

1. Dyfrakcja

1.1. Używane źródła promieniowania

W badaniach materiałowych stosujemy trzy podstawowe techniki dyfrakcyjne:

- dyfrakcję promieni rentgenowskich
- dyfrakcję neutronów,
- dyfrakcję elektronową.

Pierwszą z tych technik realizuje się najczęściej w sposób klasyczny, tzn. przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego, zaopatrzonego w lampę rentgenowską. Coraz częściej jednak, prowadzi się także badania z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Szerokość widma, natężenie, polaryzacja i ogromna kolimacja – oto niektóre z zalet tego promieniowania rentgenowskiego. W tym celu, trzeba się już jednak udać do jednego z istniejących na Świecie ośrodków zapewniających dostęp do takiego promieniowania (w Europie np. w Hamburgu czy w Grenoble).

Podobnie, chcąc mieć dostęp do dyfrakcji neutronowej musimy się udać do jednego z reaktorów badawczych. W Polsce taki reaktor dostępny jest w Świerku pod Warszawą, a w Europie np. w Saclay i Grenoble (Francja), w Petten (Holandia) czy w Budapeszcie lub w Berlinie.

Ogromną zaletą dyfrakcji neutronów jest ich wielka przenikliwość (z łatwością możemy badać wnętrza próbek o grubości kilku centymetrów) oraz inny niż w przypadku promieni rentgenowskich typ oddziaływania z materią. O ile te ostatnie oddziałują z elektronami w atomach, to neutrony oddziałują głównie z momentami magnetycznymi bądź jąder atomowych bądź powłok elektronowych. Dostarcza to często komplementarnych informacji w stosunku do dyfrakcji rentgenowskiej.

Główną zaletą wynikającą ze stosowania dyfrakcji elektronów (w mikroskopie elektronowym) polega na możliwości „regulowania” długości fali elektronów poprzez stosowanie odpowiedniego napięcia przyspieszającego elektrony. O ile klasyczna rentgenografia czy neutronografia oferują nam długości fal rzędu 0.1 nm, to wiązki elektronowe mogą mieć długości fal o dwa rzędy wielkości mniejsze. Wadą dyfrakcji elektronowej natomiast jest natomiast ich bardzo silna absorpcja w materiałach, stąd konieczność pracochłonnego i długotrwałego przygotowywania próbek w postaci cienkich folii.

Długość fali promieniowania rentgenowskiego znajdujemy z podstawowej relacji:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.1)$$

gdzie ν jest częstotliwością promieniowania.

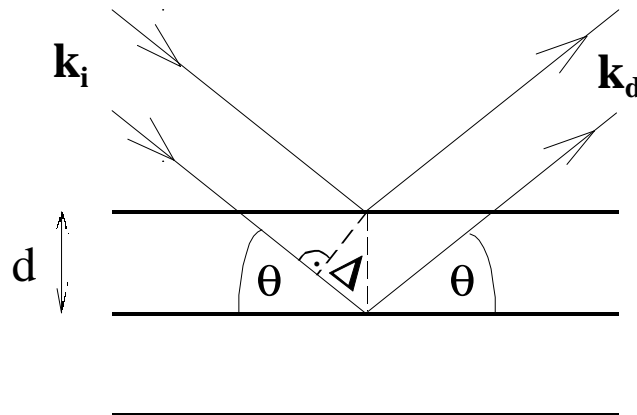
W przypadku strumieni cząstek (dyfrakcja neutronowa i elektronowa) długość fali wyznaczamy z relacji de Broglie'a:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.2)$$

gdzie: h jest stałą Plancka, zaś p jest pędem cząstek. (W przypadku elektronów pęd wyliczamy z zasady zachowania energii, rozważając pracę przyspieszania przez pole elektryczne o napięciu U).

1.2. Dyfrakcja na kryształach

W opisie oddziaływania promieniowania ze strukturą krystaliczną istnieją w praktyce dwa poziomy podejścia. W pierwszym, bardziej ogólnym, rozważa się różnice faz fal ugiętych na poszczególnych atomach tworzących kryształ, bądź na elementach objętości ciała, na którym wiązka jest uginana. W drugim, najczęściej używanym w obliczeniach praktycznych, wyprowadza się prawo Bragg'ów traktując kryształ jako periodyczny układ płaszczyzn atomowych, z których każda zachowuje się względem padającego promieniowania jak zwierciadło (Rys. 1.1).



Rys. 1.1. Uginanie padającej wiązki promieniowania na płaszczyznach atomowych w kryształach; k_i oraz k_d są wektorami falowymi wiązki padającej i ugiętej

Kąt padania θ definiowany jest jako kąt pomiędzy wiązką a płaszczyzną odbijającą wiązkę. Zakładając, że odległość między płaszczyznami atomowymi wynosi d , różnica

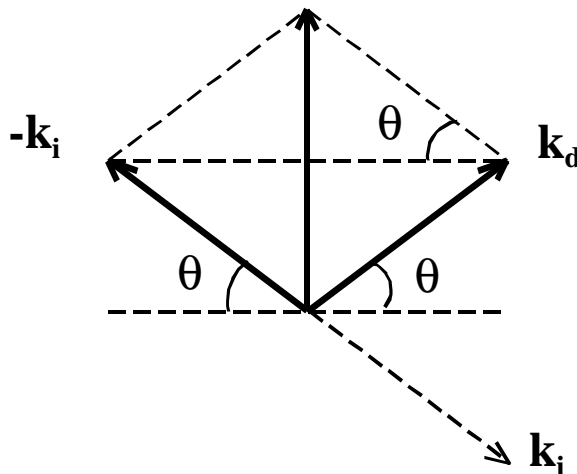
przebytych dróg między promieniami „1” i „2” wynosi $2\Delta = 2d\sin\theta$, a zatem wzmocnione wiązki ugięte otrzymamy, jeśli ta różnica dróg wyniesie wielokrotność długości fali:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.3)$$

Jest to słynne równanie Bragg'ów.

Wyraźmy powyższy warunek w sposób ogólniejszy. Niech \mathbf{k}_i oraz \mathbf{k}_d będą wektorami falowymi wiązki padającej i ugiętej (przypomnimy, że $k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$). Wektor $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$ jest prostopadły do płaszczyzny uginającej i jego długość wynosi (patrz Rys. 1.2):

$$|\Delta\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1.4)$$



Rys. 1.2. Relacja między wektorami \mathbf{k}_d , \mathbf{k}_i oraz $\Delta\mathbf{k}$

Skorzystajmy z prawa Bragg'ów (dla $n=1$): $\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d}$. Ostatnie równanie można przepisać:

$$|\Delta\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (1.5)$$

Przywołując znany wynik na odległość międzypłaszczyznową d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \quad (1.6)$$

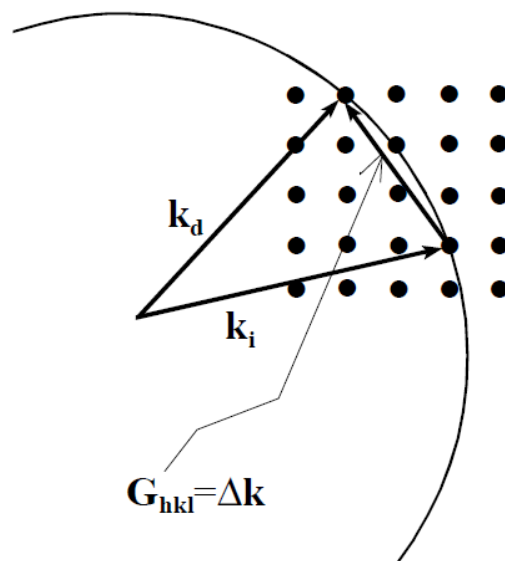
możemy napisać:

$$|\Delta\mathbf{k}| = |\mathbf{G}_{hkl}| \quad (1.7)$$

W powyższych relacjach \mathbf{G}_{hkl} jest wektorem sieci odwrotnej (o współrzędnych h,k,l). Wiemy ponadto, że wektor ten jest prostopadły do płaszczyzny sieciowej (hkl), podobnie jak wektor $\Delta\mathbf{k}$. Możemy zatem w powyższym równaniu opuścić symbol wartości bezwzględnej i otrzymamy:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl} \quad (1.8)$$

Jest to ogólnie zapisany warunek dyfrakcji. Na warunku tym opiera się tzw. konstrukcja Ewalda (Rys. 1.3). Załóżmy, że rysujemy wektor \mathbf{k}_i w ten sposób, że jego koniec pokrywa się z jednym z węzłów *sieci odwrotnej*. Następnie zakreślamy sferę o promieniu k_i . Jeśli na sferze tej znajdzie się jakiś inny węzeł sieci odwrotnej to wskaże on kierunek wektora \mathbf{k}_d . Konstrukcja ta wyraża geometrycznie warunek, że $\Delta\mathbf{k}$ musi być równe jednemu z wektorów sieci odwrotnej (właśnie \mathbf{G}_{hkl})

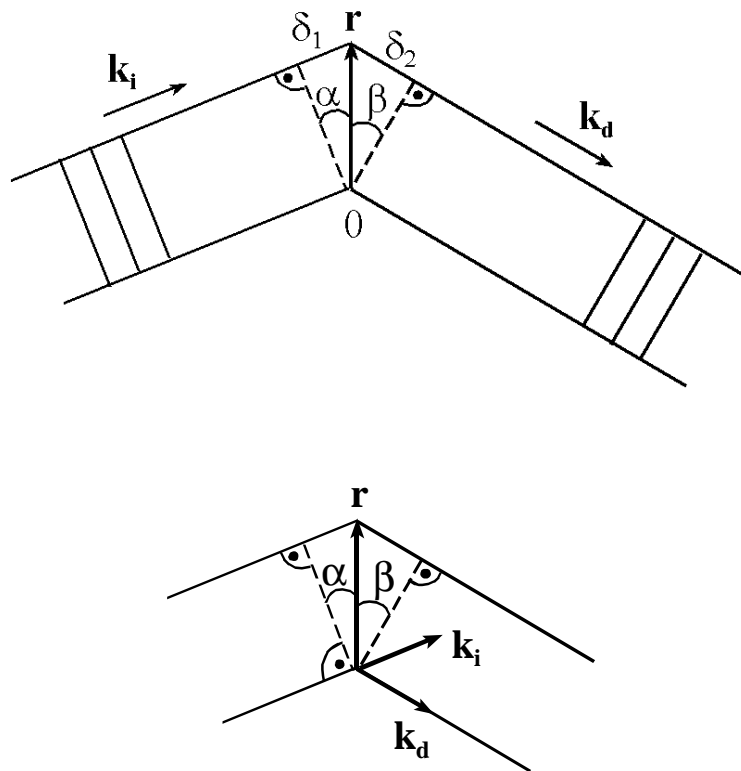


Rys. 1.3. Konstrukcja Ewalda

1.3. Wpływ bazy. Czynniki strukturalny

a) Różnica faz $\Delta\varphi$ dla fal rozproszonych na dwóch centrach (atomach)

Wróćmy teraz do ogólnego warunku na konstruktywną interferencję podczas dyfrakcji na pojedynczych atomach kryształu. Rozważmy dwie nieskończenie cienkie, spójne wiązki, które ulegają ugięciu na dwóch identycznych centrach (atomach): pierwszy znajduje się w początku układu odniesienia (punkt „0” o współrzędnych: 0, 0, 0), natomiast położenie drugiego określone jest wektorem \mathbf{r} , który można przedstawić jako wektor sieciowy $[x, y, z]$; inaczej mówiąc: $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$.



Rys. 1.4.

rysunek górny: Różnica dróg δ_1 i δ_2 pomiędzy wiązkami ugiętymi na atomie w punkcie „0” oraz na atomie, którego pozycję określa wektor \mathbf{r} ,
rysunek dolny: Wzajemna orientacja wektorów \mathbf{r} , \mathbf{k}_i , \mathbf{k}_d .

Całkowita różnica dróg przebytych przez wiązki ugięte na obu atomach wynosi:

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 \quad (1.9)$$

Różnica dróg δ_1 dla wiązek padających wynosi:

$$\delta_1 = r \sin \alpha \quad (1.10)$$

Odpowiadająca im różnica faz (patrz Rys. 1.4):

$$\Delta\varphi_1 = 2\pi \frac{\delta_1}{\lambda} = \frac{2\pi r \sin \alpha}{\lambda} = k_i r \sin \alpha = k_i r \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) = \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}$$

A zatem:

$$\Delta\varphi_1 = \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} \quad (1.11)$$

Podobnie, różnica dróg δ_2 dla wiązek ugiętych wynosi:

$$\delta_2 = r \sin \beta \quad (1.12)$$

zaś odpowiadająca różnica faz (patrz Rys. 1.4):

$$\Delta\varphi_2 = 2\pi \frac{\delta_2}{\lambda} = \frac{2\pi r \sin \beta}{\lambda} = k_d r \sin \beta = -k_d r \cos\left(\frac{\pi}{2} + \beta\right) = -\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}$$

A zatem:

$$\Delta\varphi_2 = -\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r} \quad (1.13)$$

Całkowita różnica faz:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d) \cdot \mathbf{r} = -\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$$

gdzie $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$; powtórzmy uzyskany wynik:

$$\Delta\varphi = -\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \quad (1.14)$$

Jak już było powiedziane wyżej, wektor \mathbf{r} możemy zapisać jako: $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$. Załóżmy ponadto, że spełniony jest warunek 1.8 dyfrakcji na płaszczyźnie (hkl), czyli: $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl}$; Równ. 1.14 możemy przepisać jako:

$$\Delta\varphi = -(\mathbf{hA} + \mathbf{kB} + \mathbf{lC}) \cdot (x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c})$$

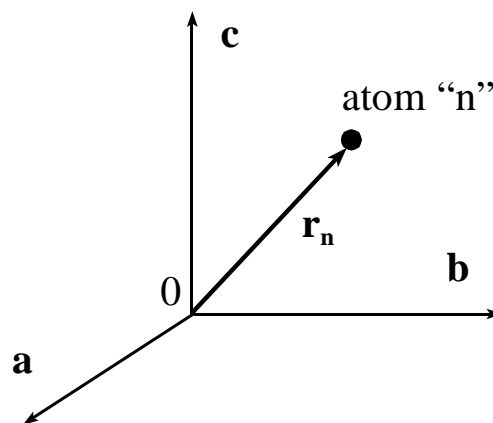
Pamiętamy, że $\mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{c} = 2\pi$ oraz $\mathbf{A} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{a} = \dots = 0$, tak więc Równ. 1.14 przyjmuje postać:

$$\Delta\varphi = -2\pi(hx + ky + lz) \quad (1.15)$$

Jest to warunek „konstruktywnej” interferencji fali rozproszonej na dwóch centrach (atomach). Zastosujmy teraz ten wynik do atomów zawartych w komórce elementarnej.

b) Interferencja fal ugiętych na atomach wewnątrz komórki elementarnej. Czynniki strukturalny.

Najczęściej komórka elementarna zawiera więcej niż jeden atom i fala ugięta będzie wynikiem interferencji na tych atomach.



Rys. 1.5. Pozycja atomu „n” w komórce elementarnej

Założmy, że komórka elementarna zawiera N atomów, których położenia wewnątrz komórki elementarnej zdefiniowane są wektorami \mathbf{r}_n :

$$\mathbf{r}_n = x_n \mathbf{a} + y_n \mathbf{b} + z_n \mathbf{c} \quad (1.16)$$

gdzie \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} są wektorami translacji sieci, definiującymi komórkę elementarną, a wskaźnik $n=1,2,\dots,N$.

Fala „cząstkowa” ugięta na atomie n -tym może być przedstawiona w zapisie zespolonym:

$$\Psi_n = A_n \exp(i\Delta\varphi_n) = A_e f_n \exp(i\Delta\varphi_n) \quad (1.17)$$

gdzie $\Delta\varphi_n$ jest jej przesunięciem fazowym (względem fali „odniesienia” ugiętej w punkcie 0), A_e jest amplitudą rozproszenia na pojedynczym elektronie, zaś f_n – tzw. *atomowym czynnikiem rozproszenia*, który opisuje „intensywność” rozproszenia na atomie jako całości. Czynniki atomowe opisuje efekt interferencji wynikający ze skończonego rozmiaru atomu, a dokładniej efekt interferencji fal cząstkowych ugiętych na chmurze elektronowej (uwzględnia on zatem ilość oraz rozkład elektronów w atomie i jak można wykazać zależy od θ i λ).

Uwzględniając Równ. 1.15, powyższą zależność na Ψ_n można przepisać:

$$\Psi_n = A_e f_n \exp[-2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (1.18)$$

Fala całkowita, ugięta na kryształach będzie superpozycją fal cząstkowych ugiętych na wszystkich jego atomach:

$$\Psi = M \sum_{n=1}^N \Psi_n = M A_e \sum_{n=1}^N f_n \exp[-2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] = M A_e F_{hkl} \quad (1.19)$$

gdzie M jest ilością komórek elementarnych zawartych w kryształach, zaś sumowanie obejmuje wszystkie atomy wchodzące w skład pojedynczej komórki. Wyodrębniony powyżej czynnik F_{hkl} nosi nazwę czynnika strukturalnego dla odbicia na płaszczyznach (hkl):

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp[-2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (1.20)$$

Czynnik ten ma podstawowe znaczenie w teorii dyfrakcji. Umożliwia on przewidywanie występowania lub nieobecności refleksów dyfrakcyjnych od różnych płaszczyzn krystalograficznych, a także proporcje ich intensywności. Opisany przezeń efekt spowodowany jest interferencją fal cząstkowych ugiętych na poszczególnych atomach komórki elementarnej.

W obliczeniach praktycznych, wygodna jest na ogół równoważna „rozwinięta” postać wyrażenia na F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) - i \sum_{n=1}^N f_n \sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) \quad (1.21)$$

Zgodnie z teorią fal, intensywność wiązki rozproszonej proporcjonalna jest do kwadratu modułu jej amplitudy, a zatem również do kwadratu modułu czynnika strukturalnego (por. Równ. 1.19):

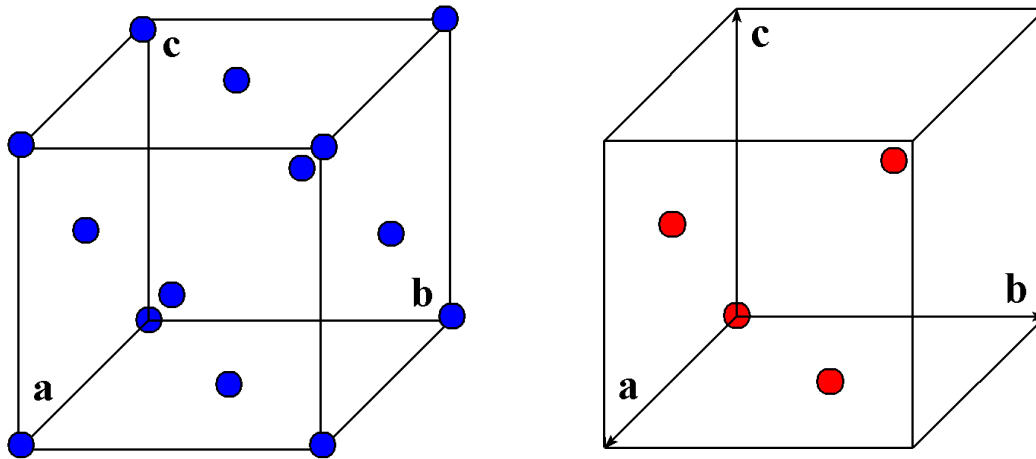
$$I \propto |F_{hkl}|^2 \quad (1.22)$$

1.4. Przykłady obliczania czynnika strukturalnego

Podamy teraz trzy przykłady obliczania czynnika strukturalnego dla najczęściej spotykanych struktur krystalicznych.

Sieć regularna ściennie centrowana (AI)

Rozważmy komórkę elementarną kryształu o sieci regularnej ściennie centrowanej, zawierającej tylko jeden rodzaj atomów (np. miedź, aluminium) - (Rys. 1.6). Zawiera ona efektywnie cztery atomy, których współrzędne są następujące: (0,0,0), (½, ½, 0), (½, 0, ½), (0, ½, ½).



Rys. 1.6. Komórka elementarna sieci regularnej ściennie centrowanej.

Po lewej: pozycje atomów,

Po prawej: atomy „efektywne”

Wykorzystując definicję czynnika strukturalnego (Równ. 1.21):

$$F_{hkl} = f \left[\cos(0) + \cos 2\pi \left(\frac{h+k}{2} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{h+l}{2} \right) + \cos 2\pi \left(\frac{k+l}{2} \right) \right] \quad (1.23)$$

$$- if \left[\sin(0) + \sin 2\pi \left(\frac{h+k}{2} \right) + \sin 2\pi \left(\frac{h+l}{2} \right) + \sin 2\pi \left(\frac{k+l}{2} \right) \right]$$

W równaniu tym f jest atomowym czynnikiem rozpraszania atomów tworzących kryształ (tylko jeden rodzaj). Zauważmy, że:

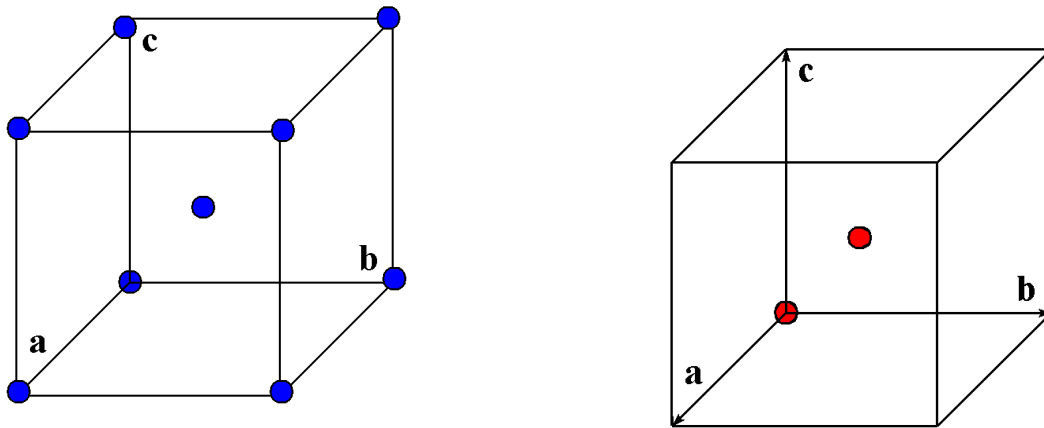
- wszystkie składniki z sinusami są równe zero (w argumentach jest zero bądź wielokrotność π),
- wartość składników z cosinusami zależy od parzystości występujących tam sum wskaźników h , k lub l ;
 - a) jeśli h , k , l są tej samej parzystości wtedy suma dwóch wskaźników jest zawsze parzysta i wtedy $F_{hkl}=4f$,
 - b) jeśli h , k , l są parzystości mieszanej wtedy dwa składniki są równe 1, a dwa pozostałe -1 ; w efekcie $F_{hkl}=0$.

Uzyskany wynik można podsumować następująco:

W sieci regularnej ściennie centrowanej:
 $F_{hkl} \neq 0$ (warunek wystąpienia refleksu) \rightarrow gdy h , k , l są tej samej parzystości

Sieć regularna przestrzennie centrowana (A2)

W tym wypadku sześcienna komórka elementarna zawiera efektywnie dwa atomy o następujących współrzędnych: $(0,0,0)$ i $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ – Rys. 1.7.



Rys. 1.7. Komórka elementarna sieci regularnej przestrzennie centrowanej.

Po lewej: pozycje atomów,

Po prawej: atomy „efektywne”

Korzystając z Równ. 1.21, czynnik strukturalny można zapisać:

$$F_{hkl} = f[\cos(0) + \cos 2\pi(\frac{h+k+l}{2})] - if[\sin(0) + \sin 2\pi(\frac{h+k+l}{2})] \quad (1.24)$$

Zauważmy, że wszystkie składniki z sinusem wynoszą zero, pozostają ewentualnie tylko te z cosinusem. I tak:

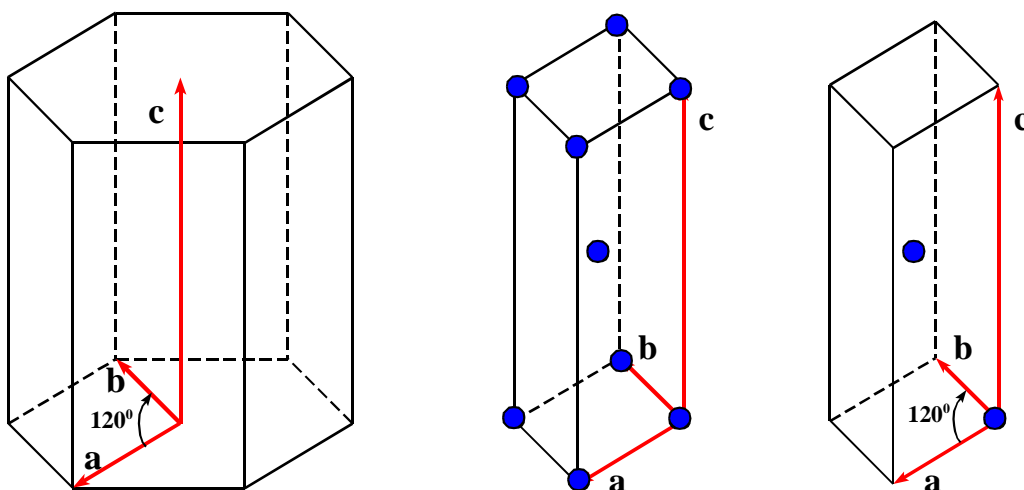
- jeśli suma trzech wskaźników $(h+k+l)$ jest parzysta to wtedy $F_{hkl}=2f$,
- jeśli suma trzech wskaźników $(h+k+l)$ jest nieparzysta to wtedy $F_{hkl}=0$.

Uzyskany wynik można podsumować następująco:

W sieci regularnej przestrzennie centrowanej:
 $F_{hkl} \neq 0$ (warunek wystąpienia refleksu) \rightarrow gdy $h+k+l$ jest liczbą parzystą

Sieć heksagonalna (A3)

Rozważmy czysty metal o sieci heksagonalnej (np. cynk, kadm, tytan...). Komórka elementarna tej sieci (Rys. 1.8) zawiera efektywnie dwa atomy, o następujących współrzędnych: $(0,0,0)$ i $(1/3, 2/3, 1/2)$. Zauważmy, że tutaj osie translacji (**a**, **b**, **c**) nie tworzą prostokątnego układu współrzędnych; kąt między osiami **a** i **b** wynosi 120° .



Rys. 1.8. Komórka elementarna sieci heksagonalnej (wyznaczona przez wektory **a**, **b**, **c**). Pokazano położenia atomów, a także dwa atomy „efektywne”

Używając ponownie równania definiującego czynnik strukturalny (Równ. 1.21), uzyskujemy następujące wyrażenie na czynnik strukturalny:

$$F_{hkl} = f \left[1 + \cos 2\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right] - i \sin 2\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \quad (1.25)$$

Z postaci uzyskanego wyrażenia widać, że:

W sieci heksagonalnej:

$F_{hkl} = 0$ (warunek znikania refleksu) \rightarrow jeśli $h+2k=3n$ i (równocześnie) l jest liczbą nieparzystą

$F_{hkl} \neq 0$ (warunek wystąpienia refleksu) \rightarrow jeśli $h+2k \neq 3n$ lub l jest liczbą parzystą