

Лабораторная работа 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОГО ТИПА СОЕДИНЕНИЯ $CdTe$

I. Цель работы

Дать практические знания анализа интенсивности для определения кристаллической структуры сложного вещества (кристаллическое соединение).

2. Теоретическое задание

Установление кристаллической структуры соединения предусматривает определение следующих характеристик кристалла:

1. Кристаллической системы и величины элементарной ячейки.
2. Системы трансляции атомов (решётки Браве).
3. Пространственной группы.
4. Числа атомов (или молекулярных единиц) на элементарную ячейку и базиса решётки.
5. Типа связи, реализуемой в решётке кристалла.

Кратко схема решения подобной задачи может быть представлена следующим образом. На основании предварительных данных создается предполагаемая модель структуры. Теория рассеяния рентгеновских лучей позволяет для любой модели рассчитать теоретическую рентгенограмму с определенным индексом дифракции и интенсивности. Такая теоретическая рентгенограмма сопоставляется с экспериментальной, полученной от синтезированного соединения. Совпадение экспериментальной и теоретической рентгенограмм является свидетельством правильности построенной модели.

Одна из серьезных проблем структурного анализа состоит в

изготовления подходящего образца для получения рентгенограмм. Если кристаллическая структура образца относится к кубической или средним сингониям, то достоверный результат можно получить от поликристаллического образца. Для однозначного определения структуры кристаллов, принадлежащих к низким сингониям, требуется монокристаллический образец, что порой связано с большими экспериментальными затруднениями.

Таким образом, прежде всего необходимо получить какие-то предварительные данные о кристаллической структуре соединения (в данном случае $CaCl_2$), которые позволили бы высказать гипотезу о структурном типе этого соединения.

Для получения исходных данных должна быть снята рентгенограмма от поликристаллического образца, который легче изготовить. По рентгенограмме можно определить: относится ли структура соединения к кубической сингонии или какой-либо другой. В самом деле, ряд чисел

$$Q_i = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2} \quad (1)$$

где $i = 1, 2, 3, 4 \dots$ соответствует интерференционным линиям и возрастает по мере увеличения угла отражения.

Этот ряд может быть последовательно возрастающим рядом только для кубической сингонии. Установление этого факта чрезвычайно важно, т.к. способ индизирования отражений для кубической сингонии отличается от способа индизирования для всех остальных кристаллических систем.

Определив ряд $Q_i \dots$ для кубической сингонии, можно установить систему трансляций атомов в изучаемом кристалле. Необходимо только помнить, что наличие тех или иных отражений

на рентгенограмме зависит не только от системы трансляций, но и от элементов симметрии. Так, например, для решетки типа меди ($Fm\bar{3}m$) характерен ряд: 1; 1,33; 2,66; 3,67; 4; 5,33; 6,33; 6,67; 8 \dots. Напомним, что эта решетка имеет направление $[001]$ имеет элементы симметрии $4/m$. Для решетки типа алмаза ($Fd\bar{3}m$), в которой вдоль $[001]$ симметрия $4_2/d$ появляются дополнительные погасания, вызванные как наличием винтовой оси симметрии, так и плоскостью скользящего отражения. Ряд $Q_i \dots$; вычисленный по формуле (1) для этого типа структуры, имеет вид: 1; 2,66; 3,67; 5,33; 6,33; 8 \dots. Система трансляций в решетке алмаза так же, как и в решетке меди - гранцентрированная.

Для решения вопроса о правильности выбранной меди необходимо рассчитать теоретическую рентгенограмму. Это расчет предусматривает определение в соответствии с законом погасания для данной структуры индексов интерференционных линий и их интенсивность. Для каждой интерференционной линии при заданном излучении должно быть определено положение линии, т.е. угол отражения, который может быть вычислен по формуле:

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2c} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (2)$$

где λ - длина волны, Å .

Для получения однозначного ответа необходимо рассчитать положение и интенсивность не менее 10 линий.

Рассмотрим факторы, определяющие интенсивность интерференционных линий

$$Y = Y_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{V^2} |F|^2 e^{-\mu t} K(\vartheta) P_A(\vartheta) \quad (3)$$

- где J_0 - интенсивность первичного луча;
 $\frac{c^4}{m^2 c^4}$ - множитель, определяемый рассеянием электронов;
 V - объем элементарной ячейки;
 e^{-2M} - температурный множитель интенсивности;
 $K(\vartheta)$ - угловой множитель интенсивности, равный
 $(1 - \cos^2 2\vartheta) / \sin^2 \vartheta \cos \vartheta$
 P - множитель повторяемости, соответствующий числу плоскостей в совокупности;
 $A(\vartheta)$ - абсорбционный множитель интенсивности;
 $|F|^2$ - квадрат модуля структурной амплитуды.

В связи с тем, что по экспериментальной рентгенограмме не определяется абсолютная интенсивность каждого отражения, анализ теоретической модели базируется на отношении интенсивности разных отражений к сопоставлению этого отношения с экспериментальным.

Поэтому в формуле (3) можно не учитывать факторы, которые не повлияют или повлияют незначительно на отношение интенсивности, как например, абсорбционный множитель. С учетом сказанного, для предполагаемого расчета формулу (3) можно представить в упрощенном виде:

$$J = K |F|^2 P K(\vartheta) \quad (4)$$

Рассмотрим подробнее расчет факторов интенсивности, приведенных в формуле (6). Величина структурной амплитуды для кристалла, состоящего из атомов двух сортов определяется как:

$$F = f_1 \sum_i e^{-2\pi i (Hx_i + Ky_i + Lz_i)} + f_2 \sum_j e^{-2\pi i (Hx_j + Ky_j + Lz_j)} \quad (5)$$

- где f_1 и f_2 - атомные функции рассеяния двух сортов атомов;
 x_i, y_i, z_i - координаты атомов 1 сорта;
 x_j, y_j, z_j - координаты атомов 2 сорта.

Величина структурной амплитуды зависит от индексов интерференции. Множитель повторяемости P для разных симметрий и классов симметрии дан в приложении 24 к [1].

Угловой множитель интенсивности объединяет поляризационный множитель интенсивности и фактор Лоренца. В итоге получается сложная зависимость интенсивности от угла отражения. Угловой множитель приведен в приложении 23 к [1].

В работе ставится задача определения кристаллической структуры сплава, содержащего 46,6% Cd (~ 0,8 ат.%) и 53,4% Te по данным рентгеноструктурного анализа. Формула соединения CdTe

3. Описание установки

Приготовление порошкового образца, съемка от него рентгенограммы и расчет межплоскостных расстояний проводятся так, как это описано в лабораторной работе I. Там же приведены данные о типе камеры и рентгеновского аппарата, используемых в работе.

4. Порядок выполнения работы

I. Приготовить образец из порошка соединения CdTe и снять рентгенограмму в камере РКД (излучение CuK_α).

2. Провести расчет полученной рентгенограммы, определить величину межплоскостных расстояний и оценить визуально интенсивность линий.

3. Определить индексы интерференции для всех линий и рассчитать по 3-4 последним периодам решетки.

4. Найти структурный тип соединений CdTe.

5. Составить отчет о работе.

5. Правила охраны труда

Смотрите соответствующий раздел описания лабораторной работы I.

6. Обработка результатов наблюдений

I. По полученным значениям d/n провести индентификацию, представив результаты в виде табл. I

Таблица I

№ линии	$Q = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_j}$	HKL

2. Определение периода решетки

Прогля индентификацию, можно рассчитать период решетки по формуле:

$$a = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (6)$$

где d - межплоскостное расстояние, соответствующее отражению HKL.

Как известно, ошибка в определении периода решетки уменьшается по мере увеличения угла отражения θ . Поэтому для определения периода решетки следует выбрать 2-3 линии под углом отражения больше 60° и определить $a_{\text{ср}}$.

3. Определение числа структурных единиц на элементарную ячейку.

Важнейшей характеристикой структуры является число атомов (или число молекулярных единиц) на элементарную ячейку. Для определения этой величины необходимо знать плотность вещества ρ .

$$n = \frac{\rho \cdot a^3}{A_{\text{ср}} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}}, \quad (7)$$

где $A_{\text{ср}}$ - средневзвешенная атомная масса;

$$1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.} = 1/16 \text{ массы атома кислорода, } \rho = 5,82 \text{ г/см}^3.$$

Таким образом, результате расчета рентгенограммы, полученной от образца с неизвестной структурой и определения плотности удалось установить

- а) сингонию кристалла;
- б) систему трансляций (решетку Браве);
- в) число молекулярных единиц на одну элементарную ячейку.

Этих данных достаточно для того, чтобы сделать предположение о возможном структурном типе изучаемого соединения. Вполне вероятно, что полученным данным будет соответствовать не один структурный тип, а несколько. Тогда предстоит сделать выбор между ними.

4. Выбрать возможные структурные типы

Для выбора возможных структурных типов следует воспользоваться таблицами, в которых даны краткие описания структурных типов. Такие таблицы имеются в [2] (приложение 9) и в справочнике [3] (стр. 94).

Рассмотрим, например, решетку типа *NaCl*.

Базис решетки: Na - [000; 1/2, 1/20; 1/20; 1/20; 01/21/2]

Cl [1001/2; 01/20; 1/200; 1/21/21/2]

При этом формула (5) примет вид:

$$F = f_{Na} [1 + e^{-\pi i(H+K)} + e^{-\pi i(H+L)} + e^{-\pi i(K+L)}] + f_{Cl} [e^{-\pi iL} + e^{-\pi iK} + e^{-\pi iH} + e^{-\pi i(H+K+L)}] \quad (8)$$

Как известно, в соответствии с законом погасания в решетках типа F индексы интерференции должны иметь одну четность. Но это условие дополняется:

$H + K + L = 2n$ - тогда

$F = 4f_{Na} + 4f_{Cl}$ или $|F|^2 = 16(f_{Na} + f_{Cl})^2$

$H + K + L = 2n + 1$ - тогда

$F = 4f_{Na} - 4f_{Cl}$ или $|F|^2 = 16(f_{Na} - f_{Cl})^2$

Следовательно, при расчете интенсивности разных линий необходимо выбрать формулу, по которой должна быть рассчитана структурная амплитуда.

В выражение для структурной амплитуды входит атомная функция рассеяния рентгеновских лучей, которая имеет довольно резкую угловую зависимость. Значения f для разных сортов атомов при разных значениях $\sin \theta / \lambda$ даны в приложении 27 к [1].

Оценка интенсивности интерференционных максимумов может быть получена путем простого перемножения всех факторов интенсивности. Для организации работы расчетные и экспериментальные данные полезно свести в табл. 2.

Пояснение к таблице.

Колонка 1: в этой колонке должны быть записаны все отражения, которые могут быть получены в соответствии с законом погасания в том же диапазоне углов, что и на рентгенограмме.

Колонка 7. Если оценка интенсивности линий производилась визуально, то следует записать интенсивность линий в терминах пятибалльной шкалы.

Число рассчитываемых моделей зависит от тех предположений, которые были сделаны после получения предварительных данных. Другие пояснения к таблице можно найти в тексте описания.

5. Вывод о структурном типе исследованного соединения

Заключение в пользу того или иного структурного типа должно быть сделано сопоставлением отношения интенсивности линий, полученного в результате расчета и экспериментального.

Проверка сделанного заключения может быть проведена сопоставлением экспериментально определенного радиуса взаимодействия частиц (вектора связи Γ) с табличными значениями суммы радиусов частиц при определенном типе связи.

Таблица 2

	Интенсивность соответ. рентгенограмм	Модель 1 (структурный тип		Модель 2 (структурный тип		Модель 3 (структурный тип	
		$ F ^2$	J	$ F ^2$	J	$ F ^2$	J
HKL	$\sigma_{\text{град}}$						
	$\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2 A}$	f_1	f_2	f_1	f_2	f_1	f_2
	$K(\theta)$						
I	2	3	4	5	6	7	8
				9	10	11	12
							13

Кратчайший вектор связи R между двумя различными элементами структуры определяется по формуле:

$$R = a \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

где x_i, y_i, z_i - координаты одного из атомов;
 x_j, y_j, z_j - координаты другого атома.

Этот вектор должен соответствовать сумме ионных (атомных или ковалентных) радиусов в зависимости от типа связи. Значения атомных, ионных и ковалентных радиусов даны в [2], приложение 7.

7. Требования к отчету

Отчет по лабораторной работе должен содержать:

1. Изложение постановки задачи (теоретического введения).
2. Конспект.
3. Все этапы расчета рентгенограммы.
4. Обоснования для выбора модели, по которой рассчитывается теоретическая рентгенограмма.
5. Расчет интенсивности, сведенный в таблицу.
6. Заключение о структурном типе соединения $CdTe$.
7. План структуры с записью базиса решетки.
8. Заключение о типе связи в структуре $CdTe$.

8. Контрольные вопросы

- а) Для проверки готовности к проведению лабораторной работы:
1. Перечислите факторы, влияющие на интенсивность рентгеновских линий.
 2. Что служит доказательством принадлежности искомой структуры к тому или иному структурному типу?

3. Что такое базис решётки?

б) Для проверки готовности к сдаче лабораторной работы:

1. В каких случаях кристаллическая структура может быть полностью определена по рентгенограмме поликристалла?

2. Как по рентгенограмме поликристалла установить, относится ли кристаллическая структура фазы к кубической сингонии?

3. Перечислите, какие упреждения были сделаны при теоретическом расчете интегральной интенсивности различных отражений.

6. Литература

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. -М.: Металлургия, 1970. - 366 с.
2. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. -М.: Металлургия, 1982. - 632 с.
3. Смит-элз К.Дж. Металлы: Справочник: Пер. с англ. -М.: Металлургия, 1980. - 447 с.