

# DIFFRAZIONE DI ONDE NEI CRISTALLI

Quando in cristallo si propaga un'onda con  $\lambda \approx a, b, c$  si verifica diffrazione dal suo studio è possibile ottenere informazioni su:



- Simmetria del cristallo (tipo di reticolo)
- Parametri reticolari
- Struttura della cella elementare (posizioni atomi)

Diffrazione di raggi X (von Laue e Bragg, 1912-1913)  
Diffrazione di elettroni (Davisson e Germer, 1927)  
Diffrazione di neutroni (Shull, anni '50)

A seconda della natura dell'onda cambiano i centri di scattering all'interno del cristallo:

Elettroni per diffrazione di raggi X  
Elettroni e nuclei per diffrazione di fasci elettronici  
Nuclei per diffrazione di fasci neutronici

**Se consideriamo un fotone:**

$$E_{\text{fotone}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = pc$$

$$\lambda \approx \text{\AA}$$



**Raggi x**

$$E \approx 10 \text{KeV}$$

## Se consideriamo particelle massive :

L'energia cinetica delle particelle deve essere tale che la lunghezza d'onda di De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V)}} \quad (2.1)$$

sia dell'ordine delle distanze interatomiche, o più piccola. Per gli elettroni per esempio, l'energia cinetica di 100 eV corrisponde a una lunghezza d'onda di:

$$\lambda \simeq \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-27} \cdot 10^2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}} \simeq 1 \text{Å},$$

da cui si vede che basta accelerare gli elettroni con relativamente deboli differenze di potenziale per produrre onde utili alla diffrazione. Per i neutroni l'energia cinetica da considerare è quella media  $kT$  di particelle in equilibrio termico quali esse sono nel reattore. Per una temperatura  $T$  di 1000 K si ottiene:

$$\lambda \simeq \frac{6,6 \cdot 10^{-27}}{\sqrt{2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 10^3}} \simeq 1 \text{Å},$$

che è anch'essa dell'ordine delle distanze reticolari.

## Diffrazione: interferenza fra onde diffuse elasticamente

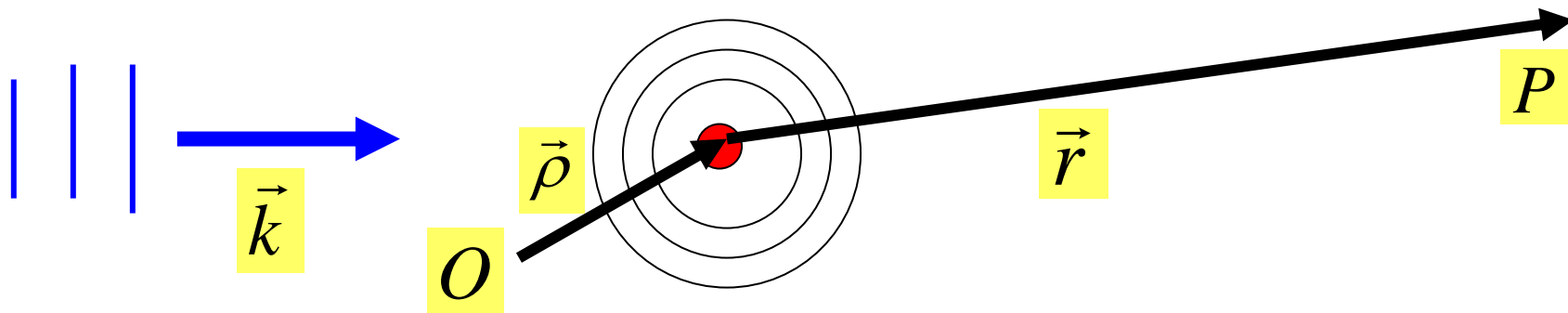
In tutti i tipi di diffrazione l'origine fisica del fenomeno è la diffusione elastica da parte degli elettroni e dei nuclei che compongono il cristallo. In ogni fenomeno di diffusione da un punto  $\vec{\rho}$ , l'ampiezza dell'onda diffusa nel punto  $\vec{r}$  è proporzionale all'ampiezza dell'onda incidente nel punto di diffusione (onda piana perché la sorgente è lontana):

$$F_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{\rho}} \quad (2.2)$$

e all'ampiezza dell'onda sferica uscente da quel punto:

$$A \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (2.3)$$

dove il vettore  $\vec{k}$  ha la direzione della propagazione dell'onda e modulo  $2\pi/\lambda$ . Il fattore di proporzionalità  $A$  dipenderà dal fenomeno di diffusione caratterizzato dal potenziale di interazione, dall'angolo  $\phi$  fra la direzione di incidenza e quella di diffusione, cioè fra i vettori  $\vec{k}$  e  $\vec{r}$



Per raggi X i centri di scattering sono gli elettroni, mentre il contributo dei nuclei è trascurabile

Se consideriamo una carica  $e$  di carica  $m$  accelerata da un campo elettrico  $E$ :

$$eE = ma \Rightarrow a = \frac{eE}{m}$$

D'altra parte l'elettrodinamica classica ci dice che la potenza media irradiata dalla carica accelerata è (formula di Larmor o di Lienard):

$$\langle P \rangle = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} a^2 \propto \frac{1}{m^2}$$

$$m \ll M_I \approx 10^4 - 10^5 m$$

- Onda diffusa ha la stessa frequenza di quella incidente
- Ampiezza dell'onda diffusa dall'elettrone è data da:

$$A = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) \left( \frac{1 + \cos^2 \Phi}{2} \right)^{1/2}$$

**Formula di Thomson  
Scattering elastico  
classico**

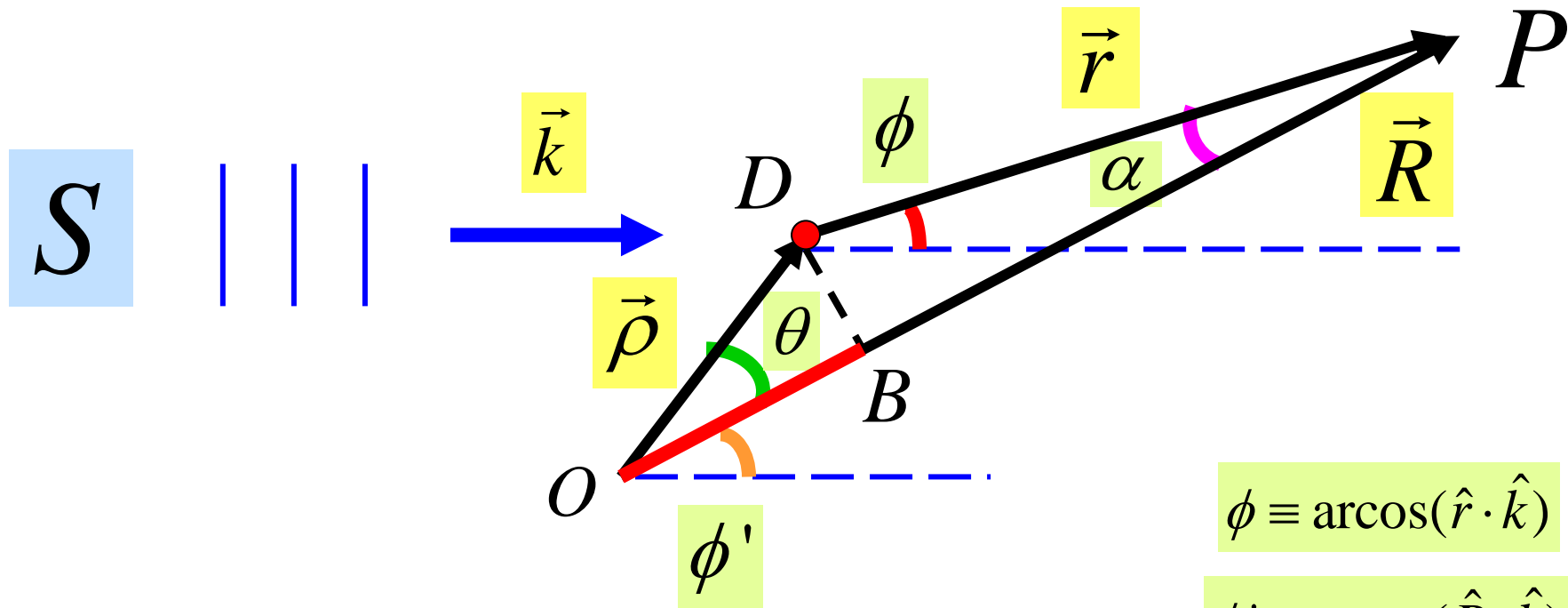
**Nel caso in cui l'onda incidente sia costituita da un fascio di neutroni:**

**l'interazione avviene quasi esclusivamente con i nuclei. In realtà esiste una debole interazione fra i momenti magnetici di spin dei neutroni e degli elettroni, che tuttavia è significativa solo per solidi ferromagnetici o antiferromagnetici**

**Nel caso in cui l'onda incidente sia costituita da un fascio di elettroni:**

**L'interazione avviene sia con i nuclei che con gli elettroni del cristallo e lo scattering è con il potenziale elettrostatico del cristallo**

**Ricordiamo che per onde materiali, l'intensità è il numero di partic. che attraversano l'unità di superficie nell'unità di tempo.**



$$R \gg \rho$$

$$r \gg \rho$$



$$\alpha \rightarrow 0$$

$$\vec{r} \approx // \vec{R}$$

$$\phi' \approx \phi$$

DBP triangolo "quasi" isoscele  
(DP-BP)  $\ll r$



$$r \approx R - \rho \cos \theta$$

$$DP \approx BP = OP - OB$$

$$\phi \equiv \arccos(\hat{r} \cdot \hat{k})$$

$$\phi' \equiv \arccos(\hat{R} \cdot \hat{k})$$

$$\theta \equiv \arccos(\hat{\rho} \cdot \hat{R})$$

$$\alpha \equiv \arccos(\hat{r} \cdot \hat{R})$$

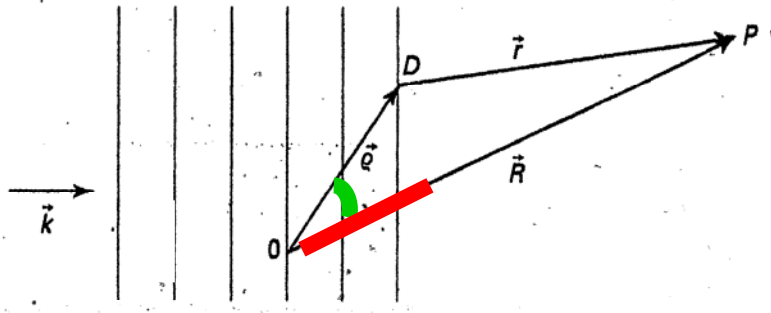


Figura 2.1  
Diffusione di un'onda piana dal punto  $D$  (individuato da  $\vec{\rho}$ ) al punto  $P$ , (individuato da  $\vec{R}$ ).

**F** ampiezza in **P**  
dell'onda diffusa

$$F = F_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} A(\phi) \frac{e^{ikr}}{r}$$

$$F = F_0 A(\phi) \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} e^{ik(R - \rho \cos \theta)}}{R - \rho \cos \theta} = F_0 A(\phi) \frac{e^{ikR}}{R} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} e^{-ik\rho \cos \theta}}{\left(1 - \frac{\rho \cos \theta}{R}\right)}$$

$$F \approx F_0 A(\phi) \frac{e^{ikR}}{R} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} e^{-ik\rho(\hat{\rho} \cdot \hat{R})}$$

$$\frac{\rho \cos \theta}{R} \ll 1$$

$$\cos \theta = \hat{\rho} \cdot \hat{R}$$

Definendo:

$$\vec{k}' \equiv k\hat{R}$$



$$F = F_0 A(\phi) \frac{e^{ikR}}{R} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{\rho}}$$



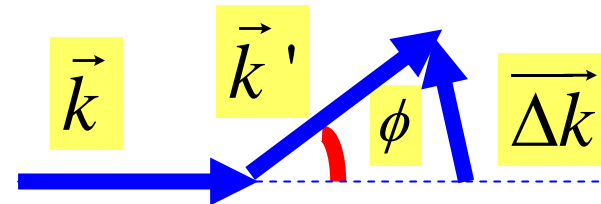
$$F = F_0 A(\phi) \frac{e^{ikR}}{R} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{\rho}}$$



$$\vec{\Delta k} \equiv \vec{k}' - \vec{k}$$

$$F = F_0 A(\phi) \frac{e^{ikR}}{R} e^{-i\vec{\Delta k} \cdot \vec{\rho}}$$

$$\phi \approx \phi' \equiv \arccos(\hat{R} \cdot \hat{k}) = \arccos(\hat{r} \cdot \hat{k}')$$



Questa è l'ampiezza dell'onda diffusa in P da un unico centro di scattering posto in  $\rho \equiv \rho_0$  ma in un cristallo ho più centri di scattering equivalenti per simmetria...

Nel caso di un reticolo, la simmetria dei punti di diffusione produce effetti di diffrazione dovuti alla interferenza delle onde diffuse. Nella fig. 2.2 mostriamo lo schema di un reticolo con  $i$  punti diffusori equivalenti.

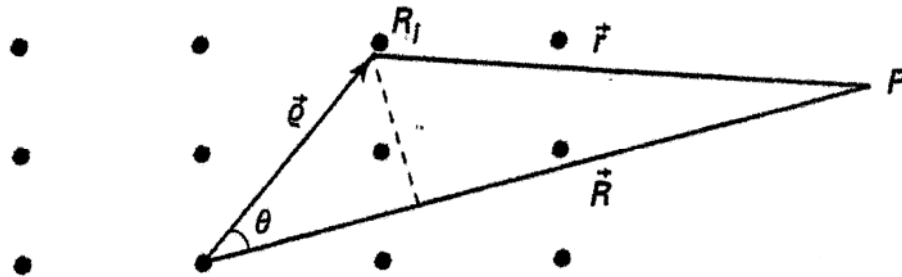
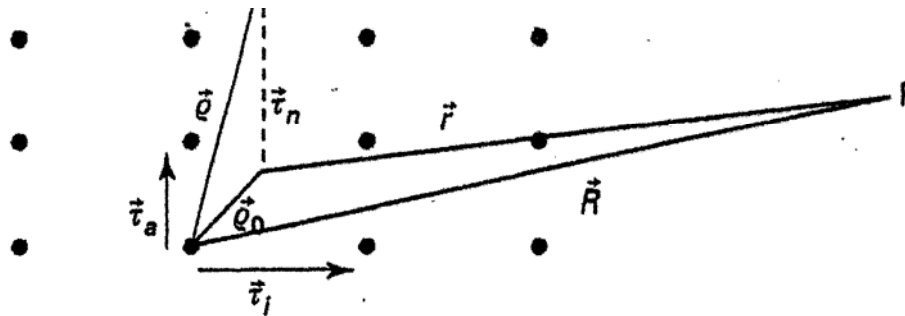


Figura 2.2

Diffusione da un punto  $R_i$  in reticolo ad un punto  $P$  definito dal vettore  $\vec{r}$  rispetto a  $\vec{\rho}$  e dal vettore  $\vec{R}$  rispetto all'origine. La direzione  $\vec{R}$  è la direzione della radiazione diffusa se il cristallo ha piccole dimensioni rispetto ad  $\vec{R}$ .

Se i punti  $\vec{\rho}$  sono punti appartenenti a un reticolo cristallino, come mostrato schematicamente nella figura 2.3, li si può ricondurre ai punti equivalenti  $\vec{\rho}_0$  della cella elementare usando le possibili traslazioni  $\vec{\tau}_n$ ,



$$\vec{\rho} = \vec{\rho}_0 + n_1 \vec{\tau}_1 + n_2 \vec{\tau}_2 + n_3 \vec{\tau}_3 = \vec{\rho}_0 + n_1 \vec{\tau}_n$$

Ogni punto  $\vec{\rho}_0$  della cella elementare produce un contributo

$$e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \vec{\Delta k}}$$

questo contributo va sommato a quelli derivanti da altri punti connessi a  $\vec{\rho}_0$  da una traslazione  $\vec{\tau}$

Tali contributi hanno la stessa intensità perché i punti sono fisicamente equivalenti.  
Il contributo totale:

$$e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \vec{\Delta k}} \left[ \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i(n_1 \vec{\tau}_1 + n_2 \vec{\tau}_2 + n_3 \vec{\tau}_3) \cdot \vec{\Delta k}} \right] = e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \vec{\Delta k}} \left[ \sum_n e^{-i\vec{\tau}_n \cdot \vec{\Delta k}} \right]$$

La somma sulle traslazioni può essere effettuata, ed è intuitivo osservare che i termini della somma contribuiranno sensibilmente solo se tutti uguali a 1, cioè quando sia verificata la condizione:

$$e^{-i\vec{\tau}_n \cdot \vec{\Delta k}} = 1 \quad (2.10)$$

Ma la condizione precedente, in base alla definizione di reticolo reciproco, si può anche scrivere:

$$\vec{\Delta k} = \vec{G} \equiv \vec{h} \quad (2.11)$$

dove  $\vec{h}$  è un vettore qualsiasi del reticolo reciproco

## Legge di Laue della diffrazione reticolare

$$\vec{\Delta k} = \vec{G} \equiv \vec{h}$$

Si può mostrare matematicamente che quando il numero dei punti reticolari è sufficientemente grande, solo nelle direzioni così specificate si ha diffusione di intensità apprezzabile. L'intensità diffusa è infatti proporzionale al modulo quadrato della somma reticolare contenuta nella (2.9), cioè:

$$I_{tot} \propto \left| \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{-in_1 \vec{\tau}_1 \cdot \Delta \vec{k}} \right|^2 \cdot \left| \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{-in_2 \vec{\tau}_2 \cdot \Delta \vec{k}} \right|^2 \cdot \left| \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{-in_3 \vec{\tau}_3 \cdot \Delta \vec{k}} \right|^2 = I_1 I_2 I_3$$

dove  $N_1$ ,  $N_2$  ed  $N_3$  indicano il numero di celle nelle tre direzioni. L'intensità diffusa è quindi proporzionale al prodotto di tre fattori, ognuno dei quali è del tipo:

$$I \propto \left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{-in \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}} \right|^2 = \left| \frac{1 - e^{-iN \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}}}{1 - e^{-i \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}}} \right|^2 = \frac{\sin^2 \frac{N}{2} \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}}{\sin^2 \frac{\vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}}{2}}$$

$$\sum_{n=1}^N q^n = \frac{1 - q^N}{1 - q}$$

dove si è utilizzata la formula di somma dei termini di una serie geometrica. nei successivi passaggi si è moltiplicato il numeratore per il fattore di fase  $e^{i \frac{N}{2} \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}}$  e il denominatore per il fattore  $e^{i \frac{1}{2} \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}}$  cosa che non cambia il modulo.

Le funzioni del tipo (2.13) sono funzioni oscillanti di  $\vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}$ , con il valore zero nei punti  $\frac{2n\pi}{N}$  e i massimi a  $(2n+1)\frac{\pi}{N}$  (con  $n \geq 1$ ), caratterizzate da un picco centrale di valore  $N^2$  e di semilarghezza  $\frac{2\pi}{N}$ . La posizione del picco centrale è attorno a uno zero convenzionale definito dalla condizione  $\vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k} = n2\pi$ , in quanto la funzione (2.13) è periodica con periodo  $2\pi$ . L'andamento di tale funzione è rappresentato nella figura 2.4. Quando il numero di celle è abbastanza grande si ottiene un grande picco centrale molto stretto con un'area proporzionale a  $N$ . Si può allora concludere, tenendo conto del prodotto dei tre fattori del tipo

$$f(x) \equiv \frac{\sin^2\left(\frac{x}{2}N\right)}{\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)}$$

con  $x \equiv \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}$

altezza picchi principali  $\approx N^2$

Area picchi principali  $\approx N^2 (4\pi/N) \approx N$

Posizione picchi principali =  $0 + 2\pi n$

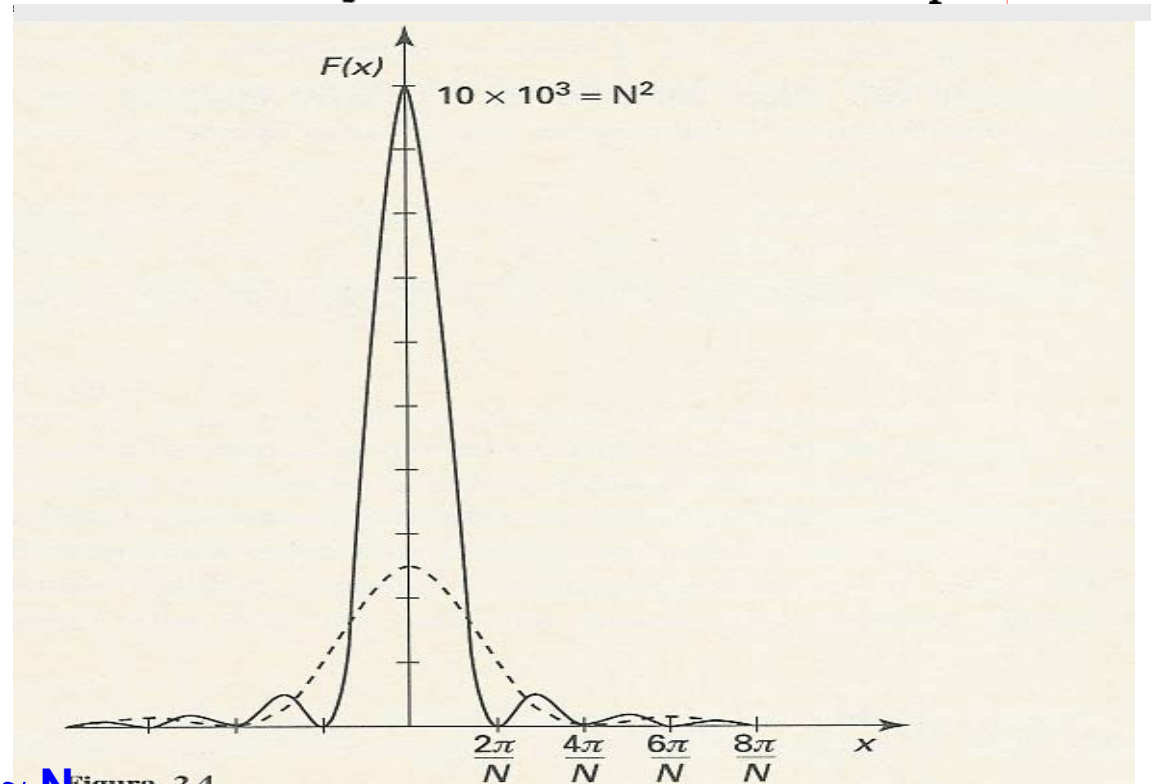


Figura 2.4

Rappresentazione grafica schematica della funzione  $F(x) = \frac{\sin^2(x/2)N}{\sin^2(x/2)}$  dove  $N = 100$  (linea intera). La linea tratteggiata rappresenta sulla stessa scala

(2.13) che l'intensità diffusa è diversa da zero solo nell'intorno di quei punti nei quali la funzione (2.13) ha il valore massimo, nel qual caso l'intensità diffusa è proporzionale al numero di celle del cristallo  $N = N_1 N_2 N_3$ . La condizione di massima intensità

$$\vec{\tau}_1 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi n$$

$$\vec{\tau}_2 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi m$$

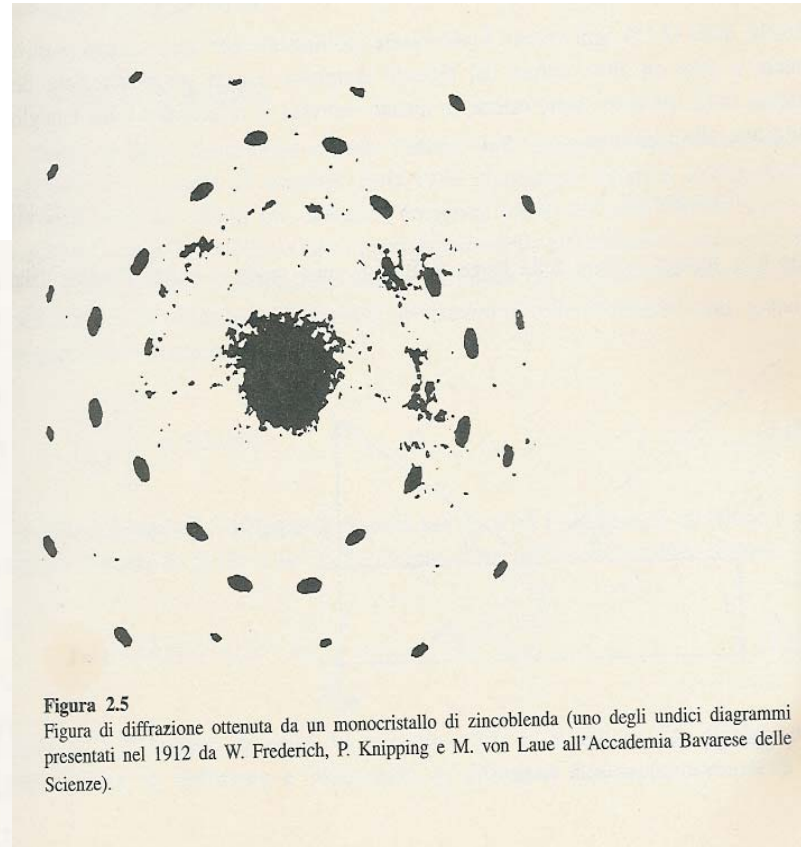
$$\vec{\tau}_3 \cdot \Delta \vec{k} = 2\pi r,$$



$$\vec{\Delta k} = \vec{G} \quad (2.14)$$

dove  $n$ ,  $m$  e  $r$  sono numeri interi. Le equazioni (2.14) costituiscono le equazioni di Laue della diffrazione reticolare. Esse coincidono con la (2.11), perché la (2.14) non è altro che la definizione del reticolo reciproco. La conoscenza del reticolo reciproco consente di risalire al reticolo originale in base alle considerazioni del capitolo precedente (§ 1.8).

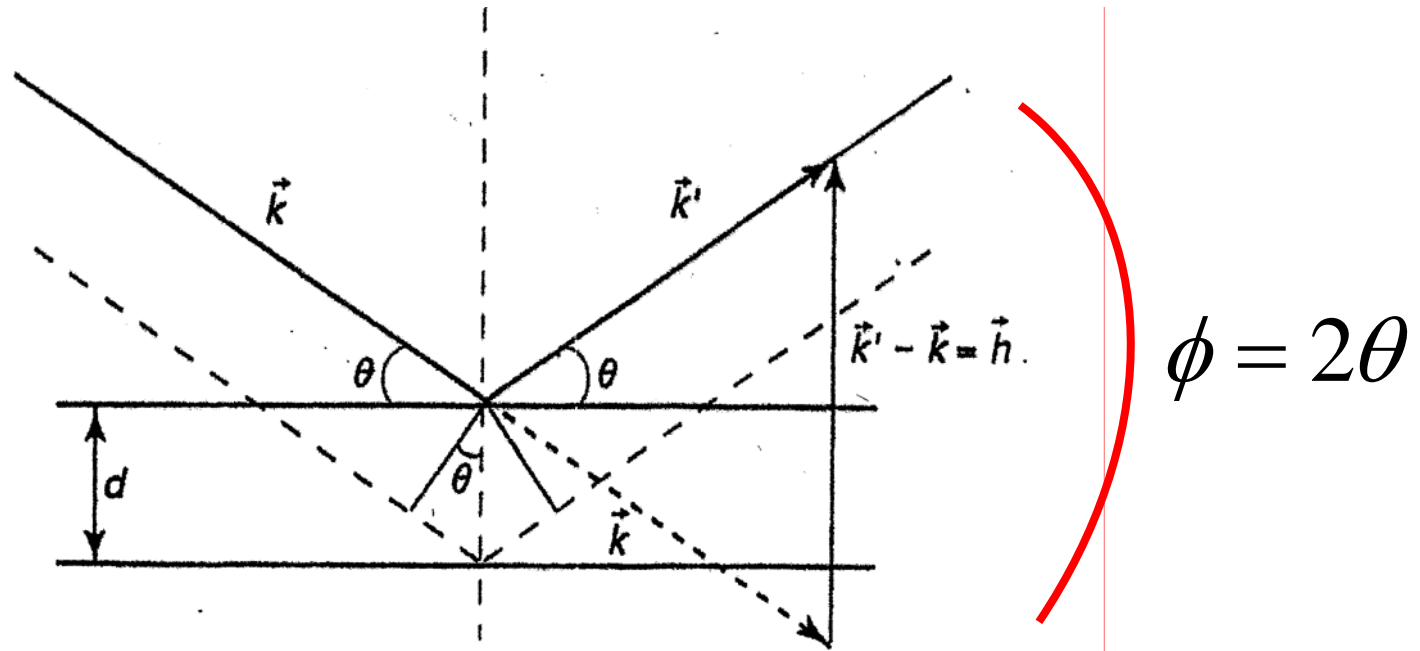
In pratica si costruiscono tutti i reticoli reciproci dei 14 reticoli traslazionali di Bravais e poi si verifica quale di tali reticoli viene ottenuto nella diffrazione attraverso l'esame dei valori di  $\Delta \vec{k}$  che corrispondono ai punti osservati.



**Figura 2.5**  
Figura di diffrazione ottenuta da un monocristallo di zincoblenda (uno degli undici diagrammi presentati nel 1912 da W. Frederich, P. Knipping e M. von Laue all'Accademia Bavarese delle Scienze).

**Figure 6** Laue pattern of a silicon crystal in approximately the  $[100]$  orientation. Note that the pattern is nearly invariant under a rotation of  $2\pi/4$ . The invariance follows from the fourfold symmetry of silicon about a  $[100]$  axis. The black center is a cut-out in the film. (Courtesy of J. Washburn.)

## Connessione fra legge di Laue e legge di Bragg



$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \rightarrow \quad \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{n}{d} \quad \rightarrow \quad 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{d} n$$

$$2k \sin \theta = |\overline{\Delta k}| = \frac{2\pi}{d} n = |\vec{G}|$$



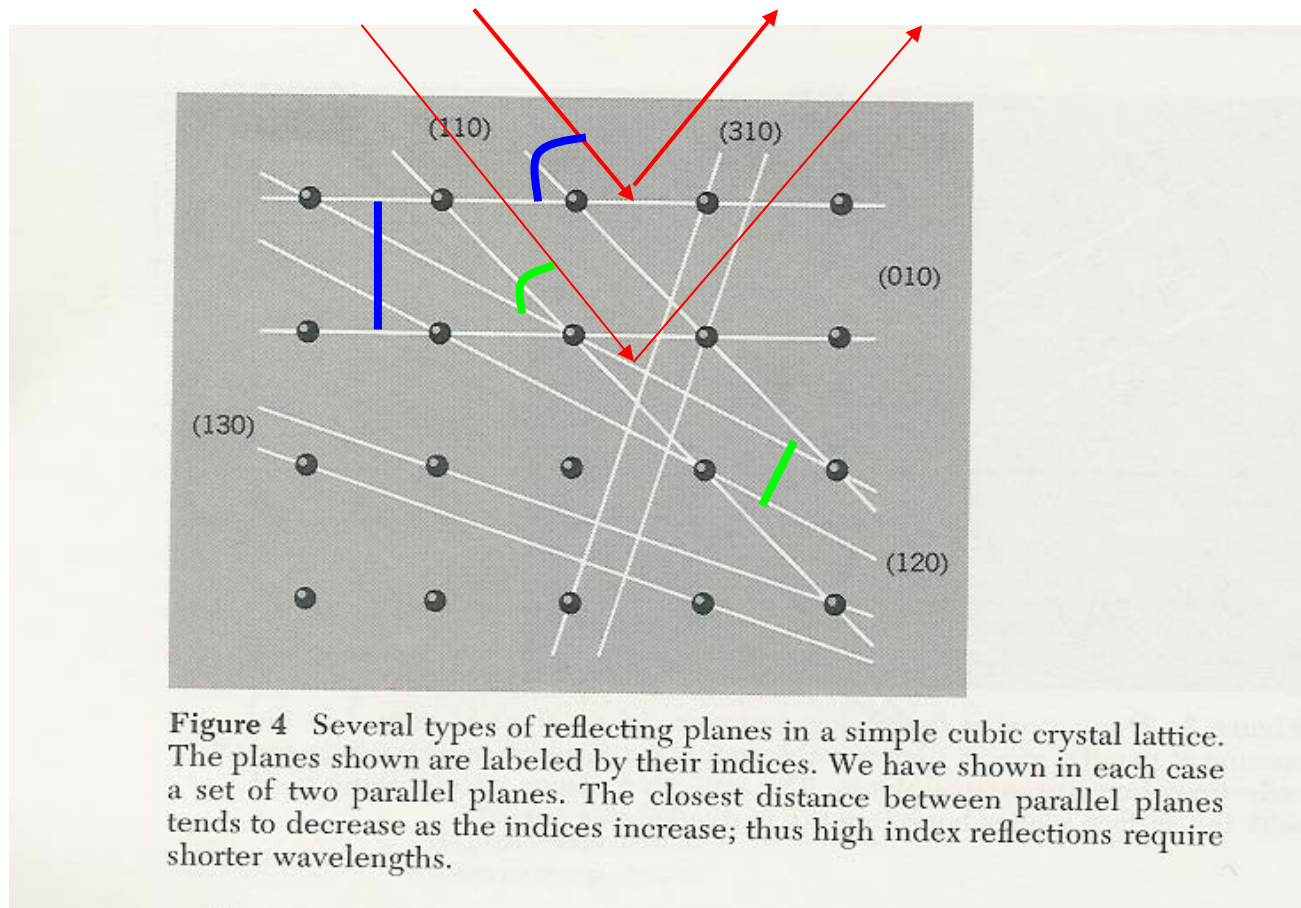
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$\text{per } \theta = 90^\circ \quad 2d = n\lambda \quad \rightarrow$$

$$\lambda_{\max} = 2d$$

$$n = 1$$

per  $n \neq 1$   $\lambda$  sottomultiple di  $\lambda_{\max}$  e diffrazione di ordine  $n$



## Condizione di Laue

$$|\vec{\Delta k}| = |\vec{G}| = n |\vec{G}_0| = \frac{2\pi}{d} n$$



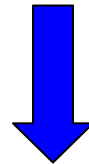
## Condizione di Bragg

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

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

Poiché vedremo in seguito che all'aumentare del vettore del reticolo reciproco diminuisce l'intensità diffusa, questo ci permette di capire che gli indici elevati della legge di Bragg producono intensità molto più piccole. Perciò negli esperimenti tradizionali non solo la lunghezza d'onda della radiazione deve essere minore della distanza tra i piani, ma deve essere dello stesso ordine di grandezza, altrimenti sarebbero possibili solo ordini di diffrazione molto elevati la cui intensità risulta assai minore. Esperimenti recenti che utilizzano raggi  $\gamma$  della luce di sincrotrone richiedono grande intensità della radiazione incidente, ma consentono lo studio di ordini di diffrazione elevati.

Al crescere di G  $\Rightarrow$  crescere di n  $\Rightarrow$  diminuire  $\lambda$   $\Rightarrow$  diminuisce I



$$\lambda \leq 2d$$

$$\lambda \approx d$$

# Fattore di struttura

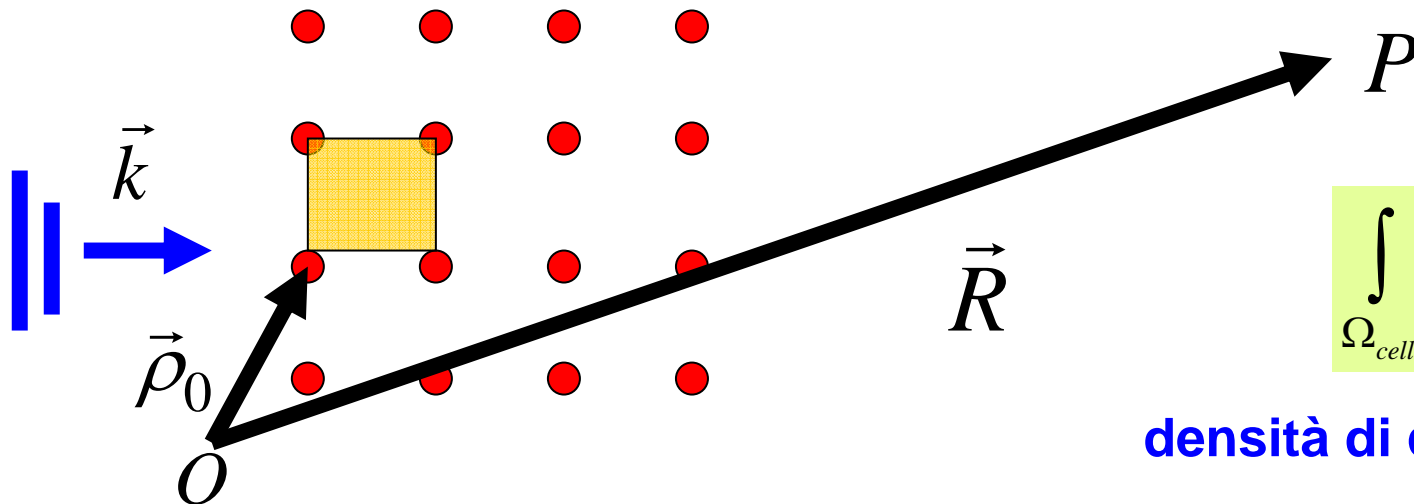
Finora abbiamo considerato soltanto l'effetto della simmetria traslazionale sulla diffrazione, ma anche la struttura della cella elementare influisce sull'intensità dell'onda diffratta.

Contributo del singolo centro di scattering

$$F = F_0 A(\phi) \frac{e^{ikR}}{R} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\rho}_0}$$

$$\cos t(\phi, R)$$

$$F_{tot} = \sum_{n=1}^N \sum_{i \in \Omega_c} F_{n,i} = \sum_{n=1}^N \sum_{i \in \Omega_c} F_0 A(\phi) \frac{e^{ikR}}{R} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\rho}_{n,i}} = F_0 A(\phi) \frac{e^{ikR}}{R} \sum_{n=1}^N \sum_{i \in \Omega_c} e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\rho}_{n,i}}$$



$$\int_{\Omega_{cell}} n(\vec{\rho}_0) e^{-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{\rho}_0} d\vec{\rho}_0$$

densità di centri di scattering

$$I_{tot} = |F_{tot}|^2 = C(\phi, R) \left| \left( \sum_{n=1}^N e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{\rho}_n} \right) \int_{\Omega_{cell}} n(\vec{\rho}_0) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{\rho}_0} d\vec{\rho}_0 \right|^2$$



$$C(\phi, R) \equiv |\cos t(\phi, R)|^2$$

$$I_{tot} = |F_{tot}|^2 = C(\phi, R) \left| \int_{\Omega_{cell}} n(\vec{\rho}_0) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{\rho}_0} d\vec{\rho}_0 \right|^2 \left| \sum_{n=1}^N e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{\rho}_n} \right|^2$$

$$= C(\phi, R) \left| \int_{\Omega_{cell}} n(\vec{\rho}_0) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{\rho}_0} d\vec{\rho}_0 \right|^2 I_1 I_2 I_3$$

$$I_1 \equiv \frac{\sin^2\left(\frac{\vec{\tau}_1 \cdot \overline{\Delta k}}{2} N_1\right)}{\sin^2\left(\frac{\vec{\tau}_1 \cdot \overline{\Delta k}}{2}\right)} \quad \longrightarrow \quad \lim_{N_1 \rightarrow \infty} I_1 = 2\pi N_1 \delta(\vec{\tau}_1 \cdot \overline{\Delta k})$$

$$\lim_{N_1 \rightarrow \infty} I_1 \neq 0 \quad \text{per} \quad \vec{\tau}_1 \cdot \overline{\Delta k} = 0 + 2\pi n$$

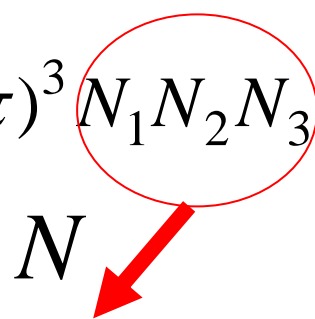


$$\overline{\Delta k} = \vec{G}$$

$$\lim_{N_1 \rightarrow \infty} I_1 = 2\pi N_1 \delta(\overline{\Delta k} - \vec{G})$$

$$I_{tot} = C(\phi, R) \left| \int_{\Omega_{cell}} n(\vec{\rho}_0) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{\rho}_0} d\vec{\rho}_0 \right|^2 I_1 I_2 I_3$$

$$I_{tot} = C(\phi, R) \left| \int_{\Omega_{cell}} n(\vec{\rho}_0) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{\rho}_0} d\vec{\rho}_0 \right|^2 (2\pi)^3 N_1 N_2 N_3 \delta(\Delta\vec{k} - \vec{G})$$


  
 $N$

$$I_{tot} = C(\phi, R) \left| \int_{\Omega_{cell}} n(\vec{\rho}_0) e^{-i\vec{\rho}_0\cdot\vec{G}} d\vec{\rho}_0 \right|^2 (2\pi)^3 N \delta(\Delta\vec{k} - \vec{G})$$

$$\int_{\Omega_{cell}} n(\vec{\rho}_0) e^{-i\vec{\rho}_0\cdot\vec{G}} d\vec{\rho}_0 \equiv \zeta(\vec{G})$$

**Fattore di struttura**

$$I_{tot} = (2\pi)^3 N C(\phi, R) \left| \zeta(\vec{G}) \right|^2 \delta(\Delta\vec{k} - \vec{G})$$

La condizione di Laue,  $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ , rappresenta quindi solo una condizione necessaria ma non sufficiente perché  $I_{tot} \neq 0$  occorre anche che:

$$\zeta(\vec{G}) \neq 0$$

Se si hanno più atomi per cella ed ogni atomo contribuisce indipendentemente, il contributo della cella elementare si può separare nei contributi degli atomi che la compongono (situati nei punti  $\vec{\rho}_j$ ) usando l'approssimazione

$$n(\vec{\rho}_0) = \sum_{j=1}^{N_{base}} n_j(\vec{\rho}_0 - \vec{\rho}_j)$$

$$\zeta(\vec{G}) = \int_{\Omega_{\text{cell}}} n(\vec{\rho}_0) e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \vec{G}} d\vec{\rho}_0 \approx \sum_{j=1}^{N_{\text{base}}} \int_{\Omega_{\text{cell}}} n_j(\vec{\rho}_0 - \vec{\rho}_j) e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \vec{G}} d\vec{\rho}_0$$

$$= \sum_{j=1}^{N_{\text{base}}} e^{-i\vec{\rho}_j \cdot \vec{G}} \int_{\Omega_{\text{cell}}} n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{\rho} \cdot \vec{G}} d\vec{\rho}$$

$$\vec{\rho} \equiv \vec{\rho}_0 - \vec{\rho}_j$$



$$\vec{\rho}_0 = \vec{\rho} + \vec{\rho}_j$$

$$d\vec{\rho}_0 = d\vec{\rho}$$

$$f_j(\vec{G})$$

**Fattore di forma atomico**

$$\zeta(\vec{G}) \approx \sum_{j=1}^{N_{\text{base}}} e^{-i\vec{\rho}_j \cdot \vec{G}} f_j(\vec{G})$$

**Se atomi nella base sono uguali**

**Fattore geometrico  
ai struttura**  $S(\vec{G})$

$$\zeta(\vec{G}) \approx f(\vec{G}) \sum_{j=1}^{N_{\text{base}}} e^{-i\vec{\rho}_j \cdot \vec{G}} \equiv f(\vec{G}) S(\vec{G})$$

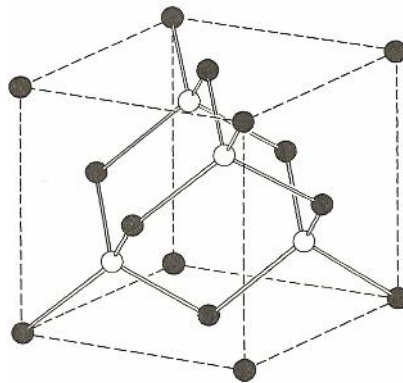


E chiaro che in alcuni casi il fattore di struttura (2.21) può essere nullo per particolari valori di  $\vec{h}$ , e produrre perciò la sparizione di punti di diffrazione che esisterebbero nella simmetria traslazionale.

Nel caso del reticolo della zincoblenda per esempio, indicando con  $f_A(\vec{h})$  e  $f_B(\vec{h})$  le trasformate di Fourier delle densità dei due atomi, si ottiene che l'ampiezza di diffusione, indicando con  $h, k, \ell$  le componenti di  $\vec{h}$  lungo gli assi in unità di  $\frac{2\pi}{a}$ , è proporzionale a

$$\cos \frac{\pi}{4} (h + k + \ell)[f_A + f_B] + i \sin \frac{\pi}{4} (h + k + \ell)[f_A - f_B],$$

dove si è presa l'origine nel punto di mezzo tra i due atomi della cella elementare. Questo mostra che i termini per cui  $h+k+\ell$  è multiplo dispari di 2 compaiono nella zincoblenda con intensità che cresce all'aumentare della differenza tra i numeri atomici dei due atomi e spariscono nel caso del diamante in cui gli atomi sono uguali.



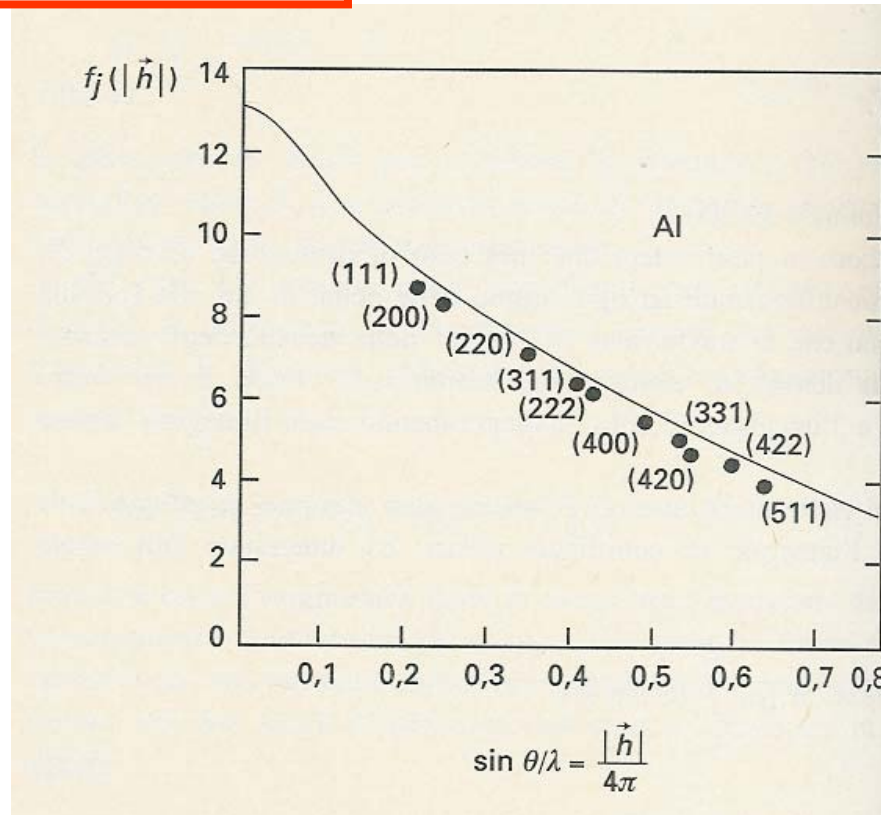
$$\zeta(\vec{G}) = f_A(\vec{G})e^{-i\vec{d}_A \cdot \vec{G}} + f_B(\vec{G})e^{-i\vec{d}_B \cdot \vec{G}}$$

$$\vec{d}_A = -\vec{d}_B$$

In realtà  $f_j(h)$  diminuisce all'aumentare di  $h$  ed assume il valore  $Z$  per  $h = 0$ .

In pratica i valori di  $f_j(|\vec{h}|)$  sono misurati dai dati sperimentali che danno l'intensità delle macchie di diffrazione per ogni vettore del reticolo reciproco considerando varie ipotesi possibili per le posizioni degli atomi nella cella elementare ed usando le (2.23). Se si misurano le intensità di diffrazione corrispondenti ad un numero sufficiente di condizioni di Bragg con ordini di diffrazione elevati e si ottiene per interpolazione una curva di  $f_j(\vec{k})$  del tipo riportato in fig. 2.7, è possibile in linea di principio ottenere la densità degli elettroni attorno al nucleo nell'atomo considerato eseguendo la trasformazione inversa di Fourier:

$$n_j(\mathbf{r}) = \int d\vec{k} f_j(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}.$$



In conclusione:

$$\vec{\Delta k} = \vec{G}$$

$$2k \sin \theta = |\vec{\Delta k}| = \frac{2\pi}{d} n = |\vec{G}|$$

Consentono di determinare il reticolo reciproco e la distanza fra piani reticolari

$$\zeta(\vec{G}) = \int_{\Omega_{cell}} n(\vec{\rho}_0) e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \vec{G}} d\vec{\rho}_0 \approx \sum_{j=1}^{N_{base}} \int_{\Omega_{cell}} n_j(\vec{\rho}_0 - \vec{\rho}_j) e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \vec{G}} d\vec{\rho}_0$$

$$\zeta(\vec{G}) \approx \sum_{j=1}^{N_{base}} e^{-i\vec{\rho}_j \cdot \vec{G}} f_j(\vec{G})$$

Consentono di ottenere informazioni sulla posizione e caratteristiche dei centri di scattering all'interno di una cella elementare

$$\zeta(\vec{G}) \approx f(\vec{G}) \sum_{j=1}^{N_{base}} e^{-i\vec{\rho}_j \cdot \vec{G}} \equiv f(\vec{G}) S(\vec{G})$$

## Effetto termico di vibrazione e fattore di Debye-Waller

L'effetto delle vibrazioni atomiche all'interno di un cristallo è quello di ridurre l'intensità diffratta di un fattore, detto **fattore di Debye-Waller** che dipende in maniera esponenzialmente decrescente da T e G<sup>2</sup>

$$I_{DW} = e^{-\frac{k_B T G^2}{3M \omega^2}}$$

**M = massa totale degli atomi all'interno della cella**

**$\omega$  = frequenza media di vibrazione degli atomi**

$$\vec{r}(t) = \vec{\rho} + \vec{u}_\rho(t)$$

Si può ottenere questo risultato osservando che le posizioni degli atomi nel reticolo, a causa della temperatura, non sono esattamente le posizioni reticolari ma differiscono da esse per uno spostamento  $u_\rho(t)$ , che è funzione oscillante del tempo. Aggiungendo tale spostamento ad ogni termine  $\rho$  nella (2.7) si ottiene che l'ampiezza di vibrazione viene moltiplicata per il fattore:

$$\langle e^{-i\vec{u}_\rho \cdot \Delta \vec{k}} \rangle, \quad (2.30)$$

dove la parentesi indica una media statistica in luogo della media temporale, assumendo l'ipotesi semplificatrice che tutti gli atomi oscillino indipendentemente in modo non correlato.

Si può dimostrare direttamente che se gli  $\vec{u}$  rappresentano gli spostamenti di un insieme arbitrario di oscillatori armonici vale la seguente relazione

$$\langle e^{-i\vec{u} \cdot \Delta \vec{k}} \rangle \simeq e^{-\frac{1}{2} \langle (\vec{u} \cdot \Delta \vec{k})^2 \rangle}$$

**Oscillatori armonici indipendenti**

per  $\Delta \vec{k} // \hat{z}$

$$\langle (\vec{u} \cdot \Delta \vec{k})^2 \rangle = \langle (u_z |\Delta k|)^2 \rangle = \langle u_z^2 |\Delta k|^2 \rangle = |\Delta k|^2 \langle u_z^2 \rangle = \frac{|\Delta k|^2}{3} \langle u^2 \rangle$$

La media sugli angoli produce un fattore  $\frac{1}{3}$ , come si può ricavare direttamente o dedurre dall'osservazione che solo una componente di  $\vec{u}$  contribuisce su tre componenti egualmente probabili. Il fattore moltiplicativo sull'ampiezza diventa quindi:

$$e^{-\frac{1}{6} \langle u^2 \rangle |\Delta \vec{k}|^2} \quad (2.32)$$

L'ampiezza media di vibrazione è legata classicamente alla temperatura tramite il teorema di equipartizione dell'energia, che per oscillatori di frequenza  $\omega_m$  è:

$K_{\text{arm}}$   $\frac{1}{2} M \omega_m^2 \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$   $\rightarrow$   $\langle u^2 \rangle = \frac{k_B T}{M \omega_m^2}$  (2.33)

dove si è fatta l'ipotesi semplificatrice che gli atomi oscillino con frequenza media  $\omega_m$ . Sostituendo la (2.33) nella (2.32), e tenendo presente che l'intensità è proporzionale al quadrato dell'ampiezza di diffusione si ottiene la formula di Debye-Waller per il fattore di attenuazione termica:

$$I(|\Delta \vec{k}|) = I_0 e^{-\frac{kT}{3M\omega_m^2} |\Delta \vec{k}|^2} \quad \leftarrow \quad I = \left( e^{-\frac{1}{6} \langle u^2 \rangle |\Delta k|^2} \right)^2 = e^{-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle |\Delta k|^2}$$

Tale espressione ci dice che nelle condizioni di massima diffusione per le quali

$\Delta \vec{k} = \vec{h}$ , l'attenuazione è tanto più grande quanto maggiore è  $\vec{h}$  e questa è un'altra ragione per cui gli ordini bassi di diffrazione sono i più intensi. Inoltre tale attenuazione cresce esponenzialmente con la temperatura.

L'intensità perduta per effetto termico appare come diffusione anelastica, in cui l'energia incidente e quella diffusa sono diverse; in tal caso si può avere diffusione con  $\Delta \vec{k} \neq \vec{h}$  e tale diffusione appare come un fondo uniforme attorno ai massimi di diffrazione.

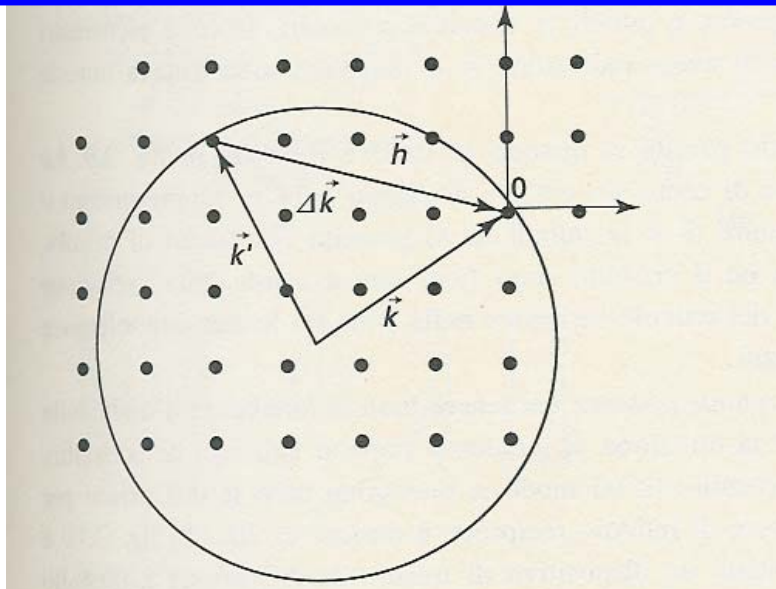


$$I\left(\left|\vec{\Delta k}\right|\right) = I_0 I_{DW} = I_0 e^{-\frac{k_B T G^2}{3M\omega^2}}$$

Figure 6 Laue pattern of a silicon crystal in approximately the [100] orientation. Note that the pattern is nearly invariant under a rotation of  $2\pi/4$ . The invariance follows from the fourfold symmetry of silicon about a [100] axis. The black center is a cut-out in the film. (Courtesy of J. Washburn.)

## CONDIZIONI SPERIMENTALI PER LA DIFFRAZIONE

Consideriamo un monocristallo ed una qualsiasi direzione d'incidenza. Poiché i vettori del reticolo reciproco formano un sistema discreto, fissata arbitrariamente una direzione di incidenza e una lunghezza d'onda, cioè un vettore  $\vec{k}$ , non è detto che sia sempre possibile trovare vettori  $\vec{k}'$ , di modulo uguale a  $k$ , che soddisfino la condizione di diffrazione. Questo si può ben visualizzare con la costruzione di Ewald schematizzata nella fig. 2.8 per una sezione piana dello spazio reciproco. Fissata l'origine  $O$  in un punto del reticolo reciproco, si traccia il vettore  $\vec{k}$  in modo che il suo vertice coincida con  $O$ ; si costruisce poi la sfera di raggio  $|k|$



**Costruzione di Ewald**

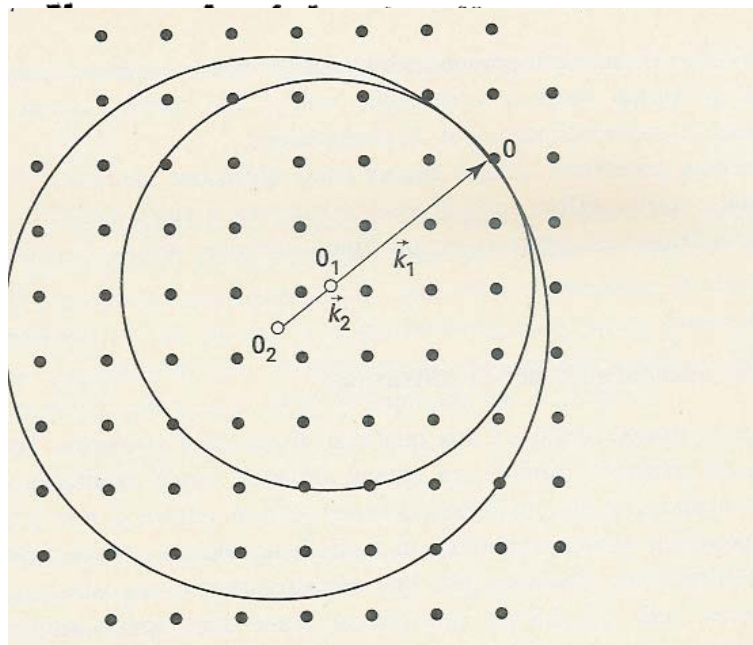
Solo se la superficie della sfera contiene i vertici di vettori del reticolo reciproco è possibile la diffrazione

E' sempre possibile verificare la condizione di Laue ruotando il centro della sfera attorno ad  $O$ , ossia ruotando il cristallo, oppure variando  $\lambda$



Il *metodo di Laue* consiste nel mantenere fissa la direzione di incidenza e l'orientazione del cristallo, e nel cercare tutte le condizioni di diffrazione che si possono ottenere variando la lunghezza d'onda. In tal modo è immediato calcolarsi i vettori del reticolo reciproco, e quindi le distanze reticolari, le celle elementari etc. La difficoltà è quella di avere radiazione X di intensità sufficiente a tutte le lunghezze d'onda.

La costruzione di Ewald riferita al metodo di Laue è riportata in fig. 2.9. Le due circonferenze tracciate di centri  $O_1$  e  $O_2$  e di raggio  $k_1$  e  $k_2$  rappresentano il minimo ed il massimo valore di  $k$  (e quindi di  $\lambda$ ) presenti nel fascio di misura. La direzione di incidenza ed il cristallo sono fissi, ma, a causa della variazione continua di  $\lambda$ , tutti i punti del reticolo reciproco nella zona fra le due circonferenze danno luogo a raggi diffratti.



**METODO DI LAUE**

## METODO DEL CRISTALLO ROTANTE

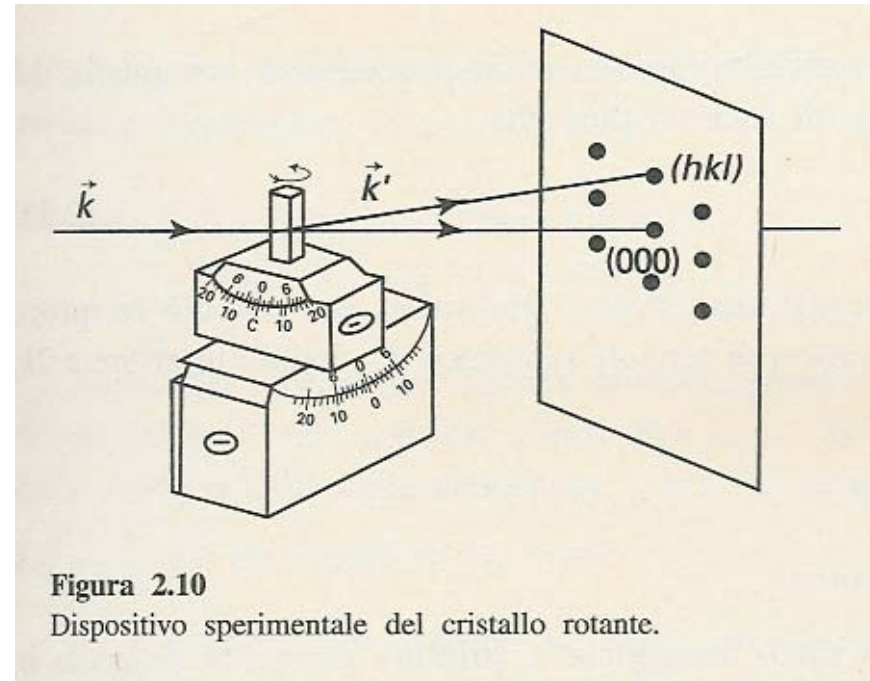


Figura 2.10  
Dispositivo sperimentale del cristallo rotante.

Il metodo del cristallo rotante consiste nel tenere fissa la lunghezza d'onda della radiazione, ma nel variare la direzione di incidenza rispetto agli assi del cristallo, per esempio ruotando il cristallo. In tal modo si ottengono tutte le diffrazioni per le quali il modulo del vettore di reticolo reciproco è minore di  $2|k|$ . In fig. 2.10 è rappresentato schematicamente un dispositivo di misura di diffrazione a cristallo rotante.

$$|\vec{G}| = |\Delta\vec{k}| = 2k \sin \theta \quad |\vec{G}| \leq 2k$$

## METODO DELLE POLVERI o di DEBYE - SCHERRER

microcristalli di tutte le possibili orientazioni. In tal modo si verifica la diffrazione con tutte le possibili orientazioni della direzione diffusa rispetto all'angolo di incidenza, purché tali da soddisfare la condizione di Bragg (2.17). Allora la diffrazione avverrà lungo le generatrici di coni di diversa apertura e sulla lastra fotografica si osserveranno archi di cerchio dovuti alle sezioni di questi coni (fig. 2.11). L'apertura del cono di diffrazione attorno al suo asse è uguale a  $2\theta$

poiché la direzione del raggio diffratto forma un angolo  $2\theta = \phi$  con quella del raggio incidente. La condizione di Laue ci dice che

$$|\Delta \vec{k}| = |\vec{k}| = 2k \sin \theta.$$

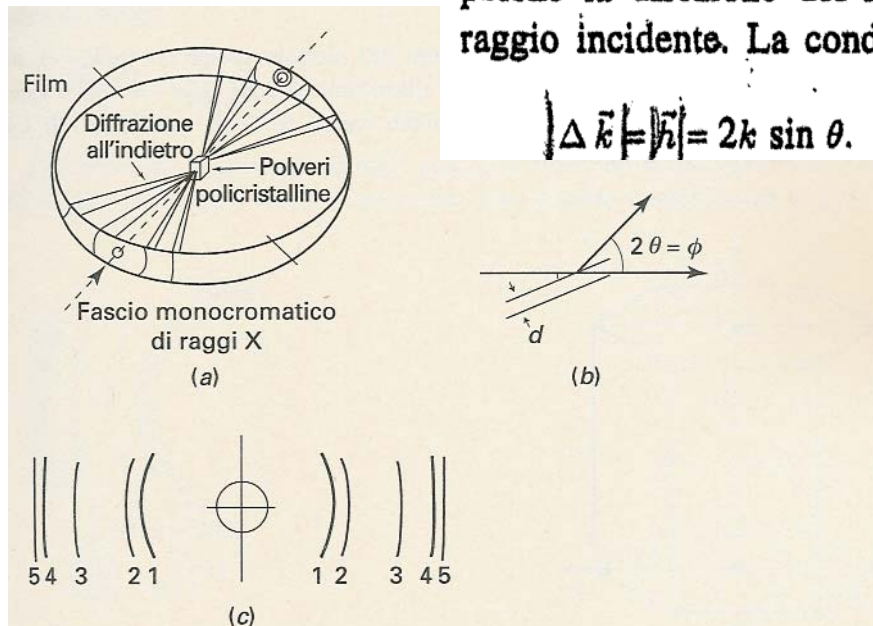


Figura 2.11

(a) Schema di apparato sperimentale per diffrazione di raggi X col metodo delle polveri. (b) apertura del cono dei raggi diffratti. (c) tracce degli anelli di diffrazione su una striscia sottile di pellicola fotografica.