

4. Dyfrakcja na kryształach

Jednym z podstawowych narzędzi wykorzystywanych w celu identyfikacji materiałów i badania ich struktury, jest metoda dyfrakcji rentgenowskiej (ang. *X-ray diffraction*, *XRD*), co wynika bezpośrednio z fizycznych własności promieniowania rentgenowskiego (X). Wiedząc, iż zakres promieniowania X zawiera się w przedziale długości fal 10 pm – 10 nm, jak również pamiętając z poprzednich zajęć, że odległości międzypłaszczyznowe w rzeczywistych strukturach kryształów są rzędu pojedynczych Angströmów, poprzez odpowiedni dobór długości fali padającej możemy łatwo spełnić podstawowy warunek na dyfrakcję:

$$2d_{hkl} \geq \lambda \quad (4.1)$$

gdzie: d_{hkl} - odległość międzypłaszczyznowa

λ - długość rozpraszanej fali

Fakt ten, w połączeniu z relatywną prostotą wytwarzania promieniowania rentgenowskiego, pozwala na powszechne wykorzystanie metody XRD w charakterystyce materiałów.

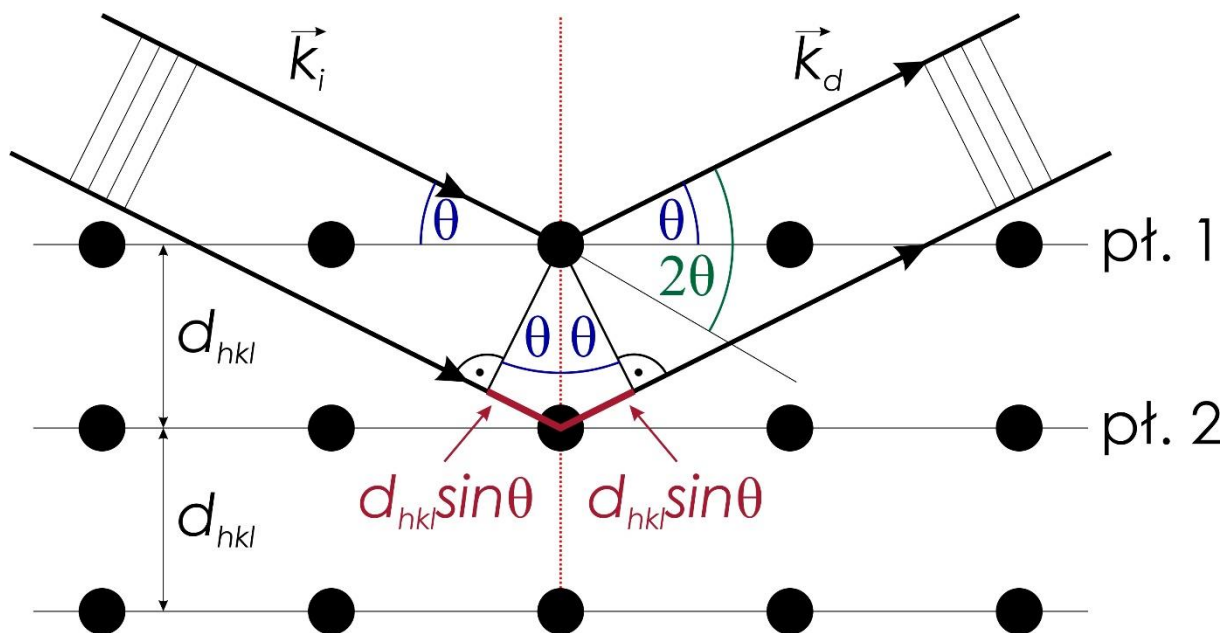
Warto tu wspomnieć, iż dyfrakcja jest tylko jednym ze sposobów oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią, spotykanego w podstawowych metodach badań ciał stałych. Do innych zjawisk należą:

- **Absorbacja promieniowania X** – wykorzystywana chociażby w medycynie (prześwietlenia)
- **Fluorescencja rentgenowska** – prowadząca do generowania się promieniowania charakterystycznego, umożliwiającego jakościową i ilościową analizę składu (ang. *X-ray fluorescence*, *XRF*)
- **Rozproszenie promieniowania X** – będące zjawiskiem stowarzyszonym w dużej mierze z samą dyfrakcją.

4.1. Równanie Braggów-Wulfa

Do opisu zjawiska dyfrakcji, możemy wykorzystać dwa równoważne opisy: opis Lauego (Nobel 1914) i opis Braggów (Nobel 1915). **Teoria dyfrakcji Lauego** zakłada, że promieniowanie rentgenowskie padając na sieć krystaliczną, napotyka na swojej drodze atomy ułożone wzdłuż prostych sieciowych i każdy z tych atomów ugina padającą falę (elektrony są czynnikiem rozpraszającym). **W teorii Braggów**, ugięcie fali padającej zachodzi w sposób zwierciadlany na płaszczyznach sieciowych. Możliwe jest wykazanie, że oba te opisy są w pełni spójne, jednak opis Braggów cieszy się większą popularnością, ze względu na relatywną prostotę i to na nim będziemy się skupiać.

Rozważmy teraz 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 zaznaczona kolorem czerwonym). Jej wartość dla ugięcia zachodzącego na dwóch sąsiadujących płaszczyznach wynosi:

$$\Delta = 2 \cdot d_{hkl} \sin \theta \quad (4.2)$$

Oczywiście, fale ugięte na płaszczyznach 1 i 2 będą ze sobą interferować. Zgodnie z relacjami znanymi z kursu fizyki, 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):

$$\Delta = n\lambda \quad \text{dla } n \in \mathbb{Z} \quad (4.3)$$

Połączenie równań (4.2) i (4.3) prowadzi do podstawowego równania dyfrakcji, zwanego **równaniem Braggów-Wulfa**:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4.4)$$

które określa geometryczny warunek dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalicznych. Gdy jest on spełniony, obserwować będziemy wzmocnienie fali odbitej. Pojawiająca się tu wielokrotność n nazywana jest rzędem refleksu. Oznacza ona, że ugięcie wiązki padającej na danej rodzinie płaszczyzn sieciowych (hkl) może zajść kilkakrotnie, dla różnych kątów padania wiązki. Maksymalna wartość n musi spełniać zależność:

$$2d \sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \leq 1 \quad (4.5)$$

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:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.6)$$

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

$$\vec{k}_i + \Delta\vec{k} = \vec{k}_d \quad (4.7)$$

co prowadzi do równania:

$$\|\Delta\vec{k}\| = \|\vec{k}_d - \vec{k}_i\| \quad (4.8)$$

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

$$\|\Delta\vec{k}\| = 2k_i \sin \theta = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (4.9)$$

Po podstawieniu równania (4.4) otrzymamy:

$$\|\Delta\vec{k}\| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (4.10)$$

czyli:

$$\Delta\vec{k} = \vec{G}_{hkl} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3 \quad (4.11)$$

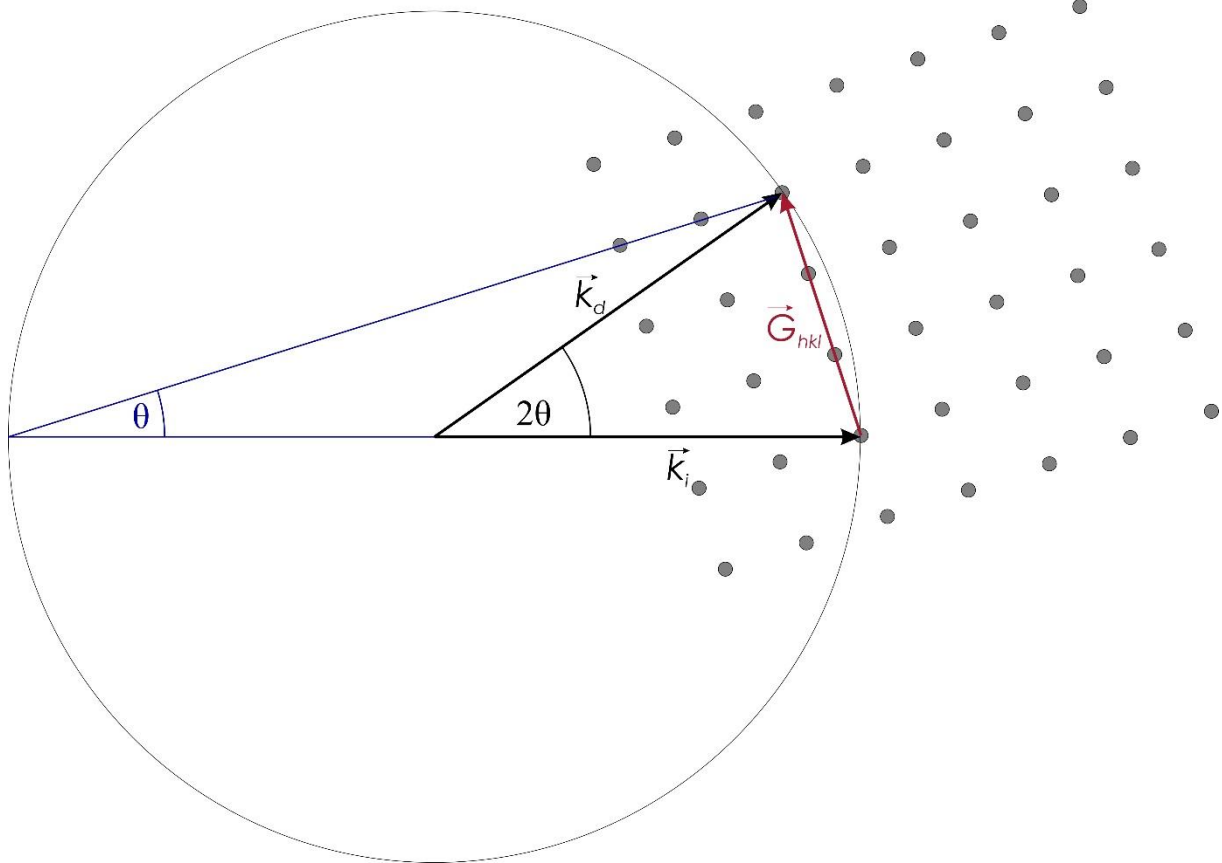
Zwróćmy uwagę na symbole n_1, n_2, n_3 , które wprowadzamy w miejsce hkl aby uniknąć kolizji oznaczeń. Równanie (4.11) jest prawem Bragga zapisanym w języku sieci odwrotnej. Wynik ten można przedstawić w alternatywnej postaci, znanej jako **równania Lauego**. Pomnóżmy teraz skalarnie wektor $\Delta\vec{k}$ (czyli *de facto* \vec{G}_{hkl}) przez kolejne periody identyczności sieci rzeczywistej $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Wykorzystamy tutaj zależność (3.2) z poprzednich zajęć:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Wynikiem mnożenia skalarnego będzie:

$$\begin{aligned}
 \vec{a}_1 \cdot \Delta \vec{k} &= 2\pi u \\
 \vec{a}_2 \cdot \Delta \vec{k} &= 2\pi v \\
 \vec{a}_3 \cdot \Delta \vec{k} &= 2\pi w
 \end{aligned}
 \tag{4.12}$$

Równania te posiadają interpretację geometryczną, nazywaną **konstrukcją Ewalda**, która pokazuje znaczenie sieci odwrotnej dla zachodzenia zjawiska dyfrakcji:



Rys. 4.2. Dwuwymiarowa konstrukcja Ewalda.

Po prawej stronie zaznaczone są węzły sieci odwrotnej, wektor \vec{k}_i odpowiada zaś kierunkowi padającej wiązki promieniowania X , a jego koniec wypada w węźle sieci odwrotnej. Następnie, rysujemy sferę o promieniu $k = 2\pi/\lambda$ i środku w początku wektora \vec{k}_i . Wiązka ugięta powstanie wtedy (czyli zajdzie dyfrakcja), gdy na sferze znajdzie się jakiś węzeł sieci odwrotnej. Węzeł ten połączony będzie z węzłem na którym zaszło ugięcie poprzez wektor \vec{G}_{hkl} , zaś wiązka ugięta spełnia warunek (4.7):

$$\vec{k}_i + \vec{G}_{hkl} = \vec{k}_d
 \tag{4.13}$$

4.3. Czynniki strukturalny

Analizując równanie Braggów-Wulfa powinniśmy pamiętać, iż mówi nam on o tym czy zachodzi zjawisko dyfrakcji. Jednak intensywność ugiętej wiązki, jest już zupełnie inną kwestią i zależy będzie od tego jaka baza atomowa związana jest z węzłem sieci. Jeżeli spełniony jest warunek (4.11), to amplituda rozproszonego promieniowania (dla kryształu zawierającego N komórek) opisana jest wzorem:

$$F_{hkl} = N \int_{\text{komórka}} n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) dV = NS_{hkl} \quad (4.14)$$

gdzie: S_{hkl} - czynnik strukturalny dany równaniem

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \quad (4.15)$$

gdzie: j - atomy w komórce elementarnej, \vec{r}_j - wektor opisujący położenie atomu j , f_j - czynnik atomowy, będący miarą zdolności rozpraszania promieniowania przez j -ty atom w komórce.

Położenie poszczególnych atomów możemy w komórce opisać:

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \quad \text{gdzie: } 0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1 \quad (4.16)$$

czyli:

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot (x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3) = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4.17)$$

Co po uwzględnieniu relacji pomiędzy postacią biegunową i trygonometryczną liczby zespolonej prowadzi do wzoru na czynnik strukturalny o postaci:

$$S_{hkl} = \sum_j f_j \exp(-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)_j) = \sum_j f_j \cos(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)_j) - i \sum_j f_j \sin(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)_j) \quad (4.18)$$

Widzimy zatem, że nawet w przypadku zajścia zjawiska dyfrakcji, intensywność ugiętej wiązki będzie silnie zależeć zarówno od symetrii komórki (poprzez równanie (4.17)), jak i typu atomu wchodzącego w interakcję z wiązką w danym węźle (poprzez f_j). Dokładaną analizę wpływu symetrii struktury przeprowadzimy już na zajęciach