

## Wykład 6

---

### Dyfrakcja na strukturach periodycznych

Najskuteczniejszymi metodami badania struktury kryształów są metody opierające się na zjawisku dyfrakcji fal elektromagnetycznych albo fal korpuskularnych (fal de Broglie'a elektronów, neutronów albo lekkich atomów). Zjawisko dyfrakcji występuje wtedy, gdy długość fali padającego na kryształ promieniowania jest porównywalna ze stałą sieci krystalicznej. Oznacza to, że energia padającej cząstki musi być odpowiednio dobrana. Wymagane zakresy energii stosowanych dla badania struktury kryształów cząstek są następujące:

dla elektronów – 10 eV ÷ 1 keV

dla neutronów i lekkich atomów – 10 meV ÷ 1 eV

dla promieniowania elektromagnetycznego – 1 keV ÷ 100 keV .

Różne cząstki oddziałują z materią w różny sposób, co powoduje, że zakresy wykorzystania cząstek dla badania struktury kryształów są różne. Lekkie atomy oraz elektrony, dla których fala de Broglie'a jest rzędu stałej sieci, prawie nie wnikają w głąb kryształu, dzięki czemu dobrze nadają się do badania powierzchni kryształu. Różnymi też są dla różnych padających cząstek centra rozpraszania. Neutrony na przykład rozpraszają się głównie na jądrach atomów, natomiast elektrony i promieni elektromagnetyczne (rentgenowskie) rozpraszają się na powłokach elektronowych. Mimo tych znacznych różnic w mechanizmach oddziaływania sondujących cząstek z materią, podstawowe cechy procesu dyfrakcji na strukturach periodycznych można opisać za pomocą teorii wspólnej dla wszystkich cząstek.

Rozważmy teraz elementarną teorię dyfrakcji, zakładając, że punkt  $P$  tarczy do którego dociera fala płaska od źródła  $Q$ , staje się źródłem nowej fali kulistej, która nie ulega już dalszemu rozproszeniu (rys.6.1).

Niech amplituda fali płaskiej źródła  $Q$ , padającej (do rozpraszania) w punkcie  $P$  wynosi

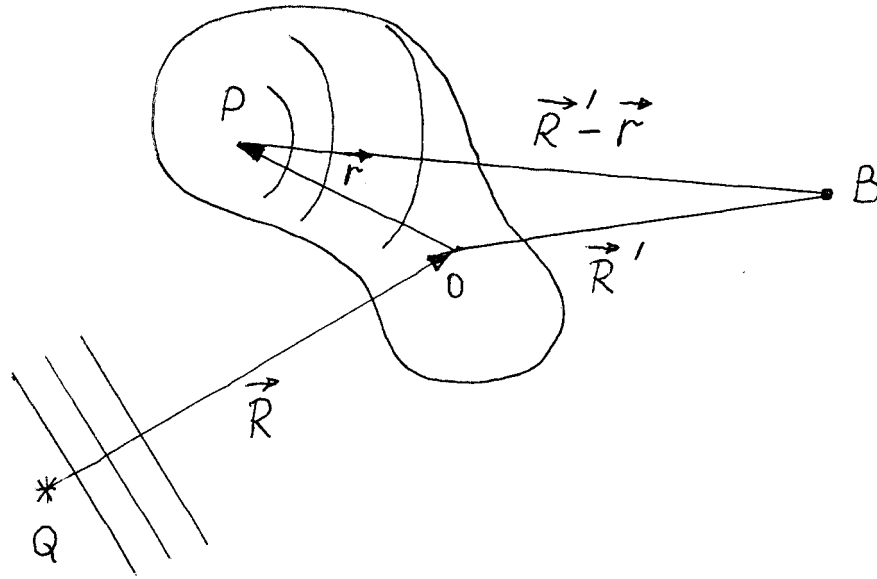
$$A_P = A_Q e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{R} + \vec{r}) - i\omega_0 t} . \quad (6.1)$$

Amplitudę fali kulistej docierającej do punktu  $B$  możemy zapisać w postaci

$$A_B = A_P \rho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{r})}}{|\vec{R}' - \vec{r}|} . \quad (6.2)$$

Tu wprowadziliśmy współczynnik rozpraszania  $\rho(\vec{r})$ , który określa zmiany amplitudy i fazy fali rozproszonej względem fali padającej.

W dużych odległościach od centrum rozpraszającego  $|\vec{R}' - \vec{r}| \approx R'$ , a zatem ze wzorów (6.2) i (6.1) otrzymujemy



Rys.6.1. Schemat procesu rozpraszania

$$A_B = \frac{A_0}{R'} e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{R} + \vec{k} \cdot \vec{R}')} \cdot e^{-i\omega t} \cdot \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} . \quad (6.3)$$

Dla ustalonego punktu  $P$  wektor falowy  $\vec{k}$  fali rozproszonej ma kierunek  $(\vec{R}' - \vec{r})$ . W dużych odległościach od centrum rozpraszającego  $(\vec{R}' - \vec{r}) \approx \vec{R}'$ , a zatem wektor falowy  $\vec{k}$ , w dobrym przybliżeniu, będzie miał ten sam kierunek dla wszystkich punktów  $P$  tarczy.

Całkowitą amplitudę fali rozproszonej otrzymujemy całkując (6.3) po obszarze wypełnionym materiałem tarczy

$$A_B \propto e^{-i\omega t} \cdot \int \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} dV . \quad (6.4)$$

W doświadczeniu mierzone jest natężenie fali rozproszonej, a nie jej amplituda

$$I(\vec{K}) \propto |A_B|^2 \propto \left| \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \right|^2 . \quad (6.5)$$

Tu wprowadziliśmy wektor

$$\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k} . \quad (6.6)$$

W przypadku struktur periodycznych, na przykład kryształów, współczynnik rozpraszania  $\rho(\vec{r})$  jest okresową funkcją  $\vec{r}$ , a zatem możemy rozwinąć  $\rho(\vec{r})$  w szereg Fouriera

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} . \quad (6.7)$$

Tu  $\vec{q}$  jest wektorem sieci odwrotnej kryształu.

Po podstawieniu (6.7) do wzoru (6.5) otrzymujemy

$$I(\vec{K}) \propto \left| \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} \int e^{i(\vec{q}-\vec{K})\cdot\vec{r}} dV \right|^2 . \quad (6.8)$$

Całka we wzorze (6.8) będzie mieć znaczącą wartość tylko wtedy, gdy  $\vec{q} = \vec{K}$ :

$$\int e^{i(\vec{q}-\vec{K})\cdot\vec{r}} dV = \begin{cases} V & \text{dla } \vec{q} = \vec{K} \\ 0 & \text{dla } \vec{q} \neq \vec{K} \end{cases} . \quad (6.9)$$

Otrzymaliśmy ważny wynik: rozpraszanie na sieciach periodycznych prowadzi do powstania wiązki ugiętej tylko wtedy, gdy różnica wektorów falowych fali padającej  $\vec{k}_0$  i rozproszonej  $\vec{k}$  jest równa wektorowi sieci odwrotnej  $\vec{q}$

$$\vec{k}_0 - \vec{k} = \vec{q} . \quad (6.10)$$

Jeżeli rozpraszanie jest sprężyste, to z prawa zachowania energii wynika, że częstość (albo długość) fali nie zmienia się po rozproszeniu, a zatem zachodzi związek

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}| \equiv k . \quad (6.11)$$

Zależności (6.10) i (6.11) noszą nazwę *równań Lauego*. Równania Lauego stanowią fizyczną podstawę stosowania dyfrakcji promieni rentgenowskich oraz sprężystego rozpraszania neutronów i elektronów w analizie strukturalnej kryształów.

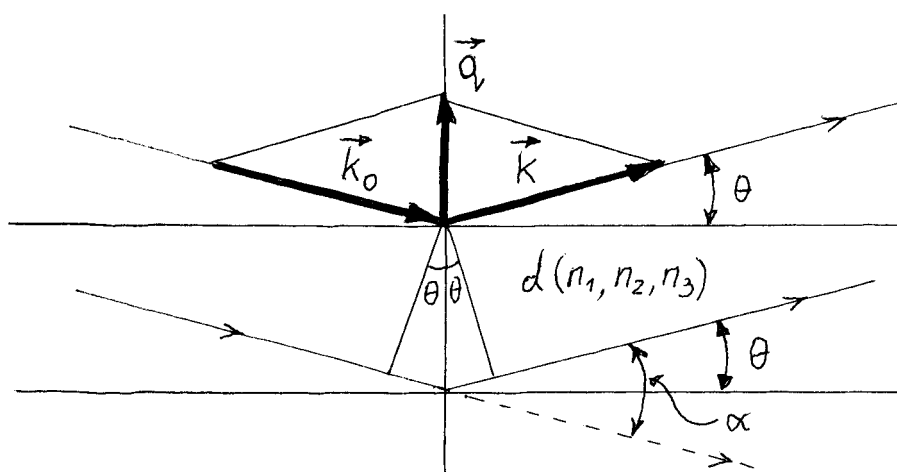
Ze wzorów (6.10) i (6.11) otrzymujemy

$$(\vec{k}_0 - \vec{k})^2 = 2k^2(1 - \cos\alpha) = 4k^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} = q^2 . \quad (6.12)$$

Skąd mamy

$$q = 2k \sin \frac{\alpha}{2} . \quad (6.13)$$

Tu  $\alpha$  jest kątem między wektorami falowymi promieniowania padającego ( $\vec{k}_0$ ) i rozproszonego ( $\vec{k}$ ) (rys.6.2).



Rys.6.2. Orientacja wektorów  $\vec{k}_0$ ,  $\vec{k}$  i  $\vec{q}$  względem płaszczyzny krystalograficznej

Wcześniej udowodniliśmy, że długość wektora sieci odwrotnej  $\vec{q}(h,k,l)$  jest odwrotnie proporcjonalna do odległości między płaszczyznami z indeksami Millera  $(h,k,l)$ , do których ten wektor jest prostopadły

$$q = \frac{2\pi \cdot n}{d(h,k,l)} . \quad (6.14)$$

Tu  $n = 1, 2, \dots$

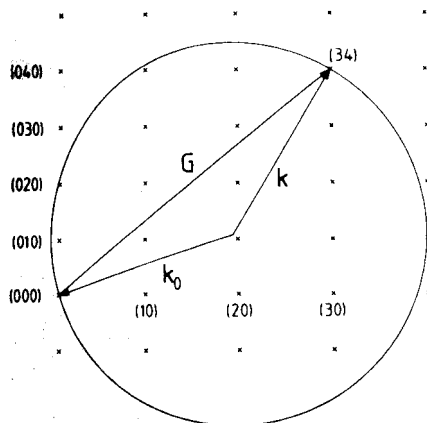
Oznaczając  $\theta = \alpha/2$  i biorąc pod uwagę związek między długością fali i liczbą falową:  $k = 2\pi/\lambda$ , ze wzorów (6.13) i (6.14) otrzymujemy

$$n\lambda = 2d(h, k, l) \cdot \sin \theta . \quad (6.15)$$

Równanie (6.15) nosi nazwę *prawa odbić Wulfa – Bragga*. Równanie to odzwierciedla dobrze znany z optyki falowej warunek powstawania wiązki dyfrakcyjnej: aby powstała wiązka dyfrakcyjna różnica dróg przebytych przez fale odbijające się od kolejnych płaszczyzn krystalograficznych musi być równa całkowitej długości fali (rys.6.2).

### Konstrukcja Ewalda

Warunek Lauego (6.10) można łatwo przedstawić za pomocą konstrukcji graficznej zaproponowanej przez Ewalda (rys.6.3).



Rys.6.3. Konstrukcja graficzna Ewalda

Konstrukcja graficzna Ewalda jest sferą w przestrzeni odwrotnej z początkiem w jednym z węzłów sieci odwrotnej. Promień tej sfery jest równy  $|\vec{k}_0|$ . W przypadku rozpraszania sprężystego (warunek (6.11)) wszystkie punkty leżące na sferze Ewalda przedstawiają początki i końce wektorów  $\vec{G}$  (rys.6.3)

$$\vec{k}_0 - \vec{k} = \vec{G} . \quad (6.16)$$

Warunek Lauego  $\vec{G} = \vec{q}$  będzie spełniony tylko wtedy, gdy wektor  $\vec{G}$  łączy dwa węzły sieci odwrotnej. Przy spełnieniu warunku Lauego wiązki ugięte są emitowane w kierunku wektora falowego  $\vec{k}$  i numerowane są odpowiednimi indeksami Millera ( $hkl$ ).

### Czynnik strukturalny

Prawo odbić Wulfa – Bragga daje możliwość w sposób prosty znaleźć maksima dyfrakcyjne. Natomiast natężenie tych maksimów dyfrakcyjnych w przypadku kryształu zawierającego  $N$  komórek elementarnych określa, zgodnie z (6.5) wzór

$$F(\vec{K}) = N \int_{kom} d\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} \equiv N \cdot S(\vec{K}) \quad (6.17)$$

Wielkość  $S(\vec{K})$  nosi nazwę *geometrycznego czynnika strukturalnego* i jest to całka po jednej komórce elementarnej z początkiem układu współrzędnych w punkcie  $\vec{r} = 0$ .

Jeżeli komórka elementarna zawiera  $s$  atomów, to wygodnie jest zapisać współczynnik rozpraszania  $\rho(\vec{r})$  w postaci

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^s \rho_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \quad (6.18)$$

gdzie  $\rho_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha})$  określa wkład w  $\rho(\vec{r})$  od  $\alpha$ -ego atomu, środek którego znajduje się w punkcie określonym wektorem wodzącym  $\vec{r}_{\alpha}$ .

Biorąc pod uwagę (6.18) możemy zapisać

$$S(\vec{K}) = \sum_{\alpha} \int d\vec{r} \rho_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \cdot e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \cdot e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_{\alpha}} \quad (6.19)$$

Tu

$$f_{\alpha} = \int \rho_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \cdot e^{-i\vec{K} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_{\alpha})} d\vec{r} \quad (6.20)$$

nazywa się *atomowym czynnikiem rozpraszania*.

Uwzględniając, że położenie atomu  $\alpha$  określa wektor

$$\vec{r}_{\alpha} = x_{\alpha} \vec{a}_1 + y_{\alpha} \vec{a}_2 + z_{\alpha} \vec{a}_3 \quad ,$$

a wektor  $\vec{K}$  jest wektorem sieci odwrotnej i może być określony za pomocą wskaźników Millera w postaci

$$\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 ,$$

wzór (6.19) możemy zapisać *geometryczny czynnik strukturalny* w postaci

$$F_{hkl} \equiv S(\vec{K}) = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \cdot \exp[-2\pi i(hx_{\alpha} + ky_{\alpha} + lz_{\alpha})] . \quad (6.21)$$

Dla sieci prymitywnych, tzn. takich, w których w komórce elementarnej jest tylko jeden atom mamy izotropowy geometryczny czynnik strukturalny (nie zależny od wektora  $\vec{K}$ ):  $F_{hkl} = f$ . W ogólnym przypadku sumowanie w (6.21) przebiega po tej grupie atomów w komórce elementarnej, która określa bazę danej sieci krystalicznej. Na przykład dla sieci regularnej centrowanej przestrzennie sumowanie w (6.21) zawiera dwa atomy położenia których są:  $\vec{r}_1 = (0,0,0)$  i  $\vec{r}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$ .

Położenia maksimum dyfrakcyjnych dają możliwość odtworzyć symetrię i wymiary komórki elementarnej. Natomiast zawartość komórki elementarnej (rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej) może być odtworzona tylko na podstawie analizy natężenia maksimum dyfrakcyjnych  $I(\vec{K})$ . Analiza ta polega na porównaniu obliczonych teoretycznie natężeń refleksów z doświadczalnymi. Teoretyczne obliczenia  $I(\vec{K})$  wykonują zakładając, że budowa badanego obiektu wiadoma. Wybrane parametry struktury zmieniają się, aż obliczenia modelowe będą możliwie najlepiej odpowiadać danym doświadczalnym.

### **Doświadczalne metody badania fononów**

Dla badania widma drgań sieci krystalicznej stosują metody oparte na niesprężystym rozpraszaniu fal elektromagnetycznych albo fal de Broglie'a neutronów i atomów. Niesprężyste rozpraszanie fal elektromagnetycznych z zakresu obszaru widzialnego w przypadku oddziaływania z fononami optycznymi jest znane jako *rozpraszanie Ramana*, natomiast rozpraszanie wskutek oddziaływania z fononami akustycznymi nazywają *rozpraszaniem Brillouina*.

Rozważmy uproszczoną teorię rozpraszania promieniowania na strukturach okresowych zmiennych w czasie. Zaczniemy od wyprowadzonej wyżej amplitudy fali rozproszonej

$$A_B \propto e^{-i\omega_0 t} \cdot \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} dV . \quad (6.22)$$

Tu  $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$  jest różnica wektorów falowych promieniowania rozproszonego  $\vec{k}$  i promieniowania padającego  $\vec{k}_0$ .  $\rho(\vec{r})$  czynnik rozpraszający, który zależy od struktury atomu rozpraszającego promieniowanie.

Dla uproszczenia obliczeń założmy, że sieć krystaliczna zawiera tylko takie same atomy, które są cząstkami punktowymi, a zatem zakładamy, że

$$\rho(\vec{r}) \propto \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) . \quad (6.23)$$

Tu wektor  $\vec{r}_n$  określa położenie  $n$ -go atomu w sieci, a  $\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)$  jest delta funkcją Diraca.

Po podstawieniu (6.23) do (6.22) znajdujemy

$$A_B \propto e^{-i\omega_0 t} \cdot \sum_n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} . \quad (6.24)$$

Wskutek drgań termicznych atomów wektory  $\vec{r}_n$  będą funkcjami czasu

$$\vec{r}_n(t) = \vec{r}_{n0} + \vec{u}_n(t) . \quad (6.25)$$

Tu wektor  $\vec{r}_{n0}$  określa położenie równowagi atomu, a wektor  $\vec{u}_n$  - wychylenie  $n$ -go atomu z tego położenia. Uwzględniając (6.25) i przypuszczając, że przemieszczenia  $\vec{u}_n$  są małe, ze wzoru (6.24) otrzymujemy

$$\begin{aligned} A_B &\propto e^{-i\omega_0 t} \cdot \sum_n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_{n0}} \cdot e^{-i\vec{K} \cdot \vec{u}_n(t)} \\ &\approx e^{-i\omega_0 t} \cdot \sum_n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_{n0}} \cdot [1 - i\vec{K} \cdot \vec{u}_n(t) + \dots] . \\ &\approx A_{B0} - iA_{Br} \end{aligned} \quad (6.26)$$

Tu

$$A_{B0} \propto e^{-i\omega_0 t} \cdot \sum_n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_{n0}} \quad (6.27)$$



amplituda rozproszenia w przypadku sieci sztywnej, a

$$A_{Br} \propto e^{-i\omega_0 t} \cdot \sum_n e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{n0}} \cdot \vec{K} \cdot \vec{u}_n(t) \quad (6.28)$$

dodatkowy człon, związany z drganiami sieci krystalicznej.

Można udowodnić, że w przybliżeniu harmonicznym przemieszczenia  $\vec{u}_n$  są falami płaskimi

$$\vec{u}_n(t) = \vec{u}_n \cdot \exp\left[\pm i(\vec{k}_f \cdot \vec{r}_{n0} - \omega(\vec{k}_f) \cdot t)\right]. \quad (6.29)$$

Po podstawieniu (6.29) do (6.28) znajdujemy

$$A_{Br} \propto \sum_n \vec{K} \cdot \vec{u}_n e^{-i(\vec{K} \mp \vec{k}_f) \cdot \vec{r}_{n0}} \cdot \exp\{-i[\omega_0 \pm \omega(\vec{k}_f)]t\}. \quad (6.30)$$

Ze wzoru (6.30) wynika, że częstotliwość fali rozproszonej  $\omega$  różni się od częstotliwości fali padającej dokładnie o częstość fali, określającej drgania sieci krystalicznej

$$\omega = \omega_0 \pm \omega(\vec{k}_f). \quad (6.31)$$

Wcześniej widzieliśmy, że dla tego żeby powstała wiązka rozproszona wektory  $(\vec{K} \mp \vec{k}_f)$  muszą być równe wektorowi  $\vec{q}$  sieci odwrotnej

$$\vec{K} \mp \vec{k}_f \equiv \vec{k} - \vec{k}_0 \mp \vec{k}_f = \vec{q}. \quad (6.32)$$

Związki (6.31) i (6.32) mają prostą fizyczną interpretację. Pomnóżmy równania (6.31) oraz (6.32) przez stałą Plancka  $\hbar$

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega(\vec{k}_f), \quad (6.33)$$

$$\hbar\vec{k} - \hbar\vec{k}_0 \mp \hbar\vec{k}_f = \hbar\vec{q}. \quad (6.34)$$

Pierwsze z tych równań możemy interpretować jako prawo zachowania energii. Znak minus w tym równaniu odpowiada wzbudzeniu przez fale padającą drgań sieci krystalicznej. Znak plus oznacza, że energia drgań sieci zostaje przekazana fali rozproszonej. Drugie z tych równań możemy interpretować jako prawo zachowania pędu (ściśle mówiąc, kwazipędu). Niech promieniowanie rozpraszające jest falą elektromagnetyczną. Wtedy w równaniu (6.34)  $\hbar\vec{k}$

jest pędem fotonu promieniowania rozproszonego, a  $\hbar\vec{k}_0$  - pędem fotonu promieniowania padającego. Człony  $\hbar\vec{k}_f$  oraz  $\hbar\vec{q}$  mają wymiar pędów i mogą być traktowane jako kwazipędy kwazicząstek, odpowiadających drganiom sieci krystalicznej. Te "cząstki" nazywamy *fononami*. To nie są cząstki rzeczywiste, takie jak elektron albo foton, ponieważ oni istnieją tylko w sieci krystalicznej i nie mogą istnieć w próżni. Oprócz tego kwazipędy fononów są określone z dokładnością do dowolnego wektora sieci odwrotnej i nie mają nic wspólnego z pędami pojedynczych atomów w sieci krystalicznej. Stąd właśnie fonony nazywamy kwazicząstkami.

Równania (6.33) i (6.34), określające niesprężyste rozpraszanie promieniowania, mogą być wykorzystane do doświadczalnego badania krzywych dyspersji fononów- zależności  $\omega(\vec{k}_f)$ . W obszarze częstości światła widzialnego ( $7,7 \cdot 10^3 \text{ \AA} > \lambda > 3,8 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ ) największa zmiana wektora falowego wynosi

$$2k_0 = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} . \quad (6.35)$$

Wektor sieci odwrotnej kryształu ma długość rzędu  $2 \text{ \AA}^{-1}$ , a zatem zmiana wektora falowego fali świetlnej po rozpraszaniu niesprężystym na fononach sieci krystalicznej wynosi  $10^{-3}$  wektora sieci odwrotnej. Z tego powodu rozpraszanie ramanowskie nadaje się tylko dla badania drgań sieci o wektorach falowych znajdujących się w pobliżu środka pierwszej strefy Brillouina (czyli około  $\vec{k} = 0$ ). Dla fal rentgenowskich  $100 \text{ \AA} > \lambda > 1,0 \text{ \AA}$  oraz dla neutronów termicznych produkowanych w reaktorach jądrowych sytuacja jest nieco lepsza, ponieważ przekaz wektora falowego tutaj może być rzędu wektora sieci odwrotnej. Obecnie właśnie niesprężyste rozpraszanie termicznych neutronów, a czasami i fal rentgenowskich, wykorzystują do określenia krzywych dyspersji fononów.

#### *Zadania do Wykładu 6*

1. Obliczyć długości fal de Broglie'a dla elektronów o energii z zakresu 10 eV ÷ 1 keV.
2. Obliczyć długości fal de Broglie'a dla neutronów o energii z zakresu 10 meV ÷ 1 eV.
3. Obliczyć czynnik strukturalny  $F_{hkl}$  dla sieci regularnej centrowanej powierzchniowo. Dla jakich wartości wskaźników Millera obserwuje się wygaszenie wiązki ugiętej?

4. Obliczyć czynnik strukturalny  $F_{hkl}$  dla sieci regularnej centrowanej przestrzennie. Dla jakich wartości wskaźników Millera obserwuje się wygaszanie wiązki ugiętej?

5. Znaleźć warunek znikania czynnika strukturalnego  $F_{hkl}$  dla kryształu o strukturze  $NaCl$ , uwzględniając, że atomy Na i Cl mają różne czynniki atomowe  $f_{\alpha}$ .

6. Kryształ o sieci regularnej prostej obracamy wokół osi [001]. Na kryształ prostopadle do osi obrotu pada wiązka promieniowania rentgenowskiego o długości fali  $\lambda = 2a/3$ , gdzie  $a$  - jest stałą sieci krystalicznej. a) Ile refleksów będą obserwowane w płaszczyźnie prostopadłej do osi [001]; b) znaleźć płaszczyzny, dla których obserwujemy refleksy oraz wartości kąta przy których te refleksy obserwują się.