

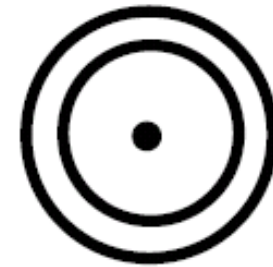
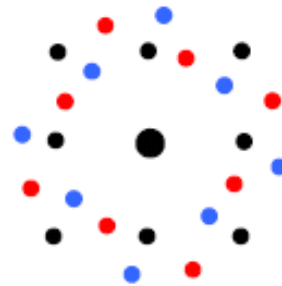
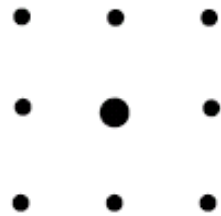
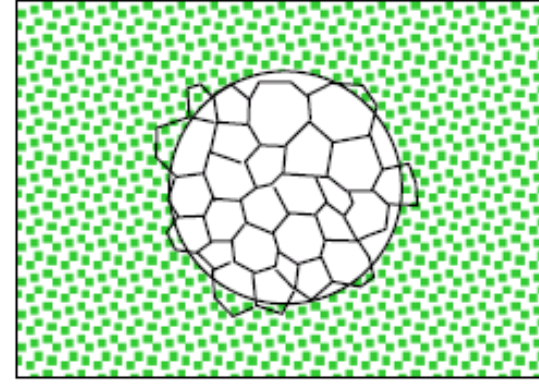
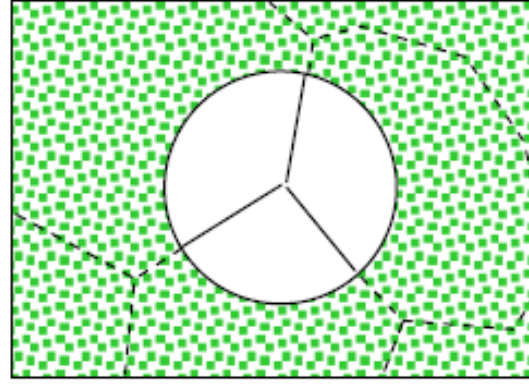
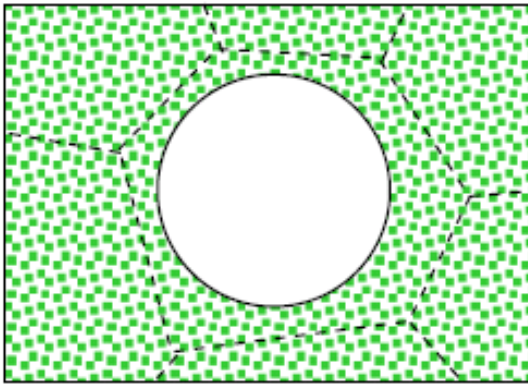
INTRODUÇÃO A CRISTALOGRAFIA APLICADA À DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS PARA MATERIAIS SÓLIDOS

Aula 9 – “Padrões de difração de elétrons de
área selecionada_Parte 1”

SAED

- Selected area electron diffraction.
- Feixe de elétrons paralelos.
- Usamos uma abertura do microscópio para efetivamente selecionar uma área da amostra a ser analisada.
- Dependendo da menor abertura do microscópio, a área analisada nessa técnica pode ser tão pequena quanto $\sim 100\text{nm}$.
- Amostras com grãos entre 10 e 100 nm podem ser analisadas por CBED (convergent beam electron diffraction), que iremos ver mais pra frente.

SAED



SAED

- Podemos identificar uma estrutura cristalina (que na maior parte dos casos é conhecida).
- Podemos usar essa técnica para auxiliar na identificação de uma estrutura cristalina não conhecida.
- Podemos também identificar a orientação do cristal com relação ao feixe de elétrons e com relação a outros cristais da mesma amostra.
- Após indexar um padrão de difração você pode deduzir a orientação do cristal em termos do eixo de zona [UVW] do qual os planos indexados fazem parte.

SAED

- Direção do feixe de elétrons:

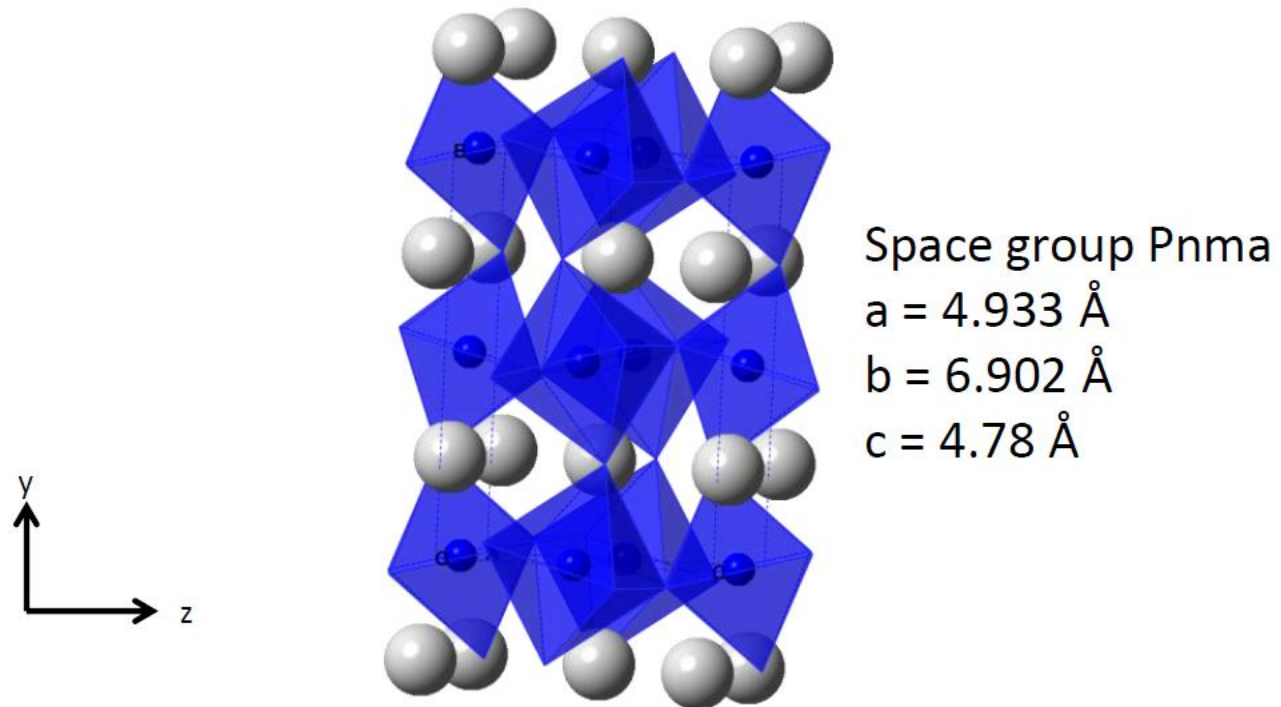
-Definimos $[UVW]$, o eixo de zona, como a direção do feixe de elétrons. Essa direção é normal ao plano do padrão de difração.

SAED

- Podemos proceder de várias formas para indexar um padrão de difração de área selecionada.
- Depende muito do quanto se sabe quanto as informações cristalográficas de seu material.
- Se você tem as informações cristalográficas da fase que está indexando isso se torna mais simples (vamos fazer alguns exemplos na aula de hoje).
- Se você não tem essas informações, se torna mais complicado e precisa de análises adicionais.

Indexando SAED

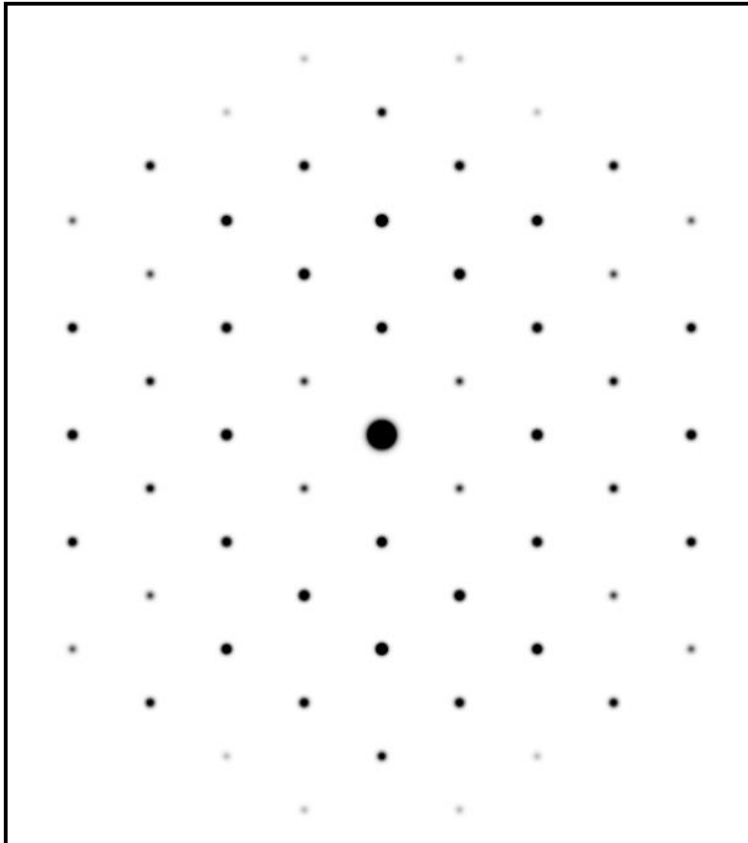
- Exemplo: MgSiO_3



Indexando SAED

- Vamos indexar o seguinte padrão de difração:

MgSiO₃



scalebar:

$$\frac{1}{2.39 \text{ \AA}}$$

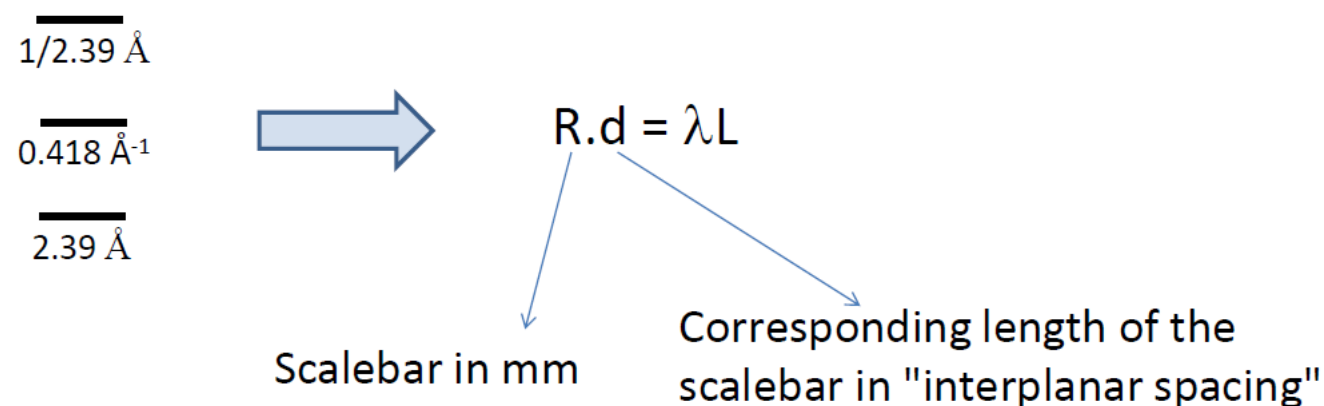
$$0.418 \text{ \AA}^{-1}$$

$$2.39 \text{ \AA}$$

A escala pode ser mostrada de diferentes formas. Depende do fabricante do microscópio.

Indexando SAED

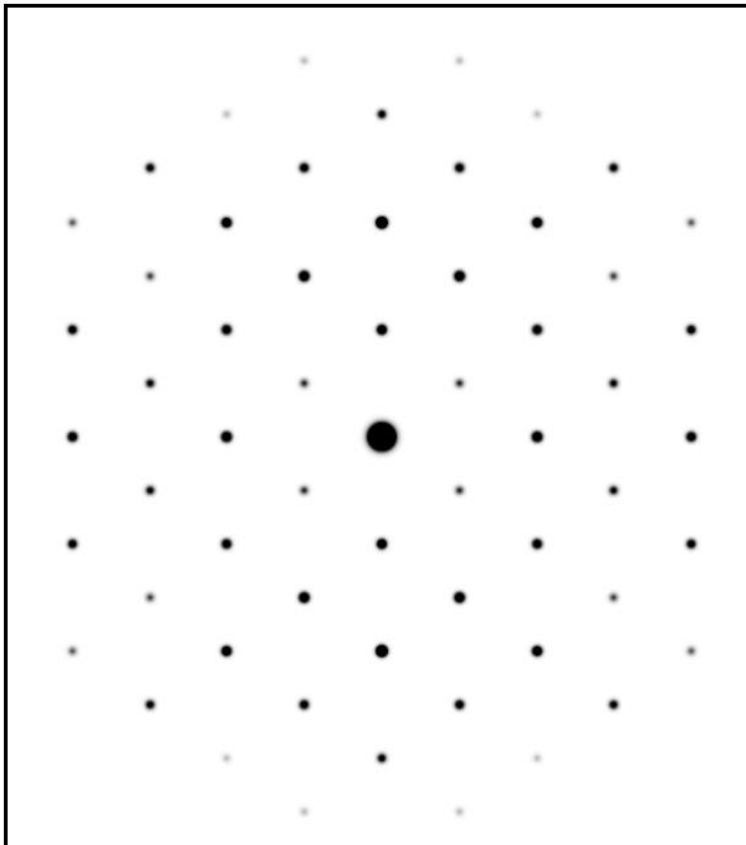
- $L \rightarrow$ Constante de câmera. É o que equivalente (na prática) da magnificação de imagem. Ou seja, quando mudo L no microscópio, mudo a magnificação do padrão.
- Essa equação relaciona a constante de câmera com a barra de escala da imagem de difração.



Indexando SAED

- Vamos indexar o seguinte padrão de difração:

MgSiO₃



scalebar:

$$\overline{\quad\quad\quad} \quad 1/2.39 \text{ \AA}$$

$$\overline{\quad\quad\quad} \quad 0.418 \text{ \AA}^{-1}$$

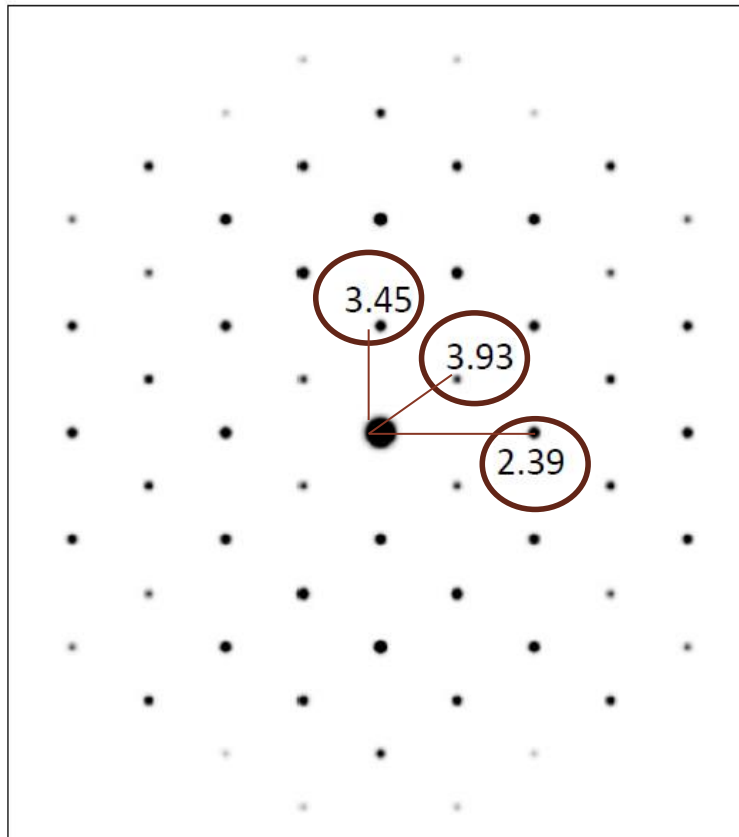
$$\overline{\quad\quad\quad} \quad 2.39 \text{ \AA}$$

Não use a escala
2,39 Å.

Use a escala com
espaço recíproco.

Indexando SAED

MgSiO₃



$1/2.39 \text{ \AA}$

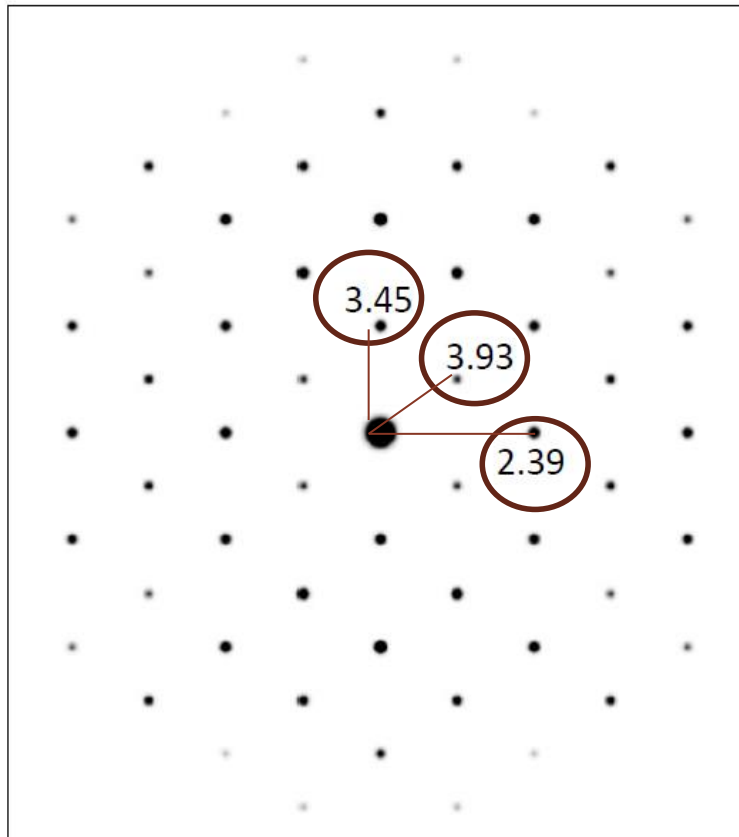
$0.418 \text{ \AA}^{-1}$

~~$2.39 \text{ \AA}$~~

- Usando a barra de escala, podemos calcular os espaçamentos interplanares “d” relativos a cada reflexão.
- Lembre que cada spot (reflexão) representa um conjunto de planos paralelos que estão difratando do seu cristal.
- Para indexar, calcule o valor de “d” para as reflexões mais próximas do feixe central.

Indexando SAED

MgSiO₃



$1/2.39 \text{ \AA}$

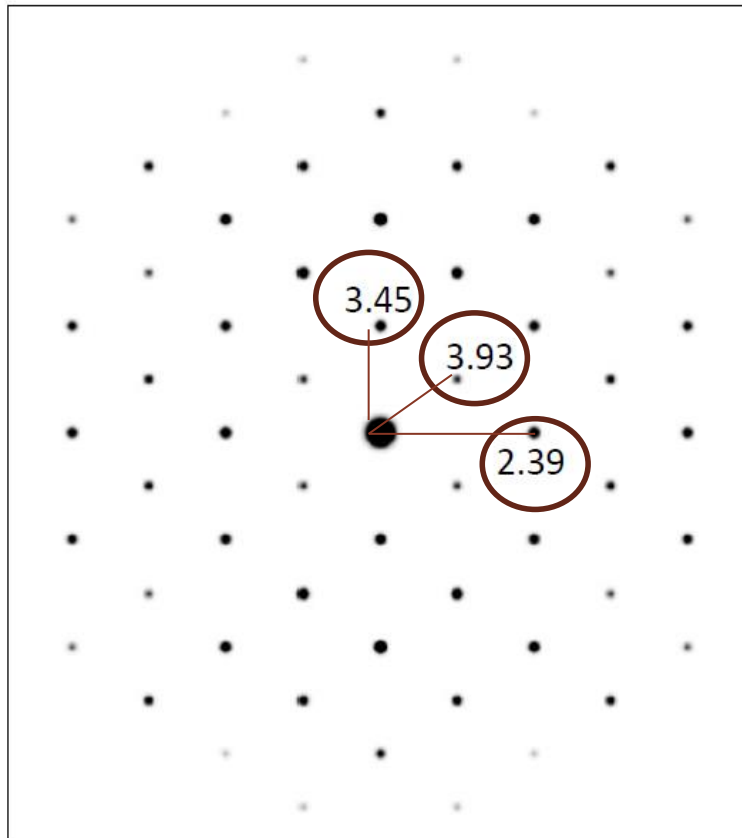
$0.418 \text{ \AA}^{-1}$

~~$2.39 \text{ \AA}$~~

- Temos então 3 reflexões com $d = 3,45 \text{ \AA}$, $3,93 \text{ \AA}$ e $2,39 \text{ \AA}$.
- Se tivermos as informações cristalográficas dessa fase, podemos calcular a tabela dos valores de “d” relativos a cada plano hkl.
- Você pode usar softwares (VESTA) para isso ou calcular manualmente.

Indexando SAED

MgSiO₃



$1/2.39 \text{ \AA}$

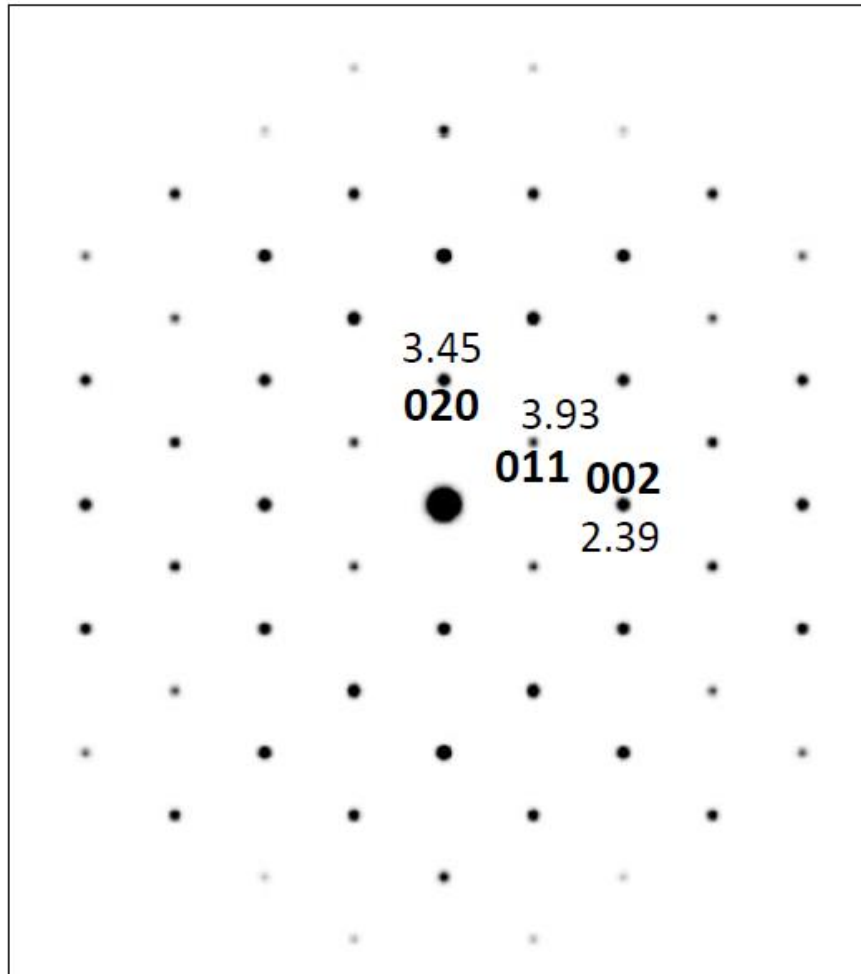
$0.418 \text{ \AA}^{-1}$

~~$2.39 \text{ \AA}$~~

h	k	l	d (Å)
0	1	1	3.92963
0	2	0	3.45100
1	0	1	3.43279
1	1	1	3.07361
2	0	0	2.46650
1	2	1	2.43376
0	0	2	2.39000
2	1	0	2.32265
2	0	1	2.19189
1	0	2	2.15086
2	1	1	2.08908
0	3	1	2.07304
1	1	2	2.05346
2	2	0	2.00666
0	2	2	1.96481
1	3	1	1.91114
2	2	1	1.85024
1	2	2	1.82535

Indexando SAED

MgSiO₃



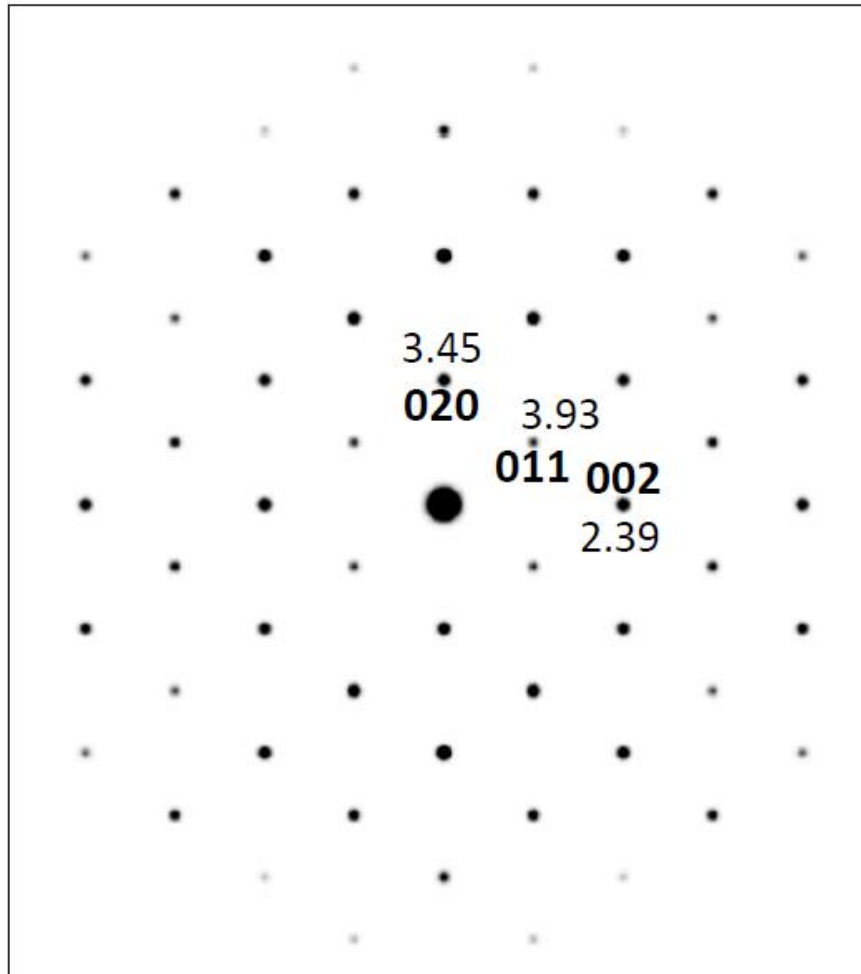
h	k	l	d (Å)
0	1	1	3.92963
0	2	0	3.45100
1	0	1	3.43279
1	1	1	3.07361
2	0	0	2.46650
1	2	1	2.43376
0	0	2	2.39000
2	1	0	2.32265
2	0	1	2.19189
1	0	2	2.15086
2	1	1	2.08908
0	3	1	2.07304
1	1	2	2.05346
2	2	0	2.00666
0	2	2	1.96481
1	3	1	1.91114
2	2	1	1.85024
1	2	2	1.82535

Indexando SAED

- Uma solução consistente precisa de:
 - 1) Adição de vetores da rede recíproca precisam fornecer índices hkl condizentes com sua indexação.
 - 2) Se você tiver mais de um padrão de difração, as reflexões com mesma distância interplanar precisam ter os mesmos índices hkl.

Indexando SAED

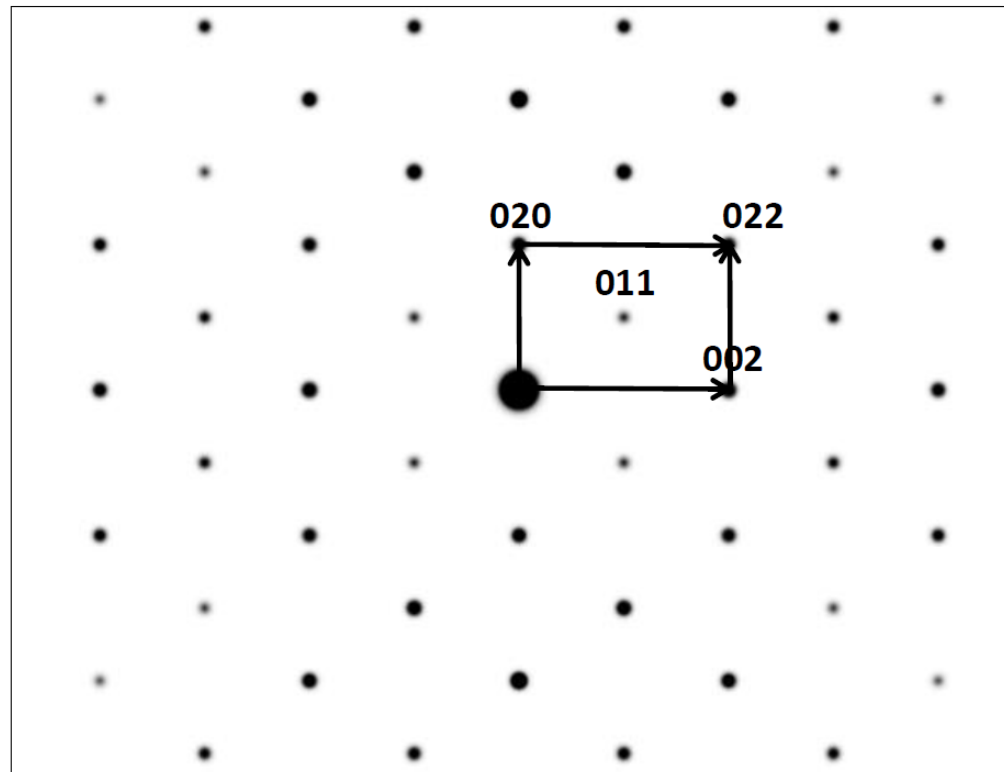
MgSiO₃



h	k	l	d (Å)
0	1	1	3.92963
0	2	0	3.45100
1	0	1	3.43279
1	1	1	3.07361
2	0	0	2.46650
1	2	1	2.43376
0	0	2	2.39000
2	1	0	2.32265
2	0	1	2.19189
1	0	2	2.15086
2	1	1	2.08908
0	3	1	2.07304
1	1	2	2.05346
2	2	0	2.00666
0	2	2	1.96481
1	3	1	1.91114
2	2	1	1.85024
1	2	2	1.82535

Indexando SAED

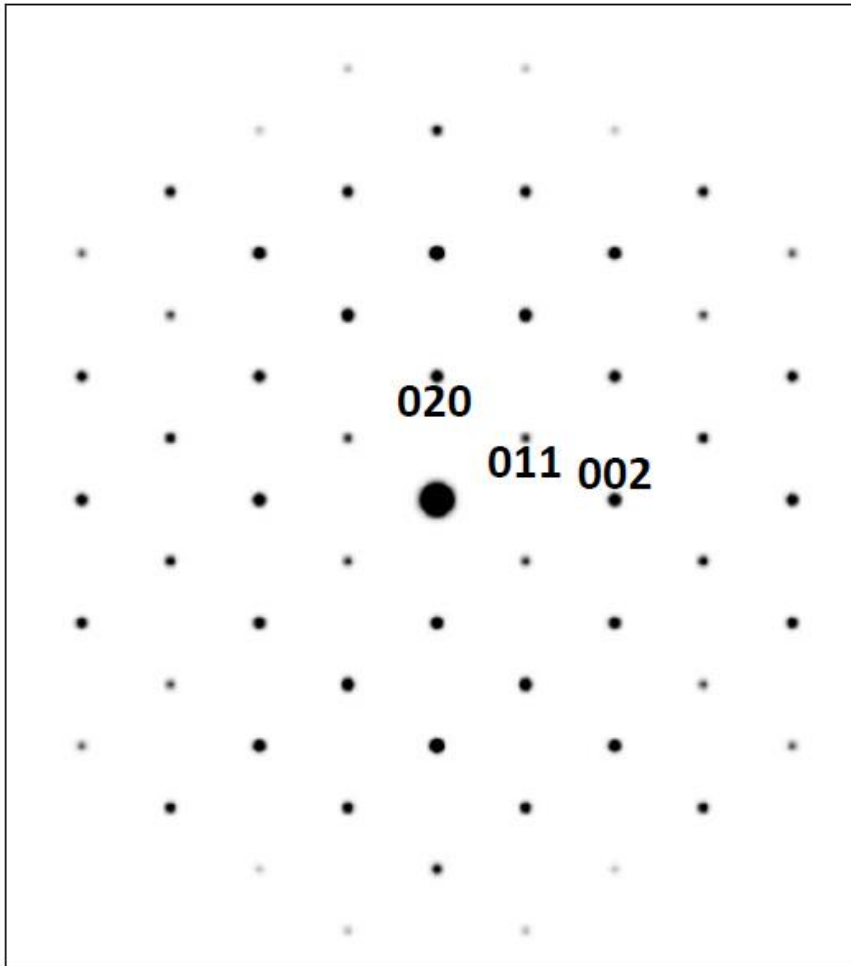
MgSiO₃



- Cheque se as adições vetoriais são consistentes com sua indexação.
- Por exemplo:
 $020 + 002 = 022$, que está na metade da distância da reflexão 011 que nós indexamos anteriormente. Isso nos mostra que nossa indexação deve estar correta.

Indexando SAED

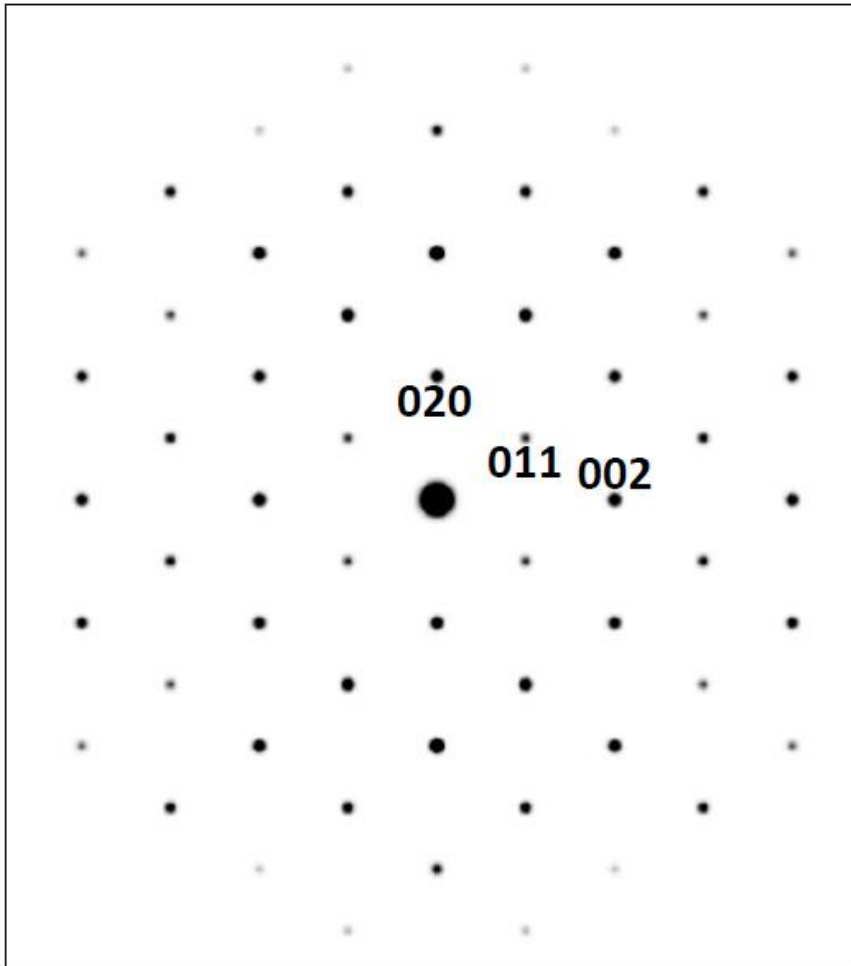
MgSiO₃



- Qual eixo de zona [UVW] em que esse padrão de difração foi adquirido?
- Lembre que as normais dos planos hkl que pertencem a um eixo de zona são perpendiculares ao eixo de zona.
- Podemos encontrar o eixo de zona realizando um produto vetorial entre dois vetores “g” do nosso padrão de difração.

Indexando SAED

MgSiO₃



- Calculando o eixo de zona:

020020

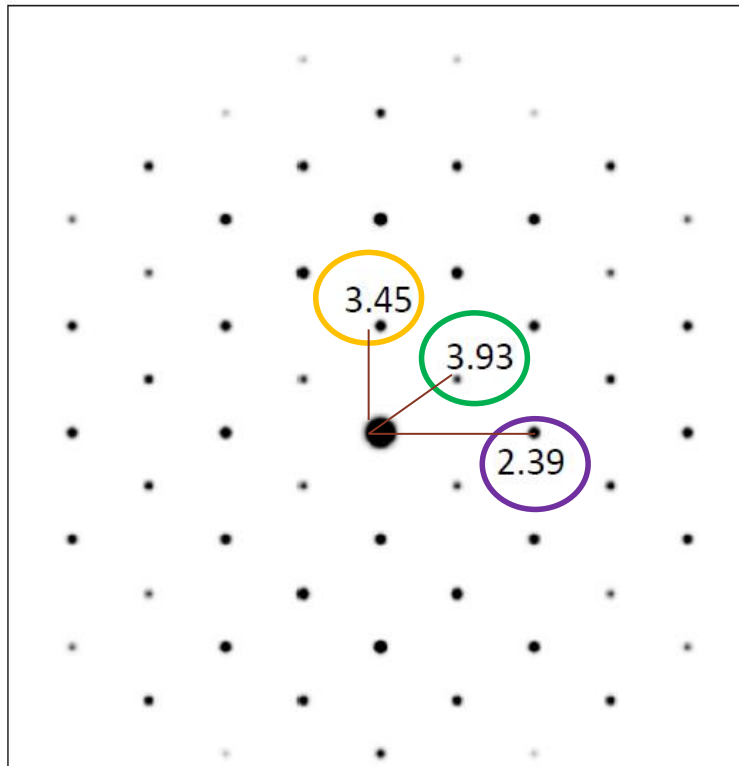
002002

$$4 \ 0 \ 0 = 100$$

Eixo de zona = [100]

Indexando SAED

Mas e se.....



$1/2.39 \text{ \AA}$

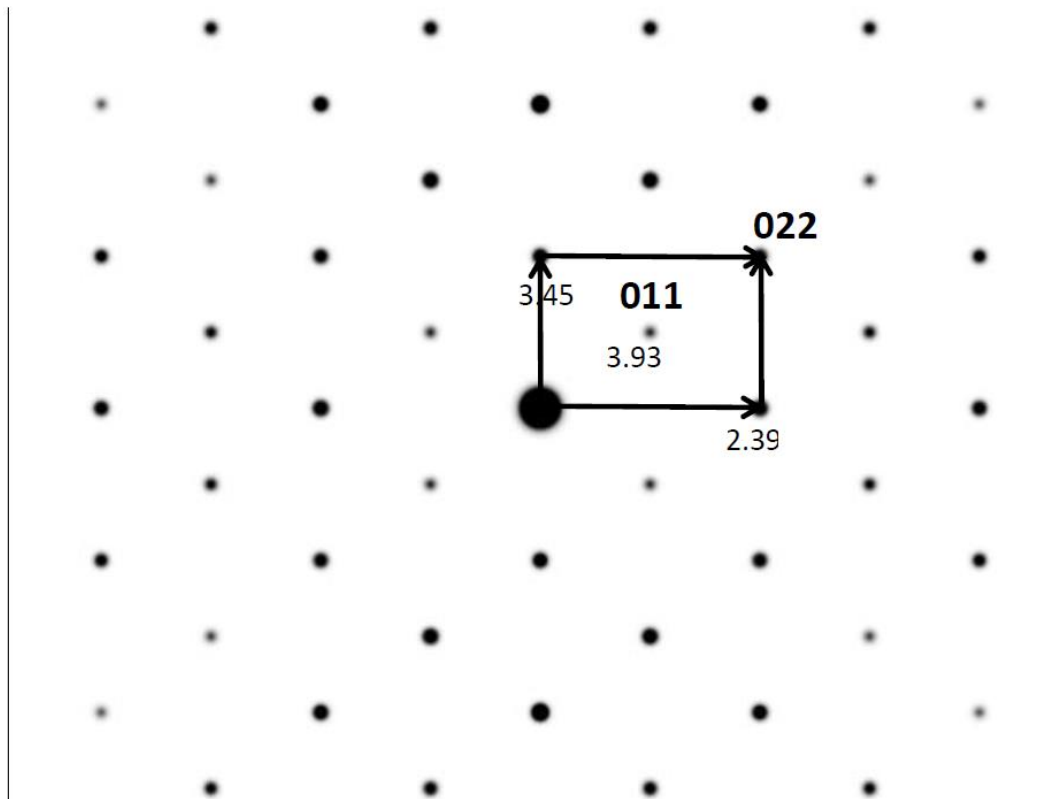
$0.418 \text{ \AA}^{-1}$

~~$2.39 \text{ \AA}$~~

Perceba que duas das reflexões que nós indexamos tem espaçamento interplanar de dimensões parecidas com outros.... Precisamos checar. Se tivermos apenas um padrão, devemos fazer adições de vetores para checar qual solução é consistente.

h	k	l	d (Å)
0	1	1	3.92963
0	2	0	3.45100
1	0	1	3.43279
1	1	1	3.07361
2	0	0	2.46650
1	2	1	2.43376
0	0	2	2.39000
2	1	0	2.32265
2	0	1	2.19189
1	0	2	2.15086
2	1	1	2.08908
0	3	1	2.07304
1	1	2	2.05346
2	2	0	2.00666
0	2	2	1.96481
1	3	1	1.91114
2	2	1	1.85024
1	2	2	1.82535

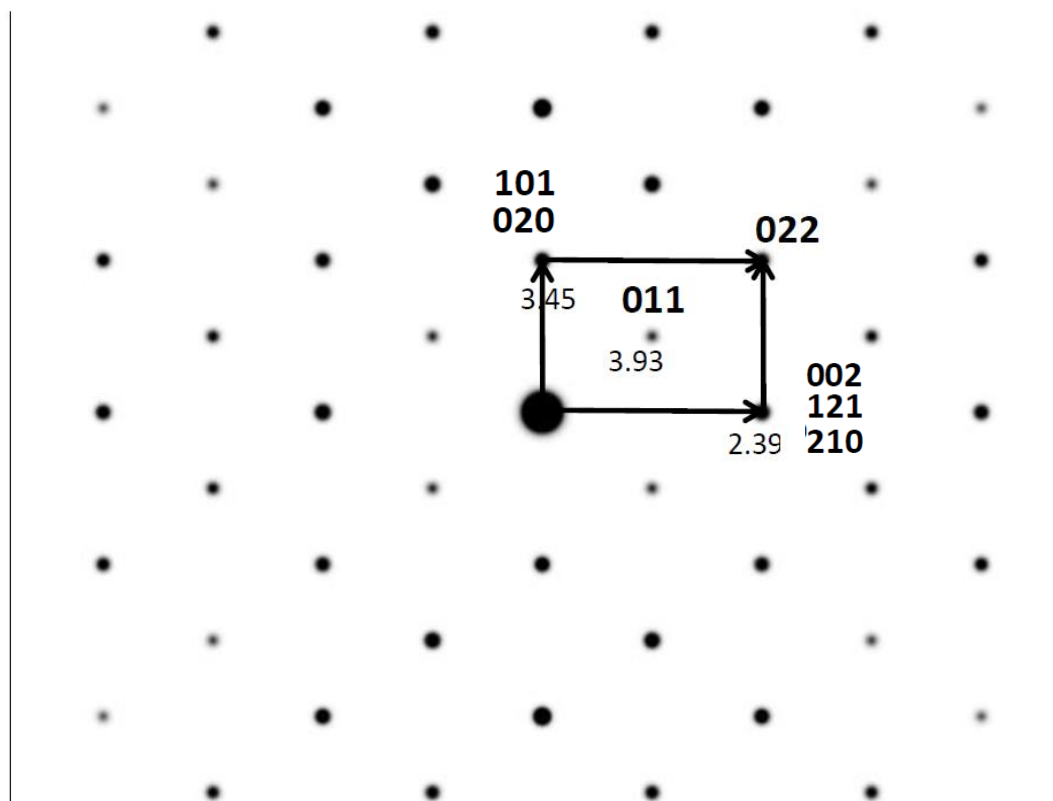
Indexando SAED



h	k	l	d (Å)
0	1	1	3.92963
0	2	0	3.45100
1	0	1	3.43279
1	1	1	3.07361
2	0	0	2.46650
1	2	1	2.43376
0	0	2	2.39000
2	1	0	2.32265
2	0	1	2.19189
1	0	2	2.15086
2	1	1	2.08908
0	3	1	2.07304
1	1	2	2.05346
2	2	0	2.00666
0	2	2	1.96481
1	3	1	1.91114
2	2	1	1.85024
1	2	2	1.82535

Para a reflexão com $d=3,93\text{\AA}$, apenas o plano 011 é possível OK! Falta agora decidirmos as outras duas reflexões. A combinação entre essas duas reflexões tem que dar um resultante 022.

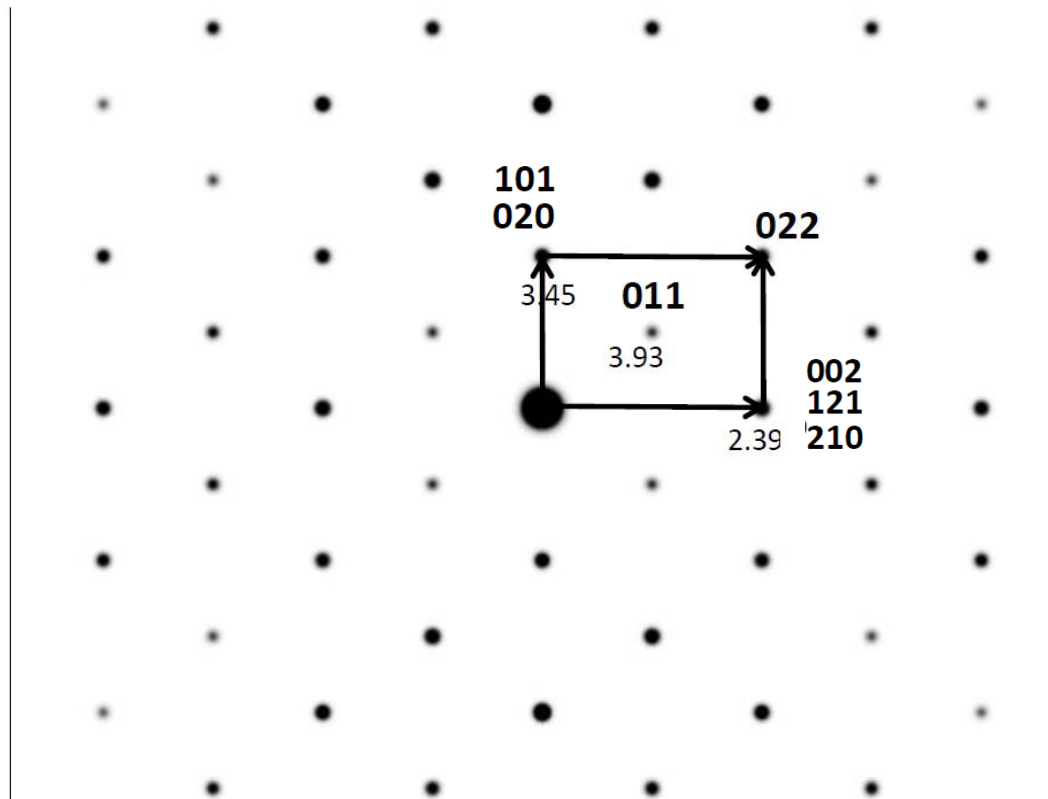
Indexando SAED



h	k	l	d (Å)
0	1	1	3.92963
0	2	0	3.45100
1	0	1	3.43279
1	1	1	3.07361
2	0	0	2.46650
1	2	1	2.43376
0	0	2	2.39000
2	1	0	2.32265
2	0	1	2.19189
1	0	2	2.15086
2	1	1	2.08908
0	3	1	2.07304
1	1	2	2.05346
2	2	0	2.00666
0	2	2	1.96481
1	3	1	1.91114
2	2	1	1.85024
1	2	2	1.82535

Acontece que para essa estrutura cristalina (Pnma - ortorrômbico) alguns planos são equivalentes: 020=0-20; 002=00-2; 011=0-11=01-1=0-1-1, entre outras possibilidades.

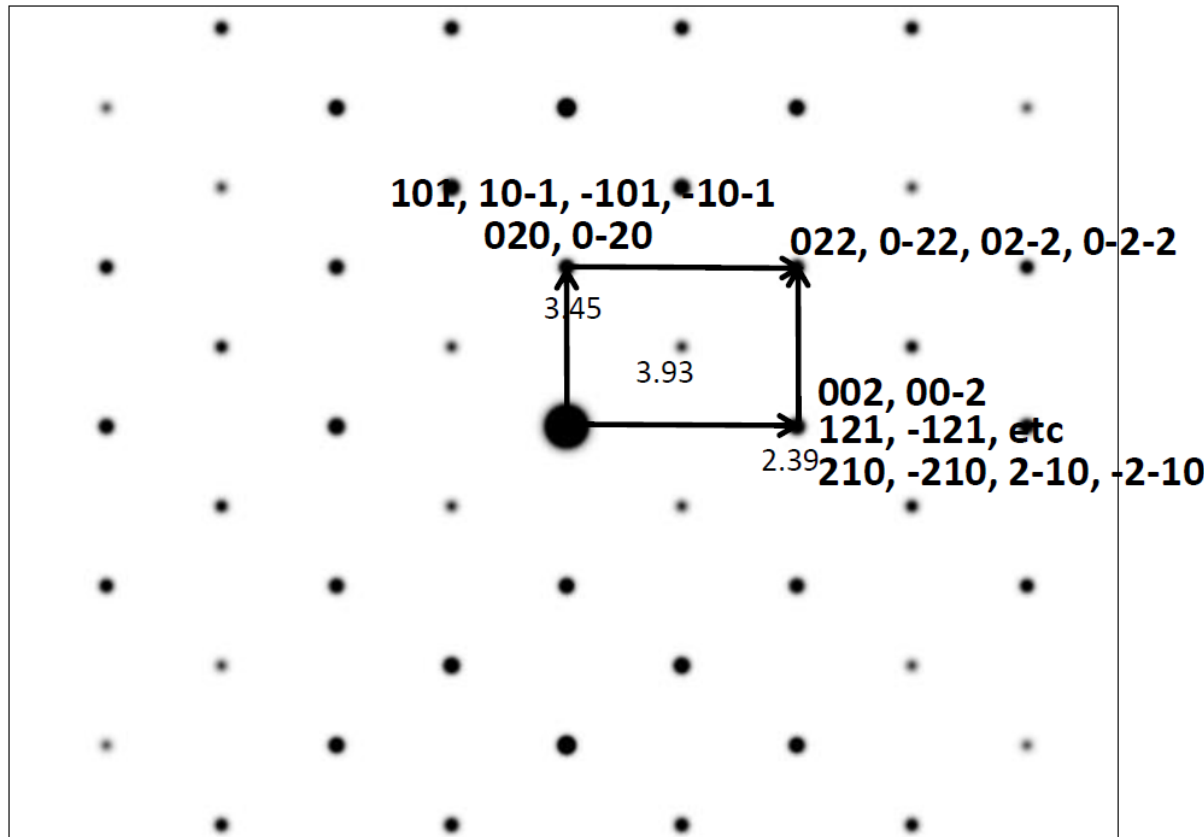
Indexando SAED



Para a reflexão com $d=3,93\text{\AA}$, apenas o plano 011 é possível OK! Faltam agora decidirmos as outras duas reflexões. A combinação entre essas duas reflexões tem que dar um que seja o dobro dos planos equivalentes a 011 (pode ser 022, 0-22, 02-2 e 0-2-2).

h	k	l	d (Å)
0	1	1	3.92963
0	2	0	3.45100
1	0	1	3.43279
1	1	1	3.07361
2	0	0	2.46650
1	2	1	2.43376
0	0	2	2.39000
2	1	0	2.32265
2	0	1	2.19189
1	0	2	2.15086
2	1	1	2.08908
0	3	1	2.07304
1	1	2	2.05346
2	2	0	2.00666
0	2	2	1.96481
1	3	1	1.91114
2	2	1	1.85024
1	2	2	1.82535

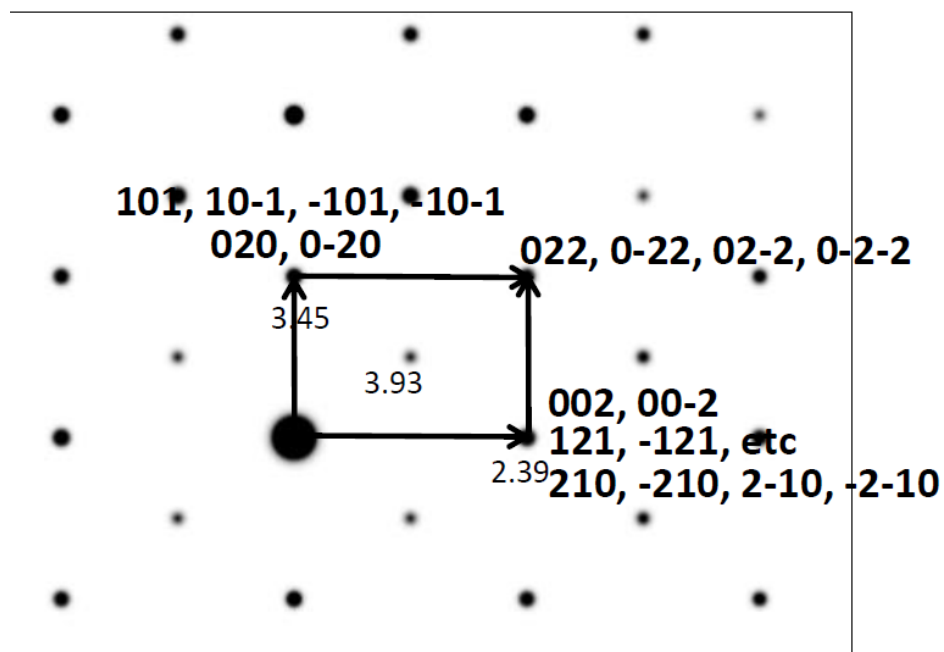
Indexando SAED



Então na verdade, precisamos fazer a adição de várias possibilidades de vetor.

h	k	l	d (Å)
0	1	1	3.92963
0	2	0	3.45100
1	0	1	3.43279
1	1	1	3.07361
2	0	0	2.46650
1	2	1	2.43376
0	0	2	2.39000
2	1	0	2.32265
2	0	1	2.19189
1	0	2	2.15086
2	1	1	2.08908
0	3	1	2.07304
1	1	2	2.05346
2	2	0	2.00666
0	2	2	1.96481
1	3	1	1.91114
2	2	1	1.85024
1	2	2	1.82535

Indexando SAED



- Se fizermos todas as combinações possíveis, teremos o seguinte:

- 1) $020 + 002 = 022$
- 2) $101 + -121 = 022$
- 3) $-101 + 121 = 022$
- 4) $10-1 + -12-1 = 02-2$
- 5) $-10-1 + 12-1 = 02-2$

Se calcularmos os ângulos entre os planos teremos 90° ou $88,72^\circ$, então todas as combinações acima seriam possíveis (diferenças pequenas nos ângulos podem não ser notadas na imagem de modo conclusivo).

Indexando SAED

- Agora, calculamos os eixos de zona:

- 1) $020 + 002 = 022 \rightarrow [100]$
- 2) $101 + -121 = 022 \rightarrow [-1-11]$
- 3) $-101 + 121 = 022 \rightarrow [-11-1]$
- 4) $10-1 + -12-1 = 02-2 \rightarrow [111]$
- 5) $-10-1 + 12-1 = 02-2 \rightarrow [-11-1]$

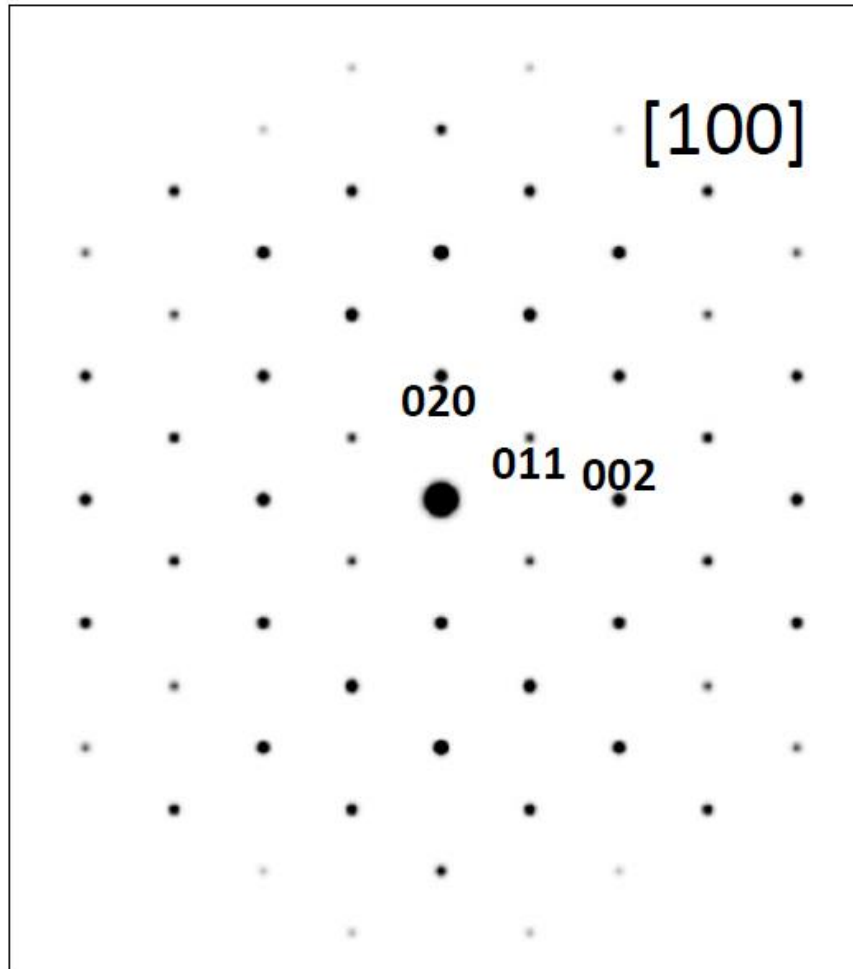
Descobrimos assim que o eixo zona pode ser $[100]$ ou da família $[111]$. Vamos comparar os eixos de zona simulados dessa fase.

Indexando SAED



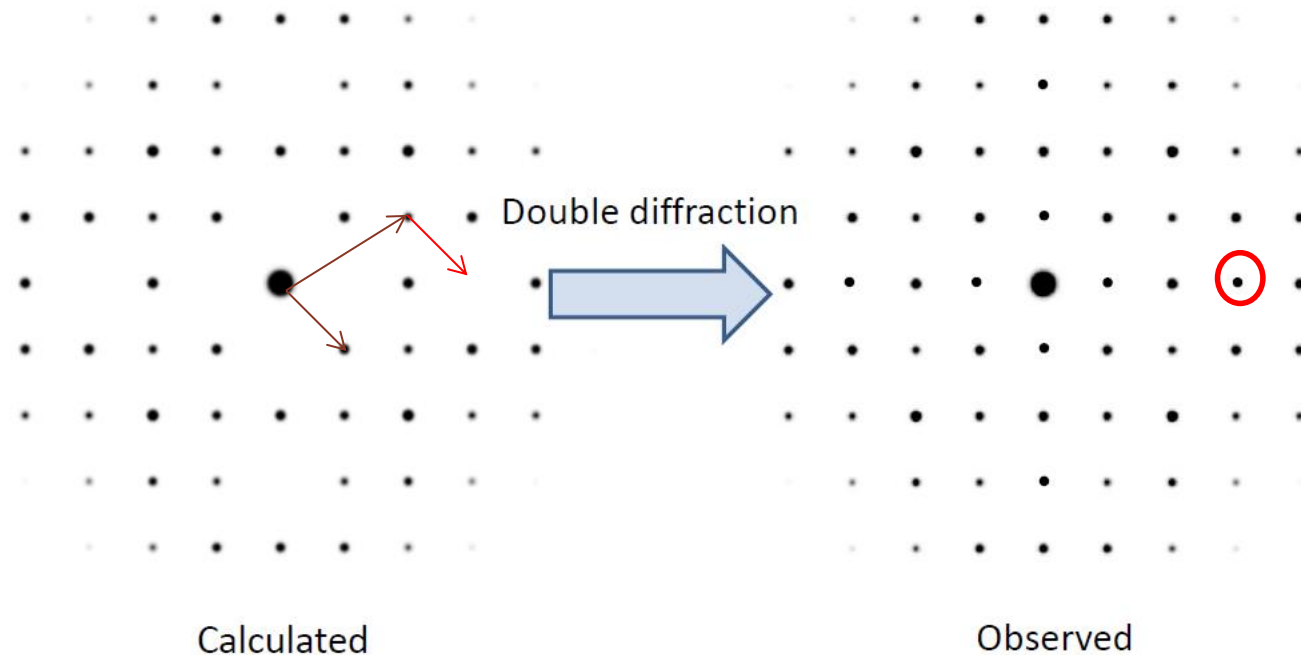
Observe que o eixo de zona $[111]$ tem reflexões proibidas. Entretanto, nesse caso, não podemos usar isso para uma conclusão definitiva pois alguns tipos de extinsões podem ser mascaradas por difração dupla (que não são mostrados no padrão simulado). Se você estiver no microscópio, pode inclinar a amostra ligeiramente fora do eixo de zona. Se reflexões proibidas que estiverem aparecendo por dupla difração desaparecerem então você estará no eixo de zona $[111]$. Caso contrário, estará no eixo de zona $[100]$.

Indexando SAED



- Vamos supor que descobrimos que o eixo de zona é realmente o $[100]$ como indexado inicialmente.
- Esse padrão nos mostra que algumas reflexões são proibidas.
- Todas as reflexões para as quais $k+l$ for ímpar são proibidas.
- Isso é consistente com o grupo espacial $Pnma$, onde n significa um glide plane perpendicular ao eixo “a”, com um vetor de translação $\frac{1}{2}(b+c)$, resultando em uma “reflection condition”:
 $-0kl: k+l = 2n$

Indexando SAED



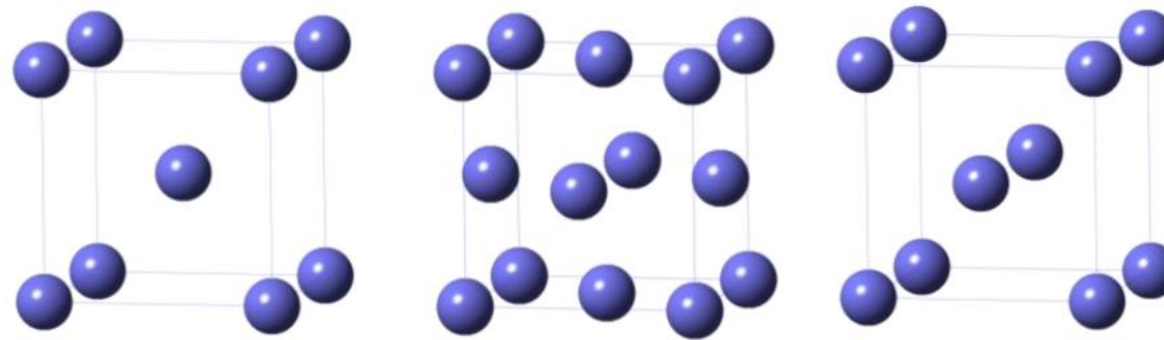
Alguns tipos de reflexão proibidas podem aparecer em difração de elétrons devido a difração dupla. Isso ocorre pois elétrons interagem fortemente com a amostra e eles podem ser difratados várias vezes enquanto caminham no interior da amostra. Isso pode causar intensidades difratadas em alguns spots que são resultado de soma de duas reflexões.

Indexando SAED

- Extinsões (reflexões proibidas) devido a centrimento de rede (F, I, A(BC)) nunca serão mascaradas por difração dupla.
- Entretanto, extinções devido a screw axis e glide planes podem ser muitas vezes mascaradas por dupla difração.

Indexando SAED

- Extinsões (reflexões proibidas) devido a centrimento de rede (F, I, A(BC)) nunca serão mascaradas por difração dupla.



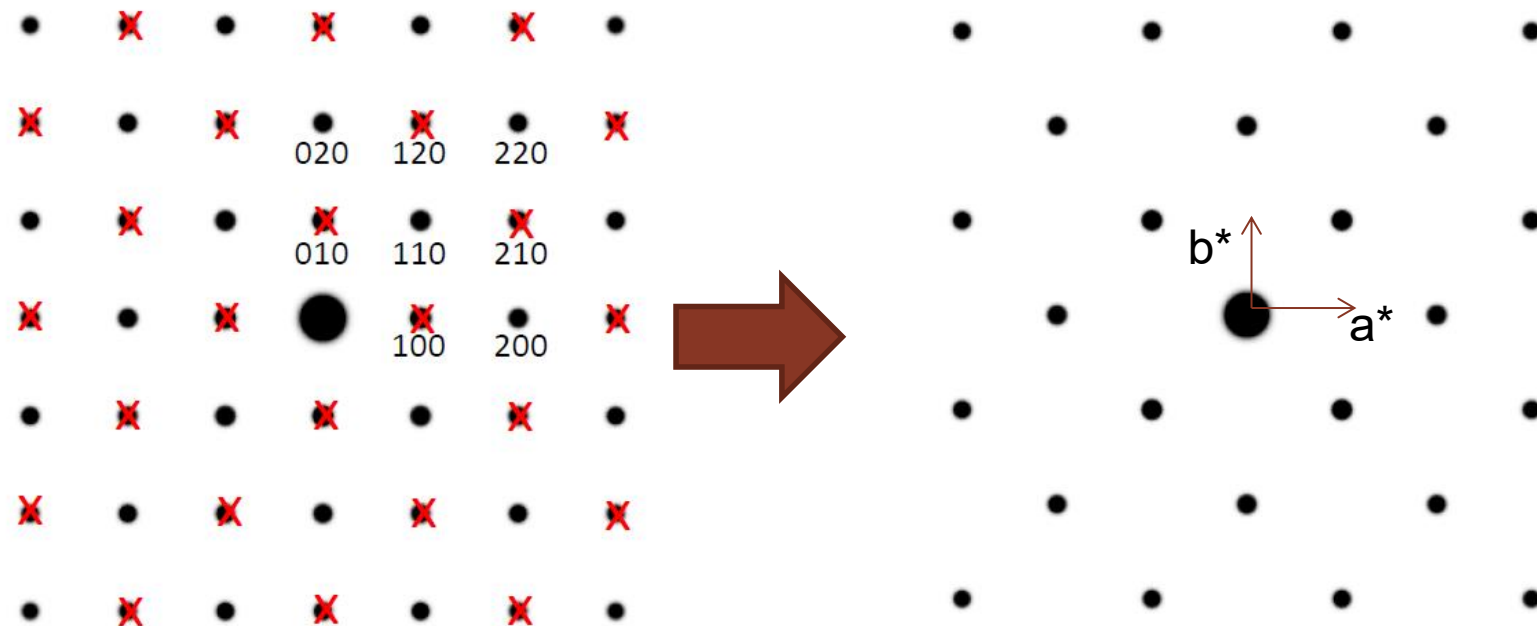
Lattice centering	Reflection condition
P	no reflection condition
I	$hkl: h+k+l=2n$
A	$hkl: k+l=2n$
B	$hkl: h+l=2n$
C	$hkl: h+k=2n$
F	$hkl: h+k=2n, k+l=2n, h+l=2n$

Indexando SAED

- Ex: corpo centrado (I) $h+k+l=2n$ (lembre que isso é devido ao fator de estrutura F_{hkl}).

$$F_{hkl} = 2f_A \quad \text{if } h+k+l=\text{even}$$

$$F_{hkl} = 0 \quad \text{if } h+k+l=\text{odd}$$



Indexando SAED

- Extinções sistemáticas são causadas por:

P	no reflection conditions	}	SAED
F	$h+k=2n, k+l=2n, h+l=2n$		
I	$h+k+l=2n$		
A/B/C	$k+l=2n/h+k=2n/h+l=2n$		
glide planes	conditions on $hk0/h0l/0kl$	}	SAED
screw axes	conditions on $h00/0k0/00l$		

- Não por:

mirror planes		→ need CBED
inversion centre		
rotation(-inversion) axes		

Indexando SAED

- Condições de reflexão podem ser encontradas nas ITA

CUBIC, Laue classes $m\bar{3}$ and $m\bar{3}m$



					Laue class				
Reflection conditions (Indices are permutable, apart from space group No. 205) ††					$m\bar{3}$ (2/m $\bar{3}$)		$m\bar{3}m$ (4/m $\bar{3}$ 2/m)		
					Point group				
hkl	OkI	hhl	$00l$	Extinction symbol	23	$m\bar{3}$	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$
	$k\ddagger\ddagger$ $k+l$ $k+l$	l	l	$P---$	$P23$ (195)	$Pm\bar{3}$ (200)	$P432$ (207)	$P\bar{4}3m$ (215)	$Pm\bar{3}m$ (221)
				$\begin{cases} P2_1-- \\ P4_2-- \end{cases}$	$P2_13$ (198)		$P4_232$ (208)		
				$l=4n$	$P4_1--$		$\begin{cases} P4_132 (213) \\ P4_332 (212) \end{cases} \ddagger\ddagger$		
				$P--n$				$P\bar{4}3n$ (218)	$Pm\bar{3}n$ (223)
				$Pa--$	$Pa\bar{3}$ (205)				
				$Pn--$	$Pn\bar{3}$ (201)				$Pn\bar{3}m$ (224)
				$Pn-n$					$Pn\bar{3}n$ (222)
				$I---$	$\begin{bmatrix} I23 (197) \\ I2_13 (199) \end{bmatrix} \S\S$	$Im\bar{3}$ (204)	$I432$ (211)	$I\bar{4}3m$ (217)	$Im\bar{3}m$ (229)
				$I4_1--$			$I4_132$ (214)		
				$I--d$				$I\bar{4}3d$ (220)	
$h+k+l$	$k+l$	l	l	$Ia--$		$Ia\bar{3}$ (206)			$Ia\bar{3}d$ (230)
$h+k+l$	k, l	l	l	$Ia-d$					
$h+k+l$	k, l	$2h+l=4n, l$	$l=4n$						
$h+k, h+l, k+l$	k, l	$h+l$	l	$F---$	$F23$ (196)	$Fm\bar{3}$ (202)	$F432$ (209)	$F\bar{4}3m$ (216)	$Fm\bar{3}m$ (225)
$h+k, h+l, k+l$	k, l	$h+l$	$l=4n$	$F4_1--$			$F4_132$ (210)		
$h+k, h+l, k+l$	k, l	h, l	l	$F--c$				$F\bar{4}3c$ (219)	$Fm\bar{3}c$ (226)
$h+k, h+l, k+l$	$k+l=4n, k, l$	$h+l$	$l=4n$	$Fd--$		$Fd\bar{3}$ (203)			$Fd\bar{3}m$ (227)
$h+k, h+l, k+l$	$k+l=4n, k, l$	h, l	$l=4n$	$Fd-c$					$Fd\bar{3}c$ (228)

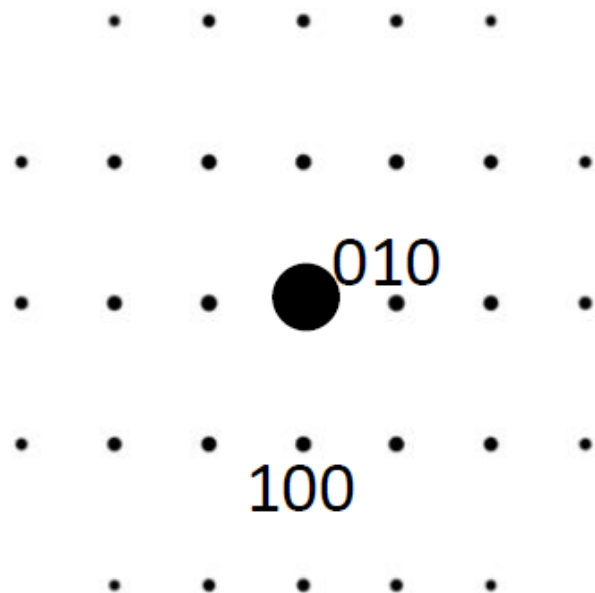
Indexando SAED

- Extinsões (reflexões proibidas) devido a centrimento de rede (F, I, A(BC)) nunca serão mascaradas por difração dupla.
- **Entretanto, extinções devido a screw axis e glide planes podem ser muitas vezes mascaradas por dupla difração.**

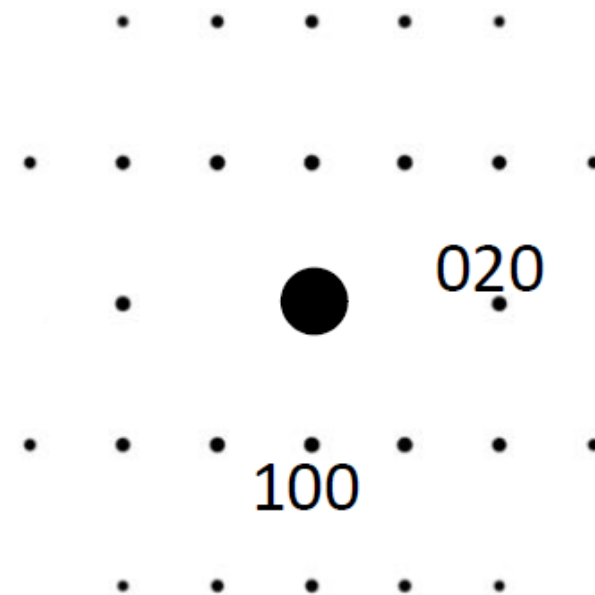
Indexando SAED

- Por exemplo, em um caso onde existe uma condição de difração do tipo $0k0$: $k=2n$ (devido a um screw axis). Difração dupla pode mascarar.

As vezes você vai ver isso



Quando era pra ver isso



Indexando SAED

- Destrua a difração dupla girando levemente a amostra.

Caso se torne assim $\rightarrow$ condição $0k0$: $k=2n$ existe



Caso continue assim $\rightarrow$ condição $0k0$: $k=2n$ não existe

