

2. Difrakce elektronů na krystalu

Interpretace pozorování v TEM – faktory ovlivňující interakci e^- v krystalu

2 způsoby náhledu na interakci e^- s krystalem

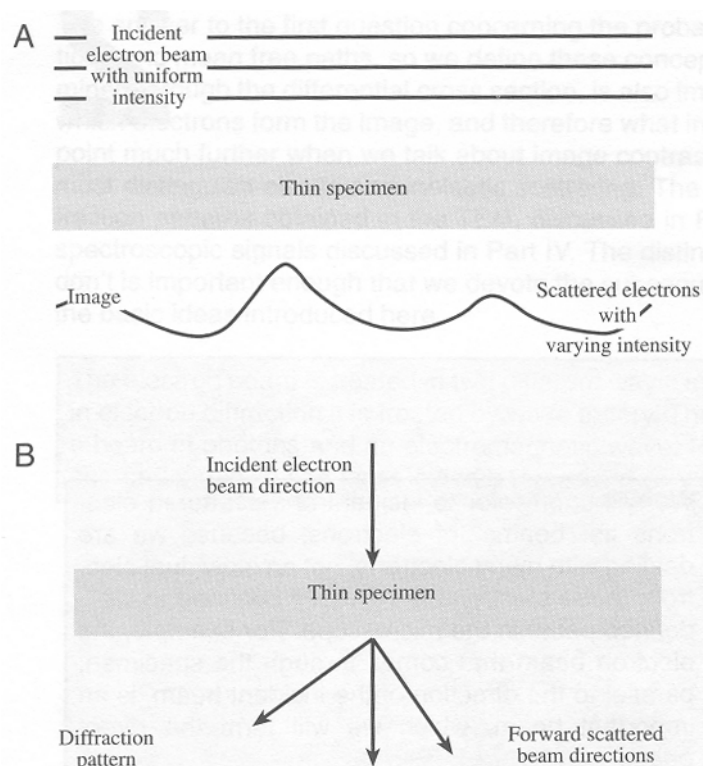
Rozptyl x difrakce – částice x vlna

Difrakce – odchýlení směru **vlny** na okraji (hraně) překážky

Rozptyl – proces, při kterém jsou **částice**, atomy atd. vychylovány následkem srážek.

2.1. Rozptyl elektronů

Nezbytná podmínka pro „viditelnost“ objektů v EM



EM zobrazuje:

a) prostorovou distribuci rozptýl. e^-
(intenzita)
- **obraz**

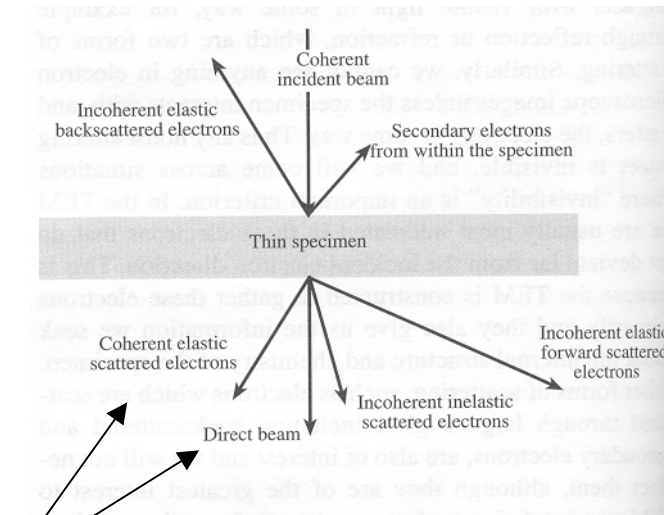
b) úhlovou distribuci rozptýl. e^-
- **difrakce**

Terminologie:

a) částice – pružný (elastický) rozptyl ($\Delta E = 0$)
nepružný (inelastický) rozptyl ($\Delta E \neq 0$)

b) vlna – koherentní rozptyl (ve fázi, $\lambda = \text{konst.} = f(V)$)
nekoherentní rozptyl

Pružný rozptyl na tenkých krystalických vzorcích je koherentní



TEM

Poznámka:

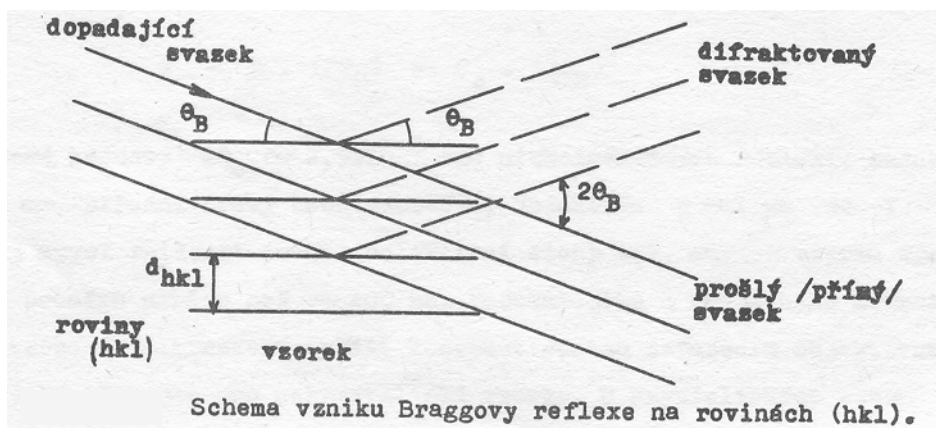
Rozdíly rozptylu e^- a RTG

RTG – rozptyl na e^- obalu atomů vzorku : $e^- + \text{el. mag. pole RTG} \rightarrow \text{oscilace } e^- \text{ s periodou}$

RTG svazku \rightarrow emise el. mag. signálu (λ, φ) jako RTG

Výměnná interakce 2 el. mag. polí

e^- - rozptyl na el. obalu a jádrech atomů vzorku \rightarrow přímý rozptyl vzorkem \rightarrow intenzivnější



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

2 úkoly:

Stanovení podmínek vzniku difraktovaných svazků

Výpočet intenzity difraktovaných svazků

Řešení:

Vlnově-optický přístup + QM aspekty interakce e^- s krystalem

Kinematická aproximace: $I_{\text{DIFF}} \ll I_{\text{PRIM}}$

Rozptyl e^-

na atomu
na EB
na ideálním krystalu

a) Rozptyl elektronů na atomu

Vlnová fce : $\Psi(\mathbf{r})$ popisuje dráhu e^- ; $|\Psi|^2 = \Psi \cdot \Psi^*$... pravd. výskytu (\mathbf{r} , t)

Stacionární případ: Schrödingerova rce

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 \Psi + (E + V(\mathbf{r})) \Psi = 0$$

E – celková energie
 $-eV$.. potenciální energie

relativistické korekce m a E :

$$m = \frac{m_0}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}} = m_0 \left(1 + \frac{e E_0}{m_0 c^2}\right)$$
$$E = E_0 \frac{1 + \frac{e E_0}{2 m_0 c^2}}{1 + \frac{e E_0}{m_0 c^2}}$$

Řešení SCHR pro $V(\mathbf{r}) = \text{konst.}$:

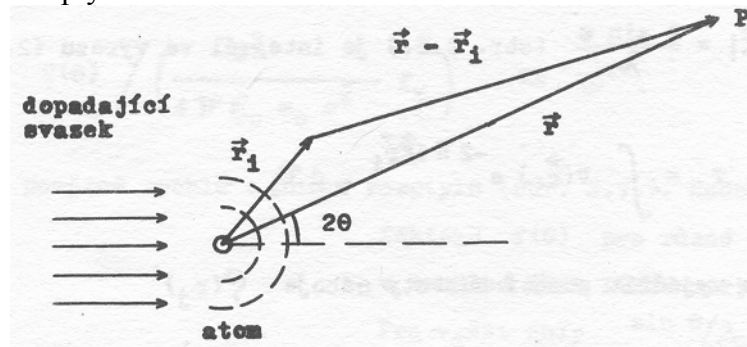
$$\Psi = A e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

rovinná vlna

$$k = \frac{1}{\lambda} = \left[\frac{2 m_0 e}{\hbar^2} (E_0 + V) \right]^{1/2}$$

vlnový vektor; $\lambda = \lambda(V)$...lom

Rozptyl e^- na atomu:



Rozptýlená vlna:
kulová vlna
úhel: 2θ

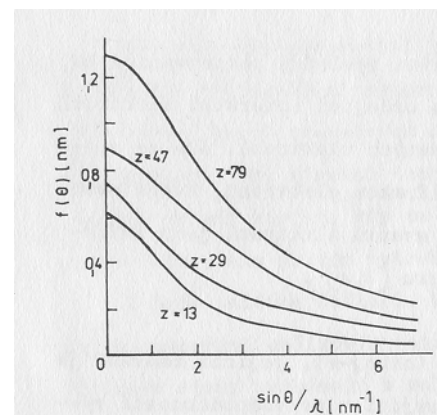
V bodě P:

$$\psi = f(\theta) \frac{e^{2\pi ikr}}{r}$$

Rozptylová schopnost atomu:

Rozptylový atomový faktor pro e^- :

$$f(\theta) = \frac{m e^2}{2 h^2} \cdot \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 \cdot (Z - f_x)$$



Resumé: Rozptyl e^- na atomu

Dopadající vlna:

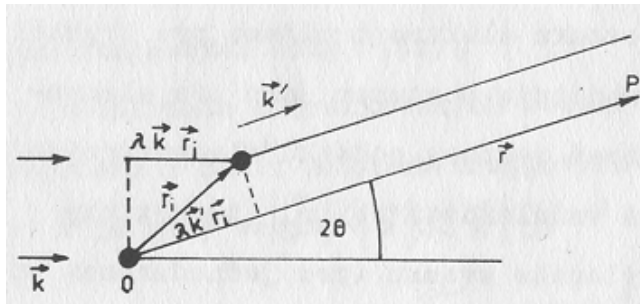
$$\psi = A e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Rozptýlená vlna:

$$\psi = f(\theta) \frac{e^{2\pi ikr}}{r}$$

b) Rozptyl elektronů na elementární buňce

Rozptyl na EB – rozptyl na atomech (r_i) + princip superpozice

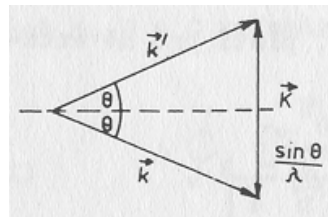


2 atomy EB: $r = 0$ a $r = r_i$

Interference v bodě P ($r \gg r_i$):

$$\Delta = \lambda \vec{k} \cdot \vec{r}_i - \lambda \vec{k}' \cdot \vec{r}_i = -\lambda (\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_i$$

$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$.. rozptylový vektor



$$|\vec{K}| = \frac{2 \cdot \sin \theta}{\lambda}$$

EB: n atomů – r_i

Princip superpozice

$$\phi = \frac{e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} \sum_{i=1}^n f_i(\theta) \cdot e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$$

Rozptýlená vlna EB
pro $r \gg r_i$

Strukturní faktor EB: $F(\Theta)$

Resumé: rozptyl na EB

Dopadající vlna:

$$\psi = A e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

Rozptýlená vlna:

$$\phi = \frac{e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} \cdot F(\Theta)$$

c) Rozptyl elektronů na ideálním krystalu

Identický postup jako pro EB
 \mathbf{r}_n počátky EB v krystalu

Rozptýlená vlna:

$$\phi_g = \sum_n F_n e^{-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_n}$$

Vynechán faktor:
 $e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}$

F_n ... strukturní faktor n-té EB

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$$

$$\mathbf{K} = u \mathbf{a}^* + v \mathbf{b}^* + w \mathbf{c}^*$$

poloh. vektor počátku n-té EB

\mathbf{K} ... vektor reciproké mříže

Opakování

Reciproká mřížka

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\Omega}, \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\Omega},$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\Omega}, \quad \Omega = \mathbf{a} \cdot [\mathbf{b} \times \mathbf{c}]$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1$$

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

translační vektory RM

Vektor RM:

$$\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \Rightarrow \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_n = \text{celé}$$

$$|\mathbf{g}| = 1/d_{hkl}$$

Rozptýlená vlna krystalem:

$$\phi_g = \sum_n F_n e^{-2\pi i (n_1 u + n_2 v + n_3 w)}$$

Maxima amplitud: (..) celé pro všechny kombinace $n_1, n_2, n_3 \Leftrightarrow u = h, v = k, w = l \Leftrightarrow$

$$\mathbf{K} = \mathbf{g}$$

Důsledky:

$$\vec{k} \cdot \vec{a} = h \quad \vec{k} \cdot \vec{b} = k \quad \vec{k} \cdot \vec{c} = l$$

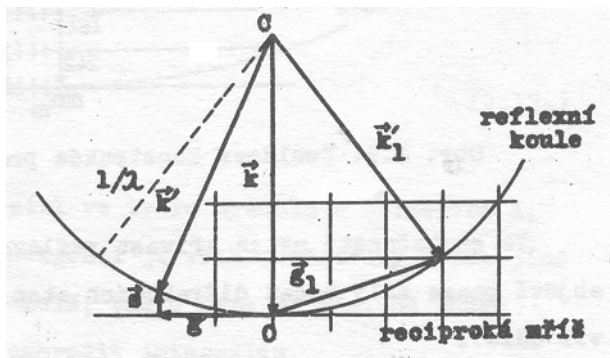
Laueho podmínky pro silnou difrakci

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

Braggova rce

tj. silná difrakce jen pro Θ_B

Grafické určení Braggových reflexí pro dané λ , a k – **Ewaldova konstrukce**



O ... počátek RM

poloměr – $1/\lambda$

Povrch koule: koncové body k'

Braggovy reflexe - průsečíky koule s body RM

$\Theta_B \approx 10 \text{ mrad} \approx 0.5^\circ$

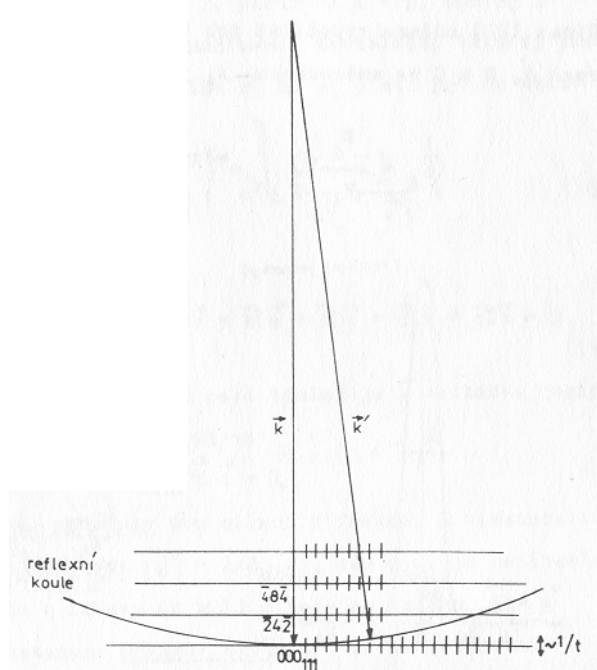
Platí: $1/\lambda \gg g \Rightarrow$ kouli lze v okolí počátku nahradit rovinou \Rightarrow podmínka pro silné reflexe:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{g} = 0 \Leftrightarrow \mathbf{k} \perp \mathbf{g}$$

Difraktogram MK = projekce roviny RM procházející počátkem kolmo na \underline{k} , z bodu C do roviny stínítka mikroskopu.

Poznámky:

1. Křivost koule nelze zanedbat – na SAD pouze omezený počet stop



2. Zakázané reflexe (vyhasínání reflexí)

Splněna Braggova podmínka, ale $F_{hkl} = 0$

FCC: h, k, l – všechny sudé nebo všechny liché

BCC: h+k+l – sudé

! atom. rozptyl. faktory všech atomů jsou stejné

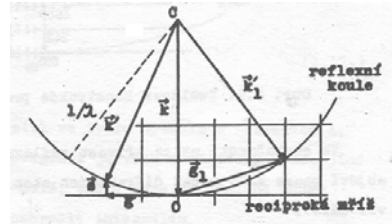
3. $\phi_g \neq 0$ i pro směry z okolí Θ_B – odchylka od Braggovy polohy

Předpokládáme $\vec{k} = \vec{g} + \vec{s}$,

$$\phi_g = \sum_n F_g e^{-2\pi i(\vec{g}+\vec{s})\vec{r}_n}$$

Amplituda rozpt. vlny ve směru

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g} + \vec{s}$$



$$\phi_g = \sum_n F_g e^{-2\pi i\vec{s}\vec{r}_n}$$

$\vec{g} \cdot \vec{r}_n$ je celé

$$\phi_g = \frac{F_g}{\Omega} \int_{\text{krystal}} e^{-2\pi i(\vec{s} \cdot \vec{r})} d\tau$$

pro malé s

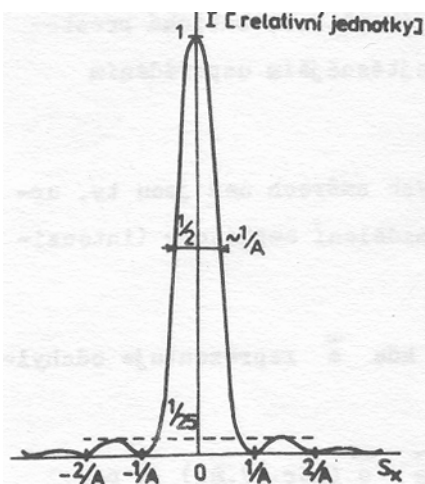
fáze se mění pomalu od buňky k buňce

$$\phi_g = \frac{F_g}{\Omega} \int_0^A \int_0^B \int_0^C e^{-2\pi i(s_x \cdot x + s_y \cdot y + s_z \cdot z)} dx dy dz$$

Krystal tvaru hranolu o rozměrech A, B a C:

$$|\phi_g| = \frac{F_g}{\Omega} \cdot \frac{\sin(\pi s_x A)}{\pi s_x} \cdot \frac{\sin(\pi s_y B)}{\pi s_y} \cdot \frac{\sin(\pi s_z C)}{\pi s_z}$$

Amplituda vlny v okolí bodu g



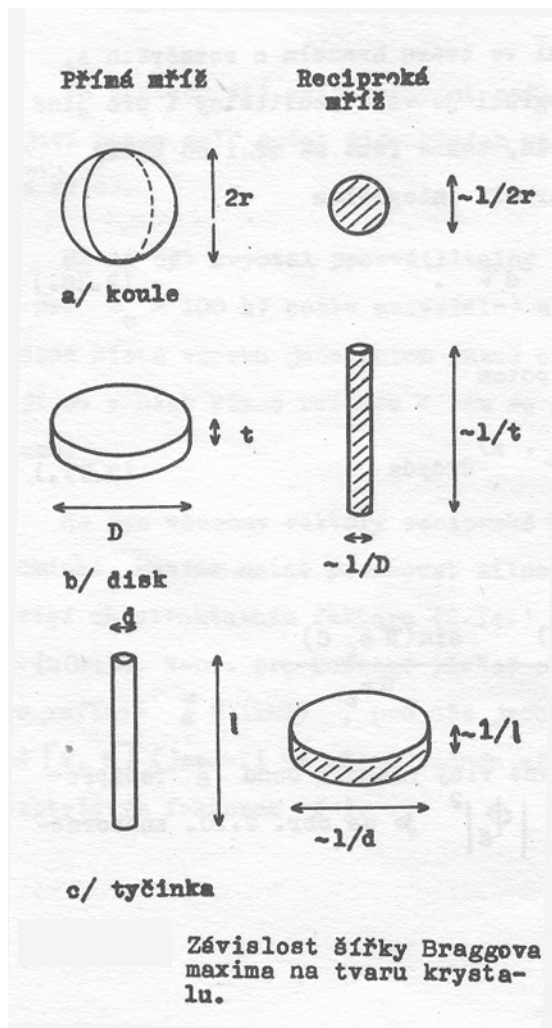
Řez pro $s_y = s_z = 0$

Pološířka $\approx 1/A$

Minima: $s_x = \pm n/A$

Odchylky pouze v rámci hlavního maxima

Závislost intenzity difraktovaného svazku na odchylce s od Braggovy polohy (v reciproké mříži).



TEM – tenké fólie

$\Rightarrow \mathbf{s} \parallel \mathbf{k} \Leftrightarrow s_z = s$

Znaménková konvence s:

$s > 0 \Leftrightarrow \mathbf{s}$ a \mathbf{k} paralelní $\Leftrightarrow \mathbf{g}$ uvnitř koule

$s < 0$ opak

Meze platnosti kinematické aproximace

Nutná podmínka: $I_g \ll 1 \Leftrightarrow$ dopadající svazek má všude stejnou intenzitu. Reálná situace: difrakce části intenzity

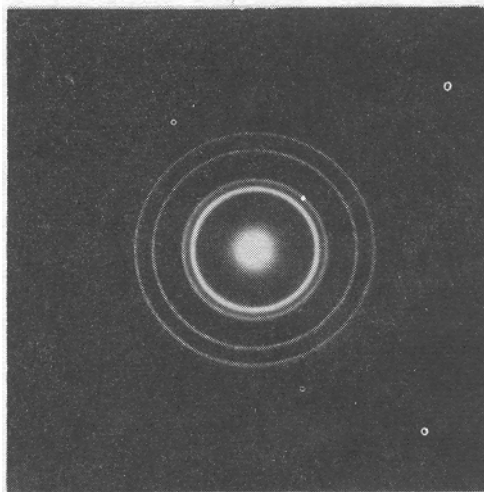
a) velmi tenké krystaly - nedostatek rozptylových center, na kterých by se vytvořily silné difraktované svazky

b) daleko od Braggových poloh – rozptyl na jednotlivých centrech s velkým fázovým rozdílem – anihilace brání vzniku silného difraktovaného svazku

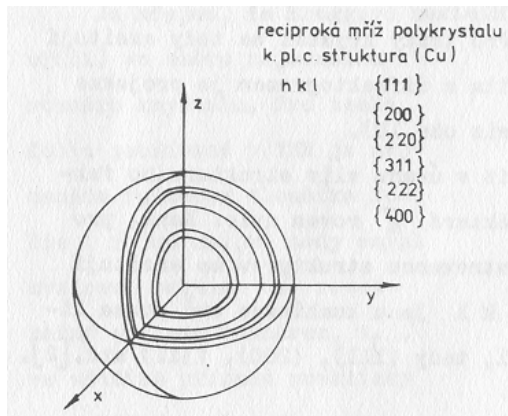
Základní typy difrakčních obrazců v TEM

- a) soustředné kružnice z PK vzorků
- b) bodové difraktogramy z MK vzorků (zrn)
- c) Kikuchiho linie – silnější MK vzorky (často současně s b)

Difrakce na polykrystalech



Soustava soustředných spojitéch/diskrétních kružnic



Poloměry kulových ploch:

$$R_i = g_i = 1/d_{hkl(i)}$$

$$\text{FCC: } d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

$\rho \approx \text{počet zrn} / 1 \text{ V} \rightarrow \text{spojitý kruh } (\rho \uparrow)$
 $\rightarrow \text{diskrétní body } (\rho \downarrow)$

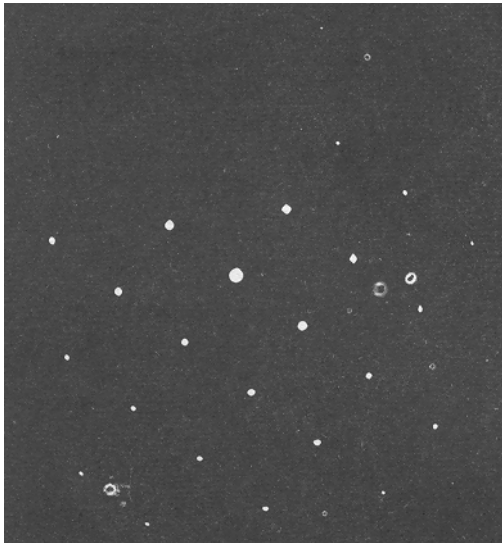
Indexování:

a) λL známá $\rightarrow R_i \approx 1/d_i$

b) λL neznámá \rightarrow

$$\frac{R_{hkl}}{R_{h_0 k_0 l_0}} = \frac{d_{h_0 k_0 l_0}}{d_{hkl}}$$

Difrakce na monokrystalech



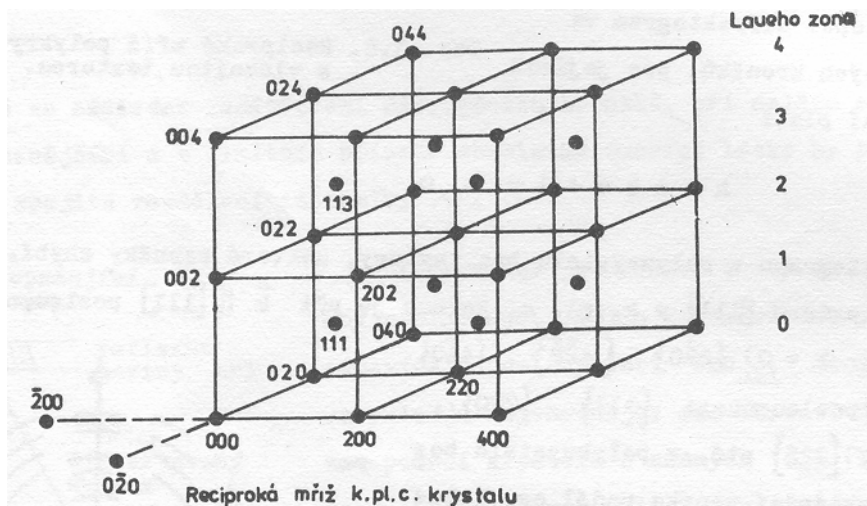
Bodové difraktogramy

Obraz roviny $RM \perp$ směr dopadajícího svazku

\mathbf{B} ... vektor přímé mříže \perp danou rovinu antiparalelní s \mathbf{k} (konvenčně)

$\mathbf{k} \cdot \mathbf{g} = 0 \leftrightarrow$ refl. roviny $\parallel \mathbf{k}$ (\mathbf{B})

$\Rightarrow \mathbf{B}$ osa zóny refl. rovin



$\mathbf{B} \cdot \mathbf{g} = 0, 1, 2, \dots, n$

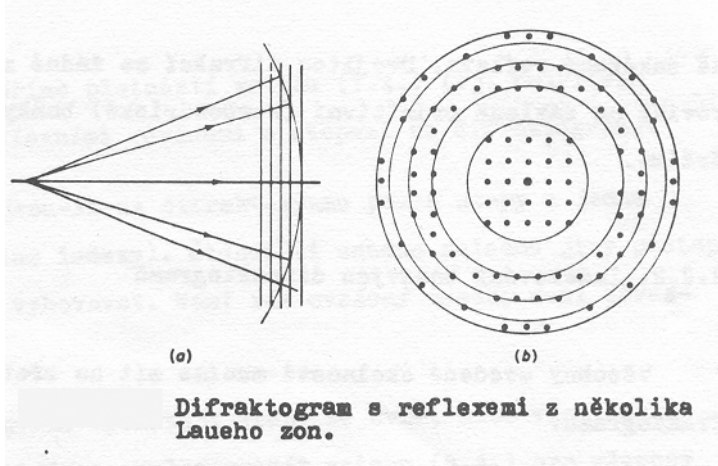
n-tá Laueho zóna

Pozn.:

$RM_{FCC} - BCC$

$RM_{BCC} - FCC$

Zakřivenost reflexní koule



Difraktogram s reflexemi z několika Laueho zón.

Poznámka:

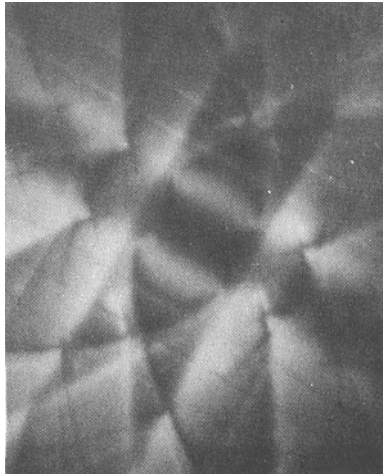
Indexování – zakázané reflexe – $F_{hkl} = 0$

- dvojitá difrakce → extra stopy (zakázané v jednoduchém difraktogramu)

Indexování → porovnávání se známými řezy RM (nízkoindexové **B**)

→ vysokoindexové **B** – $\mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_i = 0$, d_i a úhly

Difrakce na monokrystalech (tlustý vzorek) – Kikuchiho linie



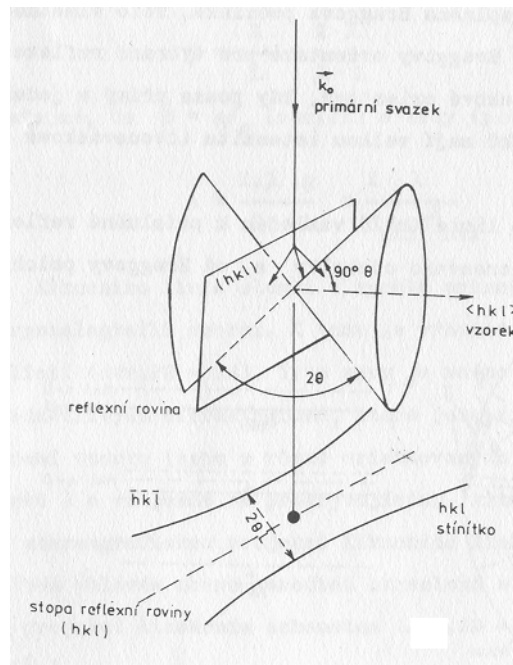
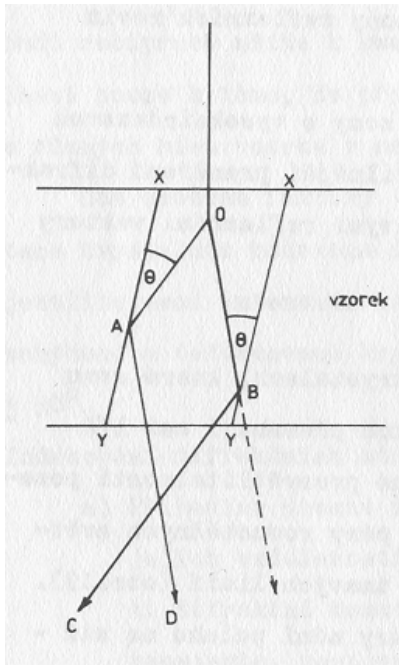
B = [112]

$t > \frac{1}{2}$ užitečné prosvětelnosti

KL – pásy rovnoběžných světlých a tmavých linií
+ parabolické a kruhové linie

Mechanismus vzniku KL – nepružný rozptyl elektronů do všech možných směrů

$$\lambda_{inel} \geq \lambda_{el}$$



Dodatečná Braggovská reflexe nepružně rozptýlených e^- :

0 – nepružný rozptyl

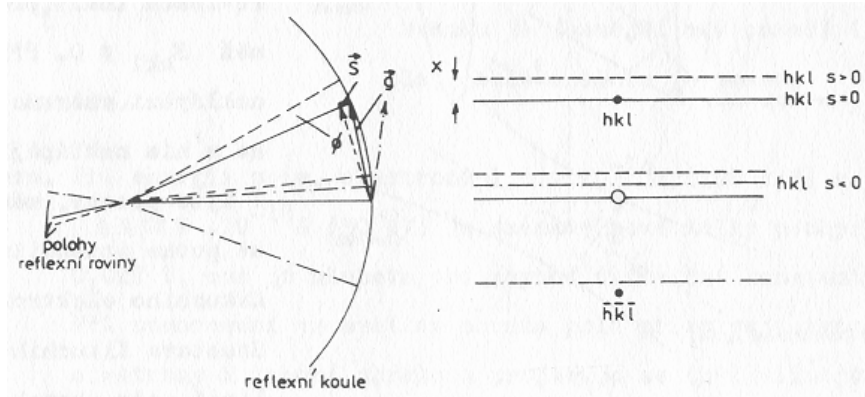
A, B – Braggovská reflexe (nastává na všech rovinách, kde $F_{hkl} \neq 0$)

Pohyb e^- po kuželových plochách s vrch. úhlem $(\pi - 2\Theta)$ a osou $\langle hkl \rangle$ - průsečík se stínítkem – 2 hyperboly (blízko středu rovnoběžky) – vzdálenost $2 \cdot \Theta \cdot L$ (= d_{XY} od středu = prim. stopy) a osou (hkl)

Použití:

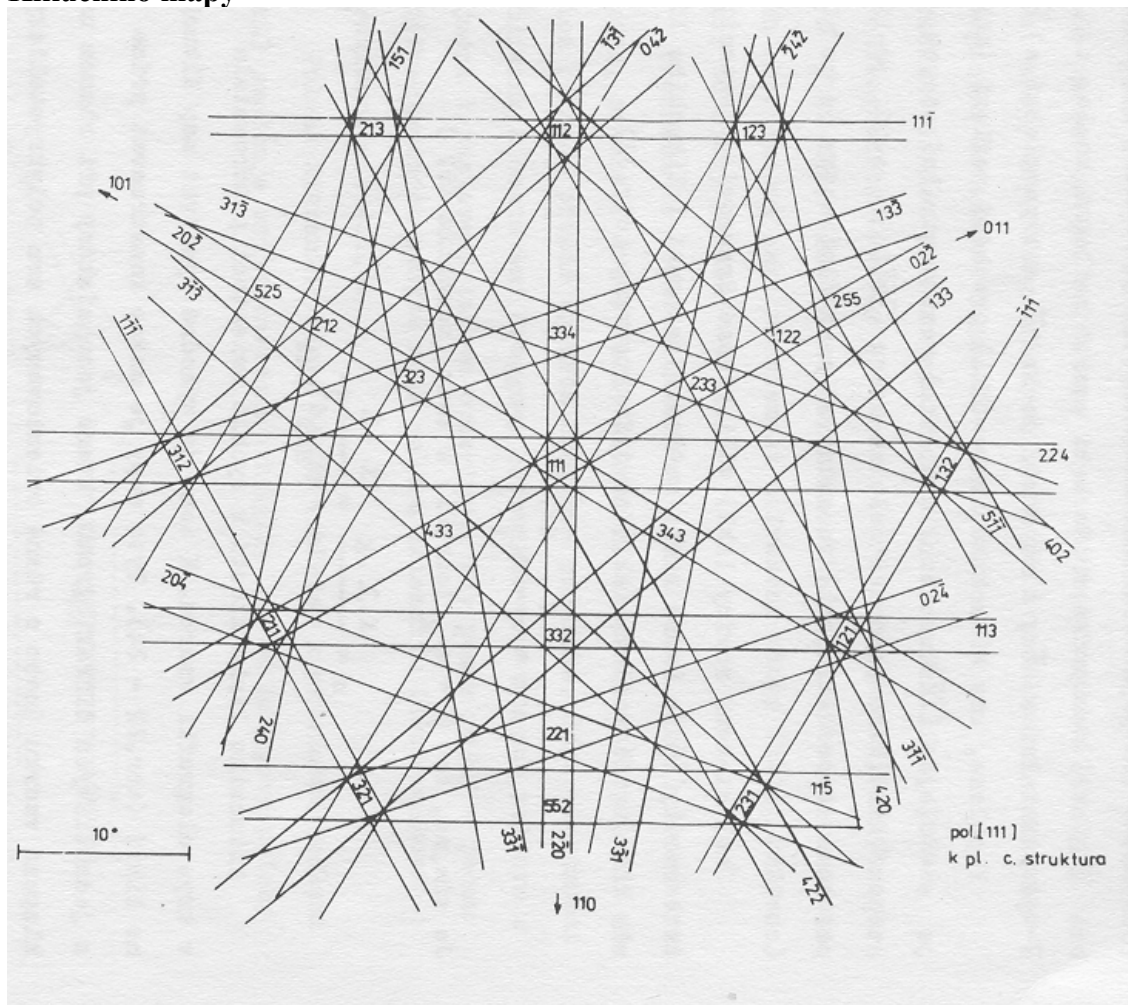
Při naklápění vzorku se KL pohybují.

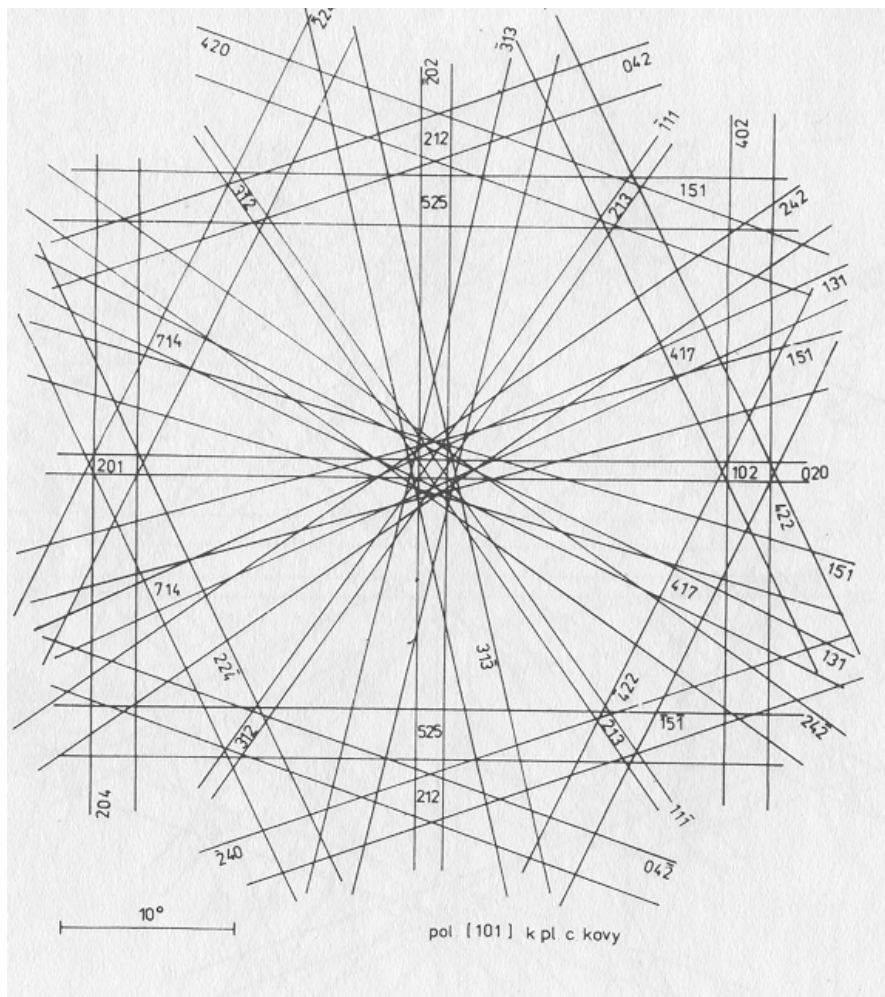
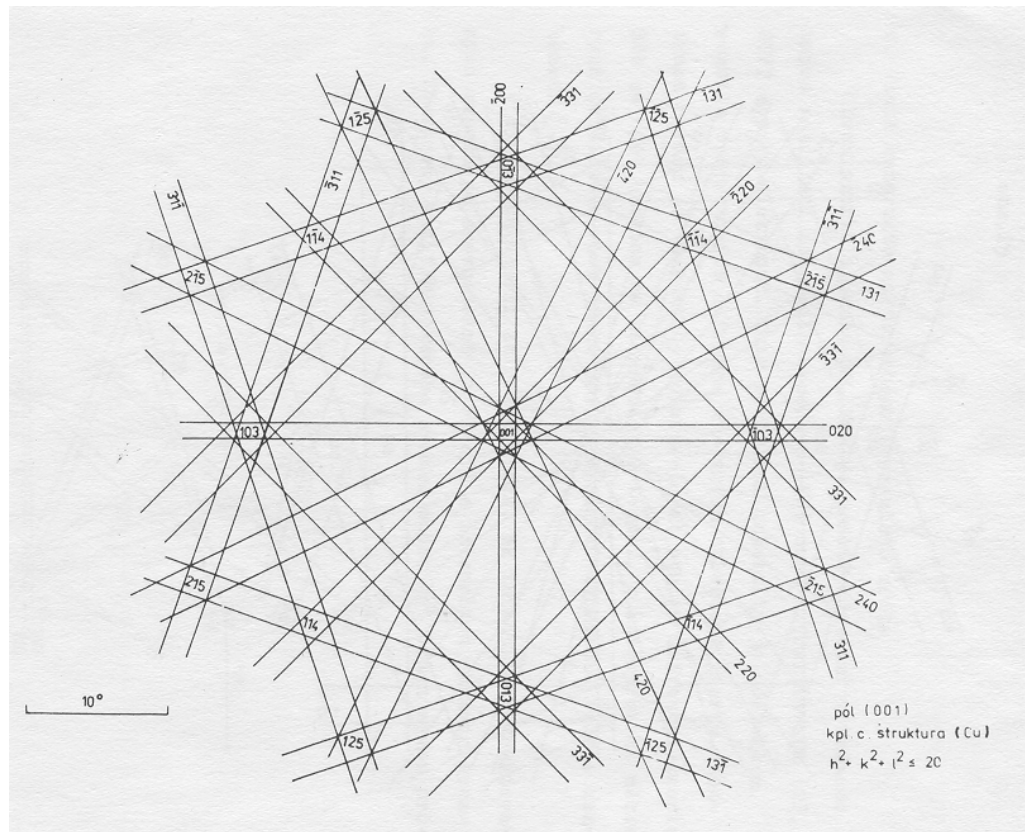
- Přesné určení krystalové orientace (Braggovy polohy), mnohem přesnější než bodový difraktogram (1 linie – středem, 2 – hkl (**g**) – **dvojsvazková aproximace**)
- Stanovení odchylky od Braggovy polohy ($s > 0$) – optimální podmínka pro pozorování

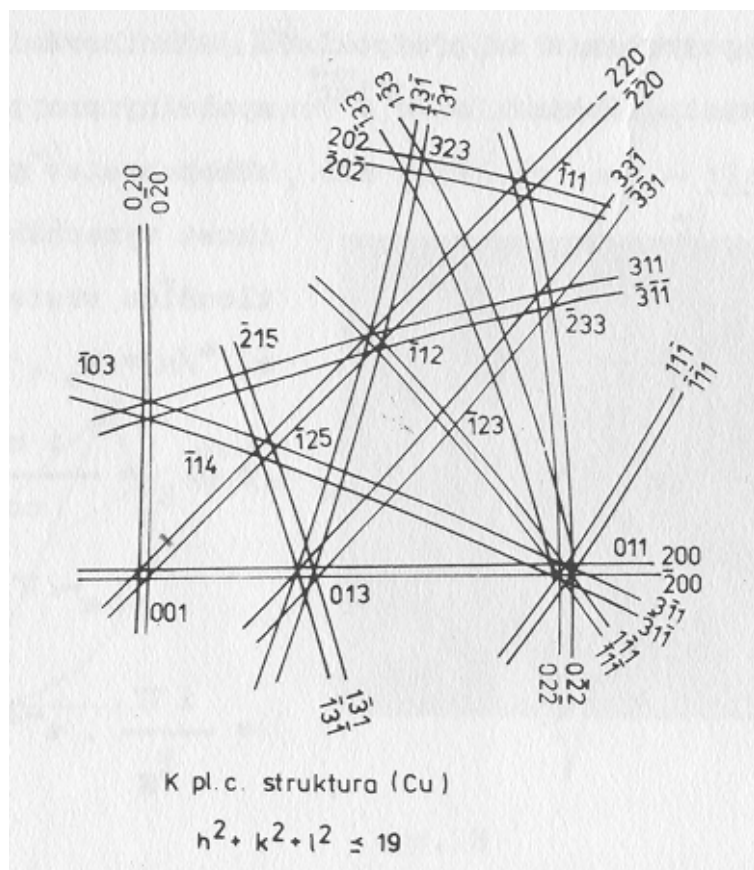


- Stanovení vzájemné orientace precipitátu a matrice

Kikuchiho mapy







Stereografická projekce Kikuchiho linií