



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
KATEDRA ELEKTROTECHNOLOGIE

**Analýza struktúry kovov s využitím transmisného
elektrónového mikroskopu**

**Structural Analysis of Metallic Materials Using
Transmission Electron Microscope**

Bakalárska práca

Študijný program: Elektrotechnika, energetika a management
Študijný odbor: Aplikovaná elektrotechnika

Vedúci práce: Ing. Martin Němec

Miroslav Domankuš

Praha 2016

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická

katedra elektrotechnologie

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Miroslav Domankuš**

Studijní program: Elektrotechnika, energetika a management

Obor: Aplikovaná elektrotechnika

Název tématu: **Analýza struktury kovových materiálů s využitím transmisního elektronového mikroskopu**

Pokyny pro vypracování:

1. Teorie difrakce elektronového záření na krystalické mřížce pevných látek
2. Příprava vzorků vybraného materiálu pro transmisní elektronovou mikroskopii
3. Vyhodnocení struktury vybraného materiálu z difrakčního obrazu

Seznam odborné literatury:

- [1] D. B. Williams, C. B. Carter. Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science. Springer (1996)
- [2] M. Karlík. Úvod do Transmisní elektronové mikroskopie, ČVUT (2011)

Vedoucí: Ing. Martin Němec

Platnost zadání: do konce letního semestru 2016/2017

L.S.

Ing. Karel Dušek, Ph.D.
vedoucí katedry

prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.
děkan

V Praze dne 30. 3. 2016

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací. Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu §60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne 23. 5. 2016

Miroslav Domankuš

Pod'akovanie

Chcem sa poďakovať Skupine objemových nanomateriálov a rozhraní Fyzikálneho ústavu Akadémie vied ČR za poskytnutie možnosti spolupráce pri písaní tejto práce a vedúcemu práce Ing. Martinovi Němcovi za cenné rady a odovzdané znalosti.

Abstrakt

Práca popisuje teóriu difrakcie elektrónového zväzku na kryštálovej mriežke pevných látok a techniky používané na prípravu vzoriek pre transmisnú elektrónovú mikroskopiu. Štruktúra binárnej horčíkovej zliatiny so zložením Mg–6wt.%Zn bola analyzovaná pomocou techniky svetlého poľa vo svetelnom mikroskope a následne pomocou techník difrakcie so selekčnou clonou a svetlého poľa v transmisnom elektrónovom mikroskope. Pomocou difrakčných obrazcov bola identifikovaná sekundárna intermediárna fáza $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$, ktorá sa vyskytuje v podobe mikročastíc v α -Mg matici.

Kľúčové slová

Elektrónová difrakcia, transmisný elektrónový mikroskop, MgZn, $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$

Abstract

The thesis describes the theory of electron diffraction on crystal lattices and several techniques that are used to prepare samples for the transmission electron microscope. The structure of a binary magnesium alloy with composition Mg–6wt.%Zn was analysed using bright field technique in a light microscope and subsequently using selected area electron diffraction technique and bright field technique in a transmission electron microscope. The secondary intermetallic phase $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ was identified in a form of microparticles in the α -Mg matrix by analysis of diffraction patterns.

Keywords

Electron diffraction, transmission electron microscope, MgZn, $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$

Obsah

Zoznam obrázkov	9
Zoznam tabuliek	10
1 Teória difrakcie elektrónového žiarenia	11
1.1 Úvod	11
1.2 Difrakcia	11
1.3 Kryštalová mriežka pevných látok (priama mriežka)	12
1.3.1 Bravaisove mriežky	12
1.3.2 Kryštalové roviny	14
1.3.3 Kryštalová zóna	14
1.3.4 Indexy v hexagonálnej mriežke	14
1.4 Reciproká mriežka	15
1.5 Kinematická teória difrakcie	16
1.5.1 Difrakcia elektrónov ako elastický rozptyl	16
1.5.2 Predpoklady	16
1.5.3 Difrakčná podmienka	17
1.5.4 Zachovanie hybnosti pri difrakcii	18
1.5.5 Ewaldova konštrukcia	18
1.5.6 Braggov zákon	19
1.5.7 Amplitúda rozptýlenej vlny	19
1.5.8 Výpočet štruktúrneho faktora mriežok	20
1.6 Dynamická teória difrakcie	21
1.7 Difrakcia v TEM	22
1.7.1 Vlnová dĺžka elektrónu	22
1.7.2 Efekt tenkej vzorky	23
1.7.3 Ewaldova konštrukcia v TEM	24
1.7.4 Difrakčné techniky	25
1.7.5 Vytvorenie difrakčného obrazca v TEM a dĺžka kamery	26
1.8 Porovnanie difrakcie elektrónov s difrakciou iných druhov žiarenia	28
1.8.1 Röntgenové žiarenie	28
1.8.2 Neutróny	29
2 Príprava vzoriek vybraného materiálu pre TEM	30
2.1 Požiadavky na vzorky	30
2.2 Metódy prípravy 3 mm diskov pre TEM	30
2.2.1 Rezanie	30
2.2.2 Stenčovanie plátku	32
2.2.3 Odber diskov	32
2.2.4 Finálne stenčovanie	32

2.3	Príprava vzoriek vybraného materiálu	34
2.3.1	Použitý materiál	34
2.3.2	Vzorka pre metalografické pozorovanie	34
2.3.3	Vzorky pre transmisnú elektrónovú mikroskopiu	34
3	Vyhodnotenie štruktúry vybraného materiálu	36
3.1	Mikroštruktúra	36
3.2	Pozorovanie v TEM	36
3.3	Vyhodnotenie difrakčného obrazca	38
3.3.1	Matrica	38
3.3.2	Častica sekundárnej fázy	39
4	Záver	41
5	Zdroje	43

Zoznam obrázkov

1.1	Definícia uhlov v kryštálovej mriežke a indexov (hkl). Zdroj: [8] a [7]	14
1.2	Schéma kryštálovej zóny a hexagonálnej mriežky. Zdroj: [9]	15
1.3	Rozptyl na rade atómov.	17
1.4	Dvozmerná Ewaldova konštrukcia	19
1.5	Odvozenie Braggovho zákona	20
1.6	Pravouhlý kryštál. Zdroj: [7]	24
1.7	Graf funkcie $f(s)$	25
1.8	Ewaldova konštrukcia pri rozšírení bodov reciprokej mriežky. Zdroj: [3]	26
1.9	Laueho zóny. Zdroj: [7]	26
1.10	Vytvorenie difrakčného obrazca v TEM	27
1.11	Difrakčné obrazce získané v 100 kV TEM. Zdroj: [2]	27
1.12	Röntgenové difrakčné obrazce. Zdroj: [10]	28
1.13	Príklad neutrónového difrakčného obrazca. Zdroj: [11]	29
2.1	Kotúčová a drôtová píla. Zdroj: [12] a [13]	31
2.2	Prístroj GF AgieCharmilles FI 240 SLP. Zdroj: [14]	32
2.3	Gatan vyrážačka a disc grinder. Zdroj: [15] a [16]	33
2.4	Iónová leštička Gatan 691 PIPS a polarizačná krivka. Zdroj: [18]	33
2.5	Ingot a vzorka pre metalografické pozorovanie	34
2.6	Plátky	35
2.7	Prípravok na brúsenie s mikrometrickým posuvom	35
2.8	Disky	35
3.1	Mikroštruktúra	36
3.2	Matrica zobrazená vo svetlom poli	37
3.3	Častica sekundárnej fázy zobrazená vo svetlom poli	37
3.4	Difrakčný obrazec z matrice	38
3.5	Difrakčný obrazec z častice	39
3.6	Fázový diagram Mg–Zn. Zdroj: [20]	40
3.7	Model štruktúry Mg ₂₁ Zn ₂₅ . Zdroj: [21]	40

Zoznam tabuliek

1.1	Bravaisove mriežky. Zdroj: [6]	13
1.2	Výpočet vlnových dĺžok	23

1 Teória difrakcie elektrónového žiarenia na kryštálovej mriežke pevných látok

1.1 Úvod

Prvým nástrojom na presnú analýzu kryštálovej štruktúry pevných látok sa stala difrakcia röntgenového žiarenia na kryštálovej mriežke, ktorú ako prvý pozoroval Laue v roku 1912 [1]. Táto technika sa stala bežným nástrojom na analýzu materiálov a určovanie ich kryštálovej štruktúry s vysokou presnosťou.

V roku 1927 bola pozorovaná prvá difrakcia elektrónov [2], čo bolo potvrdením de Broglieho teórie z roku 1924, keď vo svojej práci *Recherches sur la théorie des quanta* uviedol teóriu o vlnových vlastnostiach elektrónov. Tento objav taktiež ukazuje možnosť analýzy štruktúry materiálov pomocou elektrónovej difrakcie. Táto možnosť sa postupne stala reálnou s konštrukciou prvého elektrónového mikroskopu v roku 1932 [2]. Elektrónová difrakcia pomocou techniky difrakcie so selekčnou clonou z roku 1947 bola dlho jedinou používanou technikou a bola považovaná za slabší a nepresnejší nástroj na analýzu kryštálovej štruktúry v porovnaní s röntgenovým žiarením. Napriek tomu sa táto technika používa kvôli jej niektorým výhodám oproti röntgenovému žiareniu. Medzi tieto výhody patrí napríklad možnosť získania difrakčného signálu z veľmi malej oblasti vzorky a možnosť súčasného zobrazenia vzorky v mikroskope [3].

Difrakciu elektrónov je dnes možné pozorovať hlavne v transmisnom elektrónovom mikroskope (skr. TEM) alebo v skenovacom elektrónovom mikroskope (skr. SEM), kde difrakcia je jedným z módov funkcie týchto mikroskopov.

Táto práca sa bude venovať teórii difrakcie žiarenia na kryštálovej mriežke pevných látok so zameraním hlavne na difrakciu elektrónov v transmisnom elektrónovom mikroskope, príprave vzoriek pre pozorovanie v TEM a následne analýze štruktúry pripravenej kovovej vzorky.

1.2 Difrakcia

Pojem *difrakcia* (ohyb) vo všeobecnosti označuje interakciu vlny s akoukoľvek prekážkou [2]. Difraktovaná vlna zahýba za prekážkou do oblasti geometrického tieňa, pričom nedochádza k lomu ani odrazu [4].

Difrakcia žiarenia na kryštálovej mriežke pevných látok môže byť použitá na skúmanie ich štruktúry. Na to je však potrebné, aby vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia bola menšia alebo zrovnateľná s mriežkovou konštantou skúmaného materiálu. Pri dopade žiarenia s dostatočne malou vlnovou dĺžkou na kryštálovú mriežku pevných látok vznikajú *difrakčné obrazce* dôsledkom konštruktívnej a deštruktívnej interferencie difraktovaných vln. Pri použití väčších vlnových dĺžok - napr. svetelných, dochádza len k svetelnému lomu [6].

Na skúmanie kryštálovej mriežky pevných látok sa ako dopadajúci zväzok používa *röntgenové žiarenie*, *elektróny* alebo *neutróny*. Na popis každého z týchto zväzkov môže byť použitý buď časticový, alebo vlnový popis (časticovo-vlnový dualizmus). Prevodný vzťah medzi parametrami častice (energia častice E , hybnosť častice \mathbf{p}) a parametrami odpovedajúcej vlny (frekvencia f ,

vlnový vektor \mathbf{k}) je

$$\begin{pmatrix} E \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} = h \begin{pmatrix} f \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

kde h je Planckova konštanta.¹

1.3 Kryštalová mriežka pevných látok (priama mriežka)

Podľa usporiadania atómov sa pevné látky rozdeľujú na *kryštalické* a *amorfné*. V ideálnej kryštalickej látke je rozmiestnenie atómov (alebo určitého zoskupenia atómov) periodické vo všetkých smeroch. V ideálnej amorfnej látke neexistuje žiadne periodické usporiadanie. Kryštalické látky sa ďalej delia na *monokryštalické* a *polykryštalické*. Monokryštal má v celom svojom objeme rovnaké usporiadanie atómov. Polykryštal sa skladá z oblastí, vo vnútri ktorých je usporiadanie atómov pravidelné, no vzájomná orientácia týchto oblastí sa líši. Tieto oblasti v polykryštalickom materiáli sa nazývajú *zrná* [5].

Kryštalová mriežka je priradenie bodu každému atómu v kryštáli alebo každému zoskupeniu atómov v kryštáli – toto zoskupenie sa potom nazýva *báza*. V nekonečnej kryštalovej mriežke sú všetky body ekvivalentné a počiatok je teda možné zvoliť v ľubovoľnom bode mriežky. Polohu m -tého bodu mriežky určuje polohový vektor

$$\mathbf{r}_m = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (1.2)$$

kde u, v, w sú celé čísla a vektory $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ sa nazývajú *základné vektory kryštalovej mriežky*. Veľkosti základných vektorov a, b, c sa nazývajú *mriežkové konštanty*. Rovnobežnosť určený základnými vektormi mriežky sa nazýva *primitívna bunka*. Na každú primitívnu bunku pripadá jeden bod kryštalovej mriežky. Bunky, na ktoré pripadá jeden alebo viac bodov kryštalovej mriežky, sa nazývajú *elementárne bunky*.

Jeden bod kryštalovej mriežky môže taktiež predstavovať zoskupenie atómov, ktoré sa nazýva *báza*. Priradením bázy do každého bodu kryštalovej mriežky vznikne pôvodná kryštalová štruktúra. Poloha jednotlivých atómov \mathbf{R}_i môže byť vyjadrená ako

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_i \quad (1.3)$$

kde \mathbf{r}_i je polohový vektor atómu so začiatkom v bode kryštalovej mriežky s polohovým vektorom \mathbf{r}_m a

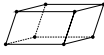

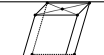
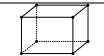
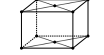
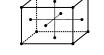

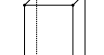

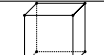



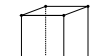
$$\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a} + y_i\mathbf{b} + z_i\mathbf{c} \quad (1.4)$$

kde $0 \leq x_i, y_i, z_i \leq 1$ [6], [7].

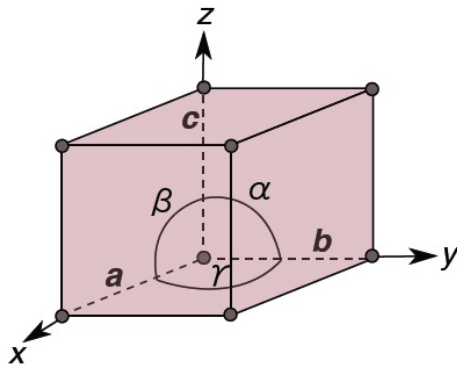
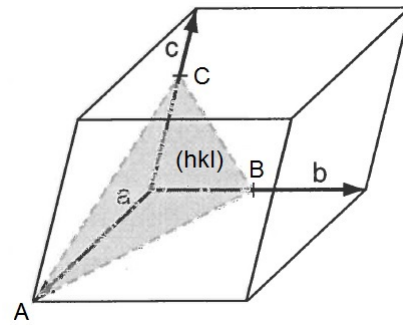
1.3.1 Bravaisove mriežky

Množina operácií, ktoré môžu byť vykonané v bode kryštalovej mriežky tak, že je mriežka prevedená v samu seba, sa nazýva *bodová grupa mriežky*. Týmito operáciami môžu byť rotácia, zrkadlenie alebo inverzia (rotácia o π a následné zrkadlenie podľa roviny kolmej na rotačnú os). Podľa bodových grúp sa rozlišuje 14 typov kryštalových mriežok, ktoré sa nazývajú *Bravaisove mriežky*. Bravaisove mriežky sa ďalej rozdeľujú do siedmich sústav podľa typu elementárnej mriežky (Tab. 1.1) [6].

¹V tejto práci je používaná konvencia, podľa ktorej je veľkosť vlnového vektora $|\mathbf{k}| = 1/\lambda$. Vektor \mathbf{k} býva podľa iných konvencií definovaný tak, že jeho veľkosť je $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$. Potom by mali rovnice (1.1) tvar $E = \hbar\omega$ a $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, kde \hbar je redukovaná Planckova konštanta ($\hbar = h/2\pi$) a $\omega = 2\pi f$ je kruhová frekvencia.

Sústava	Parametre elementárnej bunky	Typy mriežok	
triklinická	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	prostá	
monoklinická	$a \neq b \neq c$ $\beta = \gamma = 90^\circ \neq \alpha$	prostá	
		bázicky centrovaná	
ortorombická	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	prostá	
		bázicky centrovaná	
		plošne centrovaná	
		priestorovo centrovaná	
tetragonálna	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	prostá	
		priestorovo centrovaná	
kubická	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	prostá (sc)	
		plošne centrovaná (fcc)	
		priestorovo centrovaná (bcc)	
trigonálna	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	prostá	
hexagonálna	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	prostá	

Tab. 1.1: Bravaisove mriežky. Skratky pre kubické mriežky: *sc* z angl. simple cubic, *fcc* z angl. face centered cubic a *bcc* z angl. body centered cubic. Uhly α , β , γ sú definované podľa Obr. 1.1a. Zdroj: [6]

(a) Definícia uhlov α , β , γ . Zdroj: [8](b) Rovina (hkl) pretína elementárnu bunku. Rovina pretína osi v bodoch A , B , C . Zdroj: [7]

Obr. 1.1

1.3.2 Kryštálové roviny

Roviny v kryštálovej mriežke sa označujú pomocou Millerových indexov. Na Obr. 1.1b je zobrazená elementárna bunka určená základnými vektormi \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} a rovina, ktorá pretína osi elementárnej bunky v bodoch A , B , C . Millerove indexy dostaneme tak, že priesečníky roviny s osami elementárnej bunky vyjadríme ako násobky mriežkových konštánt a , b , c – napr. pa , qb , rc . Ďalej určíme prevrátenú hodnotu koeficientov p , q , r . Takto získané koeficienty vynásobíme ich najmenším spoločným menovateľom, aby sme odstránili zlomky, čím získame indexy h , k , l . Tieto indexy sa nazývajú Millerove indexy a bývajú zapisované bez čiarok v okrúhlej zátvorke ako (hkl) . Ak je niektorý z indexov záporný, znamienko mínus sa zapisuje nad index – napr. $(\bar{h}kl)$. Pokiaľ rovina nepretína niektorú z osí, tak je jej odpovedajúci Millerov index rovný nule [2], [7].

1.3.3 Kryštálová zóna

Smery v kryštálovej mriežke sa označujú indexmi v hranatých zátvorkách – napr. $[uvw]$. Smer $[uvw]$ je určený vektorom $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$.

Kryštálová zóna v kryštáli je množina rovín, ktoré obsahujú spoločný smer (Obr. 1.2a). Pre každú rovinu (hkl) zo zóny určenej smerom $[uvw]$ musí platiť

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1.5)$$

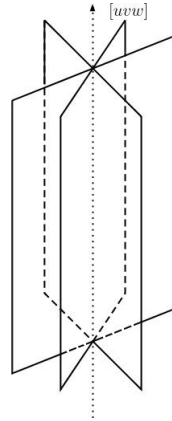
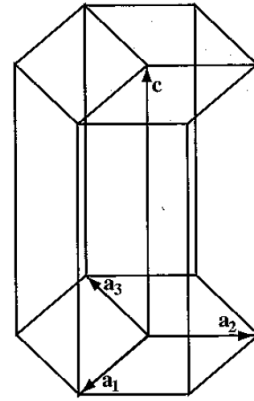
Táto rovnica je len matematickým vyjadrením toho, že vektor, ktorý určuje smer $[uvw]$ leží v rovine (hkl) (význam indexov (hkl) – viz. Kap. 1.4) [9].

1.3.4 Indexy v hexagonálnej mriežke

V hexagonálnej mriežke sa na označovanie rovín a smerov používa štvorindexový zápis $(hkil)$. V mriežke sa zavádzajú štyri osi podľa Obr. 1.2b. Pre takto zavedené osi platí $\mathbf{a}_3 = -\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1$ a index i teda musí byť v štvorindexovom zápise súčtom záporných hodnôt indexov h a k .

Takýto zápis má výhodu v tom, že označenie kryštalografických rovín je prehľadnejšie. Napríklad roviny (110) a $(\bar{2}10)$ sú v hexagonálnej mriežke kryštalograficky ekvivalentné, čo nie je z trojindexového zápisu na prvý pohľad vidieť. V štvorindexovom zápise sú indexy týchto rovín $(11\bar{2}0)$ a $(\bar{2}110)$ a z tohto zápisu je už patrné, že ide o ekvivalentné roviny.

Vzorce na prepočet indexov z trojindexového do štvorindexového zápisu a naopak uvádzajú napríklad [7] a [9].

(a) Schéma kryštálovej zóny $[uvw]$.

(b) Definícia osí v hexagonálnej mriežke. Zdroj: [9]

Obr. 1.2

1.4 Reciproká mriežka

Na zjednodušenie práce s kryštálovými rovinami sa zavádza tzv. *reciproká mriežka* v reciprokom priestore s jednotkou vzdialenosti $[\text{m}^{-1}]$. V reciprokom priestore majú Millerove indexy roviny význam súradníc vektora, ktorý je kolmý na túto rovinu. Každý vektor reciprokej mriežky je normálovým vektorom roviny priamej mriežky a veľkosť tohto vektora je prevrátenou hodnotou medzirovinnej vzdialenosti príslušných rovín. Vektory reciprokej mriežky teda reprezentujú roviny v kryštálovej mriežke [2].

Vektory reciprokej mriežky sú v tejto práci označované \mathbf{g} alebo \mathbf{g}_{hkl} a môžu byť vyjadrené pomocou základných vektorov reciprokej mriežky \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^*

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (1.6)$$

Základné vektory reciprokej mriežky vyjadrené pomocou vektorov priamej mriežky sú [7]

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})} \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b})} \quad (1.7)$$

Veľkosť takto zavedeného vektora $\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ je rovná prevrátenej hodnote vzdialenosti medzi rovinami (hkl) . Vzdialenosť medzi rovinami (hkl) je rovná skalárnemu súčinu akéhokoľvek vektora končiaceho na rovine (hkl) a jednotkového vektora rovnobežného s \mathbf{g}_{hkl} [9]. Napr.

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \frac{\mathbf{g}_{hkl}}{|\mathbf{g}_{hkl}|} = \frac{1}{h|\mathbf{g}_{hkl}|} \mathbf{a} \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = \frac{1}{|\mathbf{g}_{hkl}|} \quad (1.8)$$

$$|\mathbf{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (1.9)$$

Vektory reciprokej mriežky reprezentujú roviny priamej mriežky, ale majú aj iný fyzikálny význam, ktorý súvisí s periodicitou určitých parametrov nekonečnej kryštálovej mriežky. Pre difrakciu elektrónov je podstatným parametrom *periodický kryštálový potenciál*. Kryštálový potenciál je súčet atómových potenciálov všetkých atómov v kryštáli.

Keďže sú atómy v kryštáli usporiadané pravidelne, je kryštálový potenciál periodická veličina a môže byť rozvinutý do Fourierovej rady [8]

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.10)$$

kde $V(\mathbf{r})$ je kryštálový potenciál v bode určenom polohovým vektorom \mathbf{r} a $V_{\mathbf{G}}$ sú koeficienty Fourierovej rady prislúchajúce vektorom \mathbf{G} . Dovolené hodnoty vektora \mathbf{G} sa dajú určiť z invariantnosti kryštálovej mriežky pri translácii.

Kryštálová mriežka určená základnými vektormi \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} je invariantná pri translácii $\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, kde u , v , w sú celé čísla [6]. To znamená, že mriežka sa javí pri pozorovaní z bodu $\mathbf{r} + \mathbf{T}$ rovnako ako pri pozorovaní z bodu \mathbf{r} , a teda platí

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (1.11)$$

Po dosadení (1.11) do (1.10)

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) = V(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

Aby bola táto rovnica splnená, musí byť $\exp(2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) = 1$, čo bude platiť, ak $\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}$ bude celé číslo. Exponent exponenciály musí byť bezrozmerný, a pretože je vektor \mathbf{T} vyjadrený v jednotkách [m], je rozmer vektora \mathbf{G} [m^{-1}]. Ide teda o vektor v reciprokom priestore, ktorý môže byť vyjadrený pomocou základných vektorov reciprokej mriežky \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* ako $\mathbf{G} = p\mathbf{a}^* + q\mathbf{b}^* + r\mathbf{c}^*$. Z toho

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{T} = (p\mathbf{a}^* + q\mathbf{b}^* + r\mathbf{c}^*) \cdot (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) \quad (1.13)$$

$$= pu + qv + rw, \quad (1.14)$$

Podmienka celočíselnosti skalárneho súčinu vektorov \mathbf{G} a \mathbf{T} musí byť splnená pre všetky celočíselné hodnoty koeficientov u , v , w . Aby bola táto podmienka splnená, musia teda byť celočíselné i koeficienty p , q , r . Vektory \mathbf{G} sú teda vektormi reciprokej mriežky a majú význam priestorových frekvencií kryštálového potenciálu [7].² Preto býva reciproký priestor nazývaný aj *Fourierov priestor*.

1.5 Kinematická teória difrakcie

1.5.1 Difrakcia elektrónov ako elastický rozptyl

Difrakcia je špeciálnym druhom *elastického rozptylu* elektrónov na kryštálovej mriežke. Pri elastickom rozptyle elektróny *ne strácajú energiu*. Pri neelastickom rozptyle elektróny strácajú energiu, a táto interakcia môže byť sprevádzaná niektorým z javov ako: emitovanie charakteristického röntgenového žiarenia, emitovanie Augerových elektrónov, emitovanie brzdného žiarenia (angl. Bremsstrahlung X-rays), excitovanie plazmónov alebo fonónov, emitovanie sekundárnych elektrónov atď. Niektoré z týchto neelastických interakcií vytvárajú signály, ktoré sú užitočné pre ďalšiu analýzu vzorky. Neelastické interakcie majú tiež za následok poškodzovanie vzorky [2].

Pri popise týchto interakcií považujeme elektrón buď za *časticu*, alebo za *vlnu*. K popisu difrakcie musíme elektrón považovať za vlnu. Keďže difrakcia je elastický rozptyl, bude podľa rovnice (1.1) vlnová dĺžka dopadajúceho a difraktovaného elektrónu rovnaká.

1.5.2 Predpoklady

Pri odvodzovaní kinematickej teórie budeme predpokladať, že [7]

1. rozptyl je *elastický*
2. rozptyl je *koherentný*

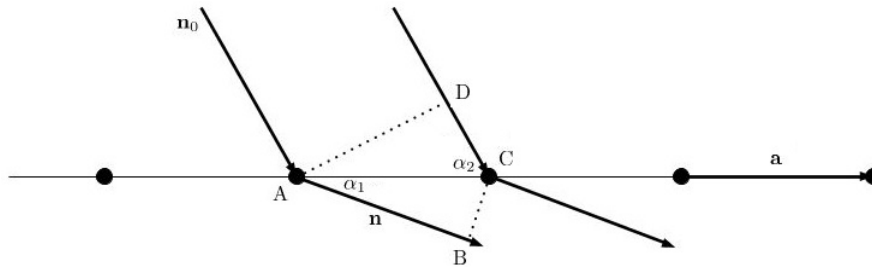
²Priestorová frekvencia funkcie $\exp(2\pi \mathbf{x}_0 \cdot \mathbf{X}_f)$ je vektor \mathbf{X}_f . Zložky tohto vektora sú priestorové frekvencie v smeroch jednotlivých osí. Vektor \mathbf{x}_0 je základná perióda funkcie. [7]

3. rozptyl na jednom atóme je taký slabý, že ďalší rozptyl už rozptýlenej vlny je zanedbateľný (*prvá Bornova aproximácia*)
4. všetky atómy vzorky sú ožarované *rovnakou intenzitou*

Kinematická teória dobre reprezentuje geometriu difrakcie, no pre elektróny v TEM vo väčšine prípadov nebývajú splnené všetky uvedené predpoklady. To závisí od mnohých faktorov (napr. atómové číslo Z difraktujúcich atómov, hrúbka vzorky), všeobecne však platí, že čím je hrúbka vzorky menšia, tým viac je prvá Bornova aproximácia opodstatnená [2].

Keďže elektróny interagujú so vzorkou veľmi silno prostredníctvom Coulombovej interakcie, v TEM nebudú splnené hlavne podmienky 3. a 4. [7].

1.5.3 Difrakčná podmienka



Obr. 1.3: Rozptyl na rade atómov.

Rozptyl na rade atómov Budeme uvažovať rozptyl na rade atómov, ktorých vzájomné vzdialenosti sú a (Obr. 1.3). Na rad atómov dopadá vlna a po rozptyle je vychýlená z pôvodného smeru. Dráhový rozdiel Δl vlny difraktovanej atómom v bode A a vlny difraktovanej atómom v bode C musí byť pri konštruktívnej interferencii rovný vlnovej dĺžke λ alebo jej celočíselnému násobku $h\lambda$. Podľa Obr. 1.3 je dráhový rozdiel

$$\Delta l = AB - CD = a \cos \alpha_1 - a \cos \alpha_2 \quad (1.15)$$

Z toho pre konštruktívnu interferenciu dostávame podmienku

$$a(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) = h\lambda \quad (1.16)$$

S využitím $\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}_0 = a \cos \alpha_1$ a $\mathbf{a} \cdot \mathbf{n} = a \cos \alpha_2$, kde \mathbf{n}_0 je jednotkový vektor v smere dopadajúcej vlny a \mathbf{n} je jednotkový vektor v smere difraktovanej vlny, môžeme vzťah prepísať ako

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) = h\lambda \quad (1.17)$$

Pomocou vlnových vektorov dopadajúcej vlny $\mathbf{k}_0 = \frac{1}{\lambda} \mathbf{n}_0$ a difraktovanej vlny $\mathbf{k} = \frac{1}{\lambda} \mathbf{n}$ (predpokladáme, že dopadajúca a difraktovaná vlna majú rovnakú vlnovú dĺžku, teda že ide o elastický rozptyl) môžeme (1.17) upraviť

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = h \quad (1.18)$$

$$\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = h \quad (1.19)$$

kde $\Delta \mathbf{k}$ je rozdiel vektorov \mathbf{k} a \mathbf{k}_0 [7].

Difrakčná podmienka v trojrozsmernej kryštálovej mriežke V trojrozsmernej kryštálovej mriežke určenej základnými vektormi \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} musí byť splnená podmienka (1.19) v smere každého základného vektora [6]. Splnené teda musia byť tri podmienky

$$\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = h \quad \mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{k} = k \quad \mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{k} = l, \quad (1.20)$$

kde h , k , l sú celé čísla. Tieto tri rovnice sa nazývajú *Laueho podmienky*. Ku konštruktívnej interferencii teda dochádza, ak má rozdiel vektorov \mathbf{k} a \mathbf{k}_0 takú hodnotu, aby boli splnené Laueho podmienky. Vektor $\Delta \mathbf{k}$ má rozmer $[\text{m}^{-1}]$, takže je to vektor v reciprokom priestore, ktorý môže byť vyjadrený pomocou vektorov reciprokeho priestoru \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^*

$$\Delta \mathbf{k} = p\mathbf{a}^* + q\mathbf{b}^* + r\mathbf{c}^*, \quad (1.21)$$

kde p , q , r sú reálne čísla. Po dosadení do (1.20) dostávame s využitím definičného vzťahu reciprokových vektorov (1.7)

$$p = h \quad q = k \quad r = l \quad (1.22)$$

$$\Delta \mathbf{k} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \mathbf{g}_{hkl} \quad (1.23)$$

Rovnica (1.23) vyjadruje, že pre splnenie difrakčnej podmienky musí byť $\Delta \mathbf{k}$ vektorom reciprokej mriežky. Difrakčnú podmienku môžeme teda zapísať jednoducho ako $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{g}_{hkl}$ [6], [7].

1.5.4 Zachovanie hybnosti pri difrakcii

Ak je splnená difrakčná podmienka pre vektor $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{g}_{hkl}$, tak platí

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}_{hkl} \quad (1.24)$$

Po vynásobení rovnice (1.24) Planckovou konštantou h dostávame

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + h\mathbf{g}_{hkl} \quad (1.25)$$

Vektory reciprokej mriežky teda vyjadrujú (po vynásobení h) dovolené *zmeny hybnosti* dopadajúcej vlny. Tieto dovolené zmeny hybnosti sú určené len kryštálovou štruktúrou a nezávisia od energie alebo od typu dopadajúceho žiarenia [9].

1.5.5 Ewaldova konštrukcia

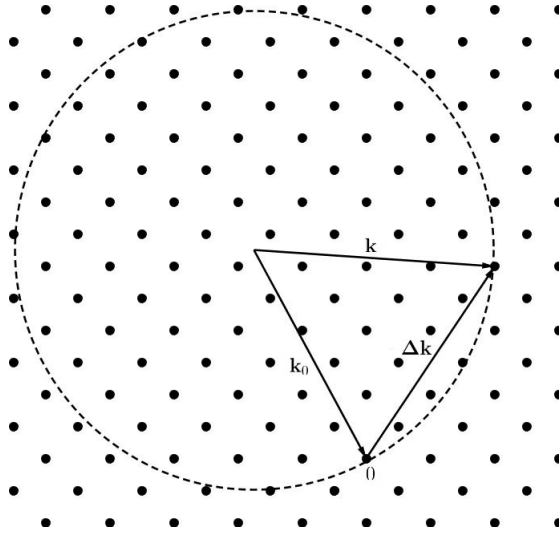
Veľkosť vlnového vektora difraktovanej vlny \mathbf{k} môže byť zapísaná ako

$$|\mathbf{k}| = k = |\mathbf{k}_0 + \Delta \mathbf{k}| = \frac{1}{\lambda} \quad (1.26)$$

Pre k^2 potom platí

$$k^2 = (\mathbf{k}_0 + \Delta \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{k}_0 + \Delta \mathbf{k}) = \frac{1}{\lambda^2} \quad (1.27)$$

Rovnica (1.27) je rovnicou guľového plášťa v reciprokom priestore so stredom v $-\mathbf{k}_0$ a polomerom $1/\lambda$. Vektory $\Delta \mathbf{k}$ sa môžu nachádzať len na tomto plášti, čo je zrejmé z toho, že sme predpokladali, že rozptyl je elastický a $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}|$. Guľový plášť definovaný rovnicou (1.27) sa nazýva *Ewaldova sféra*. Ku konštruktívnej interferencii dôjde len ak je splnená podmienka (1.23), teda ak je vektor $\Delta \mathbf{k}$ vektorom reciprokej mriežky. To znamená, že ak Ewaldova sféra pretne niektorý z bodov reciprokej mriežky, bude splnená difrakčná podmienka pre tento bod a dôjde ku konštruktívnej interferencii (Obr. 1.4) [9].



Obr. 1.4: Dvojmerná Ewaldova konštrukcia. Ewaldova kružnica pretína body reciprokej mriežky. Vektor $\Delta\mathbf{k}$ je vektorom reciprokej mriežky – je splnená difrakčná podmienka (1.23).

1.5.6 Braggov zákon

Difrakčnú podmienku je možné odvodiť z analógie difrakcie so zrkadlovým odrazom [2], [7]. Na Obr. 1.5 dopadá zväzok na roviny atómov a pri uhle dopadu θ_B sa zrkadlovo odráža. Dráhový rozdiel prvého a druhého zväzku je

$$\Delta l = AB + BC = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (1.28)$$

Podmienka konštruktívnej interferencie teda je

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad (1.29)$$

kde n je celé číslo, ktoré sa nazýva *rád interferencie*. Rovnica (1.29) sa nazýva *Braggova rovnica* alebo *Braggov zákon* (angl. Bragg's law). Rovnicu rovnakého tvaru (pre $n = 1$) môžeme odvodiť z difrakčnej podmienky (1.23) a Obr. 1.5

$$|\mathbf{g}_{hkl}| = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = 2|\mathbf{k}| \sin \theta_B = \frac{2 \sin \theta_B}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (1.30)$$

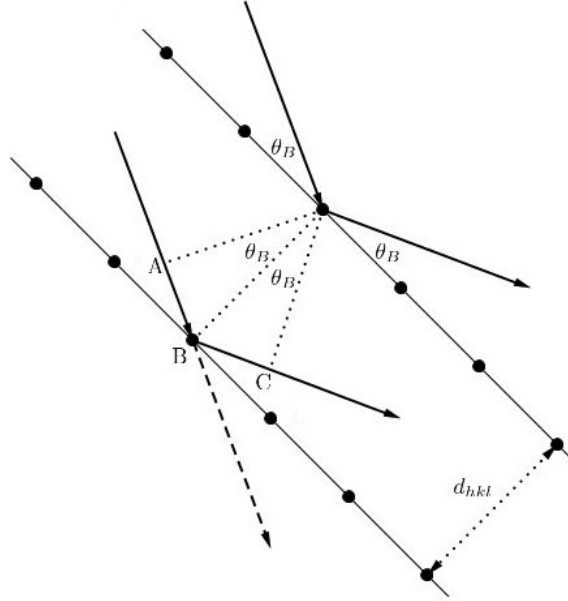
Braggova rovnica teda je len iným tvarom difrakčnej podmienky (1.23). Stopy v difrakčnom obraze bývajú označované v súlade s Braggovým zákonom ako *reflexie*. Reflexiám sa priradujú indexy hkl bez zátvoriek podľa odpovedajúcich rovín.

Rád interferencie n v Braggovej rovnici (1.29) možno interpretovať tak, že odrážajú roviny ($nh nk nl$), ktorým odpovedá reciproký vektor $n\mathbf{g}_{hkl}$. Veľkosť tohto vektora je n/d_{hkl} , takže vzdialenosť medzi rovinami je d_{hkl}/n . Tieto roviny v kryštálovej mriežke neexistujú, ale kryštálová mriežka sa chová tak, ako keby tieto roviny difraktovali. Pokiaľ budeme brať do úvahy tieto roviny, môžeme v Braggovej rovnici položiť $n = 1$ [3].

1.5.7 Amplitúda rozptýlenej vlny

Pri odvodení amplitúdy vlny rozptýlenej kryštálom uvažujeme, že každé rozptyľové centrum (atóm) je zdrojom *guľových vln* [7]. Budeme predpokladať, že vlna je rozptýlená len jedenkrát, to znamená, že rozptýlené guľové vlny už nemôžu byť znova rozptýlené na ďalšom atóme (prvá Bornova aproximácia). Vlnu rozptýlenú atómom v polohe \mathbf{R}_i označíme ψ_i

$$\psi_i(\mathbf{r}) = f_i(\theta) \frac{1}{r} \exp[i(2\pi k r - \omega t)] \quad (1.31)$$



Obr. 1.5: Zväzok dopadá na roviny atómov vzdialené o d_{hkl} a zrkadlovo sa odráža.

kde f_i je atómový rozptylový faktor atómu v polohe \mathbf{R}_i . *Atómový rozptylový faktor* je funkcia závislá na uhle rozptylu θ a vyjadruje amplitúdu rozptýlenej guľovej vlny. Člen ωt môžeme vynechať, pretože vlnová dĺžka sa pri rozptyle nemení [7]. Vlnová funkcia výslednej vlny bude súčtom vln rozptýlených každým atómom. Ak označíme počet atómov N , výsledná vlna ψ bude

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \psi_j = \quad (1.32)$$

$$= \sum_{j=1}^N f_j(\theta) \frac{1}{r} \exp(2\pi i k r) \exp(-2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) = \quad (1.33)$$

$$= \frac{1}{r} \exp(2\pi i k r) \sum_{j=1}^N f_j(\theta) \exp(-2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j) \quad (1.34)$$

Polohový vektor \mathbf{R}_j môžeme zapísať ako súčet polohového vektora bodu kryštálovej mriežky \mathbf{r}_m a polohového vektora jednotlivých atómov v báze kryštálovej mriežky \mathbf{r}_j (polohový vektor so začiatkom v bode kryštálovej mriežky).

$$\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_j \quad (1.35)$$

Po dosadení (1.35) do (1.34)

$$\psi(\Delta \mathbf{k}) = \frac{1}{r} \exp(2\pi i k r) \sum_m \exp(-2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m) \sum_j f_j(\theta) \exp(-2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1.36)$$

$$\psi(\Delta \mathbf{k}) = \frac{1}{r} \exp(2\pi i k r) L(\Delta \mathbf{k}) F(\Delta \mathbf{k}) \quad (1.37)$$

kde L sa nazýva tvarový faktor a F je štruktúrny faktor.

1.5.8 Výpočet štruktúrneho faktora mriežok

Definičný vzorec štruktúrneho faktora $F(\Delta \mathbf{k})$ je

$$F(\Delta \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}_i} f(\mathbf{r}_i) \exp(-2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (1.38)$$

kde $f(\mathbf{r}_i)$ je atómový rozptylový faktor atómu určeného polohovým vektorom \mathbf{r}_i . *Štruktúrny faktor* je ekvivalentom atómového rozptylového faktora f pre celú elementárnu bunku – je to rozptylový faktor elementárnej bunky [2].

Štruktúrny faktor elementárnej bunky dostaneme dosadením súradníc $\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a} + y_i\mathbf{b} + z_i\mathbf{c}$ jednotlivých atómov do definičného vzorca pre štruktúrny faktor. Pri splnení difrakčnej podmienky (1.23)

$$F(\mathbf{g}_{hkl}) = \sum_{\mathbf{r}_i} f(\mathbf{r}_i) \exp(-2\pi i \mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i) = \sum_j f(\mathbf{r}_j) \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (1.39)$$

sc Na elementárnu bunku štruktúry sc pripadá jeden atóm so súradnicami $\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0)$. Štruktúrny faktor sc je teda rovný atómovému rozptylovému faktoru f atómov štruktúry [7].

bcc Na elementárnu bunku bcc pripadajú dva atómy so súradnicami $\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0)$ a $\mathbf{r}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$ [7]. Po dosadení do (1.39)

$$F(\mathbf{g}_{hkl}) = f(\mathbf{r}_1) + f(\mathbf{r}_2) \exp[-\pi i(h + k + l)] \quad (1.40)$$

Ak sú atómy rovnaké, je $f(\mathbf{r}_1) = f(\mathbf{r}_2) = f$ a

$$F(\mathbf{g}_{hkl}) = f(1 + \exp[-\pi i(h + k + l)]) \quad (1.41)$$

Pokiaľ bude súčet indexov (hkl) párny, je druhý člen v zátvorke rovný jednej a výsledný štruktúrny faktor je rovný $2f$. Pokiaľ bude súčet indexov nepárny, je exponenciála rovná -1 a výsledný štruktúrny faktor je nulový.

$$\begin{aligned} F(\mathbf{g}_{hkl}) &= 2f && \text{pre } h + k + l \text{ párne} \\ F(\mathbf{g}_{hkl}) &= 0 && \text{pre } h + k + l \text{ nepárne} \end{aligned} \quad (1.42)$$

Nulový štruktúrny faktor má za následok nulovú amplitúdu (1.37), a tým pádom aj nulovú intenzitu vzťahu $|\psi|^2$. V štruktúre bcc s rovnakými atómami sú teda reflexie od rovín s nepárnym súčtom Millerových indexov zakázané a nazývajú sa *kinematicky zakázané reflexie*.

Pokiaľ nie sú dva atómy v elementárnej bunke bcc rovnaké, tak $f(\mathbf{r}_1) \neq f(\mathbf{r}_2)$ a

$$\begin{aligned} F(\mathbf{g}_{hkl}) &= f(\mathbf{r}_1) + f(\mathbf{r}_2) && \text{pre } h + k + l \text{ párne} \\ F(\mathbf{g}_{hkl}) &= f(\mathbf{r}_1) - f(\mathbf{r}_2) && \text{pre } h + k + l \text{ nepárne} \end{aligned} \quad (1.43)$$

Zatiaľ čo pri rovnakých atónoch v štruktúre bcc vedie deštruktívna interferencia k zakázaným reflexiám, pri rôznych atónoch je intenzita týchto reflexií len oslabená kvôli tomu, že amplitúdy vln rozptýlených jednotlivými atómami sú rôzne [2], [7].

Z vyššie uvedených príkladov je vidieť, že reflexie od niektorých rovín môžu byť v dôsledku štruktúrneho faktora oslabené alebo môžu chýbať úplne, na čo je treba brať ohľad pri analýze difrakčných obrazcov.

1.6 Dynamická teória difrakcie

Kinematická teória je založená na predpokladoch uvedených v Kap. 1.5.2. Tieto predpoklady však nie sú vo väčšine prípadov v TEM splnené (môžu byť približne splnené v prípade veľmi tenkej vzorky). Vo všeobecnom prípade môžu už raz difraktované zväzky byť kvôli silnej Coulombickej interakcii difraktované vo vzorke viackrát a jednotlivé zväzky sa navzájom môžu ovplyvňovať. Teória, ktorá zohľadňuje pri popise difrakcie túto silnú interakciu zväzku so vzorkou, a teda aj viacnásobnú difrakciu vo vzorke, sa nazýva dynamická teória. Dynamické efekty môžu mať za

následok *zmenu intenzity niektorých reflexií*, pričom viacnásobná difrakcia môže spôsobiť difrakciu i do reflexií, ktoré sú kinematicky zakázané [7]. Na dôsledky dynamických efektov je treba brať ohľad pri analýze difrakčných obrazcov. Zmena intenzity reflexií spôsobená dynamickými efektmi navyše znemožňuje meraním intenzity reflexií určiť štruktúrny faktor mriežky, ktorý súvisí s druhom a rozmiestnením atómov v mriežke [3].

Táto práca sa ďalej nebude zaoberať dynamickou teóriou difrakcie.

1.7 Difrakcia v TEM

1.7.1 Vlnová dĺžka elektrónu

V transmisnom elektrónovom mikroskope sú elektróny urýchlené napätím niekoľko stoviek kV a prechádzajú tenkou vzorkou, pričom dosahujú veľmi vysokú rýchlosť, ktorá už nie je zanedbateľná vzhľadom na rýchlosť svetla c . Preto musia byť pri výpočte vlnovej dĺžky elektrónu zohľadnené *relativistické efekty* [9].

De Broglieova vlnová dĺžka elektrónu λ je daná vzťahom

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.44)$$

kde h je Planckova konštanta, p je hybnosť elektrónu a v je rýchlosť elektrónu. Ak zanedbáme relativistické efekty, môžeme hybnosť elektrónu urýchleného napätím U vyjadriť ako $p = \sqrt{2m_0eU}$, kde e je jednotkový náboj a m_0 je pokojová hmotnosť elektrónu. Nerelativistická vlnová dĺžka elektrónu λ_n je

$$\lambda_n = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}} \quad (1.45)$$

Ak zoberieme do úvahy relativistické efekty, môžeme kinetickú energiu T elektrónu urýchleného napätím U vyjadriť ako

$$T = eU = (m - m_0)c^2 = m_0(\gamma - 1)c^2, \quad (1.46)$$

kde $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ a $m = \gamma m_0$ je hmotnosť korigovaná na relativistické efekty. Z rovnice (1.46) môžeme vyjadriť γ ako

$$\gamma = \frac{eU}{m_0c^2} + 1 \quad (1.47)$$

Ďalej pomocou γ vyjadríme rýchlosť

$$v = c\sqrt{1 - \frac{1}{\gamma^2}} \quad (1.48)$$

Z toho už môže byť po úpravách vyjadrená vlnová dĺžka elektrónu ako funkcia urýchľujúceho napätia ako [9]

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU \left(\frac{eU}{2m_0c^2} + 1 \right)}} \quad (1.49)$$

Výpočet relativisticky korigovaných a nekorigovaných vlnových dĺžok je v Tab. 1.2.

Prúd elektrónového zväzku sa v TEM väčšinou pohybuje medzi $0,1 - 1 \mu\text{A}$ [7], čomu odpovedá náboj $0,1 - 1 \mu\text{C}$ za jednu sekundu. Tomuto náboju odpovedá približne $6 \cdot 10^{11} - 6 \cdot 10^{12}$ elektrónov. Podľa Tab. 1.2 je rýchlosť elektrónu pri urýchľovacom napätí 200 kV rovná približne $0,695c$. Ak má za sekundu prejsť danou plochou v mikroskope $6 \cdot 10^{12}$ elektrónov, v priemere to odpovedá jednému elektrónu každých približne $1,67 \cdot 10^{-13}$ s. Pri uvedenej rýchlosti za takýto čas

U [kV]	λ_n [pm]	λ [pm]	v/c [-]
100	3,878	3,701	0,548
200	2,742	2,508	0,695
400	1,939	1,644	0,828
800	1,371	1,027	0,921
1600	0,970	0,605	0,970

Tab. 1.2: U – urýchľujúce napätie, λ_n , λ – nekorigovaná a korigovaná vlnová dĺžka, v/c – pomer rýchlosti elektrónu k rýchlosti svetla c

prejde elektrón približne $35 \mu\text{m}$. Táto hodnota je 350-krát väčšia než bežná hrúbka vzorky pre TEM (100 nm). Vzorkou teda prechádza súčasne vždy len jeden elektrón. V TEM teda nemôžu interferovať vlny viacerých elektrónov z dopadajúceho zväzku. Napriek tomu však k difrakcii dochádza. Ide teda, podobne ako pri dvojštrbinovom experimente, o interferenciu vlnovej funkcie elektrónu samej so sebou [9].

1.7.2 Efekt tenkej vzorky

Tvar použitej vzorky ovplyvňuje amplitúdu rozptýlených vln, a teda aj ich intenzitu. Pri pozorovaní v TEM sa používajú veľmi tenké vzorky (rádovo 100 nm). Vzorec pre amplitúdu rozptýlenej vlny je uvedený v Kap.1.5.7. Tvarový faktor L zohľadňuje tvar vzorky.

Ak je splnená difrakčná podmienka $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}$, tak tvarový faktor je podľa rovnice (1.37)

$$L(\mathbf{g}) = \sum_{\mathbf{r}_m} \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_m) \quad (1.50)$$

Vektory \mathbf{r}_m označujú polohy bodov kryštálovej mriežky a je možné ich vyjadriť pomocou základných vektorov mriežky $\mathbf{r}_m = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ tak, že u, v, w sú celé čísla. Vektor \mathbf{g} zase môžeme vyjadriť pomocou základných vektorov reciprokej mriežky $\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$. Skalárny súčin $\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_m$ teda musí byť celé číslo a exponenciály budú pre každé m rovné jednej.

Pre prípad, že kryštál nie je v presnej Braggovej polohe sa zavádza v reciprokom priestore tzv. *excitačný vektor* \mathbf{s}_g [7], ktorý je rovnobežný s dopadajúcim zväzkom a spája bod reciprokej mriežky s Ewaldovou sférou tak, že

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g} + \mathbf{s}_g \quad (1.51)$$

Znamienko s_g budeme považovať za kladné, pokiaľ sa bod reciprokej mriežky \mathbf{g} nachádza vnútri Ewaldovej sféry. Tvarový faktor pre $\Delta\mathbf{k}$ z rovnice (1.51) je

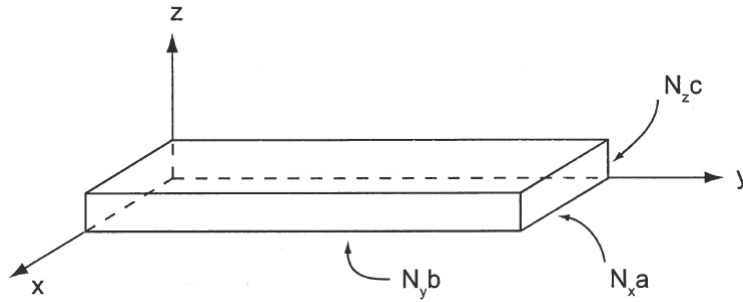
$$L(\mathbf{g} + \mathbf{s}_g) = \sum_{\mathbf{r}_m} \exp(-2\pi i (\mathbf{g} + \mathbf{s}_g) \cdot \mathbf{r}_m) = \sum_{\mathbf{r}_m} \exp(-2\pi i \mathbf{s}_g \cdot \mathbf{r}_m) \quad (1.52)$$

Vypočítame tvarový faktor pre pravouhlý kryštál s N_x , N_y a N_z elementárnymi bunkami v smeroch x, y a z a rozmermi $A = N_x a$, $B = N_y b$, $C = N_z c$ (podľa Obr. 1.6).

$$L(\mathbf{g} + \mathbf{s}_g) = \sum_{u=1}^{N_x-1} \sum_{v=1}^{N_y-1} \sum_{w=1}^{N_z-1} \exp[-2\pi i (s_{gx}u + s_{gy}v + s_{gz}w)] \quad (1.53)$$

Ďalej budeme predpokladať, že vo vzorke je veľmi veľa elementárnych buniek, a že argument exponenciály sa vo vedľajších bunkách mení len veľmi málo. Za týchto predpokladov môžeme nahradiť súčet integrálom

$$L(\mathbf{g} + \mathbf{s}_g) = \frac{1}{ABC} \int_{-A/2}^{A/2} \int_{-B/2}^{B/2} \int_{-C/2}^{C/2} \exp[-2\pi i (s_{gx}u + s_{gy}v + s_{gz}w)] du dv dw \quad (1.54)$$



Obr. 1.6: Pravouhlý kryštál. Zdroj: [7]

Výsledkom integrácie (1.54) je

$$L(\mathbf{g} + \mathbf{s}_g) = \frac{\sin(\pi s_x N_x a)}{\pi s_x a} \frac{\sin(\pi s_y N_y b)}{\pi s_y b} \frac{\sin(\pi s_z N_z c)}{\pi s_z c} \quad (1.55)$$

Do vzorca pre amplitúdu rozptýlenej vlny z Kap. 1.5.7 dosadíme vzorec pre tvarový faktor a vypočítame intenzitu, ktorú dostaneme ako

$$|\psi(\mathbf{g} + \mathbf{s}_g)|^2 = \frac{|F(\mathbf{g} + \mathbf{s}_g)|^2}{r^2} \frac{\sin^2(\pi s_x N_x a)}{(\pi s_x a)^2} \frac{\sin^2(\pi s_y N_y b)}{(\pi s_y b)^2} \frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z c)^2} \quad (1.56)$$

kde štruktúrny faktor $F(\mathbf{g} + \mathbf{s}_g)$ môžeme považovať za približne rovný $F(\mathbf{g})$, pretože po dosadení do definičnej rovnice štruktúrneho faktoru je $\mathbf{s}_g \cdot \mathbf{r}_i$ veľmi malé a $\exp(-2\pi i \mathbf{s}_g \cdot \mathbf{r}_i) \approx 1$ [7], a z toho

$$F(\mathbf{g} + \mathbf{s}_g) \approx F(\mathbf{g}) \quad (1.57)$$

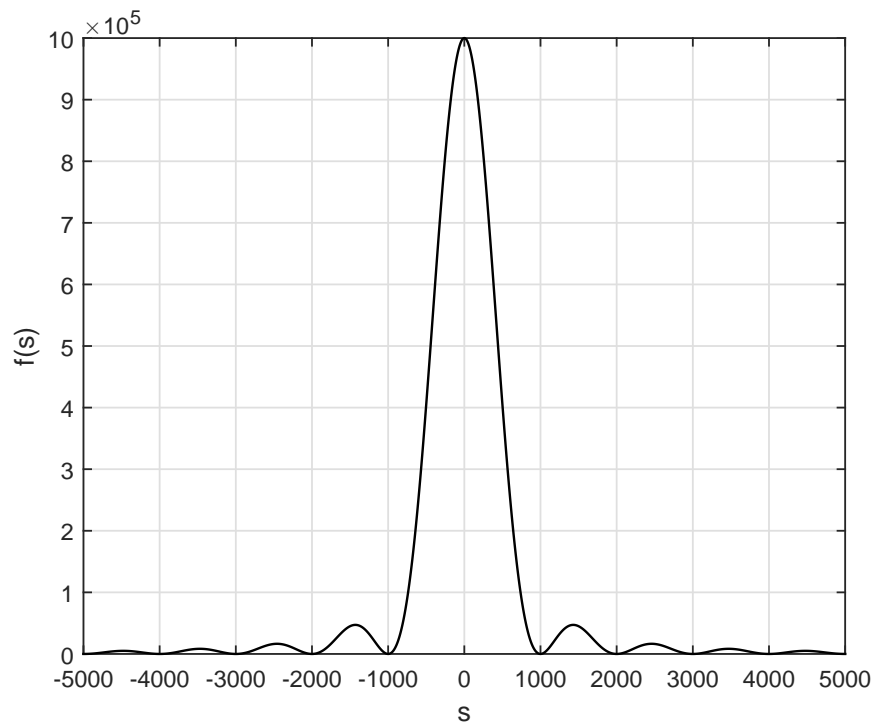
Na Obr. 1.7 je graf funkcie $f(s) = \frac{\sin^2(\pi s N a)}{(\pi s a)^2} = N^2 \frac{\sin^2(\pi s N a)}{(\pi s N a)^2}$. Prvé minimá od nuly sú v $s = \pm 1/N a$. Hlavné maximum má veľkosť N^2 . Šírka krivky od prvého záporného do prvého kladného minima je $2/N a$ [7].

Dĺžky A a B sú v TEM dané parametrami dopadajúceho zväzku a bývajú omnoho väčšie než hrúbka vzorky C [7]. V smeroch x a y má krivka z Obr. 1.7 malú šírku a intenzita teda rýchlo klesá so zvyšujúcou sa excitačnou chybou $|s_g|$ (pričom poloha difraktovaného bodu v difrakčnom obraze sa mení len veľmi málo). V smere osi z však dochádza k tomu, že šírka krivky z Obr. 1.7 už nie je zanedbateľná a i pri vyšších hodnotách $|s_g|$ dostávame značnú intenzitu. Toto môžeme znázorniť tým, že každému bodu v reciprokej mriežke priradíme tzv. *relrod* (z angl. reciprocal lattice rod, doslova: tyč v reciprokej mriežke), ktorý je rovnobežný so smerom z s dĺžkou nepriamo úmernou hrúbke vzorky. Stred relrodu odpovedá bodu reciprokej mriežky, kde $s_g = 0$. K difrakcii dôjde ak Ewaldova sféra pretne niektorý z týchto relrodov, pričom odpovedajúca reflexia bude mať intenzitu podľa krivky z Obr. 1.7. Pre nekonečný kryštál majú body reciprokej mriežky nekonečne malé rozmery a splnenie difrakčnej podmienky je veľmi nepravdepodobné. Efekt tenkej vzorky znamená *zvoľnenie difrakčnej podmienky* a Ewaldova sféra môže pretnúť veľké množstvo relrodov reciprokej mriežky naraz (Obr. 1.8).

Malé čiastočky v reálnej vzorke veľkosti rádovo jednotiek nm (napr. čiastočky iných fáz), majú odlišný tvarový faktor a ich odpovedajúce rozšírenie bodov reciprokej mriežky môže byť rôzne - napr. disky, relrod atď [2], [7].

1.7.3 Ewaldova konštrukcia v TEM

Keďže vlnová dĺžka elektrónov v TEM je veľmi malá (Tab. 1.2), je polomer Ewaldovej sféry v porovnaní so vzdialenosťami bodov reciprokej mriežky veľmi veľký a Ewaldova sféra má malé zakrivenie.



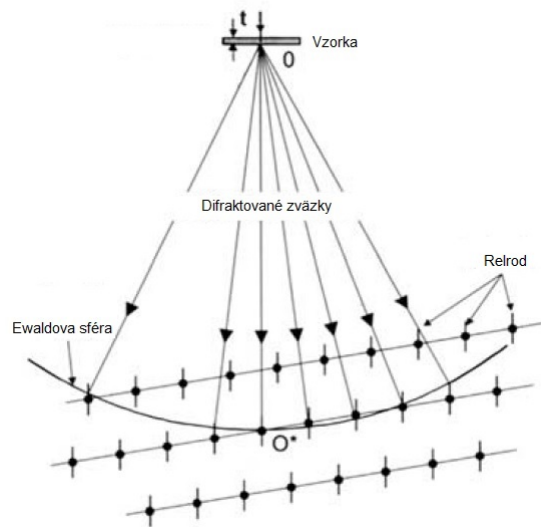
Obr. 1.7: Graf funkcie $f(s) = \frac{\sin^2(\pi s N a)}{(\pi s a)^2}$ pre $N = 1000$ a $a = 10^{-6}$

Pri orientácii kryštálu tak, že dopadajúci zväzok je rovnobežný s osou kryštálovej zóny sa podľa toho, v ktorej rovine reciprokej mriežky pretína Ewaldova sféra relrody rozlišujú tzv. *Laueho zóny* (Obr. 1.9). Nultá Laueho zóna (zero order Laue zone - *ZOLZ*) obsahuje počiatok reciprokej mriežky (vrstva 0 na Obr. 1.9). Ďalšie rovnobežné roviny sa nazývajú Laueho zóny vyššieho rádu (higher order Laue zone - *HOLZ*). Prvé dve zóny vyššieho rádu sa nazývajú prvá Laueho zóna (*FOLZ*) a druhá Laueho zóna (*SOLZ*) [2], [7].

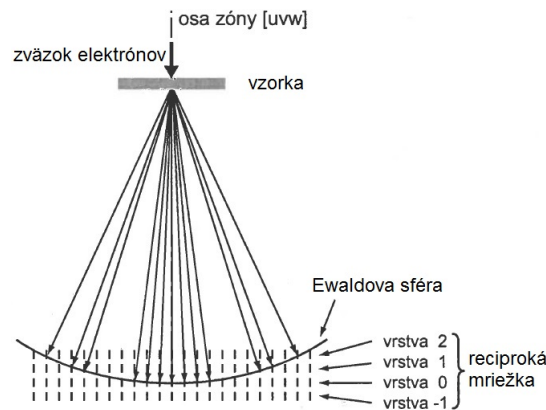
1.7.4 Difrakčné techniky

Medzi najrozšírenejšie difrakčné techniky patrí *difrakcia so selekčnou clonou* (Selected Area Diffraction - SAED) a *difrakcia s konvergentným zväzkom* (Convergent Beam Electron Diffraction - CBED). Vzorky pozorované v mikroskope nikdy nie sú dokonale rovné a nemajú konštantnú hrúbku. Preto musí byť oblasť na vzorku prispievajúca k difrakčnému obrazcu dostatočne malá na to, aby bol difrakčný signál z pozorovanej oblasti dobre rozoznateľný. Vymedzenie tejto oblasti je možné dosiahnuť použitím zväzku s veľmi malým priemerom na vzorke (technika CBED), alebo vymedzením oblasti na vzorke selekčnou clonou (technika SAED) [2]. Táto práca sa ďalej bude zaoberať technikou SAED.

Difrakcia so selekčnou clonou (SAED) Pri technike SAED je oblasť vzorku, ktorá prispieva k difrakčnému obrazcu vymedzená selekčnou clonou. Selekčná clona je umiestnená v obrazovej rovine objektívovej šošovky mikroskopu. Najmenší užitočný priemer oblasti, ktorú je možné na vzorke vymedziť je približne 200 nm [2]. Na difrakčnom obraze z takejto veľkej oblasti môžu byť zastúpené rôzne excitačné chyby a hrúbka vzorky môže byť taktiež premenlivá. Difrakčný obrazec vzniknutý z takejto oblasti je "spriemerovaný" z celej oblasti.



Obr. 1.8: Ewaldova konštrukcia pri rozšírení bodov reciprokej mriežky. Zdroj: [3]



Obr. 1.9: Laueho zóny. Zdroj: [7]

1.7.5 Vytvorenie difrakčného obrazca v TEM a dĺžka kamery

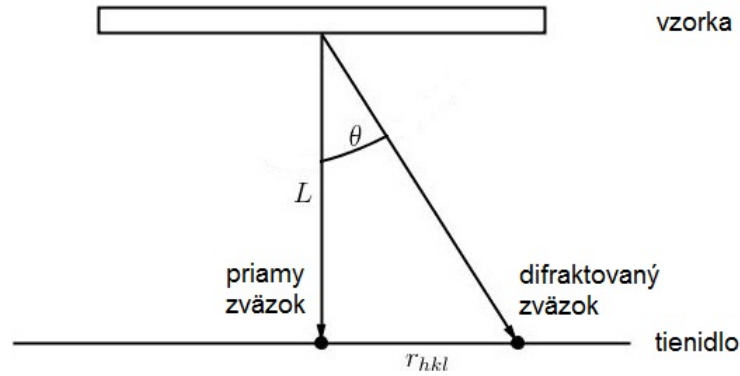
Difrakčné obrazce v TEM vznikajú v zadnej ohniskovej rovine objektívovej šošovky (prvý difrakčný obrazec). Prvý obrazec má veľkosť len niekoľko desiatok mikrometrov [7] a je ďalej zväčšovaný a projektovaný na fluorescenčné tienidlo alebo detektor elektrónov (CCD kamera, z angl. charge-coupled device – nábojovo viazaná štruktúra).

Difrakčné obrazce nesú informácie o štruktúre danej vzorky. S ich pomocou môžeme získať informácie o orientácii vzorky voči dopadajúcemu zväzku, prípadne orientácii jednotlivých zrn. Ďalej môžeme zistiť, či je prítomných viac fáz a ich orientáciu atď [2]. Na to však potrebujeme vedieť identifikovať stopy na difrakčných obrazcoch (reflexie) a správne im priradiť reciprokový vektor \mathbf{g}_{hkl} (indexovanie difrakčného obrazca).

Na Obr. 1.10 je znázornený jeden priamy a jeden difraktovaný zväzok. Vzdialenosť L medzi vzorkou a tienidlom sa nazýva *dĺžka kamery*. Zväzky dopadajú vo vzdialenosti L od vzorky na fluorescenčné tienidlo, kde vytvárajú stopy, ktoré sú od seba vzdialené o r_{hkl} . Difrakčný uhol θ je rovný dvojnásobku Braggovho uhla θ_B a teda platí

$$\tan(2\theta_B) = \frac{r_{hkl}}{L} \quad (1.58)$$

Keďže Braggov uhol θ_B býva veľmi malý (napr. pre kryštálové roviny (220) v Si je pri urýchľujú-



Obr. 1.10: L je vzdialenosť vzorky od tienidla, θ je difrakčný uhol, r_{hkl} je vzdialenosť difrakčných stôp na tienidle

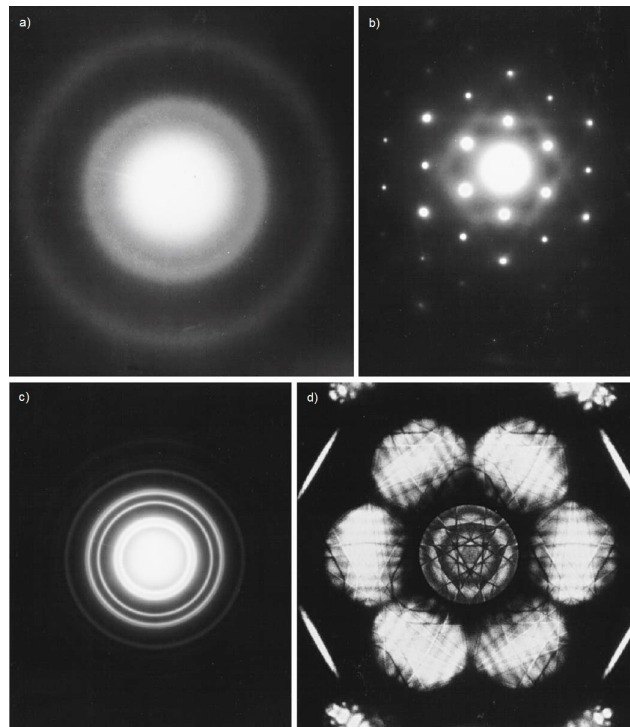
com napätí 100 kV Braggov uhol rovný $0,55^\circ$ [3]), približne platí $\tan(2\theta_B) \approx 2\theta_B$ a

$$2\theta_B \approx \frac{r_{hkl}}{L} \quad (1.59)$$

V TEM je prvý difrakčný obrazec ďalej zväčšovaný, čím sa zvyšuje efektívna vzdialenosť medzi vzorkou a tienidlom. Dĺžka kamery teda nevyjadruje skutočnú vzdialenosť, ale je vypočítaným parametrom [7].

Dĺžka kamery L je známa a vzdialenosť r_{hkl} môže byť odmeraná. Keďže je taktiež známy Braggov uhol a veľkosť urýchľujúceho napätia (a tým pádom aj vlnová dĺžka - Kap. 1.7.1), môže byť z rovnice (1.29) vypočítaná vzdialenosť d_{hkl} .

Príklady difrakčných obrazcov z transmisného elektrónového mikroskopu sú na Obr. 1.11.



Obr. 1.11: Difrakčné obrazce získané v 100 kV TEM. a) amorfny uhlík. b) kryštál Al. c) polykryštalicke Au. d) Si pri použití konvergentného elektrónového zväzku. Zdroj: [2]

1.8 Porovnanie difrakcie elektrónov s difrakciou iných druhov žiarenia

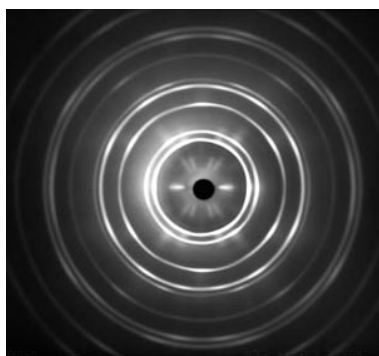
1.8.1 Röntgenové žiarenie

Mechanizmus difrakcie elektrónov na kryštálovej mriežke sa líši od difrakcie röntgenového žiarenia. Zatiaľ čo u röntgenového žiarenia ide o interakciu pole-pole (elektromagnetická vlna röntgenového žiarenia interaguje s elektrónmi vzorky, ktoré oscilujú s rovnakou periódou ako dopadajúce žiarenie a svojim pohybom generujú vlnu rovnakej frekvencie - *Thomsonov rozptyl*), elektróny interagujú s elektrickým potenciálom vzorky priamo [2]. Dôležitým parametrom pre difrakciu röntgenového žiarenia teda je *elektrónová hustota* v kryštálovej mriežke [6]. Pre difrakciu elektrónov je zasa dôležitý *potenciál kryštálovej mriežky*. Oba tieto parametre sú v priblížení nekonečnej periodickej kryštálovej mriežky periodické, čo má za následok, že difrakčné obrazce z oboch metód je možné interpretovať pomocou Fourierovej transformácie. Elektróny sú častice so záporným elektrickým nábojom, takže veľmi silno Coulombicky interagujú s elektrickým potenciálom atómov vzorky. Do kryštálu vnikajú na relatívne malú vzdialenosť. Aj to je dôvod, prečo sa v TEM používajú veľmi tenké vzorky s hrúbkou rádovo 100 nm.

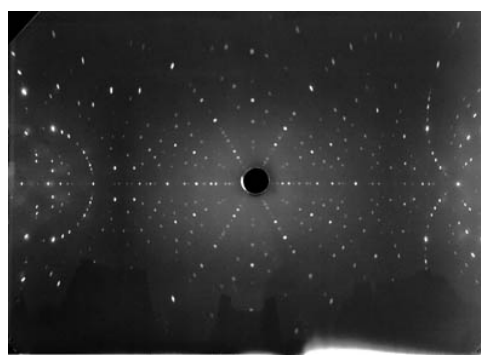
Pri difrakcii röntgenového žiarenia je difrakčná podmienka presná a ku konštruktívnej interferencii dôjde len pri presnom nastavení vlnovej dĺžky žiarenia a uhlu dopadu na difraktujúce roviny. Aby sa na difrakčnom obraze získalo viac stôp (reflexií), musia byť použité metódy ako napr. metóda rotujúceho kryštálu, prášková metóda alebo Laueho metóda (kde dopadajúci zväzok nie je monochromatický, ale má širší obor vlnových dĺžok) [6]. Ukážky röntgenových difrakčných obrazcov sú na Obr. 1.12. Pri difrakcii elektrónov v TEM dochádza vplyvom použitia tenkej vzorky k zvoľneniu difrakčnej podmienky a na difrakčnom obraze je možné získať viacero reflexií i pri menej presnom nastavení geometrických parametrov difrakcie.

Difrakcia röntgenového žiarenia má kinematický charakter a je dobre popísaná teóriou v Kap.1.5. Difrakcia elektrónov je zložitejšia než difrakcia röntgenového žiarenia a na popis difrakcie v TEM nestačí kinematická teória, pretože v TEM vznikajú dynamické efekty spôsobené silnou Coulombickou interakciou elektrónov so vzorkou. Dynamické efekty vznikajú i pri difrakcii röntgenového žiarenia, ale v oveľa menšej miere. Preto je možné z röntgenových difrakčných obrazcov na základe merania intenzít reflexií zistiť štruktúrny faktor, ktorý nesie informácie o rozmiestnení a druhu atómov v elementárnej bunke, čo vo väčšine prípadov nie je možné pri difrakcii elektrónov [3].

Technika difrakcie so selekčnou clonou je v porovnaní s difrakciou röntgenového žiarenia menej presná. Stále sa však používa hlavne kvôli možnosti získania difrakčného signálu z veľmi malej oblasti vzorky a možnosti súčasného zobrazenia vzorky [3].



(a) Obrazec Al získaný práškovou metódou. Zdroj: [10]



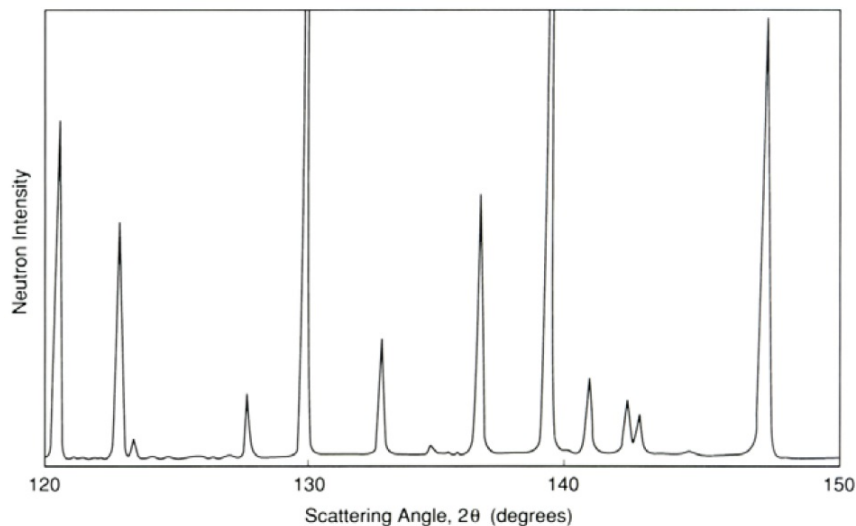
(b) Laueho obrazec kryštálu Si. Stred obrazca odpovedá smeru [111]. Zdroj: [10]

Obr. 1.12: Röntgenové difrakčné obrazce

1.8.2 Neutróny

Neutróny sú elektricky neutrálne častice a v pevnej látke môžu interagovať buď s jadrami atómov alebo s elektrónmi. Neutróny interagujú s jadrami prostredníctvom *silnej interakcie*, ktorá má veľmi malý dosah (rádovo 10^{-15} m). Vzdialenosť jadier je teda omnoho väčšia ako dosah tejto sily. Preto neutróny s látkou interagujú slabšie a môžu vniknúť do pevnej látky oveľa hlbšie ako elektróny či röntgenové žiarenie [11]. Toto zaisťuje, že prvá Bornova aproximácia (Kap. 1.5.2) bude splnená takmer vždy a dynamické efekty pri difrakcii neutrónov sú zanedbateľné. Na druhej strane je potrebné použiť veľké množstvo neutrónov dopadajúceho zväzku, aby mali difraktované zväzky dostatočnú intenzitu. Rozmiestnenie jadier je v kryštálovej mriežke periodické, takže podobne ako pri difrakcii röntgenového žiarenia a elektrónov, bude v interpretácii neutrónovej difrakcie hrať úlohu Fourierova transformácia.

Neutróny vďaka svojmu magnetickému momentu môžu interagovať s magnetickými momentmi elektrónov, takže difrakcia neutrónov môže byť použitá pri skúmaní magnetických materiálov [11].



Obr. 1.13: Príklad neutrónového difrakčného obrazca získaného práškovou metódou – závislosť neutrónovej intenzity na difrakčnom uhle 2θ . Zdroj: [11]

2 Príprava vzoriek vybraného materiálu pre transmisnú elektrónovú mikroskopiu

2.1 Požiadavky na vzorky

Materiál musí pred vlastným pozorovaním v transmisnom elektrónovom mikroskope prejsť prípravou, ktorej výsledkom je vzorka vhodná na pozorovanie v mikroskope. Konečná forma vzorky závisí od druhu pripravovaného materiálu a metód použitých pri príprave vzorky. Vzorky môžu byť v TEM umiestnené na podpornú mriežku (napr. práškové vzorky), alebo môžu byť pripravené ako tenký disk s priemerom 3 mm a umiestnené do TEM bez podpornej mriežky.

Jednotlivé kroky prípravy môžu ovplyvniť vlastnosti pripravovaného materiálu, čo môže viesť k tomu, že pripravená vzorka má rozdielne vlastnosti od pôvodného materiálu. Vlastnosti pripravenej vzorky sú potom špecifické pre danú vzorku a nie pre pôvodný materiál. Vlastnosti vzorky, ktoré nie sú charakteristické pre skúmaný materiál, ale vznikli pri príprave vzorky, sa nazývajú *artefakty* z prípravy vzorky. Vzorka skúmaného materiálu pre TEM by mala čo najlepšie reprezentovať daný materiál, a preto je snaha artefakty spojené s prípravou minimalizovať.

Vzorka pre TEM musí byť vždy dostatočne tenká na to, aby bola zaistená podmienka *elektrónovej transparentnosti*. Tenká vzorka zároveň zaručí *minimalizáciu dynamických efektov* uvedených v Kap. 1.6. Vzorka pre konvenčnú mikroskopiu by mala mať v pozorovaných oblastiach hrúbku približne do 200 nm [7].

2.2 Metódy prípravy 3 mm diskov pre TEM

Táto kapitola zhrňuje rôzne metódy, ktoré môžu byť použité pri jednotlivých krokoch prípravy 3 mm disku pre transmisný elektrónový mikroskop. Výber konkrétnej metódy závisí od pripravovaného materiálu. Príprava vzorky pre transmisný elektrónový mikroskop pozostáva z nasledujúcich krokov: rezanie na plátky, stenčovanie plátku, odber diskov z plátku a finálne stenčovanie.

2.2.1 Rezanie

V tomto kroku je z pôvodného materiálu odrezaný plátok, z ktorého budú odobrané 3 mm disky. Medzi používané metódy patrí: rezanie pomalobežnou kotúčovou pilou alebo drôtovou pilou, rezanie elektroiskrovou rezačkou.

Kotúčová píla Príkladom pomalobežnej kotúčovej píly je gravitačná píla Buehler IsoMet s diamantovým kotúčom a mikrometrickým posuvom na Obr. 2.1a. Materiál je uchytený do držiaka a položený na kotúč s diamantovým abrazívom, ktorého otáčky je možné nastavovať v rozmedzí 0 až 300 ot/min. Prítlak na pílu je možné regulovať závažiami, ktoré sa umiestňujú na hriadeľ nad vzorkou. Kotúč píly sa pri rezaní zmáča v reznej kvapaline, ktorá odvádza teplo vytvárané pri rezaní a odplavuje zvyšky materiálu. Hrúbka plátku sa nastavuje mikrometrom.



(a) Kotúčová píla Buehler IsoMet. Zdroj: [12]

(b) Drôtová píla South Bay Technology Model 850. Zdroj: [13]

Obr. 2.1

Hrúbku, otáčky a prítlak je nutné vhodne zvoliť, pretože pri nevhodnej voľbe týchto parametrov môže dôjsť k vzniku artefaktov v mikroštruktúre rezaného materiálu. Rezanie s príliš malou nastavenou hrúbkou alebo s príliš veľkým zvoleným prítlakom môže mať za následok ohnutie plátky pri rezaní a vznik plastickej deformácie. Pri zväčšení prítlaču je preto potrebné zároveň zvoliť väčšiu hrúbku plátky.

Drôtová píla V drôtovej píle (Obr. 2.1b) je na rezanie použitý buď drôt impregnovaný diamantovým abrazívom, alebo drôt a abrazívna suspenzia (s obsahom napr. SiC, Al₂O₃, diamantu). Suspenzia je počas rezania pridávaná manuálne alebo automaticky u niektorých modelov píl. Prítlak je nastavovaný protizávažím. Píla môže byť vybavená mikroskopom slúžiacim na presné nastavenie roviny rezu.

Oproti kotúčovej píle má drôtová píla výhodu v tom, že vzorky menej mechanicky zaťažuje. Drôtovou pílou je teda možné rezať tenšie plátky.

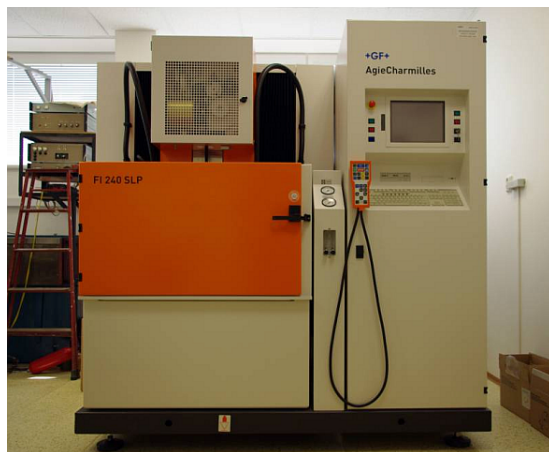
Na rezanie kovových vzoriek sa tiež používa chemická a elektrolytická drôtová píla. Tieto metódy umožňujú vzorky rezať bez akéhokoľvek mechanického zaťaženia, a preto je možné rezať veľmi tenké plátky (až 100 μm) [7]. Pri použití týchto metód môže byť vynechaný druhý krok prípravy – stenčovanie plátky.

Elektroiskrové obrábanie Elektroiskrové obrábanie (angl. Electrical Discharge Machining - skr. EDM) je možné použiť na veľmi presné (0,005 mm) obrábanie vodivých materiálov [14]. Z obrábaného materiálu je možné vyrezať naprogramovaný tvar. EDM funguje na princípe výbojov medzi obrábaným materiálom a rezacím nástrojom (napr. kovový drôt – elektroiskrové drôtové obrábanie). Výboje vedú k roztaveniu časti obrábaného materiálu a vzniku malého kráteru v obrábanom materiáli.

Pri elektroiskrovom rezaní tenkého plátku nedochádza k jeho mechanickému poškodeniu. Dochádza však k poškodeniu tepelnému, ktoré je závislé na veľkosti použitého napätia (80 až 300 V) a na vybijacom prúde. Pre minimalizáciu tepelného poškodenia vzorky je treba použiť malé napätie. Pri použití malého napätia dosahuje tepelné poškodenie do hĺbky približne 0,1 mm [7].

Touto metódou teda nie je možné vyrezať veľmi tenký plátok (~ 100 – 150 μm) a následne z plátky odobrať disky, pretože tepelne poškodená oblasť by zaberala väčšinu vyrezaného plátku. Pri použití EDM na rezanie plátku je nutné odrezať hrubší plátok a tepelne poškodenú oblasť odstrániť pri stenčovaní plátky.

Na Obr. 2.2 je prístroj GF AgieCharmilles FI 240 SLP slúžiaci na elektroiskrové drôtové obrábanie.



Obr. 2.2: Prístroj GF AgieCharmilles FI 240 SLP na elektroiskrové drôtové obrábanie. Zdroj: [14]

2.2.2 Stenčovanie plátku

V tomto kroku prípravy je vyrezaný plátok dostatočne stenčený, aby z neho bolo možné odobrať disky (vhodná hrúbka pre odber diskov vyrážačkou je 150–200 μm). Plátky sú stenčované brúsením na brusných papieroch alebo fóliách na brúske s regulovateľnými otáčkami. Brusné papiere a fólie sú pokryté časticami abrazíva (SiC). Pri brúsení sa postupne prechádza z papierov s väčšími časticami abrazíva na jemnejšie papiere s menšími časticami abrazíva. Na jemnejší papier je možné prejsť, ak boli zbrúsené stopy po predchádzajúcom hrubšom brúsení. Plátky sa brúsia za mokra pod prúdom vody, ktorá odvádza teplo vzniknuté trením a odplavuje zbrúsený materiál. Konečná hrúbka, na ktorú je plátok potreba zbrúsiť závisí od pripravovaného materiálu a metódy, ktorá bude použitá na odber diskov z plátku.

Materiály citlivé na mechanické poškodenie môžu byť stenčené elektrolyticky alebo elektroiskrovým leštením [7].

2.2.3 Odber diskov

Štandardná vzorka pre transmisný elektrónový mikroskop má tvar disku s priemerom 3 mm. Medzi metódy používané na odber trojmilimetrových diskov z plátku patrí odber diskov vyrážačkou, odleptávanie diskov, elektrolytické odlešťovanie diskov, ultrazvukové vyrezávanie alebo elektroiskrové rezanie [7].

Najjednoduchšou metódou na odber diskov je odber vyrážačkou (Obr. 2.3a). Vyrážačka je navrhnutá tak, aby bol pri vyrážaní disk čo najmenej mechanicky zaťažovaný. Stredná plocha vyrážačky je prehĺbená a pri vyrážaní neprichádza so stredom vzorky do kontaktu. Tým je zaistené, že stredná časť vzorky nepodlieha plastickej deformácii [7].

Pokiaľ je hrúbka odobraných diskov väčšia než požadovaná hrúbka pre finálne stenčovanie, disky je možné po odbere z plátku ďalej stenčovať pomocou prípravku na Obr. 2.3b (disc grinder). Disk je prilepený na valček a hrúbka disku je nastavovaná pomocou otočného závitú s mikrometrickým posuvom. Disk sa brúsi za mokra na jemnom brusnom papieri (napríklad papier so strednou veľkosťou častíc abrazíva 5 μm) manuálne bez použitia brúsky.

2.2.4 Finálne stenčovanie

V tejto časti prípravy je trojmilimetrový disk stenčený tak, aby bol transparentný pre elektróny. Ide o posledný krok prípravy vzorky. Medzi používané techniky patria napríklad iónové leštenie a elektrolytické leštenie. Ďalej je možné vzorky stenčovať napríklad mechanicky do klinu pomocou



(a) Vyrážačka Gatan. Zdroj: [15]

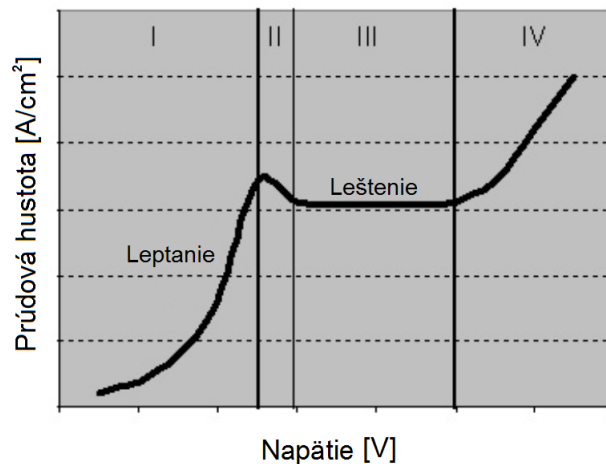


(b) Gatan disc grinder. Zdroj: [16]

Obr. 2.3



(a) Iónová leštička Gatan 691 PIPS



(b) Polarizačná krivka. Zdroj: [18]

Obr. 2.4

tzv. Tripod polisheru. Ďalšou možnosťou je použitie tzv. dimpleru, pomocou ktorého sa v strede vzorky vytvára jamka, a následne je vzorka doleštená krátkym iónovým leštením [7].

Iónové leštenie Iónové leštenie je technika používaná na finálne stenčovanie vzoriek tak, aby boli transparentné pre elektrónový zväzok. Iónové leštenie prebieha vo vákuu približne 10^{-3} Pa v špeciálnych prístrojoch (iónová leštička – Obr. 2.4a). V prístroji sa nachádza jedno alebo dve iónové delá. Iónové delá generujú zväzky iónov (Ar^+) s energiou rádovo jednotiek keV, ktoré sú namierené na jednu alebo obe strany vzorky. Zväzky dopadajú na vzorku pod nastaveným uhlom. Pri vyšších uhloch dopadu zväzku je vzorka rapídne stenčovaná, avšak dopadajúci zväzok môže spôsobiť tepelné poškodenie, implantáciu iónov a ďalšie artefakty. Aby sa predišlo týmto nežiaducim artefaktom, používa sa uhol dopadu iónového zväzku menší než 10° . Pri použití takto malého uhla dopadu je proces stenčovania podstatne dlhší a môže trvať aj niekoľko hodín [17].

Proces stenčovania prebieha až dovtedy, dokým sa v strednej časti vzorky nevytvorí otvor. Priebeh procesu je možné pozorovať pomocou svetelného mikroskopu. Iónová leštička môže byť vybavená fotočlánkom, ktorý detekuje perforáciu a po vytvorení otvoru je proces automaticky ukončený. Vzorka vytvorená iónovým leštením je transparentná pre elektróny v okolí vzniknutého otvoru [17].

Elektrolytické leštenie Ďalšou metódou, pomocou ktorej je možné stenčiť elektricky vodivé vzorky tak, aby boli transparentné pre elektrónový zväzok, je elektrolytické leštenie. Výhodou tejto metódy je jej časová nenáročnosť. Proces stenčovania až do vytvorenia otvoru môže trvať

len niekoľko minút [2].

Vzorka je zapojená ako anóda, katódy sú z platiny alebo nehrdzavejúcej ocele [7]. Napätie vhodné na leštenie je možné zistiť z tzv. polarizačnej krivky. *Polarizačná krivka* je závislosť prúdovej hustoty na použiteľnom napätí (Obr. 2.4b). V oblasti I polarizačnej krivky z Obr. 2.4b dochádza k elektrolytickému leptaniu. V oblasti II sa začína na povrchu materiálu vytvárať pasivačná vrstva s nízkou elektrickou vodivosťou, ktorá sa stáva stabilnou v oblasti III (leštiace plató), v ktorej prebieha elektrolytické leštenie [18]. Pasivačná vrstva má menšiu hrúbku na výstupkoch materiálu, takže prúdová hustota na výstupkoch je väčšia. Preto sa v tejto oblasti polarizačnej krivky prednostne rozpúšťajú výstupky na materiáli, čo má za následok postupné uhladzovanie povrchu materiálu. Optimálne napätie pre leštenie je asi v 2/3 oblasti III [7].

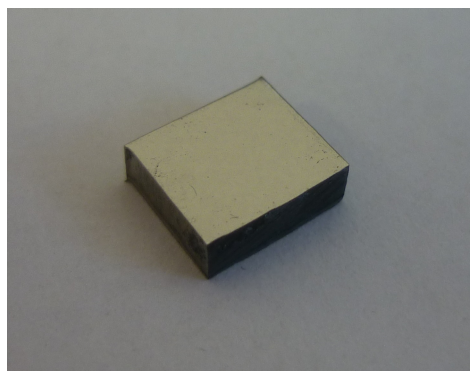
2.3 Príprava vzoriek vybraného materiálu

2.3.1 Použitý materiál

Binárna horčíková zliatina so zložením Mg–6wt.%Zn (zliatina horčíka so šesťpercentným hmotnostným obsahom zinku) bola pripravená roztavením horčíka čistoty 99,9% a odpovedajúceho množstva zinku čistoty 99,9% v grafitovom kelímku v Ar atmosfére. Následne bol materiál žiňaný pri 320°C po dobu 20 hodín a kalený v teplej vode. Vzorky pre metalografické pozorovanie a transmisiú elektrónovú mikroskopiu boli odrezané kotúčovou pílou z ingotu na Obr. 2.5a.



(a) Ingot



(b) Vzorka pre metalografické pozorovanie

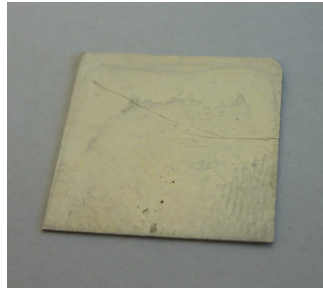
Obr. 2.5

2.3.2 Vzorka pre metalografické pozorovanie

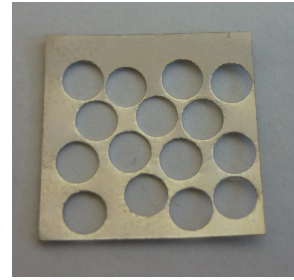
Vzorka pre metalografické pozorovanie bola pripravená konvenčným rezaním, brúsením, leštením a následne leptaním v roztoku kyseliny pikrovej. Mikroštruktúra bola pozorovaná svetelným mikroskopom Zeiss Axio Observer. Výsledná vzorka pre metalografické pozorovanie je na Obr. 2.5b.

2.3.3 Vzorky pre transmisiú elektrónovú mikroskopiu

Plátok hrúbky približne 600 μm na vzorky pre transmisiú elektrónovú mikroskopiu bol z ingotu odrezaný kotúčovou pílou Buehler IsoMet (Obr. 2.1a) na nízkych otáčkach a pri malom prítlaku. Odrezaný plátok je na Obr. 2.6a. Odrezaný plátok bol ďalej stenčovaný brúsením na metalografických papieroch. Plátok bol brúsením stenčený na hrúbku približne 150 μm s využitím prípravku s mikrometrickým posuvom (Obr. 2.7), aby bolo možné počas brúsenia kontrolovať jeho hrúbku. Zo stenčeného plátka boli následne vyrážačkou Gatan (Obr. 2.3a)

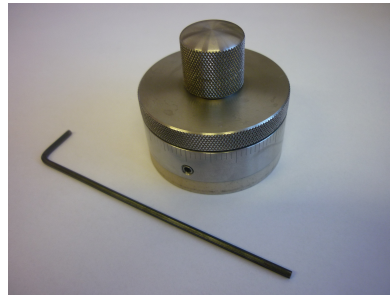


(a) Odrezaný plátok



(b) Plátok po stenčení a odbere diskov

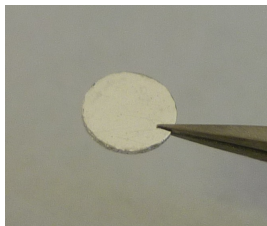
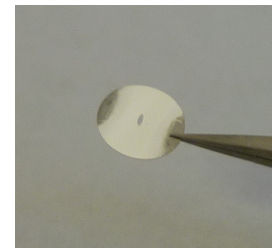
Obr. 2.6



Obr. 2.7: Prípravok na brúsenie s mikrometrickým posuvom

odobrané trojmilimetrové disky. Na Obr. 2.6b je zvyšok z plátku po odobratí diskov. Disky boli ďalej stenčované brúsením pomocou disc grinderu Gatan (Obr. 2.3b) na približne $50 \mu\text{m}$. Stenčený disk je na Obr. 2.8a.

Disk bol stenčený do finálnej podoby iónovým leštením popísaným v Kap. 2.2.4 na prístroji Gatan 691 PIPS. Hotová vzorka pre pozorovanie v transmisnom elektrónovom mikroskope je na Obr. 2.8b.

(a) Trojmilimetrový disk po stenčení na približne $50 \mu\text{m}$ 

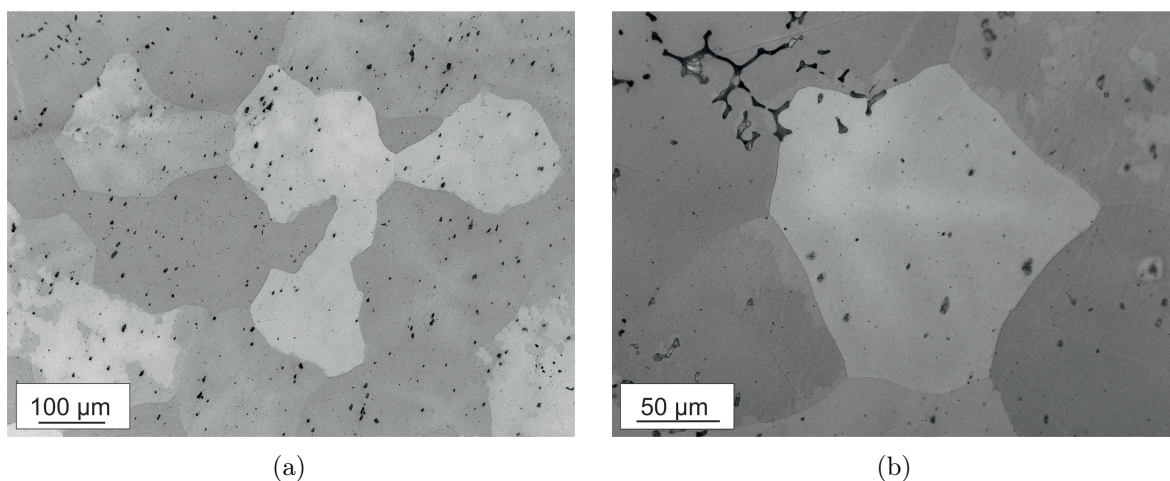
(b) Trojmilimetrový disk po finálnom stenčovaní

Obr. 2.8

3 Vyhodnotenie štruktúry vybraného materiálu z difrakčného obrazca

3.1 Mikroštruktúra

Na Obr. 3.1 je zobrazený prehľad mikroštruktúry, ktorá bola pozorovaná na vzorke z Obr. 2.5b s použitím svetelného mikroskopu Zeiss Axio Observer. Zrná matrice po naleptaní povrchu vykazujú rôzny kontrast v dôsledku rôznej kryštalografickej orientácie. Z obrázkov mikroštruktúry je tiež patrný výskyt častíc sekundárnej fázy. Vzhľadom na zloženie materiálu by matrica mala byť fázou Mg a sekundárna fáza by mala byť niektorou z intermetalických zlúčenín Mg-Zn, ktoré vznikli v dôsledku obmedzenej rozpustnosti Zn v Mg. Štruktúra matrice a častíc sekundárnej fázy bude ďalej určená s využitím techniky SAED v TEM.

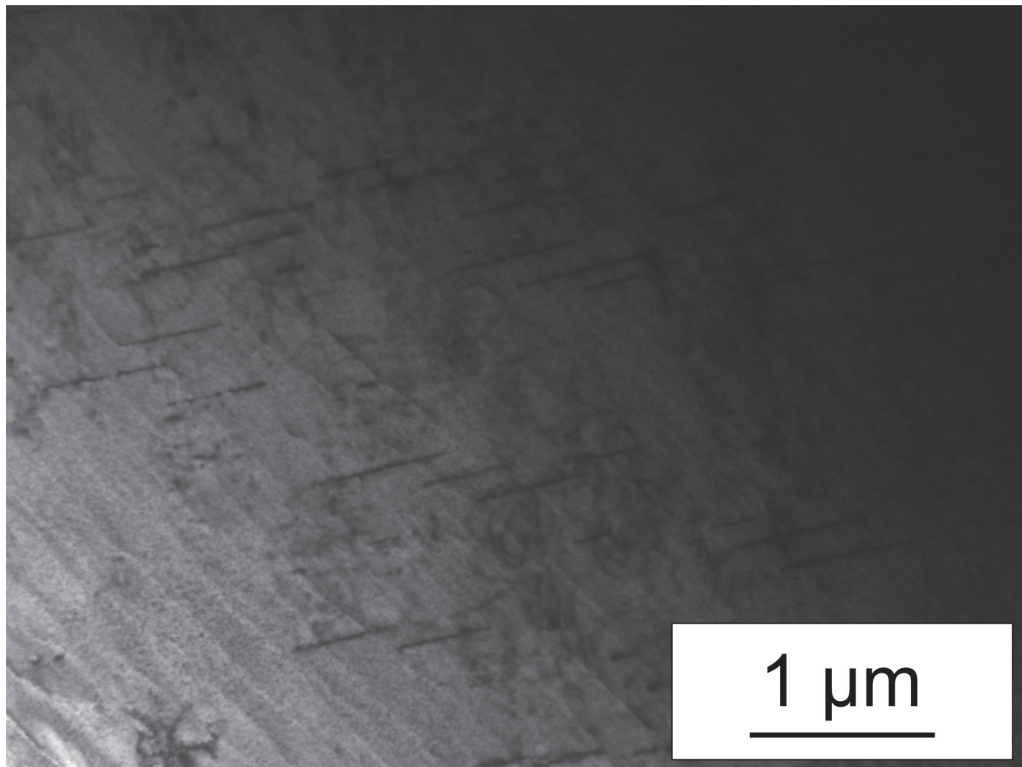


Obr. 3.1: Mikroštruktúra

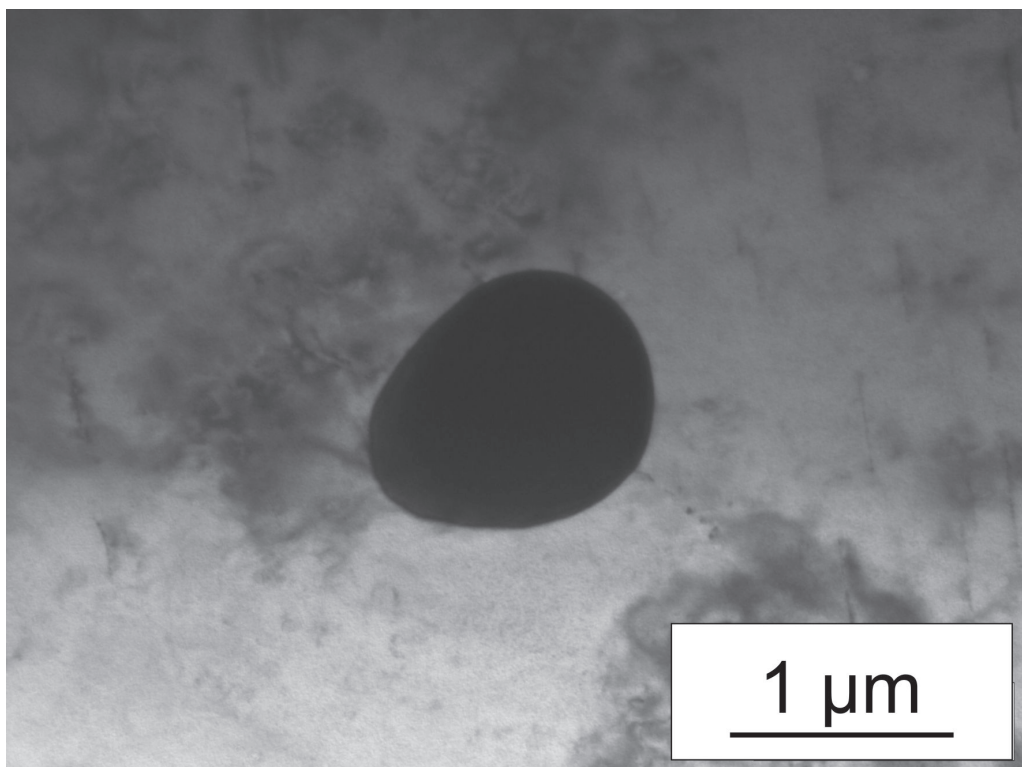
3.2 Pozorovanie v TEM

Vybraný materiál bol pozorovaný v transmisnom elektrónovom mikroskope Jeol 1200FX pracujúcom pri urýchľujúcom napätí 120 kV. Pripravená vzorka bola umiestnená do dvojnáklonového držiaku. Materiál bol zobrazovaný pomocou difrakčného kontrastu vo svetlom poli. Ďalej boli získané difrakčné obrazce z matrice a častíc sekundárnej fázy viditeľných pri pozorovaní mikroštruktúry pomocou svetelného mikroskopu.

Na Obr. 3.2 je snímka matrice vo svetlom poli. Na snímkach získaných v zobrazení vo svetlom poli sú tmavšie časti bližšie k Braggovej orientácii. Elektróny z týchto častí sú difraktované a dochádza k zníženiu intenzity primárneho zväzku, čo má za následok nízku intenzitu týchto častí [7]. Tmavé čiary na snímke sú dislokácie, ktoré v materiáli spôsobujú lokálnu zmenu kryštalografickej orientácie, vďaka čomu vykazujú rôzny kontrast.

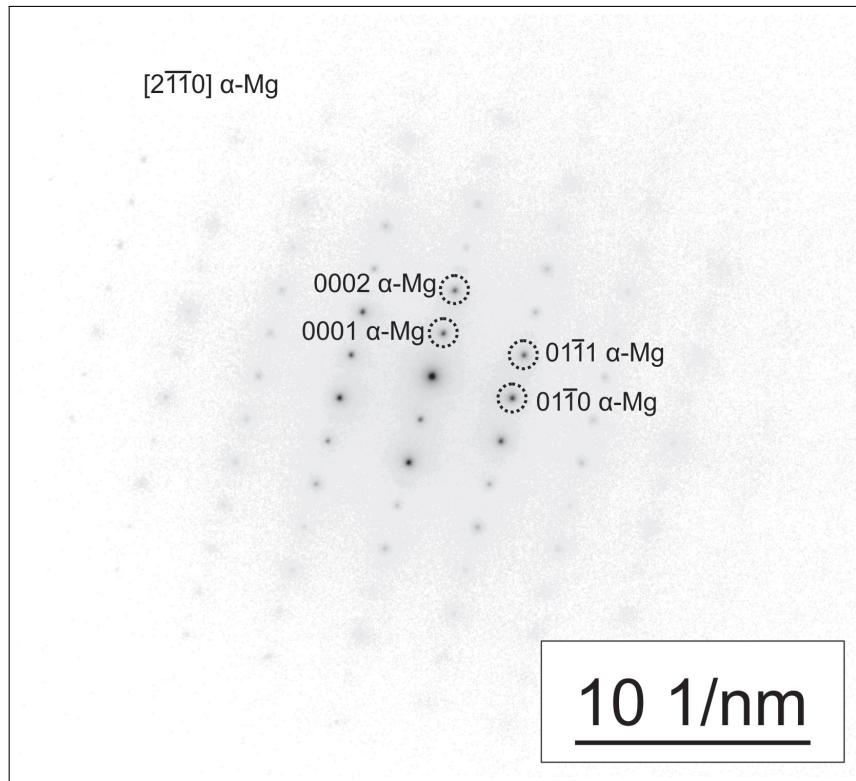


Obr. 3.2: Matrica zobrazená vo svetlom poli



Obr. 3.3: Častica sekundárnej fázy zobrazená vo svetlom poli

Detail častice sekundárnej fázy v matrici je zobrazený na Obr. 3.3. V zobrazení vo svetlom poli je častica tmavá, čo naznačuje orientáciu blízku Braggovej podmienke.



Obr. 3.4: Difrakčný obrazec z matrice

3.3 Vyhodnotenie difrakčného obrazca

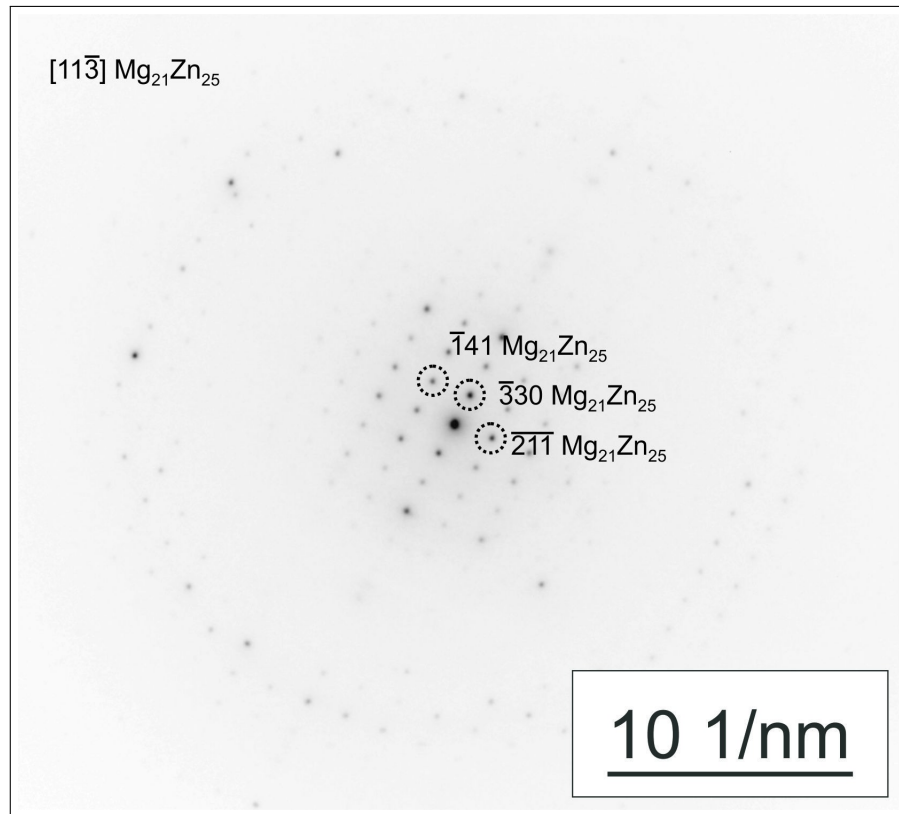
Difrakčné obrazce z matrice a častice sekundárnej fázy boli získané technikou SAED. Z hľadiska analýzy štruktúry materiálu majú zmysel difrakčné obrazce získané pri zónovej orientácii (orientácia, pri ktorej je dopadajúci zväzok rovnobežný s osou niektorej kryštálovej zóny). Zónová orientácia bola dosiahnutá náklonom vzorku v dvojnáklonovom držiaku.

3.3.1 Matrica

Farebne invertovaný difrakčný obrazec získaný z matrice je na Obr. 3.4. Na difrakčnom obraze bola nameraná vzdialenosť označených reflexií od primárneho zväzku, ktorý sa nachádza v strede obrazca. Zo vzdialenosti v reciprokom priestore bola spočítaná medzirovinná vzdialenosť rovín prislúchajúcich danej reflexii. Takto získané medzirovinné vzdialenosti boli porovnané so známymi medzirovinnými vzdialenosťami Mg. Medzirovinné vzdialenosti získané z difrakčného obrazca sa zhodovali so skutočnými medzirovinnými vzdialenosťami Mg. Týmto postupom boli určené roviny prislúchajúce jednotlivým reflexiám.

Pre dve roviny v zóne s indexmi (hkl) a (HKL) je os zóny $[uvw]$ daná vektorovým súčinom $[uvw] = (hkl) \times (HKL)$ [7]. S použitím tohto pravidla boli spomedzi ekvivalentných reflexií vybraté reflexie tak, aby ich vektorový súčin dával vždy rovnaký výsledok (pri dodržaní rovnakého smeru pri vektorovom súčine). Pomocou vektorového súčinu bola os zóny určená ako $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Podmienka pre kryštálovú zónu $hu + kv + lw = 0$ je splnená.

Matrica je teda fázou horčíka so štruktúrou hcp (z angl. hexagonal close-packed, hexagonálna mriežka s tesným usporiadaním). Reflexia 0001 je v štruktúre hcp kinematicky zakázaná [2]. Táto reflexia vznikla v dôsledku dynamických efektov.



Obr. 3.5: Difrakčný obrazec z častice

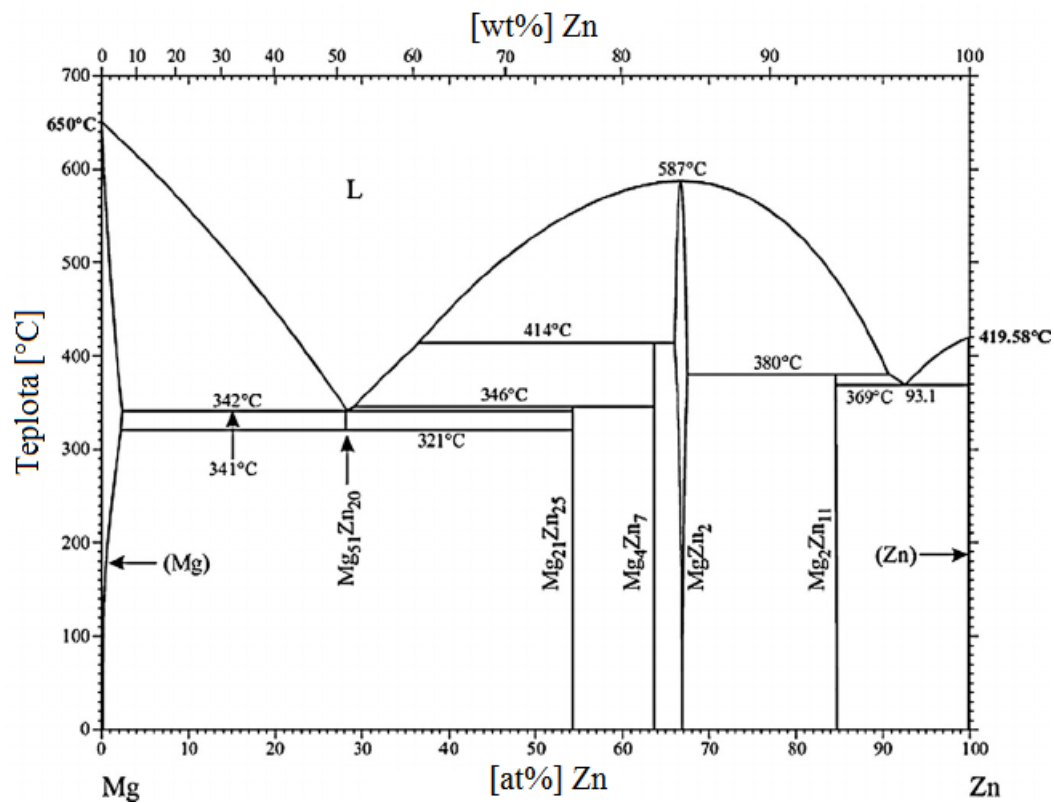
3.3.2 Častica sekundárnej fázy

Z Obr. 3.1 je patrný výskyt častíc sekundárnej fázy. Difrakčný obrazec na Obr. 3.5 bol získaný z častice nachádzajúcej sa v dostatočne tenkej časti vzorky tak, aby bol difrakčný signál rozoznateľný. Na tomto difrakčnom obrazci, ktorý je farebne invertovaný, sú označené tri najbližšie reflexie k primárnej reflexii nachádzajúcej sa v strede difrakčného obrazca. Tak ako v predchádzajúcom prípade boli na difrakčnom obrazci namerané vzdialenosti označených reflexií od primárnej reflexie a z týchto vzdialeností boli určené medzirovinné vzdialenosti príslušných rovín. Získané medzirovinné vzdialenosti boli porovnávané so známymi medzirovinnými vzdialenosťami v rôznych intermediárnych fázach z fázového diagramu Mg–Zn na Obr. 3.6.

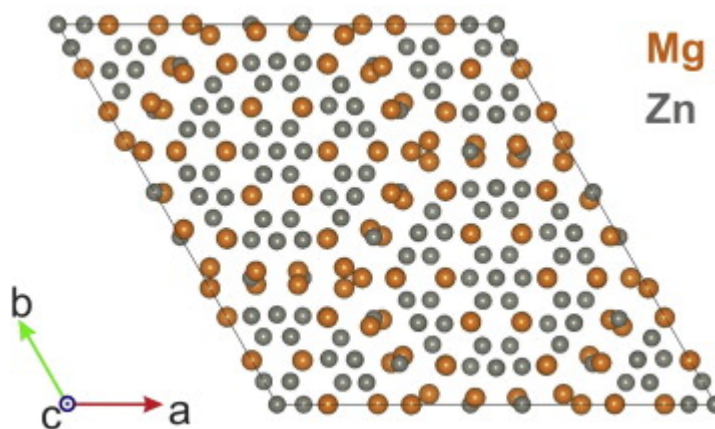
Porovnávaním medzirovinných vzdialeností bola častica identifikovaná ako intermediárna fáza $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ [19]. Pomocou pravidla vektorového súčinu boli reflexiám v difrakčnom obrazci priradené správne indexy a os zóny bola určená ako $[11\bar{3}]$.

Intermediárna fáza $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ vzniká v matrici v dôsledku obmedzenej rozpustnosti Zn v Mg. Podľa fázového diagramu z Obr. 3.6 dochádza pri ochladzovaní taveniny L horčička so šesťpercentným obsahom zinku k vytváraniu kryštálov α -Mg, ktorých zloženie je určené krivkou solidu. Zloženie taveniny L sa mení podľa krivky likvidu. Pri dosiahnutí eutektickej teploty dochádza k eutektickej premene zvyšnej taveniny na fázu α -Mg a intermediárnu fázu $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$.

Elementárna bunka intermediárnej fázy $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ je trigonálna [19]. Model kryštálovej štruktúry $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ je na Obr. 3.7.



Obr. 3.6: Fázový diagram Mg–Zn. Zdroj: [20]

Obr. 3.7: Model štruktúry $Mg_{21}Zn_{25}$ pri pohľade v smere [0001]. Zdroj: [21]

4 Záver

V prvej časti sa práca venovala teórii difrakcie elektrónového žiarenia na kryštálovej mriežke pevných látok, ktorá je potrebná pri analýze difrakčných obrazcov. Elektróny ako dopadajúci zväzok pre difrakčnú analýzu boli porovnané s ďalšími používanými zväzkami. Hlavnými výhodami elektrónov v porovnaní s ostatnými zväzkami je možnosť získania difrakčného signálu z veľmi malej oblasti v materiáli a možnosť súčasného zobrazenia materiálu v mikroskope. Pri difrakcii elektrónov dochádza k dynamickým efektom, ktoré treba brať do úvahy pri analýze difrakčných obrazcov.

V ďalšej časti boli zhrnuté rôzne metódy používané na prípravu vzoriek pre transmisnú elektrónovú mikroskopiu. Na prípravu vzoriek je nutné zvoliť metódu tak, aby boli artefakty z prípravy vzorky čo najmenšie. Z vybraného kovového materiálu (binárna horčíková zliatina so šesťpercentným hmotnostným obsahom zinku) boli podľa postupov uvedených v druhej časti pripravené vzorky pre metalografické pozorovanie a vzorky pre transmisný elektrónový mikroskop.

Z pozorovania na svetelnom mikroskope bolo zistené, že v materiáli sa v matici vyskytujú častice sekundárnej fázy. Pripravené vzorky boli pozorované v transmisnom elektrónovom mikroskope pomocou techniky difrakčného kontrastu vo svetlom poli a pomocou techniky difrakcie so selekčnou clonou. V transmisnom elektrónovom mikroskope boli získané difrakčné obrazce z matrice a z častice sekundárnej fázy. Vyhodnotením difrakčného obrazca bola overená štruktúra matrice α -Mg. Ďalej bola porovnaním nameraných medzirovinných vzdialeností s medzirovinnými vzdialenosťami rôznych intermediárnych fáz prítomných vo fázovom diagrame Mg-Zn identifikovaná sekundárna fáza ako intermediárna fáza $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$. Táto intermediárna fáza vzniká v dôsledku obmedzenej rozpustnosti zinku v horčíku pri eutektickej premene taveniny.

5 Zdroje

- [1] P. P. Ewald. *Fifty Years of X-Ray Diffraction* [online].
Dostupné z: <http://www.iucr.org/publ/50yearsofxraydiffraction/full-text>
- [2] D. B. Williams a C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009. e-ISBN 978-0-387-76501-3
- [3] J. P. Morniroli. *Large-Angle Convergent-Beam Electron Diffraction*. Société Française des Microscopies, 2002. ISBN 2-901483-05-4
- [4] M. Červenka. *Laboratorní úloha: Fraunhoferův ohyb světla na štěrbině a mřížce* [online], 2014.
Dostupné z: <http://fyzika.feld.cvut.cz/~konicek/F2-EEM/F2-EEM-ulohy.html>
- [5] P. Skočovský, O. Bokůvka, R. Konečná a E. Tillová. *Náuka o materiáli pre odbory strojnícke*. Žilinská univerzita v Žiline, 2001. ISBN 80-7100-831-1
- [6] Ch. Kittel. *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, 1985
- [7] M. Karlík. *Úvod do transmisní elektronové mikroskopie*. ČVUT, 2011. ISBN 978-80-01-04729-3.
- [8] Materiály University of Cambridge [online]. Dostupné z:
http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/reciprocal_lattice/reciprocal_lattice_maths.php
- [9] M. De Graef. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*. Cambridge University Press, 2003. ISBN 0-521-62995-0
- [10] [online] Dostupné z: <http://minerva.union.edu/jonesc/Photos%20Scientific.html>
- [11] R. Pynn. *Neutron Applications in Earth, Energy and Environmental Sciences. Chapter 2: Neutron Scattering—A Non-destructive Microscope for Seeing Inside Matter*. Springer, 2009. e-ISBN 978-0-387-09416-8
- [12] Webové stránky firmy Buehler [online]. Dostupné z:
<https://shop.buehler.com/equipment/sectioning-equipment/precision-diamond-wafering-saws/isomet-low-speed-saw>
- [13] Webové stránky firmy South Bay Technology [online]. Dostupné z:
<http://www.southbaytech.com/shop/850.shtml>
- [14] Webové stránky Skupiny objemových nanomateriálů a rozhraní, Fyzikální ústav, AV ČR [online]. Dostupné z: <http://ams.fzu.cz/laboratore.html>
- [15] Webové stránky firmy Gatan [online]. Dostupné z:
<http://www.gatan.com/products/tem-specimen-preparation/disc-punch-system>
- [16] Webové stránky firmy Gatan [online]. Dostupné z:
<http://www.gatan.com/products/tem-specimen-preparation/disc-grinder-system>

-
- [17] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret a D. Laub. *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag New York, 2010. ISBN 978-1-4419-5974-4
- [18] [online] Dostupné z: <http://www.metallographic.com/Technical/Electro-etch.pdf>
- [19] R. Černý a G. Renaudin. *The intermetallic compound Mg₂₁Zn₂₅*, Acta Crystallographica C, 2002.
- [20] H. Okamoto. *Supplemental literature review of binary phase diagrams: Cs–In, Cs–K, Cs–Rb, Eu–In, Ho–Mn, K–Rb, Li–Mg, Mg–Nd, Mg–Zn, Mn–Sm, O–Sb, and Si–Sr*. J.Phase Equilib. Diffusion (3), 2013. (251–263)
- [21] M. Němec, V. Gärtnerová, M. Klementová a A. Jäger. *Analysis of intermetallic particles in Mg-12wt.%Zn binary alloy using Transmission electron microscopy*. Materials Characterization 106, 2015.