4. Dyfrakcja na kryształach

Dyfrakcja zachodząca na strukturze krystalicznej jest jednym z podstawowych narzędzi stosowanych podczas charakterystyki materiałów. Jedną z najczęściej wykorzystywanych metod jest dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego. Jej rozpowszechnienie wynika z warunku na dyfrakcję:

$$d_{hkl} \geq 2\lambda \tag{4.1}$$

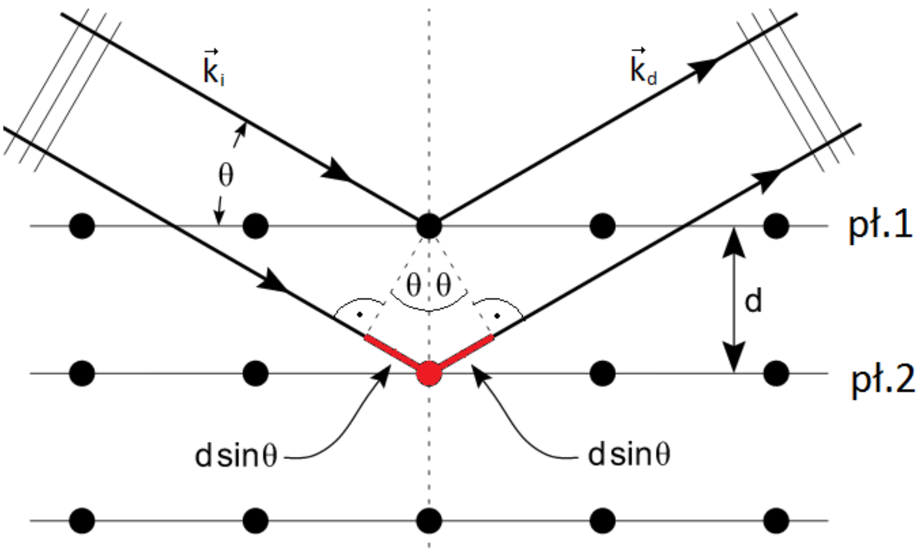
Gdzie: d_{hkl} - odległość międzypłaszczyznowa

λ - długość rozpraszanej fali

Zakres długości fal promieniowania rentgenowskiego pokrywa zakres wielkości charakterystycznych dla struktur krystalicznych, co w połączeniu ze stosunkowo łatwym procesem wytwarzania stanowi o ich przydatności.

4.1. Równanie Braggów-Wulfa

Rozważmy proces dyfrakcji zachodzący na strukturze krystalicznej:



Rys.4.1. Dyfrakcja promieniowania na strukturze krystalicznej

Możemy łatwo zauważyć, że promienie odbijające się na kolejnych płaszczyznach krystalicznych, przebywają różną drogę optyczną. Różnica drogi pomiędzy dwoma sąsiadującymi płaszczyznami wynosi:

$$\Delta = 2 \cdot d \sin\theta \tag{4.2}$$

Fale odbite od płaszczyzn 1 i 2 będą ze sobą interferować. Ich wzajemne wzmocnienie nastąpi wtedy, jeśli różnica drogi optycznej będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali padającego promieniowania (czyli fale odbitego promieniowania będą w tej samej fazie):

$$\Delta = n\lambda \quad dla\; n \in \mathbb{Z} \tag{4.3}$$

Połączenie równań (1.2) i (1.3) prowadzi do podstawowego równania dyfrakcji, zwanego równaniem Braggów-Wulfa:

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{4.4}$$

pozwalającego na określenie pod jakim kątem musi padać na płaszczyznę krystaliczną promieniowanie, tak aby nastąpiło wzmocnienie fali od niej odbitej.

Tutaj mała uwaga. Zauważmy, że gdyby każda płaszczyzna odbijała w 100% padające promieniowanie, to jedyną płaszczyzną odbijającą byłaby płaszczyzna zewnętrzna i pomiar odległości międzypłaszczyznowej nie byłby możliwy. W rzeczywistości każda z płaszczyzn odbija 10^{-3} do 10^{-5} padającego promieniowania, dzięki czemu 10^3 do 10^5 płaszczyzn bierze udział w formowaniu wiązki odbitej.

4.2. Analiza falowa

Wprowadźmy pojęcie **wektora falowego** $\vec{k}$. Jest to wektor opisujący falę i posiadający jak każdy wektor długość i kierunek. Jego kierunek zgodny jest z kierunkiem rozchodzenia się fali, natomiast jego długość powiązana jest z jej długością:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{4.5}$$

Rozważmy ponownie Rys.4.1. Jak możemy zauważyć, zarówno fala padająca jak i odbita mogą być opisane odpowiednimi wektorami falowymi. Zmiana wektora falowego $\Delta\vec{k}$ w wyniku odbicia fali od płaszczyzny krystalicznej dana jest wyrażeniem:

$$\vec{k}_i + \Delta\vec{k} = \vec{k}_d \tag{4.6}$$

co prowadzi do równania:

$$\left\|\Delta\vec{k}\right\| = \left\|\vec{k}_d - \vec{k}_i\right\| \tag{4.7}$$

Analogicznie jak było to w przypadku równania (4.2), $\Delta\vec{k}$ możemy zapisać jako:

$$\left\|\Delta\vec{k}\right\| = 2k_i\sin\theta = 2\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta \tag{4.8}$$

Po podstawieniu równania (4.4) otrzymamy:

$$\left\|\Delta\vec{k}\right\| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \tag{4.9}$$

czyli:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}_{hkl} \tag{4.10}$$

Równanie (4.10) jest prawem Bragga zapisanym w języku sieci odwrotnej.

4.3. Czynnik strukturalny

Jeżeli spełniony jest warunek (4.10), to amplituda rozproszonego promieniowania (dla kryształu zawierającego *N* komórek) opisana jest wzorem:

$$F_{hkl} = N \int_{komórka} n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G}\cdot\vec{r}) dV = NS_{hkl} \tag{4.11}$$

Gdzie: S_{hkl} - czynnik strukturalny

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \exp\left(-i\vec{G}\cdot\vec{r}_j\right) \tag{4.12}$$

Gdzie: *j* - atomy w komórce elementarnej

Położenie poszczególnych atomów możemy w komórce opisać:

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3 \quad gdzie: 0 \le x_j, y_j, z_j \le 1 \tag{4.13}$$

czyli:

$$\vec{G}\cdot\vec{r} = \left(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3\right)\cdot\left(x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3\right) = 2\pi\left(hx_j + ky_j + lz_j\right) \tag{4.14}$$

co prowadzi do wzoru na czynnik stukturalny o postaci:

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \exp\left(-2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)_j\right) = \sum_j f_j \cos\left(2\pi\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)_j\right) - i\sum_j f_j \sin\left(2\pi\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)_j\right) \tag{4.15}$$