

Практикум по структурному анализу реальных наноразмерных объектов

(кафедра физики и технологии наноструктур, III курс, весенний семестр 2016 г.)

Задача 1. Определение параметров решетки и размера кристаллитов BaTiO₃.

Исследуемый объект – порошок титаната бария полученный промышленным способом, ТУ 6-09-3963-84, VEKTON.

Задача 2. Определение параметров решетки и размера кристаллитов Nb.

Исследуемый объект – порошок ниобия особо чистый, полученный в ИФТТ РАН в 80-х годах прошлого века.

Задача 3. Определение параметров решетки и размера кристаллитов Mo.

Исследуемый объект – порошок молибдена особо чистый, полученный в ИФТТ РАН в 80-х годах прошлого века.

Задачи исследования:

- определить средний размер кристаллитов;
- охарактеризовать структурное несовершенство кристаллитов;
- определить тип и параметры кристаллической решетки.

Методы исследования:

- рентгеновская дифрактометрия (XRD);
- просвечивающая электронная микроскопия.

Литература для подготовки:

1. С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, «Введение в структурный анализ нанокристаллов. Учебное пособие, Гл.2. »
2. Титанат бария - сегнетоэлектрический материал – doc file.
3. Элементы кристаллографии - doc file.
4. Описание к лабораторной работе «Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки и межплоскостных расстояний» - взять у преподавателя.

Порядок работы

1. XRD (X-ray diffraction, рентгеновская дифрактометрия)

Работа выполняется совместно с преподавателем по причине техники безопасности при работе с ионизирующим излучением.

- Подготовка образцов для съемки на дифрактометре D500 (особенности установки образцов в схеме Брегга-Брентано). Поместить порошок в специальный монокристаллический держатель так, чтобы наружная поверхность слоя порошка оказалась на уровне плоскости держателя, и плотность порошка в держателе была максимально возможной. Для этой цели использовать кварцевую пластинку для уплотнения порошка, все время подсыпая образец в центр кюветы. Установить образец в специализированный держатель образцов на гониометре дифрактометра.
- Параметры съемки: интервал углов 2θ - от 20 до 85 град, шаг 0.05град, время накопления в точке - 2с, рентгеновское излучение- Cu-K α .

Войти на управляющем компьютере дифрактометра D500 в программу EDM в командный файл «stud» и установить параметры съемки. Пример диалога показан ниже:

Ввод данных для записи файла

1. Набрать edm stud ⇒ (↵) После этого появляется табличка:

EDM options:		
[L = list file]	[F = change File]	[E = Edit samples]
[N = change Name]	[R = Reset flags]	[Q = Quit]

2. Стрелками ←, →, ↑ и ↓ выбрать *Edit samples* (ввод параметров съемки) далее ⇒ (↵) - производится переход в *Sample name* (данные образца)
3. Набрать имя образца и его описание (*то что на конвертике с образцом*). Далее ⇒ (↵). При этом в строке *Sequence number* (последовательность номеров образцов) устанавливается текущий номер съемки и подсветка переходит на *Mode: Diffractogram* (вид дифрактограммы)
4. Далее ⇒ (↵). Подсветка переходит на линию *Date file name* (имя файла, под которым записан образец)
5. Набрать имя файла – так, чтобы оно содержало наименование образца, указанное на исходной упаковке. Далее ⇒ (↵). Происходит подсветка *Rotation*.
6. Нажать клавишу (↔) несколько раз пока подсветка попадет внутрь таблицы:

Start (угол 2θ начала съемки)	End (2θ конца съемки)	Step шаг	Time время экспозиции	Psi	Mode	Type	Plot	Peak	Width	Yscale
10.0	80.0	0.05	2.0	0.0	scan	std.	No	No		

(*жирным выделены параметры, не подлежащие изменению после заполнения таблицы*)

7. Набрать значения *Start, End, Step, Time, Psi*. При переходе подсветки в *Mode* подсветится *Step*. Нажать «пробел» - широкая нижняя клавиша – *step* заменится на *scan*.
8. Далее до конца строки нажать несколько раз (↔).
9. Далее ⇒ (↵) Подсветка перейдет Update file: Y (по умолчанию Yes).
10. Далее ⇒ (↵). Попадаем на строку *Edit samples*. Далее ⇒ (↵).

После этого происходит возврат в меню EDM

EDM options:

[L = list file]	[F = change File]	[E = Edit samples]
[N = change Name]	[R = Reset flags]	[Q = Quit]

11. Выбрать **Quit** ⇒ (↵) - выходим в исходную директорию stud.

После выхода из программы EDM перейти в программу DCM:

Запуск съемки

1. Набрать команду **dcm stud.** Далее \Rightarrow (\downarrow) – переходим в **Reset goniometer (Y/N:d:N)** (возврат гониометра в исходное положение, после двоеточия стоит N – это значит “нет” по умолчанию)
2. На вопрос «используется ли линейный детектор» нажать **N.**
3. Далее \Rightarrow (\downarrow) переходим в **Measure “measured” sample (Y/N: d:N)** (измеренный образец? по умолчанию стоит “нет”)
4. Далее \Rightarrow (\downarrow) – переходим в **Starting new measurement file** (начать измерение нового файла) – при этом возможны несколько опций

Options are: (возможные опции)

U – Unattended operation; (автоматический режим, во время которого нет возможности работать с компьютером; по окончании съемки файл записывается автоматически)

T = time slot operation (в этом режиме по окончании съемки аппарат будет давать сигнал; для записи снятого файла необходимо набрать **dcm** и далее \Rightarrow (\downarrow); во время этого режима можно работать с компьютером)

M = Measure and store in Daco-MP RAM disk memory

V = Verify command file and do not measure

Enter your choice(введите свой выбор)

4. **Выбрать T** или **U** и далее \Rightarrow (\downarrow). После этого компьютер пролистывает файлы, записанные в вашем командном файле .cmd
5. После чего подает **сигнал** далее \Rightarrow (\downarrow).

Гониометр выходит на угол, который вы задали и съемка началась!

Пока идет съемка, прочитать учебное пособие, С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова, «Введение в структурный анализ нанокристаллов. Гл.2 »

Обработка дифрактограмм:

1. Фазовый анализ:

Под контролем руководителя войти в программу Match, вызвать из дискеты экспериментальный файл и, используя опцию Start search-match process, попытаться определить фазовый состав образца. В случае неудачи войти в опцию search и выбором из таблицы Менделеева атомов образца вызвать набор карточек возможных фазовых состояний для выбранного набора атомов. Совпадение штрих-диаграммы карточки с положением всех экспериментальных рефлексов будет означать идентификацию фазового состава образца.

Преобразовать дифрактограммы со штрих-диаграммой установленной фазы в .jpg файл и включить эту диаграммы в отчет по лабораторной работе.

2. Под контролем руководителя войти в программу **Diffraс AT** опция **Fit**. С помощью внутренних опций удалить из экспериментальной дифрактограммы излучение $\text{Cu-K}\alpha_2$ и фон (**background**). Затем с помощью опции **zoom** выделить последовательно отражение (hkl) и с помощью опции **decomposition** разложить спектр на составляющие с использованием как функции Гауса так и функции Коши, что позволит определить межплоскостные расстояния, интегральную интенсивность и угловую ширину каждого рефлекса. После обработки каждого рефлекса нажать опцию **print**, которая запишет результаты обработки в отдельный файл. С преподавателем скопировать полученные

результаты в отдельный файл .doc и записать это в лабораторную тетрадь. Записать на дискету экспериментальный NAME.raw файл.

3. Используя полученные после обработки спектра данные и формулу Селякова-Шеррера

$$D_{hkl} = n\lambda/\beta\cos\theta$$

где: D-размер ОКР в ангстремах, λ -длина волны излучения, θ - угол рассеяния, β - физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах (в шкале 2θ), n- коэффициент, зависящий от формы частицы и близкий к 1, построить график зависимости $D_{hkl}=f(\theta)$. Полученную зависимость использовать для заключения о наличии или отсутствии деформаций решетки.

4. Используя подход Вильямсона-Холла (см. методическое пособие, стр.22) и графическое решение уравнений

$$\beta\cos\theta = \lambda/D + 4(\Delta d/d)\sin\theta \quad (\text{для функции Коши})$$

$$\text{и} \quad (\beta\cos\theta)^2 = (\lambda/D)^2 + (4\Delta d/d \sin\theta)^2 \quad (\text{для функции Гауса})$$

определить средний размер $\langle D \rangle$ (и возможно форму) нанокристаллитов и уровень неоднородности фазового состава ϵ .

5. Используя измеренные межплоскостные расстояния $d(hkl)$ и зависимость

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

построить график зависимости

$$a(hkl) = f(\cos^2\theta(hkl)).$$

Экстраполируя зависимость $f(\cos^2\theta(hkl))$ к $2\theta = 180^\circ$ определить параметры ячейки экспериментального образца.

2. ТЕМ (transmission electron microscopy, просвечивающая электронная микроскопия)

Электронно-микроскопические исследования проводятся на электронном микроскопе JEM-100 CX в геометрии «на просвет».

Для подготовки образцов порошки наносятся из суспензии на углеродную подложку, помещенную, в свою очередь, на специальную электронно-микроскопическую сеточку. Подготовленный таким образом образец высушивается и исследуется.

Регистрируются светлопольные и темнопольные изображения при увеличении 50000-100000 и микродифракционные картины. Темнопольные изображения получаются в дифракционных отражениях, соответствующих положению первой линии от наноразмерных кристаллов.

По полученным изображениям, после их сканирования, проводится:

- (1) определение фазового состава по полученным микродифракционным картинам (для этого нужно зафиксировать постоянную прибора $2L\lambda$, и установить кристаллографические индексы плоскостей и направлений),
- (2) определение размеров кристаллов (по темнопольным изображениям); построение экспериментального распределения кристаллов по размерам, определение среднего размера, аппроксимация распределения с оценкой ее погрешности.

Отчет по лабораторной работе должен включать все полученные данные (включая иллюстративный материал), результаты их обработки и обсуждение результатов.