

Работа 5-1: Определение типа и периода кристаллической решётки вещества методом дифракции электронов

Студент: _____ группа: _____

Допуск _____ Выполнение _____ Защита _____

Цель работы: ознакомление с методикой электронографического анализа и определение типа и периода кристаллической решётки вещества.

Приборы и материалы: линейка, электронограмма.

Краткие теоретические сведения

Явление дифракции электронов при их прохождении через тонкие слои поликристаллических и аморфных образцов положено в основу работы электронографа и используется для структурного анализа кристаллических тел.

Этот метод анализа структуры кристаллических тел получил название **электронографии**.

Согласно гипотезе де Броиля, движущаяся частица вещества наряду с корпускулярными свойствами, проявляет так же и волновые свойства. Таким образом, корпускулярно-волновой дуализм, обнаруженный первоначально у световых квантов, оказался всеобщим свойством материи.

Волновой процесс, связанный с движущейся частицей, называют **волнами де Броиля**. Длину волны де Броиля λ , для нерелятивистской частицы можно

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p},$$

определить по формуле:

где λ – длина волны де Броиля (измеряется в метрах или в ангстремах \AA)

$$\text{\AA} \quad (1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{m})$$

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{Дж}\cdot\text{с}$ – постоянная Планка; m – масса частицы;

v – скорость частицы; $p = mv$ – импульс частицы.

Для электронов, ускоренных напряжением порядка десятка киловольт, длина волны де Броиля λ лежит в области длин волн рентгеновского излучения. Дифракция электронов, рассеянных кристаллической решёткой, так же как и дифракция рентгеновских лучей, описывается **формулой Вульфа-Брэгга**

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

где θ (тэта) – угол скольжения, то есть угол между падающим пучком и кристаллографической плоскостью;

n – положительное целое число;

d_{hkl} – межплоскостное расстояние (рис. 1), которое можно определить по формуле

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

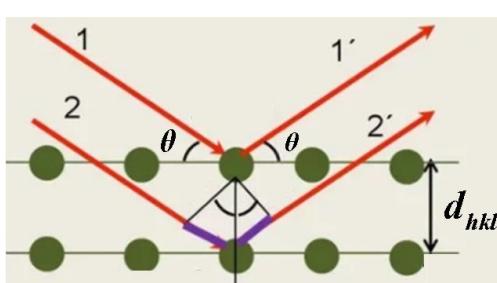


Рис. 1

где h, k, l – индексы Миллера, определяющие положение плоскости в кристалле;

a – межатомное расстояние (длина ребра элементарной кубической ячейки) или период кристаллической решётки.

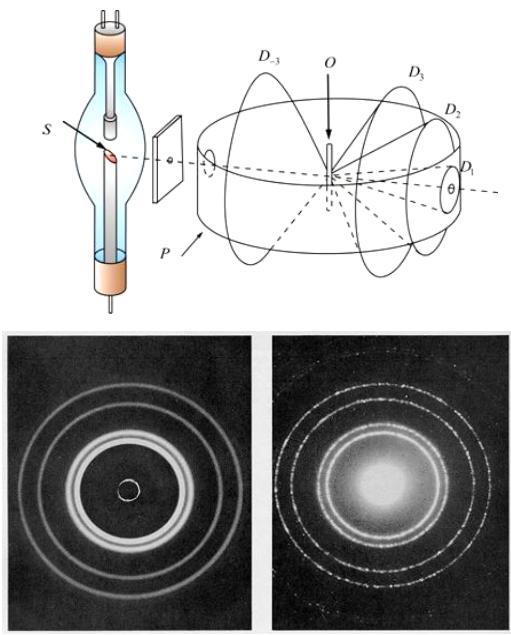


Рис. 2

При прохождении пучка электронов сквозь поликристаллическую пленку, вследствие хаотичности в ориентации монокристалликов в пленке, всегда найдутся системы кристаллических плоскостей, расположенных по отношению к падающему пучку под углами, удовлетворяющими условию (1). Электронные пучки, рассеянные под углом θ (тэта), образуют коническую поверхность с осью, направленной вдоль падающего пучка, и углом при вершине, равным 2θ . На экране, установленном на пути электронов, рассеянных от каждой системы плоскостей, возникает дифракционное кольцо радиуса r . Поэтому полученная электронограмма представляет собой систему концентрических колец (см. рис. 2).

В данной лабораторной работе задача облегчена тем, что выдаются электронограммы с указанным заранее типом сингонии - кубической.

Расчет электронограмм поликристаллических образцов сводится к определению межплоскостных расстояний по формуле (2).

Для расчета удобно находить отношение Q_i квадрата межплоскостного расстояния первого кольца к квадрату межплоскостного расстояния каждого последующего кольца:

$$Q_i = \frac{d_{H_1 K_1 L_1}^2}{d_{H_i K_i L_i}^2} = \frac{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2}{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2} = \left(\frac{d_i}{d_1} \right)^2,$$

где d_i - диаметр i -го кольца ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), d_1 - диаметр первого кольца ($i = 1$).

Значения отношений Q_i для первых шести колец электронограммы кубических решеток приведены в табл. 1.

Для расшифровки электронограммы нужно найти ряд отношений Q_i и на основании табл. 1 определить тип кристаллической решётки вещества.

Полученные значения Q_i могут не совпадать точно с табличными значениями, в таком случае тип кристаллической решётки определяют по наиболее близкому к ним ряду.

Таблица 1

Номер дифракции кольца	КУБИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЁТКА		
	Объёмноцентрированная (ОЦК)	Гранецентрированная (ГЦК)	Типа алмаза
1	1	1	1
2	2	1,33	2,66
3	3	2,66	3,33
4	4	3,67	3,67
5	5	4	6,33
6	6	5,33	8

Период кубической решетки рассчитывается по формуле:

$$a_i = \frac{2c}{d_i} \sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}, \quad (3)$$

где c – постоянная электронографа, значение c указано на выдаваемой электронограмме;

d_i - диаметр i -го кольца; $H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$ - сумма квадратов индексов интерференции, соответствующих i -му кольцу (см. табл.2.).

Таблица 2

Номер дифракции кольца	КУБИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЁТКА					
	Объёмноцентрированная (ОЦК)		Гранецентрированная (ГЦК)		Типа алмаза	
	HKL	$H^2+K^2+L^2$	HKL	$H^2+K^2+L^2$	HKL	$H^2+K^2+L^2$
1	110	2	111	3	111	3
2	200	4	200	4	220	8
3	211	6	220	8	311	11
4	220	8	311	11	400	16
5	310	10	222	12	331	19
6	222	12	400	16	422	24

Порядок выполнения работы

1. По выданной Вам электронограмме измерьте линейкой диаметры d_i пяти первых колец по порядку (начиная с наименьшего кольца) и запишите постоянную электронографа C , которая указана на обратной стороне электронограммы. Данные запишите в таблицу 3.

2. Вычислите значения $Q_i = \left(\frac{d_i}{d_1} \right)^2$, где $i = 1, 2, 3, \dots$ - номера колец по порядку;

d_i - диаметр i -го кольца, d_1 - диаметр первого кольца.

Данные занесите в таблицу 3.

3. С помощью таблицы 1 определите тип кристаллической решётки, к которой относится Ваша электронограмма. К какому вертикальному ряду чисел Q_i в таблице 1 ближе по значениям подходит Ваш набор чисел, к тому типу кристаллической решётки и относится Ваша электронограмма.

Таблица 3

Номер кольца	d_i , мм	$Q_i = \left(\frac{d_i}{d_1}\right)^2$	$H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$	a_i	$\langle a \rangle$	$S_{\langle a \rangle}$
1						
2						
3						
4						
5						

4. Определив тип Вашей кристаллической решётки, из таблицы 2 выпишите в таблицу 3 соответствующие значения индексов интерференции $H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$ по порядку номеров колец.

5. Определите период кубической решётки по формуле:

$$a_i = \frac{2c}{d_i} \sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2},$$

где c - постоянная электронографа (указана на обратной стороне элекронограммы).

Полученный ряд значений a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 по соответствующим значениям диаметров колец d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 и их индексов интерференции $H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$, занесите в таблицу 3.

6. Найдите среднее значение периода кристаллической решётки:

$$\langle a \rangle = \frac{\sum a_i}{n},$$

где n – число измерений.

7. Вычислите среднеквадратичную погрешность измерений:

$$S_{\langle a \rangle} = \sqrt{\frac{\sum (a_i - \langle a \rangle)^2}{n(n-1)}},$$

где n – число измерений.

8. Окончательный ответ запишите в виде: $a = \langle a \rangle \pm t_{p,k} S_{\langle a \rangle}$,

где коэффициент Стьюдента $t_{p,k} = 2.8$ для вероятности доверительного интервала $p = 0.95$ при количестве измерений $n = 5$.

Контрольные вопросы

1. Виды агрегатных состояний вещества. Особенности их молекулярной структуры и их свойства.
2. Типы элементарных кристаллических ячеек. Виды сингоний кристаллических ячеек и их отличия.
3. Кристаллические и аморфные твёрдые тела, их свойства.
4. Гипотеза Луи де Бройля. Длина волн де Бройля.
5. Дифракция электронов. Формула Вульфа – Брэггов.
6. Индексы узлов, направлений и плоскостей.

Ответы на контрольные вопросы

1. Виды агрегатных состояний вещества. Особенности их молекулярной структуры и их свойства

Агрегатным состоянием называется состояние одного и того же вещества, переходы между которыми сопровождаются скачкообразными изменениями его физических свойств (например, плотности, объёма, теплоёмкости и других).

Существуют следующие агрегатные состояния вещества:

1. **жидкое**,
2. **твёрдое**,
3. **газообразное**,
4. **плазма** (Ионизированное состояние вещества (то есть вещество состоит не из нейтральных атомов, а из заряженных ионов и свободных электронов, хотя в целом вещество остаётся электрически нейтральным). В этом состоянии находится 99 % видимого вещества во Вселенной, например, Солнце, звёзды, огонь и т.п.)
5. **Бозе – конденсат** (обнаружен в 1995 г, состоит из бозонов (частиц с целым спином) и существует при температурах близких к $T=0\text{ K}$),

В Бозе – конденсате атомы теряют свою индивидуальность и начинают вести себя согласованно, как одна большая молекула.

6. **Ферми- конденсат** (обнаружен в 2003 г, состоит из фермионов (частиц с полуцелым спином) и существует при температурах близких к $T=0\text{ K}$).

Газ

Газом называется состояние вещества, при котором его частицы очень слабо взаимодействуют друг с другом и движутся свободно, занимая весь предоставленный им объём.

Вещество в газообразной форме имеет форму и объём того сосуда, в котором находится газ.

Частицы газа находятся на больших расстояниях друг от друга и движутся между столкновениями прямолинейно и равномерно, взаимодействуя между собой лишь в момент столкновения друг с другом.

Газы легко сжимаются и их объём существенно зависит от температуры и давления.

Вещество находится в газообразном состоянии, если средняя потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия молекул газа между собой $\langle E_{\Pi} \rangle$ оказывается много меньше средней кинетической энергии теплового поступательного движения молекул этого вещества $\langle E_K \rangle$, то есть $\langle E_{\Pi} \rangle << \langle E_K \rangle$.

Жидкость

Жидкостью называется состояние вещества со свойствами промежуточными между твёрдым телом и газом, но обладающее только ей присущими особенностями, например, текучестью и поверхностным натяжением.

Вещество в жидкой форме сохраняет объём, но принимает форму сосуда, в котором она находится.

Средние расстояния между частицами жидкости порядка размера самих молекул ($d \approx (2 \div 3) \cdot 10^{-10} \text{ м}$) и со временем практически не изменяются, в следствие чего жидкость сохраняет свой объём неизменным и практически не сжимается.

Частицы жидкости некоторое время совершают колебания около положения равновесия в окружении других частиц, а затем перескакивают на новое место, чем и объясняется текучесть жидкости.

Вещество находится в жидком состоянии, если средняя потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия молекул жидкости между собой $\langle E_{\Pi} \rangle$ оказывается приблизительно равной средней кинетической энергии теплового поступательного движения молекул этого вещества $\langle E_K \rangle$, то есть $\langle E_{\Pi} \rangle \approx \langle E_K \rangle$.

Твёрдое тело

Твёрдым телом называется агрегатное состояние вещества, которое характеризуется стабильностью формы и объёма.

Частицы твёрдого тела находятся на расстояниях друг от друга порядка размеров самих частиц ($d \approx (1 \div 2) \cdot 10^{-10} \text{ м}$) и совершают колебания малой амплитуды около положений равновесия. Частота колебаний атомов в решётке порядка 10^{12} Гц.

Вещество находится в твёрдом состоянии, если средняя потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия молекул жидкости между собой $\langle E_{\Pi} \rangle$ оказывается много большей средней кинетической энергии теплового поступательного движения молекул этого вещества $\langle E_K \rangle$, то есть $\langle E_{\Pi} \rangle \gg \langle E_K \rangle$.

2. Типы элементарных кристаллических ячеек.

Виды сингоний кристаллических ячеек и их отличия

В каждой пространственной решётке можно выделить структурный элемент минимального размера, который называется **элементарной ячейкой**. Вся кристаллическая решетка может быть построена путём параллельного переноса (**трансляцией**) элементарной ячейки по некоторым направлениям.

Теоретически доказано, что всего может существовать 230 различных пространственных кристаллических структур. Большинство из них (но не все) обнаружены в природе или созданы искусственно.

На рисунке представлены основные типы элементарных кристаллических ячеек.



Виды сингоний

Сингонией называется кристаллографическая система, которая объединяет кристалл по признаку симметрии элементарной ячейки.
(кристаллы, принадлежащие к одной и той же сингонии, имеют подобные углы и стороны элементарных ячеек).

Сингонии отличаются друг от друга параметрами кристаллической ячейки: длинами рёбер a, b, c и углами между ними α, β, γ .

Различают семь видов сингоний:

1. **моноклинная** - два прямых угла, все стороны разной длины;
2. **триклиновая** - нет одинаковых углов, все стороны разной длины;
3. **тригональная** - три стороны одинаковой длины и три одинаковых угла, не равных 90° ;
4. **тетрагональная** - две стороны одинаковой длины, три прямых угла;
5. **гексагональная** - две стороны одинаковой длины в одной плоскости под углом 120° , третья сторона под прямым углом;
6. **кубическая** - все стороны одинаковой длины, три прямых угла;
7. **ромбическая** - все стороны разной длины, три прямых угла.

Сингония	Тип центрировки ячейки Браве				
	примитивная	базо-центрированная	объёмно-центрированная	гране-центрированная	дважды объёмно-центрированная
Триклинная (параллелепипед)					
Моноклинная (призма с параллелограммом в основании)	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$			
Ромбическая (прямоугольный параллелепипед)	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	
Тетрагональная (прямоугольный параллелепипед с квадратом в основании)	$a \neq c$		$a \neq c$		
Гексагональная (призма с основанием правильного центрированного шестиугольника)	$\gamma = 120^\circ$				$\gamma = 120^\circ$
Кубическая (куб)			$a \neq c$	$a \neq c$	

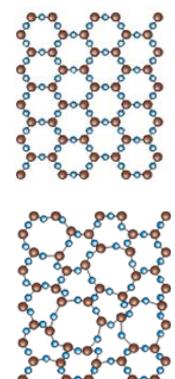
(этот рисунок можно не рисовать)

3. Кристаллические и аморфные твёрдые тела, их свойства.

Твёрдое тело чаще всего бывает либо в кристаллическом виде, либо в аморфном виде.

Различия между кристаллическими и аморфными телами

- Кристаллические тела имеют упорядоченное, периодически повторяющееся расположение частиц в пространстве,
- аморфные тела не имеют упорядоченного, периодически повторяющегося расположения частиц в пространстве.
- **Кристаллические тела** имеют определённую температуру плавления (то есть при нагревании переходят в жидкое состояние при строго определённой температуре),
- **аморфные тела** не имеют определённой температуры плавления (то есть при нагревании постепенно размягчаются и переходят в жидкое состояние).



- **Кристаллы** обладают **анизотропными свойствами** (то есть по разным направлениям в кристалле его физические свойства (например, механические, магнитные, оптические и другие свойства) имеют различные значения).
- **аморфные тела** обладают **изотропными свойствами** (то есть по разным направлениям в аморфном теле его физические свойства (например, механические, магнитные, оптические и другие свойства) имеют одинаковые значения).

4. Гипотеза Луи де Б्रойля. Длина волны де Б्रойля.

В 1923 году французский физик Луи де Б्रойль выдвинул гипотезу об **универсальности корпускулярно-волнового дуализма**. Де Б्रойль предположил, что не только фотоны, но любые другие частицы материи наряду с корпускулярными обладают также и волновыми свойствами.

Согласно Луи де Б्रойлю, с каждым микрообъектом связаны, с одной стороны, **корпускулярные характеристики** – энергия E и импульс p , а с другой стороны, **волновые характеристики** – длина волны λ .

Корпускулярные и волновые характеристики микрообъектов связаны такими же количественными соотношениями, как и у фотона:

$$p = \frac{h}{\lambda},$$

где P -импульс частицы, $\frac{kg \cdot m}{s}$;

$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ - постоянная Планка,

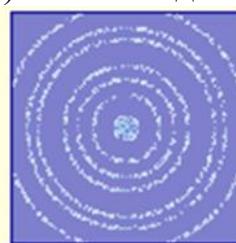
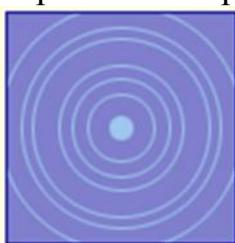
λ - длина волны де Б्रойля, m .

5. Дифракция электронов. Формула Вульфа – Брэггов.

Первое экспериментальное подтверждение гипотезы де Б्रойля было получено в 1927 году американскими физиками [К. Девиссоном](#) и Л. Джермером. Они обнаружили, что пучок электронов, рассеивающийся на кристалле никеля, дает отчетливую дифракционную картину, подобную той, которая возникает при рассеянии на кристалле рентгеновского излучения.

В этих экспериментах кристалл играл роль естественной дифракционной решетки. По расположению дифракционных максимумов была определена длина волны электронного пучка, которая оказалась в полном соответствии с формулой де Б्रойля.

На установленной за фольгой фотопластинке отчетливо наблюдались концентрические светлые и темные кольца, радиусы которых изменялись с изменением скорости электронов (т. е. длины волны) согласно де Б्रойлю (см. рис.).



(этот рисунок можно не рисовать)

Таким образом, были экспериментально доказаны волновые свойства у движущихся электронов.

Впоследствии дифракционные явления были обнаружены также для нейтронов, протонов, атомных и молекулярных пучков.

Волновые свойства должны быть присущи и макроскопическим телам. Однако вследствие большой массы макроскопических тел их волновые свойства не могут быть обнаружены экспериментально. Например, пылинке массой 10^{-9} г, движущийся со скоростью 0,5 м/с соответствует волна де Броиля с длиной волны порядка 10^{-21} м, т. е. приблизительно на 11 порядков меньше размеров атомов.

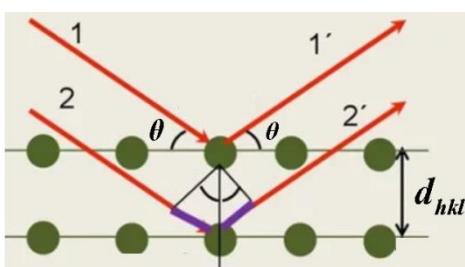


Рис.1

Для электронов, ускоренных напряжением порядка десятка киловольт, длина волны де Броиля λ лежит в области длин волн рентгеновского излучения. Дифракция электронов, рассеянных кристаллической решеткой, так же как и дифракция рентгеновских лучей, описывается **формулой Вульфа-Брэгга**

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda,$$

где θ (тэта) – угол скольжения, то есть угол между падающим пучком и кристаллографической плоскостью;

n - положительное целое число; d_{hkl} – межплоскостное расстояние (рис. 1).

6. Индексы узлов, направлений и плоскостей.

Для описания элементарных ячеек пользуются кристаллографическими осями координат, которые проводят параллельно ребрам элементарной ячейки, а начало координат выбирают в левом углу передней грани элементарной ячейки. Элементарная кристаллическая ячейка представляет собой параллелепипед, построенный на ребрах a , b , c с углами α , β и γ между ребрами. Величины a , b и c и α , β и γ называются **параметрами элементарной ячейки** и однозначно ее определяют.

Для обозначения узлов, направлений и плоскостей в кристаллах ввели специальные обозначения (индексы).

1. **Индексы узла** записываются в двойных квадратных скобках без запятых

$$[[m \ n \ p]].$$

Положение любого узла относительно выбранного начала координат определяется заданием трёх его координат

$$x = ma, \quad y = nb \quad \text{и} \quad z = pc,$$

где a, b, c - это параметры элементарной ячейки кристаллической решётки (то есть длины рёбер ячейки),

m, n, p - целые числа, называемые **индексами узла**.

Для отрицательных индексов над буквой ставится знак минус: \bar{m} , \bar{n} или \bar{p} ,

например,

$$[[\bar{2} \ 4 \ \bar{1}]].$$

2. **Индексы направления** записываются в одинарных квадратных скобках

$$[m \ n \ p].$$

Чтобы найти индексы направления, необходимо записать индексы любых двух узлов, через которые проходит данная прямая:

$$[[m_1 \ n_1 \ p_1]] \text{ и } [[m_2 \ n_2 \ p_2]].$$

Уравнение прямой, проходящей через эти узлы, задаётся уравнением:

$$\frac{x - m_1}{m_2 - m_1} = \frac{y - n_1}{n_2 - n_1} = \frac{z - p_1}{p_2 - p_1}$$

Величины, стоящие в знаменателе этого равенства

$$m = m_2 - m_1; \quad n = n_2 - n_1 \quad \text{и} \quad p = p_2 - p_1$$

будут искомыми индексами направлений $[m \ n \ p]$.

Индексы направления задают не одну прямую в кристалле, а семейство параллельных прямых.

3. **Индексы плоскости** записываются в одинарных круглых скобках без запятых $(h \ k \ l)$.

Чтобы найти индексы плоскости, необходимо записать индексы любых трёх узлов, через которые проходит данная плоскость:

$$[[m_1 \ n_1 \ p_1]], \quad [[m_2 \ n_2 \ p_2]] \text{ и } [[m_3 \ n_3 \ p_3]].$$

Уравнение плоскости, проходящей через эти узлы, задаётся определителем третьего порядка:

$$\begin{vmatrix} x - m_1 & y - n_1 & z - p_1 \\ m_2 - m_1 & n_2 - n_1 & p_2 - p_1 \\ m_3 - m_1 & n_3 - n_1 & p_3 - p_1 \end{vmatrix} = 0$$

Решить этот определитель можно методом треугольника.

Решая этот определитель, получим уравнение вида:

$$hx + ky + lz = const.$$

Числа h, k, l при x, y и z будут искомыми индексами плоскостей

$$(h \ k \ l).$$

Индексы плоскости задают не одну плоскость в кристалле, а семейство параллельных плоскостей.

Примеры индексов узлов, направлений и плоскостей приведены на рис. 2 .

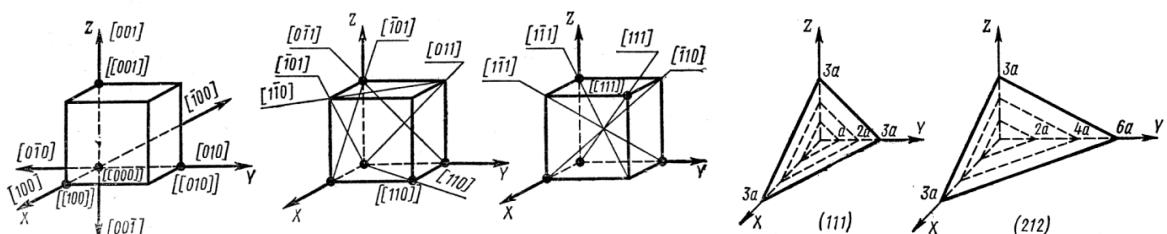


Рис.2 (этот рисунок можно не рисовать)