависимости интенсивности спектральной

линии определяемого элемента, от его концентрации в исследуемом растворе, которая выражается уравнением Ломакина-Шайбе:

$I = aC^b$

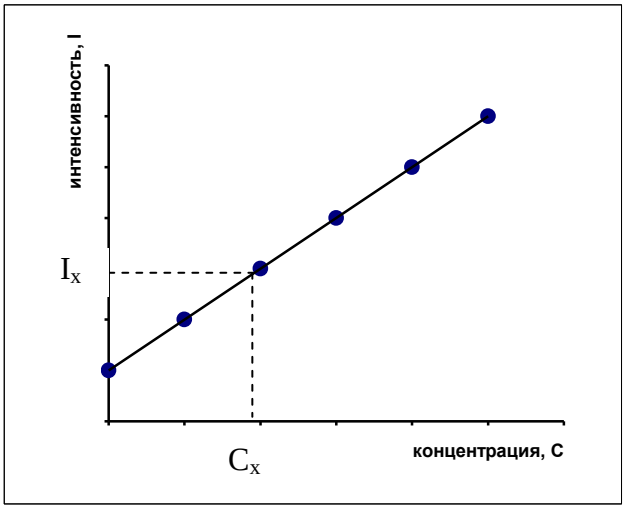
где a – коэффициент, учитывающий условия испарения и возбуждения образца, C – концентрация элемента в пробе, b – коэффициент самопоглощения: в области малых концентраций самопоглощение мало и $b \approx 1$, с увеличением концентрации атомного пара самопоглощение возрастает и $0 \leq b < 1$.

Зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией элемента в анализируемом растворе апроксимируется прямой линией в определенном для каждого элемента диапазоне концентраций при постоянстве коэффициента a и $b \approx 1$. Этот диапазон зависит от определяемого элемента, состава пробы, параметров прибора и определяется экспериментально по растворам образцов сравнения. Одним из требований, предъявляемым к растворам сравнения – соответствие химического состава и физико-химических свойств составу и свойствам анализируемого раствора.

Неизвестные концентрации элементов определяют преимущественно методом градуировочного графика либо методом стандартных добавок.

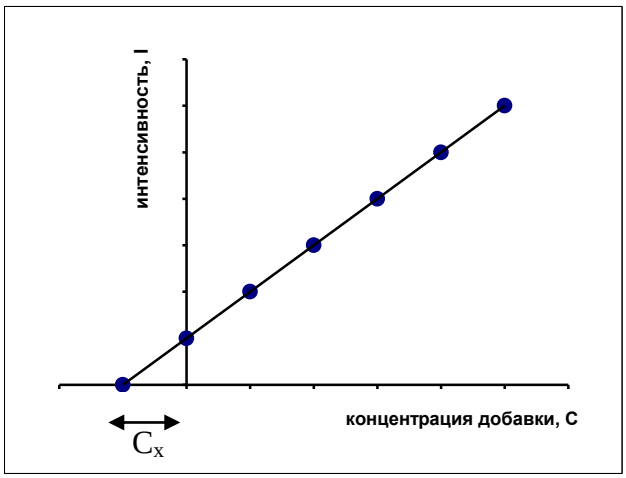
Метод градуировочного графика.

По результатам измерения серии стандартных растворов, с различной точно известной концентрацией определяемого элемента, строят градуировочную функцию (зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации определяемого элемента в растворе). Диапазон концентраций элемента в серии устанавливают, исходя из предполагаемой концентрации элемента в анализируемом растворе. Затем измеряют интенсивность спектральной линии определяемого элемента в исследуемом растворе и находят его концентрацию по построенной градуировочной зависимости.



Метод стандартных добавок.

Применение этого метода призвано исключить влияние матрицы на результаты анализа. В этом случае градуировочную функцию строят не отдельно от образца, используя серию специально приготовленных растворов различной концентрации (как в методе градуировочного графика), а непосредственно добавляют известные количества определяемого элемента к отдельным порциям анализируемого раствора. Из результатов измерения анализируемого раствора без добавок и с различными добавками находят неизвестную концентрацию определяемого элемента в пробе.



В АЭС-ИСП основными параметрами, определяющими значения аналитических сигналов и сигналов фона, являются мощность плазмы, давление потока газа-носителя и скорость подачи раствора в распылитель.

Метод АЭС-ИСП находит применение везде, где требуется многоэлементный анализ: в металлургии, медицине, при исследовании состава

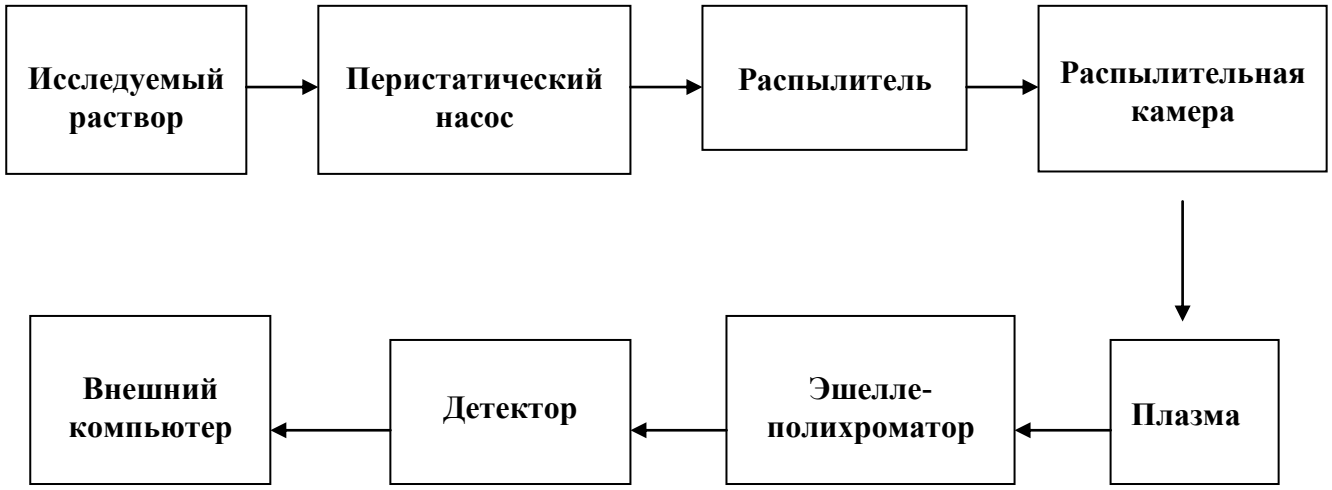
руд, минералов, силикатов, вод. Благодаря возможности эффективного возбуждения как легко-, так и трудновозбудимых линий, данный метод является одним из наиболее универсальных, позволяющим определять свыше 70 элементов, включая и такие , как P, S, B, Si, As. При этом, ввиду широкого диапазона определяемых содержаний (4-5 порядков величины), методом АЭС-ИСП можно вести одновременное определение, как основных компонентов пробы, так и вспомогательных. Данный метод позволяет определять большое число элементов с низкими пределами определения (10^{-3}…100 мкг/л) и широким диапазоном определяемых концентраций (до 10 г/л), он отличается экспрессностью и хорошей воспроизводимостью результатов анализа (S_r = 0,001…0,1). К недостаткам метода АЭС-ИСП можно отнести сравнительно высокую стоимость аппаратуры и большие эксплуатационные затраты, обусловленные прежде всего большим расходом аргона.

Характеристика спектрометра Varian 710-ES.

Оптический атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Varian 710-ES снабжен ВЧ-генератором с рабочей частотой 40 МГц и максимальной мощностью 1,7 кВт, Эшелле-полихроматором (термостатируемым при 35 ^{0}С) и CCD-детектором, позволяющим регистрировать спектральные линий в диапазоне 175-785 нм. Время измерения пробы аналита не превышает 1 мин. Обзор плазмы осуществляется в аксиальном режиме. ИСП - спектрометр имеет

удобное в работе программное обеспечение ICP Expert II™. Данный программный пакет позволяет осуществлять метод автоматической коррекции фона в режиме реального времени и уникальный алгоритм количественного разделения неразрешенных линий FACT и приложение MultiCal.

Блок-схема спектрометра Varian 710-ES.



Экспериментальная часть.

1. Ознакомиться с принципом работы атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Varian 710-ES.
2. Изучить правила техники безопасности при работе на спектрометре.
3. Получить задание от преподавателя.
4. Получить исследуемые растворы катализаторов, при необходимости разбавить их.
5. Из ГСО приготовить не менее двух стандартных растворов с точно известной концентрацией определяемых элементов.
6. Исследовать качественный состав и определить количественное содержание элементов в исследуемых растворах (согласно выданному заданию). **ВНИМАНИЕ: выполнять данный этап работы только совместно с преподавателем.**
7. Исходя из полученных данных, рассчитать концентрацию элементов в исследуемых растворах.

8. Выполнить статистическую обработку данных.

9. Составить отчет.

10. Сделать вывод по работе.

Вопросы для самоконтроля.

1. Охарактеризуйте индуктивно-связанную плазму, как источник атомизации и возбуждения.
2. Каким образом выполняется качественный и количественный элементный анализ методом АЭС-ИСП. Опишите способы определения неизвестной концентрации элементов: метод градуировочного графика, метод стандартных добавок.
3. Дайте краткую характеристику атомно-эмиссионного спектрометра Varian 710-ES (основные узлы и их назначение).