



# Fisica dello Stato Solido

## Lezione n.2

## Diffrazione X dei cristalli

Corso di Laurea Specialistica  
Ingegneria Elettronica  
a.a.07-08

**Prof. Mara Bruzzi**

## **SOMMARIO**

- 1. Esercizi su reticoli cristallini**
- 2. Posizione e orientamento dei piani cristallini -  
Indici di Miller**
- 3. Produzione di Raggi X**
- 4. Legge di Bragg –Metodi di diffrazione.**
- 5. Interpretazione di Laue**
- 6. Reticolo reciproco – vettori primitivi - Relazione tra  
i vettori del reticolo reciproco e quelli del reticolo  
diretto**

## Esercizi

1. Mostrare che il volume delle celle primitive dei reticoli bcc e fcc di costante reticolare  $a$  sono pari rispettivamente ad  $a^3/2$  ed  $a^3/4$ .

*Soluzione:* il volume della cella è dato da:  $V = |(\underline{a}_1 \times \underline{a}_2) \cdot \underline{a}_3|$ . Per il reticolo a corpo centrato, utilizziamo i vettori primitivi:  $\underline{a}_1 = a\underline{u}_x$ ;  $\underline{a}_2 = a\underline{u}_y$ ;  $\underline{a}_3 = \frac{a}{2}(\underline{u}_x + \underline{u}_y + \underline{u}_z)$ . Otteniamo:

$$V_{BCC} = \left| (a\underline{u}_x \times a\underline{u}_y) \cdot \frac{a}{2}(\underline{u}_x + \underline{u}_y + \underline{u}_z) \right| = \frac{a^3}{2} |\underline{u}_z \cdot (\underline{u}_x + \underline{u}_y + \underline{u}_z)| = \frac{a^3}{2}. \quad \text{Per il reticolo a facce centrate}$$

utilizziamo i vettori primitivi:  $\underline{a}_1 = \frac{a}{2}(\underline{u}_y + \underline{u}_z)$ ;  $\underline{a}_2 = \frac{a}{2}(\underline{u}_x + \underline{u}_z)$ ;  $\underline{a}_3 = \frac{a}{2}(\underline{u}_x + \underline{u}_y)$ . Otteniamo:

$$V_{FCC} = \left| \left( \frac{a}{2}(\underline{u}_y + \underline{u}_z) \times \frac{a}{2}(\underline{u}_x + \underline{u}_z) \right) \cdot \frac{a}{2}(\underline{u}_x + \underline{u}_y) \right| = \frac{a^3}{8} |\underline{u}_y \times \underline{u}_z \cdot \underline{u}_x + \underline{u}_z \times \underline{u}_x \cdot \underline{u}_y| = \frac{a^3}{4}.$$

2. Determinare i piani di simmetria nella configurazione  $AB_4$  tetraedrica regolare mostrata in figura 1, tipica del reticolo diamante.

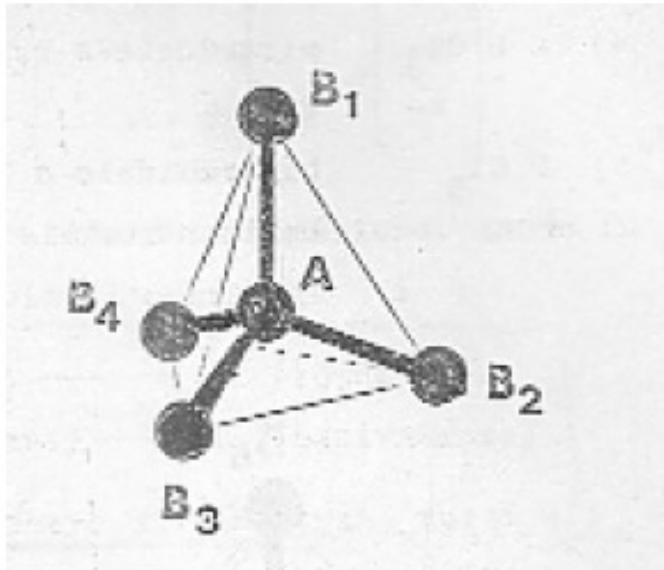
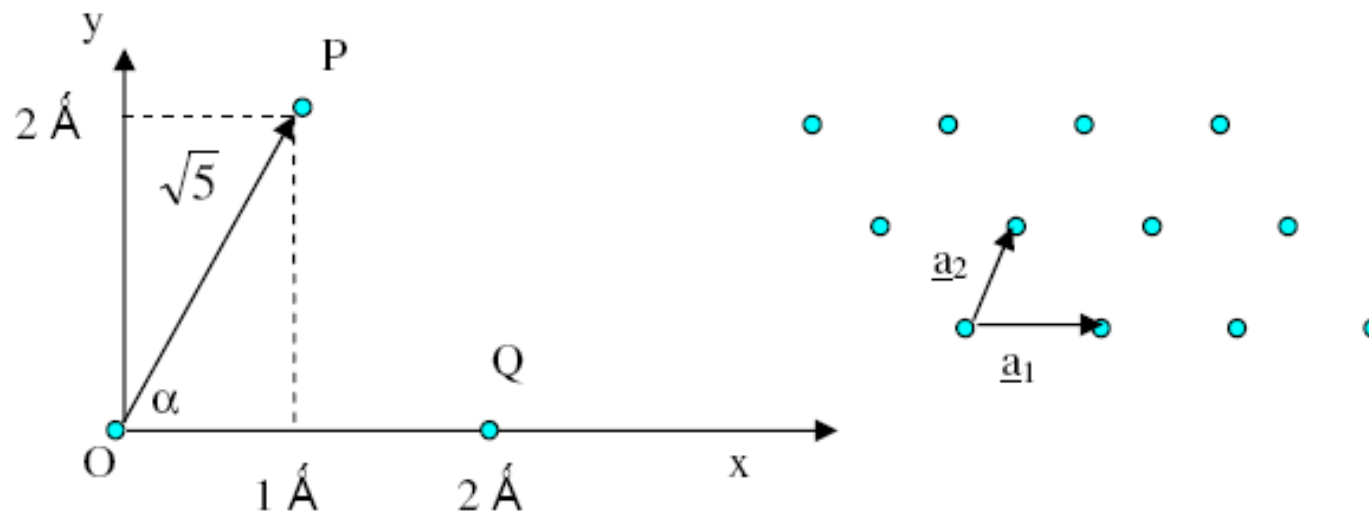


Fig. 1 configurazione molecolare tetraedrica regolare .

Soluzione: La configurazione ha sei piani di simmetria, detti piani passano per uno spigolo del tetraedro e sono bisettori di quello opposto. Essi sono definiti dalle seguenti terne di punti:  $AB_1B_2$ ,  $AB_1B_3$ ,  $AB_1B_4$ ,  $AB_2B_4$ ,  $AB_3B_4$ ,  $AB_2B_3$ .

3. Un reticolo a due dimensioni ha vettori primitivi di base:  $\underline{a}_1 = a\underline{u}_x$  ;  $\underline{a}_2 = \underline{u}_x + b\underline{u}_y$  con  $a = b = 2\text{\AA}$ . Fare uno schizzo del reticolo indicando i vettori primitivi.

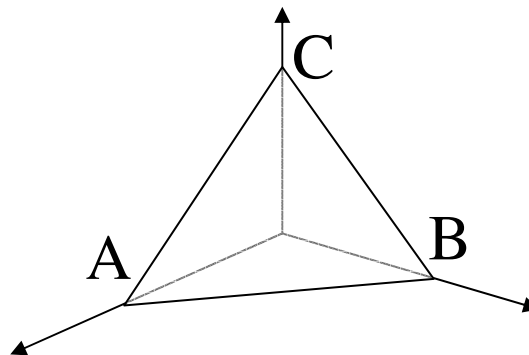
Soluzione: I punti del reticolo sono dati dalle traslazioni  $\underline{R} = n_1\underline{a}_1 + n_2\underline{a}_2$  con  $n_1, n_2$  numeri interi. Considerando gli assi x e y come in figura 2 se un punto del reticolo è in  $O(0,0)$ , abbiamo punti del reticolo in  $Q(2\text{\AA};0)$  e  $P(1\text{\AA}, 2\text{\AA})$ , ai vertici di un triangolo isoscele. L'angolo  $\alpha = \alpha = \arctan(2) = 63^\circ$ . Otteniamo lo schizzo riportato qui di seguito. Il vettore  $\underline{a}_1 = \underline{OQ}$   $\underline{a}_2 = \underline{OP}$ .



## Posizione ed orientamento dei piani cristallini

Un piano del cristallo è determinato da 3 punti qualsiasi non allineati. Se ciascuno dei tre punti sta su un asse cristallografico il piano può essere individuato dalla posizione di questi punti sugli assi.

Se un piano incontra i tre assi cristallografici nei tre nodi A ( $m_1, 0, 0$ ), B ( $0, m_2, 0$ ) e C ( $0, 0, m_3$ ), gli indici ( $m_1, m_2, m_3$ ) forniscono l'orientazione del piano.

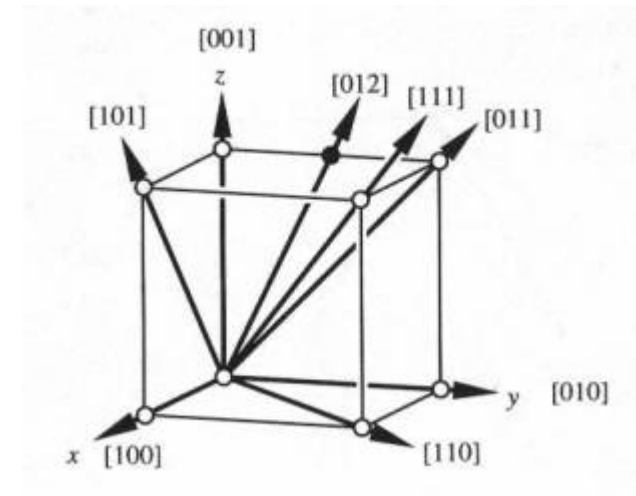


## Indici di Miller

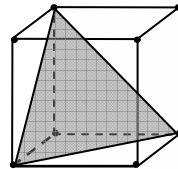
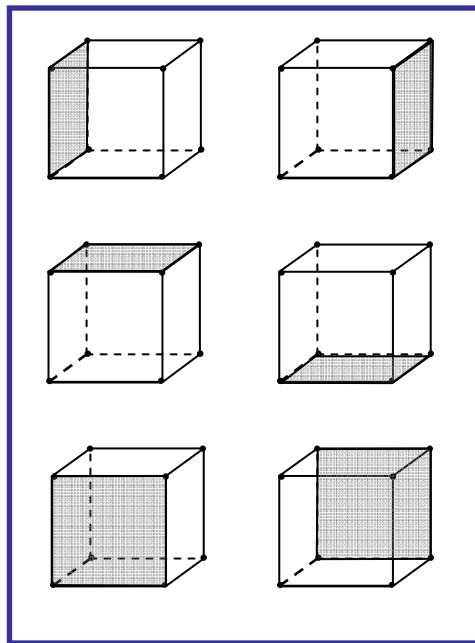
Si preferiscono però gli indici di Miller del piano, che sono numeri interi e inversamente proporzionali alle intercette del piano con gli assi, tali che:

$$h : k : l = m_1^{-1} : m_2^{-1} : m_3^{-1}$$

L'orientazione di un piano cristallografico è definita in termini di **indici di Miller** (hkl). Se  $m_i = \infty$  il corrispondente indice di Miller è 0. Il simbolo (hkl) viene usato per definire un numero infinito di piani paralleli tra loro equidistanti. La direzione del vettore perpendicolare al piano viene indicata con [hkl].

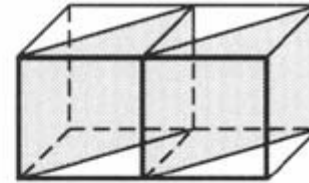


Una famiglia di piani equivalenti per simmetria è rappresentata con le parentesi  $\{ \}$ . Così, le sei facce di un cubo possono essere indicate con  $\{100\}$ .

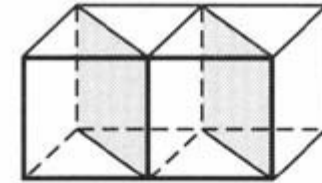


(111)

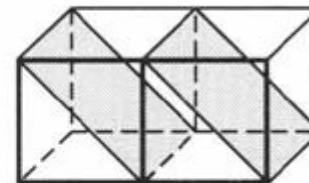
Valori degli indici di Miller opposti (negativi) sono indicati mettendo una barra sul numero.



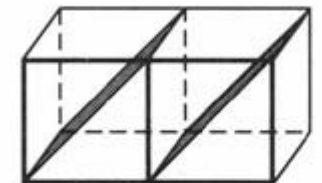
(110)



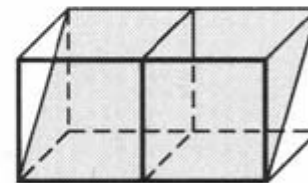
(110)



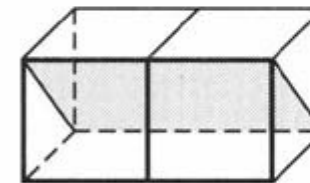
(011)



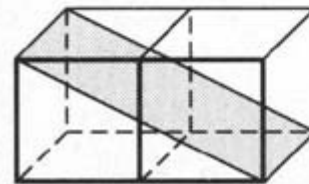
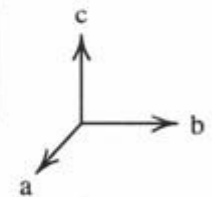
(011)



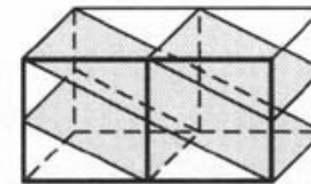
(101)



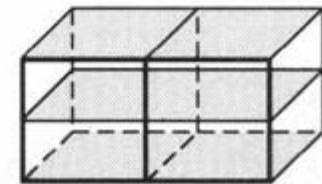
(101)



(012)



(012)



(002)



## Interpretazione degli indici di Miller

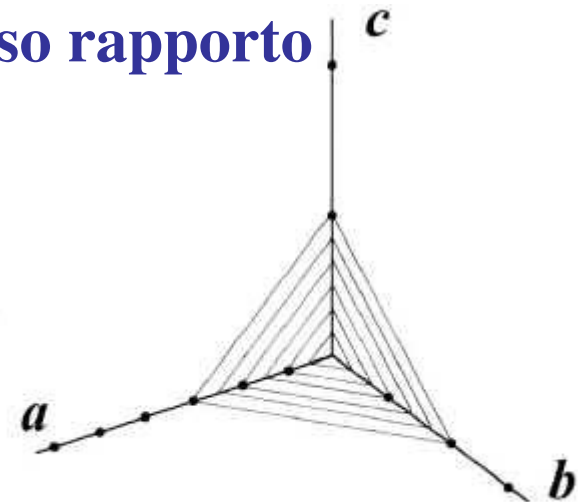
I piani della famiglia (hkl) dividono i lati della cella elementare: ***a*** in h parti uguali, ***b*** in k parti uguali e ***c*** in l parti uguali. L'equazione della famiglia di piani è

$$h(x/a) + k(y/b) + l(z/c) = n$$

Gli indici di Miller (hkl) specificano l'orientazione del piano ed n la sua posizione rispetto all'origine.

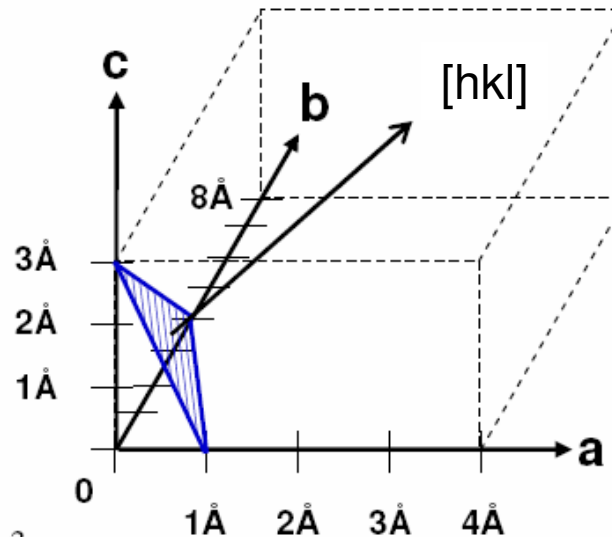
**Esempio: 3,2,1**  $\longrightarrow$   **$1/3 \quad 1/2 \quad 1$**   $\longrightarrow$  **riduciamo ai più**  
**3 piccoli valori interi che mantengano lo stesso rapporto**  
 $\longrightarrow$  **2, 3, 6**

**famiglia di piani (2 3 6)**



## Esercizio

Determinare gli indici di Miller ( $h,k,l$ ) del piano mostrato in figura.



*Soluzione:* Il piano interseca gli assi cristallografici contenenti i vettori primitivi nei tre punti:  $A(1,0,0)$ ;  $B(0,4,0)$ ;  $C(0,0,3)$  (unità di misura: Å).

I numeri reciproci sono:  $1$ ,  $\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{3}$ .

I numeri interi più piccoli che stanno tra loro nello stesso rapporto sono:  $12$ ;  $3$ ;  $4$  per cui  $(h,k,l)=(12,3,4)$ .

# **Diffrazione dei Cristalli**

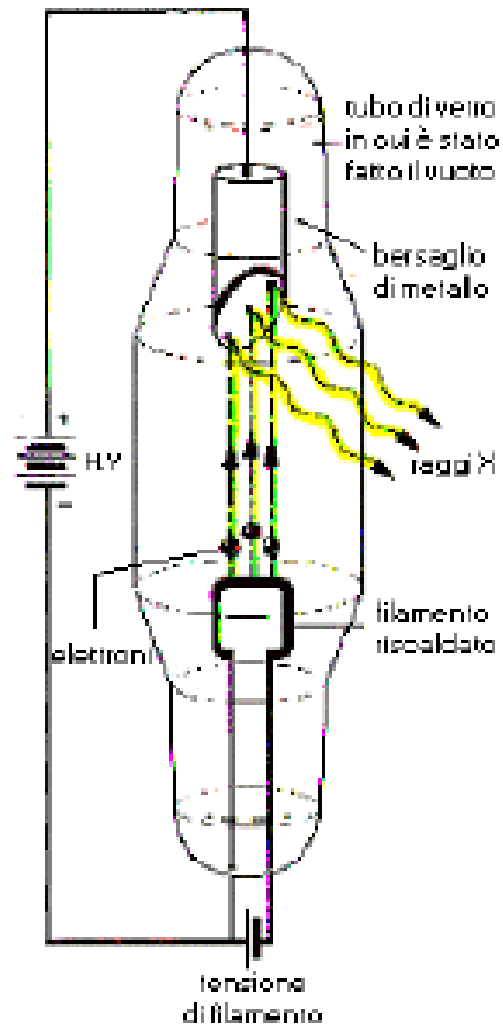
**E' possibile esplorare la struttura microscopica dei cristalli utilizzando delle sonde ( raggi X, neutroni, elettroni etc. ) le figure di diffrazione.**

**La teoria della diffrazione di raggi X da monocristalli si è sviluppata agli inizi del XX secolo, ossia pochi anni dopo la scoperta delle radiazioni, al fine di spiegare le figure di diffrazione generate da reticoli cristallini irradiati da radiazioni X.**

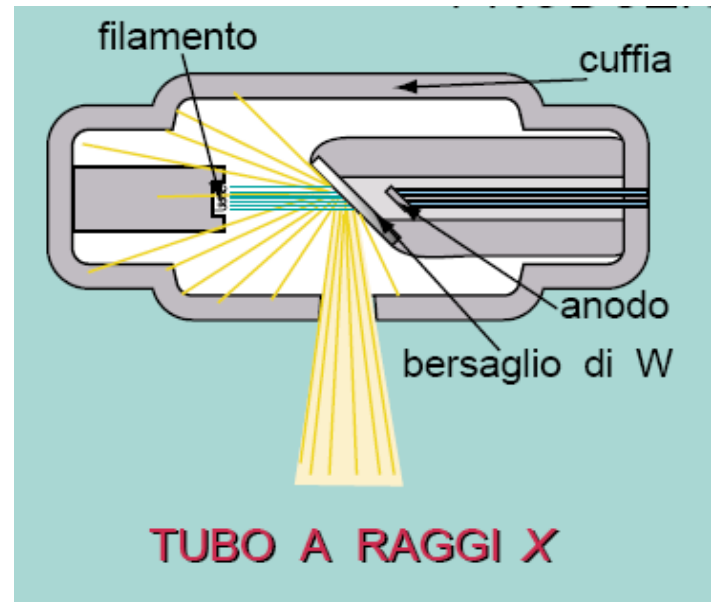
**La fisica della diffrazione di raggi X si fonda in parte sulla fisica della diffrazione di onde luminose da reticoli di fenditure e sulla teoria della riflessione "semplice".**

**La teoria moderna è principalmente dovuta a scienziati quali Laue (1912), Ewald (1913), Bragg (1915-1935), ciascuno dei quali partì da un differente approccio per spiegare il fenomeno.**

# Produzione di raggi X



Tubo di raggi X



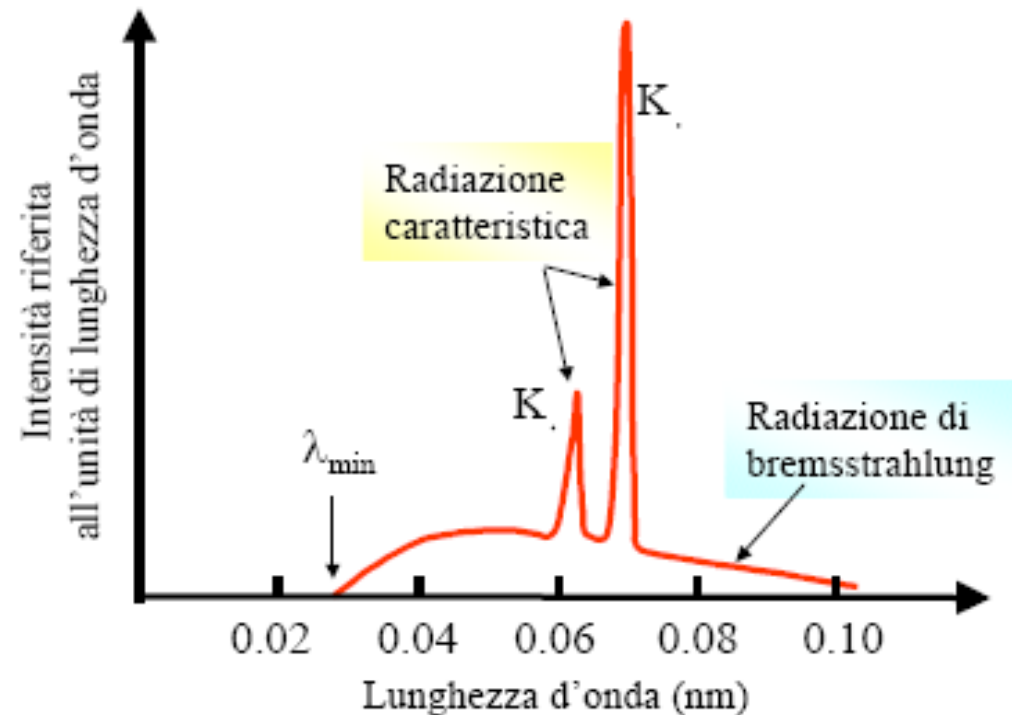
# Emissione di Radiazione X

Si ha emissione di raggi X ogniqualvolta un fascio elettronico di sufficiente energia colpisce un materiale.

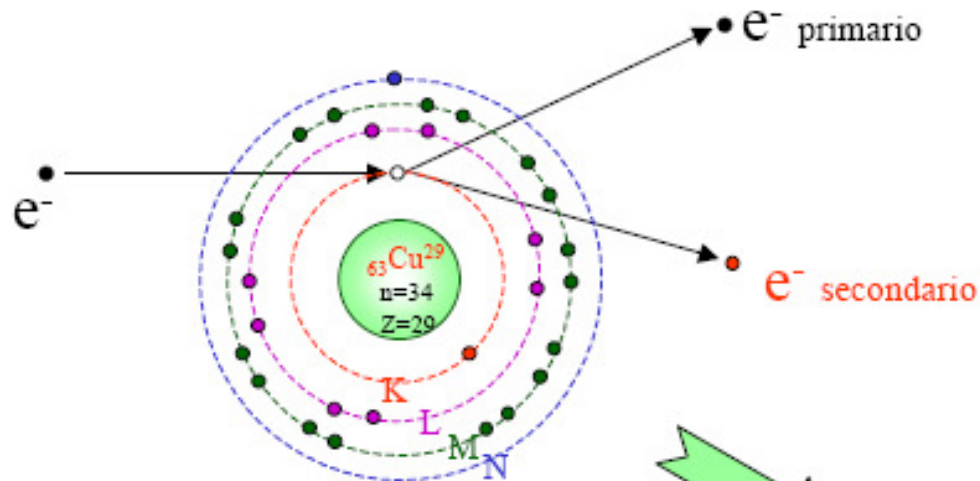
**I raggi X sono prodotti da due tipi di interazione:**

➤ **1-** l'elettrone incidente ionizza l'atomo liberando un elettrone dai livelli interni, un elettrone da un livello superiore ricopre il posto vacante emettendo un fotone X.

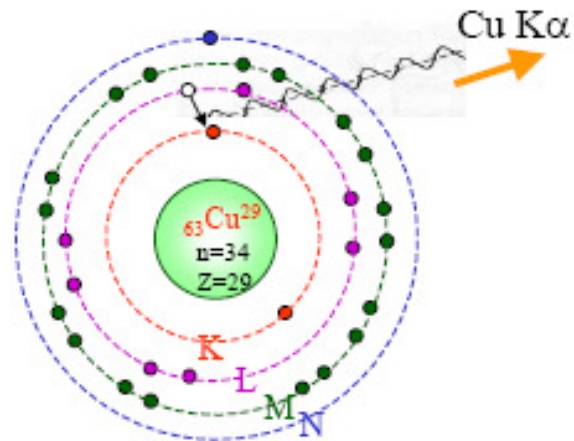
➤ **2-** l'elettrone incidente viene rallentato o frenato dal campo elettrico esistente nell'intorno del nucleo atomico - poiché il decremento di energia varia da elettrone ad elettrone si ha emissione di uno spettro continuo di **frenamento** detto radiazione di "**Bremsstrahlung**"



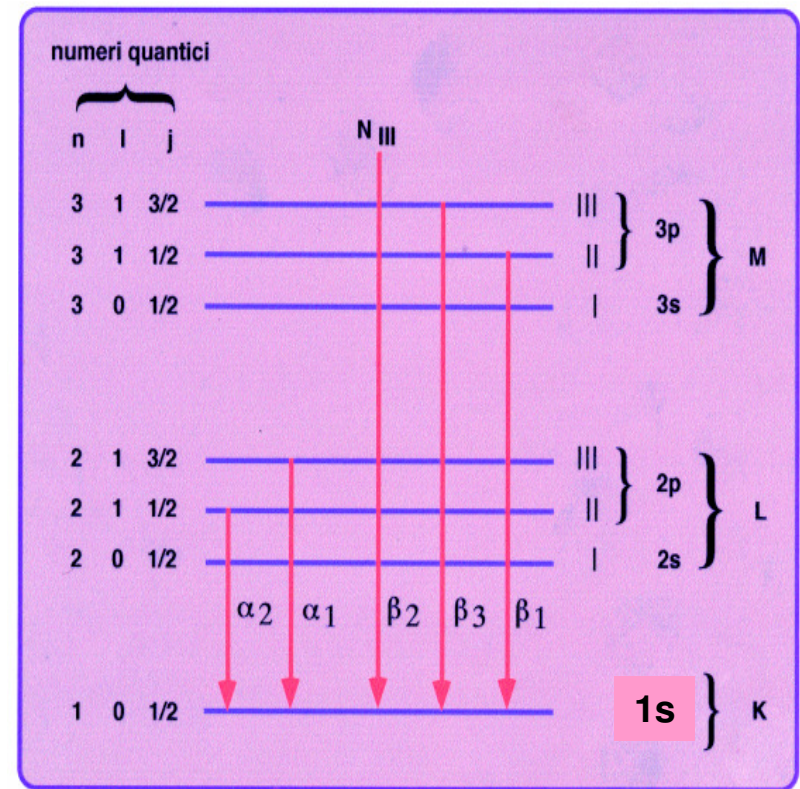
# Eccitazione K $\alpha$

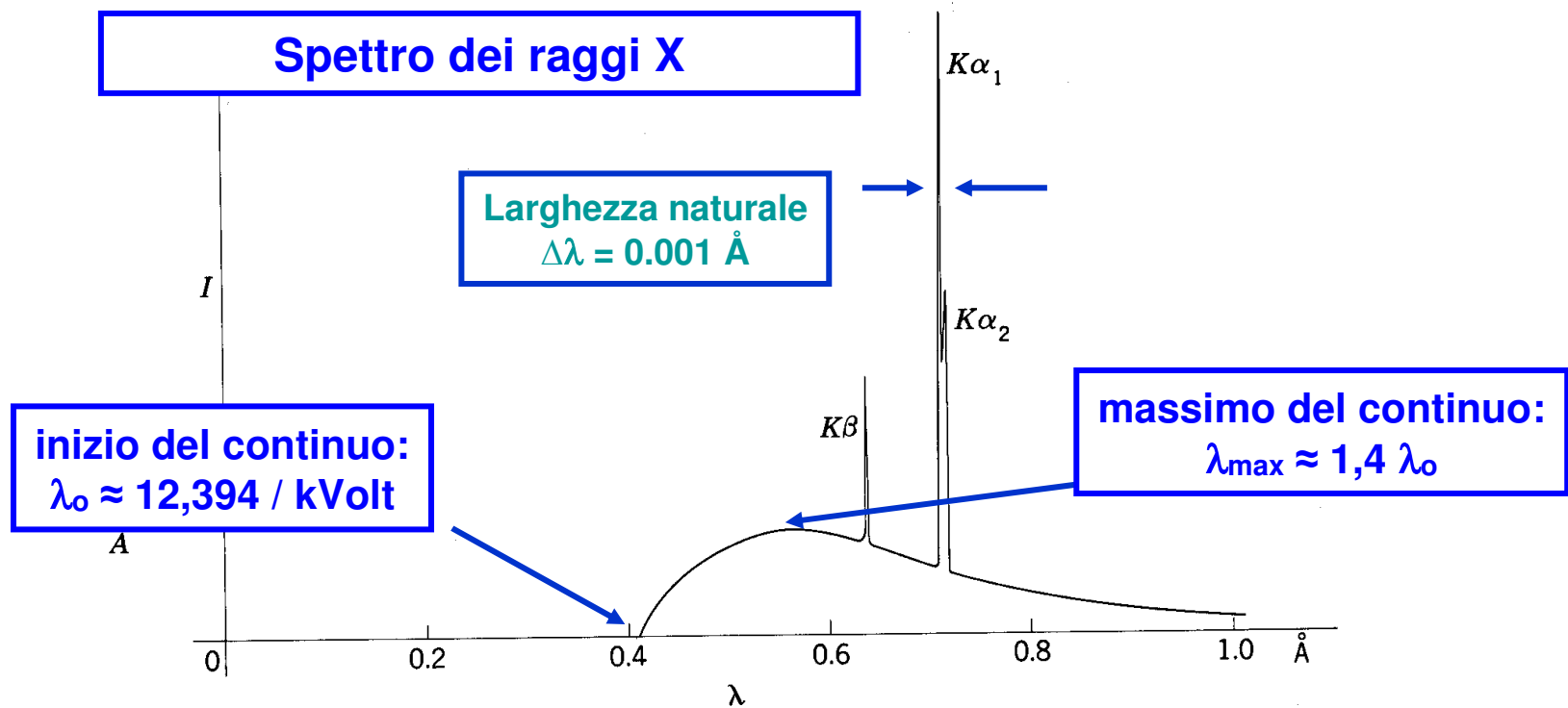


Sistema eccitato



Diseccitazione





### LUNGHEZZA D'ONDA IN $\text{\AA}$ DELLE RIGHE EMESSE

Anodo	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K<\alpha>$	$K\beta_1$
Cu	1,5406	1,5444	1,5418	1,3922
Mo	0,7093	0,7136	0,7107	0,6323

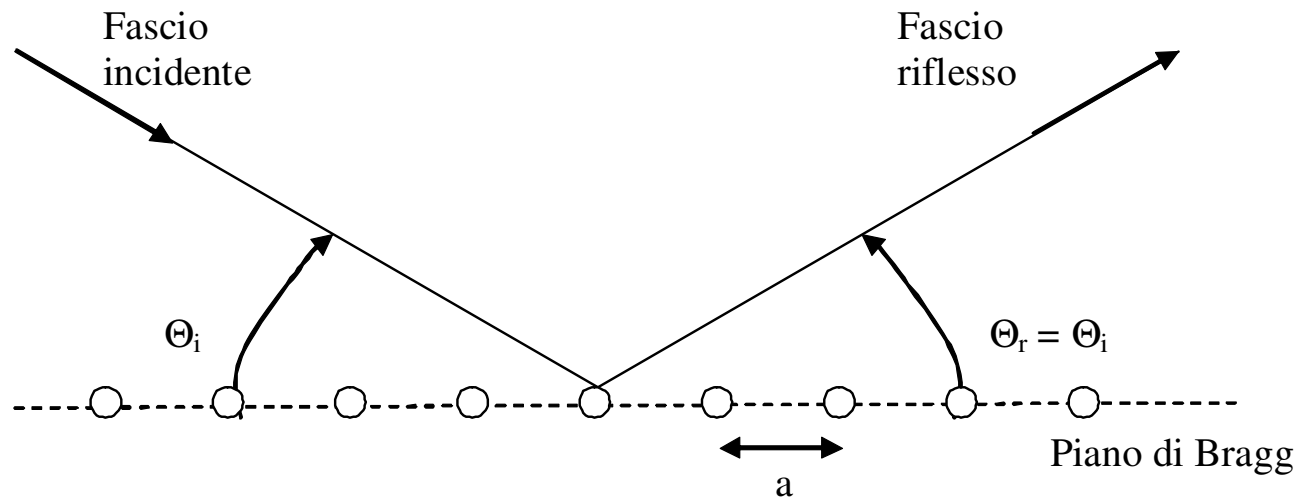
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E(\text{keV}) = \frac{12.4}{\lambda(\text{\AA})}$$

## Diffrazione dei raggi X dai cristalli

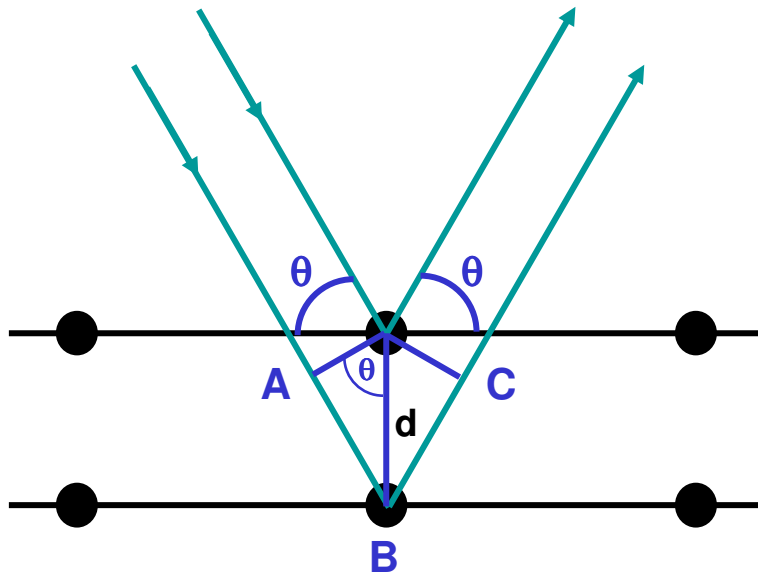
Nel 1912 Max Von Laue suggerì che, per il loro arrangiamento regolare di atomi, i cristalli potessero essere usati come reticoli di diffrazione. Questo vale in particolare per i raggi X, fasci di radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda di circa  $1\text{\AA}$ , lo stesso ordine di grandezza della costante reticolare  $a$  nei cristalli. La teoria della diffrazione X è stata sviluppata da Sir William Bragg nel 1913. Bragg mostrò che un piano di atomi nel cristallo riflette la radiazione nello stesso modo nel quale la luce viene riflessa da uno specchio.





## Legge di Bragg

Se si considera la radiazione come riflessa da piani di Bragg paralleli e successivi, è possibile che i fasci riflessi dai vari piani interferiscano costruttivamente.



**Perché si abbia interferenza costruttiva, la differenza di cammino tra le due onde riflesse deve essere tale che:**

$$AB + BC = n\lambda$$

**ossia deve valere la legge di Bragg:**

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

**Poiché la distanza tra piani  $d$  corrisponde a qualche Å il fenomeno non si osserva con luce visibile (  $\sim 5000 \text{ Å}$ ). E' necessario usare fotoni X.**

## Esercizio

Neutroni termici incidenti su un cristallo di cloruro di sodio ( distanza interatomica  $2.81\text{\AA}$  ) producono riflessione di Bragg del primo ordine dai piani principali di Bragg ad un angolo di  $20^\circ$ . Qual è l'energia dei neutroni incidenti ?

*Soluzione: Si ha riflessione con interferenza costruttiva per  $\lambda = 2d\sin\theta$  (riflessione al primo ordine  $n = 1$  ). Si ottiene  $\lambda = 1.922\text{\AA}$ . Dalla relazione di de Broglie  $\lambda = h/p$ . Determino quindi l'energia cinetica  $K$  dalla relazione  $p = \sqrt{2m_0K}$  con  $m_0$  massa a riposo del neutrone (non essendo particella relativistica). Ottengo  $K = 0.0221\text{eV}$ .*

***Per un'approfondimento vedere appendice 1 del corso ( scaricabile su web )***

## Metodi di Diffrazione

### Metodo di Laue

Un monocristallo è tenuto fermo in un fascio di raggi X di lunghezza d'onda continua, per esempio 0.2 – 2 Å. Il cristallo seleziona e diffrange i valori discreti di  $\lambda$  per cui esistono piani con separazione  $d$  ed angoli di incidenza  $\theta$  soddisfacenti la legge di Bragg. Si ottiene una figura a macchie che mostra la simmetria del cristallo.

### Metodo del cristallo rotante

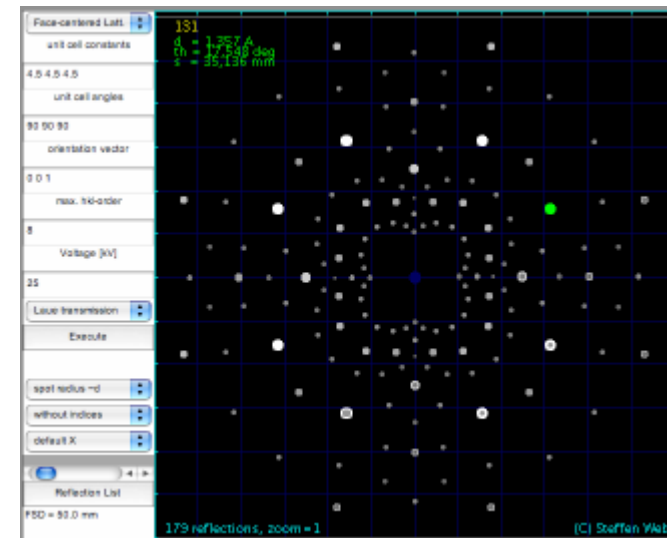
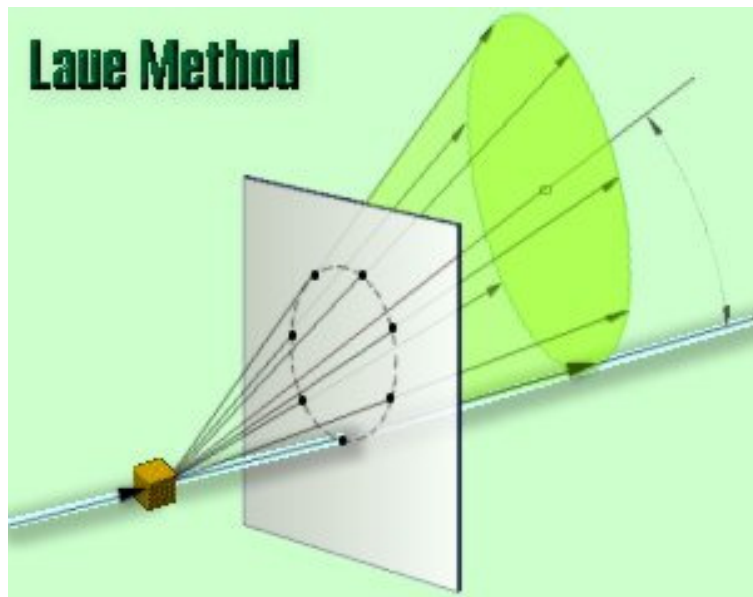
Il cristallo viene ruotato intorno ad un asse fisso. Il fascio incidente è monocromatico (per renderlo tale si utilizza un filtro o una riflessione con un cristallo) .

### Metodo delle polveri

Il fascio incidente è monocromatico, il campione viene finemente polverizzato. La distribuzione delle orientazioni dei grani è quindi da ritenersi continua.

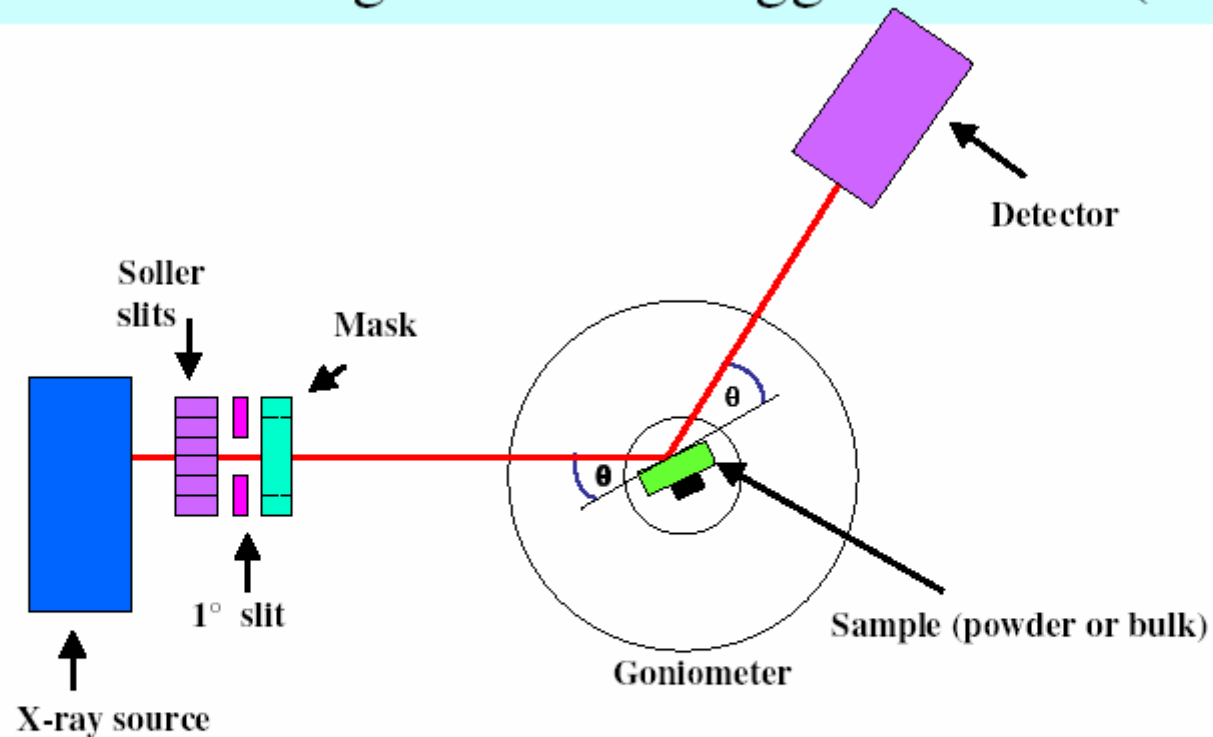
## Il metodo di Laue a Trasmissione

Oltre il cristallo viene posta la pellicola fotografica per misurare i fasci che sono trasmessi attraverso il cristallo. I fasci diffratti con interferenza costruttiva giacciono su un cono che la pellicola fotografica interseca, si produce perciò una figura di diffrazione a macchie.

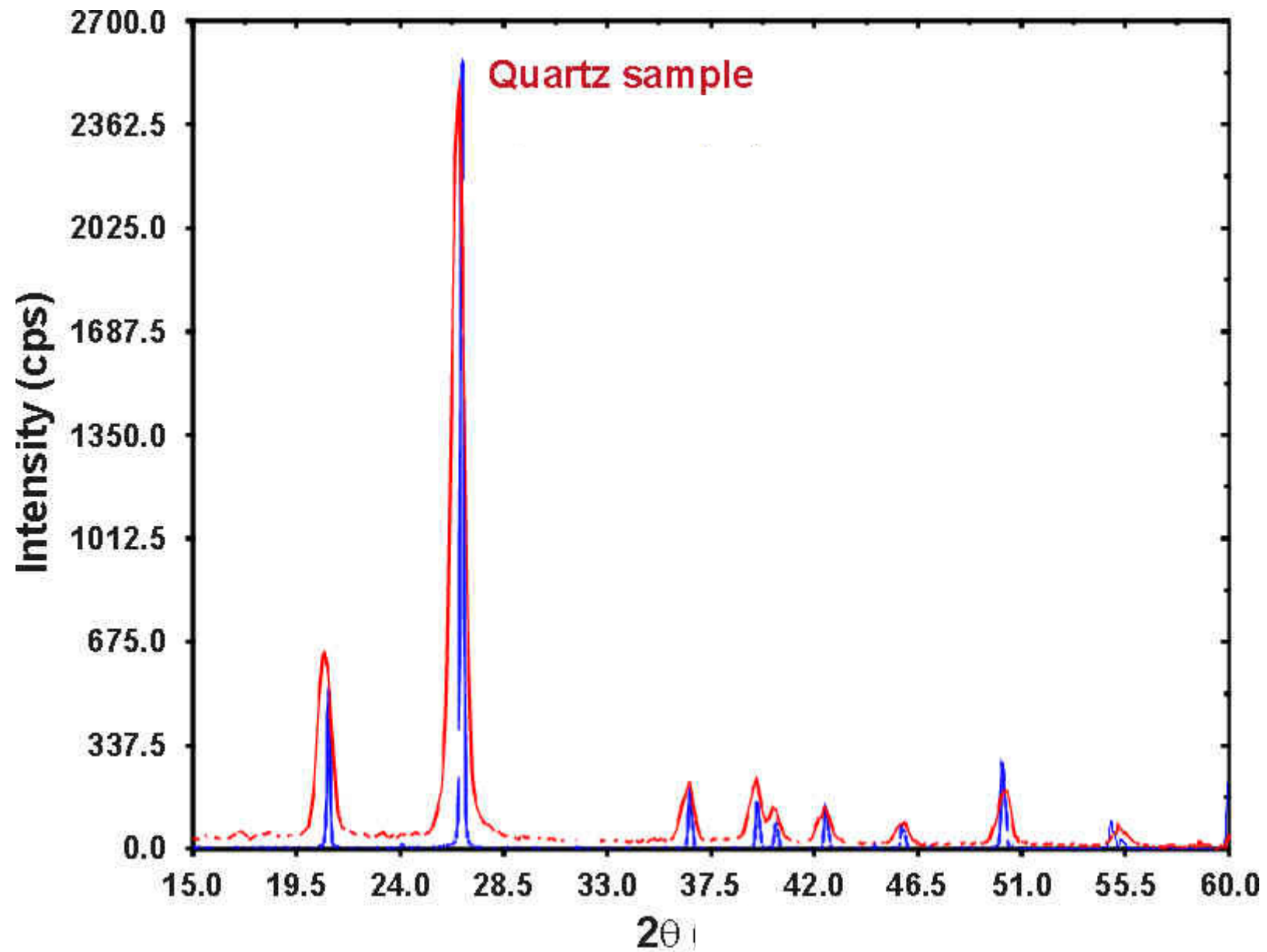


## Metodo del cristallo rotante

### Schema della geometria Bragg-Brentano (BB)

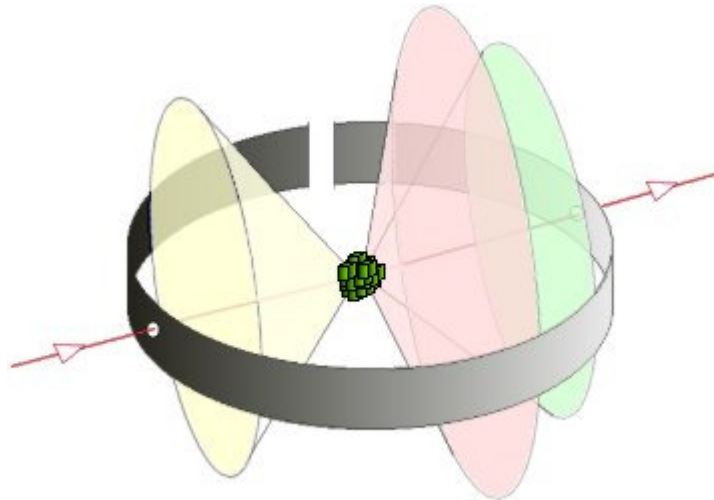


La misura si effettua facendo ruotare insieme il campione ed il rivelatore ( $\theta:2\theta$  scan o Gonio)



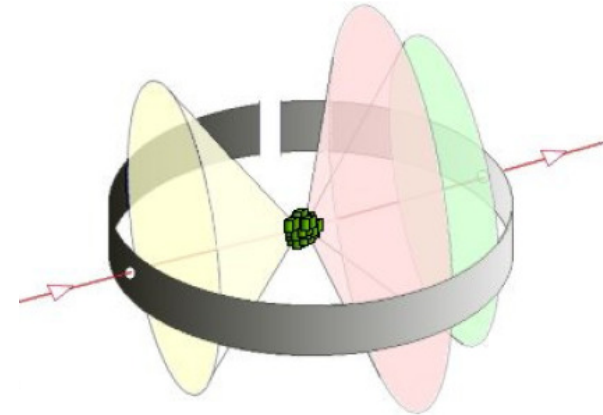
## Metodo delle polveri

Un campione polverizzato produce raggi diffratti formanti un cono continuo. Per determinare la figura di diffrazione si utilizza una pellicola fotografica disposta circolarmente, ogni cono interseca il film producendo linee di diffrazione ( archi impressionati sulla pellicola).



## Esercizio

Raggi X monocromatici di lunghezza d'onda  $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$  incidono su un campione di polveri di KCl. Una lastra fotografica è posta perpendicolarmente al fascio incidente ad una distanza di 1 metro dal campione di polveri. Determinare il primo raggio di Bragg, considerando che la distanza di separazione tra piani di riflessione è  $3.14 \text{ \AA}$ .



*Soluzione: La legge di Bragg:  $2d \sin \theta = n\lambda$*

*Per  $n = 1$  il valore dell'angolo di apertura del cono di figura 1 è  $q = 0.0797 \text{ rad}$ . Il raggio della circonferenza che compare sulla lastra fotografica si ottiene considerando quindi che:*

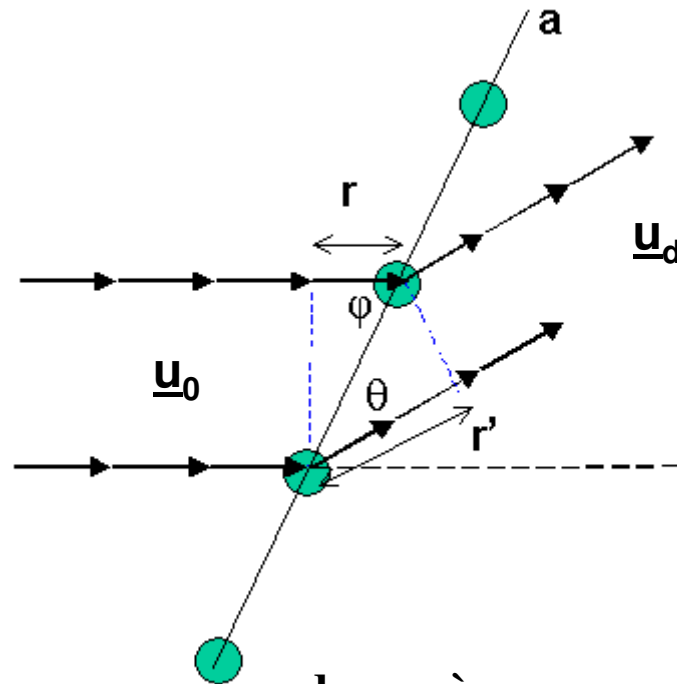
$$\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \frac{L}{R}$$

*con  $L = 1 \text{ m}$ . Otteniamo  $R = 8.06 \text{ cm}$ .*



# Interpretazione di Laue

L'interpretazione di von Laue si basa su un modello cristallino come rete tridimensionale di filari atomici, ripetizione in tre dimensioni di un ipotetico cristallo monodimensionale fatto di centri diffusori localizzati ai siti reticolari.



La radiazione incide sul filare di periodo  $a$  con versore  $\underline{u}_0$  e angolo di incidenza  $\phi$ . La differenza di cammino ottico tra onde emesse da centri diffusori diversi deve essere uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda affinché l'onda diffusa in direzione  $\underline{u}_d$  (che forma angolo  $\theta$  con lo stesso filare) dia interferenza costruttiva.

La condizione di interferenza costruttiva diviene:

$$r' - r = a \cos(\theta) - a \cos(\phi) = p \lambda$$

dove  $p$  è un numero intero. In termini vettoriali diviene:

$$r' - r = \underline{a} \cdot (\underline{u}_d - \underline{u}_0) = p \lambda$$

Se consideriamo anche i filari nelle altre due direzioni, possiamo scrivere analoghe equazioni in tutte le direzioni. Otteniamo le **condizioni di Laue per la diffrazione**:

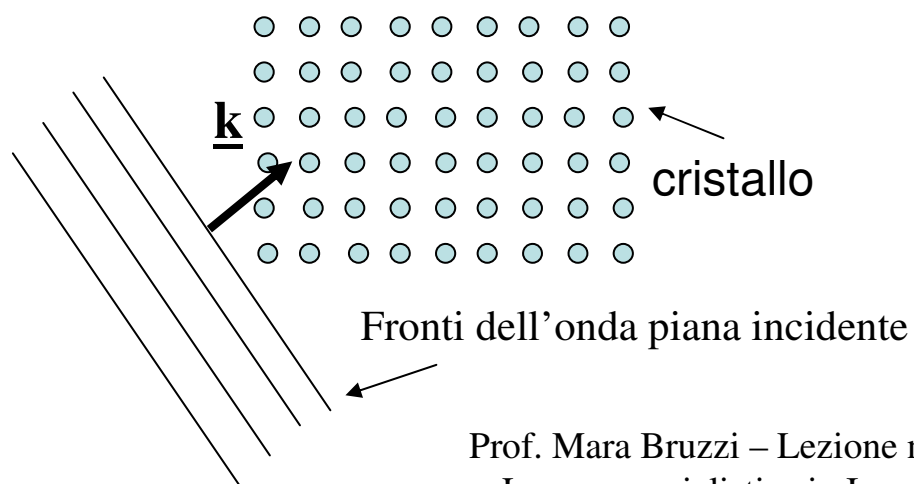
$$\begin{aligned}\underline{a}_1 \cdot (\underline{u}_d - \underline{u}_0) &= p \lambda \\ \underline{a}_2 \cdot (\underline{u}_d - \underline{u}_0) &= q \lambda \\ \underline{a}_3 \cdot (\underline{u}_d - \underline{u}_0) &= s \lambda\end{aligned}$$

Con p,q,s numeri interi

$\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$  vettori primitivi del reticolo di Bravais

Per avere interferenza costruttiva, le tre relazioni devono essere tutte contemporaneamente soddisfatte.

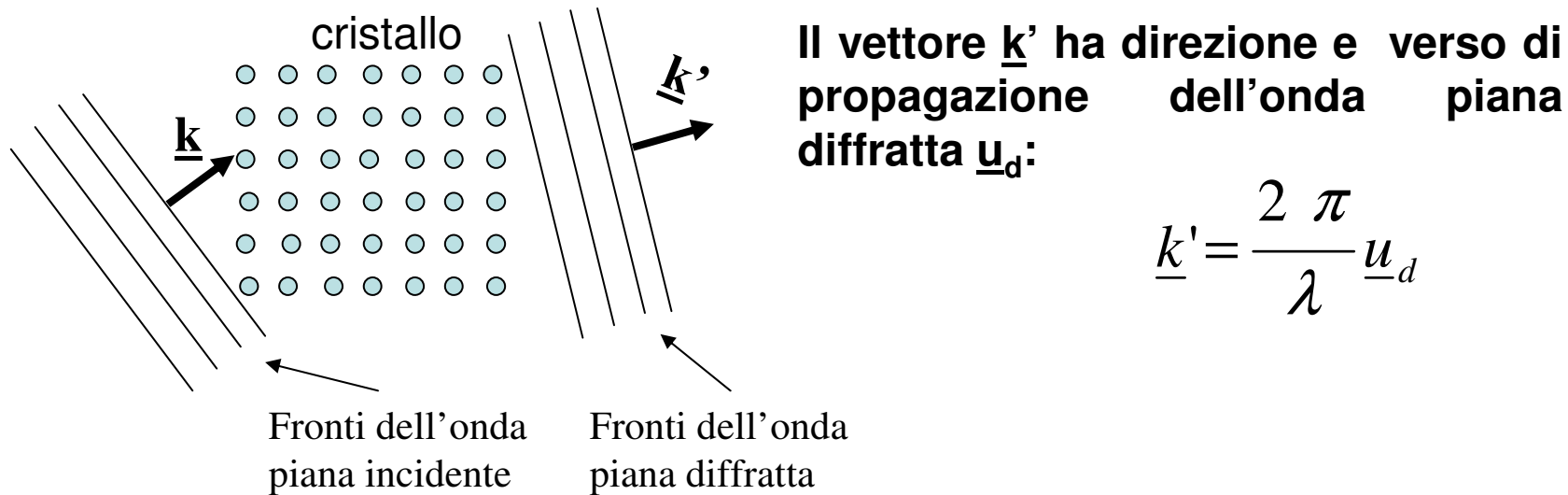
Considero ora un'onda piana incidente sul cristallo, caratterizzata dal vettore d'onda  $\underline{k}$ , dalla pulsazione  $\omega$  e dalla lunghezza d'onda  $\lambda$ .



$$\underline{F}(\underline{r}, t) = \underline{F}_0 \cdot e^{i(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)}$$

Il vettore  $\underline{k}$  ha la direzione ed il verso di propagazione dell'onda piana,  $\underline{u}_0$ .

$$\underline{k} = \frac{2 \pi}{\lambda} \underline{u}_0$$



Allora posso riscrivere le equazioni di von Laue come:

**equazioni di Laue**

(\*)

$$\begin{aligned}\underline{a}_1 \cdot \Delta \underline{k} &= 2\pi p \\ \underline{a}_2 \cdot \Delta \underline{k} &= 2\pi q \\ \underline{a}_3 \cdot \Delta \underline{k} &= 2\pi s\end{aligned}$$

Con  $\Delta \underline{k} = (\underline{k}' - \underline{k})$

e p,q,s numeri interi

## Reticolo Reciproco

Definiamo reticolo reciproco l'insieme di punti dello spazio descritti

dal vettore:  $\underline{G} = h\underline{A}_1 + k\underline{A}_2 + l\underline{A}_3$  con  $h, k, l$  numeri interi e:

### Vettori Primitivi del Reticolo Reciproco

$$\underline{A}_1 = 2\pi \frac{\underline{a}_2 \times \underline{a}_3}{\underline{a}_1 \cdot \underline{a}_2 \times \underline{a}_3} \quad \underline{A}_2 = 2\pi \frac{\underline{a}_3 \times \underline{a}_1}{\underline{a}_1 \cdot \underline{a}_2 \times \underline{a}_3} \quad \underline{A}_3 = 2\pi \frac{\underline{a}_1 \times \underline{a}_2}{\underline{a}_1 \cdot \underline{a}_2 \times \underline{a}_3}$$

Dove  $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$  sono vettori primitivi del reticolo di Bravais. Otteniamo:

$$\underline{a}_i \cdot \underline{A}_j = 0 \quad \underline{a}_i \cdot \underline{A}_i = 2\pi \quad \text{Per ogni } i, j = 1, 2, 3 \ i \neq j$$

Si mostra facilmente che l'insieme dei vettori  $\underline{G}$  così determinati costituisce reticolo di Bravais con vettori primitivi  $\underline{A}_1, \underline{A}_2, \underline{A}_3$ . Il reticolo con vettori primitivi  $(\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3)$  si chiama 'diretto' per distinguerlo da quello reciproco, così chiamato perché i vettori reciproci hanno dimensione inversa alla lunghezza ( si misurano in  $\text{m}^{-1}$  ).

**Consideriamo ora le condizioni di Laue per la diffrazione :**

$$\begin{aligned}\underline{\mathbf{a}}_1 \cdot \Delta \underline{\mathbf{k}} &= 2\pi p \\ \underline{\mathbf{a}}_2 \cdot \Delta \underline{\mathbf{k}} &= 2\pi q \\ \underline{\mathbf{a}}_3 \cdot \Delta \underline{\mathbf{k}} &= 2\pi s\end{aligned}$$

**esse equivalgono a imporre:  $\Delta \underline{\mathbf{k}} = \underline{\mathbf{G}}$**

**con  $\underline{\mathbf{G}}$  vettore di traslazione del reticolo reciproco:  $\underline{\mathbf{G}} = p\underline{\mathbf{A}}_1 + q\underline{\mathbf{A}}_2 + s\underline{\mathbf{A}}_3$**

**Infatti, dato che:  $\underline{\mathbf{A}}_1 \perp \underline{\mathbf{a}}_2, \underline{\mathbf{a}}_3$ ,  $\underline{\mathbf{A}}_2 \perp \underline{\mathbf{a}}_1, \underline{\mathbf{a}}_3$ ,  $\underline{\mathbf{A}}_3 \perp \underline{\mathbf{a}}_1, \underline{\mathbf{a}}_2$**

**otteniamo:**  $\left\{ \begin{array}{l} \underline{\mathbf{a}}_1 \cdot (p\underline{\mathbf{A}}_1 + q\underline{\mathbf{A}}_2 + s\underline{\mathbf{A}}_3) = 2\pi p \\ \underline{\mathbf{a}}_2 \cdot (p\underline{\mathbf{A}}_1 + q\underline{\mathbf{A}}_2 + s\underline{\mathbf{A}}_3) = 2\pi q \\ \underline{\mathbf{a}}_3 \cdot (p\underline{\mathbf{A}}_1 + q\underline{\mathbf{A}}_2 + s\underline{\mathbf{A}}_3) = 2\pi s \end{array} \right.$

## Relazione tra i vettori del reticolo Reciproco e quelli del Reticolo Diretto

Siano:

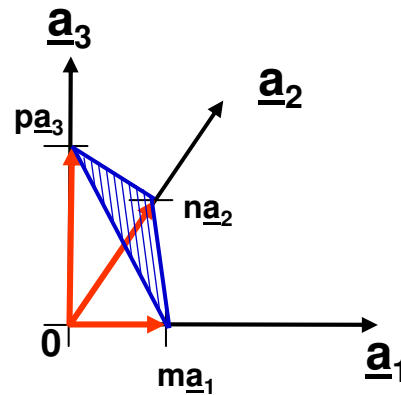
$$\underline{R} = n_1 \underline{a}_1 + n_2 \underline{a}_2 + n_3 \underline{a}_3 \quad \text{vettore del reticolo di Bravais diretto}$$
$$\underline{G} = p \underline{A}_1 + q \underline{A}_2 + s \underline{A}_3 \quad \text{vettore del reticolo reciproco}$$

Allora si verifica che :  $\underline{R} \cdot \underline{G} = 2\pi n$  con n numero intero.

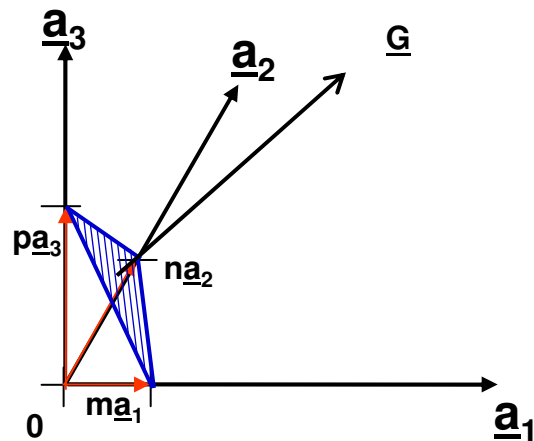
Posso allora scrivere:  $e^{i\underline{R} \cdot \underline{G}} = 1$

**OGNI VETTORE DEL RETICOLO RECIPROCO E' NORMALE  
AD UN PIANO DEL RETICOLO CRISTALLINO.**

**$\underline{G}$  è normale al piano passante per i 3 punti  $(ma_1, 0, 0)$ ;  $(0, na_2, 0)$ ;  $(0, 0, pa_3)$  del reticolo cristallino se è normale ad ogni vettore che giace in quel piano.**



In particolare i vettori  $\underline{ma_1}$ -  $\underline{na_2}$ ;  $\underline{ma_1}$ - $\underline{pa_3}$ ;  $\underline{na_2}$ - $\underline{pa_3}$  giacciono in tale piano. Allora deve valere:



$$\underline{G} \cdot (\underline{ma_1} - \underline{na_2}) = \underline{G} \cdot (\underline{ma_1} - \underline{pa_3}) = \underline{G} \cdot (\underline{na_2} - \underline{pa_3}) = 0$$

$$(h\underline{A_1} + k\underline{A_2} + l\underline{A_3}) \cdot (\underline{ma_1} - \underline{na_2}) = (hm - kn) 2\pi = 0$$

Poiché

$$\begin{aligned} \underline{a_i} \cdot \underline{A_i} &= 2\pi \\ \underline{a_i} \cdot \underline{A_j} &= 0 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Per ogni} \\ i, j = 1, 2, 3 \\ i \neq j \end{array}$$

Da cui otteniamo  $hm = kn$  e similmente:  $hm = pl$  ;  $nk = pl$  .

Le tre equazioni sono soddisfatte se :  $m = \frac{1}{h}$ ;  $n = \frac{1}{k}$ ;  $p = \frac{1}{l}$ .

Quindi gli  $k, h, l$  corrispondono agli indici di Miller del piano passante per i punti  $(\underline{ma_1}, 0, 0)$ ;  $(0, \underline{na_2}, 0)$ ;  $(0, 0, \underline{pa_3})$  ed il vettore  $\underline{G}$  è perpendicolare al piano di indici  $(hkl)$ .