

Eðlisfræði þéttefnis I:

Bylgjubognun í kristöllum

Kaflí 3

Jón Tómas Guðmundsson

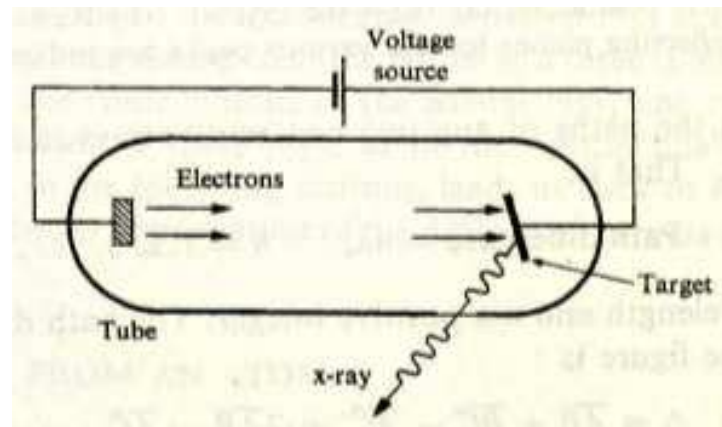
tumi@hi.is

3. vika haust 2017

Inngangur

- Hér verður fjallað um ákvörðun kristallagerða.
- Ákvörðun kristallagerða er framkvæmd með því að skoða bylgjubognun á geisla sem beint er að kristallinum
- Geislinn getur verið Röntgengeisli (X-ray), nifteindageisli eða rafeindageisli

Röntgengeislar



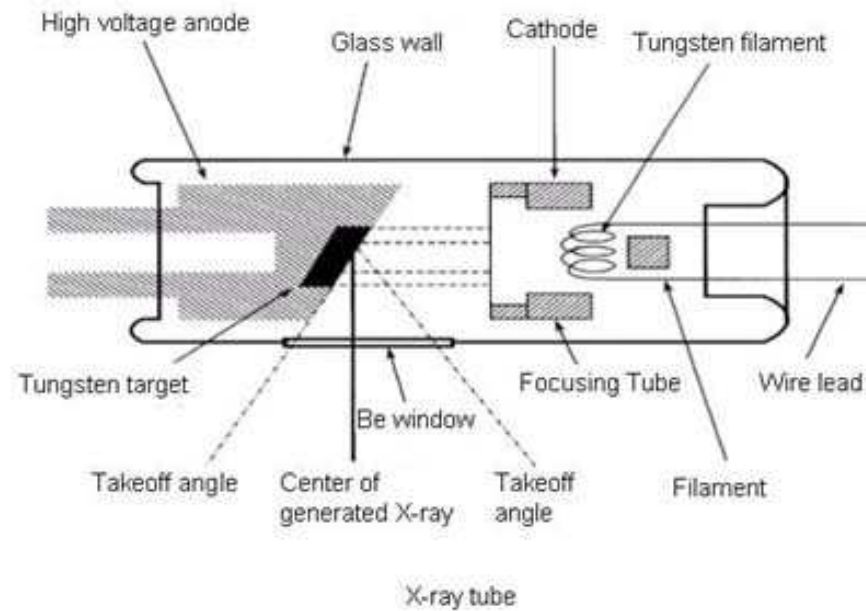
Frá Omar (1975)

- Röntgengeislar eru rafsegulbylgjur með bylgjulengd nálægt 1 \AA
 - u. þ. b. grindarfasti kristalla
- Orka geislanna er

$$E = h\nu \approx 10^4 \text{ eV}$$

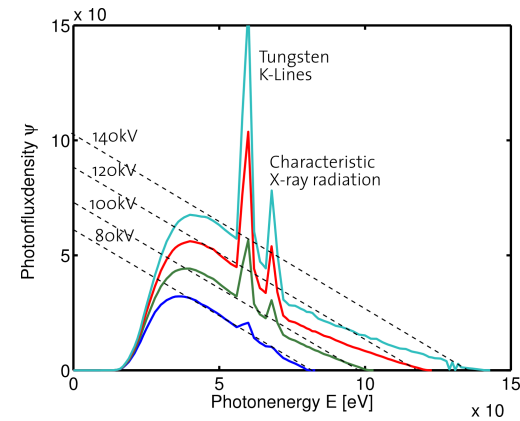
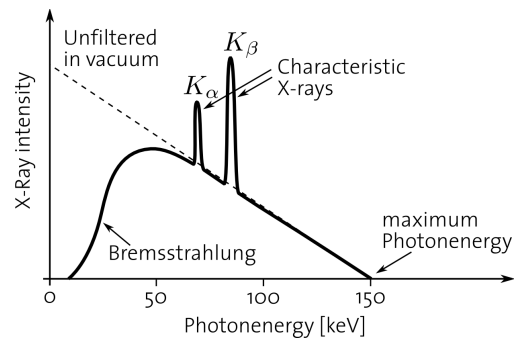
Röntgengeislar

- Rafeindum geislað út frá bakskauti í lofttæmi og hraðað þ. a. þær hafa háa hreyfiorku er þær lenda á forskautinu



- Við áreksturinn myndast Röntgengeisli

Röntgengeislar



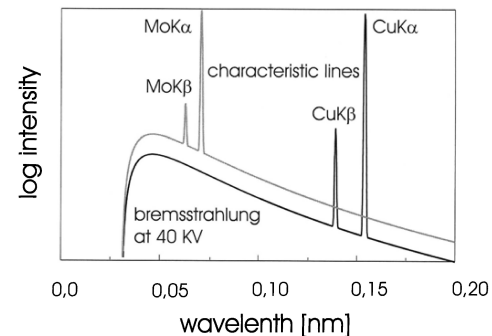
- Rófið er samfellt með hæstu tíðni ν_0

$$eV = h\nu_0$$

þar sem V er hröðunarspenna og bylgjulengdin er

$$\lambda_0 = \frac{12.3}{V[\text{kV}]}$$

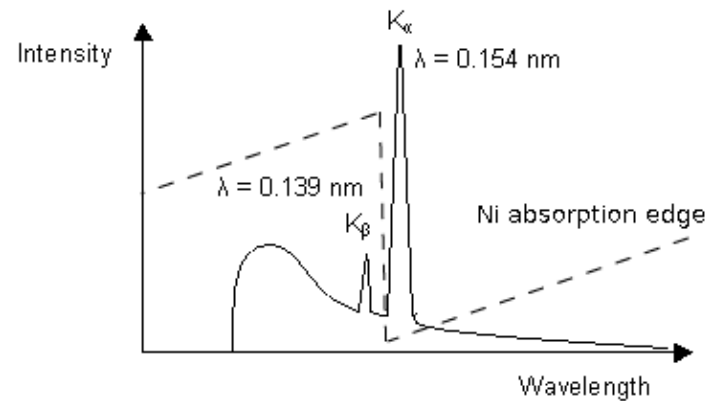
Röntgengeislar



Frá Pietsch et al. (2004)

- Útgeislunarróf röntgenlampa með kopar og mólýbden skotmörkum og hröðunarorku 40 kV.
- Útgeislunin samanstendur af samfelldri bremsstrahlung geislun og einkennandi K_{α} tvístigi við $\lambda_1 = 0.15056$ nm and $\lambda_2 = 0.154439$ nm, fyrir kopar og $\lambda_1 = 0.07093$ nm and $\lambda_2 = 0.071359$ nm fyrir mólýbden. Að auki er svo K_{β} -lína sem samanstendur af nokkrum undirlínunum við $\lambda_{\beta} = 0.1396$ nm fyrir kopar og 0.06323 nm fyrir mólýbden.

Röntgengeislar



- Ísogsbrún Ni er miðja vegu milli K_β og K_α línanna frá kopar
- K_β línan skerðist því verulega á meðan K_α línan fer nánast óbreytt í gegn
- Fyrir aðrar bylgjulengdir eru valdar viðeigandi síur

Röntgengeislar

- Röntgengeisli sem fer um efni fer að hluta í gegn og verður fyrir ísogi að hluta
- Tilraunir sýna að hlutfallsleg deyfing Röntgengeisla sem fer um efni er gefin með

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx$$

þar sem μ er línulegur ísogsstuðull

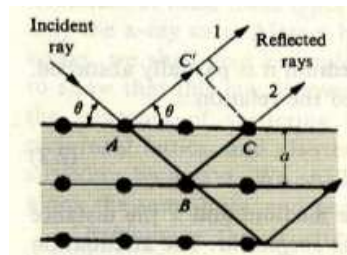
- Styrkur geislans er

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

þar sem I_0 er upphafsstyrkur geislans og x er vegalengdin sem geislinn fer og μ er ísogsstuðull

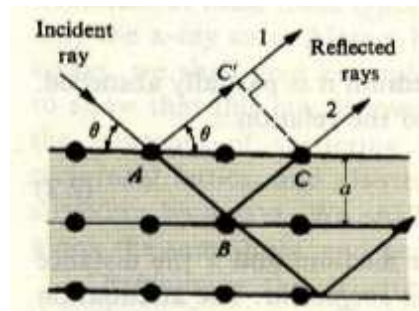
Lögmál Bragg

- Þegar einlitum Röntgengeisla er beint að yfirborði kristalls er honum endurvarpað
- Þessi speglun á sér þó aðeins stað við tiltekin innfallshorn, sem eru háð bylgjulengdinni og grindarföstum kristallsins
- Litið er á kristallinn sem samsíða plön – atóm plön
- Innkomandi geisla er speglað (e. reflected) frá þessum plönnum



Frá Omar (1975)

Lögmál Bragg



Frá Omar (1975)

- Speglaðir geislar víxlverka og leggjast saman aðeins ef mismunur milli tveggja leiða er heiltölumargfeldi af bylgjulengdinni

$$\text{Mismunur vegalengda} = n\lambda$$

þar sem $n = 1, 2, 3, \dots$

- Vegalengdarmunur Δ milli geisla 1 og 2 er

$$\Delta = \overline{AB} + \overline{BC} - \overline{AC'} = 2\overline{AB} - \overline{AC'}$$

Lögmál Bragg

- Ef $\overline{AB} = \overline{BC}$ þá erum við að gera ráð fyrir að speglunin sé specular, þ. e. innfallshorn sé hið sama og útfallshorn
- Þegar fjarlægð milli plana er d þá sést að

$$\overline{AB} = \frac{d}{\sin \theta}$$

og

$$\overline{AC'} = \overline{AC} \cos \theta = \frac{2d}{\tan \theta} \times \cos \theta$$

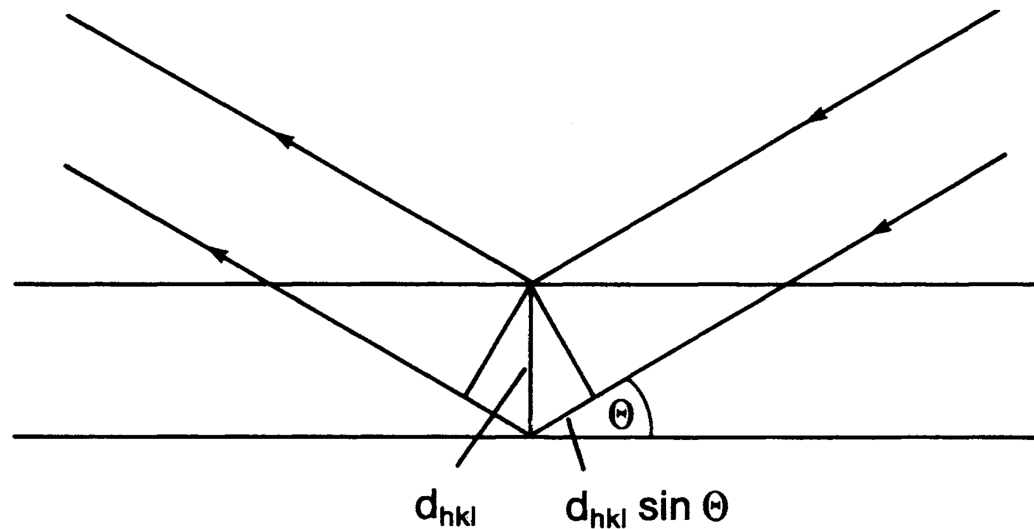
þar sem θ er hornið á milli innkomandi geisla og speglandi plans

- Þetta gefur

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

sem er lögmál Bragg

Lögmál Bragg

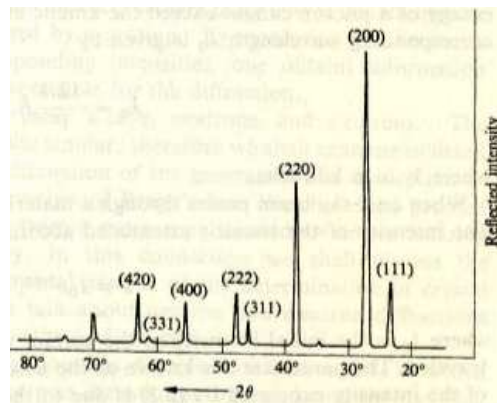


Frá Ibach and Lüth (2009)

- Útleiðsla á Bragg skilyrðinu
- Mismunur á ferðavegalengd tveggja speglaðra bylgja er $2d_{hkl} \sin \theta$

\implies Dæmi 3.1.

Lögmál Bragg



Frá Omar (1975)

- Hornin sem þannig ákvarðast af d og λ eru einu hornin þar sem speglun á sér stað
- Bylgjubeygja (e. diffraction) er aðeins möguleg ef

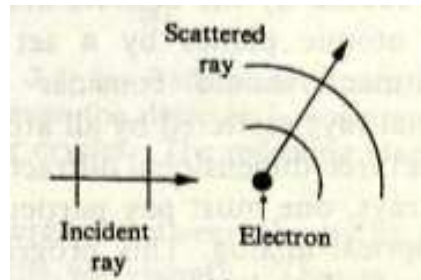
$$\lambda < 2d$$

- Myndin sýnir endurvarpsstyrk frá KBr kristalli
- Endurvarpstoppur eru merktir viðeigandi plönnum

Tvístrun frá atómi

- Bylgjubognun má skipta í tvo þætti:
 - Tvístrun (e. scattering) með einstökum atómum
 - Víxlverkun milli tvístaðra bylgja
- Hvers vegna tvístrar atóm Röntgengeisla ?
- Rafeindirnar umhverfis atómin verða fyrir hröðun vegna rafsviðsins í geislanum
- Hröðun leiðir til útgeislunar
- Rafeindir draga orku út úr geislanum og tvístra í allar áttir
- Rafeindaskýið tvístrar geislanum og taka verður tillit til mismunandi svæða innan þessa skýs

Tvístrun frá atómi



Frá Omar (1975)

- Gerum ráð fyrir einni rafeind
- Planbylgja

$$u = A \exp [j(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

lendir á rafeindinni þar sem A er útslag, \mathbf{k}_0 er bylgjuvigur ($k_0 = 2\pi/\lambda$)
og ω er horntíðni

Tvístrun frá atómi

- Tvístraða sviðið er kúlubylgja

$$u' = f_e \frac{A}{D} \exp [j(kD - \omega t)]$$

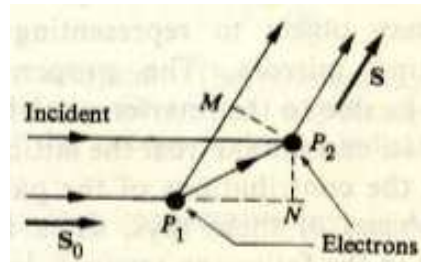
þar sem f_e er tvístrunar lengd (e. scattering length) rafeindarinnar og D er fjarlægðin frá refind til mælistaðar

- k er bylgjutala tvístruðu bylgjunnar og $|k_0| = |k|$
- Útslag tvístruðu bylgjunnar fellur með fjarlægð

$$\propto \frac{1}{D}$$

sem gildir fyrir allar kúlubylgjur

Tvístrun frá atómi



Frá Omar (1975)

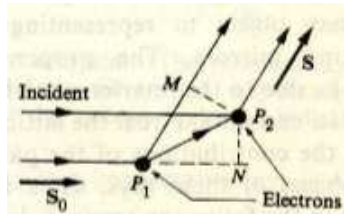
- Gerum ráð fyrir að innkomandi bylgja falli á tvær rafeindir
- Þá geisla rafeindirnar báðar kúlubylgju þ. a.

$$u' = f_e \frac{A}{D} \{ \exp [j(kD)] + \exp [j(kD + \delta)] \}$$

þar sem δ er fasamunur á bylgju frá rafeind 1 og rafeind 2.

- Gerum ráð fyrir að D sé stórt

Tvístrun frá atómi



Frá Omar (1975)

- Út frá myndinni sjáum við

$$\delta = (\overline{P_1M} - \overline{P_1N}) \frac{2\pi}{\lambda} = (\mathbf{r} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_0) k$$

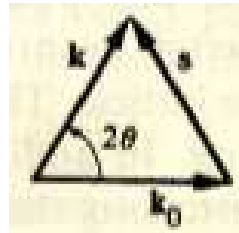
þar sem \mathbf{r} er vigur radíi á rafeind 2 frá rafeind 1 og \mathbf{S}_0 og \mathbf{S} eru einingavigrar í innkomandi og tvístrunar stefnu

$$\delta = \mathbf{r} \cdot \mathbf{s} \tag{1}$$

og tvístrunarvigurinn \mathbf{s} er

$$\mathbf{s} = k(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$$

Tvístrun frá atómi



Frá Omar (1975)

- Styrkur tvístrunarvigurssins er gefinn með

$$s = 2k \sin \theta$$

þar sem θ er hálf tvístrunarhornið

- Ef jöfnu (1) er stungið inn fyrir δ þá er

$$u' = f_e \frac{A}{D} \exp [j(kD)] \{1 + \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})]\}$$

þegar gert er ráð fyrir að rafeind 1 sé upphafspunktur hnitakerfisins

Tvístrun frá atómi

- Almennt má rita

$$u' = f_e \frac{A}{D} \exp [j(kD)] \{ \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_1)] + \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_2)] \}$$

þar sem \mathbf{r}_1 og \mathbf{r}_2 eru vigrar sem tákna rafeindir 1 og 2

- Ef rafeindirnar eru margar þá má rita almennt

$$u' = f_e \frac{A}{D} \exp [j(kD)] \sum_l \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_l)]$$

þar sem \mathbf{r}_l er vigur til l -tu rafeindarinnar og summan er tekin yfir allar rafeindir

Tvístrun frá atómi

- Tvístrunarlengd fyrir kerfið í heild er nú

$$f = f_e \sum_l \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_l)]$$

- Styrkur tvístraða geislans er þá

$$I \sim |f|^2 = f_e^2 \left| \sum_l \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_l)] \right|^2$$

Tvístrun frá atómi

- Tvístrunarlengd rafeindar er vel þekkt úr rafsegulfræði sem

$$f_e = \left\{ (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \right\}^{1/2} r_e$$

þar sem r_e er sígildur radíi rafeindar $\sim 10^{-15}$ m

- Beitum ofangreindu á frjálst atóm – þar sem rafeindirnar eru í samfelldu skýi þ. a.

$$f_e \sum_l \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_l)] \longrightarrow f_e \int \rho(\mathbf{r}) \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})] d^3\mathbf{r}$$

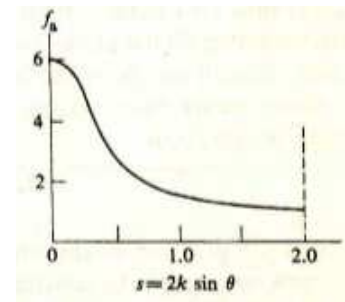
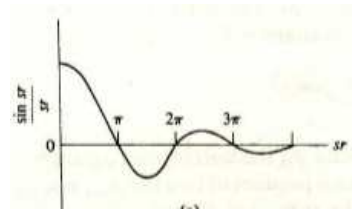
þar sem $\rho(\mathbf{r})$ er þéttleiki skýsins og tegrið er tekið yfir atómið

Tvístrun frá atómi

- Tvístrunarstuðull atóms (e. atom scattering factor) er þá skilgreindur

$$f_a = \int \rho(\mathbf{r}) \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})] d^3 \mathbf{r}$$

sem er einingalaus stærð



Frá Omar (1975)

- Ef $\rho(\mathbf{r})$ er kúlusamhverft þá er

$$f_a = \int_0^R 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin sr}{sr} dr$$

þar sem R er radíi atómsins

Tvístrun frá atómi

- Tvístrunarstuðullinn f_a er háður tvístrunarhorninu þar sem $s = 2k \sin \theta$, sem kemur til af þættinum $(\sin sr)/sr$ undir tegrinu
- Bylgjulengd sveiflunnar er í öfugu hlutfalli við s , og því tíðari sem sveiflan er, styttri bylgjulengd, því minna er f_a , vegna víxlverkana frá ólíkum stöðum frá rafeindaskýinu
- Munum að $s = 2k \sin \theta$, svo að ef tvístrunarhornið stækkar, þá stækkar s og tvístrunarstuðull atóms f_a fellur

Tvístrun frá atómi

- Sértilfellið þegar $s = 0$ og $\theta = 0$ gefur

$$\frac{\sin sr}{sr} \longrightarrow 1$$

svo að

$$f_a = \int_0^R 4\pi r^2 \rho(r) dr$$

og tegrið er heildarfjöldi rafeinda atómsins, eða Z

- Þar með er

$$f_a(\theta = 0) = Z$$

og þá fyrir kolefni

$$f_a(\theta = 0) = 6$$

Tvístrun frá kristalli

- Skilgreinum tvístrunarstuðul frá kristalli sem

$$f_{\text{cr}} = \sum_l \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_l)]$$

þar sem summan nær yfir allar rafeindir í kristallinum

- Þessari summu má skipta upp í
 - allar rafeindir á einu atómi
 - öll atóm í kristalli

- Þannig að

$$f_{\text{cr}} = \sum_l f_{al} \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_l)]$$

þar sem \mathbf{R}_l er staða l -ta atómsins og f_{al} er tilsvareandi atóm stuðull

Tvístrun frá kristalli

- Skilgreinum geometrical structure factor F sem

$$F = \sum_i f_{ai} \exp [j(\mathbf{s} \cdot \delta_i)]$$

þar sem summan er yfir öll atóm í grindareiningu og δ_i er staðsetning i -ta atómsins

- Á sama hátt er skilgreindur formstuðull grindar

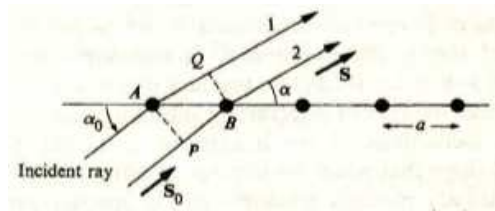
$$S = \sum_l \exp [j(\mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_l^{(c)})]$$

og $\mathbf{R}_l^{(c)}$ er staðsetning l -tu grindareiningar

- Þá er

$$f_{cr} = FS$$

Tvístrun frá kristalli



Frá Omar (1975)

- Skoðum nú tvístrun Röntgengeisla frá einvíðri einnar atóma grind
- Grunnvigurinn er a svo að formstuðull grindar er

$$S = \sum_{l=1}^N \exp [j(\mathbf{s} \cdot l\mathbf{a})]$$

þar sem

$$\mathbf{R}_l^{(c)} = l\mathbf{a}$$

og N er heildarfjöldi atóma

Tvístrun frá kristalli

- Ef summan er framkvæmd fæst

$$S = \frac{\sin \left[\left(\frac{1}{2} \right) N \mathbf{s} \cdot \mathbf{a} \right]}{\sin \left[\left(\frac{1}{2} \right) \mathbf{s} \cdot \mathbf{a} \right]}$$

eða

$$S^2 = \frac{\sin^2 \left[\left(\frac{1}{2} \right) N \mathbf{s} \cdot \mathbf{a} \right]}{\sin^2 \left[\left(\frac{1}{2} \right) \mathbf{s} \cdot \mathbf{a} \right]}$$

og lotan er

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{a} = 2\pi$$

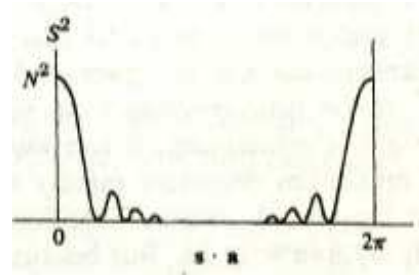
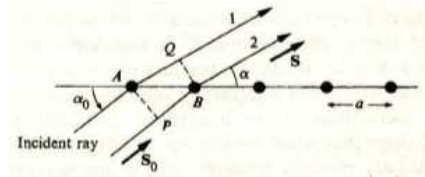
og við

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h$$

þar sem h er heil tala og þá er

$$S^2 = N^2$$

Tvístrun frá kristalli



Frá Omar (1975)

- Einnig er

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{a} = \frac{2\pi}{\lambda} (S - S_0) \cdot \mathbf{a} = \frac{2\pi}{\lambda} (\overline{AQ} - \overline{PB})$$

sem er fasamunur á milli tveggja geisla

- Einnig er

$$\frac{2\pi a}{\lambda} (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = 2\pi h$$

sem er keila með ás eftir grindinni og hálf hornið er α

Tvístrun frá kristalli

- Skoðum þetta fyrir þrívíða grind

$$\mathbf{R}^{(c)} = l_1 \mathbf{a} + l_2 \mathbf{b} + l_3 \mathbf{c}$$

þar sem \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} eru grunnvigrar

$$S = \sum_{l_1, l_2, l_3} \exp [j\mathbf{s} \cdot (l_1 \mathbf{a} + l_2 \mathbf{b} + l_3 \mathbf{c})]$$

eða

$$S = \left(\sum_{l_1} \exp [j\mathbf{s} \cdot l_1 \mathbf{a}] \right) \left(\sum_{l_2} \exp [j\mathbf{s} \cdot l_2 \mathbf{b}] \right) \left(\sum_{l_3} \exp [j\mathbf{s} \cdot l_3 \mathbf{c}] \right)$$

Tvístrun frá kristalli

- Sem er margfeldi þriggja einvíðra grinda, þ. a.

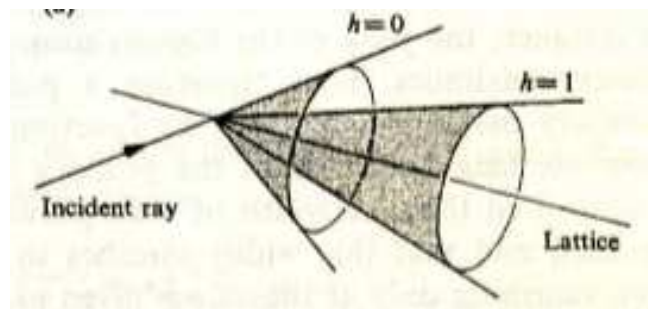
$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{a} = h2\pi$$

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{b} = k2\pi$$

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{c} = l2\pi$$

þar sem h , k , og l eru heiltölur

Tvístrun frá kristalli



Frá Omar (1975)

- Þetta má síðan rita sem

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda$$

$$b(\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda$$

$$c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda$$

og eru nefndar **jöfnur Laue**

Nykurgrindin og Röntgengreining

- Með grunnvigrana \mathbf{a} , \mathbf{b} og \mathbf{c} má skilgreina vigra \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* og \mathbf{c}^* með

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{\Omega_c}(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad \text{og} \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{\Omega_c}(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \quad \text{og} \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{\Omega_c}(\mathbf{a} \times \mathbf{b})$$

þar sem

$$\Omega_c = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$$

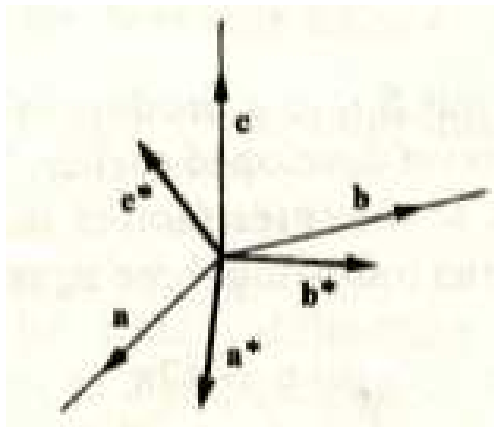
er rúmmál grindareiningar

- Þessir vigrar mynda grunn fyrir nýja grind

$$G_n = n_1 \mathbf{a}^* + n_2 \mathbf{b}^* + n_3 \mathbf{c}^*$$

þar sem n_1 , n_2 og n_3 eru heiltölur

Nykurgrindin og Röntgengreining



Frá Omar (1975)

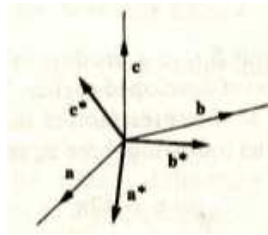
- \mathbf{a}^* er hornréttur á plan sem er skilgreint af vigrunum \mathbf{b} og \mathbf{c}
- Eftirfarandi gildir

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi$$

$$\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 2\pi$$

$$\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 2\pi$$

Nykurgrindin og Röntgengreining



Frá Omar (1975)

- Einnig

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = 0$$

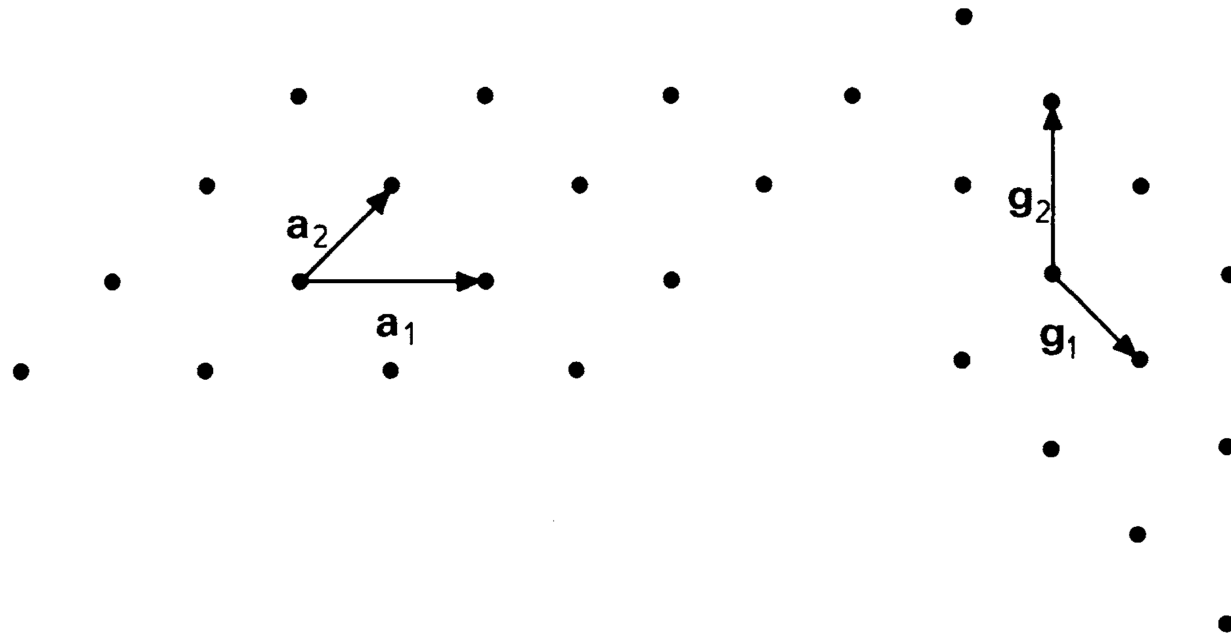
$$\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = 0$$

$$\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

vegna

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \frac{2\pi}{\Omega_c} \underbrace{(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot \mathbf{a}}_{\Omega_c} = 2\pi$$

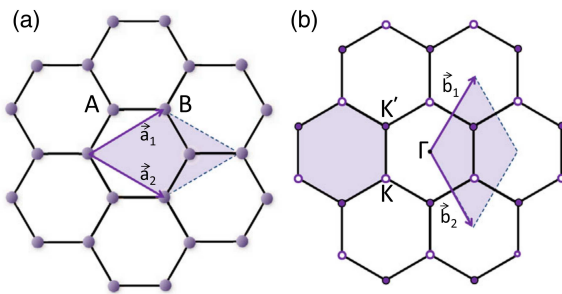
Nykurgrindin og Röntgengreining



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Tvívíð grind og samsvarandi nykurgrind
- Vigrarnir g_1 og g_2 og eru hornréttir á a_2 annars vegar og a_1 hins vegar

Nykurgrindin og Röntgengreining



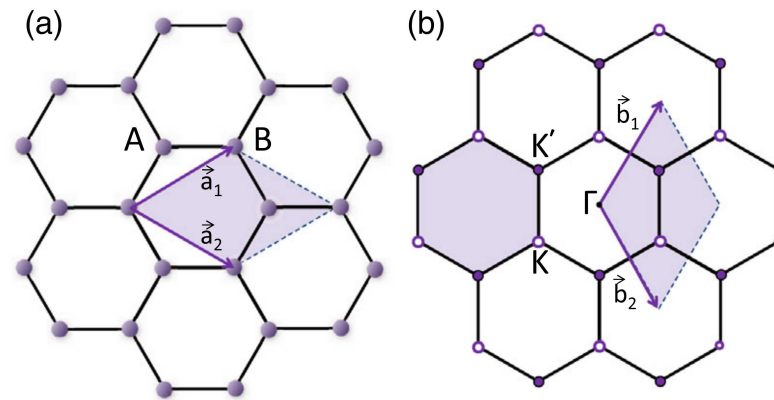
Frá Meunier et al. (2016)

- Grunngerð sp^2 kolefnis er lýst með honeycomb grind grafíns sem er lýst með tveimur grindarvigrum

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1) \quad \text{og} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1)$$

þar sem $a = \sqrt{3}a_{\text{acc}} = 0.246$ nm er grindarfasti grafíns og $a_{\text{acc}} = 0.142$ nm er fjarlægð milli næstu granna

Nykurgrindin og Röntgengreining



Frá Meunier et al. (2016)

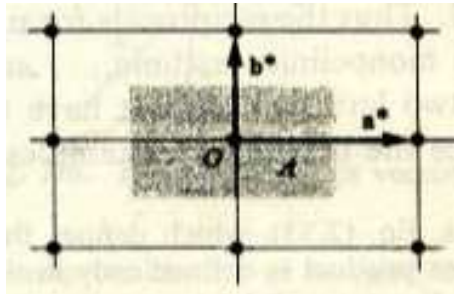
- Nykurgrind grafíns er lýst með vigrunum

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} (1, \sqrt{3}) \quad \text{og} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} (-1, \sqrt{3})$$

Nykurgrindin og Röntgengreining

- Nykurgrindin er líka grind sem hefur snúningssamhverfu og slíkt – nykurgrindin hefur sömu snúningssamhverfu og raungrindin
- Nykurgrindin þarf ekki að hafa sömu Bravais grindina og raungrindin
- Sem dæmi þá er sc grind líka sc grind í nykurrúminu, en grindarfasti a verður $2\pi/a$ í nykurrúminu
- Nykurgrind bcc er fcc grind
- Nykurgrind monoclinic, triclinic ... og hexagonal grinda er monoclinic, triclinic... og hexagonal

Nykurgrindin og Röntgengreining

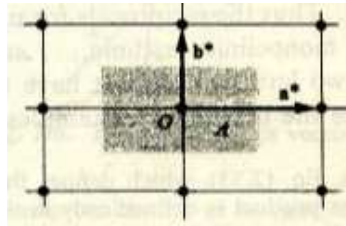


Frá Omar (1975)

- Grindareininging fyrir nykurgrindina er valin á tiltekinn hátt
- Drögum vigrana sem tengja upphafspunktinn við nálæga grindarpunkta
- Þá drögum við beinar línur hornrétt á þessa vigra á þá miðja
- Svæðið innan þessara lína, rétthyrningurinn A á myndinni er grindareiningin sem nefnd er **fyrsta Brillouin svæðið**

⇒ Dæmi 3.2.

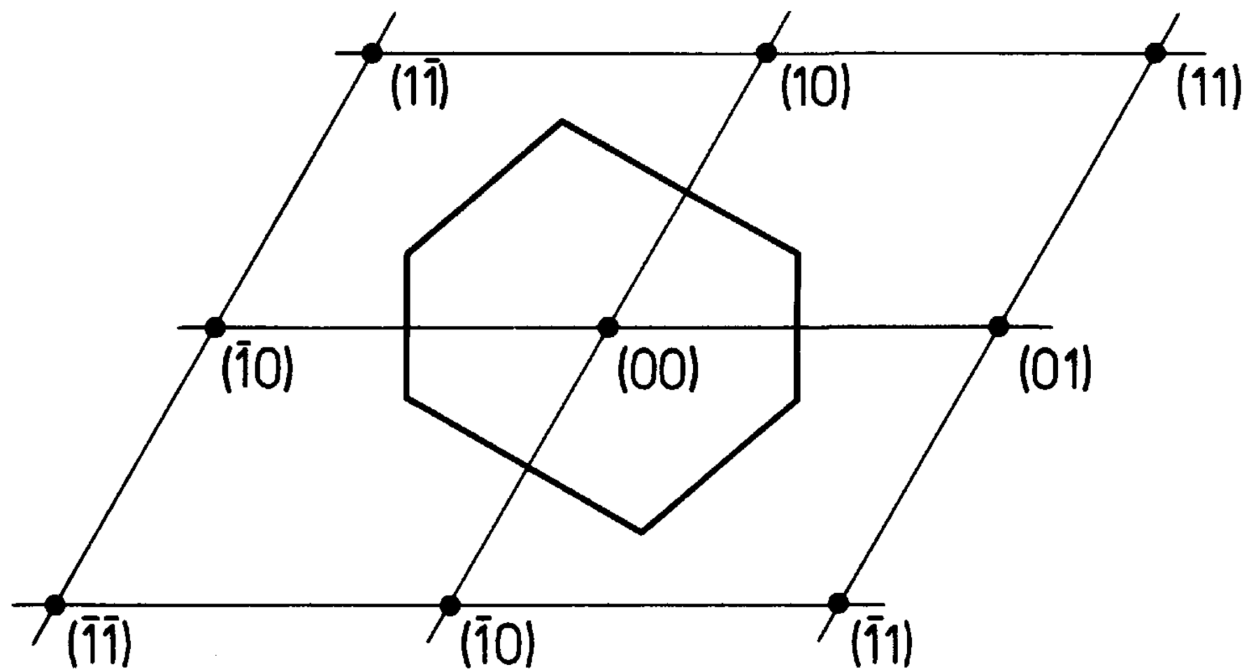
Nykurgrindin og Röntgengreining



Frá Omar (1975)

- Brillion svæðið (e. Brillion zone (BZ)) er gilt sem grindareining, og uppfyllir allar kröfur þar um
- Grindarpunkturinn fellur nákvæmlega í miðju svæðisins
- Ef fyrsta BZ er nú hliðrað með öllum vigrum \mathbf{G}_n má ná öllu nykurrúminu
- Brillion svæði fyrir 3-víða grind má fá fram á svipaðan hátt
- Wigner-Seitz einingargrind nykurgrindar er þekkt sem fyrsta Brillion svæði

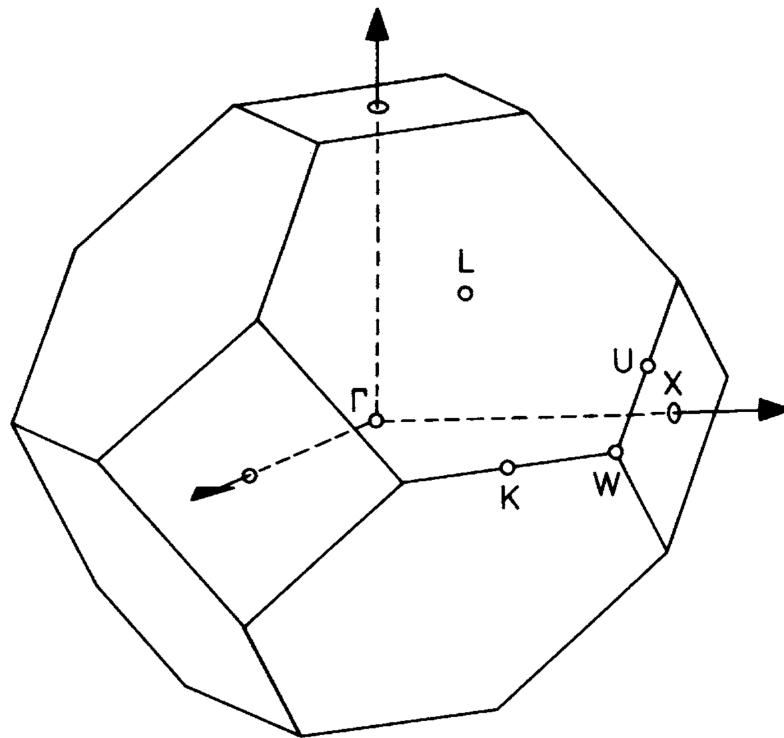
Nykurgrindin – Brillouin svæði



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Fyrsta Brillouin svæði fyrir flata grind

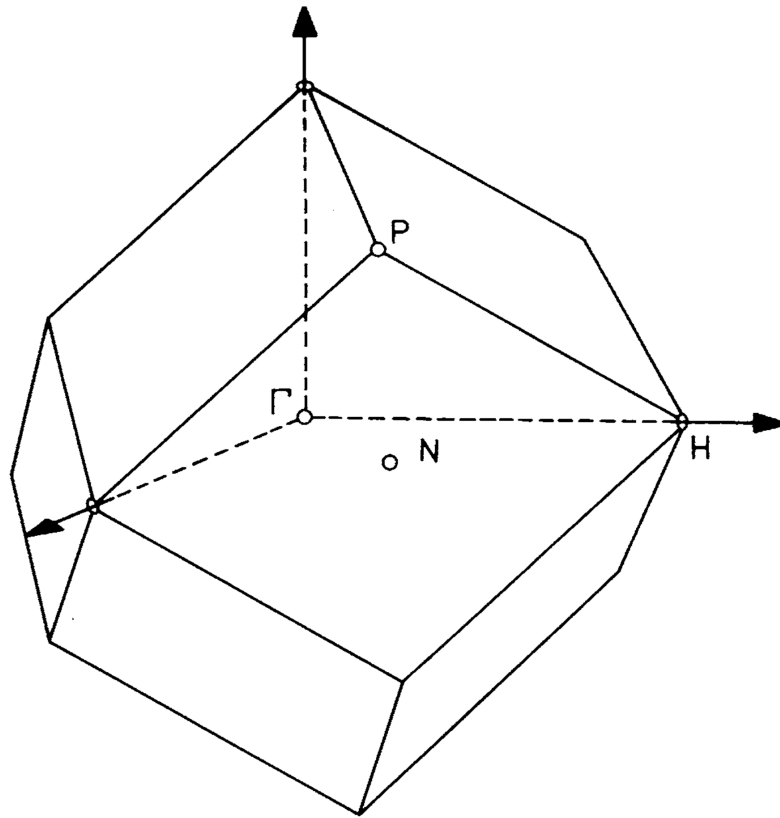
Nykurgrindin – Brillouin svæði



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Fyrsta Brillouin svæði fyrir hliðarsetinn tening (fcc)

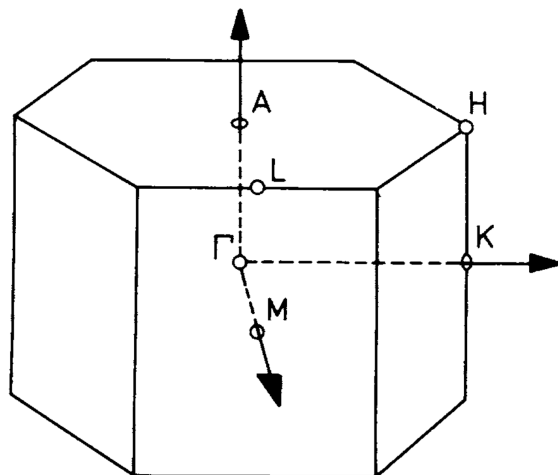
Nykurgrindin – Brillouin svæði



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Fyrsta Brillouin svæði fyrir miðjusetinn tening (fcc)

Nykurgrindin – Brillouin svæði



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Fyrsta Brillouin svæði fyrir hexagonal grind
- \implies Dæmi 3.3.
- \implies Dæmi 3.4.
- \implies Dæmi 3.5.

Nykurgrindin og Röntgengreining

- Grindarvigrarnir eru skornir af hornréttum plönum og BZ er minnsta rúmmál sem afmarkast af þessum plönum
- Einfaldasta tilfallið er sc grind, þá er BZ teningur af breidd $2\pi/a$ með miðju í upphafspunkti
- Við sjáum að nú gildir

$$\sum_{l=1}^N \exp(j\mathbf{A} \cdot \mathbf{R}_l) = N\delta_{\mathbf{A}, \mathbf{G}_n}$$

þar sem \mathbf{A} er einhver vigrur og N er fjöldi grindareininga í kristallinum

- Summan eyðist nema þar sem \mathbf{A} er jafn vigri \mathbf{G}_n í nykurgrindinni
- Þegar vigrurinn er jafn \mathbf{G}_n , þá gefur summan N

Nykurgrindin og Röntgengreining

- Skoðum fyrst $\mathbf{A} = \mathbf{G}_n$ til að meta $\mathbf{A} \cdot \mathbf{R}_l$ setjum

$$\mathbf{A} = \mathbf{G}_n = n_1 \mathbf{a}^* + n_2 \mathbf{b}^* + n_3 \mathbf{c}^*$$

og

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a} + l_2 \mathbf{b} + l_3 \mathbf{c}$$

þá er

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{R}_l = \mathbf{G}_n \cdot \mathbf{R}_l = (n_1 \mathbf{a}^* + n_2 \mathbf{b}^* + n_3 \mathbf{c}^*) \cdot (l_1 \mathbf{a} + l_2 \mathbf{b} + l_3 \mathbf{c}) = (n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3) 2\pi$$

en $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi$ og $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0$ þannig að þættirnir í summunni eru

$$\exp(jm2\pi)$$

þar sem m er heiltala eru því 1

Nykurgrindin og Röntgengreining

- Þar sem $\mathbf{A} \neq \mathbf{G}_n$ þá er summan

$$\sum_{l_1, l_2, l_3} \exp [j\mathbf{A} \cdot (l_1\mathbf{a} + l_2\mathbf{b} + l_3\mathbf{c})]$$

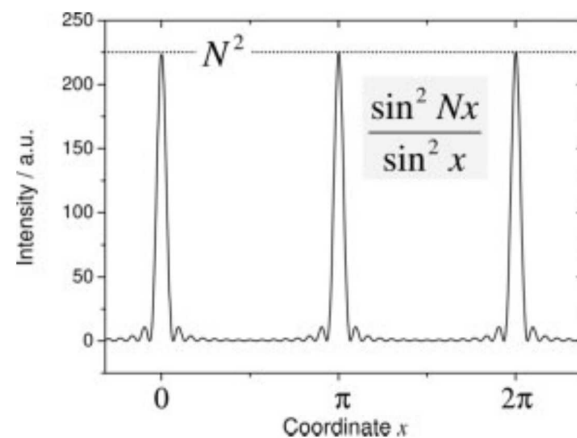
eða

$$\left(\sum_{l_1} \exp [j\mathbf{A} \cdot l_1\mathbf{a}] \right) \left(\sum_{l_2} \exp [j\mathbf{A} \cdot l_2\mathbf{b}] \right) \left(\sum_{l_3} \exp [j\mathbf{A} \cdot l_3\mathbf{c}] \right)$$

eða

$$\frac{\sin^2(N_1\mathbf{A} \cdot l_1\mathbf{a}/2)}{\sin^2(\mathbf{A} \cdot l_1\mathbf{a}/2)} \frac{\sin^2(N_2\mathbf{A} \cdot l_2\mathbf{b}/2)}{\sin^2(\mathbf{A} \cdot l_2\mathbf{b}/2)} \frac{\sin^2(N_3\mathbf{A} \cdot l_3\mathbf{c}/2)}{\sin^2(\mathbf{A} \cdot l_3\mathbf{c}/2)}$$

Nykurgrindin og Röntgengreining



Frá Birkholz (2006)

- Fallið $\sin^2 Nx / \sin^2 x$ sem fall af x
- Fyrir stór N víkja gildin frá núlli aðeins þegar x er heiltölumargfeldi af π
- Við táknum þessar heiltölur með h, k og l

Nykurgrindin og Röntgengreining

- Gerum ráð fyrir kristallaplönunum sem hafa Miller vísa (hkl) og nykurgrindarvigurinn

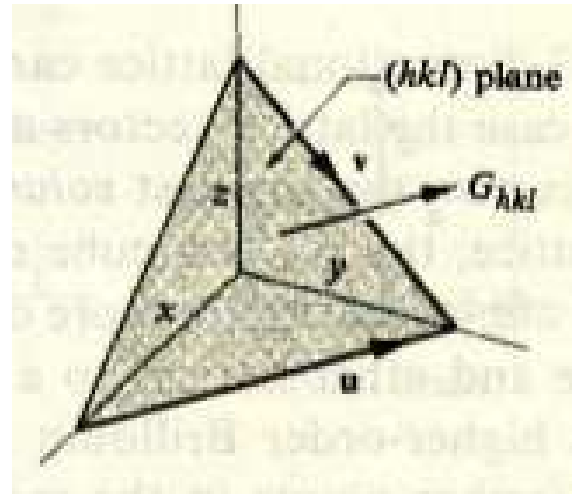
$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

þar sem h , k , og l eru heiltölur, þá er

- Vigurinn \mathbf{G}_{hkl} er hornréttur við hkl plönin
- Fjarlægð milli plananna d_{hkl} er tengd lengdinni á \mathbf{G}_{hkl} með

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|}$$

Nykurgrindin og Röntgengreining



Frá Omar (1975)

- Skurðpunktar við planið eru (x, y, z)

$$(h, k, l) \sim \left(\frac{1}{x}, \frac{1}{y}, \frac{1}{z} \right)$$

þar sem notuð er skilgreining á Miller vísnum

Nykurgrindin og Röntgengreining

- Vigrarnir \mathbf{u} og \mathbf{v} sem liggja í plani við xy og yz plönin eru gefnir með

$$\mathbf{u} = -x\mathbf{a} + y\mathbf{b}$$

og

$$\mathbf{v} = y\mathbf{b} - z\mathbf{c}$$

þá er

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = (x\mathbf{a} - y\mathbf{b}) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = -2\pi(xh - yk) = 0$$

svo þeir eru hornréttir hvor á annan. Sama gildir um \mathbf{v}

Nykurgrindin og Röntgengreining

- Einnig er

$$d_{hkl} = \mathbf{x}\mathbf{a} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = \frac{\mathbf{x}\mathbf{a} \cdot \mathbf{G}_{hkl}}{|\mathbf{G}_{hkl}|}$$

en

$$\mathbf{x}\mathbf{a} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = 2\pi \underbrace{hx}_{1} = 2\pi$$

Lögmál Bragg í nykurrúminu

- Formstuðull grindar

$$S = \sum_i f_{ai} \exp(j\mathbf{s} \cdot \delta_i)$$

- Við sjáum að S er nánast núll nema þegar

$$\mathbf{s} = \mathbf{G}_{hkl}$$

það er tvístrunarrvigurinn \mathbf{s} er jafn grindavigri nykurgrindarinnar

- \mathbf{s} er þá hornréttur á (hkl) planið

Lögmál Bragg í nykurrúminu

- Nú er

$$s = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

og

$$G_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

SVO

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

sem er lögmál Bragg

- Við getum því talað um speglun frá atómplönum

Lögmál Bragg í nykurrúminu

- Þegar þetta er uppfyllt er

$$S_{hkl} = N$$

þ.a.

$$f_{\text{cr},hkl} = NF_{hkl}$$

og styrkur

$$I_{hkl} \sim |f_{\text{cr},hkl}|^2 \sim |F_{hkl}|^2$$

- Styrkurinn hverfur allsstaðar nema þar sem S er ekki núll

⇒ Dæmi 3.6.

⇒ Dæmi 3.7.

⇒ Dæmi 3.8.

Lögmál Bragg í nykurrúminu

- Sérhver tvístraður geisli er tengdur plani með tiltekinn Miller vísi
- Sum plön getur þó vantað í tilraunum. Það er vegna F_{hkl} sem ræðst af röðun og innihaldi grindareiningar og F_{hkl} getur verið núll í sumum tilfellum
- Til að finna F_{hkl} gerum við ráð fyrir eins atómum og setjum

$$\delta_i = \mathbf{U}_i \mathbf{a} + \mathbf{V}_i \mathbf{b} + \mathbf{W}_i \mathbf{c}$$

og

$$\mathbf{s} = \mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

- Þar með er

$$F_{hkl} = f_a \sum_i \exp(j2\pi(hu_i + kv_i + lw_i))$$

Lögmál Bragg í nykurrúminu

- Fyrir bcc grindina þá er $(u_i, v_i, w_i) = (0, 0, 0)$ og $(1/2, 1/2, 1/2)$ og

$$F_{hkl} = f_a [1 + \exp(j\pi(h + k + l))]$$

sem getur tekið tvö gildi

$$F_{hkl} = \begin{cases} 2f_a & \text{þegar } h + k + l \text{ er jöfn} \\ 0 & \text{þegar } h + k + l \text{ er oddatala} \end{cases}$$

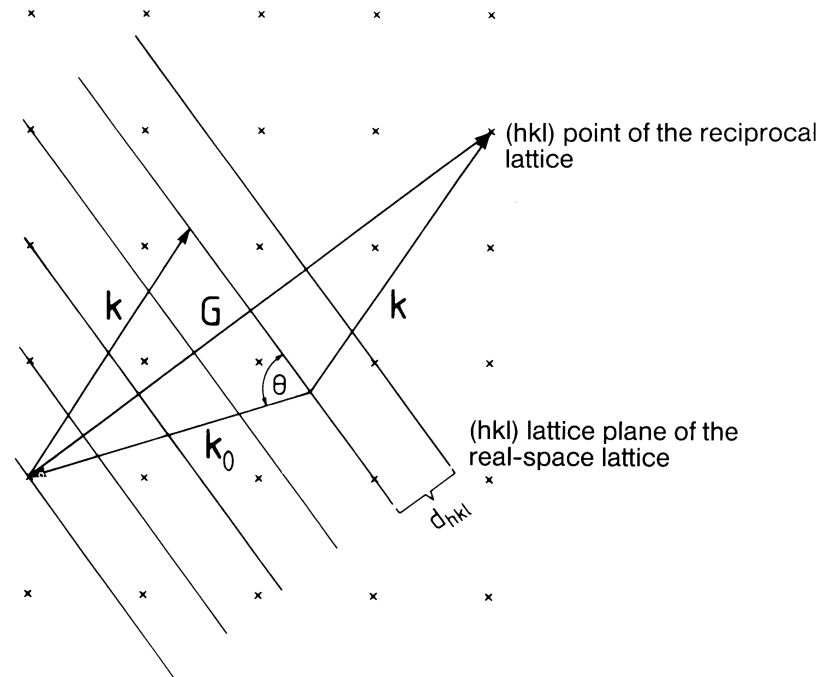
þ.a. tvístrun vantar þegar $h + k + l$ er oddatala

- Plönnin sem vantar segja til um samhverfu grindareiningar
- Einnig má rita

$$\mathbf{s} = \mathbf{G}_{hkl} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$$

þar sem \mathbf{k} og \mathbf{k}_0 eru vigrar fyrir tvístraða og innkomandi geisla

Lögmál Bragg í nykurrúminu



- Bragg's túlkun á bylgjubognunar skilyrðinu
- Þar sem vigurinn \mathbf{G}_{hkl} liggur hornrétt á planið (hkl) í raunrúminu, kemur bylgjubognunin fram sem speglun frá þessu plani

Lögmál Bragg í nykurrúminu

- Við sjáum að

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{G}$$

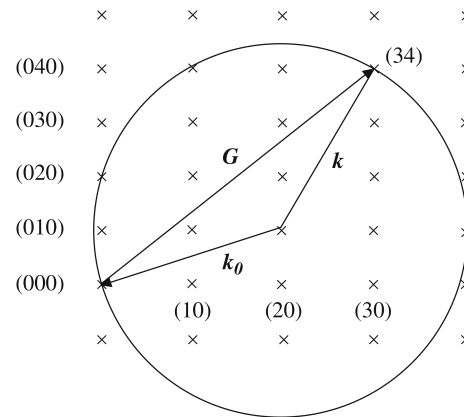
eða

$$\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}_0 + \hbar\mathbf{G}$$

og $\hbar\mathbf{k}$ er skriðþungi ljóseindar

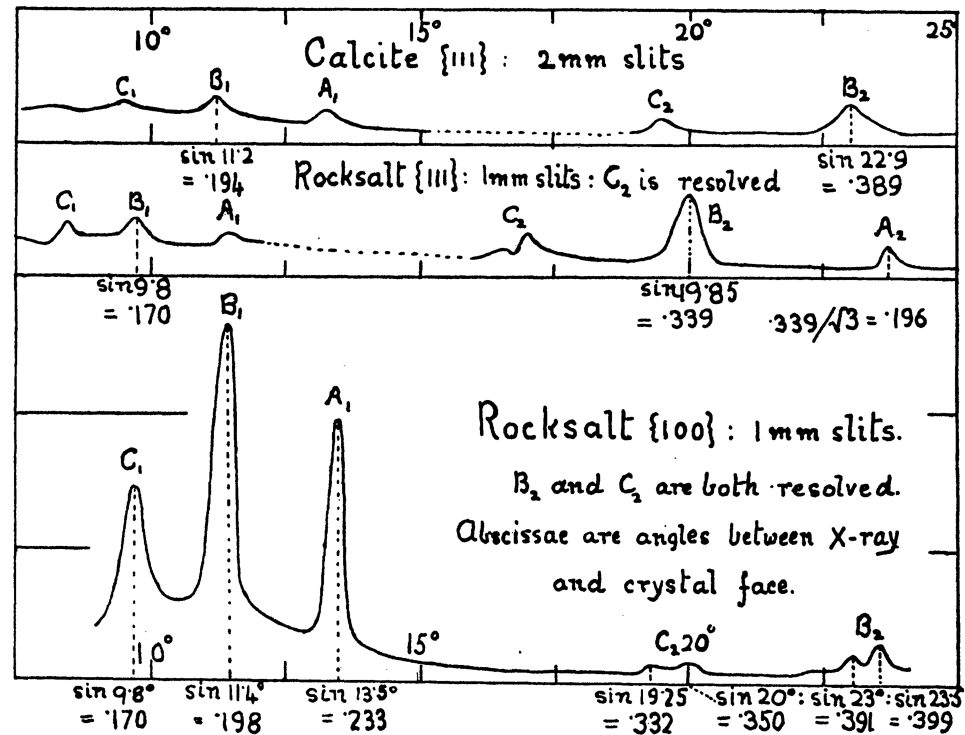
- Þetta er **Laue skilyrðið** sem er ekkert annað en staðfesting á varðveislu skriðþunga kristallsins
- Við árekstur fær ljóseindin skriðþungan $\hbar\mathbf{G}$ og kristallurinn verður fyrir andstæðri skriðþungabreytingu $-\hbar\mathbf{G}$

Lögmál Bragg í nykurrúminu



- Ewald kúlan í nykurgrindinni sem sýnir Laue skilyrðið $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}$
- Tvístrun á sér stað þegar grindapunktur fellur á yfirborð kúlunnar
- Þetta gildir ekki fyrir flestar lengdir og stefnur á \mathbf{k}_0
- Til að fá fram bylgjubognun verður því að nota samfellt róf eða breyta stefnu kristallsins

Bylgjubognun



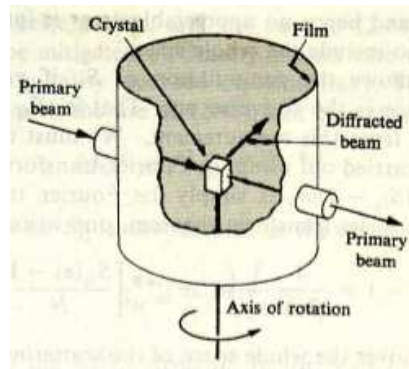
Frá Bragg (1913)

- Upphaf kristallgreininar með röntgengeislum

Tilraunaaðferðir

- Það eru þrjár megináðferðir við Röntgengreiningu á kristöllum
 - Snúa kristallinum
 - Laue aðferðin
 - duft aðferðin (Debye-Scherrer aðferðin)
- Óháð aðferð sem notuð er eru mældir sömu hlutir:
 - Tvístunarhornið 2θ milli tvístraðs og innkomandi geisla – gefur fjarlægð milli plana og stefnur plana
 - Styrkur I á tvístruðum geisla. Þetta gefur (ákvarðar) cellstructure factor og þar með upplýsingar um röðun atóma í grindareiningu

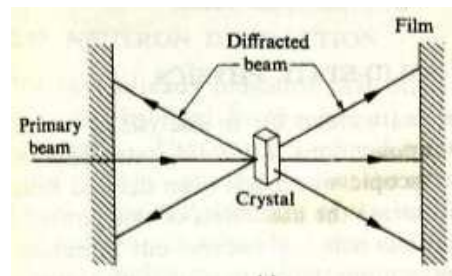
Tilraunaaðferðir – snúnings aðferðin



Frá Omar (1975)

- Sýninu er komið fyrir á haldara sem getur snúist
- Nema eða filmu er komið fyrir á sívalningi sem er sammiðja við snúningsásinn
- Einlitur geisli af bylgjulengd λ lendir á kristallinum
- Kristallinum er snúið og þegar Bragg's skilyrðið er uppfyllt kemur mæling fram á nema eða filmu

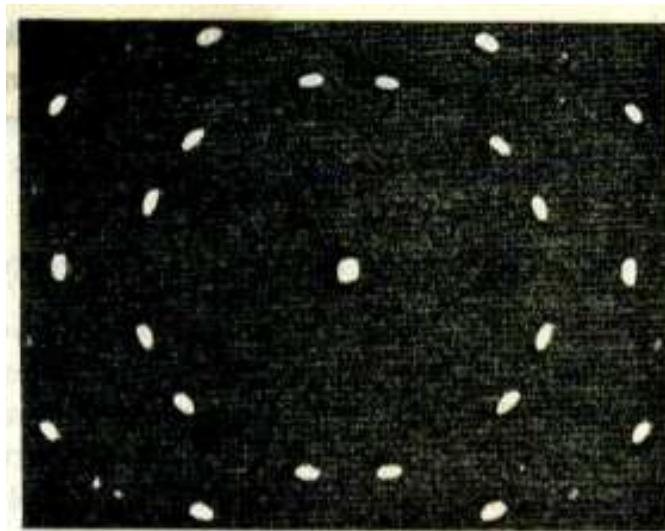
Tilraunaaðferðir – Laue aðferðin



Frá Omar (1975)

- Hvítum Röntgengeisla er beint að sýninu - sem situr kyrrt
- Filmum er komið fyrir beggja vegna sýnis
- Þar sem róf geislans spannar samfelld bylgjulengdarsvið koma fram punktar á filmuna þegar lögmál Bragg er upfyllt
- Hér þekkjum við ekki bylgjulengdina svo að ekki er hægt að finna fjarlægð milli plana
- Laue aðferðin gefur því bara lögun en ekki stærð grindareiningar

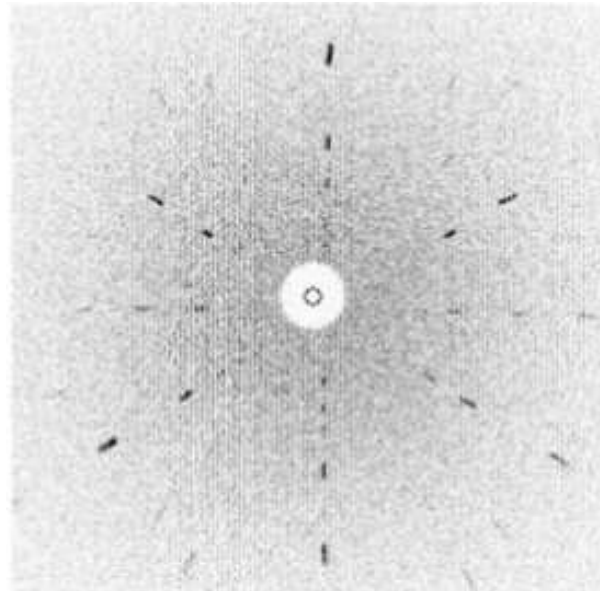
Tilraunaaðferðir – Laue aðferðin



Frá Omar (1975)

- Laue mynstur frá Mg kristalli þegar Röntgengeislanum er beint samsíða 6-földum samhverfuás

Tilraunaaðferðir – Laue aðferðin



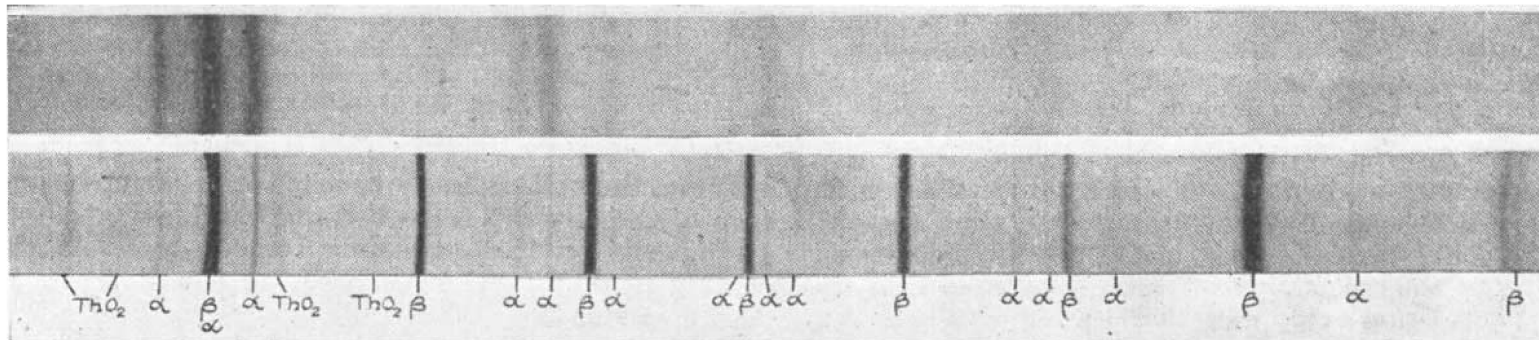
Frá Mohan et al. (2014)

- Laue mynstur frá einkristölluðum LaCuO_2 kristalli

Tilraunaaðferðir – Duft aðferðin

- Duftaðferðin er notuð til að ákvarða kristallagerð jafnvel þó að efnið sé ekki einkristallað
- Sýnið er malað smátt (í duft) sem komið er fyrir í sívalnings glerhylki
- Einlitur geisli lendir svo á sýninu og tvístrunin er numin á sívalningslaga filmu
- Einhverjir kristallanna uppfylla Bragg skilyrðið og bæði θ og λ eru mælanleg svo hægt er að ákvarða fjarlægð milli plana

Tilraunaaðferðir – Duft aðferðin

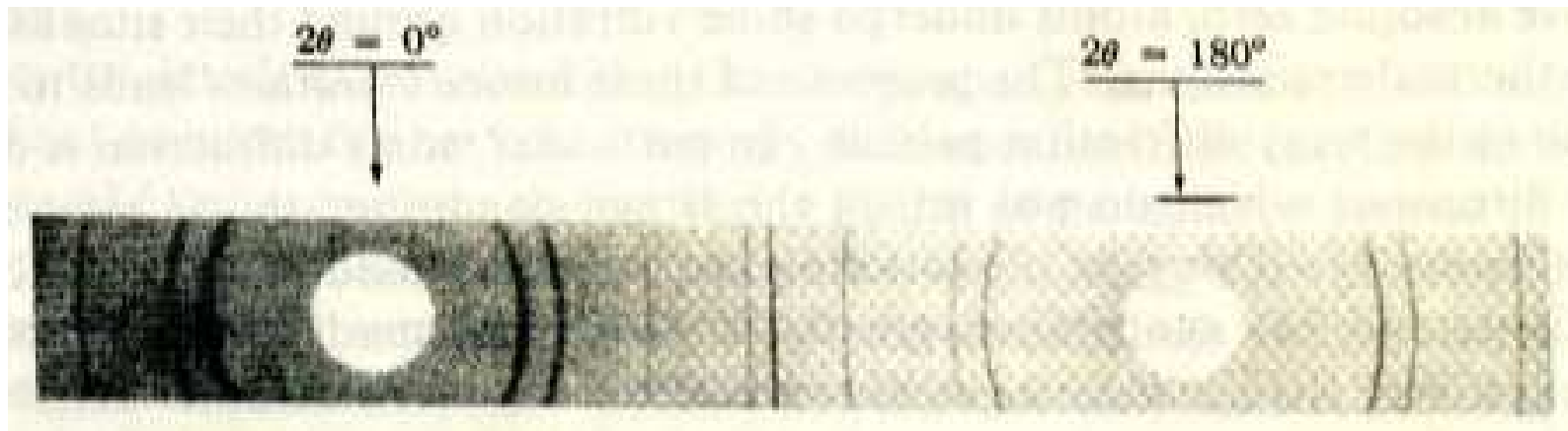


X-RAY POWDER PHOTOGRAPHS (COPPER $K\alpha$ -RADIATION, 19 CM. CAMERA) OF TUNGSTEN SPECIMENS. ABOVE, EVAPORATED FILM FROM TUNGSTEN FILAMENT VACUUM LAMP (α -TUNGSTEN); BELOW, TUNGSTEN POWDER PREPARED BY REDUCTION IN HYDROGEN OF OXIDE CONTAINING 2 PER CENT THORIA (MIXTURE OF β - AND α -TUNGSTEN).

Frá Rooksby (1944)

- Dæmi um duftaðferðina - hér má sjá α - og β -fasana í þungsteini
- α -fasinn er bcc og er stöðugur en β -fasinn er A15 teningur og er hálfstöðugur

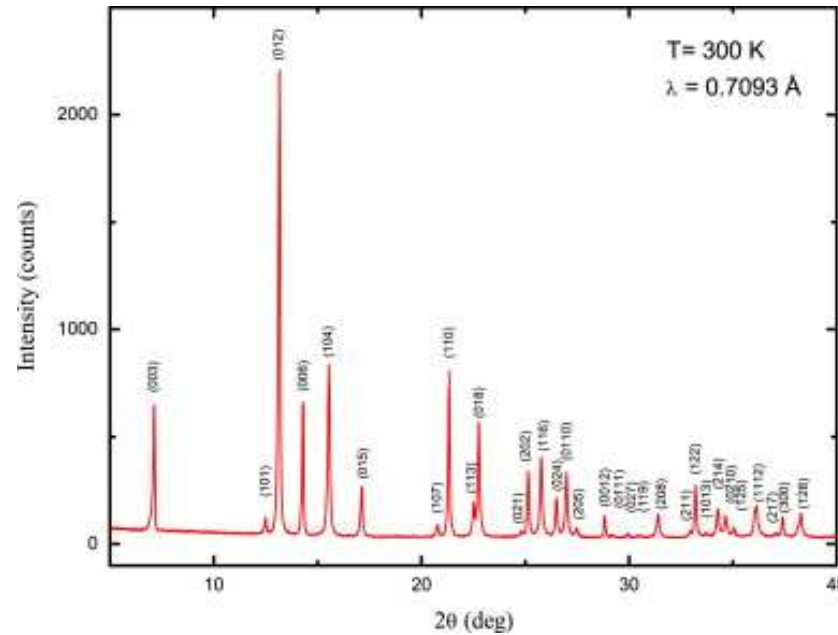
Tilraunaaðferðir – Duft aðferðin



Frá Omar (1975)

- Dæmi um duftaðferðina - Cu - 2θ er tvístrunarhornið

Tilraunaaðferðir – Duft aðferðin



From Mohan et al. (2014)

- Duft aðferðinni beitt á LaCuO_2 kristall - allar kristallastefnur hafa verið merkar inn

⇒ Dæmi 3.9.

Tvístrun nifteinda

- Nifteindir sem og aðrar agnir hafa bylgjueiginleika
- Bylgjulengdin er de Broglie bylgjulengdin

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

þar sem p er skriðþungi nifteindar

- Þetta má rita

$$\lambda = \frac{0.28}{E^{1/2}}$$

þar sem bylgjulengdin er í Ångstrom og E í eV

- Ef $\lambda = 1 \text{ Å}$ þá er orkan 0.08 eV eða varmanifteind

Tvístrun rafeinda

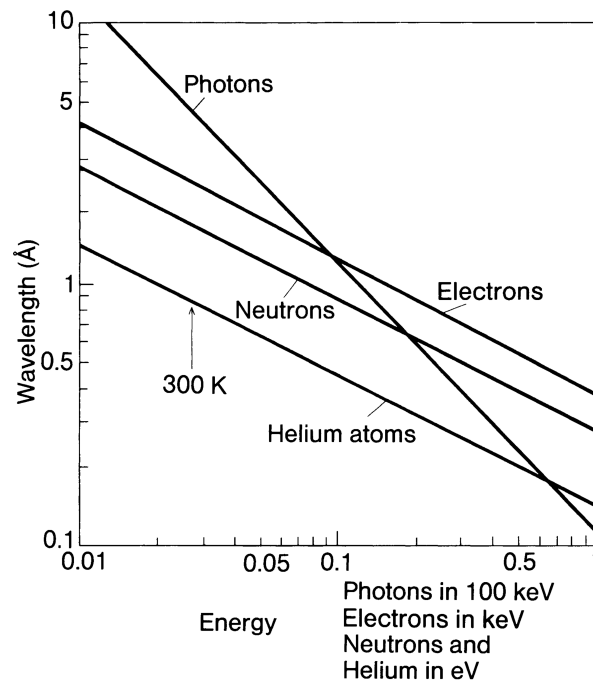
- Bylgjulengd rafeinda er

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$$

þar sem bylgjulengdin er í Ångstrom og V í voltum

- Fyrir $\lambda = 1 \text{ \AA}$ þurfum við $V = 150 \text{ V}$

de Broglie bylgjulengdir



- de Broglie bylgjulengdir fyrir ljóseindir, rafeindir, nifteindir og helín atóm sem fall af orku agna

Frekari upplýsingar

- Þessi kafli er að mestu byggður á kafla 2 hjá Omar (1975). Sambærileg umfjöllun er í kafla 3 hjá Ibach and Lüth (2009), kafla 2 hjá Kittel (1986) og köflum 13 og 14 hjá Simon (2013). Athugið að geometrical structure factor er táknaður með F_{hkl} hjá Omar (1975) en með $S_{(hkl)}$ hjá Simon (2013) og með $S_{\mathbf{k}}$ hjá Ashcroft and Mermin (1976, p. 104 – 107).

Heimildir

Ashcroft, N. W. and N. D. Mermin (1976). *Solid State Physics*. Philadelphia: Holt, Rinehart and Winston.

Birkholz, M. (2006). *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag.

Bragg, W. L. (1913). The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 89(610), 248–277.

Ibach, H. and H. Lüth (2009). *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* (4 ed.). Berlin Heidelberg: Springer Verlag.

Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics* (6 ed.). New York: John Wiley & Sons.

Meunier, V., A. G. Souza Filho, E. B. Barros, and M. S. Dresselhaus (2016). Physical properties of low-dimensional sp^2 -based carbon nanostructures. *Reviews of Modern Physics* 88(2), 025005.

Mohan, A., B. Büchner, S. Wurmehl, and C. Hess (2014). Growth of single crystalline delafossite LaCuO_2 by the travelling-solvent floating zone method. *Journal of Crystal Growth* 402, 304–307.

Omar, M. A. (1975). *Elementary Solid State Physics*. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley.

Pietsch, U., V. Holý, and T. Baumbach (2004). *High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures* (2 ed.). Advanced Texts in Physics. New York: Springer Verlag.

Rooksby, H. P. (1944). α -tungsten. *Nature* 154(3906), 337–338.

Simon, S. H. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford: Oxford University Press.