

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

О.О. Балицький, О.Г. Миколайчук

**ДИФРАКЦІЯ ЕЛЕКТРОНІВ
ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ
МАТЕРІАЛІВ**

Львів
Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка
2006

УДК 548.74(076.5)
Б–20
ББК В371.214.4я73-5

Рецензент:

д-р фіз.-мат. наук, проф. *Мудрий С. І.*
(Львівський національний університет імені Івана Франка)

*Рекомендовано до друку Вченою радою фізичного факультету
Львівського національного університету імені Івана Франка.
Протокол № 2 від 20.03.2006*

Балицький О.О., Миколайчук О.Г.

Б–20 Дифракція електронів для дослідження структури матеріалів: Практикум. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2006. – 63 с.

Розглянуто застосування дифракції електронів для дослідження структури матеріалів, описано шість лабораторних робіт з методики індексування та розшифрування електронограм від полікристалічних, монокристалічних і аморфних матеріалів, проаналізовано геометрію утворення дифракційної картини в разі відбивання поверхнею швидких і повільних електронів та використання її для аналізу реальної будови поверхні.

Для студентів фізичного факультету.

ББК В371.214.4я73-5

© Балицький О.О., Миколайчук О.Г., 2006

У лабораторному практикумі розглянуто застосування дифракції електронів для дослідження структури матеріалів, описано шість лабораторних робіт з методики індексування та розшифрування електронограм від полікристалічних, монокристалічних і аморфних матеріалів, проаналізовано геометрію утворення дифракційної картини в разі відбивання поверхнею швидких і повільних електронів та використання її для аналізу реальної будови поверхні. Кожній роботі передує теоретичний вступ, у якому коротко описано закономірності розсіяння електронних хвиль на реальній атомній структурі матеріалів та інтерпретацію дифракційної картини на підставі уявлень про обернений простір. Лабораторні роботи охоплюють курси “Методи аналізу матеріалів твердотільної електроніки”, “Фізика тонких плівок”, “Мікроскопічні методи тестування” для студентів фізичного факультету та факультету електроніки.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ВИЗНАЧЕННЯ СТАЛОЇ ЕЛЕКТРОНОГРАФА

Теоретичний матеріал

Хвильові властивості частинок. У 1924 р. французький учений Луї де Бройль (1892–1987) висловив припущення, що мікрочастинки повинні мати як корпускулярні, так і хвильові властивості. Довжина λ і частота ν хвилі де Бройля пов'язані з корпускулярними характеристиками відповідної частинки такими співвідношеннями:

$$\vec{p} = \frac{2\pi h}{\lambda} = h \vec{k}; \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (2)$$

де \vec{k} – хвильовий вектор; m – маса електрона; v – швидкість електрона; h – стала Планка.

Частинку характеризують повною W_w , потенціальною W_p і кінетичною W_k енергіями $W_n = W_p + W_k$, однак під час руху цієї частинки має зміст тільки зміна повної енергії $\Delta W = \Delta W_k$. Тому в разі описання хвильових властивостей частинок частоту хвиль де Бройля можна визначити з точністю до адитивної сталої, яка не повинна бути в тривіальних виразах, що мають фізичний зміст.

Якщо електрон перебуває в електричному полі з прискорювальним потенціалом U (у вольтах), то його кінетична енергія

$$\frac{mv^2}{2} = eU, \quad (3)$$

звідки

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}. \quad (4)$$

Підставимо у (4) значення сталих $h=6,55 \cdot 10^{-27}$ ерг, $m=9,02 \cdot 10^{-28}$, $e=4,77 \cdot 10^{-10}$ сге, виразимо λ в ангстремах та знайдемо

$$\lambda = \frac{12,2253}{\sqrt{U}} \text{ \AA} . \quad (5)$$

З формули (5) видно, що довжина хвилі де Бройля при 100 В сумірна з довжиною хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання K_α для трубки з мідним катодом. За прискорювальної напруги 100 кВ довжина хвилі де Бройля становить $\sim 0,04 \text{ \AA}$, що дає змогу будувати електронні мікроскопи з великою роздільною здатністю $\sim 2 \text{ \AA}$.

Однак формула (5) не враховує релятивістської поправки, яка буде суттєвішою за великих значень прискорювальної напруги U . Згідно з теорією відносності, імпульс частинки

$$\vec{p} = m \vec{v} = \frac{m_0 \vec{v}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (6)$$

або для довжини хвилі де Бройля

$$\lambda = \frac{h\sqrt{1 - v^2/c^2}}{m_0 v} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e v \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)}} = \frac{1}{\sqrt{1 + 9,76 \times 10^{-7} U}} \cdot \frac{12,2253}{\sqrt{U}}. \quad (7)$$

З формули (7) можна зрозуміти, що релятивістська поправка стає суттєвою, якщо $U > 100 \text{ кВ}$. Такі напруги бувають у сучасних електронних мікроскопах та електронографах.

Експериментально гіпотезу де Бройля перевірили 1925 р. Девісон і Джермер. Дослід полягав у такому: пучок повільних електронів $U=100 \text{ В}$ спрямовували на площину (111) монокристала Ni. Відбиті електрони реєстрували за допомогою фарадеевого циліндра. Було знайдено, що максимум інтенсивності відбитих електронів простежується за певних значень кута відбивання, який задовольняє умову Вульфа–Брегга

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (8)$$

де λ – довжина хвилі; n – порядок відбиття; d – міжплощинна відстань.

З'ясовано, що, крім пружно розсіяних електронів, які утворюють структурні максимуми, є непружно розсіяні електрони, які утворюють фон.

Р. Хейденрайх [1] вважає, що велика кількість електронів втрачає енергію на збудження плазмових коливань з частотою

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^3}{m} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

де n – кількість вільних електронів в одиниці об'єму; e , m – заряд і маса електрона. Енергія плазмового кванта для твердих тіл є в інтервалі від 8 до 30 меВ. Експериментально визначено, що для алюмінієвої фольги товщиною 1 000 Å майже половина падаючих електронів втрачає частину енергії на збудження плазмонів з енергією $E_p=15$ меВ. Кількість непружно розсіяних електронів збільшується зі зменшенням прискорювальної напруги і зменшується зі зменшенням товщини плівки.

Крім того, деяка кількість електронів втрачає частину енергії на збудження електронів внутрішніх оболонок атома, на радіаційні пошкодження і нагрівання зразка. Нагрівання зразка може призвести до фазових переходів, локального плавлення, відпалу, ребристализації і сублімації.

Заломлення. У випадку проходження електронів через речовину потрібно враховувати вплив потенціалу кристалічної ґратки V_0 на довжину хвилі де Бройля.

Рух електронів у кристалі описують рівнянням Шредінґера

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E + eV_0) \psi = 0, \quad (10)$$

де V_0 – потенціал кристалічної ґратки; $E = eV$; V – прискорювальна напруга.

Розв'язком цього рівняння є плоска монохроматична хвиля

$$\psi = A e^{i \left(\vec{k} \vec{r} \right)}. \quad (11)$$

Хвильове число, яке задовольняє рівняння (11),

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda'} = \frac{2\pi\sqrt{2m(V+V_0)}e}{h}, \quad (12)$$

звідки

$$\lambda' = \frac{h}{2m(V+V_0)e}. \quad (13)$$

Отже, довжина хвилі для електронів у кристалі буде іншою, ніж у вакуумі, тобто електронний пучок, проходячи через кристал, заломлюється, і коефіцієнт заломлення

$$n = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{2\pi\sqrt{2me(V+V_0)}}{2meV}. \quad (14)$$

Потенціал кристалічної ґратки становить ~ 10 В, і показник заломлення для швидких електронів мало відрізняється від одиниці. Це дає змогу в багатьох випадках нехтувати зміною довжини хвилі в разі проходження через речовину. Наприклад, якщо прийняти потенціал кристалічної ґратки 10 В, а прискорювальну напругу $5 \cdot 10^4$ В, то зміна довжини хвилі де Бройля під час проходження через кристал не перевершить 0,01%. Вона стає суттєвою для повільних електронів. Якщо прискорювальна напруга дорівнює $5 \cdot 10^2$ В, то зміна довжини хвилі становить 1%.

Рівняння Лауе і Вульфа-Бреґа. Якщо на одновимірний атомний ряд з періодом a падає монохроматичний пучок електронів під кутом α_1 , а відбитий поширюється під кутом α_2 , то максимум інтерференції буде тоді, коли різниця ходу дорівнюватиме цілому числу хвиль, тобто виконуватиметься умова Лауе

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) = n\lambda. \quad (15)$$

У випадку кристала, який характеризують у тривимірному просторі періодом a , b , c , максимумами інтерференції простежуватимуться, якщо одночасно виконуються такі три умови Лауе:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) &= n_1\lambda; \\ b(\cos \beta_1 - \cos \beta_2) &= n_2\lambda; \\ c(\cos \gamma_1 - \cos \gamma_2) &= n_3\lambda. \end{aligned} \quad (16)$$

Тут кути $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ і $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ визначають напрями падаючого і відбитого пучка електронів.

Умови Лауе на випадок кристала узагальнені Вульфом і Бреггом. Ці вчені розглядали дифракцію рентгенівських променів, які падають на однотипні кристалографічні площини під кутом Θ . Якщо відстань між площинами дорівнює d , то умовою появи максимуму інтерференції (рис. 1) буде

$$2d \sin \Theta = n\lambda . \quad (17)$$

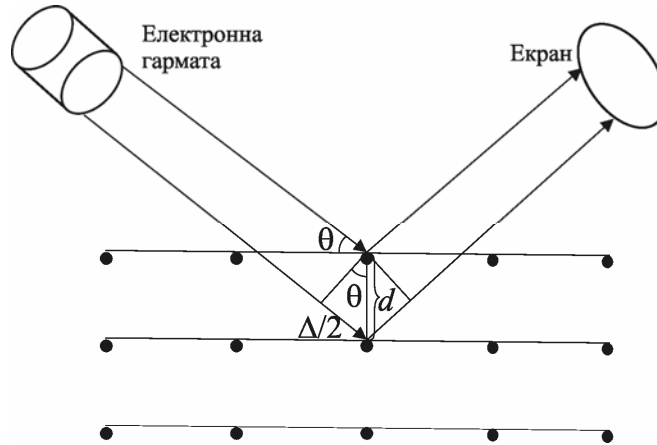


Рис.1. Ілюстрація виведення рівняння Вульфа–Брегга.

В електроннографії, як і в рентгенографії, не роблять різниці між відбиттям від першої і паралельної до неї площин, тому формулу (17) зручніше записати так:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n . \quad (18)$$

Формула (18) означає, що для міжплощинних відстаней порядок відбиття $n=1$, проте в цьому випадку кристалографічні індекси hkl можуть мати множник.

Головне рівняння електроннографії. В електроннографії дифракційні максимуми реєструють на плоску фотопластинку. Якщо

припустити, що D – відстань між тотожними дифракційними максимумами на фотопластинці, L – відстань від зразка до фотопластинки, то з рис. 2 видно, що

$$\frac{D}{2L} = \operatorname{tg} 2\Theta, \quad (19)$$

де Θ – кут ковзання.

З огляду на малу довжину хвилі де Бройля для швидких електронів кут відбиття $\Theta < 3^\circ$, що дає підстави записати

$$\operatorname{tg} 2\Theta = 2 \sin \Theta. \quad (20)$$

З урахуванням (18) одержимо

$$D d_{hkl} = 2L\lambda, \quad (21)$$

де $L\lambda$ – стала приладу.

Формула (21) не є точною, однак її можна використовувати для багатьох задач структурного аналізу. Точніша формула матиме такий вигляд:

$$D d_{hkl} = L\lambda \left(\frac{\operatorname{tg} 2\Theta}{\sin \Theta} \right). \quad (22)$$

Уведемо позначення $\bar{D} = D \frac{2 \sin \Theta}{\operatorname{tg} 2\Theta}$, тоді вираз (22) можна записати так:

$$\bar{D} d_{hkl} = 2L\lambda. \quad (23)$$

Якщо $\sin \Theta$ виразити через тангенс і зважати, що $\operatorname{tg} 2\Theta = \frac{D}{2L}$,

то після розкладу в ряд одержимо

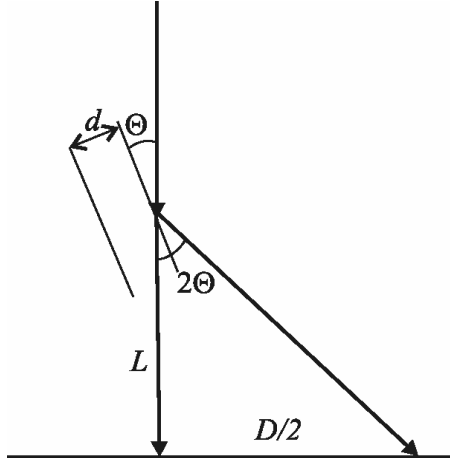


Рис. 2. Ілюстрація виведення головного рівняння електроннографії.

$$\bar{D} = D \left(1 - \frac{3}{8} \right) \left(\frac{D}{2L} \right)^2 + \frac{37}{128} \left(\frac{D}{2L} \right)^4 - K = D(1 - \Delta), \quad (24)$$

де Δ – невелика поправка, якою можна нехтувати при $D < 10$ см, оскільки $L \sim 70$ см.

Величина $L\lambda$ є сталою приладу й у випадку електронografії мало змінюється з часом, оскільки відстань зразок–фотопластинка в електронografії стала, а довжина хвилі внаслідок доброї стабілізації напруги змінюється мало. Тому сталу приладу достатньо перевіряти один раз у тиждень. Для перевірки сталої приладу одержують електронogramу з речовини, для якої з рентгенографічних даних відомі значення міжплощинних відстаней d_{hkl} ; вимірюють відстань D між дифракційними максимумами на електронogramі для відповідних значень d_{hkl} і за формулою (23) визначають сталу приладу.

Під час роботи на електронному мікроскопі в режимі мікродифракції стала приладу залежатиме не тільки від прискорювальної напруги, а й від струму через об'єктивну і проєкційну лінзи. Залежність L від інструментальних чинників описана в працях [2, 3]. Однак, для точного визначення $L\lambda$ доцільніше одночасно фотографувати еталонну і досліджувану речовини. Коли досліджують монокристалічний об'єкт, а еталонний зразок – полікристал, фотографувати можна на одну пластинку. Для точного визначення значень міжплощинних відстаней d_{hkl} за еталон вибирають таку відому речовину, щоб їхні потенціали V_0 були приблизно однаковими [4].

Хід роботи

1. Одержати дифракційну картину від еталона за фіксованого значення прискорювальної напруги.
2. Виміряти на ИЗО-2 відстані D між тотожними дифракційними максимумами (у випадку електронogramи від полікристала – діаметр дифракційного кільця).
3. Записати дані у таблицю і визначити сталу приладу.
4. Знайти абсолютну і відносну похибки, якщо вважати, що табличні дані d_{hkl} наведені з точністю $0,005 \text{ \AA}$.

Номер за порядком	$I_{\text{таб}}$	$(d_{hkl})_{\text{таб}}, \text{Å}$	I_e , відн. од.	D , мм	$Dd_{hkl}, \text{мм} \cdot \text{Å}$	$\Delta(Dd), \text{мм} \cdot \text{Å}$	$L_{\text{л}}, \text{мм} \cdot \text{Å}$	$\Delta(L_{\text{л}}), \text{мм} \cdot \text{Å}$
1								
2								
...								
n								
Сер.	–	–	–	–				

Примітка. $I_{\text{таб}}$ – інтенсивність ліній, узятя з довідника; I_e – інтенсивність ліній на електроннограмі.

1. *Хейденрах Р.* Основы просвечивающей электронной микроскопии. М.: Мир, 1966.
2. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
3. *Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С.* Электронограммы и их интерпретация. М.: Мир, 1971.
4. *Миколайчук О.Г., Когут О.М.* Практикум із електронографії. Львів, 1977.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

РОЗШИФРУВАННЯ ЕЛЕКТРОНОГРАМ ВІД ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ЗРАЗКІВ КУБІЧНОЇ СИНГОНІЇ

Теоретичний матеріал

Типи кристалічних ґраток. Характерною особливістю кристалічного тіла є періодичне геометрично правильне розміщення його складових частин (атомів, іонів, молекул). З огляду на це через деякий інтервал розміщення атомів стає тотожним, тобто простежується трансляція, за допомогою якої можна побудувати весь кристал, коли відома елементарна комірka кристала.

Є 14 видів трансляційних просторових ґраток (ґратки Браве), за допомогою яких можна побудувати всю сукупність кристалічних форм.

Трансляційні ґратки Браве поділяють на чотири типи:

- 1) примітивні, що містять атоми лише у вершинах паралелепіпедів;
- 2) базоцентровані, у яких атоми наявні ще і в центрах двох паралельних граней;
- 3) об'ємцентровані, які, крім атомів, що перебувають у вершинах паралелепіпеда, містять ще один атом у центрі паралелепіпеда;
- 4) гранецентровані, у яких атоми розміщені у вершинах і в центрі кожної грані паралелепіпеда.

Якщо довжини ребер ґраток уздовж координатних осей позначити через a , b , c , а кути між b і c через α , a і c через β , a , b через γ , то залежно від співвідношення між ними кристалічні структури можна розділити на сім сингоній, які охоплюють 32 види симетрії (див. таблицю).

Кристалографічні співвідношення. У кристалографії систему координат вибирають так, щоб координатні осі були паралельними до ребер кристала; тоді кожну грань кристала можна характеризувати відрізками, які вона відсікає на осях, визначеними в осьових одиницях. Оскільки масштаб вимірювання по кожній осі може бути різний (залежно від сингонії), то користуються не

абсолютними значеннями осей a , b , c , а їхніми співвідношеннями $a:b:c$. Ще зручніше характеризувати кристалографічну площину оберненими числами до параметрів, так званими кристалографічними індексами, які позначають hkl .

Сингонії і ґратки Браве

Сингонія	Характеристика сингонії	Тип ґратки Браве			
		примітивна, P	базоцентрована, A	гранецентрована, F	об'ємцентрована, I
Кубічна	$a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1	-	1	1
Гексагональна	$a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$	1	-	-	-
Ромбоедрична	$a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	1	-	-	-
Тетрагональна	$a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1	-	1	-
Ромбічна	$a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1	1	1	1
Моноклінна	$a \neq b \neq c$; $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	1	1	-	-
Триклінна	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1	-	-	-

Нехай грань ABC (рис. 1) відтинає на координатних осях відрізки A , B , C , які, відповідно, дорівнюють 3, 2 і 1 осьова одиниця. Тоді кристалографічні індекси цієї грані

$$h:k:l = \frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{1} = 2:3:6.$$

На рис. 1 показана одинична грань $A'B'C'$, яка відтинає одиничні відрізки по координаційних осях. Кристалографічні індекси для цієї грані 1:1:1. Знак ділення у структурному аналізі опускають.

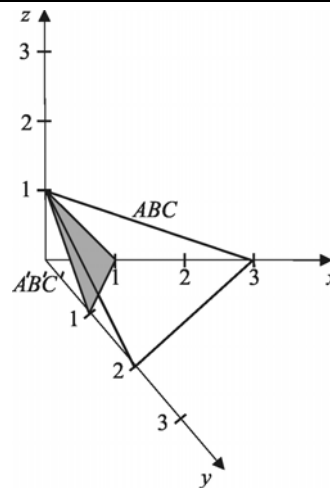


Рис. 1.

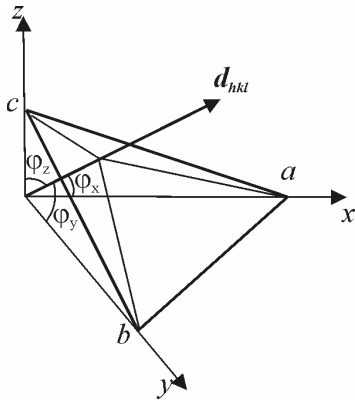


Рис. 2.

У багатьох задачах структурного аналізу кристалографічні площини зручно характеризувати довжиною нормалі d , проведеної з початку координат до заданої площини (рис. 2).

Напрямні косинуси для цієї нормалі такі:

$$\cos \varphi_x = \frac{d}{a} = \frac{dh}{a};$$

$$\cos \varphi_y = \frac{d}{b} = \frac{dk}{b};$$

$$\cos \varphi_z = \frac{d}{c} = \frac{dl}{c}, \quad (1)$$

де $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$, $\frac{c}{l}$ – відрізки, які відтинає кристалографічна площина по осях x , y , z .

Для ортогональних сингоній

$$\cos^2 \varphi_x + \cos^2 \varphi_y + \cos^2 \varphi_z = 1.$$

Підставимо замість косинусів значення із формули (1), одержимо

$$1 = d \cdot \left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right],$$

звідки

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2}}, \quad (2)$$

або для кубічної сингонії

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3)$$

Аналогічні вирази, які зв'язують міжплощинну відстань із кристалографічними індексами, сталими кристалічної ґратки і кутами α, β, γ , можна одержати для всіх сингоній (див. додаток 1).

З використанням формул (2) і (3) можна знайти кут між двома напрямками у кубічному кристалі. З аналітичної геометрії відомо, що кут між двома прямими визначають за формулою

$$\cos \alpha = \cos \varphi_{x_1} \cos \varphi_{x_2} + \cos \varphi_{y_1} \cos \varphi_{y_2} + \cos \varphi_{z_1} \cos \varphi_{z_2},$$

або, підставивши відповідні значення для косинусів, одержують

$$\cos \alpha = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}. \quad (4)$$

Значення кутів між головними кристалографічними площинами наведено у додатку 2.

Кут між площиною hkl і прямою uvw можна визначити зі співвідношення $\alpha = 90^\circ - \psi$, звідки

$$\cos \alpha = \sin \psi = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}. \quad (5)$$

У випадку, коли пряма лежить у площині $\sin \psi = 0$,

$$hu + kv + lw = 0. \quad (6)$$

Якщо сім'я площин належить до однієї зони, віссю якої є пряма uvw , то в цьому випадку індекси прямої можна визначити через індекси двох будь-яких її площин:

$$u \ v \ w = \begin{vmatrix} h_1 k_1 l_1 \\ h_2 k_2 l_2 \end{vmatrix} = \left(\begin{vmatrix} k_1 l_1 \\ k_2 l_2 \end{vmatrix} \middle| \begin{vmatrix} l_1 k_1 \\ l_2 k_2 \end{vmatrix} \middle| \begin{vmatrix} h_1 k_1 \\ h_2 k_2 \end{vmatrix} \right), \quad (7)$$

і навпаки, якщо будь-яка площина одночасно належить двом зонам з індексами $[uvw]$, то її індекси такі:

$$hkl = \begin{vmatrix} u_1 v_1 w_1 \\ u_2 v_2 w_2 \end{vmatrix}. \quad (8)$$

Пряма й обернена ґратки. У структурному аналізі часто користуються оберненою ґраткою, яка однозначно пов'язана з прямою ґраткою певними співвідношеннями. Якщо елементарна комірка прямої ґратки визначена векторами $\overset{1}{a}$, $\overset{1}{b}$, $\overset{1}{c}$, а обернена ґратка – векторами $\overset{1}{a^*}$, $\overset{1}{b^*}$, $\overset{1}{c^*}$, то справджуються співвідношення

$$\overset{1}{a} \cdot \overset{1}{a^*} = \overset{1}{b} \cdot \overset{1}{b^*} = \overset{1}{c} \cdot \overset{1}{c^*} = 1$$

$$\overset{1}{a^*} \cdot \overset{1}{b} = \overset{1}{b^*} \cdot \overset{1}{c} = \overset{1}{c^*} \cdot \overset{1}{a} = \overset{1}{a^*} \cdot \overset{1}{c} = 0.$$

Це означає, що вектор $\overset{1}{a}$ нормальний до $\overset{1}{b}$ і $\overset{1}{c}$, тобто нормальний до площини, у якій лежить $\overset{1}{b}$ і $\overset{1}{c}$. Отже, для ортогональних ґраток можна записати

$$\overset{1}{a} \parallel \overset{1}{a^*}, \overset{1}{b} \parallel \overset{1}{b^*}, \overset{1}{c} \parallel \overset{1}{c^*};$$

$$\overset{1}{a} = \frac{1}{|\overset{1}{a^*}|}, \overset{1}{b} = \frac{1}{|\overset{1}{b^*}|}, \overset{1}{c} = \frac{1}{|\overset{1}{c^*}|}.$$

У загальному випадку вектори оберненої ґратки пов'язані з векторами прямої ґратки кристала співвідношеннями

$$\overset{1}{a^*} = \frac{\overset{1}{b} \times \overset{1}{c}}{\overset{1}{a}(\overset{1}{b} \times \overset{1}{c})}, \overset{1}{b^*} = \frac{\overset{1}{c} \times \overset{1}{a}}{\overset{1}{b}(\overset{1}{c} \times \overset{1}{a})}, \overset{1}{c^*} = \frac{\overset{1}{a} \times \overset{1}{b}}{\overset{1}{c}(\overset{1}{a} \times \overset{1}{b})}, \quad (9)$$

які дають змогу побудувати обернену ґратку для кристала будь-якої кристалічної сингонії, якщо відомі сталі елементарної комірки прямої ґратки, і навпаки.

На рис. 3, а показано схематичну побудову двовимірної оберненої ґратки з ортогональними осями, а на рис. 3, б – з косокутними. Отже, в оберненому просторі кожну площину кристалічної ґратки характеризує пряма в оберненому просторі, а переріз кристалографічних площин в оберненій ґратці відповідає перетину двох прямих, тобто маємо точку з координатами hkl . Відстань між такими

точками характеризує вектор оберненої ґратки \mathbf{z}_{hkl}^1 , який у загальному випадку $\mathbf{z}_{hkl}^1 = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$.

Обернена ґратка, кожену точку якої характеризує вектор $\mathbf{z}_{hkl}^1 = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, має низку спеціальних властивостей.

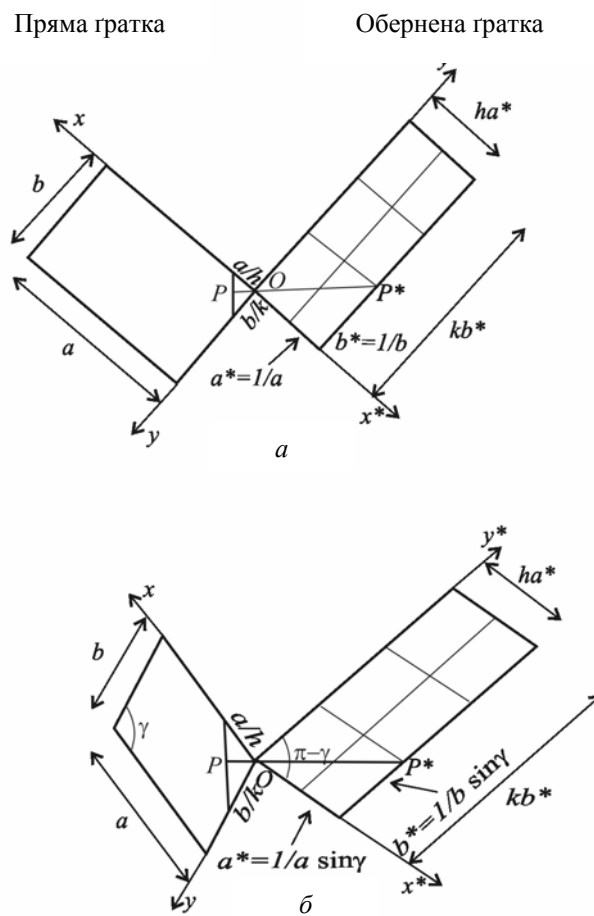


Рис. 3. Співвідношення між прямою й оберненою ґратками: $PO=d$, $P^*O=1/d=d^*$ – відстань до вузла оберненої ґратки hkl .

Наприклад, можемо одержати три скалярні добутки:

$$\vec{3}_{hkl} \cdot \frac{\vec{a}}{h} = 1; \quad \vec{3}_{hkl} \cdot \frac{\vec{b}}{k} = 1; \quad \vec{3}_{hkl} \cdot \frac{\vec{c}}{l} = 1;$$

або

$$\left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k} \right) H_{hkl} = 0; \quad \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} \right) H_{hkl} = 0.$$

Це означає, що вектор $\vec{3}_{hkl}$ перпендикулярний до площини кристала, а отже, паралельний до d_{hkl} . Тому можна записати

$$|\vec{3}_{hkl}| d_{hkl} = 1; \quad \vec{3}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (10)$$

Абсолютне значення вектора $|\vec{3}_{hkl}|$ позначають d^* . Тоді формула (10) набуде вигляду

$$d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}.$$

Для кубічного кристала

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

Дифракція електронів і обернена ґратка. Коли на кристал, розташований на предметному столику мікроскопа, падає пучок електронів з довжиною хвилі λ , то на екрані (фотопластинці) буде ряд дифракційних максимумів, розташування яких описує закон Вульфа–Брегга.

Нехай точка A (рис. 4) на екрані відповідає дифракційному максимуму, тоді кут $O'OA=2\theta$. Перепишемо рівняння Вульфа–Брегга у такому вигляді $2 \frac{1}{\lambda} \sin\theta = \frac{1}{d}$, опишемо сферу радіусом $\frac{1}{\lambda}$ з центром у точці O (точка падіння пучка електронів на зразок).

Перетин сфери з прямою OA в точці A^1 відповідає максимуму інтенсивності. Оскільки відстань між точками перетину сферою первинного та дифракційного пучка $\overline{P^1B^1} = 2 \frac{1}{\lambda} \sin \theta = \frac{1}{d} = d^*$, тобто дорівнює довжині вектора оберненої ґратки, то необхідною умовою появи дифракційного максимуму є перетин сферою інтерференції вузла оберненої ґратки.

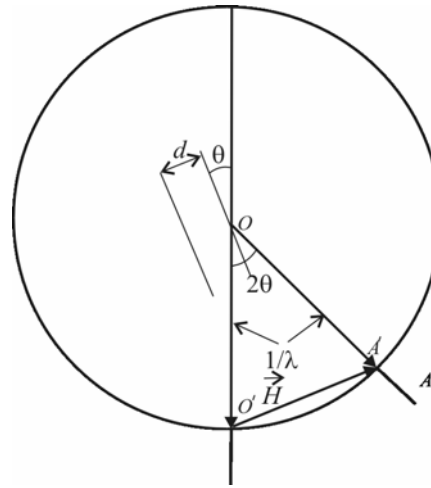


Рис. 4. Дифракція електронів на сфері Евальда.

В електронографії радіус сфери інтерференції дуже великий (довжина хвилі λ мала), а кут θ малий ($\sim 3^\circ$), тому в певному наближенні можна вважати, що d^* паралельний до фотопластинки (екрана). Звідси випливає, що електронограма – це переріз оберненої ґратки в масштабі $(L\lambda)^{-1}$, що значно спрощує інтерпретацію дифракційної картини.

Розшифрування електронограм від полікристалів. Метою структурного аналізу є визначення параметрів кристалічної ґратки, які пов'язані з кристалографічними індексами hkl . Цей зв'язок зумовлює геометричне розміщення дифракційних максимумів на електронограмі. З метою знаходження кристалографічних індексів hkl використовують квадратичну форму для кубічних кристалів

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (12)$$

і головне рівняння електронографії

$$rd = L\lambda,$$

де d – міжплосинна відстань; a – стала кристалічної ґратки; $L\lambda$ – стала приладу; r – радіус дифракційного кільця (рис. 5).

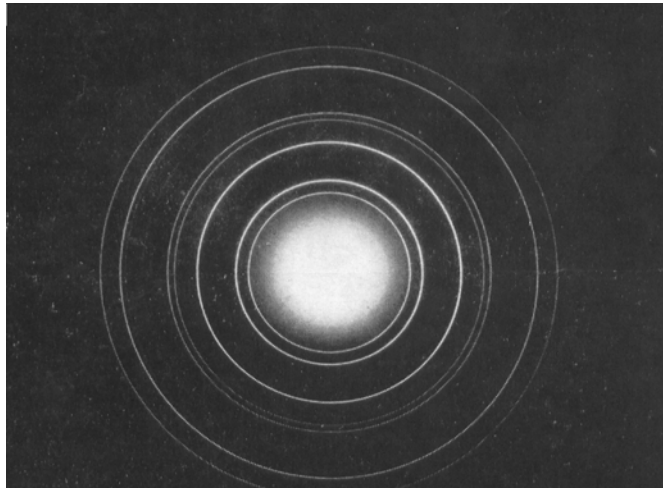


Рис. 5. Електронограма від полікристалічного зразка NaCl.

Підставимо d^* у (12), одержимо

$$\frac{r^2}{(L\lambda)^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

звідки

$$r^2 = \left(\frac{L\lambda}{a}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) = A(h^2 + k^2 + l^2). \quad (13)$$

Формула (13) дає змогу, вимірявши радіуси дифракційних кілець, проіндексувати електронограму. Індесування електронограм полегшене тим, що кубічні кристали дають мало дифракційних максимумів, і їхнє розміщення відповідає певним закономірностям, які випливають із правил загасання для кубічних кристалів. Справді, інтенсивність дифракційного максимуму пропорційна до квадрата структурної амплітуди, яку в загальному вигляді можна записати так:

$$F = \sum_n f(S) e^{2\pi i(hx+ky+lz)}, \quad (14)$$

де $f(S)$ – атомний фактор розсіяння електронів; x, y, z – координати атомів.

Із формули (14) видно, що для примітивної кубічної ґратки з координатами атома 000 структурна амплітуда не дорівнюватиме нулю за всіх значень кристалографічних індексів; для об'ємцентрованої кубічної ґратки (координати 000, $1/2 \ 1/2 \ 1/2$) структурна амплітуда відмінна від нуля тоді, коли сума кристалографічних індексів дорівнює парному числу. У гранецентрованої ґратці координати атомів 000, $1/2 \ 1/2 \ 1/2$, $01/2, 01/2 \ 1/2$, і структурна амплітуда не дорівнюватиме нулю за умови, що всі індекси парні або непарні. Аналогічні правила загасання можна вивести й для інших кубічних ґраток, наприклад, для ґратки типу алмаза, типу NaCl тощо. Ці закономірності дають змогу, аналізуючи співвідношення квадратів радіусів дифракційних максимумів, визначити тип кристалічної ґратки.

Для примітивної кристалічної ґратки співвідношення радіусів дифракційних кілець містить усі цифри натурального ряду, починаючи з 1, крім 7, 15, 23-ї і так далі, для об'ємцентрованої кубічної ґратки ця послідовність така: 2:4:6:8:12:14..., гранецентрованої – 3:4:8:11:12:16:19..., ґратки типу алмаза – 3:8:11:16:19:24:27....

Такі закономірності у розміщенні дифракційних максимумів на електроннограмі дають змогу за відповідних експериментальних навиків визначити на око тип кристалічної ґратки, що полегшує індексування. Отже, під час індексування електроннограм від полікристалічних зразків кубічних сингоній суттєвим є тільки правильний вибір кристалографічних індексів для першого дифракційного максимуму, подальше індексування дифракційних максимумів просте.

Для складніших випадків можна користуватися графічним методом індексування рентгенограм, який зводиться до розв'язування рівняння

$$r = \frac{L\lambda}{a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (15)$$

Якщо на графіку вздовж осі ординат відкласти значення r , а вздовж осі абсцис – значення $\frac{L\lambda}{a}$, то відповідно до формули (15)

для кожного значення $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ залежність $r\left(\frac{L\lambda}{a}\right)$ буде прямою лінією, яка проходить через початок координат і має нахил залежно від $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$.

Для індексування електронограм значення r відкладають на смужку паперу в масштабі графіка, а потім переміщують паралельно до осі ординат до суміщення рисок смужки з прямими графіка. Таке суміщення дає змогу визначити індекси кристалографічної площини, від якої одержують дифракційне кільце, а перетин її з віссю абсцис – значення сталої кристалічної ґратки. Це значення пізніше уточнюють аналітичним методом за формулою (15).

Електронограми можна індексувати й за допомогою логарифмічної лінійки. Для цього вираз (15) логарифмують:

$$\lg r = \lg \frac{L\lambda}{a} + \frac{1}{2} \lg(h^2 + k^2 + l^2).$$

Далі на одній смужці паперу відкладають значення $\frac{1}{2} \lg(h^2 + k^2 + l^2)$ для всіх комбінацій hkl , починаючи з $\sum h^2 = 1$, а на іншій смужці в тому ж масштабі – значення $\lg r$, знайдені з вимірювання електронограми. Накладаючи смужки одна на одну, знаходять таке їх взаємне розміщення, коли відмітки на обох смужках збігаються.

На лінійці $\frac{1}{2} \lg(h^2 + k^2 + l^2)$ читають значення кристалографічних індексів. Сталу кристалічної ґратки визначають аналітичним методом.

Контрольні запитання

1. Які завдання структурного аналізу вирішують за допомогою електронограм від полікристала?
2. Записати структурні амплітуди:
 - для кубічної об'ємноцентрованої ґратки;
 - для кубічної гранцентованої ґратки;
 - для кубічної ґратки типу NaCl;

- для кубічної ґратки типу алмазу;
 - для кубічної ґратки типу цинкової обманки.
3. Записати правила загасання для цих ґраток.
 4. У чому полягає суть індексування електронограми від кубічних кристалів графічним і аналітичним методами?
 5. Яка точність визначення сталої кристалічної ґратки кубічних кристалів електрографічним методом?

Хід роботи

1. Одержати електронограму від полікристалічного зразка кубічної модифікації.
2. Побудувати графік залежності $r=f(\frac{L\lambda}{a})$ або логарифмічну лінійку.
3. Відшукати значення r , вимірявши відстань між дифракційними максимумами на електронограмі у взаємно перпендикулярних напрямках. Вимірювання виконувати не менше трьох разів.
4. Дані вимірювання записати в таблицю:

Номер за порядком	1	$\frac{r_1+r_2}{2}$, мм	$\frac{r_2+r_2}{2}$, мм	$\frac{r_2+r_2}{2}$, мм	$r_{\text{сер}}$, мм	$\lg r_{\text{сер}}$	hkl	a , нм
1								
2								
...								
n								

5. Графічним методом знайти індекси дифракційних максимумів, аналітичним методом – значення сталої кристалічної ґратки.
1. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронограмма. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
 2. *Кушта Г.П.* Рентгенография металів. Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1969.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

ІНДЕКСУВАННЯ ТОЧКОВИХ ЕЛЕКТРОНОГРАМ

Теоретичний матеріал

Геометрія дифракційної картини та побудова координатних осей. Оскільки електронограма є плоским перерізом оберненої ґратки в масштабі $(L\lambda)^{-1}$, то кожний дифракційний максимум на ній відповідає вузлу оберненої ґратки з індексом hkl , а відстань між початком координат (центральна пляма) і дифракційним максимумом – вектор оберненої ґратки \mathbf{H} у масштабі $\frac{r}{L\lambda}$, тобто

$$|\mathbf{H}| = \left| \mathbf{a}^*h + \mathbf{b}^*k + \mathbf{c}^*l \right| = \frac{r}{L\lambda} \quad (\text{де } L\lambda - \text{стла приладу; } r - \text{відстань}$$

між центральною плямою і дифракційним максимумом). Прямі, на яких лежать дифракційні максимуми, є вектори оберненої ґратки (рис. 1).

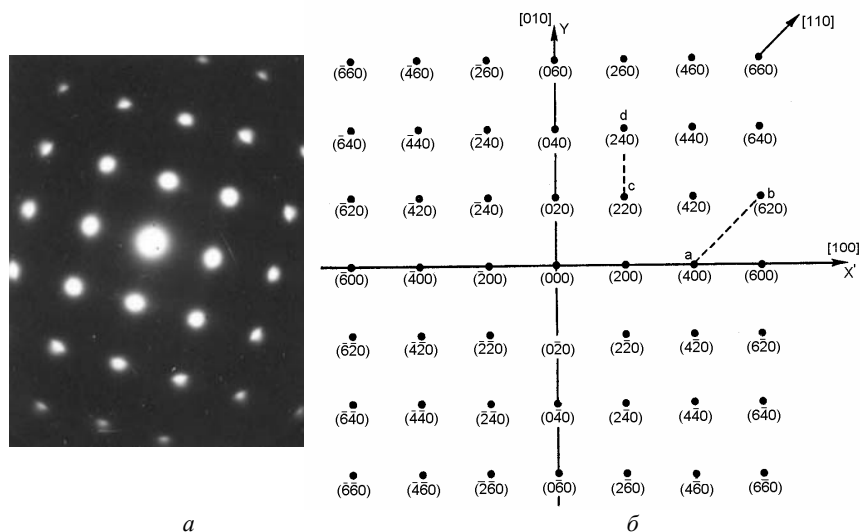


Рис. 1. Точкова електронограма від NaCl (а) та її схематичне індексування (б).

Для індексування електронограм звичайно вибирають прямі, що проходять через центральну пляму і містять максимальну кількість дифракційних максимумів. Ці прямі називають координатними осями, або базовими векторами електронограми.

Якщо електронограма – це переріз по координатній площині оберненої ґратки, тобто два базові вектори оберненої ґратки лежать у площині перерізу, то операція індексування рефлексів спрощується. У цьому випадку на правильно вибраних координатних осях електронограми один з індексів усіх рефлексів, що лежать на осі, дорівнює нулю.

Правильний вибір координатних осей полегшений, якщо наперед відомі сингонія кристала та правила загасання, тобто тип кристалічної ґратки. Симетрія кристала відображається у симетрії розташування дифракційних максимумів, а правила загасання дають змогу визначити можливу комбінацію індексів рефлексів. Наприклад, для зразків кубічної сингонії координатні осі на електронограмах координатних перерізів перетинаються під прямим кутом.

Рефлекси на обраній координатній осі, що лежать поблизу центральної плями, повинні мати якомога нижчі індекси hkl , наступні рефлекси повинні мати індекси $2h$, $2k$, $2l$ і т.д. Для рефлексів іншої координатної осі також повинна справджуватися ця закономірність.

Далі, якщо площина перерізу оберненої ґратки має індекси (uvw) , то дифракційні максимуми, що є у цій площині й мають індекси (hkl) , повинні задовольняти рівняння

$$hu + kv + lw = 0,$$

яке дає змогу перевірити достовірність вибору координатних осей і правильність індексування електронограм. З геометричних міркувань очевидно також, що індекси довільного рефлексу повинні дорівнювати сумі відповідних індексів координатних рефлексів, тобто $h_3 = h_1 + h_2$, $k_3 = k_1 + k_2$, $l_3 = l_1 + l_2$ або $h_3 = mh_1 + nh_2$, $k_3 = mk_1 + nk_2$, $l_3 = ml_1 + nl_2$, де m, n – додатні або від'ємні цілі числа.

Визначення параметрів елементарної комірки. Якщо переріз оберненої ґратки є координатним, то

$$a^* = \frac{r_{h00}}{L\lambda h}, \quad b^* = \frac{r_{0k0}}{L\lambda k}, \quad c^* = \frac{r_{00l}}{L\lambda l},$$

де r_{h00} , r_{0k0} , r_{00l} – відстані до відповідних дифракційних максимумів від центральної плями; $L\lambda$ – стала приладу.

Якщо переріз не координатний, то для визначення параметрів елементарної комірки можна використовувати будь-які рефлексії на електроннограмі й відстані між ними. Проте в цьому разі для визначення параметрів ґратки необхідно розв'язати систему рівнянь.

Побудова площини перерізу (uvw) оберненої ґратки. Для структурних досліджень епітаксійних і монокристалічних плівок доцільно мати набір еталонних електроннограм, що є перерізами оберненої ґратки по площинах найбільшої густини точок.

Для побудови таких еталонних електроннограм використовують рівняння

$$uh + vk + wL = 0.$$

Першим кроком у побудові площини оберненої ґратки (uvw) є довільний вибір двох вузлів $h_1k_1l_1$ та $h_2k_2l_2$ з малими індексами, які задовольняють умови рівняння. З геометрії оберненої ґратки випливає, що вузли $(h_1 \pm h_2)$ $(k_1 \pm k_2)$ $(l_1 \pm l_2)$ також будуть лежати у площині (uvw).

Значення вектора оберненої ґратки $\frac{1}{d}$ одержуємо зі значень міжплощинних відстаней d .

Для кубічних сингоній це спрощується, оскільки вектори оберненої ґратки пропорційні до $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, тому в паралелограмі $(000)cab$ точки a , b і c відповідають вузлам $h_1k_1l_1$, $h_2k_2l_2$ і $h_2 - h_1$, $k_2 - k_1$, $l_2 - l_1$, повторення комірки $(000)cab$ в усіх напрямках дає двовимірну схему оберненої площини. У цьому разі, по-перше, потрібно усунути всі вузли, поява яких заборонена структурним чинником і, по-друге, перевірити, чи всі дозволені вузли на площині зображено на схемі. Залежно від початкового вибору $h_1k_1l_1$ і $h_2k_2l_2$ багатьох дозволених вузлів на схемі може не бути, однак під час перевірки це легко виправити. Для кубічних кристалів два початкові вузли потрібно вибирати так, щоб вісь $[h_1k_1l_1]$ була перпендикуляр-

ною до $[h_2k_2l_2]$. Це спрощує побудову схеми розміщення плям. Для перевірки правильності індексування можна використати значення кутів між відповідними векторами оберненої ґратки (див. додаток 2).

Контрольні запитання

1. За яких умов одержуються точкові електронограми?
2. Побудувати переріз оберненої ґратки по площині 110.
3. Як із точкової електронограми можна визначити симетрію кристала?
4. Написати зв'язок між параметрами оберненої ґратки a^* , b^* , c^* і параметрами кристалічної ґратки a , b , c для гексагональної сингонії.

Хід роботи

1. Одержати точкову електронограму.
 2. Виміряти відстані до дифракційних максимумів і визначити тип кристалічної ґратки.
 3. Побудувати координатну сітку і проіндексувати електронограму.
 4. Визначити параметри елементарної комірки.
1. *Хири П., Рикольсон Р., Пешли Д., Уэлан Н.* Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968.
 2. *Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С.* Электроннограммы и их интерпретация. М.: Мир, 1971.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

ІНДЕКСУВАННЯ ЕЛЕКТРОНОГРАМ СЕРЕДНІХ СИНГОНІЙ

Теоретичний матеріал

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 можна визначити сингонію кристала, то електронограму індексують з використанням квадратичної форми 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.

Використаємо головне рівняння електронографії $L\lambda = rd$, одержимо для гексагональних кристалів

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

для тетрагональних кристалів

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

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

$$\frac{\rho_2^2}{\rho_1^2} = \frac{h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2}{h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1} \quad (\text{для гексагональних ґраток});$$

$$\frac{\rho_1^2}{\rho_2^2} = \frac{h_2^2 + k_2^2}{h_1^2 + k_1^2} \quad (\text{для тетрагональних ґраток}).$$

Отже, для частини ліній на електронograms 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 $k=0$ співвідношення квадратів радіусів відповідатиме співвідношенню квадратів цілих чисел: 1:4:9:16:... (для гексагональних і тетрагональних кристалів).

Графічний метод індексування електронogram гексагональних і тетрагональних кристалів. Перепишемо формули (3) і (4) у такому вигляді:

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

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

Знайдемо різницю логарифмів радіусів для двох дифракційних максимумів гексагонального кристала:

$$\lg r_2 - \lg r_1 = \frac{1}{2} \lg \left[h_2^2 + k_2^2 + hk + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right] - \frac{1}{2} \lg \left[h_1^2 + k_1^2 + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right]. \quad (5)$$

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

по осі ординат – співвідношення $\frac{c}{a}$ для всіх 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 $\frac{1}{2} \lg \left[h_2^2 + k_2^2 + hk + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right]$ наносять значення $\lg r$, потім

смужку пересувають паралельно до осі абсцис уверх, праворуч і ліворуч. Згідно з виразом (5), за певного співвідношення $\frac{c}{a}$ відмітки

на передовій смужці повинні 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 можна прочитати на графіку, а перетин паперової смужки з віссю ординат дасть приблизно значення $\frac{c}{a}$. Точне значення

$\frac{c}{a}$ і параметрів c та a кристалічної ґратки знаходять

аналітично, аналогічним методом індексують електронोगрами тетрагональних кристалів. Цей метод застосовують для індексування кристалів ромбоєдричної сингонії, які можна розглядати в гексагональній системі координат.

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

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

і

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

З виразів (6) і (7), одержимо

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

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

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

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (d_{hkl})$$

і побудуємо шкалу обернених квадратів, однак проти кожного значення $|d|$ напишемо вихідне значення d . Тоді при $c = 0$ операцію

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{1}{d_h^2} + \frac{1}{d_k^2}$$
 можна замінити простим додаванням:

$$(d_{hk}) = (d_h + d_k),$$

яке найліпше виконувати, маючи дві однакові шкали (одна рухома) з нанесеними значеннями $|d|$. Тоді простим діленням знаходимо усі

$$\text{значення } d_{h00} = \frac{a}{h}, \text{ потім } d_{0k0} = \frac{b}{k} \text{ і } d_{00l} = \frac{c}{l}.$$

Пізніше за формулою $(d_{hkl}) = (d_{hko}) + (d_{00l})$ обчислюємо усі $|d_{hkl}|$, фіксуючи спочатку $l = 1$, потім $l = 2$ і т.д.

Для побудови лінійки на паперову смужку відкладаємо усі значення d , користуючись шкалою обернених квадратів у вигляді вертикальних ліній. Якщо паперову смужку розрізати вздовж, то одержимо дві смужки, на яких відкладено значення d у певному масштабі. Рухаючи одну смужку відносно іншої, можна знайти положення, за якого матимемо суміщення окремих ліній, тобто

виконуватимуться рівності (7) і (8). Послідовним переміщенням 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.

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 найліпше визначити параметр кристалічної ґратки?
6. З якою метою застосовують метод найменших квадратів у разі визначення сталих кристалічної ґратки? У чому суть цього методу?
7. Назвати головні похибки, які впливають на точне визначення сталої кристалічної ґратки.

Хід роботи

1. Зняти електроннограму від гексагонального кристала.
2. У десятибальній шкалі оцінити інтенсивність дифракційних максимумів.
3. На ИЗО-2 виміряти радіуси дифракційних кілець. Вимірювання виконувати не менше трьох разів у двох взаємно перпендикулярних напрямках.
4. Виміряти значення $\lg D/2$ у масштабі

$$\frac{1}{2} \lg \left[h^2 + k^2 + hk + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right] \text{ і за кривими Хелла визначити}$$

індекси дифракційних максимумів.

5. Аналітичним методом обчислити a і c .

6. Дані записати в таку таблицю:

Номер за порядком	I , відн. од.	$r_{\text{сер}}$, мм	hkl	a , нм	c , нм
1					
2					
...					
n					

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

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

1. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография. М.: Изд-во АН СССР, 1956.

2. *Кушта Г.П.* Рентгенография металів. Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1959.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

ПОБУДОВА КРИВОЇ ІНТЕНСИВНОСТІ РОЗСІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ ТА РАДІАЛЬНОЇ ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ ДЛЯ АМОРФНИХ ПЛІВОК

Теоретичний матеріал

Поняття про функцію радіального розподілу. Тверді тіла залежно від розміщення атомів або молекул бувають кристалічними чи аморфними. У кристалах атоми або молекули розміщені в чітко визначеному порядку. Це дає змогу, знаючи закономірність розташування частинок в елементарній комірці, методом трансляції побудувати весь кристал.

В аморфних тілах таких закономірностей у розміщенні частинок нема. Тут можна говорити тільки про ближній порядок, який характеризують кількістю атомів, що оточують конкретний атом на певній відстані.

Аморфні тверді тіла метастабільні й з часом переходять у кристалічний стан. Перехід від метастабільного до рівноважного кристалічного стану відбувається шляхом теплових дифузійних процесів, які в твердому тілі за кімнатної температури дуже повільні.

Одержання метастабільного аморфного стану полегшене у випадку конденсації атомарно-молекулярних пучків на холодні підкладки. Цим методом, охолоджуючи температуру підкладки до рідкого гелію, одержують плівки вісмуту з аморфною структурою. Домішки газів, які потрапляють у процесі випаровування та конденсації атомарно-молекулярного пучка в плівку, стабілізують аморфну фазу.

Кількісно структуру аморфних тіл описують за допомогою радіальної функції міжатомних відстаней $W(R)$ та функції радіального розподілу атомної густини $\rho(r)$. Розглянемо фізичний сенс цих функцій. Якщо система з N атомів займає об'єм V , то ймовірність наявності фіксованих атомів (тобто пронумерованих

атомів $1, 2, \dots, N$) у певних, чітко визначених частинах об'єму (V_1, V_2, \dots, V_N)

$$d_p = \frac{V_1 \cdot V_2 \cdot \dots \cdot V_N}{V^N}. \quad (1)$$

У випадках реальних рідин і аморфних речовин, що складаються з атомів і молекул, які взаємодіють і мають власний об'єм, імовірність наявності молекули або атома в об'ємі V_N залежить від того, де можуть перебувати інші атоми й молекули. Отже, для пари молекул існує ймовірний зв'язок, що його кількісно описує функція $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$, де \vec{k}_1 і \vec{k}_2 – вектори, які фіксують положення пари молекул відносно початку координат.

Для однорідного ізотропного середовища функція W залежить тільки від скалярної відстані між молекулами:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\overline{R_1 - R_2}) = W(\vec{k}_{12}) = W(R), \quad (2)$$

і називається радіальною функцією міжатомних (міжмолекулярних) відстаней.

Очевидно, що функція $W(R)$ підлягає умові нормування

$$\frac{1}{V} \int_{(V)} W(R) dV = \frac{1}{V} \int_0^\infty 4\pi R^2 W(R) dR = 1. \quad (3)$$

Вона пов'язана з функцією атомної густини $u(r)$. Нехай у сферичному шарі dR між R та $R + dR$ є dN молекул. Тоді кількість молекул в одиницях об'єму $\rho = \frac{dN}{4\pi R^2 dR}$.

Зрозуміло, що значення u змінюється від одного шару до іншого залежно від радіуса сферичного шару, тобто u – функція R . Для неперервного середовища з об'ємом V маємо умову нормування

$$\frac{1}{V} u(R) dV = \int_0^\infty u(R) 4\pi R^2 dR = N - 1 \approx N, \quad (4)$$

де N – кількість атомів в об'ємі V .

Унаслідок порівняння $\frac{1}{N} \int_0^{\infty} p(R) 4\pi p^2 dR$ та $\frac{1}{N} \int_0^{\infty} W(R) 4\pi R^2 dR$

можемо записати $\frac{V}{N} = W(R)$, або

$$W(R) = \frac{(r)}{p_0}, \quad (5)$$

де p_0 – середня кількість молекул в одиниці об'єму. Зазначимо, що функція W має таку саму залежність від R , як і бінарна кореляційна функція.

Теоретичні обчислення бінарної функції складні навіть для випадку найпростіших рідин (наприклад, благородні гази). Однак можна пов'язати характер кутового розподілу інтенсивності розсіяння електронів із функцією міжатомної відстані $W(R)$. Виявляється, що з огляду на хвильові властивості електронів кутовий розподіл інтенсивності розсіяння електронів однорідним ізотропним середовищем виражає функція $W(R)$, для якої дозволене Фур'є-перетворення, тобто за кривими розсіяння можна знайти реальний вигляд $W(R)$, і навпаки.

Для повного розуміння обґрунтованості такої операції треба розглянути характер розсіяння електронів в аморфних тілах.

Розсіяння електронів аморфними речовинами. Знайдемо амплітуду розсіяння електронів молекулою, яка складається з N однакових атомів. Розташування атомів відносно будь-якого центра (початок координат) визначене радіус-вектором \vec{r}_n . Припустимо, що зразок малий, і поглинання електронів можна знехтувати, тобто на кожний атом падає хвиля де Бройля однакової амплітуди в напрямі S_0 . Амплітуда розсіяних у напрямі S електронів дорівнює сумі елементарних хвиль:

$$A = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \sum_{n=1}^N f_n(S) e^{-2\pi i \frac{S_1 - S_0}{\lambda} r_n}, \quad (6)$$

де m – маса електрона; e – заряд електрона; h – стала Планка; $f_n(S)$ – функція атомного розсіяння електронів для атома n ; $S_1 - S_0 = S$ – абсолютна величина $|S| = 2 \sin \vartheta$; 2ϑ – кут розсіяння.

Абсолютне значення квадрата амплітуди знайдемо, коли вираз (6) помножимо на комплексно спряжену величину:

$$|A^2| = \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^2 \sum_n \sum_q f_n(S) f_q(S) e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} (r_n - r_q) S}. \quad (7)$$

Подвійну суму беремо від 1 до N по всіх атомах молекули, причому спочатку перший атом приймаємо за початковий, потім другий і т. д. Якщо n і q однакові, то $f_n = f_q$ і вираз (7) можна записати у такому вигляді:

$$|A^2| = c \left[\sum_{n=1}^N |f_n|^2 + \sum_{n \neq q} f_n f_q e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} r_{nq} S} \right], \quad (8)$$

де

$$c = \left(\frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \right)^2, \quad r_{nq} = r_n - r_q.$$

Інтенсивність розсіяння електронів молекулою

$$I = \frac{|A^2|}{c} = \sum_{n=1}^N |f_n|^2 + \sum_{n \neq q} f_n f_q e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} r_{nq} S}. \quad (9)$$

Величини f всі дійсні, і подвійна сума у формулі (9) містить лише косинуси з подвійним добутком функції f :

$$I = \frac{|A^2|}{c} = \sum_{n=1}^N |f_n|^2 + 2 \sum_{n \neq q} f_n f_q \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} r_{nq} S \right). \quad (10)$$

Формула (10) дає інтенсивність розсіяння електронів молекулою з деякою орієнтацією. Щоб одержати повну інтенсивність, вираз (10) проінтегруємо за всіма можливими орієнтаціями:

$$I = \frac{1}{2} \sum_n \sum_q f_n f_q \int_0^\pi e^{-\frac{2\pi}{\lambda} r_{nq} 2 \sin \vartheta \cos \beta} \sin \beta d\beta.$$

Підставимо $S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta$ і проінтегруємо:

$$I = \frac{1}{2} \sum_n \sum_q \int_0^\pi f_{nq} e^{-iSr \cos \beta} \sin \beta d\beta = \frac{1}{2} \sum_n \sum_q f_n f_q \frac{2 \sin Sr}{Sr}. \quad (11)$$

Ми одержали рівняння Дебая, яке дає змогу за розміщенням максимумів на кривій інтенсивності визначити міжатомні відстані.

Відомості, які можна одержати без розрахунку кривої радіального розподілу. Є спрощена методика опрацювання електронogram від аморфних речовин. Її застосовують тоді, коли необхідно мати значення міжатомних відстаней, тобто радіуси координаційних сфер. Координаційні числа цим методом обчислювати неможливо. Функція радіального розподілу для цього способу має такий вигляд:

$$u(r) = \sum_{k=1}^n I_k \frac{\sin S_k r}{S_k r}, \quad (12)$$

де r – міжатомні відстані; k – кількість дифузійних кілець; I_k – інтенсивність $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ кільця, яку оцінюють візуально.

Сума \sum для кожного значення r , яке задають, складається зі стількох доданків, скільки є максимумів на електронogramі. Вибравши початкове значення r_0 та задавши крок кривої Δr , розраховують ці суми для кожного r у вибраному діапазоні r . Потім зображають графічно залежність $u(r)$ і в точках максимумів кривої знаходять значення радіусів координаційних сфер.

Справді, послідовність максимумів на кривій інтенсивності визначена послідовністю максимумів функції $\frac{\sin Sr}{Sr}$. Наприклад, якщо ця функція має максимуми при значеннях Sr , які дорівнюють 7,73; 14,06; 20,46 ..., то можна записати

$$r_1 = \frac{7,73}{S_1} = \frac{14,06}{S_2} = \frac{20,46}{S_3}. \quad (13)$$

Формула (13) дає наближене значення міжатомних відстаней, її можна використовувати для визначення найкоротшої міжатомної відстані у рідинах зі щільною упаковкою сферично-симетричних атомів. У випадку аморфних твердих тіл, у яких переважає ковалентний зв'язок, формула (13) дає завищені значення найкоротших міжплощинних відстаней. Цей аналіз ще більше ускладнений, коли на кривій інтенсивності є побічні максимуми, або у випадку молекулярних кристалів.

Метод кривих радіального розподілу. Детальну інформацію про внутрішню будову дає аналіз кривої радіального розподілу атомної густини в аморфній речовині. Для побудови кривих радіального розподілу атомної густини використовують експериментальні значення інтенсивності розсіяних електронів залежно від кута відбивання. Якщо речовина містить атоми лише одного сорту, то $f_n - f_q = f_i$. Вираз (11) після підсумовування по всіх атомах матиме вигляд

$$\bar{I} = Nf^2 \left[1 + \sum_q \frac{\sin Sr}{Sr} \right]. \quad (14)$$

Коли розподіл відстаней між атомами неперервний, то суму в формулі (14) можна замінити інтегралом. Крім того, у вираз (14) уведемо поняття атомної густини $u(r)$. Кількість атомів у сферичному шарі товщиною dr на відстані від r до $r + dr$ дорівнює $4\pi r^2 u(r) dr$. З використанням рівняння (14) одержимо

$$I = Nf^2 \left[1 + \int_0^R 4\pi r^2 u(r) \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right], \quad (15)$$

де R – радіус об'єму.

Позначимо середню густину атомів u_0 і у формулі (15) відніmemo та додамо u_0 :

$$\bar{I} = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^R 4\pi r^2 [u(r) - u_0] \frac{\sin Sr}{Sr} dr + \int_0^R 4\pi r^2 u_0 \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right\}. \quad (16)$$

Обчислимо значення другого інтегралу у виразі (16):

$$\int_0^R 4\pi r^2 u_0 \frac{\sin Sr}{Sr} = \frac{4\pi r^3}{3} u_0 \frac{3}{(Sr)^2} \left(\frac{\sin Sr}{Sr} - \cos Sr \right) \Big|_0^R.$$

При $r = 0$ інтеграл дорівнює нулю. Справді, при $r = 0$ маємо неозначеність $\left(\frac{\sin Sr}{Sr} - 1 \right)$ при $r \rightarrow 0$; оскільки $\lim_{Sr \rightarrow 0} \frac{\sin Sr}{Sr} = 1$, то нижня межа інтегрування дорівнює нулю. Верхня межа інтегрування за умови $R \gg S$ і не дуже малих значень S є неорначеністю $\lim_{Sr \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin Sr}{Sr} - \cos Sr \right)$, $Sr \rightarrow \infty$. Розкриваємо неозначеність

$\lim_{Sr \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin Sr}{Sr} - \cos Sr \right)$ за правилом Лопітала, одержимо

$$\lim_{Sr \rightarrow \infty} \left(\frac{\sin(Sr)}{Sr} - \cos(Sr) \right) = \lim_{Sr \rightarrow \infty} \left(\frac{\cos Sr}{1} - \cos Sr \right) = 0.$$

Отже, другий інтеграл дорівнює нулю. Вираз (16) можна записати так:

$$\bar{I} = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^R 4\pi r^2 [u(r) - u_0] \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right\},$$

або

$$\frac{I}{Nf^2} - 1 = \int_0^R 4\pi r^2 [u(r) - u_0] \frac{\sin Sr}{Sr} dr. \quad (17)$$

У виразі (17) замінимо межі інтегрування від 0 до ∞ , що можливе, оскільки функція $u(r)$ швидко наближається до u_0 , якщо r дорівнює декільком атомним діаметрам, тобто при $r \ll R$. Тоді рівняння (17) набуде вигляду

$$Si(S) = \int_0^{\infty} 4\pi^2 [u(r) - u_0] \sin Sr dr, \quad (18)$$

де

$$i(S) = \left(\frac{I}{Nf^2} - 1 \right).$$

Шляхом перетворення рівняння (18) за теоремою Фур'є знайдемо

$$4\pi r [u(r) - u_0] = \frac{r}{\pi} \int_0^{\infty} Si(S) \sin SrdS,$$

або

$$4\pi r^2 u(r) = 4\pi r^2 u_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} Si(S) \sin SrdS. \quad (19)$$

Формула (19) дає змогу знайти міжатомні відстані та кількість атомів, які оточують атом, вибраний за початковий, у першій і наступних координаційних сферах. Середню атомну густину u_0 визначають так:

$$u_0 = \frac{d}{Mm_H}, \quad (20)$$

де d – густина речовини, яку досліджують, г/см³; M – молекулярна маса речовини; $m_H = 1,65 \cdot 10^{-24}$ г – маса атома водню. Значення $i(S)$ відшукують з експериментальної кривої інтенсивності пружно розсіяних електронів. У більшості випадків дифракційну картину від аморфних речовин одержують на приладах, що не дають змоги позбутися непружного розсіяння електронів, і експериментальна крива інтенсивності містить як когерентне, так і некогерентне розсіяння, яке потрібно відокремити. Найточніше можна розрахувати структурні параметри аморфної речовини за електронограмами, знятими у режимі “на просвіт”.

У всіх формулах, які застосовують для побудови кривої радіального розподілу, обчислення міжатомних відстаней є значення інтенсивності розсіяного променя. Зазначимо, що в цих формулах під час обчислень завжди мають на увазі інтенсивність

когерентного розсіяння, тоді як в експерименті отримують значення інтенсивності, яке може значно відрізнятися від когерентної складової. Приймають, що експериментальна інтенсивність складається з когерентної та некогерентної складової і фону, тобто

$$I_{\text{експ}} = I_{\text{ког}} + I_{\text{неког}} + I_{\text{фону}}.$$

Для важких елементів частка некогерентної складової низька і, крім того, інтенсивність цієї складової дуже швидко зменшується зі збільшенням кута розсіяння. Практично у більшості експериментів частку некогерентного розсіяння в загальній інтенсивності можна вважати такою, що дорівнює нулю.

Інтенсивність фону, який утворюється внаслідок багаторазового розсіяння електронів у речовині зразка, на краях діафрагм та внаслідок інших інструментальних чинників, становить значну частину від експериментальної інтенсивності, її потрібно обов'язково враховувати. Залежно від способу реєстрації розсіяних електронів одержуємо або зображення дифракційної картини на фотоплівці, або дифрактограму на тасьмі самописця. Для більшості приладів, якими обладнані лабораторії структурного аналізу, характерний фотографічний метод реєстрації. З метою одержання якісної електронограми перш за все потрібно виготовити досконалий об'єкт – аморфну плівку. Найпростіше це зробити методом термічного випаровування. Багато речовин (наприклад, Gd, Si, Te, Se) під час конденсації на підкладки (кімнатна температура) утворюють аморфні шари. До таких плівок ставлять низку вимог, що зумовлені характером експерименту. Аморфна плівка (особливо для речовин з малим атомним номером) повинна бути якомога тонша, щоб звести до мінімуму багаторазове розсіяння та внесок некогерентного розсіяння у загальну картину. Оптимальну товщину плівки та інші параметри термічного напилення у кожному окремому випадку підбирають експериментально.

Для прецизійного вимірювання кутів розсіяння або залежності $I_{\text{експ}}(\bar{S})$ необхідно точно знати $L\lambda$ для заданих умов знімання. Тому найліпше нанести на частину зразка еталонну речовину і поряд з електронограмою аморфної плівки зафотографувати електронограму еталона. Інтенсивність обчислюють після мікрофотометрування електронограми. Однак на плівці завжди зафіксоване

почорніння, а не істинне значення інтенсивності. Для переведення значень почорніння в значення інтенсивностей необхідно мати денситометричну криву. Прийнято в кожному експерименті будувати криву залежності $f = k \log It$ за методом кривих експозицій. Це пов'язано з тим, що конкретний тип денситометричної кривої дуже чутливий до умов проявлення.

Після побудови денситометричної кривої виконують перерахунок значень почорніння для кожної мікрофотометричної кривої у відносну інтенсивність. Щоб мати змогу порівнювати отримані значення, треба врахувати час експозиції кожної з профотометрованих електронограм, тобто звести їх до одного часу експозиції. Для цього викреслюють графік $I_{\text{експ}}(\bar{S})$ і підводять фон за однією з методик праць [1–3].

Потім віднімають значення інтенсивності фону від інтенсивності, отриманої експериментально, і знаходять інтенсивність когерентного розсіяння. Одержане значення інтенсивності необхідно пронормувати, тобто звести до однакових одиниць з квадратом атомного чинника цієї речовини. Нормування виконують за методикою, запропонованою Б.К. Ванштейном [1]. Суть методу полягає

в тому, щоб, порівнявши інтеграл $\int_0^{\infty} f^2(S) dS$ та $\int_0^{\infty} I_{\text{експ}}(S) dS$,

знайти множник, який задовольняє рівність

$$\int_0^{\infty} f^2(S)^2 S dS = k \int_0^{\infty} I_{\text{експ}}(S)^2 S dS.$$

Оскільки в умовах експерименту області значень \bar{S} обмежені, то операцію нормування доводиться виконувати в заданому інтервалі значень \bar{S} :

$$\int_{S_i}^{S_r} f^2(S) S^2 dS = k \int_{S_i}^{S_r} I_{\text{експ}}^2(S) S^2 dS.$$

Такий метод нормування має простий фізичний зміст. Сумарна енергія, розсіяна атомами чи молекулами об'єкта, не залежить від способу розміщення розсіювальних центрів у просторі, тобто структури об'єкта, а тільки від природи цих центрів.

Часто операцію нормування виконують іншим способом. Вважаючи, що на великих кутах (або за великих значень \bar{S}) когерентне розсіяння від структури втрачає осциляційний характер, прирівнюють значення інтенсивності розсіяння до значення квадрата атомного чинника для великих \bar{S} .

Узагалі, ці два методи рівноправні й однаково чіткі, оскільки вони ґрунтуються на єдиному принципі.

На практиці корисно порівнювати значення нормувальних множників, одержаних двома різними методами.

Контрольні запитання

1. Що таке крива інтенсивності для аморфних об'єктів?
2. Які умови повинні задовольняти об'єкти для електронграфічних досліджень?
3. З яких компонент складається експериментально одержана інтенсивність розсіяних променів?
4. Унаслідок яких процесів утворюється фон на електронogramах від аморфних речовин?
5. У чому полягає операція нормування кривої інтенсивності та який фізичний сенс цієї операції?

Хід роботи

1. Отримати електронogramу від аморфного об'єкта.
2. Побудувати денситометричну криву.
3. Перевести за денситометричною кривою значення почорніння для кожної пластинки в значення відносної інтенсивності.
4. Побудувати графік експериментальної інтенсивності, попередньо звівши отримані дані до одного часу експозиції й обчисливши середнє арифметичне значення.
5. Підвести лінію фону під побудованою кривою.
6. Відняти значення I_p від $I_{\text{експ}}$ для кожного значення.
7. Виконати операцію нормування.
8. Побудувати залежність інтенсивності когерентного розсіяння від S .

1. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография. М.: Изд-во АН СССР, 1965.
2. *Набитович И.Д., Стецев Я.И., Волощук Я.В.* Кристаллография. 1967. Т. 12. № 4. С. 584.
3. *Татарина Л.И.* Электронография аморфных веществ. М.: Наука, 1972.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

ДИФРАКЦІЯ ЕЛЕКТРОНІВ ПІД ЧАС ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ

Теоретичний матеріал

Дифракцію повільних електронів (ДПЕ), як одну з головних методик дослідження структури поверхні, можна використовувати двояко.

Якісно: записану дифракційну картину аналізують на положення дифракційних максимумів. Таке формулювання задачі дає змогу отримати якісну інформацію про розміри, симетрію та впорядкування елементарної комірки адсорбованих компонент щодо елементарної комірки підкладки.

Кількісно: інтенсивності дифрагованих електронних променів записують, як функції енергії вихідного променя, генеруючи так звані *I-V* криві. Порівняння таких кривих із теоретичними дає повну інформацію про положення конкретних атомів поверхні.

Ми розглянемо лише якісне використання цієї методики.

Опис експериментальної установки. Під час експериментів ДПЕ використовують електронні пучки з наперед заданою енергією (з інтервалу 20–200 eV), напрямлені чітко нормально до досліджуваної поверхні. Для отримання дифракційної картини на відбивання зразки обов'язково повинні бути монокристалічні з практично ідеально впорядкованою поверхнею. Типове схематичне зображення установки показано на рис. 1.

Лише пружно розсіяні електрони роблять внесок у формування дифракційної картини. Керівні сітки, розміщені перед флуоресцентним екраном для відтворення дифракційної картини, вилучають електрони з меншими енергіями (так звані вторинні).

Фізичні основи ДПЕ. Корпускулярно хвильовий дуалізм дає змогу розглядати пучок електронів як суперпозицію хвиль, що падають нормально до зразка. Ці хвилі зазнають розсіювання ділянками простору з високою густиною електронних станів (тобто атомами поверхні), які, отже, можна розглядати як точкові розсіювачі.

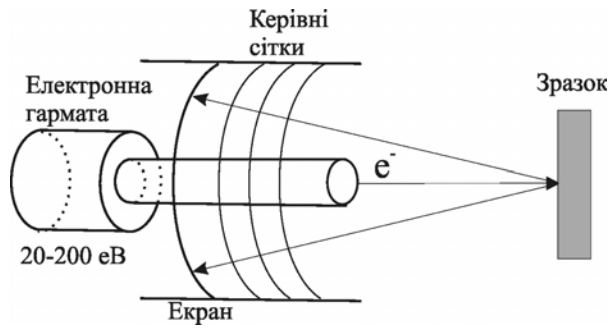


Рис. 1. Схематичне зображення експериментальної установки ДПЕ.

Довжина хвилі електрона, згідно зі співвідношенням де Бройля,

$$\lambda = h/p, \quad (1)$$

де p – імпульс електрона.

Оскільки

$$p = m \cdot v = (2m \cdot E_k)^{1/2} = (2m \cdot e \cdot U)^{1/2}, \quad (2)$$

де m – маса електрона, кг; v – швидкість електрона, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; E_k – кінетична енергія; e – заряд електрона; U – прискорювальна напруга (дорівнює значенню енергії, eV), то остаточне співвідношення для довжини хвилі таке:

$$\lambda = h / (2m \cdot e \cdot U)^{1/2}. \quad (3)$$

Отже, довжини хвиль повільних електронів змінюються від 0,87 (для енергії 200 eV) до 2,74 Å (для енергії 20 eV). З наведених вище значень довжин хвиль повільних електронів видно, що вони є сумірними з міжатомними відстанями, а це – необхідна умова для виникнення дифракційних явищ на атомних структурах.

Розглянемо одновимірний випадок: 1-D ланцюжок атомів (з міжатомними відстанями d) зазнає нормального опромінення пучком повільних електронів. Аналізувати наступний (у глибину зразка) ланцюжок немає змісту, оскільки середня глибина виходу електронів з максимальною для ДПЕ енергією (200 eV) в речовині, що складається з атомів четвертого періоду, обмежена декількома ангстремами. В експериментах використовують значно менші

енергії електронів (20–80 еВ) та зразки з легших елементів, тому частка пружно розсіяних електронів наступним (за поверхневим) ланцюжком атомів становить 10^{-3} – 10^{-6} , не роблячи жодного внеску в дифракційну картину. Очевидним є висновок, що дифракцію електронів можна спостерігати лише на відбивання.

На рис. 2 показано процес дифракції електронів поверхневим ланцюжком атомів. Розглянемо розсіяння хвильового фронту двома сусідніми атомами на кут θ . Очевидно, що різниця ходу між цими променями (якщо відстань між розсіювальними центрами та екраном прийняти за безмежність) матиме вигляд

$$\Delta = d \cdot \sin \theta. \quad (4)$$

Різниця ходу, згідно з законами інтерференції для максимумів, повинна дорівнювати цілому числу довжин хвиль, тобто

$$\Delta = d \cdot \sin \theta = n \lambda, \quad (5)$$

де λ – довжина хвилі; n – ціле число (... -1, 0, 1, 2, ...).

Для двох ізольованих розсіювальних центрів інтенсивність на дифракційній картині плавно змінювалася б від нуля (інтерференційних мінімумів: $\Delta = (n + \frac{1}{2})\lambda$) до максимального значення (інтерференційних максимумів: $\Delta = n\lambda$). У нашому випадку (значний періодичний масив розсіювачів) інтенсивність дифрагованих хвиль буде відчутною лише тоді, коли виконується умова Брегга:

$$\Delta = d \cdot \sin \theta = n \lambda. \quad (6)$$

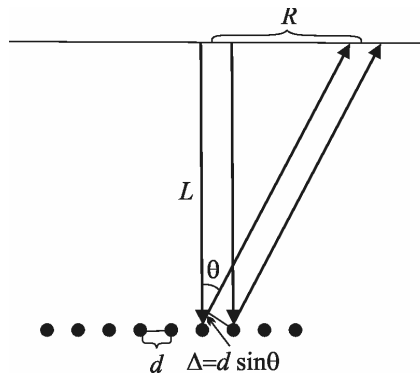


Рис. 2. Схема дифракції повільних електронів:
 L – відстань від екрана до поверхні зразка (10–13 мм); R – відстань від точки виходу електронного променя до дифракційної плями на екрані.

На підставі аналізу співвідношення (6) можна зробити такі очевидні висновки:

- 1) дифракційна картина симетрична відносно $\theta = 0$ ($\sin \theta = 0$);
- 2) $\sin \theta$ пропорційний до $U^{-1/2}$ (оскільки λ пропорційна до $U^{-1/2}$);
- 3) $\sin \theta$ обернено пропорційний до міжатомної відстані d .

Для прикладних розрахунків зручніше виразити $\sin \theta$ через лінійні величини L та R (рис. 2)

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{R}{L}; \quad \sin \theta = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{L^2}{R^2}}}. \quad (7)$$

Вираз для міжатомних відстаней виглядатиме так:

$$d = n\lambda \sqrt{1 + \frac{L^2}{R^2}}. \quad (8)$$

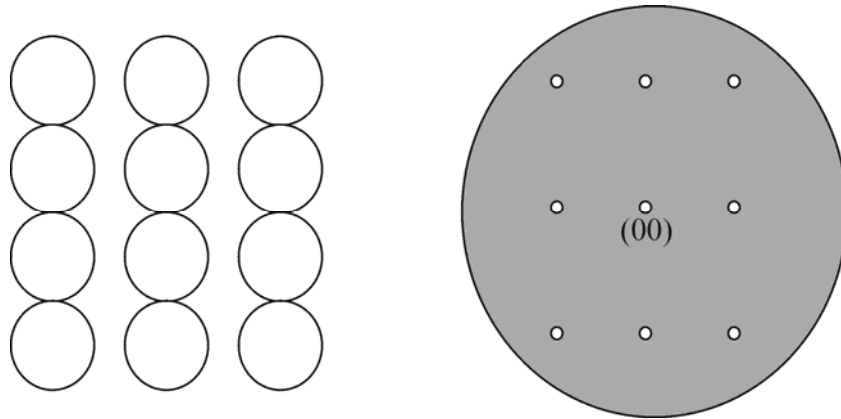


Рис. 3. Схематичне зображення площини (110) кубічного гранецентрованого кристала (ліворуч) та відповідна картина ДПЕ (праворуч).

Безпосередня інтерпретація електронограм ДПЕ. Як приклад, розглянемо дифракційну картину від поверхні (110) кубічного гранецентрованого кристала. На рис. 3 ліворуч показана поверхнева структура атомів з “погляду” електронної гармати в

експериментах ДПЕ (значно збільшена). Первинний електронний пучок падає нормально на поверхню, а дифраговані напрямлені протилежно. Дифракційна картина (праворуч) відображає взаємодію дифрагованих пучків з флуоресцентним екраном.

Дифракційна картина має ту ж симетрію, що і реальна поверхня, проте з однією суттєвою відмінністю. Вона „розтягнена” обернено до реальної структури через обернену залежність від параметра ґратки. Картина також симетрична відносно центра. Центром є дифракційна пляма (00), що відповідає променю, відбитому поверхнею точно по нормалі до поверхні (тобто випадок $n = 0$ для моделі 1-D). В експериментальних дифракційних картинах плями (00) нема, оскільки її положення збігається з отвором у флуоресцентному екрані для пучка електронної гармати. Описана картина ілюструє лише „перший порядок” дифракції, тобто за малих енергій електронів вихідного пучка лише для $n = 1$ кут дифракції θ є достатньо малим, щоб дифраговані електронні промені потрапили на екран. Для глибшого розуміння уявно подвоїмо енергію вихідного пучка і простежимо за змінами в дифракційній картині (рис. 4).

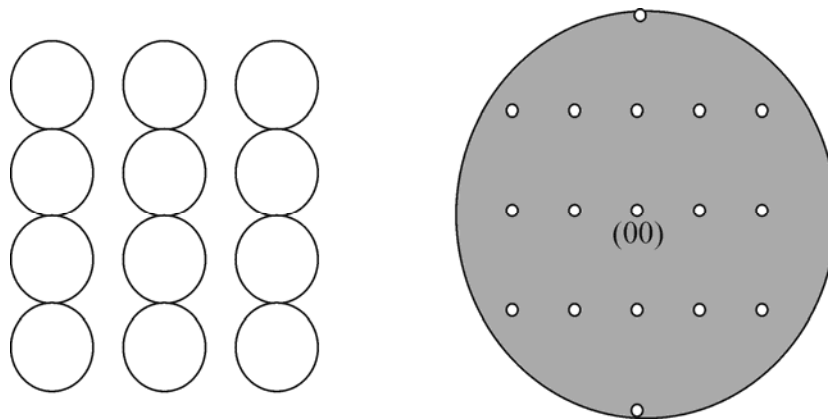


Рис. 4. Схематичне зображення площини (110) кубічного ґранецентрованого кристала (ліворуч) та відповідна картина ДПЕ (праворуч) зі збільшенням енергії електронів удвічі по відношенню до рис. 3.

Як і можна було очікувати, з’явилися деякі максимуми другого порядку (хоча по вертикалі далеко не всі з можливих).

Також унаслідок зменшення довжини хвилі картина “стиснулась” до максимуму (00).

У випадку такої простої дифракційної картини її можна проінтерпретувати з міркувань розсіювання електронних променів ланцюжками атомів поверхні. Як зазначено, вертикальні ланцюжки атомів дадуть на екрані горизонтальну множину дифракційних плям і навпаки. Та, на жаль, складніші дифракційні картини (з внеском двох та більше поверхневих структур) потребують складніших математичних викладок.

Інтерпретація електронограм ДПЕ за допомогою векторів оберненого простору. Сформулюємо головне твердження цього розділу: отримана картина ДПЕ є (масштабованим!) зображенням псевдодвовимірної поверхневої структури в оберненому просторі.

Обернений простір визначений векторами оберненого простору (оберненої ґратки):

$$\mathbf{a}_1^* \text{ та } \mathbf{a}_2^* \text{ (для підкладки), } \mathbf{b}_1^* \text{ та } \mathbf{b}_2^* \text{ (для адсорбату).}$$

Спочатку розглянемо лише підкладку. Обернені вектори пов'язані з векторами прямого простору (прямої ґратки) такими скалярними добутками:

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2^* = \mathbf{a}_1^* \cdot \mathbf{a}_2 = 0$$

та

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_1^* = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2^* = 1.$$

Мовою лінійної алгебри це означає: \mathbf{a}_1 є перпендикулярним до \mathbf{a}_2^* і \mathbf{a}_2 є перпендикулярним до \mathbf{a}_1^* . Як наслідок,

- існує обернено пропорційна залежність між нормами \mathbf{a}_1 і \mathbf{a}_1^* (\mathbf{a}_2 і \mathbf{a}_2^*) у вигляді: $|\mathbf{a}_i^*| = \cos A / |\mathbf{a}_i|$, де A – кут між векторами \mathbf{a}_i^* та \mathbf{a}_i , $i=1,2$;
- зазначимо, що найпростіша побудова базису оберненої ґратки $A=0$ ($\cos A=1$).

Усі вище наведені твердження справджуються і для векторів \mathbf{b}_1^* та \mathbf{b}_1 . У першому наближенні дифракційну картину для поверхневих структур можна отримати суперпозицією обернених базисів адсорбату (\mathbf{b}_1^* та \mathbf{b}_2^*) та підкладки (\mathbf{a}_1^* та \mathbf{a}_2^*).

Приклад 1. Рис. 5 ілюструє початковий етап задачі: поверхню (100) гранецентрованого кубічного кристала (аналогічно вигляд з “погляду” електронної гармати) та відповідну картину ДПЕ (вигляд поверхні в оберненому просторі).

Виконаємо кілька операцій з векторами прямої та оберненої ґраток.

	\mathbf{a}_1^* перпендикулярний до \mathbf{a}_2	\mathbf{a}_2^* перпендикулярний до \mathbf{a}_1
\Rightarrow	\mathbf{a}_1^* паралельний до \mathbf{a}_1	\mathbf{a}_2^* паралельний до \mathbf{a}_2
\Rightarrow	кут A_1 між \mathbf{a}_1 і \mathbf{a}_1^* дорівнює нулю	кут A_2 між \mathbf{a}_2^* і \mathbf{a}_2 дорівнює нулю
\Rightarrow	маємо $ \mathbf{a}_1^* = 1 / \mathbf{a}_1 $	маємо $ \mathbf{a}_2^* = 1 / \mathbf{a}_2 $
\Rightarrow	якщо $ \mathbf{a}_1 = 1$, то $ \mathbf{a}_1^* = 1$	якщо $ \mathbf{a}_2 = 1$, то $ \mathbf{a}_2^* = 1$

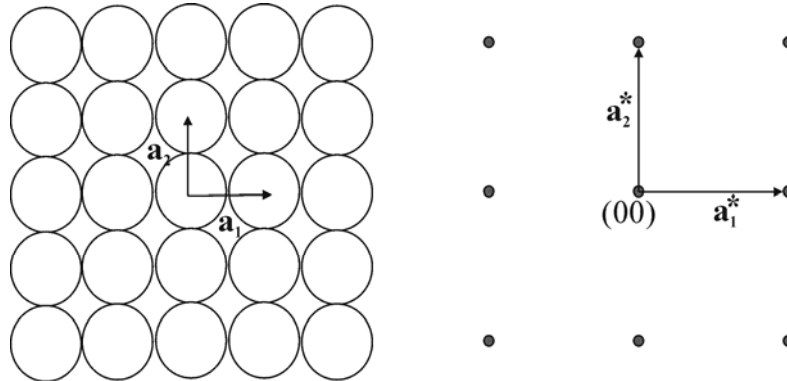


Рис. 5. Схематичне зображення площини (100) кубічного гранецентрованого кристала (ліворуч) та відповідна картина ДПЕ (праворуч).

Нехай на підкладку нанесений примітивний (2x2) моношар адсорбату (як показано на рис. 6). Міркуватимемо за попередньою схемою для означення обернених векторів \mathbf{b}_1^* та \mathbf{b}_2^* .

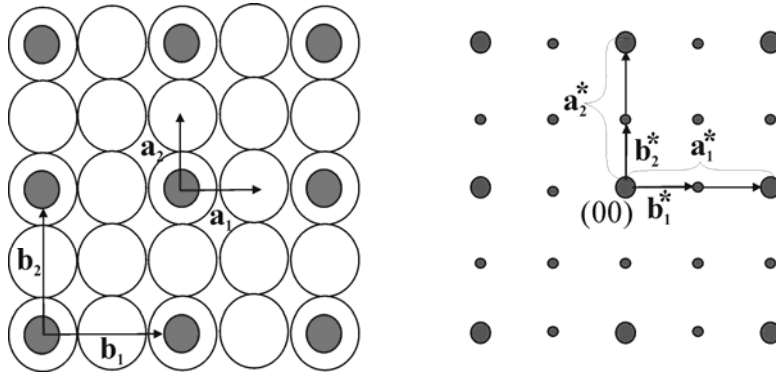


Рис. 6. Схематичне зображення площини (100) кубічного гранецентрованого кристала (ліворуч) та відповідна картина ДПЕ (праворуч) в разі нанесення примітивного (2x2) моношару адсорбату.

Залишається лише проілюструвати процедуру побудови векторів оберненої ґратки:

	\mathbf{b}_1^* перпендикулярний до \mathbf{b}_2	\mathbf{b}_2^* перпендикулярний до \mathbf{b}_1
\Rightarrow	\mathbf{b}_1^* паралельний до \mathbf{b}_1	\mathbf{b}_2^* паралельний до \mathbf{b}_2
\Rightarrow	кут B_1 між \mathbf{b}_1 і \mathbf{b}_1^* дорівнює нулю	кут B_2 між \mathbf{b}_2 і \mathbf{b}_2^* дорівнює нулю
\Rightarrow	маємо $ \mathbf{b}_1^* = 1 / \mathbf{b}_1 $	маємо $ \mathbf{b}_2^* = 1 / \mathbf{b}_2 $
\Rightarrow	$ \mathbf{b}_1 = 2 \mathbf{a}_1 = 2; \Rightarrow \mathbf{b}_1^* = 1/2$	$ \mathbf{b}_2 = 2 \mathbf{a}_2 = 2; \Rightarrow \mathbf{b}_2^* = 1/2$

Приклад 2. Нехай на ту ж підкладку (поверхня (100) кубічного гранецентрованого кристала) нанесений не примітивний, як у попередньому випадку, а ізосиметричний (2x2) моношар адсорбату (рис. 7). Опускаючи більшість міркувань з попереднього прикладу, наведемо дифракційну картину і кінцеві викладки.

Усі твердження, виведені під час побудови картини ДПЕ для адсорбованого примітивного моношару, такі самі. Відмінними є лише такі кроки:

- 1) $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = \sqrt{2}$; відповідно $|\mathbf{b}_1^*| = |\mathbf{b}_2^*| = 1/\sqrt{2}$;
- 2) вектори адсорбату (прямої і оберненої ґраток) повернуті до відповідних векторів підкладки на кут 45° .

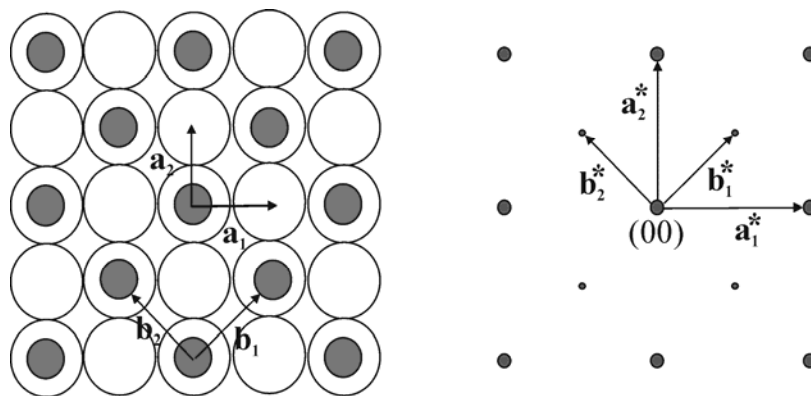


Рис. 7. Схематичне зображення площини (100) кубічного гранецентрованого кристала (ліворуч) та відповідна картина ДПЕ (праворуч) у разі нанесення ізосиметричного (2x2) моношару адсорбату.

Зазначимо, що картину ДПЕ від нанесеного гранецентрованого шару можна отримати з відповідної картини для примітивного адсорбату „пропуском” дифракційних плям “через одну” одночасно і по вертикалі, і по горизонталі. Ця особливість притаманна всім електроннограмам від центрованих структур.

Дифракція швидких електронів на відбивання (ДШЕВ). ДПЕ ґрунтується на власній чутливості поверхні. Оскільки поверхня більшості матеріалів не є інертною, а довжина вільного пробігу повільних електронів у речовині надзвичайно мала, то отримати інформацію про об’ємну структуру неможливо. Збільшення енергії електронного пучка (відповідно, і вільного пробігу електронів в речовині) приводить до таких ефектів:

- 1) пряме (щодо початкового пучка) розсіяння електронів значно важливіше, ніж зворотне (на якому ґрунтується ДПЕ);
- 2) кут розсіювання (між початковим і розсіяним променями) прямує до 180° для зворотно розсіяних або до 0° для прямо розсіяних пучків. Це зумовлене тим, що для швидких електронів довжина хвилі мінімум на два порядки менша. Для виконання умови Брегга значення відповідного синуса повинне бути порядку 10^{-3} .

Отже, ДШЕВ є тим експериментальним дифракційним методом, що поєднує переваги швидких електронів та високу чутливість до поверхневих явищ.

Опис експериментальної установки. На рис. 8 схематично зображено ДШЕВ у разі спостереження зразка “з торця”. На практиці екраном слугує фосфоресцентне нанесення на внутрішню сторону вікна вакуумної камери.



Рис. 8. Схематичне зображення експериментальної установки ДШЕВ.

Так дифракційну картину можна спостерігати та записувати з боку атмосфери, що значно спрощує експеримент порівняно з ДПЕ. Малі кути дифракції потрібно відповідно компенсувати вибором відстаней між зразком та екраном. Зразок монтують на рухому платформу, що дає змогу шляхом її повертання спрямувати електронний пучок уздовж наперед заданої кристалографічної осі зразка.

Фізичні основи ДШЕВ. Щоб зрозуміти механізм дифракції, розглянемо електронний промінь, що взаємодіє з масивом атомів зразка. Використання ковзної геометрії електронного пучка призводить, незважаючи на значні енергії електронів, до надзвичайно малого значення нормальної (щодо зразка) проекції їхнього імпульсу. За цих умов електрони отримують можливість проходити значні відстані всередині зразка (завдяки великому вільному пробігу швидких електронів) без глибокого проникнення в середовище (рис. 9). Це забезпечує значну поверхневу чутливість.

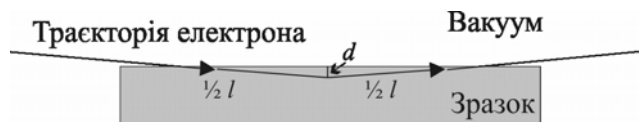


Рис. 9. Схематичне зображення траєкторії руху електрона в експерименті ДШЕВ.

За кута падіння вихідного пучка 88° співвідношення глибини проникнення електрона d до його шляху в речовині l таке: $d/l = 0,017$. Тобто в разі пробігу електрона в речовині $l=10$ нм електрон проникає в речовину на відстань $d < 2 \text{ \AA}$, що повністю корелює з відповідним значенням в експериментах ДПЕ. Розглянемо переріз ділянки поверхні (рис. 10). Зосередимо увагу лише на одному ланцюжку атомів (темні кружечки), розміщеному перпендикулярно до траєкторії пучка падаючих електронів. Крім очевидної (див. рис. 9) зміни поперечної складової імпульсу електронів, зумовленої відбиванням, існує також і зміна поз-довжньої складової. Це приводить до відхилення електронного променя на кут θ (див. рис. 10). Умовою інтерференційних максимумів (як і у випадку ДПЕ) є те, що різниця ходу променів, розсіяних сусідніми атомами ($\Delta = d \cdot \sin\theta$), дорівнює цілому числу довжин хвиль електрона.

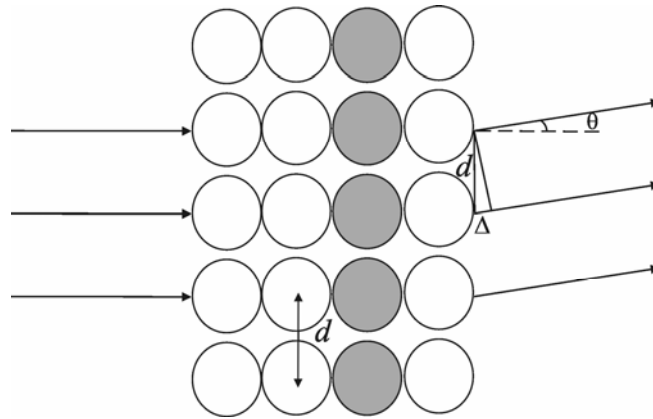


Рис. 10. Схема дифракції швидких електронів.

На екрані отримаємо картину, аналогічну до картини ДПЕ, за єдиним винятком: на картині буде чітка центральна дифракційна пляма (00). З огляду на пряму геометрію експерименту її положення не накладається з вихідним електронним пучком. Щодо інтерпретації дифракційних картин, то для неї правильні всі міркування з розділу, присвяченого ДПЕ.

Які переваги ДШЕВ над ДПЕ? З погляду якості дифракційних картин – абсолютно ніяких, навпаки, якісні дифракційні картини ДШЕВ будуть лише за наявності впорядкування орієнтацій двох зразків (досліджуваного та еталона) щодо падаючого електронного пучка. В протилежному випадку визначити параметри поверхневої елементарної комірки неможливо.

Однак: по-перше, геометрія експерименту значно полегшує доступ до зразка під час зняття дифракційних картин ДШЕВ. Надзвичайно важливі **безпосередні** вимірювання протягом росту поверхневої плівки (методами молекулярно пучкової епітаксії, термічного випаровування) з джерел, розміщених нормально до поверхні зразка (у ДПЕ на нормалі є і джерело, і екран, що робить такі експерименти неможливими). Цей метод (у поєднанні з Оже- та фотоелектронною спектроскопією) є головним методом *in situ* контролю за ростом таких структур; по-друге, можливо відстежувати ріст епітаксійних плівок шар за шаром, вимірюючи зміни інтенсивностей відповідних дифракційних плям на картині ДШЕВ. Отже, можна визначити швидкість росту плівок у разі епітаксії та відповідні коефіцієнти прилипання.

Хід роботи

1. Одержати картину ДПЕ від монокристалічної плівки.
2. Знаючи симетрію зразка, нанести на дифракційну картину вектори оберненої ґратки.
3. З формули $d = n\lambda\sqrt{1 + \frac{L^2}{R^2}}$ визначити відповідні між-атомні відстані.
4. Перевірити правильність побудови векторів оберненої ґратки збігом міжатомних відстаней для різних порядків дифракції.
5. Знайти значення R , вимірявши відстань між дифракційними максимумами на електроннограмі у взаємно-перпендикулярних напрямках. Вимірювання виконувати не менше трьох разів. Проіндексувати електроннограму відповідно до симетрії зразка.
6. Дані вимірювання записати в таблицю:

n	L , мм	$\frac{R_1 + R_2}{2}$, мм	λ , нм	d , нм	a , нм	c , нм	hk
	11						

7. Графічним методом знайти індекси дифракційних максимумів. Аналітичним методом відшукати значення сталої (сталіх) кристалічної ґратки.

1. *Зырянов Г.К.* Низковольтная электронография. Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1986.
2. *Nix R.* An introduction to surface chemistry. London, 2003.

ДОДАТОК 1
Квадратичні формули для різних сингоній

Сингонія	Міжплощинні відстані $d(hkl)$
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2} l^2$
Орторомбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} h^2 + \frac{1}{b^2} k^2 + \frac{1}{c^2} l^2$
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2} l^2$
Ромбоєдрична $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left\{ \frac{(1 + \cos \alpha) \left[(h^2 + k^2 + l^2) - \left(1 - \operatorname{tg}^2 \frac{1}{2} \alpha \right) (hk + kl + lh) \right]}{(1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha)} \right\}$
Моноклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left(\frac{h^2}{\sin^2 \beta} \right) + \frac{1}{b^2} k^2 + \frac{1}{c^2} \left(\frac{l^2}{\sin^2 \beta} \right) - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Триклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \{ S_{11} h^2 + S_{22} k^2 + S_{33} l^2 + 2S_{12} hk + 2S_{23} kl + S_{31} lh \}$, де $V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$ $S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$ $S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta$ $S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$ $S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$ $S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$ $S_{31} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$

ДОДАТОК 2
Кути між відповідними напрямками і площинами

Сингонія	Кут Φ між $(h_1k_1l_1)$ і $(h_2k_2l_2)$
1	2
Кубічна $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\cos \Phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$
Тетрагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\cos \Phi = \frac{\frac{1}{a^2}(h_1h_2 + k_1k_2) + \frac{1}{c^2}l_1l_2}{\sqrt{\left[\frac{1}{a^2}(h_1^2 + k_1^2) + \frac{1}{c^2}l_1^2\right]\left[\frac{1}{a^2}(h_2^2 + k_2^2) + \frac{1}{c^2}l_2^2\right]}}$
Орторомбічна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\cos \Phi = \frac{\frac{1}{a^2}h_1h_2 + \frac{1}{b^2}k_1k_2 + \frac{1}{c^2}l_1l_2}{\sqrt{\left(\frac{1}{a^2}h_1^2 + \frac{1}{b^2}k_1^2 + \frac{1}{c^2}l_1^2\right)\left(\frac{1}{a^2}h_2^2 + \frac{1}{b^2}k_2^2 + \frac{1}{c^2}l_2^2\right)}}$
Гексагональна $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$	$\cos \Phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + k_1h_2) + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2}l_1l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2}l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2}l_2^2\right)}}$
Ромбоедрична $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	У разі переходу до гексагональних індексів можна використовувати наведену вище формулу
Моноклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\cos \Phi = \frac{\frac{1}{a^2}h_1h_2 + \frac{1}{b^2}k_1k_2 \sin^2 \beta + \frac{1}{c^2}l_1l_2 - \frac{1}{ac}(l_1h_1 + l_2h_2) \cos \beta}{\sqrt{\left[\left(\frac{1}{a^2}h_1^2 + \frac{1}{b^2}k_1^2 \sin^2 \beta + \frac{1}{c^2}l_1^2 - \frac{2h_1l_1}{ac} \cos \beta\right) \times \right.}} \\ \left. \times \left(\frac{1}{a^2}h_2^2 + \frac{1}{b^2}k_2^2 \sin^2 \beta + \frac{1}{c^2}l_2^2 - \frac{2h_2l_2}{ac} \cos \beta\right) \right]}$

1	2
Триклінна $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\cos \Phi = \frac{F}{A_{h_1 k_1 l_1} A_{h_2 k_2 l_2}}, \text{ де}$ $F = \left[\begin{aligned} &h_1 h_2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k_1 k_2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l_1 l_2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + \\ &+ abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) (k_1 h_2 + h_1 k_2) + \\ &+ ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) (h_1 l_2 + l_1 h_2) + \\ &+ a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) (k_1 l_2 + l_1 k_2) \end{aligned} \right]$ $A_{hkl} = \sqrt{\begin{aligned} &h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + \\ &+ 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \\ &+ 2hlab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + \\ &+ 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \end{aligned}}$

З М І С Т

Лабораторна робота № 1. Визначення сталої електроннографа	4
Лабораторна робота № 2. Розшифрування електроннограм від полікристалічних зразків кубічної сингонії.....	12
Лабораторна робота № 3. Індекссування точкових електроннограм.....	24
Лабораторна робота № 4. Індекссування електроннограм середніх сингоній.....	28
Лабораторна робота № 5. Побудова кривої інтенсивності розсіяння електронів та радіальної функції розподілу для аморфних плівок.....	35
Лабораторна робота № 6. Дифракція електронів під час дослідження поверхні.....	47
Додатки.....	60