

Elektronová mikroskopie

Obsah:

- Proč právě elektrony
- Interakce elektronů s preparátem
- Rozdíly mezi světelnou a elektronovou mikroskopií
- Rozdíly mezi SEM a TEM
- Konstrukce a základní princip činnosti SEM a TEM
 - a) Zdroje elektronů
 - b) Elektromagnetické čočky
 - c) Detektory elektronů
 - d) Vakuaová technika
- Režimy měření SEM a TEM
- Přídatná zařízení SEM a TEM
- Možné výstupy ze SEM a TEM
- Příprava vzorků pro SEM a TEM
- Další metody (HRTEM, STEM, EELS, EFTEM)

Proč elektrony?

Záporný náboj, dostupnost, možnost urychlení napětím

De Broglieho vztah:

$$\lambda = \frac{h}{p}; \quad \lambda \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0eU}}$$

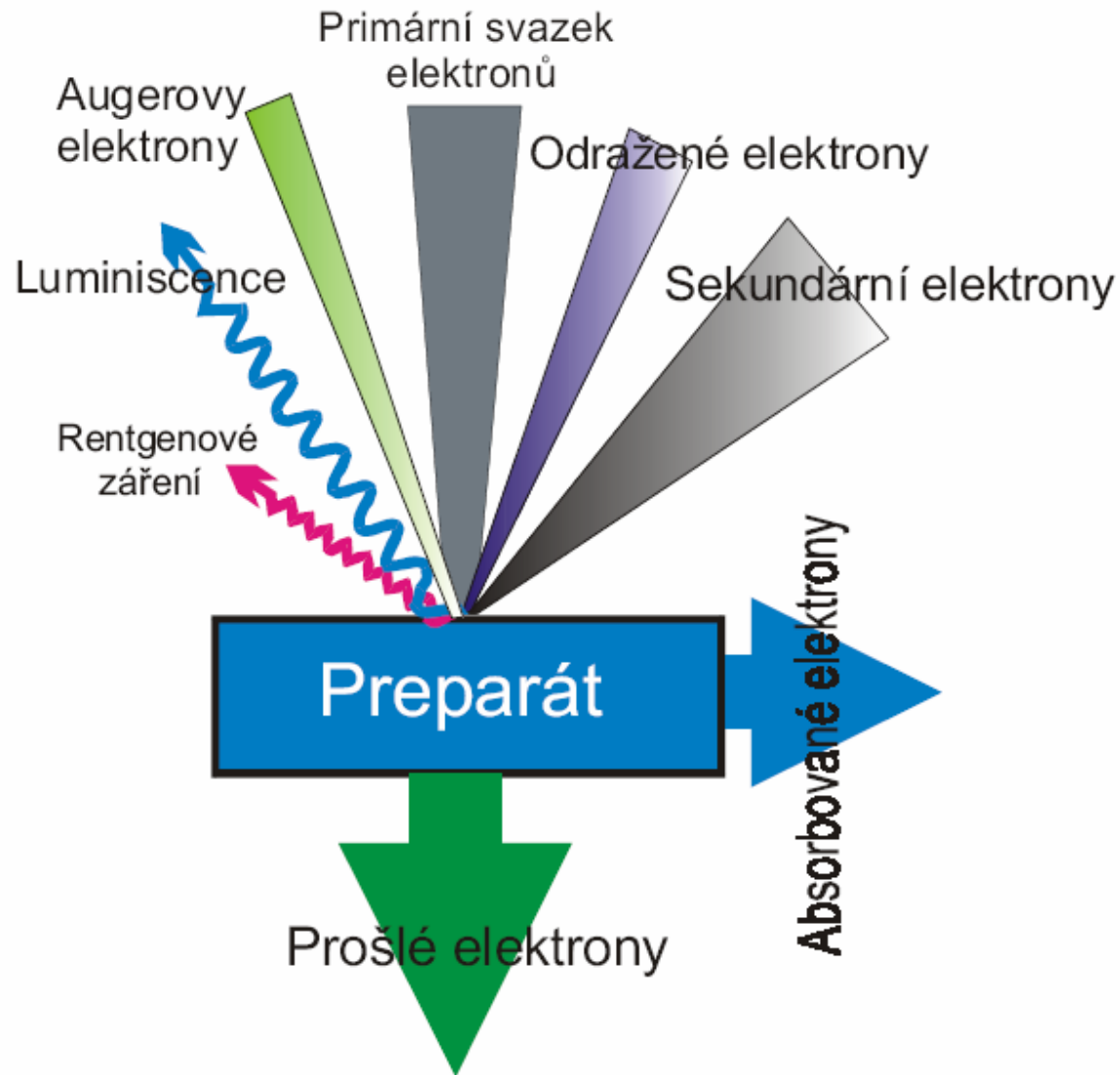
Vztah pro mez rozlišení mikroskopu (na základě Abbeho kritéria):

$$d = \lambda/A$$

λ vlnová délka

A....numerická apertura ($A = n \cdot \sin \alpha$; n = index lomu, α = středním a okrajovým paprskem)

Interakce elektronů s preparátem



Typy elektronových mikroskopů

Skenovací (rastrovací, řádkovací) elektronový mikroskop (SEM)

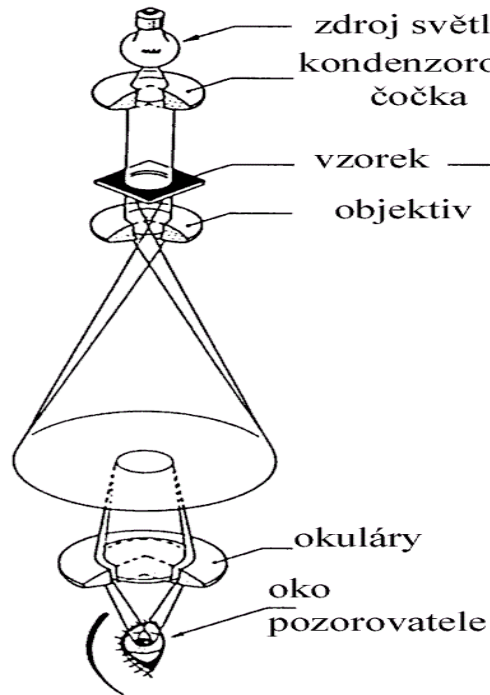
- výsledný obraz pozorujeme v odraženém „světle“

Transmisní (prozařovací) elektronový mikroskop (TEM)

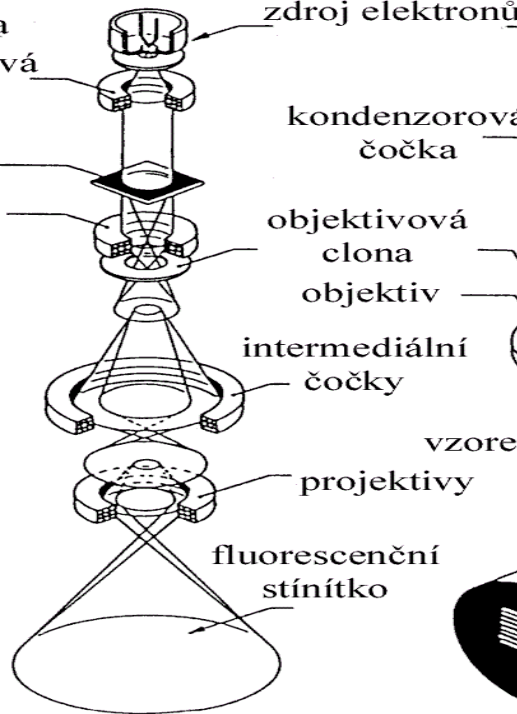
- výsledný obraz pozorujeme v prošlém „světle“

Rozdíl mezi světelnou a elektronovou mikroskopií

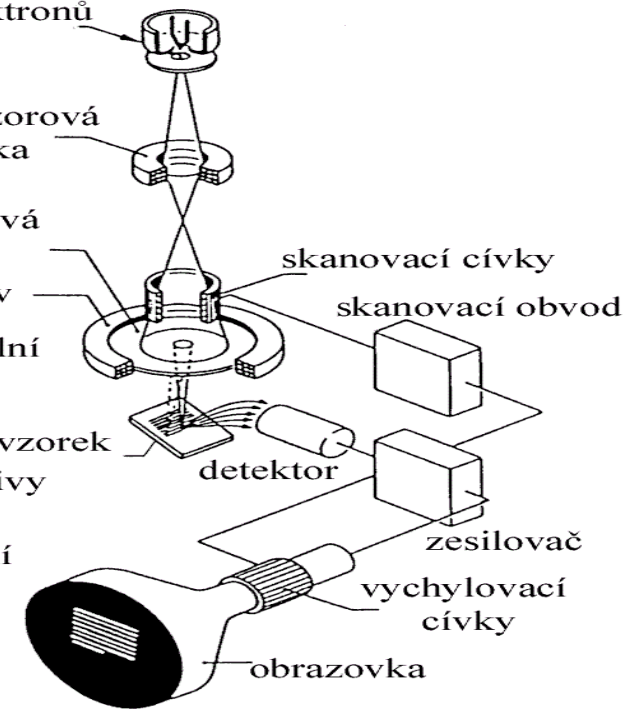
Světelný mikroskop



TEM

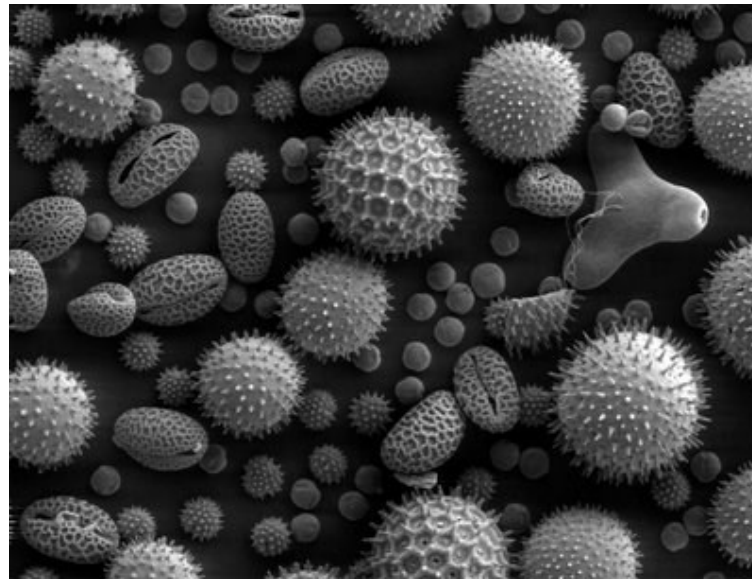


SEM



Skenovací elektronová mikroskopie

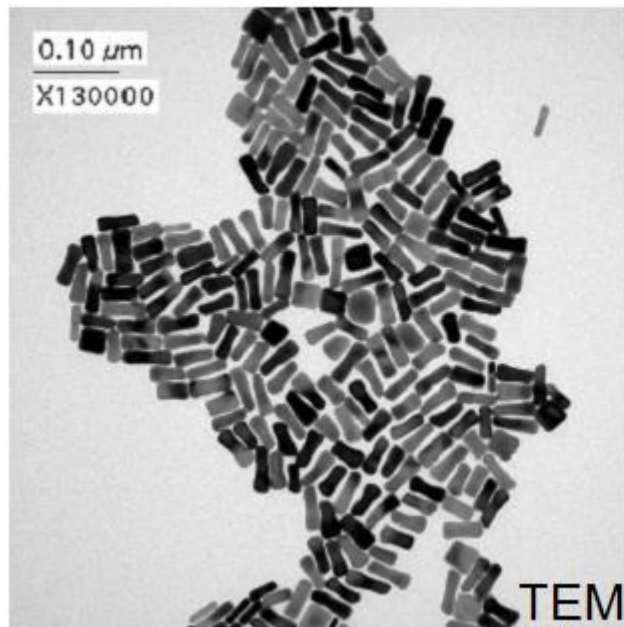
- určena k pozorování povrchu vzorků
- zobrazení SEM = nepřímá metoda (výsledný obraz je tvořen sekundárním signálem)
- velká hloubka ostrosti – trojrozměrný aspekt



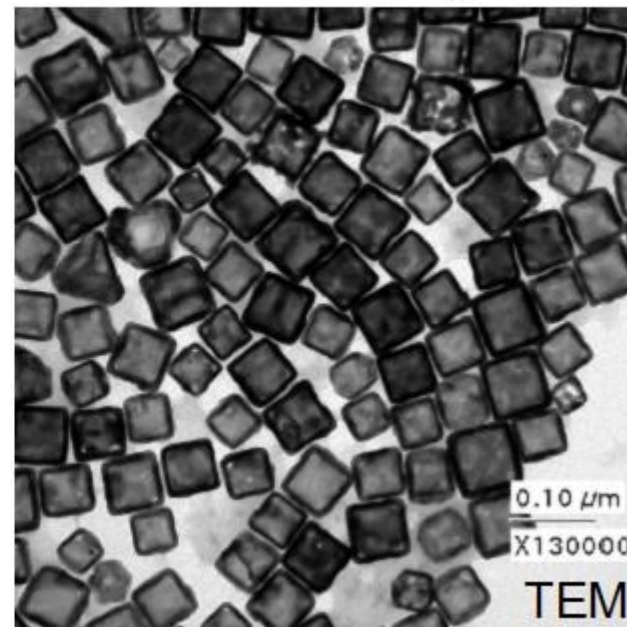
Transmisní elektronová mikroskopie

- podává informace o vnitřní struktuře a fyzikálních vlastnostech vzorků

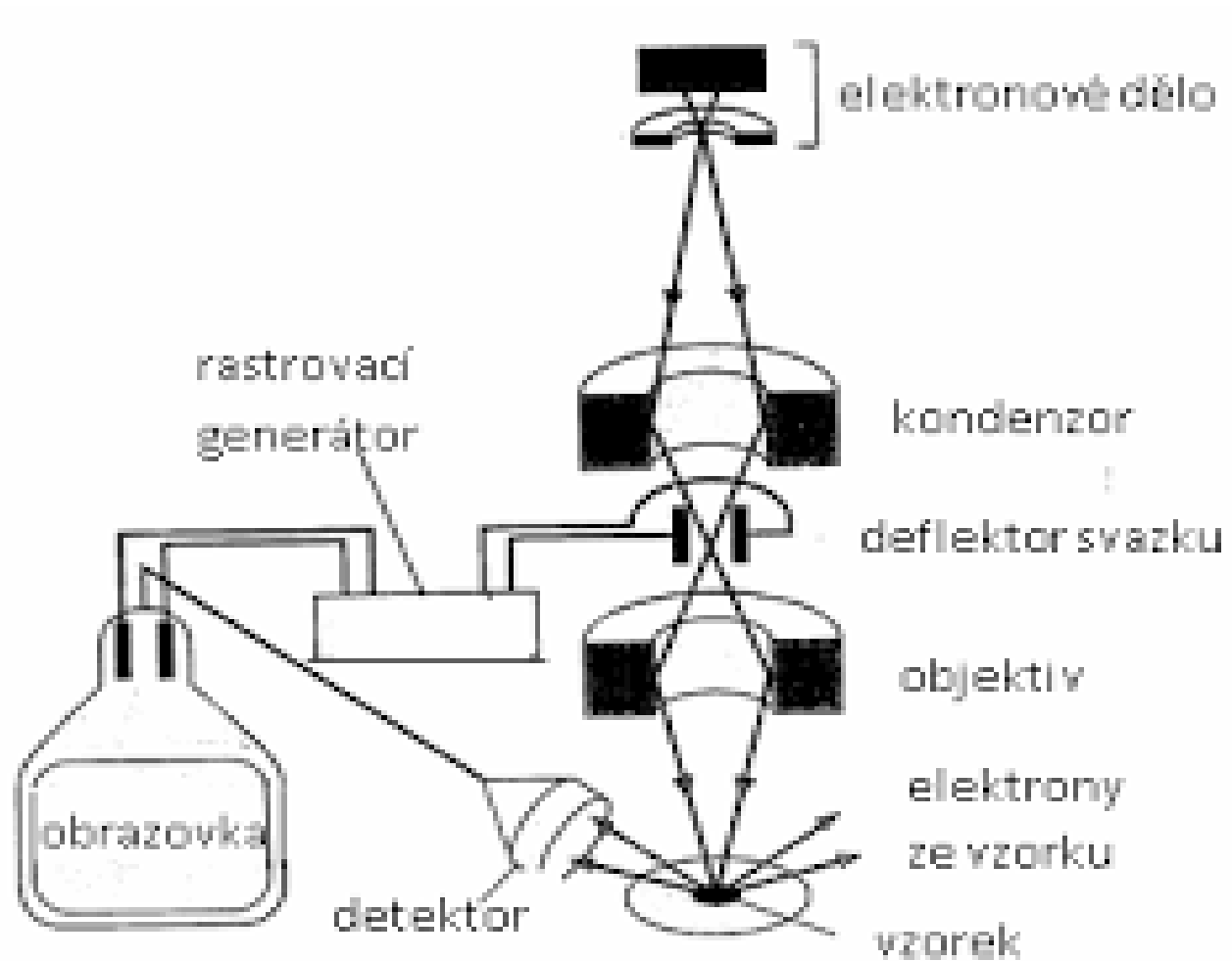
Gold Nanorods



Gold Nanocages



Konstrukce SEM



Konstrukce a základní části TEM



Zdroj elektronů

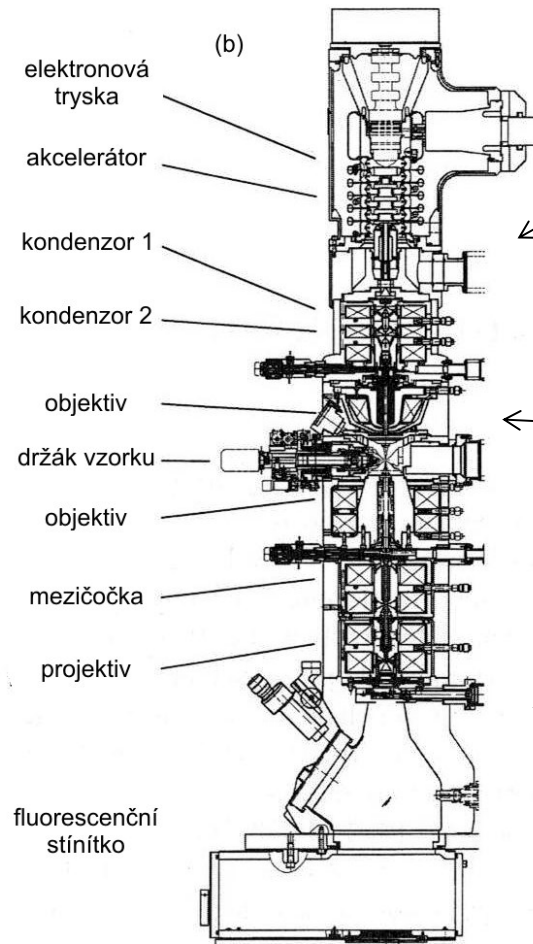
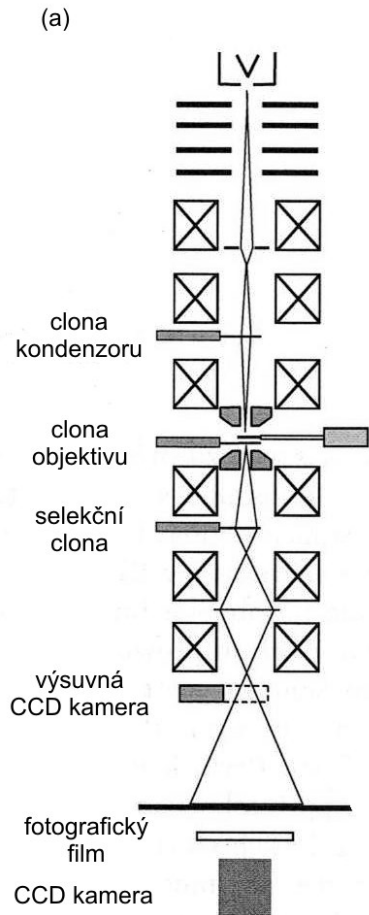
Preparátová komora s držákem vzorku

Fluorescenční stínítko

CCD kamera

System
elektromagnetických čoček

Morada kamera



Kondenzor – promítá křížiště na preparát a zajišťuje jeho homogenní a intenzivní ozáření

Objektiv – nejvýkonnější čočka mikroskopu, největší zvětšení (50-100x)

Projektiv – „promítá“ obraz na stínítko

Zdroje elektronů elektronových mikroskopů

Termoemisní zdroj (wolframové vlákno, krystal LaB6)

- na základě průchodu elektrického proudu dojde k zahřátí vlákna a úniku elektronů

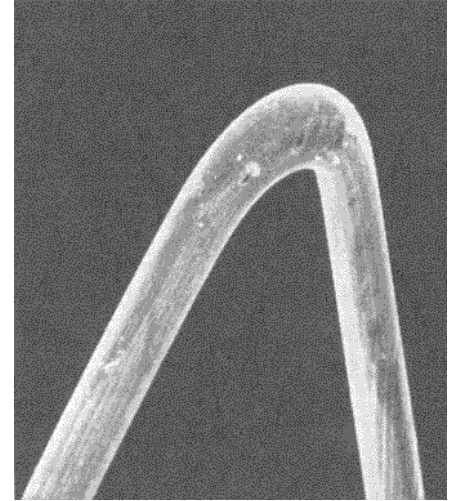
Autoemisní zdroj (FEG)

- elektrony emituje studené wolframové vlákno vyleptané do hrotu

Termoemisní zdroje

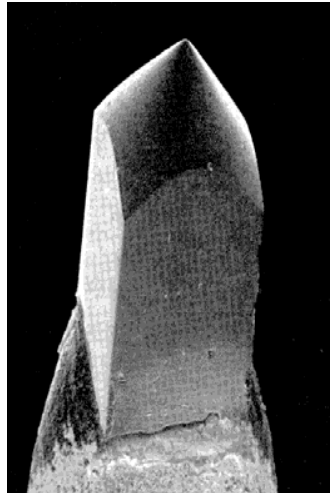
Wolframové vlákno

- má nízkou výstupní energii a vysoký bod tání
- nízká hodnota vakua pro provoz
- tvar V usnadní uvolnění elektronů v místě ohybu
- životnost měsíc



Krystal LaB6

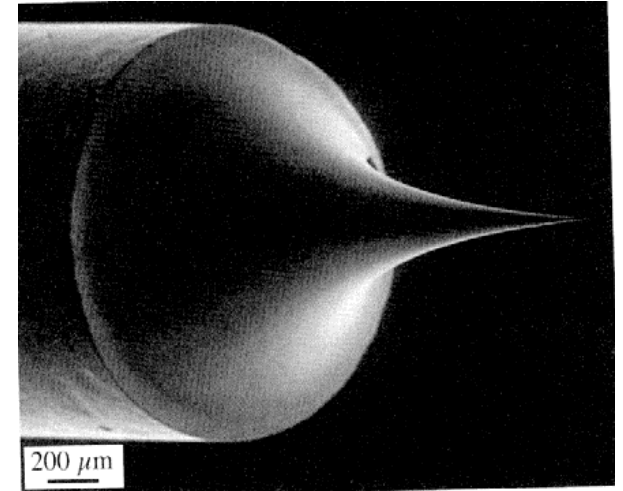
- emituje 10 x více elektronů než W
- životnost rok



Autoemisní zdroje

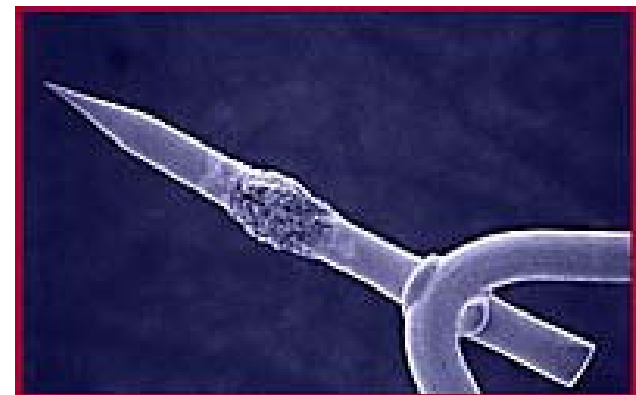
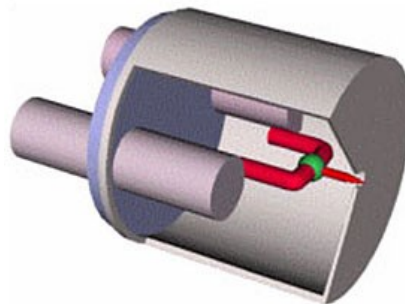
Autoemise (studená emise)

- vyvolaná silným elektrickým polem
- studené W vlákno vyleptané do tvaru hrotu proti hrotu – elektroda s kladným napětím → kolem hrotu el. pole → vytrhává elektrony z povrchu hrotu
- nevýhoda - vysoká hodnota vakua



Schottkyho zdroj

- velikost, jas, životnost
- větší stabilita než chladný emisní zdroj

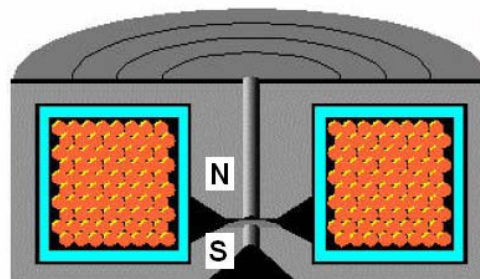
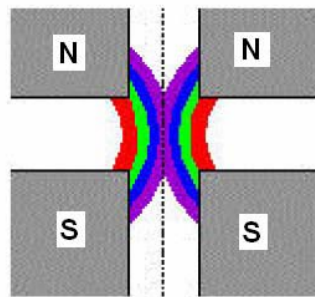


Srovnání jednotlivých zdrojů elektronů

	Schottky	Chladný zdroj	LaB6	Wolfram
Velikost zdroje (nm)	15	3	10^4	$> 10^4$
Rozsah energie (eV)	0,3 - 1,0	0,2 - 0,3	1,0	1,0
Životnost	> 1rok	> 1rok	1000 h	100 h

Elektromagnetické čočky

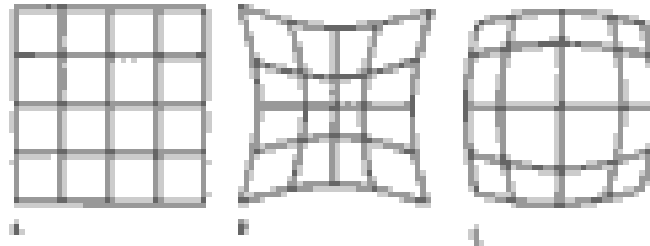
- prstence z velmi čistého, měkkého železa zasazené v cívkách
- soustava čoček je obvykle tvořena jednou nebo dvěma kondenzorovými čočkami a objektivovou čočkou
- slouží pouze jako spojky
- pracují ve vakuu
- zvětšení lze měnit změnou proudu procházejícího cívkami



Vady elektromagnetických čoček

Sférická vada

- neschopnost čočky zaostřovat všechny paprsky vycházející z bodového zdroje opět do jednoho bodu
- důsledek - zvětšení v krajích obrazu je jiné než v jeho středu
- korekce pomocí clony



Chromatická vada

- vzniká v důsledku rozdílných energií elektronů ve svazku
- korekce stabilizací urychlovacího napětí

Osový astigmatismus

- způsoben nesymetrií magnetického pole
- zdroj astigmatismu - nečistoty na vnitřních plochách mikroskopu
- korekce stigmátorem

Detekce sekundárních elektronů

Potřebné vlastnosti detektoru:

Vysoká citlivost (malý signál 1pA – 1nA)

Široký dynamický rozsah (signál se mění bod od bodu v rozpětí >1:100)

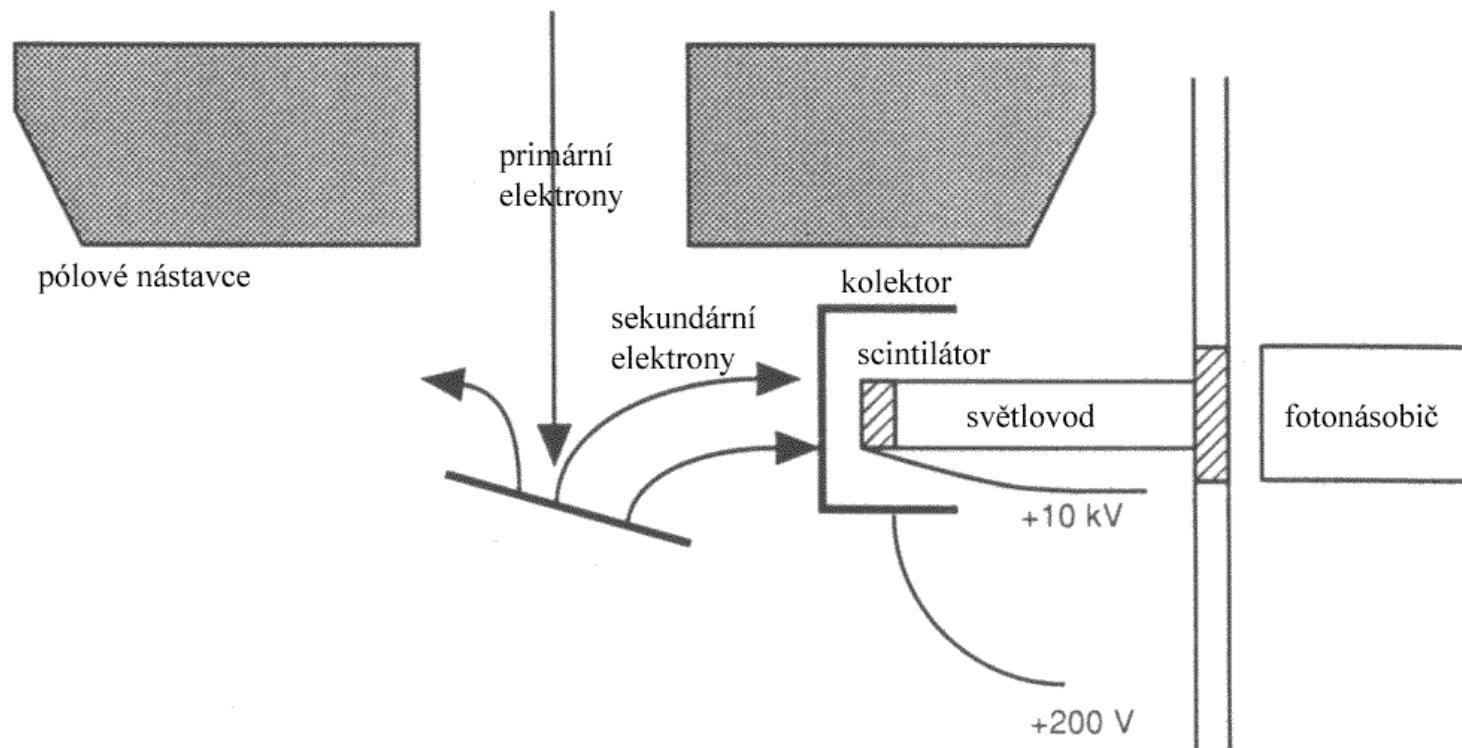
Účinnost (limituje kvalitu obrazu)

Velikost (při velkých zvětšeních – malá pracovní vzdálenost – co nejbližší emg. čočkám)

Odolnost, cena, životnost

Everhart-Thornleyův detektor

- nejčastěji využívaný
- scintilátor uvolní záblesk světla → na přední straně scintilátoru tenký kovový film (potenciál 10 kV urychlí dopadající elektrony) → světlo jde světlovodem → komoru SEM opustí křemenným okénkem
- mimo vakuum – fotonásobič (převéde světelný signál na elektrický a zesílí ho)



Detektor zpětně odražených elektronů

Everhart-Thornleyův detektor

- jiné uspořádání
- scintilátor připevněn na okraji pólových nastavců poslední elektromagnetické čočky

Polovodičový detektor

- využívá P-N přechod nebo Schottkyho diodu

Pozorování a záznam obrazu TEM

- obraz zaznamenáván pomocí **digitálních CCD kamer**
- jde o přímý přenos obrazu v digitální podobě na obrazovku monitoru počítače pomocí detektoru
- ideální detektor elektronů by měl být schopen detekovat elektronový obraz bez degradace jeho rozlišení a přidání šumu, měl by mít velký počet pixelů, široký dynamický rozsah a výbornou linearitu; detektor by měl zaznamenat obraz během několika vteřin
- typy CCD kamer - Morada a KeenView

Pozorování a záznam obrazu TEM

Morada

- vysokorozlišovací CCD kamera
- 11 MPx
- expoziční čas: 1 ms – 60 s
- 10 snímků za sekundu

KeenView

- v ose elektronového svazku
- rozlišení: 1280x1024
- expoziční čas: 100 μ s – 160 s



Vakuový systém

Vnitřní prostor mikroskopu, ve kterém se pohybují elektrony musí být vakuovaný. Důvodem je snaha zabránit náhodným srážkám urychlených primárních elektronů s molekulami vzduchu, které by vedly ke změnám jejich energie a směru pohybu. Na dosažení pracovního vakua minimálně 10^{-3} Pa musí být mikroskop vybaven dostatečně výkonnými vývěvami. Kvalitu vakua sleduje několik měrek a celý proces čerpání vzduchu je řízen automaticky.

Vakuový systém

Rotační vývěva - používá se pro vyčerpání průchodové komory při výměně vzorku, je schopna snížit tlak na hodnotu 10^{-1} Pa.

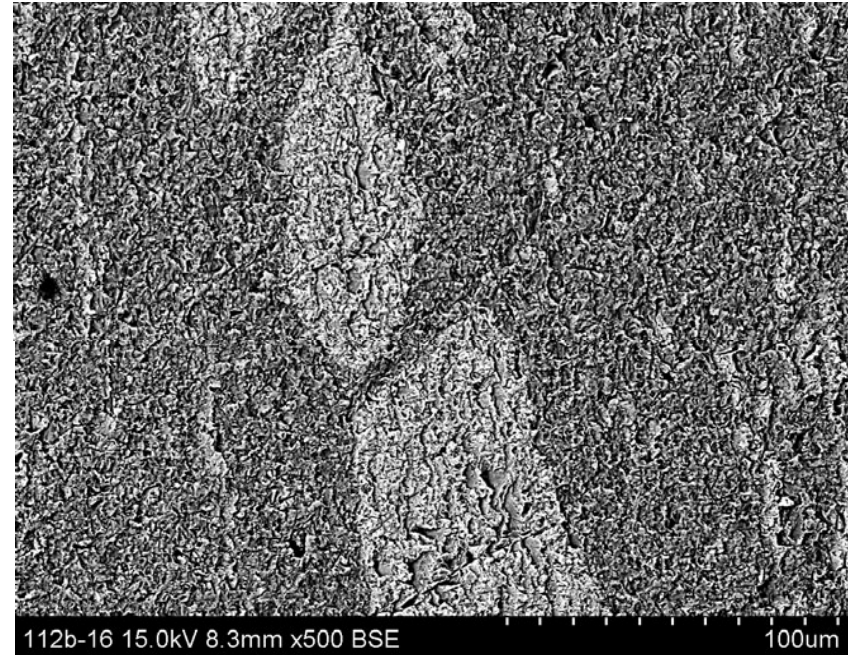
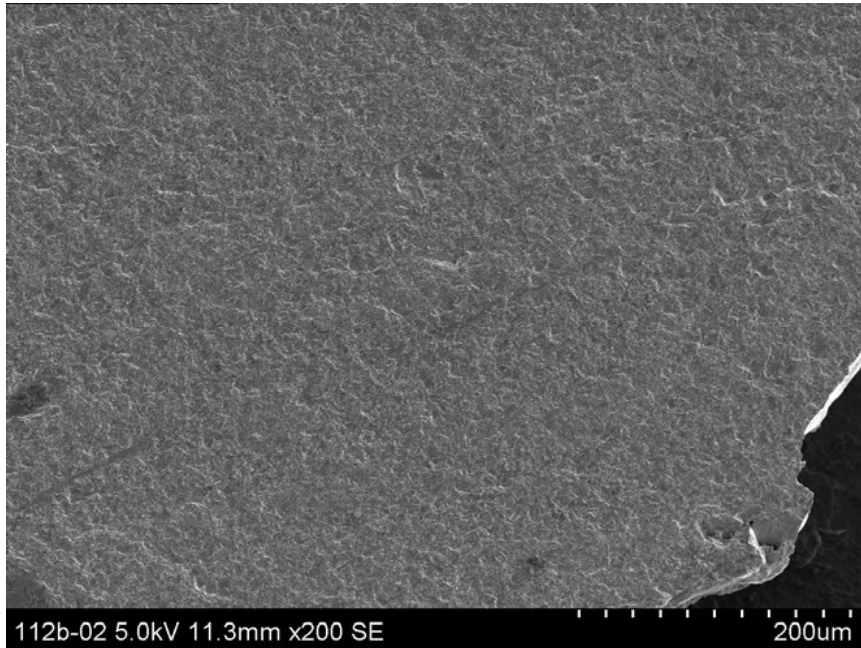
Difúzní vývěva - snižuje tlak na 10^{-3} Pa

Iontová vývěva

Turbomolekulární pumpa – zajišťuje hodnotu vakua 10^{-7} Pa.

Režimy měření v SEM

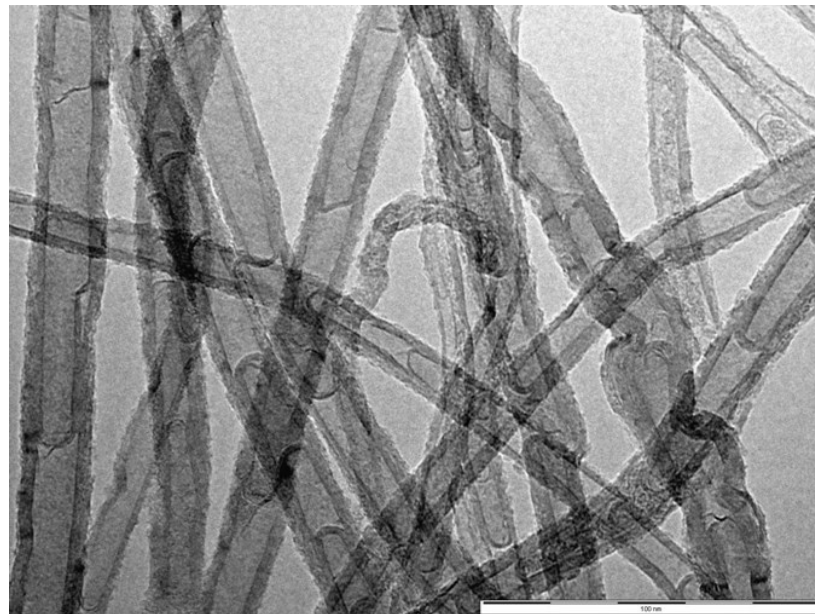
Měření v módu sekundárních nebo zpětně odražených elektronů.



Režimy měření TEM

Světlé pole

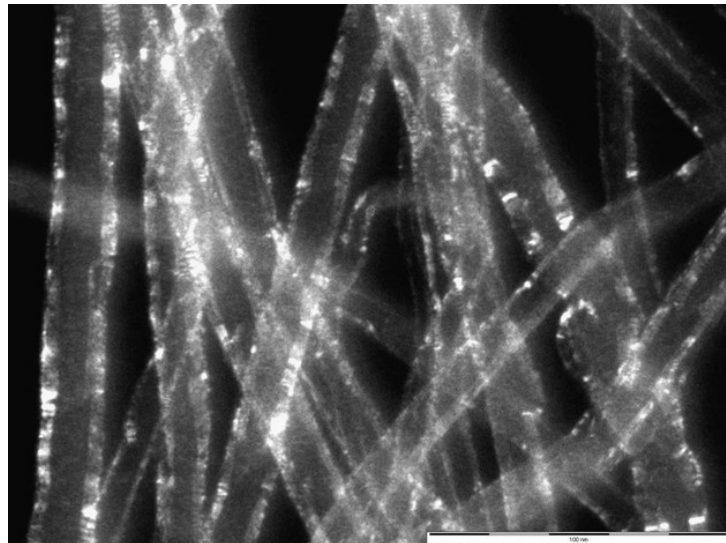
- obraz tvoří paprsky přímo procházejícím preparátem
- ostatní paprsky jsou odcloněny aperturní clonou



Režimy měření TEM

Temné pole

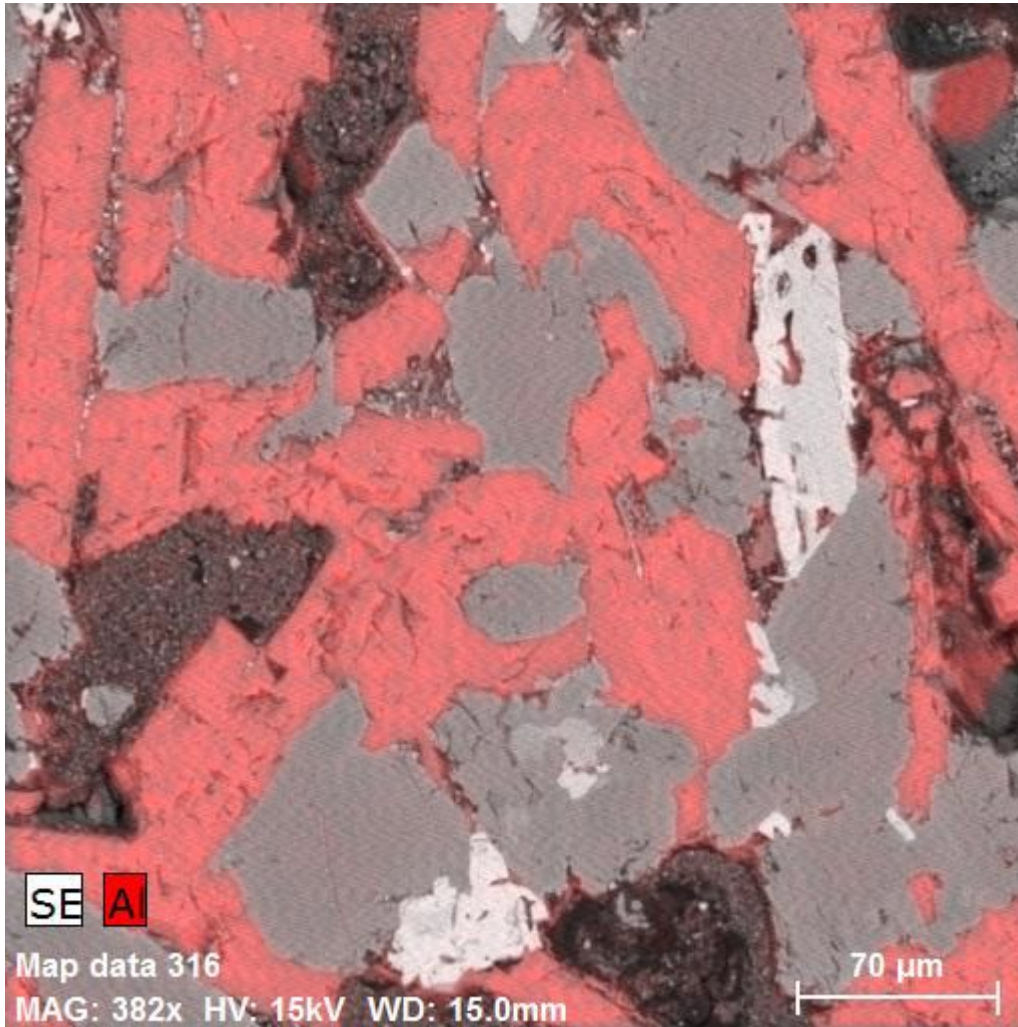
- aperturní clona je vysunuta tak, aby propustila pouze paprsky procházející difrakčními maximy



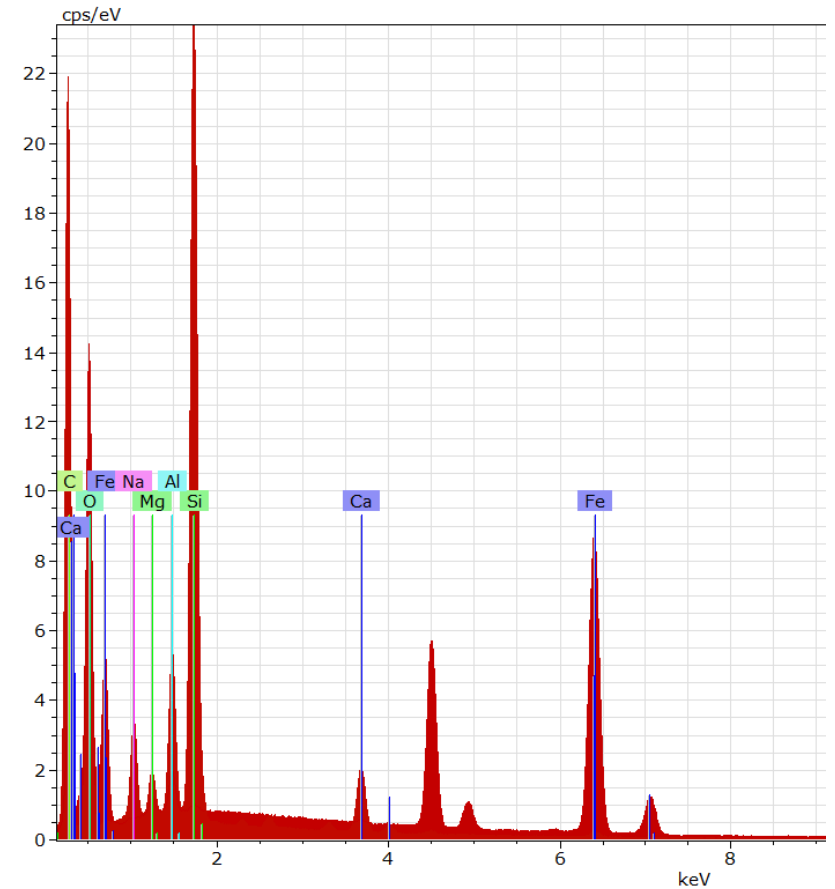
Přídavná zařízení

- elektronový mikroskop může být vybaven analyzátozem, který provádí rozklad rtg záření podle energie (Energiově disperzní analyzátor – EDS) nebo podle vlnové délky (Vlnově disperzní analyzátor – WDS)
- nositel informace o chemickém složení je charakteristické rtg spektrum
- výstupem z EDS/WDS analýzy - spektrum četnosti rentgenového signálu

EDS metoda



Prvkové mapování



Píky odpovídají určitým prvkům a jejich výška je úměrná koncentraci daného prvku ve vzorku

Porovnání WDS a EDS metod

WDS

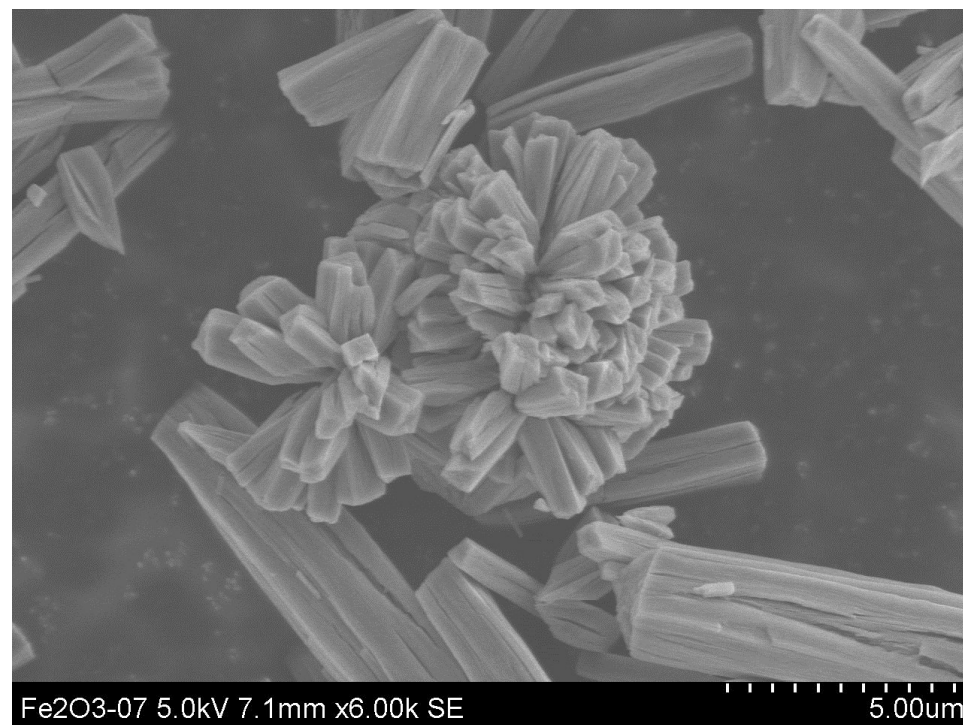
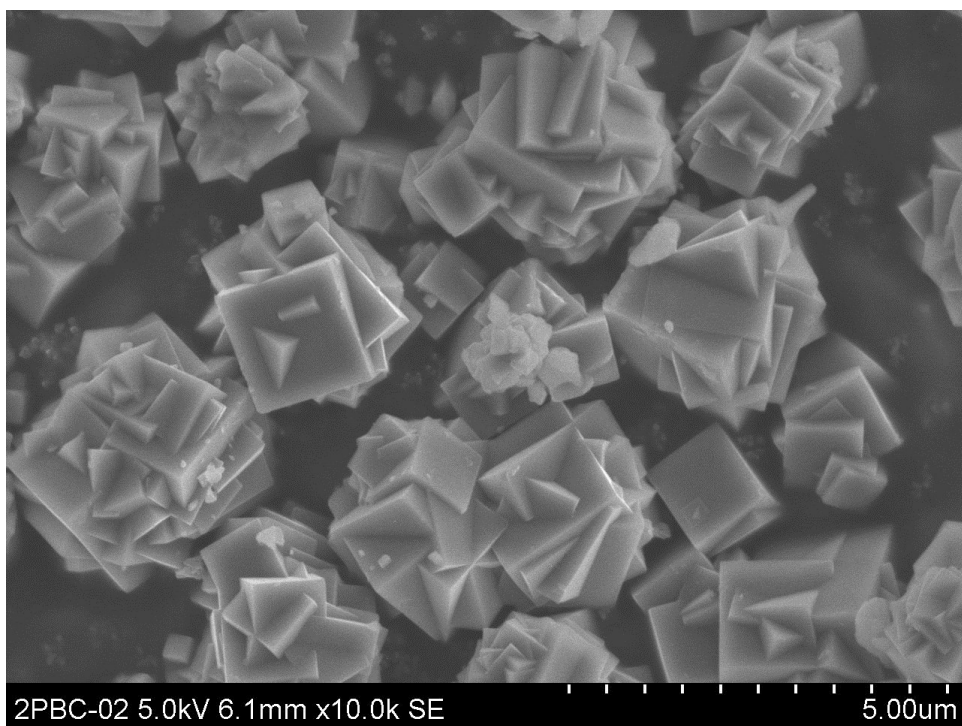
- vysoké rozlišení (2–6 eV)
- nižší účinnost spektra (pomalejší)
- nutná vysoká energie svazku
- nákladné zařízení

EDS

- nízké rozlišení (130–155 eV)
- vysoká účinnost spektra (rychlejší)
- nízká energie svazku není problém
- méně nákladné zařízení

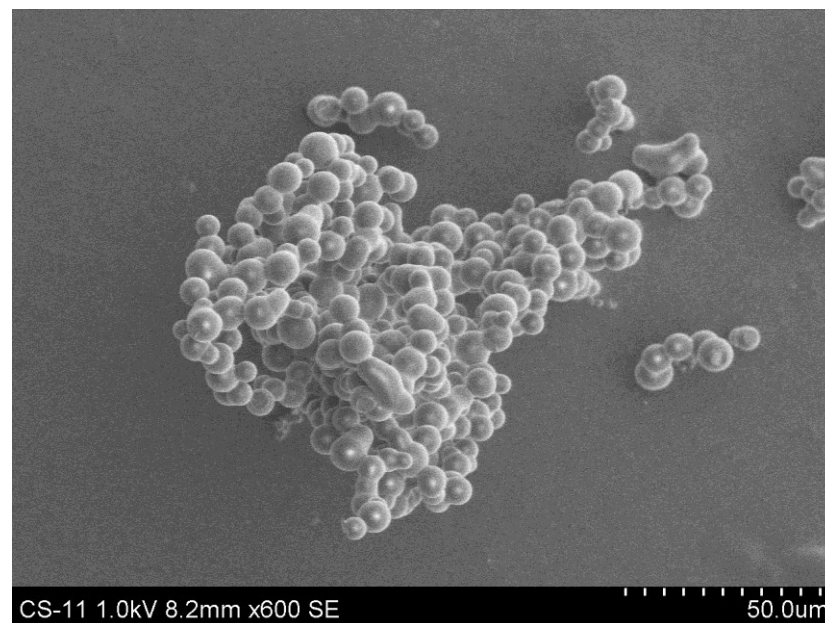
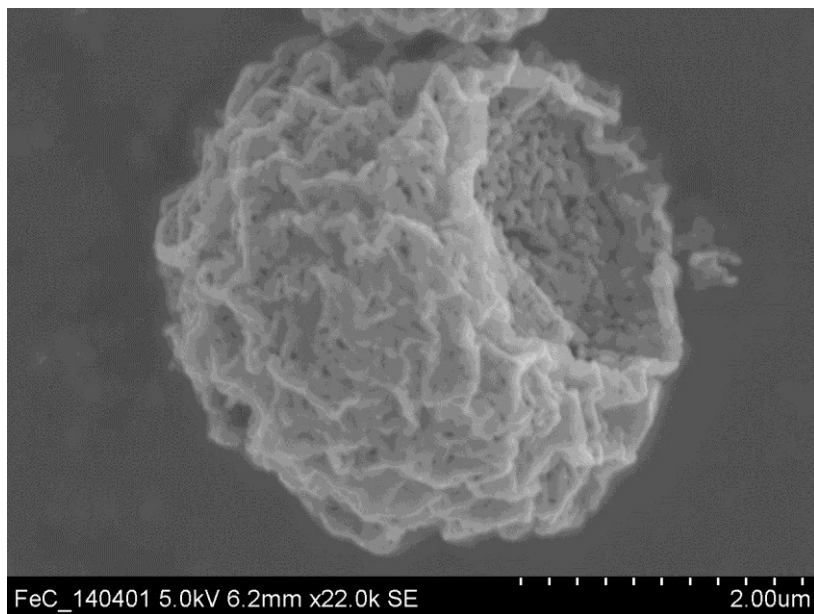
Výstupy ze SEM

Rozměry (velikost a průměr
částic, délka
nanotrubiček,...)



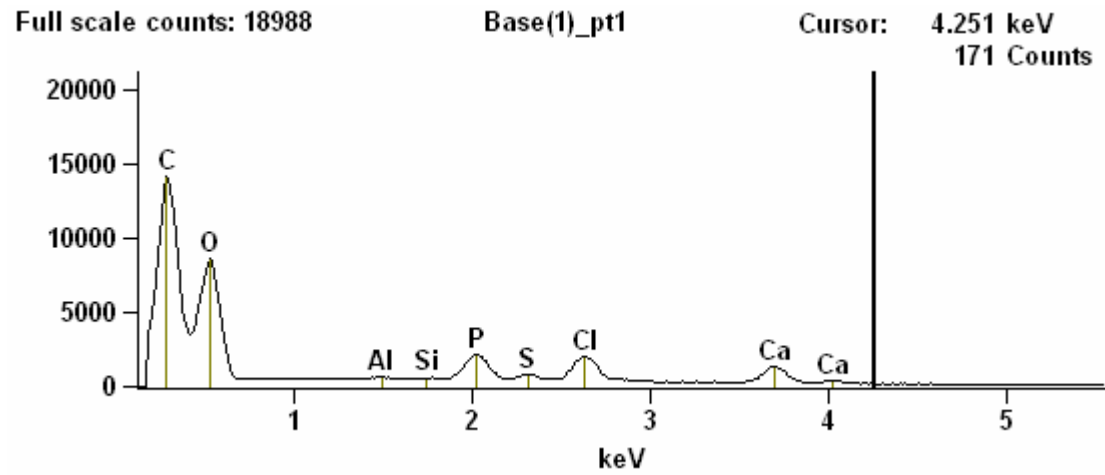
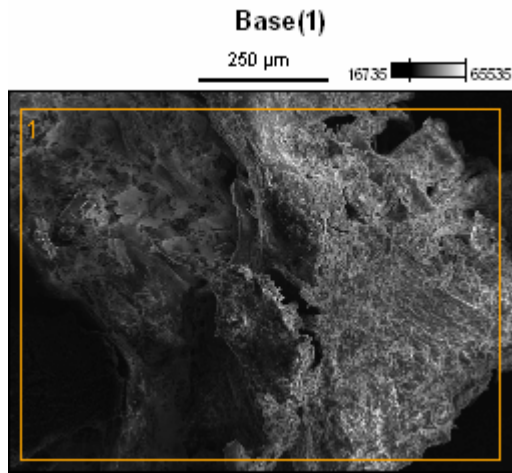
Výstupy ze SEM

Studium povrchů a struktur



Výstupy ze SEM

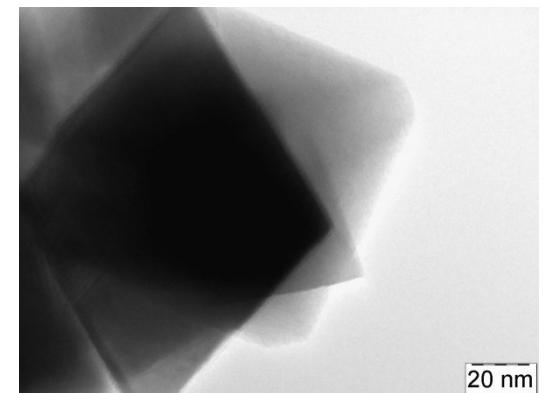
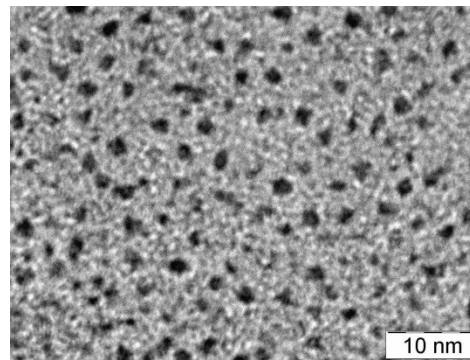
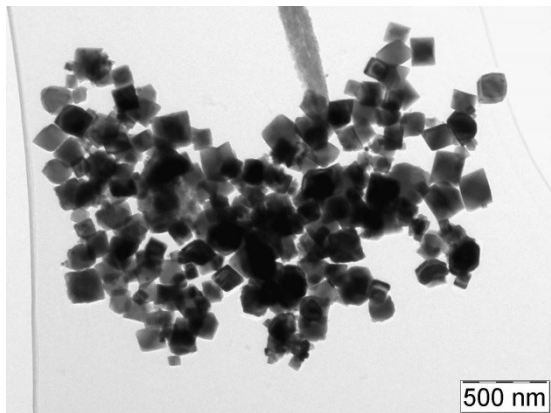
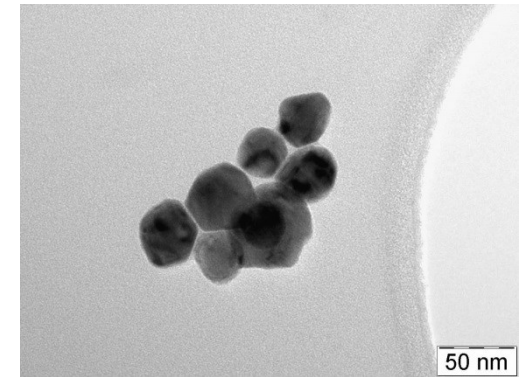
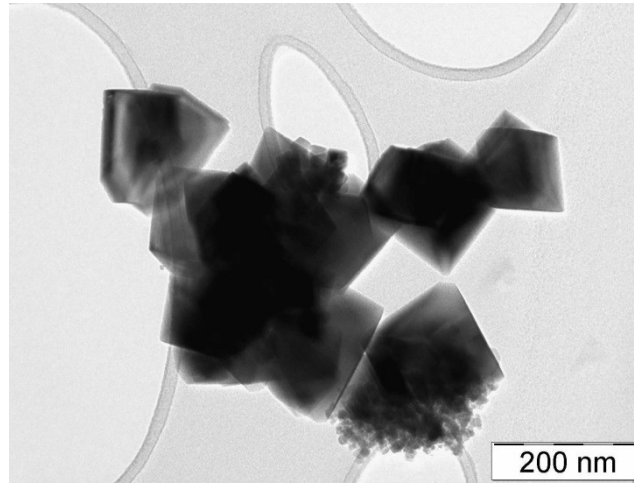
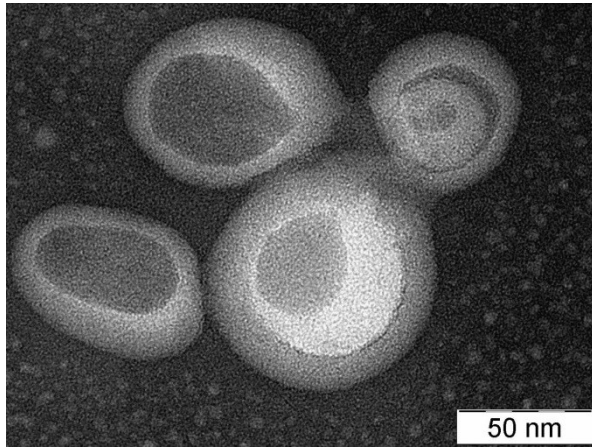
Prvková spektra



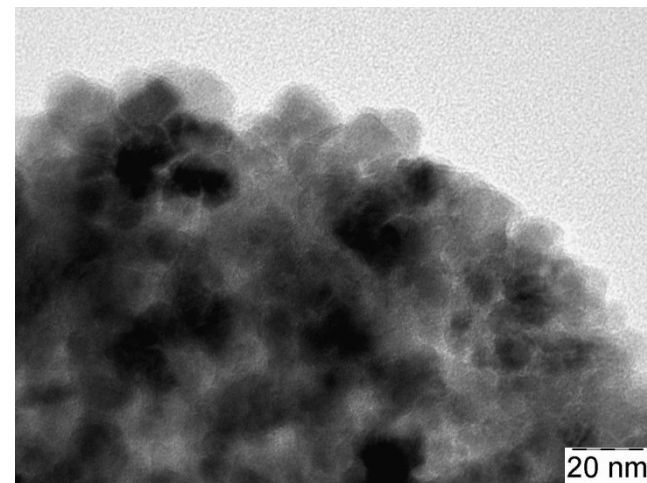
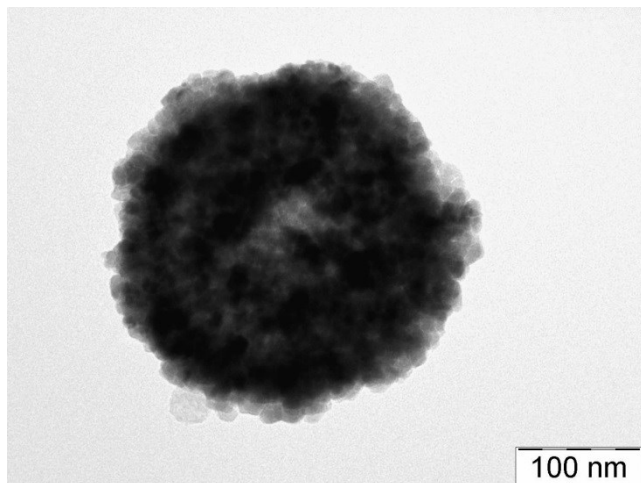
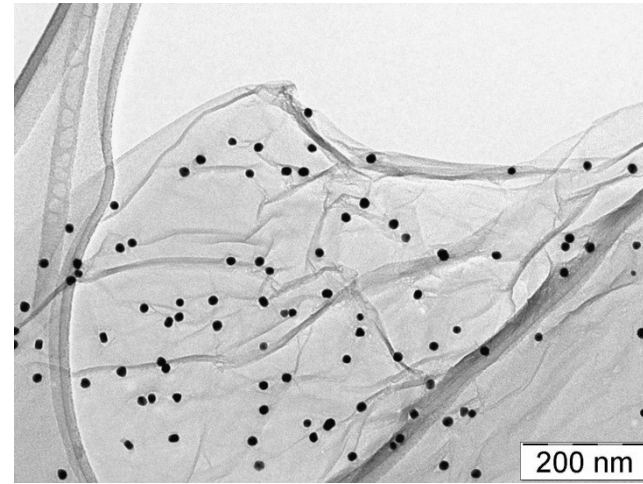
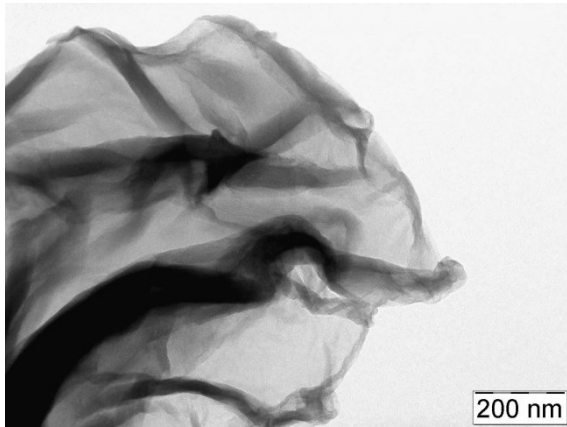
Možné výstupy z TEM

- Rozměry
- Morfologie
- Identifikace obalení částic
- Určení krystalového/amorfního charakteru
- Určení fázového složení

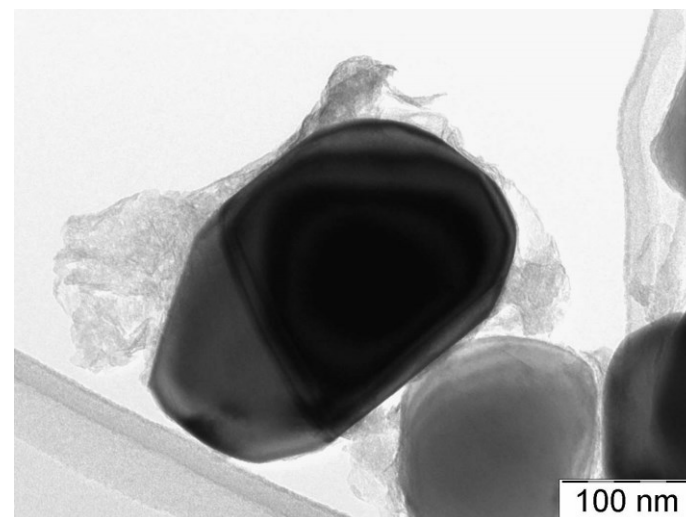
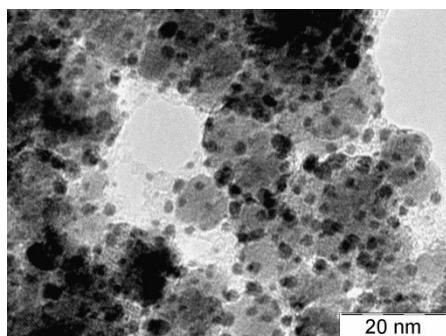
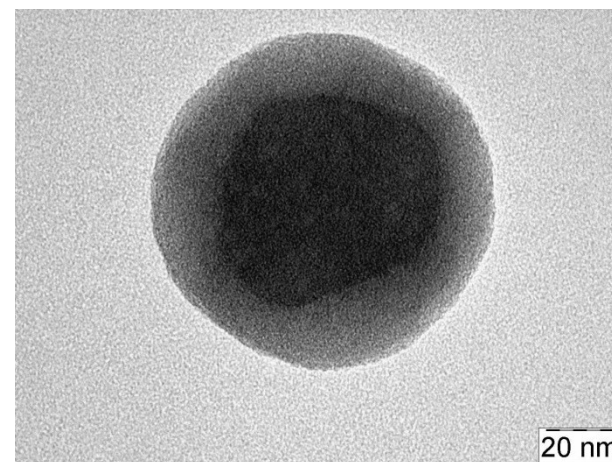
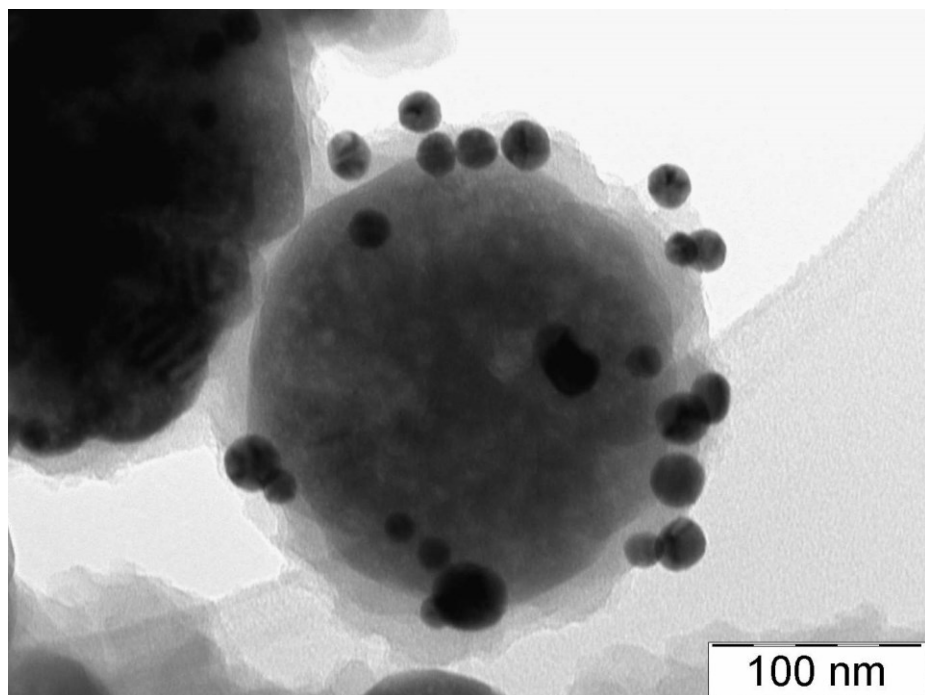
Rozměry



Morfologie



Obalení částic (slupky)



Určení fázového složení

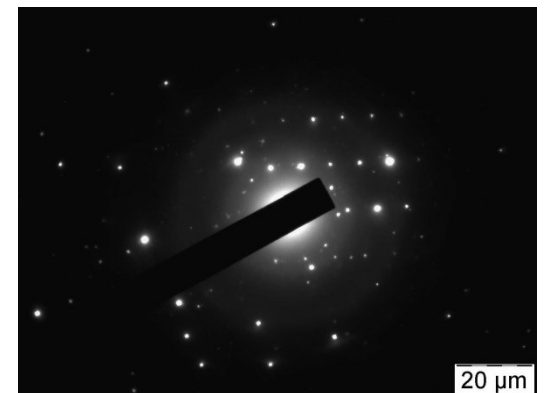
Je-li vzorek krystalický, dochází na příhodně orientovaných krystalových rovinách k difrakci elektronů. Vznikají interferenční maxima a minima. Maxima se projevují jako světlé body na stínítku. To jak se difrakce zobrazí na stínítku, přímo souvisí s typem a uspořádáním krystalové mřížky. Úhel, pod kterým dochází k difrakci, určíme podle Braggova zákona:

$$2d_{hkl} \sin \alpha = n \lambda$$

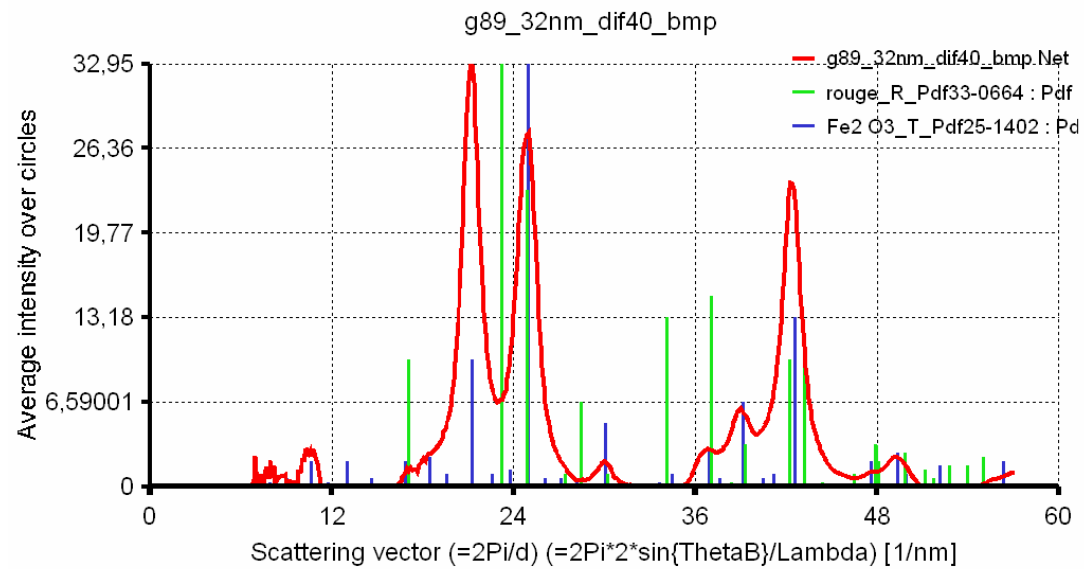
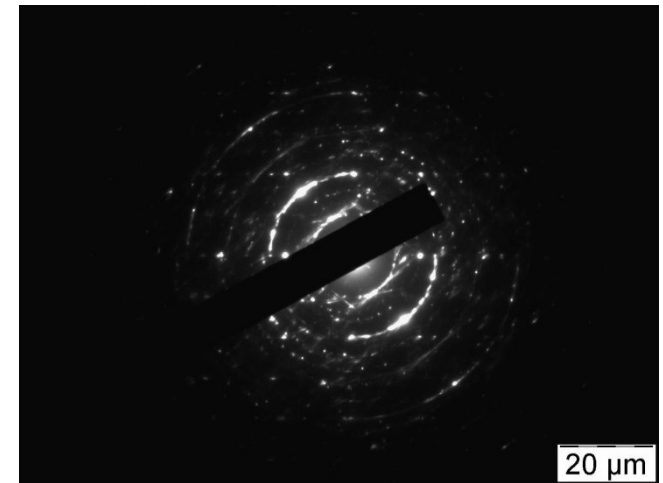
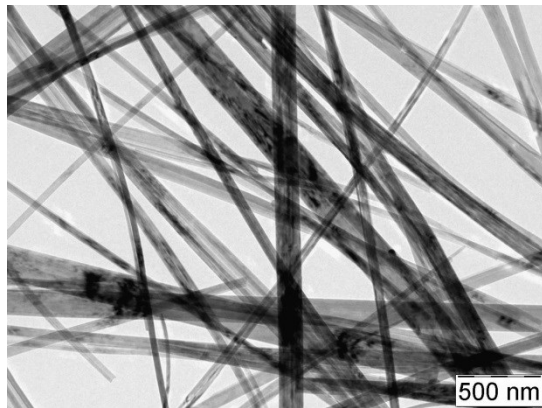
kde d_{hkl} je vzdálenost mezi difrakčními rovinami v krystalové mřížce, α je úhel mezi směrem dopadajícího záření a difrakčními rovinami, λ je vlnová délka a n řád interference.

TEM jako difraktograf:

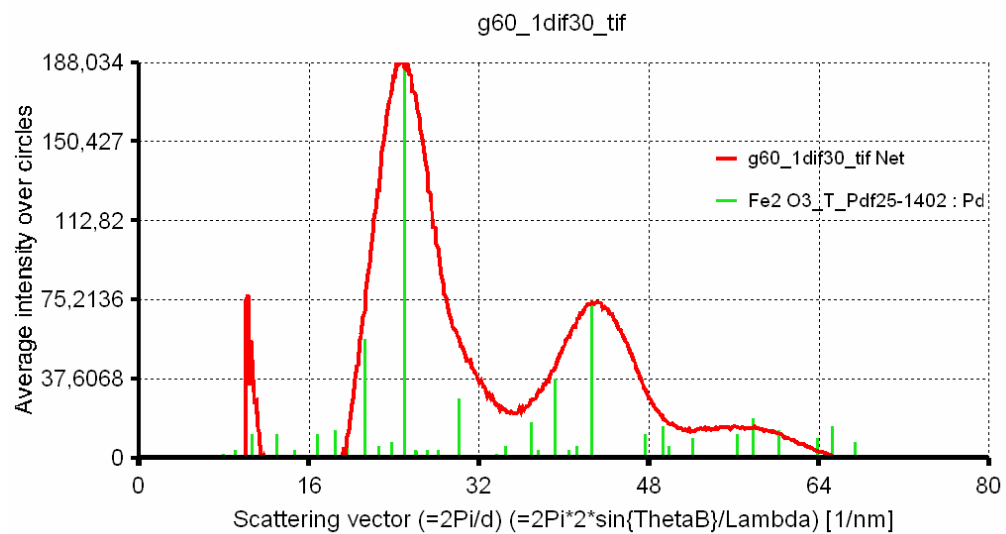
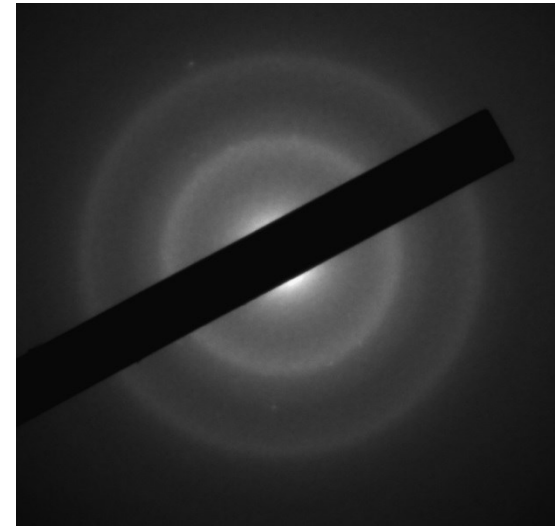
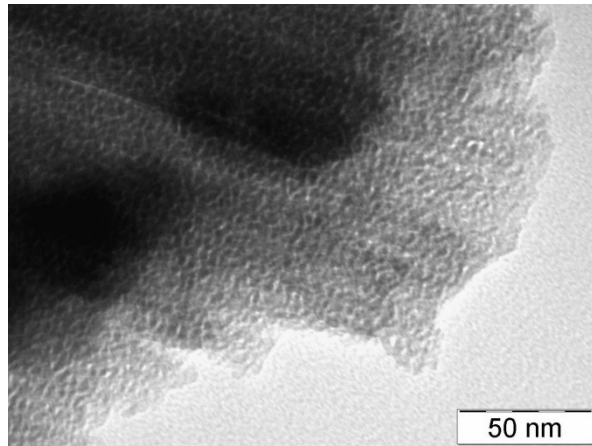
1. pro identifikaci krystalů, 2. pro stanovení orientace krystalu



Potvrzení krystalového/amorfního charakteru



Potvrzení krystalového/amorfního charakteru



Příprava vzorků pro SEM

Požadavky na vzorek:

- na jeho povrchu by se neměly vyskytovat cizorodé částice, např. prach
- stabilní ve vakuu
- stabilní při ozáření elektronovým paprskem
- schopnost produkovat dostatečné množství sekundárních elektronů
- při expozici by nemělo docházet k nabíjení vzorku

Příprava vzorků pro TEM

Požadavky na vzorek:

- nesmí obsahovat vodu, protože v mikroskopu je vysoké vakuum a z mokrých preparátů by se voda bouřlivě uvolňovala (to by vedlo k degradaci vzorku, ztěžovalo práci urychleným elektronům, které by se srážkami s molekulami vody brzdily)
- tloušťka vzorku < 100 nm, silnějšími vzorky elektrony neprojdou a pokud ano, je obraz zatížený značnou chromatickou vadou a nelze jej zaostřit
- velikost vzorku – 3 mm v průměru

Zvýšení povrchové vodivosti preparátu

K eliminaci nabíjecích jevů se proto preparát pokrývá vrstvičkou kovu o tloušťce cca 10-20 nm, která má za úkol odvést negativní náboj.

Nejčastěji se používá zlato, platina nebo slitina platiny a paládia.

Vzorek lze pokovit

- vakuovým napařováním
- iontovým naprašováním
- impregnací

Kontrastování

Kontrast lze zvýšit : zmenšit objektivovou clonu

snížit urychlovací napětí

zvýšit tloušťku řezu (má i negativa)

- nejčastěji používaná kontrastovací činidla: octan uranylu a citrát olova

Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM)

- rozlišení lepší než 2\AA (0,2 nm)
- vyšší urychlovací napětí (nad 300 kV)
- použití apertury s velmi malým průměrem
- náklon vzorku tak, aby umožnil průchod elektronového svazku podél uspořádaných atomů

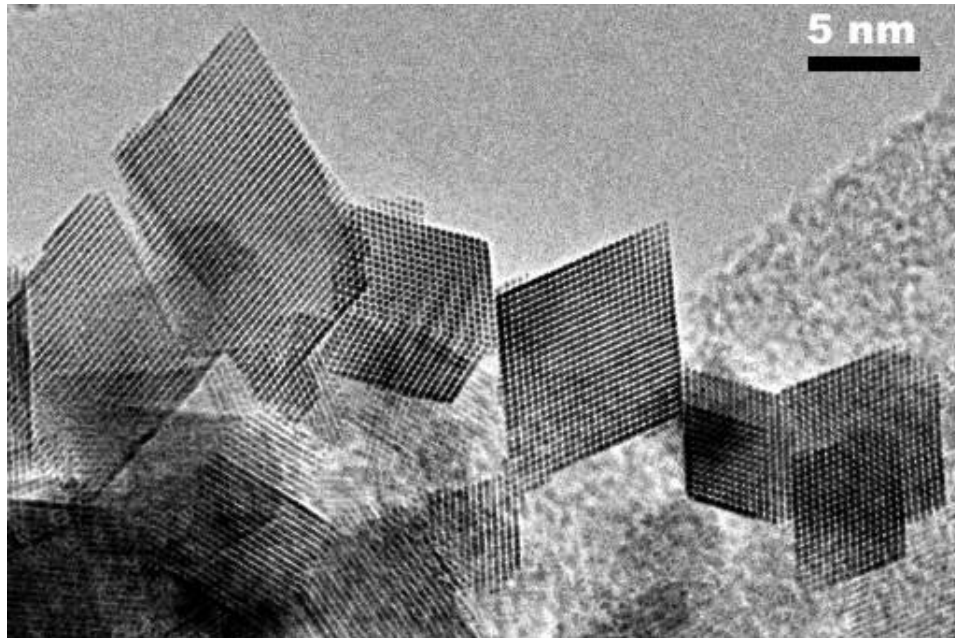
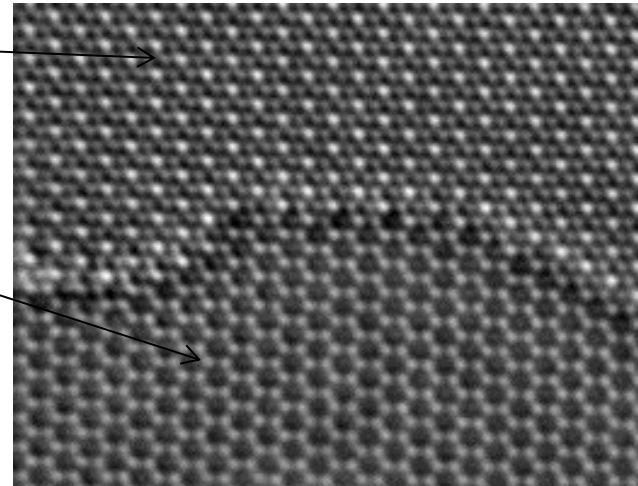
Umožňuje zobrazení:

- atomů/ atomárních sloupců
- strukturních defektů krystalové mřížky
- nanokrystalů v amorfní matici
- difuze atomů (např. dopování)
- uhlíkových nanostruktur (grafen, nanotrubky) s atomárním rozlišením

(HRTEM) výstup

C multivrstva

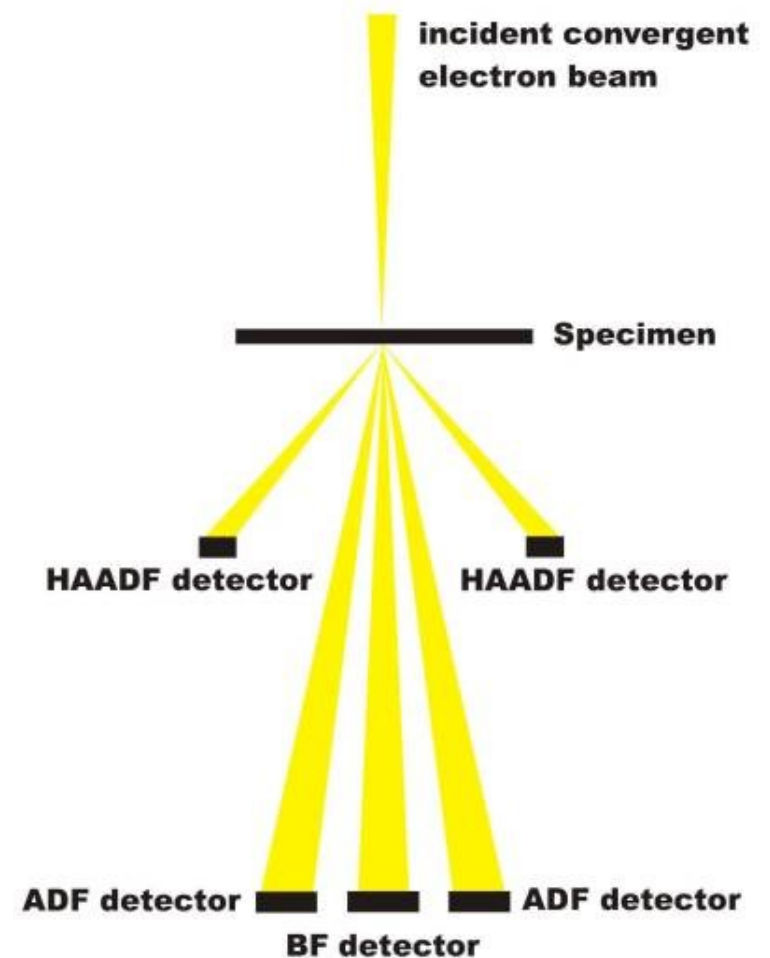
grafen



monokrystaly $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$

STEM – Scanning TEM

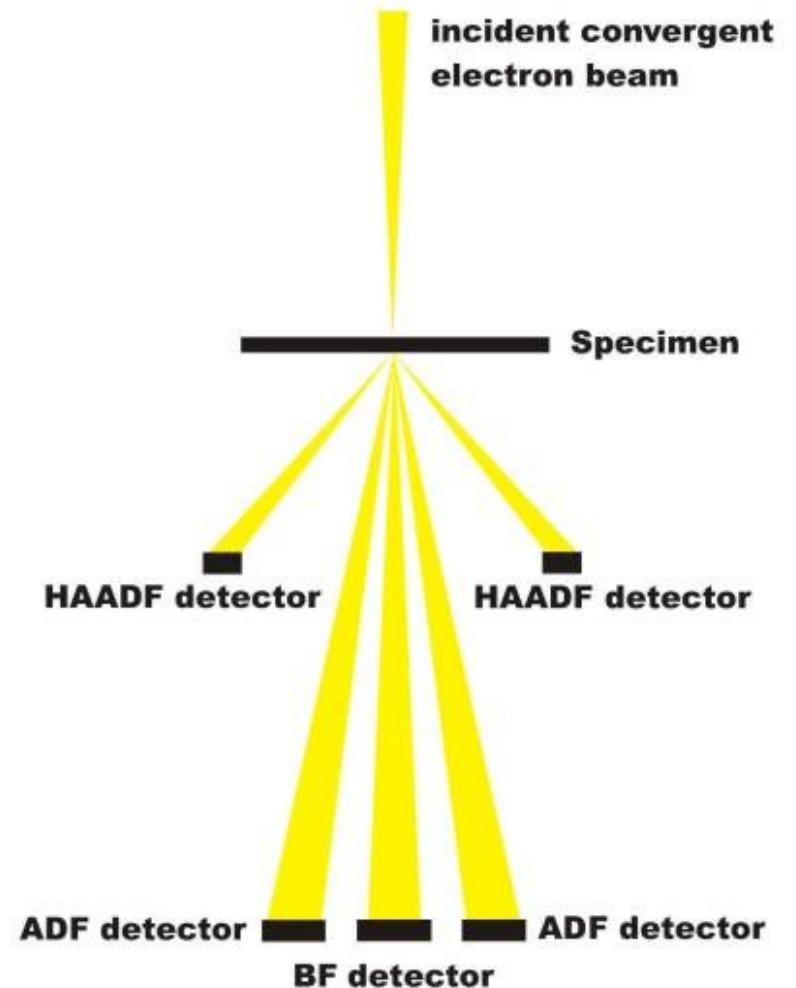
- po vzorku rastrováno elektronovým svazek fokusovaným do bodu
- signál z jednotlivých míst zaznamenáván detektory (podobně jako v SEM)



STEM – Scanning TEM

Různé detektory:

- BF (Bright field) – e^- prošlé (< 10 mrad)
- ADF (Annular dark field) – rozptýlené e^- (10 – 50 mrad)
- HAADF (High Angle ...) – nekoherentně rozptýlené e^- (Z kontrast) (> 50 mrad)

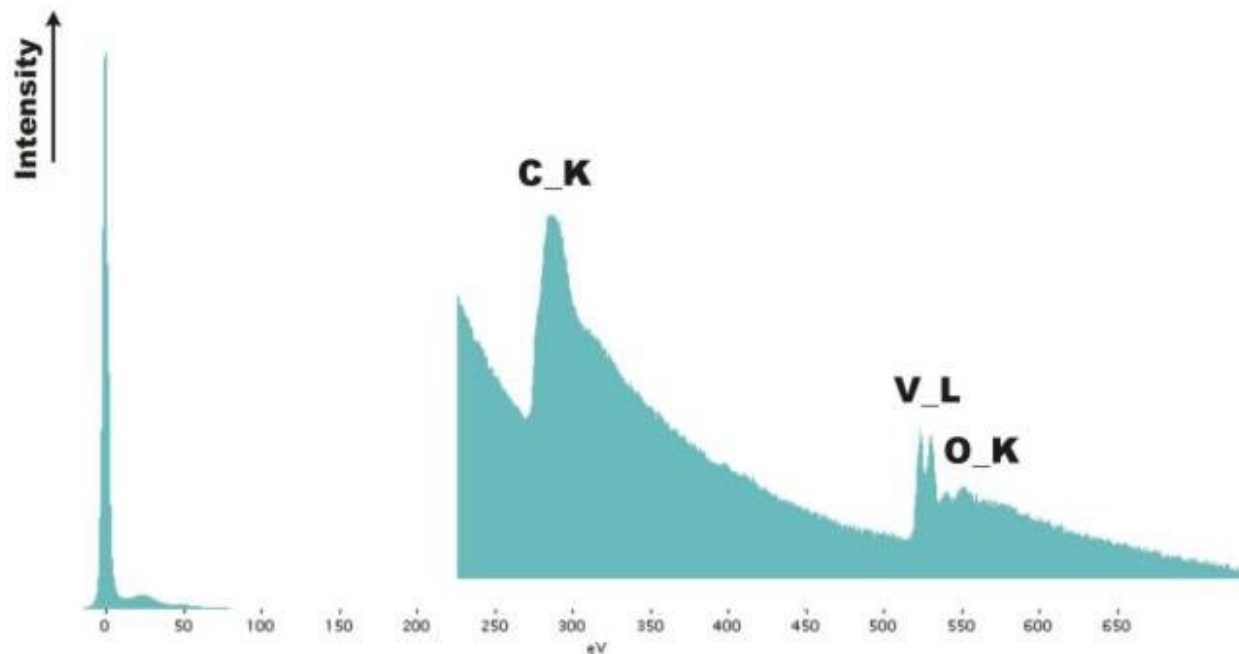


EELS – Spektroskopie ztrát energie elektronů

- prvkové složení podle úbytku energie po nepružné kolizi s elektronem vzorku
- detekuje všechny prvky
- vysoké energiové rozlišení (0,15 eV)

Tři oblasti energií:

- zero loss – někdy možné určit tloušťku vzorku
- low loss (< 100 eV) – plazmonové píky
- high loss (> 100 eV) – prvkové složení



EFTEM – Energiově filtrovaná TEM

- kombinace TEM a EELS pro zobrazení elektronů pouze z určité energiové oblasti
- obdoba mapování EDS

