

# Лекция 3

Экспериментальные методы  
исследования структуры.

Алексей Янилкин

# План лекции

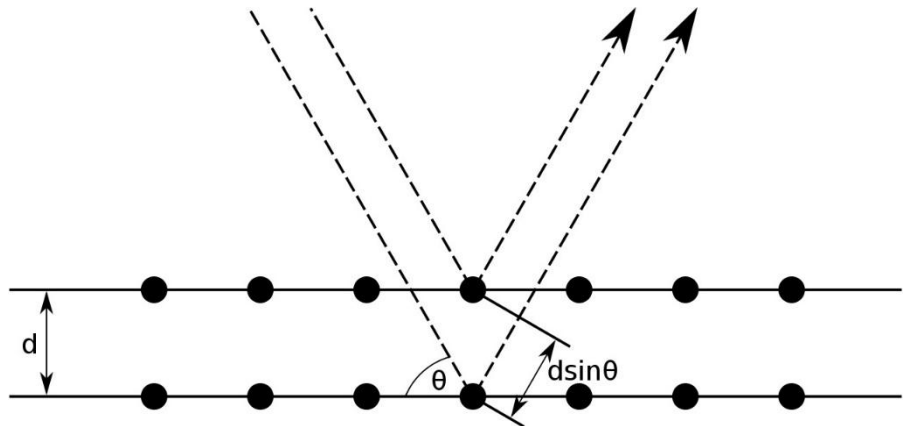
- Рассеяние на свободных электронах
- Атомный фактор
- Закон Брегга-Вульфа
- Рентгеновские методы
- Дифракция на порошкообразных образцах
- Метод Лауэ
- Электронная микроскопия
- EXAFS
- Вопросы
- Список литературы

# Закон Брегга-Вульфа

- Теоретическим основанием для исследования кристаллов с помощью дифракции рентгеновского излучения, нейтронов или электронов является условие Брегга-Вульфа

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

$\lambda$  – длина волны излучения,  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол падения и отражения,  $n$  – порядок дифракции.



# Закон Брегга-Вульфа

- Имеет решение если  $n\lambda \leq 2d$
- Обычно порядок дифракции принимают равным  $n = 1$ .
- Тогда для кубической структуры

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- Для гексагональной

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(c/a)^2}}}$$

# Рассеяние на точечных центрах

- Для плоской падающей волны x-компоненты электрического поля:

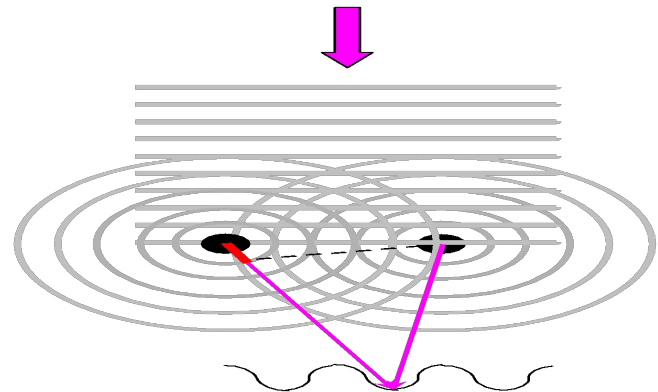
$$E(x) = E_0 e^{i(kx - \omega t)}$$

- После взаимодействия с центром рассеяния:

$$E_{sc} = CE(\rho) \frac{e^{ikr}}{r} = CE_0 e^{ik\rho} \frac{e^{i(kr - \omega t)}}{r} \sim \exp(-i\rho_{mnp} \Delta k)$$

- Сумма фазовых множителей для нескольких центров:

$$A = \sum_{mnp} \exp(-i\rho_{mnp} \Delta k)$$



# Рассеяние решеткой точечных атомов

- Положение атомов в решетке:

$$\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

- Амплитуда рассеяния:

$$A = \sum_{mnp} \exp[-i(m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c})\Delta\mathbf{k}]$$

- Условия дифракции Лауэ:

$$a\Delta k = 2\pi h, b\Delta k = 2\pi h, c\Delta k = 2\pi h$$

Для ортогональных  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ :  $\Delta\mathbf{k} = 2\pi \left( \frac{h}{a}\mathbf{a} + \frac{k}{b}\mathbf{b} + \frac{l}{c}\mathbf{c} \right)$

$$\Delta k = 2k \sin\theta$$

# Пример дифрактограммы кубической решетки

# Рассеяние на свободных электронах

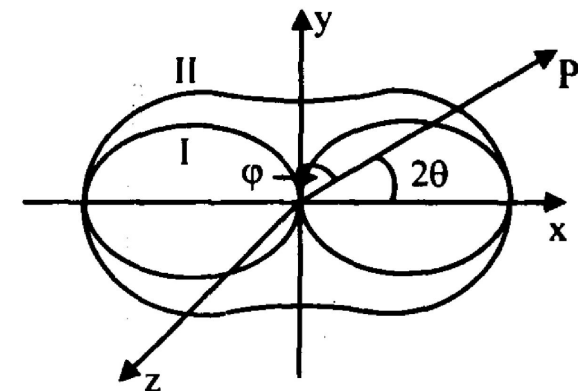
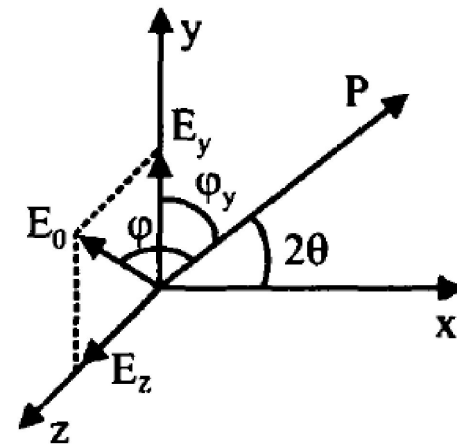
- Амплитуда электрического поля  $E_\varphi$  на расстоянии  $R$  от центра диполя

$$E_\varphi = \frac{e}{c^2} \frac{1}{R} \frac{E_0 e}{m} \sin \varphi$$

- Распределение интенсивности для поляризованного и неполяр. пучка

$$J = J_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \sin^2 2\theta$$

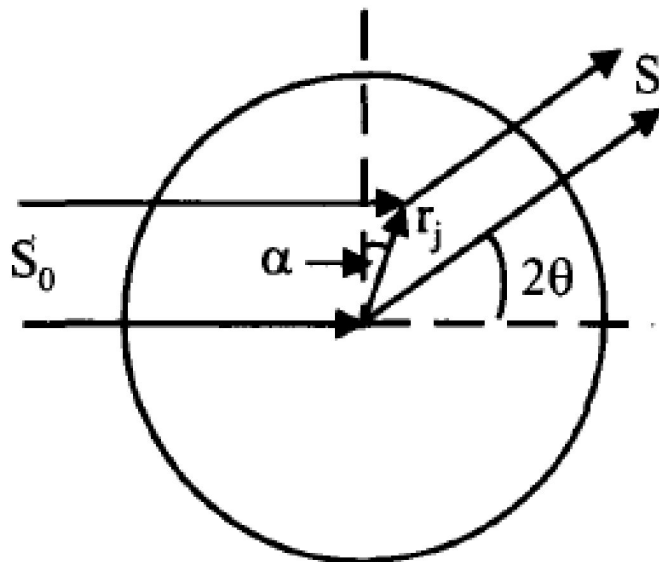
$$J = J_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$





# Атомный фактор

- Принятое обозначение  $f$  определяется как отношение амплитуды волны, рассеянной одним атомом, к амплитуде волны, рассеянной отдельным электроном



Набег

фазы  

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$$

$$\mathbf{g} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad |\mathbf{g}| = 2\sin(\theta)/\lambda \quad \delta = 2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{g}$$

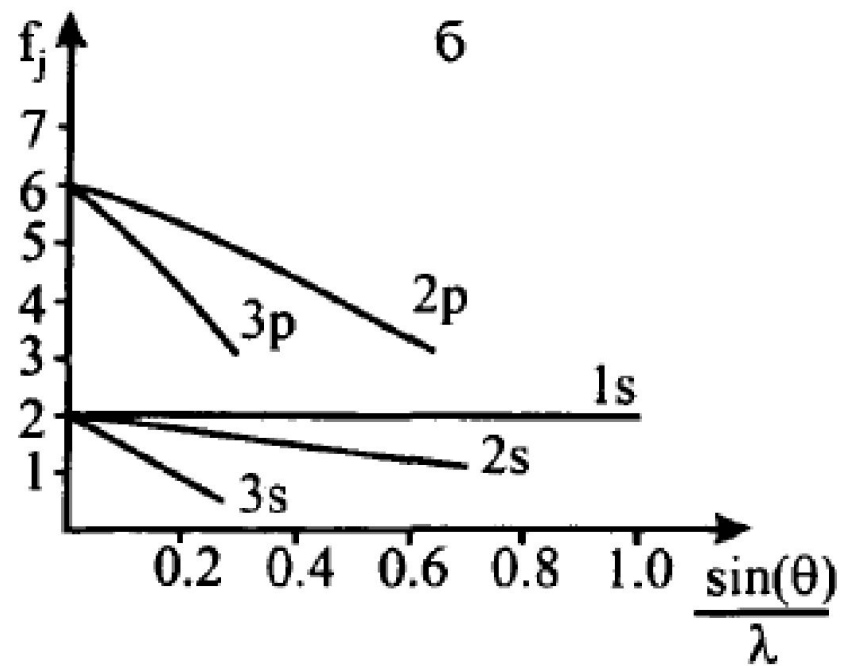
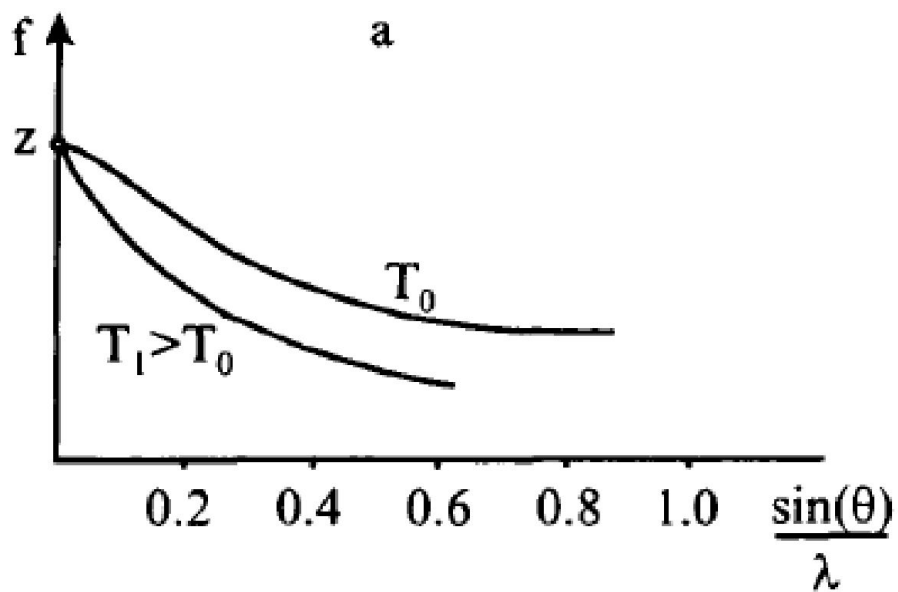
Амплитуда

распространения  

$$A = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i\delta) dV$$

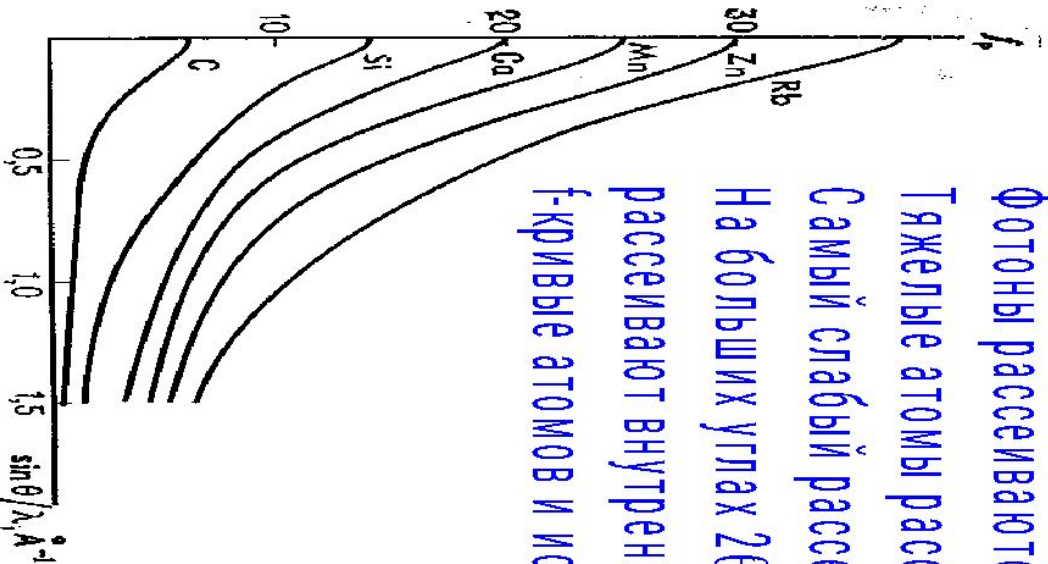
$$f = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(i2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{g}) dV \quad f = f(\sin(\theta)/\lambda)$$

# Кривая форм-фактора



# Атомный фактор для различных элементов

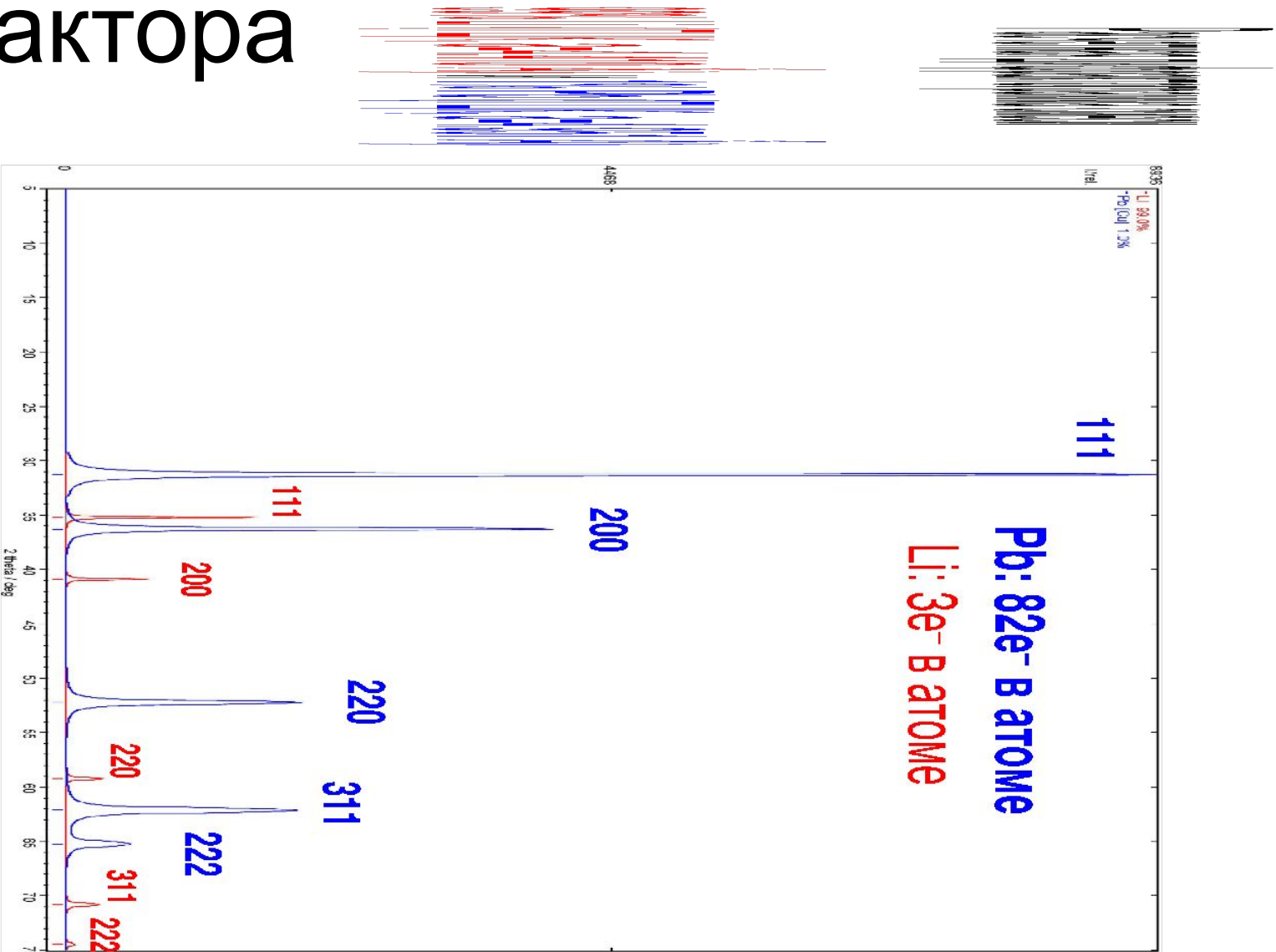
Фотоны рассеиваются на электронах.  
Тяжелые атомы рассеивают лучше.  
Самый слабый рассеиватель – атом H.  
На больших углах  $2\theta$  в основном  
рассеивают внутренние электроны (1s)  
f-кривые атомов и ионов различаются мало



Р и с. 167

Кривые атомных амплитуд  
рассеяния рентгеновских  
лучей  $f_r$  для некоторых эле-  
ментов (по данным Doyle,  
Типпет, 1968)

# Примеры влияния атомного фактора



# Структурный фактор

- Наличие базиса из нескольких атомов приводит к дополнительному фактору – структурному фактору

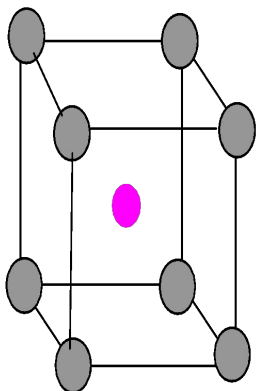
$$P(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi (x_j h + y_j k + z_j l)]$$

ОЦК: два атома в базисе

$$P(hkl) = f\{1 + \exp[-i\pi(h + k + l)]\}$$

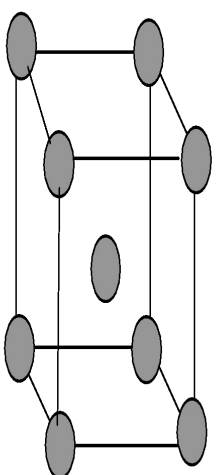
Отсутствуют отражения от плоскостей (100), (300), (221), (111)

# Примеры влияния атомного и структурных факторов



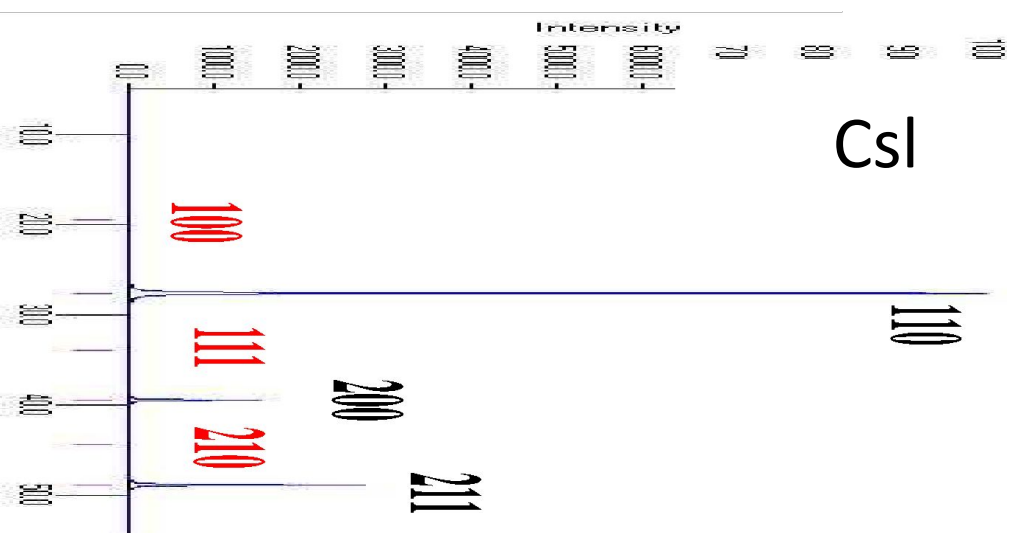
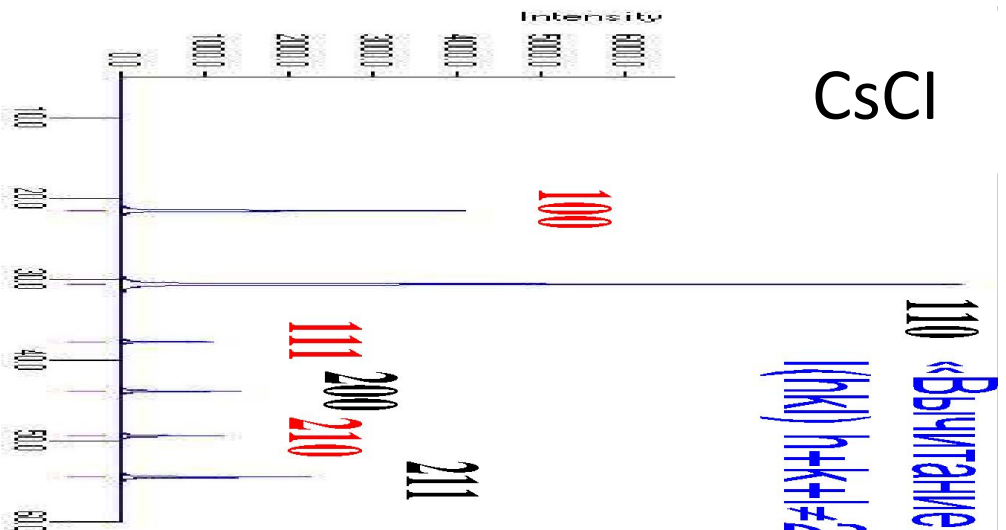
тип CsCl

нет погасаний



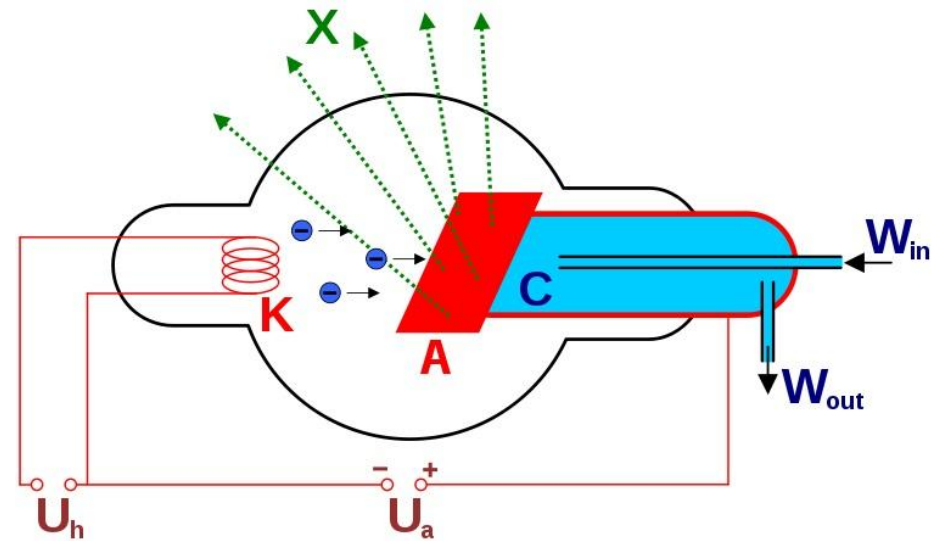
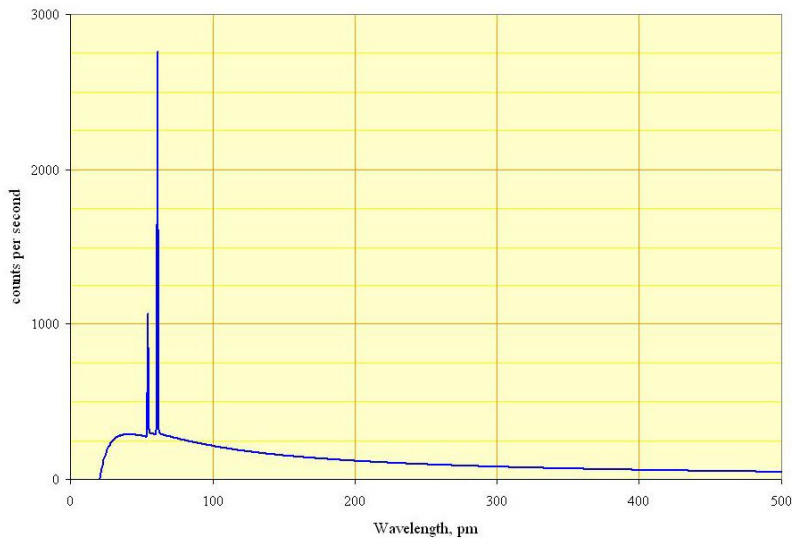
ОЦК:

$h+k+l=2n$



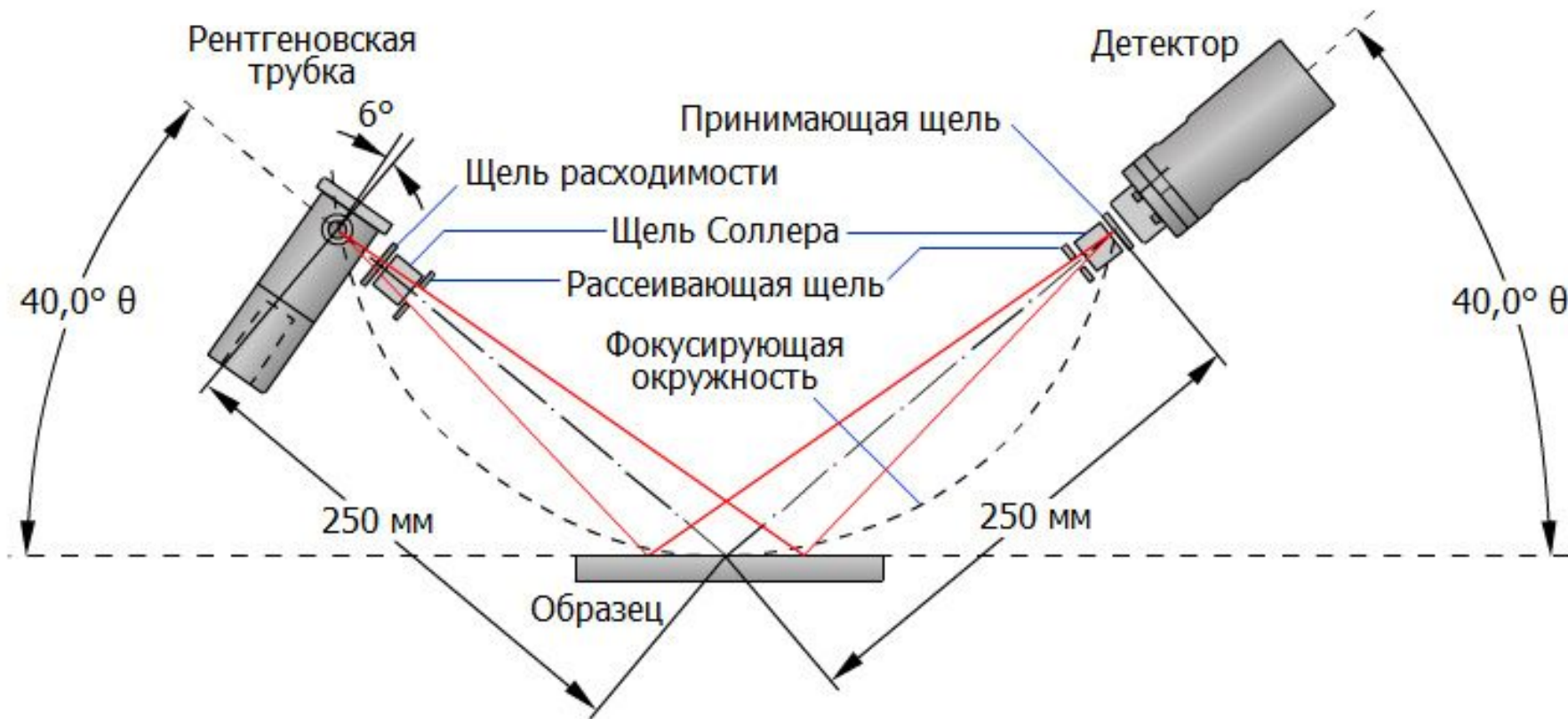
# Рентгеновские методы

- Рентгеновские трубки
  - Термоэмиссия с катода
  - Ускорение высоким напряжением



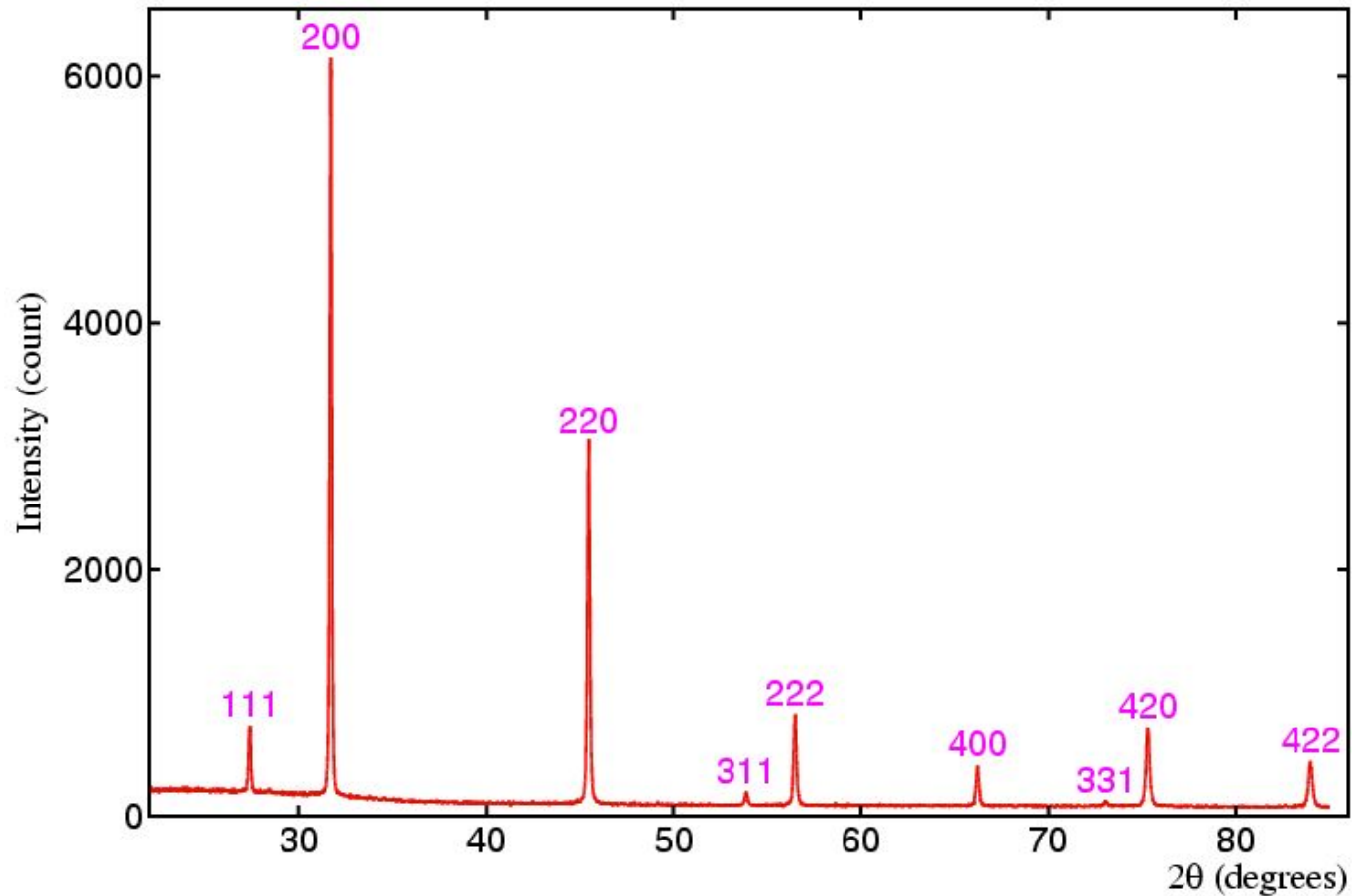
- Синхротроны

# Дифракция на порошкообразных образцах

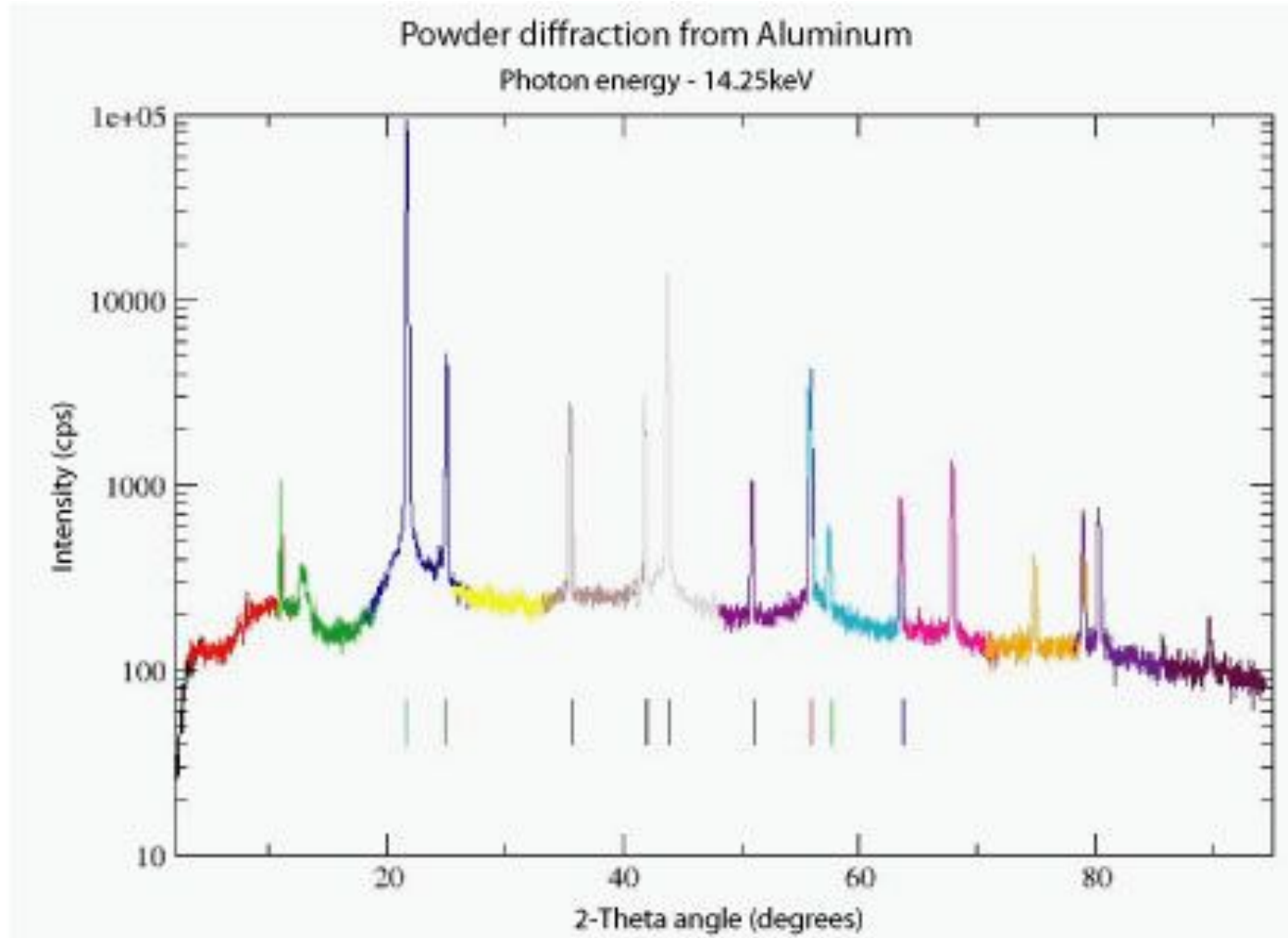




# Дифракция на порошкообразном NaCl

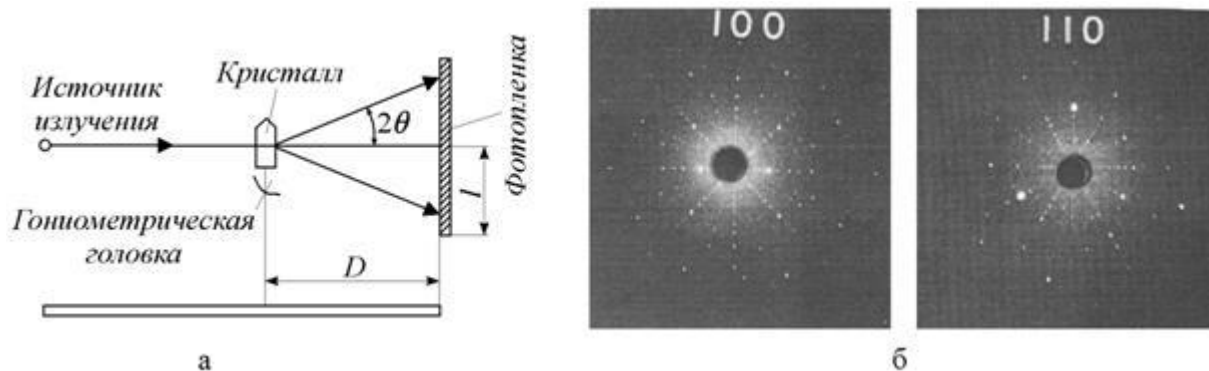
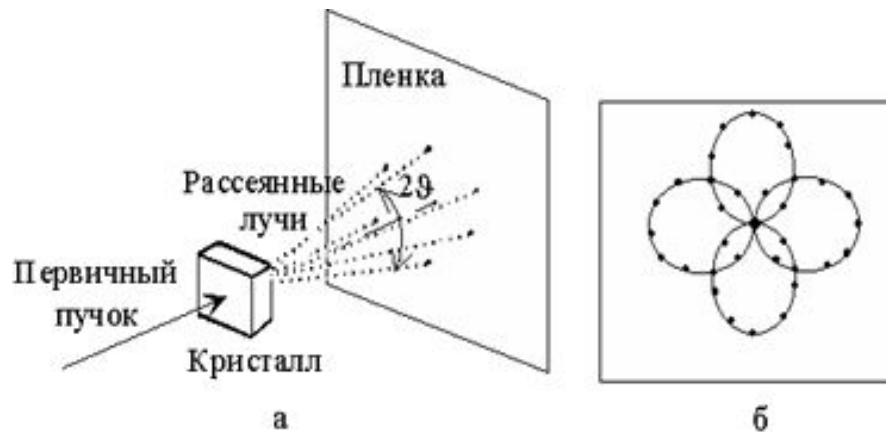


# Дифракция на порошкообразном Al



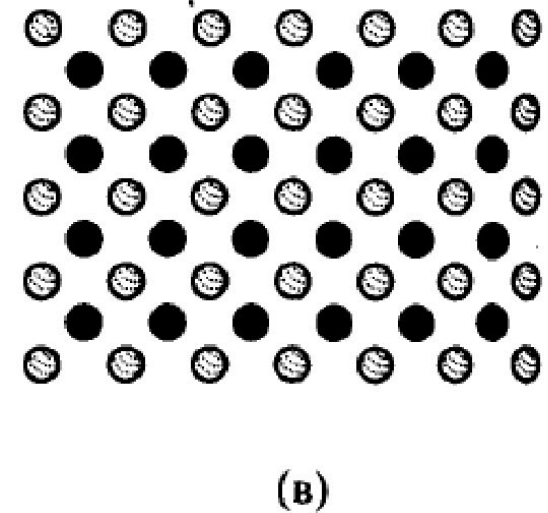
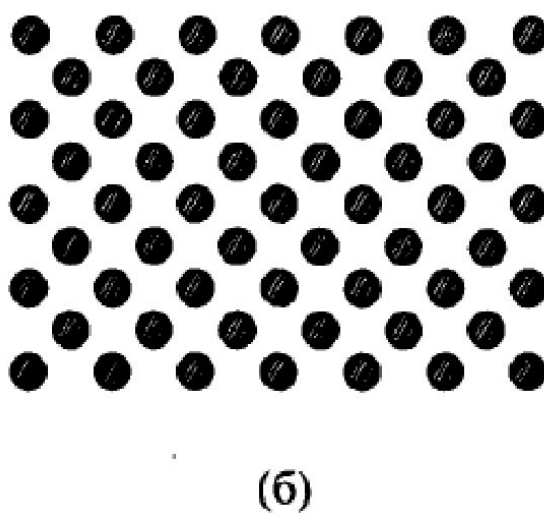
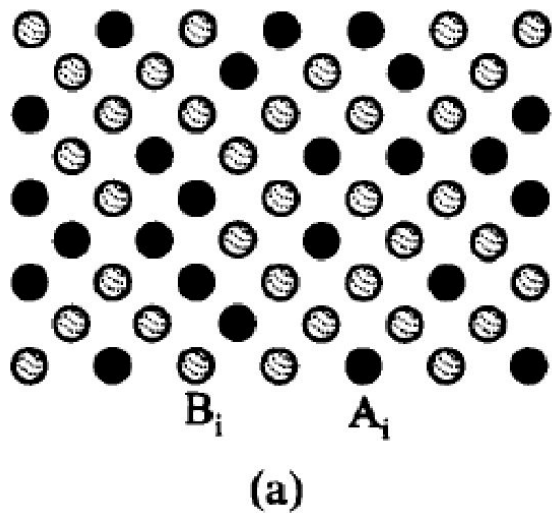
# Метод Лауэ

- Использование белого излучения вместо монохроматического

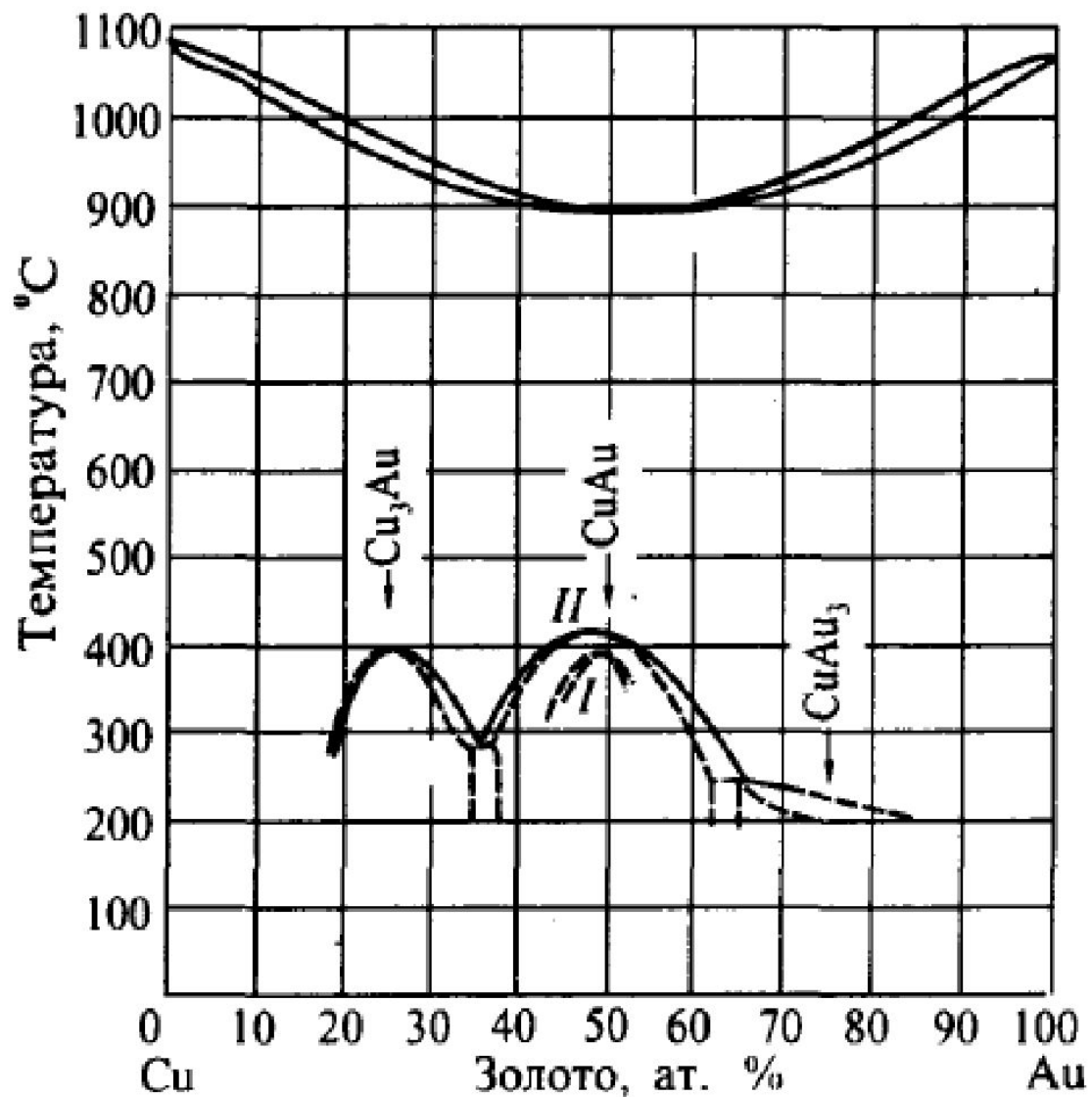


# Структурные перестройки и реальная структура кристаллов

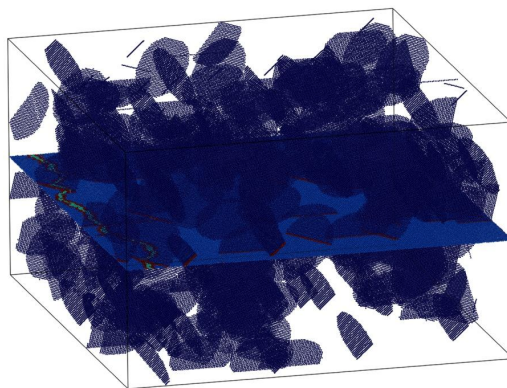
- Использование правил погасания рефлексов позволило исследовать явления упорядочения твердых растворов



# Сплав медь-золото

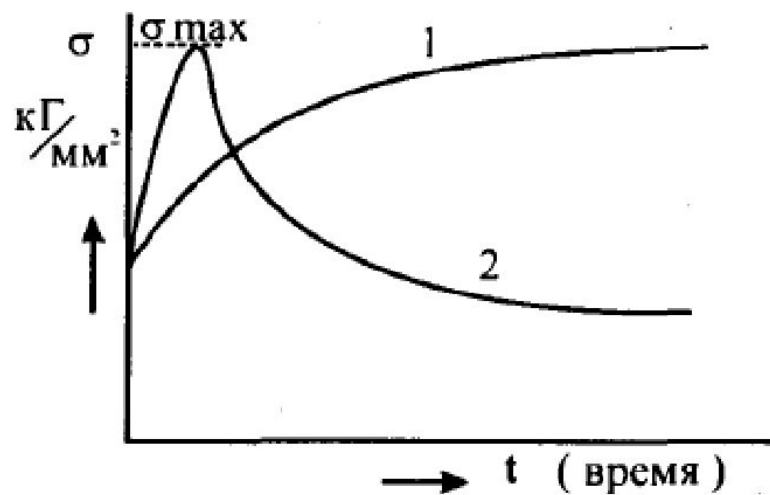
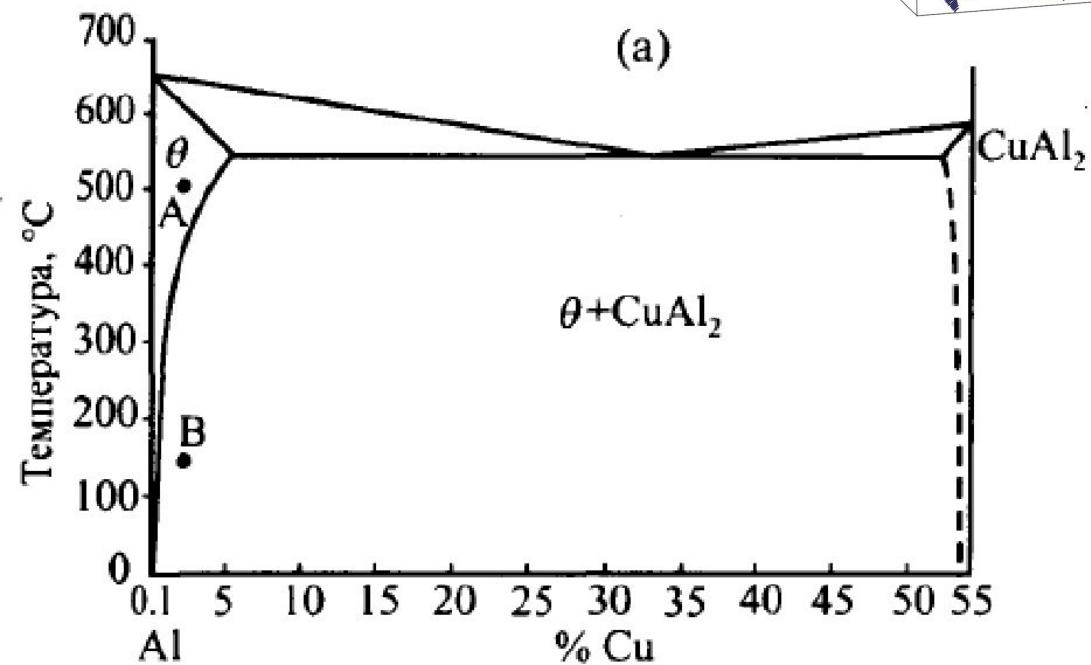


# Сплав алюминий-медь



(a)

(б)



# Вопросы

- От каких плоскостей будут отсутствовать отражения для ГЦК решетки? Ответ объяснить.
- Рассчитать угол рефлекса для порошковой рентгетограммы плоскости (220) ГЦК решетки с периодом 4.04 Å и длиной волны 0.709 Å.