

ŠKOLA RŮSTU KRYSTALŮ 2010

Sborník přednášek

K. Nitsch
M. Rodová
Editoři

Bořetice, Kraví Hora

31. srpna – 1. září 2010



CZECHOSLOVAK ASSOCIATION FOR CRYSTAL GROWTH

 **Fyzikální ústav**
Akademie věd ČR, v. v. i.

Published by the Czechoslovak Association for Crystal Growth (CSACG)
CZ-162 00 Praha 6, Cukrovarnická 10, Czech Republic

Editors: K. Nitsch and M. Rodová
©2010 CSACG, Praha, Czech Republic. All rights reserved.

ISBN 978-80-254-7238-5

PŘEDMLUVA

Vážení účastníci Školy růstu krystalů 2010,

tento sborník obsahuje plné texty všech přednášek, které budou předneseny na Škole růstu krystalů 2010. Letošní Škola se koná v hotelu Kraví Hora v Bořeticích 31. srpna a 1. září 2010 a je již šestá v pořadí. Vedle Československé společnosti pro růst krystalů, která organizovala všechny dosavadní školy, se na pořádání letošní Školy podílí také Fyzikální ústav AV ČR Praha.

Během posledních dvou let, které uplynuly od poslední Školy, se všichni pěstitelé krystalů připravovali na 16. Mezinárodní konferenci o růst krystalů, která se konala společně se 14. Mezinárodní konferencí o růst krystalů z par a epitaxi od 8. do 13. srpna v Pekingu. Týden po jejich skončení máme k dispozici jen údaje od českých účastníků, kteří se Školy zúčastnili. Přednesených přednášek bylo na 600 a prezentovaných posterů přes 800. Z České republiky (alespoň podle našich informací) se konferencí účastnili J. Pejchal, J. Kopeček (FZU AV ČR), P. Průša (ČVUT FJFI), M. Kučera (MFF UK), J. Drápala (VŠB-TU Ostrava), J. Grym a M. Matuchová (UFE AV ČR) a ze Slovenska J. Novák.

Měli bychom připomenout odborné akce, které se konaly v České republice a na Slovensku v uplynulých dvou letech. Po skončení Školy růstu krystalů 2008 se konal 18. Společný seminář "Rozvoj materiálových věd ve výzkumu a výuce" od 2. do 5. září 2008 v hotelu Happy Star ve Hnanicích u Znojma. 42 účastníků prezentovalo 36 přednášek a krátkých sdělení, jejichž rozšířené abstrakty v angličtině byly publikovány ve sborníku.

V minulém roce, 10. až 14. září, se na úpatí Nizkých Tater v Závažné Porubě v blízkosti Liptovského Mikuláše sešlo na 19. Společném semináři "Rozvoj materiálových věd ve výzkumu a výuce" 41 odborníků ze Slovenska a České republiky a

prezentovali 35 příspěvků – přednášek a krátkých sdělení. Seminář měl tradičně výbornou odbornou úroveň a byl velmi dobře zorganizován.

Naše Škola růstu krystalů je určena především studentům, doktorandům a mladým odborníkům pracujícím v oblasti materiálového výzkumu - přípravy a charakterizace materiálů - a fyziky pevných látek. Při výběru témat pro letošní Školu jsme vybrali problematiku metod testování kvality a vlastností materiálů - krystalů i epitaxních a tenkých vrstev.

Zvolené téma odpovídá současnému trendu, který vede k další miniaturizaci a konstrukci výkonnějších a energetických úspornějších výrobků, přičemž se požadavky na kvalitu neustále zvyšují.

Organizátorům Školy se podařilo zajistit pět přednášek, které budou prezentovat pracovníci Fyzikálního ústavu AV ČR, VŠB-TU Ostrava a Cryturu Turnov. Ve svých příspěvcích Vás seznámí s využitím rtg metod při studiu kvality krystalů, možnostmi termické analýzy při studiu krystalů a skel, metodami atomové spektroskopie, charakterizací tenkých vrstev metodami optické spektroskopie a využitím difrakce elektronů elektronové mikroskopii.

Za velkou přednost naší Školy považujeme, že je sborník plných textů přednášek vydáván ještě před zahájením Školy a tak účastníci Školy i další zájemci z oboru se mohou s tématy probíranými na Škole důkladně předem seznámit. Všechny texty do sborníku prošly recenzním řízením. Důraz byl kladen na to, aby text byl jasný a logický na potřebné odborné úrovni a poskytoval čtenáři důležité informace o dané problematice. Délka ani forma příspěvků nebyla autorům předem určena.

Na tomto místě bychom chtěli poděkovat všem autorům za pečlivou přípravu příspěvků i jejich prezentaci na Škole.

OBSAH

STUDIUM KRYSTALŮ RENTGENOVOU DIFRAKČÍ	1
<i>Jiří Hybler</i>	
VYBRANÉ METODY STUDIA POVRCHŮ PEVNÝCH LÁTEK	7
<i>Robert Král</i>	
POUŽITÍ TERMICKÉ ANALÝZY PŘI STUDIU KRYSTALICKÝCH LÁTEK A SKEL	13
<i>Karel Nitsch</i>	
METODY ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE PRO ANALÝZU PRVKOVÉHO SLOŽENÍ	21
<i>Jan Polák</i>	
ZKUŠENOSTI S MĚŘENÍM OPTICKÝCH SPEKTER TENKÝCH VRSTEV	29
<i>Zdeněk Remeš</i>	
METODA EBSD V ŘÁDKOVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPII	39
<i>Vlastimil Vodárek</i>	

STUDIUM KRYSTALŮ RENTGENOVOU DIFRAKČÍ

Jiří Hybler

Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i. Praha

1 Úvod

Rentgenové záření, v některých jazycích označované jako paprsky X (X-rays) bylo objeveno 8. listopadu 1895 Wilhelmem Conradem Roentgenem na univerzitě ve Würzburgu během jeho pokusů s katodovými paprsky. Zpráva o jeho objevu se záhy rozšířila po světě a pochopitelně se brzy naskytla otázka, jaké povahy nově objevené záření je. Celkem logicky bylo usuzováno, že se jedná o elektromagnetické záření obdobné viditelnému světlu, nebo radiovým vlnám. Chyběl však důkaz.

Vlnovou povahu světla můžeme běžně prokázat pomocí interference na ryté mřížce. Sami můžeme tento jev pozorovat jako hru barev na povrchu CD nebo DVD. Jak známo, zápis informace je tvořen čárkami a tečkami, které tvoří takovou optickou mřížku.

Pro rentgenové záření byla proto hledána taková mřížka, která by byla souměřitelná s předpokládanou vlnovou délkou a proto by na ní bylo možné provést experimentální důkaz vlnové povahy rentgenového záření. V roce 1912 si německý fyzik Max von Laue, v té době působící na univerzitě v Mnichově uvědomil, že takovou mřížkou by mohl být krystal, neboť se již tehdy správně předpokládalo, že vnitřní stavba krystalů je periodická. Jak dnes již víme, lze v krystalu vymezit rovnoběžnostěny shodného tvaru a velikosti, se shodným uspořádáním atomů uvnitř, které se ve třech rozměrech mnohonásobně opakují.

Laue pověřil proto své dva asistenty Friedricha a Knippinga vykonáním prvního experimentu. Umístili krystal do svazku rentgenova záření a za něj umístili fotografickou desku. Experiment se ukázal jako úspěšný a vedl k pořízení prvního difrakčního snímku, dnešní terminologií řečeno lauegramu na průchod.

2 Difrakce rentgenových paprsků na krystalech

Max von Laue vypracoval i první teoretický popis rentgenové difrakce pomocí tzv. Laueho rovnic, který se ale ukázal poněkud těžkopádný a neujal se. S mnohem elegantnějším řešením přišli krátce nato britští badatelé W.H. a W.L. Braggové (otec a syn) odvozením rovnice, dodnes známou jako Braggova:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

kde n je řád difrakce, λ je vlnová délka záření, d je meziovinová vzdálenost mezi mřížkovými rovinami a θ je tzv. Braggův úhel.

Geometrie difrakce je na obrázku 1a. V krystalu můžeme vymezit soustavy planparalelních rovin (viz dále) jak je schematicky znázorněno na obrázku (roviny označené jako R_1 , R_2 , R_3). Na rovinu dopadají primární

paprsky K_1 , K_2 , K_3 . Část záření prochází skrz krystal, ale část je rozptýlena na rovině.

Pokud primární paprsek dopadá pod takovým úhlem θ , že rozptýlené paprsky L_1 , L_2 , L_3 sousedních rovin odražené pod stejným úhlem se sejdou ve shodné fázi, to jest součet úseček NO a OP , $N'O'$ a $O'P'$ atd. je právě $n\lambda$, je splněna Braggova podmínka a vznikne difraktovaný paprsek.

Pro účely difrakce jsou využívány vlnové délky kolem 1 Å (angström, $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$, jednotka používaná v krystalografii, pro svůj praktický rozměr). Jako zdroj záření se používají klasické rentgenky, které poskytují jednak polychromatické záření, vznikající zabrzděním elektronů při dopadu na anodu, jednak charakteristické záření s vlnovou délkou odvislou od materiálu anody. Nejběžněji je používáno záření $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.7107\text{ Å}$) a $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{ Å}$). V poslední době se prosazují nové, mnohem intenzivnější zdroje záření - synchrotrony. Jedná se o mohutné prstence, ve kterých obíhá svazek elektronů. V místech, kde se svazek ohýbá, vychází tečně svazek elektromagnetického záření, jehož součástí je i záření rentgenové.

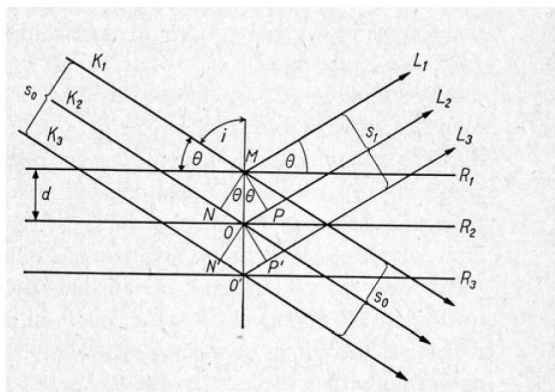
Vraťme se ještě k odvození Braggovy rovnice. Schéma na obr. 1a je sice v zásadě správné, avšak velmi zjednodušené. K rozptylu nedochází ve skutečnosti na mřížkových rovinách, ale na atomech, které mohou, ale nemusí na rovinách ležet. Pokud máme atomy přímo na rovině (obr. 1b), přispívají tyto významně k intenzitě difraktovaného paprsku, a to tím více, čím jsou těžší (mají více elektronů), a tedy mohutněji difrakují.

Naopak příspěvek atomů ležících právě v polovině meziovinové vzdálenosti (obr. 1c) má opačnou fázi, a proto výslednou intenzitu snižuje. V reálné struktuře je situace ještě mnohem komplikovanější, můžeme mít více druhů rozdílně rozptýlujících atomů v různých polohách, jejichž příspěvky k intenzitám difrakcí odvisí od jejich difrakční mohutnosti a jejich polohám vůči daným mřížkovým rovinám. Z tohoto příkladu vyplývá důležitý poznatek, že v intenzitách difraktovaných paprsků je obsažena informace o rozmístění atomů ve struktuře.

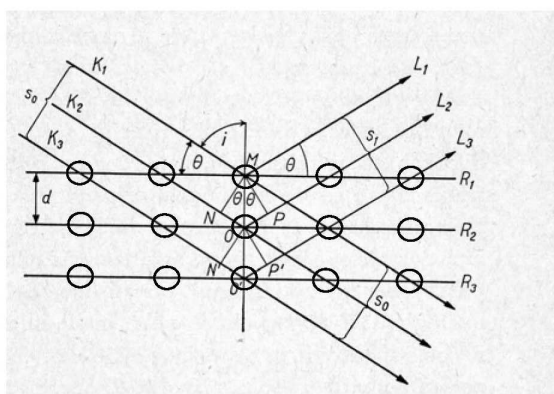
Podrobnosti nalezne čtenář například v [1-6].

3 Reciproká mřížka

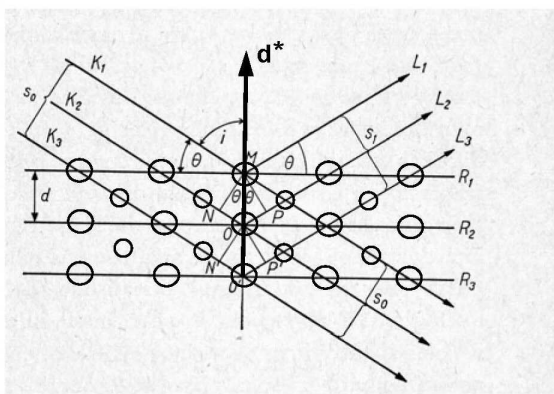
Jak bude ukázáno dále, lze difraktované paprsky registrovat buď na film, nebo pomocí detektorů. Pro popis difrakčních obrazců se ukázalo vhodné zavést takzvanou reciprokou mřížku. Její odvození je poněkud komplikované a proto odkazují čtenáře na příslušnou literaturu.



a



b



c

Obr. 1. Odvození Braggovy rovnice, podle [1]. a) Difrakce na jedné soustavě mřížkových rovin, zjednodušené schéma. b) Mřížkové roviny osazené atomy, znázorněnými kroužky. c) Další atomy, menší, slaběji rozptylující (menší kroužky) jsou právě v polovině rozteče mezi mřížkovými rovinami. Jejich příspěvky k difraktovaným paprskům mají opačnou fázi, a proto jejich intenzitu snižují. Je vyznačen reciprokový vektor (označen jako $\mathbf{d}^*$), kolmý k příslušné soustavě mřížkových rovin.

Pro naše účely postačí následující popis: Mějme krystalovou mřížku (nadále nazývanou mřížkou přímou) sestávající ze shodných rovnoběžnostěnů, opakujících se ve třech rozměrech, jak je uvedeno v kapitole 1.

Zvolme jeden roh vybraného rovnoběžnostěnu za počátek a zvolme tři základní vektory $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, shodné s hranami rovnoběžnostěnu. Tyto vektory nám definují přímou mřížku, každý bod mřížky dostaneme jako lineární kombinaci tří základních vektorů. Rovnoběžnostěn vymezený vektory $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, nazýváme základní buňkou. Jakékoli tři body mřížky definují rovinu, k níž vždy existuje celá soustava s ní rovnoběžných planparalelních rovin, takových, jako na obr. 1a-c.

Nyní vztyčme z počátku kolmice ke všem soustavám planparalelních rovin, o délkách rovným převrácené (tedy reciproké) hodnotě mezirovinné vzdálenosti. Množina takových vektorů tvoří reciprokou mřížku. Její základní vektory označujeme $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$. Libovolný vektor reciproké mřížky je lineární kombinací jejich základních vektorů a můžeme jej formálně zapsat jako:

$$h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*,$$

kde koeficienty hkl jsou tzv. Millerovy indexy příslušné roviny přímé mřížky. Na obr. 1c je zobrazen reciprokový vektor, kolmý k zobrazené soustavě planparalelních rovin.

I když jde o zcela fiktivní konstrukci, lze každý difrakční obraz interpretovat jako obraz reciproké mřížky, nebo její části, který může být podle povahy metody zkreslený, a/nebo zkolabovaný. Podrobné odvození reciproké mřížky a rozbor jejího vztahu k difrakčnímu experimentu nalezne čtenář v [1-6].

4 Filmové metody

Pro registraci difraktovaných paprsků na fotografický film bylo vyvinuto několik metod. Zmíním ty nejběžnější, pro podrobný popis odkazuji na literaturu. Metody používají charakteristické RTG záření, filtrované folií ze vhodného kovu, který absorbuje kratší vlnové délky (Nb pro Mo-záření, Ni pro Cu-záření). Delší vlnové délky zůstávají přítomné, projevují se jako difuzní čáry, které ale nebrání interpretaci snímku. Abychom dostali krystal do poloh splňujících Braggovu podmínku, je nutné s ním a v některých případech i s filmem jistým způsobem pohybovat. Kromě klasického filmu je možná registrace difrakčního obrazu na speciální folii.

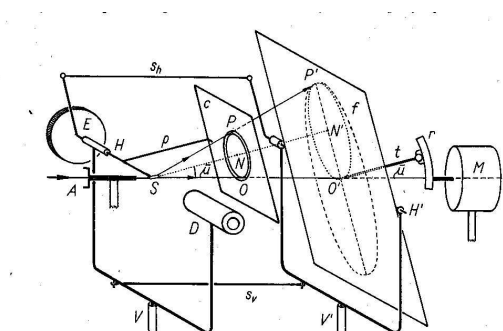
Rotační metoda – Krystal rotuje uprostřed válcové kazety se stacionárním filmem, přičemž osa rotace odpovídá vektoru přímé mřížky, zpravidla některému vektoru základní buňky. Primární paprsek vymezený kolimátorem je kolmý k ose rotace. Metoda poskytuje obraz bodů reciproké mřížky ležících na rovinách kolmých k ose rotace. Obraz je ale zkreslený projekcí na válcovou plochu a jednotlivé (dvojměrné) roviny jsou zkolabované do (jednorozměrných) vrstevnic.

Weissenbergova metoda – uspořádání je shodné s rotační metodou, ale jedna z vrstevnic je vycloněna štěrbínou, a difraktované paprsky jsou registrovány na film ve válcové kazetě, která se posouvá synchronně s rotací krystalu. Poskytuje nezkolabovaný, avšak - vzhledem k různosti pohybu krystalu a filmu - zkreslený obraz vybrané roviny reciproké mřížky. V minulosti byla metoda používána i pro měření intenzit (z hotového

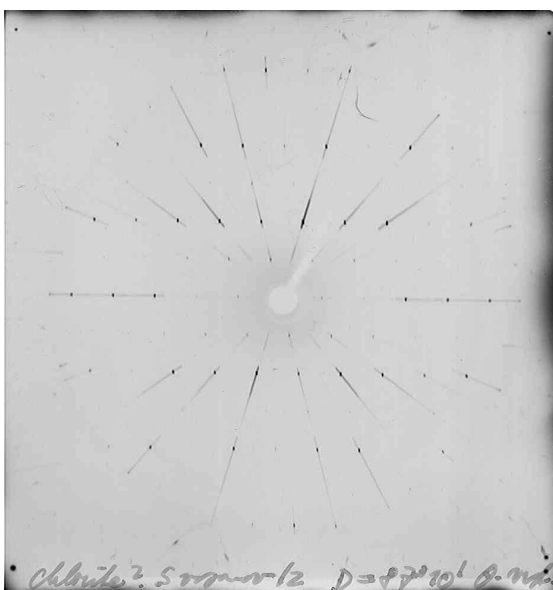
snímku odhadem nebo fotometricky) pro účely strukturní analýzy.

Precesní metoda – pomocí komplikovaného mechanismu se dvěma spřaženými Kardanovými závěsy (schéma viz obr. 2), vykonává krystal a film shodný, tzv. precesní pohyb, který umožňuje zaznamenat nezkreslený a nezkolabovaný obraz vybrané roviny reciproké mřížky, aniž by došlo k mechanické kolizi součástí přístroje. Ukázka snímku pořízeného touto metodou je na obr. 3.

Podrobné popisy těchto a některých dalších metod včetně interpretace snímků a postupů pro justaci krystalů nalezne čtenář v [1,4-9].



Obr. 2. Schéma precesní metody, podle [7].



Obr. 3. Ukázka precesního snímku.

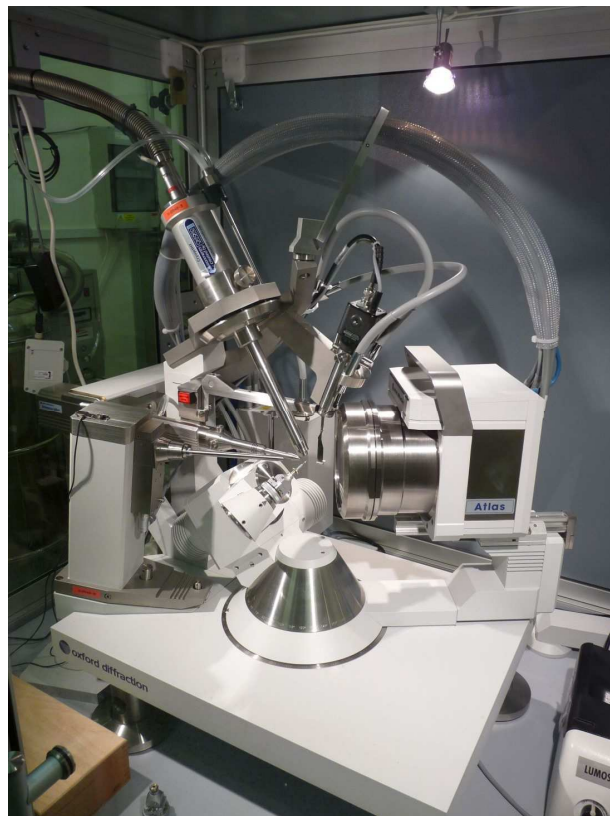
5 Difraktometry a řešení struktur

Pro sběr intenzit za účelem strukturní analýzy přestaly filmové metody záhy vyhovovat pro svoji zdoluhavost a malou přesnost. Proto se již během šedesátých let 20. století začaly objevovat čtyřkruhové difraktometry - přístroje schopné měřit polohy a intenzity difraktovaných paprsků pomocí detektoru. Zprvu byly řízené pomocí

děrných pásek, později přímo pomocí počítačů. Používá se charakteristické záření monochromatizované dokonalejším způsobem, pomocí tzv. monochromátoru, ve kterém je umístěn silně difraktující krystal v Braggově poloze.

Srdcem přístroje je tzv. goniostat, který obsahuje tři nezávisle otočné Eulerovské kruhy umožňující natáčení krystalu do libovolné polohy. Další, čtvrtý kruh nese detektor. Alternativně jsou používány kruhy s tzv. kappa geometrií. (obr. 4) Krystal je umístěn na goniometrické hlavičce v geometrickém středu přístroje. Kombinací pohybů kruhů je možné postupně uvádět krystal do polohy, kdy je splněna Braggova rovnice pro jednotlivé roviny přímé, resp. vektory reciproké mřížky.

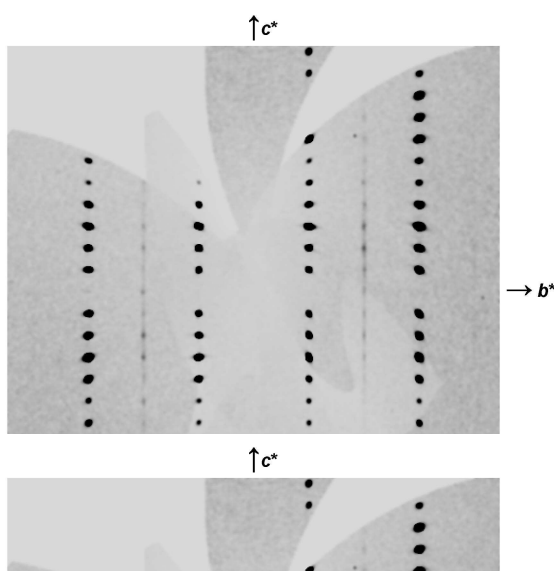
Původně byly difraktometry vybaveny bodovými detektory, umožňujícími proměřování jednotlivých difrakcí postupně, jednu po druhé. K tomu bylo nutné nejprve pomocí speciální procedury vyhledat dostatečný počet difrakcí a z nich určit přímou i reciprokou základní buňku a vztah reciproké buňky k souřadnému systému difraktometru, vyjádřený tzv. orientační maticí. Řídící počítač potom systematicky nastavoval kruhy difraktometru na jednotlivé difrakce a detektor snímal jejich intenzity.



Obr. 4. Čtyřkruhový rentgenový difraktometr Oxford Diffraction Gemini A Ultra, s kappa geometrií, dvěma rentgenkami, a plošně citlivým detektorem. Uprostřed goniostat, vlevo dva kolimátory přivádějící záření od rentgenek (Cu a Mo), vpravo plošně citlivý detektor Atlas. Vlevo nahoře je koncovka chladicího zařízení pro měření za nízkých teplot, vpravo nahoře nad vzorkem světlovody a TV kamera pro centrování a kontrolu polohy krystalu.

V současné době převažují plošně citlivé detektory, které umožňují najednou pořizovat snímky celých řezů recipročným prostorem. Difraktované paprsky jsou zachycovány víceméně náhodně a difrakční stopy jsou teprve dodatečně vyhledávány v souboru plošných snímků. Určení základní buňky, orientační matice a intenzit difrakcí probíhá až následně, pomocí vhodných programů. Moderní software si poradí i se zvláštními případy – dvojčaty, srostlicemi více fází nebo s modulovanými a kompozitními krystaly. Je možné i vytvoření obrazů řezů recipročnou mřížkou (resp. recipročným prostorem) podle zadání uživatele, které poskytují stejnou informaci jako precesní metoda (obr. 5) [10].

Změřené intenzity slouží jako vstupní data pro strukturní analýzu. To je poměrně složitý proces vyžadující řadu komplikovaných výpočtů na výkonných počítačích. Pro ten účel byly vyvinuty balíky programů, např. SHELX, Jana2006 [11,12]. Podrobný popis se vymyká rozsahu tohoto příspěvku, a proto případného zájemce odkazují na dostupnou literaturu.



Obr. 5. Rekonstruovaný (nezkreslený a nekolabovaný) obraz jedné roviny recipročné mřížky z difraktometrických dat pomocí programu CrysAlis [10].

Výsledkem strukturní analýzy je soubor dat, obsahující následující položky:

- § Mřížkové parametry - rozměry základní buňky (typ buňky, délky hran, to jest základních vektorů, a úhly mezi hranami)
- § údaje o symetrii vyjádřené symbolem prostorové grupy
- § polohy atomů vyjádřené ve frakčních souřadnicích
- § teplotní faktory
- § meziatomové vzdálenosti a úhly
- § tzv. R-faktory, vyjadřující míru shody určené struktury s naměřenými daty (intenzitami difrakcí)
- § další údaje vyžadované do publikací

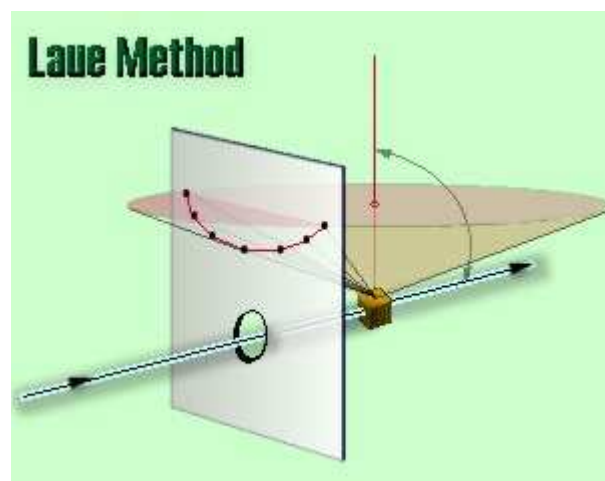
Strukturu lze zobrazit pomocí některého kreslicího programu (např. Diamond [13]). Struktury jsou

publikovány ve specializovaných časopisech a lze je též vyhledat v databázích.

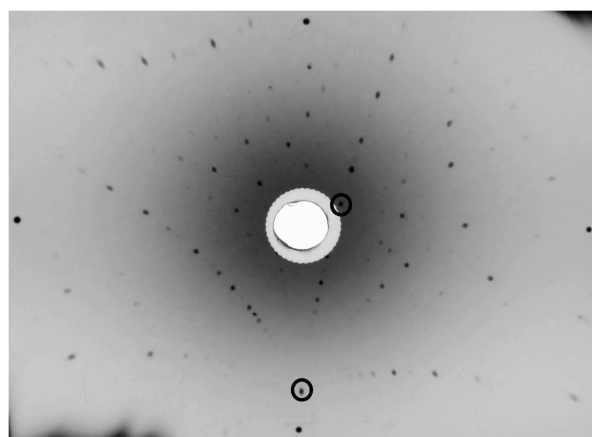
6 Laueho metoda a orientace krystalů

Pro mnohá fyzikální měření jsou zapotřebí orientované vzorky. Za tím účelem je nutné uvést krystaly do polohy orientované vůči význačným směrům nebo rovinám. Vedle metod optických k tomuto účelu je vhodná klasická Laueho metoda. Na rozdíl od původního uspořádání se přednostně používá uspořádání na odraz (obr. 6), které lze použít i pro poměrně velké krystaly. [1,4,5,8,9,14,15].

Krystal je umístěn na vhodném držáku, umožňujícím rotace a posuny. Na něj dopadá primární paprsek vymezený kolimátorem skrz otvor ve filmu uloženém ve speciální kazetě. Na rozdíl od předešlých metod je krystal zafixován a primární paprsek je nefiltrován (polychromatický).



Obr. 6. Laueho metoda, uspořádání na odraz, podle stránky: http://www.matter.org.uk/diffraction/x-ray/laue_method.htm



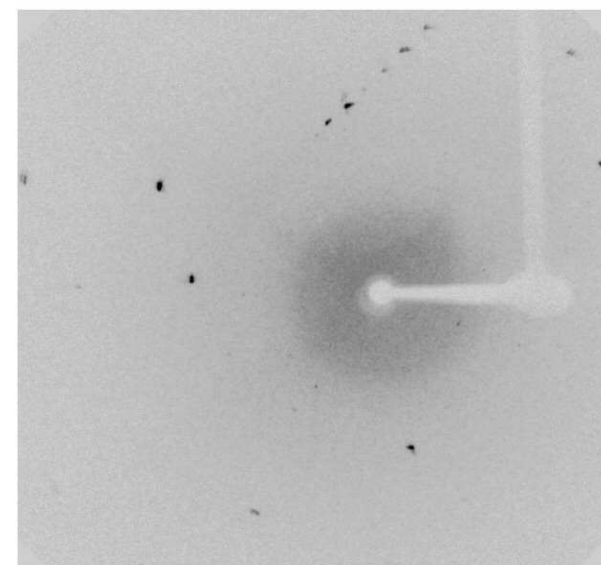
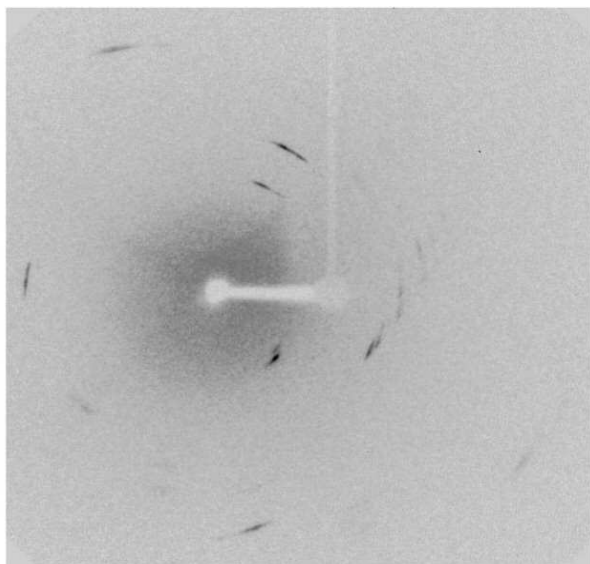
Obr. 7. Ukázka lauegramu na odraz. Významné difrakční stopy, společné pro více rovin recipročné mřížky, jsou označeny kroužky.

Obraz reciproké mříže je zkreslen tak, že rovinám odpovídají girlandy tvaru hyperbol, tvořené difrakčními stopami – body reciproké mřížky (ukázka viz obr. 7). Význačné body jsou zpravidla společné více hyperbolám a jsou poněkud izolované od ostatních.

Ze snímku lze odečíst korekce a pomocí rotací držáku krystalu je možné krystal dostat do správné orientované polohy. Takto orientovaný krystal lze přenést i s držákem na pilu a řezáním připravit orientované vzorky.

7 Defekty krystalů a rentgenová topografie

Mnohé z krystalů, se kterými pracujeme, se vyznačují různými nedokonalostmi. Jedná se například o nadměrnou mosaicitu, dislokace, dvojčatění a podobně. Tyto vlastnosti je nutné poznat a nevyhovující krystaly z dalšího zkoumání vyřadit.



Obr. 8. Snímky z plošně citlivého detektoru, nahoře nekvalitního (ohnutého), dole kvalitního krystalu.

Většina výše uvedených metod umožňuje odhalit defektní krystal již na orientačních snímcích např. podle tvaru difrakčních stop, jejich rozštěpení (při nadměrné mosaicitě) nebo rozmazání (při ohnutí krystalu). Rovněž při testování krystalu na difraktometru s plošně citlivým detektorem může operátor sledovat kvalitu difrakčních stop na snímcích na obrazovce počítače a v případě potřeby přerušit experiment a vyřadit nekvalitní krystal z dalšího zkoumání (obr. 8).

Společnou nevýhodou uvedených metod je možnost testovat pouze krystaly omezených rozměrů, řádově desetin mm. Poněkud lépe je na tom Laueho metoda na odraz, ale i tam je zkoumaná oblast limitována stopou primárního paprsku, která při použití největšího kolimátoru nepřesahuje několik mm². Nicméně lze defektní krystal i tak odhalit, jak ukazuje obr. 9.



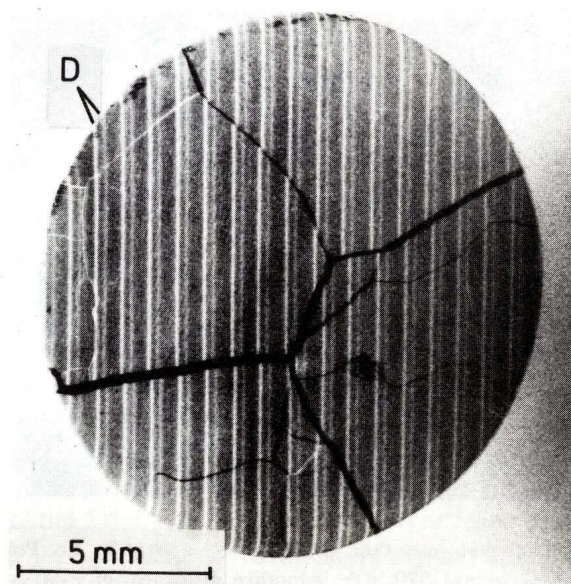
Obr. 9. Lauegram na odraz hrubě mosaického, nekvalitního krystalu.

Pro zkoumání a zobrazení defektů větších (řádově centimetrových) vzorků lze použít některou z metod rentgenové topografie. [16,17]. Pro nás je potěšující, že k rozvoji těchto metod významně přispěly naše, bohužel již zesnulé, kolegyně Dr. Růžena Bubáková a Dr. Milena Polcarová.

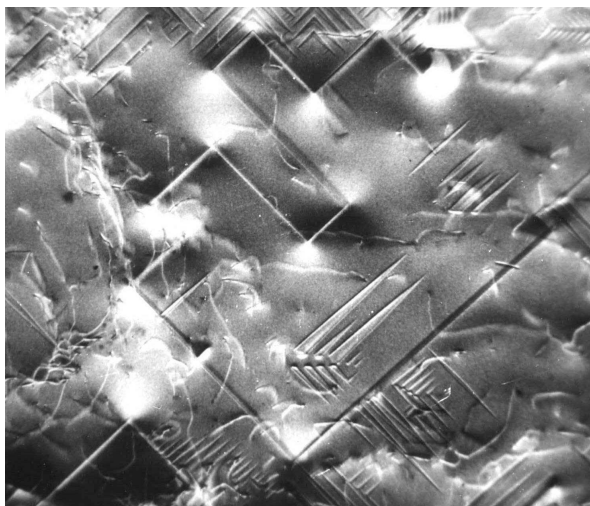
Nejdůležitější používaná a experimentálně relativně nenáročná Schulzova metoda je vlastně adaptací Laueho metody na odraz. Používá rozbíhavého polychromatického svazku, který ale zasahuje větší oblast na krystalu, řádově cm². Na výsledném snímku lze pozorovat velké Laueho difrakční stopy. Pokud krystal odlišně orientované domény, je difrakční stopa jakoby roztrhaná, protože příslušné části stopy odpovídající doménám se liší polohou a kontrastem. Tato metoda se dobře hodí pro posouzení kvality krystalu.

Další, poněkud více sofistikovaná je metoda Berg-Barrettova, která používá monochromatický rovnoběžný svazek záření. Před testováním je nutno znát vlnovou délku, orientaci krystalu, a mezirovinovou vzdálenost vybrané soustavy mřížkových rovin. Krystal je třeba nastavit do polohy splňující Braggovu podmínku. Výsledný snímek se podobá snímku pořízenému

Schulzovou metodou. Odlišně orientované domény se na snímku liší posunem a kontrastem. Do cesty paprsku lze umístit rovnoběžné molybdenové drátky. Z posunu jejich stínů na obrazech jednotlivých domén lze vypočítat rozdíly v úhlové orientaci domén. Ukázka snímku pořízeného metodou Berg-Barrettovou je na obr. 10, podrobný popis včetně příslušných výpočtů nalezne čtenář v [16,17].



Obr. 10. Ukázka snímku pořízeného metodou Berg-Barrettovou, podle [16]. Všimněte si stínů molybdenových drátků.



Obr. 11. Ukázka snímku pořízeného metodou Langovou, zobrazuje stěny magnetických domén, podle [18].

Pro studium dislokací, poruch v krystalech a magnetických domén se používá i metoda Langova [18]. Při ní je vyleštěný krystal scanován plochým rentgenovým paprskem a difraktovaný paprsek je zachycován na souběžně se posunující film. Ukázka snímku je na obr. 11. Tato metoda je experimentálně a časově velmi náročná. V poslední době se pro rentgenovou topografii využívá synchrotronové záření, které vzhledem k podstatně vyšší intenzitě umožňuje podstatně zkrátit expozice.

Literatura

- [1] Slavík, F., Novák, J., Kokta, J.: Mineralogie. Praha 1974, Academia (5. přepracované vydání).
- [2] <http://www.xray.cz/krystalografie/>
- [3] Helliwel, J.R., Single Crystal X-ray Techniques. In: International Tables for Crystallography. Dordrecht/Boston/London 1992, pp. 26-41. Kluwer Academic Publishers.
- [4] Barrett, Ch. S., Structure of Metals. New York-Toronto -London 1952, McGraw Hill Book Company.
- [5] Barrett, Ch. S., Struktura kovů. Praha 1959, Nakl. ČSAV (Překlad předešlé knihy).
- [6] Buerger, M.J., X-Ray Crystallography. London 1942, John Wiley & Sons.
- [7] Buerger, M.J., The Precession Method in X-ray Crystallography. New York-London-Sydney 1964, John Wiley & Sons.
- [8] Ďurovič, S., Hybler, J., Monokryštalové filmové metody. Sborník kolokvia: Experimentální techniky v rentgenové a neutronové strukturní analýze. Ostrava 1994.
- [9] <http://www.xray.cz/kryst/difrakce/hybler/monokrystal.htm>
- [10] CrysAlis RED. CCD data reduction program, version 171.33.52, Oxford Diffraction (Poland), 2009.
- [11] Sheldrick, G. M., Acta Cryst. A64 (2008) 112.
- [12] Petříček, V., Dušek, M., Palatinus, L., The crystallographic computing system JANA2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.
- [13] Brandenburg, K., DIAMOND. Version. 2.1c. Crystal Impact GbR, Bonn 1999, Germany.
- [14] Amorós, J.L., Buerger, M.J., Amorós, M.C. de, The Laue Method. New York - San Francisco-London 1975, Academic Press.
- [15] Hybler, J., Materials Structure 17 (2010) k69.
- [16] Polcarová, M., Čs. Čas. Fys. 17 (1967) 80.
- [17] Valvoda, V., Polcarová, M., Lukáč, P., Základy strukturní analýzy. Praha 1992, Univerzita Karlova.
- [18] Polcarová, M., A. R. Lang, Appl. Phys. Let. 1 (1962) 13.

Robert Král

Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i. Praha

1 Úvod

Informace o vlastnostech povrchu pevných látek jsou v dnešní době nepostradatelné pro studium struktury povrchu, pochopení jeho vlastností a jeho vlivu na vlastnosti a reaktivitu pevných látek.

Z matematického pohledu je povrch P definován výrazem:

$$P = \{x \in T, \forall (\delta \in \mathbb{R}, \delta > 0) \exists y \notin T : m(x, y) < \delta\} \quad (1)$$

kde T je množina objemových bodů tělesa, P je množina bodů povrchu a $m(x, y)$ je vzdálenost bodů x a y . Tento vztah říká, že pro každý objemový bod x z množiny bodů množiny T a pro každé kladné reálné číslo δ , existuje takový bod y , který nepatří do množiny T , a jeho vzdálenost od bodu x je menší než δ . Jinými slovy, že pro každý objemový bod x z množiny T , existuje bod y , který nepatří do množiny bodů tělesa T a jeho vzdálenost od bodu x je menší než určité nenulové kladné okolí δ bodu x .

Obecně vlastnosti povrchu závisí na skupenství a jsou úzce spjaty s fázovým rozhraním. K definování povrchu nějakého tělesa je nutná znalost vlastností okolích fází, které toto těleso obklopují.

Z makroskopického pohledu je povrch tvořen vrchní atomární vrstvou dané fáze a tam, kde tato fáze končí, začíná fáze druhá. Naopak z mikroskopického hlediska je povrch mezi dvěma stýkajícími se fázemi tvořen tenkou mezivrstvou, která je předělem obou fází mající společné vlastnosti obou fází. Podle charakteru rozhraní, se může jeho tloušťka pohybovat od několik Å až do několik μm .

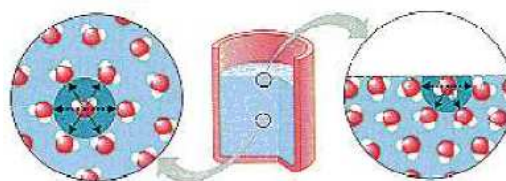
Podle skupenského stavu dotýkajících se fází lze rozdělit mezifázová rozhraní na mobilní (homogenní) a nemobilní (nehomogenní). Mobilní rozhraní je tvořené kapalinou a plynem nebo dvěma kapalinami. Nemobilní pak pevnou fází v kontaktu s kapalinou nebo plynem. Nemobilní rozhraní tvoří i dvě pevné fáze

Z energetického hlediska je energie molekul v objemové a v povrchové části dané fáze různá. Při přesunu molekuly z objemové části fáze k povrchu je třeba jí dodat práci W_s a tím potenciální energie této molekuly vzroste (Obr. 1).

Při izotermních podmínkách je práce W_s , potřebná pro vytvoření nového povrchu o velikosti A , úměrná počtu molekul převedených z objemové fáze do fázového rozhraní a velikosti plochy A nově vytvořeného fázového rozhraní. Tento vztah je vyjádřen rovnicí:

$$dW_s = \gamma dA \quad (2)$$

kde γ je povrchové napětí o rozměru síla/délka, který je totožný s energetickým rozměrem energie/plocha ($[N.m^{-1}] = [J.m^{-2}]$). Povrchové napětí je tedy izotermní vratná práce potřebná k jednotkovému zvětšení plochy fázového rozhraní.



Obr. 1. Rozdílná interakce molekul v objemové fázi a v povrchové fázi.

Vliv fázového rozhraní na vlastnosti celého systému je tím větší, čím větší je počet molekul ve fázovém rozhraní, tedy čím větší je plocha fázového rozhraní. Ze spojených formulací I. a II. termodynamické věty, lze vyjádřit pro povrchové napětí γ tento vztah:

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} \quad (3)$$

kde U je vnitřní energie, H je entalpie, F je Helmholtzova energie a G je Gibbsova energie. Z (3) vyplývá, že v každém systému probíhají samovolné děje, které vedou k ustavení rovnováhy. V rovnováze je celková energie systému součtem energií všech fázových rozhraní. Minimalizace této celkové energie probíhá buď:

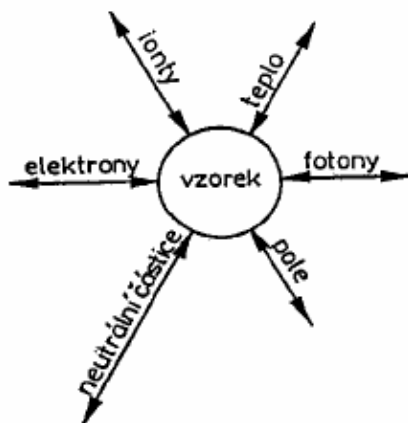
- zmenšením plochy fázového rozhraní
- záměnou fázových rozhraní za jiná, energeticky výhodnější
- adsorpcí jedné fáze na druhou – změnou koncentrace složky na fázovém rozhraní, která vede ke snížení mezifázové energie

Protože povrch každé fáze (pevné látky) má velký vliv na její strukturu, vlastnosti a chování vůči svému okolí. Je proto nezbytné při celkové charakterizaci pevné látky věnovat pozornost nejen celkovým objemovým vlastnostem pevných látek, ale také jejich povrchu.

Přehled nejdůležitějších a často používaných, především spektroskopických metod, studia povrchu pevných látek je uveden v Tab. 1.

Tyto metody se navzájem odlišují způsobem atakování vzorku primárním (budícím) zářením (Obr. 2). Tento atak primárním zářením vyvolává uvolnění sekundárního záření, které je detekováno. Toto sekundární záření je nositelem informace o vlastnostech povrchu zkoumaného vzorku. V některých případech

může být stejného druhu jako záření primární. Je důležité vědět, odkud informace pochází – zda z objemu nebo z povrchu vzorku, zda z celého objemu vzorku nebo jen z jeho různé velké části. Některé metody tedy dávají informaci z určitého místa (bodu) vzorku, jiné naopak podávají informaci integrálního charakteru.



Obr. 2. Druhy interakce primárního záření se vzorkem za vzniku stejných nebo různých sekundárních záření.

V závislosti na druhu fyzikálního jevu, který je u spektroskopické metody dominantní, lze tyto metody rozdělit podle toho, zdali je sledována intenzita a energie:

a) procházejícího, b) pohlceného, c) odraženého, d) rozptýleného primárního záření nebo e) druh, intenzita a energie emitovaného sekundárního záření.

Metody lze rozlišovat podle druhu detekovaného záření na metody: transmisní (a), absorpční (b), reflexní (c), difrakční (d) a emisní (e).

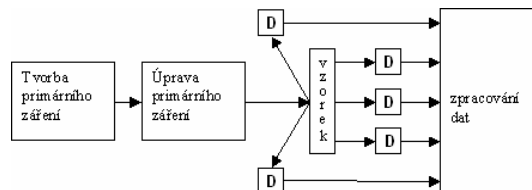
Obecné uspořádání většiny fyzikálních a fyzikálně – chemických experimentů je zobrazeno na Obr. 3.

V následující části budou podrobněji probrány spektroskopické metody studia povrchů uvedené v Tab. 1 s ohledem na používané primární záření (elektrony, fotony, ionty a další zdroje) a jejich možné použití při studiu povrchu materiálů a krystalů pevných látek.

Jedná se o často používané metody pro charakterizaci povrchu pevných látek, které používají svazek elektronů jako primární záření. Jsou to metody „Augerovy elektronové spektroskopie“ (AES), „elektronová mikrosonda“ (EMPA), „difrakce elektronů o nízké energii“ (LEED), „elektronová mikroskopie“ (SEM, TEM, STEM).

Jsou to především metody, při nichž se vyhodnocují energetická spektra elektronů z povrchové vrstvy o relativně nízké energii (do 10^4 eV), které neztratily svou energii srážkami s okolními atomy a byly schopné opustit materiál. Tyto elektrony jsou pak nositeli povrchové informace, která pochází řádově z 2. až 10. atomární vrstvy, počítáno od povrchu. Elektronové energetické stavy atomů povrchové vrstvy mají tudíž některé rysy stavů volných atomů (valenční elektrony obsazují úzké povolené pásy oddělené větším počtem energetických mezer).

V následující části bude soustředěna pozornost na představení ne zcela běžných metod používající jako primární záření svazek elektronů.

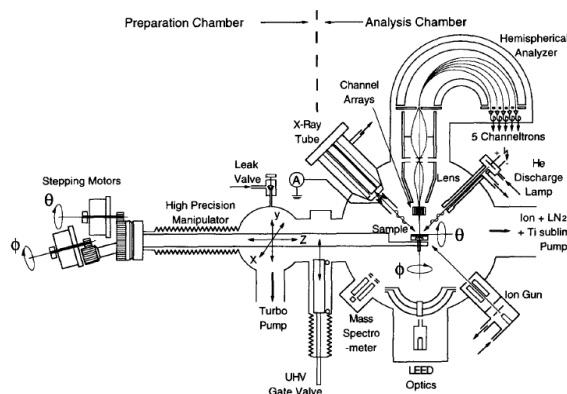


Obr. 3. Schéma experimentálního uspořádání fyzikálních a fyzikálně – chemických metod pro studium pevných látek.

2 Metody difrakce elektronů (LEED, RHEED)

K neznámějším metodám analýzy povrchové struktury pevných látek, při kterých primární elektrony difraktují na krystalografických rovinách, patří metody „difrakce elektronů s nízkou energií“ (LEED) a „difrakce elektronů s vysokou energií na odraz“ (RHEED), které jsou analogií metody „difrakce rentgenového záření“ (XRD). Metoda RHEED je používána již od 30. let 20. stol. pro výzkum vlnové povahy elektronů a od 50. let slouží ke studiu epitaxního růstu. V 70. letech 20. stol. došlo ale k velkému rozvoji metody LEED, který umožnil získat komplexní popis povrchové struktury.

Metoda LEED je založena na difrakci elektronů, které poskytují informace zejména o krystalové struktuře povrchu a jeho morfologii.



Obr. 4. Schématické přístrojové uspořádání kombinace různých spektroskopických metod.

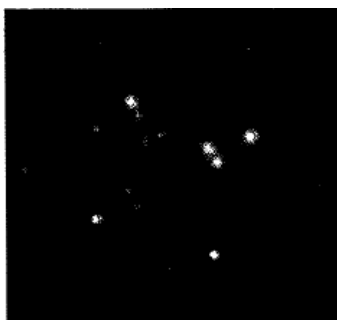
Primární elektronový svazek vniká do povrchu do hloubky několika atomárních vrstev a difrakuje na krystalografických rovinách studovaného vzorku. Sledovaným sekundárním zářením jsou elasticky rozptýlené (difraktované) elektrony. Energie primárních elektronů je u LEED mezi 50 až 500 eV a u RHEED mezi 10 až 40 000 eV.

Základní rozdíl mezi oběma metodami spočívá v rozdílné energii primárního elektronového svazku a úhlu dopadu na povrch vzorku.

Zkratka	Název	Primární záření	Sekundární záření	Původ informace	Využití v katalýze	Hlavní komplikace
AES	Augerova elektronová spektroskopie	svazek elektronů	emitované Augerovy elektrony	z povrchu do hloubky tří atomárních vrstev a z plochy $1 \mu\text{m}^2$	prvková analýza povrchu	ultra-vysoké vakuum (UHV), nabíjení vzorku
EMPA	Elektronová mikrosonda	svazek elektronů	emitované RTG záření	z povrchu do hloubky $1 \mu\text{m}$ a plochy $1 \mu\text{m}^2$	prvková analýza, radiální prvkové profily v částici katalyzátoru	UHV, nabíjení vzorku, úprava katalyzátoru
LEED	Difrakce elektronů o nízké energii	svazek elektronů	difraktované elektrony	z povrchu	zobrazení povrchu katalyzátorů na atomární úrovni	UHV, vhodná jen pro dokonale krystalické materiály
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie	svazek elektronů	elektrony a další záření	z velmi malé části zkoumaného vzorku	struktura a prvkové složení povrchu tuhých katalyzátorů	menší rozlišitelnost ve srovnání s TEM
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie	svazek elektronů	elektrony a další záření	z velmi malé části zkoumaného vzorku	obrazy katalyzátorů s rozlišením až $0,15 \text{ nm}$	speciální úprava vzorku
STEM	Rastrovací transmisní elektronová mikroskopie	svazek elektronů	elektrony a další záření	z velmi malé části zkoumaného vzorku	obrazy katalyzátorů s rozlišením asi 2 nm	speciální úprava vzorku
ESCA, XPS	Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu	RTG záření	emitované elektrony	z povrchu do hloubky tří atomárních vrstev (asi 5 nm) a plochy několika mm^2	prvková analýza povrchu pevných látek	UHV
UPS	Ultrafialová fotoelektronová spektroskopie	ultrafialové záření	emitované elektrony	z povrchu do hloubky tří atomárních vrstev (asi 5 nm) a plochy několika mm^2	prvková analýza povrchu pevných látek	UHV
ISS	Spektroskopie odražených iontů	svazek iontů	odražené ionty	z první atomární vrstvy na povrchu	prvková analýza první povrchové vrstvy atomů	UHV
SIMS	Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů	svazek iontů	nabitě částice z povrchu	z několika atomárních vrstev na povrchu	struktura a prvkové složení povrchu pevných látek	UHV
AFM	Mikroskopie atomárních sil	kovový hrot	–	3D zobrazení povrchu	plastické zobrazení povrchu a aktivních center	poškození hrotu nebo povrchu vzorku
TPD	Teplotně programovaná desorpce	teplo	molekuly	z povrchu	informace o síle interakce reaktant-katalyzátor	readsorpce, citlivost detekce desorbujících látek

Tab. 1: Vybrané spektroskopické metody a další metody pro charakterizaci povrchů pevných látek.

Především kvůli nízké energii primárních elektronů a kolmému dopadu na povrch vzorku je u metody LEED dosaženo nízké efektivní hloubky vniku primárních elektronů. U RHEED je nízká efektivní hloubka průniku primárních elektronů i při jejich vysoké energii (10 až 40 keV) dána velmi malým úhlem dopadu (při úhlu 30 mrad a energii 10 keV je efektivní hloubka průniku elektronů $0,5$ až 1 nm).



Obr. 5. DifraktoGRAM metody LEED.

Primární elektrony o nízké energii (LEED), které jsou generovány elektronovou tryskou (Obr. 4), při dopadu na povrch vzorku difraktují na atomárních rovinách. Difraktované elektrony jsou detekovány a zaznamenány ve formě difrakčních obrazů (Obr. 5). Tyto difraktoGRAMy zobrazují povrch

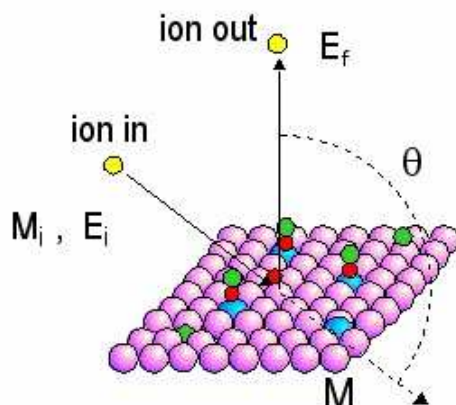
atakovaného vzorku a lze je použít k určení parametru krystalové mřížky, k popisu povrchové struktury, a vlastností pevných látek.

Měření je nutné provádět za velmi vysokého vakua, aby se zabránilo interakci difraktovaných elektronů s okolní atmosférou.

S rozvojem ultra vysoko-vakuových zařízení (UHV) se stala zajímavá i vysoká povrchová citlivost metody RHEED. V poslední době je tato metoda stále častěji používána jak v technologických zařízeních, tak i v laboratořích kvůli svému výhodnému přístrojovému uspořádání, které umožňuje nepřetržité sledování povrchu vzorku během různých procesů např. růstu vrstev, rekonstrukce povrchů, nebo při sledování růstu vrstev polovodičových materiálů *in situ*, připravovaných epitaxi z molekulárních svazků (MBE).

3 Spektroskopie odražených iontů (ISS)

V této části bude věnována pozornost iontovým spektroskopickým metodám „spektroskopie odražených iontů“ (ISS) a „hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů“ (SIMS), jejichž primárním zářením je svazek iontů. Tyto metody poskytují informaci o kvalitativním složení a



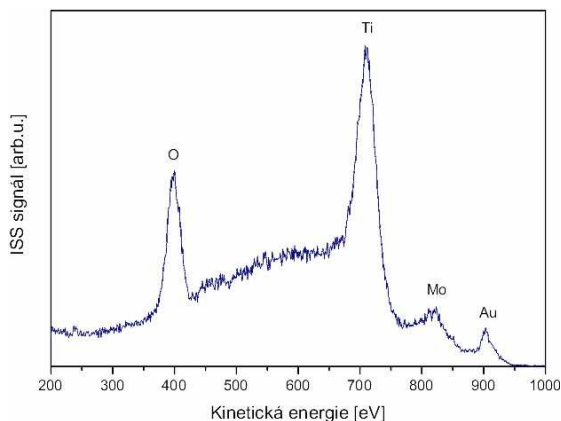
Obr. 6. Schéma průběhu ataku vzorku primárním svazkem iontů a jejich zpětný rozptyl.

strukturu vrchní atomární vrstvy povrchu zkoumaného vzorku.

Metoda ISS užívá k ataku vzorku kladně nabitě ionty vzácných plynů (He, Ne nebo Ar), které dopadají na zkoumaný vzorek a nepružně se odrážejí. U odražených iontů se měří jejich energie (Obr. 6). Zasažená plocha povrchu vzorku primárními ionty je okolo $1 \mu\text{m}^2$. Analýza musí probíhat za ultra-vysokého vakua (10^{-6} až 10^{-7} Pa). Z důvodu nízkého průniku primárních iontů do povrchu vzorku, musí být jejich energie 0,5 až 5 keV.

Je-li energie atakujícího iontu E_0 a jeho hmotnost m_0 , pak lze z bilance energie při elastické srážce iontu s povrchem odvodit, že energie tohoto iontu E_2 po odrazu od povrchového atomu o hmotnosti m_1 bude rovna:

$$E_1 = E_0 \cdot \frac{m_1 - m_0}{m_1 + m_0} \quad (4)$$



Obr. 7. ISS spektrum

Jestliže je úhel dopadajícího záření 90° a známe energie a hmotnosti dopadajících iontů, můžeme ze změřené energie odraženého iontu vypočítat hmotnost zasaženého povrchového atomu a tím jej i určit. Citlivost metody se mění s atomovým číslem prvku. Citlivost u lehkých prvků je okolo 1 %, naopak u těžších prvků např.

platinových kovů, je citlivost o dva řády větší, klesá však rozlišitelnost mezi prvky s blízkým atomovým číslem.

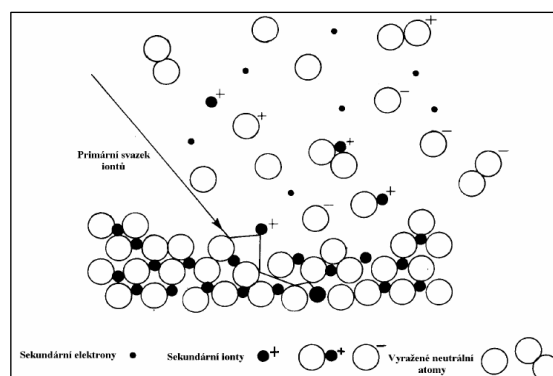
Výsledkem ISS analýzy je spektrum, ve kterém je vynesena závislost intenzity signálu rozptýlených iontů na jejich energii (Obr. 7).

ISS je především kvalitativní povrchovou analytickou technikou s omezenými možnostmi použití v kvantitativní analýze. Její význam se využije zejména v její kombinaci s jinými, pokud možno kvantitativními metodami.

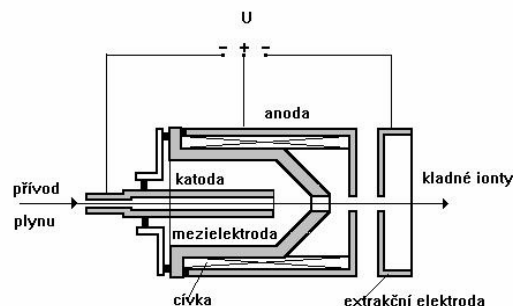
Při analýze povrchů pevných látek slouží velmi dobře při určování chemického složení první atomární vrstvy.

4 Hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS)

U metody SIMS stejně jako v případě ISS je povrch atakován nabitými ionty, které vyražejí z povrchu vzorku jednotlivé sekundární ionty nebo klastry sestávající z atomů i z iontů. Hmotnost vyražený iontů a klastrů je stanovena hmotnostní spektrometrií. Metoda SIMS umožňuje zjistit nejen prvkové složení povrchu, ale i informace o uspořádání atomů různých na povrchu vzorku (Obr. 8). Stejně jako ISS i metoda SIMS musí pracovat za ultra-vysokého vakua.



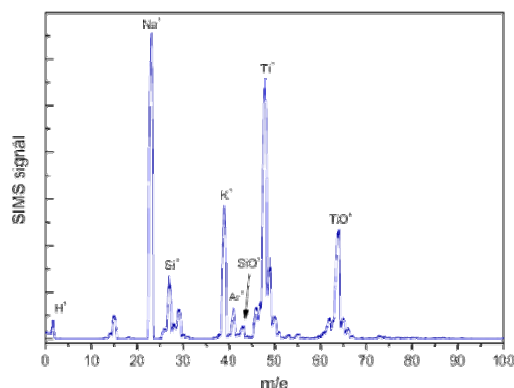
Obr. 8. Schematické znázornění iontového odleptávání, způsobeného bombardováním povrchu primárními ionty.



Obr. 9. Iontová tryska duoplasmatron.

Zdrojem svazku primárních iontů (vzácných plynů, O_2) může být např. iontová tryska duoplasmatron (Obr. 9), která dosahuje dostatečně velikého proudu

sekundárních iontů (10^{-9} až 10^{-2} A), umožňuje měnit energii primárních iontů při malé divergenci iontového svazku. K fokusaci primárních iontů se používá unipotenciální čočka.



Obr. 10. Příklad změřeného spektra metodou SIMS.

Metoda SIMS může být provozována ve dvou základních režimech: „dynamický SIMS“ (DSIMS) a „statický SIMS“ (SSIMS). Dynamický SIMS používá vysokou proudovou hustotu primárního iontového svazku, to způsobuje, že dochází k nezanedbatelnému odprašování povrchové vrstvy vzorku a lze tak zjišťovat koncentrační profily prvků směrem do vzorku. Naopak SSIMS používá v pracovním režimu nízkých proudových hustot primárního svazku (pod 10 nA/cm^2). V tomto režimu se předpokládá, že každý ion dopadne do místa, které ještě nebylo narušeno předchozím útokem primárních iontů.

Spektrum získané metodou SSIMS je hmotovým spektrem obsahujícím atomární i molekulární fragmenty analyzovaného povrchu (Obr. 10).

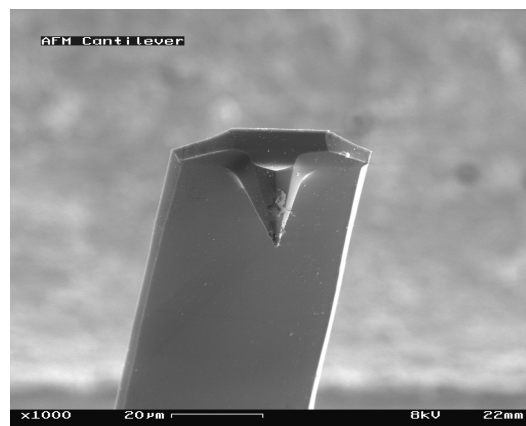
Metoda SIMS je destruktivní metoda, která „odleptává“ atakovaný povrch. Její využití je např. při stanovení absolutního stáří materiálů určením lokální hloubkové koncentrace jednotlivých izotopů (např.: $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) na povrchu vzorku, nebo stopová analýza nečistot a příměsí. Tato metoda je velmi citlivá, její mez detekce se pohybuje v řádu několika ppm a umožňuje analyzovat všechny prvky od vodíku. Metodu SIMS lze stejně jako metodu ESCA použít k hloubkové analýze povrchů pevných látek.

5 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Metoda mikroskopie atomárních sil se liší svým principem od dříve uvedených metod, ale pro studium a zobrazení povrchu hraje významnou roli. AFM zobrazuje pouze povrch nikoliv objemovou strukturu vzorků. Vzorek musí být fixován k podložce, nemůže např. plavat v roztoku. Ve srovnání s optickou mikroskopií však dosahuje značně většího rozlišení, které je srovnatelné s rozlišením elektronové mikroskopie. Na rozdíl od elektronové mikroskopie, která zobrazuje povrch ve formě dvourozměrné projekce, poskytuje AFM trojrozměrný obraz.

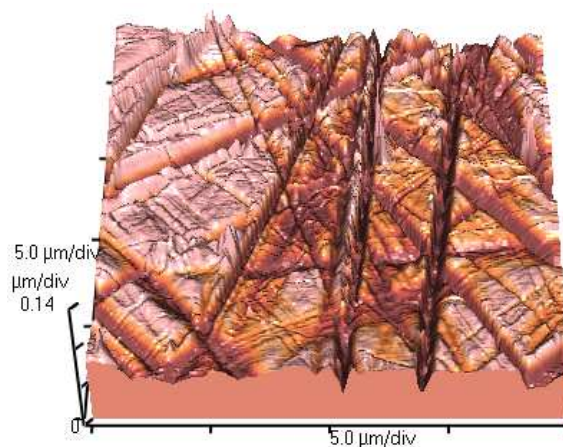
Metoda AFM je založena na principu skenování (rastrování) povrchu vzorku velmi ostrým hrotem, který je upevněn na ohebném nosníku (Obr. 11). Hrot je mírně

vlačován do vzorku a následkem působících sil se nosník ohýbá. Mezi hrotem a vzorkem na sebe působí především van der Waalovy síly. Během měření se hrot pohybuje po povrchu vzorku tak, že výška druhého konce nosníku je konstantní. Je-li povrch vzorku nerovný, má nosník v různých místech vzorku různou velikost ohnutí a sledováním závislosti ohnutí na poloze na vzorku můžeme sestavit zvětšený obraz vzorku.



Obr. 11. Rastrovací ostrý hrot upevněný na ohebném nosníku.

Uvedený způsob měření může vést k poškození hrotu, pokud je nerovnost vzorku příliš velká. Proto se častěji používá tzv. režim s konstantním ohnutím, ve



Obr. 12. Topografický sken povrchu skla metodou AFM.

kterém se v každém bodě rastru porovná stávající hodnota ohnutí s přednastavenou hodnotou. Pokud se tato hodnota liší, nosník s hrotem se přiblíží nebo oddálí od vzorku o takovou (kompenzační) vzdálenost, aby se hodnota ohnutí opět shodovala s přednastavenou hodnotou. K sestavení obrazu jsou pak použity hodnoty právě této kompenzační vzdálenosti. Uvedený režim může zobrazovat i drsnější vzorky, ale je pomalejší, protože sběr skenů (rastrů) trvá delší dobu.

Při měření je obraz povrchu sestavován postupně, bod po bodu. Metoda dosahuje velmi vysokého rozlišení a může zobrazovat i atomy. Techniku AFM lze použít

nejen k zobrazování (Obr. 12), ale také k tvorbě struktur či zpracování povrchů v nanometrickém rozlišení.

Nevýhodou AFM je velmi omezený rozsah velikosti zobrazené části a pomalost snímání. Maximální velikost obrazu bývají $100\ \mu\text{m}$ a sestavení jednoho obrazu trvá několik minut. Dále je v AFM omezen i vertikální rozsah (maximální výška vzorku), který se pohybuje okolo $10\ \mu\text{m}$. Problémy způsobuje blízkost malá vzdálenost hrotu a vzorku, možnost silné interakce mezi povrchem a hrotem, zachycení hrotu na nerovnostech, znečištění případně poškození hrotu nebo vzorku.

Metoda AFM zpravidla nevyžaduje, aby se vzorek speciálně připravoval (např. pokovením), ani nevyžaduje vysoké vakuum. Lze ji použít i v kapalném prostředí. To je výhodné především pro studium biologických vzorků, které mohou být při zobrazování ve svém fyziologickém prostředí a lze sledovat jejich funkci nebo reakci na změnu prostředí (změna pH, teploty, chemického složení).

Z hlediska studia povrchů pevných látek je možné použít metodu AFM k zobrazení povrchové struktury vzorku nebo např. u katalyticky aktivních látek k zobrazení katalyticky aktivních center.

6 Teplotně programovaná desorpce (TPD)

V předchozích částech byly představeny především fyzikální metody, které zkoumají povrch vzorku buď přímo zobrazovaly nebo analyzovaly jeho prvkové složení i atomární strukturu. V této části bude věnována pozornost metodě, která poskytuje informaci o jeho chemickém chování.

Teplotně programovaná desorpce nebo také „termodesorpční spektroskopie“ (TDS) je metoda, s jejíž pomocí je možné studovat molekuly adsorbované na povrchu vzorku.

Na povrch studovaného materiálu se adsorbuje definované množství daného plynu a poté je vzorek programově ohříván. Desorpce je monitorována buď jako tlaková změna v kontinuálně čerpaném recipientu ve formě desorpčního spektra, nebo může být sledována změna některé fyzikální veličiny povrchu v závislosti na stupni pokrytí vzorku adsorbátem.

V prvním uvedeném případě může být též využito diferenciálně čerpaného systému, který umožňuje přímé stanovení molekul opouštějících povrch bez rušivého vlivu pozadí zbytkové atmosféry recipientu. Tato metoda umožňuje stanovení některých parametrů desorpce resp. adsorpce, jakými jsou aktivační energie desorpce, řád desorpce, povrchová koncentrace adsorbátu nebo relativní pokrytí povrchu adsorbátem.

Teplotní program při měření může být lineární, tj. $T = T_0 + \beta$, hyperbolický, tj. $1/T = 1/T_0 - \alpha \cdot t$, případně exponenciální, tj. $T = T_0 \cdot e^{\gamma t}$, kde T je teplota povrchu v čase t , T_0 je počáteční teplota (v čase $t = 0$) a α ; β ; resp. γ jsou konstanty určující rychlost nárůstu teploty. Nejčastěji používaný je lineární režim ohřevu, přičemž desorbující produkty mohou být sledovány kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem.

7 Závěr

Cílem této práce bylo bližší seznámení s metodami, kterými lze charakterizovat vlastnosti povrchu, a které mohou být použity při studiu povrchů a vlastností povrchů pevných látek.

Byly zde představeny spektroskopické metody, které zobrazují povrch vzorku, analyzují a charakterizují jeho složení a zkoumají jeho strukturu a reaktivitu. V textu byly stručně popsány principy jednotlivých metod a byly srovnány jejich výhody, nevýhody a způsob použití pro specifické práce.

Závěrem je třeba zmínit, že existuje mnoho dalších metod, které jsou používány ke studiu a charakterizaci povrchů pevných látek, ale nebyly předmětem této studie.

Seznam použité literatury

- [1] Bartovská L., Šišková M., Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, 6. přeprac. vyd., Praha, VŠCHT 2010.
- [2] Koubek J., Katalýza, 7. Charakterizace katalyzátorů, Praha, 1995.
- [3] Jablonski A., Quantification of surface-sensitive electron spectroscopies, Surface Science, 2009, doi: 10.1016/j.susc.2008.08.035.
- [4] Kavan L., Metody elektronové spektroskopie, Academia, Praha 1986.
- [5] Riviere J.C., Recent Advances in Surface Analysis, Analyst 117, 313, 1992.
- [6] McGuire G.E. et al., Surface Characterisation, Anal. Chem. 65, 311R, 1993.
- [7] Fišer J., Zemánek F., Struktura látek, Karolinum, Praha 1994.
- [8] Němcová I. a kol., Spektrometrické analytické metody II, Karolinum, Praha 1998.
- [9] L. Patthey, E.L. Bullock Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 83, 99-112, 1997.
- [10] D. Naumouii et al., Surface Science 307-309, 483-489, 1994.
- [11] Cukr M., sborník Škola růstu krystalů, Hnanice, 34 – 42, 2008.
- [12] Jackson, S.E., Longerich, H.P., Dunning, G. R. and Fryer, B.J., Can. Mineral., 30, 1049, 1992.
- [13] Longerich, H.P., Günther, D. and Jackson, S.E., J. Anal. At. Spectrom., 11, 899, 1996.
- [14] Chen, Z., Doherty, W., and Gregoire, D.C., J. Anal. At. Spectrom., 12, 653, 1997.
- [15] Metody analýzy povrchů: iontovém sondové a speciální metody, Praha, Academia 2002.
- [16] Kubínek R, Vůjtek M., Kašlán M., Mikroskopie skenující sondou, Olomouc, Univerzita Palackého v Olomouci, 2003.
- [17] Morris V. J., Kirby A. R., Gunning A. P., Atomic force microscopy for biologist, London, Imperial College Press 2001.
- [18] Johánek V., Studium interakce oxidu uhelnatého s povrchy vícesložkových systémů metodami XPS, LEIS, TDS a SIMS, disertační práce, MFF UK, 2001.

POUŽITÍ TERMICKÉ ANALÝZY PŘI STUDIU KRYSTALICKÝCH LÁTEK A SKEL

Karel Nitsch

Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i. Praha

1 Úvod

Metody termické analýzy jsou používány ve všech oblastech výzkumu i výroby při testování látek, u kterých dochází ke změně jejich chování a vlastností při definovaném zahřívání nebo chlazení. Do této skupiny metod zahrnujeme experimentální analytické metody, kterými sledujeme jak změnu fyzikálních vlastností, tak probíhající fyzikální a chemické jevy v závislosti na teplotě a čase. Z těchto měření získáváme základní informace o vlastnostech nejrozličnějších látek ať už přírodních, a to rostlinného i živočišného charakteru, nebo syntetických materiálů. Není proto divu, že termická analýza nachází stále rostoucí využití.

Významu a rozšíření termické analýzy odpovídá i množství literatury, monografií a periodik, věnujících se této problematice. Za základní díla české literatury na toto téma lze považovat knihu „Termická analýza“, A. Blažek [1], a knihy J. Šestáka. Jeho „Měření termofyzikálních vlastností pevných látek“ [2], vyšlo ještě v anglickém [3] a ruském překladu [4]. J. Šesták se také podílel na české a slovenské verzi názvosloví termické analýzy [5]. Z dalších monografií tohoto autora uvedme ještě dílo „Science of Heat And Thermophysical Studies: A Generalized Approach to Thermal Analysis.“ [6].

Ze zahraniční literatury jsou to např. „Principles and Applications of Thermal Analysis“ (editor P. Gabbott) [7], „Principles of Thermal Analysis and Calorimetry“ P. Haines, [8], „Introduction to Thermal Analysis“ (M.E. Brown) [9] a pětidílný „Handbook of Thermal Analysis“ (editor P.K. Gallagher) [10]. Právě posledních dva uvedené tituly [9,10] a Blažkova kniha [1] byly cenným zdrojem informací při přípravě tohoto příspěvku.

S rozvojem termické analýzy a s jejím masovějším rozšířením souvisí i vznik časopisů „Journal of Thermal Analysis“ a „Thermochimica Acta“ které se na termickou analýzu specializují. První uvedený časopis začal vycházet v r. 1969. V r. 1998 došlo ke změně jeho názvu na Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Thermochimica Acta vychází od r. 1970.

Při studiu látek termickou analýzou se zabýváme změnami, ke kterým dochází při jejich zahřívání (ochlazování) z pokojové teploty. Jsou to změny, při kterých vzniká nové uspořádání atomů, které je stabilnější než původní uspořádání. Patří sem: fázové přeměny prvního řádu: skupenské přeměny (tání, tuhnutí, krystalizace, sublimace, var, kondenzace par) a změna krystalové struktury, které jsou doprovázeny změnou tepelného obsahu. Jsou buď exotermní, teplo se při nich uvolňuje, nebo endotermní, teplo je vzorkem pohlcováno. Dále jsou to přeměny 2. řádu, které probíhají beze změny entalpie, a chemické reakce: oxidačně-redukční, rozklady, disociace, dehydratace a

také desorpce a další procesy, které jsou spojené se změnou hmotnosti vzorku. U přeměn, které nejsou spojeny s entalpií změnou, kam patří i teplota skelného přechodu, dochází ke změně určité vlastnosti (měrného tepla, roztažnosti, tepelné vodivosti a magnetických vlastností) látek.

Do skupiny metod používaných při studiu vlastností krystalických látek a skel patří i termomikroskopie, jejíž stručná charakteristika i použití při studiu krystalizace podchlazených tavenin byla uvedena v [11].

2 Stručný přehled historie termické analýzy

Podle Šestáka [2,6,12] začal studovat vlastnosti látek při plynulém ohřevu a chlazení jako první v historii J.A. Komenský (1592-1670). V r. 1659 publikoval pojednání o teple a chladu, ve kterém popisuje i vliv teplotních změn na vlastnosti látek [13].

Za autora termické analýzy a zakladatele kalorimetrie je všeobecně považován Joseph Black (1728-1799). Black studoval na univerzitě v Edinburghu a Glasgowu, kde se v r. 1776 stal profesorem chemie. Jeho diplomová práce zabývající se hmotnostní bilancí rozkladu uhličitany hořčnatého a vápenatého vyšla tiskem v r. 1756 a ovlivnila vývoj chemie v 2. polovině 18. stol. Na Glasgowské univerzitě se věnoval jak vědecké práci, tak výuce, do které zařadil četné předvádění experimentů. Hlavní Blackův přínos pro rozvoj termiky a termické analýzy dokládají jeho přednášky, které připravil pro tisk a v r. 1803 vydal J. Robison. Black jako první začal rozlišovat mezi "teplem" a "teplotou": teplo se přenáší z teplejších těles na chladnější až do vyrovnání teplot. Zavedl termíny "tepelná kapacita" a "latentní teplo". Navrhl postup jejich měření a určil latentní teplo tání ledu. Další informace o jeho životě a díle uvádí Proks [14].

Výraz termická analýza zavedl G. Tammann (1861-1938) v letech 1903–1905.

V počátcích termické analýzy a vlastně po celé 19. stol. bylo přesné měření teploty velkým problémem a tak konstrukce odporového teploměru v r. 1871 (C.W. Siemens (1823–1883)), termočlánek Pt-Pt/Rh v r. 1887 a optického pyrometru v r. 1892 (H.L. Le Chatelier (1850-1936)) znamenala velký pokrok.

Počátky moderní termické analýzy sahají do konce 19. stol., kdy ji jako první ke studiu vápence a jílu testoval Le Chatelier [15]. Při ohřevu vzorků konstantní rychlostí sledoval a zaznamenával změnu teploty vzorků, která se projevovala na záznamu jako prodleva. Záznam termických křivek byl na počátku ruční, později byly křivky zaznamenávány na fotografickou desku a ještě

později zapisovačem (plotrem). Od 80. let minulého století je zápis měření digitální a výpočetní technika je zapojena do řízení teplotního programu experimentu a vyhodnocení měření.

V r. 1891 W.C. Roberts-Austen (1843-1902) navrhl diferenční metodu. Vedle termočládku, kterým měřil teplotu vzorku, použil ještě další termočládek, kterým měřil teplotu referenční (srovnávací) látky a registroval rozdíl teplot naměřených jednotlivými termočládky [16].

Základy další metody, kterou Blažek [1] označuje jako dynamická diferenční kalorimetrie, a kterou nyní označujeme jako diferenční kompenzační kalorimetrie - DSC, položili Schwiete a Ziegler [17]. Při této metodě je registrován tepelný rozdíl mezi vzorkem a referenční látkou při jejich stejném teplotním zpracování.

Podle Blažka [1] se s prvním použitím další metody – termogravimetrie - setkáváme v roce 1893. Vznik metody lze ale datovat až do období po r. 1905. Teprve v r. 1915 navrhl K. Honda [18] pro používaná zařízení označení termováhy.

O počátcích termodilatometrie se nám podařilo pouze zjistit, že jsou spojeny se jménem Hennig a rokem 1907 a že termomechanická analýza (TMA) byla vyvinuta před 2. sv. válkou [19].

Historie moderní kalorimetrie je spojena se jménem A. Tiana (1881-1972), jehož práce ve dvacátých letech 20. stol. posloužily jako základ moderních kalorimetrů [20]. V r. 1922 popsal první kompenzační mikrokcalorimetr, jehož konstrukci dále zdokonalil v letech 1924 a 1926. Jeho pokračovatel, E. Calvet (1895–1966), navrhl v r. 1948 diferenční uspořádání [21].

U počátku vzniku simultánních analyzátorů TG-DTA byli F. Paulik, J. Paulik a L. Erdey [22], kteří koncem 50. let dvacátého století navrhli a zkonstruovali první přístroj - derivatograf - kterým současně měřili TG a DTA křivky.

S možností modulovat rychlost ohřevu u DSC periodickou funkcí, např. sinusovou, přišli jako první M. Reading aj. [23] v r. 1993.

O zavedení a rozvoj metod termické analýzy na území dnešní České republiky se zasloužili O. Kallauner (1886–1972) a J. Matějka (1892–1960) [1,25,26], zatímco termogravimetrii se intenzivně věnoval S. Škramovský (1901–1983), který postavil v r. 1932 podle vlastního návrhu termováhy s fotografickým záznamem [1,27].

V poválečném období to byl R. Bárta (1897-1985) profesor na VŠCHT Praha, kdo se výrazným způsobem zasloužil o rozvoj termoanalytických metod i konstrukci přístrojů v bývalém Československu.

Vedle čistě odborného zaměření a práce v laboratoři si termičtí analytici brzy uvědomili nutnost definovat podmínky měření i způsob jejich vyhodnocování, aby bylo možné výsledky dosažené jednotlivými pracovníky na přístrojích nejrůznějšího původu porovnávat. Tomu nejlépe vyhovovala Mezinárodní konference pro termickou analýzu (ICTA), která byla založena v r. 1965 v Aberdeenu. Ta začala pořádat jak mezinárodní světové a evropské kongresy a také při ní vznikly komise (standardizační, nomenklaturní a pro normalizaci DTA a TG). Ty měly za cíl vypracovat standardizaci metod, metodiku vyhodnocování a zveřejňování výsledků, sjednocení nomenklatury a také návrh vhodných látek pro teplotní a hmotnostní standardy. V r. 1992 byla do problematiky řešené

v rámci ICTA i do jejího názvu zahrnuta kalorimetrie – ICTAC [1,12].

Za velký úspěch československých termoanalytiků je považováno pořádání 8. kongresu ICTA v Bratislavě v r. 1985. Autor tohoto příspěvku měl v r. 2004 příležitost se zúčastnit 13. kongresu v Chia Laguna na Sardinii. Zatím poslední již 14. kongres se konal v Sao Pedro v Brazílii v r. 2008.

Založení ICTA bylo popudem ke vzniku národních společností pro termickou analýzu. A tak v bývalém Československu vznikla nejprve v r. 1972 Slovenská společnost termické analýzy (M. Vaniš, O. Koráb, V. Tomková, Š. Svetík, P. Králík, A. Sopková, S. Fajnor, E. Smrčková), a v r. 1974 i Česká společnost (V. Balek, J. Šesták, K. Habersberger, P. Holba, J. Rosický, J. Ederová, M. Beránek, M. Nevřina) [12].

Slovenská společnost a její pokračovatelky organizují konference s názvem Termanal. Zatím poslední, XV. Konference, se konala v r. 2005 v Tatranské Lesné, více např. Fajnor [28]. Česká společnost a její pokračovatelky - Odborná skupina pro chemickou termodynamiku – uspořádaly 1. Kalorimetrický seminář v r. 1976. Další, 2. Kalorimetrický seminář, se konal v r. 1980 a od té doby je seminář pořádán každý rok [29]. Po rozdělení Československa se název změnil na Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář. V r. 2010 proběhl již 31. ročník ve Skalském dvoře v Lísku u Bystřice nad Pernštejnem [30].

3 Metody termické analýzy

Metody termické analýzy, které jsou používány při studiu krystalických i nekrystalických látek, můžeme rozdělit na metody konvenční a nekonvenční (nebo též dynamické). Do první skupiny patří diferenční termická analýza (DTA), diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), termomechanická analýza (TMA) a termogravimetrie (TG). Při těchto metodách je možné pracovat buď při konstantní teplotě, označujeme je jako izotermické, nebo při konstantní rychlosti ohřevu (chlazení), pak jsou označovány jako neizotermické metody.

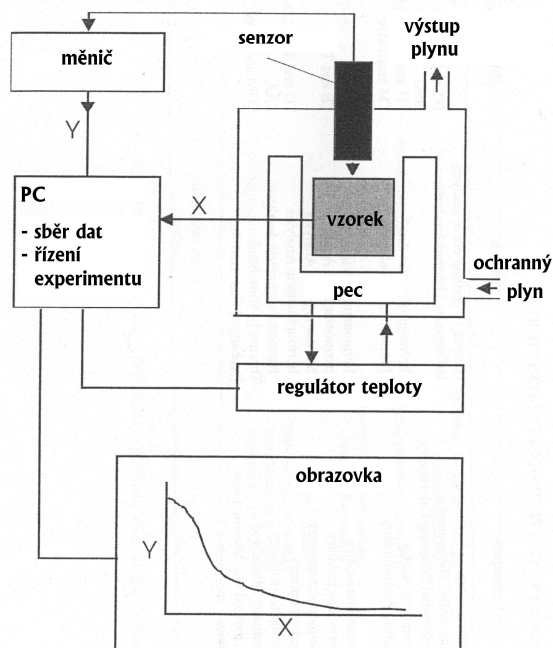
Při DTA registrujeme rozdíl teplot vzorku a referenční (srovnávací) látky, který je důsledkem probíhajících změn vzorku spojených s uvolněním/pohlcením entalpie, přičemž vzorek i referenční látka jsou zpracovávány stejným teplotním programem.

DSC je metoda, kterou se měří rozdíl energie, která je dodávána vzorku a referenční látce, aby rozdíl jejich teplot byl nulový při jejich stejném teplotním zpracování během měření.

Při TG a TMA sledujeme vlastnost (hmotnost a lineární nebo objemovou roztažnost) v závislosti na teplotě. U první metody nás zajímá změna hmotnosti a rychlost s jakou tato změna probíhá a dostáváme informaci o chemických reakcích, např. rozklad za vzniku plynného produktu (úbytek hmotnosti) nebo reakce s atmosférou (nárůst hmotnosti). U druhé metody jsme ze změn délky vzorku schopni určit koeficient teplotní roztažnosti, strukturní přechody, skelnou transformaci a jejich teploty.

Jestliže jsou změny hmotnosti při TG a teplotní zabarvení změn při DTA měřeny za stejných podmínek (teplota, rychlost ohřevu), jsou teploty změn hmotnosti a jejich rychlost z obou měření stejné. Tato skutečnost

byla jedním z důvodů vývoje a konstrukce tzv. simultánních analyzátorů TG-DTA a TG-DSC.



Obr. 1. Schéma obecného termického analyzátoru, ve kterých jsou v DTA a DSC jako senzor termočlánek, v TGA jsou senzorem termováhy a v TMA indukční snímač polohy sondy [9].

Zařízení používaná v termické analýze, termoanalytické analyzátoři, mají společné rysy – obr. 1. Vzorek je umístěn v peci s programovým řízením teploty. Při měření jsou sledované vlastnosti monitorovány vhodnou sondou a pokud jejich výstupem není elektrický proud nebo napětí, musí být na tyto veličiny převedeny. K měřicí sondě musí být připojeno měřidlo a záznamové medium – zapisovač, ploter nebo počítač se softwarem. V případě měření teploty je sonda termočlánek, který má malý elektrický odpor a měřidlo, které by mělo mít naopak velký odpor.

Naměřená data jsou registrována počítačem a zpracovávána počítačovým programem dodávaným výrobcem termického analyzátoru. Výsledkem je tzv. termoanalytická křivka. Na ose x grafu je čas, na ose y jsou efekty, diskontinuity, změny směrnice, atd., které mají vztah k termickým změnám ve vzorku, změně hmotnosti vzorku nebo jeho vlastností s teplotou nebo časem.

Elektrická pec má obvykle odporové vinutí s dostatečně dlouhou oblastí s konstantní teplotou. Pec musí být dostatečně výkonná, aby dosáhla naprogramované teploty (rychlost ohřevu) co nejrychleji, musí rychle reagovat na pokyny regulátoru, ale ne na poruchy a šумы. Řídící teplotní čidlo pro regulaci pece by mělo být umístěno co nejbližší topného elementu.

Pro řízení teploty v peci se v současné době používají regulátory teploty s PID regulací

s proporcionálním, integrálním a derivačním řízením příkonu pece. Regulace teploty probíhá srovnáváním teploty na čidle v peci s teplotou danou programem regulátoru.

Požadavky na citlivost, přesnost a reprodukovatelnost měření a tím na analyzátoři jsou velké. Teploty počátku efektů chceme měřit na desetiny stupňů a změny hmotnosti na mikrogramy a proto je důležité, aby vztahy: pec – regulátor teploty – teplotní čidlo – celková geometrie systému, včetně definovaného přenosu tepla ke vzorku a odvodu tepla atmosférou, byly optimalizovány. To je v současné době nepřetržitě řešeno výrobcem zařízení, ale ještě v nedávné minulosti, kdy si termičtí analytici stavěli zařízení vlastní konstrukce, to byl obtížně řešitelný problém.

Přesnost a reprodukovatelnost výsledků měření vlastností vzorku, tj. TA křivek závisí na:

1. Vlastnostech přístroje:

- geometrií uspořádání měřicího místa

2. Podmínkách měření:

- vznikem nežádoucího vztakového proudění plynu,
- nehomogenním teplotním polem v okolí vzorku,
- změnami rychlosti ohřevu (chlazení) během měření
- citlivostí senzoru
- nedostatečným kontaktem vzorku a čidla.

3. Zákonitosti měření:

- vyšší rychlost ohřevu vede k vyšší teplotě přeměny a větší ploše píku
- čím je navážka menší, tím jsou hodnoty vypočtených rychlostních konstant větší.

4. Vzorek a jeho vlastnosti:

- nesmí reagovat s kelímkem
- množství vzorku
- velikost částic - menší částice jsou reaktivnější
- tepelná vodivost vzorku
- upěchování vzorku a jeho kontakt s kelímkem
- tvar a velikost vzorku.

Vzorek a senzor musí být vůči sobě ve stejném postavení, a na stejném místě v peci, mělo by ho být vždy přibližně stejné množství, práškový vzorek by měl mít stejnou velikost zrn.

Referenční látka - nesmí podléhat žádným termickým změnám v daném teplotním rozmezí, nesmí reagovat s nádobkou a vlastnostmi by se měla podobat vzorku. Nejčastěji používaná referenční látka je oxid hlinitý.

Pro získání správného a reprodukovatelného měření teploty i hmotnosti se provádí teplotní, entalpická a hmotnostní kalibrace zařízení. Teplotní stupnice je stanovena pomocí tzv. teplotních standardů, tj. látek majících přesně definované teploty termických efektů. Standardy navrhují organizace pro standardy nebo ICTAC a dodávají (draze prodávají) je výrobcům zařízení. Do analyzátorů jsou zabudovány kalibrované (standardní) termočlánek. Kalibrace přístroje se provádí tak, že se na zařízení změřily teploty základních teplotních bodů několika standardů a vypočte se kalibrační křivka. Podobně se provádí i hmotnostní a entalpická kalibrace. U TG slouží standardy nejen ke kalibraci termovah na

citlivost, přesnost a rozsah vážení ale i ke kontrole teploty.

Někteří výrobci termických analyzátorů doporučují provádět tzv. slepé pokusy (blank), bez vzorku, za stejných podmínek za jakých bude prováděno měření. Tato TA křivka (základní nebo nulová linie) se odečítá od křivky s měřeným vzorkem a tím se eliminuje vliv přístroje na měření.

U většiny uvedených metod se používají diferenční metody měření, při kterých je měřená veličina (teplota, hmotnost, ...) porovnávána se známou hodnotou stejné veličiny a zaznamenává se jejich rozdíl. Hlavní výhodou je, že rušivé vlivy jako kolísání průtoku plynu nebo kolísání teploty v okolí přístroje působí na oba měřicí systémy stejným způsobem. U TG a TMA se ke zlepšení vyhodnocování experimentu používají i derivační metody. Naměřené křivky se derivují podle teploty nebo času, u TG se v nedávné minulosti dosahovalo stejného výsledku použitím derivačních termovah [1].

3.1 Diferenční termická analýza (DTA)

DTA je metoda, při které se měří rozdíl teplot $\Delta T = T_S - T_V$ vzorku T_V a referenčního (teplotně inertního) materiálu, T_S , jako funkce teploty a času, jestliže jsou vzorek i referenční teplotně zpracovávány stejným způsobem. Slouží k detekci a charakterizaci tepelných efektů vzorku spojených s jeho fyzikálními a chemickými změnami doprovázenými změnou entalpie.

DTA je dynamická metoda, nedochází u ní k ustálení rovnováhy a zjištěné teploty efektů neodpovídají termodynamickým rovnovážným teplotám.

Z měření lze získat výsledky kvalitativní (teploty efektů) i kvantitativní (tepelné zabarvení efektu - latentní tepla) – viz DTA křivka na obr. 3. Latentní teplo odpovídá velikosti plochy píku, která je úměrná množství testované látky. Teplo se určí porovnáním velikostí píků vzorku a entalpieho standardu.

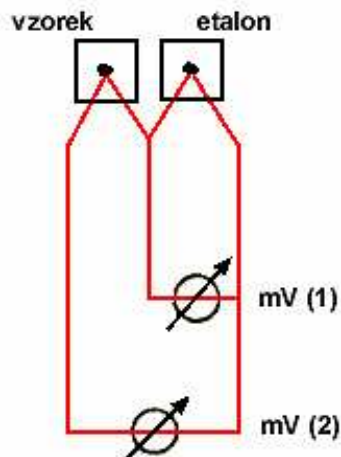
U neznámé látky, o které nic nevíme, nelze jen z informace o termickém efektu bez dalších analýz určit, o jaké přeměny a změny ve vzorku se jedná.

Během měření, při výskytu endotermického jevu, se teplota vzorku opoždí za teplotou referenční látky, při exotermickém jevu je naopak teplota vzorku vyšší než je teplota referenční látky, která sleduje teplotní program. Termický jev na termické křivce, což je záznam rozdílu teplot v závislosti na teplotě nebo čase, se projevuje jako pík a je charakterizován jednak počáteční teplotou - T_0 (nazývanou onset), teplotou v maximu píku, kdy je rychlost přeměny maximální - T_M a teplotou vyrovnání teplotního rozdílu s nulovou linií - T_X , jednak plochou, která je úměrná změně entalpie přeměny.

Další charakteristické teploty jsou: T_e - extrapolovaná teplota počátku, T_c - extrapolovaná teplota ukončení píku a T_f - konečná teplota píku. Teplota v maximu píku (T_M) není z fyzikálně-chemického významná. Teplota efektů na ose teplot je za daných experimentálních podmínek jako je rychlost ohřevu (chlazení), hmotnost vzorku, velikost zrna, atmosféra a stejný termický analyzátor charakteristická pro danou látku a slouží k její identifikaci.

Zařízení pro DTA je jedno z nejjednodušších používaných v termické analýze. Teplota se měří dvěma termočlánky. Jeden je ve vzorku nebo u se vzorkem, druhý je v referenční látce nebo u nádoby s referenční látkou. Studené konce termočlánků jsou mimo vyhřívaný

prostor. Jeden ze způsobů zapojení termočlánků při měření rozdíl jejich elektromotorických napětí je na obr. 2. Další možnosti uvádí Blažek [1].



Obr. 2. Příklad zapojení termočlánků při DTA.

3.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

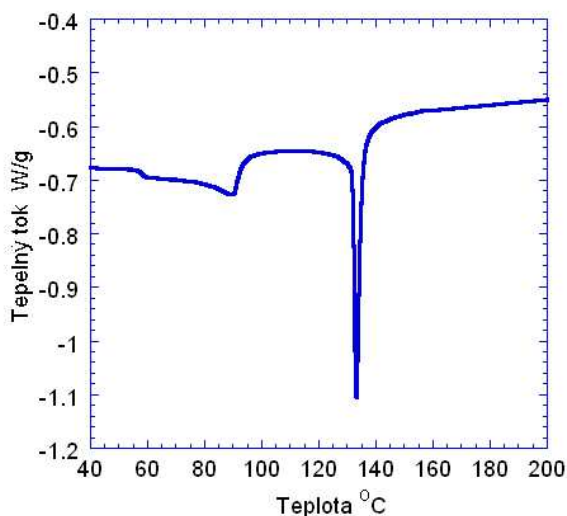
Diferenční kompenzační kalorimetrie je podle definice metoda, při které se měří rozdíl energie dodávané do vzorku zkoumané látky a referenční látky, jako funkce teploty, tak, aby jejich teplotní rozdíl byl zanedbatelný, přičemž vzorek i referenční látka jsou zpracovávány stejným teplotním programem. DSC vychází z původního principu DTA. Neměří se ale rozdíl teplot mezi vzorkem a referenční látkou, ale množství energie (tepla) dodaného do vzorku, které je potřeba, k udržení stejné teploty vzorku a referenční látky po celé měření.

Používají se dvě varianty DSC, které se liší způsobem určení velikosti tepelného toku, který je nutno dodat vzorku (nebo z něj odebrat) při jeho tepelné přeměně. Podle způsobu jakým se to provádí rozlišujeme:

- DSC s kompenzací příkonu
- DSC s měřením tepelného toku

Základem DSC s kompenzací příkonu je zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným vzorkem a referenční látkou dodáváním potřebného tepla do vzorku. Experimentální zařízení sestává ze dvou izolovaných měřících cel, jedné pro nádobku se vzorkem a druhé s referenční látkou. Každá cela má vlastní tepelný zdroj. Termočlánek v cele se vzorkem měří teplotu vzorku a přes regulátor teplot udržuje tepelný výkon topení tak, aby se teplota vzorku měnila podle naplánovaného teplotního programu. Když nastane ve vzorku exotermická změna, je potřeba dodávat do vzorku méně tepla, při endotermické změně naopak více tepla. Během experimentu, při ohřevu nebo chlazení, jsou příslušné rozdíly dodaného tepla do vzorku a do srovnávací látky registrovány a zaznamenávány na DSC křivce, ze které lze určit teploty přeměn i jejich tepelné zabarvení. Teplota se obvykle neměří ve vzorku, nýbrž na povrchu kovových, obvykle hliníkových, kelímcích (pánvičkách) dobře vodících teplo. Podmínky při této

metodě jsou blízké podmínkám adiabatické kalorimetrie a vhodné pro určení hodnot tepelné kapacity látek. Bohužel, metoda je technicky omezena na teploty do asi 700 °C, kdy začne převládat přenos tepla radiací a projevují se problémy s regulací teploty.



Obr. 3. DSC křivka sloučeniny CsPbBr_3 s fázovými přechody 2. řádu při teplotě 91 °C a 1. řádu při 132 °C [29].

Při metodě DSC s měřením tepelného toku je měření rozdílu příkonu nahrazeno měřením rozdílu teplot vzorku a referenční látky, které jsou v nádobkách umístěny na společném nosiči. Teplota je měřena přímo pod kelímky a ze známého tepelného odporu mezi vzorkem a referenční látkou lze množství tepla, které je převáděno mezi kelímky vypočítat. Předpokladem je, že tepelný tok mezi kelímky se vzorkem a referenční látkou je úměrný rozdílu jejich teplot.

Tím, že při DSC pracujeme přímo s teplem jsme schopni touto metodou určit přímo tepelné kapacity látek, entalpie fázových přeměn 1. řádu a reakční entalpie. Jestliže při měření použijeme jako referenci prázdnou misku, je rozdíl příkonů potřebný na ohřev vzorku v misce roven teplu potřebnému na ohřev samotného vzorku. Tepelnou kapacitu určíme z příkonu na ohřev vzorku a rychlosti ohřevu, tepelné zabarvení termického efektu se rovná přímo ploše píku.

3.3 Termogravimetrie (TG)

Termogravimetrie je měření změn hmotnosti vzorku při jeho zahřívání (chlazení) buď konstantní rychlostí - neizotermická TG - nebo (rychlým) zahříváním (ochlazením) na požadovanou teplotu a držení při této teplotě - izotermická TG.

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která vyjadřuje závislosti změn hmotnosti vzorku na teplotě (čase) a podává informaci o změnách složení výchozího vzorku, jeho tepelné stálosti a o produktech jeho případného rozkladu. Informace o tepelné stálosti vyplývá z určené teploty, při které dochází ke změně hmotnosti (rozkladu). Informace o produktech zjistíme ze

změny hmotnosti a určením složení plyných produktů rozkladu.

TG analyzátoři jsou kvůli nárokům na termováhy velmi složitá zařízení, citlivá na řadu vnějších vlivů. Skládají se z termováhy se senzorem k záznamu vychýlení vah z rovnováhy a převodníkem této vychýlky na elektrický signál. Na ní je zavěšený nosič se vzorkem opatřený teplotním čidlem (termočlánkem). Nosič je umístěn v elektrické pece řízené regulátorem teploty. Termováhy jsou různé konstrukce (pákové, torzní, pružinové, elektromagnetické). Používají se tři vzájemná umístění nosiče vzorku, pece a termovah:

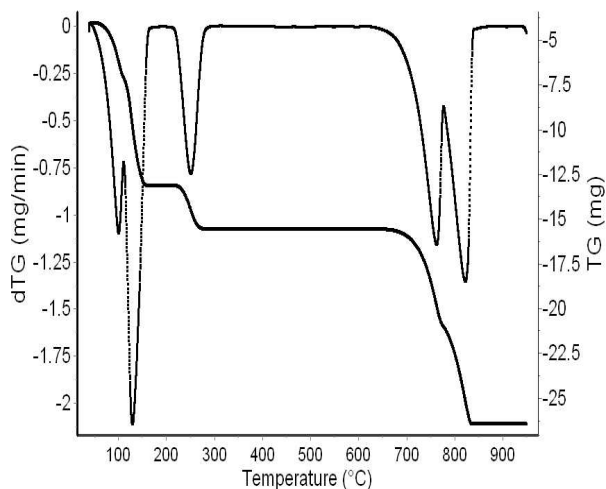
- váhy jsou nahoře a nosič nádoby se vzorkem je zavěšen na mechanismu vah a shora potopen do pece umístěné dole. Při tomto uspořádání je nutné eliminovat stoupání horkého plynu do mechanismu vah různými štíty a záražkami. Nejčastěji se to provádí vháněním inertního plynu do prostoru vah. Používá se plyn s menší hustotou než má plyn u vzorku.
- váhy jsou dole a nádoba se vzorkem je umístěna na nosiči, který zasahuje do pece. Při tomto uspořádání nedochází k ohřevu mechanismu vah, ale při vyhodnocování měření se musí počítat s hmotností držáku. Mechanismus vah je nutné chránit vlastní inertní atmosférou, může být i průtočná. Doporučuje se použít plyny s vyšší hustotou, např. argon.
- vzorek je přímo na rameni vah, které zasahuje do horizontální pece. V tomto případě se musí brát v úvahu prodlužování ramínka vah z důvodu roztažnosti materiálu.

Měření lze provádět ve vakuu, inertní, oxidační i redukční atmosféře, která může být stabilní nebo průtočná. Chování, funkce, vah, nesmí být ovlivňováno proudícím plynem. Průtočný systém (i) snižuje kondenzaci reakčních produktů na nechlazenějších částech vah, (ii) odnáší vznikající agresivní plyny, (iii) může ochlazovat mechanismus vah, (iiii) chladicí efekt plynu - přispívá k ochlazení vzorku.

Vstupující plyn může být napojen na analyzátor, např. plynový chromatograf, hmotový nebo infračervený spektrometr, který určí složení plyných produktů vznikajících rozkladem vzorku během měření.

Přesné měření teploty vzorku a dosažení reprodukovatelných výsledků je nejobtížnější a nejkritičtější věc při TG. Zvláště, když v některých typech TG analyzátorů jsou měřicí termočlánky jen v blízkosti nádoby se vzorkem, nikoliv přímo ve vzorku. Reprodukovatelnost při měření teploty závisí na dodržení stejného vzájemného umístění termočlánku a kelímku. Dosahovaná chyba při měření teploty byla odhadovaná až 5 %, ale jistota tu nebyla.

Na obr. 4 je neizotermická termogravimetrická křivka dehydratace modré skalice $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ často uváděná v literatuře a používaná při kalibraci TG analyzátorů. Na křivce jsou patrné s rostoucí teplotou tři poklesy a stupně. První je spojen se ztrátou dvou molekul vody, druhý se ztrátou jedné molekuly vody a třetí pokles se ztrátou zbylých dvou molekul. Na počátku TG křivek se často objevuje malý pokles hmotnosti vzorku spojený s desorpcí plynů. Někdy se objevuje další pokles při teplotě přibližně 100 °C, kdy dochází k uvolnění adsorbované vlhkosti.



Obr. 4. Termogravimetrická křivka a derivační termogravimetrická křivka získaná při zahřívání modré skalice ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), vlastní měření.

Podobně jako u termické analýzy, tak i u termogravimetrie se ukázalo, že určení teplotních efektů je přesnější, jestliže je použita derivační termogravimetrie (DTG). Výstupem je derivace TG křivky, která je vyjádřena řadou píků (velikost píku je úměrná změně hmotnosti vzorku) a která je znázorněna na obr. 4. Takovou křivku dostaneme buď derivací TG křivky (dříve se to provádělo ručně, nyní pomocí programu) nebo měřením na diferenčních termovahách.

Křivky DTG se tvarem podobají DTA křivkám a je možné je vzájemně porovnávat.

Jak už bylo uvedeno v kap. 2, poté co se podařilo vyřešit problémy s měřením teploty přímo na vzorku i referenční látce, aby umístění termočlánků nerušilo vážení, mohlo dojít ke spojení termovah a DTA a tím ke vzniku simultánních analyzátorů: TG-DTA a TG-DSC.

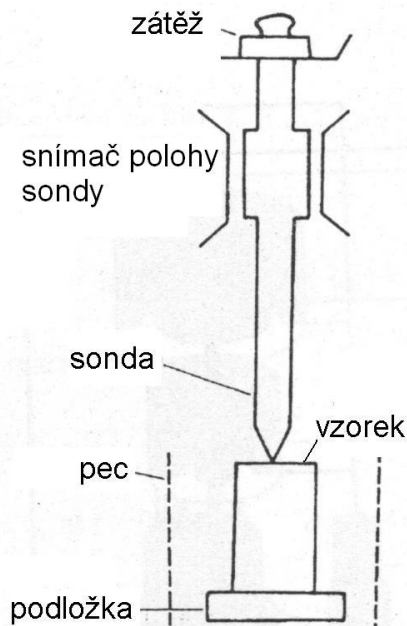
3.4 Termomechanická analýza (TMA)

Termomechanická analýza je metodou, jejíž pomocí se sledují některé fyzikální jevy, které jsou spojené se změnou velikosti vzorku v závislosti na teplotě, času a zatížení vzorku. Metoda je odvozena z termodilatometrie, která je často nesprávně nazývána jen dilatometrie. Termodilatometry se měřily změny délky vzorku v závislosti na teplotě v horizontálním uspořádání. TMA se hlavně používá při testování roztažnosti, smršťování, měknutí, tažnosti, pevnosti, pružnosti a torse látek. Je to vhodná metoda, kterou lze potvrdit přítomnosti strukturních přeměn 1. a 2. řádu ve zkoumaném krystalickém materiálu a určit jejich teploty. U skel a polymerů poskytuje vedle uvedených testů ještě další možnosti - určení teploty skelné transformace a bodu měknutí, umožňuje studium jejich viskoelastického chování a pevnosti vláken v závislosti na teplotě a čase.

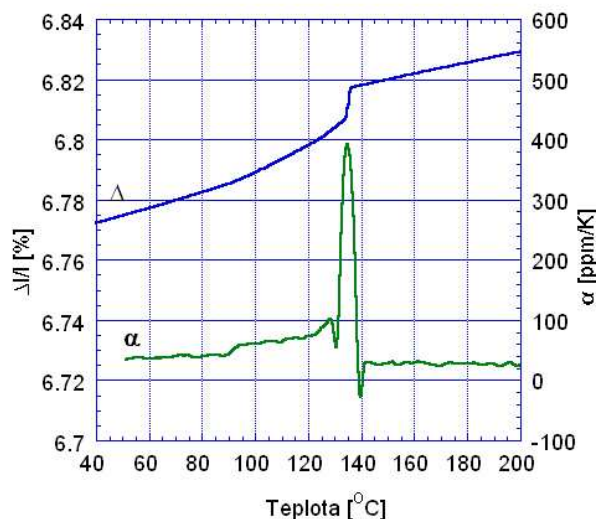
Schéma termomechanického analyzátoru pro studium roztažnosti, měknutí a viskoelastického chování látek je na obr. 5.

Měření TMA se provádí při konstantní zátěži v závislosti na teplotě (neizotermická měření) nebo při

konstantní teplotě při změně zátěže (izotermická měření).



Obr. 5. Schéma uspořádání termomechanického analyzátoru [9].



Obr. 6. TM křivka sloučeniny CsPbBr_3 a derivační TM křivka s fázovými přechody 2. řádu při teplotě 91 $^{\circ}\text{C}$ a 1. řádu při 132 $^{\circ}\text{C}$ [29].

Vzhledem k tomu, že při některých měřeních je vzorek položen na podložce, nebo umístěn v kelímku, pro případ neočekávaného roztavení, a přikryt ochrannou destičkou, aby nebyl v přímém kontaktu se

sondou, je nutné provést slepý pokus při uspořádání bez vzorku a tuto základní linii odečíst od naměřené křivky.

Doporučená kalibrace se provádí pomocí doporučených standardů, nejčastěji hliníkového válečku s tabelovanou hodnotou koeficientu teplotní roztažnosti.

Termodilatometrické a termomechanické křivky vyjadřují závislost $\Delta l/l = f(T)$, kde l je počáteční délka vzorku a Δl je změna jeho délky s teplotou. Koeficient teplotní roztažnosti se určí ze směrnice naměřené křivky při konstantní rychlosti ohřevu. Strukturní přeměny 1. řádu se na termomechanické křivce projevují jako skoková změna délky vzorku, přeměny 2. řádu pouze jako změna směrnice - viz obr. 6. I u TMA je výhodné pro analýzu efektů křivku derivovat a pracovat s derivační křivkou.

3.5 Simultánní metody termické analýzy (STA)

Simultánní metody v termické analýze jsou metody, při kterých se měří dvě nebo více vlastností na jednom vzorku během jednoho teplotního programu. Jak už jsme uvedli v přehledu historie termické analýzy, prvním simultánním analyzátozem byl derivatograph, který spojoval funkci termovah a diferenčního termického analyzátoru. V současné době jsou velmi oblíbené analyzátoři TG-DTA, TG-DSC a TG-DTA/DSC kombinující TG s DTA nebo DSC. Vyrábějí je snad všechny firmy zabývající se výrobou termických analyzátorů. Vedle uvedených kombinací existují také DSC-XRD (rentgenový difraktograf) a TMA-DTA [9].

3.6 Nekonvenční dynamické (teplotně modulované) metody (DDSC, DTMA)

Pokrok v řízení experimentu a také dosažení větší přesnosti, citlivosti a reprodukovatelnosti měření i zpracování výsledků měření založené na prudkém rozvoji výpočetní techniky umožnil vývoj, tzv. nekonvenčních metod. Patří mezi ně dynamická kompenzační kalorimetrie s teplotní modulací (DDSC) a dynamická termomechanická analýza (DTMA) s modulací zátěže. Při první metodě je konstantní rychlost ohřevu, charakteristická pro klasickou DSC, modulována nějakou periodickou funkcí, např. sinusovou, pilovou nebo střídáním ohřevu a izotermou [23,24]. Je možné také měnit frekvenci a amplitudu modulace. Změřený signál představuje periodicky se měnící závislost tepelného toku na teplotě. Je tvořen jednak signálem závislým na rychlosti změny teploty, který je spojen s tepelnou kapacitou vzorku, jednak signálem závislým na absolutní hodnotě teploty, který je spojen s kinetikou přeměny. Metodou je možné od sebe oddělit vratné a nevratné termodynamické děje [24].

Při metodě DTMA je vedle teploty a času aplikována ještě malá oscilující síla, která působí na vzorek. Jejím použitím získáme informaci o mechanických vlastnostech vzorku jako funkce teploty a času při aplikaci síly, která osciluje sinusově. Z měření získáme komplexní modul E^* , který je složen z reálné elastické části a imaginární plastické části [32].

Závěr

Termická analýza, tím že se zabývá studiem změn vlastností vzorku v závislosti na teplotě, tvoří rozsáhlou

skupinu metod, kterými se mohou zkoumat nejrůznější vlastnosti v nejrůznějších materiálech. Nebylo tedy možné v našem příspěvku ani vyjmenovat všechny metody termické analýzy, zkoumané vlastnosti a materiály. Omezili jsme se proto pouze na stručnou charakteristiku nejvíce používaných metod při studiu vlastností krystalických látek a skel - diferenční termickou analýzu, diferenční kompenzační kalorimetrii, termomechanickou analýzu a termogravimetrii.

Tato práce vznikla v rámci řešení projektu KAN 300100802 Grantové agentury AV ČR.

Literatura

- [1] A. Blažek, Termická analýza, SNTL Praha 1972.
- [2] J. Šesták, Měření termofyzikálních vlastností pevných látek, Academia Praha 1982.
- [3] J. Šesták, Thermo-physical Properties of Solids, Their Measurements and Thermal Analysis, Academia Praha 1984.
- [4] J. Šesták, Ruský překlad
- [5] J. Šesták, P. Holba, V.Š. Fajnor, Chem. Listy 77 (1983) 1292.
- [6] J. Šesták, Science of Heat And Thermophysical Studies: A Generalized Approach to Thermal Analysis.
- [7] P. Gabbott, Principles and Applications of Thermal Analysis, Wiley-Blackwell, 2007.
- [8] P. Haines, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, Royal Society of Chemistry, 2002
- [9] M.E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2001.
- [10] Handbook of Thermal Analysis, Editor P.K. Gallagher, Elsevier 1998 -2008.
- [11] K. Nitsch, Experimentální metody krystalizace skel, sborník Škola růstu krystalů 2006, Valtice, Eds. K. Nitsch, M. Rodová, ISBN 80-901 748-8-4, pp.31-40.
- [12] J. Šesták, Sborník konference Termanal 2005,
- [13] J.A. Comenius, Disquisitiones de Caloris et Frigoris Natura, Amsterdam 1659.
- [14] I. Proks, Sborník konference Termanal 2000, Stará Lesná, str. 11-23.
- [15] H. Le Chatelier, Compt. Rend. 102 (1886) 1243.
- [16] W. C. Roberts- Austen, Proc. Inst. Mech. Engrs. 1 (1898) 35.
- [17] H.E. Schwiete, G. Ziegler, Ber. deut. keram. Ges. 53 (1958) 193.
- [18] K. Honda, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 4 (1915) 97.
- [19] TMA
- [20] A. Tian, Bull. Soc. Chim. Fr. 31 (1922) 535.
- [21] E. Calvet, CR. Acad. Sci., 226 (1948) 1702.
- [22] F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Z. Anal. Chem. 160 (1958) 241.
- [23] M. Reading, Trends Polym. Sci., 1993, 248.
- [24] P. Šimon, Sborník konference Termanal 1997, str. 14-19.

- [25] C. Kallauner, J. Matějka, *Sprechsaal* 47 (1914) 423.
- [26] J. Matějka "Material Testing in Ceramics"
Průmyslové nakl., Praha 1952 (in Czech).
- [27] S. Škramovský, *Chemické listy* 26 (1932) 521.
- [28] V.Š. Fajnor, *Sborník konference Termanal 2000*,
Stará Lesná, str. 9-10.
- [29] V. Pekárek, *Sborník 30. Mezinárodní český a
slovenský kalorimetrický seminář, Rožnov pod
Radhoštěm 2008*, ISBN 978-80-7395-079-8, str. 11-
16.
- [30] .32. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický
seminář, 24.-28.5.2010, ISBN 978-80-7395-259-4,
Eds: Z. Černošek, J. Holubová, E. Černošková.
- [31] M. Rodová, J. Brožek, K. Knížek, K. Nitsch, Phase
transition in ternary caesium lead bromide,
J. Therm. Anal. Calorim. 71 (2003) 667.
- [32] Z. Černošek, J. Holubová, E. Černošková,
Optoelectron. Adv. Mat. Rapid Commun. 1 (2007)
277.

METODY ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE PRO ANALÝZU PRVKOVÉHO SLOŽENÍ

Jan Polák
Crytur s.r.o. Turnov

Prvkové složení představuje nejzákladnější vlastnost zkoumaného materiálu - krystalu. Přesto, že často známe zastoupení majoritních prvků v krystalu, poskytuje nám prvkové složení informaci o skutečné stechiometrii, nežádoucích nečistotách nebo homogenitě rozložení dopantů. Metody prvkové analýzy využívají mnoha principů pro určení jednotlivých prvků ve vzorku, jejich zastoupení či chemických stavů. V tomto příspěvku jsou zmíněny pouze metody spektrometrie subvalenčních elektronů, jaderná spektrometrie a dvě metody hmotnostní spektrometrie neboť jsou nejvýznamnější při analýze pevných látek, tedy i krystalů anorganických sloučenin.

1 Atomová spektrometrie subvalenčních elektronů

Metody atomové spektroskopie se zabývají jevy spojenými s přechody subvalenčních elektronů k jejichž vyvolání je třeba ionizační energie od 100 eV do 150 keV. Interakcí hmoty s vysokoenergetickým zářením nebo částicemi je vyražen elektron z některé vnitřní hladiny atomu za vzniku elektronové vakance. Tuto ionizaci je možné vyvolat:

- proudem urychlených elektronů nebo jiných elementárních částic o dostatečné energii (protony, α částice, těžké ionty) - nazýváme ji primární excitace
- rentgenovým nebo UV zářením o dostatečné energii (tedy proudem fotonů) - sekundární excitace
- zářením nebo částicemi produkovanými radionuklidy - β (elektrony), γ (fotony) – vysokoenergetická ionizace.

Vzniklá elektronová vakance, se následně zaplňuje dvojím způsobem:

- přeskokem elektronu z vyšší hladiny při současně emisi charakteristického rentgenového záření. Vlnové délky rentgenového záření zahrnují oblast 0,01 až 10 nm.
- neradiačním přechodem z vyšší hladiny následně sekundární emisi dalšího tzv. Augerova elektronu.

Při primární excitaci (elektronem nebo jinou částicí) vzniká spektrum obsahující dvě složky – spojitou a charakteristickou. Spojitá část spektra vzniká brzděním ionizujících elektronů a charakteristické spektrum má podobu čárovou a charakterizuje druh atomu. Vlnová délka čar je nezávislá na energii budících elektronů (ta však musí být větší, než vazebná energie elektronu na hladině, kde vzniká vakance). Elektrony pronikají pouze do malé hloubky vzorku (řádově μm), povrch musí být navíc elektricky vodivý Počet možných přechodů je malý,

a proto jsou spektra ve srovnání s optickou spektrometrií jednodušší.

Při sekundární excitaci (fotonem rentgenového záření) vzniká pouze čárové emisní spektrum, neboť foton nemůže ztrácet energii spojitě a záření proniká hlouběji do vzorku než u primární ionizace.

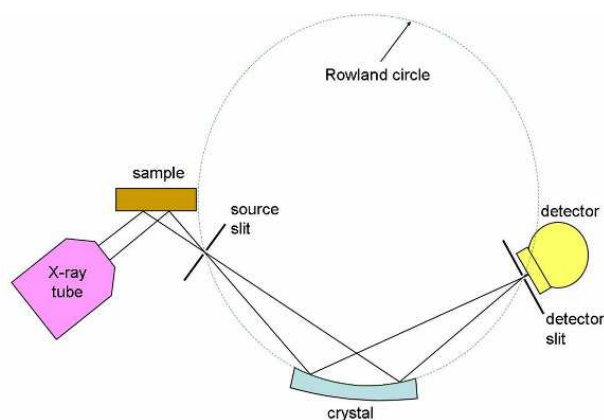
1.1 Rentgenfluorescenční analýza

Rentgenfluorescenční analýza (XRF, X-Ray Fluorescence) je nejrozšířenější metodou atomové spektrometrie subvalenčních elektronů.

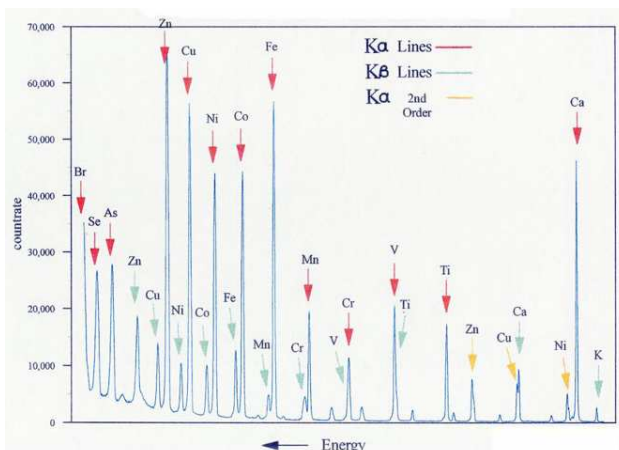
Principem metody je vybuzení charakteristického rentgenového záření ve vzorku, vyhodnocení vlnové délky a intenzity jednotlivých píků v emisním spektru a určení prvkového složení a zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku. Přístroj pro XRF zjednodušeně sestává ze zdroje ionizačního záření, vzorku, monochromátoru a detektoru rentgenového záření.

Ionizačním zářením bývá nejčastěji rentgenové záření z rentgenky, elektronový paprsek při spojení selektronovým mikroskopem, pro mobilní přístroje radioizotop a speciálním zdrojem je synchrotronové záření.

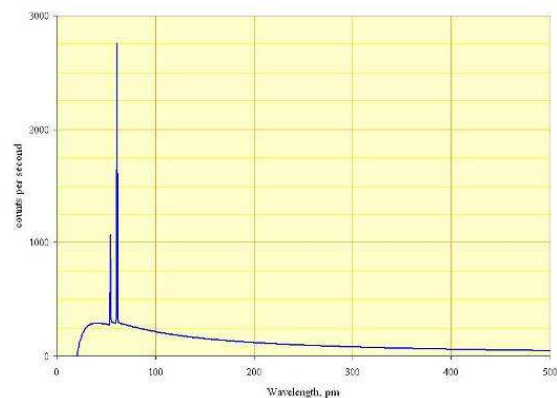
Další částí spektrometru je u vlnově-disperzních (WD-XRF) přístrojů monochromátor, u energo-disperzních (ED-XRF, EDAX) přístrojů přebírá tuto funkci přímo detektor. Monochromatizace se provádí difrakcí na krystalu díky podobnosti vlnové délky rentgenového záření s hodnotami mezirovinných vzdáleností v krystalech.



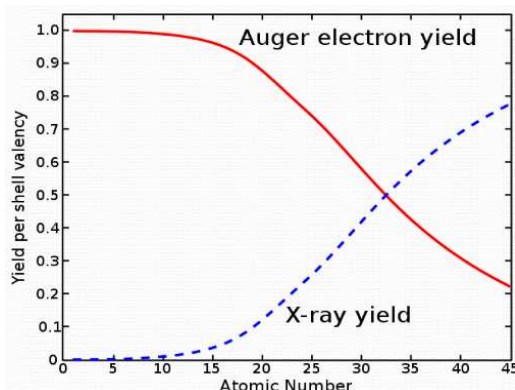
Obr. 1: Schéma uspořádání vlnově disperzní XRF.



Obr. 2: Ukázkové rentgenové energo-disperzní spektrum.



Obr. 3: Emisní spektrum rhodiové rentgenky.



Obr. 4: Výtěžnost XRF a emise Augerových elektronů v závislosti na protonovém čísle.

Výstupem měření je spektrum obsahující charakteristické záření prvků obsažených ve vzorku. Kvalitativní složení vzorku se určí na základě identifikace charakteristických linií. Metodou XRF je možné měřit

prvky s protonovým číslem větším než 5, pro těžší prvky je však metoda citlivější.

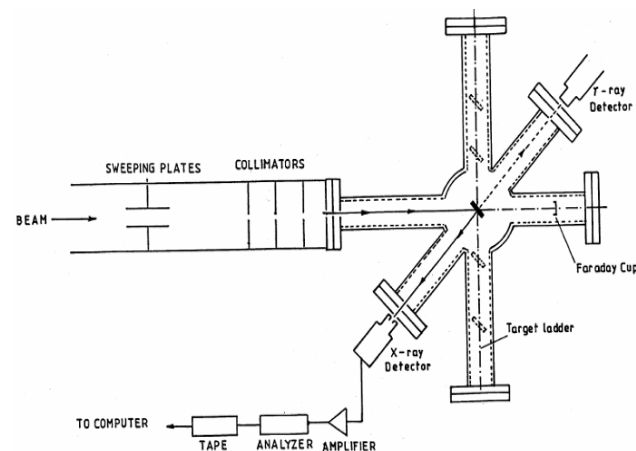
Pro účely kvantitativní analýzy vyhodnocujeme intenzitu čáry a její přepočet na koncentraci metodami absolutními nebo metodami využívajících standardů. Pro sestavení kalibrační závislosti je třeba připravit řadu standardů se stejnou maticí, jako má zkoumaný vzorek. Časté je také využití metody standardního přidavku nebo vnitřního standardu. Hlavní předností XRF je možnost rychlé nedestruktivní analýzy pevných vzorků, rozsah analyzovaných koncentrací je od jednotek ppm do 100 %, tím je metoda vhodná pro analýzu hlavních maticích prvků i stopových obsahů. Přesnost metody závisí na úpravě vzorku a na kvalitě kalibrace.

Rozdrcený vzorek můžeme lisovat do tablet s vhodným pojivem, rozmíchat s tmelem (např. epoxidová pryskyřice) nebo vytavit s tavídem (borax).

Eliminaci vlivu matrice a zlepšení detekčních limitů (až 10^{-12} g) bylo dosaženo u metody s totální reflexí (TRXRS Total Reflexion), vzorek je nanesen ve formě tenkého filmu na dokonale rovný nosič. Budící rentgenový paprsek dopadá na povrch vzorku pod úhlem menším, než je úhel kritický a je totálně odražen. TRXRF se používá hlavně pro analýzu velmi čistých materiálů např. v polovodičovém průmyslu.

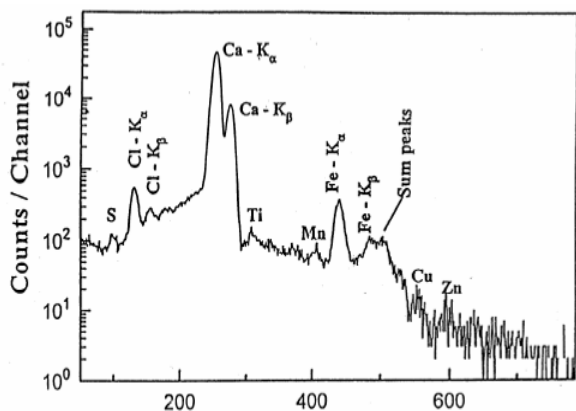
1.2 Metoda PIXE

Metoda PIXE (Particle Induced X-ray Emission) využívá pro chemickou analýzu charakteristické rentgenové záření vznikající při bombardování povrchu vzorku urychlenými nabitými částicemi (protony, α částice, těžké ionty). Zaznamenané spektrum sestává z charakteristického spektra (podobné jako u metody XRF) a spojitého spektra, které vzniká brzděním budících částic i emitovaných elektronů. Podíl spojitého spektra je však menší než při excitaci elektrony v metodě XRF. Běžně bývá velikost stopy větší nežli při excitaci elektronovým paprskem, v uspořádání mikrosondy může být jen 2 μm . Oproti jiným spektrálním metodám je detekční limit (až 10^{-12} g) prakticky shodný pro všechny analyzované prvky s protonovým číslem větším než 12.



Obr. 5: Schematické uspořádání metody PIXE.

Kromě pevných vzorků je také možné měřit vzorky kapalně, gely nebo biologické tkáně v atmosféře vzduchu nebo lépe helia. Budící paprsek v tomto uspořádání prochází beryliovým, niklovým nebo mylarovým okénkem z vakované části.



Obr. 6: Spektrum ledvinového kamínku pořízené metodou PIXE.

1.3 Elektronová mikroanalýza

Elektronová mikroanalýza (elektronová mikrosonda, X-ray microanalysis) je založena na spojení elektronového mikroskopu a lokální rentgenové analýzy. Analyzovaná plocha může být velmi malá díky dobré fokusaci elektronového paprsku. Rozlišovací schopnost je až 5 nm. Na povrchy nevodivých materiálů je nutno před analýzou napařit tenkou vrstvu zlata nebo grafitu pro odvádění hromadícího se elektrického náboje. Celý přístroj je vysoce evakuován.

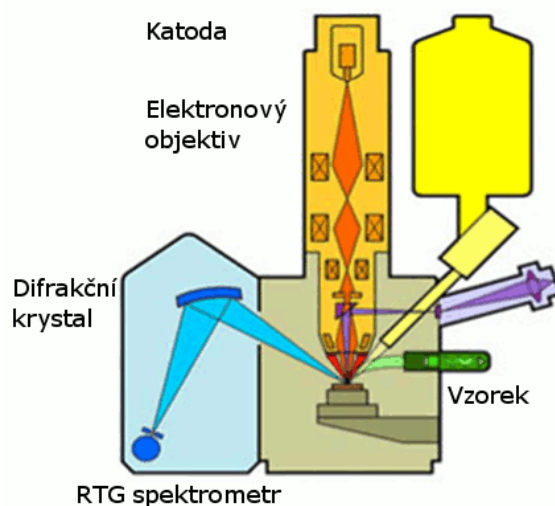
Přístroje zpracovávají vybuzené rentgenové záření buď monochromatizací na vybraném krystalu a následnou detekcí (vlnově disperzní WD) nebo přímo detektor rozlišuje vlnovou délku (energii) záření (energie disperzní ED). Oba způsoby zpracování rentgenového záření mohou být kombinovány. Minimální tloušťka analyzovaného vzorku závisí na hloubce průniku elektronů a tedy na jejich kinetické energii, kterou ovlivňujeme potenciálem urychlovacích cívek.

Lokální analýzu je možné provádět ve třech režimech – bodovém, čárovém a plošném. Při bodové analýze je elektronový paprsek o zvoleném průměru zaměřen na analyzovaný objekt. Při čárové analýze se paprsek nebo vzorek pohybuje po přímce a měří se koncentrační gradient. Třetí variantou je plošná analýza, kdy výsledkem je prvková mapa (kvalitativní analýza) nebo koncentrační mapa (kvantitativní analýza). Kvantitativní analýza je většinou prováděna matematickými bezkalibračními postupy, někdy v kombinaci s kalibrací pomocí čistých prvků.

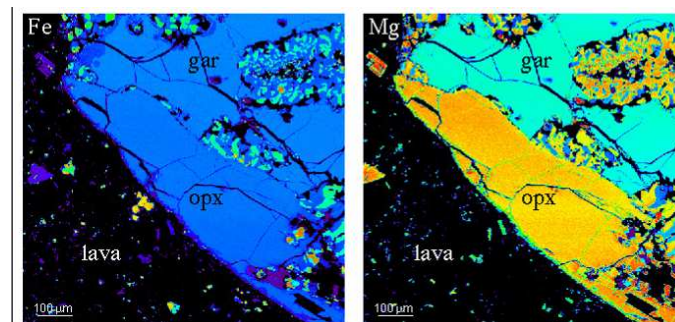
Kinetická energie fotoelektronu závisí na energii budícího RTG záření (na rozdíl od energie Augerových elektronů), na druhu atomu a orbitalu, ze kterého byl vyražen.

Pro excitaci se používá monochromatické RTG záření (selekce K_α čáry, např.: Al K_α 1486,6 eV; Mg K_α 1253,6 eV). Signál s hloubkou materiálu exponenciálně klesá, přibližně 95 % informací pochází z vrstvy silné 3 λ (2-10 atomových vrstev). Jako separátor elektronů podle

jejich kinetické energie slouží válcový nebo hemisférický kondenzátor s proměnným potenciálem mezi deskami. Měření probíhá za velmi nízkého tlaku, až 10⁻⁹ Pa pro vyloučení možných kolizí uvolněných fotoelektronů. Měření je možné provádět jako plošné průměrové nebo mapování, kdy nejmenší velikost stopy RTG budícího záření je kolem 5 μm.



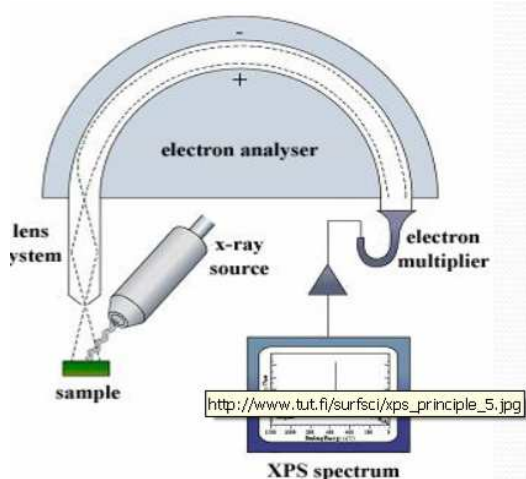
Obr. 7: Schematické uspořádání elektronového mikroskopu s mikrosondou. Proud elektronů je z katody urychlen a fokusován objektivem na vzorek, emitované RTG záření je difraktováno na krystalu a detekováno.



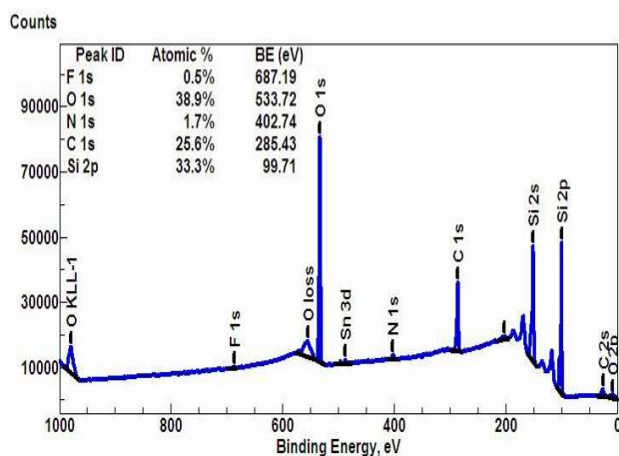
Obr. 8: Prvkové mapy Fe a Mg při určování horniny

Metoda se používá pro kvalitativní i kvantitativní analýzu povrchů, výhodou oproti XRF je vysoká povrchová citlivost, pro analýzu tak postačuje 10 mg vzorku. Pro rozlišení typu vazby prvku v molekule se provádí prokládání naměřených píků spektra modelovými funkcemi a porovnává se se spektry z databáze. Je možné detekovat všechny prvky periodické tabulky kromě vodíku a helia. Důležitou vlastností je závislost posunu spektra na oxidačním stupni prvku čehož se využívá při určování oxidačního stavu prvků i empirického vzorce sloučeniny. Nejen oxidační stav, ale i struktura molekuly mají vliv na polohu a tvar píků.

Vedle základního uspořádání XPS byla vyvinuta i upravená metoda, při které se pomocí naklání vzorku vůči zdroji záření nedestruktivně měří hloubkový profil do cca 10 nm. Další variantou XPS je kombinace s odprašováním povrchu povrchové vrstvy vzorku iontovým svazkem (Ar^+), měřit tak lze profily až do hloubky 1 μm .



Obr. 9: Schematické uspořádání metody XPS. Vzorek je ozáren rentgenovým paprskem, vzniklé fotoelektrony jsou rozdělány podle kinetické energie a detekovány.

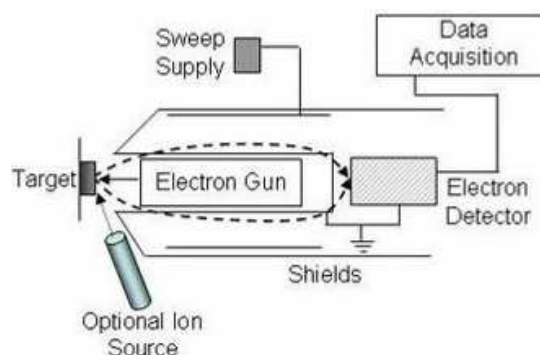


Obr. 10: Ukázkové spektrum XPS s rozlišením vazebných orbitalů.

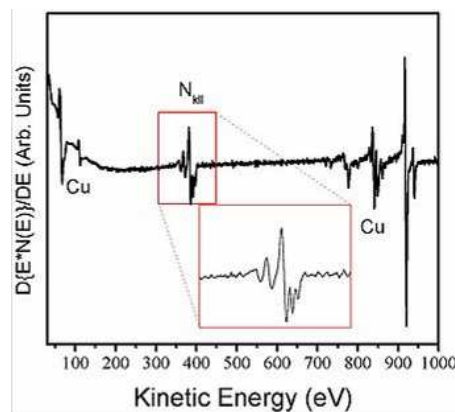
1.4 Augerova spektroskopie

Při dopadu RTG záření nebo urychleného elektronu na atom se uvolní elektron z některého vnitřního orbitalu atomu. Následně dojde k zaplnění vakance přechodem elektronu z vyššího orbitalu, při tomto přechodu se buď uvolní energie ve formě emitovaného RTG záření (to studuje XRS) nebo je uvolněn další (tzv. Augerův) elektron ze stejného orbitalu, ze kterého se předtím uvolnil elektron k zaplnění vakance ve vnitřním orbitalu. Augerova spektroskopie (AES) je založena na měření závislosti četnosti Augerových elektronů na jejich

kinetické energii. Pro excitaci není třeba monochromatické záření, neboť kinetická energie Augerových elektronů nezávisí na energii budícího záření. K excitaci se používá proud elektronů E-AES (E - electron) (vyšší úroveň signálu) nebo RTG záření X-AES (X-Ray) (menší riziko poškození povrchu). Vzniklé Augerovy elektrony jsou separovány v magnetickém nebo elektrostatickém poli podle své kinetické energie. Augerův jev je dominantní pro lehké prvky, a klesá s rostoucím protonovým číslem. Metoda se používá převážně pro kvalitativní analýzu povrchů s velkou citlivostí. Velikost stopy je při excitaci elektronovým paprskem jen kolem desítek nm a můžeme tak analyzovat i velmi malé částice. Na rozdíl od elektronové mikroskopy dostáváme informaci jen o velmi tenké povrchové vrstvě. Měření probíhá ve vysokém vakuu, pro elektricky nevodivé vzorky je nutné jejich povrch pokovit. Spektra se zpravidla zobrazují jako derivace, aby se odfiltrovalo vysoké pozadí od fotoelektronů a přesněji určila poloha pásů pro kvalitativní analýzu.



Obr. 11: Schematické uspořádání metody AES



Obr. 12: Ukázkové spektrum AES první derivace.

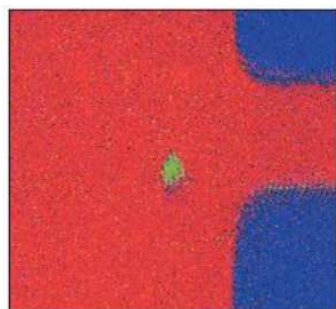
2 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie (nazývaná též jaderná gama spektroskopie) využívá energetických přechodů atomových jader, které je možné vyvolat absorpcí γ -záření s energií 10-100 keV.

Za normálních podmínek dojde při emisi gama kvanta k zpětnému odrazu atomového jádra. Podle velikosti zpětného rázu se mění vlnová délka emitovaného záření. Mössbauer zjistil, že při nízkých

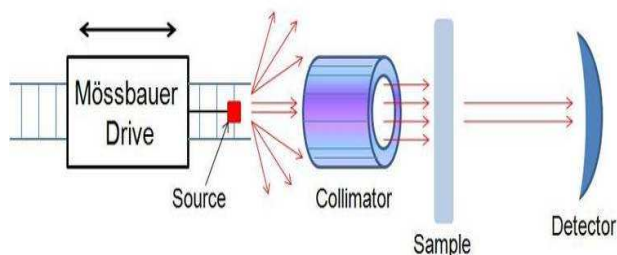
teplotách se jádro stává součástí krystalové mříže krystalu a ten absorbuje energii zpětného rázu a emitovaná vlnová délka je přesně definovaná.

Tento jev byl pozorován již u více než 40-ti prvků, nejčastější jsou ovšem analyzovány sloučeniny železa. Metoda se používá jako rezonanční spektroskopie, kdy jako zdroj je použit radioaktivní zářič, který uvolňuje kvanta γ -záření, které mohou být absorbována jádru stejného prvku ve vzorku. Podmínkou je překryv absorpční a emisní čáry.



AES Elemental Map: Titanium (Green), Elemental Silicon (Red) and Silicon Nitride (Blue).

Obr. 13: Prvková mapa povrchu polovodiče s identifikací nečistoty zaznamenaná Augerovou spektroskopií.

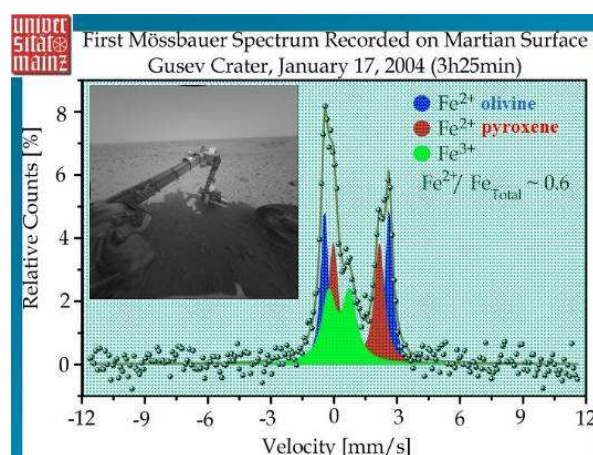


Obr. 14: Schematické uspořádání Mössbauerovy spektroskopie.

V nejčastějším uspořádání měření metody (viz obr. 14) je pevný vzorek vystaven záření paprsku gama a detektor měří intenzitu prošlého nebo odraženého záření vzorkem. Atomy zdroje emitujícího gama záření (např. ^{57}Co) musejí mít stejný izotop jako atomy vzorku (např. ^{57}Fe), které záření absorbují. Pokud by emitující i absorbující jádra atomů měla stejný chemický stav (oxidační stupeň, uspořádání orbitalů), výsledkem by byla rezonanční absorpce záření. Rozdíl v chemickém stavu způsobí posun energetických hladin atomového jádra. Velikost energetického posunu hladin je velmi malá (řádově μeV) a pro jeho vyrovnání se využívá Dopplerův efekt. Zdroj záření se přibližuje nebo oddaluje od vzorku a tím se doladí přesná energie záření pro dosažení rezonance (rychlost $\pm 10 \text{ mm/s}$). Spektrum se zaznamenává jako závislost intenzity absorpce záření na rychlosti posunu zdroje. Z hodnot chemických posunů lze popsat obsazení orbitalu, oxidační stupeň atomu, symetrii molekuly, elektronegativitu a geometrické

uspořádání ligandů v komplexech. Metoda se využívá také pro citlivé kvantitativní stanovení prvků, které poskytují Mossbauerova spektra. Je možno pracovat se vzorky ve formě prášku (min. 10 mg) nebo s fóliemi s tloušťkou v rozmezí asi 1-100 μm o ploše několika mm^2 , případně s vrstvami nanesenými na vhodném substrátu. Při uspořádání na odraz je detekováno záření rozptýlené vzorkem. Přitom je možno pracovat se vzorky libovolného tvaru a formy. Při detekci rozptýleného záření gama, lze vzorek charakterizovat do tloušťky asi 100 μm .

Využití nachází tato metoda při identifikaci minerálů a určování fázového složení vzorků v geologii, fázové analýze vzorků v metalurgii, identifikaci korozních produktů a charakteristice povrchových vrstev materiálů. Vzhledem k velké rozlišovací schopnosti metody je možno ji využít, kromě jiného, k posouzení strukturních defektů, například při studiu radiačního poškození konstrukčních materiálů v jaderné energetice.



Obr. 15: První spektrum zaznamenané sondou Mimos na povrchu Marsu. V malých černých kuličkách rozptýlených ve výchozu horniny byl potvrzen výskyt olivínu, pyroxenu a další zatím neznámé Fe^{3+} formy.

3 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrii můžeme řadit jak mezi metody spektrometrické (výsledkem měření je spektrum), tak separační (dělíme ionty podle jejich efektivní hmotnosti). Metoda je hojně využívána v organické chemii, biochemii i při analýze anorganických materiálů.

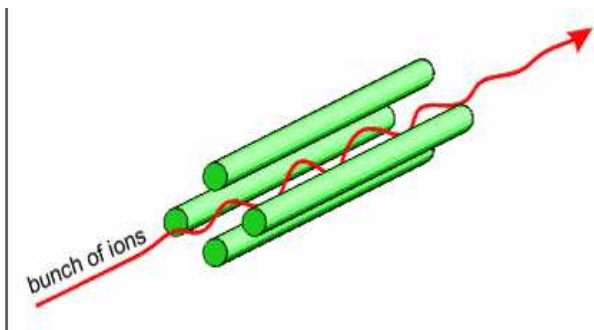
Hmotnostní spektrometr se obecně skládá ze vstupní části, iontového zdroje, separátoru iontů a detektoru s vyhodnocením.

Při analýze anorganických materiálů dochází v iontovém zdroji k atomizaci a následně ionizaci vzorku. V separátoru iontů jsou vznikající ionty separovány podle svých efektivních hmotností m/z (kde m je hmotnost iontu a z jeho náboj, přičemž většina iontů nese pouze jeden elementární náboj.). Výstupem měření je závislost intenzity iontového proudu nebo četnosti iontů na jejich efektivní hmotnosti (m/z). V získaném hmotnostním spektru odpovídá příslušná efektivní hmotnost izotopu prvku a intenzita signálu jeho koncentraci. Hmotnostní spektrometrie poskytuje kvalitativní prvkovou analýzu prakticky všech prvků, kvantitativní vyhodnocení jejich koncentrace a jejich

izotopové zastoupení. V analýzách geologických vzorků často není potřeba znát přesné koncentrace stopových prvků, ale jejich izotopové poměry, kterými můžeme určit geologické stáří nebo pozemský či mimozemský původ materiálu.

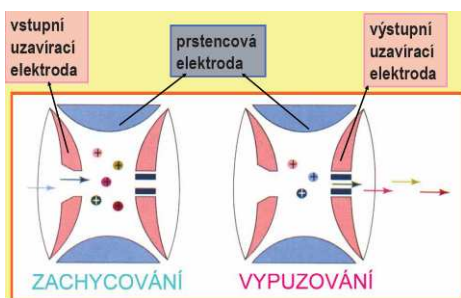
Pro analýzu anorganických materiálů se obvykle využívají čtyři typy separátorů:

- Kvadrupólový separátor, sestává ze čtyř tyčí kruhového nebo parabolického průřezu symetricky uspořádaných kolem podélné osy. Dvě protilehlé tyče mají společný potenciál, který je tvořen stejnosměrným a vysokofrekvenčním střídavým napětím. Na druhé dvě tyče je vloženo stejnosměrné napětí opačného znaménka a opět vysokofrekvenční střídavé napětí. Při určité hodnotě frekvence dosáhnou ionty určité efektivní hmotnosti stabilních oscilací a mohou projít skrz separátor. Ostatní ionty jsou vychýleny z osy kvadrupólu. Čas potřebný pro změření celého spektra je velmi krátký, nevýhodou ovšem je nižší rozlišení m/z .



Obr.16: Kvadrupólový separátor iontů.

- Iontová past je prakticky kruhovou modifikací kvadrupólu. Ionty jsou přivedeny do pasti, kde rotují a se zvyšováním frekvence střídavého napětí na prstencové elektrodě postupně podle efektivní hmotnosti opouštějí past a jsou detekovány.

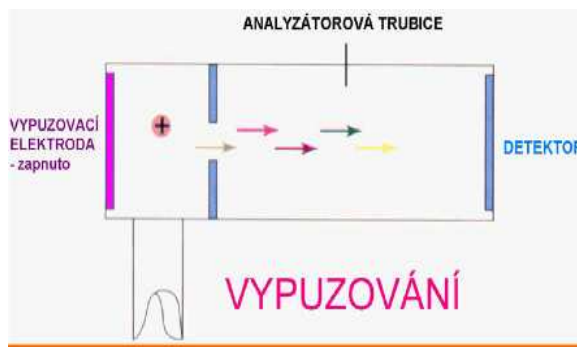


Obr. 17: Iontová past.

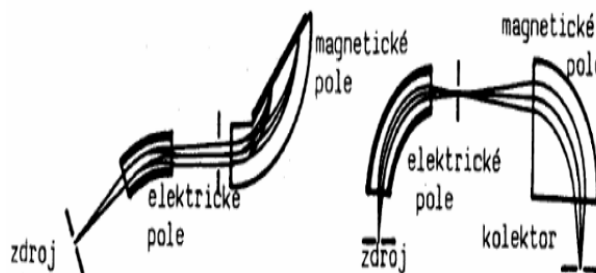
- Detektor doby letu (time of flight) urychluje všechny ionty stejným potenciálem, avšak vlivem rozdílné efektivní hmotnosti mají ionty odlišnou dobu průletu separátorem. Je jediným separátorem, který dokáže

detekovat všechny ionty s různým m/z navzájem při krátkém pulzu měření.

- Sektorový separátor je tvořen jedním nebo více sektory dělícími ionty v magnetickém nebo elektrostatickém poli. Častou kombinací je BEB (magnet. - elektrostat. - magnet.). Je možné plynule měnit magnetickou indukci nebo elektrický potenciál. Čas potřebný pro změření celého spektra bývá delší, ale tento typ separátoru umožňuje dosažení výrazně vyššího rozlišení m/z .



Obr. 18: Detektor doby letu.



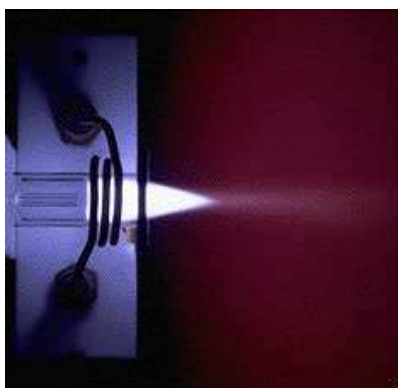
Obr. 19: Dvě uspořádání sektorového separátoru iontů.

Důležitou vlastností separátoru iontů je jeho schopnost rozlišit dva ionty s různým m/z . Rozlišovací schopnost R definuje, že dva píky lišící se hmotností o Δm jsou při stejné výšce ještě rozlišeny, odpovídá-li výška překryvu 10% jejich výšky. Nejnižší rozlišovací schopnost $R=400$ mají přístroje s kvadrupólovým separátorem, nejvyšší $R=8000$ jsou sektorové separátory. Rozlišovací schopnost je důležitá při posouzení možných spektrálních interferencí, které mají za následek překryv izotopů prvků podobných hmotností nebo polyatomických iontů. Například pro rozlišení ^{28}Si a $^{14}\text{N}_2$ je zapotřebí rozlišení $R=957$, pro rozeznání ^{77}Se od ArCl je již potřebné rozlišení $R=9000$. Spektrální interference je možné potlačit vhodným výběrem měřených izotopů a minimalizací vzniku polyatomických iontů. Pokud je třeba vyhodnotit i přesné izotopové složení analyzovaných prvků, stává se mnohoprvková analýza značně složitější.

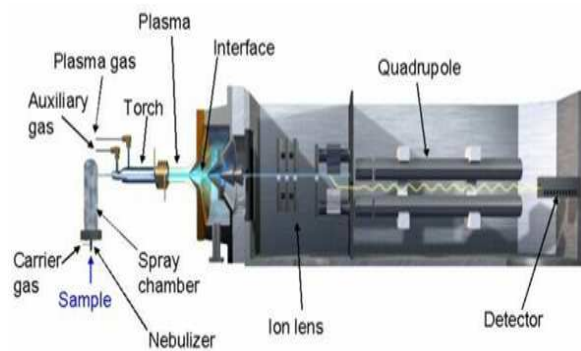
3.1 Plazma jako iontový zdroj

Pro multielementární stopovou analýzu zejména kapalných vzorků je výhodným zdrojem iontů mikrovlnné plazma za sníženého tlaku (MIP-MS Microwave Induced Plasma) nebo častěji indukčně vázaná plazma (ICP-MS Inductively Coupled Plasma). Plazma dosahuje teploty až 10 000 K, což již zaručuje, že většina prvků bude ionizována minimálně z 90%. Plynem pro vytvoření plazmy je nejčastěji snadno ionizovatelný argon, pro analýzu nekovů a halogenů se využívá helium.

Dosahované detekční limity při hmotnostní spektrometrii za použití plazmy jako iontového zdroje se pohybují v řádu ppb až ppt. Pomocí ICP-MS jsou běžně analyzovány roztoky. Některé přístroje mohou měřit přímo pevné vzorky ve spojení s laserovou ablací (LA-ICP-MS) nebo elektrotermickým vypařováním (ETV-ICP-MS).



Obr. 20: Indukčně vázané argonové plazma.



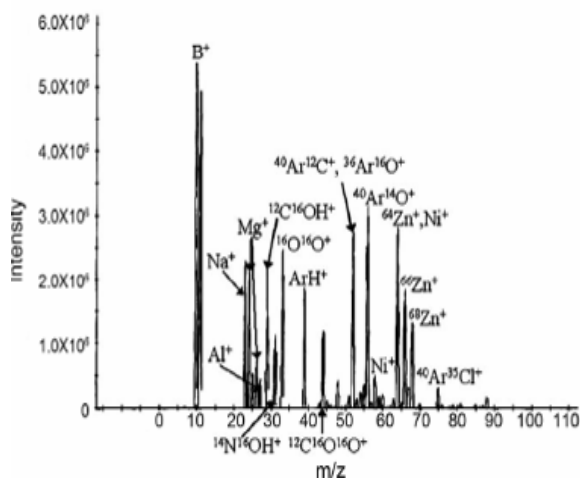
Obr. 21: Schematické uspořádání metody ICP-MS.

3.2 Hmotnostní spektrometrie pro analýzu povrchů

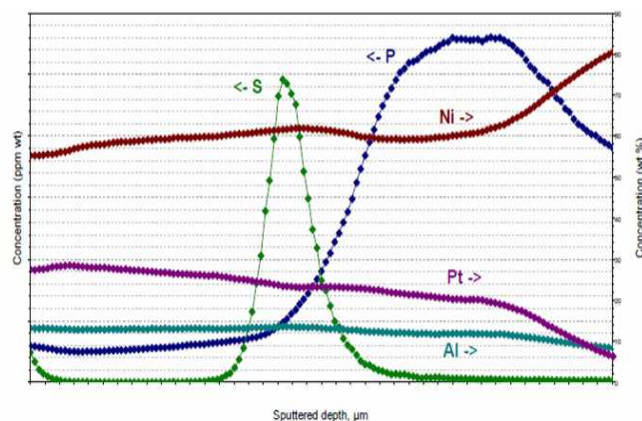
V hmotnostní spektrometrii anorganických látek se jako nejstarší zdroj iontů využívala jiskra (vysokoteplotní jiskra ve vakuu, SSMS - Spark Source Mass Spectrometry). Novější přístroje pro charakterizaci povrchů využívají jako iontový zdroj doutnavý výboj (GDMS - Glow Discharge Mass Spectrometry) nebo bombardování povrchů rychlými ionty s následnou detekcí sekundárně vzniklých iontů (SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry). Tyto techniky dosahují u

analýzy pevných látek nižších detekčních limitů a zejména menší tvorbu rušivých polyatomických iontů než ICP-MS díky ionizaci za nižšího tlaku a nízké teploty.

GDMS ionizuje prvky srážkami s ionty argonu, které urychleny v elektrickém poli dopadají na povrch vzorku, který slouží jako katoda. Původně byla GDMS určena pro analýzy elektricky vodivých materiálů, zejména v hutnictví, dnes je však často využívána i pro analýzu látek nevodivých. Pro analýzu stačí malý vzorek s měřenou plochou řádově v milimetrech čtverečních. V závislosti na čase je možné určovat hloubkový profil prvkového složení. Pro statické měření je využíván analyzátor doby letu iontů (TOF) a pro dynamická měření hloubkových profilů se využívá zejména kvadrupolový separátor iontů.



Obr. 22: Ukázkové MS spektrum.



Obr. 23: Hloubkový profil Ni-Pt-Al pokovené slitiny Ni zaznamenaný metodou GDMS.

Literatura:

- [1] K. Volka a kol., Analytická chemie I a II, VŠCHT Praha 1997.

- [2] T. Černohorský, P. Jandera, Atomová spektrometrie, Univerzita Pardubice 1957.
- [3] <http://en.wikipedia.org>.
- [4] http://aldebaran.cz/famous/people/Mossbauer_Rudolf.html.
- [5] <http://www.vscht.cz/anl/matejka/#povrch>.
- [6] http://old.iupac.org/publications/analytical_compendum/.
- [7] <http://aix-lin.upol.cz/~milde/APAS-Mossbauer.pdf>.
- [8] K. Janssens, X-ray based methods of analysis.
- [9] I. Govil, CURRENT SCIENCE, 1542-1550 (2001) 80
- [10] Evans Analytical Group, GDMS application notes.

ZKUŠENOSTI S MĚŘENÍM OPTICKÝCH SPEKTER TENKÝCH VRSTEV

Zdeněk Remeš

Fyzikální ústav AV ČR, v.v.i. Praha

V tomto článku shrnuji některé své zkušenosti s měřením optických spekter tenkých vrstev, které jsem získal ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR, v.v.i., v Belgii na Universitě v Hasseltu, v Izraeli na Technické Universitě TECHNION v Haifě a ve Francii v laboratořích CEA/Saclay a Institut Néel – CNRS/Grenoble. Spíše než o ucelený systematický výklad se jedná o sbírku praktických rad a zkušeností týkajících se měření optických spekter od ultrafialové po střední infračervenou oblast. Článek má tři části. První část je zaměřena na měření optických spekter ve střední infračervené oblasti, v druhé části jsou diskutovány měření optických spekter tenkých vrstev v blízké ultrafialové, viditelné a blízké infračervené oblasti a ve třetí části se zabývám možnostmi měření optických spekter v optickém mikroskopu. Důraz je kladen na rozlišování pojmu *optická absorbance* a *optická absorptance*.

1 Úvod

Optická spektroskopie patří k nejdůležitějším technikám používaným k charakterizaci materiálu. Mezi metody optické spektroskopie patří např. transmisní a reflexní spektroskopie v ultrafialové, viditelné a blízké infračervené oblasti, infračervená spektroskopie, Ramanova spektroskopie, optická emisní spektroskopie (OES), elipsometrie, foto-luminiscence, radio-luminiscence, elektro-luminiscence, a další. Mnohé z uvedených metod optické spektroskopie jsou dostupné ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR, v.v.i. (<http://www.fzu.cz>). V naší Laboratoři měření optických vlastností tenkých vrstev, která je součástí Oddělení optických materiálů (<http://www.fzu.cz/oddeleni/27/>) máme k dispozici následující komerční i nekomerční zařízení k měření optických spekter tenkých vrstev:

1. **Fotoproudová spektroskopie CPM** (*Constant Photocurrent Method*) Měření spekter fotoproudu v amorfních, nanokrystalických a mikrokystalických tenkých vrstvách polovodičů (a-Si, μ c-Si pro sluneční články). Původní metoda [1].

2. **Dvě aparatury infračervené spektroskopie FTIR** (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) Měření spekter fotoproudu ve spektrálním oboru (25000–400/cm). Spektra fotoproudu FTPS (*Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy*). Původní metody [2–3].

3. **Fototermální spektroskopie PDS** (*Photothermal Deflection Spectroscopy*). Měření slabé optické absorpce v tenkých vrstvách. Měření spekter transmise, reflexe a fotoproudu v oblasti 200–2400 nm [4].

4. **Laserová kalorimetrie** (lasery 532 nm, 635 nm, 830 nm a 1064 nm). Absolutní měření malých hodnot absorbance, Pomocná metoda pro PDS

5. **Mikro-spektroskopická aparatura.** Optické rozlišení pod 10 μ m, rozsah vlnových délek 200–1600 nm, spektra mikro-transmise, spektra mikro-electroluminiscence a mikro-fotoluminiscence, mikro-reflexe LSOM (Laser Scanning Optical Microscope), LBIC (Light Beam Induced Currents),

7. **Kryostat Oxford Instruments Optistat DN-V** (77–500 K), automatická regulace teploty.

8. **Elektrické přístroje** k měření spekter fotoproudu a elektroluminiscence. Elektrometr Keithley 6517A,

picoammeter Keithley 6487, zesilovače Lock-In Amplifier Stanford Research Systems SR830 a Signal Recovery 5105, proudové a napěťové předzesilovače Stanford Research Systems SR570 a SR560, výkonový zdroj Kepco BHK 500-80MG pro měření elektroluminiscence

2 Optická absorbance ve střední infračervené oblasti

Infračervená spektroskopie patří mezi nejdůležitější metody optické spektroskopie. Začala se rozvíjet již před 2. světovou válkou jako fyzikální metoda umožňující studium molekulových vibrací a kmitů krystalové mřížky (fononů) [5]. Časté je dnes použití této metody jako metody chemické analýzy ke studiu funkčních skupin organických látek a to v plynném, kapalném i pevném skupenství. Dlouhou dobu se však jednalo o velmi specializovanou, málo dostupnou metodu. Např. v 70-tých letech 20. století fungovalo v Československu jen několik specializovaných laboratoří vybavených klasickými infračervenými disperzními spektrometry. Teprve po roce 1990 se rozšířily moderní infračervené spektrometry založené na metodě FTIR. Zatímco v klasickém disperzním spektrometru je hlavním optickým elementem difrakční mřížka nebo hranol, pracuje FTIR spektrometr na principu Michelsonova interferometru, kde hlavním optickým elementem je dělič světla (*beam splitter*). FTIR spektrometry jsou dnes relativně dostupné (již za cenu okolo 10 tis. €) a nenáročné na ovládání i údržbu, tj. vlnová délka 2,5–25 μ m) tak v blízké infračervené oblasti (NIR: 15000–4000/cm, tj. 0,7–2,5 μ m) a dokonce i ve viditelné oblasti (VIS: vlnově 25000–15000/cm, tj. vlnová délka 0,4–0,7 μ m).

Spektroskopie ve střední infračervené oblasti je optická měřicí metoda využívající interakce molekulových elektrických dipólů a elektromagnetické vlny. Kmity krystalové mřížky či přítomnost polárních

funkčních skupin ať už v objemu či na povrchu vzorku se projeví charakteristickou absorpcí. Pokud molekula nebo krystal nemá elektrický dipól (např. O₂, N₂), pak obvykle neinteraguje s infračerveným světlem nebo jen slabě. Proto je suchý vzduch je v infračervené oblasti dobře propustný. Naopak polární molekuly H₂O silně absorbují v oblasti spektra 3900-3500/cm a 1900-1300/cm. V oblasti 2400-2300/cm navíc absorbuje oxid uhličitý [6].

2.1 Vybavení naší FTIR laboratoře

Na našem pracovišti máme nainstalované dva komerční FTIR spektrometry Nicolet Nexus 870, každý v pořizovací ceně okolo 100 tis €. Cena za příslušenství k FTIR spektrometru (tj. různé nástavce, detektory, ATR krystaly, polarizátory, atd.) se obvykle pohybuje v řádu několika tisíců €.

1. Zdroje světla: halogenová lampa (25000-2800/cm), žhavená keramická tyčinka (9500-50/cm)

2. Detektory: Si fotodioda (25000-8600/cm), termoelektrický chlazený pyrodetektor na bázi deuterovaného triglycinu sulfátu DTGS (12500-350/cm), fotodioda MCT (*mercury-cadmium-telurid*) chlazená kapalným dusíkem (11000-800/cm)

3. Děliče světla (*beamsplitters*): křemen (25000-2800/cm), (a-Ge)-KBr (7400-375/cm), (a-Si)-CaF₂ (14500-1200).

4. *Beam condenser* (Spectra-Tech, Inc.) pro měření transmisních spekter malých vzorků o rozměru několika mm

5. *10SPEC 10 degree specular reflectance accessory* (standardní reflexní spektra)

6. *The Hot-One Transmission Cell for High Temperature Sample Analysis* (do 700°C v ochranné atmosféře dusíku, chlazeno vodou)

7. *Diffuse reflectance accessory* (PIKE Technologies) (reflexní spektra rozptýlujících vzorků)

8. *Gateway ATR 6 reflection horizontal accessory* (kapalné a práškové vzorky, ATR hranoly ZnSe, Si a Ge)

9. *Monolayer/Grazing Angle Accessory* (Specac Ltd.) vhodné proměření reflexních spekter s variabilním úhlem dopadu (8-85°), polarizátory pokrývají spektrum 11000-600/cm

10. Příslušenství pro měření fotoproudu metodou *Fourier-Transform photocurrent spectroscopy (FTPS)*: Keithley 6517A electrometr (slouží též jako zdroj konstantního napětí), zesilovače Stanford Research Systems SR560 a SR570, EG&G Princeton Applied Research lock-in amplifier 5210

11. Zajímavým rozšířením k FTIR spektrometru je z hlediska aplikací infračervený mikroskop umožňující skenování vzorků s rozlišením až 10 μm (cena nad 10 tis €, zatím nezakoupeno).

Standardní měření ve střední infračervené oblasti spektra 4000-400/cm provádíme pomocí infračerveného zdroje světla a děliče světla (a-Ge)-KBr. Jako detektor používáme buď pyrodetektor nebo fotodiodu. Nevýhodou fotodiody je nutnost chlazení kapalným dusíkem a omezený spektrální rozsah (světlo s vlnou nad 800/cm, tj. s vlnovou délkou pod 12,5 μm).

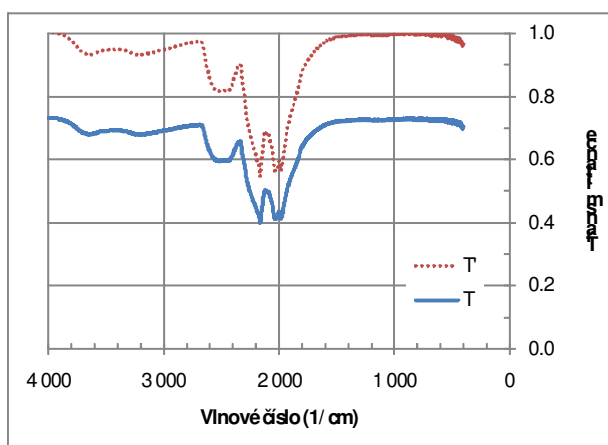
Tabulka 1 Přehled vybraných metod FTIR spektroskopie.

Metoda / pozn.	Vzorek
<i>Transmission spectroscopy</i>	Tenká podložka oboustranně leštěná, tenká vrstva na průhledné podložce, membrána, zředěná kapalina v kyvetě (ředidlo např. chloroform), prášek zředěný KBr práškem a slisovaný do tablet.
<i>Infrared reflectance - absorbance spectroscopy (IRRAS)</i> Malý úhel dopadu a nepolarizované světlo	Tenká vrstva na dobře reflektující neabsorbující jednostranně leštěné podložce, vhodné např. pro polymerní vrstvy na jednostranně leštěné křemíkovém podložce, nevhodné pro vrstvy na absorbujících podložkách jako např. na skle
<i>Attenuated total reflectance (ATR)</i> Často nahrazuje metody transmisní spektroskopie	Kapalina, prášek nebo pružná membrána. Prášek je třeba nanést tak aby vytvořil souvislou vrstvu, např. adsorpcí zaschnutím z roztoku; membránu je třeba důkladně přitlačit k ATR hranolu
<i>Grazing angle reflectance (GAR)</i> Měří se podíl reflexe p- a s-polarizovaného světla dopadajícího pod velkým úhlem (typ. 70-80°)	Monovrstvy organických látek deponované přímo na kovové podložce, typicky na zlatě
<i>Brewster angle reflectance (BAR)</i> Měří se reflexe p-polarizovaného světla dopadajícího pod Brewsterovým úhlem před a po funkcionalizaci povrchu; výhodou této metody je potlačení interferencí v tenké vrstvě, úhel dopadu se řídí indexem lomu tenké vrstvy. Originální metoda vyvinutá na našem	Studium funkcionalizace povrchu neabsorbující tenké vrstvy deponované na kovové podložce

pracovišti v letech 2008-2010	
Tabulka 1 (Pokračování)	
Fourier transform photocurrent spectroscopy (FTPS)	Fotocitlivé tenké vrstvy na nevodivých podložkách, např. donory, akceptory a defekty v tenkých vrstvách polovodičů deponovaných na skle
Často v kryostatu při nízkých teplotách	

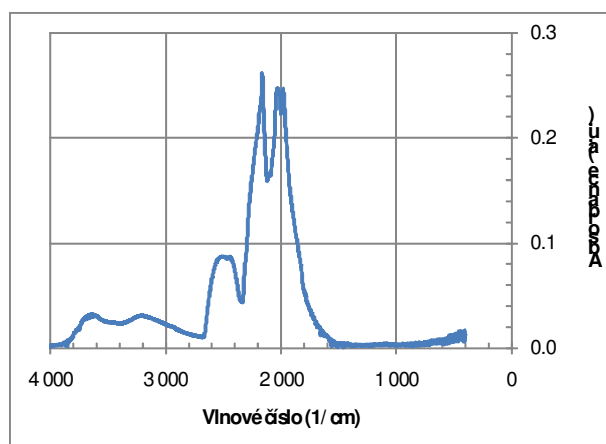
Naopak podstatnou výhodou je asi o 2 řády vyšší citlivost oproti pyrodetektoru. V Tabulce 1 uvádím přehled metod infračervené spektroskopie, které používáme v naší laboratoři

Laboratoř FTIR spektroskopie musí být klimatizovaná, neboť FTIR spektrometr je citlivý ke změnám teploty. FTIR spektrometry musí být umístěny na stabilních, nejlépe antivibračních optických stolech. Při měření ve střední infračervené oblasti je nutné měřit v ochranné atmosféře, např. suchý vzduch nebo destilovaný dusík o průtoku 10 litru/min za standardní teploty a tlaku. To představuje spotřebu kapalného dusíku asi 1 litr/hod (tj. cca 7€/den), pokud je FTIR spektrometr používán celoročně vycházejí náklady na spotřebu kapalného dusíku okolo 2500 €/rok. Je třeba si dávat pozor na kontaminaci FTIR spektrometru organickými látkami, např. prachem usazeným na optických součástkách, která se projevuje hlavně absorpcí v oblasti okolo 2900-2800/cm (vibrace CH_3/CH_2 vazeb). K potlačení prašnosti v optické laboratoři je třeba udržovat v laboratoři mírný přetlak pomocí ventilátoru, který vhání do místnosti teplotně stabilizovaný a čištěný vzduch (přes HEPA filtry).



Obr. 1. Transmittance monokystalu diamantu tloušťky 0,5 mm, měřená (T) a přepočítaná na interní (T'). Spektrum zachycuje multi-fononovou absorpci kmitů diamantové krystalové mřížky. V minulosti se infračervená spektra zobrazovala jako funkce vlnové délky $\lambda[\mu\text{m}]=10000/\nu[1/\text{cm}]$. Dnes je zvykem vynášet spektra jako funkce vlnočtu $\nu[1/\text{cm}]$ v obráceném pořadí

V FTIR spektroskopii vždy měříme za stejné konfigurace podíl dvou spekter. První spektrum měříme bez vzorku (background B) a druhé se vzorkem (sample S). Např. pokud měříme v transmisním módu, měříme referenční spektrum B s prázdným držáčkem bez vzorku, do kterého poté vložíme vzorek a změříme spektrum S a vypočteme transmitanci $T=S/B$. V reflexním módu měříme spektrum reflektance R různě, např. tak, že při měření referenčního spektra použijeme zlaté zrcátko nebo podložku bez tenké vrstvy. Absorpční spektra v módu ATR měříme vždy tak, že nejprve změříme referenční spektrum s čistým hranolem a poté hranol pokryjeme zkoumanou látkou. V infračervené spektroskopii se většinou měří buď jen spektra T nebo R, případně ATR, protože v infračervené spektroskopii nás zajímá hlavně změna ΔT , ΔR nebo ΔATR vzhledem k referenčnímu spektru. Navíc důležité nejsou ani tak změny celkové (např. ΔT) jako spíše změny interní (např. $\Delta T'$) korigované na ztráty reflexí na rozhraní tenké vrstvy a vzduchu, případně tenké vrstvy a podložky.



Obr. 2. Absorbance monokystalu diamantu tloušťky 0,5 mm. Spektrum zachycuje slabou multi-fononovou absorpci kmitů krystalové mřížky. Absorbance byla korigována na základní čáru v oblasti zanedbatelné absorpce pod 1500/cm.

Pro lepší názornost slouží následující příklad. Změříme infračervené spektrum T krystalu diamantu vyleštěného do tvaru destičky tlusté 0,5 mm jako podíl FTIR spektra měřeného se vzorkem (S) a bez vzorku (B), tj. $T=S/B$, viz Obr. 1. Vzhledem k tomu, že diamant vykazuje poměrně silnou ale spektrálně málo závislou reflexi $R \approx 0.27$, vypočteme interní transmitanci jako $T' \approx T/(1-0.27)$. Spektrum interní transmittance zachycuje multi-fononovou absorpci kmitů krystalové mřížky diamantu. Energie optického fononu odpovídá vlnočtu 1332/cm a je dobře známá z měření spekter Ramanova rozptylu. V diamantové mřížce je jednofononová optická absorpce zakázaná v důsledku symetrie mřížky. Proto nedopovaný diamant slabě absorbuje až v pásu kolem 2000/cm odpovídající dvoufononové absorpci infračerveného světla na kmitech krystalové mřížky.

Nevýhodou zobrazování FTIR spekter v lineárním měřítku, je omezený dynamický rozsah, kvůli kterému

není možné detailně zobrazit zároveň slabé i silné absorpční pásy. Je proto výhodnější zobrazovat optickou absorpci v logaritmickém měřítku, viz Obr. 2. V praxi se vžilo užívání *optické absorbance* $A = -\log(S/B) - C$ definované jako *záporně vzatý dekadický logaritmus podílu spektra vzorku S a referenčního spektra B a normovaný pomocí volitelného parametru C na nulovou hodnotu v té oblasti spektra, ve které předpokládáme zanedbatelnou absorpci*. Výhodou takto definované *optické absorbance* je to, že stejnou definici lze použít nejen pro transmisní, ale i reflexní a ATR spektra.

Veličina *C* se nazývá korekce základní čáry (*background correction*) a obvykle se jedná o konstantu, v odůvodněných případech lze použít i spektrálně závislou korekci, např. přímku rostoucí s vlnovětou pro korekci spektra na rozptyl. Čtenář získá cit pro hodnoty optické absorbance pomocí Tabulky 2.

Tabulka 2 Typické hodnoty optické absorbance *A*.

$A > 1$	0,01 – 1	0,001– 0,01	$A < 0,001$
Příliš silná	Optimální	Slabá	Extrémně slabá, velmi náročné měření
Zmenšit tloušťku vrstvy, zředit prášek nebo kapalinu	DTGS detektor	MCT(77K) detektor, pečlivá příprava vzorků	pouze spec. metody jako např. GAR, ATR s mnohonásobným odrazem nebo FTFS

Pro organické tenké vrstvy, např. polymery, platí pravidlo, že hodnoty *A* řádově odpovídají tloušťce vrstvy v mikrometrech. Z toho vyplývá, že *optimální tloušťka pro měření optické absorpce v organických tenkých vrstvách je 100-1000 nm*. Pro anorganické látky toto pravidlo neplatí, např. tenká vrstva diamantu tloušťky několika set nm vykazuje neměřitelně malou absorpenci v infračerveném spektru ($A < 0,001$). To je výhodné, pokud používáme diamant jako neabsorbující podložku. Např. v současné době řešíme problém jak měřit FTIR spektra monovrstvy proteinů (tloušťka několik nm) adsorbovaných na diamantovém povrchu. Zdá se, že vhodnou metodou je měření reflexe p-polarizovaného světla dopadajícího na tenkou vrstvu nanokrystalického diamantu pod Brewsterovým úhlem za předpokladu, že diamantová vrstva je deponována na kovové podložce. Jedná se o originální metodu vyvinutou v naší laboratoři. Výsledky budou prezentovány formou přednášky na mezinárodní konferenci *21st European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2010)* konané 5-9. Zář v Budapešti.

Přítomnost volných nositelů náboje ovlivňuje optická spektra reflexe v infračervené oblasti. Tohoto jevu využíváme k bezkontaktní analýze difuzních profilů křemíkových desek vyráběných průmyslově firmou Solartec s.r.o. v Rožnově pod Radhoštěm. V roce 2010

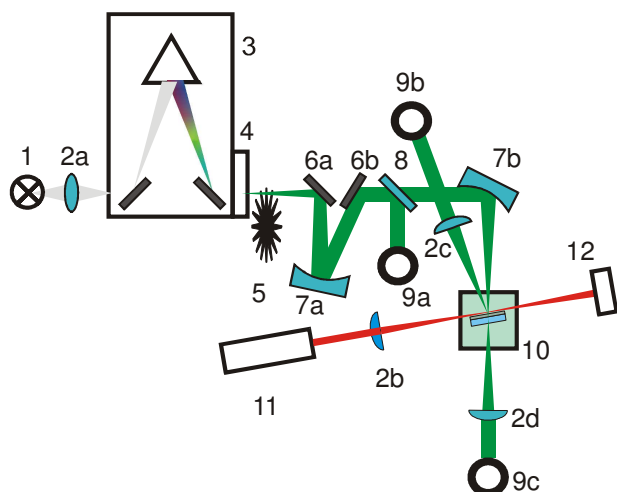
jsme podali v rámci soutěže Technologické Agentury ČR (TAČR) přihlášku projektu „Modifikace jednotlivých technologických zařízení dávkových procesů pro zvýšení výtěžnosti výroby vysoce účinných křemíkových solárních článků s využitím modelovacích softwarů technologických procesů CFD-ACE+ a Flow Simulation“. Projekt je plánován na roky 2011-2014. Úhlově závislá optická reflexe dopovaných křemíkových desek bude měřena ve FZU AV ČR, v.v.i. pomocí infračerveného spektrometru Nicolet FTIR Nexus vybaveného příslušenstvím pro měření polarizované reflexe pod proměnným úhlem 8-85° v oboru spekter 1 - 20 μm .

3 Optická spektra tenkých vrstev v ultrafialové, ve viditelné a v blízké infračervené oblasti

3.1 Popis aparatury pro měření optických spekter tenkých vrstev v ultrafialové, ve viditelné a v blízké infračervené oblasti

Schéma a fotografie aparatury používané na našem pracovišti ve FZU AVČR, v.v.i. k měření optických vlastností tenkých vrstev jsou na obr. 3 a oObr. 4. Aparatura je umístěna na dvou oddělených stolech. Jako zdroj světla od ultrafialové přes viditelnou do blízké infračervené (UV-VIS-NIR) slouží 150 W Xe lampa fokusovaná na vstupní štěrbinu monochromátoru čočkou z křemenného skla. Alternativně používáme v oblasti spektra od viditelné po blízkou infračervenou (VIS-NIR) jako zdroj světla 50 W halogenovou žárovku. Monochromátor je vybaven třemi mřížkami optimalizovanými pro ultrafialovou (1800 vrypů/mm), viditelnou (1200 vrypů/mm) a blízkou infračervenou (600 vrypů/mm) část spektra. Takto zvolené mřížky umožňují měření spekter 200-2400 nm s poměrně vysokým rozlišením kolem 3 nm@700nm. Bezprostředně za výstupní štěrbinou monochromátoru je umístěn mechanický přerušovač světla (*chopper*) a soustava optických filtrů a zrcadel, které zajišťují optickou rotaci obrazu výstupní štěrbinou o 90° (z vertikální do horizontální polohy) a fokusaci výstupní štěrbinu monochromátoru do nekonečna. Detekční část aparatury je umístěna na druhém stole na kovové desce položené na těžké mramorové desce. Mezi kovovou a mramorovou deskou jsou pneumatické antivibrační podstavce. Světlo je rozděleno do dvou paprsků, takže spektrometr funguje jako dvoupaprskový (*dual beam spectrometer*). První paprsek slouží k monitorování intenzity světla pomocí dvou fotodiód: *UV-enhanced Si* (200-1000nm) a *InGaAs* (800-1600 nm). Druhý paprsek je fokusován na vzorek zrcadlem, které vytváří stopu 2x0,5 mm. Během měření je vzorek obvykle umístěn v křemenné kyvetě a ponořen v neabsorbující kapalině s indexem lomu blízkým indexu lomu skla, např. chloroform je propustný pro vlnové délky nad 300 nm až do NIR a má index lomu kolem 1,45. Světlo po průchodu či odrazu od vzorku je fokusováno křemennou čočkou do integrační koule vybavené dvěma fotodiodami (UV-enhanced Si a InGaAs). Pro měření v NIR oblasti 1600-2400 nm používáme pyrodetektor. Střídavý elektrický proud z detektoru je detekován zesilovačem naladěným na frekvenci mechanického přerušovače umístěného za výstupní štěrbinou monochromátoru a normován na intenzitu světla vycházejícího z monochromátoru. Pro každou vlnovou délku je zaznamenán jak signál z detektoru zachycujícího světlo propuštěné či odražené

od vzorku tak i signál z pomocných detektorů monitorujících intenzitu světla vycházejícího z monochromátoru.



Obr. 3. Schéma nekomerčního prototypu aparatury pro měření optických spekter tenkých vrstev: (1) zdroj světla, (2) křemenná čočka, (3) monochromátor, (4) optické filtry, (5) mechanický přerušovač světla, (6) rovinná zrcadla otáčející obraz štěrbinu monochromátoru o 90°, (7) fokusující zrcadla, (8) dělič světla, (9) detektory, (10) kyveta s kapalinou a vzorkem, (11) laser, (12) detektor vychýlení laserového svazku.



Obr. 4. Fotografie aparatury PDS postavené ve FZU AV ČR, v.v.i. (pouze optické prvky 8 – 12 na Obr. 3) na antivibračním stole).

3.2 Měření optických spekter tenkých vrstev v ultrafialové, ve viditelné a v blízké infračervené oblasti

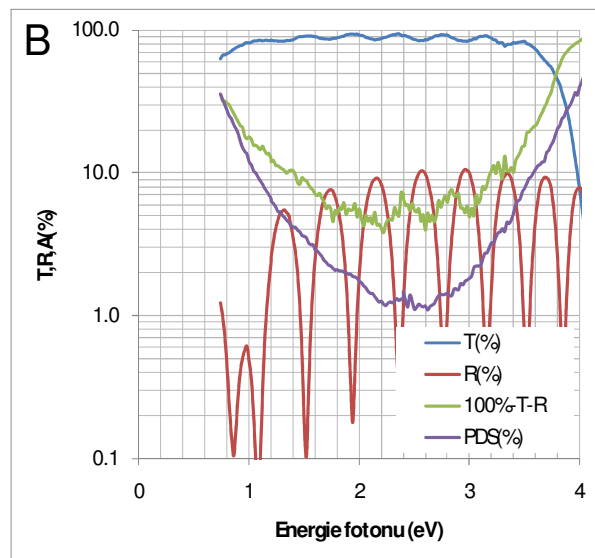
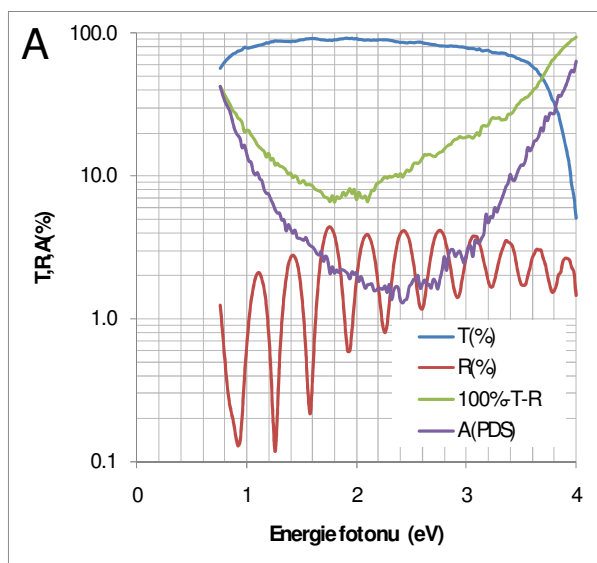
Základní metodou charakterizace optických vlastností tenkých vrstev je měření transmisních a reflexních spekter při průchodu a odrazu světla. V naší laboratoři často měříme optická spektra tenkých vrstev oxidů (např. thin conductive oxides-TCO) [7], polovodičů (např.

hydrogenovaného amorfního křemíku a-Si:H), tenkých vrstev nanokrystalického diamantu [8] a jiné. Optická spektra tenkých vrstev jsou modulována interferenčními jevy, které nesou informaci o tloušťce vrstvy. Vzhledem k výskytu interferencí je ale nutné měřit spektra ve stejném místě vzorku, neboť i poměrně malá změna tloušťky tenké vrstvy se projeví spektrálním posunem interferenčních maxim a minim. Podmínku, aby transmisní i reflexní spektrum byla měřena přesně ve stejném místě vzorku s přesně stejnou stopou dopadajícího světla většinou nesplňují komerční spektrometry. Proto jsem již v rámci své dizertační práce postavil spektrometr ve kterém zůstává vzorek po dobu měření na stejném místě vůči dopadajícímu světlu, zatímco detektor se kolem vzorku otáčí [9]. Spektrum optické *transmittance* T se spočítá pro každou vlnovou délku jako podíl signálu při pozici detektoru za vzorkem a referenčního signálu (background) při stejné pozici detektoru bez vzorku. Optická *reflektance* R je podíl signálu při pozici detektoru před vzorkem a referenčního signálu. Optickou *absorptanci* definujeme jako podíl energie absorbované ve vzorku a energie dopadající na vzorek. U nerozptylujících tenkých vrstev se často používá vzorec $A=100\%-T-R$. V základní konfiguraci měříme s nepolarizovaným světlem při skoro kolmém dopadu světla. Vzorek je mírně nakloněn takže při měření R detektor nestíní dopadající světlo. Citlivost detektorů a kvalita monochromátoru (nízká hladina rozptýleného světla, *scattered light background*) dovolují měřit slabé T i R (pod 0.1%). Můžeme tedy měřit i spektra vzorků s velmi slabou propustností (silně absorbující vrstvy) nebo nízkou odrazivostí (např. antireflexní vrstvy).

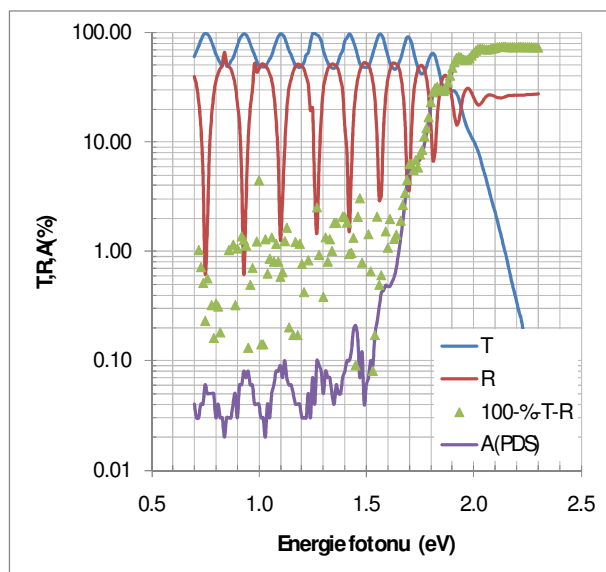
V našem systému s pohyblivým detektorem jsou reflexní spektra vždy zatížena chybou, protože otáčející se detektor při měření reflexe není osvětlen zcela stejně jako při referenčním měření (chyba reprodukovatelnosti měření reflektance R). Měříme s relativní chybou asi 1 %, tzn. $R=100\% \pm 1\%$, $R=10\% \pm 0.1\%$, $R=1\% \pm 0.01\%$. Navíc se ukazuje, že v důsledku šumu ze spektrální funkce $100\%-T-R$ spolehlivě vyhodnotit slabou absorptanci menší než 1% ani v případě že obě spektra byli změřeny ve stejném místě vzorku a reflexe vzorku byla malá. U tenkých vrstev s nedokonalé vyleštěným povrchem je vyhodnocení absorptance ze spektrální funkce $100\%-T-R$ dále komplikované ztrátami světla povrchovým rozptylem, viz Obr. 5. Povrchový rozptyl ovlivňuje optická spektra T a R především v UV oblasti. Naopak přímé měření tepla uvolněného v tenké vrstvě absorpcí světla je ovlivněno povrchovým rozptylem jen málo a lze ho proto použít pro měření optické absorpce i u tenkých vrstev s opticky hrubým povrchem. Již řadu let proto používáme s úspěchem přímé měření spekter slabé absorptance metodou fototermálního vychýlení laserového svazku (PDS). Tato metoda je velmi citlivá a umožňuje poměrně spolehlivě měřit absorptanci i pod 0,1% a to i u rozptylujících vzorků. Během měření PDS je vzorek ponořen do opticky propustné kapaliny s vysokou citlivostí indexu lomu na změnu teploty. Vzorek je osvětlen monochromatickým světlem s periodicky modulovanou intenzitou. Toto světlo se v tenké vrstvě absorbuje a periodicky ji zahřívá. Teplo uvolněné z tenké vrstvy se šíří v kapalině ve formě tlumených teplotních vln a způsobuje vychýlování laserového svazku, který je zaostřen rovnoběžně s povrchem vzorku ve vzdálenosti několik desítek

mikrometrů od povrchu. Poziční detektor měří amplitudu a změnu fáze výchylek laserového svazku na frekvenci shodné s frekvencí modulační intenzity absorbovaného světla. Amplituda výchylek laserového svazku je úměrná množství světla absorbovaného v tenké vrstvě a změna fáze výchylek je úměrná časovému posuvu době šíření tepelné vlny od povrchu vzorku k laserovému svazku. Stabilita fáze svědčí o dobrém poměru signálu úměrnému amplitudě výchylek vůči šumu. Spektrum PDS je vždy nutno „usadit“ na absolutní hodnotu optické absorpce a to buď pomocí spektra 100%-T-R ve vhodném spektrálním oboru nebo pomocí laserové kalorimetrie [8]

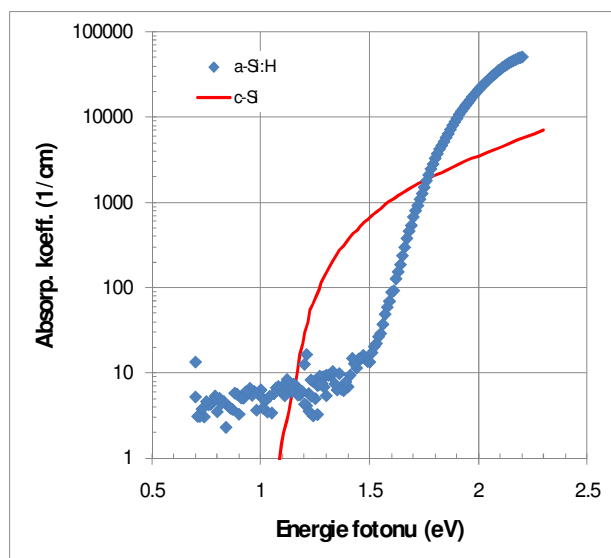
Obr. 6 ukazuje optická spektra 1 μm tenké vrstvy hydrogenovaného amorfního křemíku deponované na skleněné podložce. Tento materiál našel široké uplatnění ve velkoplošných elektronických zařízeních, např. solárních panelech, plochých obrazovkách, kopírkách atd. [10] Hydrogenovaný amorfní křemík silně absorbuje viditelné světlo nad absorpční hranou 1,7 eV (vlnová délka menší než 730 nm) a propouští infračervené světlo. Tenká vrstva a-Si:H tloušťky cca 1 μm deponovaná na skle částečně propouští červené světlo což dává těmto vzorkům charakteristické tmavě červené zbarvení. Interference optické transmitance T a absorptance A jsou ve fázi, zatímco interference optické reflektance R je v protifázi s T a A . Protože ve viditelné a blízké infračervené oblasti spektra je podložka z nízkoalkalického skla opticky vysoce propustná, a protože během měření byl vzorek ponořen do opticky průhledné kapaliny se stejným indexem lomu jako má skleněná podložka, jsou naměřená spektra stejná jako by byla optická spektra samonosné tenké vrstvy. To má za následek, že interferenční maxima T , resp. interferenční minima R v oblasti bez absorpce se blíží 100%, resp. 0%. Oblast s nízkou absorpcí je v tomto případě blízká infračervená oblast pro energie fotonu menší než 1,5 eV (vlnová délka nad 830 nm). V této oblasti s nízkou absorpcí nelze vyhodnotit optickou absorptanci ze spektra 100%-T-R. Nicméně ani v této oblasti není optická absorptance nulová, jak ukazují absorpční spektra měřená metodou PDS.



Obr. 5. Optická spektra komerčního vzorku tenké vrstvy SnO_2 na skle (Asahi-U) před (A) a po (B) částečném odleštění povrchu (z tloušťky 0,8 μm na 0,6 μm). Po leštění klesla povrchová hrubost na 10-15 nm rms. Vrstva je dopovaná, dobře elektricky vodivá, průhledná ve viditelné oblasti spektra. PDS spektrum bylo usazené v NIR pomocí 100%-T-R (absorpce na volných nositelých el. proudu).



Obr. 6. Spektra optické transmitance T , reflectance R a absorptance A tenké vrstvy hydrogenovaného amorfního křemíku a-Si:H (Oerlikon Solar AG, Trübbach Switzerland.) deponované metodou PE CVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) na skleněné podložce pro účely výzkumu. Spektra byla měřena v kapalině se stejným indexem lomu jako skleněná podložka. Spektra A (PDS) byla usazená pomocí spektrální funkce 100%-T-R v oblasti silné absorpce.



Obr. 7. Srovnání optického absorpčního koeficientu tenké vrstvy hydrogenovaného amorfního křemíku, viz Obr. 6 a krystalického křemíku (c-Si) podle [12].

3.3 Vyhodnocení optických spekter tenkých vrstev v ultrafialové, viditelné a blízké infračervené oblasti

Z optických spekter tenkých vrstev lze v principu vyhodnotit spektrální závislost reálné (n) a imaginární (k) části komplexního indexu lomu $n+ik$, tloušťku tenké vrstvy d , případně povrchovou hrubost. Bohužel, neexistuje jednoduchý universální postup. Rozhodně nedoporučuji pokoušet se vypočítat komplexní index lomu $n+ik$ nezávisle pro každou vlnovou délku a to z následujících důvodů:

1. Obvykle neznáme přesnou hodnotu tloušťky vrstvy d v místě měření spekter, přičemž interference jsou velmi citlivé již na malou změnu d . Např. ze dvou nezávislých veličin T a R , měřených pro jednu konkrétní vlnovou délku, v principu nelze vypočítat tři volné parametry n , k a d . Spektrum PDS nepomůže řešit tento problém, protože platí $T+R+A=100\%$ a nejde tudíž o tři nezávislé veličiny

2. V oblasti minima reflexe jsou optická spektra R i T necitlivá na reálnou složku indexu lomu

3. Často jsou optická spektra ovlivněná povrchovým rozptylem, což zavádí do modelování optických spekter alespoň jeden další neznámý volný parametr (např. tloušťku povrchové vrstvy)

Na základě své dlouholeté zkušenosti s vyhodnocováním optických spekter tenkých vrstev doporučuji dodržovat následující obecný postup:

1. Aproximovat spektrální závislost komplexního indexu lomu vhodným modelem s pouhými několika neznámými parametry. Pro rozdílné materiály jsou vhodné různé modely.

2. Odhadnout tloušťku tenké vrstvy a parametry spektrální závislosti komplexního indexu lomu metodou nelineární optimalizace (minimalizace čtverců odchylek mezi měřeným a vypočteným spektrem). Doporučuji

pracovat v tomto kroku s reflexním spektrem R , které je obecně citlivější na reálnou část komplexního indexu lomu a méně citlivé na imaginární část. Interference jsou v reflexním spektru výraznější a případný povrchový rozptyl lze v reflexním spektru modelovat pomocí „effective media approximation“ (EMA), kdy se rozptylující povrch nahradí vhodnou antireflexní vrstvou [11].

3. Ze známého spektra reálné části indexu lomu n , známé tloušťky d a měřeného spektra optické absorptance A vypočítat zvlášť pro každou vlnovou délku imaginární část komplexního indexu lomu k a odtud optický absorpční koeficient $\alpha = 4\pi k/\lambda$, kde λ je vlnová délka v cm. V této fázi modelování s výhodou využijeme toho, že PDS spektra jsou málo citlivá na povrchový rozptyl. Pokud vzorek nerozptyluje, což platí pro amorfni vrstvy jako je a-Si:H, nikoliv pro polykrystalické vrstvy, doporučuji počítat k z podílu spekter absorptance a transmittance A/T , neboť tento podíl spekter vykazuje výrazně potlačené interference a výpočet absorpčního koeficientu lze provést i v oblasti silné absorpce.

Pro polovodiče platí, že spektrální závislost optického absorpčního koeficientu je důsledkem rozložení hustoty elektronových stavů v okolí zakázaného pásu. Amorfni polovodiče vykazují v jisté oblasti spektra exponenciální závislost absorpčního koeficientu na energii E dopadajících fotonů, tzv. Urbachovu hranu (Urbach edge), která souvisí s elektronovými přechody mezi výběžky valenčního a vodivostního pásu. Dále je známo, že toto rozšíření valenčního a vodivostního pásu je v a-Si:H způsobeno především neuspořádaností úhlů mezi křemíkovými vazbami. Kvalitní a-Si:H má mít sklon Urbachovy hrany menší než 50 meV. V současné době řeším úkol, jak měřit tento sklon s přesností 0,1 meV tak abychom mohli studovat vliv depozičních podmínek (teplota podložky, složení a tlak plynů, výkon plasmy, ...) na kvalitu a-Si:H. Ukázka měřených spekter je na Obr. 6. Pro modelování spekter R v oblasti malé absorpce se osvědčil tzv. Cauchyho model $n(\lambda) = n_0 + n_1/\lambda^2$, kde vlnová délka λ je v μm . Takto modelovaný index lomu extrapoluji do oblasti střední a silné absorpce. V našem případě $n_0 = 3.5431$, $n_1 = 0.2157$, $d = 936$ nm. Po extrapolaci indexu lomu do oblasti střední a silné absorpce vypočtu optický absorpční koeficient α ze spekter A/T nezávisle pro každou vlnovou délku dle [13]. Obr. 7 ukazuje tři charakteristické oblasti optického absorpčního koeficientu, typické pro a-Si:H. V blízké infračervené oblasti pod 1,5 eV, kde $A < 0,1\%$ se nachází oblast slabé absorpce spojené buď s elektronovými přechody mezi defekty lokalizovanými hluboko v zakázaném pásu nebo s existencí velmi tenké defektní vrstvy na rozhraní a-Si:H (v tomto druhém případě by ale nemělo smysl počítat α z A pomocí d). Oblast $10/\text{cm} < \alpha < 1000/\text{cm}$ pro energie 1,5-1,7 eV vykazuje exponenciální závislost optického absorpčního koeficientu na energii E (Urbachova hrana, v tomto případě 49 meV). Ukázalo se, že z optických spekter lze určit sklon Urbachovy hrany s přesností na 1 meV. Požadované přesnosti 0,1 meV jsem nakonec dosáhl tak, že jsem měřil optická spektra T , R a PDS , pro každý vzorek opakovaně na různých místech a použil statistické metody. Pro úplnost se ještě zmíním o červené oblasti spektra kolem 2 eV (620 nm). Lze ukázat, že v této oblasti druhá odmocnina součinu optického absorpčního koeficientu α a energie fotonu E

je lineární funkcí energie fotonu E . Extrapolace této lineární závislosti k nule tradičně definuje v amorfních polovodičích optickou absorpční hranu, tzv. *Taucův gap* (Prof. J. Tauc působil v 60-tých letech 20. století ve Fyzikálním ústavu v Praze a patří k průkopníkům výzkumu amorfních polovodičů) [14]. Je např. známo že Taucův gap se zvětšuje s rostoucí koncentrací vodíku, což se využívá při ladění šířky zakázaného pásu a-Si:H, např. v multivrstvách. V našem případě byl Taucův gap 1,71 eV.

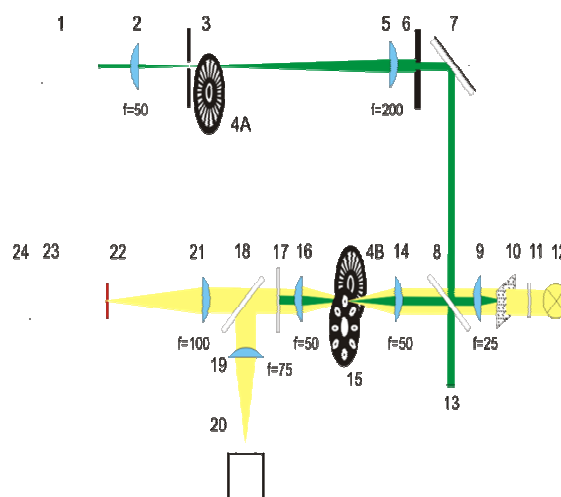
Optická absorpční spektra jsou bohatým zdrojem informací o materiálových vlastnostech tenkých vrstev, zvláště polovodičů. Jedině při těsné spolupráci mezi technologií přípravy a charakterizací materiálu lze zvýšit produktivitu při optimalizaci vlastností stávajících nebo nových materiálů. Spoléhat se na občasné externí analýzy má smysl např. při práci na odborné publikaci, kde se vyžaduje komplexní analýza materiálu. Pro optimalizaci technologie přípravy materiálu je však třeba mít každodenně k dispozici rychlý servis vhodně zvolených měřících metod. Optická spektroskopie je zvláště důležitá pro optimalizaci technologie deposice tenkých vrstev. V tomto duchu jsme podali v roce 2010 v rámci soutěže Grantové Agentury ČR přihlášku projektu *Nové materiály pro příští generaci tenkovrstvých fotovoltických článků*. Projekt je plánován na roky 2011-2014.

4 Mikro-spektroskopická aparatura - spojení optického spektrometru s optickým mikroskopem

Po dlouhou dobu byla optická spektra měřena s nízkým prostorovým rozlišením na „makroskopických“ vzorcích (např. pro PDS měření používáme vzorky velikosti 10x5 mm a stopu 2x1 mm). V posledních letech však roste potřeba měřit vzorky s „mikroskopickým rozlišením“, např. planární mikrostruktury velikosti desítek mikrometrů připravené optickou litografií; nebo potřebujeme měřit homogenitu (prostorové rozložení defektů) makroskopických vzorků s rozlišením pod 100 μm . Ještě před několika lety jsem tyto vzorky musel odmítat jako neměřitelné. Z optické mikroskopie je známo, že ve viditelné a blízké infračervené oblasti lze měřit s prostorovým rozlišením kolem 1 μm . Pro mnoho aplikací je proto ideálním řešením spojení optického spektrometru s optickým mikroskopem. V dnešní době je toto řešení již komerčně dostupné a standardně se používá např. v Ramanově spektroskopii (tzv. „mikro-Raman“). Nicméně se jedná o investici cca několik desítek tisíc €. Proto jsem v naší laboratoři v letech 2008-2010 postavil jednoduchý optický mikroskop, který ve spojení se zdrojem světla a monochromátorem umožňuje měřit optická spektra v UV, VIS a NIR oblasti s prostorovým rozlišením několika μm , viz Obr. 8 a Obr. 9. Cena součástek potřebných pro sestavení této aparatury se pohybuje v řádu několika tisíc € (bez monochromátoru a zesilovačů, které jsem získal ze starší vyřazené aparatury). Celá aparatura tak byla postavena z „neinvestičních“ peněz, převážně ze standardizovaných součástek zakoupených ve firmě EdmundOptics (<http://www.edmundoptics.com/>). Aparatura přes svoji jednoduchost poskytuje kvalitu obrazu dostatečnou pro měření mikro-spekter v širokém

spektrálním oboru UV-NIR (200-2000 nm) s prostorovým rozlišením pod 10 μm .

Základem optického mikroskopu na Obr. 8 a Obr. 9 je objektiv, v našem případě křemenná asférická čočka (9) (EdmundOptics NT48-536, cena 400 €). Objektiv jednak fokusuje laserový svazek na vzorek a jednak sbírá světlo ze vzorku, které čočka (14) promítá do obrazové roviny ve které je umístěna mikro-clona (15), případně přerušovač (4B). Používáme mikroclony o průměru 1000, 500, 200, 100, 50 a 20 μm . Mikro-clona je pak zobrazena pomocí čočky (16) a zrcadla (18) buď na videokameru nebo na vstupní šterbinu monochromátoru. Optické zvětšení mikroskopu je dáno především poměrem čoček (14) a (9), tj. 2x. Zvětšení je pak dáno především digitálním zoomem při zobrazení pixelu senzoru HD videokamery (průměr cca 5 μm) na pixel monitoru počítače (cca 250 μm). Celkové zvětšení našeho mikroskopu je tedy asi 100x. Čočku (14) s ohniskovou vzdáleností $f=50\text{ mm}$ lze vyměnit za čočku $f=100\text{ mm}$ a tím získat optické zvětšení 4x a celkové zvětšení 200x. Jak vzorek v rovině vzorku, tak mikro-clonu v rovině obrazu je možné nezávisle posouvat dvěma páry navzájem kolmých mikrometrických šroubů, což umožňuje vybrat místo na vzorku s přesností cca několika mikrometrů.



Obr. 8. Mikro-spektroskopická aparatura (nekomerční prototyp): (1) laser, (2) čočka, (3) clona („space filter“), (4A, 4B) mechanický přerušovač světla (chopper) (5) čočka („beam expander“), (6) clona s proměnlivým otvorem (regulace intenzity laserového svazku), (7) zrcadlo, (8) dělič světla, (9) asférická čočka s mikroposuvem (objektiv), (10) vzorek, (11) difuzér světla z křemenného skla, (12) lampa, (13) pomocný detektor (Si fotodioda), (14) čočka, (15) otočné kolo s mikro-clonami (pinholes) na manuálně ovládaných mikroposuvech, (4B) mechanický přerušovač světla (chopper), (16) čočka, (17) optický filtr, (18) zrcadlo, (19) teleobjektiv kamery, (20) digitální HD videokamera, (21) čočka, (22) optický filtr, (23) monochromátor, (24) lavinová fotodioda. Ohniskové vzdálenosti čoček jsou v mm.

Při zaostřování je třeba nejprve odstranit čočky (14) a (16), zaostřit videokameru (20) do nekonečna (na vzdálený předmět) a pak posouvat čočku (9) tak

abychom získali ostrý obraz. Dále je třeba nastavit čočku (5) tak aby laserový svazek byl fokusovaný na povrch vzorku. Vložit čočky (14) a (16) zpět a nastavit čočku (16) tak aby obraz ve videokameře byl znovu zaostřený. Nakonec je třeba posuvem (15) mezi čočkami (13) a (16) zaostřit mikro-clonu. Při měření mikro-spekter nastavíme pozici mikro-clony v rovině obrazu tak aby světlo procházející mikro-clonou dopadalo přesně na vstupní štěrbinu monochromátoru. Poté znovu nastavíme pozici vzorku tak aby se zkoumaná oblast byla promítla do mikro-clony. Tím máme zaručeno, že spektra budou měřena pouze z oblasti vybrané mikro-clonou a zároveň máme zaručenou maximální intenzitu signálu procházejícího monochromátorem.



Obr. 9 Fotografie mikro-spektroskopické aparatury postavené ve FZU AVČR, v.v.i. (bez postranních černých stěn)

Čočky (9), (14), (16) a (21) jsou křemenné, průhledné v oblasti 200-2000 nm a všechny mají shodný průměr 25 mm. Doporučuji čočky bez antireflexních vrstev. Sice se tím zhorší kvalita obrazu, ale výhodou je velmi široký spektrální obor propustnosti 200-2000 nm. Jako zdroj světla používáme 75 W Xe lampu (nad 200) nebo 50 W halogenovou lampu (nad 400 nm). Dva monochromátory HORIBA Jobin Yvon H10UV a H10IR a pokrývají spektrální oblast 200-1600 nm. Jako detektory k monochromátoru máme k dispozici UV-enhanced Si APD (lavinová fotodiody, 200-1000 nm) a InGaAs APD (800-1600 nm). Lasery pracují na vlnových délkách 532 nm (zelená), a 830 nm a 1064 nm (infračervená). Uvažujeme o laseru na vlnové délce 406 nm (fialová, cena kolem 2000 €). Pro zelený laser 532 nm máme k dispozici „razor edge“ filtr absorbující 6 řádů intenzity pod 534 nm a plně propustný nad 536 nm. Tento filtr je vhodný pro foto-luminiscenční měření a také ho používáme pro kalibraci monochromátoru.

Pomocí této jednoduché aparatury měříme mikro-transmisní spektra tak, že změříme spektrum světla prošlého vzorkem (10) a zároveň mikro-clonou (15) a jako referenční spektrum změříme světlo prošlé pouze mikro-clonou bez vzorku. Protože objektiv zároveň slouží k fokusaci laserového paprsku, funguje tato aparatura i

jako skenovací mikroskop LSOM (*Laser Scanning Optical Microscope*) a můžeme skenováním fokusovaného laserového svazku měřit mikro-reflexi (na vlnové délce laseru). Pomocí fokusovaného laserového svazku dále můžeme měřit v polovodičích mikro-fotocitlivost (tzv. *LBIC – light beam induced current*). V metodě LBIC je mezi ohmické kontakty přivedeno konstantní napětí a fokusovaný laserový svazek skenuje oblast mezi těmito kontakty. V místě, kde se skokově mění koncentrace příměsí, doba života fotogenerovaných nositelů nebo jejich pohyblivost (tzv. *mobility-lifetime produkt*) dochází ke skokové změně fotoproudu. Tak lze zviditelnit prostorové rozložení defektů ve fotocitlivém polovodiči. Uvažujeme také o využití této aparatury k měření optického útlumu planárních mikro-vlnovodů a to tak, že navádíme laserové světlo do jednoho konce vlnovodu a pomocí mikro-clony budeme měřit intenzitu světla vycházejícího z druhého konce vlnovodu. V roce 2010 jsme podali na toto téma projekt u Grantové Agentury ČR s názvem *Příprava a charakterizace planárních optických vlnovodů z nanodiamantu pro bio-senzorové aplikace*. Řešení projektu je plánováno na období 2011-2014. V současné době (2010) aparaturu používáme na měření spekter mikro-elektro-luminiscence z matice experimentálních LED diod na bázi a-Si:H, připravovaných J. Stuchlíkem ve Fyzikálním ústavu AVČR (15)

Poděkování

Rád bych poděkoval všem svým kolegům z Fyzikálního ústavu AV ČR, v.v.i. za spolupráci a zvláště pak Dr. M. Vaněčkovi. Rád bych také poděkoval Prof. M. Nesládkovi z Univerzity v Hasseltu (Belgie) a Prof. Rafi Kalishovi z Technické university v Haifě (Izrael).

Literatura

- [1] Vaněček, M., a další. Density of the gap states in undoped and doped glow discharge a-Si:H. *Solar Energy Materials*. 8 (1984) 411.
- [2] Vaněček, M. a Poruba, A., Fourier-transform photocurrent spectroscopy of microcrystalline silicon for solar cells. *Applied Physics Letters*. 80 (2002) 719.
- [3] Remeš, Z., a další. Amplitude modulated step scan Fourier transform photocurrent spectroscopy of partly compensated B-doped CVD diamond thin films. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*. 204 (2007) 2950.
- [4] Nesládek, M., a další. Origin of characteristic subgap optical absorption in CVD diamond films, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 54 (1996) 5552
- [5] Horák, M. a Papoušek, D. *Infračervená spektra a struktura molekul*. Praha : Academia, 1976.
- [6] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition. : Wiley, 2001. ISBN: 978-0-470-09307-8.
- [7] Remeš, Z., a další. Optical properties of SnO₂:F films deposited by atmospheric pressure CVD. *Thin Solid Films*. 517 (2009) 6287.

- [8] Remeš, Z., a další. High optical quality nanocrystalline diamond with reduced non-diamond contamination. *Diamond and Related Materials*. 19 (2010) 453.
- [9] Remeš, Z. Study of defects and microstructure of amorphous and microcrystalline silicon films and polycrystalline diamond using optical methods. Praha: Dizertační práce, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, 1999.
<http://www.fzu.cz/~remes/thesis/thesis.html>.
- [10] Street, R. A. Hydrogenated amorphous silicon. Cambridge : Cambridge University Press, 1991.
- [11] Franta, D. a Ohlídal, I. Influence of lateral dimensions of the irregularities on the optical quantities of rough surfaces. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 8 (2006) 763
- [12] Green, M. A. a Keevers, M. J. Optical properties of intrinsic silicon at 300K. *Progress in photovoltaics: Research and applications*. 3 (1995) 189
- [13] Ritter, D. a Weiser, K. Suppression of interference fringes in absorption measurements on thin films. *Optics Communications*. 57 (1986) 336.
- [14] Tauc, J. Electronic properties of amorphous materials. *Science*. 158 (1967) 1543
- [15] Pelant, I. a Valenta, J. Luminiscenční spektroskopie. II., Nanostruktury, elektroluminiscence, stimulovaná emise. Praha : Academia, 2010.

METODA EBSD V ŘÁDKOVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPII

Vlastimil Vodárek
VŠB-Technická Univerzita Ostrava

1 Úvod

Pro komplexní popis strukturních parametrů krystalických materiálů jsou nezbytné informace o objemovém podílu, distribuci a morfologii jednotlivých fází/ mikrostrukturních složek, údaje o jejich chemickém složení a samozřejmě krystalografická data [1].

Mezi základní experimentální techniky používané v dnešní době při studiu strukturních charakteristik materiálů bezesporu náleží řádkovací elektronová mikroskopie [2]. Rozvoj moderních technologií umožnil postupné zdokonalování bodové rozlišovací schopnosti řádkovacích elektronových mikroskopů (SEM) až k hodnotě cca 1 nm. Využití celé řady signálů vznikajících při interakci elektronů a hmoty umožňuje získat komplexní informace o studovaném materiálu. Mezi běžná přídavná zařízení SEM již po několik desetiletí patří energiové, případně vlnově disperzní analyzátoři, umožňující stanovit lokální chemické složení fází/ mikrostrukturních složek na základě detekce charakteristického rtg záření. Teprve v průběhu posledního desetiletí však došlo k významnému rozvoji techniky difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD) v SEM, která umožňuje rozšířit soubor informací o studovaném objemovém („bulk“) vzorku i o krystalografické údaje [3-5]. Pomocí této techniky je možné studovat orientaci zrn nacházejících se v povrchové vrstvě studovaného vzorku, příp. identifikovat přítomné fáze [6,7]. Ve srovnání s klasickými technikami fázové analýzy, jako je např. rtg difrakce, je možné získat informace z mnohem menšího objemu studovaných vzorků.

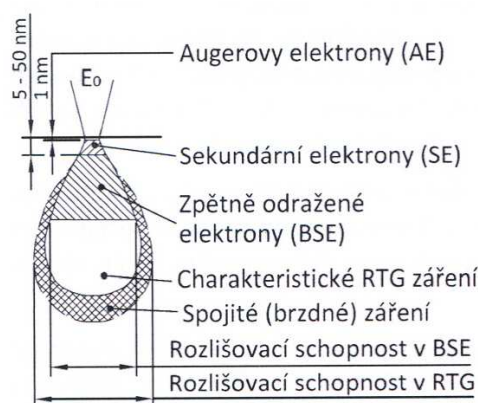
Využití metody EBSD v SEM představuje velmi důležitý krok k tomu, aby za použití jediného experimentálního zařízení bylo možné komplexně a sofistikovaně charakterizovat strukturní parametry i velmi složitých technických materiálů [8].

2 Interakce primárních elektronů se vzorkem

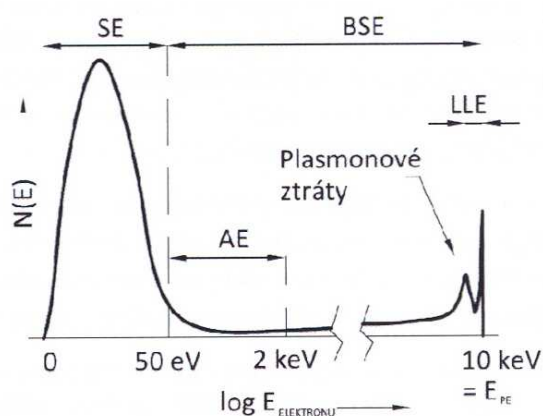
Při dopadu primárních elektronů na vzorek dochází k průniku svazku do určité hloubky, která závisí především na středním protonovém čísle materiálu vzorku a energii primárních elektronů. V interakčním objemu dochází k celé řadě dějů, které mají za následek vznik detekovatelných signálů, např. Augerových elektronů, sekundárních a zpětně odražených elektronů, charakteristického rtg záření, atd. [2,10]. Obr. 1 ukazuje, že informace, které můžeme získat pomocí jednotlivých signálů, pochází z rozdílné hloubky a objemu pod povrchem vzorku.

Energiové spektrum elektronů emitovaných ze vzorku po ozáření primárními elektrony (PE) je uvedeno na obr. 2. Z hlediska EBSD jsou nejdůležitějším signálem

zpětně odražené elektrony s nízkou ztrátou energie (LLE), jejichž energie je rovna nebo větší než 90% energie primárních elektronů. Ztráta kinetické energie BSE je závislá na počtu podstoupených kolizí s elektronovým obalem atomů vzorku nebo s mrakem volných elektronů.



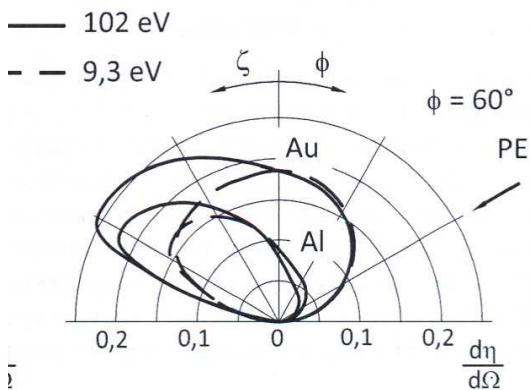
Obr. 1. Zjednodušené schéma interakce primárních elektronů se vzorkem.



Obr. 2. Energiové spektrum emitovaných elektronů. E_{PE} = energie primárních elektronů, LLE = Low Loss Electrons.

Na obr. 3 lze pozorovat anizotropii koeficientu $dn/d\Omega$ (podíl koeficientu zpětného odrazu vyzářeného do elementu prostorového úhlu; koeficient zpětného rozptylu

je podíl proudu BSE a proudu PE) v závislosti na úhlu pozorování ζ pro úhel dopadu PE $\phi=60^\circ$. Obr. 3 dále dokumentuje vliv protonového čísla materiálu vzorku (čím vyšší je protonové číslo, tím vyšší je výtěžek BSE; jak výrazný bude tento nárůst je opět závislé na úhlu dopadu ϕ a úhlu pozorování ζ) a efekt energie primárních elektronů (čím větší je energie PE, tím vyšší je výtěžek BSE).



Obr. 3. Diagram závislosti $d\eta/d\Omega$ na úhlu snímání ζ pro úhel dopadu PE $\phi=60^\circ$. Závislost je demonstrována na dvou materiálech a pro dvě úrovně energie PE.

3 Princip metody EBSD

Mechanismus vzniku EBSD difrakčních obrazců se na první pohled zdá být identický s mechanismem vzniku Kikuchiho linií v prozařovacím elektronovém mikroskopu [2]. Nicméně model dvou interakcí neumožňuje vysvětlit všechny jevy pozorovatelné v EBSD difrakčních obrazcích. Za fyzikálně správnější se v současné době považuje model kanálování elektronů (ECP), který je založen na recipročním vztahu mezi EBSD a ECP [9].

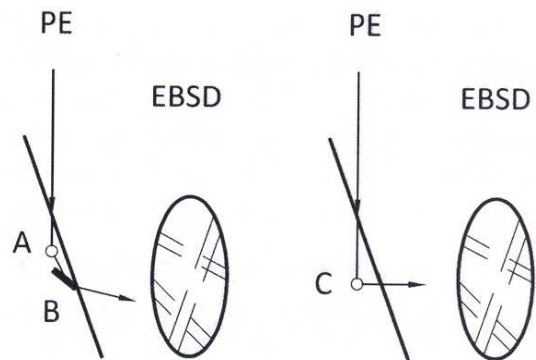
3.1 Model dvou interakcí

Vznik EBSD obrazců je rozdělen do dvou kroků, u kterých se předpokládá, že se navzájem neovlivňují, obr. 4:

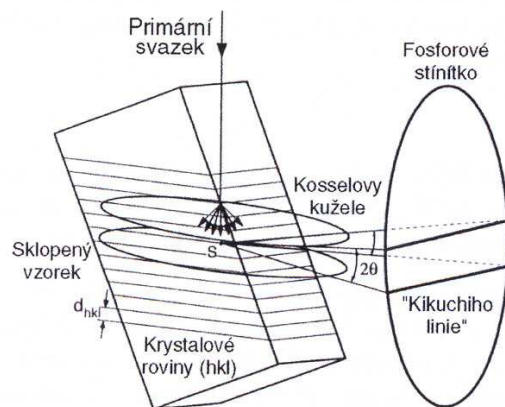
1. Primární elektrony proniknou do určité hloubky pod povrchem vzorku (typicky 10-50nm), kde dochází k jejich rozptýlu. Nepružně rozptýlené elektrony (BSE) jsou rozptýleny do všech směrů; pro účely EBSD jsou vhodné elektrony, jejichž ztráta energie činí cca 3-10% energie PE.
2. BSE se šíří vzorkem a v případě, že dopadnou na krystalové roviny vyhovující Braggově difrakční podmínce, dojde k jejich difrakci:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

kde: n je řád difrakce, λ je vlnová délka elektronů, d_{hkl} je meziorovinná vzdálenost difraktujících rovin a θ je úhel dopadu elektronů na danou osnovu rovin.



Obr. 4. Nalevo je schéma modelu dvou interakcí, napravo je model kanálování elektronů. A = nepružný rozptyl, B = braggovská difrakce, C = interakce kanálování elektronů.

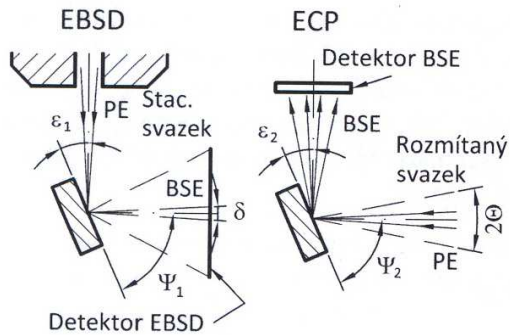


Obr. 5. Schéma difrakce BSE na výrazně skloněném vzorku.

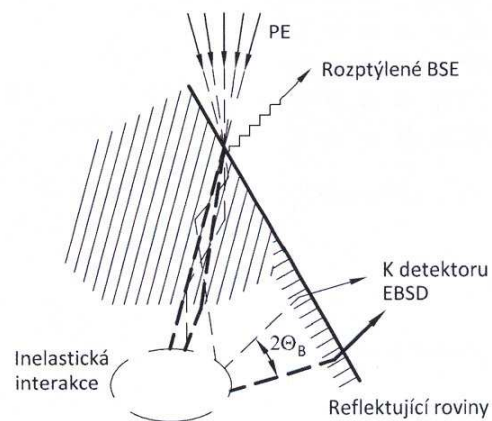
Difraktované paprsky vystupují z výrazně nakloněného vzorku po přímkových trajektoriích, které tvoří povrchy kuželů s vrcholovým úhlem 4θ . Každé osnově rovin přísluší dvojice difrakčních kuželů (difrakce z obou stran dané osnovy rovin). Při protnutí rovinného stínítka vznikají dvě hyperboly se zanedbatelnou křivostí, které můžeme aproximovat dvěma difrakčními liniemi, obr. 5. Mezi základní parametry párů difrakčních linií, které vytvářejí difrakční pásy, náleží: poloha osy difrakčních pásů, šířka difrakčních pásů a úhly mezi difrakčními pásy [3,4]. Simulace založené na tomto modelu jsou spolu s kinematickou teorií difrakce implementovány v akvizčních programech, které umožňují automatickou indexaci difraktogramů [4,5].

3.2 Model kanálování elektronů (ECP)

Tento model je založen na teorému reciprocity mezi difrakcí zpětně odražených elektronů a obrazci kanálování elektronů, tj. uvažujeme opačnou cestu elektronových paprsků, obr. 6 [9].



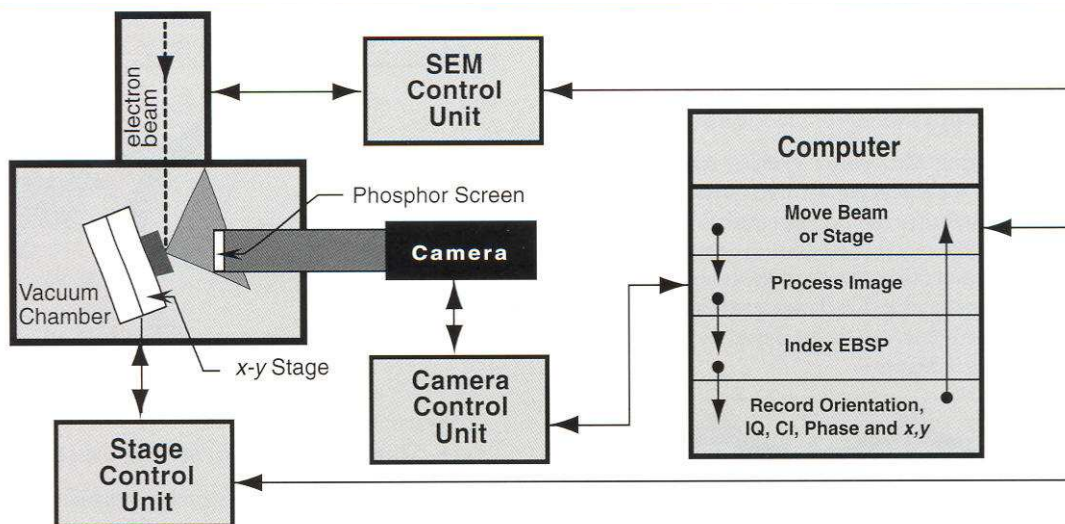
Obr. 6 Schématická definice úhlových vztahů pro EBSD a ECP. $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ = úhel dopadu primárního svazku, ψ_1, ψ_2 = střední úhel výstupního svazku, δ = úhlová šířka difrakčního pásu, θ = úhel rozptýlení primárního svazku, podle [9]



Obr. 7. Schéma modelu kanálování elektronů. PE vstupují do vzorku, dochází k jejich ne pružnému rozptylu a opět vystupují za vzniku difrakčních linií na stínítku detektoru.

V rámci modelu kanálování se EBSD chápe jako těsná a navzájem provázaná posloupnost kanálování primárního svazku dovnitř vzorku, ne pružného rozptylu a kanálování elektronů ven ze vzorku, obr. 4 a 7. Jednotlivé fáze procesu se přitom navzájem ovlivňují, přičemž kanálování je považováno za difrakční jev, kterým je modulována pravděpodobnost ne pružných srážek s atomy vzorku.

4 Schéma konfigurace SEM s EBSD detektorem



Obr. 8. Schéma SEM vybaveného automatizovaným EBSD systémem, vacuum chamber – vakuová komora vzorku, phosphor screen – fosforové stínítko, process image – zpracování obrazu, record orientation – zaznačení orientace, stage control unit - jednotka řízení držáku vzorku, camera control unit – jednotka řízení kamery, SEM control unit – jednotka řízení SEM, move beam or stage – pohyb svazku nebo držáku vzorku, IQ – kvalita zobrazení, CI – index spolehlivosti, phase – fáze, podle [4].

Typická konfigurace umožňující automatické načítání a zpracování EBSD difraktogramů v SEM je znázorněna na obr. 8. Objemový vzorek je v držáku mikroskopu nakloněn na úhel cca 70°, aby bylo možné pozorovat Kikuchiho linie vystupující z povrchu vzorku na fluorescenčním fosforovém stínítku. Toto stínítko je obvykle umístěno ve vzdálenosti cca 25-40mm od studovaného vzorku. Difraktogramy jsou ze stínítka snímány CCD kamerou. Držák vzorku mikroskopu je ovládán piezoelektrickým x-y manipulátorem. Vzorek se pohybuje v rovině rovnoběžné s rovinou pohybu držáku - pohyb vzorku v této rovině zachovává zfokusovaný elektronový svazek. Řídící jednotky kamery a držáku vzorku jsou ovládány počítačem. Počítač umožňuje zpracovat digitalizované difraktogramy a provést jejich automatickou analýzu. Postup při EBSD analýze je následující:

1. posun držáku vzorku (stage control) nebo elektronového svazku (beam control) do zadané polohy na povrchu vzorku,
2. zpracování difrakčního obrazce na fosforovém stínítku pomocí CCD kamery,
3. analýza difraktogramu a zaznamenání orientačních dat (tři Eulerovy úhly), indexu spolehlivosti provedené analýzy, souřadnic x a y držáku vzorku a informace o kvalitě difraktogramu.

Tento postup se automaticky opakuje pro předem definovanou matici bodů měření v analyzované oblasti vzorku. Mezi nejčastější aplikace metody EBSD náleží studium přednostní orientace (textury). V tomto kontextu se v programech pro analýzu EBSD dat makroskopické souřadné osy vzorku volí v souladu s významnými směry ve tvářených materiálech [3]:

$e_1^{vz} = RD =$ směr válcování,

$e_2^{vz} = TD =$ příčný směr,

$e_3^{vz} = ND =$ normálový směr.

Strategie práce s analytickým systémem EBSD je závislá na tom, jaký typ odborného problému se řeší [3]:

A Fáze přítomné ve vzorku jsou známy a jejich krystalografická data jsou aktivována

V tomto případě je cílem analýzy mapování krystalografické orientace studovaného vzorku, příp. stanovení objemového podílu, morfologických parametrů a distribuce jednotlivých fází.

Manuální analýza: operátor volí polohy dopadu primárního svazku. Cílem je zpravidla stanovení krystalové orientace ve vybraných bodech vzorku.

Plně automatická analýza: operátor zvolí rozměry oblasti analýzy a krok s jakým bude analýza provedena. Cílem je detailní zmapování krystalové orientace, příp. fázového složení zvolené oblasti vzorku. Vzhledem k použití výkonné výpočetní techniky mohou být počty analyzovaných bodů až ve stovkách tisíců. Při EBSD analýze lze simultánně provádět sběr EDX dat. Tento typ analýzy je v současnosti nejběžnější aplikací metody EBSD v materiálovém inženýrství.

B Fázové složení vzorku není známo

Difrakční identifikace fází ve studovaném vzorku pomocí EBSD je značně usnadněna v případě komunikace s EDX systémem. Kandidátské fáze se vyhledávají v dostupných krystalografických databázích, např. ICDD, na základě nalezených prvků v EDX spektru, což umožňuje omezení počtu prohledávaných záznamů v databázích. Při indexování difrakčních obrazců se předpokládá aktivní role operátora při posuzování stupně shody detekovaných a simulovaných difrakčních pásů.

Výstupem EBSD měření je soubor dat, ve kterém jsou především zaznamenány tyto údaje:

1. kartézské souřadnice x a y pixelu v rámci analyzované oblasti,
2. krystalografická orientace daného pixelu vyjádřená pomocí Eulerových úhlů, viz 7.1,
3. přiřazení jedné z možných fází k pixelu,
4. CI – index spolehlivosti interpretace difrakčního obrazce [3],
5. polohy a intenzity píků v Houghově prostoru, viz 6.1,
6. pomocné parametry, např. IQ – kvalita zobrazení [3].

Naměřená data lze použít pro indexaci buď přímo, nebo jsou podrobena postakvizíční filtraci pro odstranění chybně indexovaných bodů. Filtraci je vhodné provést ve většině případů. K filtraci EBSD dat se používá několik postupů:

1. průměrování vybraného parametru v rámci „zrna“,
2. rekonstrukce hodnoty vybraného parametru na základě jeho hodnot v sousedních analyzovaných bodech,
3. dilatace – význam tohoto termínu je analogický jako v případě obrazové analýzy.

5 Příprava vzorků

Používané metody přípravy vzorků pro EBSD analýzu vycházejí ze základních požadavků této techniky [3,5]:

1. povrchová vrstva studovaného vzorku nesmí být deformovaná,
2. vzorek by měl být dostatečně vodivý,
3. povrch vzorku nesmí být příliš reliéfní,
4. povrch vzorku by neměl být kontaminován.

V případě kovových materiálů se obvykle používá klasická kombinace broušení a leštění jako v případě přípravy metalografických výbrusů, nicméně v závěrečné etapě přípravy je třeba eliminovat deformovanou povrchovou vrstvu. Nejrozšířenější je doleštění chemicko-mechanickou cestou na koloidních disperzích SiO_2 nebo Al_2O_3 . V případě měkkých materiálů se spíše doporučuje použití elektrolytického leštění. Elektrolyt a parametry leštění musí být voleny tak, aby byl minimalizován vznik kontaminačních vrstev, leptových důlků nebo v případě vícefázových materiálů výrazného povrchového reliéfu – v důsledku selektivního rozpouštění fází. U většiny materiálů lze aplikovat iontové odprašování. Při nesprávném nastavení parametrů odprašování však hrozí nebezpečí implantace iontů svazku do povrchu vzorku, což vede k degradaci kvality difrakčních obrazců. V případě studia nevodivých vzorků můžeme zvodivit jejich povrch napařením tenké vodivé vrstvy, např. uhlíku. Jinou možností představuje použití SEM se sníženou úrovní vakua v komoře vzorku

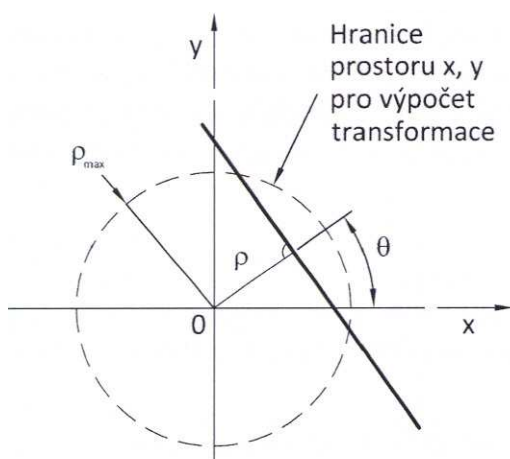
(LV SEM, ESEM), kdy není nutné nevodivé vzorky nijak upravovat.

6 Informace v difrakčních obrazech

Při interpretaci difraktogramů se hlavně využívají následující parametry:

1. úhly mezi difrakčními pásy – odpovídají úhlům mezi osnami difraktujících rovin,
2. šířka difrakčních pásů – je úměrná převrácené hodnotě vzdálenosti mezi rovinami difraktující osny,
3. gradient jasu na hranici difrakčních pásů (ostrost hranice) - je dáván do souvislosti s elastickou deformací krystalové mříže,
4. průsečíky difrakčních pásů (osy zón) – základní prvky při analýze difraktogramu. Změny jejich vzdáleností představují měřítko elastických pnutí v mřížce.
5. celkový kontrast difrakčních pásů vůči pozadí – je měřítkem hustoty dislokací ve vzorku. Projevuje se zejména změnou parametru IQ (image quality).

Parametr IQ však nelze považovat za absolutní míru defektů krystalové mříže, poněvadž jeho velikost závisí na řadě externích faktorů, např. na uvažovaném počtu píků v Houghově prostoru, na celkovém jasu a kontrastu difrakčního obrazce, způsobu přípravy vzorku, proudu svazku a urychlovacím napětí, atd. Tento parametr může být definován různými způsoby [10].



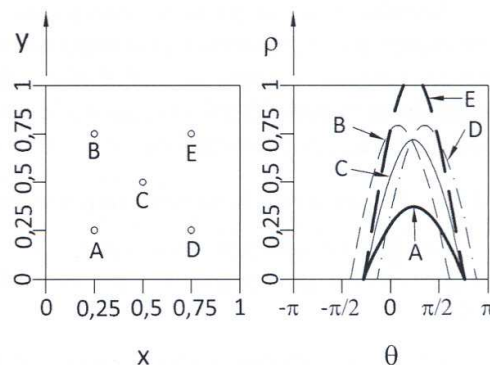
Obr. 9. Definice Houghovy transformace, tlustá linie představuje difrakční linii.

6.1 Indexování EBSD difraktogramů

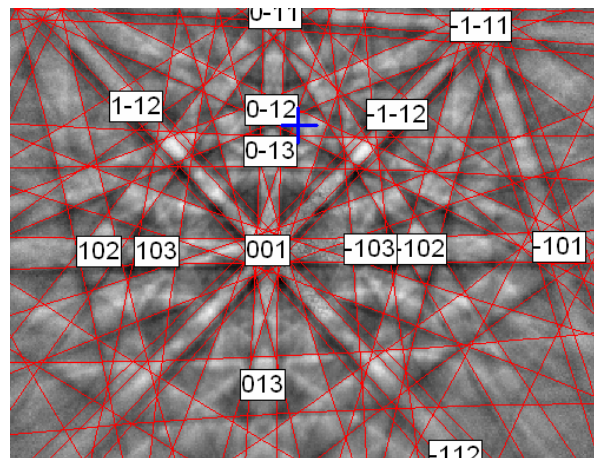
Komerční rozvoj techniky EBSD byl umožněn teprve po zvládnutí metodiky zpracování difraktogramů pozorovaných na fluorescenčním stínítku pomocí TV kamery a následné analýzy digitalizovaných difraktogramů. V roce 1992 Krieger-Lassen et al. [11] použili *Houghovu transformaci* pro automatickou detekci Kikuchiho linií, vytvořili algoritmy pro automatické indexování difraktogramů a pro stanovení orientace krystalů. Tato transformace je definována vzorcem:

$$\rho = x \cos \theta + y \sin \theta \quad (2)$$

kde x a y jsou souřadnice v kartézském souřadném systému (šířka a výška obrazu), ρ je euklidovská vzdálenost přímky v rovině x, y a θ je úhel mezi průvodičem ρ a souřadnou osou x , obr. 9. Význam spočívá v transformaci přímky v rovině x, y do bodu o polárních souřadnicích v rovině ρ, θ . Klíčovou vlastností Houghovy transformace je, že pokud se křivky reprezentující jednotlivé body v rovině x, y protínají, pak tyto body leží na jedné přímce o vzdálenosti ρ od počátku souřadnic se sklonem θ k ose x , obr. 10.



Obr. 10. Body v rovině x, y (vlevo) zobrazené jako křivky v Houghově prostoru (vpravo). Protínají-li se křivky reprezentující různé body, pak tyto body leží na jedné přímce.



Obr. 11. EBSD difrakční obrazec feritické oceli (BCC mříž) s označenými osami zón.

Houghova transformace slouží ke zpracování binárních obrazů a nikoliv reálných obrazů ve stupních šedi. Pro tento případ se využívá jiná varianta transformace přímkových útvarů, tzv. Radonova transformace [12,13].

Automatizovaná analýza EBSD difraktogramů je velmi rychlá. Současné přístroje standardně umožňují akvizici a indexaci cca 100 difraktogramů za sekundu.

Na obr. 11 je uveden oindexovaný EBSD difrakční obrazec, který byl získán při studiu feritické oceli po rekrystalizačním žhání.

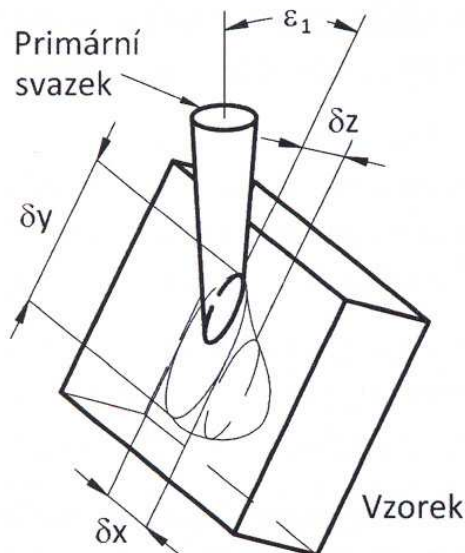
6.2 Přesnost EBSD metody

Přesnost měření krystalové orientace pomocí EBSD je závislá především na následujících faktorech [14]:

1. kalibrace systému,
2. gradient jasu a rozlišení obrazu,
3. gnómský charakter projekce v difraktogramu způsobuje zkreslení při okrajích obrazu,
4. kvalita detekce difrakčních pásů,
5. chyby při automatické indexaci vyplývající z nastavených úrovní tolerance shody simulovaných a experimentálních difrakčních pásů,
6. přesnost ustavení preparátu na stolku mikroskopu, přesnost pojezdu držáku při polohování vzorku a přesnost vychylování primárního svazku do zadaných bodů,
7. geometrická konfigurace detektoru a vzorku ovlivňuje celkový výtěžek BSE a kvalitu obrazu difrakčních pásů.

Za použití techniky EBSD lze obvykle docílit absolutní přesnosti stanovení orientace 1° – 2° , relativní přesnost dosahuje běžně $0,5^\circ$. Při aplikaci speciálních opatření je možné dosáhnout ještě vyšší přesnosti [3].

Při posuzování prostorového rozlišení při EBSD analýzách musíme vzít v úvahu tvar a rozměry interakčního objemu pod primárním svazkem, obr. 12. Tyto parametry jsou ovlivňovány především použitým zdrojem elektronů (nejvhodnější je FEG zdroj), protonovým číslem materiálu vzorku, urychlovacím napětím primárního svazku, průměrem primárního svazku a náklonem vzorku. Efektivní prostorové rozlišení při EBSD analýze kovových materiálů se obecně pohybuje na úrovni několika desítek nanometrů [14,15].



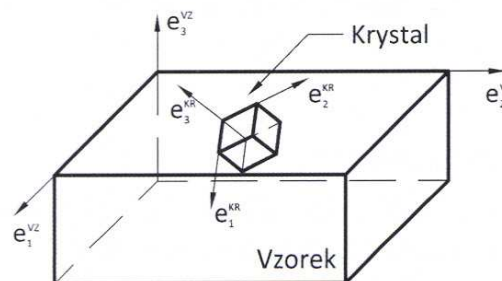
Obr. 12. Interakční objem pod primárním svazkem ve skloněném vzorku při EBSD analýze.

7 Základní metody prezentace EBSD výsledků

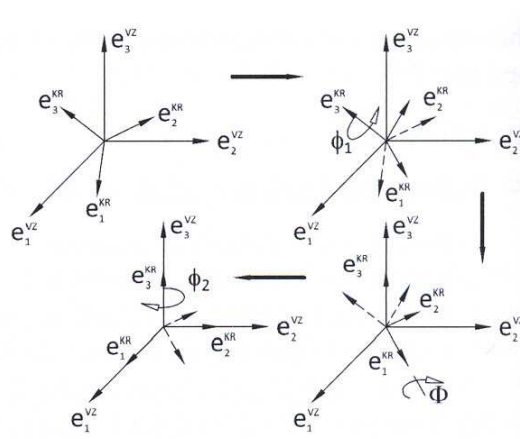
7.1 Orientace

Tento parametr se v EBSD vyjadřuje pomocí trojice Eulerových úhlů, vyjadřujících potřebné rotace kolem různých souřadných os, které umožňují sjednocení souřadného systému vzorku a souřadného systému spojeného s elementární krystalografickou buňkou, obr. 13 [3,14].

Obr. 14 znázorňuje nejpoužívanější notaci Eulerových úhlů podle Bungeho [14]. Jedná se o trojici rotací, které se uskutečňují kolem os krystalu e_1^{kr} a e_3^{kr} o úhly ϕ_1 , Φ a ϕ_2 . Vyjádření orientace pomocí Eulerových úhlů lze snadno transformovat na další používané způsoby, např. orientační matice, Rodriguezův vektor, pár rovina-směr, a další [14].



Obr. 13 Souřadné systémy vzorku (vz) a krystalu (kr)



Obr. 14. Definice trojice Eulerových úhlů podle Bungeho.

7.2 Dezorientace

Dezorientace je definována velmi podobně jako orientace, ale jako referenční systém je v tomto případě použit souřadný systém jiného (sousedního nebo definovaně vzdáleného) datového bodu. Lze využít

identickou množinu deskriptorů jako v případě orientace, nicméně zavedenou notací je pro tento případ pár osa-úhel, kdy se stanoví Millerovy indexy směrového vektoru $[uvw]$ prostorově obecně orientované osy, okolo které se provádí rotace o úhel ω s cílem sjednocení obou souřadných systémů [3]. Aby byl zápis osa-úhel jednoznačný, stanovuje se podmínka, že ze všech možností prostorového umístění osy rotace a korespondujícího úhlu rotace volí taková, při níž je úhel rotace ω minimální.

7.3 „Zrno“

Termín „zrno“ je v daném případě virtuální a je determinován skutečností, že EBSD data mají podobu sítě obrazových či datových bodů – pixelů o známé krystalografické orientaci. Jednotlivé pixely se sdružují do zrn, pokud jsou splněny dvě následující podmínky [14]:

1. dezorientace dvou sousedních pixelů uvnitř zrna nepřekračuje zvolenou mez,
2. počet pixelů, které tvoří zrno je vyšší než stanovené minimum.

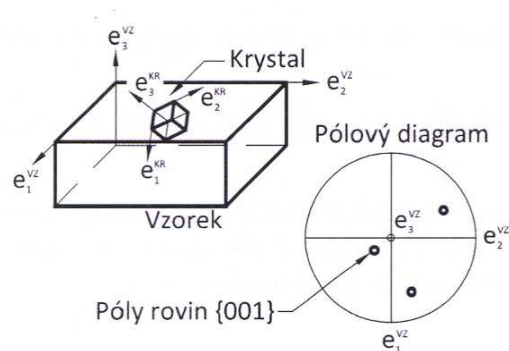
Tato definice má za následek, že dezorientace těsně sousedících pixelů uvnitř zrna sice nepřekračuje zvolenou mez, ale dezorientace mezi pixely v blízkosti protilehlých hranic téhož zrna mohou tuto mez výrazně překračovat. Volbou úhlu dezorientace lze studovat výskyt speciálních hranic zrn ve studovaném materiálu, např. hranic s dvojčatovou orientací. Velikost zrn lze stanovit několika různými způsoby, nejběžnější je tzv. ekvivalentní průměr zrna, který je definován jako průměr kruhu o ploše shodné s plochou zrna nepravidelného tvaru.

7.4 Pólové obrazce

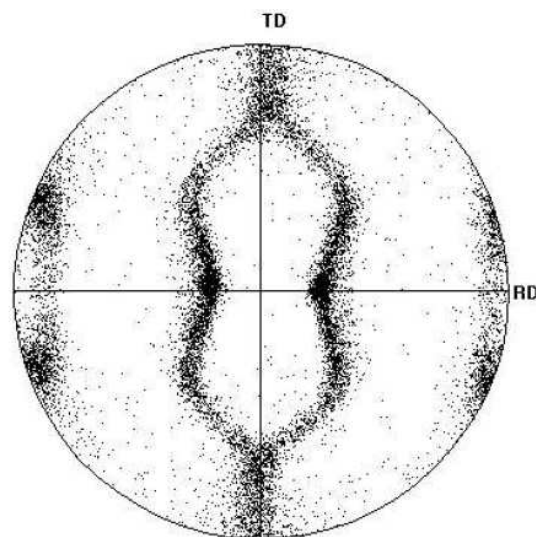
Pólové obrazce umožňují přehledně zobrazit přednostní orientaci ve studovaném materiálu za použití jediného obrázku [3,14]. Pro kubické krystaly jsou obvykle používány projekce pólů rovin $\{100\}$, $\{110\}$ nebo $\{111\}$, v závislosti na volbě operátora. Na obr. 15 jsou v pólovém diagramu vyznačeny polohy normál rovin $\{001\}$ kubického krystalu v souřadném systému vzorku. V tomto případě jsou v pólovém obrazci pro danou orientaci krystalu přítomny tři póly, tj. (100) , (010) a (001) , protipóly nejsou brány v úvahu. Střed diagramu je totožný s pólem souřadné osy e_3^{vz} , která je kolmá k povrchu vzorku, pól osy e_1^{vz} se nachází ve spodní části a pól osy e_2^{vz} na pravé straně velké kružnice.

V pólových obrazcích se znázorňují všechny póly vybraného typu rovin, vztahující se ke všem analyzovaným bodům v rámci EBSD datového souboru. V nejobecnějším případě jsou k popisu orientace krystalu požadovány tři nezávisle proměnné, v daném případě póly. Jestliže by počet pólů vybraného typu rovin byl menší než toto číslo, nebude pólový obrazec jednoznačně popisovat orientaci, např. póly rovin $\{0001\}$ v HTU mříži jsou nedostatečné [3].

Obr. 16 dokumentuje snadnou rozpoznatelnost přednostní orientace ve studovaném vzorku na základě nerovnoměrné distribuce vynesovaných pólů rovin v pólovém obrazci.



Obr. 15. Vztah normál rovin $\{001\}$ soustavy kubické k souřadnému systému vzorku a jeho znázornění pólovým obrazcem.



Obr. 16. Distribuce pólů $\{111\}$ ve vzorku s výraznou kubickou texturou, RD = směr válcování, TD = příčný směr,

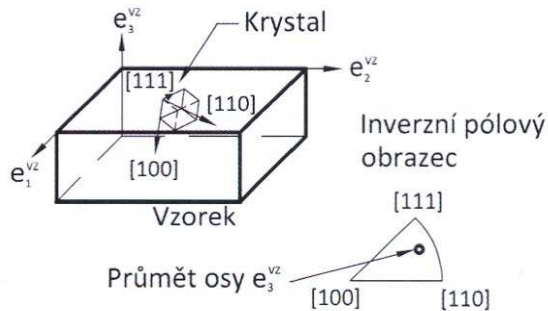
7.5 Inverzní pólový obrazec

Inverzní pólový obrazec znázorňuje vztah zvoleného směru v souřadném systému vzorku, nejčastěji některé ze souřadných os, k významným směrům dané krystalové soustavy [14]. Tento vztah se zakresluje do základního stereografického trojúhelníku, obr. 17.

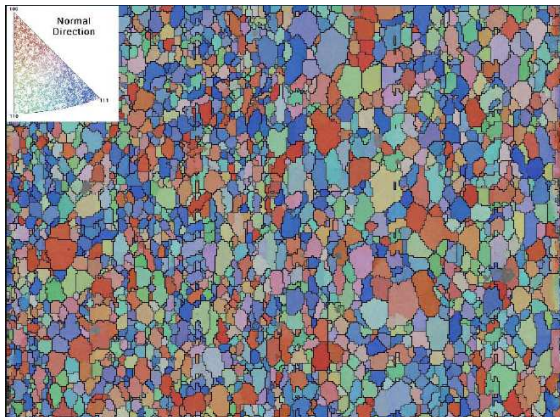
7.6 Mapa inverzního pólového obrazce

Jedná se o nejběžnější způsob prezentace EBSD výsledků získaných při automatickém mapování orientací ve zvolené oblasti studovaného vzorku [14,17]. Pokud přiřadíme různým oblastem plochy základního stereografického trojúhelníku vhodné barvy, pak lze každému analyzovanému pixelu v analyzované oblasti přiřadit takovou barvu, která je jedinečná podle polohy průmětu sledovaného makroskopického směru v inverzním pólovém obrazci, obr. 18. Aplikací tohoto

barevného kódování na všechny analyzované body vznikne dvourozměrná „orientační mapa“ nebo „mapa inverzního pólového obrazce“. Tato mapa se vždy sestavuje pro jeden konkrétní makroskopický směr. Orientační mapy sestavené na základě plně automatizované EBSD analýzy, jsou v literatuře označovány různými názvy, např. OIM – Orientation Imaging Microscopy, ACOM – Automatic Crystal Orientation Mapping nebo rovněž EBSD mapping.



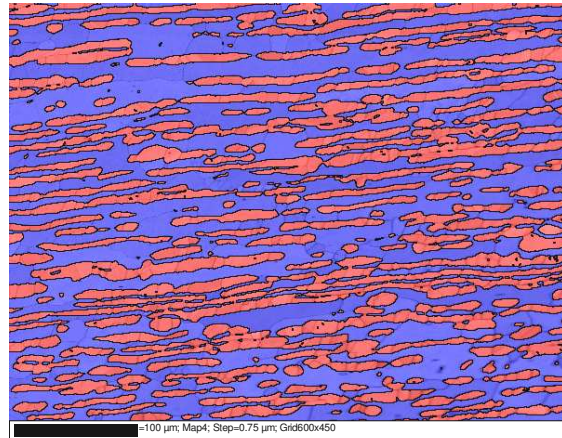
Obr. 17. Vztah zvoleného směru v souřadném systému vzorku a významných směrů v dané krystalové soustavě – inverzní pólový obrazec.



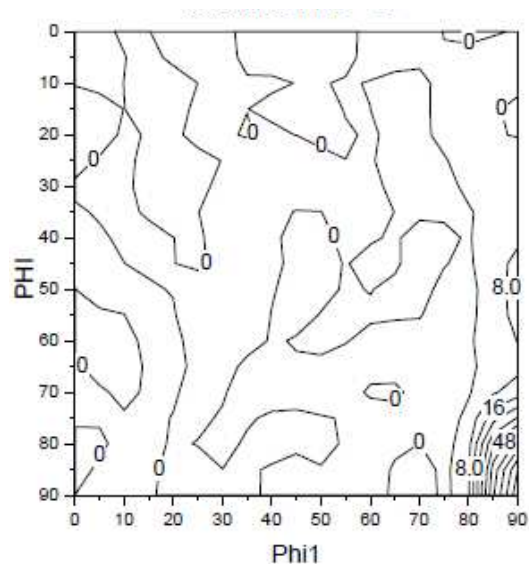
Obr. 18. Orientační mapa kolmic k povrchu vzorku, který nevykazuje přednostní orientaci, v levém horním rohu je uveden příslušný inverzní pólový obrazec s barevným kódováním.

Pro spolehlivé definování přednostní orientace ve studovaném vzorku je třeba sestavit „orientační mapy“ alespoň pro dva makroskopické směry.

Orientační mapy lze rovněž využít pro znázornění výsledků fázové analýzy hodnocených vzorků [16]. Na obr. 19 je dokumentováno rozlišení feritické a austenitické fáze ve dvofázové oceli pomocí barevného kódování. V daném případě je každá fáze charakterizována vybranou barvou a rozdíly v orientaci jednotlivých zrn těchto fází nejsou brány v úvahu.



Obr. 19. Orientační mapa feriticko–austenitické oceli, barevné kódování: FCC fáze–světlejší kontrast, BCC fáze–tmavší kontrast.



Obr. 20. ODF pro $\phi_2=45^\circ$ vzorku s výraznou Gossovou texturou ($\{011\}<100>$).

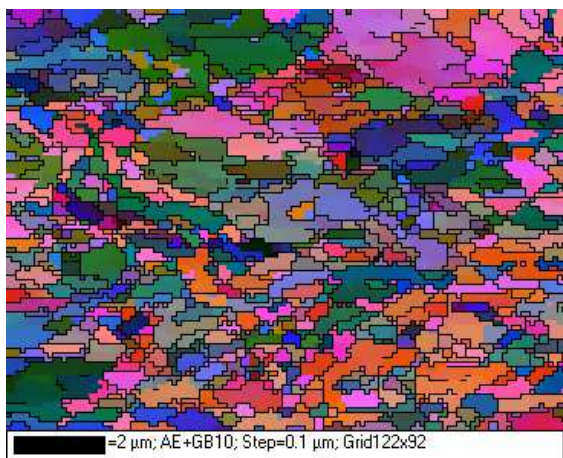
8 Typické aplikace EBSD analýzy

Technika EBSD je často využívána pro studium mikrotextury technických materiálů [3,4,14,17]. V případě materiálů, které byly výrazně plasticky deformovány při nízkých teplotách, je kvalita difraktogramů degradována úměrně aplikovanému stupni deformace. Zlepšení kvality difraktogramů může být v těchto případech dosaženo nízkoteplotním žíháním, které umožní částečné zotavení mikrostruktury, ale nevyvolává rekristalizaci a rotaci zrn. Široké použití EBSD techniky při studiu rekristalizace kovových materiálů souvisí s tím, že je možné stanovit mikrotexturu odpovídající počátečním stádiím rekristalizace a zároveň polohu vznikajících rekristalizovaných zrn, což představuje významnou přednost ve srovnání se studiem rekristalizační textury za použití rtg difrakce [4]. Výsledky EBSD měření je

možné zpracovat prakticky všemi metodami používanými při zpracování výsledků rtg difrakční analýzy, včetně ODF (orientation distribution function) [3,14]. ODF je definována jako funkce prostorové hustoty pravděpodobnosti orientací vyjádřených např. pomocí tří Eulerových úhlů. Při znázornění textury pomocí ODF se často používá metoda plošných řezů $\Phi - \phi_1$ Eulerovým prostorem s definovaným krokem úhlu ϕ_2 . Na obr. 20 je uvedena vrstevnicová mapa distribuce orientací v rovině $\Phi - \phi_1$ pro fixní hodnotu úhlu $\phi_2=45^\circ$ ve vzorku s výraznou Gossovou texturou.

Další důležitou oblast aplikací metody EBSD představuje studium ultrajemnozrnných materiálů vyrobených metodami extrémní plastické deformace. Velikost zrn v těchto materiálech dosahuje úrovně několika desetin mikrometru, což znemožňuje studium těchto materiálů pomocí optické mikroskopie [18].

Za použití techniky EBSD je možné nejen stanovit velikostní distribuci zrn, ale zároveň i charakter jednotlivých hranic zrn [19]. Předpokládá se, že tzv. velkoúhlové hranice, kdy se orientace sousedních zrn liší o úhel větší než 10° , mají výrazně větší vliv na vlastnosti materiálů než tzv. nízkoúhlové hranice subzrn s menším stupněm dezorientace [1]. Tvorba subzrn zpravidla souvisí s uplatněním mechanismu fragmentace původních zrn, zatímco při tvorbě zrn oddělených vysokoúhlovými hranicemi se obvykle uplatňují mechanismy rekristalizace matrice.

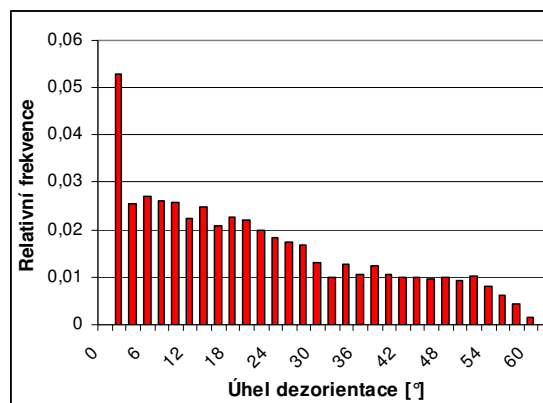


Obr. 21. Orientační mapa se zakreslenými hranicemi zrn pro úhel dezorientace větší než 10° , feritická ocel po 8 průchodech zápustkou ECAP, [18].

Na obr. 21 je pro feritickou ocel po 8 průchodech zápustkou ECAP uvedena orientační mapa se zakreslenými hranicemi zrn s úhlem dezorientace větším než 10° . Histogram na obr. 22 dokumentuje úhlovou dezorientaci všech hranic subzrn a zrn detekovaných v daném vzorku. Subzrna s úhlem dezorientace do 10° tvořila po 8 ECAP průchodech pouze cca 15% všech zrn [18]. Střední velikost feritických zrn s vysokoúhlovým rozhraním činila $0,32 \pm 0,20 \mu\text{m}$ [18].

EBSD metoda rovněž nachází stále širší uplatnění při studiu elastické deformace (lokální distorze)

v materiálech a fázových transformací v pevném stavu [20-22].



Obr. 22. Úhlová dezorientace hranic subzrn a zrn, feritická ocel po 8 průchodech zápustkou ECAP.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci řešení výzkumného záměru MSM 6198910013 s názvem „Procesy přípravy a vlastnosti vysoce čistých a strukturně definovaných speciálních materiálů“ s finanční podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

Literatura

- [1] Callister, W.D., Jr.: Materials Science and Engineering – an Introduction, John Wiley & Sons, Inc., New York 2000.
- [2] Reimer, L. Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis, Springer-Verlag, Berlin 1985.
- [3] Randle, V. Microtexture determination and its applications, IOM, London 1992.
- [4] Zaefferer, S. The electron backscatter diffraction technique – a powerful tool to study microstructures by SEM, Jeol News, vol. 39, No.1 (2004) 21.
- [5] Schwartz, A.J., Kumar, M. Adams, B.L. (Eds.) Electron backscatter diffraction in materials science, Kluwer Acad./Plenum Publ., New York, 2000.
- [6] Field, D.P. Recent advances in the application of orientation imaging, Ultramicroscopy, vol. 67 (1997) 1.
- [7] Small, J.A., Michael, J.R. Phase identification of individual crystalline particles by electron backscatter diffraction, J. Microsc., vol. 201 (2001) 59.
- [8] Dingley, D. The Development of Automated Diffraction in Scanning and Transmission Electron Microscopy. In Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, Schwartz, A. et al. Eds., Kluwer Acad./Plenum Publ., New York 2000, 1.

- [9] Wells, O. Comparison of different models for the generation of electron backscattering patterns in the scanning electron microscope, *Scanning*, vol. 21, č. 6 (1999) 368.
- [10] Man, O.: Aplikace metody EBSD v materiálovém inženýrství, PhD Thesis, Brno, 2010.
- [11] Krieger-Lassen, N.C., Juul Jensen, D., Conradsen K. Image processing procedures for analysis of electron diffraction patterns, *Scanning Microscopy*, vol. 6 (1992) 115.
- [12] A collection of OIM applications, Wright S. Ed., Draper EDX Inc., New York, 2005.
- [13] Baba-Kishi, K. Review of electron backscatter diffraction in the scanning electron microscope for crystallographic analysis, *Journal of Materials Science*, vol. 37 (2002) 1715.
- [14] Randle, V., Engler, O. Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture and orientation mapping, Taylor and Francis, London 2000.
- [15] Deal, A., Eades, A. Optimizing of the EBSD signal, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 11 (2005) 526.
- [16] Humphreys, F.J. Characterization of fine – scale microstructure by electron backscattered diffraction, *Scripta Mat.*, vol. 51 (2004) 771.
- [17] Kunze, K. et al. Advances in automatic EBSD single orientation measurement, *Textures and microtextures*, vol.20, 1993, 41.
- [18] Greger, M., Vodárek, V., Kander, L., Černý, M. Working of steel P2-04BCH by equal channel angular extrusion (ECAP). *Metallurgija*, vol. 48 (2009) 263.
- [19] Humphreys, F.J. Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction, *J. Mat. Sci.*, vol. 36 (2001) 3833.
- [20] Wilkinson A. Measurements of elastic strains and small misorientations using electron back scatter diffraction, *Ultramicroscopy*, vol.62 (1996) 237.
- [21] Wright, S., Nowell, M. EBSD image quality mapping, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 12 (2006) 72.
- [22] Caron, P., Khanb, T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications, *Aerospace Sci. Technol.*, vol. 3 (1999) 513.

SEZNAM ÚČASTNÍKŮ

Ing. Oleg Babchenko
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
babchenko@fzu.cz

Martin Hanuš
Institute of Physics of Charles University in Prague
Ke Karlovu 5
Praha, 121 16
Czech Republic
hamatr@seznam.cz

Ing. Alena Beitlerová
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
beitler@fzu.cz

Ing. Tibor Izak
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
izak@fzu.cz

Antonín Cihlár
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
cihlar@fzu.cz

Prof. Marian Koman
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU
Oddelenie anorganickej chémie ÚAČHTM
Radlinského 9
812 37 Bratislava
Slovakia
marian.koman@stuba.sk

Prof. Jaromír Drápala
Vysoká škola báňská - TU Ostrava
Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace
Tř. 17. listopadu 15
708 33 Ostrava - Poruba
Czech Republic
Jaromir.Drapala@vsb.cz

Dr. Jaromír Kopeček
Institute of Physics of the AS CR
Na Slovance 2
Praha 182 21
Česká republika
kopecek@fzu.cz

Ing. Jaromír Galle
ČVUT FJFI v Praze
Katedra inženýrství pevných látek
Břehová 7
Praha 1, 115 19
Česká Republika
j.galle@seznam.cz

Dr. Petr Kostelník
ON Semiconductor Czech Republic
1. máje 2230
756 61 Rožnov pod Radhoštěm
Czech Republic
petr.kostelnik@onsemi.com

Dr. Jan Grym
Inst. of Photonics and Electronics AS CR
Chaberská 57
18251 Praha 8
Czech Republic
grym@ufe.cz

Dr. Zdeněk Kožíšek
Institute of Physics
Academy of Sciences of the Czech Republic
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
kozisek@fzu.cz

Alexander Kromka
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha
Czech Republic
kromka@fzu.cz

Dr. Jiří A. Mareš
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
amares@fzu.cz

Ing. Vladimír Kucek
University of Pardubice
Studentská 573
Pardubice 53210
Česká Republika
vladimir.kucek@gmail.com

Ing. Neda Neykova
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
neykova@fzu.cz

Doc Miroslav Kučera
Charles University in Prague
Ke Karlovu 5
12116 - Praha 2
Czech Republic
kucera@karlov.mff.cuni.cz

Dr. Karel Nitsch
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
nitsch@fzu.cz

Dr. Jan Lipták
FEL ČVUT Praha
Czech Technical University in Prague
Technická 2
166 27 Praha 6
Czech Republic
liptak@fel.cvut.cz

Dr. Jan Polák
Crytur
Palackeho 175
Turnov 51101
ČR
polak@crytur.cz

Dr. David Lysáček
ON Semiconductor Czech Republic
1. máje 2230
Rožnov pod Radhoštěm, 756 61
Czech Republic
david.lysacek@onsemi.com

Zdeněk Remeš
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
remes@fzu.cz

Ing. Michal Madaj
Vysoká škola báňská – Technical University of Ostrava,
Faculty of Metallurgy and Materials Science
17. listopadu 15
Ostrava, 708 33
Czech Republic
michal.madaj@seznam.cz

Ing. Miroslava Rodová
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
rodova@fzu.cz

Dr. Jan Šik
ON Semiconductor Czech Republic
1. máje 2230
Rožnov pod Radhoštěm, 756 61
Czech Republic
jan.sik@onsemi.com

Ing. Jiří Šubčík
University of Pardubice, FChT
Studentska 573
53210 Pardubice
Czech Republic
jiri.subcik@student.upce.cz

Dr. Alexej Sveshnikov
Institute of Physics AS CR
Cukrovarnická 10
162 00 Praha 6
Czech Republic
sveshnik@fzu.cz

Ing. Lukáš Válek
ON Semiconductor Czech Republic
1. máje 2230
Rožnov pod Radhoštěm, 756 61
Czech Republic
lukas.valek@onsemi.com

Prof. Vlastimil Vodárek
VSB-Technical University of Ostrava
17. listopadu 15/2172
Ostrava - Poruba, 708 33
Czech Republic
vlastimil.vodarek@vsb.cz

Dr. Roman Yatskiv
Inst. of Photonics and Electronics AS CR
Chaberská 57
18251 Praha 8
Czech Republic
yatskiv@ufe.cz