

Difrakce elektronů v krystalech a zobrazení atomů

Ondřej Ticháček, PORG, ondrejtichacek@gmail.com

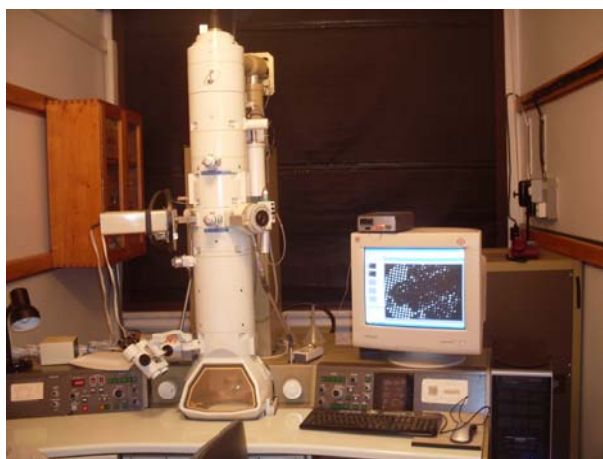
Eva Korytiaková, Gymnázium Nové Zámky, korpap@pobox.sk

Abstrakt:

Jak vypadá vnitřek hmoty? Lze spatřit krystalovou mřížku nebo dokonce i samotné atomy? Možnost nahlédnout do vnitřku hmoty byla vždy touhou mnohých lidí, ale až v posledních desetiletích se podařilo sestrojít přístroje, které to umožňují. Vedle rentgenové strukturní analýzy, řádkovací tunelové mikroskopie existuje ještě mnoho způsobů jak na tyto otázky odpovědět. Jednou z nich je transmisní elektronová mikroskopie, bez které si v současnosti výzkum není možné představit.

Úvod

Jednou z nejlepších metod jak se podívat dovnitř hmoty a vidět její krystalové uspořádání je v současné době transmisní elektronová mikroskopie (TEM). Ta umožňuje pomocí elektronové difrakce studovat upořádání atomů v krystalové mřížce a v některých případech i analyzovat chemické složení. To celé v měřítku od několika mikronů až po atomové rozlišení, ve zvětšení od $2\,000\times$ až $20\,000\,000\times$.



Obr. 1 Transmisní elektronový mikroskop (TEM)

Transmisní elektronový mikroskop

Pohled do historie TEM

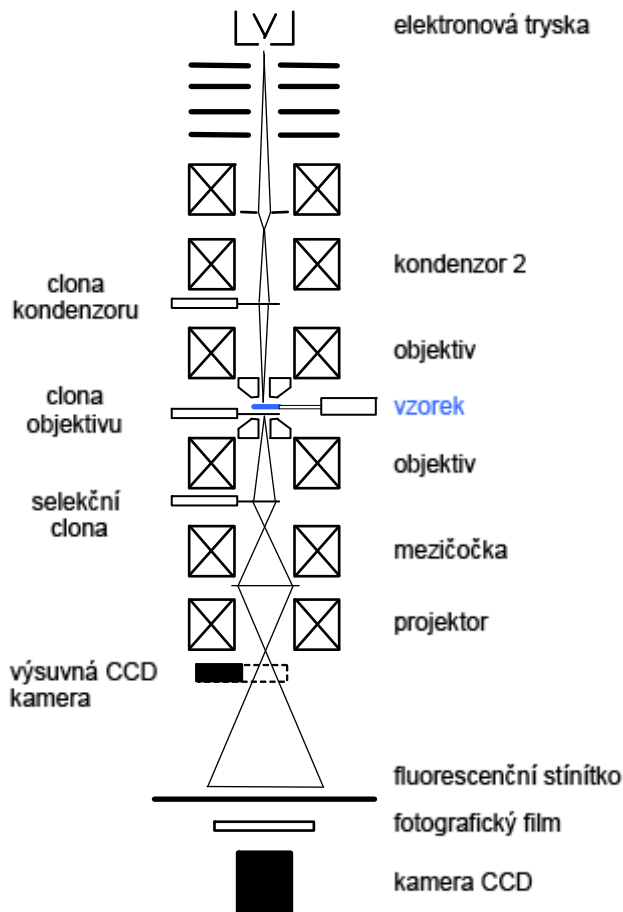
První transmisní elektronový mikroskop byl vynalezen v letech 1931-34. Do té doby byl nejlepší metodou pozorování struktury látek mikroskop světelný, který byl limitován rozlišovací schopností do $0,25\ \mu\text{m}$. Již první TEM tuto schopnost překonal se svojí rozlišovací schopností $50\ \text{nm}$, v současné době je možné s nejlepšími přístroji dosáhnout rozlišení pod $0,1\ \text{nm}$, což umožňuje zobrazení atomů. Původním záměrem bylo studium virů, v biologii a lékařství se TEM používá dodnes.

Využití TEM

Kromě zobrazování TEM umožňuje pomocí difrakce určit i strukturu krystalů. Dalším využitím je analýza chemického složení látky. K tomu je potřeba, aby byl mikroskop vybavený detektorem rentgenového (RTG) záření nebo spektrometrem ztrát energie elektronů. Podle charakteristického RTG záření nebo ztrát energie elektronů je možné ve vzorku detekovat všechny prvky kromě vodíku a helia. Pro nás nejpodstatnější využití je v materiálovém výzkumu, ovšem jen pro pozorování vzorků prosvětlitelných elektrony, tj. o tloušťce okolo $200\ \text{nm}$.

Princip funkce mikroskopu

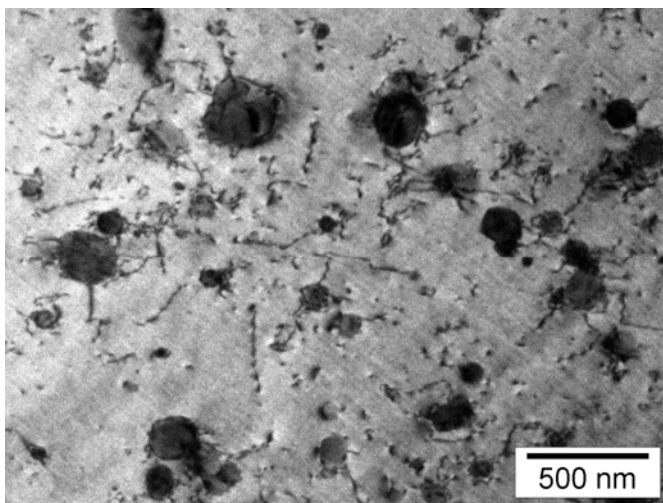
Na rozdíl od světelného mikroskopu, kde je vzorek zkoumán prostřednictvím světla o vlnové délce 400-750 nm, v TEM je místo proudu fotonů používán svazek urychlených elektronů. Na velikosti urychlovacího napětí závisí jejich vlnová délka. Při urychlovacím napětí 200 kV mají elektrony vlnovou délku 0,0025 nm a jejich rychlost odpovídá 0,7 rychlosti světla c . Je



nutné tedy uvažovat i relativistickou korekci [1]. Vzorek, který je možno zkoumat v TEM, musí být v podobě tenké folie tak, aby jím elektrony mohly procházet. Je nutné, aby v celém mikroskopu bylo vysoké vakuum, nedochází pak k nežádoucímu rozptylu elektronů na molekulách vzduchu.

Elektrony produkované elektronovou tryskou (buď z wolframového vlákna nebo z krystalu hexaboridu lanthanu) urychlené akceleračním napětím procházejí osvětlovací soustavou (většinou složenou ze dvou kondenzorů), dopadají na vzorek a vstupují do zobrazovací soustavy. Ta obraz zvětšuje a promítá ho na fluorescenční stínítko, fotografickou desku nebo videokameru. Na rozdíl od klasického světelného mikroskopu jsou čočky tvořeny magnetickými cívkami.

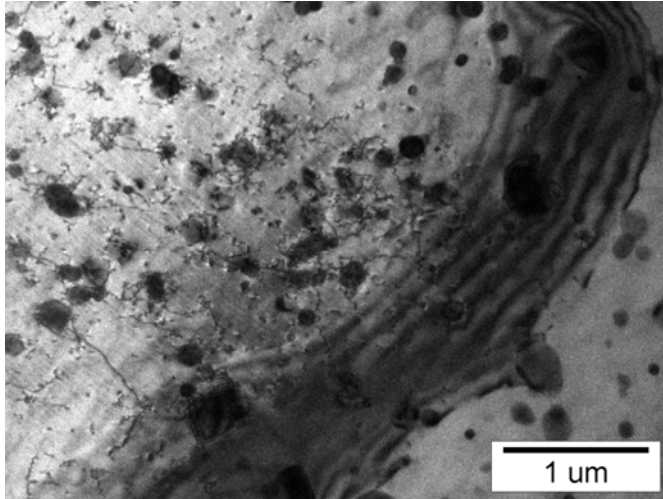
Obr. 2 Schematický náčrt TEM



Zobrazení struktury vzorku pomocí TEM

Kromě studia struktury krystalické mřížky umožňuje TEM sledování vzorku v obrazovém módu. Toto zobrazování slouží k pozorování mikrostruktury a krystalových poruch sledovaného materiálu při zvětšení až stovek tisíc krát.

Obr. 3 Slitina Al-Mn-Zr, zvětšení 50 000× (Černé skvrny jsou částice obsahující příměsové prvky (Fe, Si, Mn, Zr), dále jsou vidět krátké černé čárky - dislokace (čarové krystalové poruchy).



Obr. 4 Slitina Al-Mn-Zr, zvětšení 30 000×

Hranice zrn v polykrystalu se zobrazuje jako střídavé tmavé a světlé proužky.

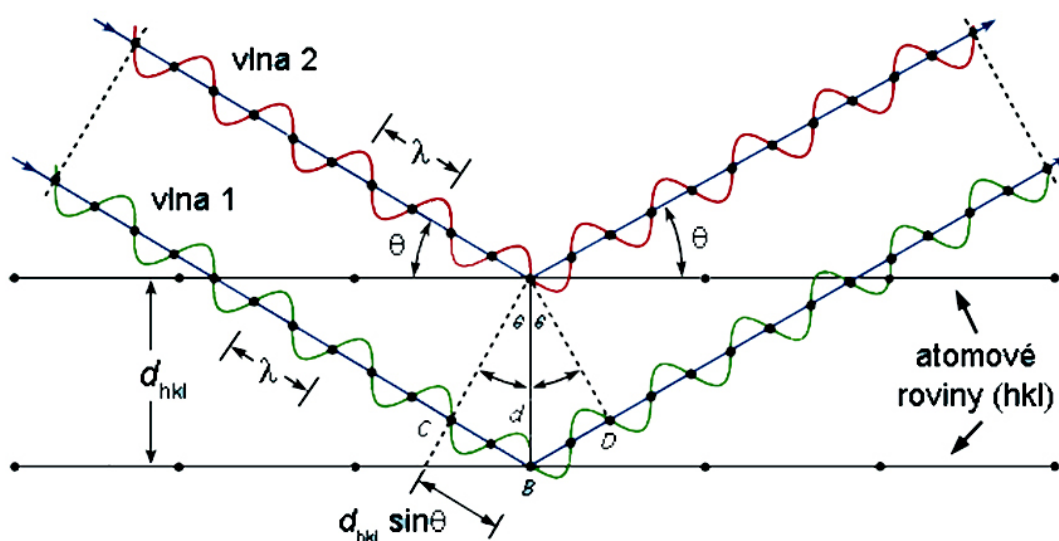
Difrakce

Definice

Je-li zkoumaný materiál krystalický, dochází na příhodně orientovaných krystalových rovinách k difrakci elektronů [2]. Difrakce je interferenční jev, který vzniká například při dopadu vln spojených s elektrony na krystalovou mřížku. Každý atom pak působí jako druhotný zdroj vlnění. Vlnění interferuje a vznikají interferenční maxima a minima. Maxima se projevují jako světlé body na stínítku. To jak se difrakce zobrazí na stínítku, přímo souvisí s typem a upořádáním krystalové mřížky. Úhel, pod kterým dochází k difrakci, určíme podle Braggova zákona:

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

kde d_{hkl} je vzdálenost mezi difraktujícími rovinami v krystalové mřížce, θ je úhel mezi směrem dopadajícího záření a difraktujícími rovinami, λ je vlnová délka a n řád interference.



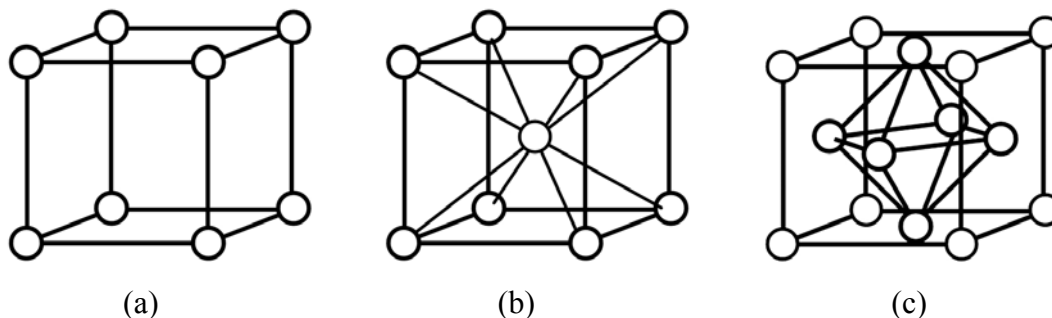
Obr. 5 Grafické znázornění Braggovy rovnice

Typy krystalové mřížky

Na to abychom určili typ uspořádání atomů v krystalech, potřebujeme znát, jaké typy krystalových struktur existují. U kubických krystalů rozlišujeme 4 typy struktur:

- prostá (v ní připadá 1 atom na elementární buňku (EB))
- prostorově centrovaná (2 atomy/EB)
- plošně centrovaná (4 at/EB)
- diamantová mřížka (8 at/EB),

z nichž jsme pozorovali první tři (Obr. 6).

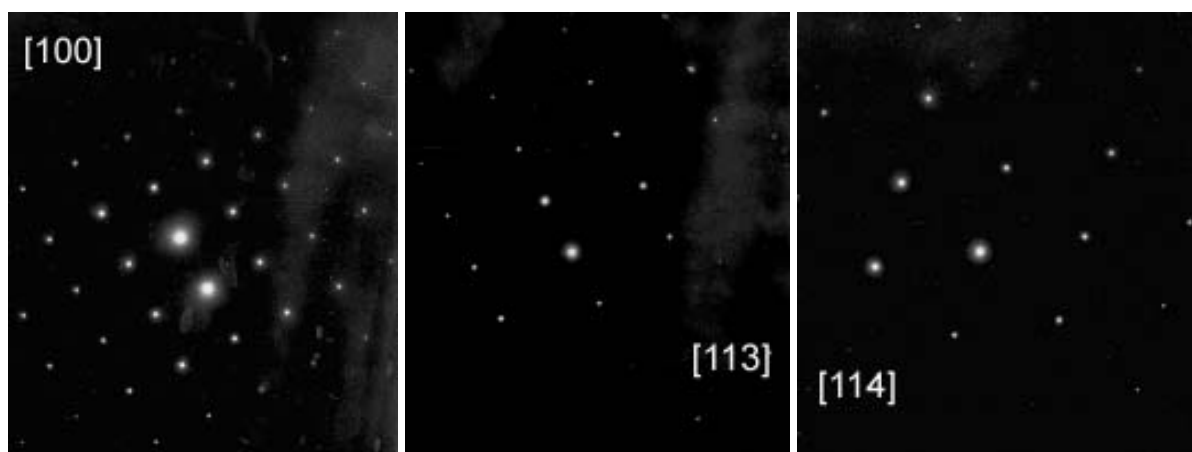


Obr. 6. Elementární buňky studovaných kubických struktur: a) prostá, b) prostorově centrovaná, c) plošně centrovaná

Výsledky

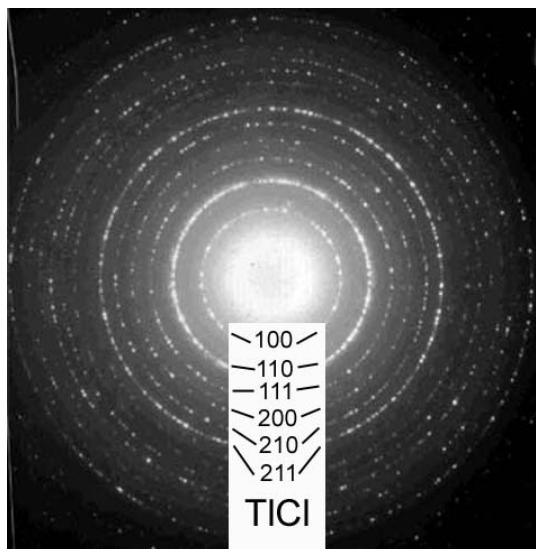
Naše práce spočívala ve vyhodnocení fotografií difraktogramů různých kubických struktur. Ze snímků kubického plošně centrovaného monokrystalu zlata jsme měli za úkol zjistit, jak byl krystal orientován vůči dopadajícímu svazku elektronů. Postupovali jsme následovně: Spojnicemi světlých bodů (reflexí) jsme vedli přímky a potom měřili úhly mezi těmito přímkami. Na základě úhlů a poměrů vzdáleností jednotlivých reflexí (interferenčních maxim) jsme s pomocí tabulek bodových difraktogramů určili orientaci krystalu.

Směry svazku elektronů dopadajícího na krystal [100], [113] a [114] jsou vyznačeny přímo na fotografiích difraktogramů na obrázku 7.



Obr. 7. Bodové difraktogramy monokrystalu zlata v orientacích [100], [113] a [114].

Naším druhým úkolem bylo z difraktogramů polykrystalů zjistit, o jakou krystalovou strukturu se jedná. Na rozdíl od monokrystalů polykrystalové vzorky způsobují vznik kroužkových difraktogramů, protože se skládají z mnoha náhodně orientovaných monokrystalů. Monokrystalové vzorky zaujmají naprosto libovolné orientace vůči svazku, a proto jsou zastoupeny všechny Braggovy úhly rovnoměrně. Difraktogram tedy vypadá jako soubor soustředných kružnic. Na určení

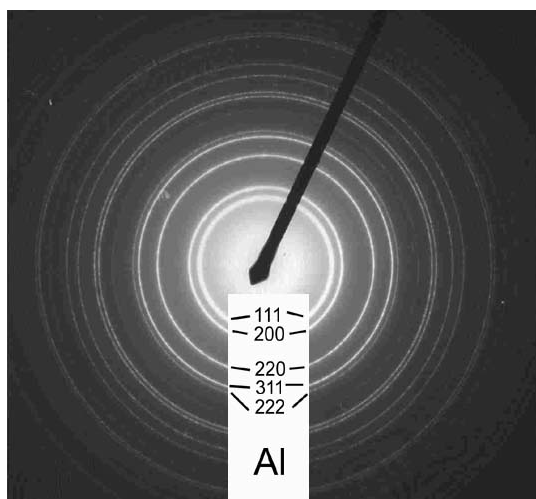


konkrétní krystalografické soustavy jsme použili vzájemný poměr průměru první a n -té kružnice, mezirovinových vzdáleností, které jsme porovnali s tabulkovými hodnotami.

$$D_n^2 / D_1^2 = (h_n^2 + k_n^2 + l_n^2) / (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$$

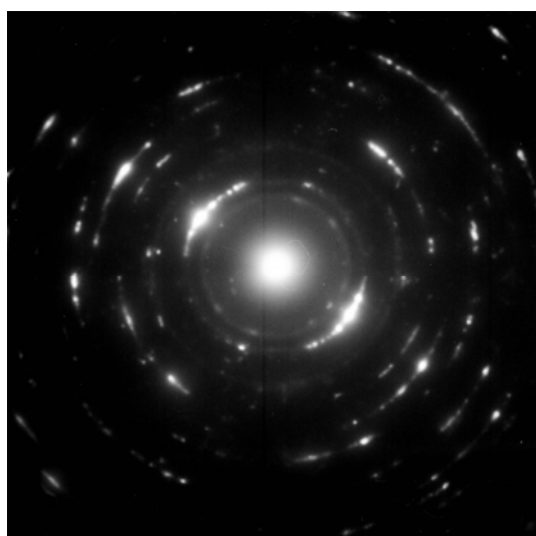
Kde D_1 (D_n) je průměr kružnice zobrazené na difraktogramu, h, k, l jsou Millerovy indexy, které označují krystalové roviny jejich mezirovinové vzdálenosti.

Obr. 8 Difraktogram polykrystalu TiCl₃, kubická prostá struktura



V určitých krystalových strukturách dochází k vyhasínání tzv. zakázaných reflexí. Tento jev je způsobený destruktivní interferencí vlnění a projevuje se jako vynechání některých reflexí. U monokrystalů jsou vynechány body a u polykrystalů celé kružnice.

Obr. 9 Difraktogram polykrystalu Al, kubická plošně centovaná struktura



Obr. 10 Difraktogram polykrystalu Fe, kubická prostorově centovaná struktura.

Závěr

Seznámili jsme se zajímavými technikami užívanými pro výzkum struktury materiálů. Dokázali jsme s poměrně velkou přesností určit typy krystalové struktury u jednotlivých difraktoqramů. Získali jsme hodně nových zajímavých informací z teorie krystalografie, jako jsou například Millerovy indexy, Braggova rovnice a strukturní faktor. Nejdůležitější pro nás bylo detailní seznámení s mikroskopem TEM a pochopení difrakčních zákonů, které nám umožnily nahlédnout do vnitřku hmoty.

Poděkování

Děkujeme především supervizorovi našeho miniprojektu, Miroslavu Karlíkovi, za laskavý přístup a obrovskou míru trpělivosti. Děkujeme také organizátorům Týdne vědy za poskytnutí možnosti zúčastnit se této zajímavé akce.

Reference

- [1] KARLÍK, M.: *Pohled na atomy: vysokorozlišovací elektronová mikroskopie*. Rozhledy matematicko-fyzikální, 1995, s. 215-222.
- [2] KARLÍK, M.: *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálu*. Československý časopis pro fyziku, 2005, s. 457-464