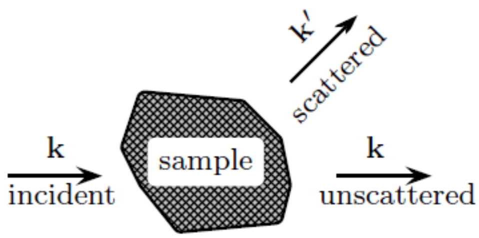
מבוא למצב מוצק תשפ"ג – תרגול 7
פיזור קרינת X מגביש

ספרות מומלצת:

- Ashcroft, Mermin: ch. 6
- Simon: ch. 14

בחינת תמונת הפיזור של גלי X-ray ($\lambda \sim 1\text{Å}$) היא דרך ניסיונית לפענוח המבנה המיקרוסקופי של גביש מוצק. אנחנו מקרינים גל X-ray עם וקטור גל $\mathbf{k}$ על הגביש; חלק מהגל מועבר כמו שהוא, וחלק מהגל מתפזר לגל עם וקטור גל $\mathbf{k}'$. אנו מניחים **פיזור אלסטי** (שימור אנרגיה) ולכן $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$, אך כיוון וקטור הגל משתנה עקב הפיזור. כתלות באורך הגל הפוגע נקבל שיאי פיזור בזוויות ספציפיות בלבד.

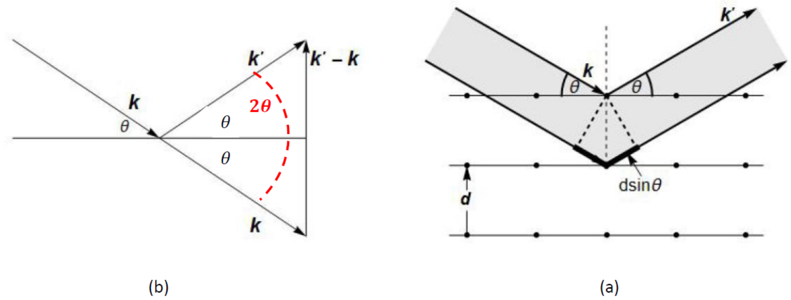


1 זוויות הפיזור: תנאי Bragg ותנאי von Laue

תנאי Bragg הפיזור מתקבל ממשפחות מישורים בסריג. אם λ אורך הגל הפוגע ו-d המרחק בין מישורים סמוכים במשפחה האחראית לפיזור, נקבל פיזור ספקולרי (specular) עבור זווית פגיעה θ תחת התנאי

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

כאשר $n = 1, 2, 3, ...$ (n נקרא **סדר הפיזור**). בסך הכל מתקבלת זווית פיזור של 2θ, אבל שיא בתבנית הפיזור יתקבל רק עבור פגיעה במשפחת מישורים ספציפית בזווית פגיעה ספציפית (כלומר, נקבל גל שמתפזר בזווית 2θ רק עבור אוריינטציה מסוימת מאוד של הגביש ביחס לגל הנכנס).



איור 1 : פיזור לפי Bragg.

תנאי von Laue מכלל הזהב של פרמי, יתקבל פיזור מ-$\mathbf{k}$ אל $\mathbf{k}'$ רק בתנאי שקיים וקטור סריג הופכי כלשהו $\mathbf{G}$ כך ש

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G}$$

גם התנאי הזה, כמו תנאי Bragg, תלוי באוריינטציה שבה ממוקם הגביש ביחס לגל הפוגע, שכן סיבוב של הסריג יסובב בהתאם גם את $\mathbf{G}$ (וקטורי הסריג ההופכי מוגדרים ביחס למערכת הקואורדינטות שבה מתוארים וקטורי הסריג הישיר).

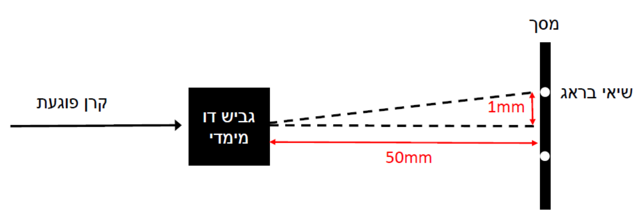
שני התנאים שקולים ; ניתן לעבור בין שני הניסוחים באמצעות הקשר

$$\mathbf{G} = n\mathbf{G}_{\text{min}}$$

כאשר $\mathbf{G}_{\text{min}}$ הוא וקטור הסריג ההופכי הקצר ביותר הניצב למשפחת המישורים שמפזרת את הגל.

תרגיל

במסגרת ניסוי פיזור שמבוצע לאפיון סריג קובי פשוט דו-מימדי, קרן עם אורך גל $\lambda = 8 \cdot 10^{-12}\text{m}$ פוגעת בגביש והגביש מסובב כך שעל המסך מופיעים שיאי פיזור בזוויות שונות. נתון כי זווית הפיזור הקטנה ביותר התקבלה כאשר על מסך שנמצא במרחק $L = 50\text{mm}$ אחרי הדוגמה נצפה שיא במרחק $R = 1\text{mm}$ מציר הקרן הפוגעת.



איור 2 : פיזור מסריג קובי פשוט דו-מימדי.

סעיף א

מהו פרמטר הסריג a?

פתרון

הזווית בין הקרן הפוגעת לקרן המפוזרת היא 2θ (בהתאם להגדרת θ לפי Bragg), כאשר מהגיאומטריה של הבעיה מתקיים $\tan\left(2\theta\right)=\frac{R}{L}$. מכיוון ש-$R \gg L$ ניתן לכתוב

$$2\theta \approx \tan(2\theta)=\frac{R}{L}=\frac{1}{50}$$

מצד שני, לפי תנאי Bragg ובקירוב זווית קטנה,

$$2\theta \approx 2\sin\theta=\frac{n\lambda}{d}$$

אנחנו מעוניינים בזווית הקטנה ביותר ולכן נציב $n=1$ ונחפש משפחת מישורים שעבורה המרחק d מקסימלי. מהשוויון $d=2\pi/\left|\mathbf{G}_{\text{min}}\right|$ נבין שאנחנו למעשה זקוקים לוקטור הסריג ההופכי בעל האורך המינימלי.

עבור סריג SC דו-מימדי עם פרמטר a נקודות הסריג ההופכי הן $\mathbf{G}=\frac{2\pi}{a}\left(h\hat{\mathbf{x}}+k\hat{\mathbf{y}}\right)$, כך שהווקטור הקצר ביותר הוא באורך $2\pi/a$ ו-d המקסימלי הוא לפיכך a. בסך הכל

$$\frac{1}{50}=\frac{\lambda}{d}=\frac{\lambda}{a}\longrightarrow a=50\lambda=4\text{Å}$$

היינו יכולים להגיע לאותה תשובה גם מתנאי von Laue, כאשר מהדרישה $\mathbf{k}-\mathbf{k}'=\mathbf{G}$ נובע $\left|\mathbf{G}\right|=2\left|\mathbf{k}\right|\sin\theta$, כפי שראיתם בהרצאה.

סעיף ב

חוזרים על הניסוי, אך הפעם טוחנים את הגביש לאבקה (שיטת Debye-Scherrer). באילו זוויות, ביחס לציר הפגיעה המקורי של הקרן, יופיעו שיאי Bragg?

פתרון

המשמעות של טחינה לאבקה היא שהדוגמה מורכבת מגרגירים רבים שעדיין גדולים מהסקלה האטומית, כך שכל אחד מהם הוא למעשה דוגמה של הגביש. הגרגירים מסודרים באוריינטציה אקראית כך שהניסוי הזה שקול לסיבוב של הגביש בכל הזוויות האפשריות (וסביב כל הצירים האפשריים). כשנשתמש בתנאי von Laue (תנאי Bragg יביא כמובן לתוצאה זהה) נוכל להניח שאנחנו תמיד בזווית הפגיעה הנכונה לקבלת פיזור, כאשר זווית הפיזור 2θ מקיימת כרגיל

$$2\left|\mathbf{k}\right|\sin\theta=\left|\mathbf{G}\right|\longrightarrow 2\theta=2\arcsin\left(\frac{\left|\mathbf{G}\right|}{2\left|\mathbf{k}\right|}\right)=2\arcsin\left(\frac{\lambda}{4\pi}\left|\mathbf{G}\right|\right)$$

אז למעשה עלינו לרוץ על כל האורכים האפשריים של וקטורי סריג הופכי,

$$|\mathbf{G}| = \left|\frac{2\pi}{a}\left(h\hat{\mathbf{x}} + k\hat{\mathbf{y}}\right)\right| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{h^2+k^2}$$

בסך הכל קיבלנו פיזורים בזוויות

$$\boxed{2\theta = 2\arcsin\left(\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2}\right)}$$

עבור h, k שלמים.

סעיף ג

מה צריך להיות אורך הגל בניסוי האבקה על מנת שנוכל לראות 8 שיאי פיזור שונים לפחות?

פתרון

נראה על המסך שיא אם $2\theta \leq \frac{\pi}{2}$, כלומר $\theta \leq \frac{\pi}{4}$. מהתנאי שקיבלנו על שיאי הפיזור נובע השוויון $\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2}$, ולכן עלינו לדרוש

$$\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2} \leq \frac{1}{\sqrt{2}}$$

נספור את שמונת השיאים הראשונים עבור סריג קובי פשוט:

מס' שיא	h	k	$\sqrt{h^2+k^2}$
1	1	0	$\sqrt{1}$
2	1	1	$\sqrt{2}$
3	2	0	$\sqrt{4}$
4	2	1	$\sqrt{5}$
5	2	2	$\sqrt{8}$
6	3	0	$\sqrt{9}$
7	3	1	$\sqrt{10}$
8	3	2	$\sqrt{13}$

על מנת שיתקבלו לפחות 8 שיאים שונים, נדרוש אם כך שאורך הגל יקיים $\lambda \leq \frac{2}{\sqrt{26}}a \approx 0.39a$.

2 עוצמת הפיזור בסריג ברווה עם בסיס

עבור שיא Bragg שהתקבל מפיזור לפי $\mathbf{G}$ (בניסוח von Laue), אמפליטודת הפיזור פרופורציונית ל**גורם המבנה הגיאומטרי** (geometrical structure factor),

$$S(\mathbf{G})=\sum_j f_j(\mathbf{G})\,e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{d}_j}$$

הסכימה היא על וקטורי הבסיס שהלבשנו על סריג ברווה, כאשר $\mathbf{d}_j$ הם מיקומי האטומים ביחס לנקודת הסריג ו-$f_j(\mathbf{G})$ הוא גורם הצורה האטומי (atomic form factor). אנחנו נשתמש בקירוב $f_j(\mathbf{G})\approx Z_j$, כאשר Z_j מספר האלקטרונים באטום ה-j.

גורם מבנה של סריגים קוביים

בהרצאה ראיתם שכאשר מתארים סריג BCC כסריג SC עם בסיס, מתקבל גורם המבנה

$$S(\mathbf{G}_{hkl})\propto 1+(-1)^{h+k+l}$$

בפרט, כל שיאי Bragg עבורם $h+k+l$ אי-זוגי ייעלמו מתבנית הפיזור.

תרגיל

גביש מונואטומי של נחושת (Cu) מסודר במנה FCC. מהו גורם המבנה המתקבל עבור תיאורו כסריג SC עם בסיס?

פתרון

הבסיס שאנחנו מוסיפים לסריג SC הוא

$$\mathbf{d}_1=0,\mathbf{d}_2=\frac{a}{2}\left(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}}\right),\mathbf{d}_3=\frac{a}{2}\left(\hat{\mathbf{y}}+\hat{\mathbf{z}}\right),\mathbf{d}_4=\frac{a}{2}\left(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{z}}\right)$$

נציב בביטוי לגורם המבנה עבור $\mathbf{G}_{hkl}=\frac{2\pi}{a}\left(h\hat{\mathbf{x}}+k\hat{\mathbf{y}}+l\hat{\mathbf{z}}\right)$ ונקבל

$$\begin{aligned}S(\mathbf{G}_{hkl})&=f_{\mathrm{Cu}}\left[e^0+e^{-i\pi(h+k)}+e^{-i\pi(k+l)}+e^{-i\pi(h+l)}\right]\\&=f_{\mathrm{Cu}}\left[1+(-1)^{h+k}+(-1)^{k+l}+(-1)^{h+l}\right]\end{aligned}$$

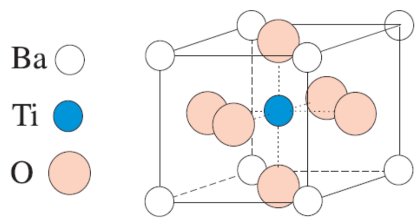
אם שני אינדקסים מתוך h,k,l הם זוגיים ואחד אי-זוגי, או להפך, נקבל בהכרח שאחד מסכומי האינדקסים הוא זוגי והשניים האחרים אי-זוגיים, ואז $S(\mathbf{G}_{hkl})=0$. לכן שיאי Bragg יתקבלו רק עבור h,k,l שכולם זוגיים או כולם אי-זוגיים.

נסכם את התנאי לקבל שיאי Bragg בסריגים הקוביים (כשהם מתוארים כסריג SC עם בסיס):

סריג	תנאי על אינדקסי מילר
SC	כל h, k, l
BCC	$h + k + l = \text{even}$
FCC	h, k, l כולם זוגיים או כולם אי-זוגיים

תרגיל

לגביש $BaTiO_3$ (Barium Titanate) יש מבנה כמתואר באיור



איור 3: תא יחידה של $BaTiO_3$.

מצאו את יחס בין העוצמות של שיאי Bragg (001) ו-(002). נתונים המספרים האטומים של היסודות: $Z_{\text{Ba}} = 56, Z_{\text{Ti}} = 22, Z_{\text{O}} = 8$.

פתרון

נתאר את מבנה הגביש באמצעות סריג SC עם בסיס, כשאטומי ה-Ba ממוקמים על נקודות הסריג ($\mathbf{d}_{\text{Ba}} = 0$), ועבור שאר האטומים בתא היחידה

$$\mathbf{d}_{\text{Ti}} = \frac{a}{2}\left(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}\right)$$
$$\mathbf{d}_{\text{O}} = \frac{a}{2}\left(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}\right), \frac{a}{2}\left(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}\right), \frac{a}{2}\left(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}\right)$$

אטום ה-Ti ממוקמים לפי וקטור הבסיס הנוסף של סריג BCC, ואטומי ה-O ממוקמים לפי וקטורי הבסיס הנוספים של סריג FCC. בסך הכל יש 5 וקטורי בסיס.
וקטורי הסריג ההופכי נתונים כרגיל ע"י $\mathbf{G}_{hkl} = \frac{2\pi}{a}\left(h\hat{\mathbf{x}} + k\hat{\mathbf{y}} + l\hat{\mathbf{z}}\right)$. בחישוב גורם המבנה צריך לקחת כעת בחשבון את גורם הצורה האטומי השונה עבור כל יסוד:

$$\begin{aligned}
S(\mathbf{G}_{hkl}) &= \sum_j Z_j e^{-i\mathbf{G}_{hkl}\cdot\mathbf{d}_j} \\
&= Z_{\text{Ba}} + Z_{\text{Ti}} e^{-i\pi(h+k+l)} + Z_{\text{O}}\left[e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(k+l)} + e^{-i\pi(h+l)}\right] \\
&= Z_{\text{Ba}} + Z_{\text{Ti}}\left(-1\right)^{h+k+l} + Z_{\text{O}}\left[\left(-1\right)^{h+k} + \left(-1\right)^{k+l} + \left(-1\right)^{h+l}\right]
\end{aligned}$$

גורם המבנה פרופורציוני לאמפליטודת הפיזור, ולכן העוצמות של השיאים הנתונים מקיימות

$$I_{001} \propto S(\mathbf{G}_{001})^2 = [Z_{\mathrm{Ba}} - Z_{\mathrm{Ti}} - Z_{\mathrm{O}}]^2$$
$$I_{002} \propto S(\mathbf{G}_{002})^2 = [Z_{\mathrm{Ba}} + Z_{\mathrm{Ti}} + 3Z_{\mathrm{O}}]^2$$

היחס בין העוצמות יהיה אם כן

$$\frac{I_{002}}{I_{001}} = \left(\frac{102}{26}\right)^2 \approx 15.4$$