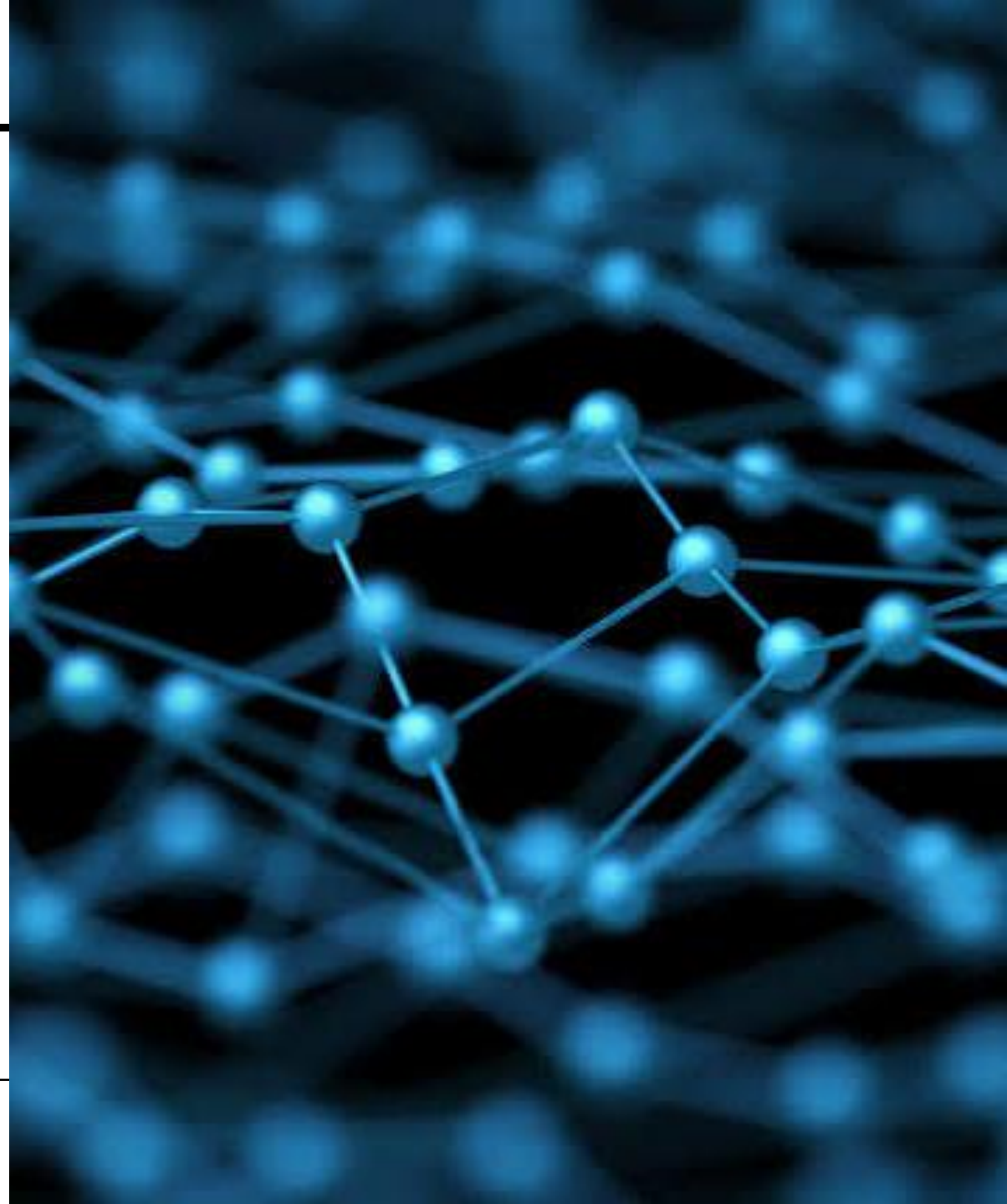

FYZIKA KONDENZOVANÉHO STAVU

3. prezentace



Poruchy v krystalických látkách

**Motto dne:
„Krystaly jsou jako lidé: zajímavými je
dělají právě jejich chyby.“**

Typy poruch v krystalických látkách

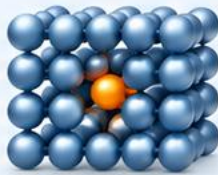
1

Bodové poruchy (0D)

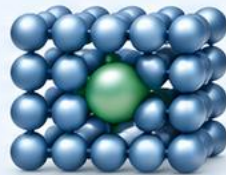
Lokalizované poruchy, jako vakance, intersticiály, nebo substituční atomy.



Vakance



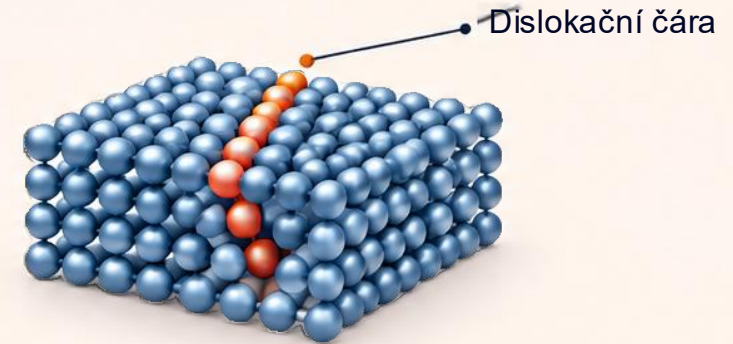
Intersticiální atom



Substituční atom

2

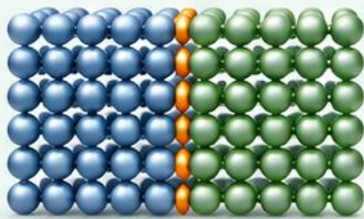
Čárové poruchy (1D) DISLOKACE



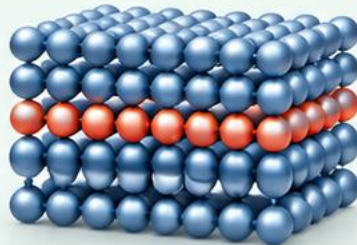
3

Plošné poruchy (2D)

Rozhraní mezi homogenními oblastmi, např. hranice zrn, vrstevné chyby.



Hranice zrn

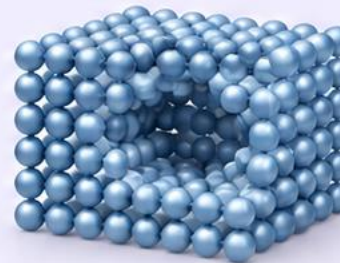


Vrstevná chyba

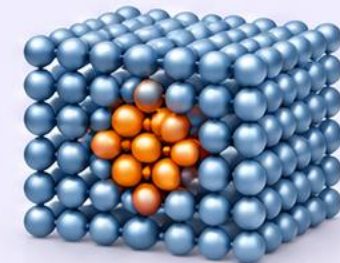
4

Objemové poruchy (3D)

Trojdimenzionální poruchy, jako dutiny, póry nebo precipitace.



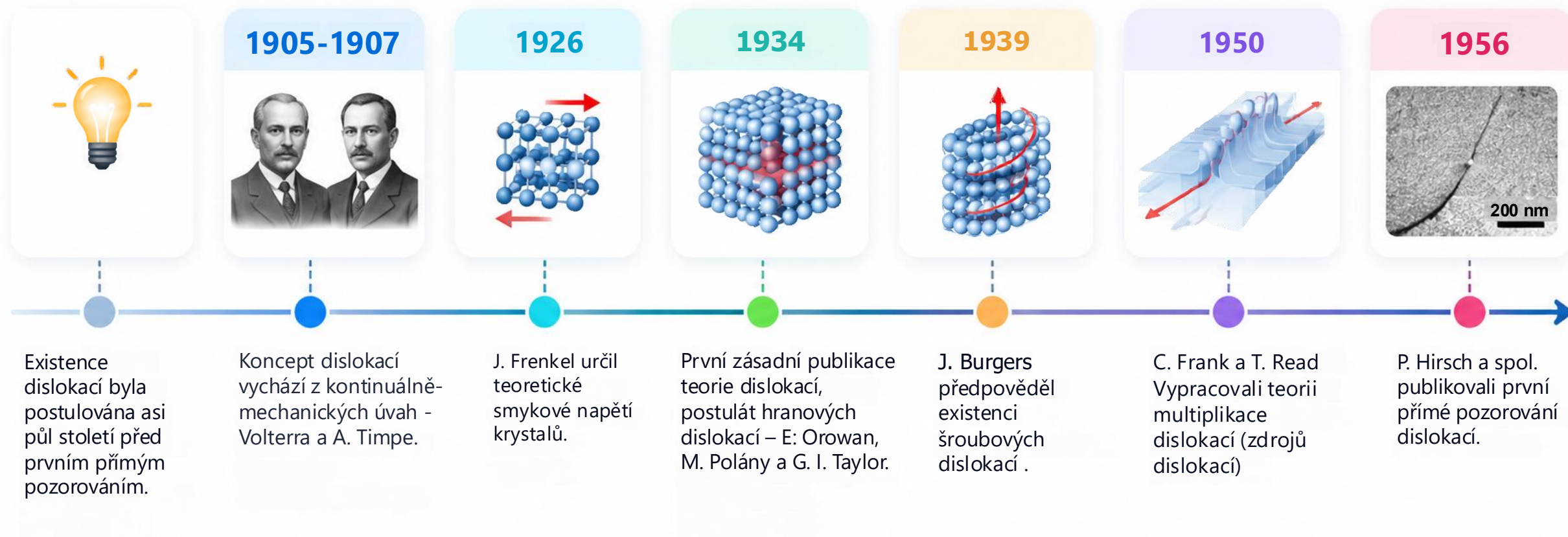
Dutina (pór)



Precipitace

Historie teorie dislokací

Vypracování teorie dislokací trvalo několik desetiletí – jejich existenci předpovídali mnohem dříve, než byla možná vizualizace.

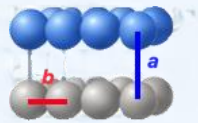


Teoretické smykové napětí: Frenkelův model

Frenkel vypočítal smykové napětí potřebné k posunu jedné atomové roviny přes druhou.

Předpoklady

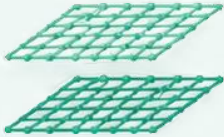
01



Vzdálenost rovin

Mezirovinná vzdálenost: a
Meziatomová vzdálenost: b

02



Rigidní atomové roviny

Samotné roviny se nedeformují.

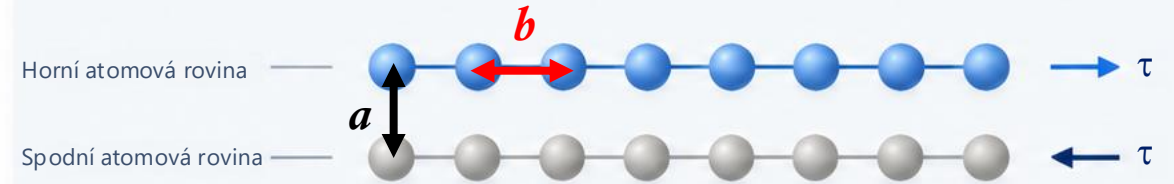
03



Sinusoidální závislost

Skluzové napětí potřebné k pokluzu jedné roviny po druhé má přibližně sinusoidální tvar.

Frenkelův model smykového napětí mezi atomovými rovinami

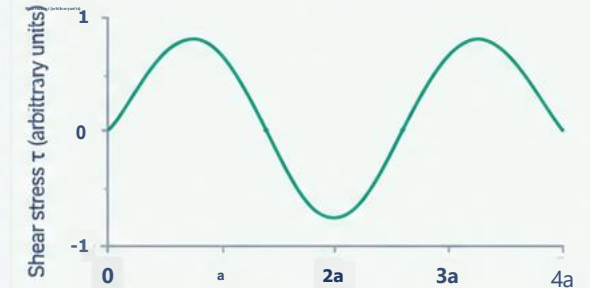


Dvě atomové roviny působí smykové napětí τ .
Vlivem smykového napětí horní a spodní roviny se posunou vůči sobě.

Potenciální energie vs. posunutí



Smykové napětí vs. posunutí



Potenciální energie i smykové napětí vykazují sinusoidní závislost na posunutí dle Frenkelova modelu

**Klíčový
vztah**

$$\tau = \tau_{\max} \times \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right)$$

kde τ je smykové napětí a $\tau_{\max}$ jeho maximální hodnota

Teoretické vs. reálné smykové napětí

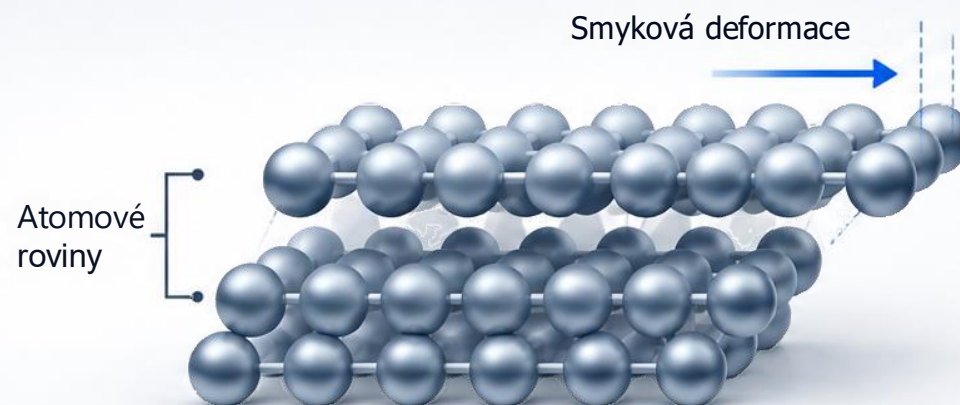
pro malá posunutí platí Hookův zákon $\tau = G\gamma = G(x/a)$, kde G je modul ve smyku a γ je smyková deformace. Za předpokladu platnosti Frenkelova vztahu $a \approx b$ lze určit maximální teoretickou hodnotu smykového napětí pro monokrystaly.

Teoretické smykové napětí ($\tau_{\max}$)

$$\tau_{\max} = \frac{G}{2\pi}$$

Pro většinu kovů hodnota G je 20-150 GPa, tudíž hodnota $\tau_{\max}$ dle teoretického předpokladu je:

3-25 GPa



Rozpor s experimentálními hodnotami



Skutečná smyková napětí kovů jsou mnohem menší:

0.5-10 MPa.



Tento výrazný rozdíl hodnot naznačuje, že skluz se nezrealizuje jednoduchým smykem celých atomových rovin.

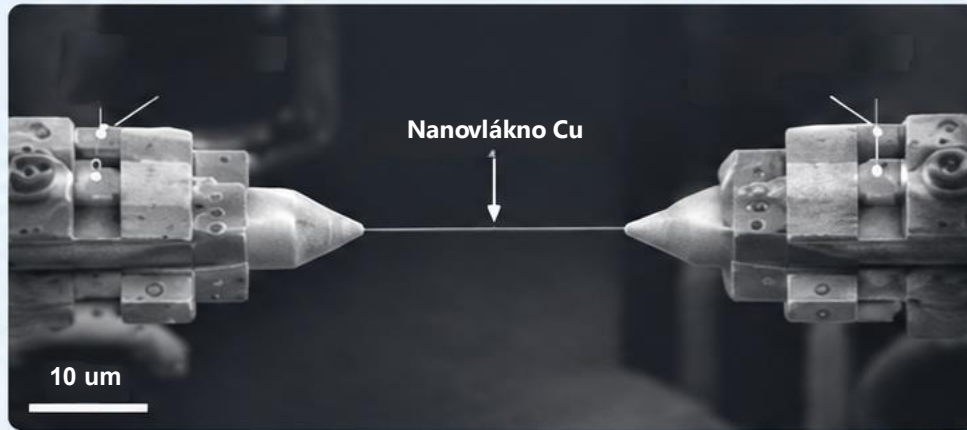


Rozdíl mezi teoretickými a experimentálními hodnotami smykových napětí lze vysvětlit existencí a pohybem **dislokací**.

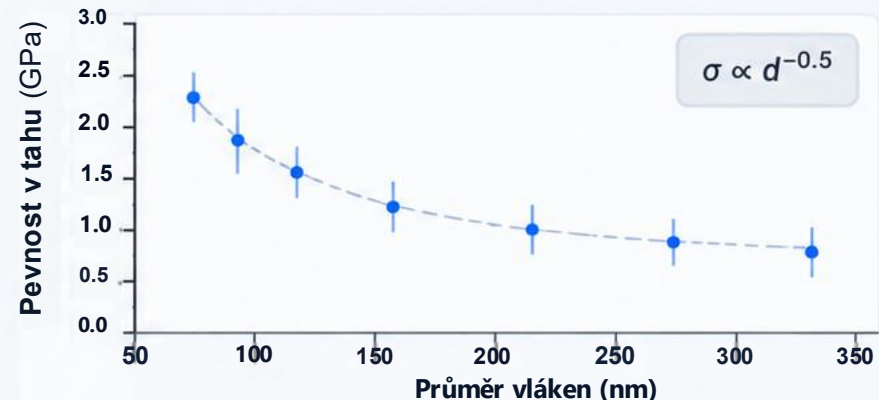
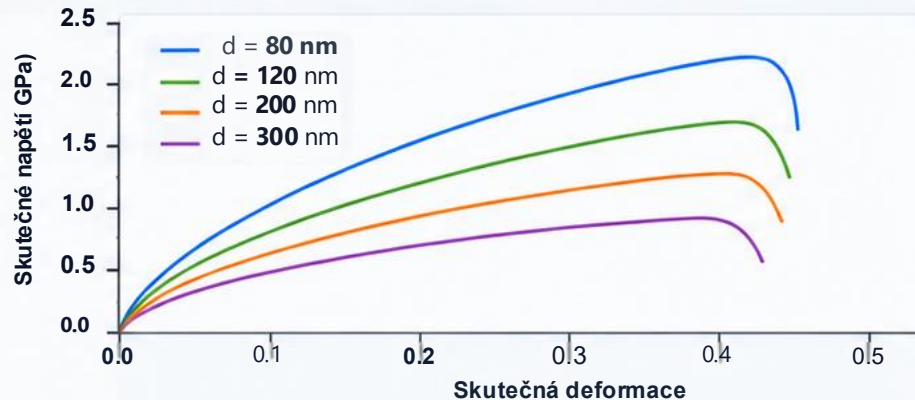
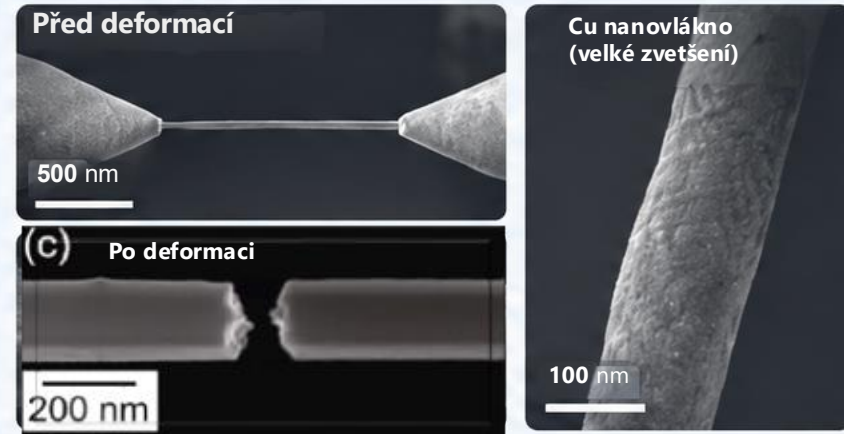
Přiblížení se k teoretické hodnotě pevnosti

Monokrystalická nanovlákná (whiskery) se mohou přiblížit k teoretické hodnotě pevnosti v tahu v důsledku nízké své hustotě dislokací dané extrémně malým objemem vzorky.

In situ tahová deformace měděných nanovláken



SEM snímky nanovláknka



Typy dislokací

Dislokace jsou jednodimenzionální poruchy působící deformaci krystalové struktury.

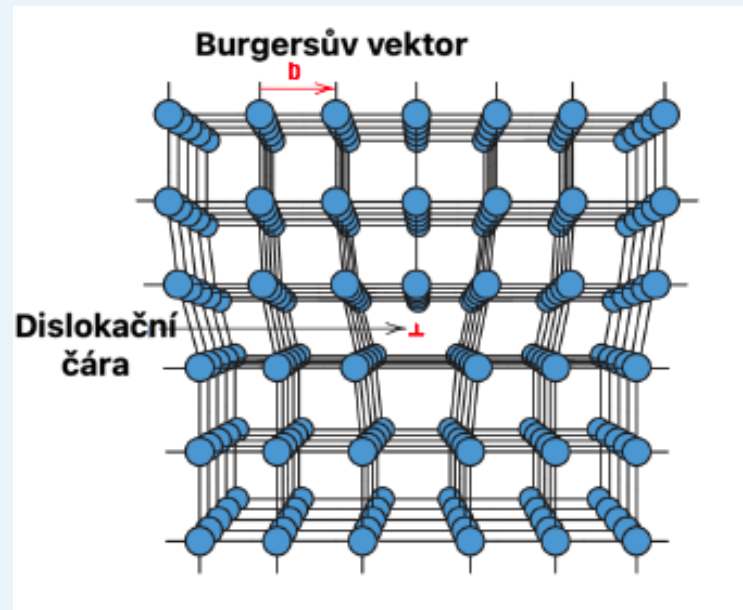
Hranová diskokace



Dislokační čára se nachází podél hrany extra poloviny vložené do krystalu.



Označuje se symbolem $\perp$



Šroubová dislokace



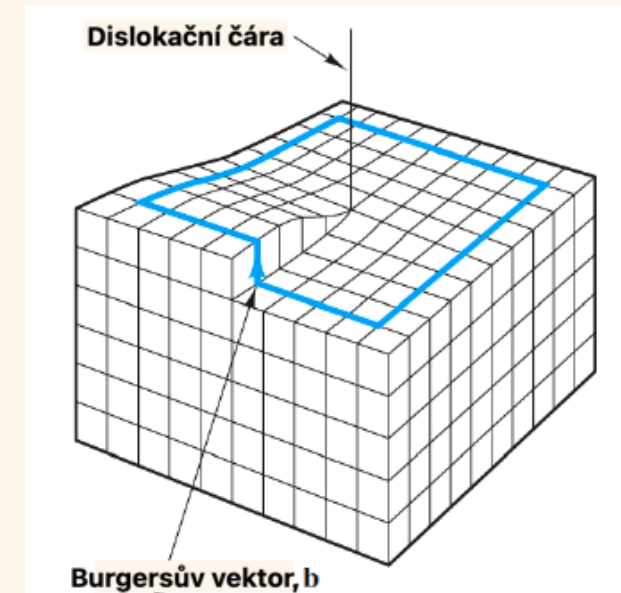
Vzniká smykovou distorzí



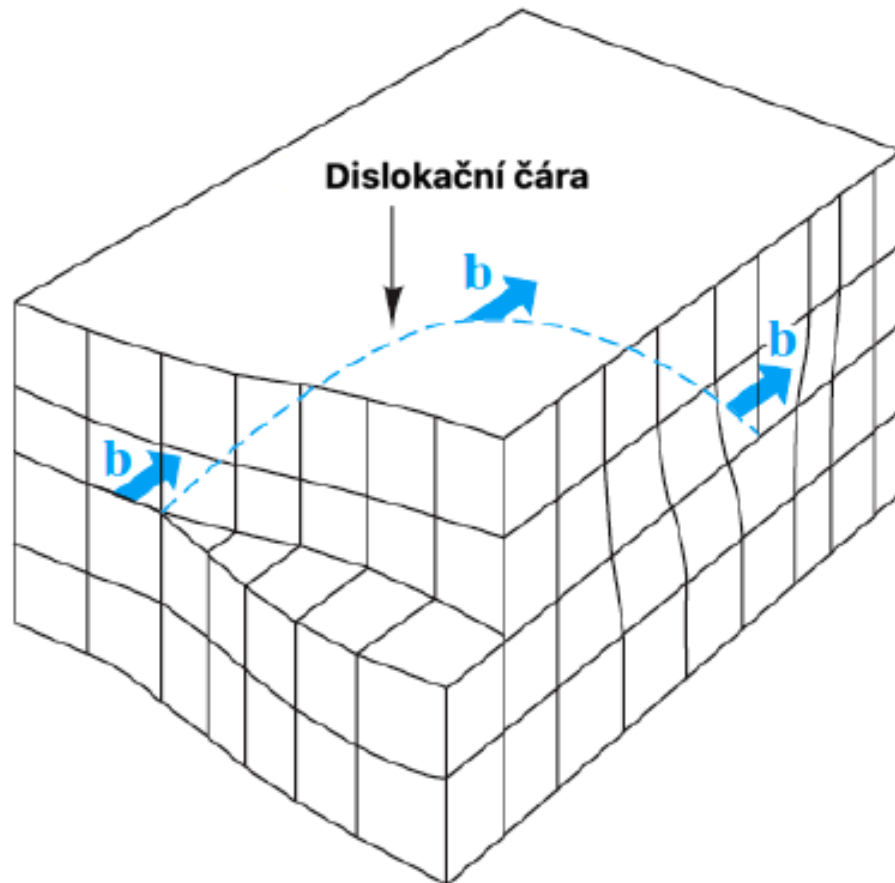
Roviny následují šroubovici podél dislokační čáry



Označuje se symbolem **S**



Smíšené dislokace



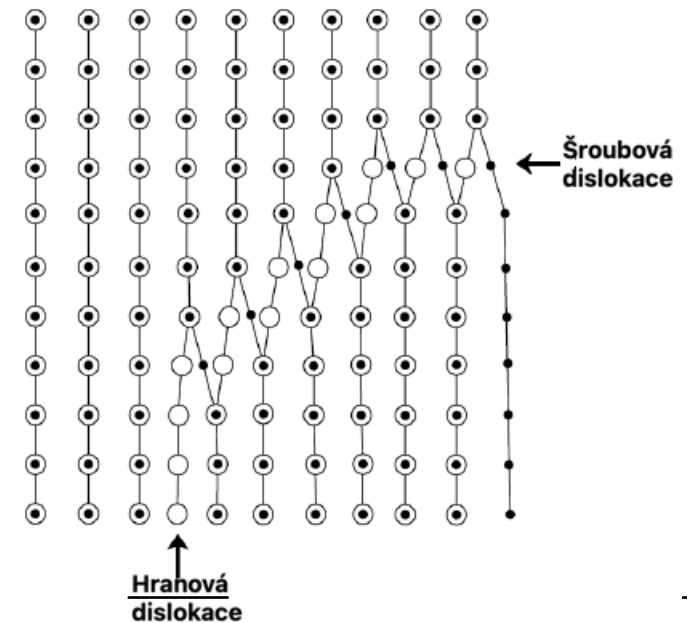
Charakteristika



Většina dislokací není výhradně hranová nebo šroubová, ale jsou **kombinací obou**.

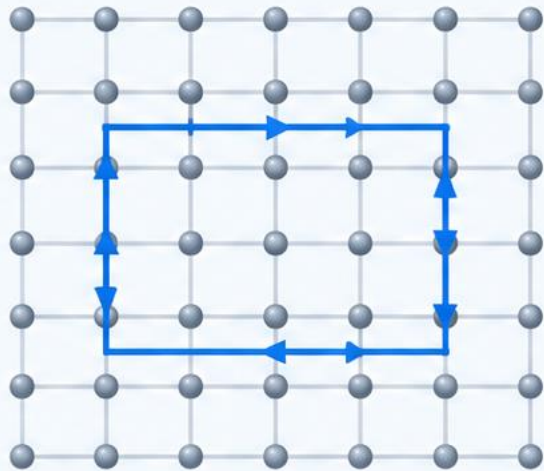


V přechodné oblasti **se mění míra** šroubového a hranového charakteru dislokace



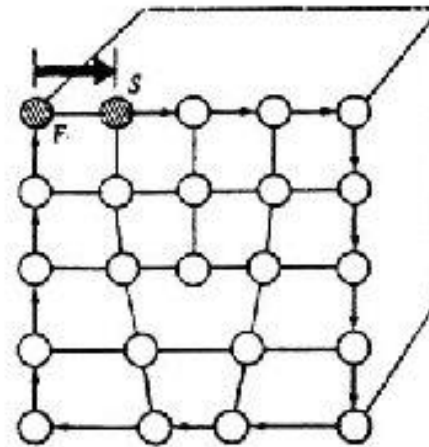
Určení Burgersova vektoru

A Burgersova smyčka v dokonalém krystalu



V dokonalém krystalu
smyčka je uzavřena
(celkové posunutí = 0)

B Burgersova smyčka kolem hranové dislokace



Kolem hranové
dislokace smyčka není
uzavřena. K jejímu
uzavření je nutné
vytvořit Burgersův
vektor **b**.



**Burgersovu smyčku
načrtneme
obvodovou
metodou.**



Zvolíme jeden bod
mřížky a uděláme
smyčku kolem
dislokace.



**V dokonalém
krystalu smyčka je
uzavřena**



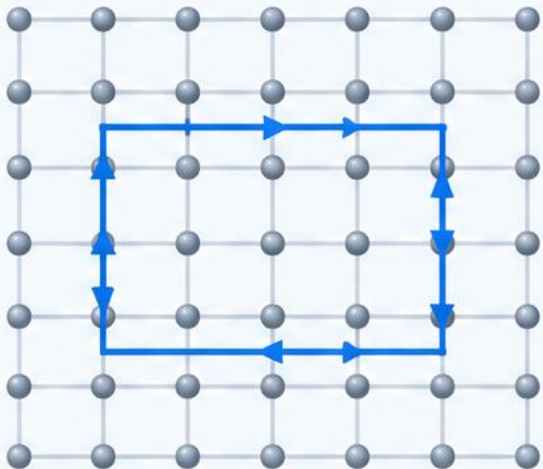
V porušeném krystalu
obsahující dislokaci
vektor k uzavření smyčky
se nazývá Burgersův
vektor.



**Konvence v
literatuře se občas
liší.**

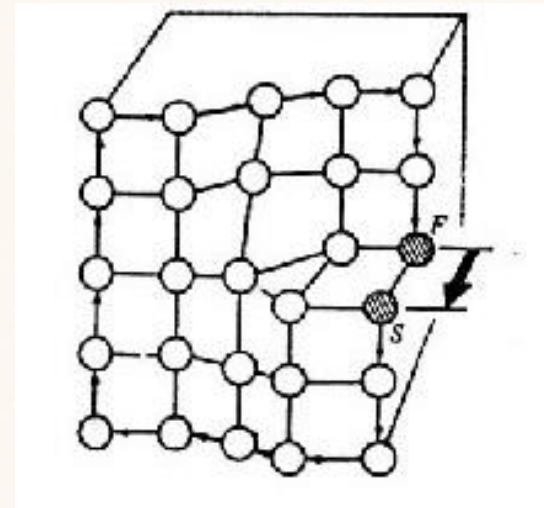
Určení Burgersova vektoru

A Burgersova smyčka v dokonalém krystalu



V dokonalém krystalu
smyčka je uzavřena
(celkové posunutí = 0)

B Burgersova smyčka kolem hranové dislokace



Kolem hranové
dislokace smyčka není
uzavřena. K jejímu
uzavření je nutné
vytvořit Burgersův
vektor **b**.



**Burgersovu smyčku
načrtneme
obvodovou
metodou.**



Zvolíme jeden bod
mřížky a uděláme
smyčku kolem
dislokace.



**V dokonalém
krystalu smyčka je
uzavřena**



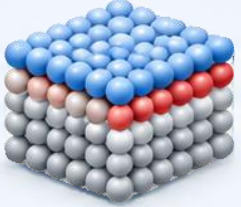
V porušeném krystalu
obsahující dislokaci
vektor k uzavření smyčky
se nazývá Burgersův
vektor.



**Konvence v
literatuře se občas
liší.**

Vlastnosti dislokační smyčky

1



Hranice mezi plochou skluzu a oblastí bez skluzu

Dislokační čára představuje hranici mezi oblastmi, kde skluz proběhl a kde skluz nenastal.

2



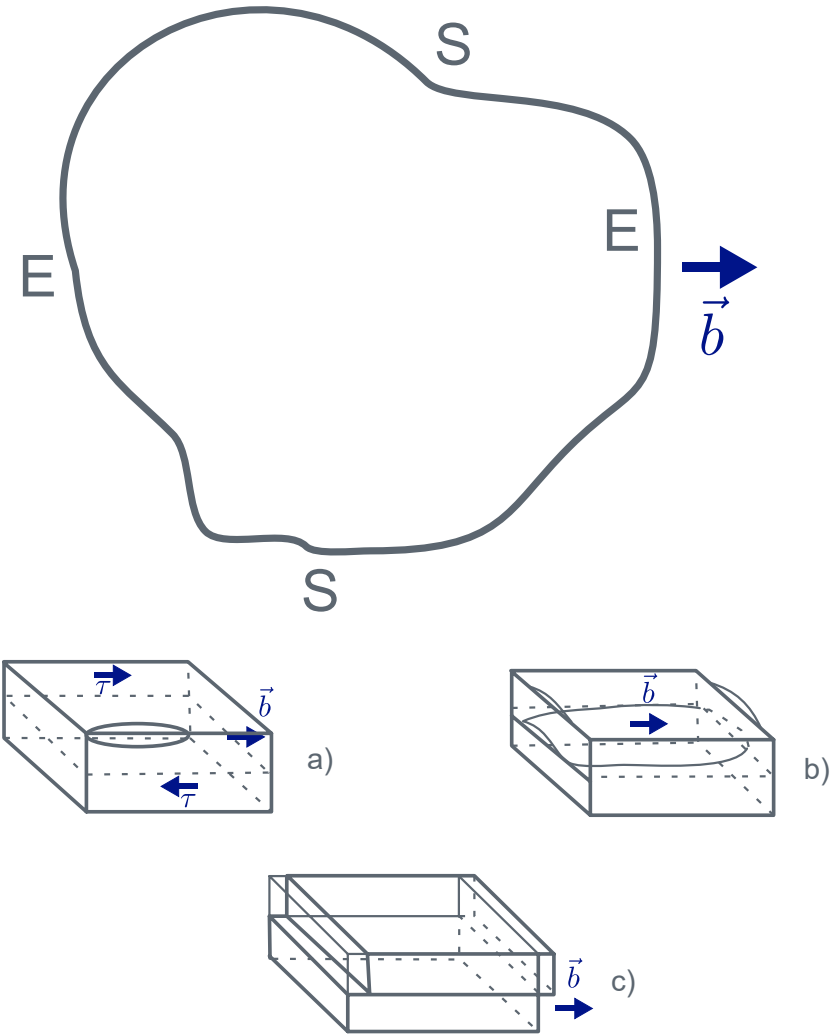
Dislokace nemůže skončit v krystalu

Musí končit buď na povrchu, na hranicích zrn, nebo vytvořit **dislokační smyčku** resp. rozvětzuje se do dalších dislokací - Burgersův

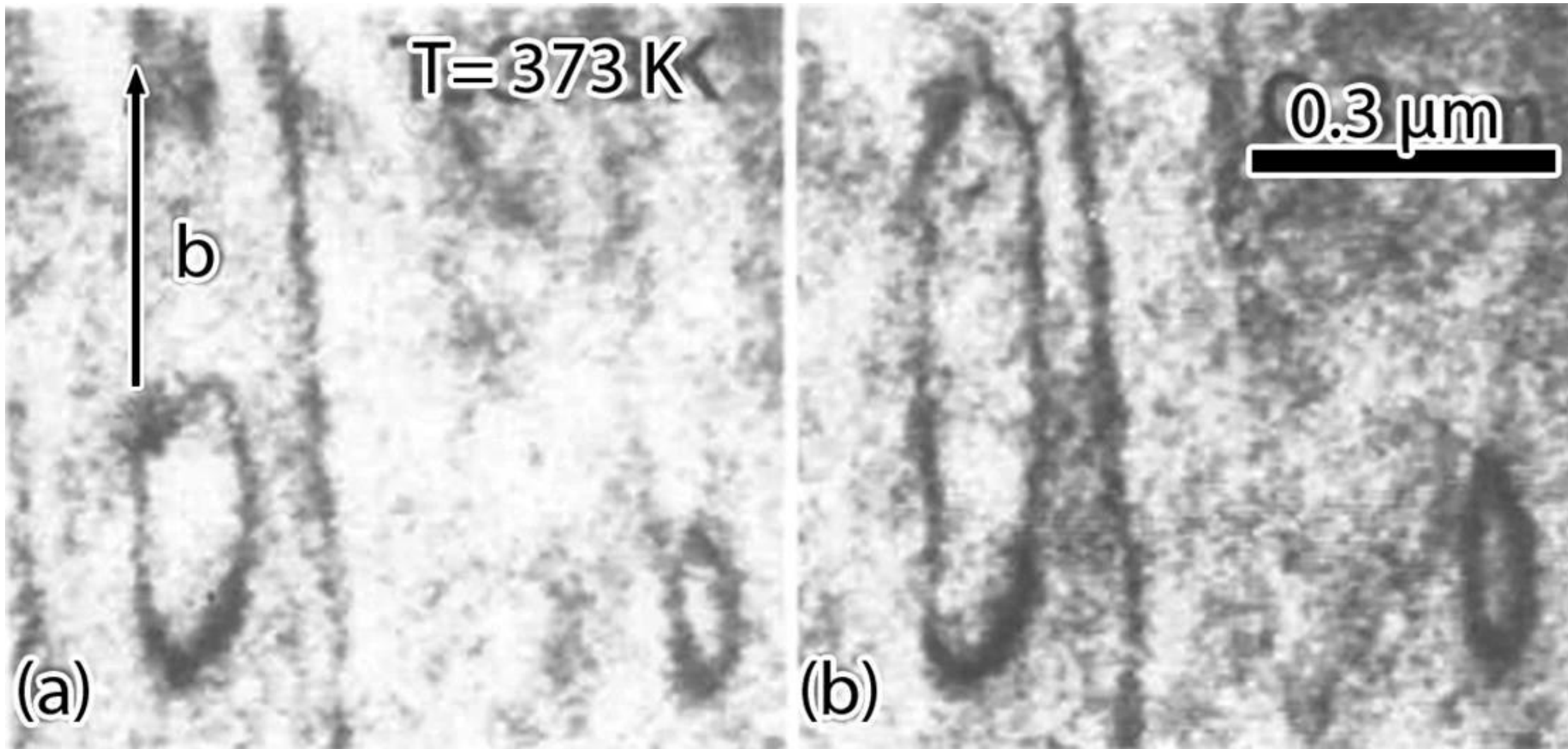
Uzavřená dislokační smyčka: Pokud dislokační čára nevystoupí na povrch krystalu a zůstane uvnitř materiálu, tvoří uzavřenou smyčku.

Kombinovaný charakter: Z geometrických důvodů neexistuje čistě šroubová smyčka. Proto dislokační smyčka má postupně hranový, šroubový i smíšený charakter.

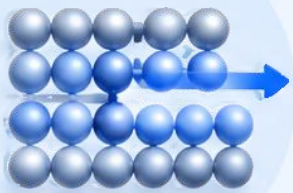
pozn. čistě hranová smyčka existuje – tzv. prismatická smyčka



Vlastnosti dislokační smyčky

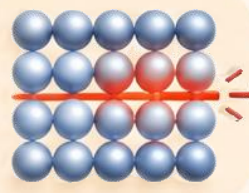


Význam dislokací



Umožňuje **plastickou deformaci**

Plastická deformace se zrealizuje skluzem velkého počtu dislokací. Plastická deformace je nevratná, na rozdíl od elastické deformace.

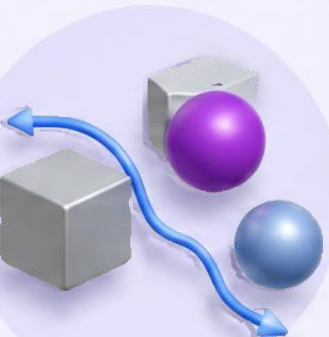


Vysvětluje **nižší reálnou pevnost**

Během pohybu dislokací mnohem menší počet vazeb je porušen, než v případě smyku celých vrstev.



Zajišťuje **tažnost kovů**



Ovlivňuje **mechanické vlastnosti**

Mechanické vlastnosti kovových materiálů lze ovlivnit cíleným vložením překážek pro pohyb dislokací.

Dislokační hustota

Celková délka dislokací na jednotkový objem je klíčovým parametrem.

Výchozí materiál

$$\sim 10^{10} m^{-2}$$

Deformovaný materiál

$$\sim 10^{15} m^{-2}$$

Během deformace dislokační hustota se může změnit o několik řádů

Housenková analogie **dislokačního** pohybu

Pohyb dislokací v krystalové struktuře je podobná pohybu housenky.
Namísto pohybu celé roviny atomů jako celek (který vyžaduje simultánní štěpení mnoha vazeb),
pohybuje se lokální distorze (dislokace), která vyžaduje mnohem méně energie)

Pohyb housenky

Housenka se nepohybuje celým tělem, nýbrž vytvoří hrb, který pak putuje od hlavy k ocasu.

- 1 Vytvoří se hrb u hlavy.



- 2 Hrb se pohybuje podél těla.



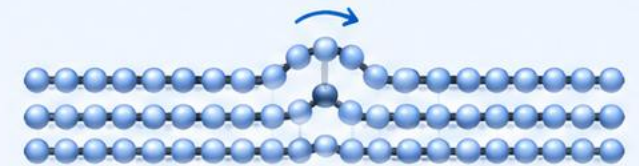
- 3 Housenka se pohne dopředu.



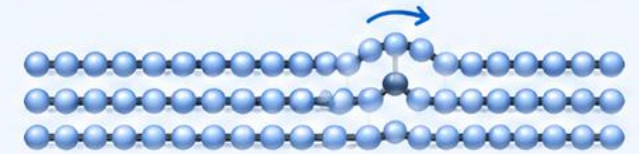
Dislokační pohyb

Dislokace je lokalizovaný „hrb“ v krystalu, která se pohybuje v struktuře a vyvolá posun krystalografických rovin..

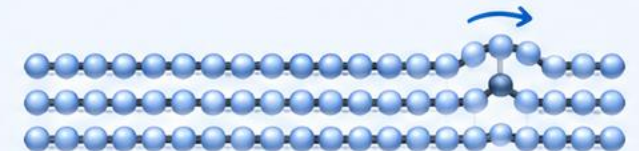
- 1 Vznikne **dislokace**



- 2 Dislokace se pohybuje v krystalové struktuře.



- 3 Krystalografické roviny sklouznou.



Proč je to mnohem efektivnější?

Pohyb dislokace je malá lokální změna, která vyžaduje mnohem méně energie, než skluz celé roviny.



Dislokační pohyb

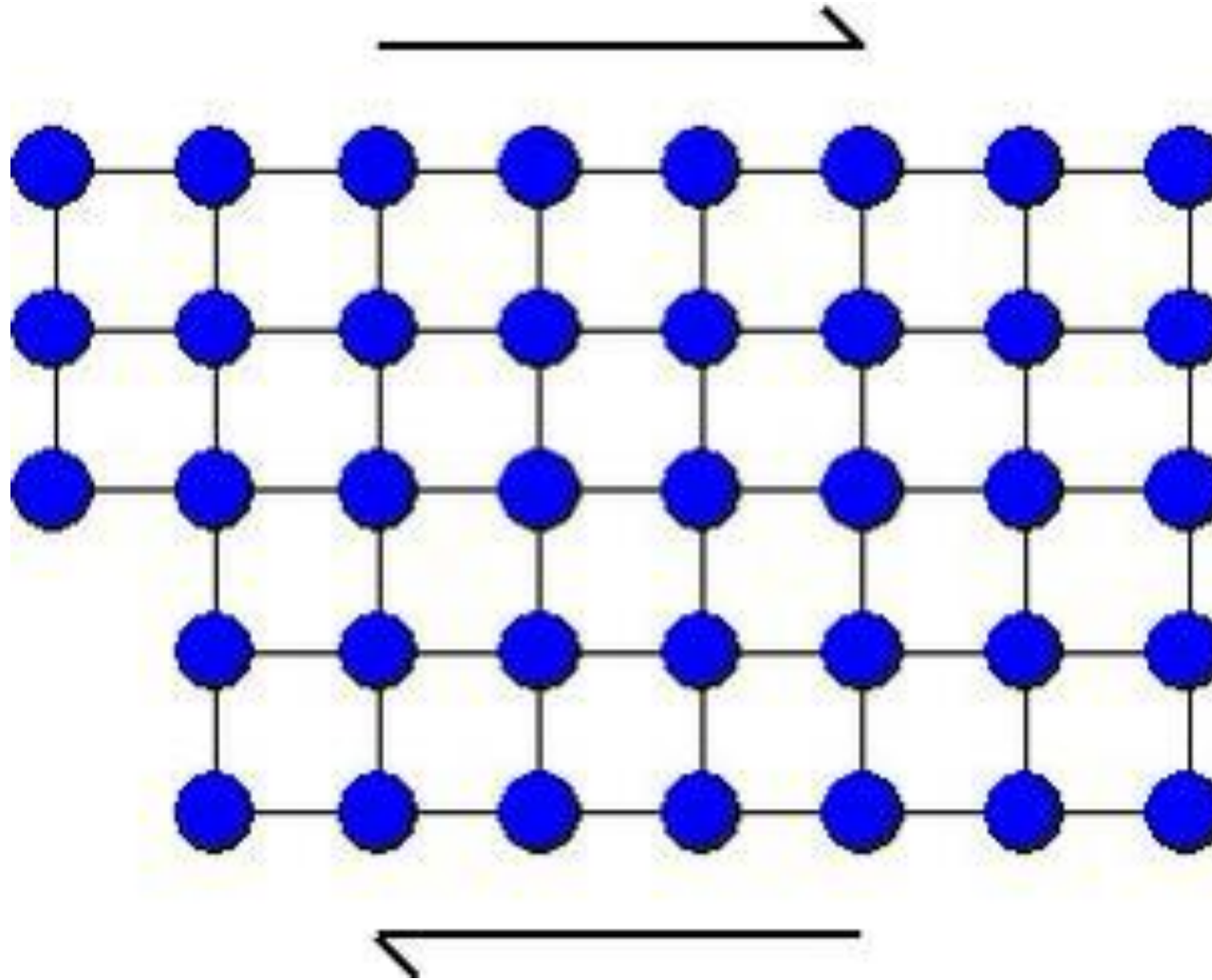
- Lokalizovaný proces
- Nízká energetická náročnost
- Vysoká efektivita



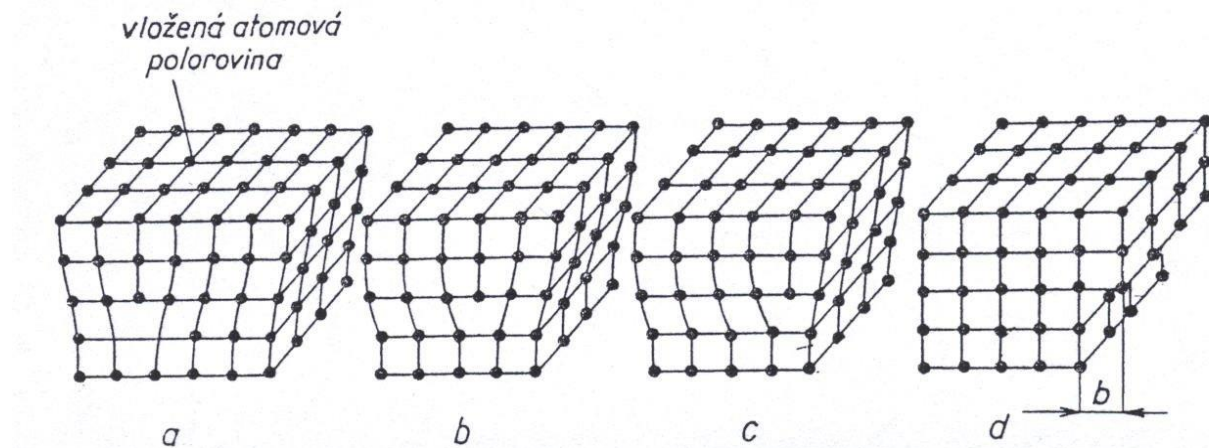
Pohyb celé roviny

- Současné štěpení mnoha vazeb
- Vysoká energetická náročnost

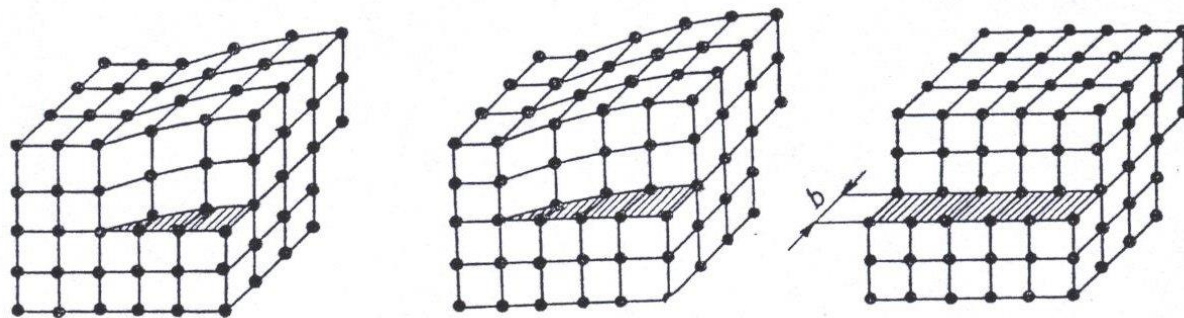
Pohyb dislokací



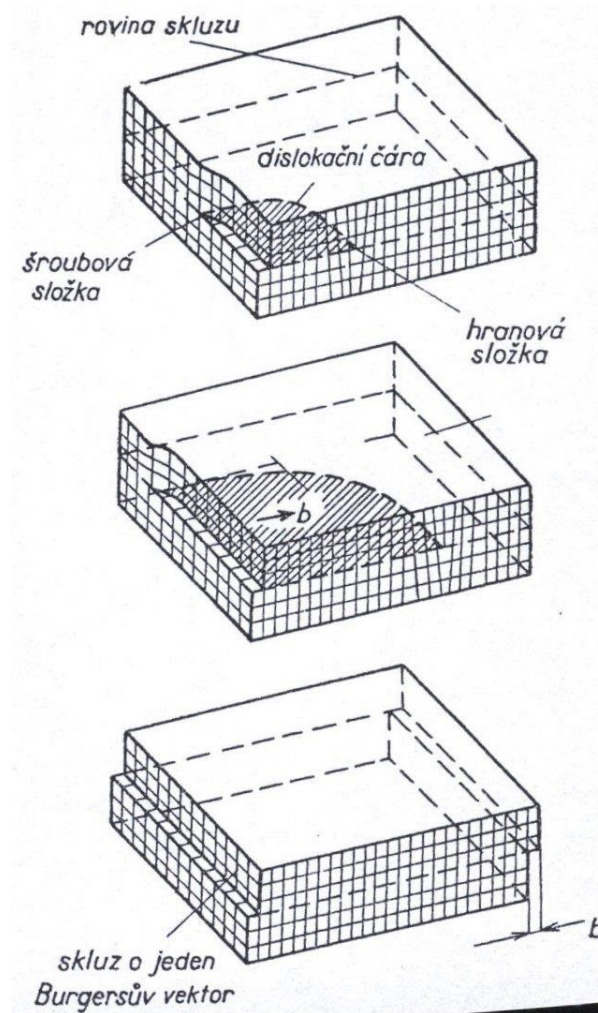
Pohyb dislokací



Hranová dislokace

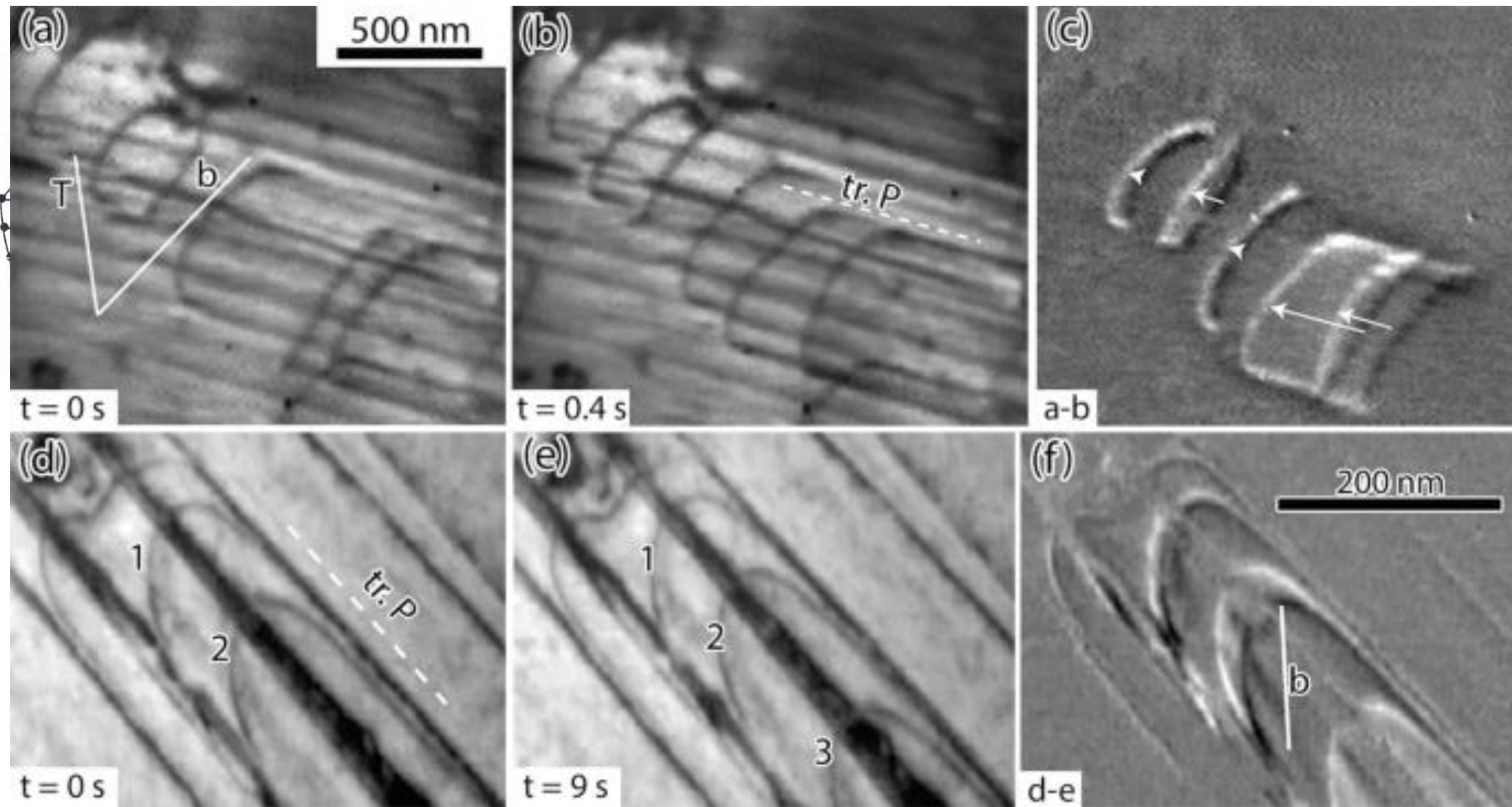


Šroubová dislokace



Smíšená dislokace

Pohyb dislokací

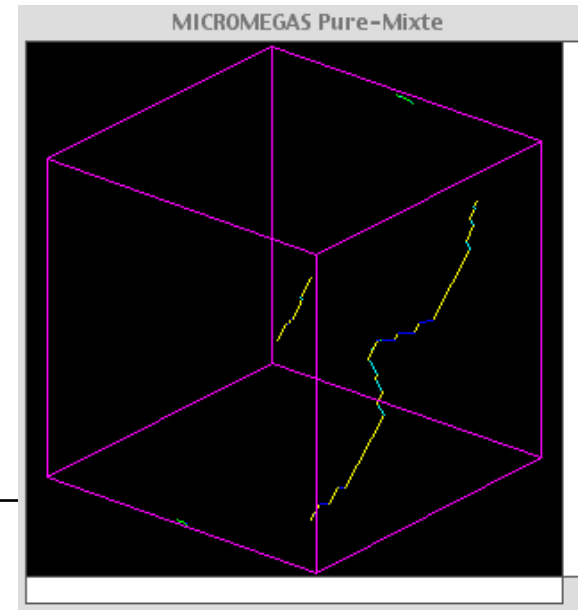
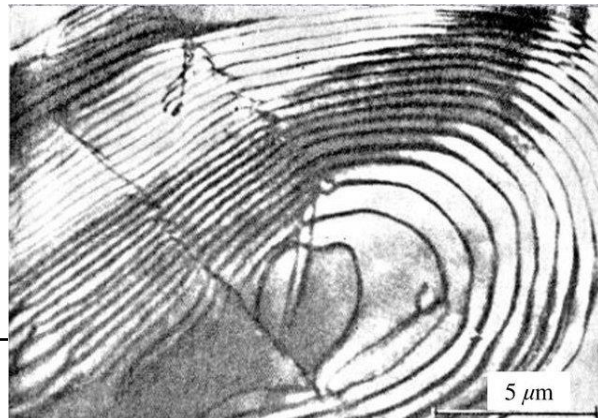
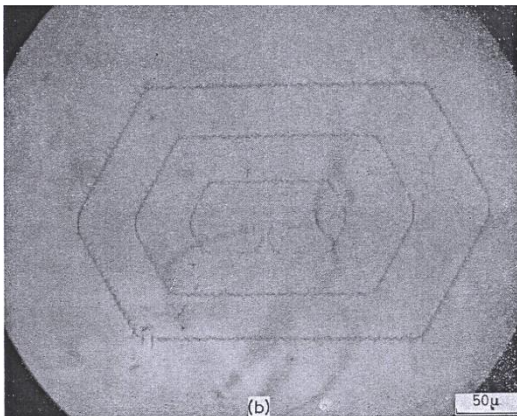
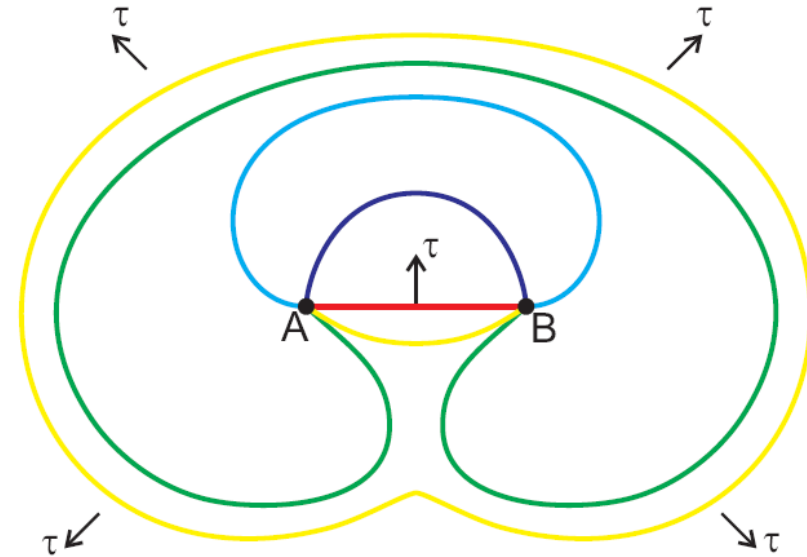


Multiplikace **dislokací** – Frank-Readův zdroj

Uchycení dislokační čáry: dislokační čára je ukotvena v mřížce (například nečistotami, jinými dislokacemi nebo poruchami).

Působení napětí a ohýbání: vlivem smykového napětí dislokační čára začne vytvářet rozšiřující se smyčku.

Spojení a uvolnění smyčky: protilehlé konce smyčky se setkají a vzájemně propojí. Tím se oddělí nová, samostatná uzavřená dislokační smyčka, která se šíří materiálem dál, zatímco původní úsek mezi kotvami se narovná a celý proces se může opakovat.



Typy poruch v krystalických látkách

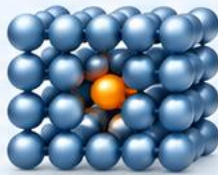
1

Bodové poruchy (OD)

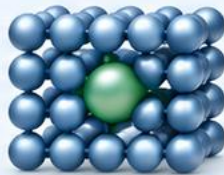
Lokalizované poruchy, jako vakance intersticiály, nebo substituční atomy.



Vakance



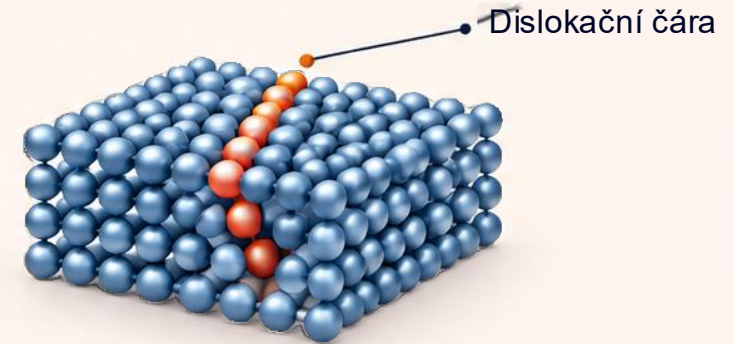
Intersticiální atom



Substituční atom

2

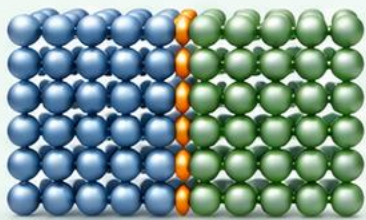
Čárové poruchy (1D) DISLOKACE



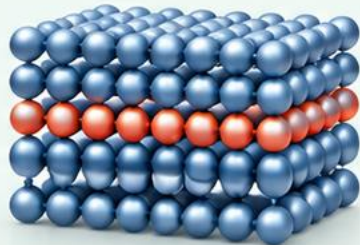
3

Plošné poruchy (2D)

Rozhraní mezi homogenními oblastmi, např. hranice zrn, vrstevné chyby.



Hranice zrn



Vrstevná chyba

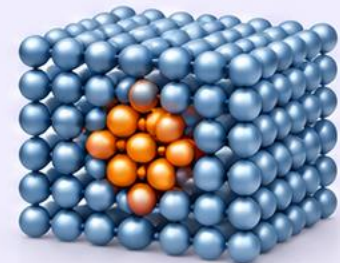
4

Objemové poruchy(3D)

Trojdimenzionální poruchy, jako dutiny, póry nebo precipitace.



Dutina (pór)



Precipitace

Plošné poruchy – hranice zrn

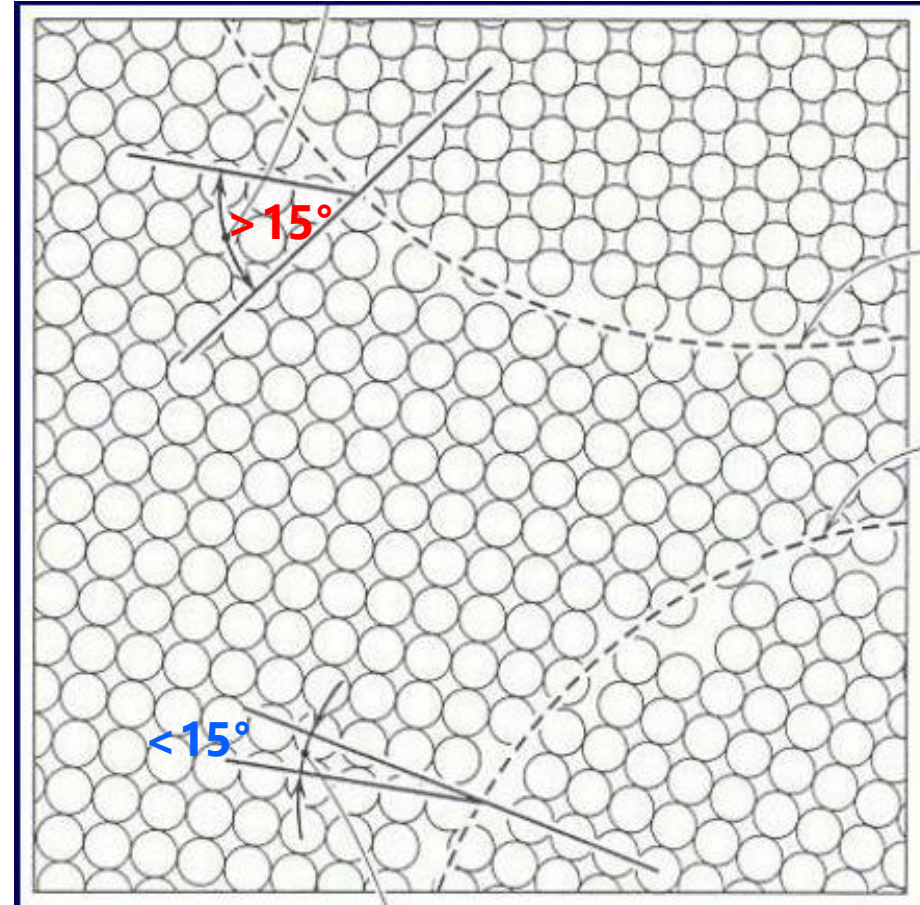
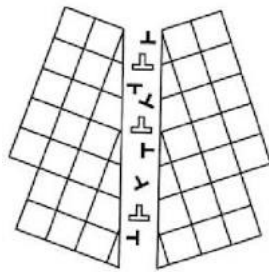
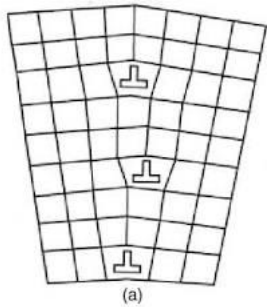
Úhel misorientace:

- **Nízkoúhlové (LAGB)** rozdělují zrna s natočením do 15°
- **Vysokoúhlové (HAGB)** s úhlem větším než 15°

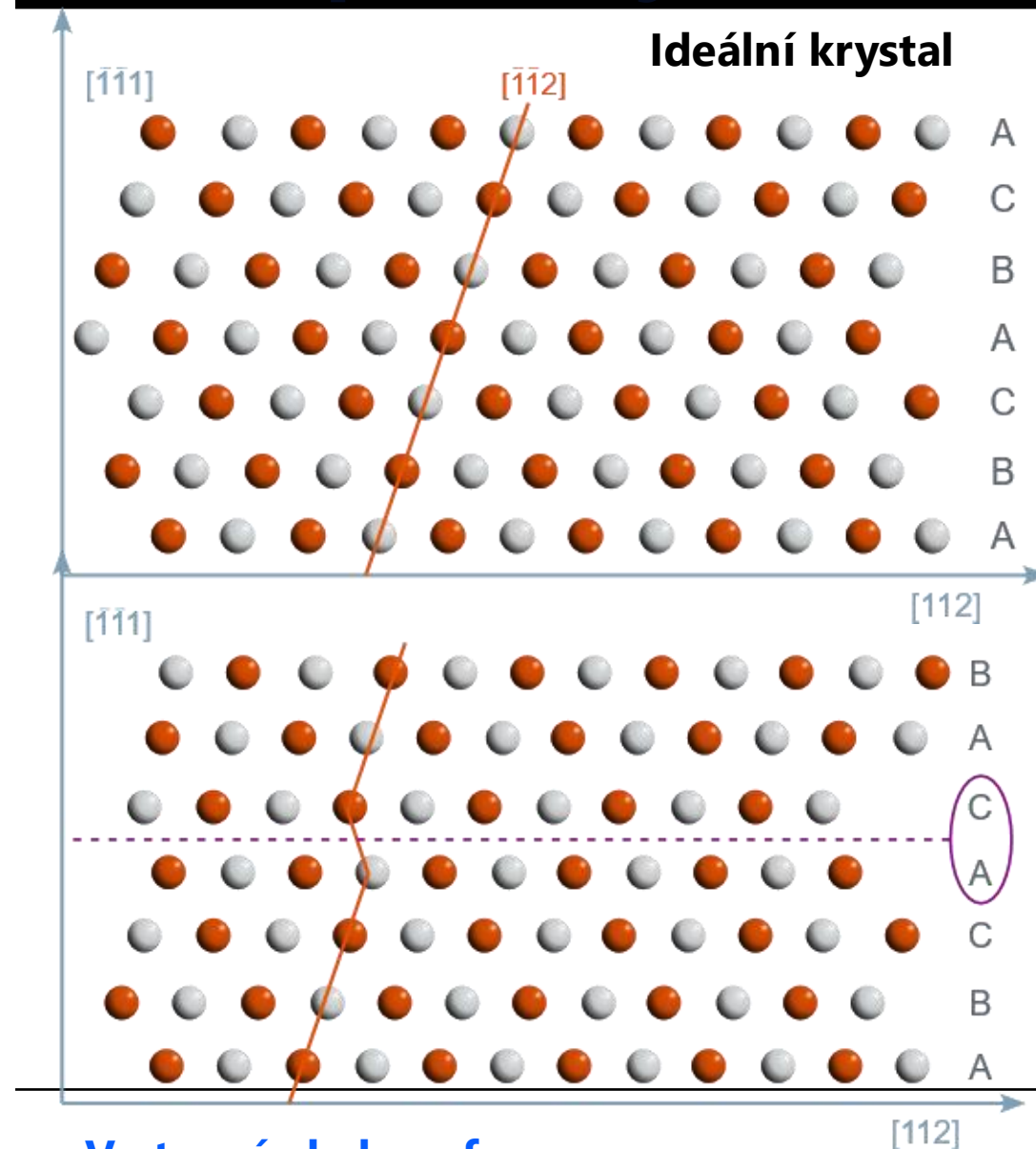
Vnitřní struktura: LAGB jsou tvořeny uspořádanou sítí samostatných dislokací. U HAGB dislokace splývají do zóny s vysokým strukturálním nepořádkem.

Energie hranice: Energie LAGB je nižší a roste s úhlem natočení. Energie HAGB je výrazně vyšší a na úhlu již téměř nezávisí.

Difuze a pohyblivost: V HAGB kvůli volnější struktuře je mnohem rychlejší difuze atomů.

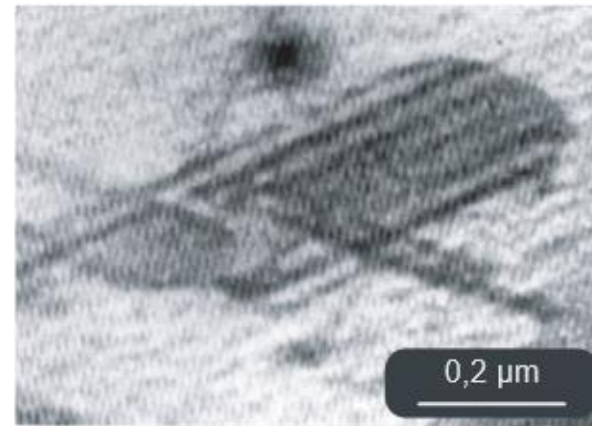


Plošné poruchy – vrstevné chyby

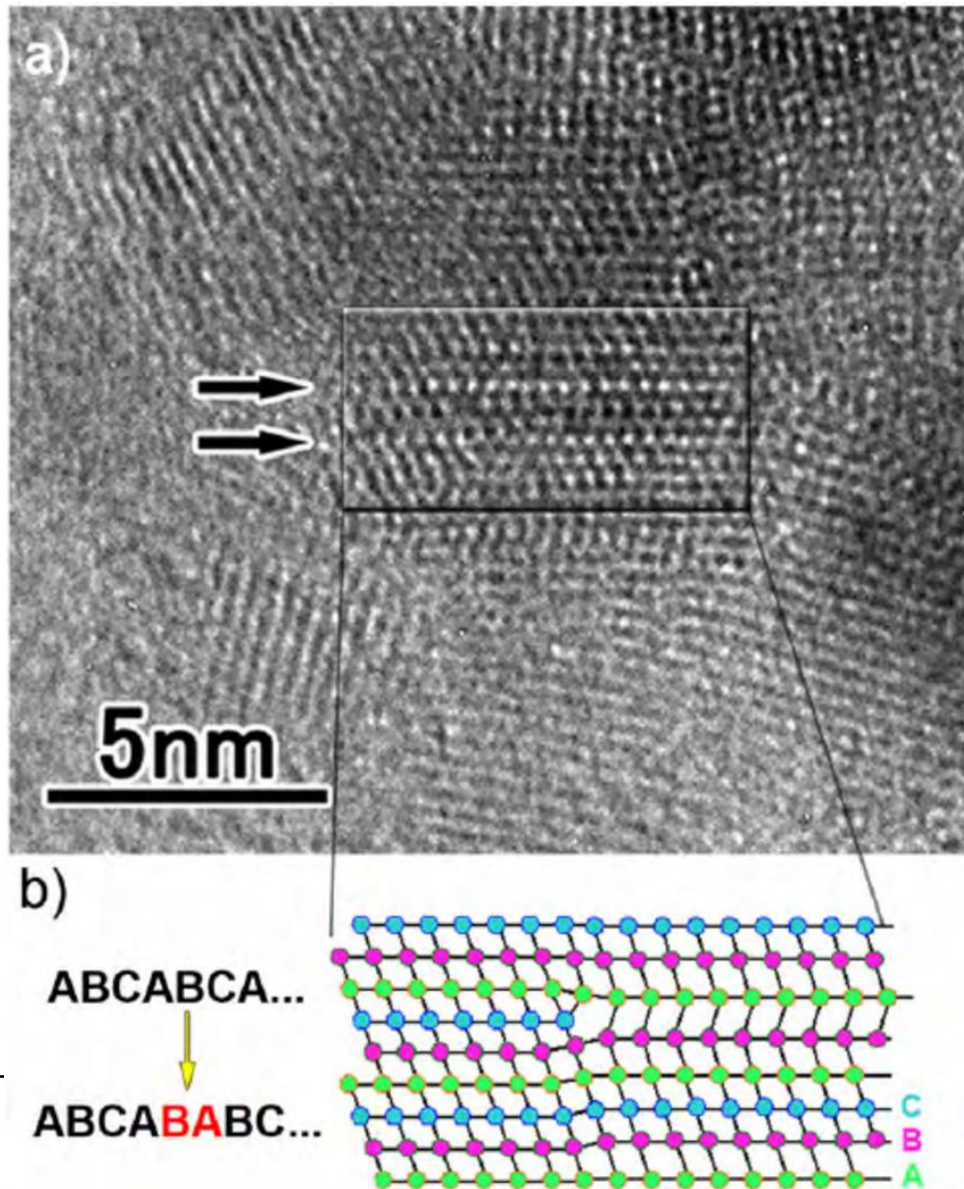


Sekvence vrstvení: Krystalová mřížka je tvořena pravidelným a nekonečně se opakujícím skládáním atomových rovin (např. ABCABC u fcc mřížky).

Vznik vrstevné chyby: Jakákoliv lokální porucha nebo odchylka v tomto pravidelném sledu rovin se označuje jako vrstevná chyba (stacking fault).

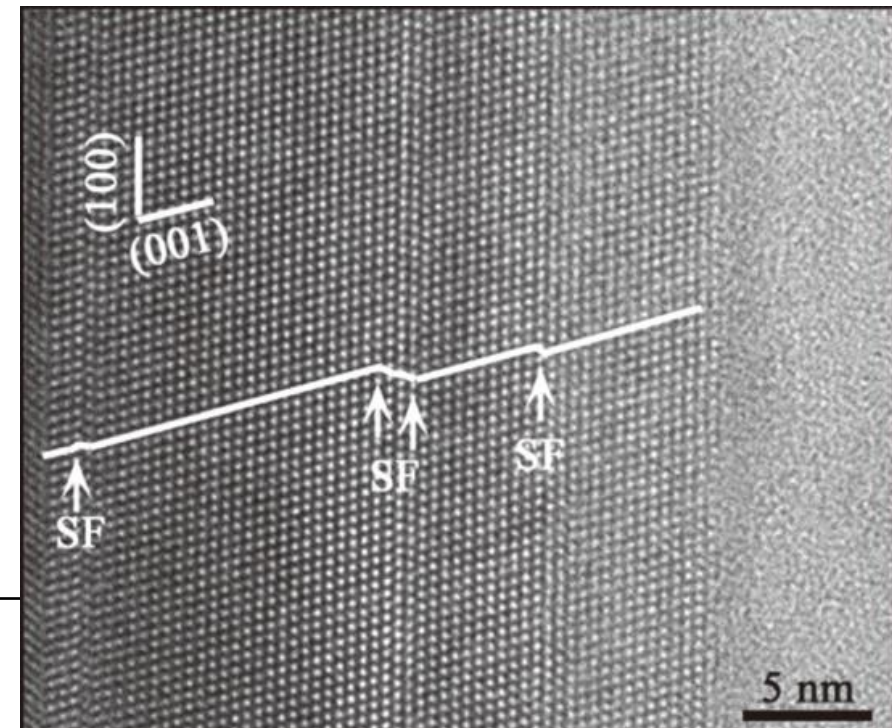


Plošné poruchy – vrstevné chyby



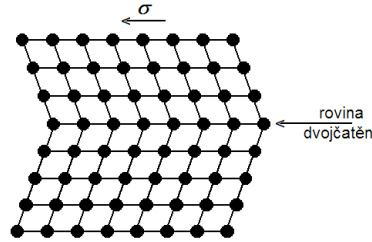
Sekvence vrstvení: Krystalová mřížka je tvořena pravidelným a nekonečně se opakujícím skládáním atomových rovin (např. ABCABC u fcc mřížky).

Vznik vrstevné chyby: Jakákoliv lokální porucha nebo odchylka v tomto pravidelném sledu rovin se označuje jako vrstevná chyba (stacking fault).



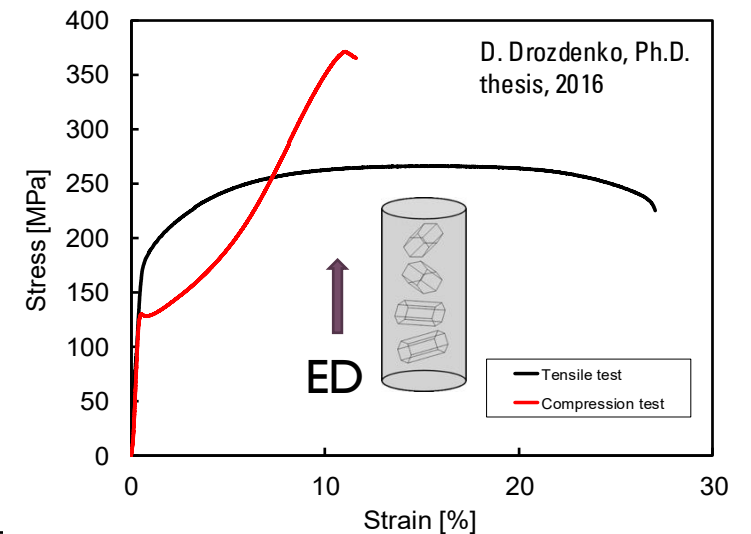
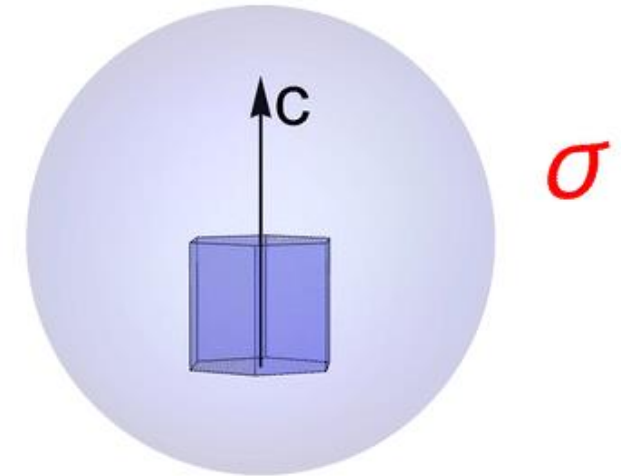
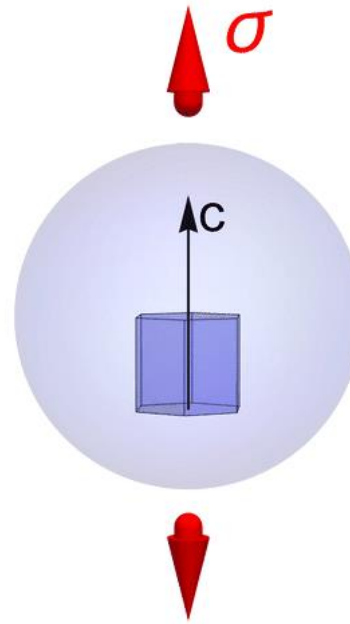
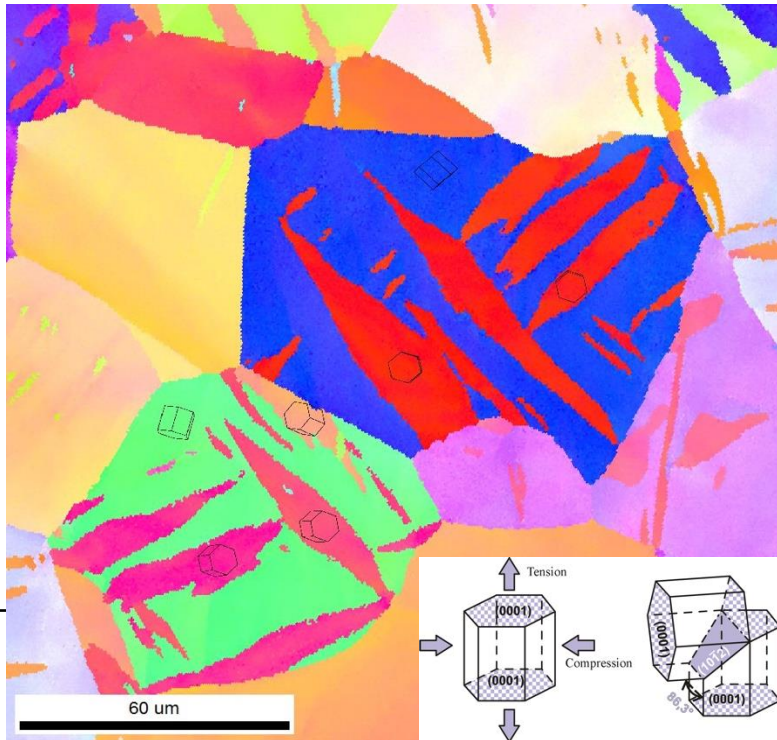
Plošné poruchy – dvojčatění

Vznik a podstata: Symetrické zrcadlové překlopení části krystalové mřížky podél roviny dvojčatění.



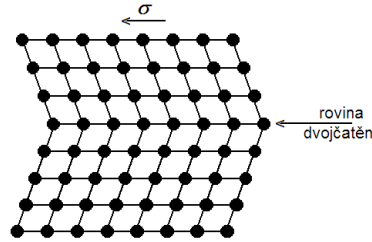
Deformační dvojčatění – čočkovitý tvar

Vyvolané mechanickým napětím (za nízkých teplot/vysokých rychlostí). Typické pro bcc a hcp struktury (Mg, Ti) -



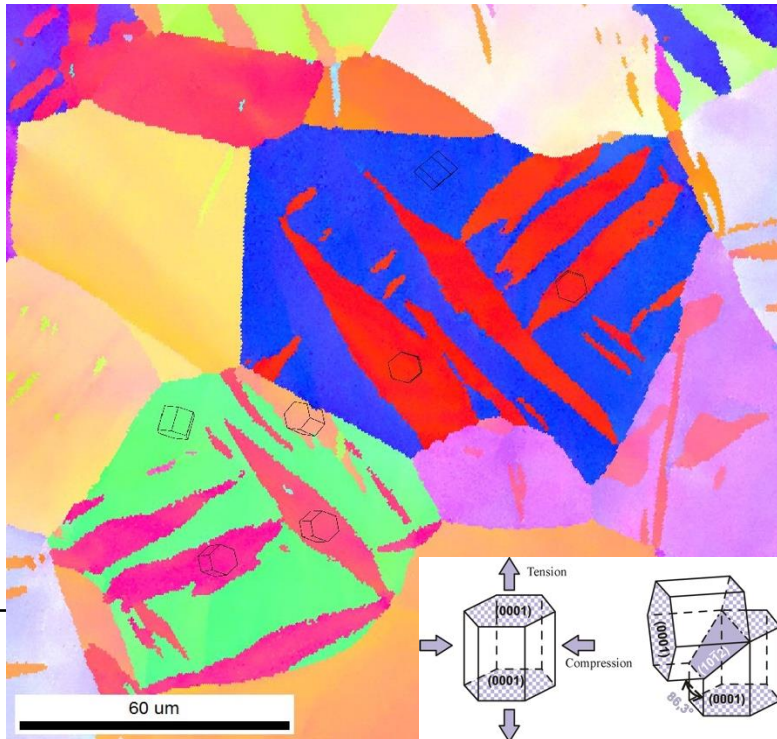
Plošné poruchy – dvojčatění

Vznik a podstata: Symetrické zrcadlové překlopení části krystalové mřížky podél roviny dvojčatění.

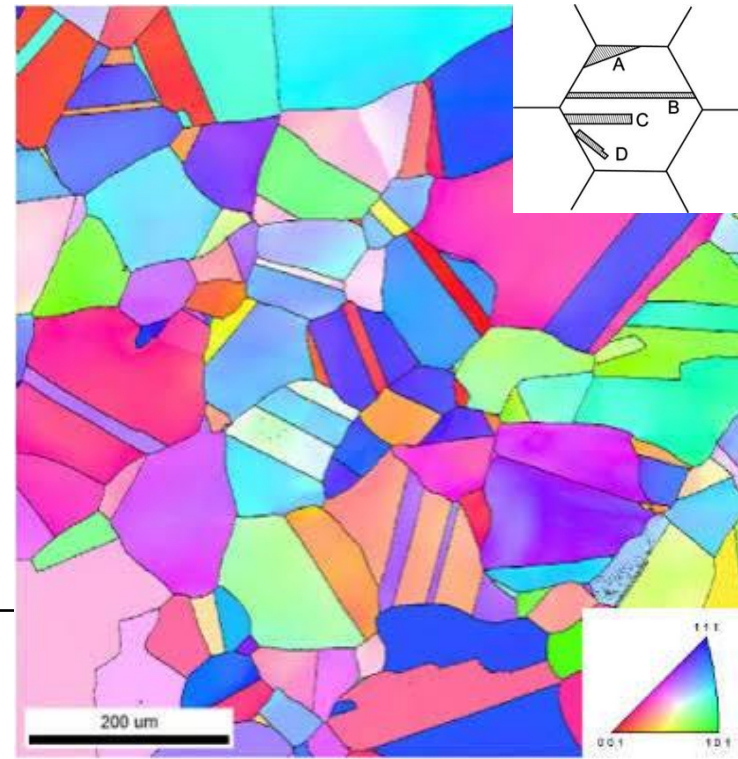


Deformační dvojčatění – čočkovitý tvar

Vyvolané mechanickým napětím (za nízkých teplot/vysokých rychlostí). Typické pro bcc a hcp struktury (Mg, Ti) -



Žíhací dvojčatění – páskovitý tvar: Vzniká tepelným zpracováním (při rekrytalizaci) pro snížení vnitřní energie. Typické pro fcc mřížky (např. mosaz, austenitická ocel).



Typy poruch v krystalických látkách

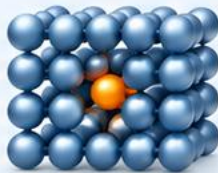
1

Bodové poruchy (0D)

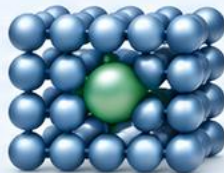
Lokalizované poruchy, jako vakance intersticiály, nebo substituční atomy.



Vakance



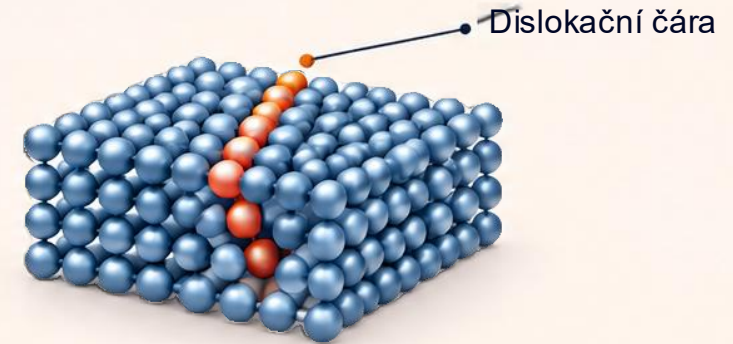
Intersticiální atom



Substituční atom

2

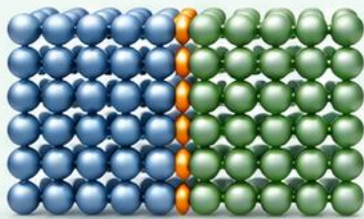
Čárové poruchy (1D) DISLOKACE



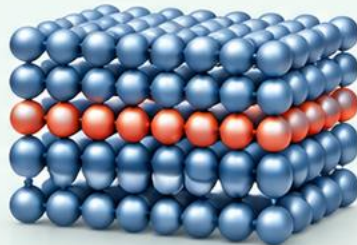
3

Plošné poruchy (2D)

Rozhraní mezi homogenními oblastmi, např. hranice zrn, vrstevné chyby.



Hranice zrn

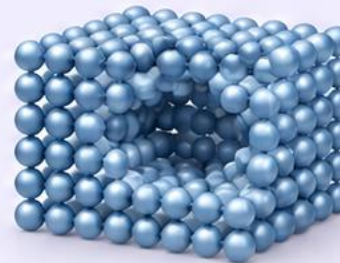


Vrstevná chyba

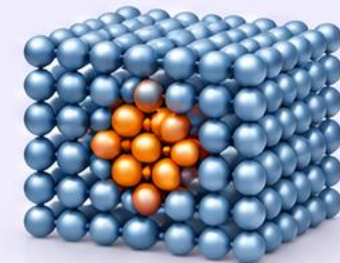
4

Objemové poruchy (3D)

Trojdimenzionální poruchy, jako dutiny, póry nebo precipitace.



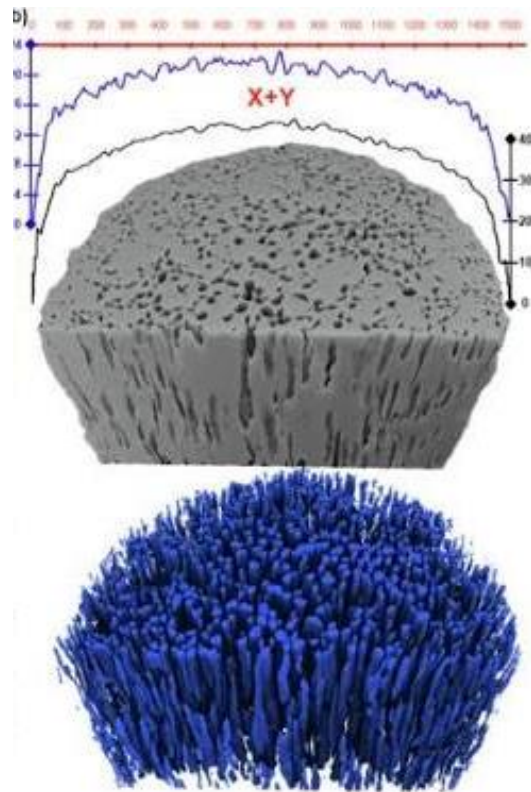
Dutina (pór)



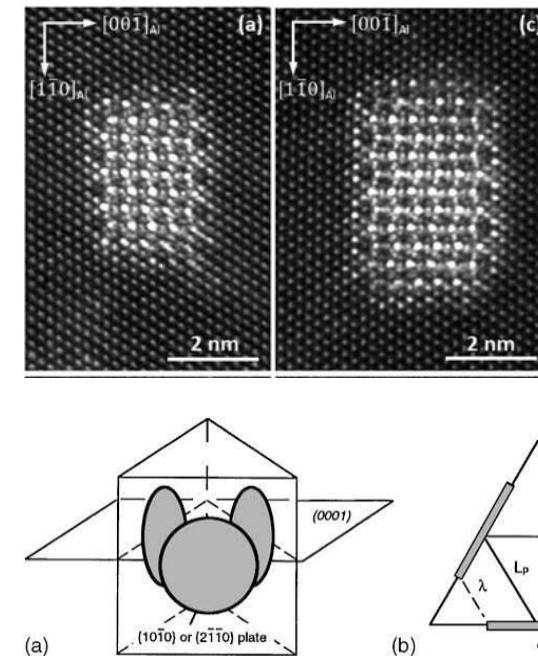
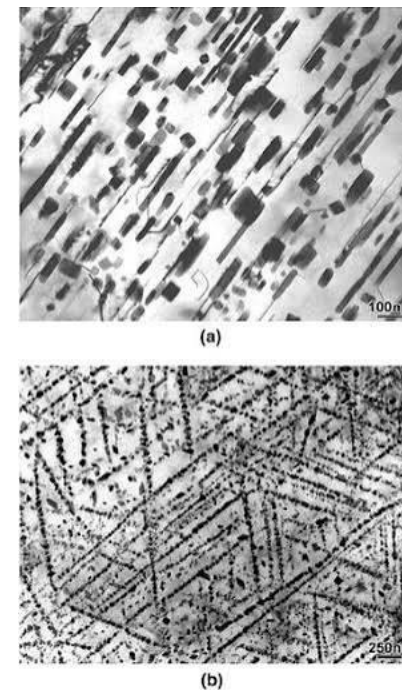
Precipitace

Objemové poruchy

Dutiny – typické pro materiály připravené práškovou metalurgií. Studium – 3D rentgenová tomografie



Precipitate – různé tvary i orientace, krystalografická struktura (koherentní, nekoherentní). Výrazně ovlivňují plastickou deformaci.



Experimentální metody studia struktury ideálních a reálných krystalických látek

Experimentální metody studia struktury

Přímé pozorovací metody - mikroskopie

- Optická mikroskopie
- Rastrovací elektronová mikroskopie
- Transmisní elektronová mikroskopie

Nepřímé pozorovací metody

- Dilatometrie, pozitronová anihilace, elektrická rezistivita
 - **Difrakční metody**
 - Geometrické principy difrakce
 - Rentgenová difrakce
 - Neutronová difrakce
-

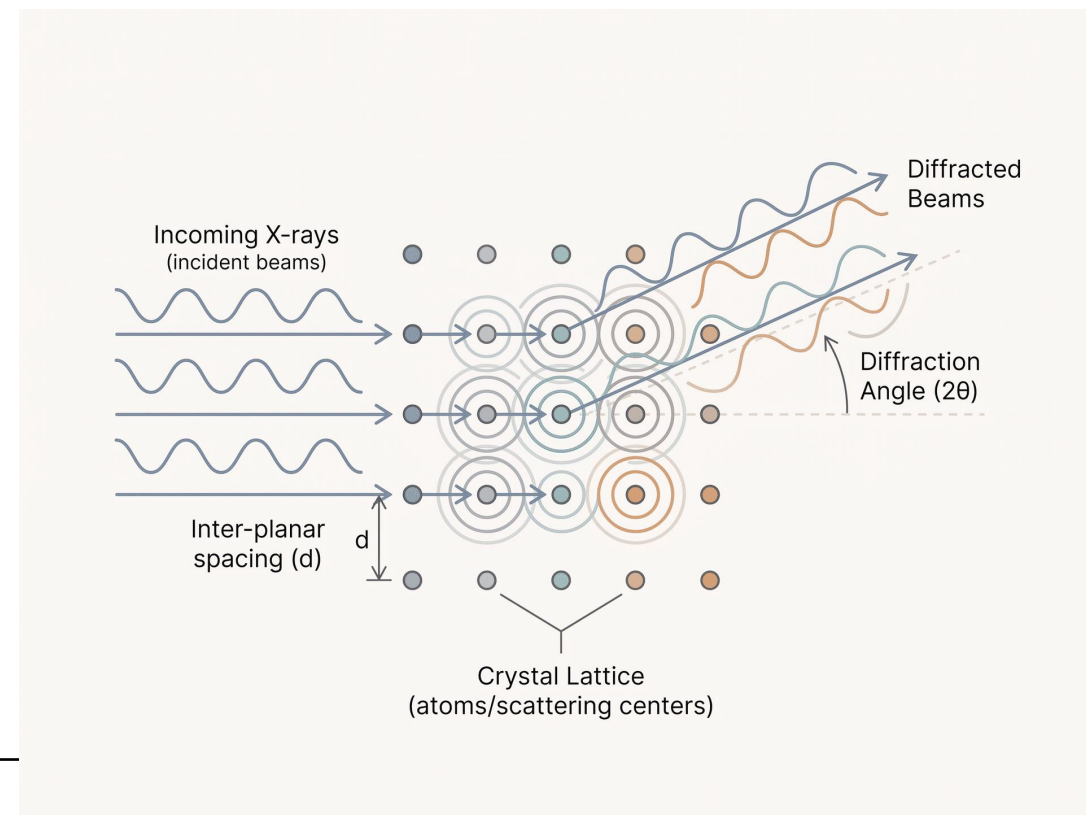
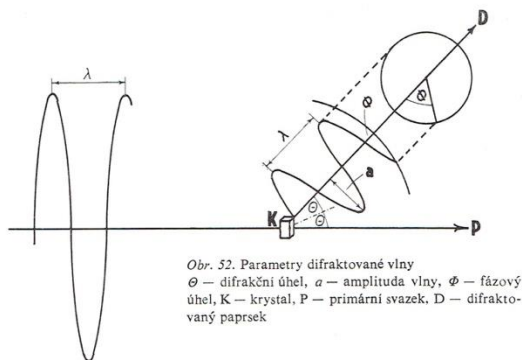
Difrakční metody

Geometrické principy difrakce

Difrakce je jev ohybu a interference vln na periodické struktuře. V krystalografii se využívá rentgenová nebo neutronová difrakce, která je analogií ohybu světla na optické mřížce. **Aby byl jev pozorovatelný, musí být vlnová délka záření srovnatelná s rozměry překážky – v tomto případě s meziatomovými vzdálenostmi v krystalu (řádově 10^{-10} m).**

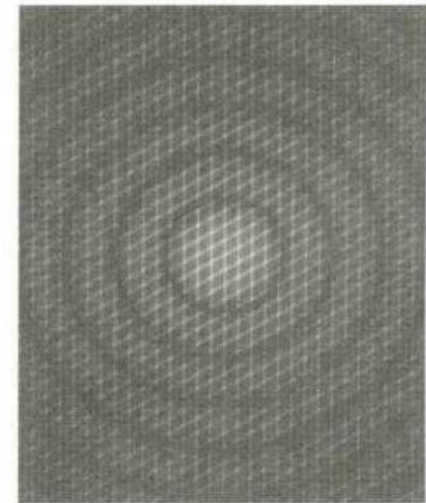
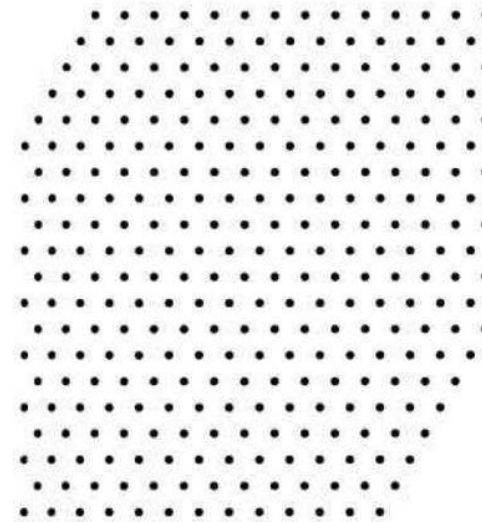
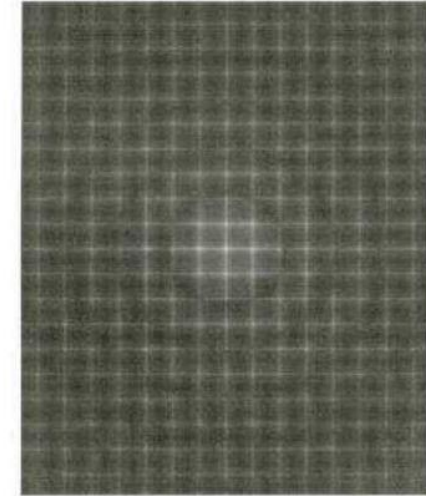
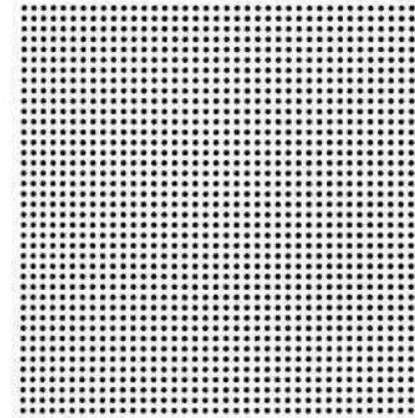
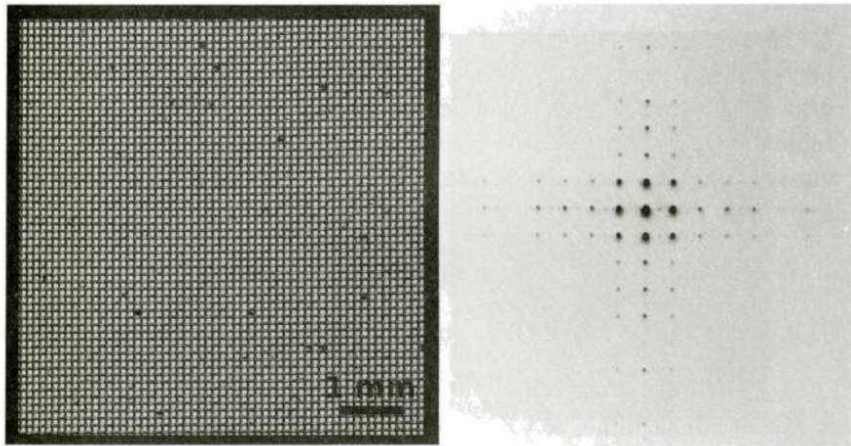
Difrakční obraz

Výsledkem interakce záření s krystalem je **difrakční obraz**, který **se skládá z maxim intenzity**. Rozmístění a intenzita těchto maxim nesou klíčovou informaci o vnitřní struktuře zkoumaného objektu, jako je poloha atomů v základní buňce krystalické látky.



Difrakční obraz

- **Matematický pohled** – difrakční obrázek je Fourierovou transformací objektu, na kterém dochází k ohybu.
- **Symetrie** původního objektu **se zachovává**
- Souřadnice bodů na difrakčním snímku odpovídají **frekvenci opakování** struktury objektu



Reciproká mříž: klíč k interpretaci

Pro srozumitelnou interpretaci difrakčních experimentů je nezbytné zavést koncept reciproké (obrácené) mříže. Nejedná se o reálnou mříž v prostoru, ale o matematický konstrukt, kde každý bod reprezentuje jednu osnovu rovin v reálné krystalové mříži.

Konstrukce bodu reciproké mříže

Ze společného počátku se vede normála (kolmice) k dané osnově rovin (hkl) v přímé mříži.

Poloha bodu

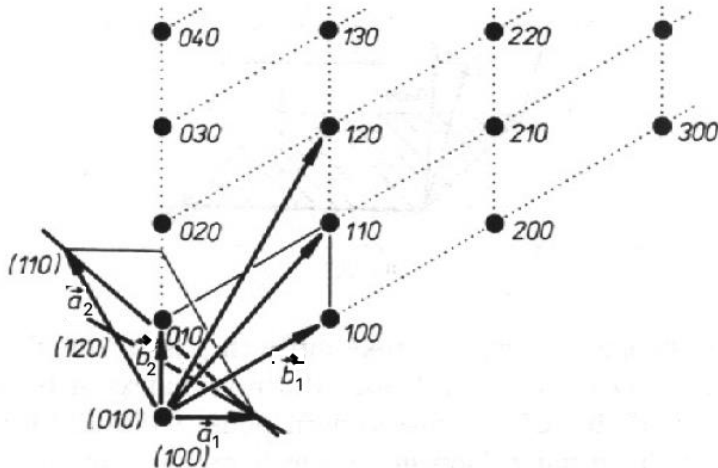
Na tuto normálu se vynese bod ve vzdálenosti $1/d_{hkl}$, kde d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost dané osnovy rovin.

Význam

Kolmost: $\vec{G}_{hkl}$ je vždy kolmý na roviny (hkl) v reálném prostoru.

Velikost: Čím blíže jsou si krystalové roviny v reálném prostoru (malé d_{hkl}), tím delší je vektor $\vec{G}_{hkl}$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}.$$



$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)},$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)},$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}.$$

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3.$$

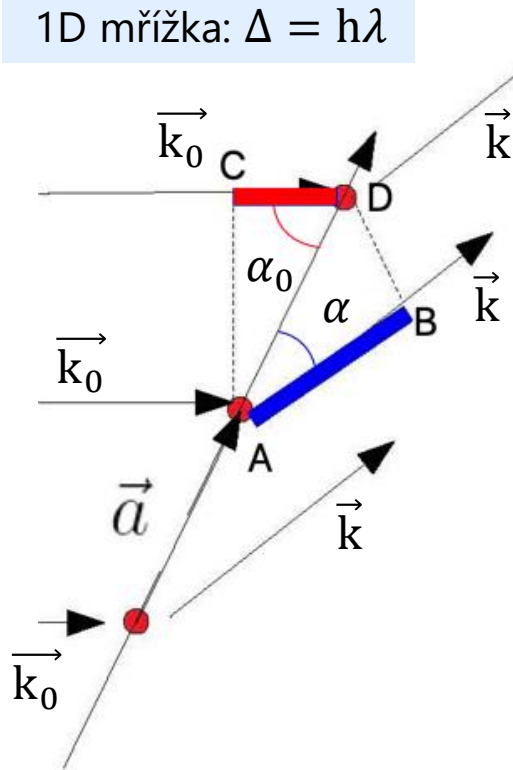
$$|\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{(2\pi)}{d_{hkl}}$$

Laueho difrakční podmínky

Aby došlo ke konstruktivní interferenci a vzniku difrakčního maxima, musí být dráhový rozdíl mezi paprsky rozptýlenými na sousedních atomech v mříži roven celočíselnému násobku vlnové délky. Tento požadavek formulují Laueho rovnice.

Dráhový rozdíl pro konstruktivní interferenci: $\Delta = n\lambda$

1D mřížka: $\Delta = h\lambda$



$$\Delta = \overline{AB} - \overline{CD}$$

$$\Delta = h\lambda = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0)$$

Zavedeme jednotkové vektory $\vec{s}_0$ a $\vec{s}$ ve směru dopadajícího a difraktovaného paprsku. Pak platí:

$\vec{a} \cdot \vec{s}_0 = a \cos \alpha_0$, a Laueho podmínky lze přepsat do tvaru:

$$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda$$

Pro vlnové vektory platí vektory

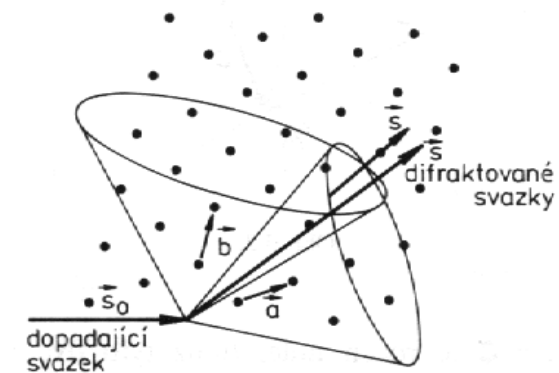
$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{s}, \text{ pak}$$

$$\vec{a} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi h$$

3D mřížka

Pro trojrozměrný krystal musí být splněny současně tři podmínky, pro každý ze směrů definovaných základními translačními vektory a, b, c :

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= h\lambda \\ \vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= k\lambda \\ \vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= l\lambda \end{aligned}$$

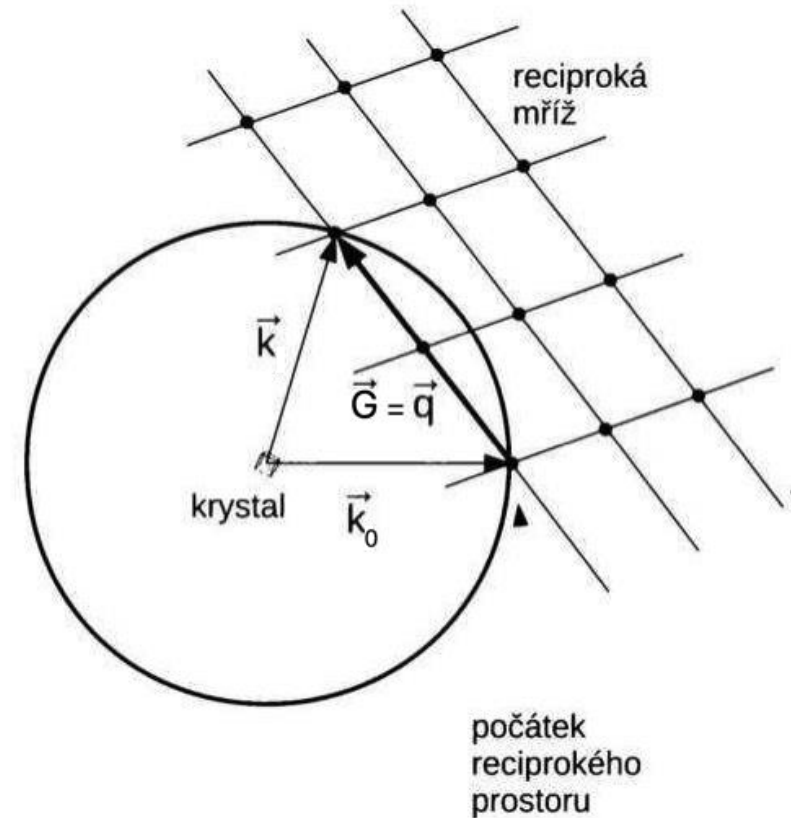


Ewaldova konstrukce

Ewaldova konstrukce je grafickou interpretací Laueho difrakčních podmínek. Umožňuje vizualizovat, které roviny krystalu budou difraktovat při dané orientaci a vlnové délce záření.

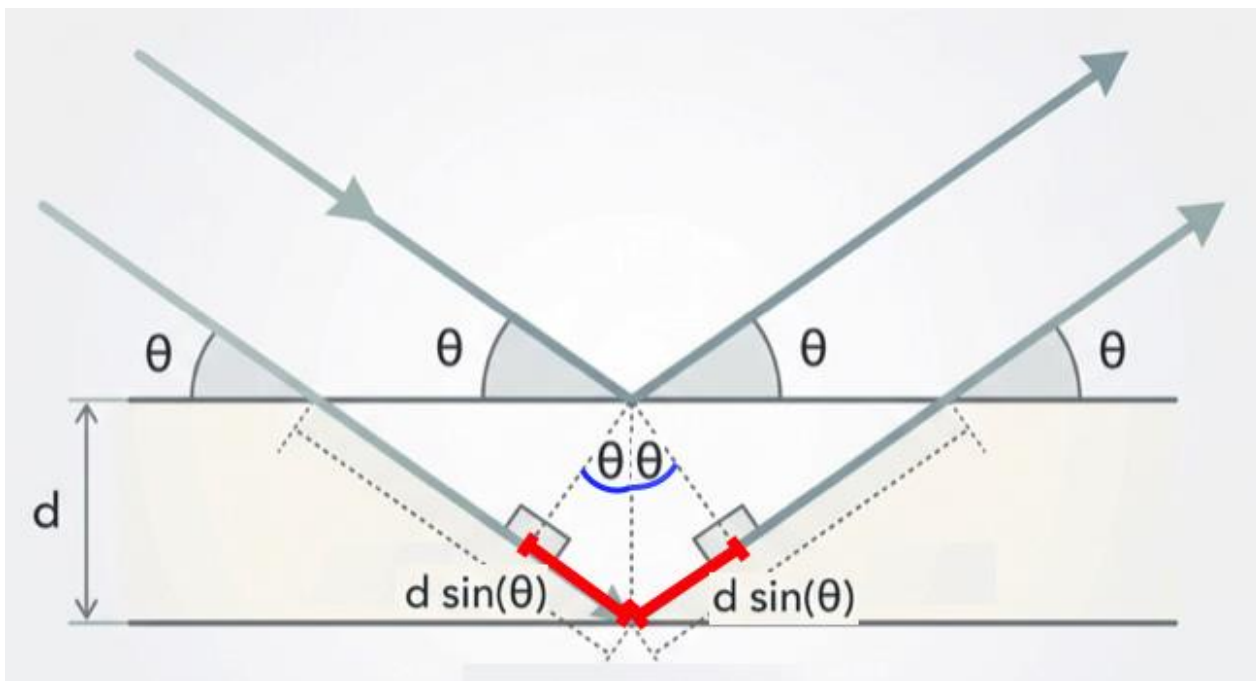
- Do středu Ewaldovy kulové plochy o poloměru $2\pi/\lambda$ se umístí krystal.
- Počátek reciproké mříže se umístí do bodu, kde primární paprsek opouští kouli.
- Pokud jakýkoliv jiný bod reciproké mříže (hkl) leží na povrchu této koule, je splněna difrakční podmínka a ve směru od středu koule k tomuto bodu se objeví difraktovaný svazek.

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl}$$



Braggův zákon

Braggův zákon poskytuje jednodušší a intuitivnější formulaci difrakční podmínky. Popisuje difrakci jako analogii odrazu (reflexe) záření na soustavě rovnoběžných atomových rovin (hkl) v krystalu.



Podmínka konstruktivní interference

Ke konstruktivní interferenci a vzniku difrakčního maxima dochází, když je dráhový rozdíl mezi paprsky odraženými od sousedních rovin roven celočíselnému násobku vlnové délky.

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

- d_{hkl} : Mezirovinná vzdálenost
- θ : Braggův úhel (úhel dopadu)
- λ : Vlnová délka záření
- n : Řád difrakce (celé číslo)

Strukturní faktor

Laueho podmínky a Braggův zákon určují jen směr difraktovaného záření, nikoliv jeho intenzitu.

Polohy difrakčních maxim – určeny tvarem a velikostí elementární mřížce

Intenzita – závisí na hmotné bázi, tj. rozmístěním atomů v mřížce (viz prostorové grupy)

Popis záření ve formě rovinné vlny, jejíž amplituda je: $E = Ae^{-ik \cdot r}$

Poměr amplitud dopadajícího a difraktovaného záření v bodě $\mathbf{R}_1$:
$$F_1(\mathbf{q}) = \frac{Ae^{-ik\mathbf{R}_1}}{A_0e^{-ik_0\mathbf{R}_1}} = f_1(\mathbf{q})e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_1},$$

kde $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ je rozptylový vektor
 $f_1(\mathbf{q}) = A/A_0$ je atomový rozptylový faktor

V případě n atomů a splnění difrakčních podmínek platí:

$$F(\mathbf{G}) \equiv F_{hkl} = \sum_n f_n(\mathbf{q})e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_n}$$

V experimentech měříme intenzitu, nikoliv amplitudu:

$$I \sim |F_{hkl}|^2 = \sum_n \sum_m f_n(hkl)f_m^*(hkl)e^{-i(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \cdot \mathbf{q}}$$

Intenzita maxim závisí na rozdílu vzdálenosti – nelze určit souřadnice atomů v krystalové mřížce

Atomový rozptylový faktor pro RTG záření: $f_n \propto$ počet elektronů $\rightarrow$ těžší atomy rozptylují víc

Strukturní faktor

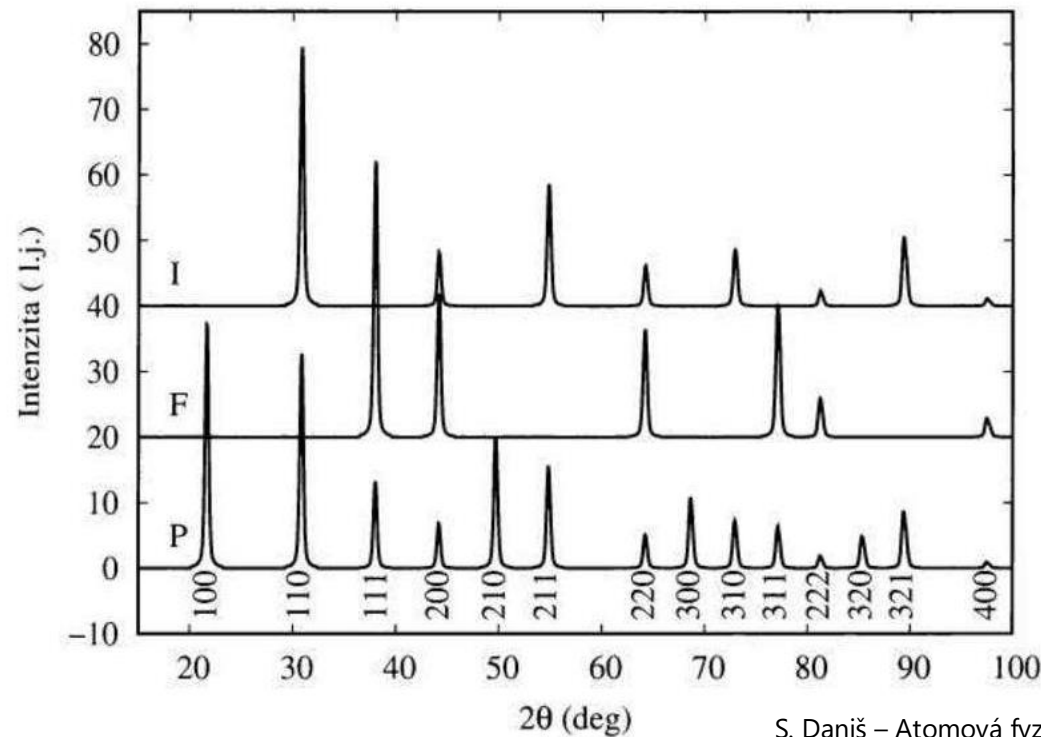
Systematické vyhasínání– strukturní faktor závisí i na souřadnicích atomů

Pro určité symetrické uspořádání atomů může $F_{hkl}=0$

Pro kubickou soustavu:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n(hkl) e^{-i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

Pro kubickou prostorově centrovanou (I) mřížku platí: $F_{hkl} = \sum_n f_n(hkl) e^{-i\pi(h+k+l)}$ proto: $F_{hkl} = \begin{cases} 0 & \text{pro } h + k + l = 2n + 1 \\ 2f & \text{pro ostatní případy} \end{cases}$



Základní metody rentgenové difrakce

Rentgenová difrakce

Monokrystaly

Stacionární

Polychromatické
záření
Pevný úhel θ
Určení orientace

Rotující

Monochromatické
záření
Rotující úhel θ
Určení mřížkového
parametru

Polykrystaly

Rotující

Monochromatické
záření
Rotující úhel θ
Určení mřížkových
parametrů

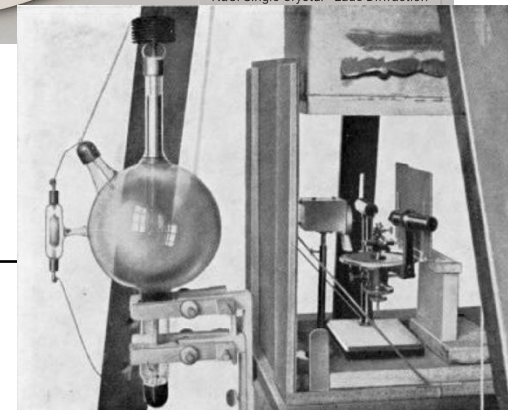
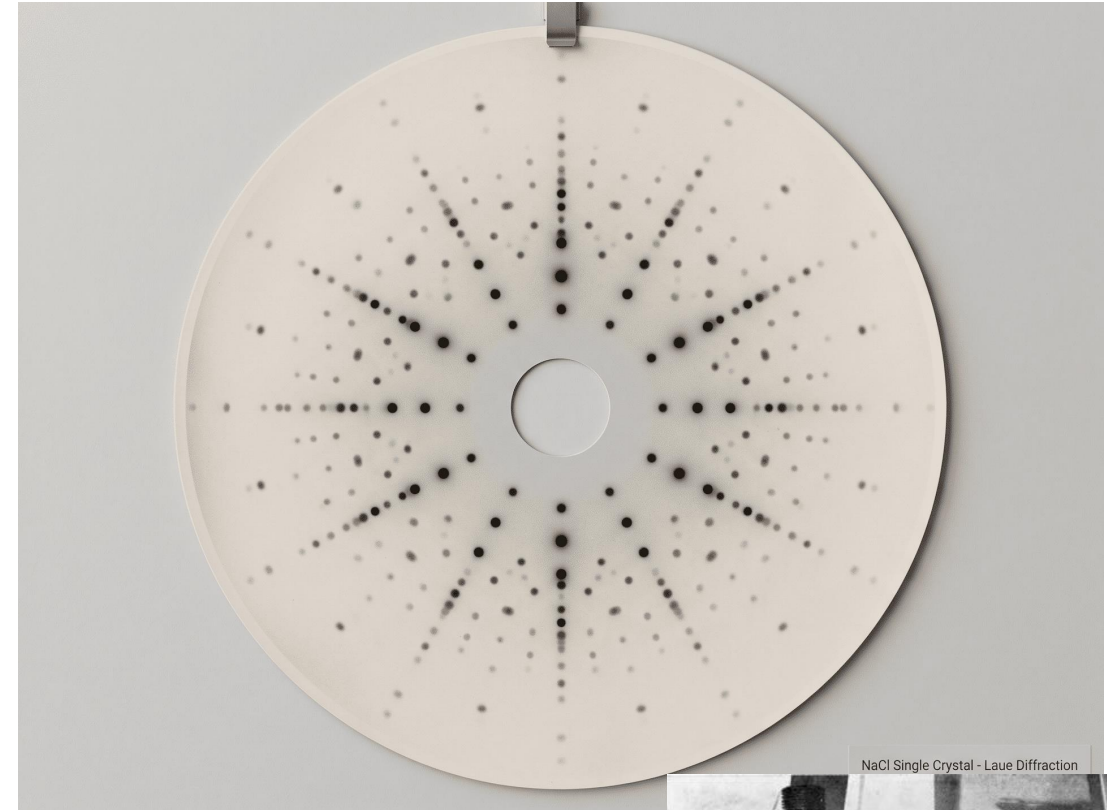
Metody difrakce I: Monokrystaly stacionární

Laueova metoda

Tato metoda využívá **spojité spektrum vlnových délek** (tzv. bílé záření) a **stacionární monokrystal**. Protože je k dispozici široká škála vlnových délek, je difrakční podmínka splněna současně pro mnoho rovin v krystalu. Výsledný obrazec, tzv. lauegram, se skládá z uspořádaných skvrn.

Využití

Laueova metoda je ideální pro rychlé určení symetrie krystalu a pro kontrolu jeho orientace.



Metody difrakce I: Monokrystaly rotující

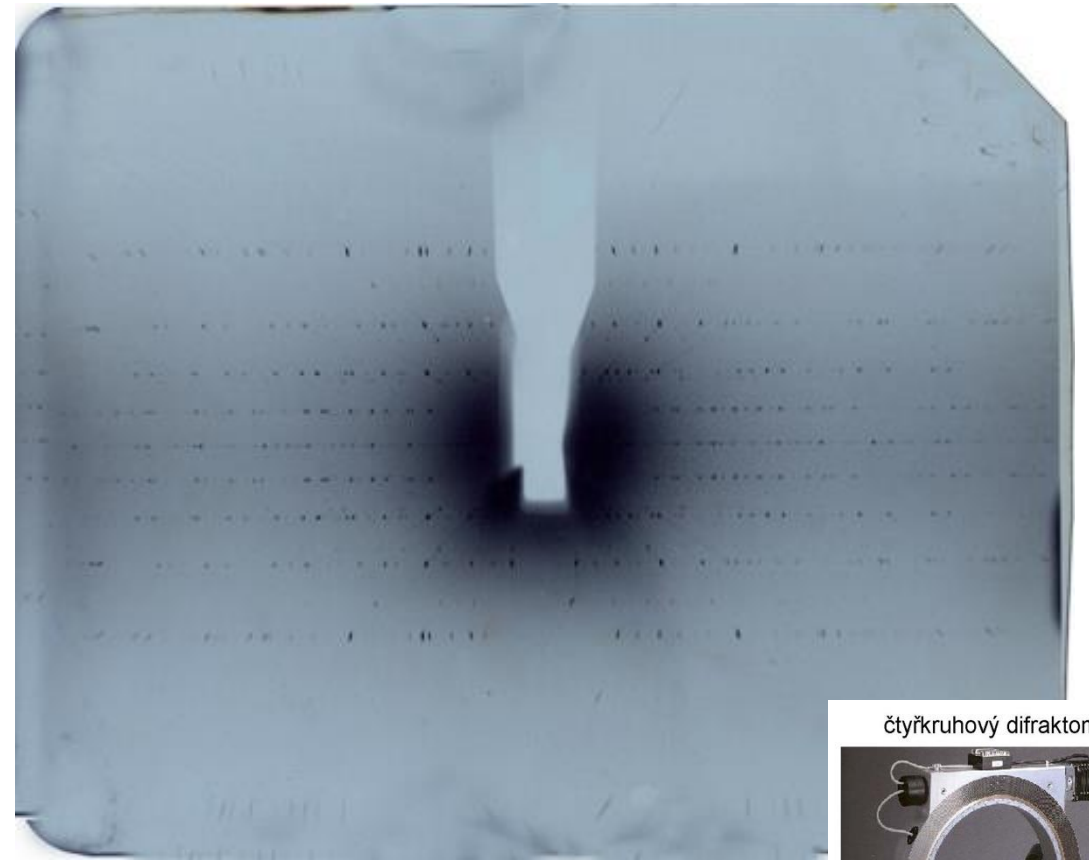
Metoda otáčivého krystalu

Při této metodě dopadá **monochromatické** rentgenové záření (záření o jedné vlnové délce (λ)) na **monokrystal**, který **se pomalu otáčí** kolem jedné ze svých hlavních krystalografických os (zpravidla vertikální osa).

Využití

Určení mřížových parametrů: Ze vzdálenosti mezi vrstevnicovými čarami na filmu lze přímo vypočítat délku periody (identitní periody) krystalové mříže podél osy, kolem které se krystal otáčí.

Určení symetrie: Rozložení a intenzita jednotlivých difrakčních skvrn na vrstevnicích odhalují symetrii krystalové mříže.



čtyřkruhový difraktometr

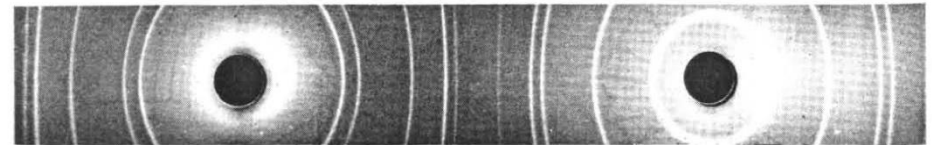
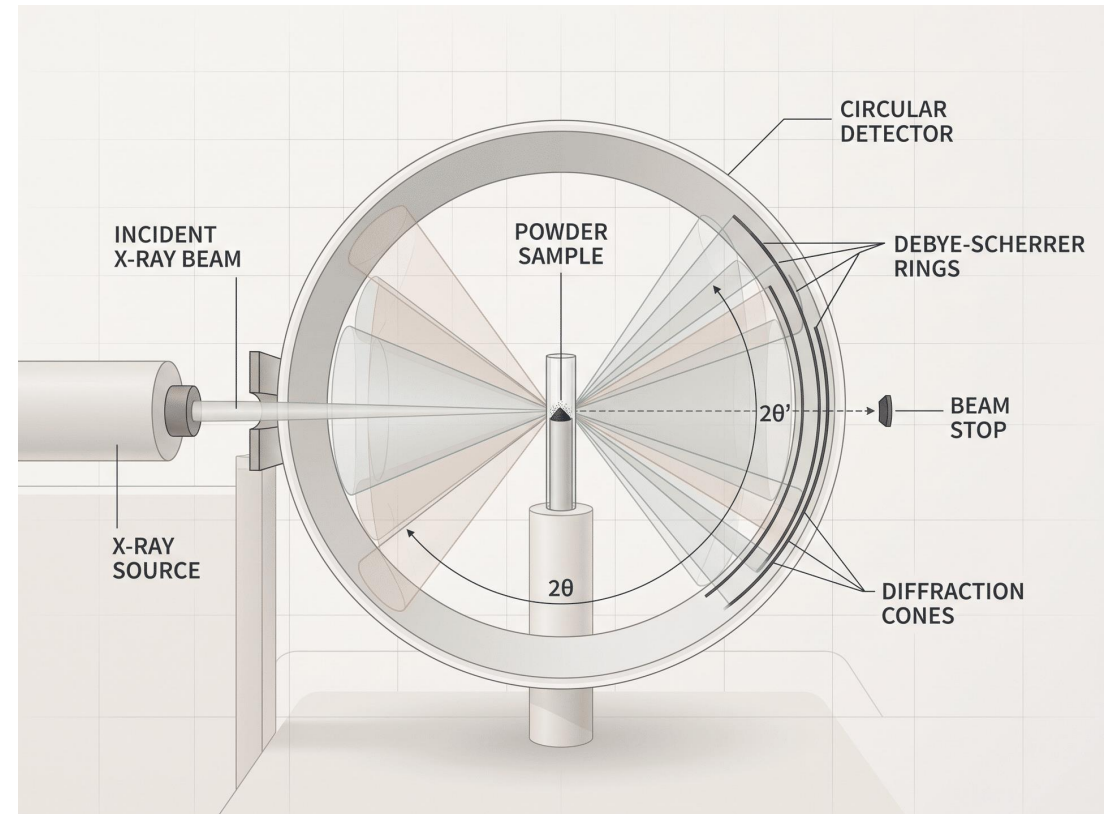
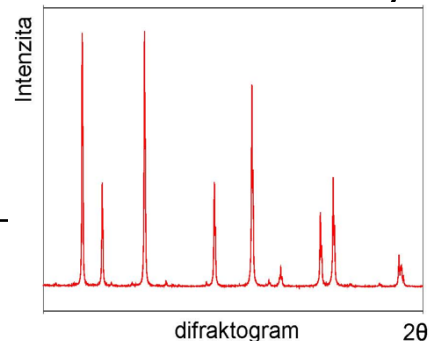


Metody difrakce II: Polykrystaly

Prášková difrakce

Na rozdíl od Laueho metody se zde používá **monochromatické záření** (jedna vlnová délka) a **polykrystalický nebo práškový vzorek**. Vzorek se skládá z obrovského množství malých, náhodně orientovaných krystalků (zrn).

Mnoho zrn ve správné orientaci pro splnění Braggovy podmínky. Kvůli náhodné orientaci ve všech směrech, difraktované paprsky pro jednu sadu rovin (hkl) tvoří tzv. **Debyeův-Scherrerův kužel**. Jeho průnikem s filmem či detektorem vznikají charakteristické kroužky.



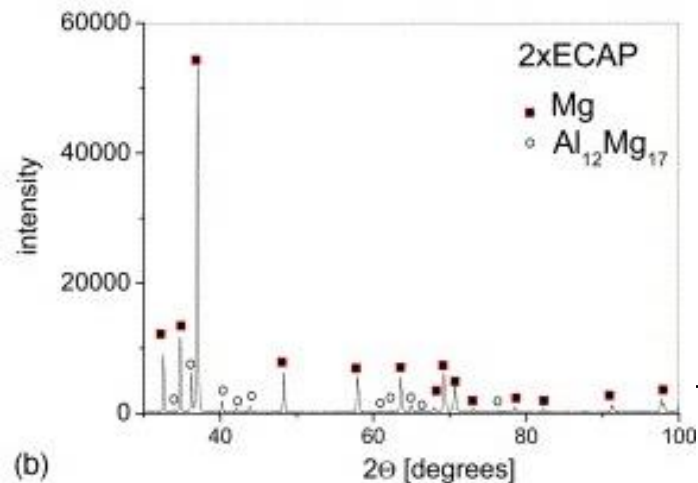
Informace skryté v difraktogramu

Práškový difraktogram je jako otisk prstu materiálu. Každý jeho parametr poskytuje cenné informace o struktuře a stavu materiálu.

1

Poloha maxim (úhel 2θ)

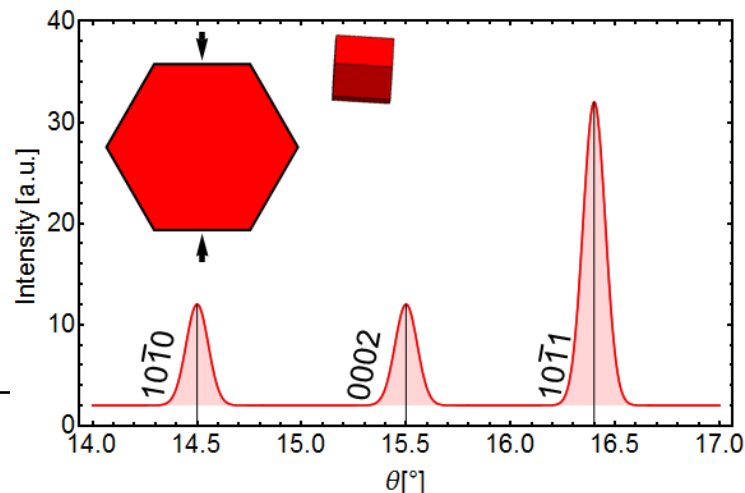
Určuje mezirovinné vzdálenosti (d_{hkl}) a tím i mřížové parametry. Slouží k identifikaci přítomných krystalických fází (fázová analýza) a mřížkové napětí.



2

Intenzita maxim

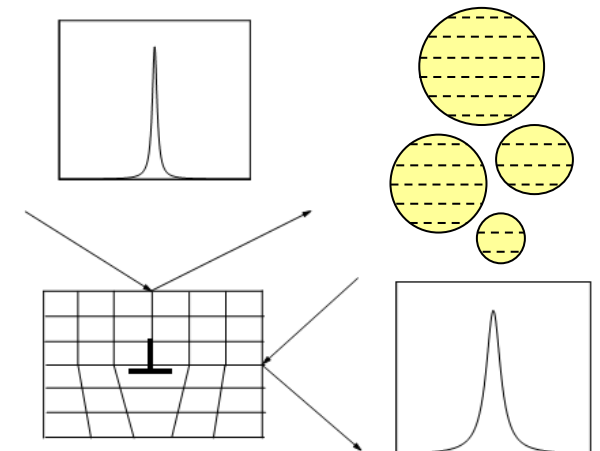
Závisí na poloze a druhu atomů v základní buňce. Umožňuje určit atomovou strukturu. Je také ovlivněna přednostní orientací krystalitů (texturou).



3

Šířka (profil) maxim

Je ovlivněna velikostí krystalitů (menší krystality = širší maxima) a přítomností vnitřních pnutí a poruch v krystalové mříži (mikrodeformace).



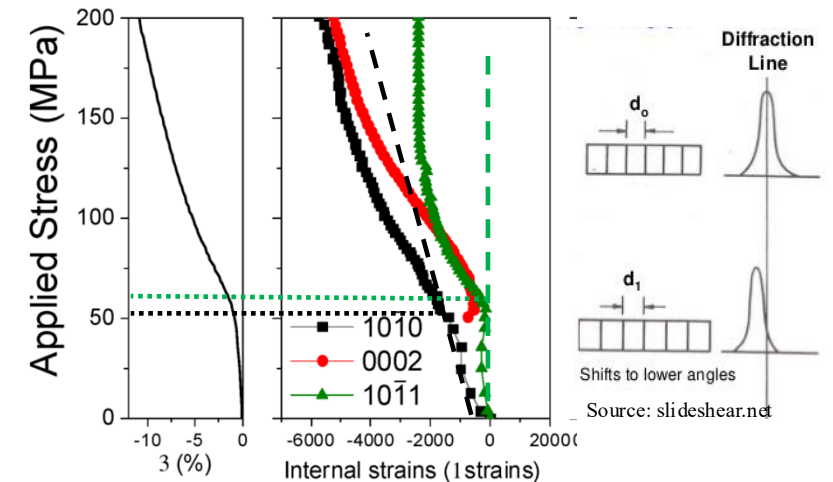
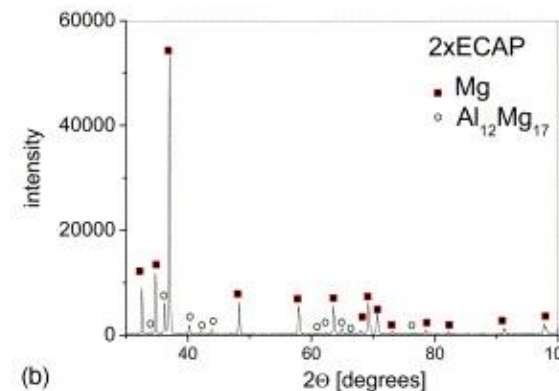
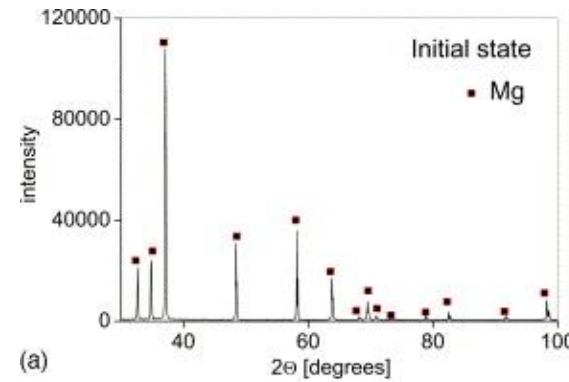
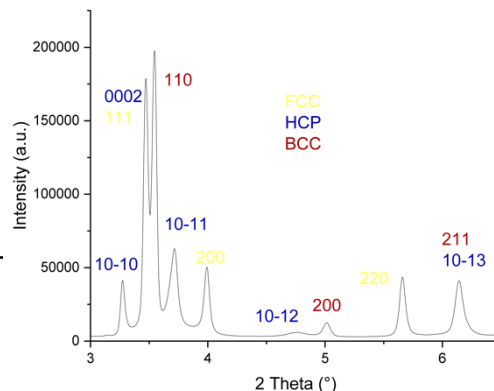
Informace skryté v difraktogramu

Mřížkové napětí – lze určit aktivační napětí deformačních mechanismů z hodnoty, když se křivka odchýlí od elastického chování

1

Poloha maxim (úhel 2θ)

Určuje mezivrstevné vzdálenosti (d_{hkl}) a tím i mřížové parametry. Slouží k identifikaci přítomných krystalických fází (**fázová analýza**) a **mřížkové napětí** – lze určit aktivační napětí deformačních mechanismů.



$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{hkl,0}}{d_{hkl,0}} = -(\cot \theta)(\theta - \theta_0)$$

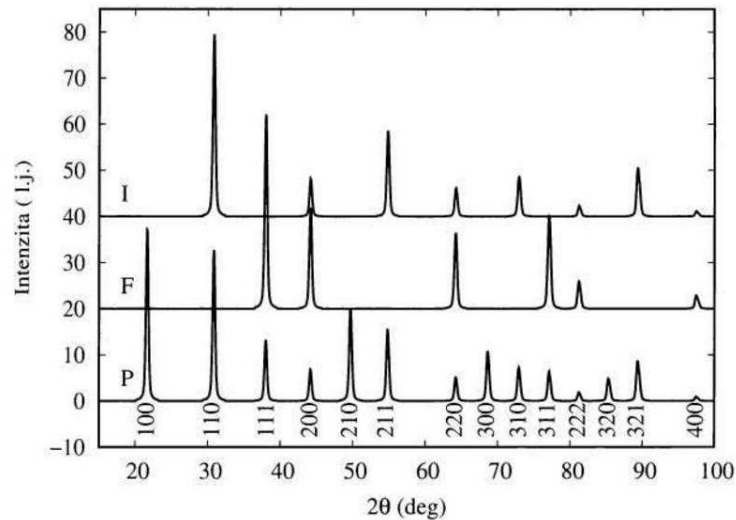
Informace skryté v difraktogramu

Ze změny intenzity lze určit změnu textury a určit třeba zdvojitělý objem.

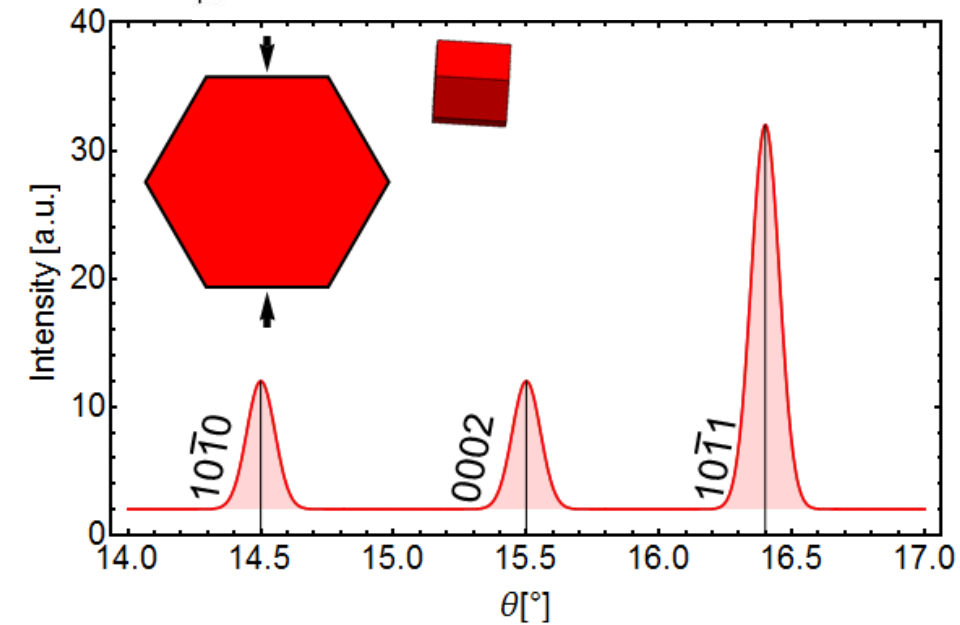
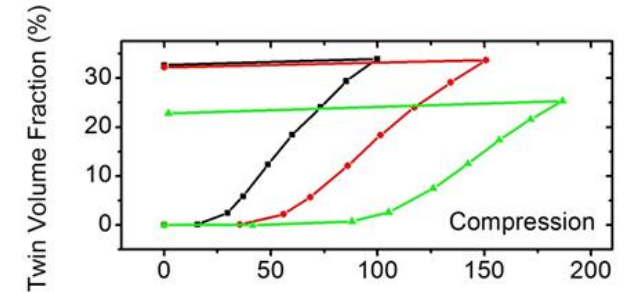
2

Intenzita maxim

Závisí na poloze a druhu atomů v základní buňce. Umožňuje určit **atomovou strukturu**. Je také ovlivněna **přednostní orientací krystalitů (texturou)**.

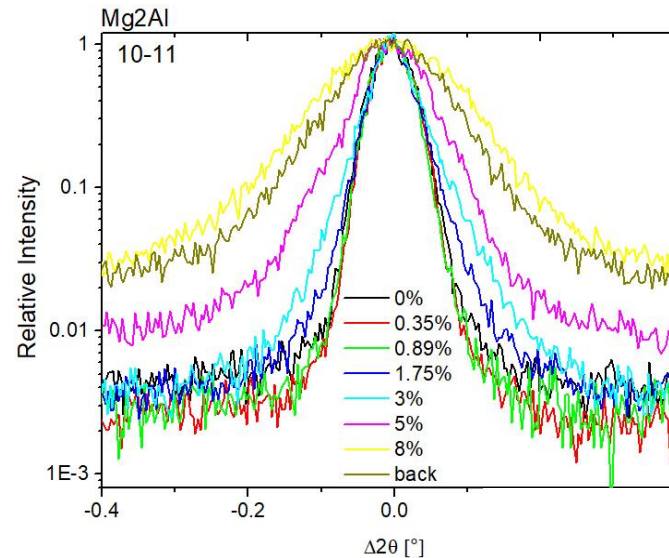
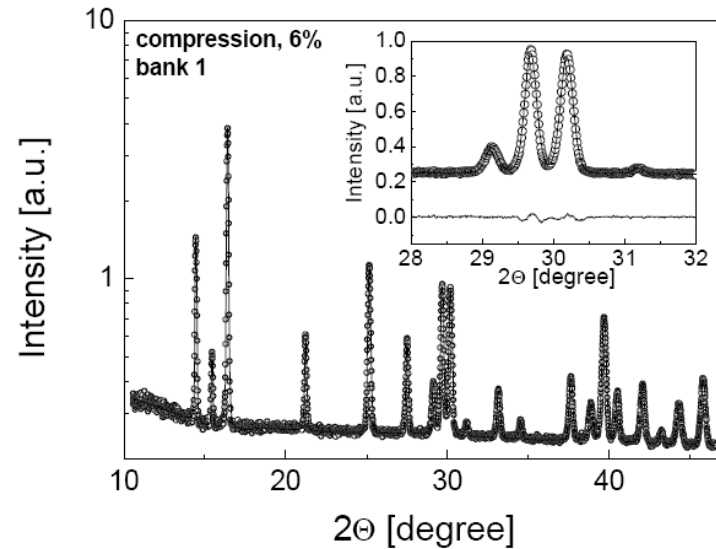


S. Daniš – Atomová fyzika a elektronová struktura látek, Matfyzpress, 2019



Informace skryté v difraktogramu

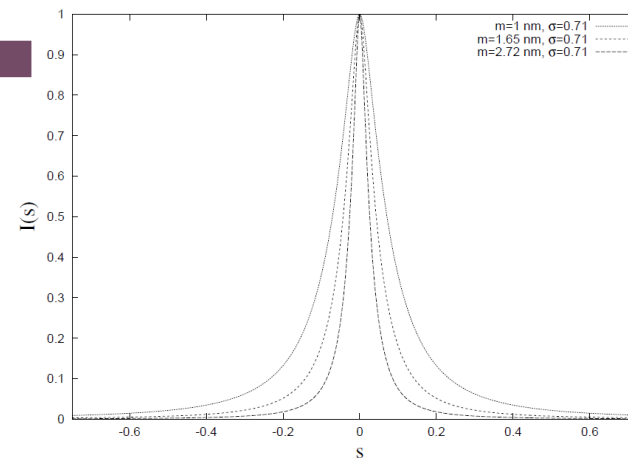
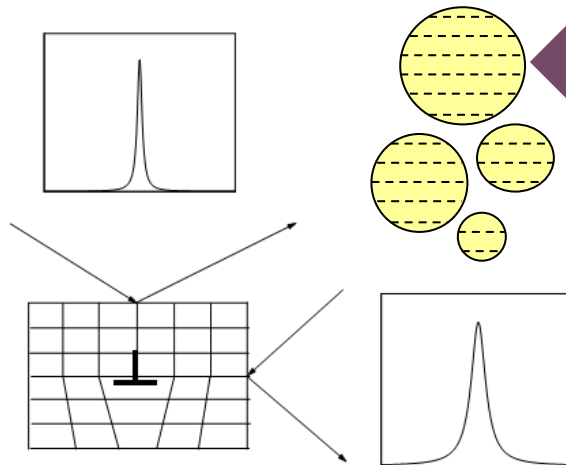
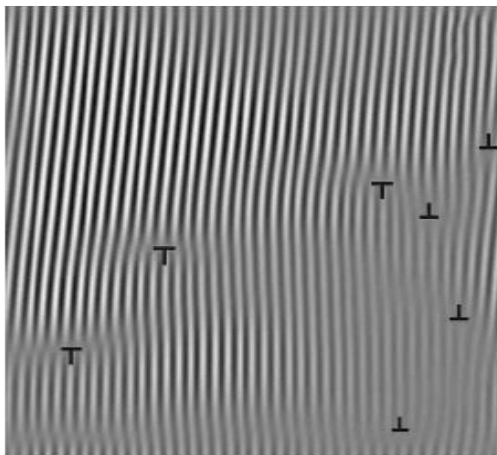
Analýza difrakčních profilů – prokládání experimentálních dat teoretickou funkcí



3

Šířka (profil) maxim

Je ovlivněna **velikostí krystalitů**
(menší krystality = širší maxima) a
přítomností vnitřních pnutí a
poruch v krystalové mříži
(mikrodeformace).



Vytváření rentgenového záření

Princip Coolidgeovy trubice: Termoemise elektronů z wolframové katody a jejich urychlení vysokým napětím (20–60 kV) na anodu.

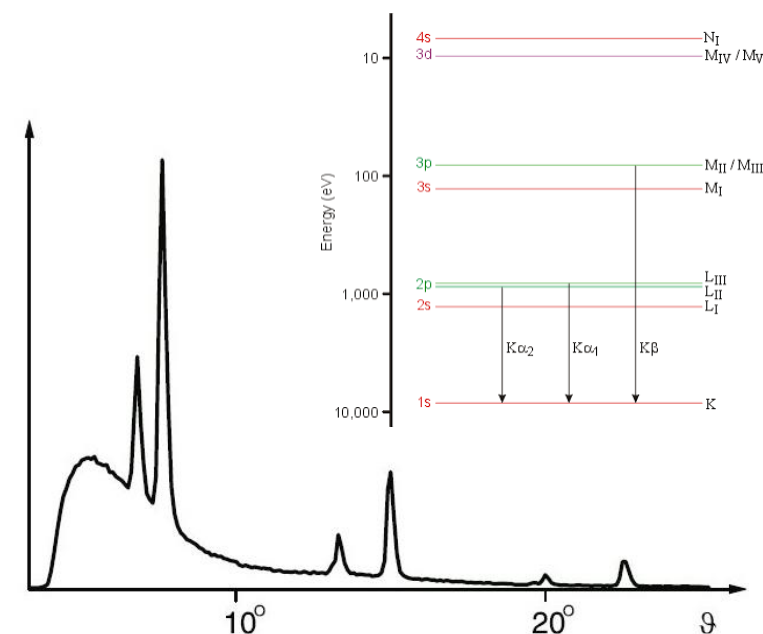
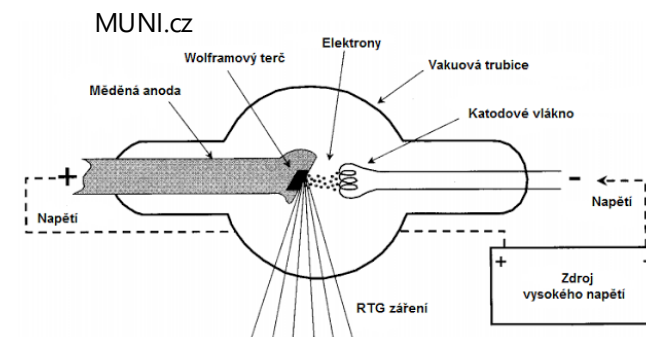
Spojité spektrum (Brzdné záření): Vzniká decelerací urychlených elektronů v Coulombovském poli jader atomů terčíku.

Charakteristické spektrum (Čárové záření): Vyražení elektronu z vnitřní slupky K dopadajícím elektronem a následný přeskok z vyšších hladin.

Linie $K\alpha$: Přeskok z hladiny L $\rightarrow$ K (vysoká intenzita, klíčová pro difrakci).

Linie $K\beta$: Přeskok z hladiny M $\rightarrow$ K (nižší intenzita, nežádoucí).

anoda	$\lambda (K\alpha_1)/\text{pm}$	$\lambda (K\alpha_2)/\text{pm}$	U_A/kV	β -filtr
Cu	154,056	154,439	8,98	Ni
Mo	70,930	71,359	20,00	Zr
Co	178,897	179,285	7,71	Fe
Fe	193,600	193,998	7,11	Mn



Rentgenová vs. neutronová difrakce

Rentgenová difrakce

Obvykle měření efektů blízko povrchu – několik desítek μm

Dlouhá doba získávání

Synchrotronová rentgenová difrakce

Hloubka průniku – od 1 cm (ocel) do několika desítek cm (Al)

Rychlé testování; zkoumaný objem $\sim \text{mm}^3$ – pro GS > 30 mm není ideální

Neutronová difrakce

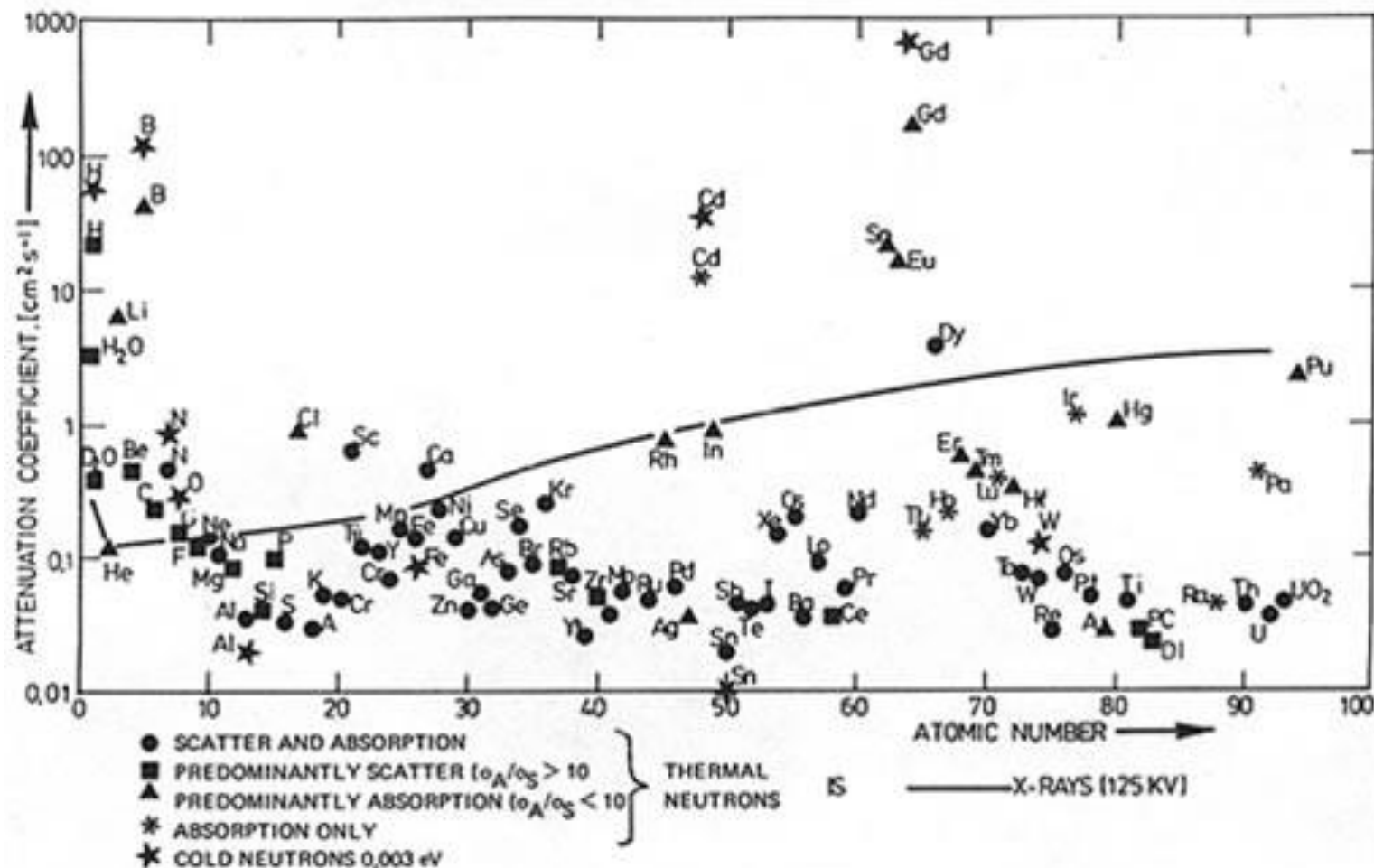
Velká hloubka průniku (v řádu cm), vhodná pro hrubozrnný materiál.

Citlivé na magnetickou strukturu a lze měřit i lehké prvky

Rentgenová vs. neutronová difrakce

Neutronové záření –
vhodné pro studium
izotopů,
magnetických struktur

Rentgenové záření –
↑ atomové číslo –
koeficient útlumu ↑



Experimentální metody studia struktury

Přímé pozorovací metody - mikroskopie

- Optická mikroskopie
- Rastrovací elektronová mikroskopie
- Transmisní elektronová mikroskopie

Nepřímé pozorovací metody

- **Dilatometrie, pozitronová anihilace, elektrická rezistivita**
 - Difrakční metody
 - Geometrické principy difrakce
 - Rentgenová difrakce
 - Neutronová difrakce
-

Metody měření koncentrace vakancí

V principu všechny fyzikální veličiny, které jsou ovlivněné vakancemi se dají využít.

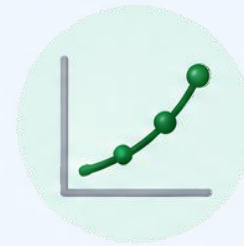
Realizace měření



Termodynamická rovnováha
při vysokých teplotách



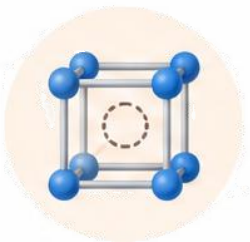
Zakalení
(zamrazení
vysokoteplotního stavu)



Sledování časového vývoje rovnovážné koncentrace vakancí

Experimentální metody

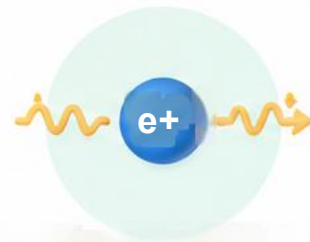
Nejčastěji používané metody. Teplotní roztažnost, elektrický odpor, pozitronová anihilační spektroskopie, tepelná vodivost, tepelná kapacita.



Teplotní roztažnost



Elektrický odpor



Pozitronová anihilační spektroskopie (PAS)



Tepelná vodivost



Tepelná kapacita

Měření teplotní roztažnosti



01 Vznik vakancí zvyšuje objem

Vznik vakancí vytvoří dodatečný mřížkový bod, což vede k nárůstu objemu.



02 Princip měření

Simultánní měření změny mřížkové konstanty Δa difrakcí a změnu makroskopické změny délky Δl dilatometrií



03 Celková změna délky zahrnuje oba efekty

Δl zahrnuje jak teplotní roztažnost tak změnu délky kvůli vzniku krystalových vad.



04 Určení koncentrace vakancí

Odečtením mikroskopických efektů obsažené v Δa od makroskopických projevů formace vakance v Δl dostaneme koncentraci vakancí $c_v = \frac{n_v}{N}$.

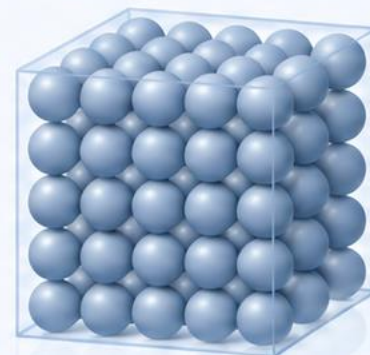


Pro kubické krystaly platí:

$$n_v/N = 3 \times (\Delta l/l - \Delta a/a)$$

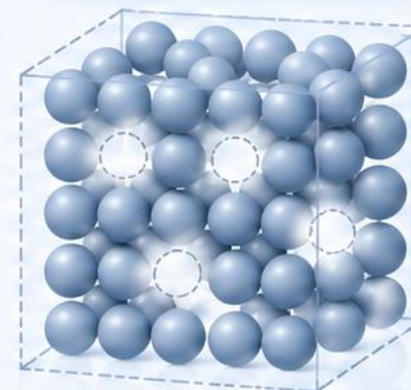
Vznik vakancí vede k nárůstu objemu vzorku

Výchozí vzorek
(bez vakancí)



Objem vzorku: V_0

Po vzniku vakancí
(větší objem)



Objem vzorku: V_1 ($V_1 > V_0$)

Expanze



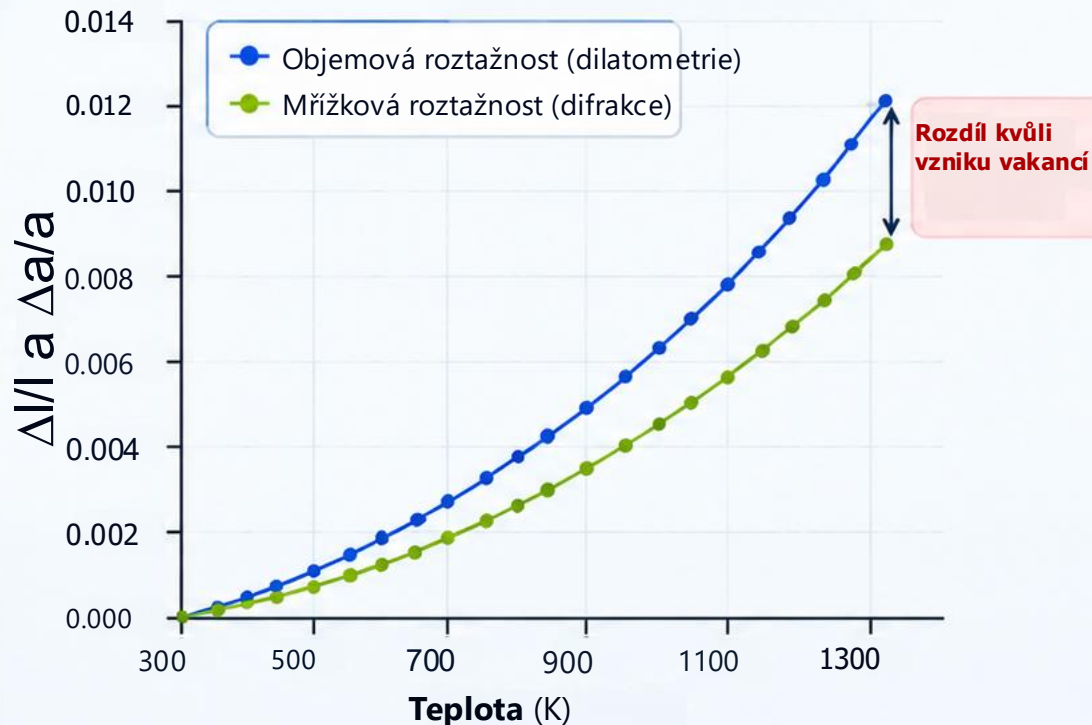
Atom



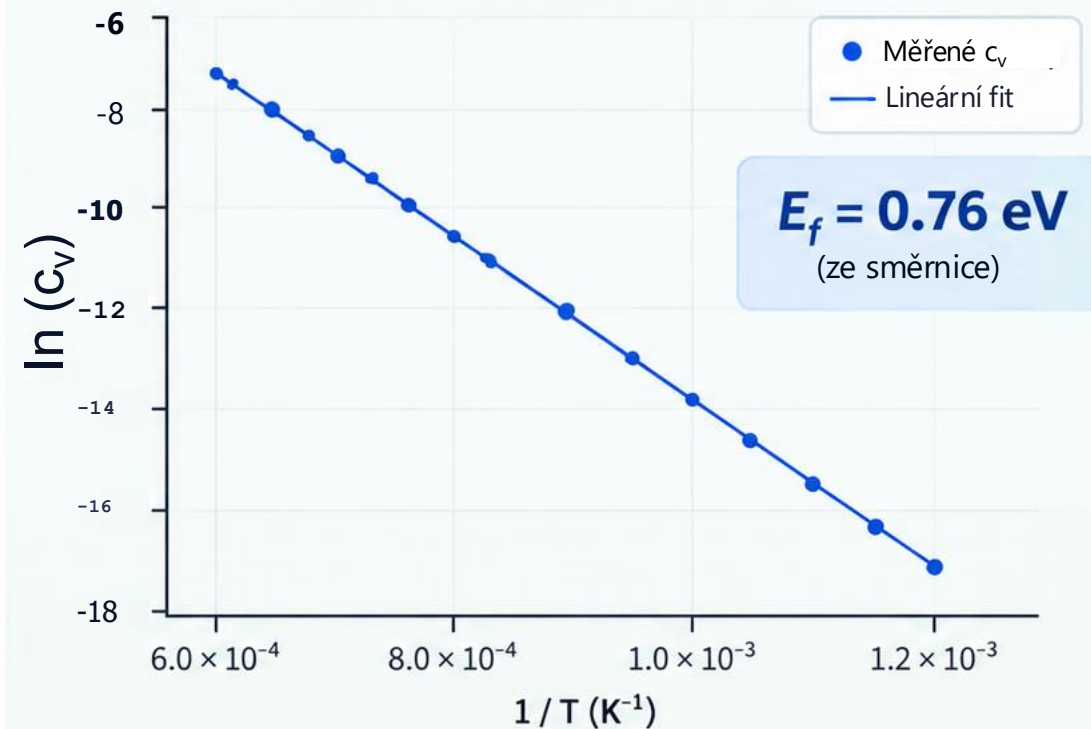
Vakance

Teplotní roztažnost: měření c_v pro hliník (Al)

Teplotní roztažnost Al



Arrheniův graf koncentrace vakancí (Al)



Měření pozitronovou anihilací (PAS)

Tato metoda měří dobu života pozitronu (e^+) v materiálu od jeho interakce se vzorkem až po anihilaci elektronem.

1



^{22}Na

Emise pozitronu

Zdroj β^+ (např. ^{22}Na) emituje současně pozitron a gamma-záření.

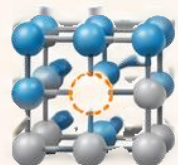
2



Měřicí konfigurace

Vzorek se nachází mezi dvěma zdroji.

3



Záchyt na poruchách

Pozitrony se zachycují na defektech (jako např. vakance), kde je menší elektronová hustota. Proto se prodlouží jejich doba života.

4



Doby života poruch

Každý typ poruchy (vakance, divakance) má charakteristickou dobu života.

5



Vysoká citlivost

Tato metoda je schopna detekovat koncentrace vakancí od $c_v \approx 10^{-7}$

Princip měření životnosti pozitronů

Zdroj ^{22}Na emituje pozitron. Spouštěč a stop signál pochází z gamma fotonů, které jsou detekovány při vzniku e^+ a po anihilaci.

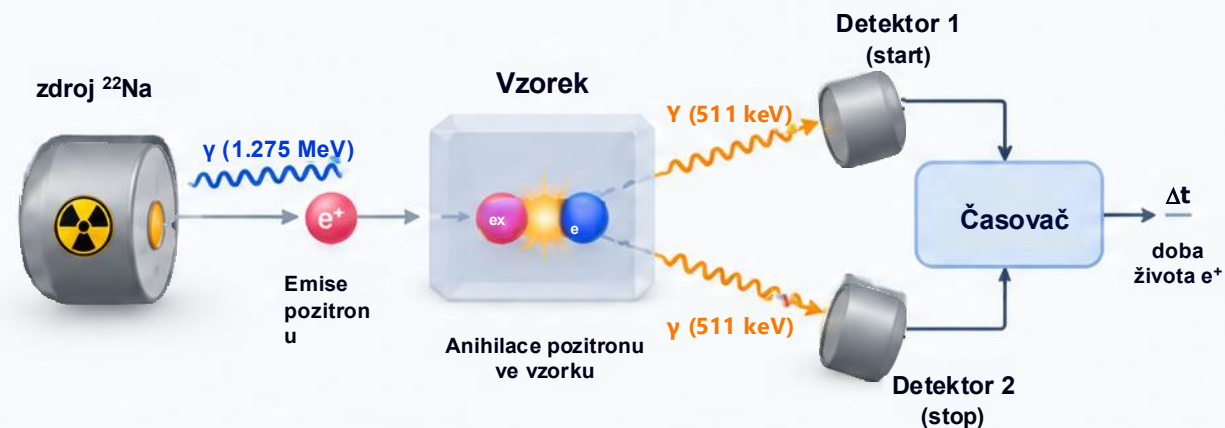
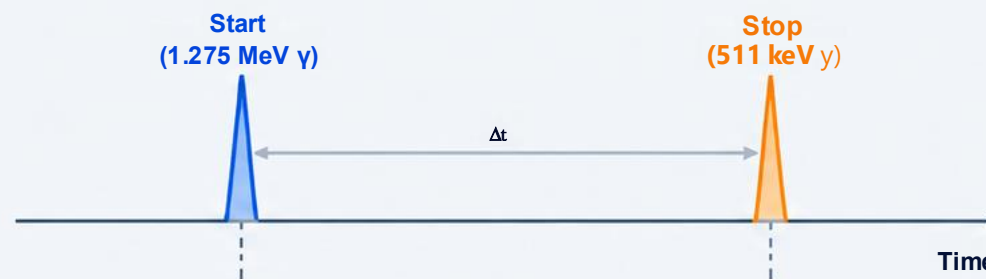
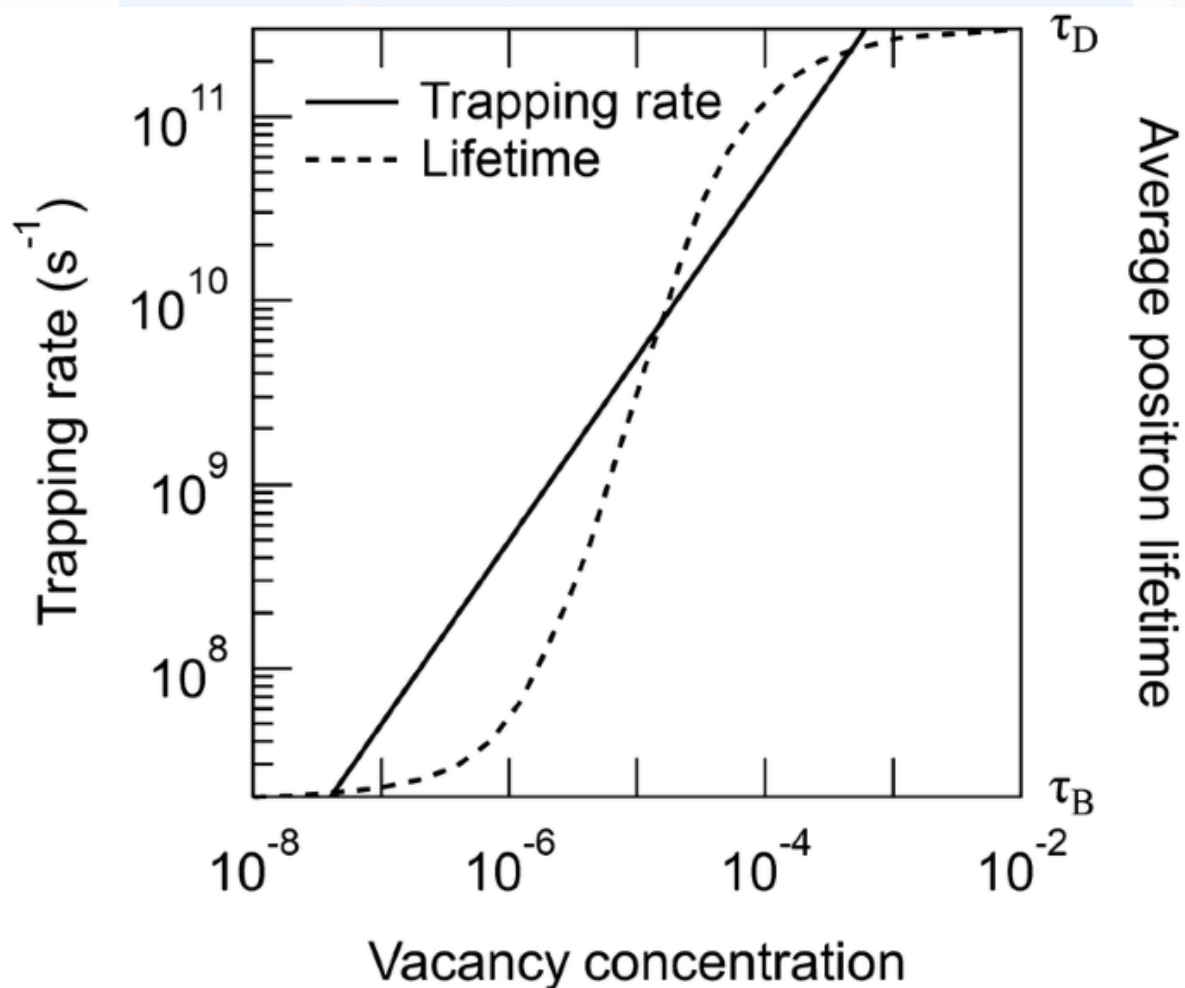


Diagram časování



Měření pozitronovou anihilací (PAS)

Tato metoda měří dobu života pozitronu (e^+) v materiálu od jeho interakce se vzorkem až po anihilaci elektronem.



Princip měření životnosti pozitronů

Zdroj ^{22}Na emituje pozitron. Spouštěč a stop signál pochází z gamma fotonů, které jsou detekovány při vzniku e^+ a po anihilaci.

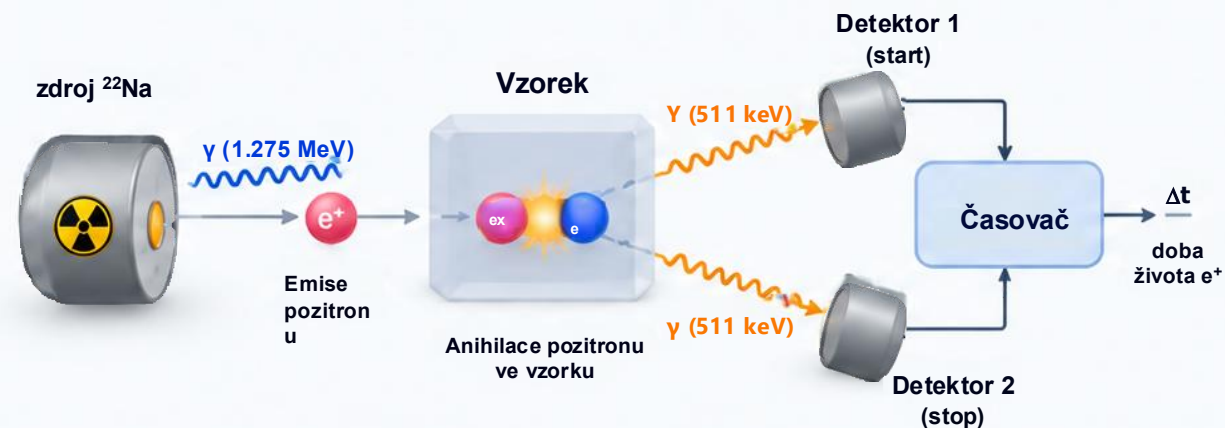
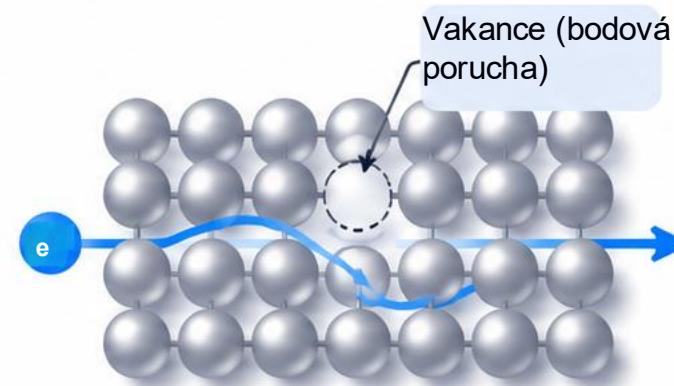


Diagram časování



Měření elektrického odporu

Elektrony se rozptylují na bodových poruchách, což vede k nárůstu elektrického odporu. Často se měří stav po zakalení



1

Zakalení a nárůst elektrického odporu

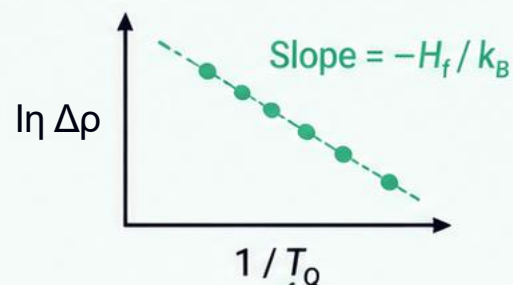
Po zakalení z teploty T_Q , nárůst odporu $\Delta\rho$ v důsledku vakancí lze vyjádřit jako:

$$\Delta\rho = C \cdot \exp(-H_f / k_B T_Q)$$

2

Určení entalpie vzniku vakance

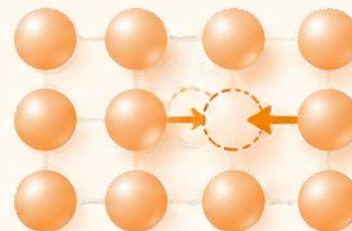
Zakalením z různých teplot, H_f lze odečíst z Arrheniova grafu.



3

Aktivační entalpie pohybu vakancí

Aktivační entalpie pro pohyb vakancí (H_m) lze určit na základě rychlosti vyrovnávání vakancí při různých teplotách.



4

Rychlost a čas žíhání

Rychlost žíhání je nepřímo úměrná času t , který je potřebný k dosažení určitého „vyžíhaného“ odporu.

$$\text{Rychlost} \propto \frac{1}{t}$$

Experimentální metody studia struktury

Přímé pozorovací metody - mikroskopie

- Optická mikroskopie
- Rastrovací elektronová mikroskopie
- Transmisní elektronová mikroskopie

Nepřímé pozorovací metody

- Dilatometrie, pozitronová anihilace, elektrická rezistivita
 - Difrakční metody
 - Geometrické principy difrakce
 - Rentgenová difrakce
 - Neutronová difrakce
-

Optická mikroskopie

Teoretická rozlišovací schopnost optického mikroskopu

$$d = \frac{\lambda}{2 n \sin \alpha} = \frac{\lambda}{2NA}$$

d - minimální rozlišitelná vzdálenost mezi dvěma body

λ - vlnová délka použitého světla

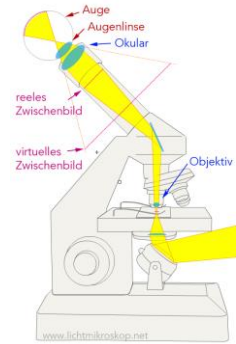
n - index lomu prostředí mezi objektem a objektivem (např. imerzní olej)

θ - poloviční otvory úhlu objektivu (aperturní úhel)

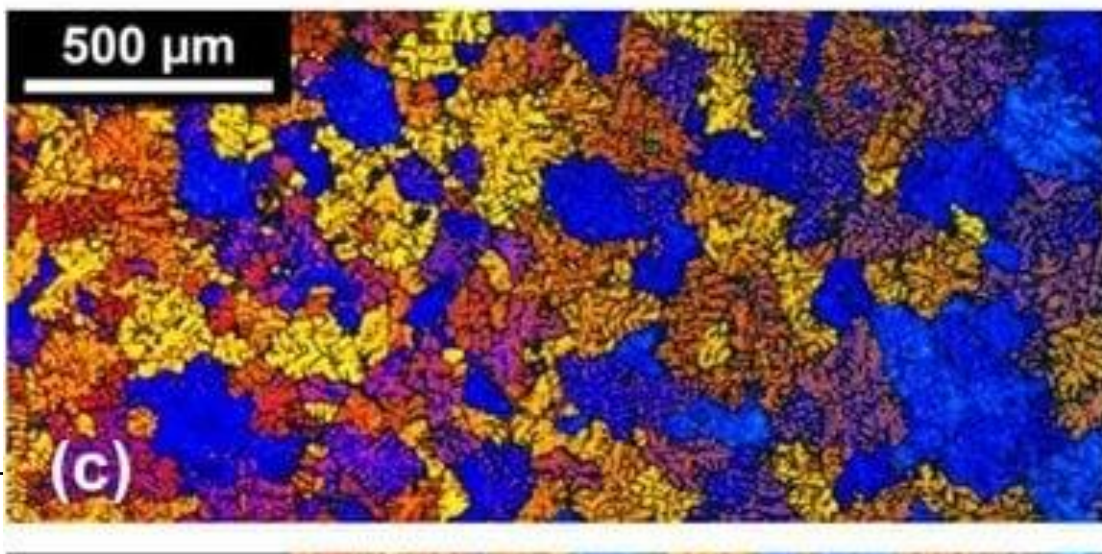
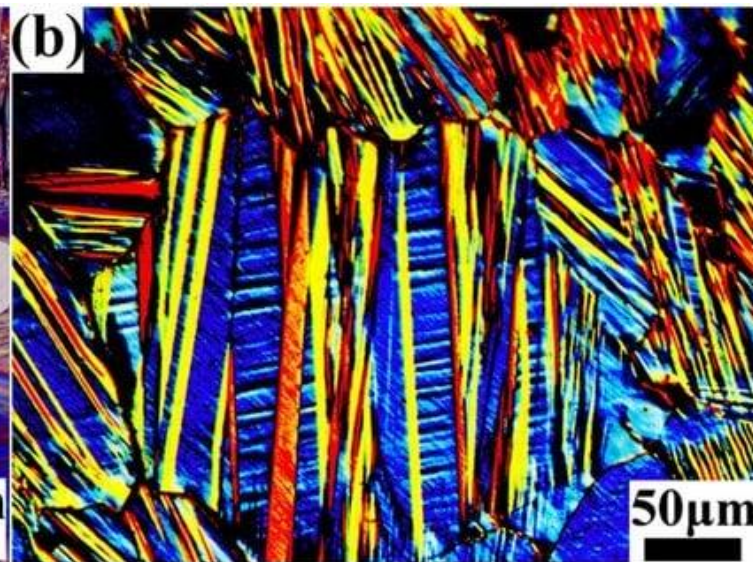
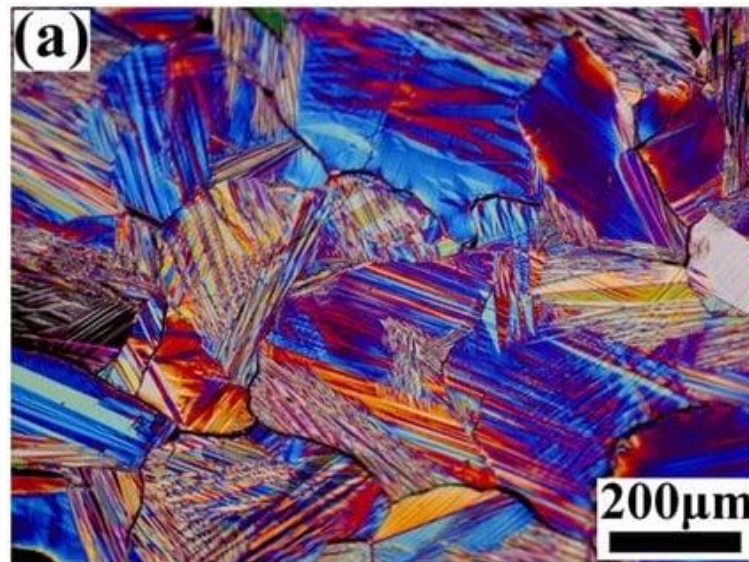
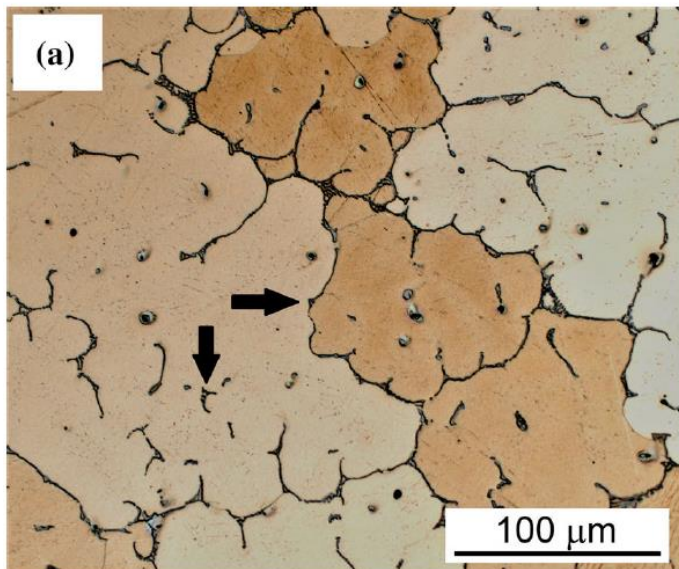
$NA (= (n \cdot \sin \theta))$ - numerická apertura objektivu

$$d_{min, teor.} = 0.14 \mu m \text{ (modré světlo, imerzní olej)}$$

Maximální rozlišení v praxi $\sim 0.25 \mu m$



Optická mikroskopie



Rastrovací elektronová mikroskopie

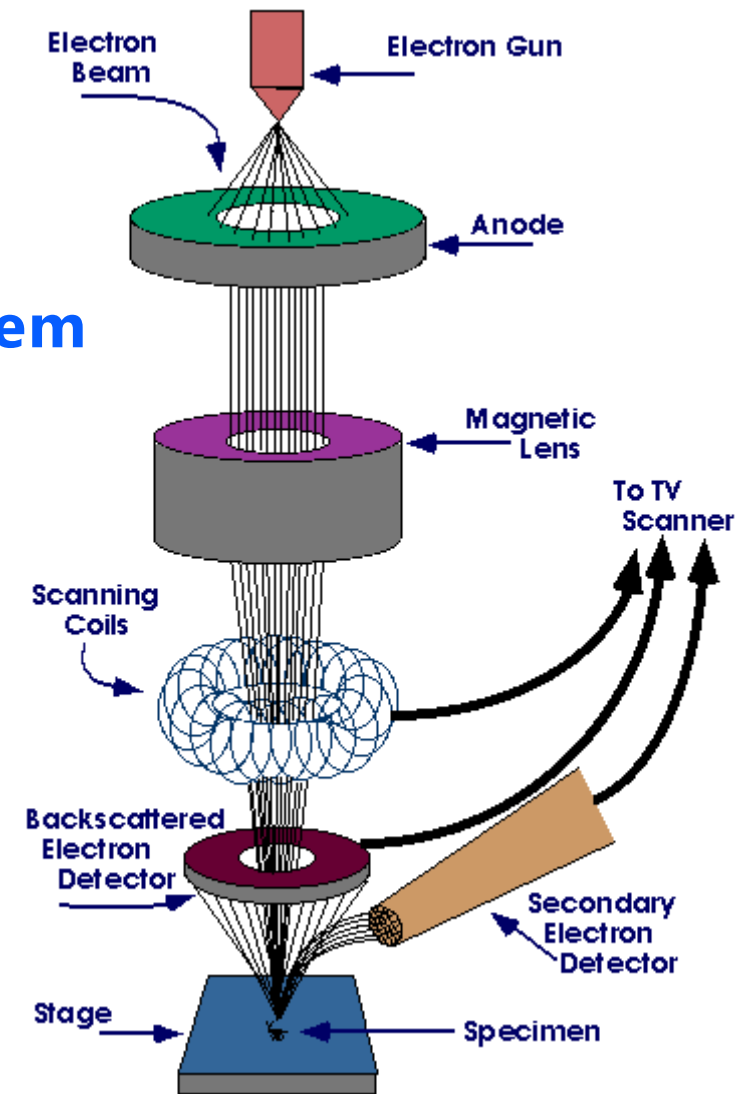
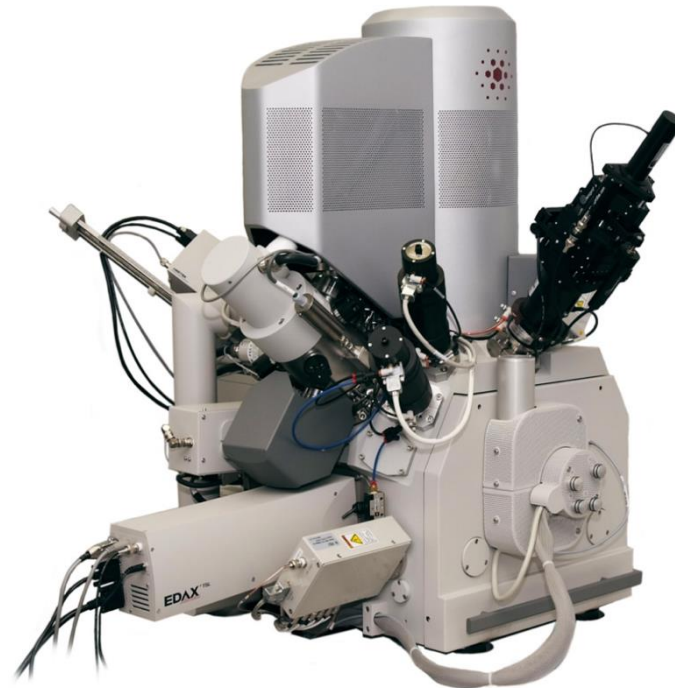
Termoemisní nebo autoemisní zdroj (el. tryska)

Urychlovací napětí – 2 – 30 kV

Elektromagnetické čočky (zaostření, rastrování a'la televize)

Interakce elektronového svazku s objemným materiálem

Maximální rozlišení ~ 1 nm



Rastrovací elektronová mikroskopie

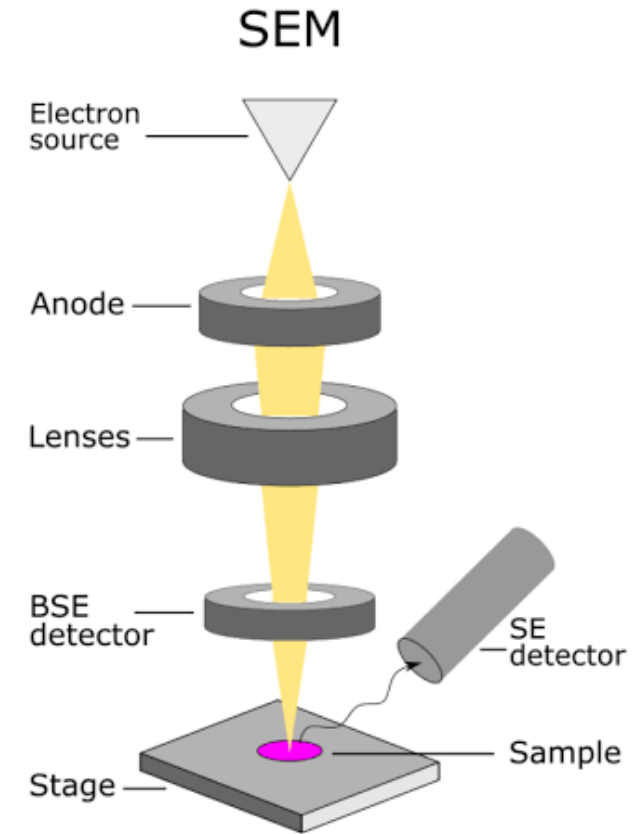
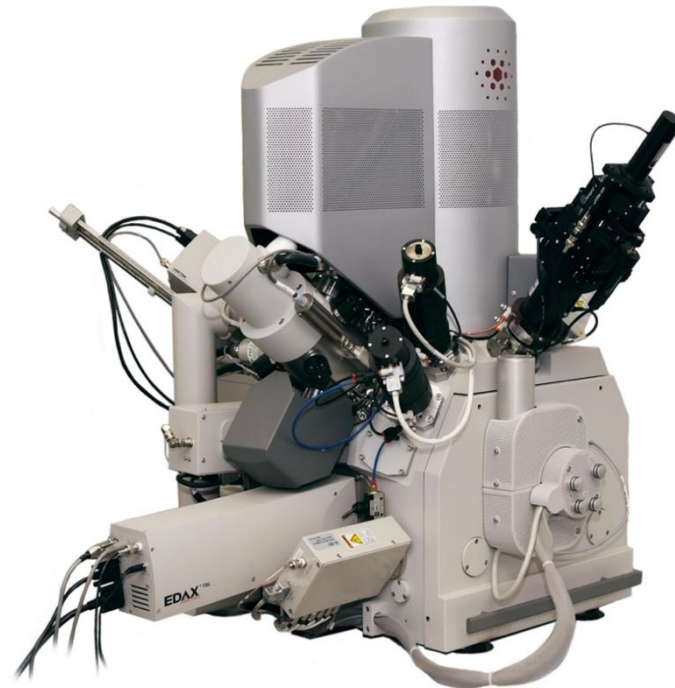
Termoemisní nebo autoemisní zdroj (el. tryska)

Urychlovací napětí – 2 – 30 kV

Elektromagnetické čočky (zaostření, **rastrování povrchu** a'la televize)

Interakce elektronového svazku s objemným materiálem

Maximální rozlišení ~ 1 nm

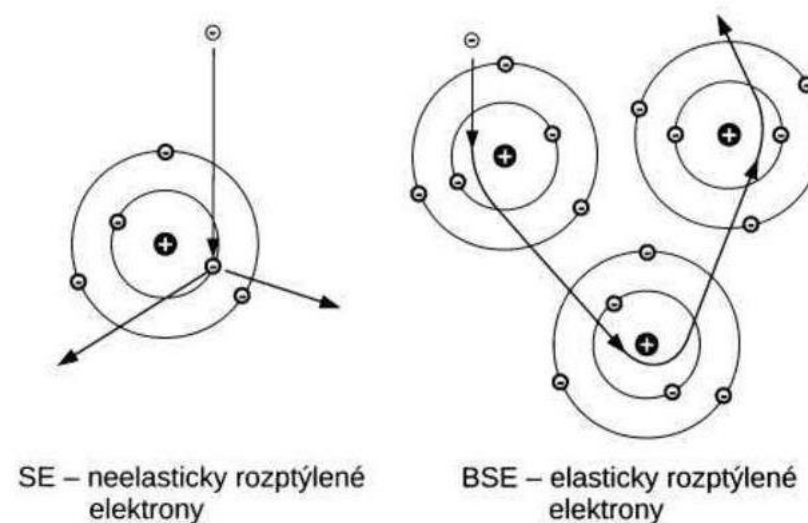
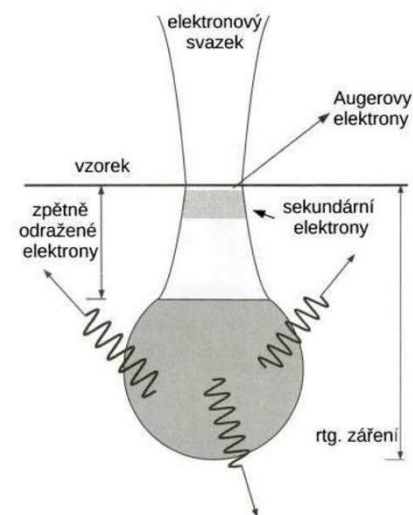


Rastrovací elektronová mikroskopie

Hlavní produkty interakce elektronového svazku se vzorkem:

- Sekundární elektrony
- Zpětně odražené elektrony
- Rentgenové záření

Produkt interakce	Hloubka interakce	Hlavní poslání
Sekundární elektrony	< 10 nm	Morfologie povrchu
Zpětně odražené elektrony	< 300 nm	Kontrast složení Orientační kontrast
Rentgenové záření	< 1000 nm	Analýza složení



Rastrovací elektronová mikroskopie

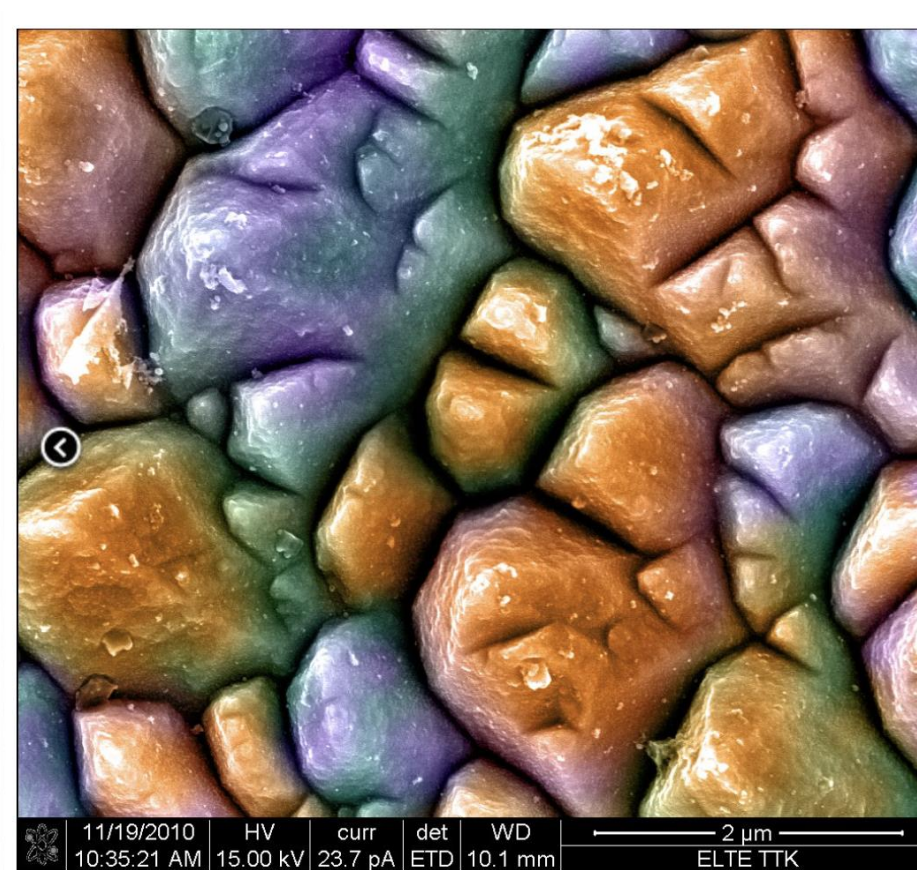
Hlavní produkty interakce elektronového svazku se vzorkem:

- **Sekundární elektrony**

Produkt interakce	Hloubka interakce	Hlavní poslání
Sekundární elektrony	< 10 nm	Morfologie povrchu



Moucha



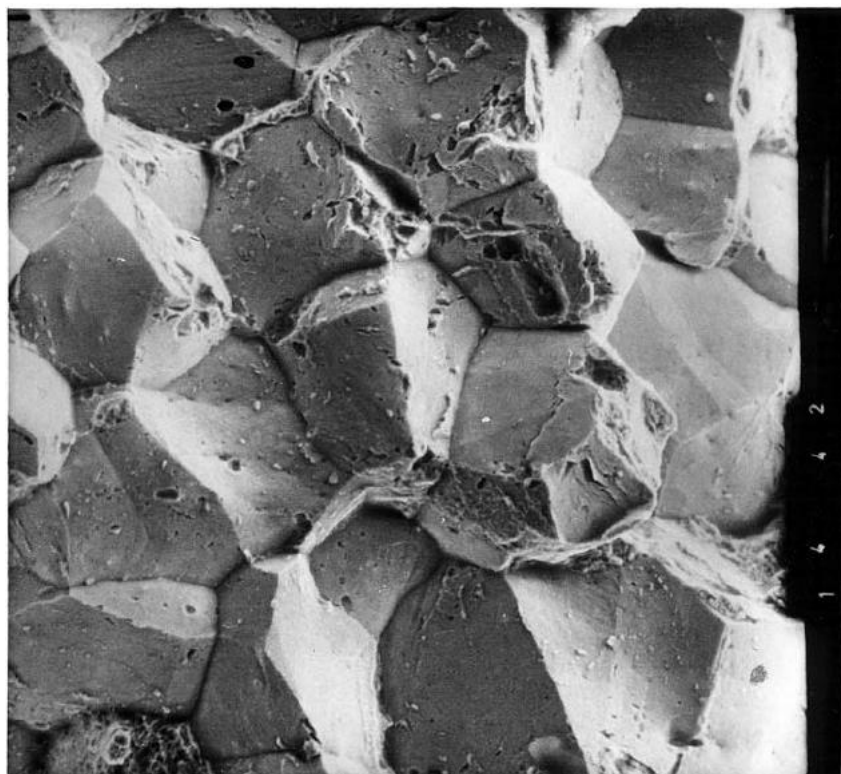
Polykrystal stříbra

Rastrovací elektronová mikroskopie

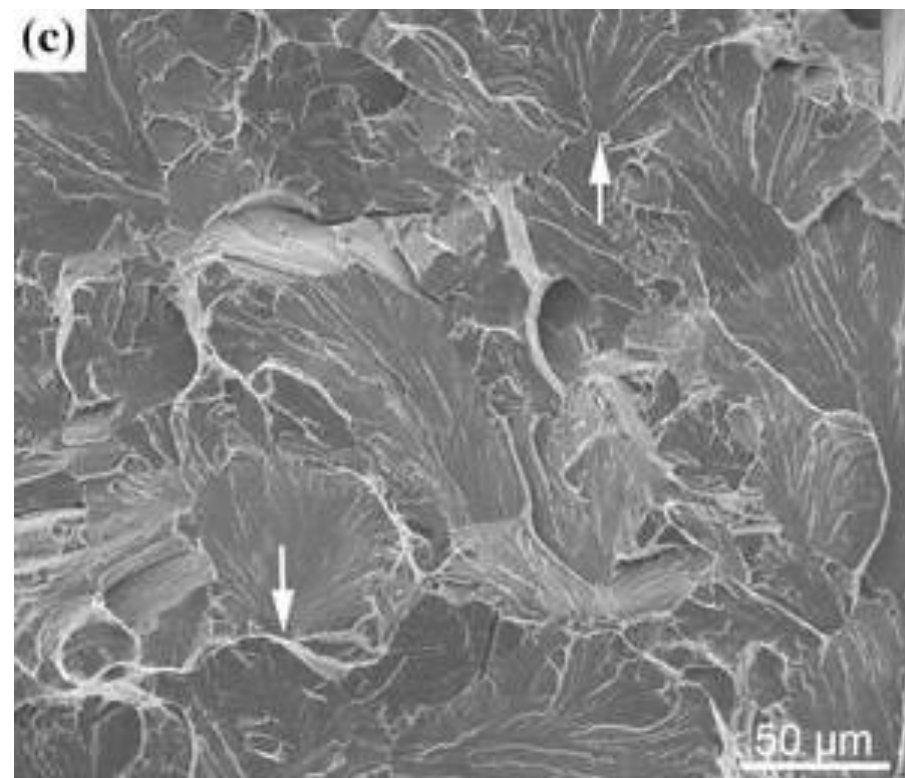
Hlavní produkty interakce elektronového svazku se vzorkem:

- **Sekundární elektrony**

Produkt interakce	Hloubka interakce	Hlavní poslání
Sekundární elektrony	< 10 nm	Morfologie povrchu



Interkrystalický lom



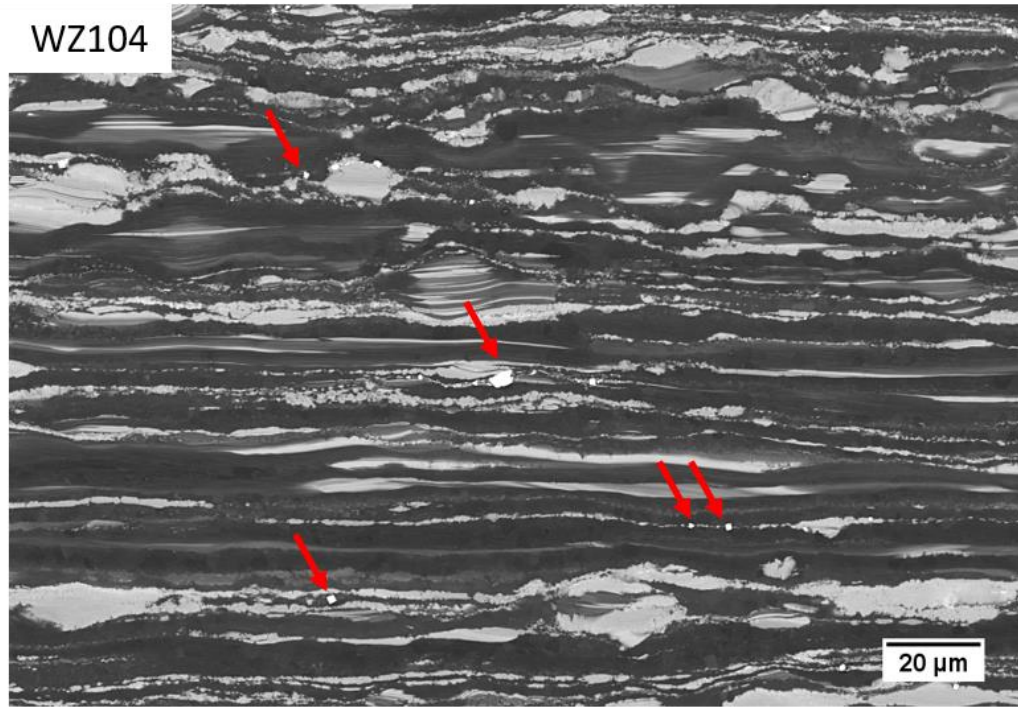
Transkrystalický lom

Rastrovací elektronová mikroskopie

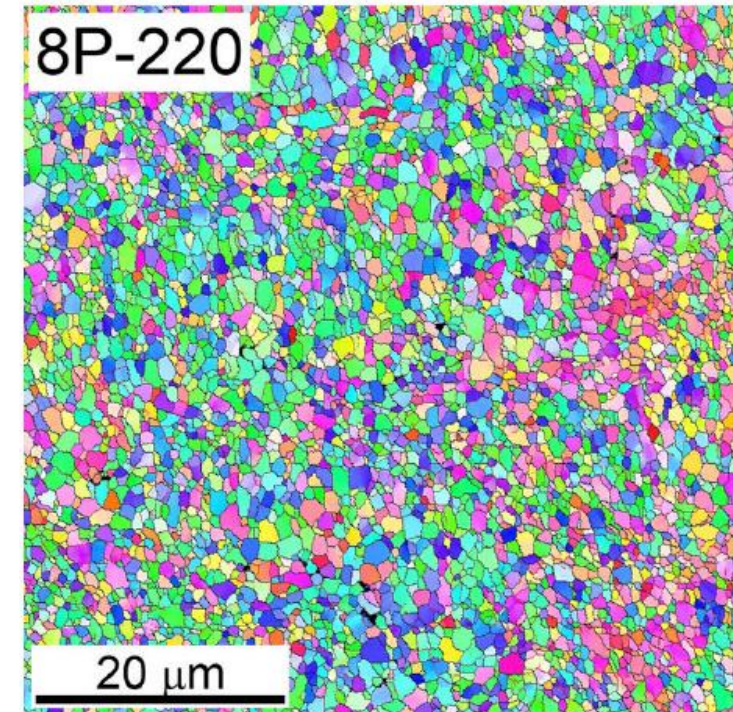
Hlavní produkty interakce elektronového svazku se vzorkem:

- **Zpětně odražené elektrony**

Produkt interakce	Hloubka interakce	Hlavní poslání
Zpětně odražené elektrony	< 300 nm	Kontrast složení Orientační kontrast



BSE - Slitina Mg s LPSO fází



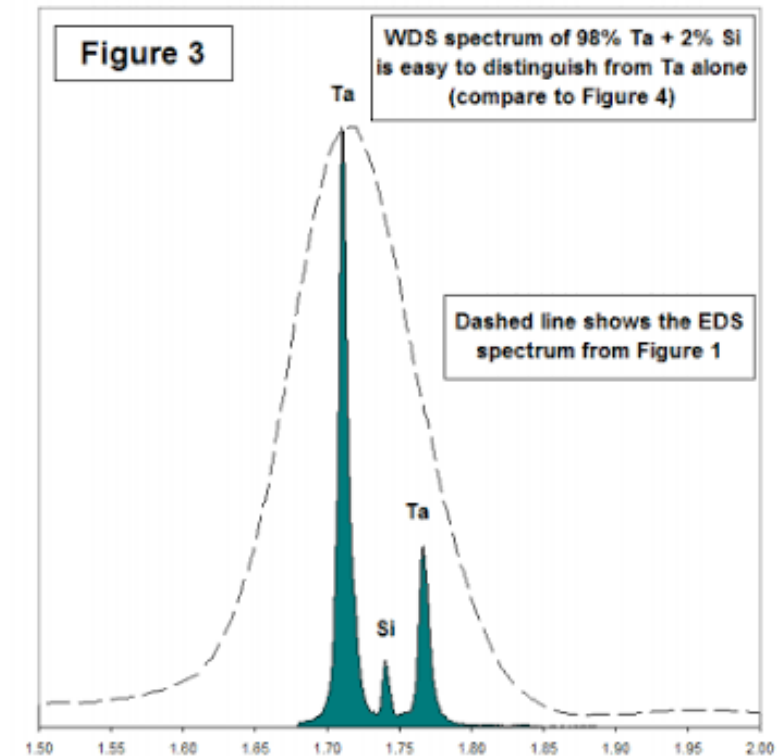
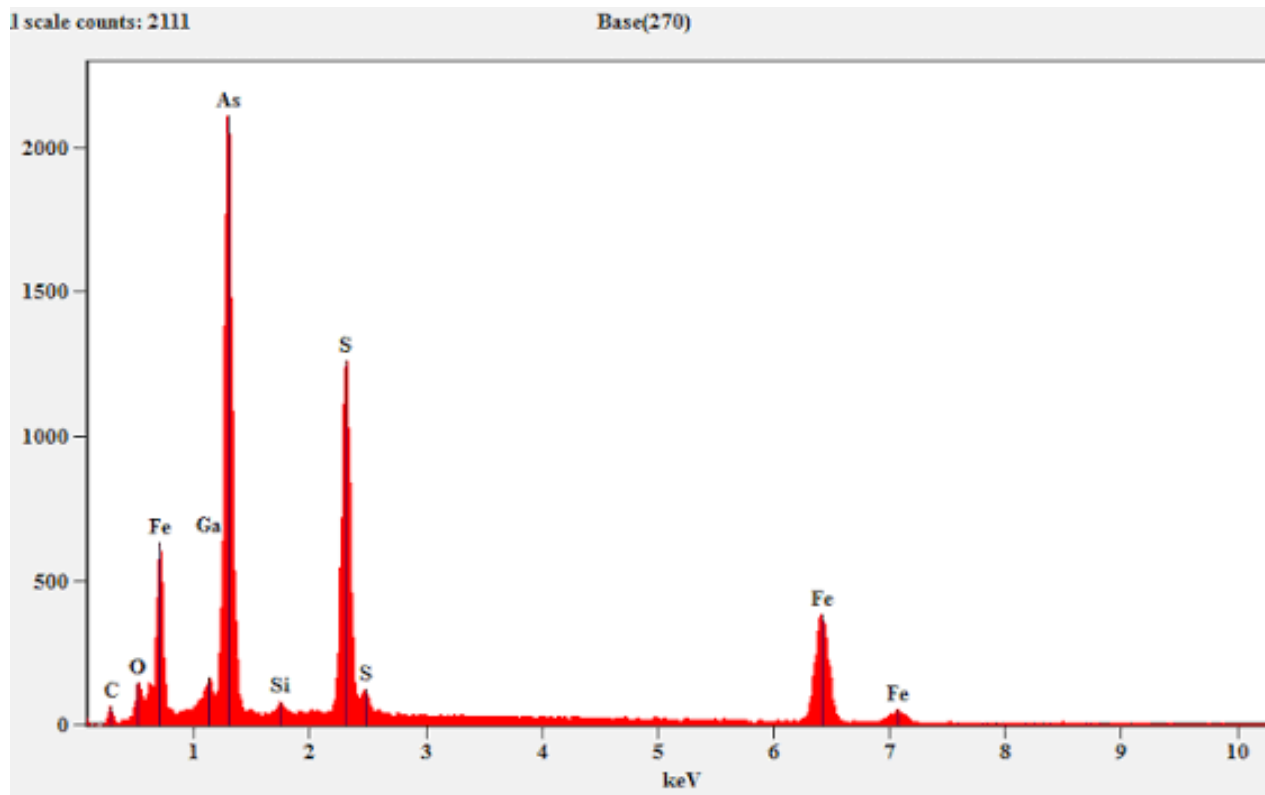
EBSD – orientační mapa slitiny Mg

Rastrovací elektronová mikroskopie

Hlavní produkty interakce elektronového svazku se vzorkem:

- Rentgenové záření**

Produkt interakce	Hloubka interakce	Hlavní poslání
Rentgenové záření	< 1000 nm	Analýza složení



Transmisní elektronová mikroskopie

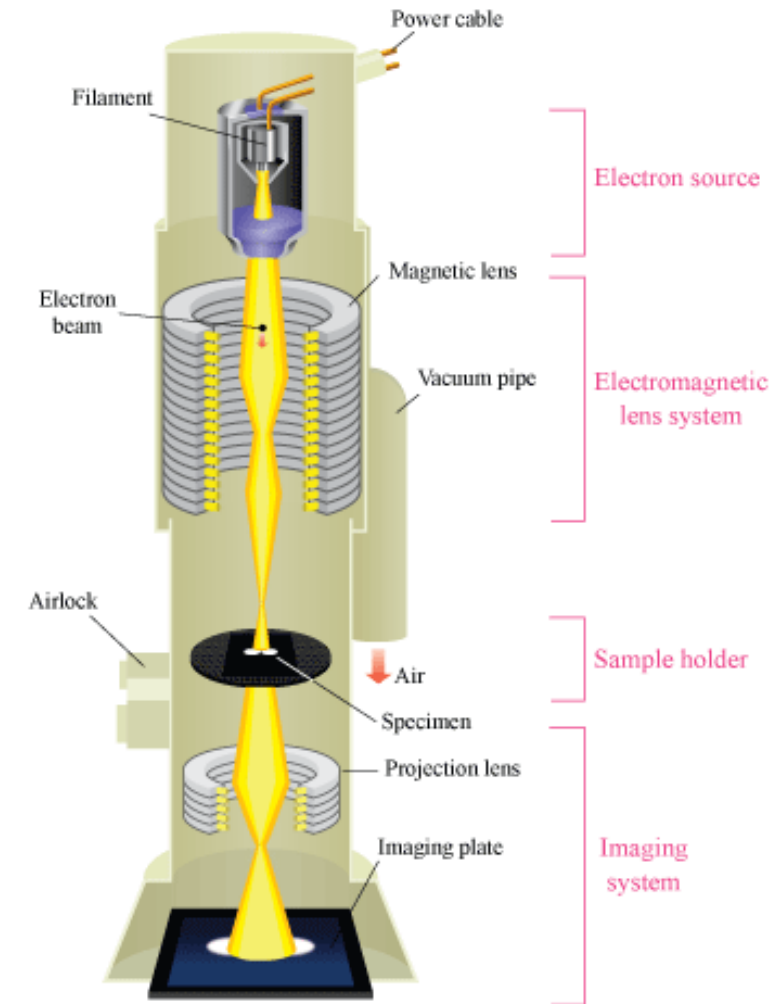
Termoemisní nebo autoemisní zdroj (el. tryska)

Urychlovací napětí – 100 – 1000 kV

Elektromagnetické čočky (zaostření, **transmisní mód**)

Interakce elektronového svazku s tenkým (< 100nm) vzorkem

Maximální rozlišení ~ 0.05 nm



Transmisní elektronová mikroskopie

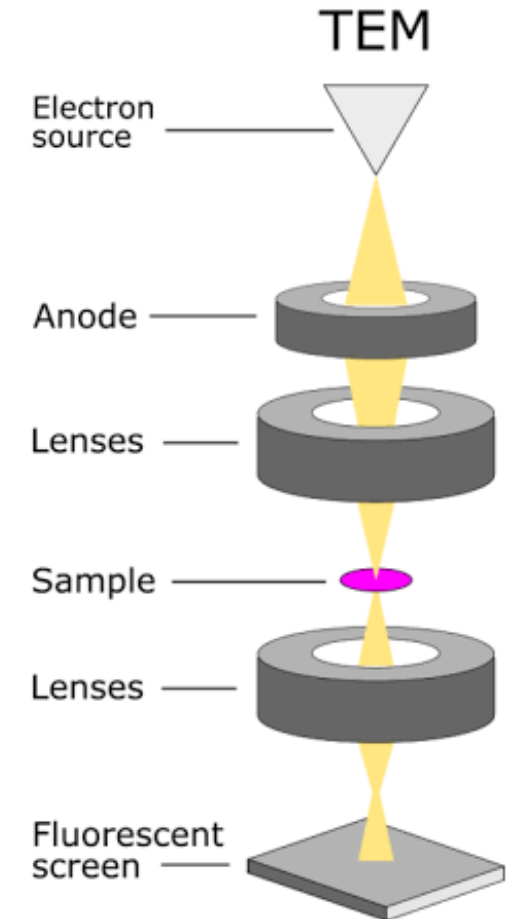
Termoemisní nebo autoemisní zdroj (el. tryska)

Urychlovací napětí – 100 – 1000 kV

Elektromagnetické čočky (zaostření, **transmisní mód**)

Interakce elektronového svazku s tenkým (< 100nm) vzorkem

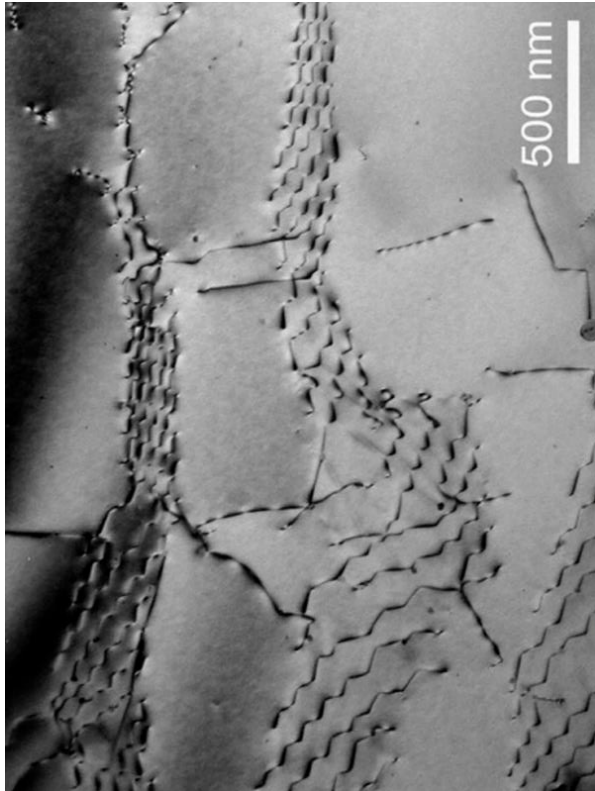
Maximální rozlišení ~ 0.05 nm



Transmisní elektronová mikroskopie

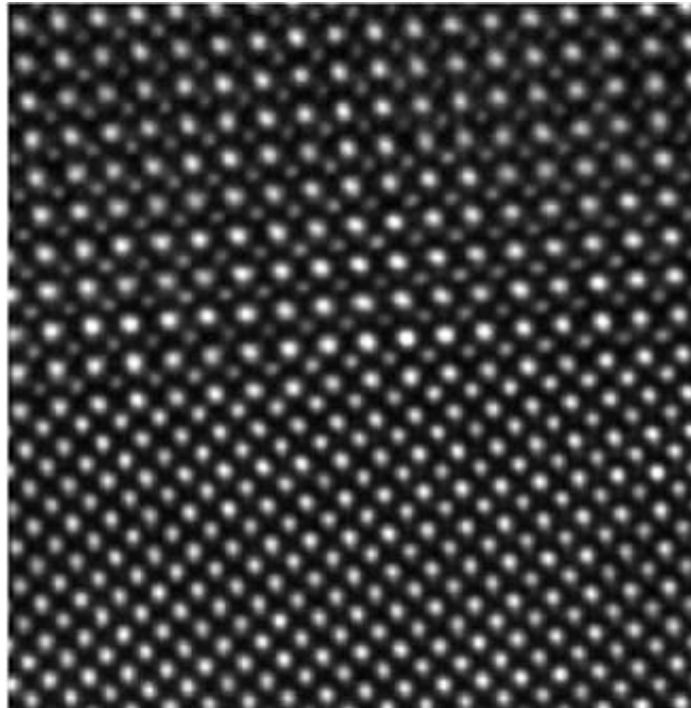
Zobrazení reálné struktury až atomovým rozlišením

Maximální rozlišení ~ 0.05 nm



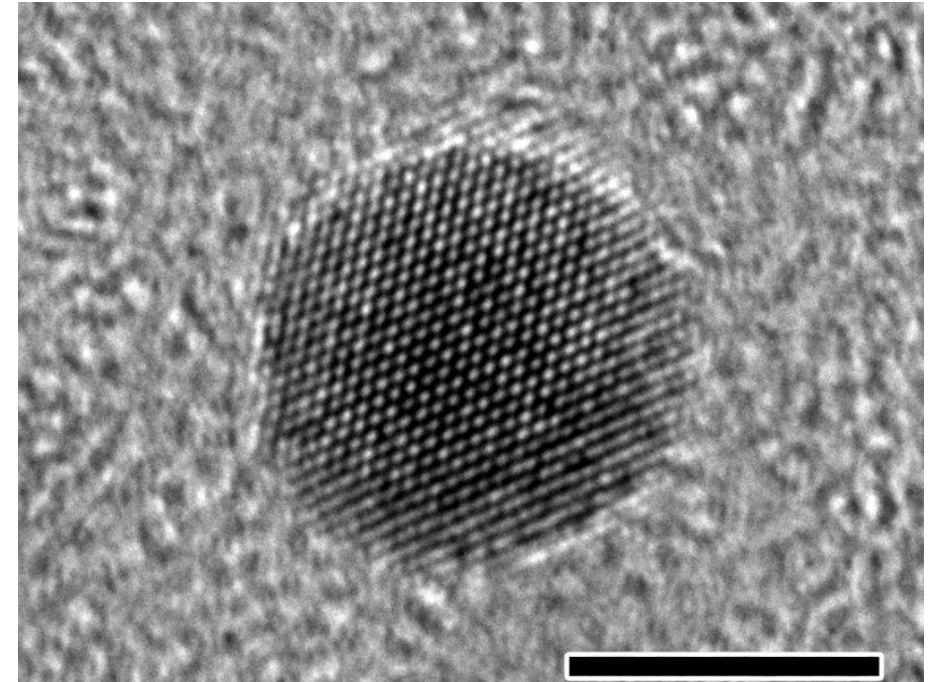
KFM MFF UK

Dislokace v Al



ThermoFisher Scientific

Rozhraní BaTiO₃/SrTiO₃



KFM MFF UK

Precipitace v intermetaliku

Laueho podmínka z rovinných vln

Rovinná vlna: $y(x, t) = A \cos(\omega t - \mathbf{k}x)$; $k = 2\pi/\lambda$

Dopadající vlna $\sim \cos(\omega t - k_0 x)$; Difraktovaná vlna $\sim \cos(\omega t - kx)$;

Interferenční podmínka: $\Delta\varphi = 2\pi N$

Pro $\forall$ body mřížky fáze musí být stejná:

$$\omega t - \mathbf{k}_0 x = \omega t - \mathbf{k}x + 2\pi N$$

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)x = 2\pi N \quad (*)$$

V mřížce: $x = \mathbf{r} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$

V reciproké mříži: $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = 2\pi N$$

Dosažením do (*): $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{r} = 2\pi N \rightarrow (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = \mathbf{G}$

Braggova rovnice z rovinných vln

Pro $\forall$ body mřížky amplituda vln musí být stejná:

$$|\mathbf{k}_0|^2 = |\mathbf{k}|^2 ; \text{ z Laueho podm.: } \mathbf{k}_0 = \mathbf{k} - \mathbf{G}$$

$$|\mathbf{k}_0|^2 = |\mathbf{k}|^2 - 2|\mathbf{k}||\mathbf{G}|\cos\varphi + |\mathbf{G}|^2, \cos\varphi = \cos(\pi/2 - \vartheta) = \sin\vartheta$$

$$|\mathbf{G}|^2 = 2|\mathbf{k}||\mathbf{G}|\sin\vartheta, |\mathbf{G}| = \frac{2\pi n}{d}; |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

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

