

Kinematická teorie elektronové difrakce

- Rozptyl elektronů na atomu a na krystalové mřížce.
- Reciproká mřížka.
- Elektronová difrakce krystalických a amorfních objektů.
- Bodový a kruhový difraktogram.
- Braggova rovnice.
- Laueovy zóny.
- Ewaldova konstrukce.
- Kikuchiovy linie.
- Základní úlohy elektronové difrakce.

Úvodní poznámky:

- pojem difrakce vychází z vlnového pojetí elektronu
- k čemu je difrakce použitelná:
 - rozlišení krystalické látky od amorfní,
 - určení krystalové struktury,
 - určení velikosti a tvaru krystalických oblastí,
 - ...

Jak se liší elektronový svazek od RTG:

- vlnová délka
- intenzita rozptylu na atomech pevné látky
- lepší manipulovatelnost el. svazku díky náboji

Rozptyl na izolovaném atomu je :

- Elastický – vlnová délka se nemění
- Koherentní – fázový posuv mezi dopadající a rozptýlenou vlnou je stejný pro stejný druh atomů
- Tak slabý, že sekundární rozptyl již rozptýlené vlny lze zanedbat
- Celková intenzita difraktovaných vln je tak slabá, že intenzita dopadající vlny se prakticky nemění.

Rozptyl elektronů na atomu: letící elektron je ovlivněn potenciálovým polem atomu, změní směr (popř. i rychlost při nepružné srážce).

Z hlediska kvantové mechaniky je dopadající elektron popsán Schrödingerovou rovnicí

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_0 e} \nabla^2 \psi + (E + V) \psi = 0$$

eE ... celková energie elektronu, $-eV$... potenciální energie

pravděpodobnost výskytu el. v objemu $d\tau$ je $\psi\psi^* d\tau$

Pro $V=\text{konst}$ je řešením rovinná vlna $\psi = Ae^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}$,

kde

$$k = \left(2m_0 (E + V) / h^2 \right)^{1/2}$$

Potenciál atomu v místě r_i vyjádříme pomocí rozložení hustoty el. náboje atomu jako

$$V(r_i) = \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\tau_j$$

Typicky střední hodnota potenciálu $V \approx 10^{-4} E$, jde tedy o malou poruchu. V tomto (kinematickém) přiblížení platí:

rovinná vlna s vlnovým vektorem \vec{k} ($|\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$) dopadající na atom produkuje sférickou rozptýlenou vlnu

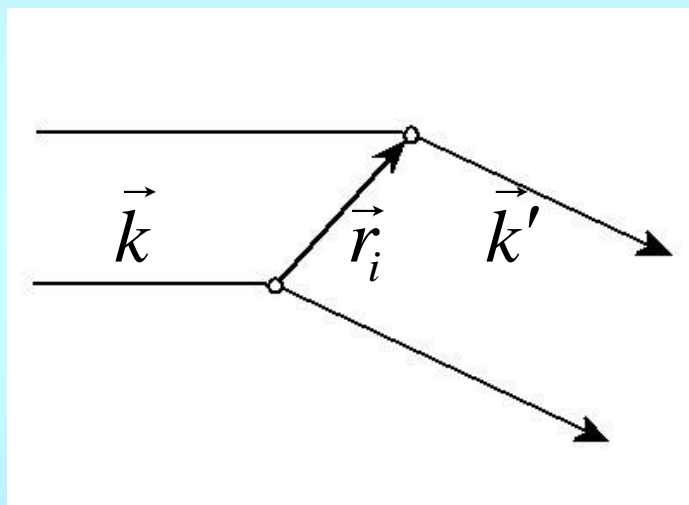
$$\psi_s(r) = f(\vartheta) \frac{\exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r})}{r}$$

jejíž amplituda je úměrná atomovému rozptylovému faktoru

$$f(\vartheta) = \frac{m_0 e^2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin \vartheta} \right)^2 (Z - f_x) \quad (\text{běžně } f(\vartheta) \approx 10^4 f_x, [\text{nm}])$$

Rozptyl elektronů na elementární buňce:

Krystal = elementární buňka periodicky opakovaná v prostoru
a obsazená atomy (3 délky, 3 úhly, 3N souřadnic atomů)



$$\psi_s(r) = \frac{\exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r})}{r} \times \sum_i f_i(\vartheta) \exp\left[2\pi i (\vec{k}' - \vec{k}) \vec{r}_i\right]$$



strukturní faktor

K maximální interferenci dochází tehdy, je-li fázový rozdíl

$$2\pi (\vec{k}' - \vec{k}) \vec{r}_i = 2\pi n$$

Vektor v krystalové mřížce s translační periodicitou je

$\vec{r} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$, kde \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} jsou základní mřížkové vektory (báze krystalové mřížky).

Podmínka interference

$$(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r} = n$$

je splněna právě tehdy, když

$$\boxed{\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}}$$
 , kde \vec{g} je vektor tzv. reciproké mřížky.

Pomocí vektorové báze v reálném prostoru $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

definujeme vektorovou bázi v reciprokém prostoru vztahy

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \quad \text{kde } V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$$

Vlastnosti:

- platí $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$, ostatní $\square \cdot \square^* = 0$
- transformace je reciproká
- speciální případy bází s vyšší symetrií (viz další strana)
- je snadné ukázat, že skutečně pro každý vektor reciproké mřížky

$$\vec{g}^* = m_1 \vec{a}^* + m_2 \vec{b}^* + m_3 \vec{c}^*$$

platí
$$\vec{g} \cdot \vec{r} = \left(n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \right) \left(m_1 \vec{a}^* + m_2 \vec{b}^* + m_3 \vec{c}^* \right) \in \mathbb{Z}$$

V triklinické (monoklinické) soustavě je reciproká mřížka opět triklinická (monoklinická).

Ortorombická, tetragonální a kubická mřížka:

$$\mathbf{a}^* \parallel \mathbf{a} \quad \mathbf{b}^* \parallel \mathbf{b} \quad \mathbf{c}^* \parallel \mathbf{c}$$

$$a^* = 1 / a \quad b^* = 1 / b \quad c^* = 1 / c$$

$$\alpha^* = \beta^* = \gamma^* = \pi / 2$$

Hexagonální (a trigonální):

$$\mathbf{c}^* \parallel \mathbf{c} \quad \mathbf{a}^* \text{ and } \mathbf{b}^* \in (\mathbf{a}, \mathbf{b})$$

$$a^* = b^* = 2 / (a \sqrt{3}) \quad c^* = 1 / c$$

$$\alpha^* = \beta^* = \pi / 2 \quad \gamma^* = \pi / 3$$

Další důležité a užitečné vlastnosti reciproké mřížky

Definice Millerových indexů
atomových rovin:
na obrázku je rovina (hkl) .

Platí:

$$(hkl) \perp \vec{g}_{hkl}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = |\vec{g}_{hkl}|$$

$$BA = \frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k}; \left(\frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k} \right) (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = 0; \dots \Rightarrow (hkl) \perp \vec{g}_{hkl}$$

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a} h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*}{|\vec{g}_{hkl}|} = \frac{1}{|\vec{g}_{hkl}|}$$

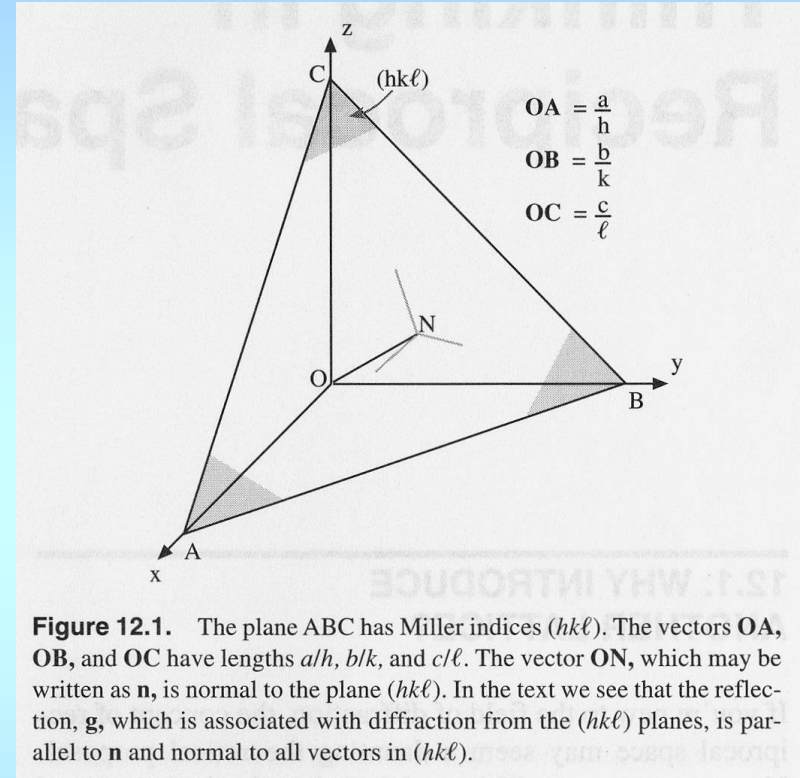
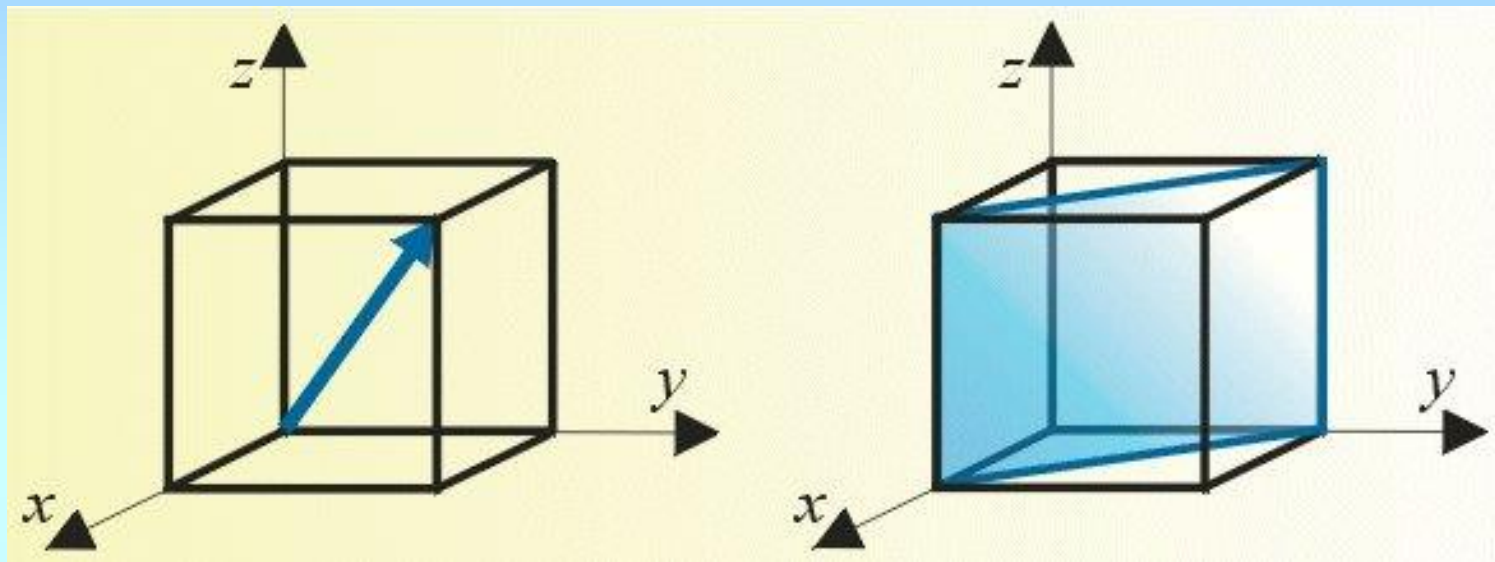


Figure 12.1. The plane ABC has Miller indices (hkl) . The vectors \mathbf{OA} , \mathbf{OB} , and \mathbf{OC} have lengths a/h , b/k , and c/l . The vector \mathbf{ON} , which may be written as \mathbf{n} , is normal to the plane (hkl) . In the text we see that the reflection, \mathbf{g} , which is associated with diffraction from the (hkl) planes, is parallel to \mathbf{n} and normal to all vectors in (hkl) .

Označení směrů a rovin krystalové mřížky:



$[uvw]$... směr (konkrétní)

$\langle uvw \rangle$... směry (všechny ekvivalentní)

(hkl) ... rovina (konkrétní)

$\{hkl\}$... rovina (všechny ekvivalentní)

Mezirovinná vzdálenost v systému rovin (hkl) u systémů s vyšší symetrií:

ortorombický $\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$

tetragonální $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

kubický $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

hexagonální $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2$

Osa zóny rovin = společná přímka systému určitých rovin

Další vztahy krystalové geometrie

Obecně:

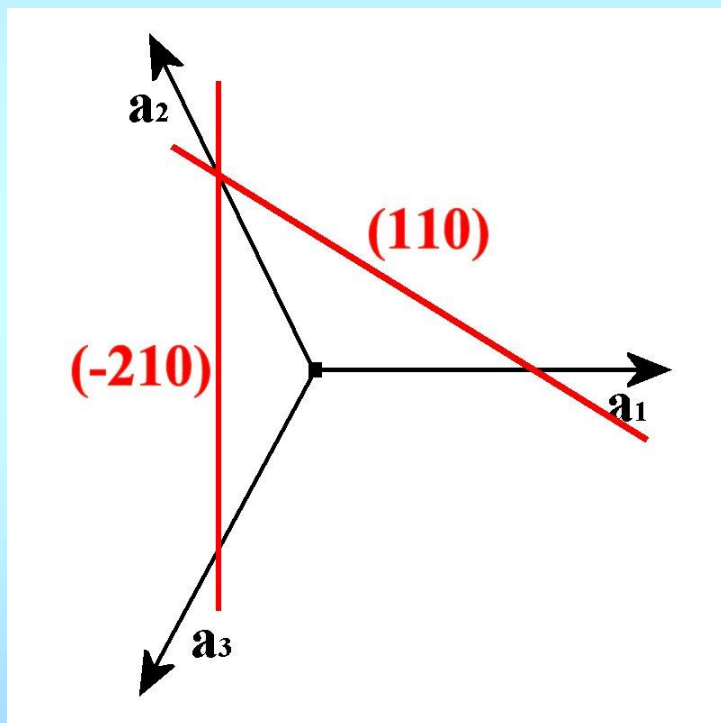
- Rovina (hkl) patří k zóně $[uvw]$, když $(hkl) \cdot [uvw] = 0$
- (hkl) patří k $[u_1v_1w_1]$ a $[u_2v_2w_2]$, když $(hkl) \parallel [u_1v_1w_1] \times [u_2v_2w_2]$
- $[uvw]$ obsahuje $(h_1k_1l_1)$ a $(h_2k_2l_2)$, když $[uvw] \parallel (h_1k_1l_1) \times (h_2k_2l_2)$

Je rovina (abc) kolmá na směr $[abc]$?

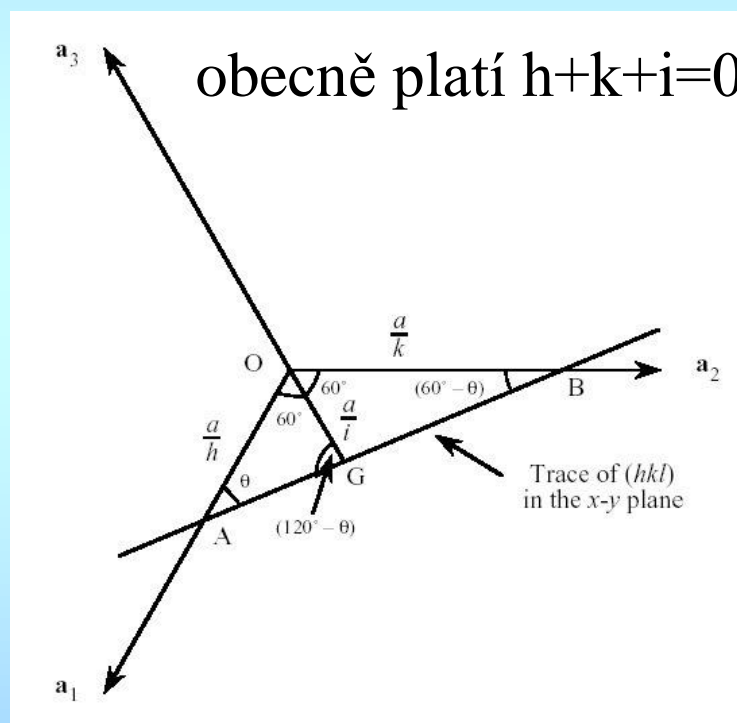
Specifika hexagonální mřížky:

Millerovy – Bravaisovy indexy pro označení rovin:

$(hkl) \rightarrow (h \ k \ i \ l)$, kde $i = -(h+k)$



$(\bar{2}110)$ $(11\bar{2}0)$



Specifika hexagonální mřížky - pokračování:

Jak provést rozšíření $[uvw]$ na $[UVJW]$ tak, aby při libovolné permutaci indexů U , V a J byly směry $[UVJW]$ krystalograficky ekvivalentní?

Zároveň chceme, aby skalární součin $[uvw] \cdot (hkl)$ dával stejný výsledek i ve tvaru $[UVJW] \cdot (hkil)$.

Vyhovuje transformace

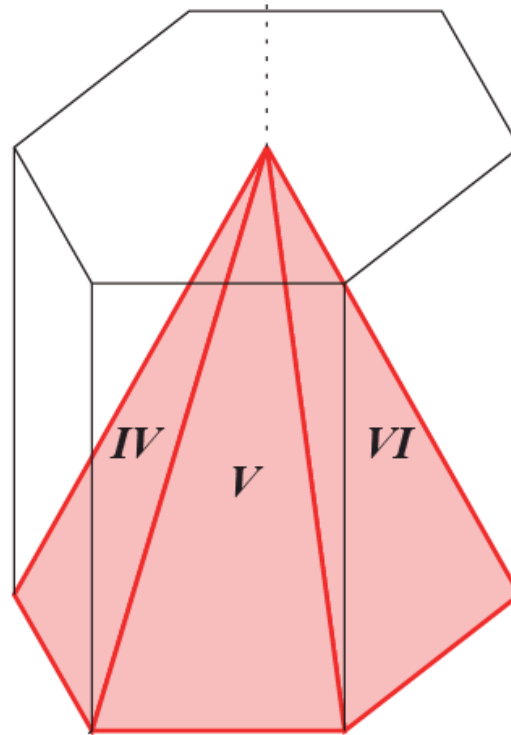
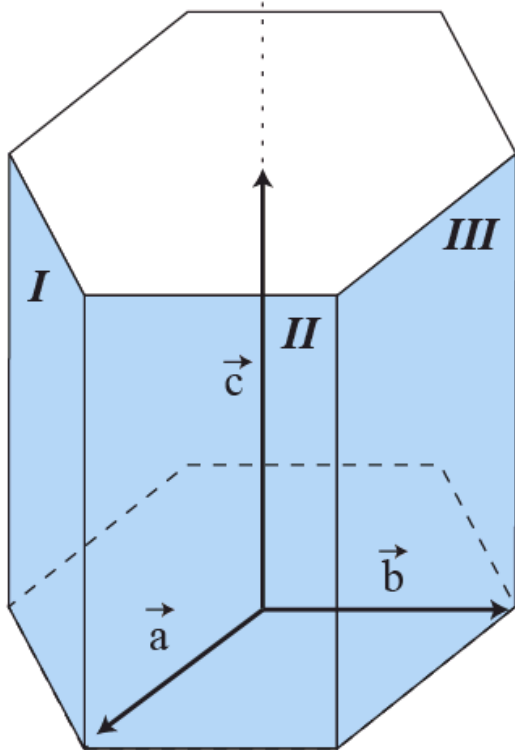
$$[UVJW] = \frac{1}{3} [2u - v, 2v - u, -(u + v), 3w]$$

a obráceně

$$[uvw] = [2U + V, U + 2V, W]$$

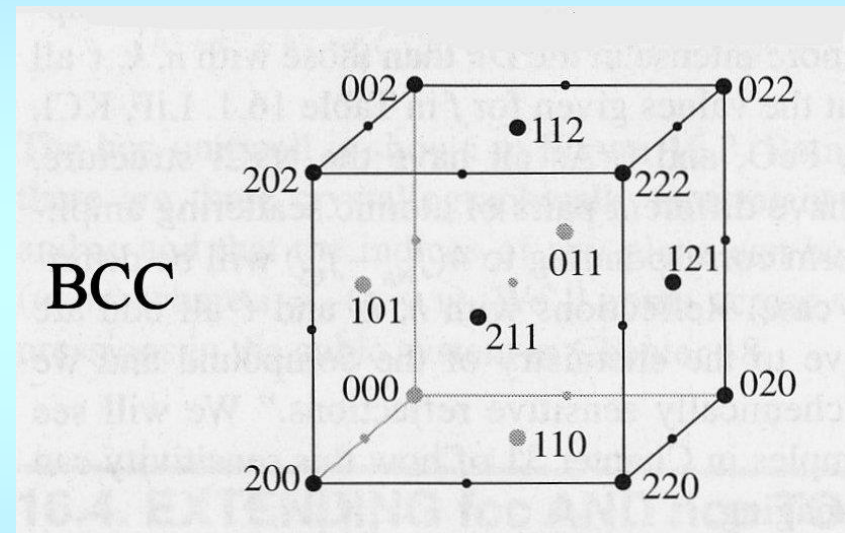
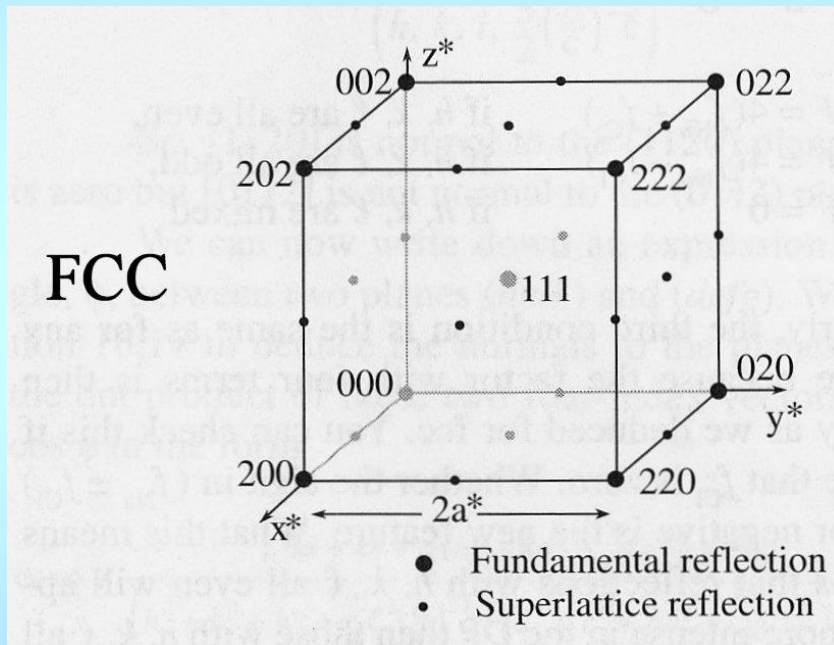
HEXAGONÁLNÍ MŘÍŽKA

3 nebo 4 indexy ?



	$(h\ k\ l)$	$(h\ k\ \bar{h}+k\ l)$
<i>I</i>		
<i>II</i>		
<i>III</i>		
<i>IV</i>		
<i>V</i>		
<i>VI</i>		

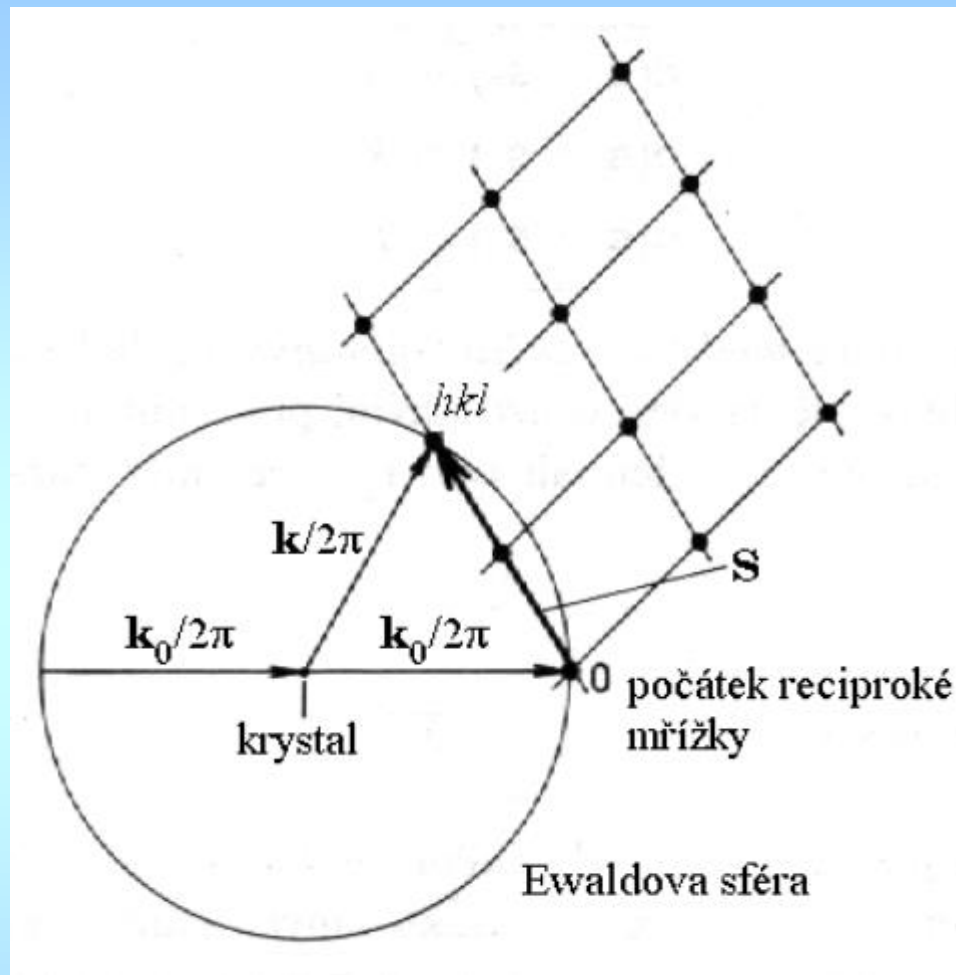
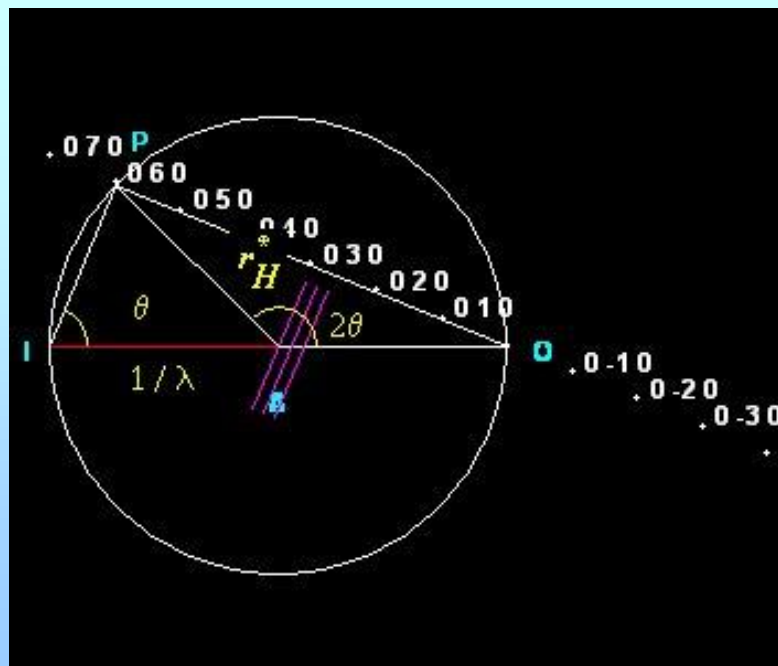
Z popisu krystalu (mřížkové parametry a rozmístění atomů v elementární buňce) jednoznačně vyplývá rozložení a intenzita „bodů“ v reciprokném prostoru.



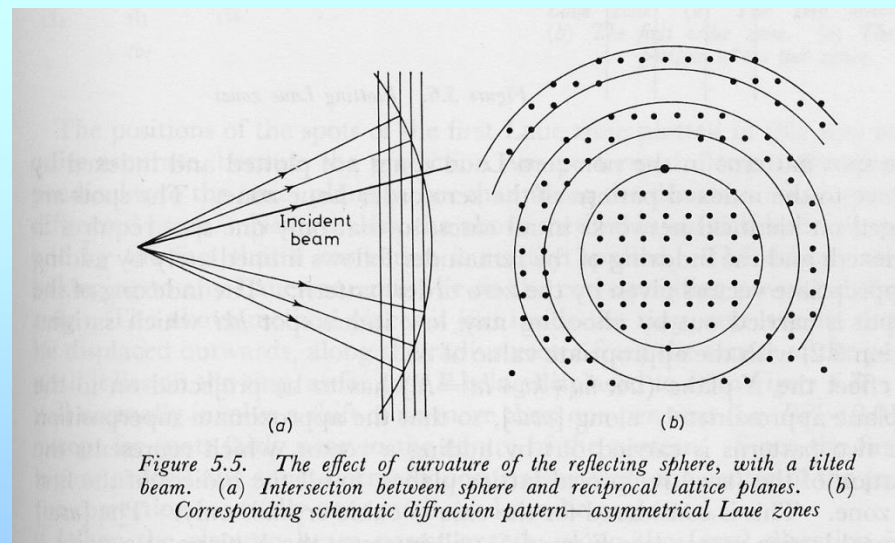
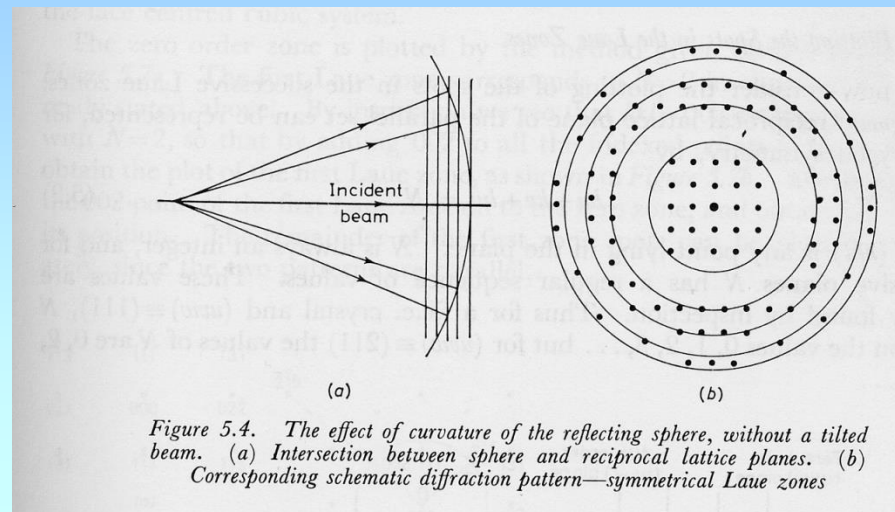
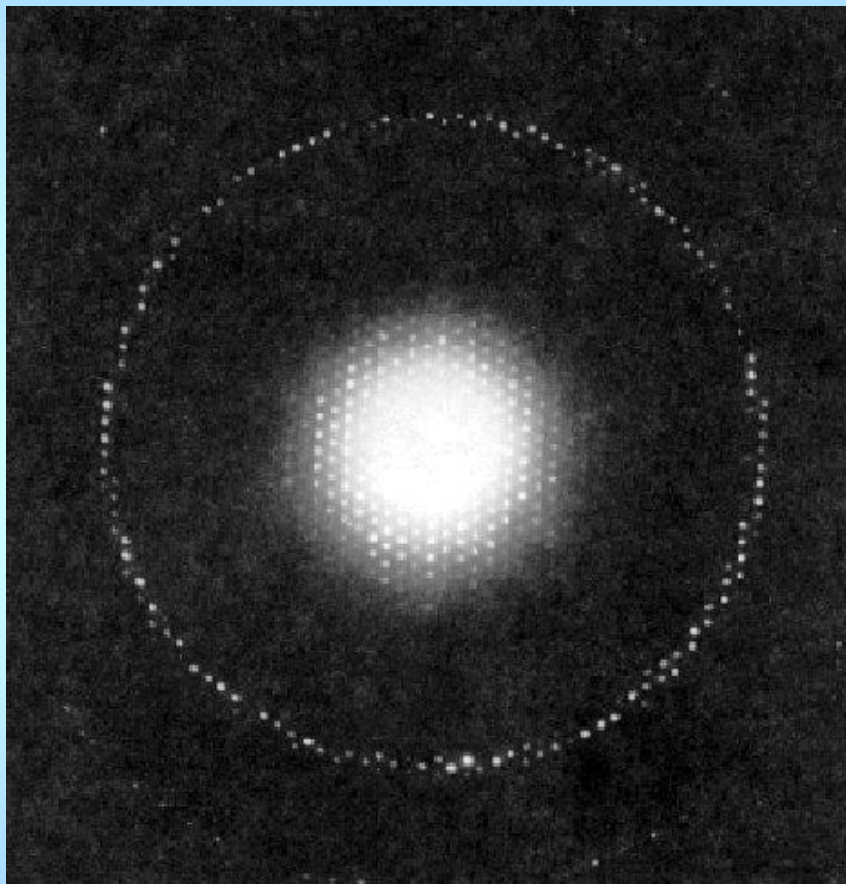
Výpočty jednoduchých struktur a další příklady (software Carine)

Krystal umístěn ve středu kulové plochy s poloměrem $1/\lambda$

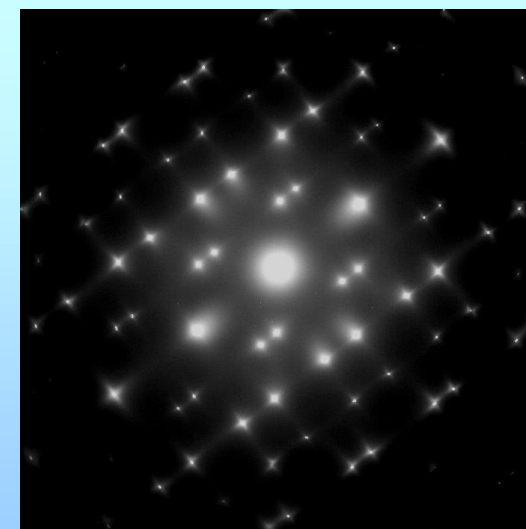
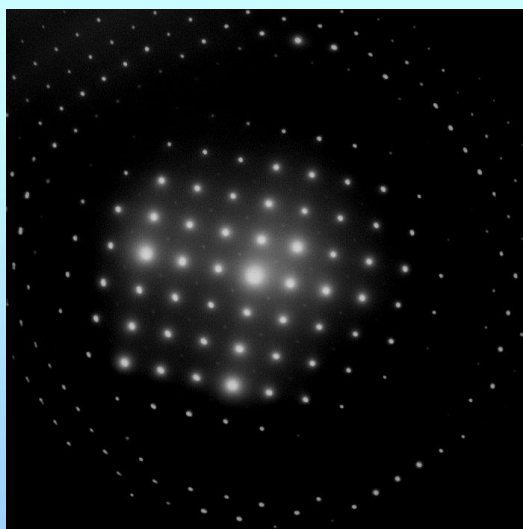
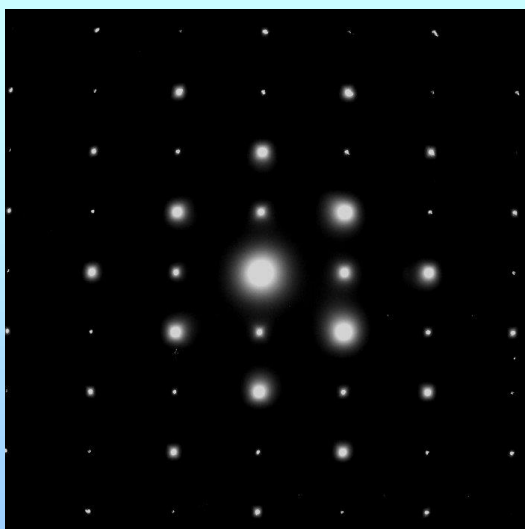
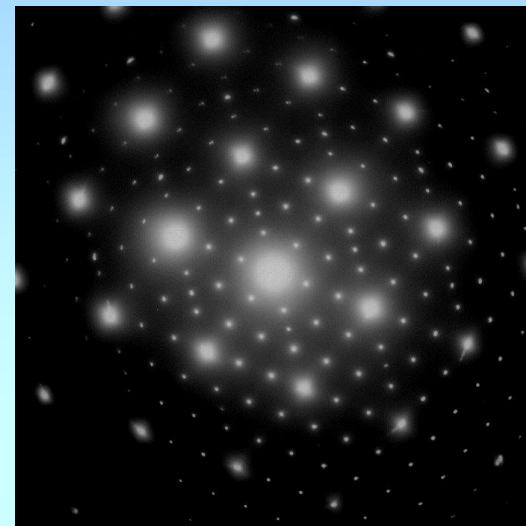
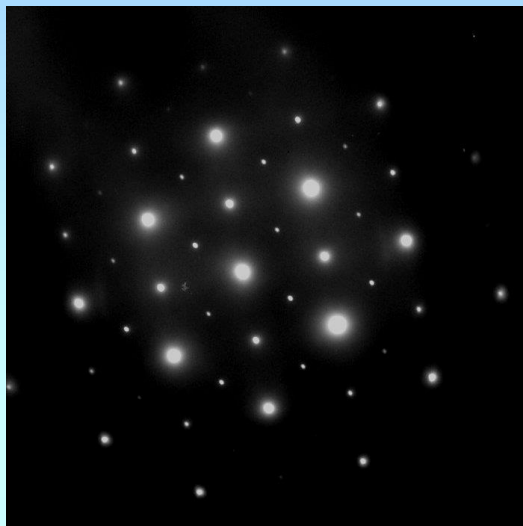
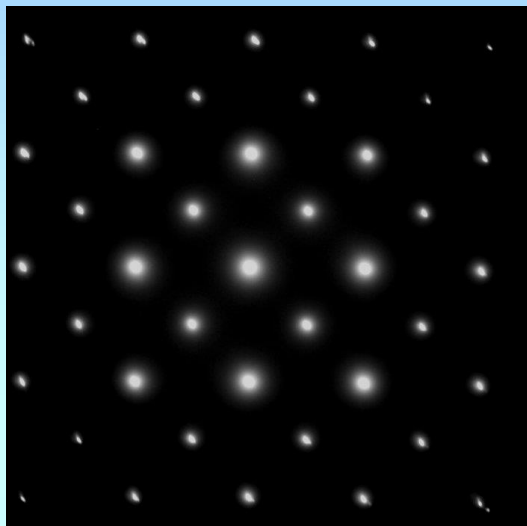
Body reciproké mříže uvnitř koule splňují Laueho difrakční podmínku



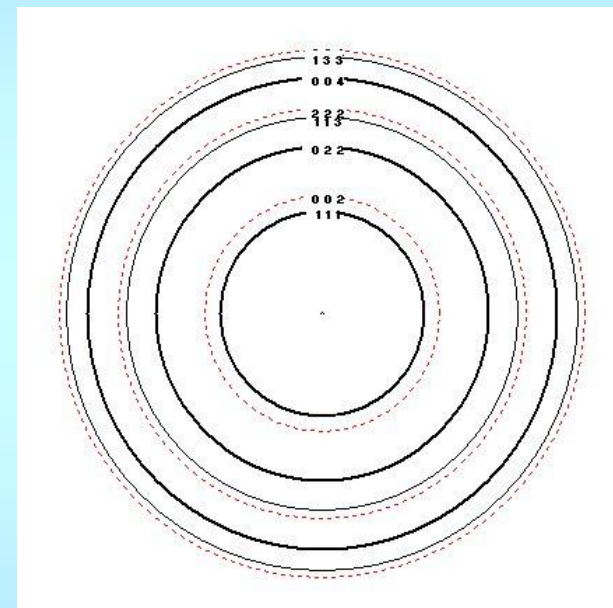
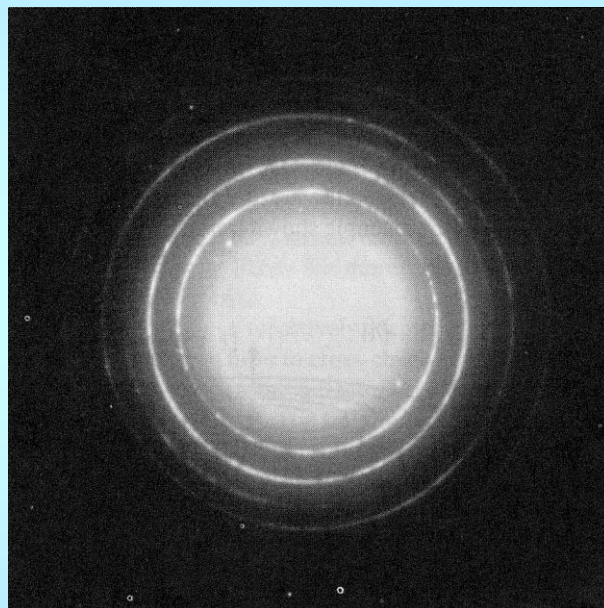
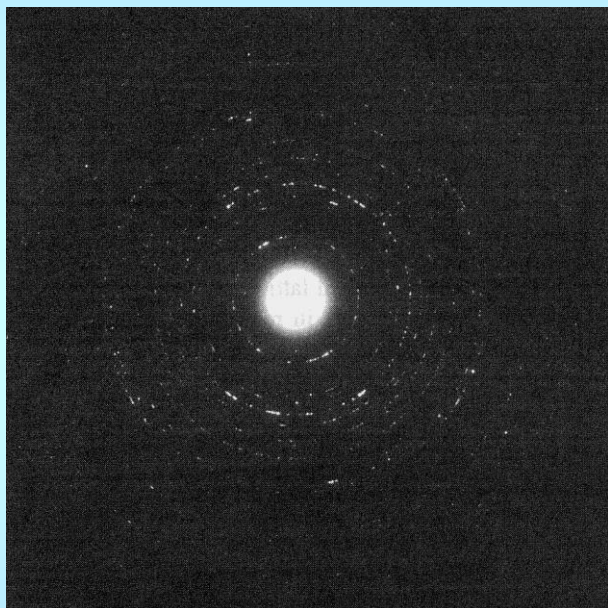
Laueovy zóny:



Bodový difraktogram z monokrystalu je *rovinný řez* recipročnou mřížkou (Laueova difrakce).



Na jemnozrnném polykrystalickém vzorku vzniká **kruhový difraktogram** (Debyeova difrakce).



Na **amorfním vzorku** vzniká kruhově symetrický difraktogram se spojitým rozdělením intenzity v radiálním směru:

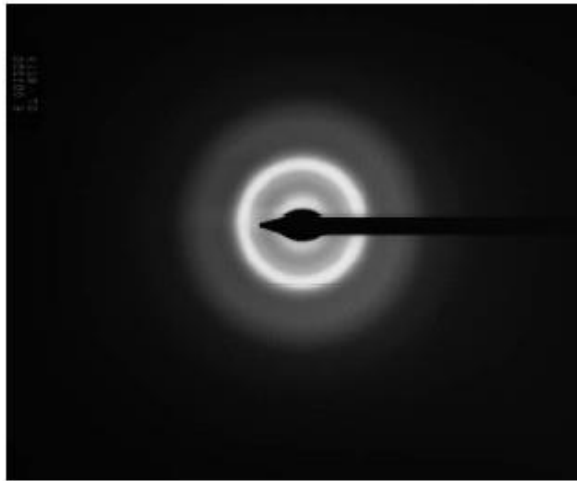


Fig. 3. Electron diffraction pattern taken from the cross section of the 2 mm thick $\text{Cu}_{44}\text{Zr}_{36}$ cast strip. Same result across the whole specimen.

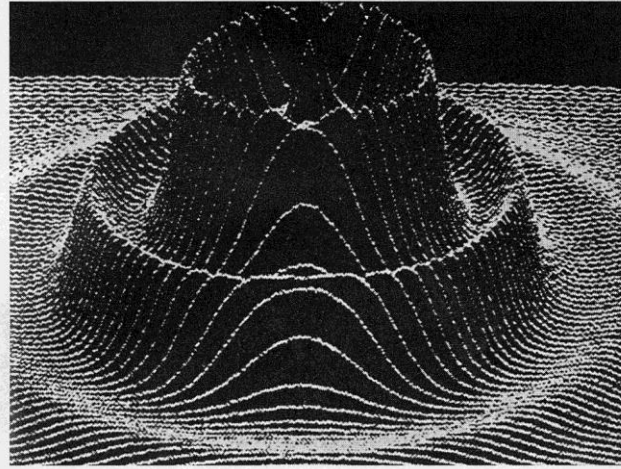


Figure 18.13. A computer plot of the diffracted-intensity distribution from an amorphous structure, showing diffuse rings of intensity. The direct-beam intensity is off scale.

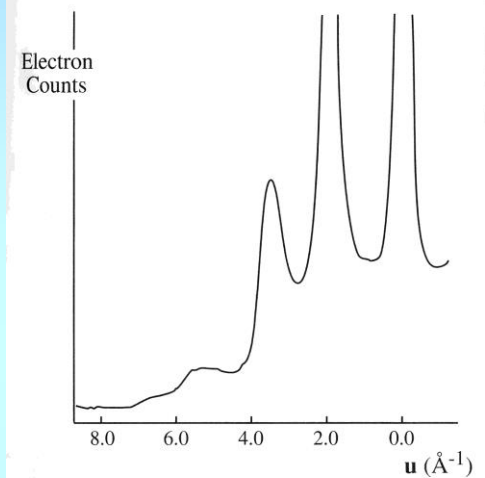


Figure 18.12. An intensity profile across an energy-filtered diffraction pattern from amorphous Si obtained by scanning the pattern across the entrance slit to a serial EELS spectrometer and recording only the elastic (on-axis) electrons.

Průběh radiální distribuce (zejména poloha prvního maxima difraktované intenzity) poskytuje informaci o průměrném počtu nejbližších sousedů a jejich vzdálenosti.

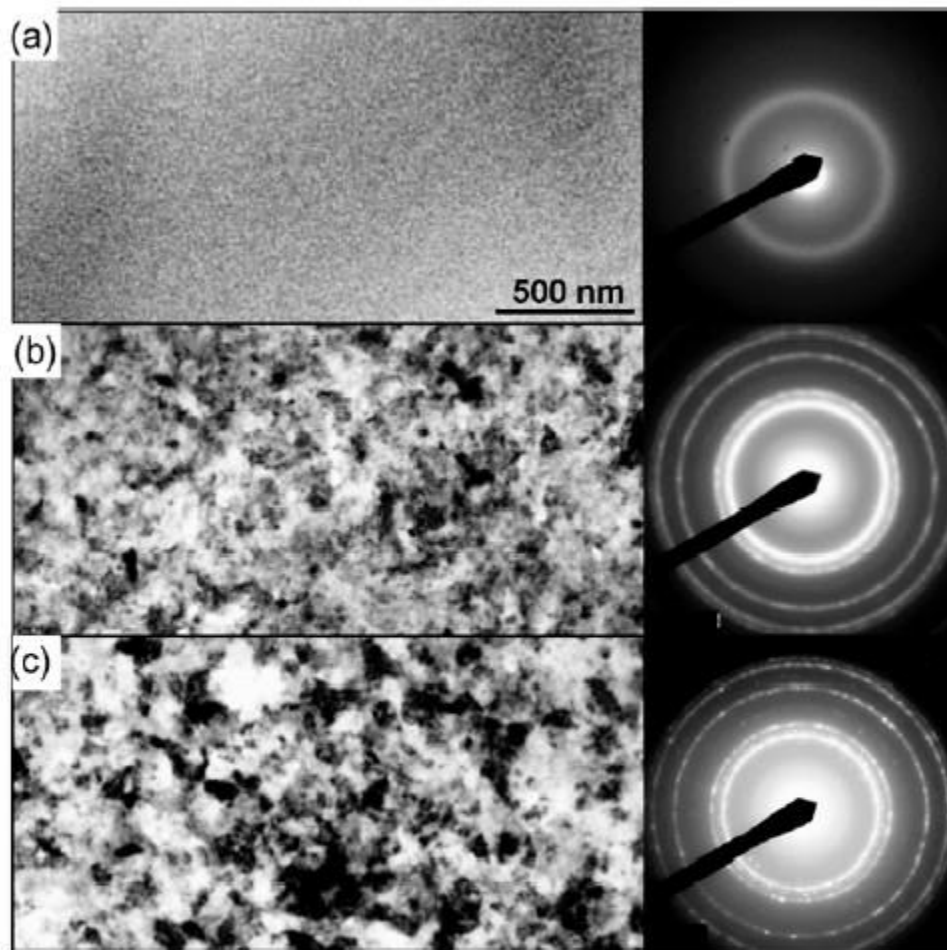
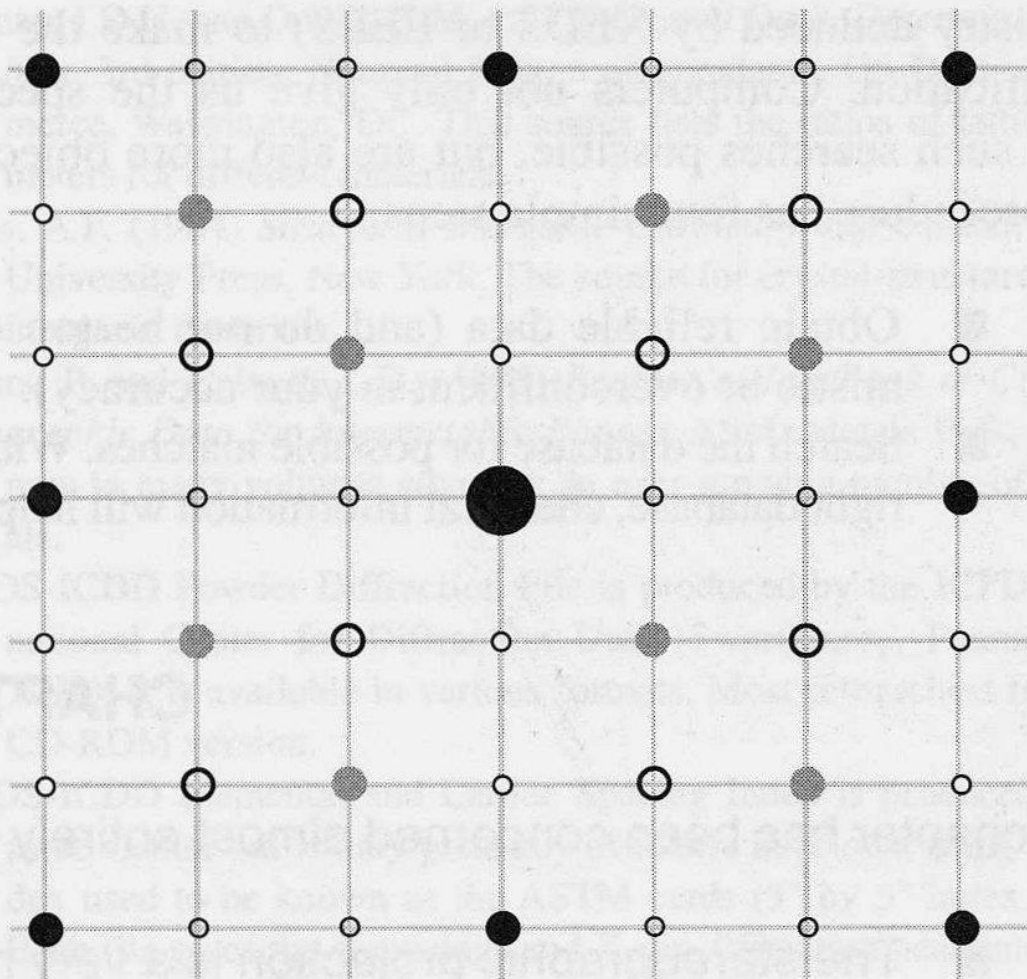


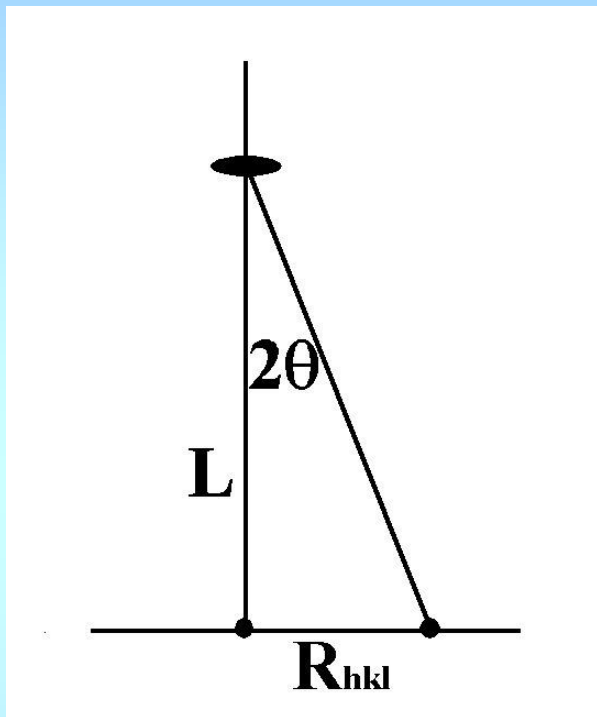
Fig. 3. Plan view transmission electron micrographs (bright field) and corresponding electron diffraction patterns obtained from $\text{Ti}_{37}\text{Al}_{63}$ thin films (a) as-deposited, (b) annealed at 500 °C, and (c) annealed at 700 °C, in vacuum for 1 h.

Dvojitá difrakce:



- Crystal 1
- Common reflections
- Crystal 2
- Double-diffraction spots

Difrakční konstanta mikroskopu:



$$\text{Bragg: } 2d_{hkl} \sin \vartheta \doteq 2d\vartheta = \lambda$$

$$\text{tg } 2\vartheta \doteq 2\vartheta = \frac{R_{hkl}}{L}$$

$$R_{hkl} d_{hkl} = L\lambda = \textit{konst.}$$

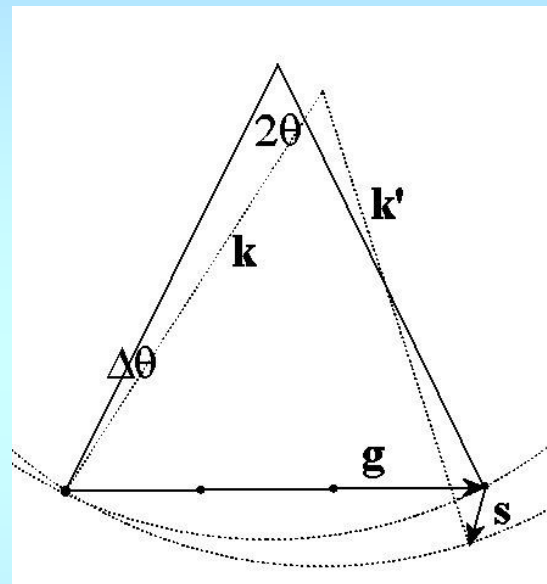
Protože ϑ je malé (\sim mrad), platí $\vec{R}_{hkl} \perp (hkl)$
 a difraktogram je rovinným řezem reciproké mřížky
 kolmým k primárnímu svazku.

V poloze odchýlené od přesné Braggovy polohy je při studiu rozložení intenzity v okolí difrakčních maxim potřeba vzít v úvahu konečné rozměry vzorku (x_0, y_0, z_0):

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

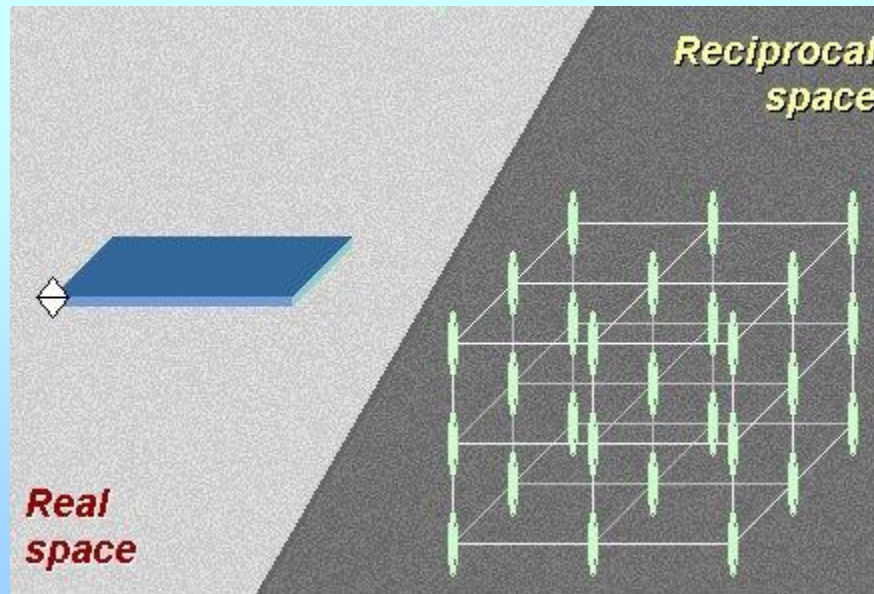
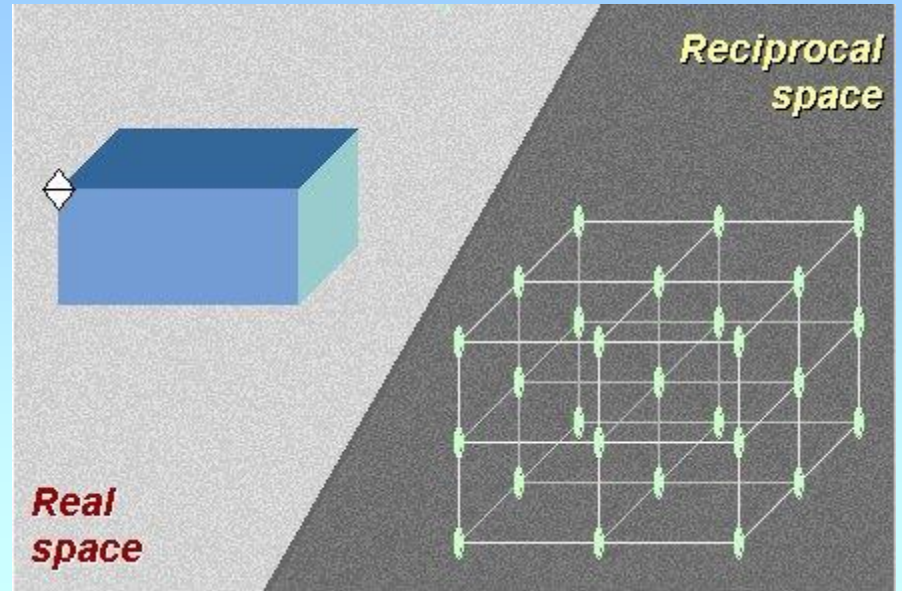
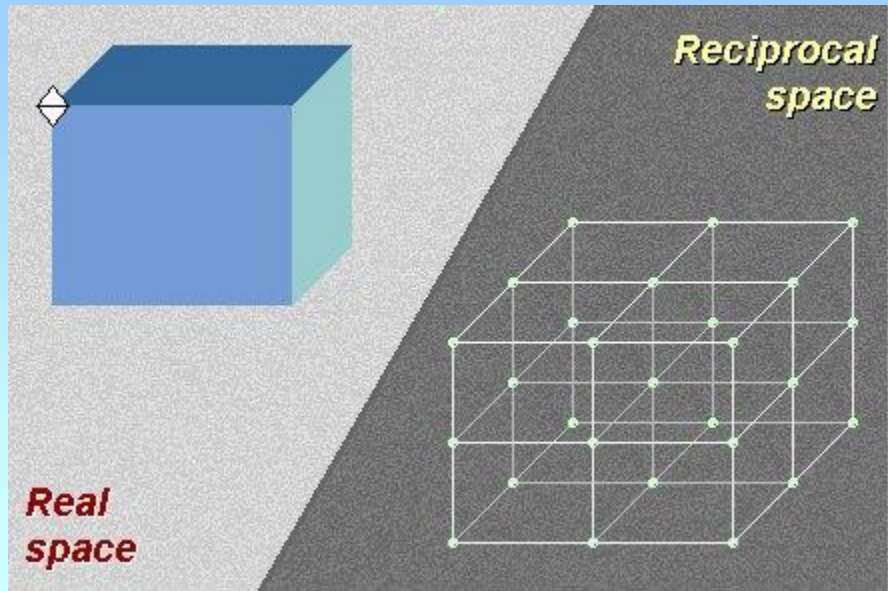
$$|\vec{s}| = |\vec{g}| \Delta \mathcal{G}$$

s ... excitační chyba (odchylka)



$$\psi_s(r) = \frac{\exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r})}{r} \sum_i f_i(\mathcal{G}) \exp[2\pi i (\vec{g} + \vec{s}) \cdot \vec{r}_i]$$

$$\Phi_g = \frac{f(\mathcal{G})}{V_c} \int_{kryst.} \exp(2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) dV$$



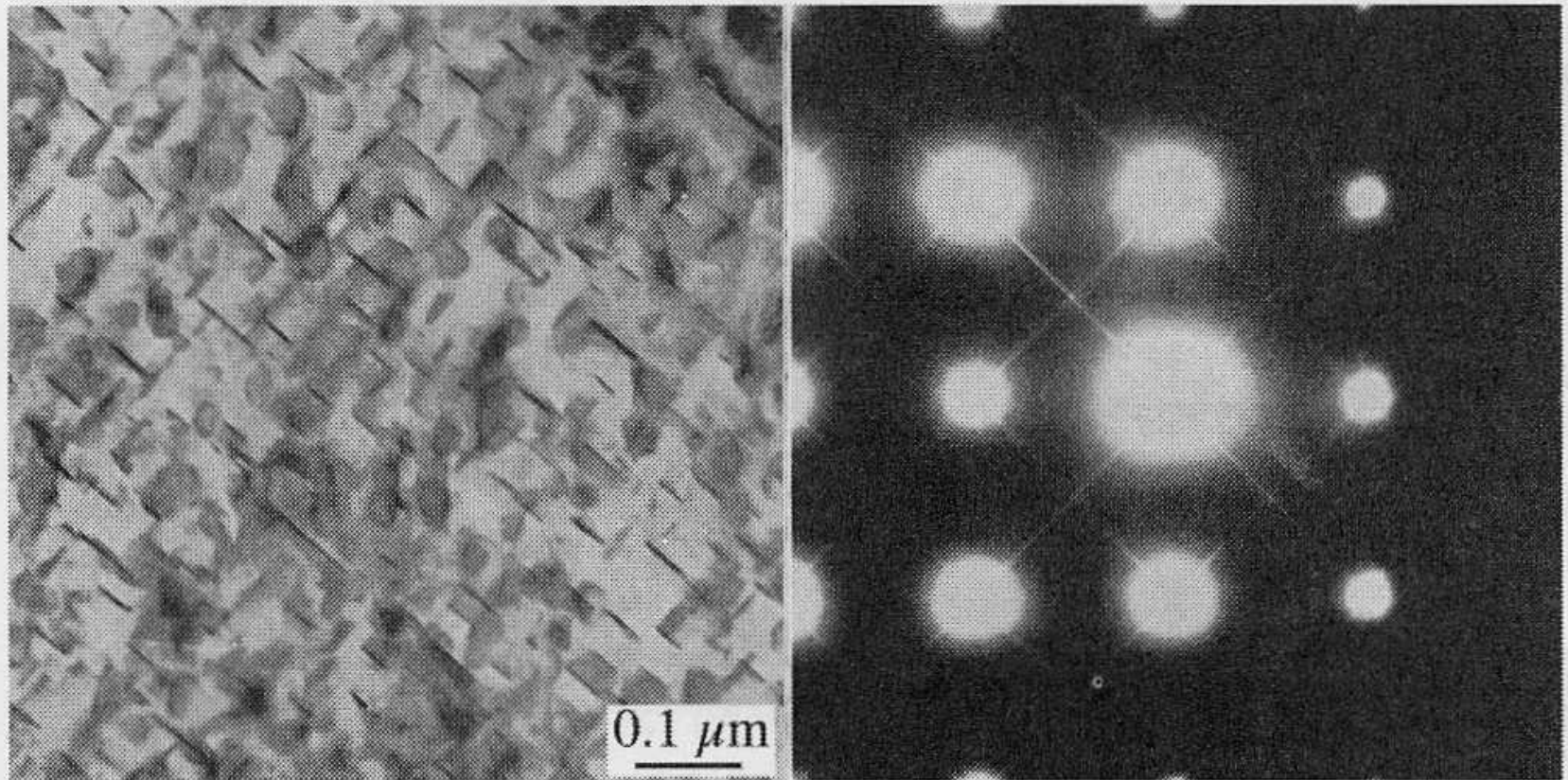


Figure 17.10. Very thin plate-like precipitates (A) cause long streaks in the DP (B). In this example, the precipitates are GP zones in an Fe-2.9 at % Mo alloy.

Kikuchiovy línie v difrakčních obrazcích

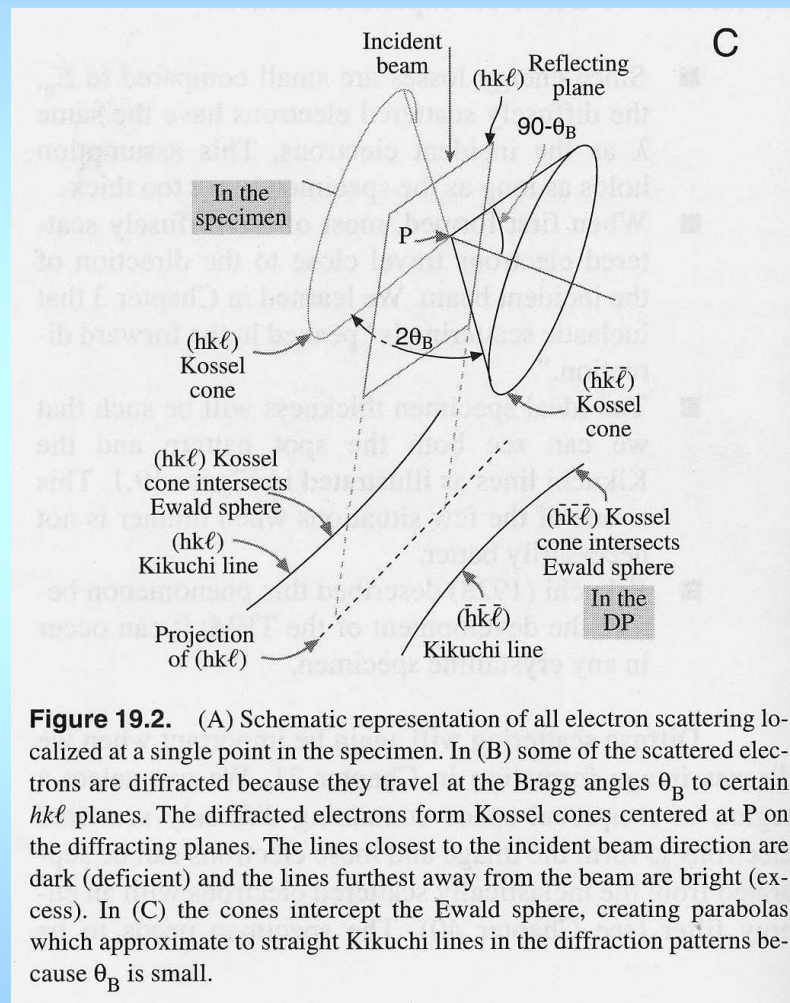
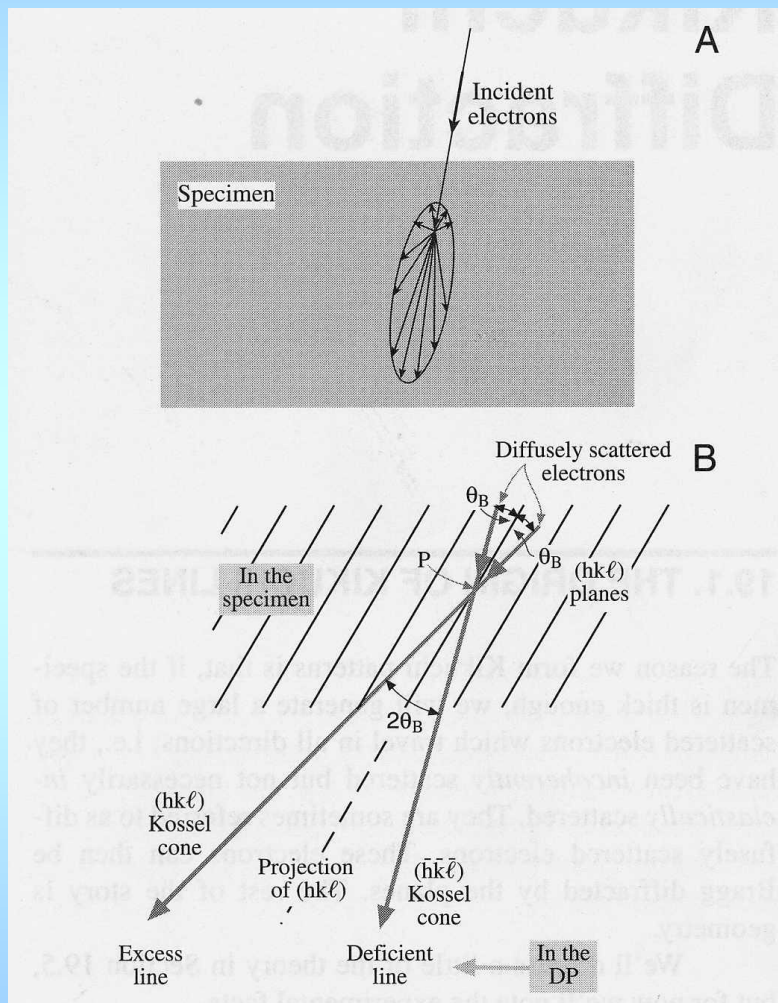
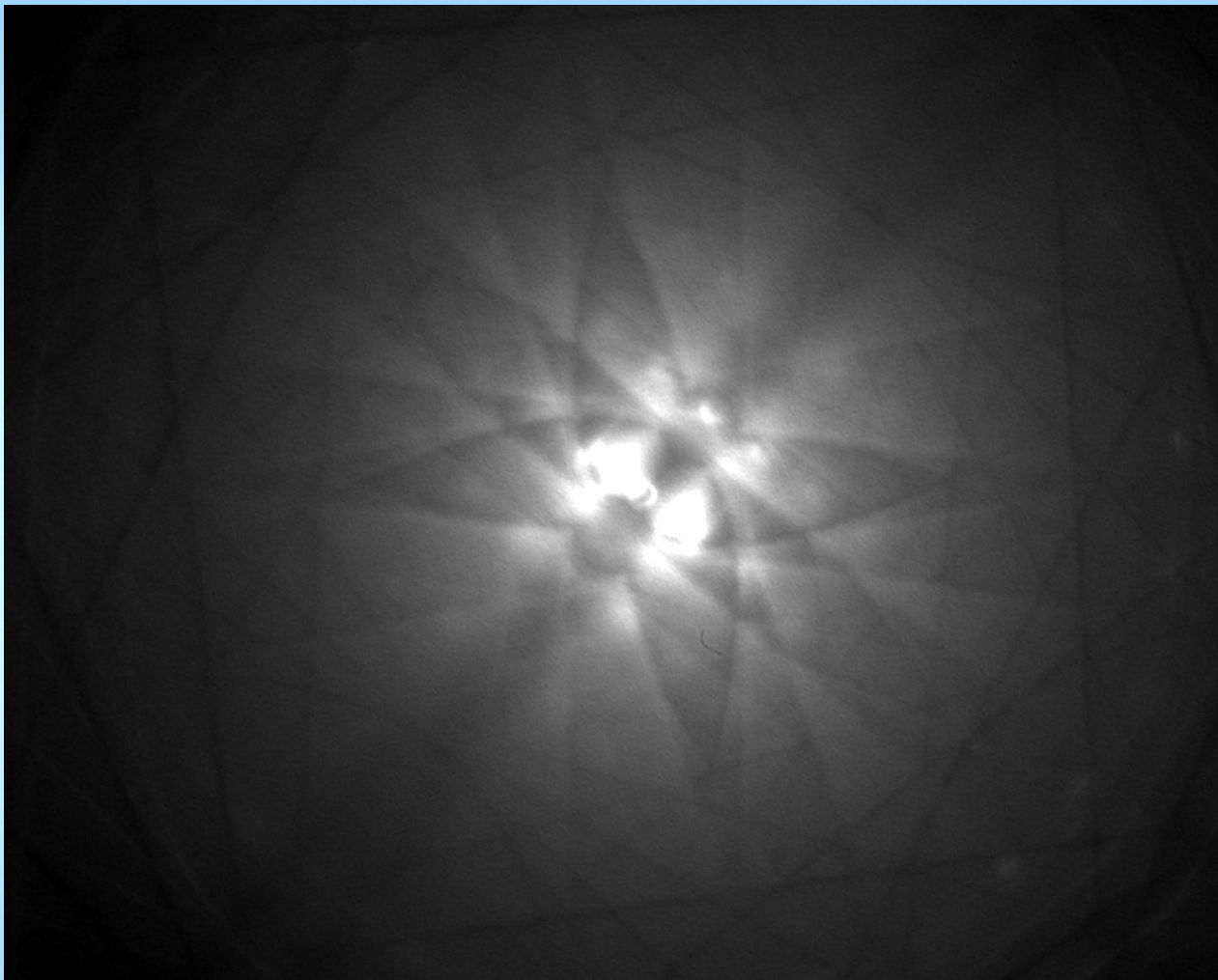
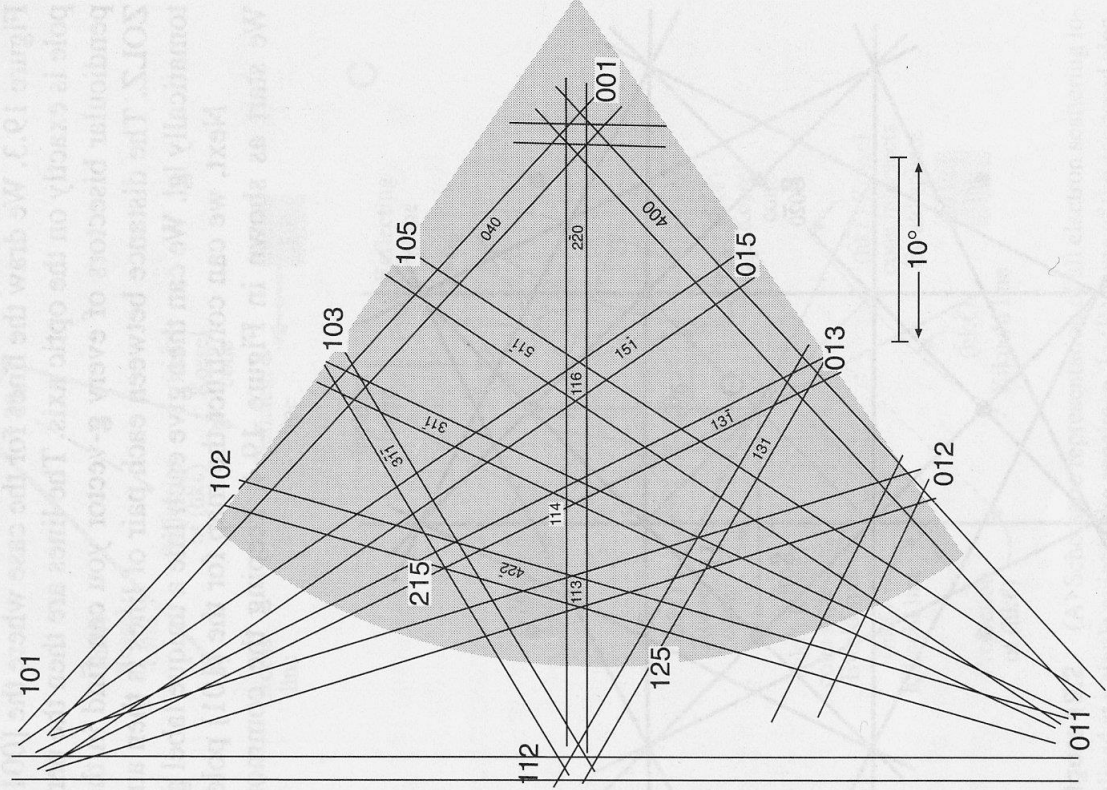
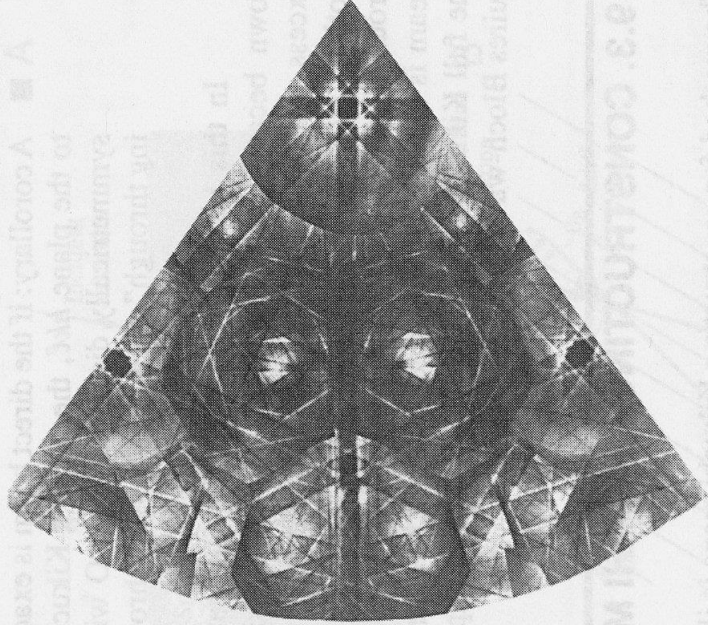


Figure 19.2. (A) Schematic representation of all electron scattering localized at a single point in the specimen. In (B) some of the scattered electrons are diffracted because they travel at the Bragg angles θ_B to certain hkl planes. The diffracted electrons form Kossel cones centered at P on the diffracting planes. The lines closest to the incident beam direction are dark (deficient) and the lines furthest away from the beam are bright (excess). In (C) the cones intercept the Ewald sphere, creating parabolas which approximate to straight Kikuchi lines in the diffraction patterns because θ_B is small.





Využití elektronové difrakce

Nastavení přesné orientace vzorku potřebné (výhodné) pro pozorování a studium určitého objektu (dislokace, hranice zrn, ...).

Identifikace krystalové struktury matrice, zrna, částice apod. a jejich vzájemné orientace.

Bližší charakterizace defektů mřížky, určení mechanismů probíhajících před přípravou vzorku nebo přímo při pozorování v mikroskopu (*in situ* mikroskopie se speciálními přípravky na deformaci či ohřev vzorku).