

ІНДЕКСУВАННЯ ЕЛЕКТРОНОГРАМ СЕРЕДНІХ СИНГОНІЙ

Розглянемо деякі методи індексування електронограм гексагональної, тетрагональної і ромбічної сингоній. Електронограми від полікристалічних зразків середніх сингоній за зовнішнім виглядом відрізняються від електронограм кубічної сингонії, мають інші закономірності в розташуванні дифракційних максимумів, кількість яких значно більша. Якщо за розміщенням дифракційних максимумів можливо встановити сингонію кристала, то індексування електронограми проводять, використовуючи квадратичну форму сингонії.

Для гексагональної

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

для тетрагональної

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Ромбічну сингонію можна зобразити у гексагональних координатах.

Використавши основне рівняння електронографії $L\lambda = rd$, одержимо для гексагональних кристалів

$$\vec{r}^2 = \left(\frac{L\lambda}{a}\right)^2 \left[h^2 + k^2 + hk + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right] \quad (3)$$

для тетрагональних кристалів

$$\vec{r}^2 = \left(\frac{L\lambda}{a}\right)^2 \left[h^2 + k^2 + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right] \quad (4)$$

Із формул (3), (4) видно, що відношення квадратів радіусів дифракційних максимумів не залежить від абсолютного значення постійних кристалічної ґратки, а тільки від їх відношення. Це дає змогу одержати попередні дані про тетрагональні і гексагональні кристали, використовуючи відношення квадратів радіусів. При

$$\frac{\vec{r}_2^2}{\vec{r}_1^2} = \frac{h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2}{h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1} \quad (\text{для гексагональних ґраток})$$

$$\frac{\vec{r}_1^2}{\vec{r}_2^2} = \frac{h_2^2 + k_2^2}{h_1^2 + k_1^2} \quad (\text{для тетрагональних ґраток}).$$

Таким чином, для частини ліній на електронограмах гексагональних і тетрагональних кристалів квадрати радіусів дифракційних максимумів відносяться як цілі числа. Для гексагональної сингонії ряди цілих чисел такі: 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, 19, 21, ...; для тетрагональних кристалів – 1, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 13, 16, 17, 18, 19, 20, ... При $h=0$ і $k=0$ відношення квадратів радіусів відповідатиме відношенню квадратів цілих чисел: 1:4:9:16:... (для гексагональних і тетрагональних кристалів).

Графічний метод індексування електронограм гексагональних і тетрагональних кристалів

Перепишемо формули (3) і (4) у такому вигляді:

$$\bar{r} = \frac{L\lambda}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + hk + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}} \quad (\text{для гексагональних кристалів})$$

$$\bar{r} = \frac{L\lambda}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}} \quad (\text{для тетрагональних кристалів}).$$

Знайдемо різницю логарифмів радіусів для двох дифракційних максимумів гексагонального кристалу

$$\log \bar{r}_2 - \log \bar{r}_1 = \frac{1}{2} \log \left[h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right] - \frac{1}{2} \log \left[h_1^2 + k_1^2 + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right] \quad (5)$$

Коли тепер по осі абсцис відкласти значення $\frac{1}{2} \log \left[h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right]$, а по осі

ординат – відношення $\frac{c}{a}$ для усіх можливих комбінацій індексів hkl , то одержимо ряд кривих, так звані криві Хелла, які дають змогу проіндексувати електронограму.

Для індексування електронограм на паперову смужку в масштабі

$\frac{1}{2} \log \left[h^2 + k^2 + hk + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right]$ наносять значення $\log r$, потім смужку пересувають

паралельно осі абсцис вгору, вправо і вліво. Згідно з виразом (5), при певному відношенні $\frac{c}{a}$ відмітки на передовій смужці мають бути розташовані з такими ж інтервалами, як і відповідні криві на графіку, тобто відмітки на смужці повинні

збігтися з кривими на графіку. Тоді індекси відповідних ліній прочитаються на графіку, а перетин паперової смужки з віссю ординат дасть приблизно значення $\frac{c}{a}$.

Точне значення величини $\frac{c}{a}$ і параметрів c і a кристалічної ґратки знаходять аналітичним шляхом, аналогічним методом індексують електронограми тетрагональних кристалів. Цей метод застосовують для індексування кристалів ромбодричної сингонії, які можна розглядати в гексагональній системі координат.

Для визначення параметрів кристалічної ґратки використовують відбивання з індексами типу $h00$, $0k0$, $00l$. Однак постійні кристалічної ґратки можна знайти, використовуючи відбивання з будь-якими індексами, зокрема для гексагональних кристалів, якщо позначити $h^2 + hk + k^2 = A$ і $c^2 = B$. Квадратичну формулу записують як

$$\frac{1}{d_i^2} = \frac{4}{3} \frac{A_i}{a^2} + \frac{B_i}{c^2} \quad (6)$$

і

$$\frac{1}{d_k^2} = \frac{4}{3} \frac{A_k}{a^2} + \frac{B_k}{c^2} \quad (7)$$

Визначивши з виразу (6) і підставивши в формулу (7), одержимо

$$\frac{1}{c^2} = \frac{\frac{A_i}{d_k^2} - \frac{A_k}{d_i^2}}{A_i B_k - A_k B_i} \quad (8)$$

Аналогічно

$$\frac{1}{a^2} = \frac{\frac{B_k}{d_i^2} - \frac{B_i}{d_k^2}}{A_i B_k - A_k B_i}$$

В електронографії $d_i^2 = \left(\frac{L\lambda}{r_i} \right)^2$

Підставивши у формули замість d_i^2 його значення, одержимо такі вирази для обчислення a і c :

$$a^2 = \frac{(A_i B_k - A_k B_i)(L\lambda)^2}{B_k r_i^2 - B_i r_k^2}, \quad (9)$$

$$c^2 = \frac{(A_i B_k - A_k B_i)(L\lambda)^2}{A_i r_k^2 - A_k r_i^2}, \quad (10)$$

звідки

$$\frac{c^2}{a^2} = \left(\frac{B_k r_i^2 - B_i r_k^2}{A_i r_k^2 - A_k r_i^2} \right).$$

Аналогічні формули можна одержати і для тетрагональних кристалів.

Метод шкали обернених квадратів

Квадратична форма для всіх ортогональних кристалів має вигляд

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (11)$$

Для кубічних, тетрагональних і гексагональних кристалів квадратична форма є окремим випадком (11).

Введемо позначення $\frac{1}{d_{hkl}^2} = (d_{hkl})$ і побудуємо шкалу обернених квадратів, але

проти кожного значення $|d|$ напишемо вихідне значення d .

Тоді при $c = 0$ операція $\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{1}{d_h^2} + \frac{1}{d_k^2}$ заміниться простим додаванням $(d_{hk}) = (d_h + d_k)$,

яке найкраще проводити, маючи дві однакові шкали (одна рухома) з нанесеними значеннями $|d|$. Тоді простим діленням знаходять всі значення $d_{h00} = \frac{a}{h}$, потім $d_{0k0} = \frac{b}{k}$

і $d_{00l} = \frac{c}{l}$. Пізніше за формулою $(d_{hkl}) = (d_{hko}) + (d_{00l})$ знаходимо всі $|d_{hkl}|$, фіксуючи спочатку $l = 1$, потім $l = 2$ і т.д.

Для побудови лінійки на паперову смужку відкладають всі значення d , користуючись шкалою обернення квадратів у вигляді вертикальних ліній. Якщо паперову смужку розрізати вздовж, то одержимо дві смужки, на яких відкладені значення d у певному масштабі. Рухаючи одну смужку відносно іншої, можна знайти положення, при якому матимемо суміщення окремих ліній, тобто виконуватимуться рівності (7) і (8). При послідовному переміщенні одної смужки відносно іншої послідовно знайдемо лінії з індексами $h00$, $0k0$, $00l$, тобто періоди кристалічної ґратки.

Цей метод з невеликими доповненнями можна застосувати і для моноклінних кристалів.

Хід виконання роботи

1. Зняти електронограму від гексагонального кристалу.
2. У десятибальній шкалі оцінити інтенсивність дифракційних максимумів.
3. На ИЗО-2 виміряти радіуси дифракційних кілець. Вимірювання проводиться не менше трьох разів у двох взаємно-перпендикулярних напрямках.

4. Виміряти значення $\log 2$ у масштабі $\frac{1}{2} \log \left[h^2 + k^2 + hk + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right]$ і за кривими Хелла

визначити індекси дифракційних максимумів.

5. Аналітичним методом обчислити a і c .

6. Дані занести в таку таблицю:

№ n/n	I	$r_{сер}$	d/n	hkl	a	c
-------	-----	-----------	-------	-------	-----	-----

7. Відкласти значення d_{hkl} на паперову смужку, користуючись шкалою обернення квадратів.

8. Розрізати смужку по довжині та , пересуваючи одну частину відносно другої, знайти індекси дифракційних максимумів і параметри ґратки.

Список літератури

1. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография. М., Изд-во АН СССР, 1956.
2. Кушта Г.П. Рентгенография металів. Вид-во Львів. ун-ту, 1959.

Контрольні запитання

1. Як визначити від якої сингонії кристалів одержана дифракційна картина?
2. Вивести квадратичні форми для гексагональної, тетрагональної і ромбічної сингоній.
3. Які закономірності в розміщенні дифракційних максимумів для гексагональної, тетрагональної і ромбічної сингоній?
4. Яку інформацію можна одержати з кривих Хелла? Описати методику їх побудови.
5. За якими дифракційними максимумами найкраще визначити параметр кристалічної ґратки?
6. З якою метою застосовують метод найменших квадратів при визначенні постійних кристалічної ґратки? В чому суть цього методу?
7. Вказати основні похибки, які впливають на точне визначення постійної кристалічної ґратки.