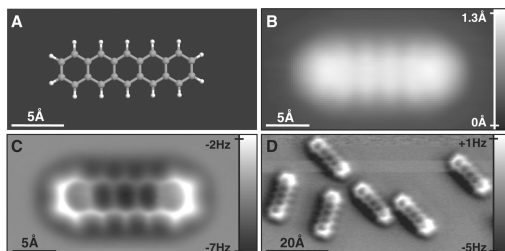


Seriál: Okno do nanosvětla

Úvod

Jako jeden z pilířů nového poznání stanovil Richard Feynman ve svém legendárním článku „There’s Plenty of Room at the Bottom“¹ možnost zkoumat jevy na atomární úrovni. Naplnění tohoto velkolepého cíle na sebe nenechalo příliš dlouho čekat a již 22 let po publikaci tohoto článku byl zkonstruován první mikroskop STM (Scanning Tunneling Microscope) umožňující pořizování snímků vodivých materiálů s atomárním rozlišením. Tato zobrazovací metoda je velmi užitečná v bezpočtu aplikací, avšak umožňuje měřit pouze na vodičích, potažmo polovodičích. Využívá přitom kvantového jevu tzv. tunelování, který bohužel nelze vysvětlit na pár stranách, poněvadž vyžaduje znalosti kvantové fyziky. Čtenáři tak alespoň dodáváme odkaz na literaturu.²



Obrázek 1: Obrázek naftalínu adsorbovaného na povrchu pořízený pomocí AFM i STM.³ Na obrázku A je model molekuly, obrázek B byl pořízen pomocí STM hrotu a C a D jsou obrázky pořízené pomocí AFM.

Z hlediska výzkumu byla možnost pořizovat snímky s atomárním rozlišením obrovský pokrok, nicméně podmínky provozu STM například zcela vylučují studium atomární struktury membrán a organických molekul, které jsou zpravidla nevodivé a které navíc existují pouze ve vodním prostředí. Nejen kvůli těmto účelům vzniklo AFM (Atomic Force Microscopy). Jak si dále ukážeme, AFM pracuje na principu, který je pro čtenáře mnohem bližší a navíc do jisté míry doplňuje STM, s nímž tvoří nesmírně užitečnou sadu nástrojů pro studium povrchů. Přesto byla cesta k praktické realizaci poněkud trnitější. Pro zajímavost, jak STM, tak AFM vznikalo ve švýcarské pobočce IBM, přičemž vynález STM vynesl v roce 1986 Gerdu Binnigovi a Heinrichu Rohrerovi Nobelovu cenu. Za pomoci AFM hrotu také vznikl nejmenší stop-motion film.⁴

¹https://web.pa.msu.edu/people/yang/RFeynman_plentySpace.pdf

²L. Skála, Úvod do kvantové mechaniky. Praha: Nakladatelství Karolinum, 2011. ISBN 978-80-246-2022-0

³<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1176210>

⁴<https://youtu.be/oSCX78-8-q0?si=NqB8TPaUmcPmFlyu>

Princip fungování

Fenomenologický přístup

Bez uvažování jakýchkoliv fyzikálních jevů si AFM mikroskop můžeme představit jako člověka, kterému byl zadán zvláštní úkol: zmapovat povrch, jenž je sice dokonale rovný, ale jehož různé oblasti mají různou teplotu. Každý by prostě postupoval tak, že by pohyboval prstem nad povrchem a pocitově by rozpoznával teplejší a chladnější oblasti. Čím blíže by se prst nad povrchem pohyboval, tím jistější by byl jeho úsudek, nicméně by nikdy nemohl jít k povrchu příliš blízko, aby se nespálil. Tímto „osaháváním“ bychom pak bezpochyby mohli získat mapu povrchu, která by se něčemu mohla hodit.

AFM mikroskop ve svém principu funguje velmi podobně, jen s tím rozdílem, že místo prstu má dokonale ostrý hrot – na špičce až jeden atom, a nemapuje teplotu povrchu, nýbrž jeho morfologii. Protože mezi dvěma atomy působí odpudivé síly závislé na jejich vzdálenosti, budeme-li hrot držet v konstantní výšce nad povrchem, bude nám závislost síly, která na hrot působí, poskytovat „mapu“ povrchu. Stejně jako s prstem, i u AFM mikroskopu platí, že čím blíže se hrotem k povrchu přibližujeme, tím snáze dojde k jeho poškození. Hrot může například nasbírat nečistoty z povrchu či se, v nejhorším případě, o povrch rozbít.

Jak si ukážeme níže, skutečné fungování AFM je o něco složitější, avšak popis výše by pro základní představu měl být korektní.

Konstrukce AFM

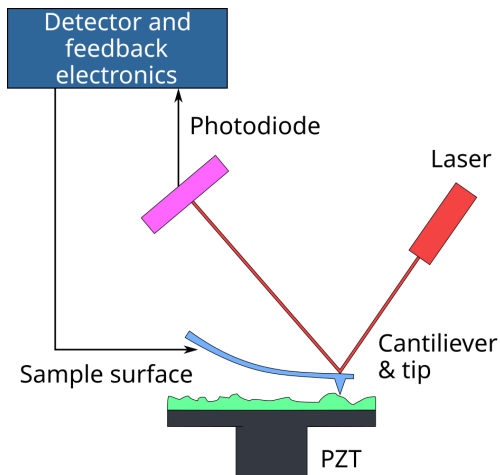
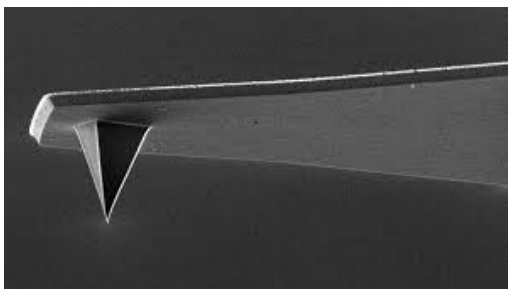
Každý AFM mikroskop se skládá ze čtyř základních komponent. První a nejdůležitější částí je nosník (cantilever), který zprostředkovává kontakt/interakci se zkoumaným povrchem. Nosič si můžeme představit jako pružnou tyčinku, na jejímž konci je velmi ostrý hrot, až tak ostrý, že jeho špička tvoří přesně jeden atom. Cest, jak docílit požadované špičatosti, je několik, lze například elektrolyticky leptat materiál hrotu, litograficky či fokusovaným iontovým svazkem. Různé materiály hrotu jsou vhodné ke studiu různých jevů a povrchů, přecež nelze říct, že by se užíval jeden konkrétní hrot. Existuje však výčet nejčastějších materiálů, které se používají, jedná se o křemík, měď, wolfram, stříbro či zlato.

Nosič je dále spojený s piezokrystalem. Piezokrystaly jsou materiály, jež se při vystavení vnějšímu elektrickému poli deformují a při deformaci naopak indukují elektrické pole. Nejobvyčejnější piezoelektrické materiály (piezokrystal) jsou například křišťál či různé druhy keramiky. Střídavým vysokofrekvenčním napětím pak můžeme vybudit kmitání nosníku, což je výhodné pro měření interakce s povrchem a v konečném důsledku pro měření morfologie povrchu.

Vychýlení nosníku pod vlivem interakce hrotu se zkoumaným povrchem je měřeno laserem, který dopadá na zrcátko připevněné na nosníku a odráží se na fotodiodový detektor převádějící signál do počítače. Při pohybu nad povrchem se nosník různě prohýbá a s ním se naklání i zrcátko. Tím se mění místo dopadu laserového svazku na fotodiodě.

Poslední součástí aparatury je zpětnovazební obvod, který zajišťuje reakci na změny polohy laserového svazku a setrvávání v rezonanční frekvenci. Samozřejmostí je také zařízení pro zajištění přesného pohybu po vzorku.

⁵https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy#/media/File:Atomic_force_microscope_block_diagram.svg

Obrázek 2: Schéma mikroskopu atomárních sil.⁵

Obrázek 3: Obrázek hrotu AFM.

Harmonický oscilátor

Pro pochopení fyzikálního fungování AFM si musíme nejprve zavést model harmonického oscilátoru. V klasické fyzice tento model uvažujeme u systémů, jež jsou vlivem vnější síly vychýleny z rovnovážné polohy a oscilují kolem ní. Takovým systémem může být například těleso hmotnosti m zavěšené na pružině tuhosti k pohybující se pouze ve vertikálním směru. Druhý Newtonův zákon má pro náš systém tvar

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -kz,$$

kde převedením kz na levou stranu získáme diferenciální rovnici ve známém tvaru

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + kz = 0.$$

Tuto rovnici můžeme vyřešit několika různými způsoby, které ponecháváme na čtenáři. Příkladáme pouze odkaz na shrnutí užitečných metod⁶ a dále pokračujeme rovnou s výsledkem

$$z(t) = A \cos \left(\sqrt{\frac{k}{m}} t + \varphi \right) = A \cos (\omega t + \varphi) ,$$

kde A je amplitudou výkyvu, ω úhlovou frekvencí, s níž závaží osciluje, a φ počáteční fáze. $\omega = \sqrt{k/m}$ skutečně platí, stačí si provést rozměrovou analýzu.

Ačkoliv by se na první pohled mohlo zdát, že popsanou situaci nikdy v praxi nezískáme, model závaží na pružince dobře odpovídá volnému kmitání nosníku v ultravysokém vakuu. Výsledek získaný z modelu harmonického oscilátoru nám také umožní měřit vzdálenost od povrchu.

Statické versus dynamické AFM

V prvopočátcích AFM představovaly hlavní překážku omezené možnosti provozu statického režimu, tedy takového, u něhož se hrot pohybuje nad povrchem bez kmitání, a vzdálenost od povrchu u něj zjišťujeme ze znalosti tuhosti nosníku (představíme si jej prostě jako pružinu) k a za pomoci měření síly F . V principu by byl takový stroj krásně primitivní, obyčejný siloměr převedený do atomární velikosti, avšak kdyby byl výzkum tak snadný, dávno by se ve školách učil jen selský rozum.

Dynamický režim se od statického liší tím, že hrot spolu s nosníkem kmitá. Takový přístroj můžeme opět zjednodušeně modelovat pomocí soustavy spojených pružinek, viz obrázek 4. Tuto aproximaci lze dále zpřesnit započítáním tření a nuceného kmitání nosníku, čemuž se budete věnovat v rámci první úlohy seriálu.

Můžeme nahlédnout, že se tento model za předpokladu malých výchylek⁷ a neměnnosti gradientu síly v čase chová jako harmonický oscilátor, avšak posunutý o nějakou konstantní úhlovou frekvenci $\Delta\omega$, neboť

$$\begin{aligned} k_{\text{tot}} = k + k_{\text{ts}} \quad \Rightarrow \quad m \frac{d^2 z}{dt^2} + z(k + k_{\text{ts}}) &= 0, \\ \omega^2 = (\omega_0 + \Delta\omega)^2 = \frac{k_{\text{tot}}}{m} = \frac{(k + \frac{\partial F}{\partial z})}{m}. \end{aligned} \quad (1)$$

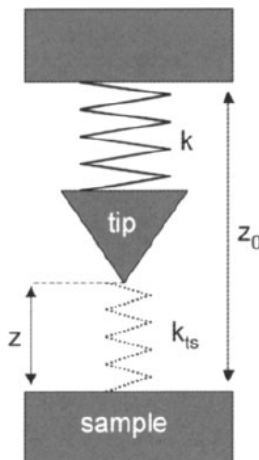
kde k_{ts} zaměňujeme za gradient síly působící na hrot od povrchu, neboť sílu od pružinky definujeme jako $F = -kz$, a tedy k_{ts} získáme derivací F podle z . Zároveň předpokládáme, že se síla mění dostatečně pomalu, tzn. mezi dvěma po sobě jdoucími periodami oscilace je její změna zanedbatelná.

Rovnici (1) lze upravit při použití aproximace $\Delta\omega \ll \omega_0$ do tvaru

$$\begin{aligned} (\omega_0 + \Delta\omega)^2 &= \frac{k + \frac{\partial F_{\text{ts}}}{\partial z}}{m}, \\ \omega_0^2 + 2\omega_0\Delta\omega + \Delta\omega^2 &= \frac{k}{m} + \frac{\frac{\partial F_{\text{ts}}}{\partial z}}{m}, \\ 2\omega_0\Delta\omega + \omega_0^2 &= \omega_0^2 + \frac{\omega_0^2}{k} \frac{\partial F_{\text{ts}}}{\partial z}, \end{aligned}$$

⁶<https://homel.vsb.cz/~kre40/matem2/prehled-difrovnice.pdf>

⁷Toto v případě van der Waalsových sil jednoznačně platí, jelikož působí typicky na vzdálenosti 10 nm a výchylka bude $\ll 10$ nm.



Obrázek 4: Zjednodušený fyzikální model dynamického AFM. Sestává se z kmitajícího hrotu na pružině tuhosti k , který je spojený s povrchem pomyslnou pružinkou o tuhosti k_{ts} modelující interakci.

protože $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ a $\Delta\omega^2 \approx 0$. Z této rovnice již dostáváme vzorec umožňující převádět sílu (úměrnou vzdálenosti od povrchu) na dobře měřitelnou veličinu, a sice poměrnou změnu frekvence kmitání⁸

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{\Delta f}{f} \approx + \frac{1}{2k} \frac{\partial F_{ts}}{\partial z}.$$

Na první pohled by se tedy mohlo zdát, že máme dvě ekvivalentní cesty, které můžeme využít pro měření meziatomárních sil (a v konečném důsledku i morfologie povrchu), přičemž statická cesta by na papíře měla být dokonce snazší. Potíž spočívá v praktické implementaci přístupů, kdy jeden je významně jednodušší a levnější. Ne, že by AFM bylo i tak levným přístrojem.

Vezměme si standardní Lennard-Jonesův potenciál, který modeluje průběh interakce mezi dvěma neutrálními částicemi, viz obrázek 5. Pro nastínění prvního nedostatku statického AFM uvažme pružinu, reprezentující nosník s hrotem, o tuhosti k . Pak platí, že jsme schopni měřit sílu právě tehdy, když je změna síly menší než pomyslná tuhost pružiny k . V opačném případě je nutně nosník stažený do takové výšky, u níž je vratná síla pružiny v rovnováze se silou působící z povrchu.

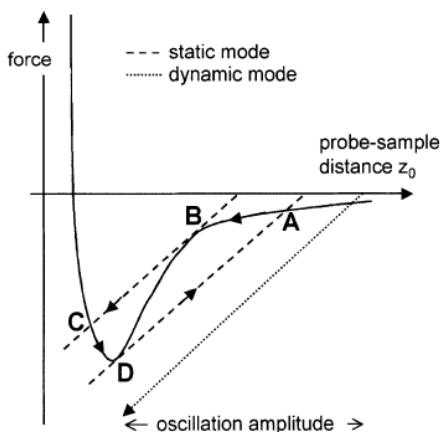
Na obrázku 5 je přerušovanou čarou vyznačená ukázková trajektorie statického AFM. Části průběhu interakce mezi BC a DA zkrátka nejsou měřitelné. Důvod tkví v tom, že síla pružiny závisí na výchylce lineárně. Pakliže překročíme bod B, tento sklon již nebude dostatečný, aby kompenzoval odpudivé síly a k vyrovnání dojde až v bodě C. Analogicky dojde k „přeskoku“ mezi D a A. Nejenže se nám ztrácí celá část rozsahu měření silové interakce, ale po-

⁸V literatuře věnující se AFM se typicky setkáte se záporným znaménkem, jelikož gradient přitažlivé síly má záporné znaménko

zorovatelné přeskoky by mohly klidně vyústit v poškození hrotu. Jako možné řešení problému s přeskoky se nabízí prosté vytvoření dostatečně „tuhé“ pružiny, pro niž by všude platilo, že $\forall z : (\partial F_{ts}/\partial z)|_z < k$.

Tato myšlenka je sice správná a vytvořit takovou pružinku je dnes již možné, nicméně s vyšší tuhostí přirozeně dochází ke ztrátě citlivosti. Potíž tkví v neúměrné složitosti konstrukce zajišťující měření působící síly. Jistě bychom mohli užít přesných piezoelektrických elementů, nicméně stále by to bylo řádově složitější než měření změn frekvence kmitání nosníku. Abychom uvedli číselnou ilustraci, síla chemických vazeb se na atomární úrovni pohybuje v rozmezí 1–10 nN.

Pro lepší pochopení grafu na obrázku 5 ještě připomínáme, že na ose y je vynesena síla a na ose x vzdálenost z .



Obrázek 5: Trajektorie hrotu při typickém průběhu interakce mezi dvěma atomy.⁹

Prechod od optickej mikroskopie k elektrónovej

Optický mikroskop pracuje s viditeľným svetlom a jeho rozlišovacia schopnosť je limitovaná difrakciou svetla na apertúre. V jednoduchom tvare to možno vyjadriť Rayleighovým kritériom

$$d \approx 0,61 \frac{\lambda}{NA},$$

kde d je minimálna vzdialenosť dvoch bodov, ktoré ešte vieme rozlíšiť, λ vlnová dĺžka svetla a NA numerická apertúra objektívu. Aj pri krátkovlnnom viditeľnom svetle a vysokej NA vychádza vzdialenosť d rádovo v stovkách nanometrov. Zväčšenie sa dá zvyšovať aj ďalej, ale bez zlepšenia rozlíšenia už nepribúdajú nové detaily.

Elektrónová mikroskopia používa namiesto fotónov elektróny. Elektróny majú vlnové vlastnosti a ich de Broglieho vlnová dĺžka je pri vysokých energiách veľmi malá. V praxi sa elektróny

⁹B. Bhushan, H. Fuchs; Applied Scanning Probe Methods IV. Heidelberg: Springer Verlag, 2006. ISBN 978-3-540-26912-0.

urýchľujú vysokým napätím, čím sa zmenší ich vlnová dĺžka a otvorí sa možnosť zobrazovať jemnejšie štruktúry než v optike. Skutočné rozlíšenie potom neurčuje len vlnová dĺžka, ale aj vady elektromagnetických šošoviek, stabilita prístroja a vlastnosti vzorky. Keďže elektróny sa vo vzduchu výrazne rozptyľujú a zároveň môže dôjsť k výboju, elektrónové mikroskopy pracujú vo vákuu.

Interakcia elektrónov s látkou

Elektrón je nabitá hmotná častica, a preto pri prechode látkou coulombicky interaguje s jadrami aj elektrónovými obalmi atómov. Tieto interakcie menia jeho trajektóriu aj energiu, vyvolávajú vznik rôznych sprievodných signálov a zároveň, vzhľadom na vlnové vlastnosti elektrónu, vedú k interferencii elektrónových vln. Práve tieto deje tvoria fyzikálny základ elektrónovej mikroskopie a určujú, aký typ informácie o vzorke možno získať.

Elektrónová mikroskopia sa podľa spôsobu tvorby obrazu a interakcie zväzku so vzorkou v základnom členení delí na skenovaciu elektrónovú mikroskopiu (SEM) a transmisnú elektrónovú mikroskopiu (TEM). Pri SEM elektrónový lúč postupne skenuje povrch vzorky a obraz sa vytvára zo signálov vznikajúcich pri interakcii zväzku s povrchovou oblasťou materiálu, najmä zo sekundárnych elektrónov (SE = secondary electrons), späťne odrazených elektrónov (BSE = back-scattered electrons) a röntgenového žiarenia, takže získavame predovšetkým informáciu o morfológii povrchu a chemickom zložení. Pri TEM naopak sledujeme elektróny prechádzajúce cez veľmi tenkú vzorku. Kontrast obrazu preto vzniká v dôsledku rozptylu, strát energie a interferencie elektrónových vln a táto metóda poskytuje informácie o vnútornej štruktúre materiálu. Prehľad možných produktov interakcie elektrónového zväzku so vzorkou je schematicky znázornený na obrázku 6. Jednotlivé signály využívané v SEM a kontrastné mechanizmy typické pre TEM budú podrobnejšie opísané v nasledujúcich oddieloch.

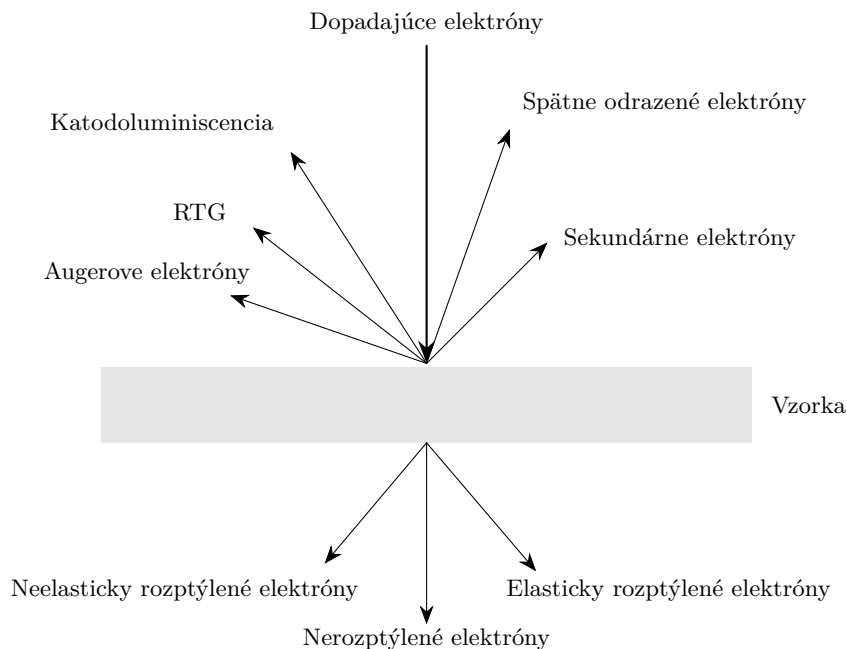
Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Skenovacia elektrónová mikroskopia je metóda, pri ktorej sa obraz vytvára postupným snímaním povrchu vzorky fokusovaným elektrónovým lúčom. Na rozdiel od optickej mikroskopie, kde obraz vzniká naraz z prechádzajúceho alebo odrazeného svetla, sa v SEM vzorka sníma bod po bode. V každom bode dopadu elektrónového lúča prebieha interakcia elektrónov s materiálom a vznikajú signály, ktorých intenzita sa následne priradí jasú príslušného bodu v obraze.

Elektróny vznikajú v elektrónovom zdroji a po urýchlení (napätím rádovo v desiatkach kV) prechádzajú sústavou šošoviek a apertúr, ktoré zabezpečujú formovanie a zaostrenie zväzku. Na rozdiel od optickej mikroskopie nejde o sklenené šošovky, ale o elektromagnetické šošovky, teda cievky vytvárajúce magnetické pole, ktoré usmerňuje pohyb elektrónov. Keďže elektróny sú nabité častice, ich trajektóriu možno magnetickým polom meniť, a tým vytvoriť fokusovaný elektrónový lúč dopadajúci na povrch vzorky. Jeho kvalita má priamy vplyv na rozlíšenie a kvalitu výsledného SEM obrazu.

Poloha miesta dopadu elektrónového lúča sa počas merania riadene mení pomocou rastrovacej cievky, ktorá ho po vybranej oblasti vzorky posúva po riadkoch. V jednotlivých bodoch vznikajú rôzne signály s odlišným mechanizmom vzniku, energiou aj hĺbkou, z ktorej vystupujú zo vzorky. Práve výber detekovaného signálu určuje, aký typ informácie obraz poskytuje.

Sekundárne elektróny (SE) vznikajú pri nepružných zrážkach primárnych elektrónov s elektrónmi atómov vo vzorke. Pri takejto interakcii primárny elektrón odovzdá časť svojej energie elektrónu v materiáli a ten môže byť ako sekundárny elektrón vyrazený z atómu. SE majú



Obrázek 6: Schematické znázornenie interakcie elektrónu so vzorkou.

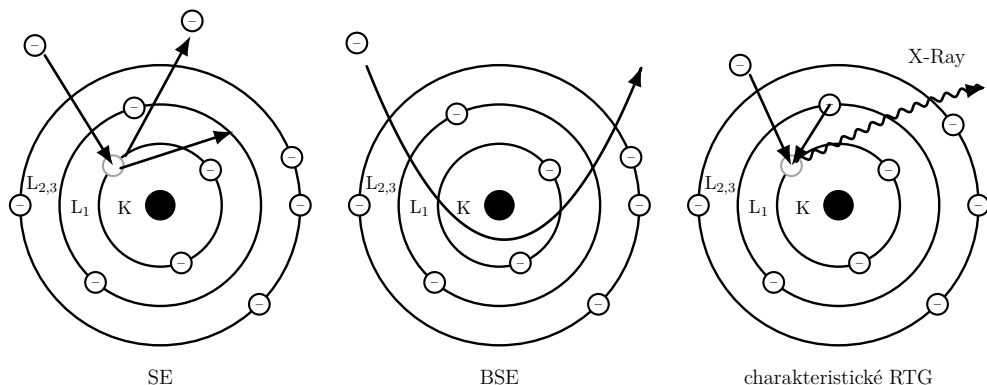
typicky nízke energie do 50 eV, a preto unikajú iba z veľmi malej hĺbky pod povrchom, rádo-vo z niekoľkých nanometrov. Z tohto dôvodu sú mimoriadne citlivé na stav a tvar povrchu. SE signál poskytuje najmä topografickú informáciu, teda detailný obraz morfológie povrchu, zvyrazňuje hrany, póry, výstupky či drsnosť a umožňuje dosiahnuť vysoké priestorové rozlíšenie.

Spätne odrazené elektróny (BSE) predstavujú inú skupinu signálu. Ide o elektróny primárneho zväzku, ktorých trajektória sa vo vzorke ohýba vplyvom coulombickej interakcie s atómovými jadrami a následne opustia vzorku späť smerom k detektoru. Na rozdiel od SE nejde o nízkoenergetické elektróny vzniknuté vyrazením z atómového obalu, ale o elektróny, ktoré si zachovali významnú časť pôvodnej energie, takže BSE signál má oveľa vyššiu intenzitu než SE. Keďže vznikajú z väčšieho interakčného objemu, nesú informáciu z väčšej hĺbky pod povrchom a ich priestorové rozlíšenie býva nižšie ako pri SE. Ich veľkou výhodou je však citlivosť na chemické zloženie, presnejšie na priemerné protónové číslo prvkov. Atómy s vyšším protónovým číslom účinnejšie rozptyľujú primárne elektróny, preto z takých oblastí uniká viac spätne odrazených elektrónov a v BSE obraze sa javia svetlejšie. BSE zobrazenie sa preto využíva najmä na kompozičný kontrast, teda na rozlíšenie oblastí s odlišným zložením, resp. odlišnými fázami.

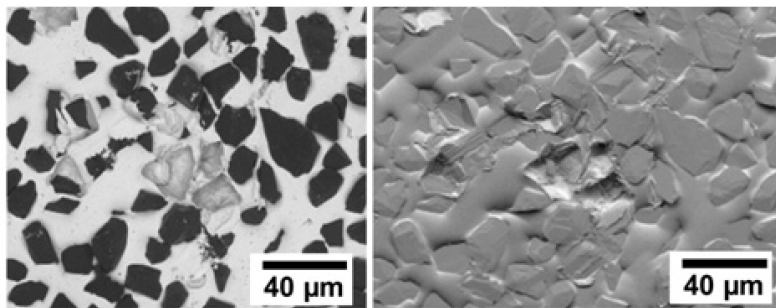
Ďalším dôležitým produktom interakcie elektrónov s látkou je röntgenové žiarenie. Vzniká vtedy, keď primárny elektrón odovzdá dostatočnú energiu elektrónu z vnútornej elektrónovej vrstvy atómu, napríklad z K, L alebo M¹⁰ vrstvy, a vyrazí ho z atómu. Vo vnútornej hladine

¹⁰Písmenami K, L, M atď. označujeme, o koľkú vrstvu obalu v smere od jadra ide. Niektoré hladiny sa však môžu štiepiť, preto dostávame tiež označenia ako L₁ alebo L₂ ako na obrázku 7.

tak vznikne neobsadené miesto, ktoré zaplní elektrón z vyššej energetickej hladiny. Pri tomto prechode sa uvoľní energia vo forme fotónu röntgenového žiarenia (RTG), ktorá je úmerná energetickému rozdielu počiatočnej a konečnej hladiny. Keďže energie elektrónových hladín sú pre každý prvok špecifické, aj energia emitovaných RTG fotónov je pre daný prvok charakteristická, čo tvorí základ prvkovej analýzy metódou EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). EDX detektor registruje energie jednotlivých fotónov a zostavuje spektrum závislosti intenzity od energie, v ktorom polohy píkov slúžia na identifikáciu prítomných prvkov a ich intenzity poskytujú informáciu o relatívnom zastúpení prvkov vo vzorke. Metóda sa používa na bodovú analýzu, líniové profily aj mapovanie rozloženia prvkov. Treba však počítať s tým, že RTG žiarenie vzniká v relatívne väčšom objeme interakcie než sekundárne elektróny, takže priestorové rozlíšenie chemickej informácie z EDX je spravidla horšie než rozlíšenie topografického zobrazenia pomocou SE.



Obrázek 7: Vznik sekundárneho elektrónu, späťne odrazeného elektrónu a charakteristického RTG.



Obrázek 8: Porovnanie BSE signálu (vľavo) a SE signálu (vpravo).¹¹

¹¹<https://www.jeol.com/words/semterms/20121024.073058.php#gsc.tab=0>

Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)

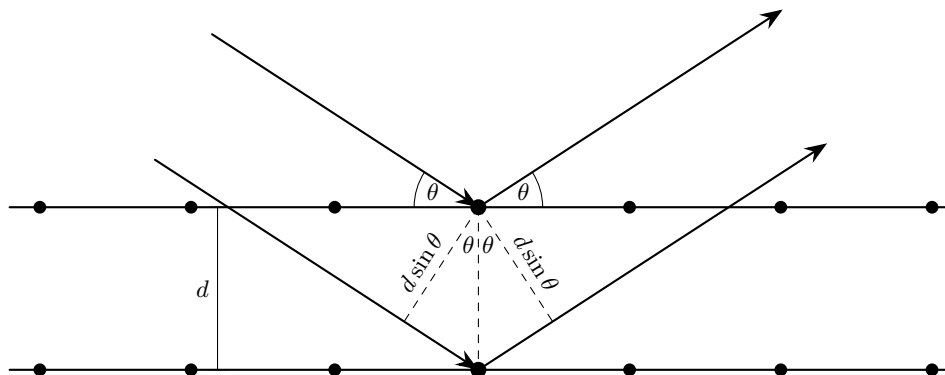
Transmisná elektrónová mikroskopia je založená na podobnom princípe ako SEM. Rozdiel je v tom, že pri TEM sledujeme elektróny, ktoré vzorkou prešli. Obraz aj ďalšie informácie získavame z ich rozptylu, strát energie a interferencie. Aj v TEM vznikajú elektróny v zdroji, urýchľujú sa elektrickým poľom a formujú sa pomocou elektromagnetických šošoviek do elektrónového lúča. Ten však v prípade TEM väčšinou nie je fokusovaný, ale ide o paralelný zväzok. Používajú sa spravidla vyššie urýchľovacie napätia, typicky okolo 200 kV (často v rozsahu 100–300 kV), než pri SEM. Vyššia energia elektrónov zvyšuje ich prenikavosť, takže dokážu prejsť cez tenkú vzorku s menšími stratami a rozptylom. Zároveň sa pri vyššom urýchľovacom napätí znižuje ich de Broglieho vlnová dĺžka, čo je priaznivé pre dosiahnutie vysokého rozlíšenia. Aby však elektróny vzorkou prešli v dostatočnom počte, musí byť vzorka veľmi tenká, rádovo typicky do 100 nm (v závislosti od materiálu a typu pozorovania).

Pri prechode vzorkou časť elektrónov prejde bez výraznej zmeny smeru, časť sa rozptýli elasticky a časť neelasticky. Práve rozdelenie intenzity medzi tieto zložky a ich vzájomné vzťahy určujú kontrast TEM obrazu. Dôležitou výhodou TEM oproti SEM je, že okrem samotného obrazu možno pozorovať aj difrakčný obrazec (difraktogram), ktorý nesie informáciu o kryštálickej štruktúre a orientácii materiálu.

Ak elektrónový lúč dopadá na kryštalickú látku, elektróny sa rozptyľujú na periodicky usporiadaných atómoch kryštálovej mriežky. Keďže elektróny majú vlnové vlastnosti, rozptýlené elektrónové vlny sa navzájom skladajú a interferujú. Pre niektoré smery rozptylu sa ich fázy zosúladiť a nastane konštruktívna interferencia, takže v difraktograme pozorujeme intenzívny bod. V iných smeroch sa vlny skladajú deštruktívne a intenzita je potlačená. O tom, či bude interferencia konštruktívna alebo deštruktívna, rozhoduje dráhový rozdiel rozptýlených vln. Z geometrie rozptylu na atómových rovinách kryštálovej mriežky (obr. 9) vyplýva Braggova podmienka

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

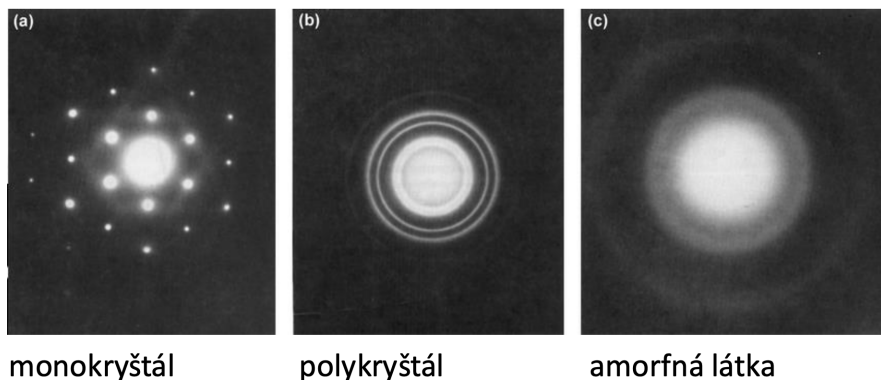
kde d je vzdialenosť mriežkových rovin, θ Braggov uhol, λ vlnová dĺžka elektrónu a n celé číslo. Pri jej splnení vzniká konštruktívna interferencia a v difraktograme sa objaví difrakčné maximum.



Obrázek 9: Difrakcia elektrónu na kryštálovej mriežke.

Difraktogram poskytuje informáciu o vnútornej štruktúre materiálu, najmä o stupni kryštalinity, medzirovinných vzdialenostiach a často aj o fázovom zložení vzorky. Z polohy difrakčných maxím možno pomocou Braggovej podmienky určiť medzirovinné vzdialenosti a štruktúru vzorky, zatiaľ čo ich intenzita a šírka nesú informáciu o usporiadaní atómov, prípadnej preferenčnej orientácii kryštálov, veľkosti kryštálov a mikrodeformáciách. Intenzitu a šírku jednotlivých bodov tiež ovplyvňujú efekty ako teplotné kmity, poruchy a pod.

Charakter difraktogramu sa pritom výrazne líši podľa typu vzorky. Pri monokryštáli, tj. vzorke tvorenej jedným súvislým kryštálom s jednotnou orientáciou kryštálovej mriežky v celom pozorovanom objeme, vznikajú difrakčné podmienky len pre presne definované orientácie kryštálu, preto sa difrakčný obrazec prejaví ako súbor diskretných bodových reflexií, ktorých poloha a symetria priamo súvisia so štruktúrou a orientáciou kryštálu. Pri polykryštalickej vzorke s náhodnou orientáciou veľkého množstva drobných zŕn sa pre každú rodinu mriežkových rovín nájdu zrná spĺňajúce Braggovu podmienku a difrakcia sa preto na 2D detektore prejaví ako Debyeho–Scherrerove kružnice. Naopak, pri amorfných látkach chýba dlhodobé periodické usporiadanie, takže nevznikajú ostré Braggove reflexie a difraktogram obsahuje len široké difúzne maximá. Príklady jednotlivých typov difraktogramov sú uvedené na obr. 10.



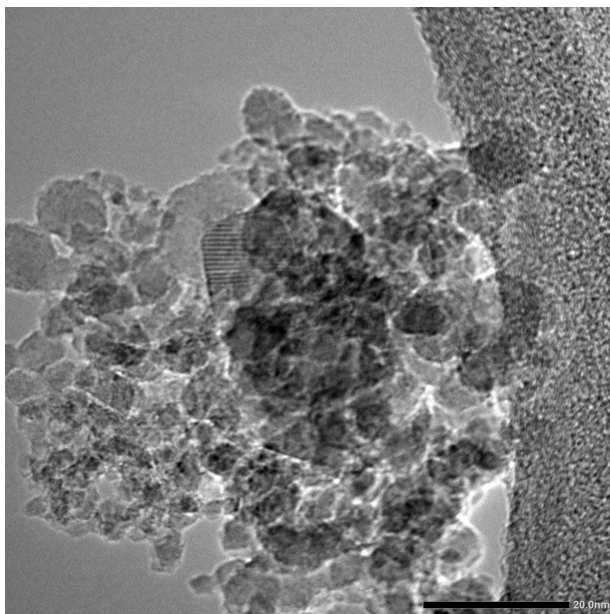
Obrázek 10: Difraktogram pre monokryštalickú, polykryštalickú a amorfnú vzorku.¹²

Kontrast v TEM obraze môže mať viacero pôvodov. Jedným z nich je rozptyľový kontrast, ktorý súvisí s tým, že časť elektrónov sa počas prechodu vzorkou odchyľí z pôvodného smeru alebo stratí energiu, a preto sa nepodieľa rovnakou mierou na tvorbe obrazu. Hrubšie oblasti vzorky alebo oblasti s vyšším priemerným protónovým číslom prvkov rozptyľujú elektróny intenzívnejšie, takže sa v obraze často javia tmavšie. Tento typ kontrastu je dôležitý najmä pri nehomogénnej hrúbke vzorky alebo pri rozdieloch v zložení.

Ďalším významným mechanizmom je difrakčný kontrast, ktorý vzniká pri elastickom rozptyle elektrónov na kryštálovej mriežke. Jas jednotlivých oblastí vzorky potom závisí od toho, či spĺňajú podmienku pre difrakciu pri zvolenom nastavení mikroskopu. Difrakčný kontrast je preto citlivý na orientáciu kryštálov, prítomnosť porúch mriežky, hranice zŕn, dvojčatenie alebo deformácie a je veľmi užitočný pri štúdiu mikroštruktúry kryštalických materiálov.

¹²M. Karlík, Transmisní elektronová mikroskopie: principy a aplikace. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2004. ISBN 80-01-02978-0.

Vo vysokorozlišovacom TEM (HRTEM) sa môže uplatniť aj fázový kontrast, ktorý vzniká interferenciou elektrónových vln s rôznou fázou po prechode vzorkou. Pri vhodných zobrazovacích podmienkach možno v HRTEM pozorovať aj periodické usporiadanie kryštálu vo forme radov atómov (presnejšie radov atómových stĺpcov v smere projekcie), čo umožňuje veľmi detailné štúdium štruktúry materiálu. Interpretácia HRTEM obrazov je však náročnejšia a závisí od zobrazovacích podmienok. Príklad HRTEM snímky sa nachádza na obrázku 11.



Obrázek 11: Snímka z TEM s vysokým rozlíšením (HRTEM).

Obrázky k úlohe

S využitím SEM snímky (BSE) a modelového EDX spektra určte, ktoré chemické prvky sa v látke nachádzajú a ktoré oblasti vzorky im zodpovedajú. Čo ešte na snímke pozorujete a ako by sa reálne EDX spektrum malo líšiť od modelového? Všetky svoje tvrdenia podrobne zdôvodnite.

Elena Chocholaková

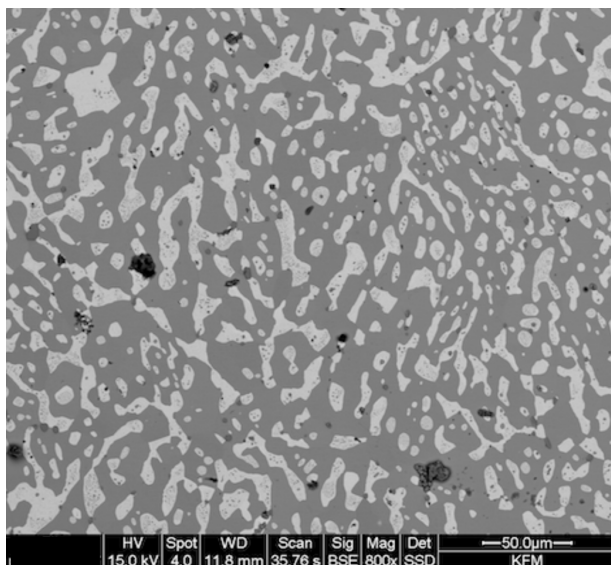
elena.chocholakova@fykos.cz

Lukáš Létal

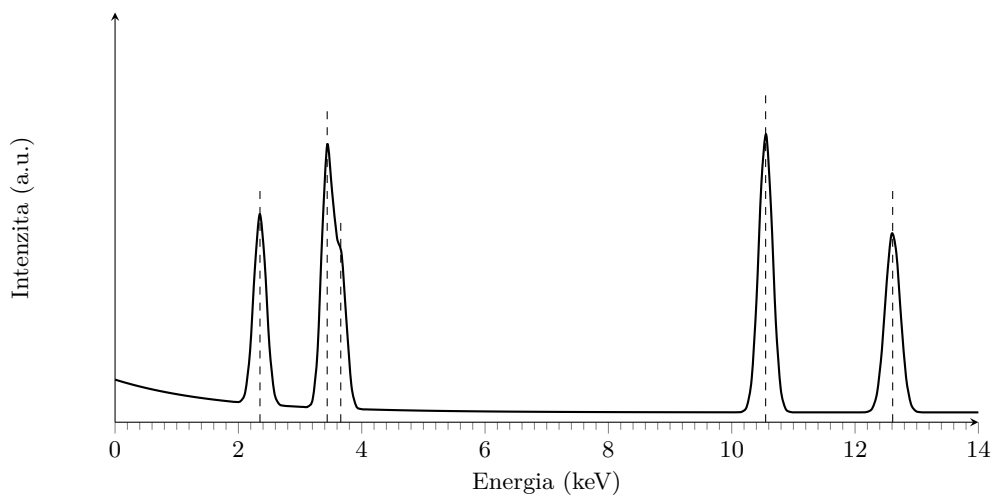
lukas.letal@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků. Realizace projektu byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.



Obrázek 12: SEM snímka, BSE signál.



Obrázek 13: Modelové EDX spektrum.