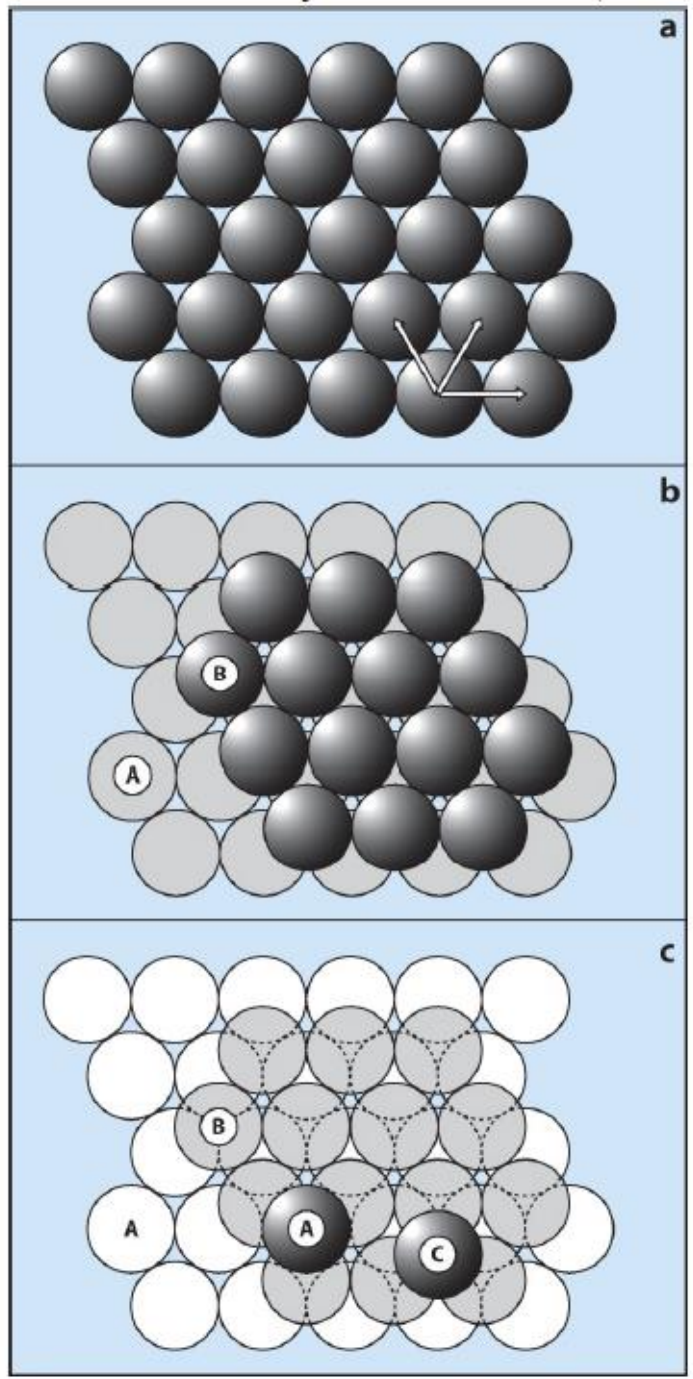


Difrakční metody v TEM

- Jemná struktura difrakčních obrazců.
- Difrakce na vícefázových materiálech, na uspořádaných strukturách, na kvazikrystalech.
- Práce s krystalografickými tabulkami, databázemi a specializovaným softwarem.
- Pokročilejší metody elektronové difrakce:
 - mikrodifrakce
 - difrakce v konvergentním svazku (CBED)
 - precesní difrakce



Tvar celého vzorku nebo objektů ve vzorku: nepřímá úměra mezi rozměry v reálném prostoru a rozložení intenzity v okolí difrakčních stop v reciprokém prostoru.

Jaký je pak vliv při naklopení fólie?

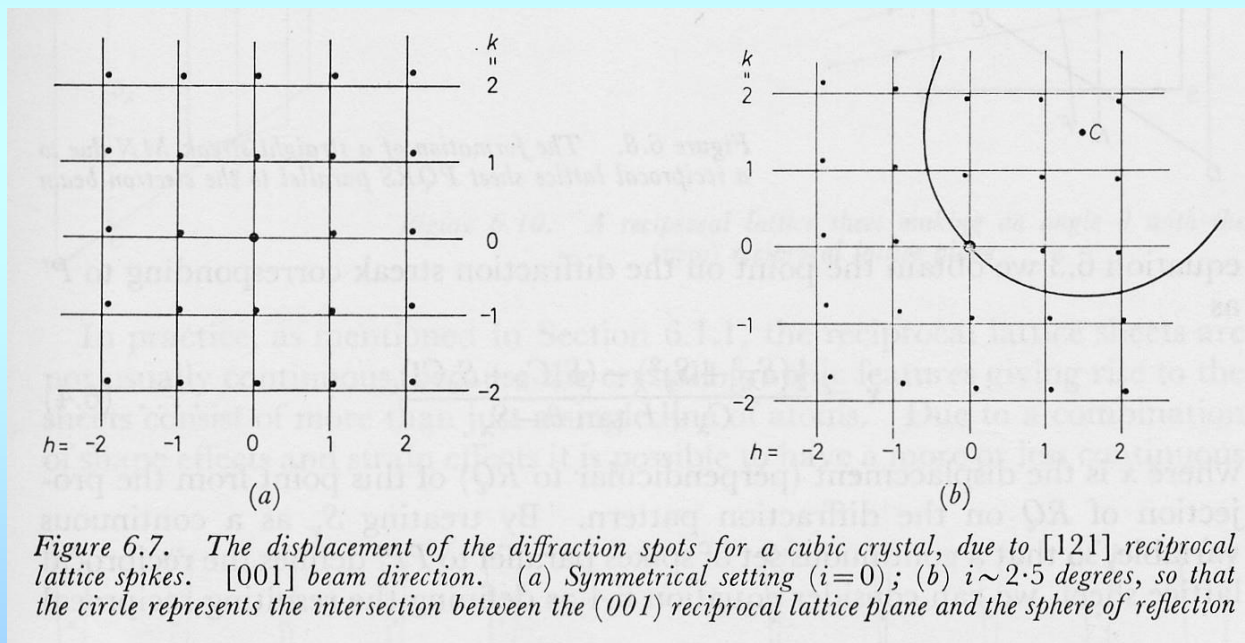
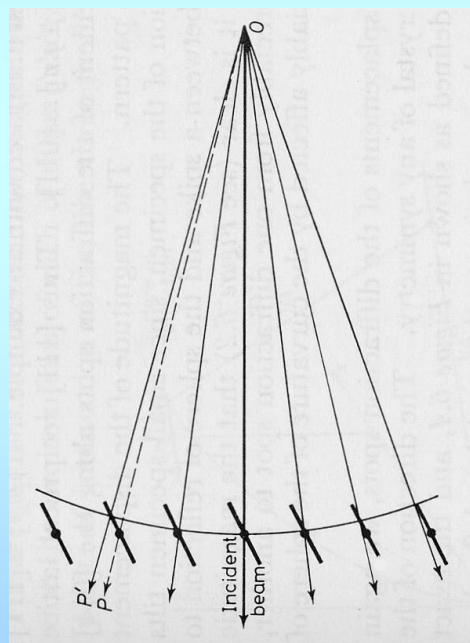
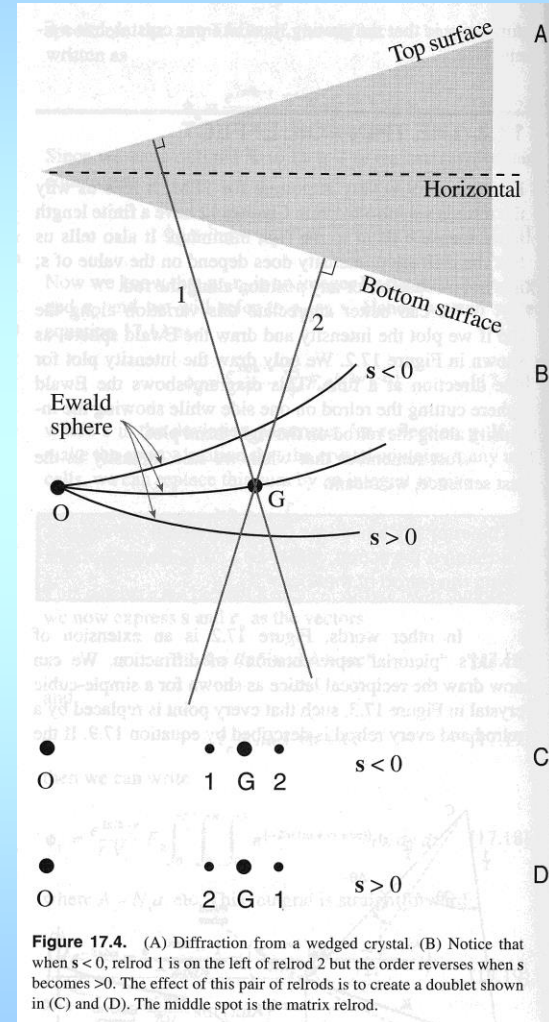
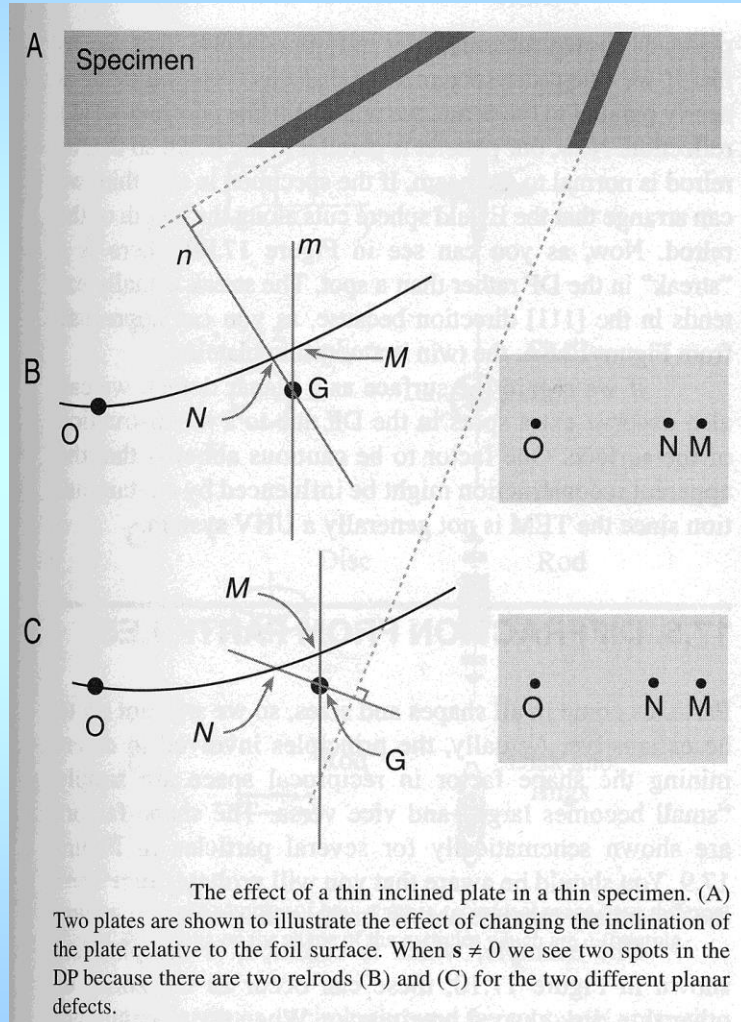


Figure 6.7. The displacement of the diffraction spots for a cubic crystal, due to $[121]$ reciprocal lattice spikes. $[001]$ beam direction. (a) Symmetrical setting ($i=0$); (b) $i \sim 2.5$ degrees, so that the circle represents the intersection between the (001) reciprocal lattice plane and the sphere of reflection

Zdvojené difrakční stopy



Už jsme uváděli příklad tenkých precipitátů, destiček v rovinách $\{100\}$ fcc mřížky. Jak vypadá rozložení intenzity v reciprokém prostoru, jaké typy difrakčních obrazců mohou vznikat při různém náklonu?

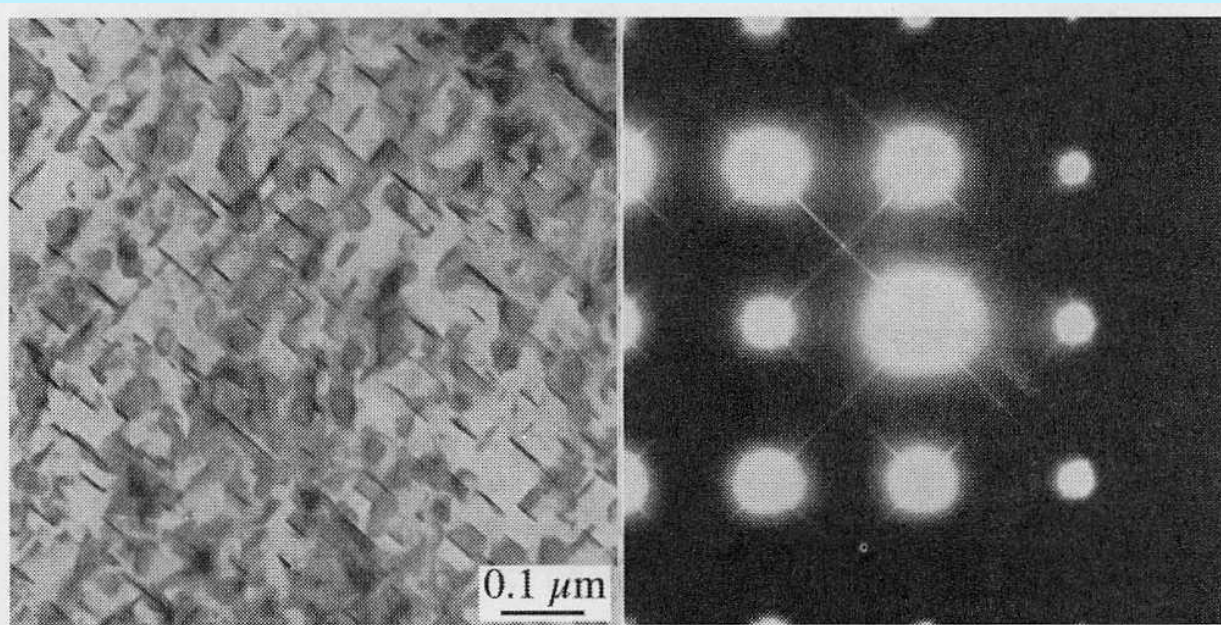
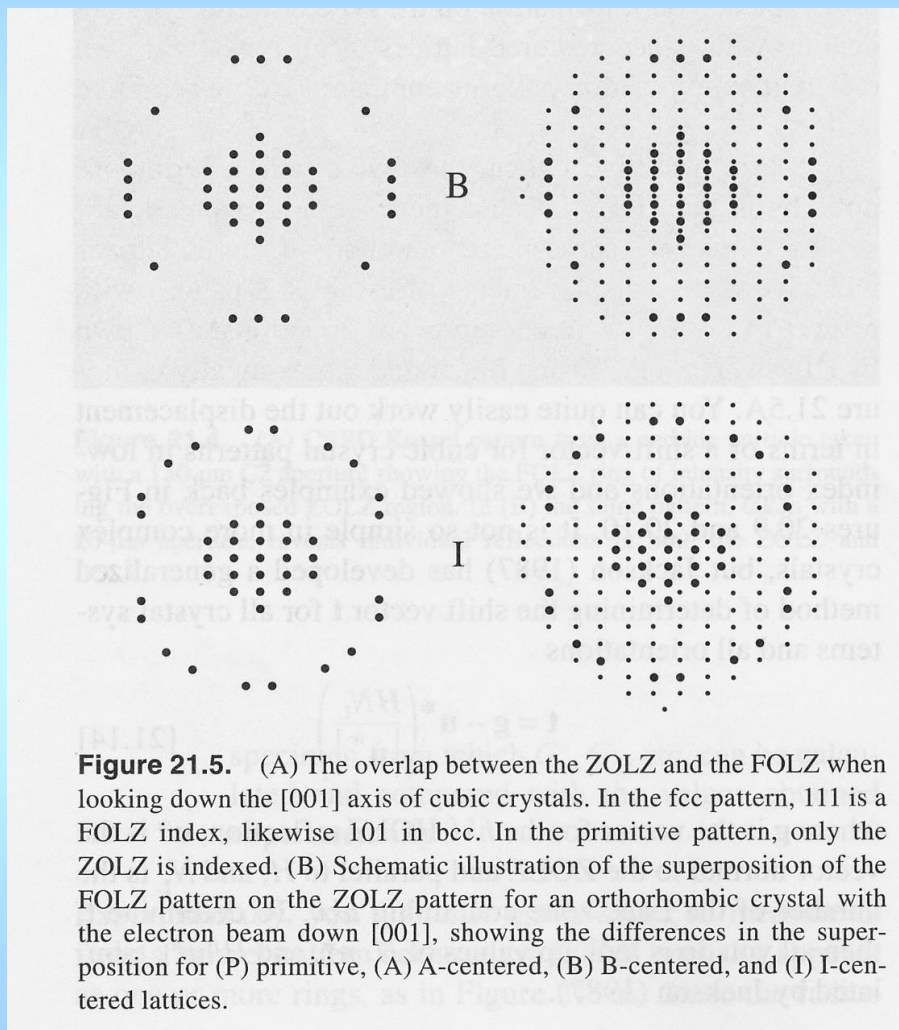
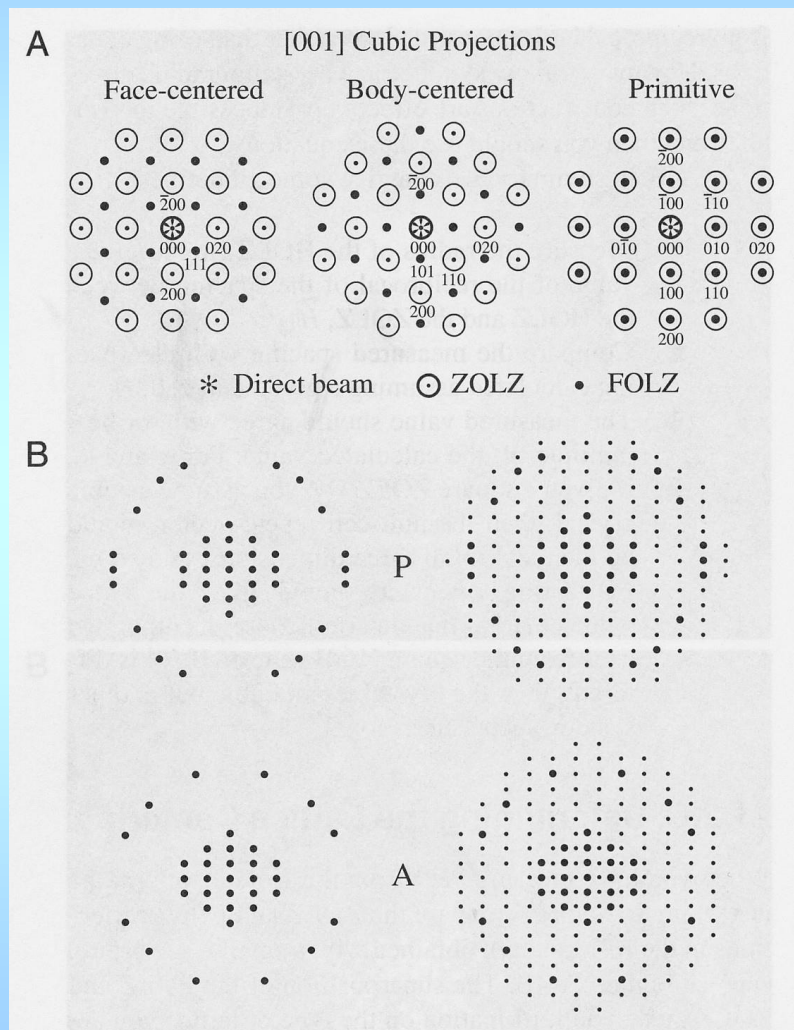
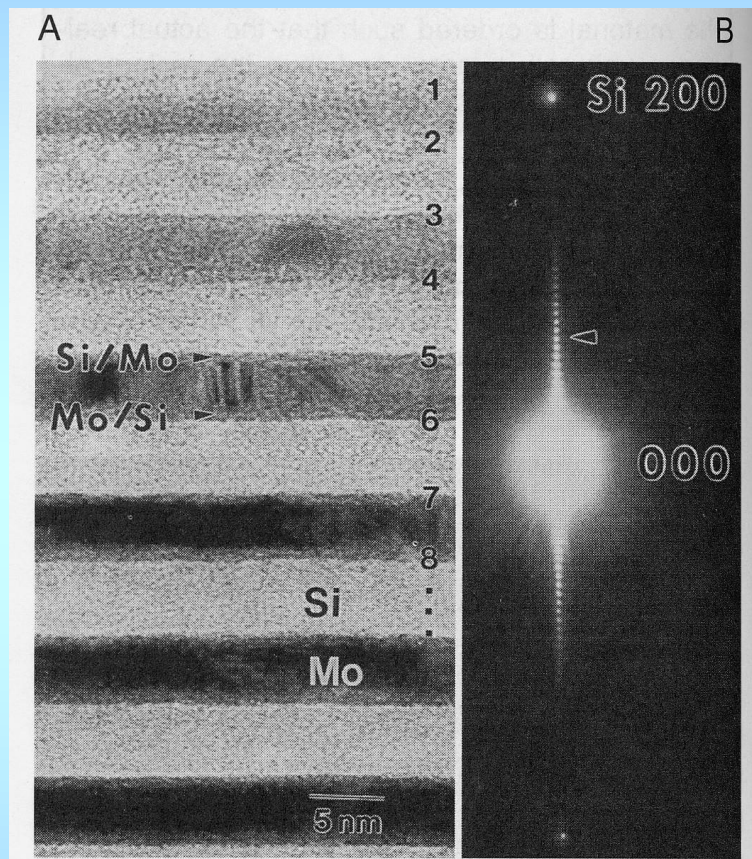


Figure 17.10. Very thin plate-like precipitates (A) cause long streaks in the DP (B). In this example, the precipitates are GP zones in an Fe-2.9 at % Mo alloy.

Prolínání difrakčních stop z vyšších Laueho zón



„Supermřížky“ připravené střídáním tenkých vrstev:

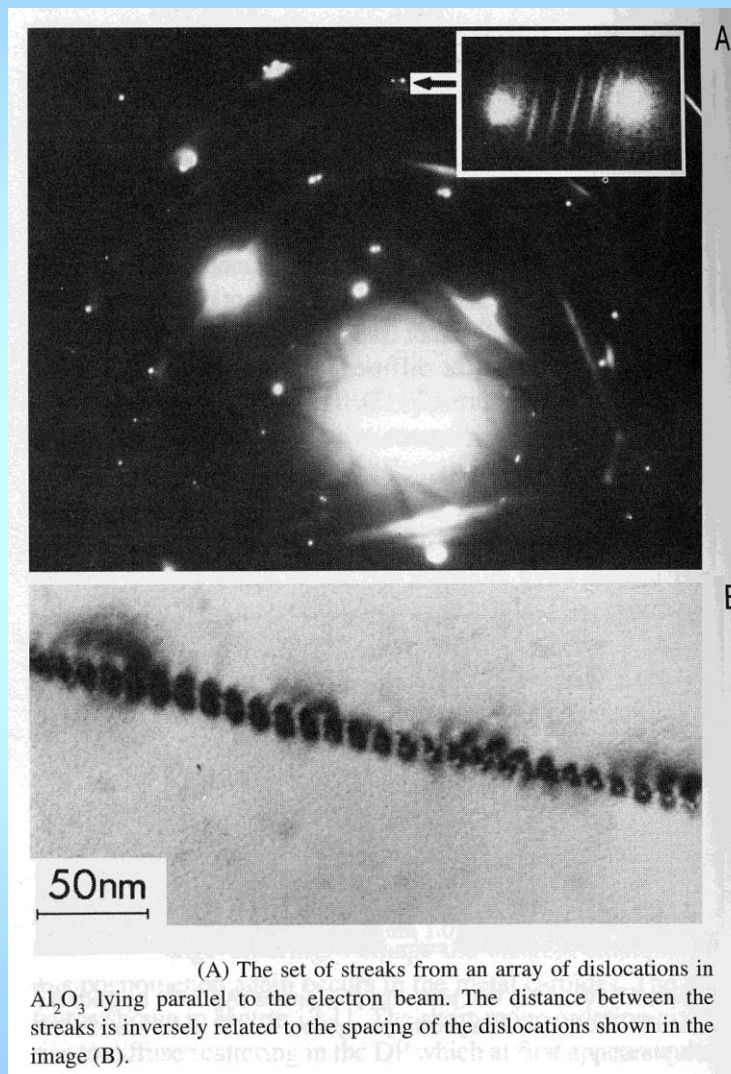


(A) Artificial superlattice of Si and Mo layers ~5 nm thick (B) Expanded DP around 000 showing many superlattice spots (arrowed). The large spacing of the superlattice in real space results in very small spacing of the superlattice reflections in the DP in reciprocal space.

Vliv periodického opakování objektu v obraze (např. pole ekvidistantních dislokací):

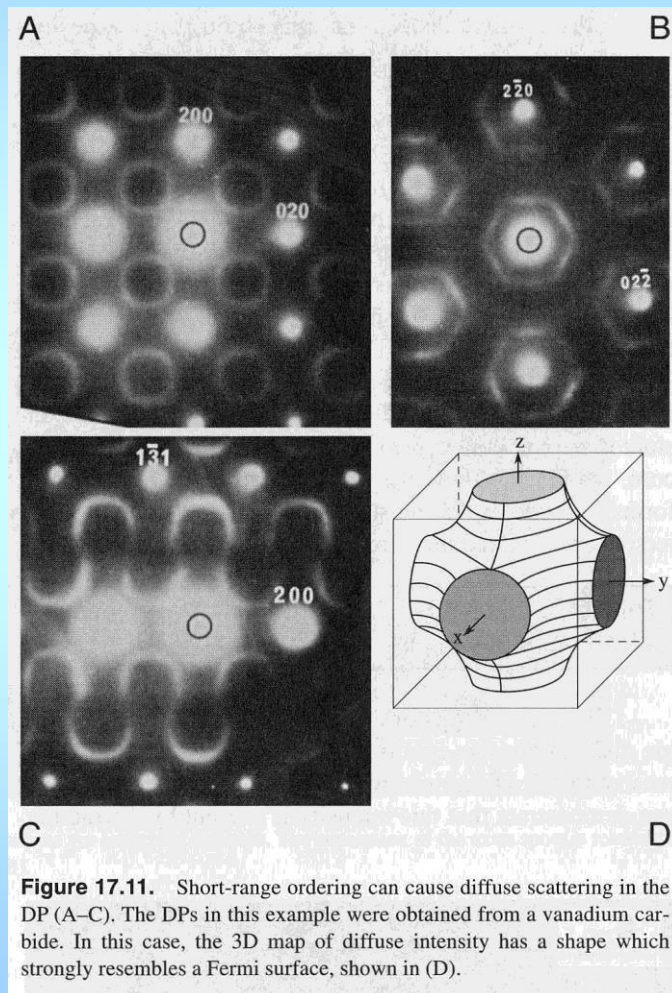
Obecně:

Difrakce jako Fourierova transformace;
perioda opakování objektu v reálném prostoru \Leftrightarrow vyšší intenzita příslušného bodu v prostoru frekvencí



(A) The set of streaks from an array of dislocations in Al_2O_3 lying parallel to the electron beam. The distance between the streaks is inversely related to the spacing of the dislocations shown in the image (B).

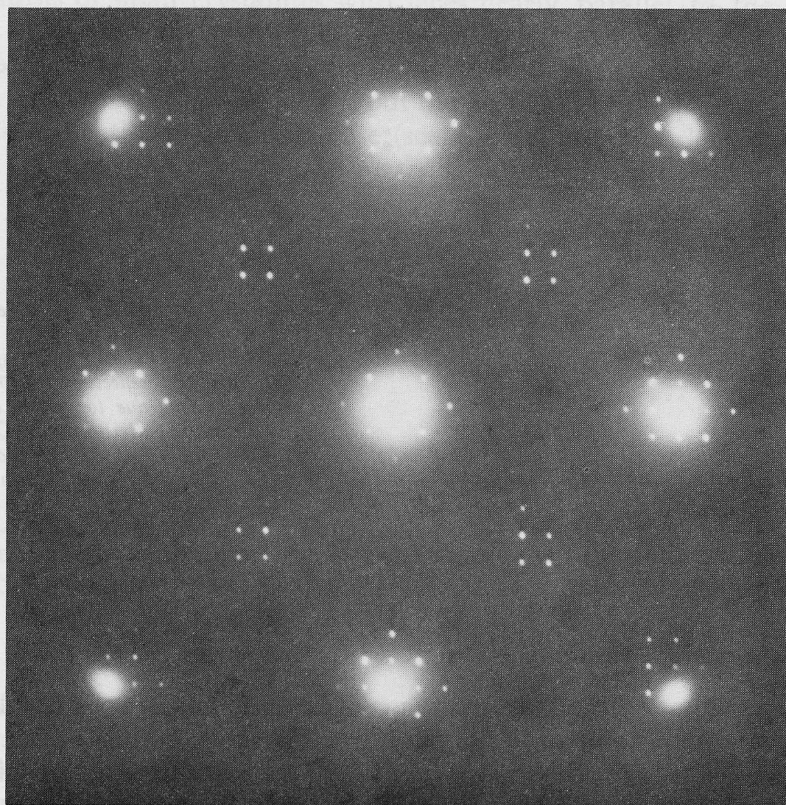
Spojité difúzní rozdělení intenzity v reciprokném prostoru: vliv uspořádání na krátkou vzdálenost.



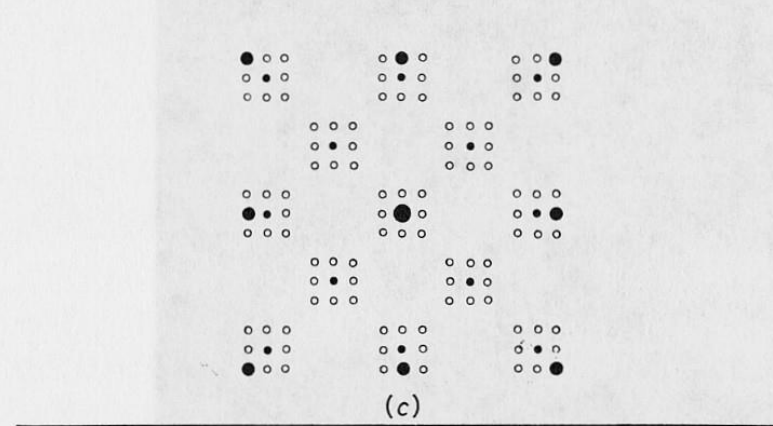
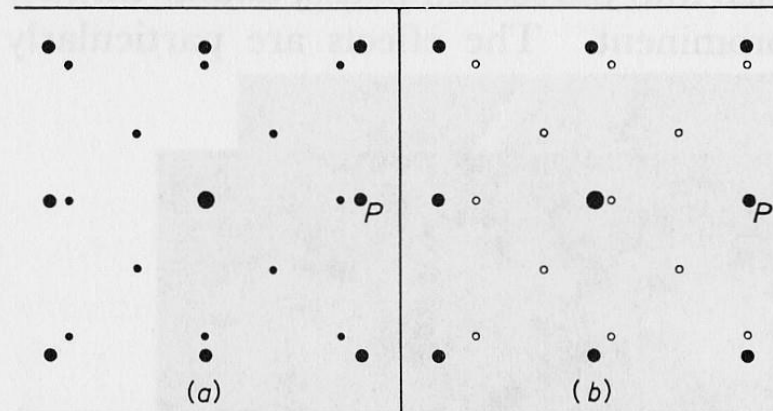
Tvar plochy spojující lokální maxima intenzity připomíná Fermiho plochu.

Z parametrů plochy je možné vyhodnotit parametry uspořádání (SRO – short range ordering).

Dvojitá difrakce – obrazec a jeho interpretace



Electron diffraction pattern from a platelet of Mg_2Si in an aluminium matrix in (001) orientation



Dvojitá difrakce a vliv polohy precipitátu v matrici

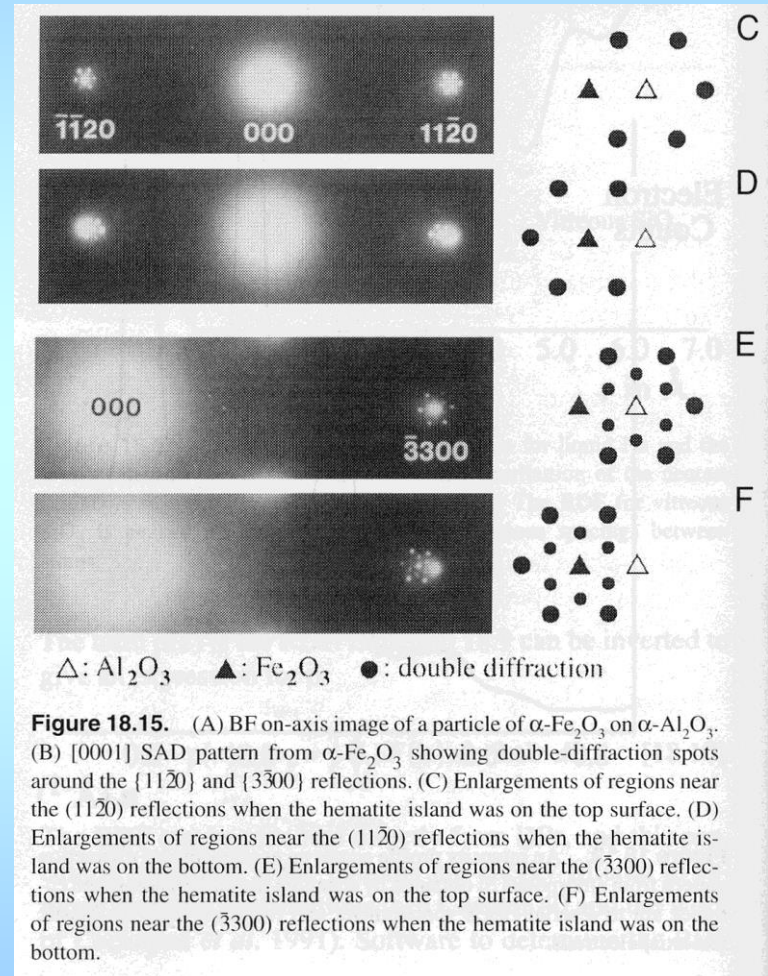
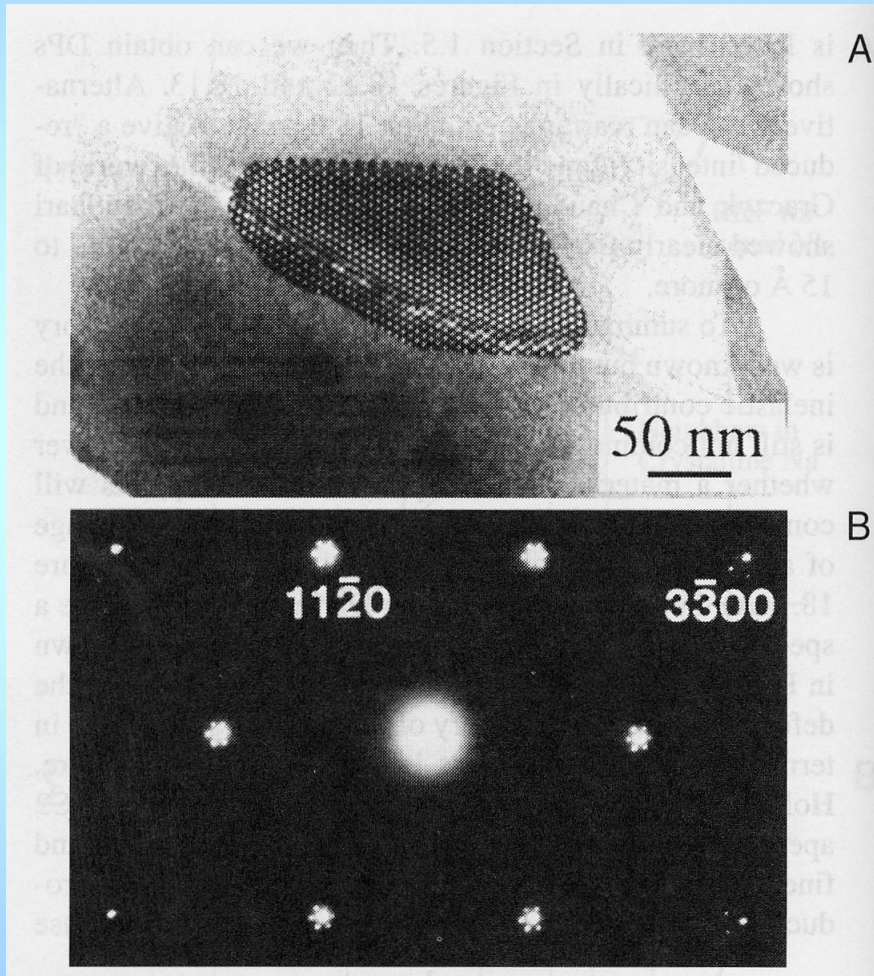
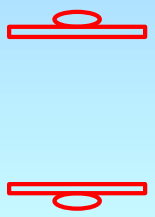


Figure 18.15. (A) BF on-axis image of a particle of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (B) [0001] SAD pattern from $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ showing double-diffraction spots around the $\{11\bar{2}0\}$ and $\{3\bar{3}00\}$ reflections. (C) Enlargements of regions near the $\{11\bar{2}0\}$ reflections when the hematite island was on the top surface. (D) Enlargements of regions near the $\{11\bar{2}0\}$ reflections when the hematite island was on the bottom. (E) Enlargements of regions near the $\{3\bar{3}00\}$ reflections when the hematite island was on the top surface. (F) Enlargements of regions near the $\{3\bar{3}00\}$ reflections when the hematite island was on the bottom.



Kvazikrystaly – struktura a difrakce

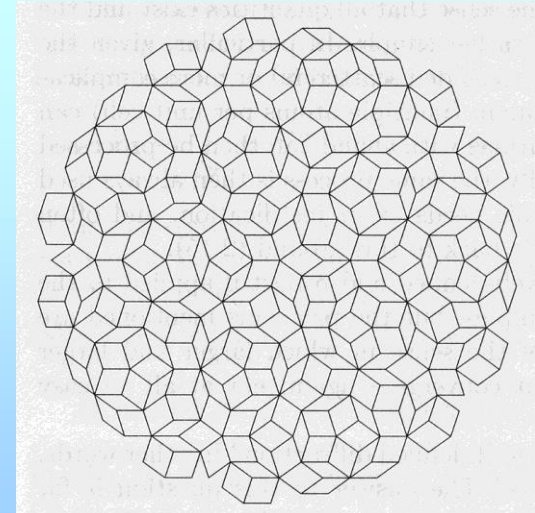
Obsahují osy symetrie, které jsou nepřijatelné z hlediska klasické definice krystalických materiálů s translační symetrií.

Běžné krystaly: jen osy 2, 3, 4 a 6-četné.

Kvazikrystaly: i 5, 8, 10, 12-četné osy.

Pravidelnost (LRO) bez translační symetrie? Ano, viz R. Penrose a jeho „Penrose tiling“:

1-D, 2-D a 3-D kvazikrystaly.



Výskyt QC:
ve složitějších systémech (≥ 3 složek),
často s Al, úzké koncentrační rozmezí.

Table Stable quasicrystal phases

Typical composition	Icosahedral quasilattice respectively approximate c-axis parameters [nm]
---------------------	--

Icosahedral quasicrystals

$\text{Al}_{57}\text{Cu}_{10.8}\text{Li}_{32.2}$	0.504
$\text{Al}_{43}\text{Mg}_{43}\text{Pd}_{14}$	0.513
$\text{Ga}_{20}\text{Mg}_{43}\text{Zn}_{37}$	0.509
$\text{Ni}_{17}\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{41.5}$	0.516
$\text{Mg}_{42}\text{RE}_8\text{Zn}_{50}$ ¹⁾	0.104
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{TM}_{13}$ ²⁾	0.89 to 0.905
$\text{Al}_{70}\text{Mn}_9\text{Pd}_{21}$	0.912
$\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Re}_9$	0.920

Decagonal quasicrystals

$\text{Al}_{64}\text{Co}_{16}\text{Cu}_{20}$ ³⁾	0.8 (also 0.4)
$\text{Al}_{71.5}\text{Co}_{14}\text{Ni}_{14.5}$ ³⁾	0.8 (also 0.4)
$\text{Al}_{71}\text{Fe}_5\text{Ni}_{24}$	0.4
$\text{Mg}_{20}\text{SE}_{10}\text{Zn}_{70}$ ⁴⁾	0.51
$\text{Al}_{69.8}\text{Mn}_{12.1}\text{Pd}_{18.1}$	1.2
$\text{Al}_{40}\text{Fe}_{15}\text{Ge}_{20}\text{Mn}_{25}$	1.2
$\text{Al}_{70}\text{Pd}_{17}\text{TM}_{13}$ ²⁾	1.6
$\text{Al}_{74}\text{Ni}_{15}\text{Ru}_{11}$ ²⁾	1.6 (also 0.4)
$\text{Al}_{72}\text{Cr}_{16}\text{Cu}_{12}$	3.6

Dodecagonal quasicrystals

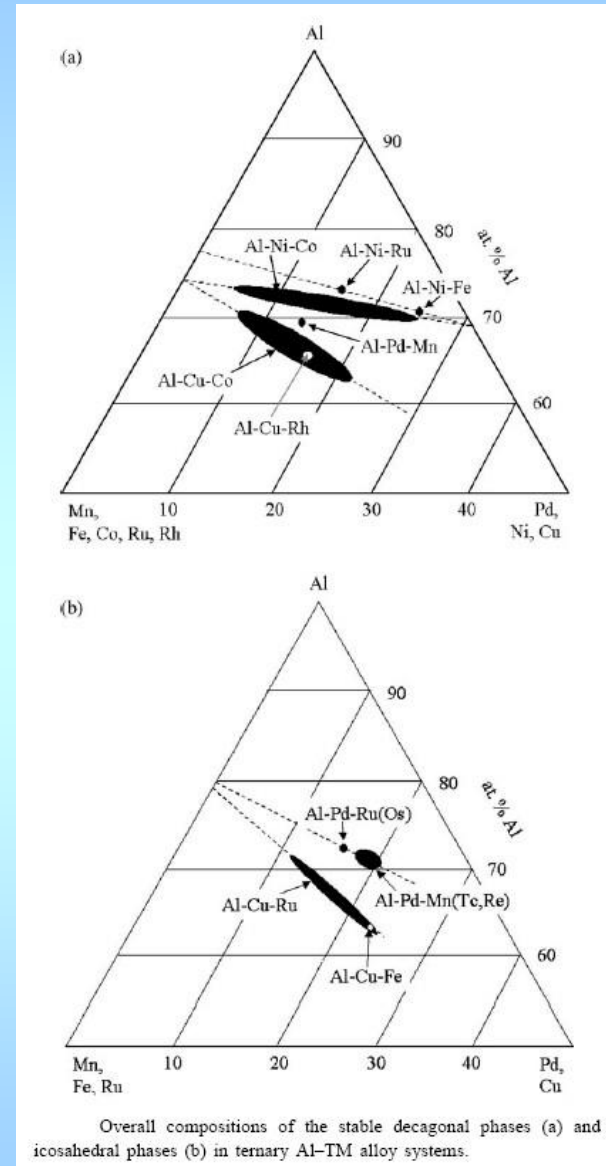
$\text{Ta}_{1.6}\text{Te}$	2.0
----------------------------	-----

¹⁾ RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er

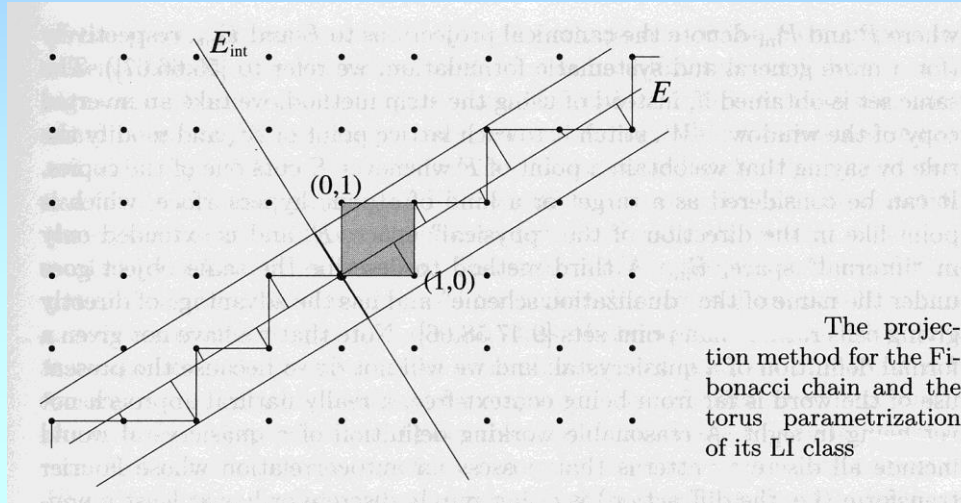
²⁾ TM = Fe, Ru, Os

³⁾ rather wide range of existence

⁴⁾ SE = Dy, Ho



Konstrukce neperiodické 1-D sekvence:

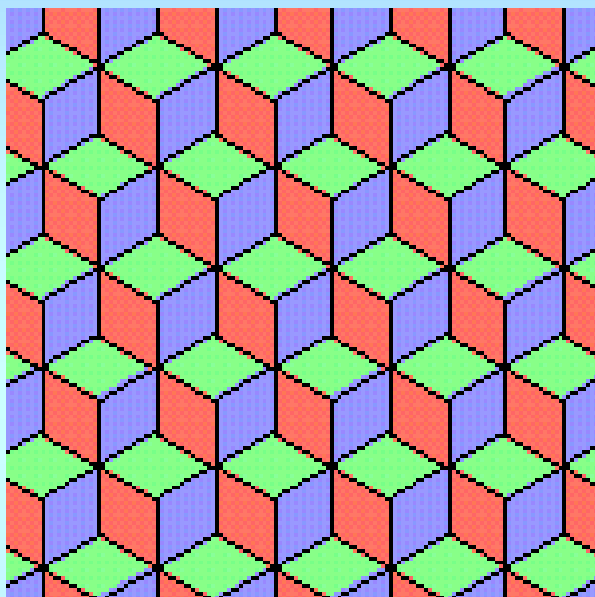


Požadavek: iracionální
směrnice přímky, např.
 $1/\tau$, kde $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$

Stejný výsledek dá tzv. Fibonacciho posloupnost vytvořená substitucemi $\{S \rightarrow L, L \rightarrow LS\}$ z výchozího řetězce, např.

$w_0 = S$	$w_4 = LSLLS$
$w_1 = L$	$w_5 = LSLLSLSL$
$w_2 = LS$	$w_6 = LSLLSLSLLS$
$w_3 = LSL$	$w_7 = LSLLSLSLLSLS$ atd.

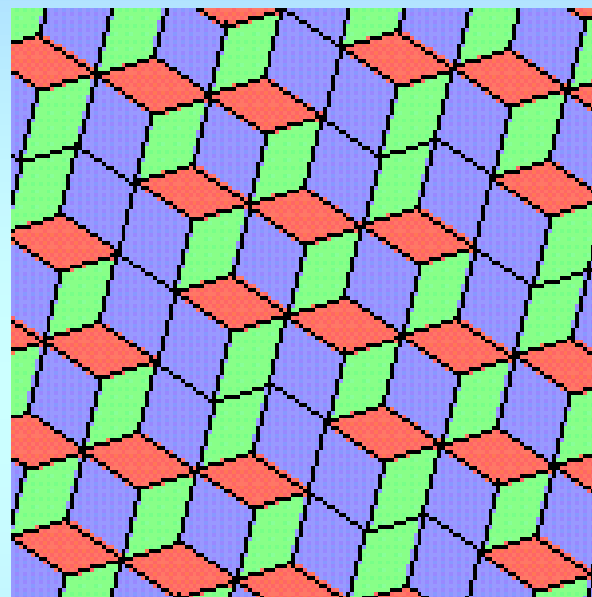
Konstrukce 2-D pokrytí:



racionální indexy roviny



translační symetrie



iracionální indexy roviny



bez translační symetrie

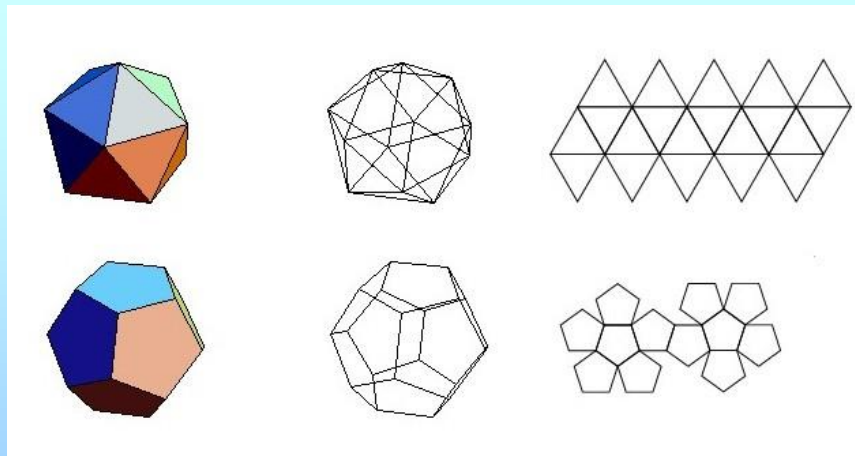
Pokračování analogie v 3-D prostoru: neperiodické vyplnění prostoru lze vygenerovat jako projekci periodické struktury ve vyšší dimenzi:

Dekagonální kvazikrystaly: projekce 5-D do 3-D

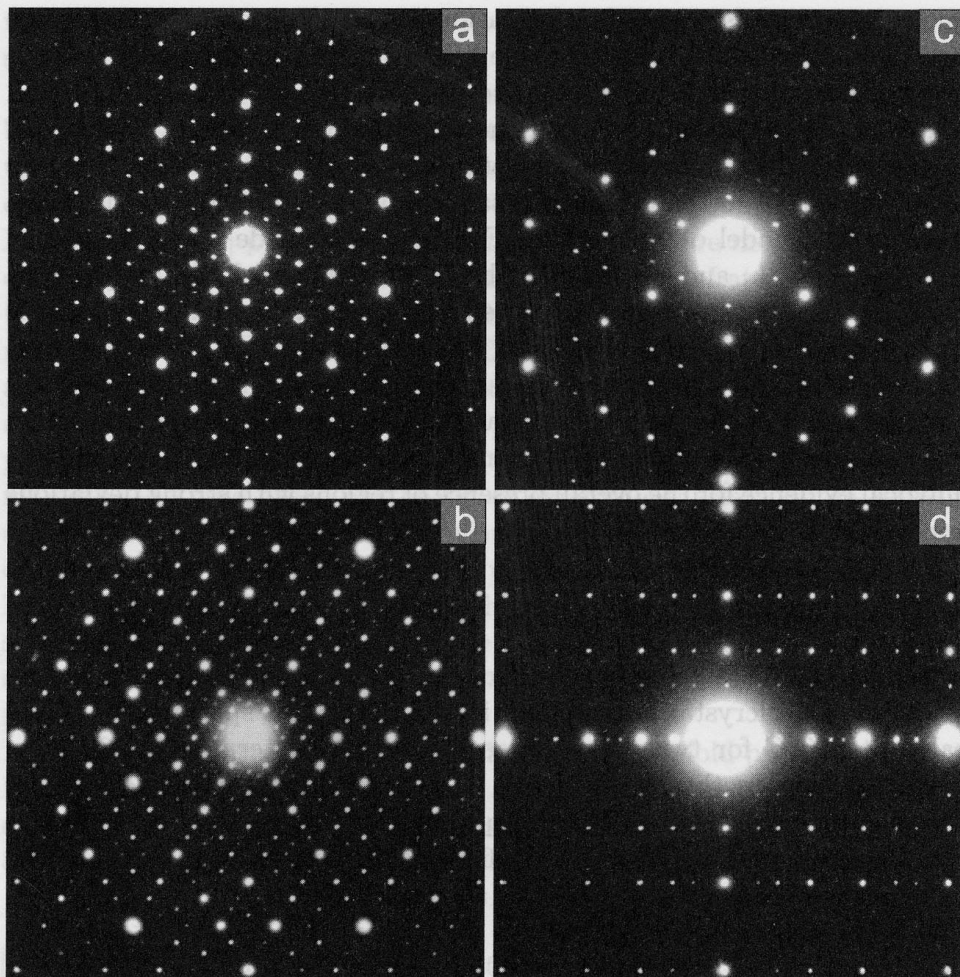
Ikosaedrální kvazikrystaly: projekce 6-D do 3-D

Tento postup se používá i k simulaci a interpretaci difrakčních obrazců kvazikrystalů.

(geometrie, symetrie, názvosloví – viz např. mathworld.wolfram.com)



Difrakční obrazce kvazikrystalů



SAED patterns of $i\text{-Al}_{70}\text{Mn}_9\text{Pd}_{21}$ in the 5-fold (a), 2-fold (b), and 3-fold projection direction (c), and a direction normal to a mirror plane (d)

QuaRef v1.0
(C) JCrystalSoft, 2002
<http://www.jcrystal.com/steffenweber>
<http://www.jcrystal.com>

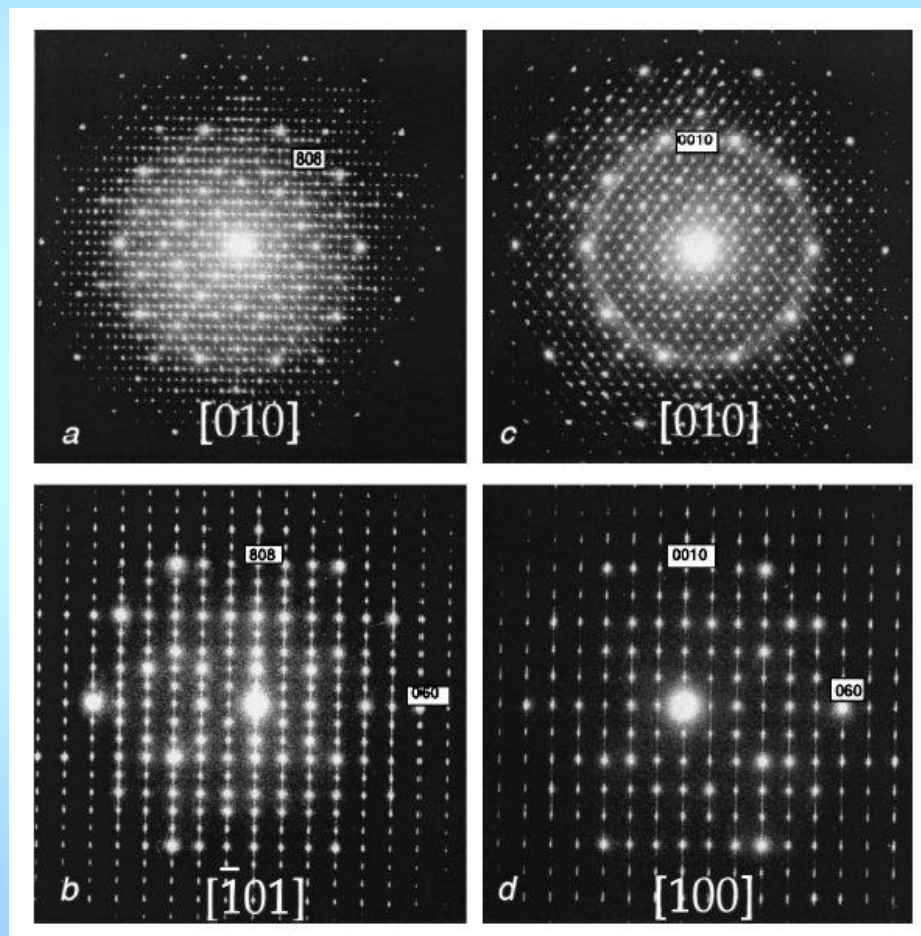
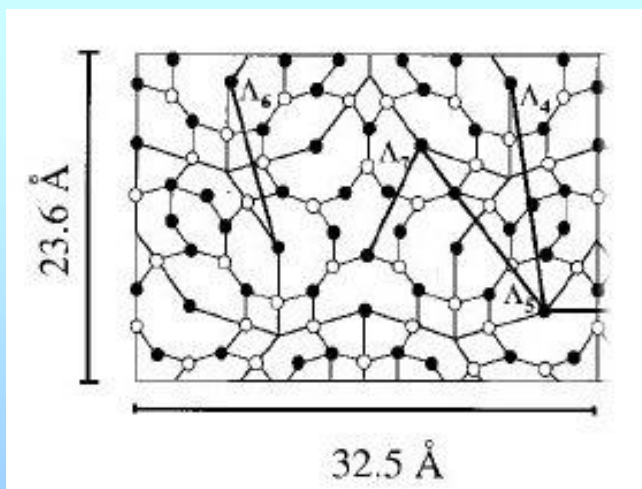
References

- A.Yamamoto: Acta Cryst., A52, (1996), 509-560
- W.Steurer: Zeitschrift f.Krist., 190, (1990), 179-234
- Rabson, Mermin, Rokhsar, Wight: Rev.Mod.Phys., Vol.63, No.3, (1991)

OK

Kvazikrystalické aproximanty: struktury s translační periodicitou a velkými mřížkovými parametry. Difrakční obrazce připomínají difrakce z kvazikrystalů.

Příklad: ortorombická mřížka
fáze Al-Cr-Fe



Databáze krystalových struktur

$\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$			Structure Type $\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$	Pearson Symbol $oP56$	Space Group $Pnma$	No. 62
$a = 1.6983(6) \text{ nm}$	$b = 0.4752(2) \text{ nm}$	$c = 0.9070(3) \text{ nm}$				
M1	4c	.m.	$x = 0.1134$	$y = 1/4$	$z = 0.0737$	occ. = 1
M2	4c	.m.	$x = 0.2547$	$y = 1/4$	$z = 0.1363$	occ. = 1
M3	4c	.m.	$x = 0.1578$	$y = 1/4$	$z = 0.3257$	occ. = 1
M4	4c	.m.	$x = 0.1819$	$y = 1/4$	$z = 0.6058$	occ. = 1
M5	4c	.m.	$x = 0.3253$	$y = 1/4$	$z = 0.6650$	occ. = 1
M6	4c	.m.	$x = 0.4536$	$y = 1/4$	$z = 0.4746$	occ. = 1
M7	4c	.m.	$x = 0.4047$	$y = 1/4$	$z = 0.1988$	occ. = 1
M8	4c	.m.	$x = 0.0780$	$y = 1/4$	$z = 0.8152$	occ. = 1
M9	4c	.m.	$x = 0.3650$	$y = 1/4$	$z = 0.9383$	occ. = 1
M10	4c	.m.	$x = 0.0355$	$y = 1/4$	$z = 0.5202$	occ. = 1
M11	8d	1	$x = 0.5375$	$y = 0.9986$	$z = 0.2504$	occ. = 1
M12	8d	1	$x = 0.2883$	$y = 0.0008$	$z = 0.3868$	occ. = 1

Miscellaneous: $d_m = 9.064 \text{ g/cm}^3$, $d_x = 9.28 \text{ g/cm}^3$

Diffraction data: Single crystal, Weissenberg, Mo, 200 reflections, $R = 0.166$

Comments: Authors gave structure in cab setting; M1-M12 = distribution of the atoms on the different point-sets see publication

Reference: D.P. Shoemaker, C.B. Shoemaker and F.C. Wilson, "The Crystal Structure of the P Phase, Mo-Ni-Cr. II. Refinement of Parameters and Discussion of Atomic Coordination." ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, 10, 1-14 (1957)

Krystalografické tabulky

INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

VOL. I. SYMMETRY GROUPS
VOL. II. MATHEMATICAL TABLES
VOL. III. PHYSICAL AND CHEMICAL TABLES

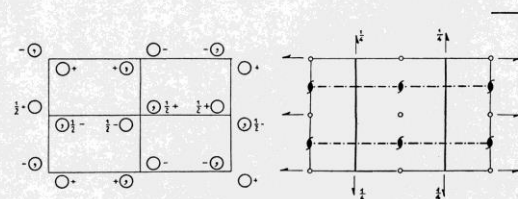
Published for
THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY
by
THE KYNOCH PRESS
BIRMINGHAM, ENGLAND
1952

Orthorhombic $m m m$

$P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$

No. 62

$P n m a$
 D_{2h}^{16}



Origin at $\bar{1}$

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

8 d $\bar{1}$ $x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} - y, z; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z.$

General:

hkl : No conditions
 Ok : $k+l=2n$
 $h0l$: No conditions
 $hk0$: $h=2n$
 $h00$: $(h=2n)$
 $Ok0$: $(k=2n)$
 $00l$: $(l=2n)$

4 c m $x, \frac{1}{2}, z; \bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z.$

Special: as above, plus
no extra conditions

4 b $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$

4 a $\bar{1}$ $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

hkl : $h+l=2n; k=2n$

Symmetry of special projections

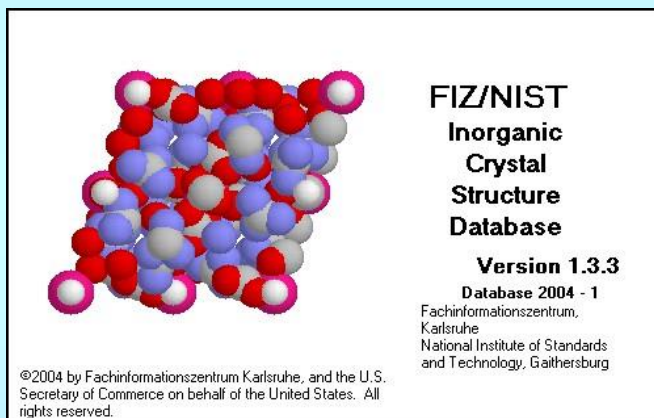
(001) pgm ; $a' = a/2, b' = b$

(100) cmm ; $b' = b, c' = c$

(010) pgg ; $c' = c, a' = a$

Softwarové nástroje (příklady)

ICSD (počítačová databáze)
+ vyhledávací software



SpaceGroup Explorer

Search

International Tables Vol.A (1983)
 International Tables Vol.I (1965)
 Hall

Debug

Info

Space Group 225 $Fm\bar{3}m$

Hall symbol: -F 4 2 3
Point group: m-3m
Laue group: m-3m
Crystal system: Cubic
Lattice symbol: F - centered
Extra info: None

Seminvariant vectors $(h+k+l) \text{ mod } (2)$

Mikrodifrakce

Běžná technika difrakce v TEM používá výběr difraktující oblasti pomocí selekční clony (SAD). Nejmenší difraktující oblast je pak v řádu desetin μm .

Chceme-li vybrat oblast menší, lze toho docílit zkoncentrováním dopadajícího svazku do velikosti řádu desítek či jednotek nm. Pak se ale konvergence svazku (původně velmi malá, cca 0.05 mrad) zvyšuje na hodnoty srovnatelné s Braggovým úhlem a difrakční stopy se mění v disky.

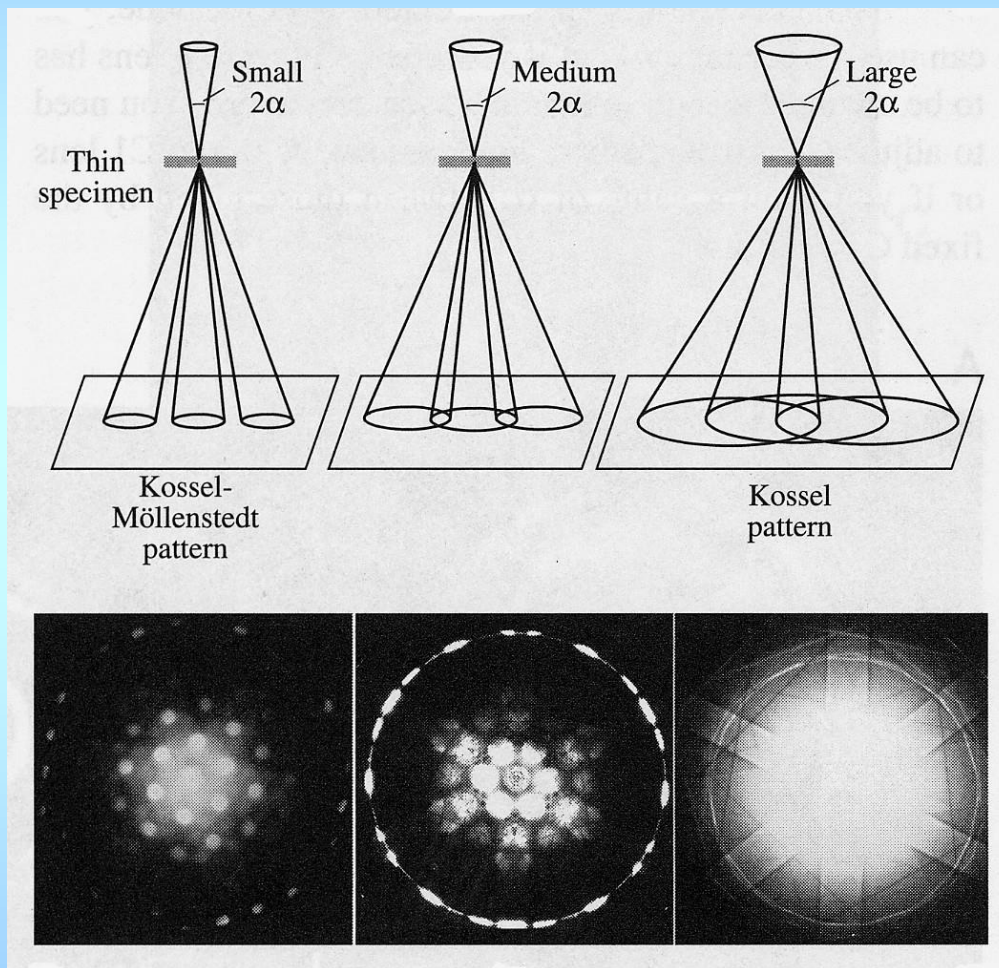
Mluvíme o difrakci v konvergentním svazku (CBED).

Jinou možností realizace zmenšení difraktující oblasti je tzv. metoda rotujícího svazku („rocking-beam“), umožněná konstrukcí STEM. Dopadající svazek tvoří kužel s určitým vrcholovým úhlem, registruje se intenzita světlého pole.

Další možností je zařazení třetího kondenzoru, který provádí zmenšení obrazu kondenzorové clony na vzorku a tím výběr malé oblasti s paralelním svazkem (nanoprobe).

Obecná poznámka: souvislost lokalizace v reálném a recipročním prostoru.

Typy CBED obrazců



Srovnání SAD a CBED:

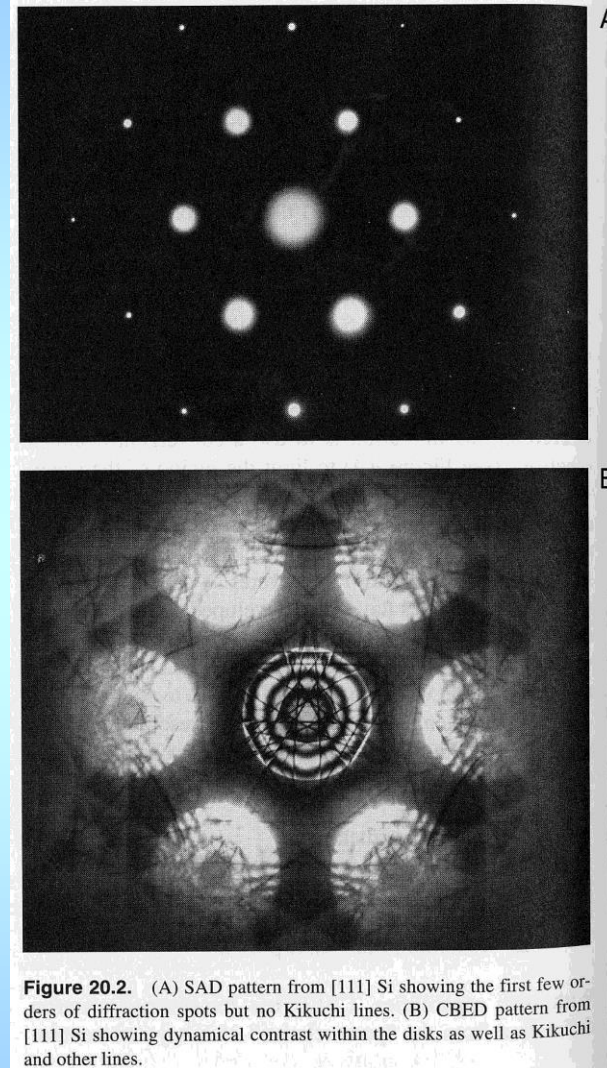
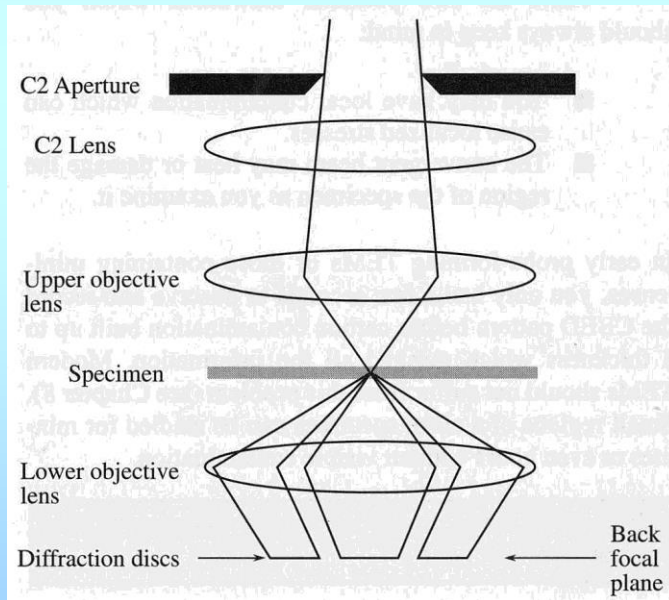
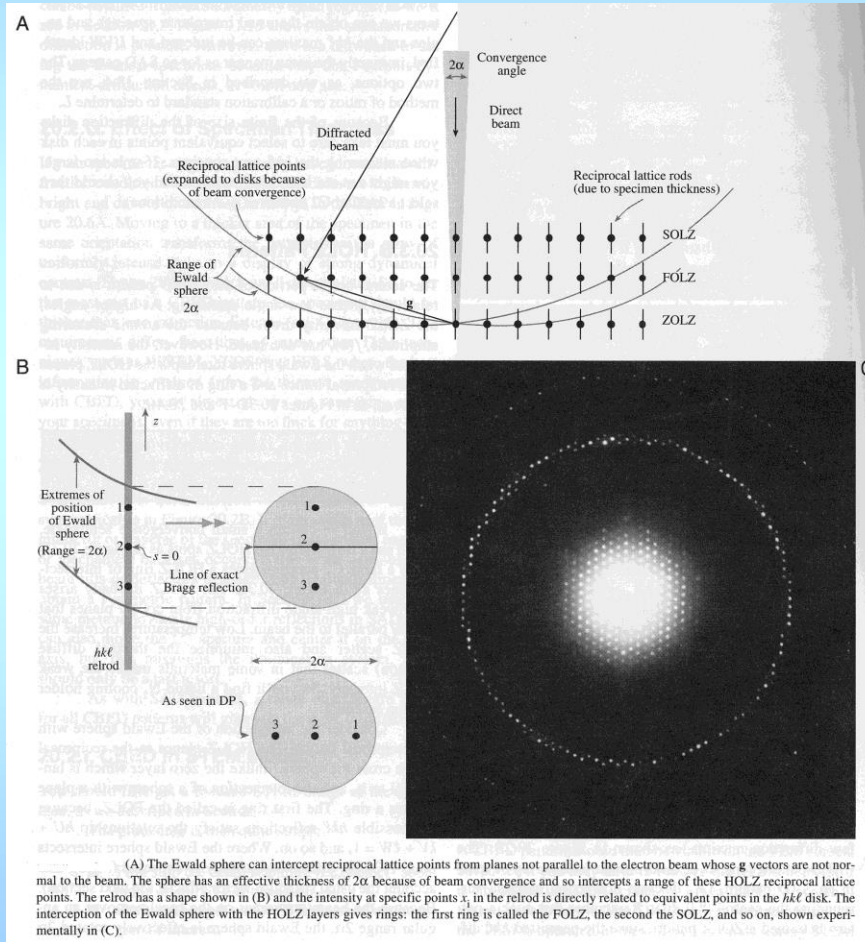


Figure 20.2. (A) SAD pattern from [111] Si showing the first few orders of diffraction spots but no Kikuchi lines. (B) CBED pattern from [111] Si showing dynamical contrast within the disks as well as Kikuchi and other lines.

Detaily v centrálním disku CBED: HOLZ linie

(High Order Laue Zone lines, analogické Kikuchiho liniím)



(A) The Ewald sphere can intercept reciprocal lattice points from planes not parallel to the electron beam whose g vectors are not normal to the beam. The sphere has an effective thickness of 2α because of beam convergence and so intercepts a range of these HOLZ reciprocal lattice points. The reloid has a shape shown in (B) and the intensity at specific points s in the reloid is directly related to equivalent points in the hkl disk. The interception of the Ewald sphere with the HOLZ layers gives rings; the first ring is called the FOLZ, the second the SOLZ, and so on, shown experimentally in (C).

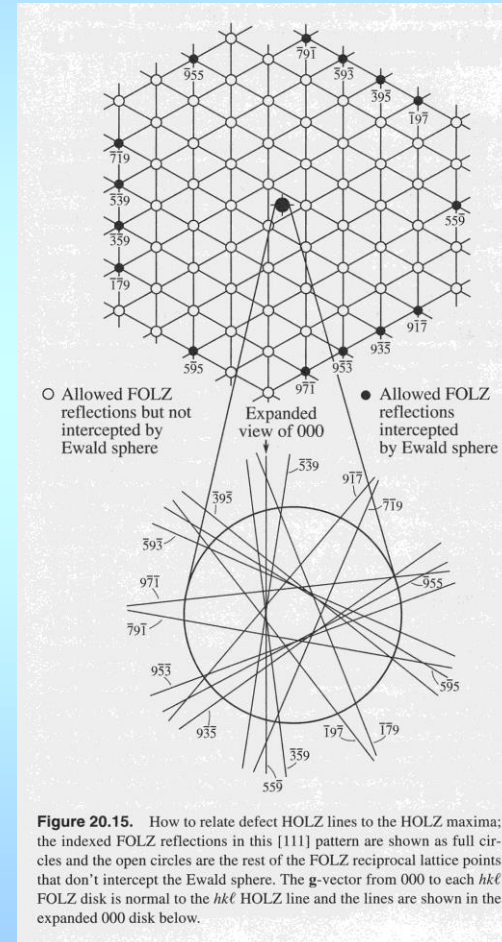


Figure 20.15. How to relate defect HOLZ lines to the HOLZ maxima: the indexed FOLZ reflections in this [111] pattern are shown as full circles and the open circles are the rest of the FOLZ reciprocal lattice points that don't intercept the Ewald sphere. The g -vector from 000 to each hkl FOLZ disk is normal to the hkl HOLZ line and the lines are shown in the expanded 000 disk below.

Kikuchiho linie kontra HOLZ linie (mechanismus vzniku)

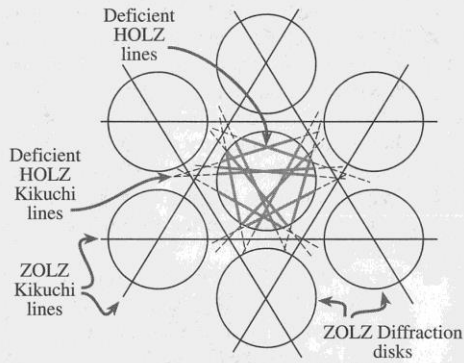
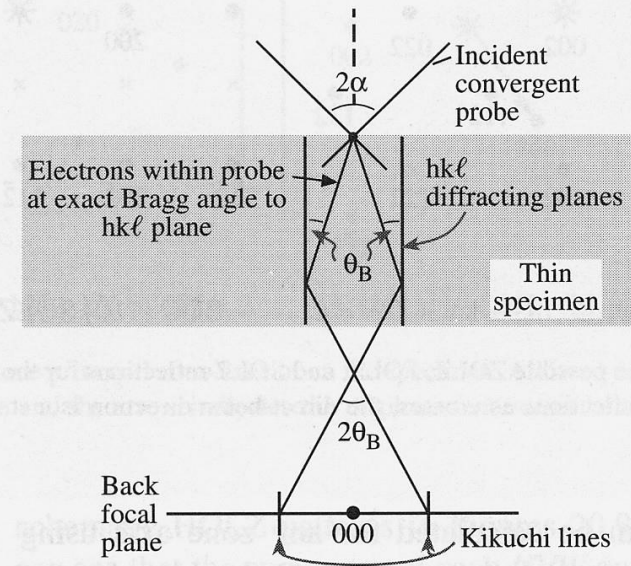
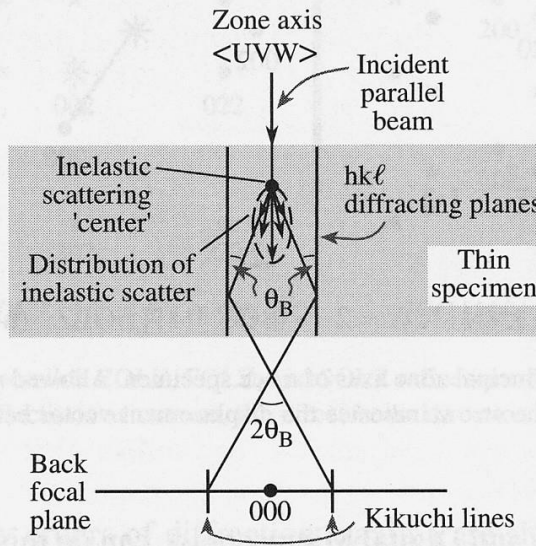
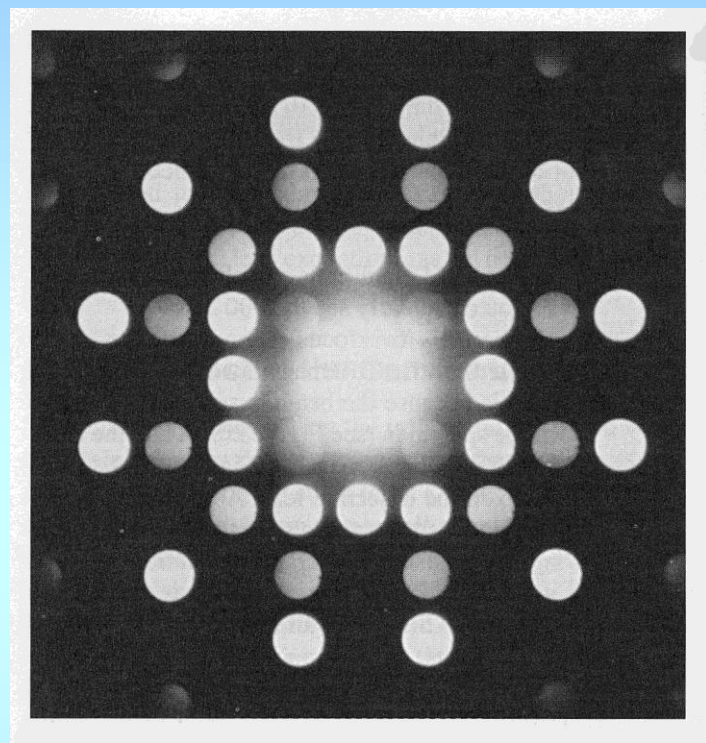


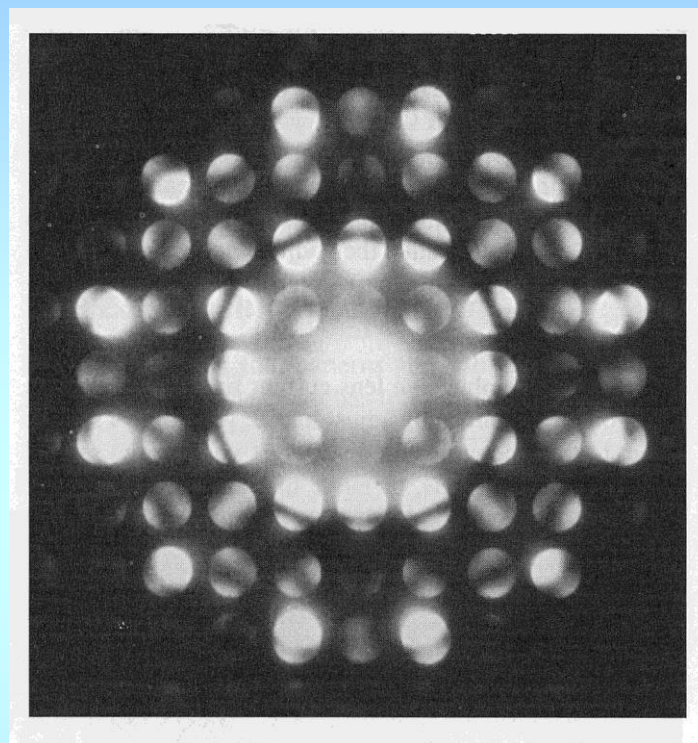
Figure 20.13. The relationship between Kikuchi lines and HOLZ lines is shown in this schematic of a [111] CBED pattern from an fcc crystal. The three principal pairs of $2\bar{2}0$ 110 ZOLZ Kikuchi lines show sixfold symmetry and bisect the \mathbf{g} -vectors from 000 to the $2\bar{2}0$ ZOLZ disks. The inelastic HOLZ defect Kikuchi lines are shown in the region between the ZOLZ diffraction disks and the elastic HOLZ defect lines are present within the 000 disk only. Compare this schematic with the experimental pattern back in Figure 20.2B.



Informace obsažená v CBED obrazcích



mikrodifrakce z tenké oblasti



mikrodifrakce z tlustší oblasti, kde hrají roli dynamické efekty

CBED obsahuje 3-D informaci, oproti SAD udává navíc symetrii intenzity uvnitř disků, která odráží symetrii krystalu.

Metoda CBED může být využita k jednoznačnému stanovení bodové grupy a dokonce i prostorové grupy krystalu (používá se informace o symetrii celého obrazce, centrálního disku i difraktovaných disků).

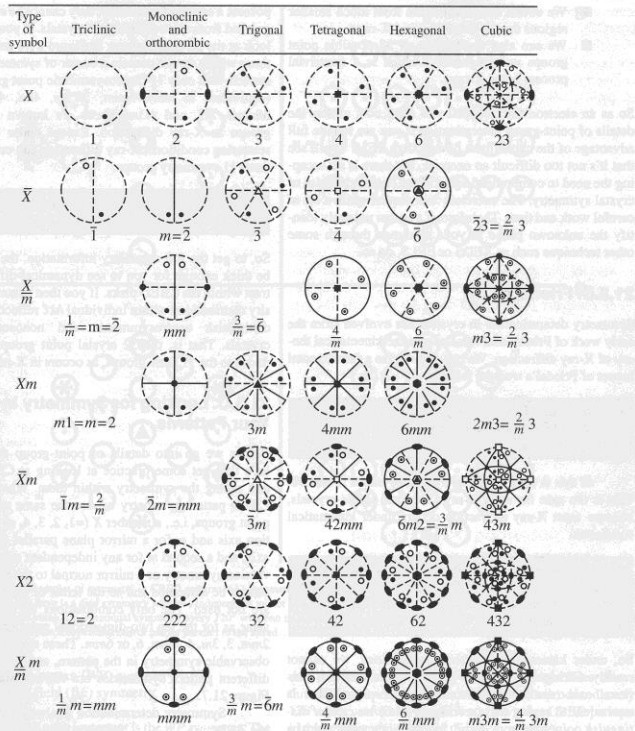


Figure The 32 crystal point groups represented by stereograms showing the operation of rotational, mirror, and inversion symmetry elements on a general pole hkl . The international notation describing the point groups is given under each of the stereograms.

Table CBED Pattern Symmetries

Diffraction Group	Bright Field	Whole Pattern	Dark Field		$\pm G$		Projection-Diffraction Group
			General	Special	General	Special ^a	
1	1	1	1	none	1	none	1 _R
1 _R	2	1	2	none	1	none	1 _R
2	2	2	1	none	2	none	2 _{1R}
2 _R	1	1	1	none	2 _R	none	2 _{1R}
2 _{1R}	2	2	2	none	2 _{1R}	none	2 _{1R}
m _R	m	1	1	m	1	m _R	m _{1R}
m	m	m	1	m	1	m	m _{1R}
m _{1R}	2mm	m	2	2mm	1	m _{1R}	m _{1R}
2 _R m _R	2mm	2	1	m	2	—	2mm1 _R
2mm	2mm	2mm	1	m	2	—	2mm1 _R
2 _R mm _R	m	m	1	m	2 _R	—	2mm1 _R
2mm1 _R	2mm	2mm	2	2mm	2 _{1R}	—	2mm1 _R
4	4	4	1	none	2	none	4 _{1R}
4 _R	4	2	1	none	2	none	4 _{1R}
4 _{1R}	4	4	2	none	2 _{1R}	none	4 _{1R}
4m _R m _R	4mm	4	1	m	2	—	4mm1 _R
4mm	4mm	4mm	1	m	2	—	4mm1 _R
4 _R mm _R	4mm	2mm	1	m	2	—	4mm1 _R
4mm1 _R	4mm	4mm	2	2mm	2 _{1R}	—	4mm1 _R
3	3	3	1	none	1	none	3 _{1R}
3 _{1R}	6	3	2	none	1	none	3 _{1R}
3m _R	3m	3	1	m	1	m _R	3m _{1R}
3m	3m	3m	1	m	1	m	3m _{1R}
3m1 _R	6mm	3m	2	2mm	1	m _{1R}	3m _{1R}
6	6	6	1	none	2	none	6 _{1R}
6 _R	3	3	1	none	2 _R	none	6 _{1R}
6 _{1R}	6	6	2	none	2 _{1R}	none	6 _{1R}
6m _R m _R	6mm	6	1	m	2	—	6mm1 _R
6mm	6mm	6mm	1	m	2	—	6mm1 _R
6 _R mm _R	3m	3m	1	m	2 _R	—	6mm1 _R
6mm1 _R	6mm	6mm	2	2mm	2 _{1R}	—	6mm1 _R

^aWhere a dash appears, the special symmetries can be deduced from columns 5 and 6 of this table (or from Table 1 in Buxton *et al.* 1976).

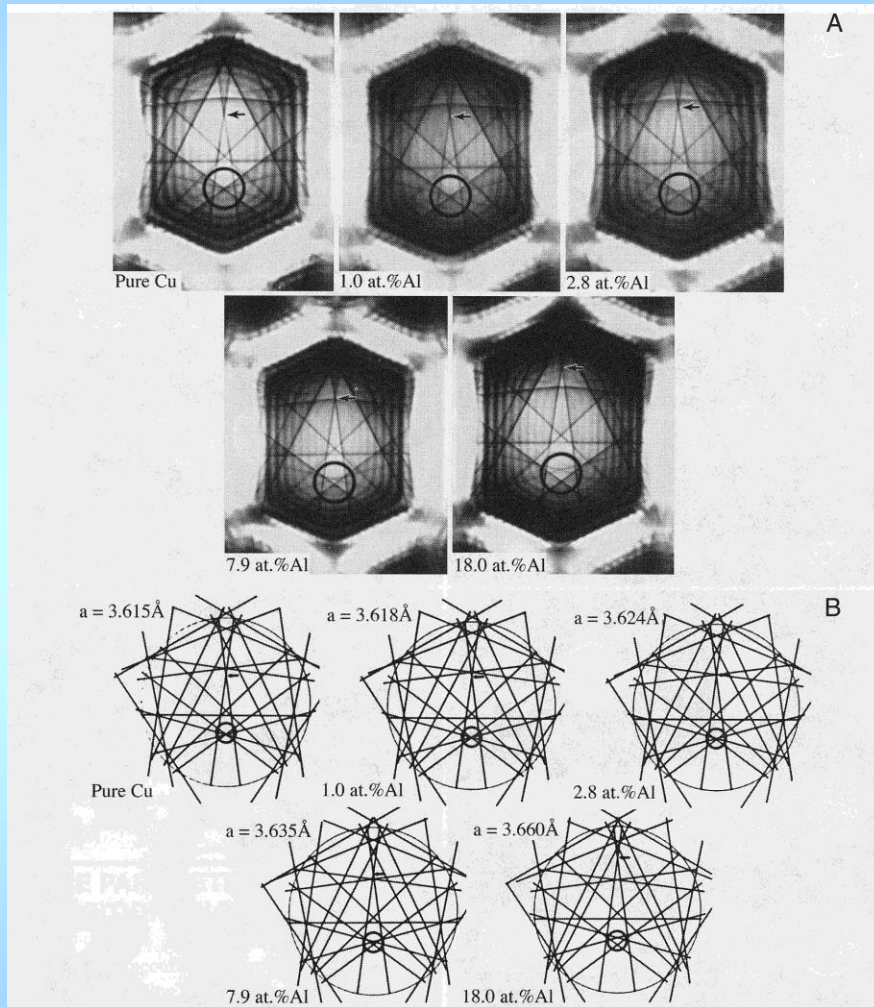
Další použití metody CBED

$$|\vec{g}| = \frac{1}{d}, \quad |\Delta\vec{g}| = -\frac{\Delta d}{d^2}$$

Čím menší d , tím větší $|\Delta\vec{g}|$ při stejném $|\Delta d|$.

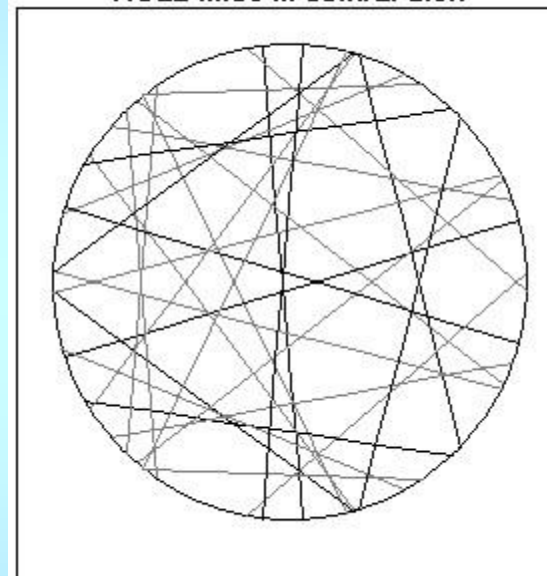
Citlivost pozice HOLZ linií na malé změny mřížkových parametrů umožňuje měřit:

- mřížkové parametry, zejména jejich lokální relativní změny
- mřížkový misfit (semi)koherentních fází
- lokální distorze mřížky (vliv pnutí, uspořádání atomů, změny lokálního chemického složení)



ukázka simulací

HOLZ lines in central disk



Precesní difrakce: omezení silných dynamických efektů

