

INTRODUÇÃO A CRISTALOGRAFIA APLICADA À DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS PARA MATERIAIS SÓLIDOS

Aula 8 – “Difração_Parte 2”

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.

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

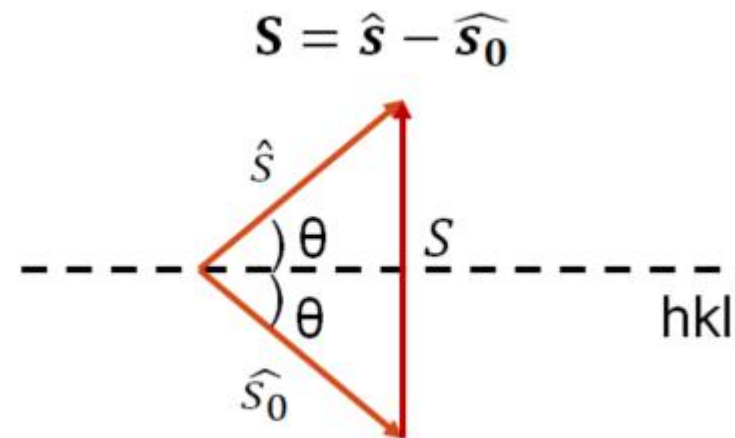
- Pela figura podemos ver que:

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

- Então a equação * pode ser reescrita:

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

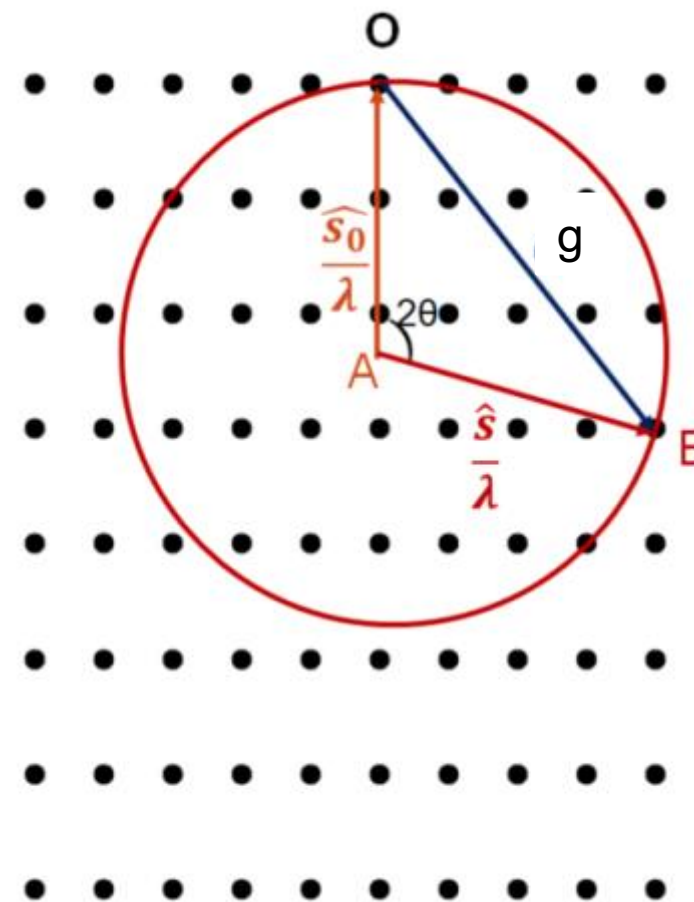
—————> Lei de Bragg!!



Esfera de Ewald

- A esfera de Ewald é uma construção geométrica que ilustra como a equação de Laue funciona. A construção é feita da seguinte maneira:
 - 1) A partir da origem "O" da rede recíproca, desenhe um vetor paralelo a $\hat{s}_0$ com comprimento $1/\lambda$, terminando em "A".
 - 2) Construa a esfera de raio $1/\lambda$ centrada (A) no início do vetor anterior.

Se a esfera intercepta um ponto B da rede recíproca, então $\overline{AB} = \frac{\hat{s}}{\lambda}$ está na direção onde a difração ocorre.



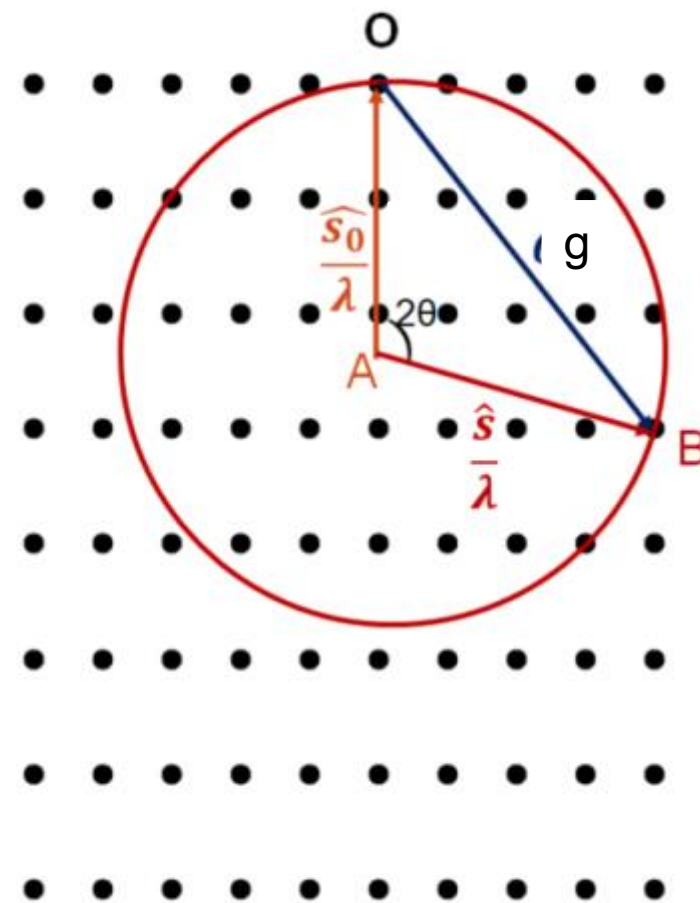
Rede recíproca

Esfera de Ewald

Como $\overline{AO} = \frac{\hat{s}_0}{\lambda}$ e $\overline{AB} = \frac{\hat{s}}{\lambda}$:

$$\frac{\mathbf{s}}{\lambda} = \frac{\hat{\mathbf{s}} - \hat{\mathbf{s}}_0}{\lambda} = \overline{OB} = \mathbf{g}$$

- Em outras palavras, $\overline{OB}$ é um vetor da rede recíproca e satisfaz a equação de Laue (e por consequência a de Bragg).
- Ou seja, os pontos da rede recíproca que a esfera de Ewald intercepta, geram feixes difratados.
- Podemos chegar nessa mesma construção da esfera de Ewald, a partir da lei de Bragg.



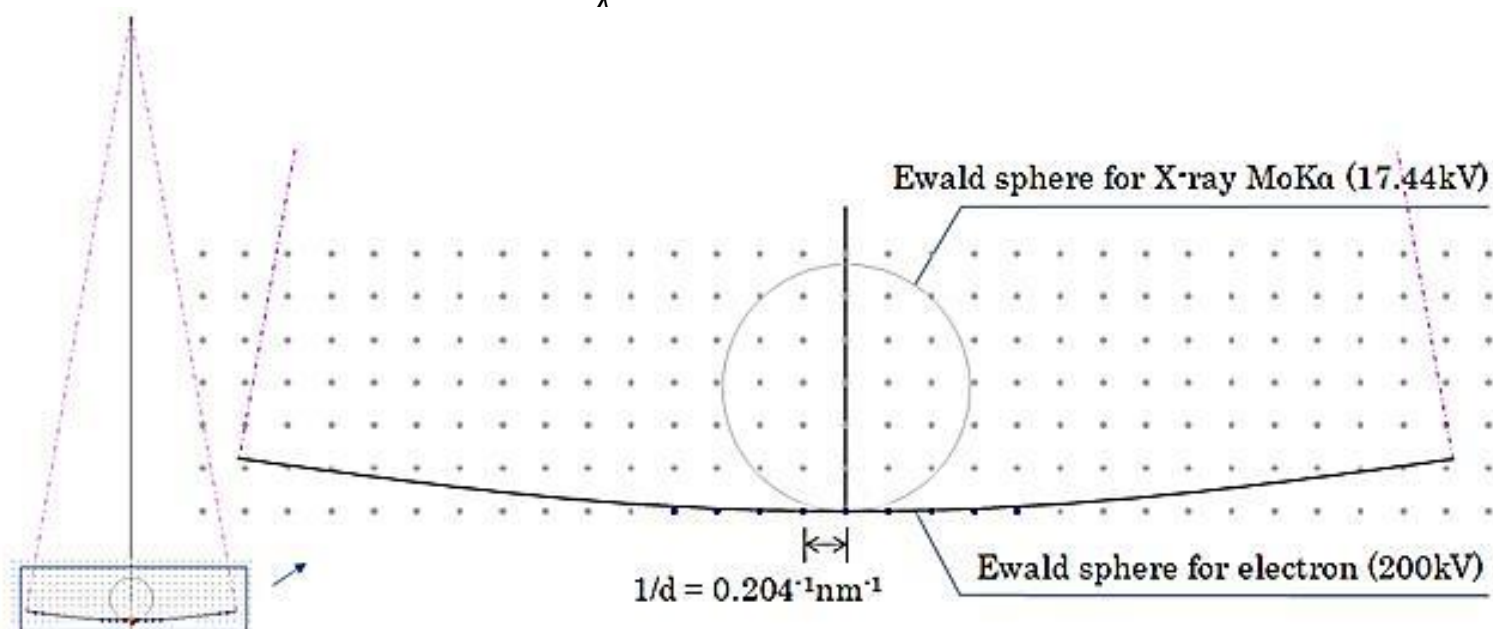
Rede recíproca

Esfera de Ewald

- Diferenças entre DRX e Difração de elétrons

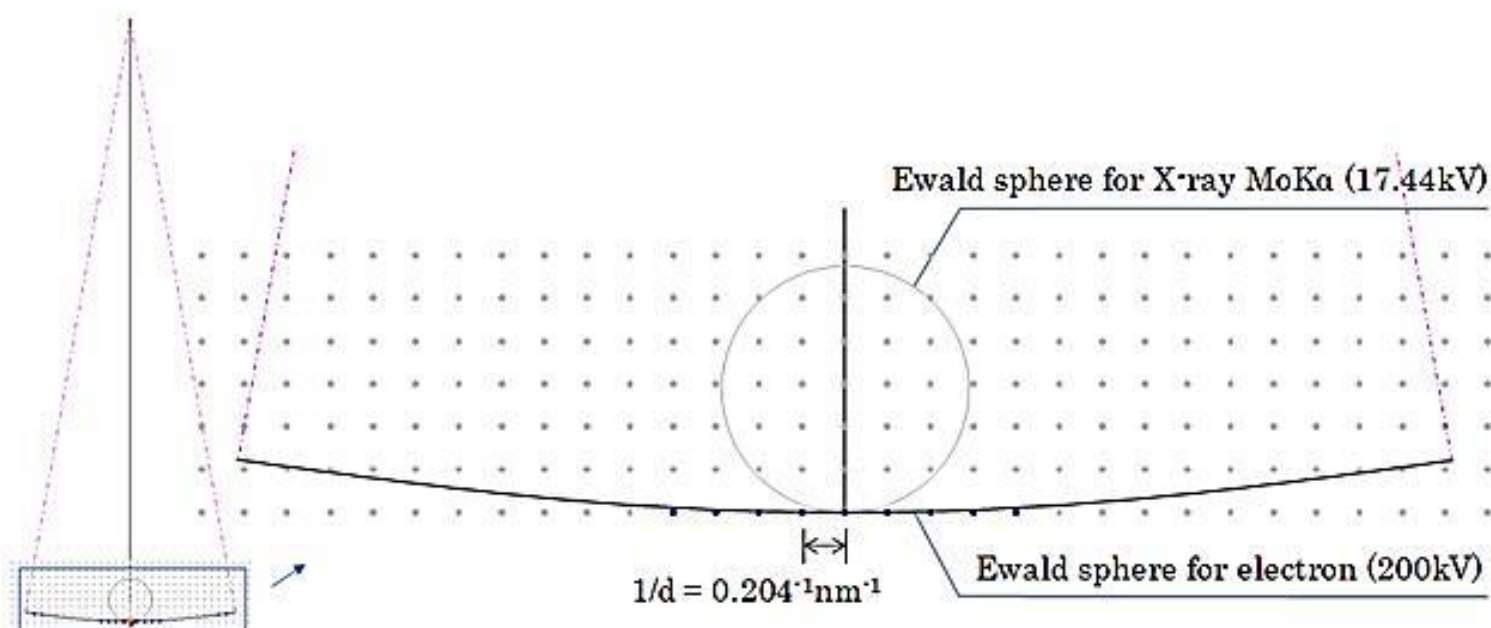
- $d_{hkl} \approx 0.5 \text{ nm} \rightarrow d_{hkl}^{-1} \approx 2 \text{ nm}^{-1}$
- $K\alpha\text{Cu} \rightarrow \lambda = 0.15418 \text{ nm} \rightarrow \frac{1}{\lambda} = 6.4 \text{ nm}^{-1}$
- *Eletrons* 100 kV $\rightarrow \lambda = 0.0037 \text{ nm}$ and $\frac{1}{\lambda} = 270 \text{ nm}^{-1}$
200 kV $\rightarrow \lambda = 0.0025 \text{ nm}$ and $\frac{1}{\lambda} = 400 \text{ nm}^{-1}$

No MET, a superfície da esfera de Ewald é praticamente plana em comparação aos pontos da rede recíproca.



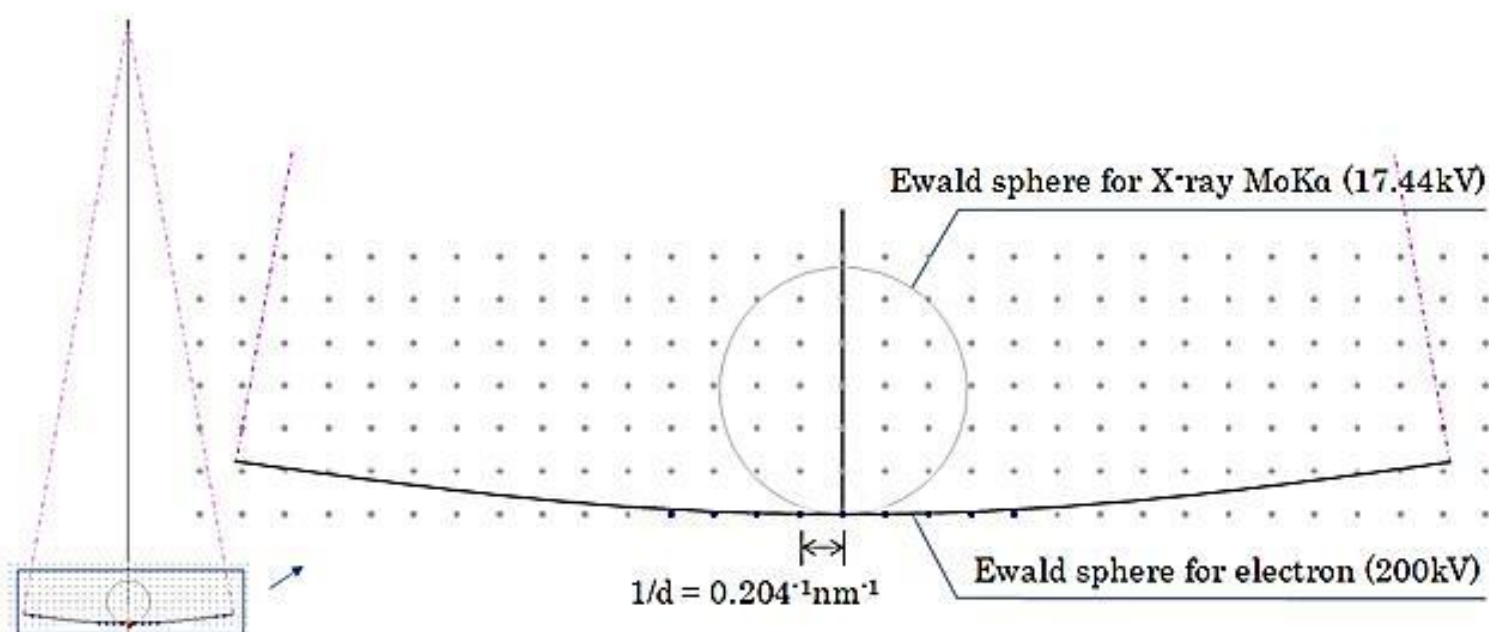
Esfera de Ewald

- Veja que a esfera de Ewald, quando se usa Raios-X, intercepta poucos pontos da rede recíproca. Isso significa que poucos planos irão difratar no experimento. Por isso, em um experimento difração de raios-X, geralmente giramos a amostra. Quando isso acontece, a rede recíproca abaixo também gira e outros pontos interceptam a esfera, levando a mais planos difratados.



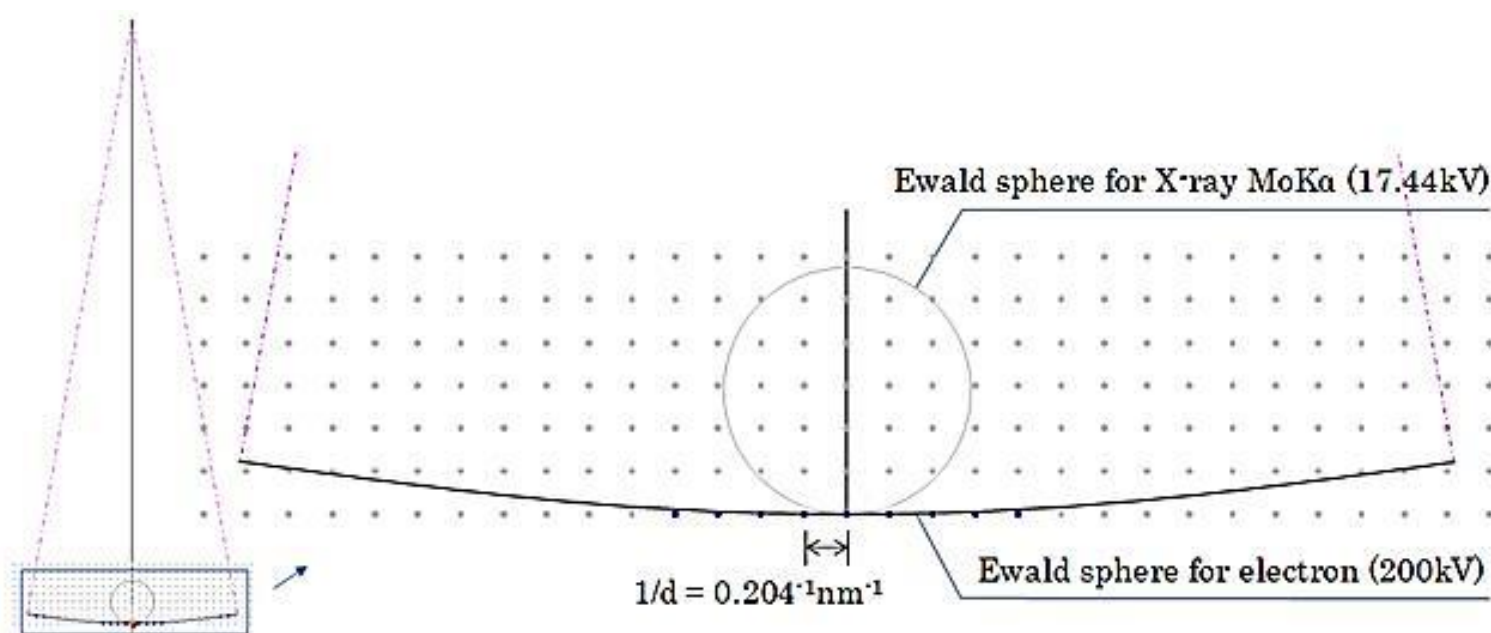
Esfera de Ewald

- Já para a difração de elétrons, a esfera de Ewald pode interceptar vários pontos da rede recíproca de uma só vez e por isso, vários spots de difração podem ser observados em uma única imagem de difração de elétrons.



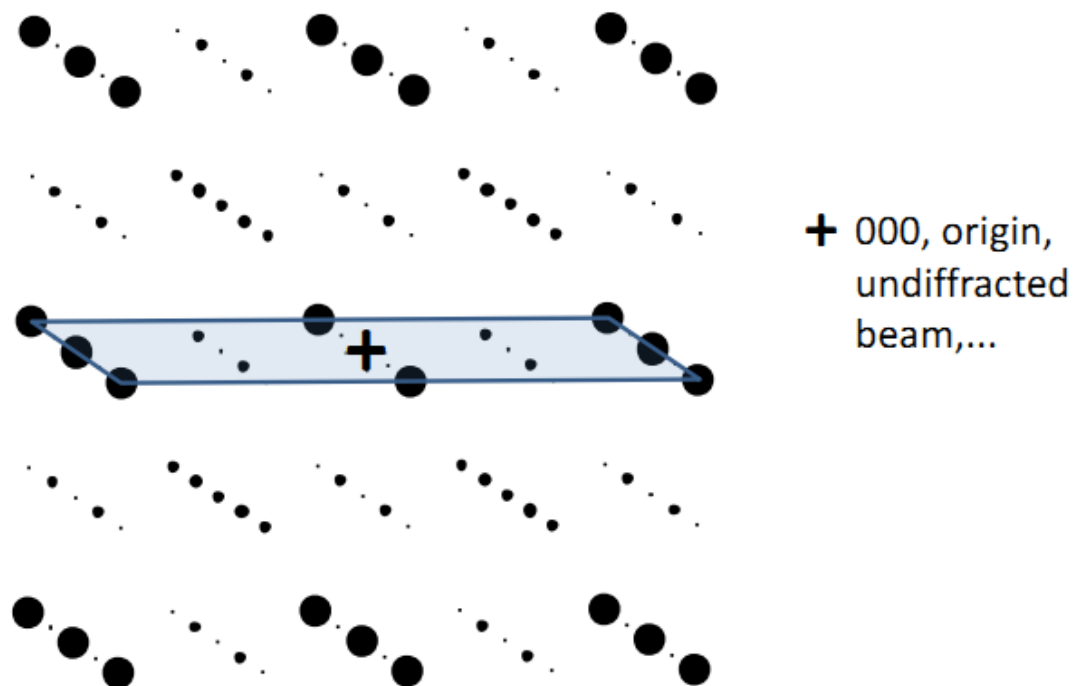
Esfera de Ewald

- O padrão de difração de elétrons é considerado como a seção de pontos da rede recíproca que são cortados pela esfera de Ewald.



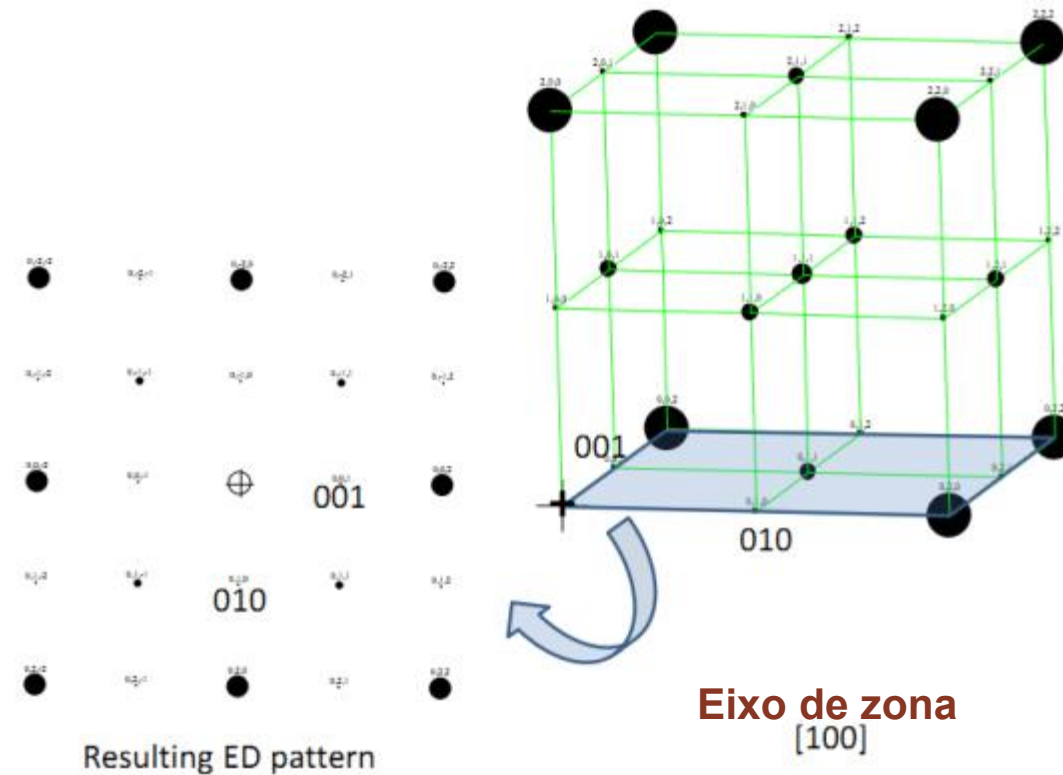
Esfera de Ewald

- Qualquer tipo de padrão de difração de elétrons é um corte da rede recíproca, com origem “000” no ponto central (feito transmitido ou não difratado $\hat{s}_0$)



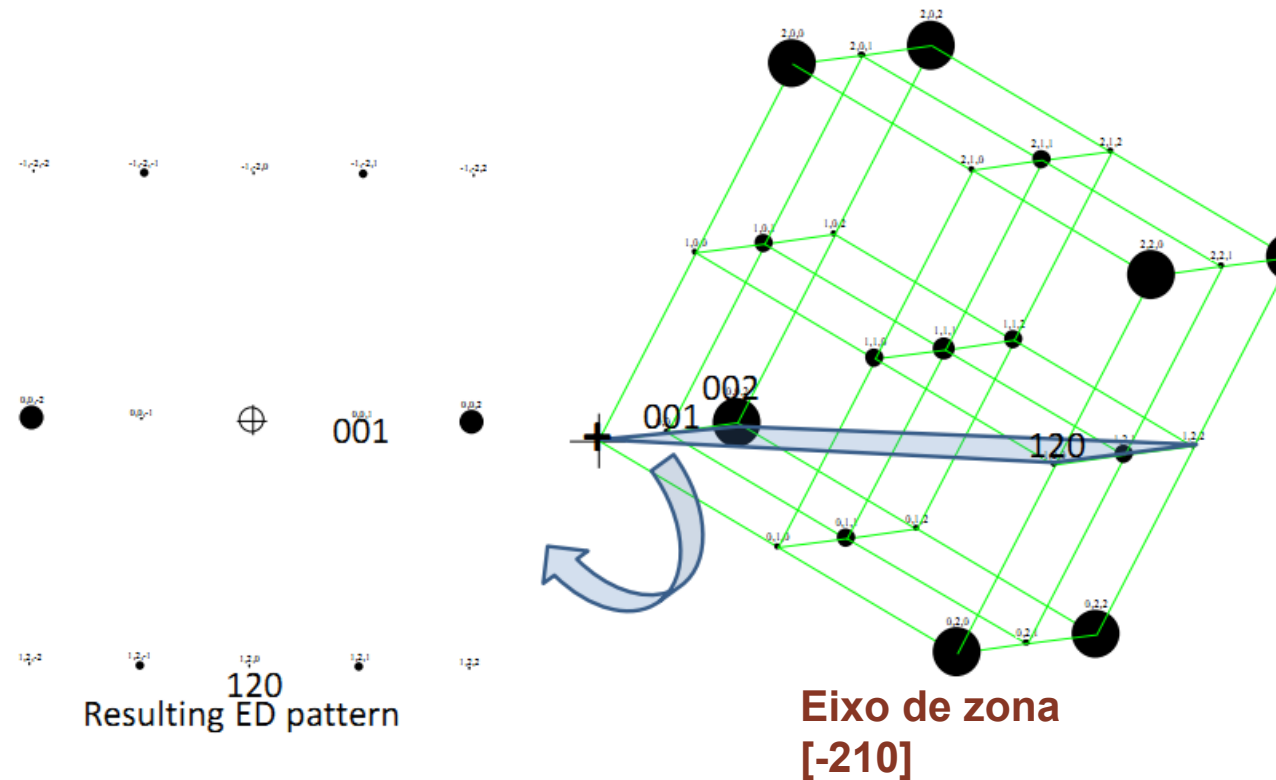
Esfera de Ewald

- Qualquer tipo de padrão de difração de elétrons é um corte da rede recíproca, com origem “000” no ponto central (feito transmitido ou não difratado $\hat{s}_0$)



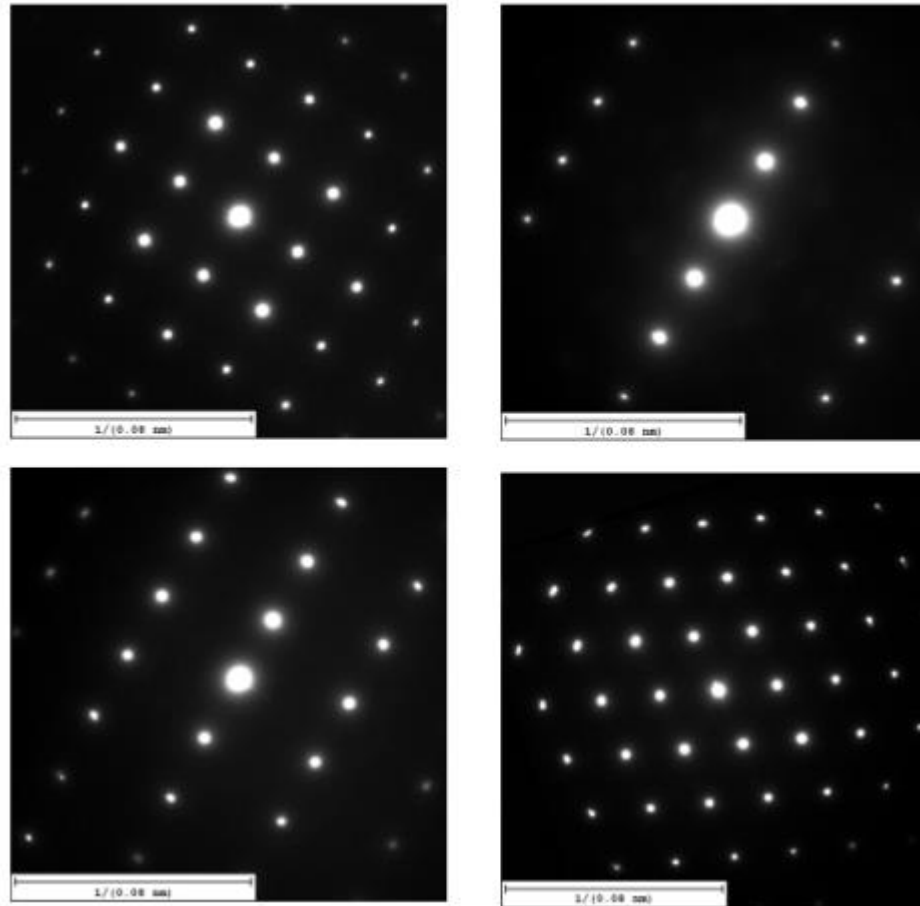
Esfera de Ewald

- Quando estamos no microscópio podemos girar a amostra. Com isso a nossa rede recíproca também gira e a esfera de Ewald vai interceptar outros pontos.



Esfera de Ewald

- Padrões de difração de CaF_2 obtidos em diferentes eixos de zona, girando o cristal em diferentes orientações.



Direções do feixe difratado

- Relações gerais para prever ângulo de difração para um conjunto de planos (hkl) podem ser obtidas combinando a lei de Bragg e os parâmetros de rede de um cristal.

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

Para cristais cúbicos:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$

- Combinando as equações:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

Direções do feixe difratado

- Para outros sistemas

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

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

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

Rhombohedral:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$$

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

Monoclinic:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

Triclinic:
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

Para triclínico

V = volume of unit cell (see below),

$$S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha,$$

$$S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta,$$

$$S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma,$$

$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma),$$

$$S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha),$$

$$S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$$

Laue Zones

- Laue Zones são definidas como os pontos da rede recíproca (normais de planos da rede real) que estão perpendiculares a direção do feixe de elétrons incidente e são cortados pela esfera de Ewald.
- A Laue zone que contém o feixe transmitido (CO) é chamada “Zero order Laue Zone” (ZOLZ)
- Outros pontos da rede recíproca paralelos e acima da ZOLZ, mas que não contém o feixe transmitido são chamados “Higher-order Laue Zones” (HOLZ).

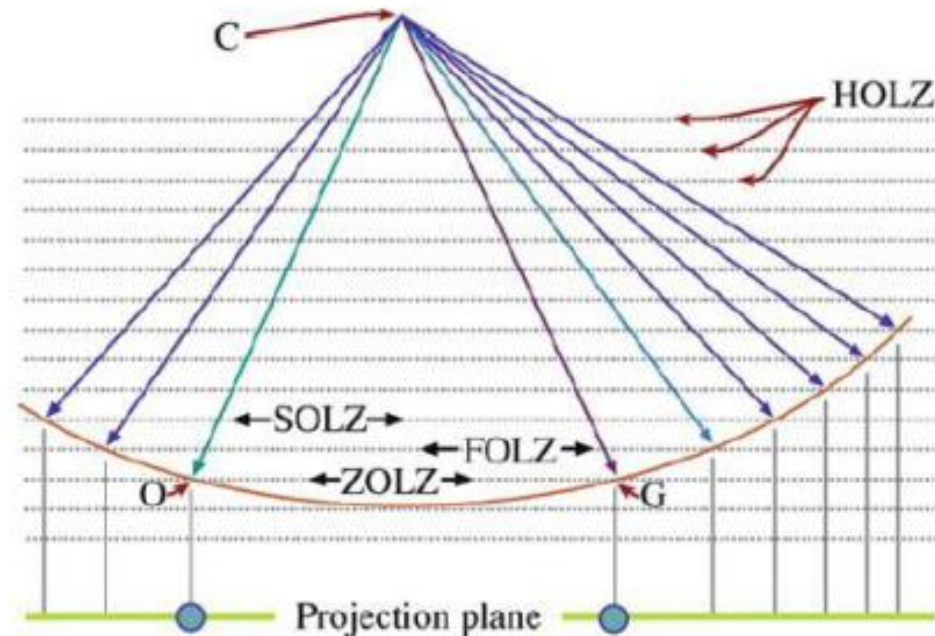


FIGURE 12.5. The Ewald sphere intercepts points in higher-order Laue zones (HOLZ) at large angles to the incident-beam direction. If the radius of the sphere increases (higher kV beam) then the sphere flattens and the HOLZ interception is at still larger angles.

A figura acima mostra os ângulos entre CO e CG de forma exagerada.

Laue Zones

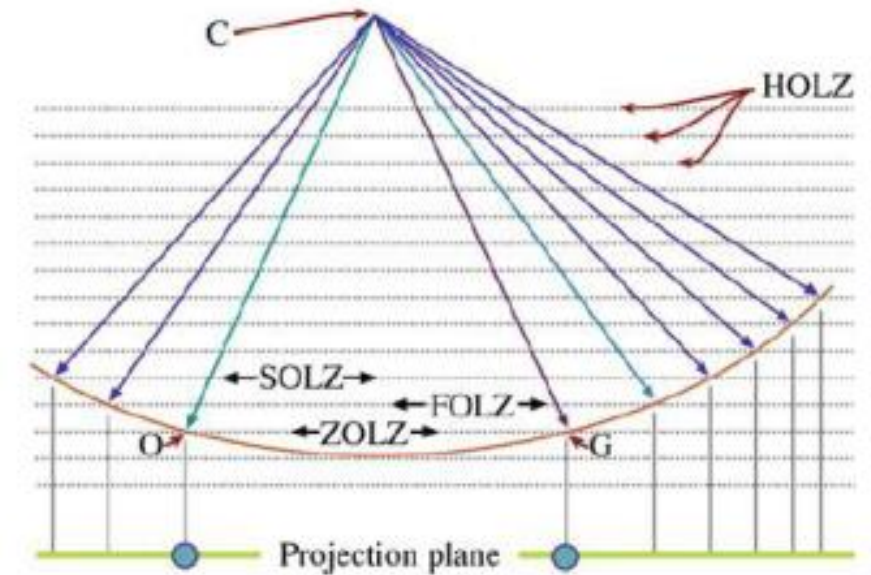
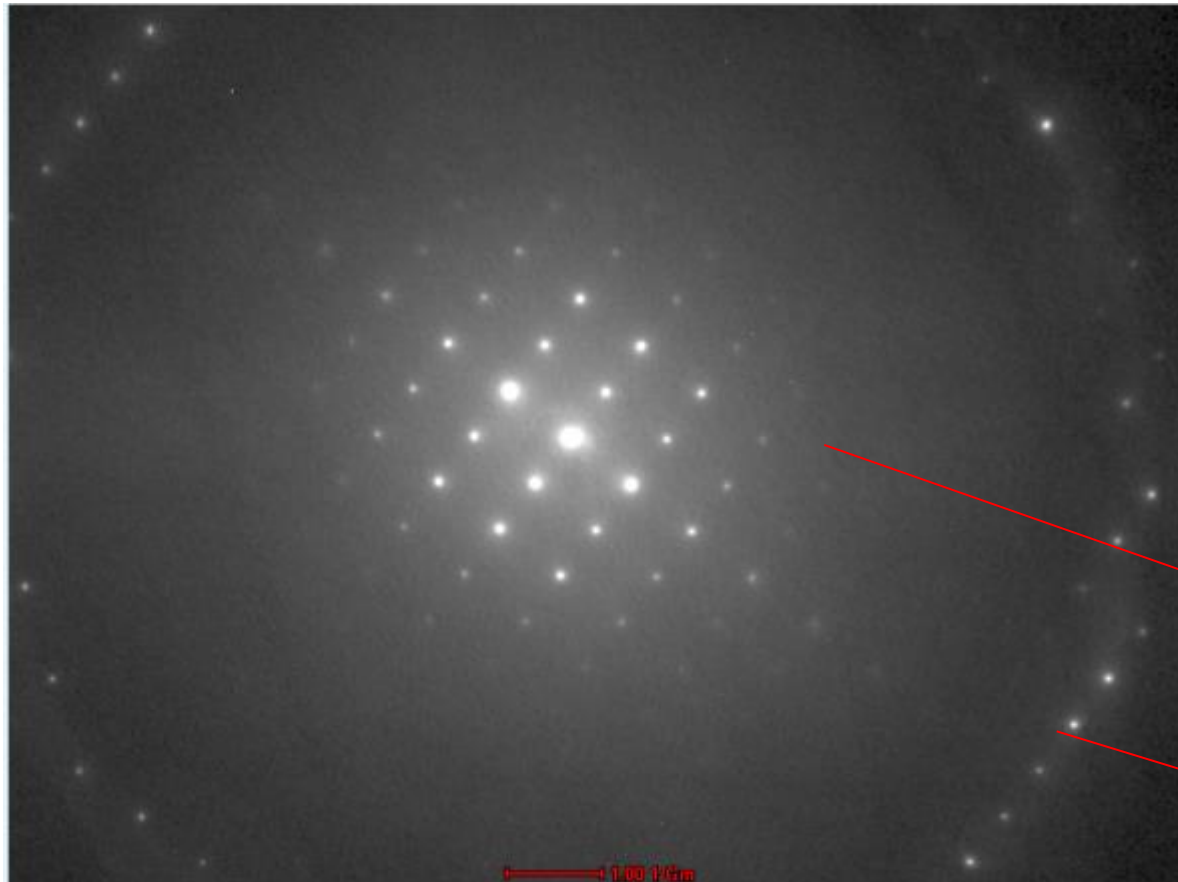


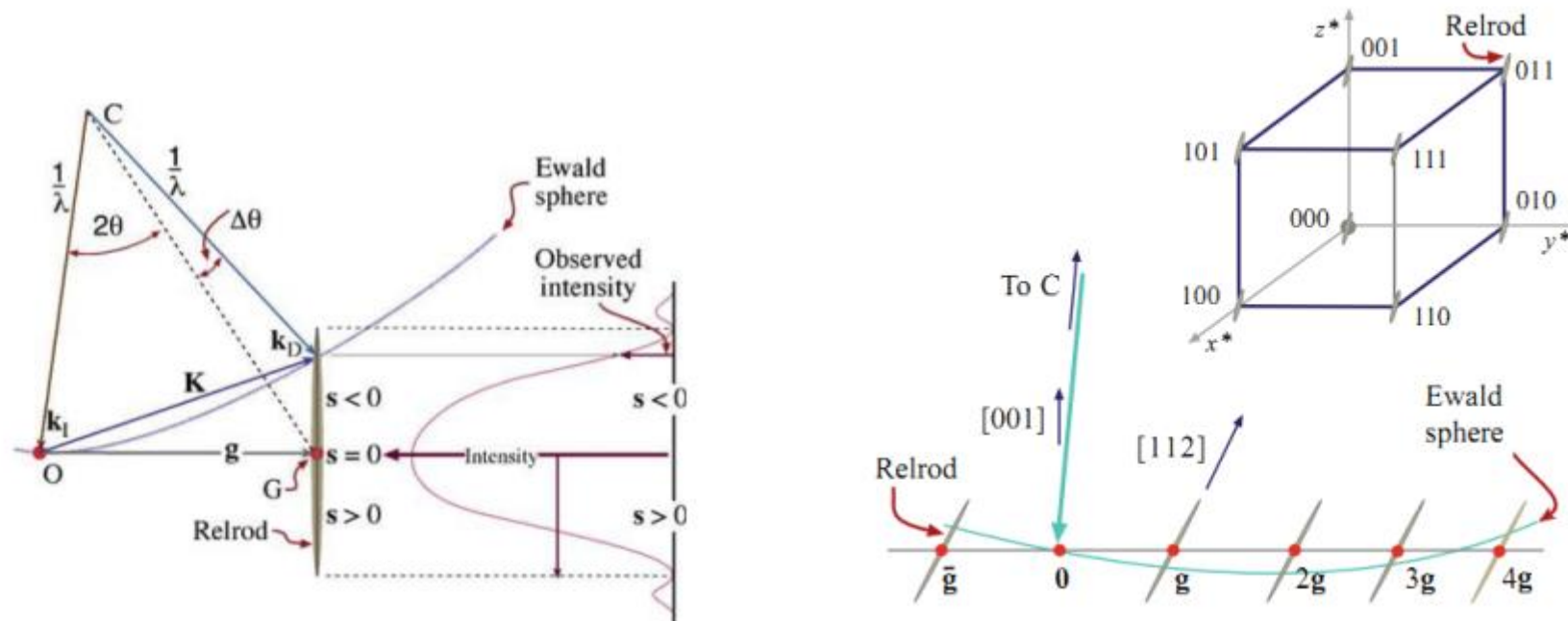
FIGURE 12.5. The Ewald sphere intercepts points in higher-order Laue zones (HOLZ) at large angles to the incident-beam direction. If the radius of the sphere increases (higher kV beam) then the sphere flattens and the HOLZ interception is at still larger angles.

ZOLZ

FOLZ

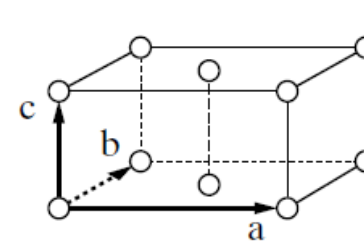
Relrods

- A rede recíproca no caso de difração de elétrons consiste de “relrods” ao invés de pontos.
- Assim, mesmo que estejamos um pouco fora da condição de Bragg (isto é, a esfera de Ewald não toca exatamente em um ponto da rede recíproca), pode haver difração.

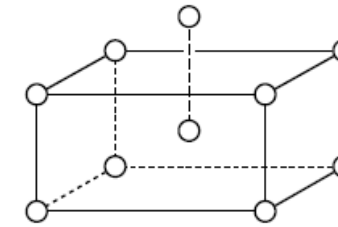


Intensidade de difração

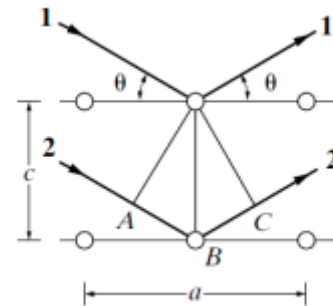
- Os átomos de uma célula unitária afetam as intensidades dos feixes difratados.
- Considere duas células ortorrômbicas com átomos do mesmo tipo, mas uma tem base centrada e a outra corpo centrado.
- Suponha que a lei de Bragg seja satisfeita para valores particulares de λ e θ para planos (001) de ambas células.
- Podemos ver que mesmo satisfazendo a lei de Bragg, não haverá reflexão (001) para a célula de corpo centrado.



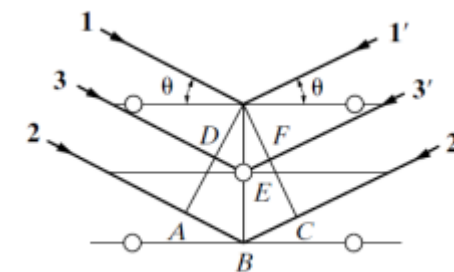
Base centrada



Corpo centrado



$$ABC = 1\lambda = 2c \sin \theta$$



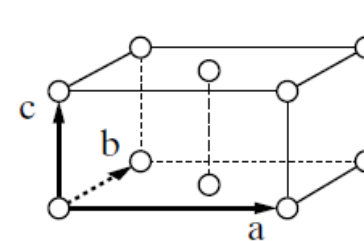
$$ABC = 1\lambda = 2c \sin \theta$$

$$DEF = c \sin \theta = \frac{1}{2}\lambda$$

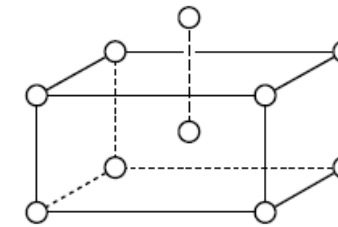
Completamente fora de fase!!! Interferência destrutiva.

Intensidade de difração

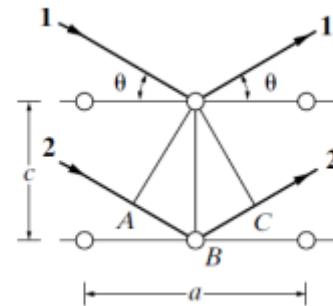
- Assim, não basta apenas dois planos obedecerem a lei de Bragg para haver difração.
- Outras regras precisam ser satisfeitas.



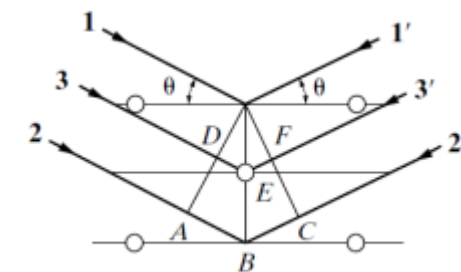
Base centrada



Corpo centrado



$$ABC = 1\lambda = 2c \sin \theta$$



$$ABC = 1\lambda = 2c \sin \theta$$

$$DEF = c \sin \theta = \frac{1}{2}\lambda$$

Completamente fora de fase!!! Interferência destrutiva.

Intensidade de difração

- Fator de espalhamento atômico $f(\theta)$: medida da amplitude da onda de elétrons espalhada por um átomo isolado.
- $|f(\theta)|^2$ é proporcional à intensidade do feixe difratado.

Intensidade de difração

- f depende de λ, θ e Z .
- f diminui com aumento de θ ($\theta=0^\circ$ para feixe incidente).
- f diminui com redução de λ .
- f aumenta com Z .
- Logo, é característico de cada tipo de átomo.

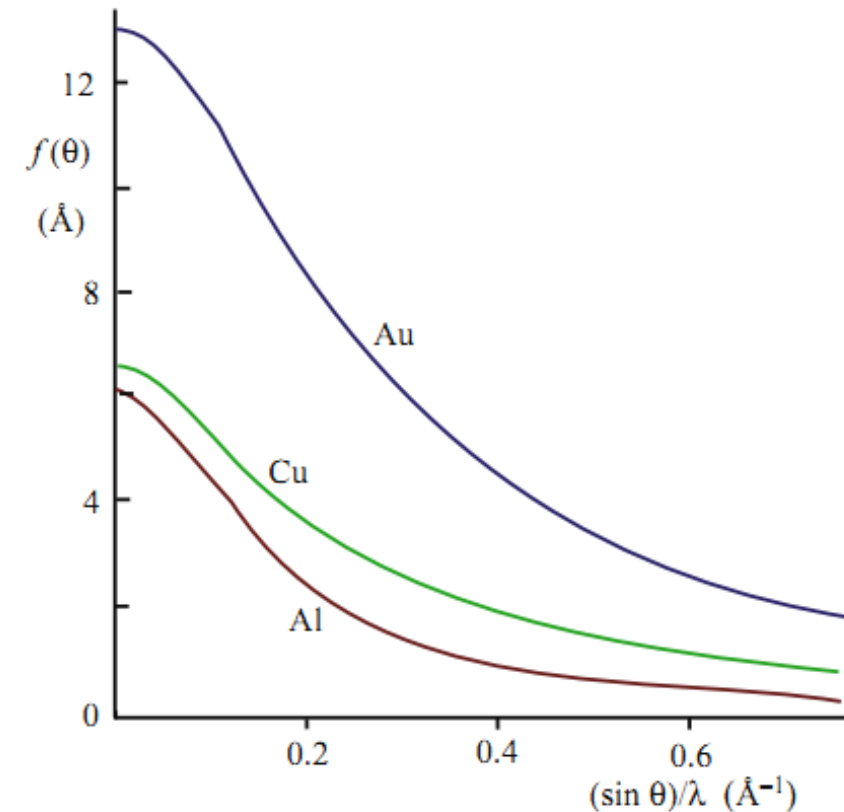


FIGURE 3.5. Change in the atomic scattering factor $f(\theta)$ with scattering angle θ (calculated from equation 3.9) showing that elastic scattering decreases with angle away from the incident beam direction ($\theta = 0^\circ$) and increases with Z .

Intensidade de difração

- Podemos descrever o feixe incidente como uma onda de amplitude ψ_0 e de fase $2\pi sr$

$$\psi = \psi_0 e^{2\pi i s r}$$

Onde s é a magnitude do vetor de onda e r é a distância propagada pela onda.

- Quando a onda é espalhada por um ponto de carga (átomo) uma onda esférica com uma amplitude diferente ψ_{es} é formada.

$$\psi_{es} = \psi_0 f(\theta) \frac{e^{2\pi i s r}}{r}$$

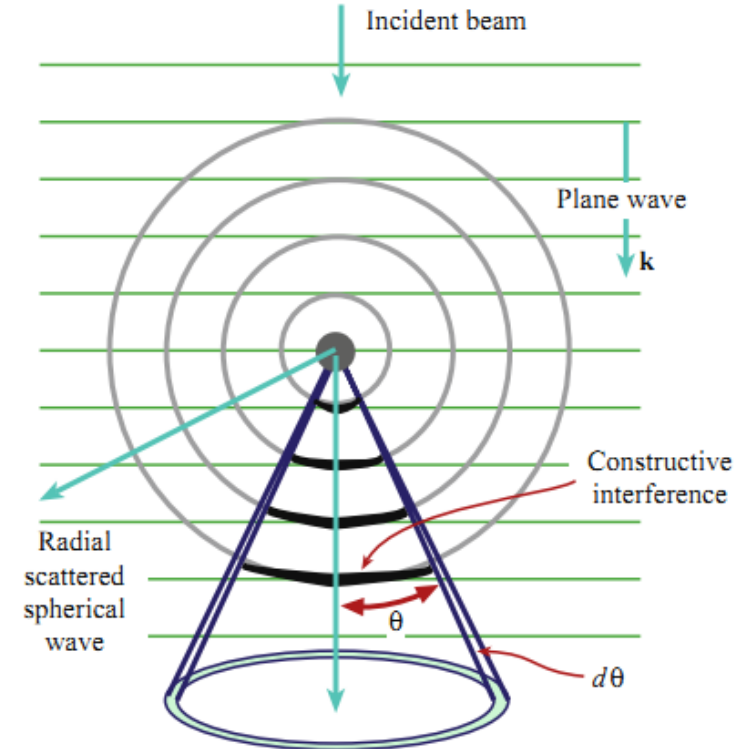


FIGURE 3.6. Generating a scattered wave by the interaction of a plane wave (horizontal line, wavelength λ) with a point charge. The circles represent the scattered spherical wavefronts which are in phase and retain the original λ . The in-phase, constructive interference between the plane and spherical waves is shown by the dark areas. The angles θ and $d\theta$ are the same as in Figure 2.3.

Intensidade de difração

- Um cristal consiste de vários átomos arranados de forma periódica. A intensidade do feixe difratado por uma célula unitária é descrito pela contribuição das ondas espalhadas por todos os “i” átomos da célula:

$$A_{cell} = \frac{e^{2\pi i s r}}{r} \sum_i f_i(\theta) e^{2\pi i S \cdot r_i}$$

- Como estamos somando todos os átomos da célula unitária, podemos renomear essa soma como $F(\theta)$, chamado de fator de estrutura da célula unitária.

$$A_{cell} = \frac{e^{2\pi i s r}}{r} F(\theta)$$

TABLE 16.1 Selected Values of $f(\theta)$, the Atomic Scattering Amplitude at $\theta = \theta_B$

Element	$f(\theta)$ (Å)	Element	$f(\theta)$ (Å)
H	0.31	Ca	3.40
Li	0.75	Cr	3.56
Be	1.16	Mn	3.55
B	1.37	Fe	3.54
C	1.43	Co	3.51
N	1.44	Ni	3.48
O	1.42		
		Cu	3.44
Na	1.59	Zn	3.39
Mg	1.95	Ga	3.64
Al	2.30	As	4.07
P	2.59	Ag	5.58
		W	7.43

These are values were derived using a self-consistent field theory ($\sin \theta/\lambda = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$) and are based on the rest mass. The $f(\theta)$ value must be multiplied by $(1 - (v/c)^2)^{-1/2}$ for electrons with velocity v .

Intensidade de difração

$$A_{cell} = \frac{e^{2\pi i s r}}{r} \sum_i f_i(\theta) e^{2\pi i S \cdot r_i}$$

- Essa equação nos diz que átomos dentro de uma célula unitária vão todos espalhar com uma diferença de fase dada por $2\pi i S \cdot r_i$

onde, $r_i = x_i a + y_i b + z_i c$ define a o vetor de localização de cada átomo na célula unitária.

$S = g = h a^* + k b^* + l c^*$ é o vetor de mudança de propagação de onda.

- Podemos reescrever o fator de estrutura como:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i (h x_i + k y_i + l z_i)}$$

Intensidade de difração

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

- F é definido como a soma dos termos f a partir de todos os átomos i na célula unitária multiplicado pelo fator de fase.
- Os átomos tem coordenadas atômicas x_i, y_i e z_i .
- O fator de fase leva em consideração a diferença de fase entre a onda espalhada (difratada) a partir de átomos em planos diferentes, mas paralelos, isto é, com mesmo índices de Miller (hkl).

Intensidade de difração

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

- F é um número complexo e expressa a amplitude e a fase da onda resultante.
- A intensidade do feixe difratado por todos os átomos da célula unitária (em alguma condição de Bragg) é proporcional a $|F|^2$

Lembrando que:

$$e^{\pi i} = e^{3\pi i} = e^{5\pi i} = \dots = -1$$

$$e^{2\pi i} = e^{4\pi i} = e^{6\pi i} = \dots = +1$$

Intensidade de difração

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

- Quando $F=0$, mesmo que a lei de Bragg seja obedecida, a difração é proibida. Isso é muito útil para identificar estruturas.
- Vamos ver como o fator de estrutura controla planos que podem difratar em algumas estruturas cristalinas particulares.

Fator de estrutura - Cristal BCC

- Átomos iguais ($f_i = f$) em todos os pontos de rede:
- **Átomos em** $(0, 0, 0)$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- Substituindo os valores de x_i, y_i e z_i na equação do Fator de estrutura obtemos:

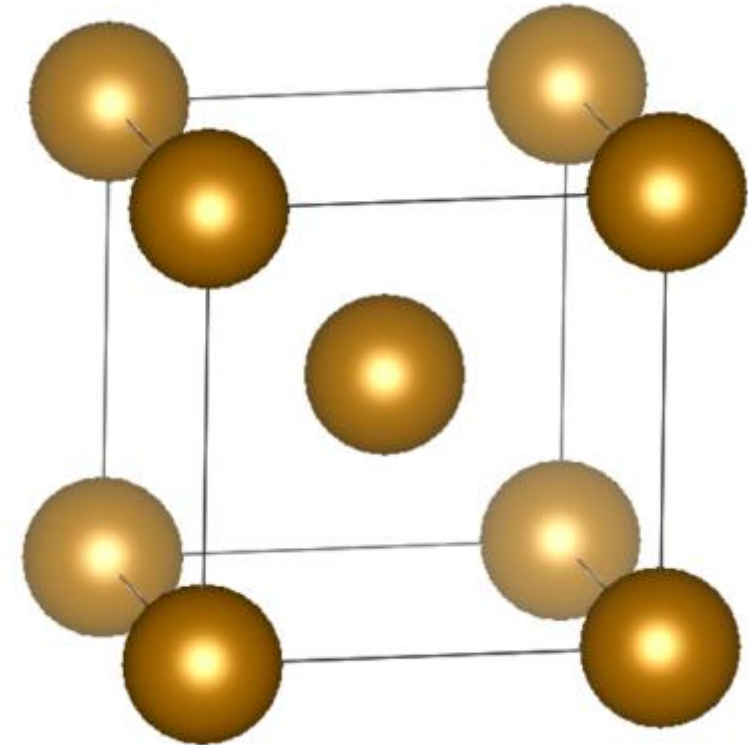
$$F = f e^{2\pi i(h \cdot 0 + 0 \cdot k + 0 \cdot l)} + f e^{2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)}$$

- Então:

$$F = f + f e^{\pi i(h+k+l)} = f(1 + e^{\pi i(h+k+l)})$$

$$F = 2f \text{ se } h + k + l \text{ é par.}$$

$$F = 0 \text{ se } h + k + l \text{ é ímpar.} \longrightarrow \text{Reflexões proibidas}$$

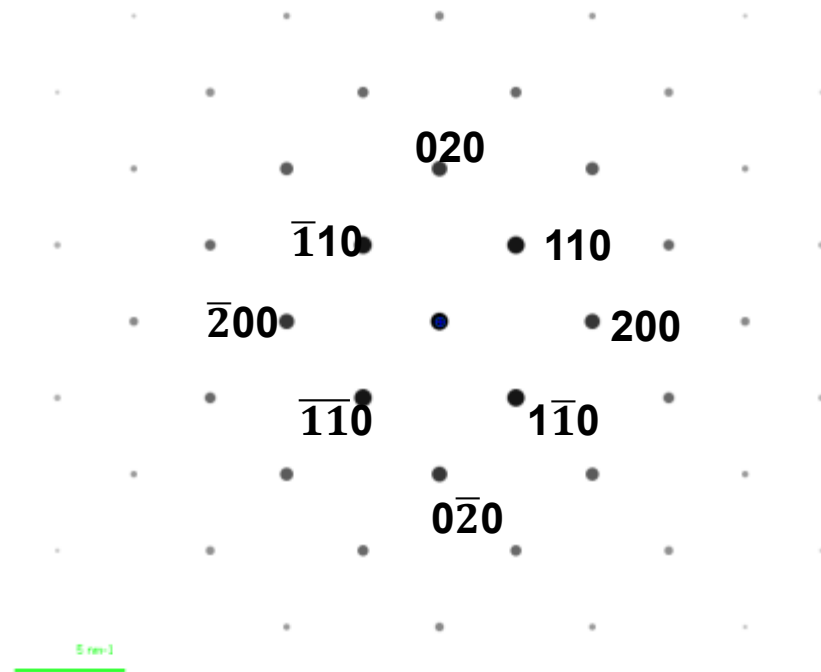


Fator de estrutura - Cristal BCC

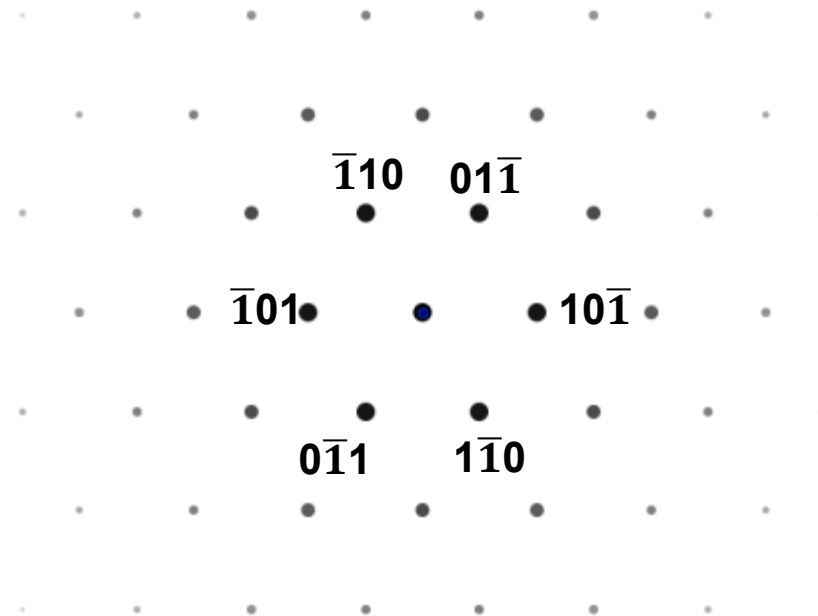
- Exemplo: Fe- α (Grupo espacial $Im\bar{3}m$ (229))

$F = 2f$ se $h + k + l$ é par.

$F = 0$ se $h + k + l$ é ímpar.



Eixo de zona [001]



Eixo de zona [111]

Fator de estrutura - Cristal BCC

CONTINUED

No. 229

 $Im\bar{3}m$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; (2); (3); (5); (13); (25)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

$(0,0,0)+ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$

96	I	1	(1) x, y, z	(2) $\bar{x}, \bar{y}, z$	(3) $\bar{x}, y, \bar{z}$	(4) $x, \bar{y}, \bar{z}$
			(5) z, x, y	(6) $z, \bar{x}, \bar{y}$	(7) $\bar{z}, \bar{x}, y$	(8) $\bar{z}, x, \bar{y}$
			(9) y, z, x	(10) $\bar{y}, z, \bar{x}$	(11) $y, \bar{z}, \bar{x}$	(12) $\bar{y}, \bar{z}, x$
			(13) $y, x, \bar{z}$	(14) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$	(15) $y, \bar{x}, z$	(16) $\bar{y}, x, z$
			(17) $x, z, \bar{y}$	(18) $\bar{x}, z, y$	(19) $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}$	(20) $x, \bar{z}, y$
			(21) $z, y, \bar{x}$	(22) $z, \bar{y}, x$	(23) $\bar{z}, y, x$	(24) $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$
			(25) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(26) $x, y, \bar{z}$	(27) $x, \bar{y}, z$	(28) $\bar{x}, y, z$
			(29) $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y}$	(30) $\bar{z}, x, y$	(31) $z, x, \bar{y}$	(32) $z, \bar{x}, y$
			(33) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$	(34) $y, \bar{z}, x$	(35) $\bar{y}, z, x$	(36) $y, z, \bar{x}$
			(37) $\bar{y}, \bar{x}, z$	(38) y, x, z	(39) $\bar{y}, x, \bar{z}$	(40) $y, \bar{x}, \bar{z}$

Reflection conditions

h, k, l permutable

General:

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

$0kl : k + l = 2n$

$hhl : l = 2n$

$h00 : h = 2n$

Fator de estrutura - Cristal FCC

- Átomos iguais ($f_i = f$) em todos os pontos de rede:
- **Átomos em** $(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- Substituindo os valores de x_i, y_i e z_i na equação do Fator de estrutura obtemos:

$$F = fe^{2\pi i(h \cdot 0 + 0 \cdot k + 0 \cdot l)} + fe^{2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + 0l)} + fe^{2\pi i(\frac{1}{2}h + 0k + \frac{1}{2}l)} + fe^{2\pi i(0h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)}$$

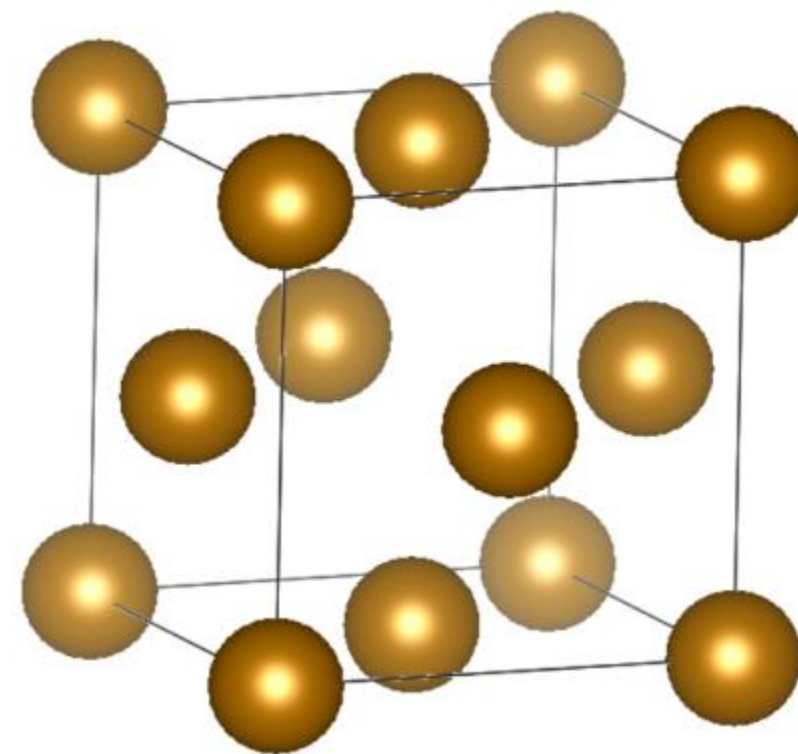
- Então:

$$F = f(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)})$$

$F = 4f$ se h, k, l todos pares ou todos ímpares.

$F = 0$ se h, k, l misturados entre pares e ímpares. $\longrightarrow$

Reflexões proibidas

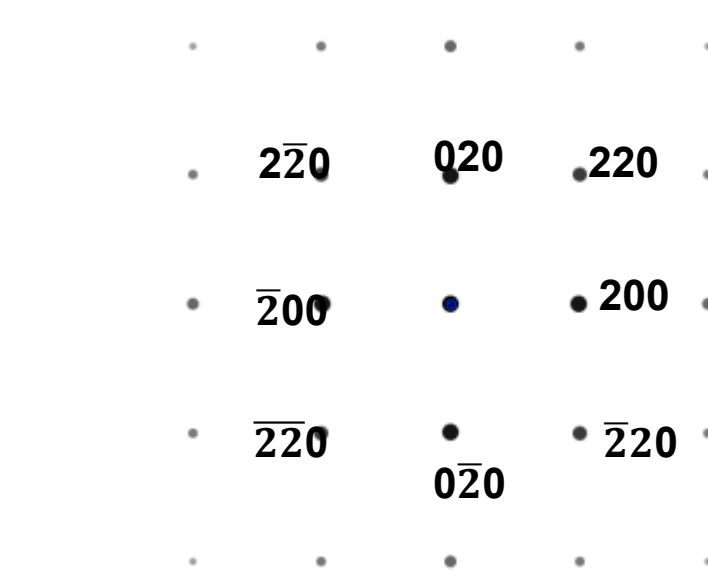


Fator de estrutura - Cristal FCC

- Exemplo: Fe- γ (Grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225))

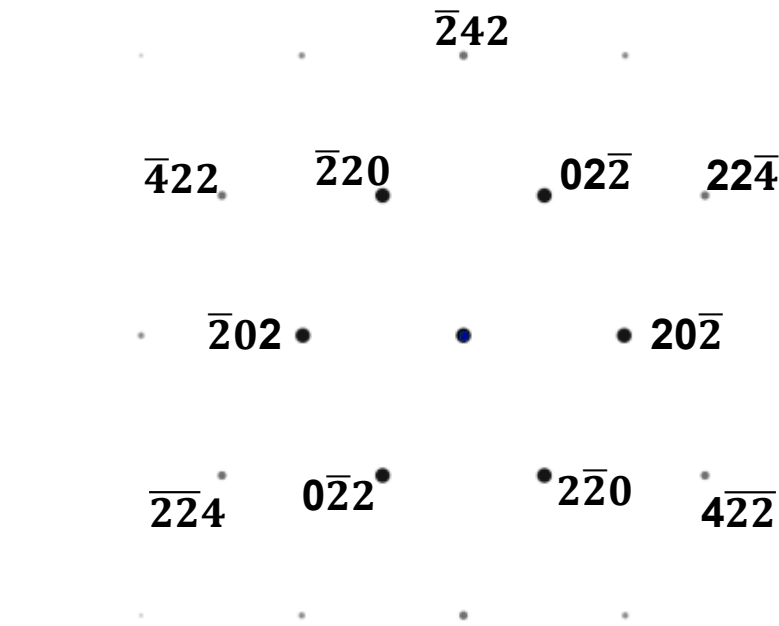
$F = 4f$ se h, k, l todos pares ou todos ímpares.

$F = 0$ se h, k, l misturados entre pares e ímpares.



10 nm⁻¹

Eixo de zona [001]



10 nm⁻¹

Eixo de zona [111]

Fator de estrutura - Cristal CS

- Exemplo: AlNi → cúbico simples
- **Ni** nos pontos de rede: $(0, 0, 0)$
- **Al** nas posições $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- Substituindo os valores de f_i e x_i, y_i e z_i na equação do Fator de estrutura obtemos:

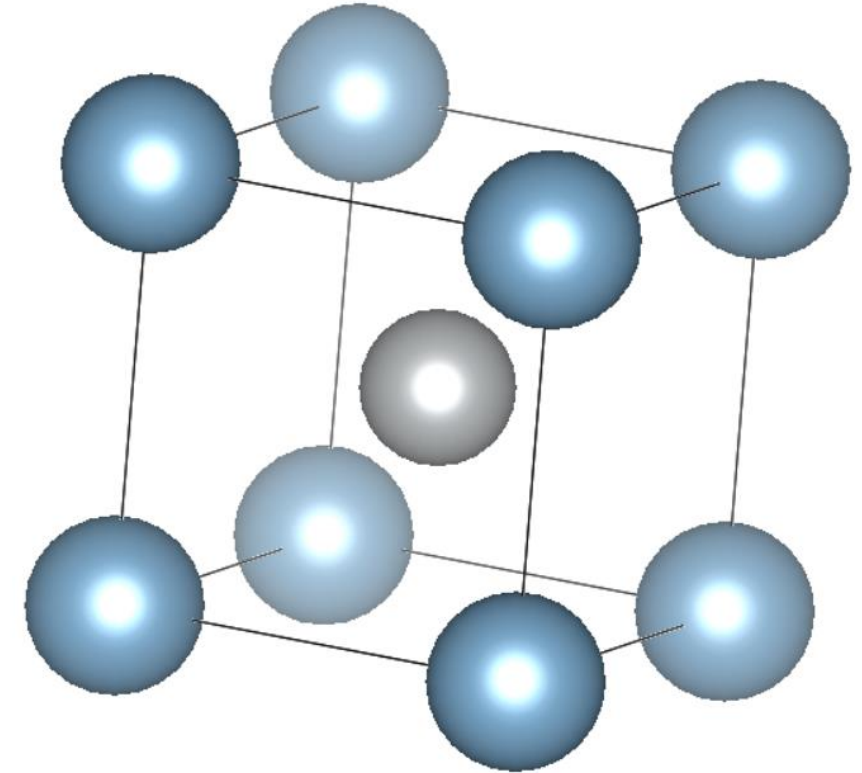
$$F = f_{Ni} e^{2\pi i(h \cdot 0 + 0 \cdot k + 0 \cdot l)} + f_{Al} e^{2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)}$$

- Então:

$$F = f_{Ni} + f_{Al} e^{\pi i(h+k+l)}$$

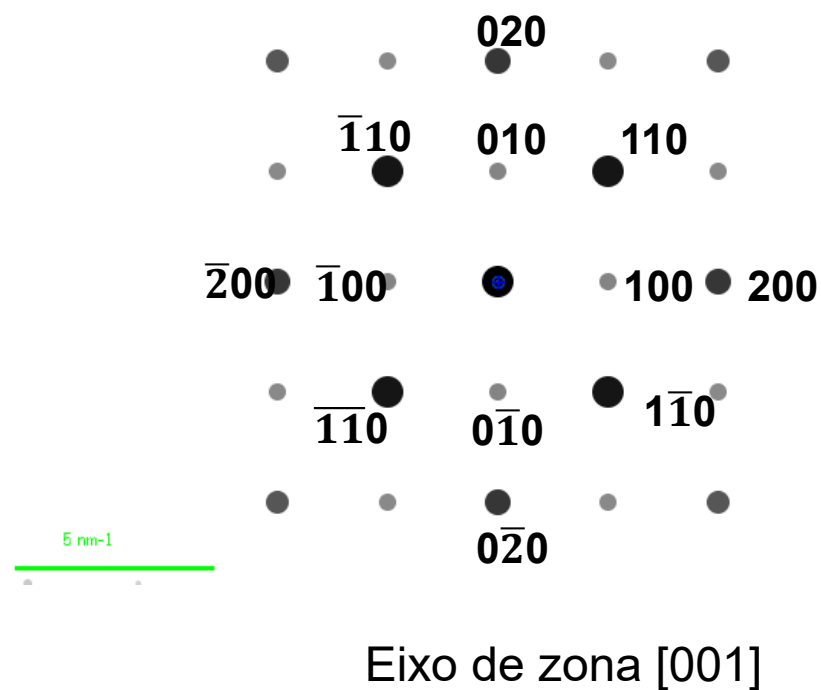
$$F = f_{Ni} + f_{Al} \text{ se } h + k + l \text{ é par.}$$

$$F = f_{Ni} - f_{Al} \text{ se } h + k + l \text{ é ímpar.}$$



Fator de estrutura - Cristal CS

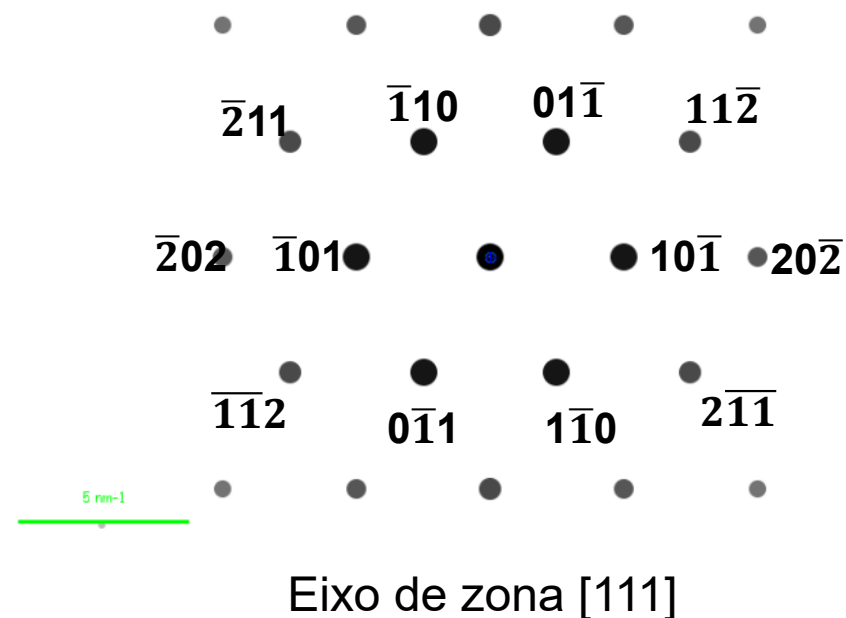
- Exemplo: AlNi → cúbico simples (Space group $Pm\bar{3}m$ (221))



$$F = f_{Ni} + f_{Al} \text{ se } h + k + l \text{ é par.}$$

$$F = f_{Ni} - f_{Al} \text{ se } h + k + l \text{ é ímpar.}$$

Não tem reflexões proibidas !!!!!



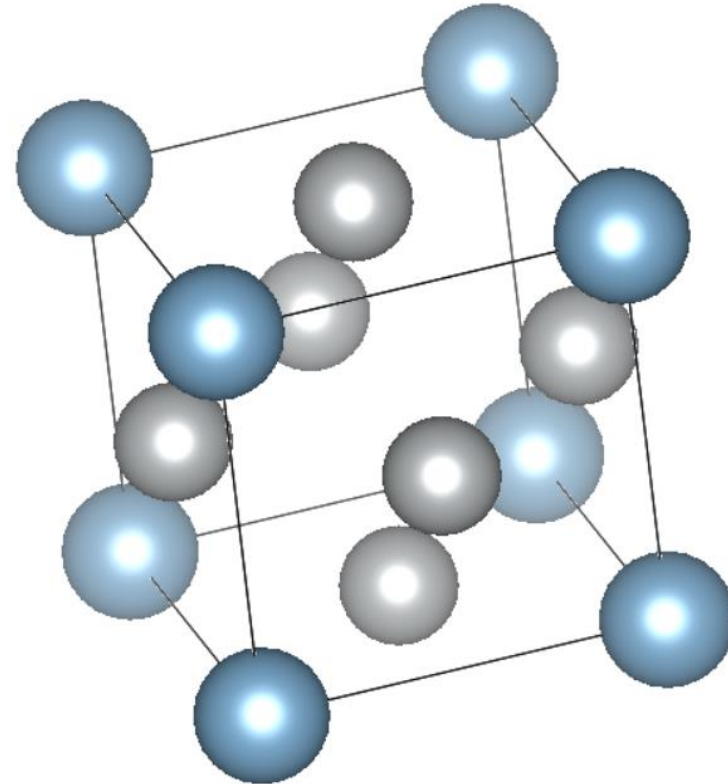
Fator de estrutura - Cristal CS

- Exemplo: $\text{AlNi}_3 \rightarrow$ cúbico simples
- **Al** nos pontos de rede: $(0, 0, 0)$
- **Ni** nas posições $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- Substituindo os valores de f_i e x_i, y_i e z_i na equação do Fator de estrutura obtemos:

$$F = f_{\text{Al}} e^{2\pi i(h \cdot 0 + 0 \cdot k + 0 \cdot l)} + f_{\text{Ni}} e^{2\pi i(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + 0l)} \\ + f_{\text{Ni}} e^{2\pi i(\frac{1}{2}h + 0k + \frac{1}{2}l)} + f_{\text{Ni}} e^{2\pi i(0h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)}$$

- Então:

$$F = f_{\text{Al}} + f_{\text{Ni}}(e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)})$$



$F = f_{\text{Al}} + 3f_{\text{Ni}}$ se h, k, l são todos pares ou todos ímpares.

$F = f_{\text{Al}} - f_{\text{Ni}}$ se h, k, l são misturados entre pares e ímpares.

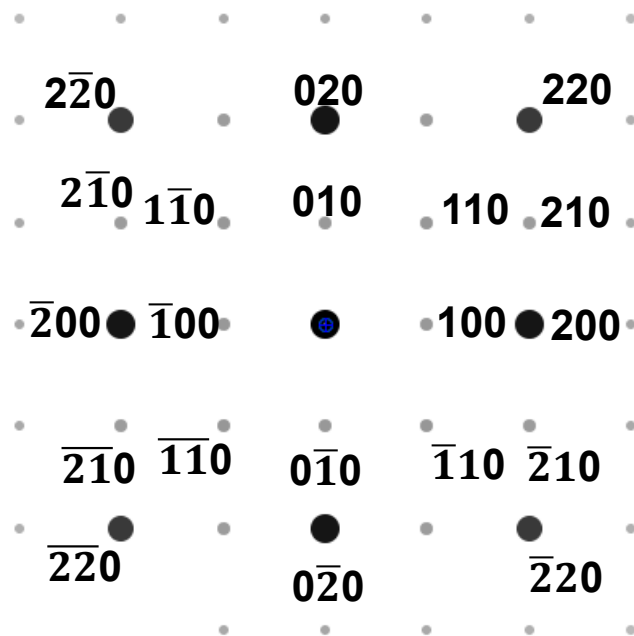
Fator de estrutura - Cristal CS

- Exemplo: $\text{AlNi}_3 \rightarrow$ cúbico simples
(Space group $\text{Pm}\bar{3}m$ (221))

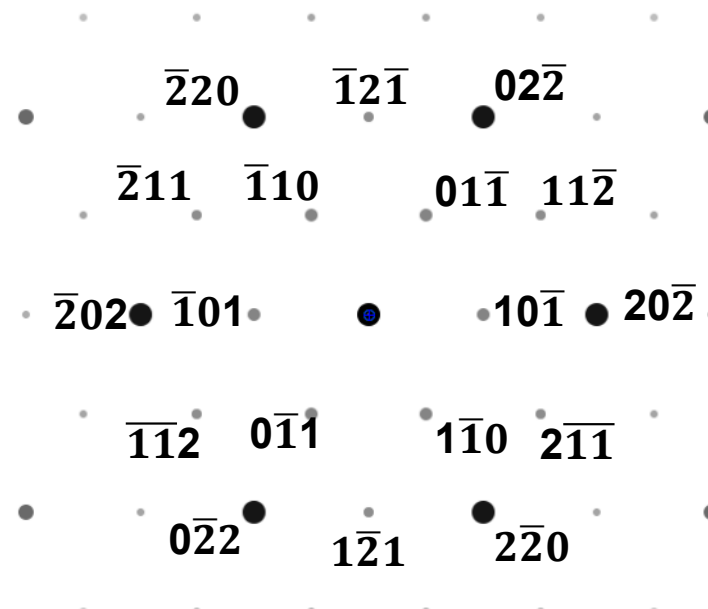
$F = f_{\text{Al}} + 3f_{\text{Ni}}$ se h, k, l são todos pares ou todos ímpares.

$F = f_{\text{Al}} - f_{\text{Ni}}$ se h, k, l são misturados entre pares e ímpares.

Não tem reflexões proibidas !!!!!



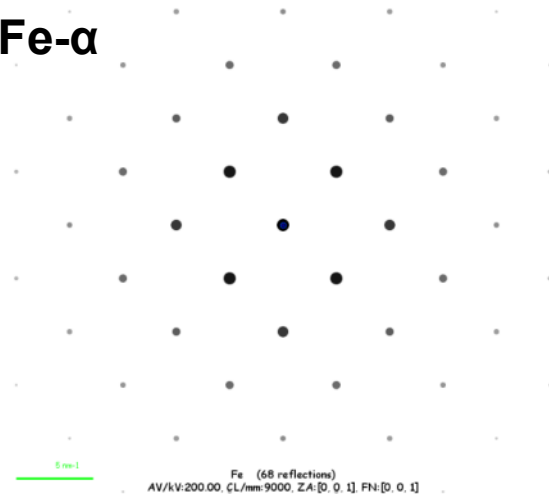
Eixo de zona [001]



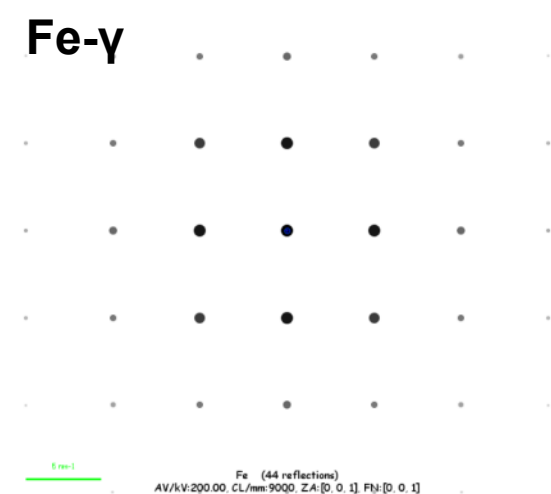
Eixo de zona [111]

Comparando os padrões no eixo de zona [001]

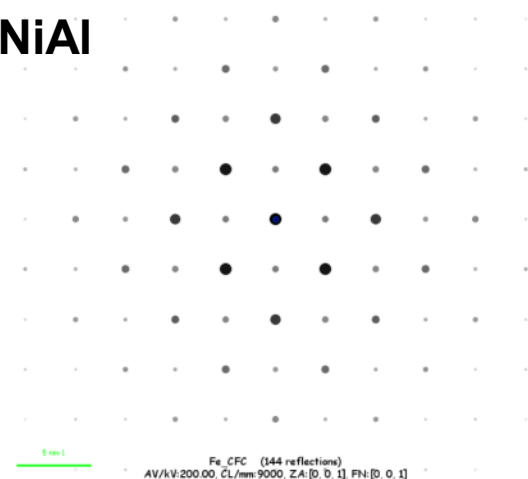
Fe- α



Fe- γ



NiAl



Ni₃Al

