

## 10303 FASTSTOFFYSIK OG NANOSKALA MATERIALEFYSIK

EFTERÅR 2008

### LABORATORIEØVELSE

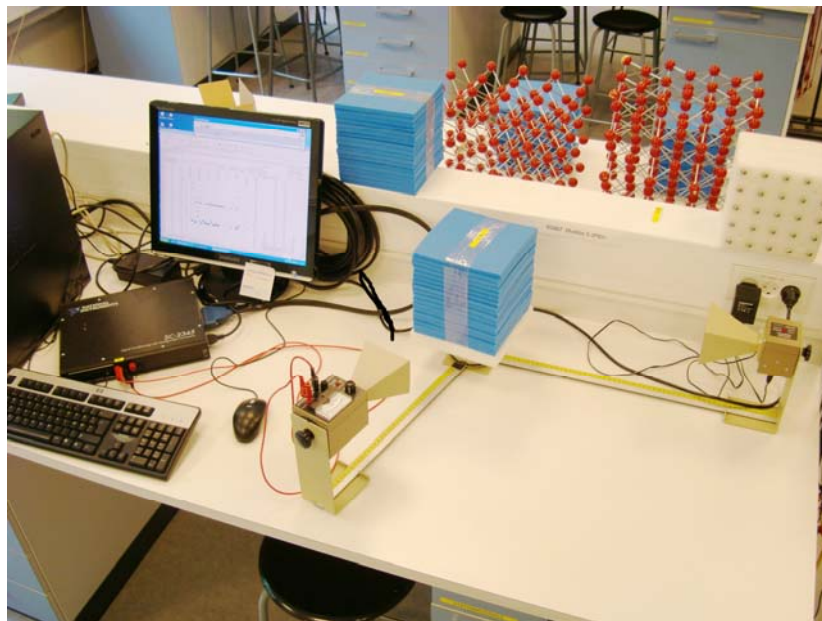
#### KRYSTALBESTEMMELSE VED DIFFRAKTION

**Placering:** Bygning 307 stuen V, Nanoteket, med afslutning i Bygning 312, CINF-hal.

**Relevant tekst i Kittel:** Introduction to Solid State Physics 8. udgave, kapitel 1 og 2. Specielt kap. 1 figur 11 og 14, kap. 2 formel (18), (24), (47) og (48).

**Supplerende læsning:** University Physics, 11th ed., afsnit 36.6

**Vejledere:** Ole Trinhammer og Helge Rasmussen



## Formål

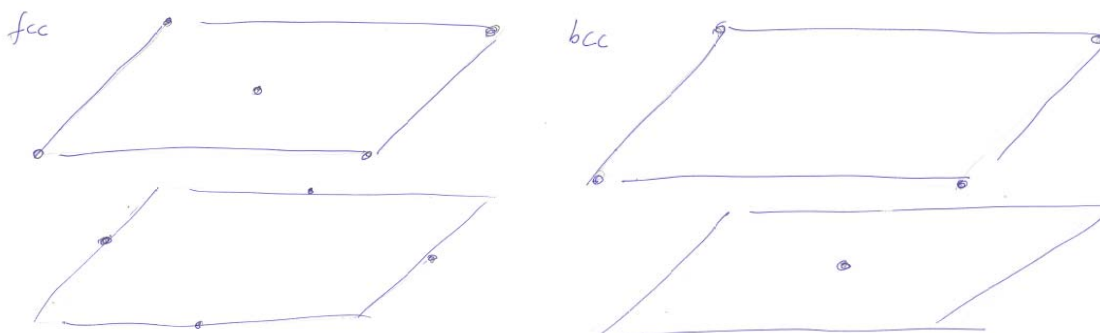
At udvikle rumfornemmelse for krystalstrukturer og diskutere udslukningsregler og størrelseseffekter.

## Udstyr

Stålkugler, monteringsmatriks (skumgummiplader). Mikrobølgesender og -modtager, goniometer med drejelige arme og centreret drejeligt bord. Dataopsamlingsudstyr (m/LabVIEW-måleprogram). XRD

## Fremgangsmåde

Oversigt: De første 2 timer undersøger I Bragg-refleksion i Nanoteket i mikrobølgeskala. I bygger selv jeres krystaller. Udslukningsregler undersøges ved at måle på udvalgte planer, der eventuelt gør det muligt at skelne mellem fladecentreret kubisk (face centered cubic, *fcc*) og rumcentreret kubisk (body centered cubic, *bcc*) krystalstruktur. Størrelseseffekter undersøges ved at måle på to forskellige størrelser af en simpel kubisk (simple cubic, *sc*) krystalstruktur. Som afslutning på øvelsen demonstreres den praktiske anvendelse til krystalundersøgelser i røntgenskala i et automatiseret apparat, XRD'en (Røntgendiffraktionsapparat, X-ray diffraction).



Figur 1. Skitse i rumligt perspektiv. Byg krystaller af kugler placeret i vekslende lag.

Kogebog for Mikrobølgeudgave:

1. Byg den ønskede krystal, læg et stykke tape omkring og stil den på det drejelige bord, så vinklen kan aflæses så nøjagtigt som muligt for den plantype, I ønsker at undersøge. Beregn den forventede Bragg-vinkel, for det plan I ønsker at undersøge refleksioner fra.
2. Start et regneark og LabVIEW-programmet, der opsamler signalet fra mikrobølgemodtageren og midler over nogle sekunder.
3. Mål signalstyrken med en lodret polariseret sender og modtager (vandret tragt) i spring á 1 grad i et interval på 10 grader til hver side af den forudsagte værdi. Det kræver tålmodighed og bliver lidt omstændeligt i længden. I kan måske indsnævre intervallet, når I først er blevet fortrolige med systemet. I øvrigt er I velkomne til at foreslå diverse Storm P-løsninger til automatisering af måleproceduren. Ved alle målinger skal indfaldsvinkel være lig udfaldsvinkel. Da senderen står fast, betyder det, at man skal dreje modtageren 2 grader, for hver gang man drejer krystallen 1 grad.
4. Sammenlign spektre fra forskellige planer og forskellige krystaller.
5. Undersøg størrelseseffekter på 110-planer i *sc*-krystaller ved at sammenligne Bragg-toppens højde og bredde for en krystal, hvor alle matricens huller er fyldt ud, og en krystal, hvor det yderste lag er fjernet eller en, hvor kun hvert andet hul er benyttet.
6. Hvis tiden tillader det, kan I prøve at undersøge 2. ordens refleksion.

## XRD

Anvendelsen demonstreres i CINF-hallen. Her benyttes røntgenstråling til bestemmelse af atomare krystalstrukturer. At det netop er røntgenstråler man benytter skyldes, at de har bølgelængder i den rigtige størrelsesorden i forhold til de atomare afstande i krystaller af faste stoffer. I røntgendiffraktionsapparatet her står krystallen stille under målingen. Dvs. man drejer sender og modtager med samme vinkel i forhold til krystallen. Spektret uploades til campusnet og analyseres.

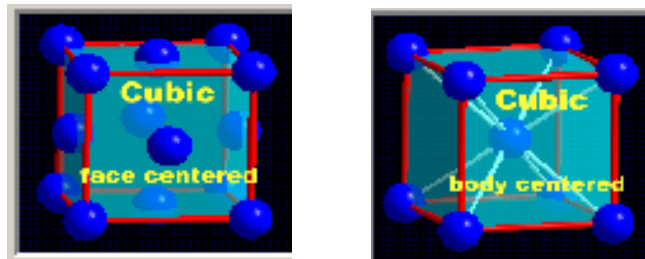
## Teori

Ved *udslukning* mener man dæmpning/forsvinden af en diffraktionstop, som ifølge den simple Bragg-betingelse ”burde” være der. Braggbetingelsen lyder (Kittel kap. 2 formel (24))

$$n\lambda = 2d \sin \theta_n, \quad (1)$$

hvor  $n$  er diffraktionens *orden*,  $\lambda$  er strålingens *bølgelængde*,  $d$  er *krystalplanafstanden* og  $\theta_n$  er *strefjningsvinklen* mellem stråling og krystal. Bemærk, at strejningsvinklen er 90-indfaldsvinklen.

*Udslukningsreglerne* kommer af, at man insisterer på at bruge en ikke-simpel enhedscelle i karakteriseringen af f.eks. fcc og bcc, jvf kap. 1 figur 11 i Kittel. Det giver ”for mange” punkter i det reciprokke gitter. Havde man benyttet en primitiv enhedscelle til definition af diffraktionsplaner og tilhørende Miller-indices, *ville* der være Bragg-diffraktion ved alle de vinkler, der opfylder Braggbetingelsen for krystalplaner dannet ud fra geometrien af den primitive celle. Men for krystaller, der krystalliserer med terningformet (kubisk) struktur, er der tradition for at benytte en større enhedscelle, når man navngivner krystalplaner. Man bruger den enhedscelle, der svarer til krystalformens navn: fladecentreret hhv. rumcentreret.



Figur 2 tv. Fladecentreret kubisk (fcc) f.eks. Ni, Cu, Ir, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, Pb, osv.

Figur 2 th. Rumcentreret kubisk (bcc) f.eks. Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (alle alkalimetaller), V, Fe, Mo, osv

For en bcc-krystal er strukturfaktoren ved refleksion fra planer med indices  $v_1v_2v_3$  givet ved

$$S(v_1v_2v_3) = f \{1 + e^{-i\pi(v_1+v_2+v_3)}\} = \begin{cases} 0 & \text{for } v_1 + v_2 + v_3 = \text{ulige} \\ 2f & \text{for } v_1 + v_2 + v_3 = \text{lige} \end{cases} \quad (2)$$

For en fcc-krystal er den

$$S_{fcc}(v_1v_2v_3) = f \{1 + e^{-i\pi(v_2+v_3)} + e^{-i\pi(v_1+v_3)} + e^{-i\pi(v_1+v_2)}\} = \begin{cases} 0 & \text{for blanding af } v\text{'er ulige og lige} \\ 4f & \text{for alle } v\text{'er ulige eller lige} \end{cases} \quad (3)$$

**Opgave 1.** Gør rede for, at 110 kan benyttes til at skelne mellem *bcc* og *fcc*.

**Opgave 2.** Basisvektorerne  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$  i det reciprokke gitter konstrueres ud fra basis  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  i det direkte gitter, således f.eks. (Kittel kap 2. formel (13))

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (4)$$

Gør rede for, at der må være færre punkter i det reciprokke gitter til en primitiv celle end i det reciprokke gitter til enhver anden enhedscelle. Vink: Betragt længderne af  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  og deres indflydelse på længden af  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{b}_3$ .

Ved *størrelseseffekter* tænker man på betydningen af, at krystallen kun har en endelig (i modsætning til uendelig) størrelse. Endvidere har det betydning, at det anvendte bølgetog ikke er planparallelt. Det ville kræve, at senderen kunne placeres tilstrækkelig langt væk fra krystallen til at de udsendte bølger tilnærmelsesvist kunne betragtes om planbølger ved ankomsten til krystallen. Nedenfor vil vi behandle det første problem, som normalt er det, man tænker på, når man taler om størrelseseffekter i diffraktionsmålinger.

For en uendelig stor krystal, der rammes af et planbølgetog, vil Bragg-toppen i vinkelspektret være en deltafunktion. Dvs. refleksion ved netop en bestemt vinkel og ikke andre. Kun ved netop denne vinkel vil der dannes konstruktiv interferens fra alle bølgespredere (stålkuglerne, atomerne), mens de spredte bølger ved alle andre vinkler vil interferere destruktivt. Sammenlign med forskellen mellem spredning af laserlys i en dobbeltspalte og et optisk gitter. Ved spredning i et optisk gitter ses en række prikker med mørke imellem. Gitteret repræsenterer i praksis uendeligt mange spalter. Ved spredning i dobbeltspalten ses modsætningsvist et mønster med glidende overgange mellem lys og mørke. Noget tilsvarende gør sig gældende ved diffraktion som her i et 3-dimensionalt krystalgitter.

Kort sagt viser størrelseseffekten sig ved at Bragg-toppens højde og bredde afhænger af antallet af bølgespredere, og at toppen ledsages af en "sidetop", som også har en vis bredde. Vi skal nedenfor vise, at diffraktionstoppens højde går som kvadratet på antallet af spredende kugler/atomer på hver led ("kantlængden"), og at dens bredde er omvendt proportional med dette antal.

I behandlingen af den endelige krystal, vil vi antage at et indkommende planbølgetog giver anledning til spredte planbølger fra hvert spredningscenter (hhv. stålkugler, atomer). Det betyder, at vi kan skrive den samlede *spredningsamplitude*  $F$  som

$$F \propto \int n(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} dV. \quad (5)$$

Her er  $n$  ladningstætheden i krystallen, og  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  er forskellen mellem bølgevektoren for den spredte og den indkomende bølge (Kittel kap 2 fig 6).  $k = 2\pi/\lambda$  er bølgetallet hørende til den indkommende stråling med bølgevektor  $\mathbf{k}$  og bølgelængde  $\lambda$ . Formel (5) er en gentagelse af Kittel kap 2 formel (18). Bemærk, at vi i (5) endnu *ikke* antager, at Bragg-betingelsen er opfyldt. Det, der svarer til Bragg-betingelsen for den endelige krystal, udledes direkte fra (5) nedenfor. Vi antager nu, at der er tale om punktspredere på gitterpladserne. Det betyder, at ladningstætheden kan skrives som en sum af deltafunktioner

$$n(\mathbf{r}) \propto \sum_{u_1 u_2 u_3} \delta(\mathbf{r} - u_1 \mathbf{a}_1 - u_2 \mathbf{a}_2 - u_3 \mathbf{a}_3). \quad (6)$$

Vi benytter deltafunktionens karakteristikum  $\int \delta(x-a)f(x)dx = f(a)$ , så (6) indsat i (5) giver

$$F \propto \sum_{u_1 u_2 u_3} e^{-iu_1 \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 - iu_2 \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 - iu_3 \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3} = \sum_{u_1} e^{-iu_1 \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} \cdot \sum_{u_2} e^{-iu_2 \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \cdot \sum_{u_3} e^{-iu_3 \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3} \quad (7)$$

For en endelig krystal sætter vi  $u_1 = 0, 1, 2, \dots, M-1$ , svarende til  $M$  atomer i retning  $\mathbf{a}_1$ . Idet vi benytter formelen for summen af en kvotientrække

$$\sum_{m=0}^{M-1} x^m = \begin{cases} M & \text{for } x = 1 \\ \frac{1-x^M}{1-x} & \text{ellers} \end{cases} \quad (8)$$

og sætter  $y = \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1$  kan vi omskrive den første faktor i spredningsamplituden i (7) til

$$F \propto \sum_{u_1=0}^{M-1} e^{-iu_1 \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} = \sum_{u_1=0}^{M-1} e^{(-iy)u_1} = \sum_{u_1=0}^{M-1} (e^{(-iy)})^{u_1}$$

$$F \propto \frac{1 - (e^{(-iy)})^M}{1 - e^{(-iy)}} = \frac{e^{-\frac{iMy}{2}} \cdot \frac{e^{\frac{iMy}{2}} - e^{-\frac{iMy}{2}}}{2}}{e^{-\frac{iy}{2}} \cdot \frac{e^{\frac{iy}{2}} - e^{-\frac{iy}{2}}}{2}} = \frac{e^{-\frac{iMy}{2}}}{e^{-\frac{iy}{2}}} \cdot \frac{i \sin \frac{My}{2}}{i \sin \frac{y}{2}} \quad (9)$$

Intensiteten af den spredte stråling er proportional med kvadratet på amplituden, dvs.

$$F^2 \propto \frac{\sin^2(\frac{1}{2} M \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)}{\sin^2(\frac{1}{2} \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1)}. \quad (10)$$

Intensiteten i (10) har den karakteristiske opførsel omkring Bragg-vinklen vist i figur 3.



Figur 3. Skitse af intensitetsfordelingen omkring Bragg-vinklen for  $M = 20$ . Bemærk sidetoppen og bemærk at hovedtoppen vokser med kvadratet på  $M$ , mens hovedtoppens bredde er omvendt proportional med  $M$ . Skitse af Hans Skriver, hvis fremstilling af størrelseseffekten vi følger. I skitsen skal for  $\mathbf{k}$  læses  $\Delta\mathbf{k}$ .

Bemærk at

$$\frac{\sin^2(Mx)}{\sin^2(x)} \rightarrow M^2 \quad \text{for } x \rightarrow 0 \quad (11)$$

og at udtrykket har maksimum når nævneren er nul, dvs. den spredte intensitet har maksimum for

$$\frac{1}{2} \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 = p\pi, \quad p \in \mathbb{Z} \quad (12)$$

Tilsvarende fås for de 2 andre summer i (7), så vi har *Laue-betingelserne* (svarende til Kittel kap 2 formel (25)).

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 &= 2\pi h, \\ \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 &= 2\pi k, \\ \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3 &= 2\pi l, \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \end{aligned} \quad (13)$$

Vi ser, at for den endelige krystal har spredningsamplituden maksimum under samme betingelser, som den uendelige krystal, men vi ser samtidig, at spredningsamplituden *ikke* er negligerbar for  $\Delta\mathbf{k} \neq \mathbf{G}$ . Det viser sig ved at Bragg-toppen har en vis bredde, og er ledsaget af sidetoppe, som det ses i figur 3.

**Opgave 3. a.** Find det første nulpunkt for spredningsamplituden og vis herved, at toppens bredde er omvendt proportional med  $M$ .

**b.** Gør rede for, at arealet under den første spids cirka er proportionalt med  $M$ .

**c.** Gør rede for at den samlede intensitet vokser med  $M^3$ , dvs rumfanget af krystallen og sammenlign med resultatet i Kittel kap 2 formel (39).

**Opgave 4.** Intensiteten i kuglebølger aftager med kvadratet på afstanden. Dvs. amplituden er omvendt proportional med afstanden. Beskrivelsen (5) antager, at de indkommende og udgående bølger er planbølger, svarende til at sender og modtager er uendeligt langt væk fra krystallen.

**a.** Overvej, hvordan (5) kunne se ud, hvis man ville indbygge afstandseffekter.

**b.** Hvad ville det betyde for udslukningsreglerne?