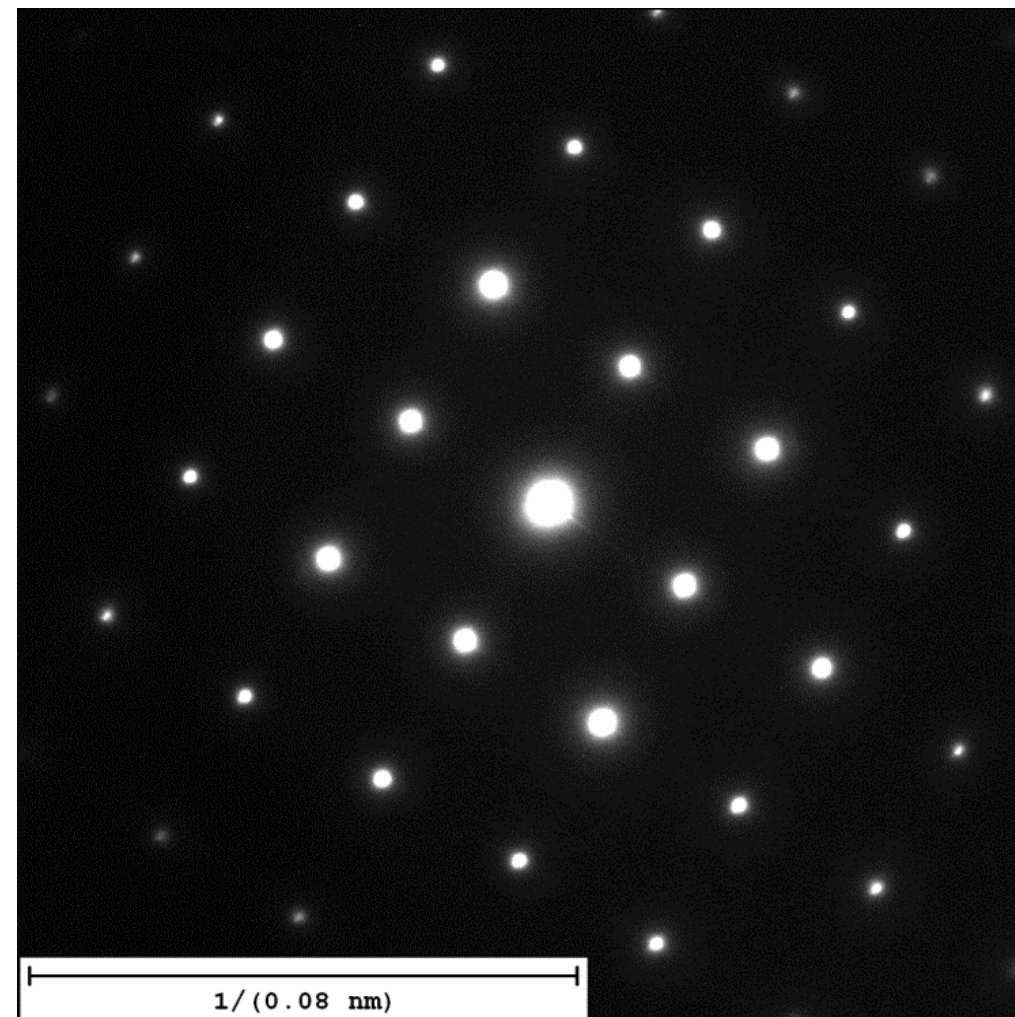


INTRODUÇÃO A CRISTALOGRAFIA APLICADA À DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS PARA MATERIAIS SÓLIDOS

Aula 7 – “Difração_Parte 1”

Difração de Elétrons

- Algumas coisas que podemos nos perguntar sobre a imagem ao lado:
 - O que é isso?
 - Quais informações podemos tirar dessa imagem?
 - Por que vemos ela assim?
 - O que determina a escala e as distâncias entre os spots?



Difração de elétrons

- As questões que podemos resolver usando difração de elétrons em MET incluem:
 - A amostra é cristalina?
 - Se ela é cristalina, quais são suas características cristalográficas (parâmetro de rede, simetria, etc)?
 - A amostra é monocristalina? Se não, qual é a distribuição dos grãos?
 - Qual é a orientação de um grão individual com relação ao feixe de elétrons?
 - Existe mais de uma fase presente na amostra? Se sim, existe alguma relação de orientação entre essas fases?

Difração de elétrons

- Muitas das discussões a respeito de difração de elétrons podem ser diretamente relacionadas com difração de raios-X.
- Entretanto, existem importantes diferenças entre elétrons e raios-X:
 - Elétrons possuem comprimento de onda muito menor que os raios-X usados em difração.
 - Elétrons interagem mais fortemente com a amostra, pois eles interagem com o núcleo e os elétrons. Já os raios-X interagem apenas com os elétrons da amostra.

Difração de elétrons

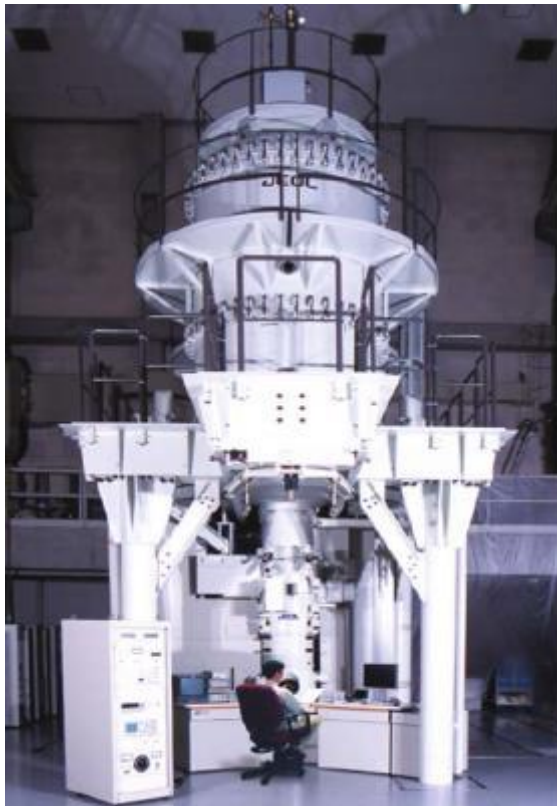
X-rays	Electrons
$\lambda \approx 1 \text{ \AA}$	$\lambda \approx 0,025 \text{ \AA}$, depends on voltage
interact with electrons	interact with electrons
weak interaction with lighter elements	stronger interaction
penetrating	less penetrating

Difração de elétrons

TABLE 1.2 Electron Properties as a Function of Accelerating Voltage

Accelerating voltage (kV)	Non-relativistic wavelength (nm)	Relativistic wavelength (nm)	Mass ($\times m_0$)	Velocity ($\times 10^8$ m/s)
100	0.00386	0.00370	1.196	1.644
120	0.00352	0.00335	1.235	1.759
200	0.00273	0.00251	1.391	2.086
300	0.00223	0.00197	1.587	2.330
400	0.00193	0.00164	1.783	2.484
1000	0.00122	0.00087	2.957	2.823

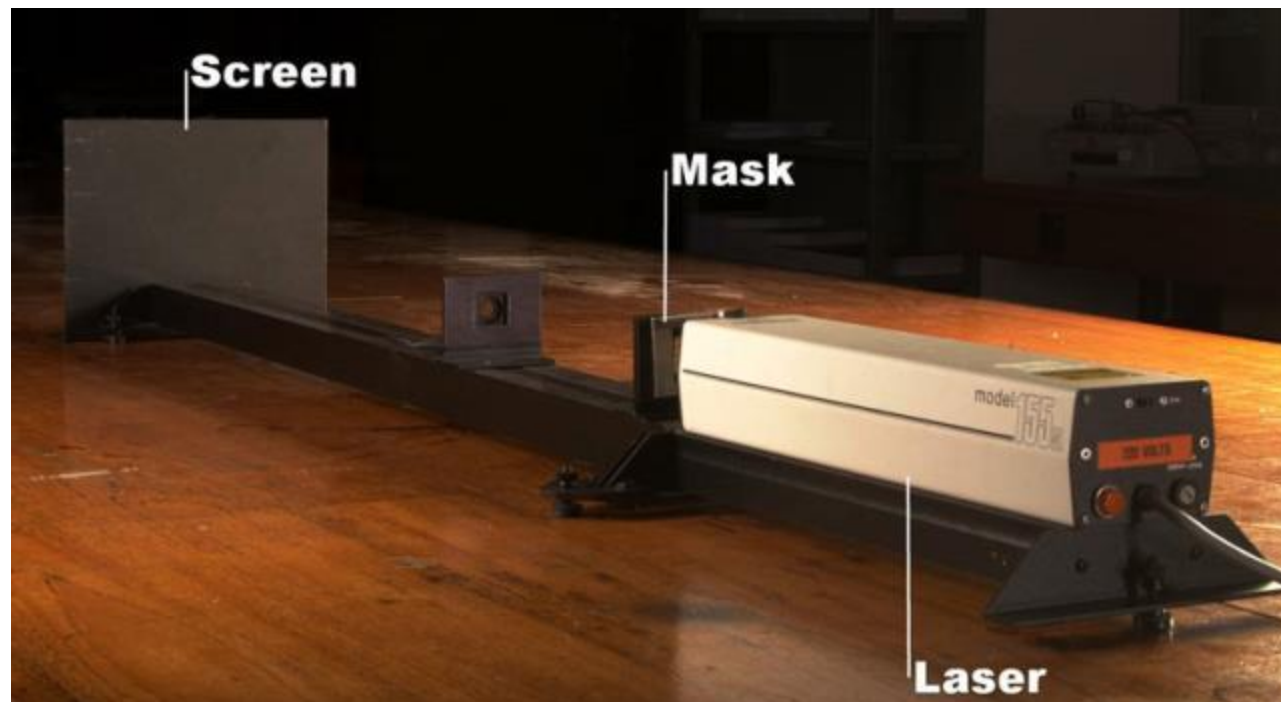
Microscópio Eletrônico de Transmissão



O fenômeno da difração

- Quando a luz (ou qualquer onda) atravessa uma barreira, sua forma de onda é distorcida (**espalhada**) na borda do objeto (barreira).
- Se a onda passa por um espaçamento (uma fenda) uma distorção mais óbvia pode ser observada.
- Se λ (comprimento da onda) $\approx$ largura da fenda, a distorção fica ainda mais óbvia. Fenômeno conhecido como difração.
- Quando a luz difratada é projetada em uma tela posicionada a alguma distância do objeto, a interferência entre as ondas de luz criam um padrão distinto sobre a tela (padrão de difração).
- A natureza do padrão de difração depende da natureza do objeto (fenda, ou conjunto de fendas) que difratam a onda original.

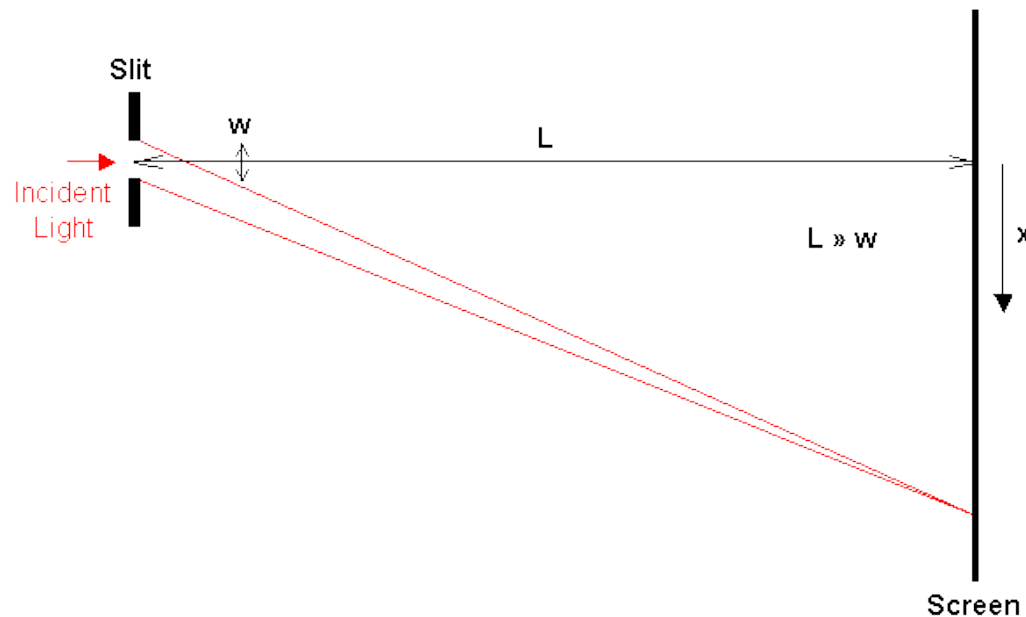
O fenômeno da difração



LASER – $400 < \lambda < 700 \text{ nm}$ (região do visível)

O fenômeno da difração

- Difração em uma máscara com uma única fenda.



O padrão observado na tela (a uma distância L) tem um Padrão de intensidade que Segue a seguinte relação:

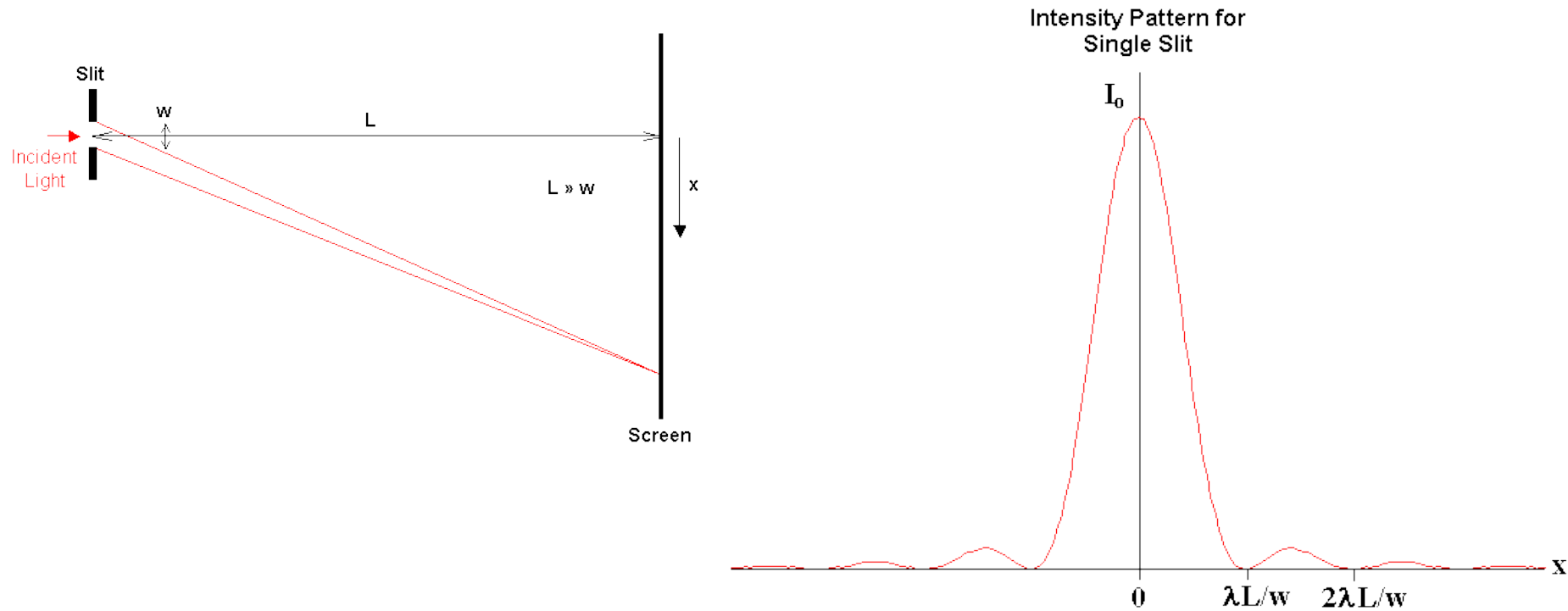
$$I(x) = I_0 \text{sinc}^2 \left(\frac{\pi x w}{\lambda L} \right)$$

Onde,

$$\text{sinc}(z) = \left(\frac{\sin(z)}{z} \right)$$

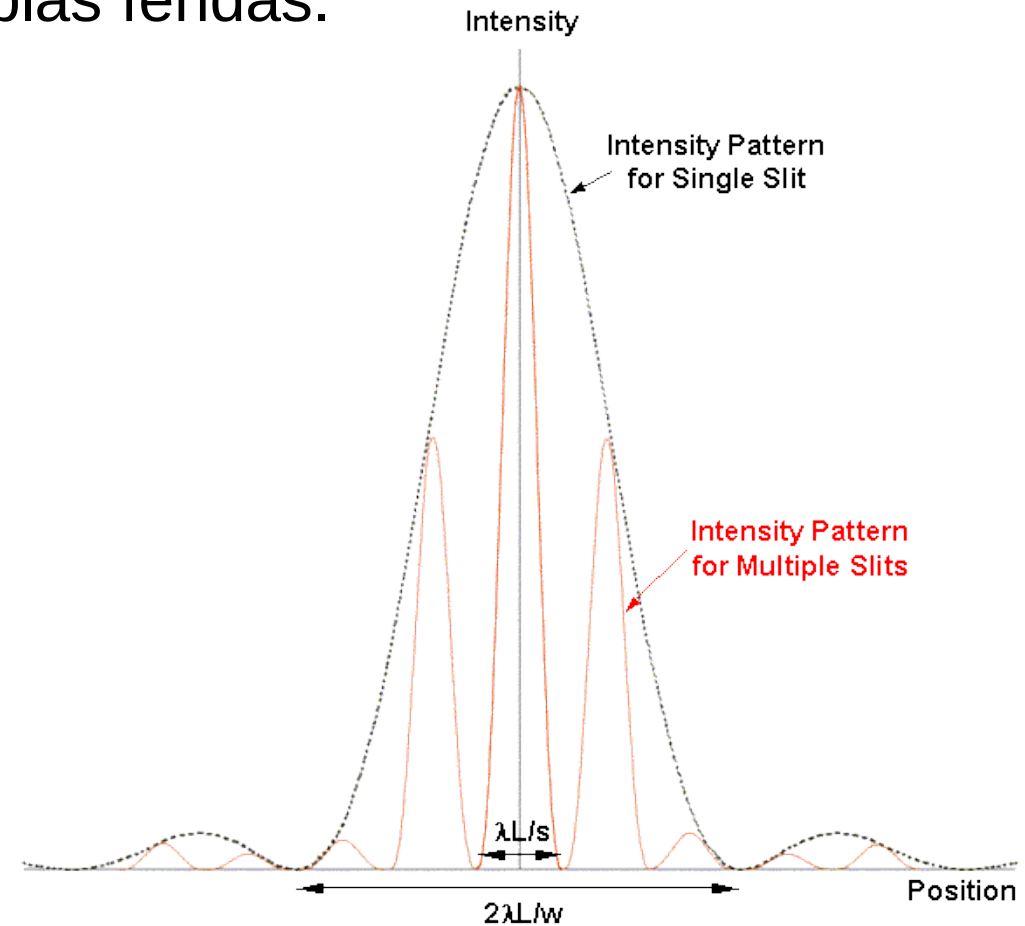
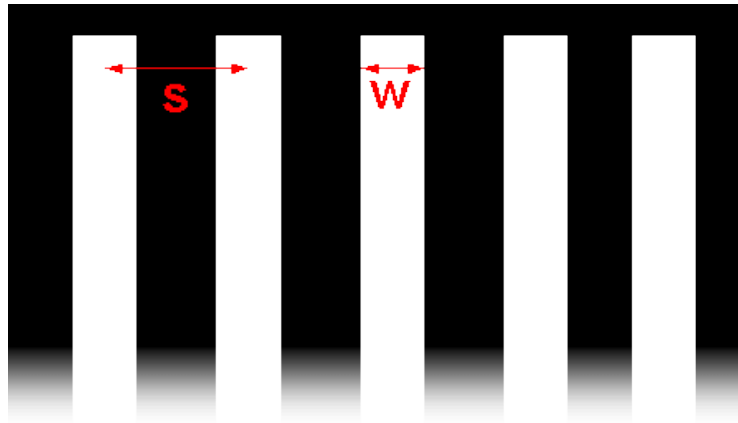
O fenômeno da difração

- Difração em uma máscara com uma única fenda.



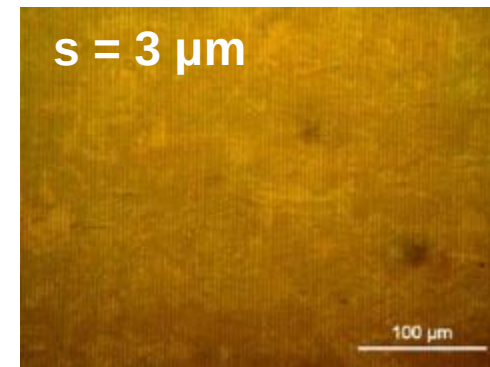
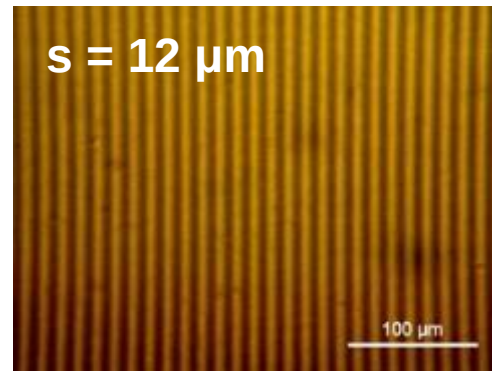
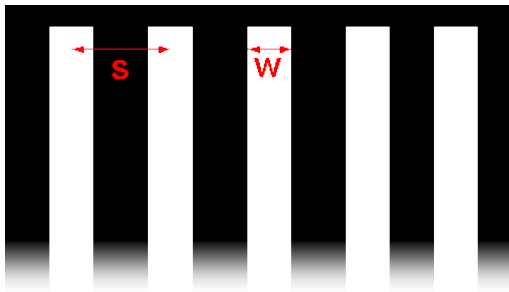
O fenômeno da difração

- Difração em uma máscara com múltiplas fendas.

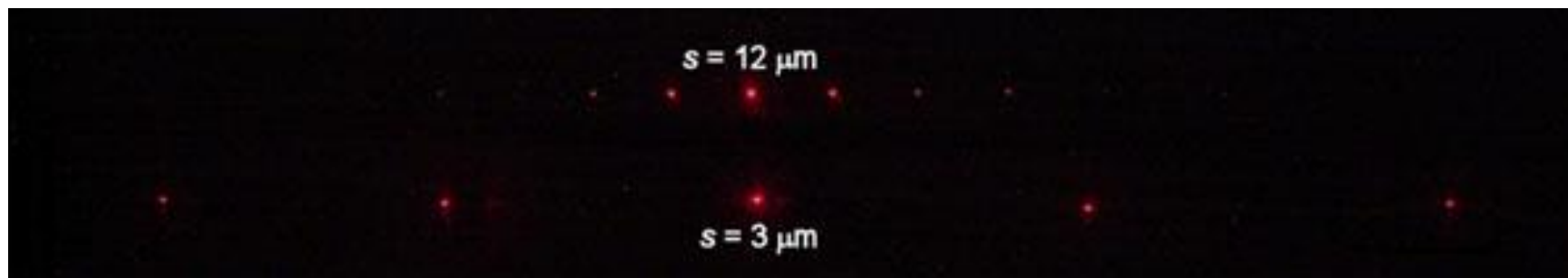


O fenômeno da difração

- Difração em uma máscara com múltiplas fendas.

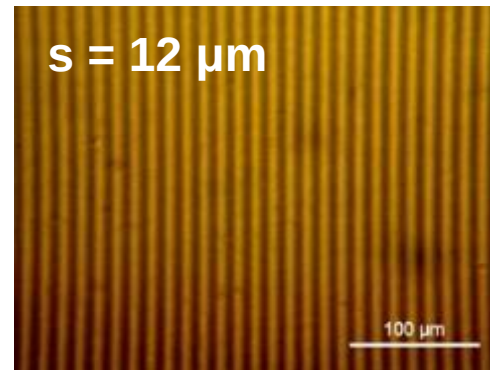
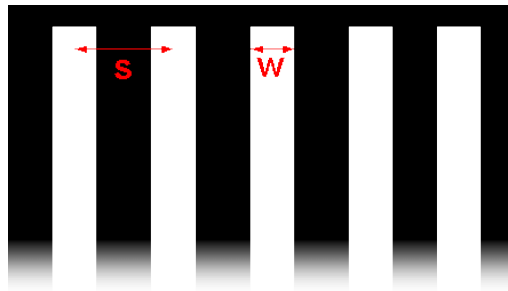


A posição de cada spot (picos de intensidade) é determinado pelo espaçamento, s , entre as fendas. Perceba que quanto maior o espaçamento, menor a distância entre os spots.



O fenômeno da difração

- Difração em uma máscara com múltiplas fendas.



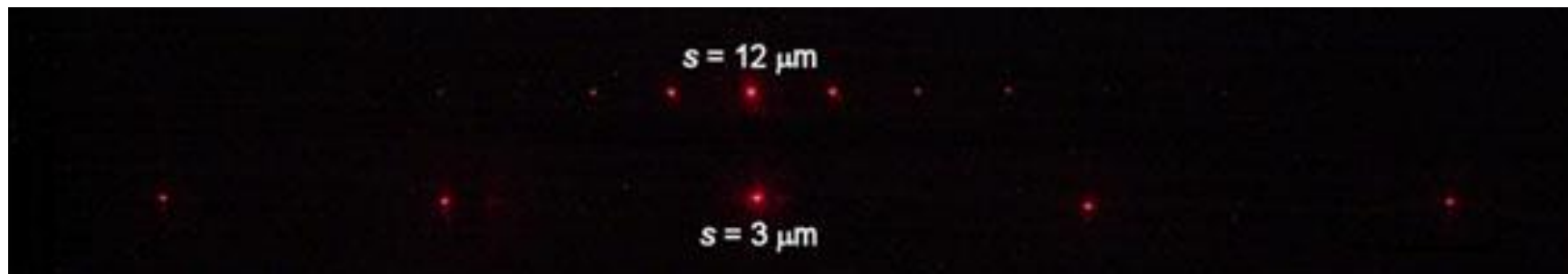
x =espaçamento entre spots de difração;

λ =comprimento da onda;

L =distância entre a máscara e o anteparo onde a difração é projetada;

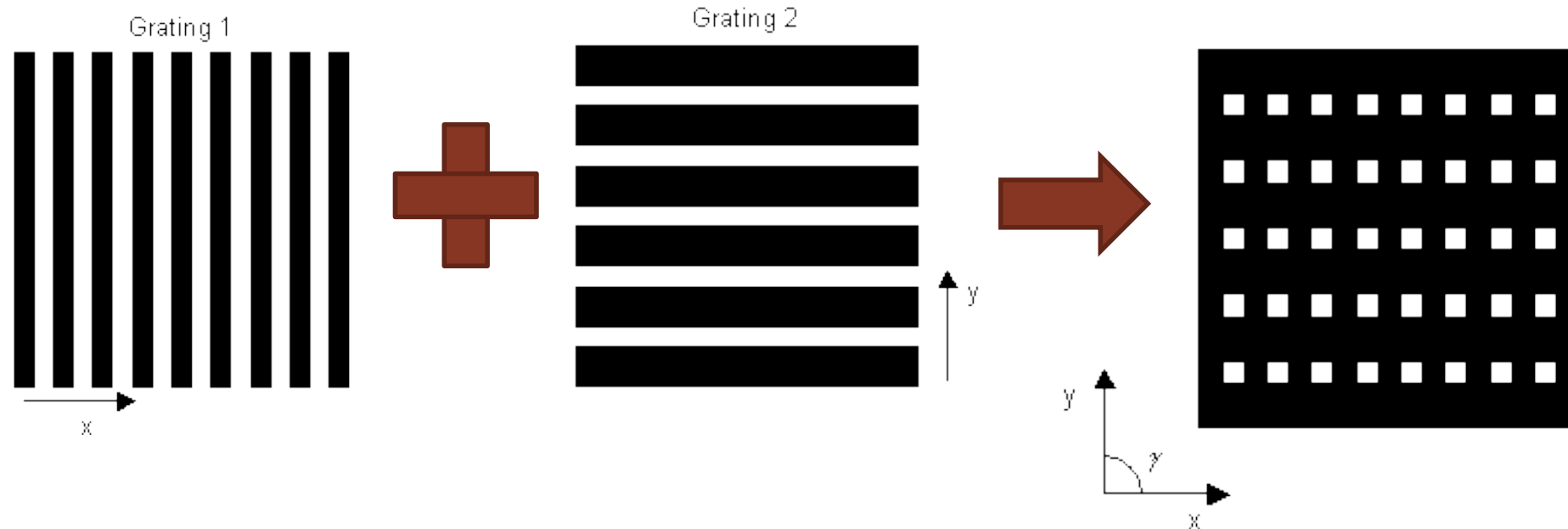
s =espaçamento entre fendas;

$$x = \frac{\lambda L}{s}$$



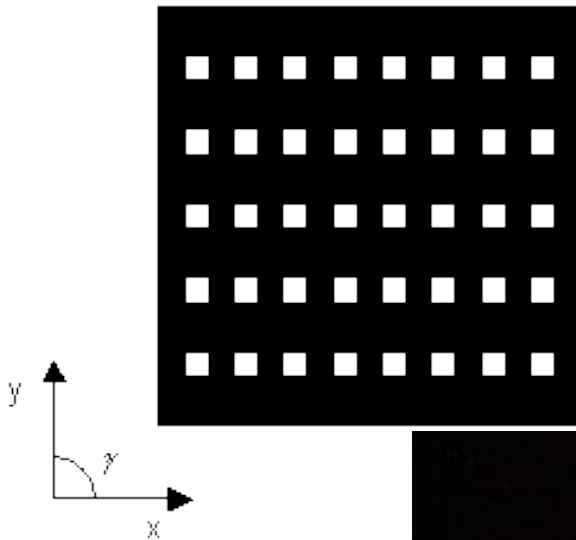
O fenômeno da difração

- Difração em duas dimensões.



O fenômeno da difração

- Difração em duas dimensões.



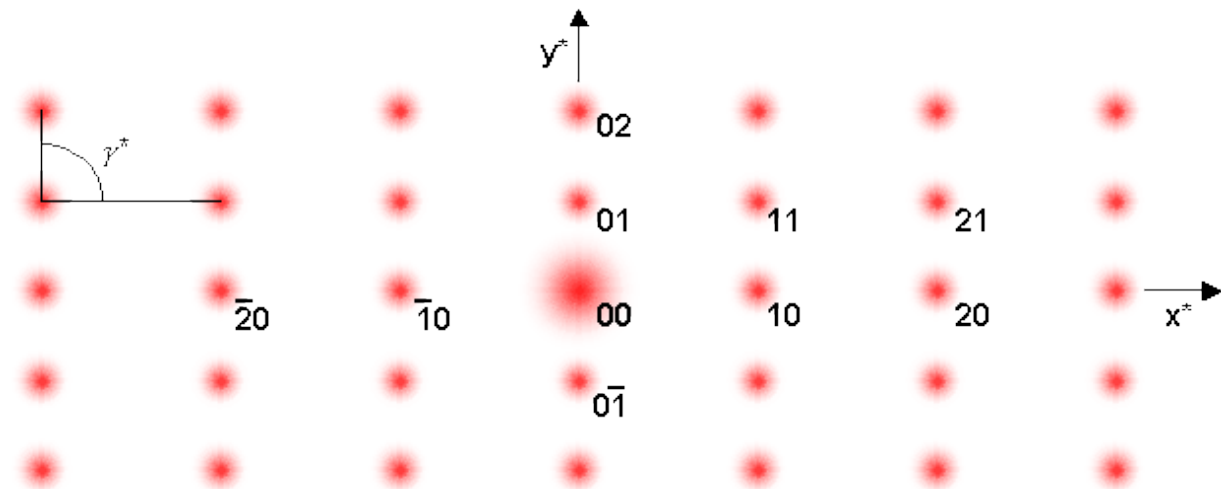
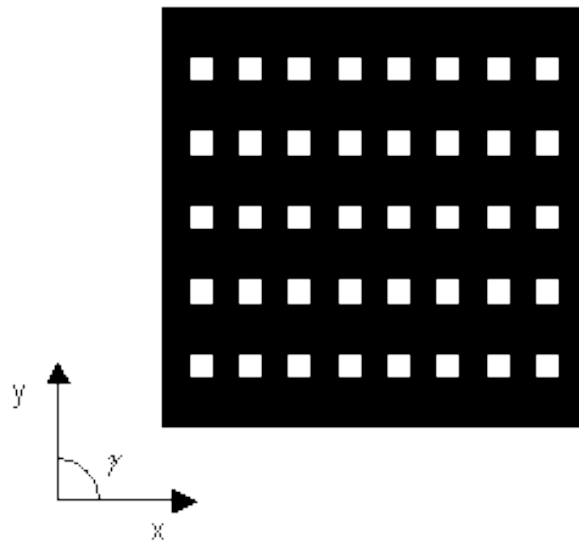
$$x = \frac{\lambda L}{s_1}$$

$$y = \frac{\lambda L}{s_2}$$



O fenômeno da difração

- Difração em duas dimensões.



O padrão de difração de um arranjo de fendas é análogo a rede recíproca desse arranjo.

O fenômeno da difração

- Exemplo com a grade de cobre difratando luz (laser).

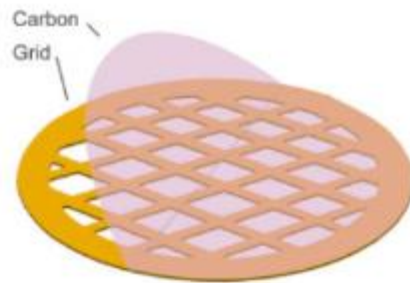
$$x = \frac{\lambda L}{s}$$

$$\lambda \sim 0,5 \mu\text{m}$$

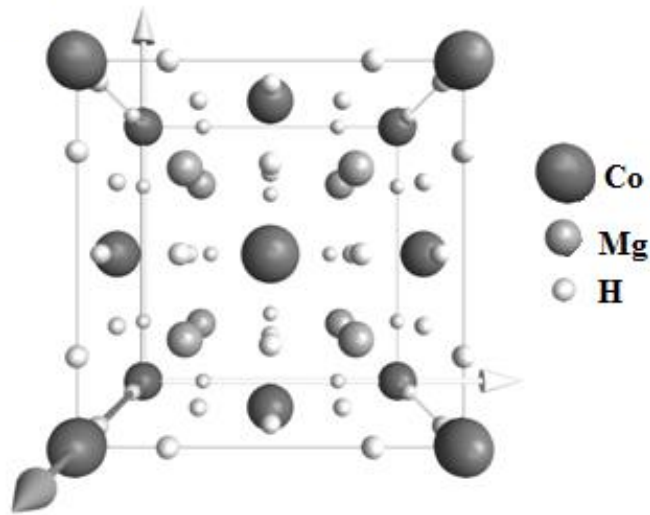
$$L \sim 2 \text{ m}$$

$$s \sim 30 \mu\text{m}$$

x será da ordem de cm



Difração em estruturas cristalinas



Parâmetro de rede:
 $a = 6.453 \text{ \AA}$

Raios-X

$$0,1 \text{ \AA} < \lambda < 10 \text{ \AA}$$

$$K\alpha \text{ Cu} = 1.54 \text{ \AA}$$

Feixe de elétrons em TEM

$$100 \text{ kV} - 0,037 \text{ \AA}$$

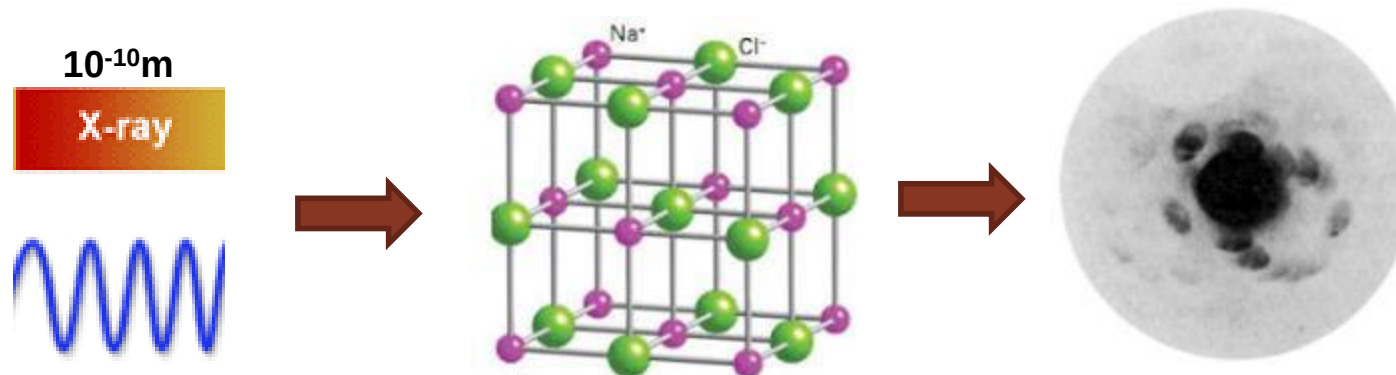
$$200 \text{ kV} - 0,0251 \text{ \AA}$$

Difração em estruturas cristalinas

- Em 1912 o físico alemão Von Laue propôs que se cristais fossem compostos de átomos espaçados regularmente que pudessem agir como centros de espalhamento (fendas) para raios-X e que se raios-X fossem ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa de dimensão das distâncias interatômicas nos cristais, então, cristais, poderiam difratar raios-X



Max von Laue Nobel de física em 1914.

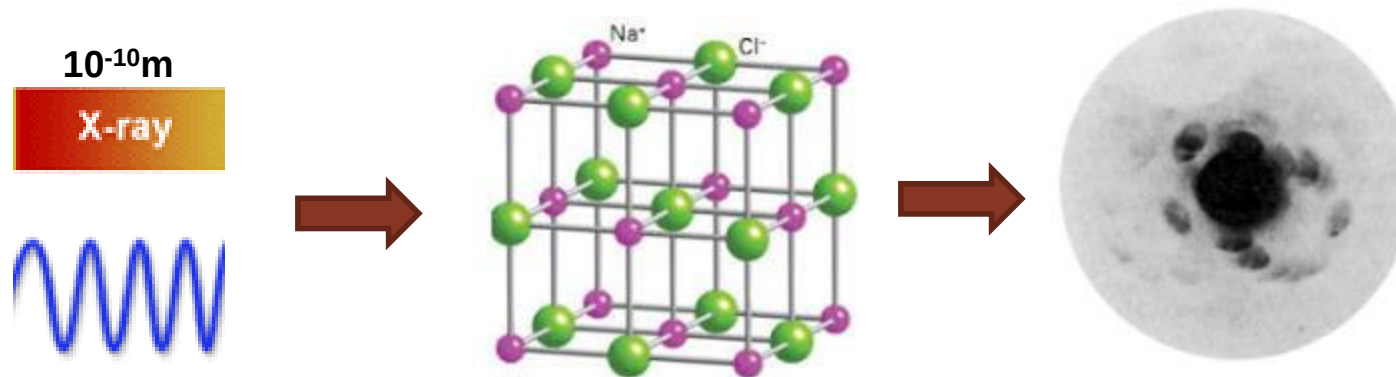


Difração em estruturas cristalinas

- Laue usou o conhecimento existente de óptica que diz que ondas difratadas estarão em fase se a diferença de caminho percorrido por essas ondas for um inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$). Quando ondas espalhadas pelo cristal estivessem em fase, então o fenômeno de difração poderia ser observado.



Max von Laue Nobel de física em 1914.



Difração em estruturas cristalinas

- As condições para que possa haver difração podem ser descritas usando as condições de Laue (que veremos mais a frente).
- O método usado por Laue para mostrar as condições onde pode haver difração foi simplificado pela família Bragg (Sir William H. e Mr. W. Lawrence Bragg) em 1913.
- Para esse método, eles propuseram que as ondas eletromagnéticas (ex: Raios-X) poderiam ser refletidas em centros de espalhamento adjacentes se a diferença de caminho percorrida por elas fosse igual a um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$).
- No caso de difração de elétrons, embora o conceito matemático da lei de Bragg esteja correto, ele não é fisicamente correto (pois o feixe de elétrons não é refletido). Entretanto, a lei de Bragg é usada pois é muito útil e existe uma equivalência entre ela e a de Laue.

Lei de Bragg

- Átomos (**centros de espalhamento**) espalham raios-X (com mesmo λ) em todas as direções, porém apenas em poucas direções específicas os feixes espalhados sofrerão interação construtiva.
- Imagine duas ondas paralelas propagando em fase.
- Por alguma razão uma das ondas é desviada da sua trajetória (foi espalhada por um átomo), mas após o desvio ela volta para sua trajetória original.
- Pode-se verificar facilmente que estas duas ondas continuarão em fase somente se a diferença no caminho entre as duas ondas for um múltiplo inteiro do comprimento de onda (**$n\lambda$**)

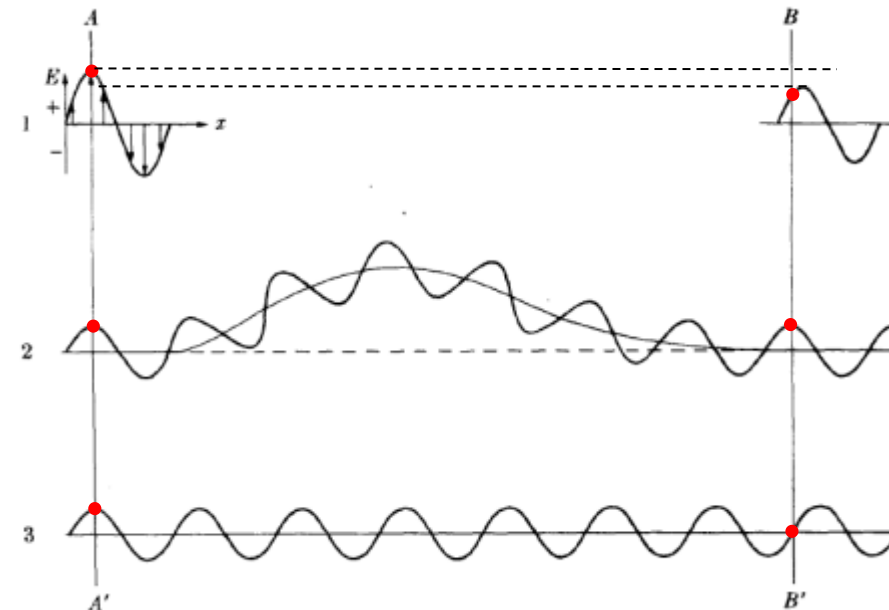


Sir William Henry Bragg



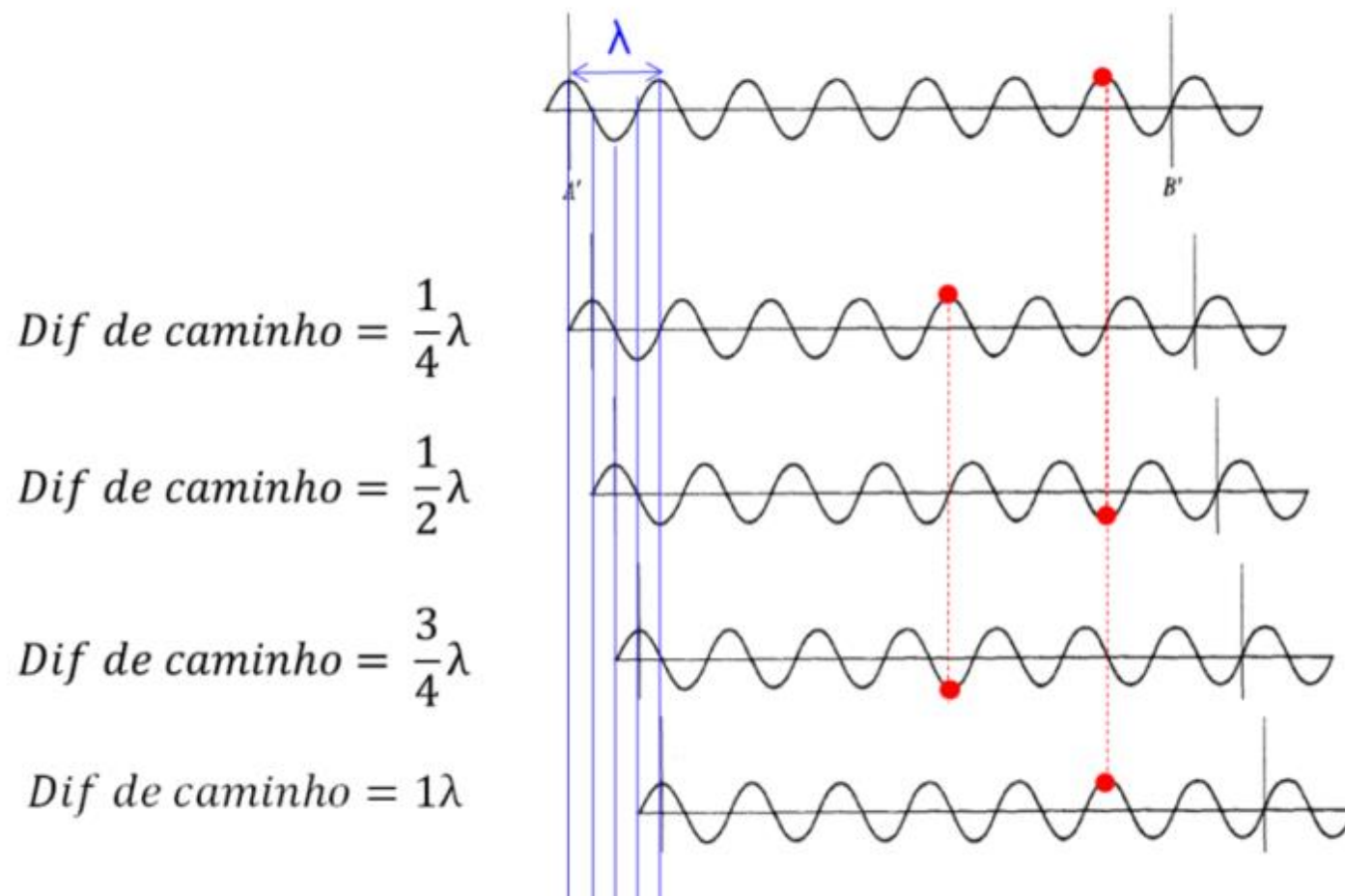
William Lawrence Bragg

Nobel Prize for Physics in 1915.

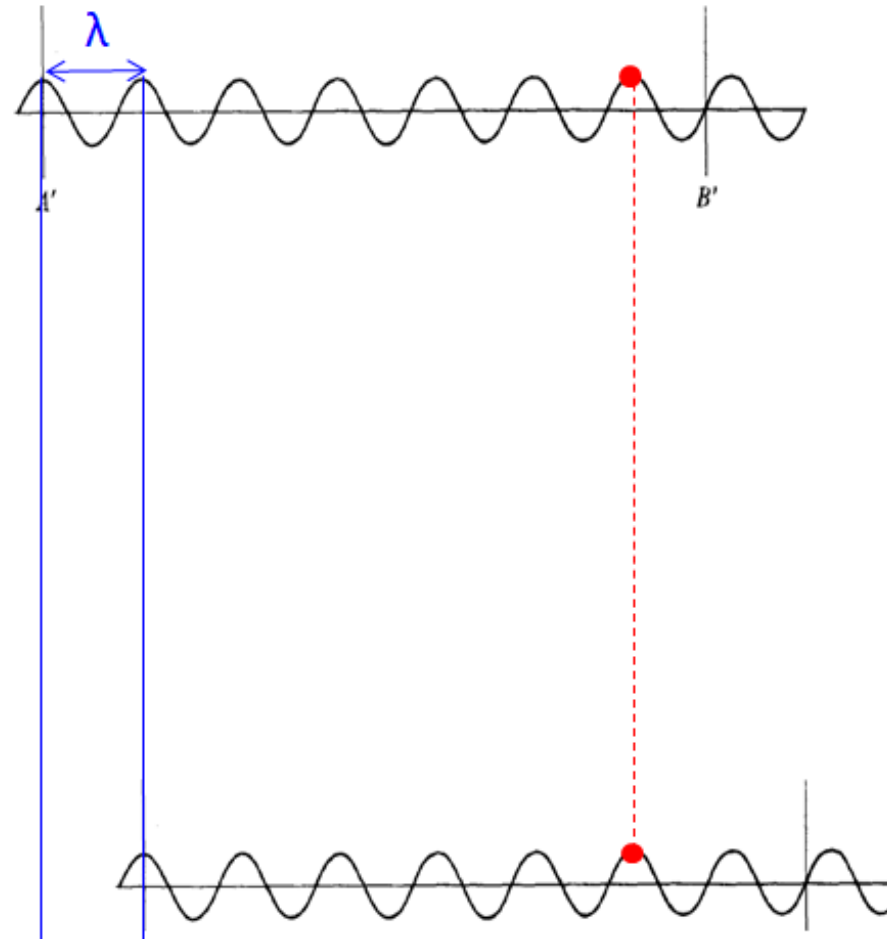


Lei de Bragg

Constructive interference between waves.



Lei de Bragg



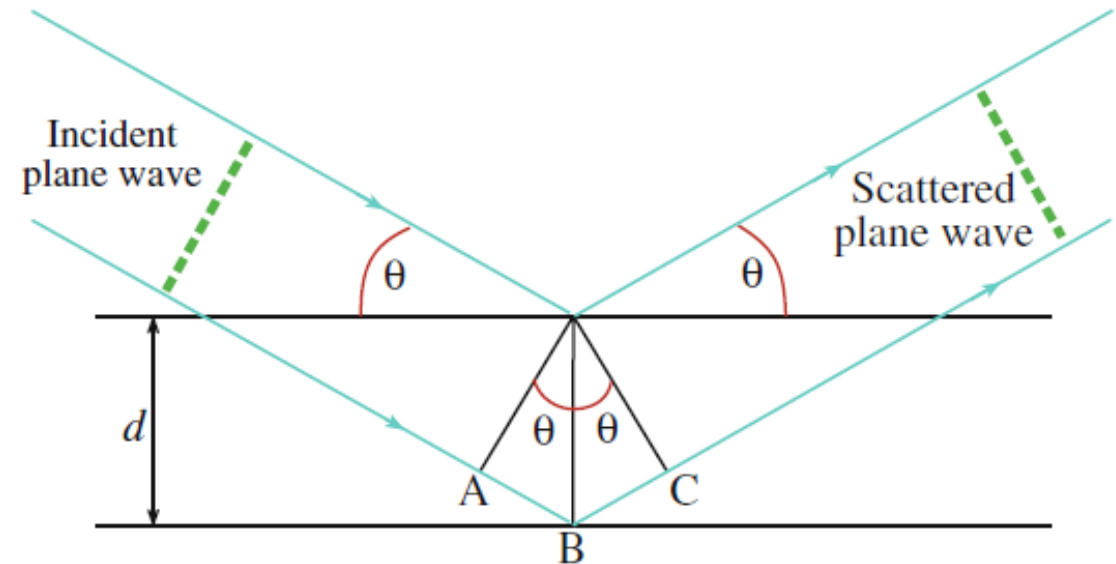
$$\text{Dif. de caminho} = n\lambda$$

Interferência Construtiva!!!!

Lei de Bragg

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

- λ = comprimento de onda
- d = distância interplanar entre planos paralelos hkl .
- θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano que o difrata.
- 2θ é o ângulo entre o feixe transmitido e o feixe difratado. É chamado de **ângulo de difração**, e este é o ângulo geralmente medido.
- n é chamado de ordem de difração



A lei de Bragg mostra a condição necessária para que ocorra a difração, isto é, para que duas ondas espalhadas sofram interação construtiva.

Lei de Bragg

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

O significado de “n” na lei de Bragg

- **Exemplo:**

- Considere os planos (111) do Al; $d_{111}=2,33812$ Å; Considere que usamos radiação de Cobre ($\lambda = 1.5418$ Å) para fazer o ensaio de difração de Raios-X.

- Para $n=1$:

$$\sin\theta_1 = \frac{1 \times 1,5418 \text{ Å}}{2 \times 2,33812 \text{ Å}} = 0,3297 \rightarrow \theta_1 = 19,25^\circ$$

- Para $n=2$:

$$\sin\theta_2 = \frac{2 \times 1,5418 \text{ Å}}{2 \times 2,33812 \text{ Å}} = 0,6594 \rightarrow \theta_2 = 41,25^\circ$$

- Para $n=3$:

$$\sin\theta_3 = \frac{3 \times 1,5418 \text{ Å}}{2 \times 2,33812 \text{ Å}} = 0,98912 \rightarrow \theta_3 = 81,54^\circ$$

Lei de Bragg

O significado de “n” na lei de Bragg

- Uma característica importante da Lei de Bragg é que, para valores fixos de λ e d , podem existir vários ângulos de incidência $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$, para os quais a difração podem ocorrer, correspondendo a $n = 1, 2, 3 \dots$.
- A lei de Bragg pode ser escrita na seguinte forma:

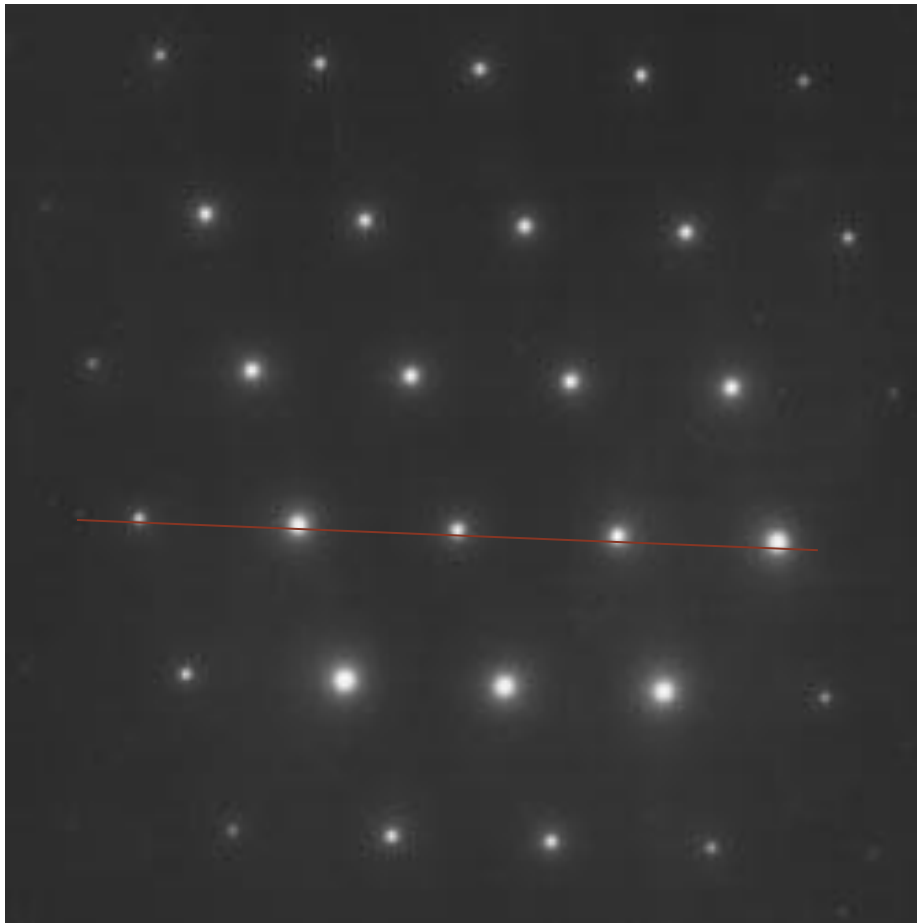
$$\lambda = 2 \frac{d}{n} \sin \theta$$

- Uma reflexão de qualquer ordem pode ser considerada como uma reflexão de 1ª ordem a partir de planos espaçados a uma distância d/n do espaçamento prévio. Isso é conveniente pois sabemos que $d_{nh\ nk\ nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$
- Assim, podemos escrever a Lei de Bragg apenas como:

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

Lei de Bragg

O significado de “n” na lei de Bragg - Padrão de difração de elétrons



spots em uma mesma linha

Lei de Bragg

- Em difração de elétrons, os ângulos que feixes difratados fazem com os planos são muito menores do que no caso da difração de raios-X.
- Considere os planos (111) do Al, difratando em um experimento de difração de elétrons com um MET operando a 200 kV:
- $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$
- $\lambda=0,00251$ nm; $d_{111}=0,233$ nm;
- $\theta_B=0,3^\circ$

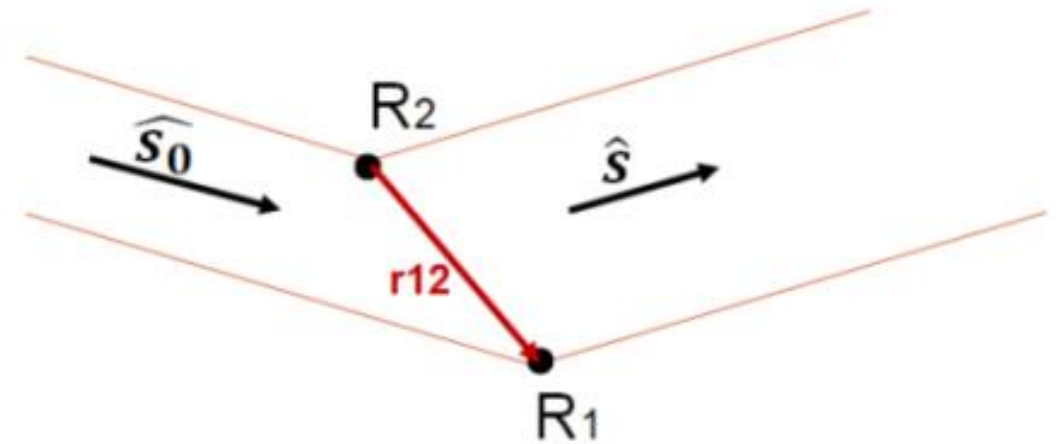
(Lembre que anteriormente calculamos o mesmo caso para DRX com tubo de cobre ($\lambda=0,154$ nm). $\theta_B = 19,25^\circ$)

Equações de Laue

- A equação de Bragg descreve difração em termos de escalares.
- De forma mais geral, equações desenvolvidas para expressar as **direções de feixes difratados** precisam ser expressadas em termos de **vetores**.

Equações de Laue

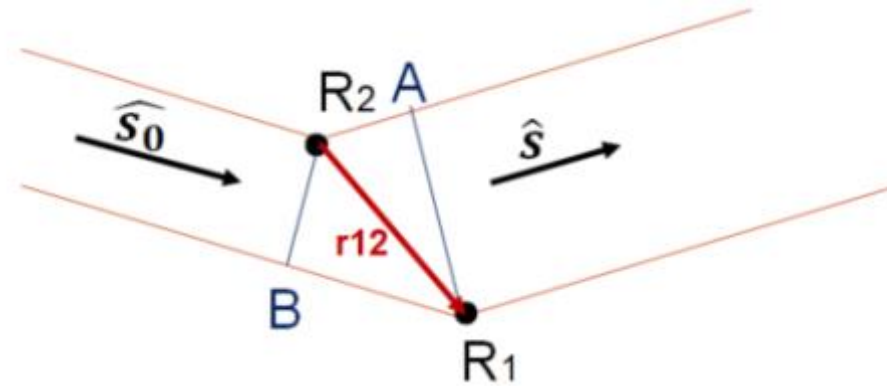
- 1) Considere um feixe de raios-X (ou e) sendo difratado por dois centros de espalhamentos em uma rede cristalina.
- 2) Seja $\hat{s}_0$ um vetor unitário na direção do feixe incidente e seja $\hat{s}$ um vetor unitário na direção da onda espalhada.
- 3) R_1 e R_2 são os vetores de posição de 2 átomos na rede cristalina.
- 4) $r_{12}=R_1-R_2$ (é um vetor)



Equações de Laue

- As ondas espalhadas por R1 e R2 percorreram diferentes caminhos.
- A diferença de caminho percorrido é:

$$|\overline{R_2A} - \overline{BR_1}| = |r_{12} \cdot \hat{s} - r_{12} \cdot \hat{s}_0|$$
- Vamos definir o vetor $S = \hat{s} - \hat{s}_0$
- Esse vetor S, representa a mudança do vetor de propagação da onda após a difração.
- Então, a diferença de caminho percorrido é: $= |r_{12} \cdot S|$



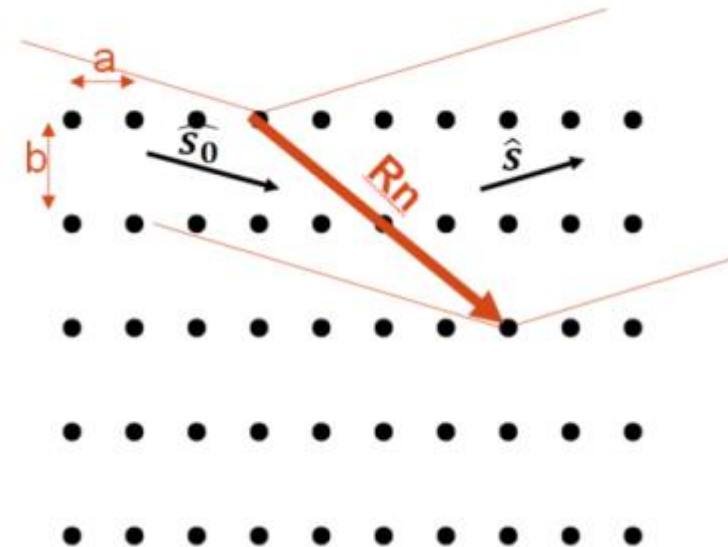
- Para haver interferência construtiva (e difração), a diferença de caminho percorrido precisa ser um inteiro do comprimento de onda:
- $r_{12} \cdot S = n\lambda$

Equações de Laue

- $r_{12} \cdot S = n\lambda$
- Para que todos os átomos da rede contribuam com interferência construtiva, essa equação tem que valer para todo o vetor de rede R_n (rede real)
- $R_n \cdot S = \text{inteiro} \times \lambda$
- Essa condição é satisfeita, se as equações abaixo forem satisfeitas simultaneamente:

Equações de Laue

$$\left\{ \begin{array}{l} a \cdot S = h\lambda \\ b \cdot S = k\lambda \\ c \cdot S = l\lambda \end{array} \right.$$



$$R_n = a + b + c$$

Equações de Laue

Equações
de Laue

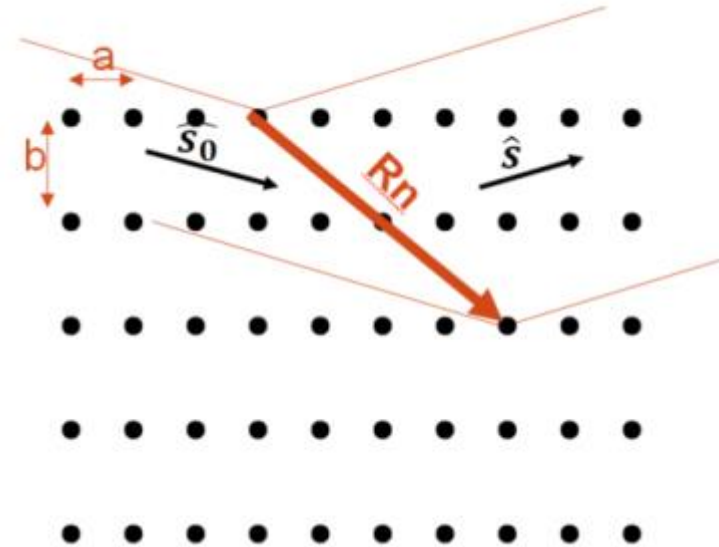
$$\left\{ \begin{array}{l} a \cdot S = h\lambda \\ b \cdot S = k\lambda \\ c \cdot S = l\lambda \end{array} \right.$$

Se lembrarmos das relações entre os vetores da rede real e rede recíproca podemos escrever S como:

$$S = (ha^* + kb^* + lc^*)\lambda$$

ou

$$\frac{\vec{S}}{\lambda} = \vec{ghkl}$$



$$\mathbf{g} = ha^* + kb^* + lc^*$$

Equações de Laue

- Relação entre Equação de Laue e lei de Bragg.

$$\frac{\vec{S}}{\lambda} = \vec{ghkl}$$

- Veja que o vetor **S** é paralelo ao vetor da rede recíproca **ghkl** e portanto é perpendicular ao plano hkl.

$$d_{hkl} = \frac{1}{|g|} = \frac{\lambda}{|S|} \quad (*)$$

- Pela figura podemos ver que:

$$|S| = 2\lambda \sin\theta$$

- Então a equação * pode ser reescrita:

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

—————> Lei de Bragg!!

