



## Metody dyfrakcyjne w TEM i SEM

K. Matus<sup>a</sup>, M. Pawlyta<sup>b</sup>, B. Dołżańska<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny,  
email: kaktusmwwr@gmail.com

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów  
Inżynierskich i Biomedycznych,  
email: mirosława.pawlyta@polsl.pl

<sup>c</sup> Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, ul. Toszecka 99, 44-100 Gliwice  
email: b.dolzanska@icimb.pl

**Streszczenie:** W artykule zostały przedstawione zagadnienia związane z dyfrakcją elektronów w mikroskopii elektronowej. Scharakteryzowano sposób oddziaływania wiązki elektronów z materiałem. Omówiono prawa dyfrakcji i mechanizmy jej działania w transmisyjnym i skaningowym mikroskopie elektronowym. Porównano mechanizm dyfrakcji elektronów w zależności od typu materiału badanego.

**Abstract:** The article presents issues related to diffraction in TEM and SEM. It characterizes diffraction mechanisms in different types of microscopes and describes interaction between electron beam and material followed by diffraction patterns obtained in self-performed research.

**Słowa kluczowe:** TEM, SEM, EBSD, dyfrakcja, prawo Bragga, sieć odwrotna, sfera Evalda

## 1. WSTĘP

Rozwój metod badawczych jest bezspornie powiązany z rozwojem nauki i techniki, umożliwiając projektowanie nowych materiałów o lepszych właściwościach. Od początku istnienia mikroskopii elektronowej jest ona wykorzystywana do badań materiałów. Wynika to z osiągnięcia znacznie większych powiększeń i zapewnienia większej głębi ostrości, niż w mikroskopii świetlnej. Cechy te mikroskopia elektronowa zawdzięcza niezwykle krótkiej długości fali elektronów z wiązki wykorzystywanych do obserwacji, zależność ta jest opisana przez równanie de Broglie'a (1) :

$$\lambda = h/p \quad (1)$$

gdzie:  $\lambda$  - długość fali,  $h$  - stała Plancka,  $p$  - pęd cząstki

## 2. ODDZIAŁYWANIE WIĄZKI ELEKTRONÓW Z MATERIAŁ

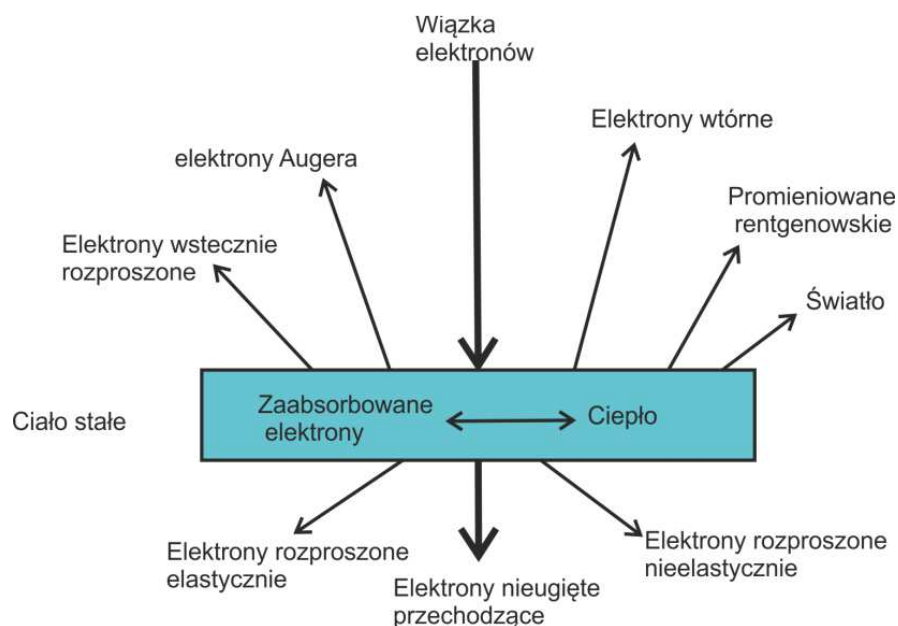
Strumień elektronów padając na materię wywołuje różne efekty, przedstawione schematycznie na rys.1 [1-3]. W zależności od sposobu oświetlenia próbki, energii elektronów w wiązce i rozmiarów próbki oświetlanej wiązką elektronów zmienia się udział sygnałów powstających podczas oddziaływania wiązki elektronowej z materią i ich znaczenie w badaniach mikroskopowych. W przypadku skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM - scanning electron microscope) badane są głównie próbki masywne. W tym przypadku część elektronów może, na skutek zderzeń z atomami, stracić swoją energię kinetyczną, co uniemożliwia im opuszczenie próbki, a ich energia zamieniana jest głównie w ciepło. Wiązka może, w wyniku rozpraszania, spowodować emisję promieniowania rentgenowskiego, zarówno ciągłego (jest to zakłócenie utrudniające pomiary), jak również charakterystycznego, wykorzystywanego w badaniach składu chemicznego. Służy do tego detektor EDS (energy dispersive spectrometer), który umożliwia wykrywanie i przetwarzanie energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Elektrony wtórne (SE - secondary electrons) są to elektrony o niskiej energii (<50 eV) emitowane z obszarów przypowierzchniowych próbki. Mogą to być elektrony wybite na skutek zderzenia niesprężystego lub pochodzące z wiązki pierwotnej. Elektrony wtórne wykorzystywane są do obrazowania topografii powierzchni próbki. Elektrony wstecznie rozproszone (BSE- backscattered electrons) są to elektrony z wiązki pierwotnej, których tor ruchu został zakrzywiony w wyniku oddziaływania dodatniego pola elektrycznego jąder atomowych materiału próbki lub wielokrotnego odbicia od jej atomów. Im większe liczba atomowa  $Z$  tym silniej elektrony z wiązki pierwotnej są uginane na jądrach atomowych, co umożliwia ich wykorzystanie do zróżnicowania faz różniących się liczbą atomową  $Z$ . Jest również możliwa emisja elektronów Augera, które wykorzystywane są w innym typie mikroskopów (mikroskopy Augera). W przypadku próbek charakterystycznych dla SEM, obszar w którym występują efekty towarzyszące padaniu wiązki elektronów na materiał można przedstawić w postaci „gruszki wzbudzenia”. Próbki badane w transmisyjnym mikroskopie elektronowym TEM (transmission electron microscope) mają dużo mniejszą grubość i z tego względu elektrony mogą przeniknąć przez materiał. W tym przypadku elektrony z wiązki pierwotnej, nie są „absorbowane” przez materiał, mogą one być tylko odcięte przez przesłonę obiektywu w wyniku ich wysoko kąтового rozpraszania. Obserwacje w TEM wykorzystują wiązkę nieugiętą przechodzącą oraz elektrony rozproszone.

W próbce oświetlanej wiązką elektronów mogą zachodzić dwa typy rozpraszania [2,4,5]:

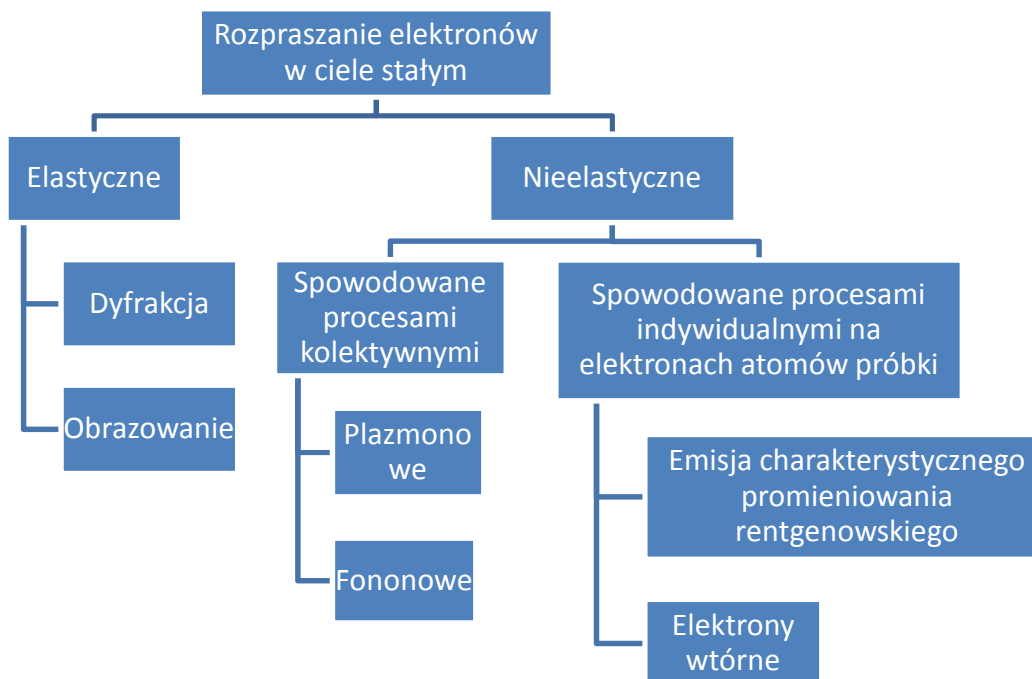
- rozpraszanie nieelastyczne (elektrony tracą energię, nieznacznie tylko zmieniając swoją trajektorię),
- rozpraszanie elastyczne (elektrony zmieniają swój kierunek ruchu, tracąc niewielką ilość energii).

Rozpraszanie elastyczne, wykorzystywane jest do uzyskiwania dyfrakcji elektronów oraz obrazowania (głównie kontrast dyfrakcyjny). Rozpraszanie nieelastyczne może być spowodowane procesami kolektywnymi tj. rozpraszanie plazmonowe i fononowe lub procesami indywidualnymi zachodzącymi na elektronach i jądrach poszczególnych atomów. Rozpraszania indywidualne, kolektywne i wzbudzanie elektronów wtórnych, powoduje straty energii wiązki pierwotnej elektronów. Energie te są charakterystyczne dla określonych metali, dzięki czemu możliwe jest określenie składu chemicznego próbki. Wykorzystuje się do tego metodę EELS (electron energy loss spectroscopy) i jest ona wykorzystywana tylko

w mikroskopach transmisyjnych. Schemat wybranych zjawisk związanych z rozproszeniem wiązki elektronów w ciele stałym przedstawiono na rysunku 2 [2,4,5].



Rysunek 1. Schemat obrazujący oddziaływanie wiązki elektronów-materia [1-3]  
Figure 1. Interaction diagram of the electron beam and matter [1-3]

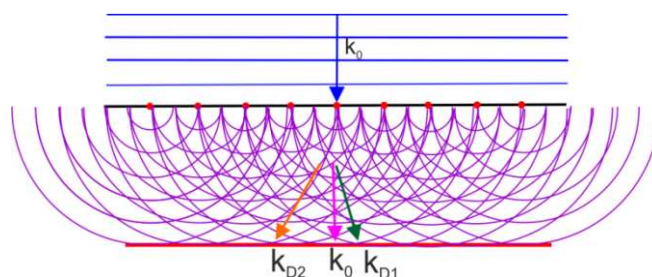


Rysunek 2. Schemat klasyfikacji wybranych zjawisk związanych z rozproszeniem wiązki elektronów w ciele stałym [5]

Figure 2. Classification of selected phenomena related to the scattering of electron beam in a solid state [5]

### 3. DYFRAKCJA W TEM

Rozpraszanie elastyczne elektronów ma istotne znaczenie w przypadku badania materiałów w TEM i jest możliwe z uwagi na falową naturę elektronów z wiązki pierwotnej. Oddziaływanie elektronów z centrami rozpraszającymi, jakimi są atomy próbki, powoduje powstanie koherentnego (zgodnego w fazie) ugięcia części elektronów. Fale elektronowe (wytworzone przez pojedyncze elektrony), które są względem siebie koherentne mogą interferować, tworząc obrazy dyfrakcyjne. W materiałach krystalicznych, z uwagi na ich uporządkowanie bliskiego zasięgu, atomy ułożone są w sposób regularny, periodyczny w trzech wymiarach, tworząc komórki elementarne. Powoduje to, że odległości między płaszczyznami krystalograficznymi w danym materiale, w danym kierunku są stałe. Elektrony rozproszone koherentnie przez jądra atomów należących do poszczególnych płaszczyzn atomowych, interferując tworzą intensywne fale dyfrakcyjne. To, które rozproszone wiązki elektronów zostaną wzmocnione, a które wygaszone zależy od orientacji płaszczyzn, na których się uginają, względem wiązki pierwotnej. W zrozumieniu zjawiska dyfrakcji pomocna okazuje się zasada Huygensa, która mówi, iż każdy punkt ośrodka (atom sieci krystalicznej), do którego dotarło czoło fali uważać można za źródło nowej fali kulistej. Fale te są falami cząstkowymi i możliwa jest ich interferencja (rysunek 3). Kierunek ugięcia wiązki elektronów wyznaczany jest przez punkty w których występuje wzmocnienie fal cząstkowych (wzrost wartości modułu ich sumarycznej amplitudy) [1,2,5].



Rysunek 3. Zasada Huygensa, fala prosta jest zamieniona na szereg fal kulistych [3]

Figure 3. Huygens principle, a simple wave is converted into a series of spherical waves [3]

Kąt ugięcia wiązki elektronów jest zależny od długości fali ją reprezentującej i odległości między płaszczyznami atomowymi. Wyznaczenie go odbywa się z wykorzystaniem prawa Bragga, zwanego też prawem dyfrakcji (2) [1,2,5]:

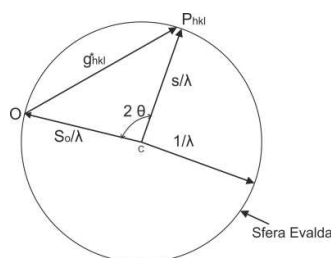
$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2)$$

gdzie:  $n$ -rząd ugięcia,  $\lambda$ - długość fali,  $d$ - odległość między płaszczyznami,  $\theta$ - kąt ugięcia wiązki

Z uwagi na dużą prędkość elektronów stosowanych w TEM, ich długość fali jest mała, co skutkuje wartością kąta  $\theta$  dochodzącą do  $3^\circ$ . Oznacza to, że dyfrakcja występuje dla płaszczyzn atomowych prawie równoległych do padającej wiązki pierwotnej.

Opis dyfrakcji Bragga można uprościć przez zastosowanie sieci odwrotnej i konstrukcji Evalda. Sfera Evalda jest graficzną reprezentacją warunku Bragga wpisaną w sieć odwrotną - jest ona wyznaczona promieniem równym wektorowi falowemu elektronu  $|k| = 1/\lambda$

(im mniejsza  $\lambda$  tym większy promień sfery). Sieć odwrotna jest konstrukcją geometryczną, która przypisuje każdej płaszczyźnie sieci rzeczywistej węzeł sieci odwrotnej. Wektor sieci odwrotnej  $g_{hkl}^*$  równa się  $1/d_{hkl}$ . Przyjmuje się, że wiązkę padającą oznacza wektor  $S_o/\lambda$ , a odbitą  $S/\lambda$ . Wprowadzając te wartości do równania Bragga otrzymujemy  $|S_o - S| = |g|$ , co przedstawiono na rysunku 4. Zatem warunkiem dyfrakcji od płaszczyzny  $\{hkl\}$  jest, aby jej węzeł sieci odwrotnej leżał na powierzchni sfery Evalda [1,2,5].

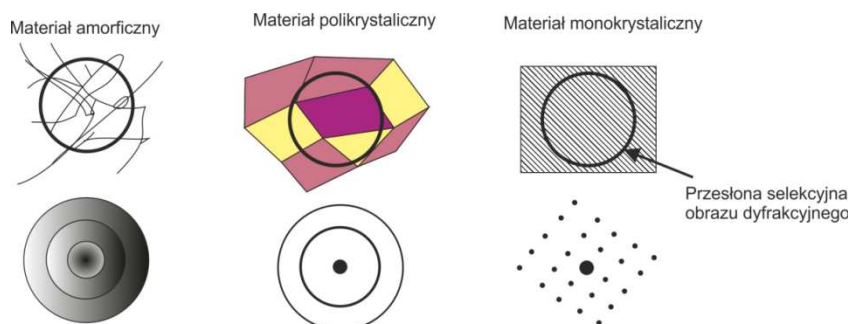


Rysunek 4. Przekrój przez sferę Evalda w płaszczyźnie wiązki padającej i ugiętej,  $P_{hkl}$  - węzeł sieci odwrotnej [2,6]

Figure 4. Evald sphere cross-section in the plane of both: incident and diffracted beams,  $P_{hkl}$  - reverse node [2,6]

Dla dyfrakcji elektronów w TEM rozmiar sfery jest około 100x większy od parametru sieci odwrotnej. Następuje również rozciągnięcie węzłów tej sieci w kierunku najmniejszego wymiaru preparatu. Dla cienkiej folii, o grubości około 300 komórek elementarnych, węzły sieci nie są punktami lecz elipsami. Oznacza to, że sfera Evalda, o bardzo dużym promieniu, przecina dodatkowe węzły, które w tym wypadku spełniają prawo Bragga. Wynika z tego, że na elektronogramie pojawią się dodatkowe refleksy, które według wyliczeń teoretycznych nie powinny się pojawić [2,5,6].

Wygląd obrazów dyfrakcyjnych w TEM zależy od budowy materiału, co przedstawiono na rysunku 5. Dla materiału amorficznego (np. szkła metalicznego) obraz dyfrakcyjny składa się z rozmytych okręgów, których promienie odpowiadają średnim odległościom między atomami. Dla materiału monokrystalicznego będzie to wiązka pierwotna otoczona licznymi, regularnie ułożonymi, wiązkami ugiętymi od poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych. Elektronogram dla materiału polikrystalicznego powstaje przez nałożenie i obrót obrazów kilku monokryształów, tworząc pierścienie dyfrakcyjne [1,2,5].

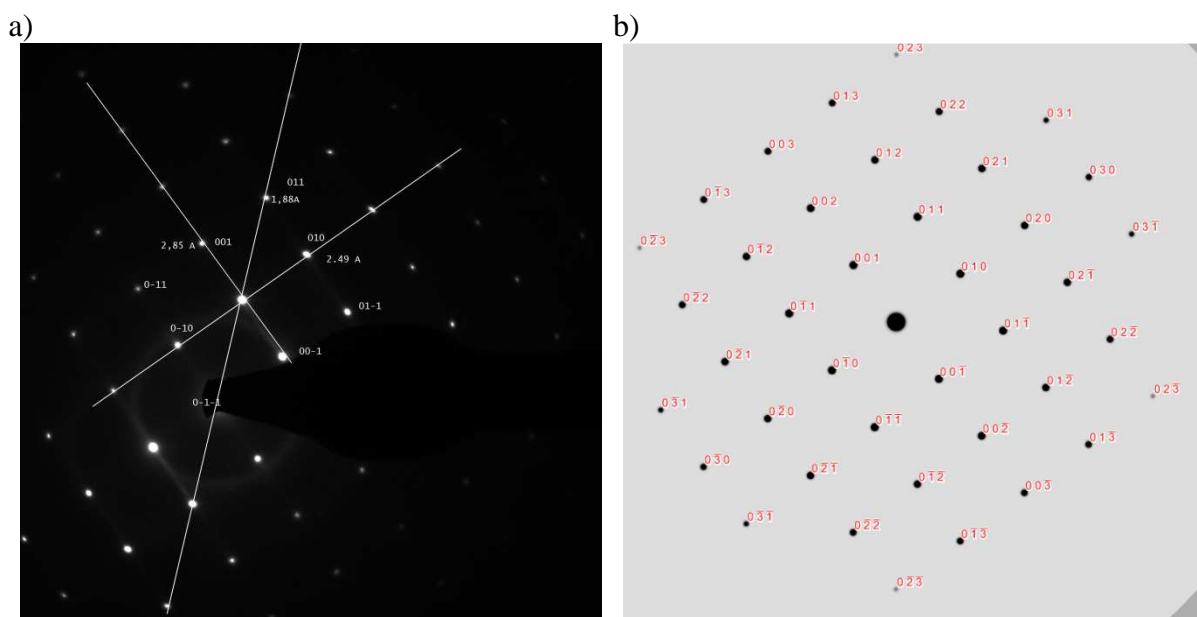


Rysunek 5. Schematyczne przedstawienie geometrii dyfrakcji w zależności od typu materiału [1,2,5]

Figure 5. Schematic representation of the diffraction geometry according to the type of material [1,2,5]

Badania dyfrakcyjne w TEM są wykonywane głównie przy wykorzystaniu wysokiego napięcia przyspieszającego, przez co elektrony charakteryzują się krótką długością fali, co umożliwia dyfrakcję na poszczególnych płaszczyznach atomowych. Silne oddziaływanie elektronów z materią oraz duża intensywność wiązek ugiętych umożliwia przeprowadzenie pomiaru dyfrakcji znacznie szybciej niż dla XRD (X-ray Diffraction). Poza tym metoda ta charakteryzuje się wysoką rozdzielczością przestrzenną, oraz możliwością połączenia wyników dyfrakcji z obrazem fazy, z której jest ona wykonywana. Wadami dyfrakcji w TEM jest uzyskiwanie wyników tylko z wybranego zbioru płaszczyzn oraz niemożliwość analizowania intensywności refleksów [2,3,5].

Po zarejestrowaniu elektronogramu i zaznaczeniu wiązki nieugiętej, mierzy się odległość między wybranymi refleksami ugiętymi (położonymi w 3 nierównoległych kierunkach) i wiązką nieugiętą (rys. 6a). Wykonanie tej operacji ułatwia wykorzystanie specjalistycznego oprogramowania, które przeliczy odległość na zdjęciu na odległość międzypłaszczyznową badanego materiału. Następnie z baz danych odczytujemy rodziny płaszczyzny, do których należą wybrane refleksy. Przy wykorzystaniu działań na wektorach ustala się pozostałe płaszczyzny i zorientowanie materiału względem wiązki elektronów. Przykład rozwiązanej dyfrakcji przedstawiono na rysunku 6b [2,5,6].



Rysunek 6. a) Zarejestrowana dyfrakcja węgla WC i pomiar odległości międzypłaszczyznowych, b) Rozwiązanie zarejestrowanej dyfrakcji, kierunek padania wiązki elektronów to  $[\bar{1}00]$  [Badania własne].

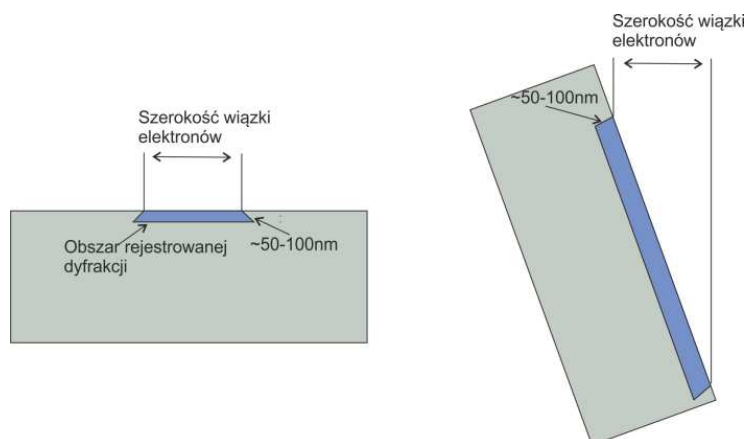
Figure 6. a) Registered diffraction of tungsten carbide and distance measurements, b) Solution of registered diffraction, electron beam direction is  $[\bar{1}00]$  [Own study].

#### 4. Dyfrakcja w SEM

Najważniejszą różnicą pomiędzy SEM i TEM jest to, że w SEM wykorzystujemy elektrony wtórnie wyemitowane przez próbkę (SE) lub wstecznie rozproszone elektrony z wiązki pierwotnej (BSE), natomiast w TEM elektrony z wiązki nieugiętej oraz elektrony rozpraszane elastycznie.



W przypadku mikroskopu skaningowego, podstawowe prawa dyfrakcji pozostają niezmiennie, jednak inna jest geometria pomiaru. Wynika to z wykorzystywania, w tym typie mikroskopów, innych mechanizmów obserwacji. To elektrony wstecznie rozproszone ulegają dyfrakcji na płaszczyznach krystalograficznych (EBSD). W celu ułatwienia wykonania badań dyfrakcyjnych w SEM, natężenie wiązki elektronów musi być jak największe. Najlepsze rezultaty pomiaru dyfrakcji uzyskuje się po pochyleniu próbki pod kątem około  $70^\circ$  względem osi normalnej, dzięki temu znacznie zwiększamy objętość materiału, z którego pochodzi sygnał dyfrakcyjny (rys 7) [2-5].

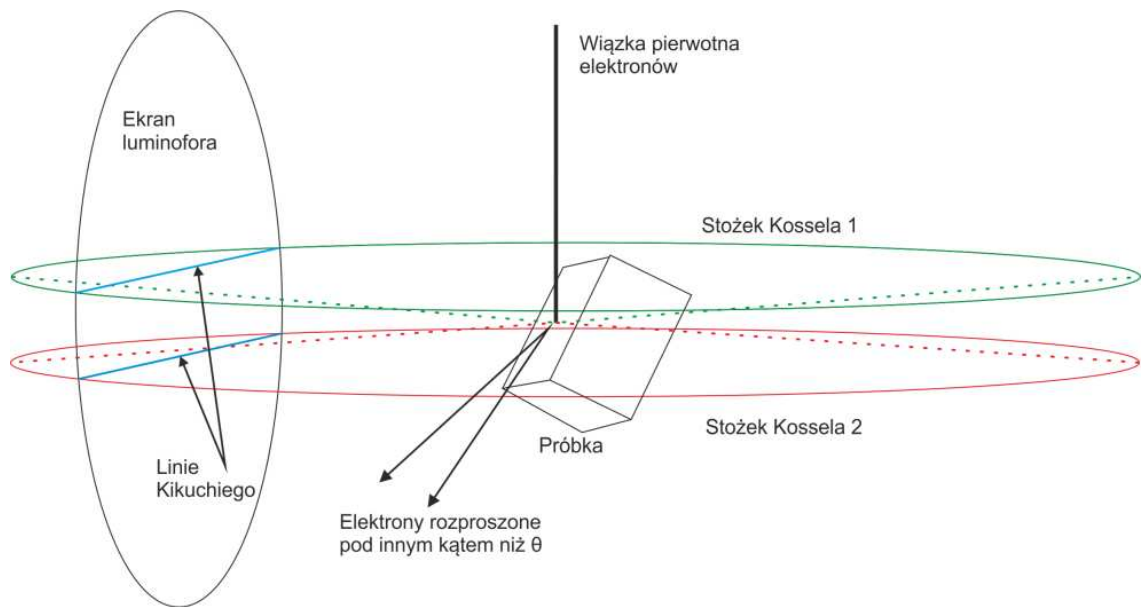


Rysunek 7. Wpływ pochylenia próbki na objętość materiału, z którego pochodzi sygnał dyfrakcyjny [2-5]

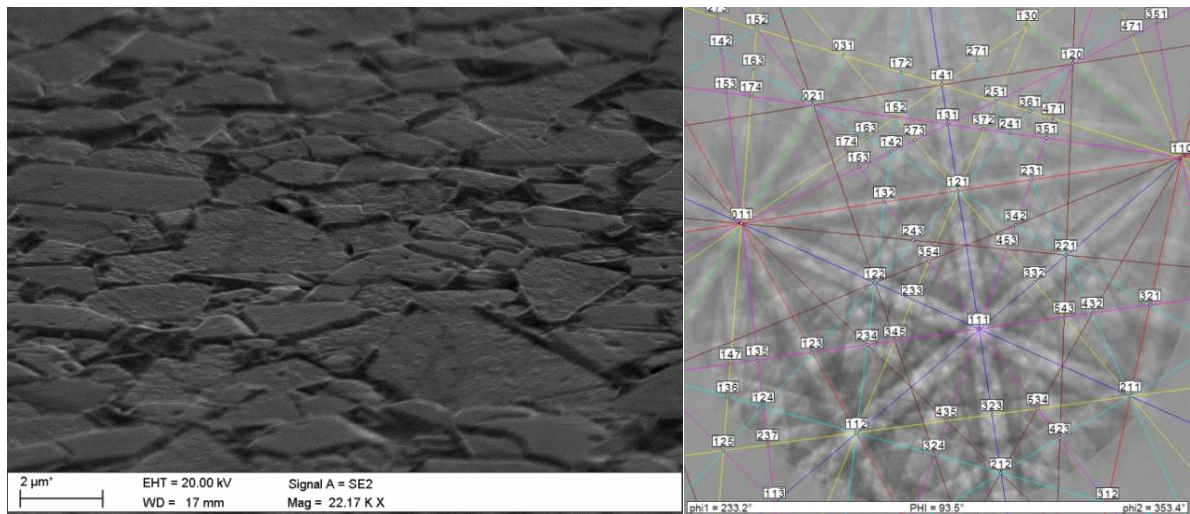
*Figure 7. Influence of the sample tilt on volume of the material from which the diffraction signal originates [2-5]*

Mechanizm dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych jest dwuetapowy. Pierwszy etap polega na rozpraszaniu elastycznym elektronów wiązki pierwotnej w szerokim zakresie kątowym. Rozproszone w ten sposób elektrony są niekoherentne (niezgodne w fazie), zatem nie mogą interferować. Zasięg tego niekoherentnego rozpraszania odpowiada zdolności rozdzielczej metody EBSD. Drugi etap dyfrakcji polega na uginaniu elektronów, rozproszonych w etapie pierwszym, zgodnie już z prawem Bragga. Głębokość, z której możliwa jest rejestracja dyfrakcji BSE jest zależna od energii elektronów pierwotnych i średniej liczby atomowej próbki. Przyjmuje się, że głębokość ta nie przekracza około 100 nm (dla większości materiałów - 50 nm) [1,2,4,5].

Dla pojedynczej płaszczyzny ugięcie elektronów powoduje powstanie dwóch stożków rozpraszania tzw. stożków Kossela. W wyniku przecięcia stożków Kossela przez płaszczyznę ekranu luminoforu (rys. 8), powstają pasma Kikuchiego. Ich położenie zależy od orientacji płaszczyzny tworzącej stożki, a szerokość uzyskanych pasm jest zależna od kąta  $\theta$  i napięcia przyspieszającego. Intensywność poszczególnych pasm jest opisana przy użyciu dynamicznej teorii dyfrakcji. Przykładowe wyniki badań przedstawiono na rysunku 9 i 10 [1,2,4,5].

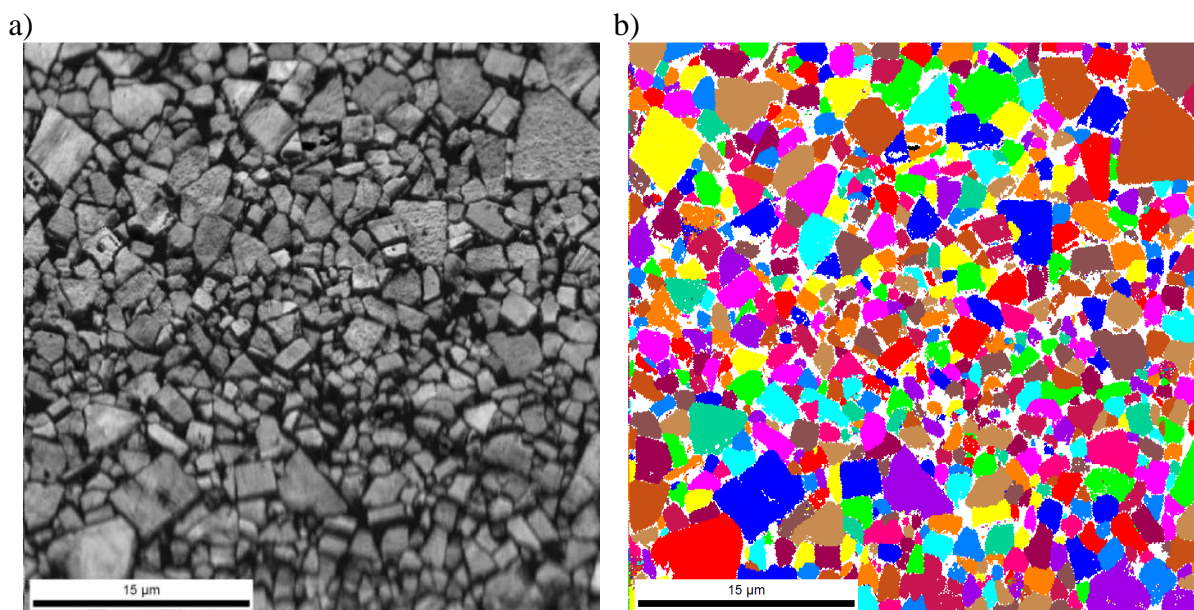


Rysunek 8. Schemat powstawania pasm Kikuchiego [4]  
 Figure 8. Schematic of Kikuchi bands formation [4]



Rysunek 9. Zdjęcie powierzchni węglików spiekanych z SEM i zarejestrowane linie Kikuchiego [Badania własne]  
 Figure 9. Image of the surface of cemented carbide from SEM and registered Kikuchi lines [own research]





Rysunek 10. a) Zdjęcie powierzchni węglików spiekanych z SEM przy powiększeniu 4000x, b) mapa rozkładu ziarn (klasyfikacja na podstawie orientacji krystalograficznej), zakres skanowania  $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ , krok 100 nm, [Badania własne].

*Figure 10. a) Image of the surface of cemented carbide at a magnification of 4000x SEM, b) map of grains distribution (classification based on crystallographic orientation), scan range  $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ , step 100 nm, [own research].*

## 5. PODSUMOWANIE

Dyfrakcja elektronów jest powszechnie wykorzystywana w mikroskopii elektronowej. Zarówno w SEM jak i w TEM, podstawowe mechanizmy dyfrakcji tj. rozpraszania elastyczne oraz prawo Bragga są niezmiennie. Jednak z uwagi na inny sposób obserwacji próbek czy też inny ich kształt, występują pewne różnice w sposobach wykorzystywania dyfrakcji. Najczęściej w TEM dyfrakcję wykorzystuje się do identyfikacji wydzieleni i faz występujących w badanym materiale oraz do tworzenia tzw. map orientacji. Natomiast dla SEM najpopularniejszym zastosowaniem dyfrakcji jest tworzenie map orientacji krystalograficznej warstwy powierzchniowej, aczkolwiek identyfikacja również jest możliwa. Po wykonaniu pomiarów i obliczeń niezbędne jest porównanie uzyskanych wyników z bazą materiałów w celu identyfikacji badanej fazy. Porównanie dyfrakcji w SEM, TEM i XRD zamieszczono w tabelicy 1.

Tablica 1. Porównanie wybranych metod badawczych wykorzystujących dyfrakcję [1,2,5]  
 Table 1. Comparison of selected diffraction-using research methods [1,2,5]

Cecha	TEM	SEM	XRD
Grubość próbki	Cienka (~100 nm)	Duża	Duża
Przestrzenna zdolność rozdzielcza	~ kilkadziesiąt nm	~50-100 nm	~ kilkaset mikrometrów
Pochylenie próbki	$\alpha$ do 20°; $\beta$ do 10°	70° względem osi normalnej	Obrót detektora lub preparatu w szerokim zakresie kątowym
Przygotowanie próbki	Skomplikowana preparatyka - wymagane jest uzyskanie cienkiego preparatu	Skomplikowana preparatyka - wymagane jest uzyskanie czystej i niezdefektowanej powierzchni	Nie ma specjalnych wymagań
Trudność obsługi urządzenia	Duża	Średnia	Mała
Trudność interpretacji wyników	Duża	Średnia	Mała
Wybrane zastosowania	Identyfikacja faz, mapy rozkładu faz, mapy rozkładu orientacji	Identyfikacja faz, mapy rozkładu faz, mapy rozkładu orientacji	Makroskopowe określenie składu fazowego próbki, możliwość określenia orientacji

## LITERATURA

1. R.W. Kelsall, Nanotechnologie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
2. A. Barbacki, Mikroskopia elektronowa, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2007
3. D. B. Williams, C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Springer 2009.
4. M. Faryna, Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych w skaningowym mikroskopie elektronowym: elementy teorii i praktyki, Wydawnictwa AGH, Kraków, 2012,
5. L.A. Dobrzański, E. Hajduczek, Metody badań metali i stopów. Mikroskopia świetlna i elektronowa, WNT, Warszawa, 1987.
6. K. Przybyłowicz, Podstawy teoretyczne metaloznawstwa, WNT, Warszawa, 1999.