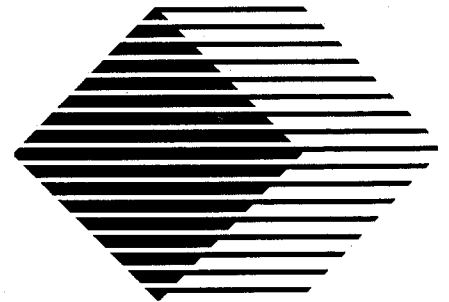


11171188

Cyfr. III

Mikroskopia elektronowa

pod redakcją
Andrzeja Barbackiego



Poznań 2007

Wydanie III poprawione i uzupełnione



Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej

Poszczególne rozdziały opracowali:

ANDRZEJ BARBACKI – rozdział 4,
 RYSZARD CZAJKA – rozdział 9
 KAROL JÓZWIAK – rozdziały 2, 7, 8
 TOMASZ KACHLICKI – rozdziały 1, 3, 5, 6

Redaktor
 RENATA LUBAWY

835693



Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

ISBN 978-83-7143-339-9

© Copyright by Politechnika Poznańska, Poznań 2003

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI POZNAŃSKIEJ
 60-965 Poznań, pl. M. Skłodowskiej-Curie 2
 tel. (0 prefiks 61) 6653516, faks (0 prefiks 61) 6653583
 e-mail: office_ed@put.poznan.pl, www.ed.put.poznan.pl

Wydanie III
 Sprzedaż publikacji:

Księgarnia Politechnik
 61-138 Poznań, ul. Piotrowo 3
 tel. (0-61) 665-2324; faks (0-61) 665 2326
 e-mail: politechnik@politechnik.poznan.pl, www.politechnik.poznan.pl

Druk: Wydawnictwo i Drukarnia UNI-DRUK s.j.



Spis treści

Przedmowa	5
Rozdział 1. Fizyczne podstawy mikroskopii elektronowej	7
1.1. Ograniczone możliwości mikroskopii świetlnej	7
1.2. Tworzenie i formowanie wiązki elektronów	7
1.3. Oddziaływanie wiązki elektronów z materią	12
Rozdział 2. Zasady mikroanalizy rentgenowskiej i jej zastosowanie w mikroskopii elektronowej	16
2.1. Wprowadzenie	16
2.2. Mechanizm wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego	17
2.3. Wykrywanie i przetwarzanie fotonów promieniowania rentgenowskiego w technice EDS	18
2.3.1. Detektor Si(Li)	18
2.3.2. Spektrum i informacja ilościowa	19
2.4. Rozdzielczość spektralna	21
2.5. Rozdzielczość mikroanalizy	22
2.6. Precyzja i dokładność	23
2.7. Techniki mikroanalizy EDS w badaniu materiałów	24
2.7.1. Wprowadzenie	24
2.7.2. Mikroanaliza jakościowa	25
2.7.3. Liniowy rozkład stężenia pierwiastków	26
2.7.4. Mapki rozkładu stężenia pierwiastków	26
2.7.5. Mikroanaliza ilościowa	27
Rozdział 3. Elektronowy mikroskop transmisyjny	30
3.1. Wstęp	30
3.2. Budowa	30
3.2.1. Kolumna mikroskopu	30
3.2.2. Układ próżniowy	34
3.2.3. Układ wysokiego napięcia	35
3.2.4. Układ sterowania	36
3.3. Działanie	36
3.3.1. Powstawanie obrazu	36
3.3.2. Obraz w jasnym polu	38
3.3.3. Obraz w ciemnym polu	40
3.3.4. Obraz wysokorozdzielczy	42
3.3.5. Obraz dyfrakcyjny	43
3.3.6. Obraz skaningowy	44
3.3.7. Mikroanaliza	44
Rozdział 4. Dyfrakcja elektronów i jej zastosowania	47
4.1. Fizyczne podstawy badań dyfrakcyjnych	47
4.2. Konstrukcja Ewalda	50
4.3. Wykorzystanie dyfrakcji elektronów w badaniach materiałów	53

4.4. Wskaźnikowanie dyfraktogramów elektronowych	53
Rozdział 5. Preparatyka w elektronowej mikroskopii transmisyjnej	58
5.1. Podział preparatów	58
5.2. Repliki bezpośrednie i pośrednie	58
5.3. Repliki ekstrakcyjne	61
5.4. Cienkie folie	64
5.4.1. Podział	64
5.4.2. Wykonywanie cienkich folii metodą pocieniania elektrolitycznego	64
5.4.3. Wykonywanie cienkich folii metodą pocieniania jonowego	69
5.4.4. Wykonywanie cienkich skrawków przez ścinanie w ultramikrotomie ...	72
Rozdział 6. Przykłady badań materiałów za pomocą TEM	73
Rozdział 7. Budowa i działanie elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM)	84
7.1. Historia rozwoju SEM	84
7.2. Zasada działania SEM	85
7.3. Kontrast w SEM	85
7.4. Głębina ostrości	87
7.5. Konstrukcja SEM na przykładzie mikroskopu Vega 5135	88
7.5.1. Zasadnicze elementy mikroskopu	88
7.5.2. Formowanie wiązki elektronów w różnych układach soczewek	91
7.5.3. Specyfikacja techniczna mikroskopu Vega TS 5135	91
Rozdział 8. Przykłady badań materiałów za pomocą SEM	93
8.1. Topografia powierzchni	93
8.2. Metalografia	97
Rozdział 9. Mikroskopia sond skanujących	101
9.1. Powstanie i rozwój mikroskopii sond skanujących	101
9.2. Skaningowy mikroskop tunelowy i jego zastosowanie w badaniu powierzchni przewodników i półprzewodników	102
9.3. Mikroskop sił atomowych i jego zastosowanie do charakteryzowania struktury powierzchniowej ciał stałych	105
9.4. Zastosowanie mikroskopów sił atomowych do badania różnych właściwości ciał stałych i struktur nanometrowych	108
9.5. Nanolitografia i manipulacje pojedynczymi atomami za pomocą mikroskopów sond skanujących	112
9.6. Podsumowanie	114
Literatura uzupełniająca	115

Przedmowa

Oddajemy w ręce czytelników nowe, poprawione i uzupełnione, wydanie podręcznika *Mikroskopia elektronowa*. Podręcznik ten, mamy nadzieję, będzie w dalszym ciągu służyć nie tylko studiującym na kierunku inżynieria materiałowa, lecz także studentom Wydziału Fizyki Technicznej oraz wszystkim interesującym się bardzo owocnymi, lecz trudnymi technikami badawczymi kryjącymi się pod tym hasłem.

W tej pozycji, z konieczności ograniczonej objętościowo, zawarliśmy tylko niektóre, naszym zdaniem najważniejsze, informacje. Do omawianych tematów włączyliśmy krótki zarys mikroskopii sond skanujących oraz mikroanalizę rentgenowską, wykorzystującą wiązkę elektronów i zazwyczaj nieodłącznie związaną z elektronową mikroskopią skaningową.

Prosimy o uwagi mogące się przyczynić do ulepszenia ewentualnego następnego wydania.

Chcemy też wyrazić podziękowanie magistrowi Wojciechowi Frąckowiakowi za znaczący wkład pracy w przygotowanie tej pozycji do druku.

Autorzy

Rozdział 1

Fizyczne podstawy mikroskopii elektronowej

1.1. Ograniczone możliwości mikroskopii świetlnej

Mikroskopia jest metodą obserwacji poszerzającą ograniczone możliwości oka ludzkiego. Oko ludzkie jest zdolne rozróżnić dwa punkty pod warunkiem, że nie leżą bliżej siebie niż 0,2 mm. Odległość ta jest zdolnością rozdzielczą oka. Przy mniejszej odległości punkty te zlewają w jedną plamkę i aby je dostrzec, konieczne jest użycie jakiegoś układu optycznego, np. soczewki (lupy). W takim przypadku wielkość dostrzeganego detalu będzie równa $0,2 \text{ mm}/P$, gdzie P jest powiększeniem. Istnieje jednak graniczna zdolność rozdzielcza układu soczewek optycznych (mikroskopu optycznego) związana z długością fali światła. Dwa punkty, które mogą być rozróżnione przez falę, nie mogą leżeć bliżej siebie niż w odległości określonej przez wzór Abby'ego:

$$d = \frac{0,61\lambda}{n \cdot \sin \alpha} = \frac{0,61\lambda}{A} \quad (1.1)$$

gdzie: λ – długość fali,

n – współczynnik załamania światła w powietrzu lub cieczy imersyjnej,

α – połowa kąta rozwarcia stożka światła przechodzącego przez obiektów,

$A = n \sin \alpha$ – apertura numeryczna.

Długość fali λ wynosi od 400 nm dla światła niebieskiego do 800 nm dla czerwonego i stąd można osiągnąć zdolność rozdzielczą 200 nm, a co za tym idzie, powiększenie około 1000-krotne. Zdolność rozdzielczą mikroskopu optycznego można zwiększyć około dwukrotnie, stosując niewidoczne dla oka promieniowanie nadfioletowe ($\lambda = 200 \text{ nm}$). Dalsze zwiększanie zdolności rozdzielczej jest możliwe przez zastąpienie światła strumieniem elektronów, z którymi jest związana fala o wyraźnie mniejszej długości.

1.2. Tworzenie i formowanie wiązki elektronów

Do utworzenia wiązki elektronów jest potrzebne źródło elektronów i pole, w którym w wyniku różnicy potencjałów elektrony zostaną przyspieszone. Źródłem elektronów jest katoda (elektrony mają ładunek ujemny) dostarczająca cząstki w wyniku termoemisji lub emisji polowej; cząstki rozpędzają się na skutek przy-

ciągania przez anodę. W anodzie znajduje się otwór, przez który przepływa utworzona wiązka. Koniecznym warunkiem powstania stabilnej wiązki jest próżnia. Przy braku próżni elektrony zderzają się z cząstkami gazu i tracą energię kinetyczną. Swobodna droga elektronu zależy od liczby napotkanych cząstek i np. przy ciśnieniu 1 Pa wynosi zaledwie 2 m. Wymagana próżnia w mikroskopie wynosi co najmniej 10^{-3} Pa i dodatkowo zabezpiecza przed wyładowaniami między katodą i anodą.

Elektrony mają podwójny charakter – cząstkowo-falowy. Masa spoczynkowa elektronu wynosi $9,1 \times 10^{-28}$ g, prawie 2000 razy mniej niż masa neutronu lub protonu (które też mają aspekt falowy, a co za tym idzie, mogą być wykorzystane w mikroskopii), dzięki czemu elektrony powodują dużo mniejsze uszkodzenie preparatu niż cięższe cząstki. Długość fali elektronów zależy od pędu, jaki osiągną przyspieszone w polu elektrostatycznym między katodą a anodą:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.2)$$

gdzie: λ – długość fali,
 h – stała Plancka = $6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s,
 $p = m \cdot v$ – pęd elektronu,
 m – masa elektronu,
 v – prędkość elektronu.

Energia kinetyczna elektronów zależy wprost od różnicy potencjałów między katodą i anodą, zwanej napięciem przyspieszającym. Po uwzględnieniu we wzorze (1.2) zależności pędu od napięcia przyspieszającego: $p = \sqrt{2m \cdot e \cdot U}$, wynikającej z równości $E_{\text{kin}} = eU = p^2/2m$, otrzymamy:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot e \cdot U}} \quad (1.3)$$

gdzie: h – ładunek elektronu,
 U – napięcie przyspieszające.

Po wprowadzeniu poprawki relatywistycznej, istotnej przy dużych prędkościach, otrzymamy równanie:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 \cdot e \cdot U \left(1 + \frac{e \cdot U}{2m_0 c^2}\right)}} \quad (1.4)$$

gdzie: m_0 – spoczynkowa masa elektronu,
 c – prędkość światła.

Gdy wstawimy liczbowe wartości m_0 , e i c , otrzymamy:

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{U(1 + 0,9788 \cdot 10^{-6} U)}} \text{ [nm]} \quad (1.5)$$

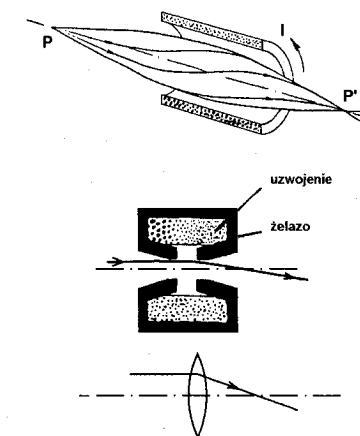
Poprawkę relatywistyczną trzeba uwzględniać dla napięć przyspieszających stosowanych we współczesnych mikroskopach elektronowych. I tak, dla napięć przyspieszających 100, 200 i 300 kV uzyskamy długość fali odpowiednio: 3,7, 2,5 i 1,97 pm; natomiast bez poprawki otrzymalibyśmy wartości odpowiednio: 3,9, 2,7 i 2,2 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

Jak widać, długość fali elektronów jest 100 000 razy mniejsza niż długość fali światła i dzięki temu jest możliwe osiągnięcie w mikroskopie elektronowym zdolności rozdzielczej 0,2 nm, a w przypadku transmisyjnej mikroskopii wysokorozdzielczej około 0,1 nm.

Aby było możliwe uzyskanie obrazu, konieczne jest formowanie wiązki elektronów, która początkowo jest rozbieżna. Elektrony są cząstkami mającymi ładunek ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ kulomba) i wiązka ulega odchyleniu w polu magnetycznym lub elektrostatycznym. Ta właściwość została wykorzystana w mikroskopii elektronowej w soczewkach, stygmatkach, układach odchylających i podobnych urządzeniach.

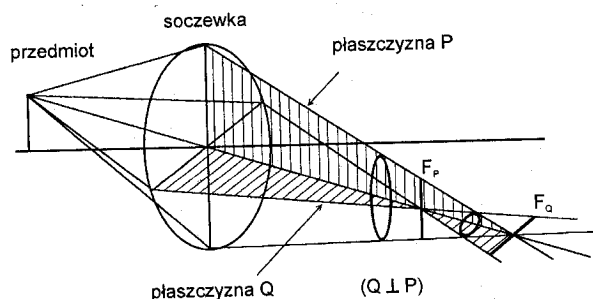
W mikroskopach elektronowych stosuje się soczewki elektromagnetyczne. Zadaniem takiej soczewki jest skupienie wiązki elektronów (rys. 1.1). W pierwszych mikroskopach były to tylko cewki z uzwojeniem, obecnie soczewki są otoczone miękkim magnetycznie żelazem i mają wewnątrz nabiegunki, które skupiają pole magnetyczne na małym odcinku soczewki i tym samym pozwalają na silniejsze odchylenie elektronów.

Zmiana natężenia prądu płynącego przez uzwojenie soczewki powoduje zmianę natężenia pola magnetycznego i tym samym zmianę kąta odchylenia wiązki elektronów. W ten sposób płynnie zmienia się ogniskowa soczewek i nie trzeba soczewek zamieniać i przesuwac ich względem siebie i preparatu, tak jak w soczewkach optycznych. Natomiast, tak samo jak w soczewkach optycznych, w soczewkach magnetycznych występują różne wady pogarszające jakość obrazu. Niektóre z tych wad można kompensować, a gdy jest to niemożliwe, dąży się do zminimalizowania ich wpływu. Ogólnie, wszystkie wady soczewek zmniejszają zdolność rozdzielczą mikroskopu elektronowego.

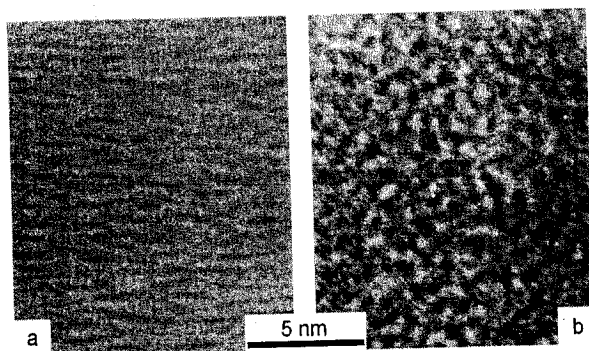


Rys. 1.1. Soczewka i bieg elektronów

Największą wadą soczewek jest **astygmatyzm** (rys. 1.2). Astygmatyzm polega na tym, że soczewka nie ma idealnej symetrii osiowej i w dwóch prostopadłych kierunkach ma różną ogniskową. Promienie biegnące przez takie punkty soczewki są skupiane w różnych punktach. Obraz utworzony przez taką soczewkę (rys. 1.3) będzie miał ostre kontury tylko w jednym kierunku (obraz w jednym z ognisk) lub będzie rozmyty równomiernie we wszystkich kierunkach (obraz pomiędzy ogniskami).



Rys. 1.2. Schemat powstawania astygmatyzmu



Rys. 1.3. Obraz: a) z astygmatyzmem, b) bez astygmatyzmu

Błąd ten można kompensować za pomocą stygmatora. Znajduje się on zawsze za soczewką i składa się zazwyczaj z 8 cewek ustawionych co 45° (w starszych mikroskopach 4 cewki co 90°) prostopadle do wiązki. Cewki przeciwległe współpracują ze sobą, odchylając elektrony. W mikroskopie elektronowym zawsze konieczne jest kompensowanie tego błędu, jednak w przypadku niektórych preparatów może to być trudne.

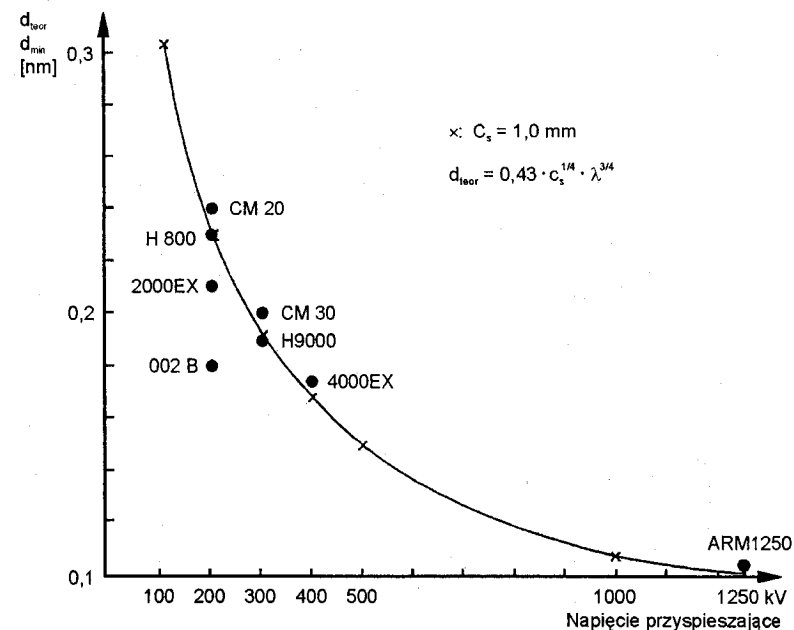
Aberracja sferyczna jest wadą polegającą na różnym skupianiu wiązki przez obszary środkowe i skrajne soczewki. Wady tej nie da się całkowicie wyeliminować i dlatego bardzo istotne jest, by wiązka przechodziła przez środkową część so-

czewki. Osiąga się to, centrując mikroskop (czyli ustawiając środki wszystkich soczewek dokładnie w jednej linii) oraz stosując przysłony o małych otworach. Znając wartość współczynnika aberracji sferycznej soczewki obiektywu (najbardziej wpływającej na jakość obrazu), można wyznaczyć teoretyczną zdolność rozdzielczą mikroskopu:

$$d_{\text{teor}} = 0,43 \cdot \sqrt[4]{C_S \cdot \lambda^3} \quad (1.6)$$

gdzie: C_S – współczynnik aberracji sferycznej,
 λ – długość fali.

Z tej zależności oraz ze wzoru (1.1) wynika, że stosując mniejszą długość fali, czyli większe napięcia przyspieszające (zależność 1.6), uzyskamy lepszą zdolność rozdzielczą. Oprócz napięcia przyspieszającego na zdolność rozdzielczą w istotny sposób wpływa współczynnik aberracji sferycznej C_S . Na rysunku 1.4 przedstawiono krzywą teoretyczną zależności (1.6) dla $C_S = 1,0 \text{ mm}$, a także wartości zdolności rozdzielczej kilku elektronowych mikroskopów transmisyjnych o różnych napięciach przyspieszających. Mikroskopy różnych producentów o takim samym napięciu przyspieszającym różnią się wartościami współczynnika C_S , co powoduje, że wartości ich zdolności rozdzielczej nie leżą dokładnie na krzywej przedstawionej na rysunku.



Rys. 1.4. Zależność zdolności rozdzielczej od napięcia przyspieszającego

Aberracja chromatyczna polega na różnym odchyleniu elektronów o różnych prędkościach. Długość fali elektronów jest rozmyta w pewnym zakresie wskutek boltzmannowskiego rozkładu energii elektronów. Jej rozmycie zależy także od rodzaju katody. Dodatkowe rozmycie jest spowodowane pewną niestabilnością napięcia przyspieszającego, a w soczewkach, w których jest odchylana wiązka po przejściu przez preparat, także stratami energii elektronów związanymi z tym przejściem. Ten ostatni czynnik jest istotny w transmisyjnym mikroskopie elektro-nowym, a jego wpływ można ograniczyć, stosując bardzo cienkie preparaty. Aber-racja ta jest w soczewkach elektromagnetycznych nieunikniona.

Innymi wadami soczewek są krzywizna pola i koma, lecz wady te w mniejszym stopniu wpływają na jakość obrazu.

1.3. Oddziaływanie wiązki elektronów z materiałem

Wiązka elektronów, padając na materię, wywołuje różne efekty. Elektrony, zde-rzając się z atomami, tracą energię kinetyczną i mogą być całkowicie zaabsorbo-wane, mogą spowodować emisję promieniowania lub ulec odbiciu od materiału, albo przeniknąć przez materiał. Energia zaabsorbowana przez materiał przemienia się głównie w ciepło. Stosunek liczby elektronów odbitych, zaabsorbowanych i przechodzących zależy od składu chemicznego i grubości preparatu. Ogólnie, ze zwiększeniem liczby atomowej Z pierwiastków wchodzących w jego skład zwięk-sza się liczba elektronów odbitych, a zmniejsza absorbowanych.

W przypadku małej grubości duża część elektronów może przeniknąć na wylot przez materiał. Elektrony wiązki tracą energię w wyniku oddziaływania z elektro-nami atomów preparatu (rozpraszanie nieelastyczne) lub bez zmiany energii zmie-niają swój kierunek na skutek oddziaływania z jądrami atomowymi (rozpraszanie elastyczne). Intensywność rozpraszania nieelastycznego zależy od grubości mate-riалу, składu chemicznego i gęstości – im większa grubość i gęstość, tym silniejsze rozpraszanie, które jest niezależne od tego, czy materiał jest krystaliczny, czy amorficzny. Intensywność wiązki elektronów zmniejszoną w wyniku rozproszenia można obliczyć ze wzoru:

$$I = I_0 \cdot \exp(-c \cdot \rho \cdot d) \quad (1.7)$$

gdzie: I_0 – intensywność wiązki padającej,
 c – stała proporcjonalna do Z/A (Z jest liczbą atomową, A masą atomową),
zależna od napięcia przyspieszającego,
 ρ – gęstość materiału,
 d – grubość preparatu.

W materiale krystalicznym występuje dodatkowo efekt koherentnego (zgodne-go w fazie) uginania wiązki na jądrami atomów należących do poszczególnych płaszczyzn atomowych, czyli dyfrakcja. Kąt ugięcia jest związany z długością fali

i odległością między płaszczyznami atomowymi, a wyznacza się go z zależności zwanej prawem Bragga lub prawem dyfrakcji:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (1.8)$$

gdzie: n – rząd ugięcia,
 λ – długość fali,
 d – odległość międzypłaszczyznowa,
 Θ – kąt ugięcia wiązki.

Kąt ugięcia (tzw. kąt Bragga) dochodzi do 3° .

Dodatkowe odchylenie wiązki elektronów może być spowodowane występo-waniem w materiale domen magnetycznych, w których wiązka jest odchylana w kierunku prostopadłym do kierunku namagnesowania o kąt ϕ :

$$\phi = \frac{Q \cdot B \cdot d}{m \cdot v} \quad (1.9)$$

gdzie: Q – ładunek cząstek,
 B – indukcja magnetyczna
 d – grubość preparatu,
 m – masa elektronu,
 v – prędkość elektronu.

Kąt odchylenia ϕ jest porównywalny z kątem Bragga.

W efekcie uginania, odchylania i rozpraszania elektronów w transmisyjnym mikroskopie elektronowym powstaje kontrast.

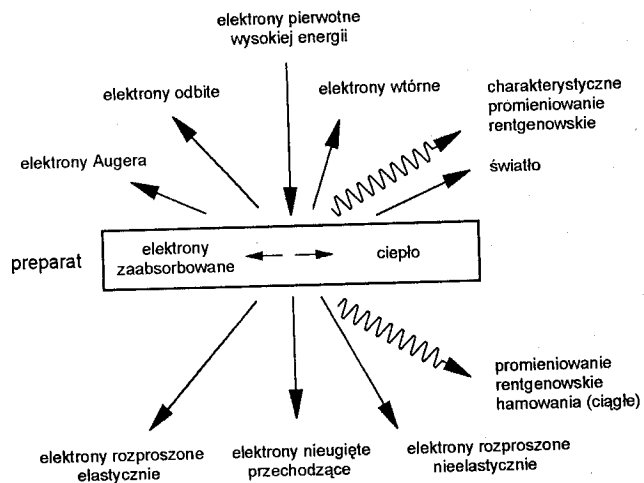
Elektrony, padając na materiał, oddziałują z elektronami atomów materiału i powodują emisję (rys. 1.5):

- elektronów odbitych,
- elektronów wtórnych,
- elektronów Augera,
- promieniowania rentgenowskiego,
- promieniowania fluorescencyjnego.

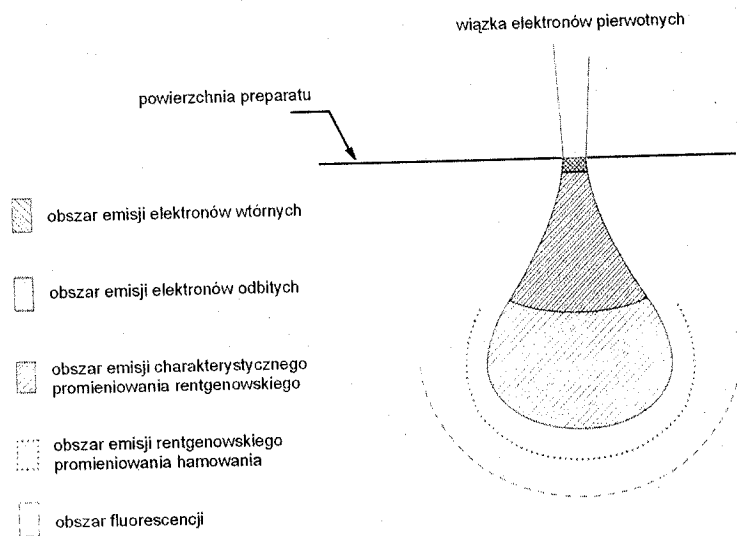
Każdy z rodzajów promieniowania jest emitowany z innej głębokości materiału i z różnej jego objętości (rys. 1.6), przy czym zawsze ze wzrostem energii wiązki pierwotnej elektronów (czyli ze wzrostem napięcia przyspieszającego) rośnie głą-bokość i objętość obszaru emisji. Także z napięciem rośnie średnica tego obszaru, która jest co najmniej kilkakrotnie większa od średnicy wiązki. Dodatkowo na głą-bokość wnikania elektronów wpływa liczba atomowa składników materiału. Ma to bardzo istotne znaczenie dla wykorzystania tych rodzajów promieniowania w ba-daniach materiałów.

Z najmniejszych głębokości są emitowane elektrony Augera – są one emitowane przez przypowierzchniową warstwę o grubości kilku atomów, czyli około 1 nm. Są to elektrony wtórne o charakterystycznej energii zależnej od rodzaju atomów roz-

praszających. Na podstawie analizy tego promieniowania można badać skład chemiczny cienkiej warstwy, a usuwając kolejno takie warstewki atomów, można określić zmiany składu w funkcji odległości od powierzchni.



Rys. 1.5. Efekty oddziaływania elektronów z ciałem stałym



Rys. 1.6. Obszary emisji promieniowania

Z większej głębokości (5–50 nm) jest emitowane promieniowanie elektronów wtórnych. Są to elektrony wybijane z orbit atomowych przez elektrony pierwotne. Intensywność promieniowania elektronów wtórnych w dużym stopniu zależy od topografii powierzchni i dzięki temu promieniowaniu można obserwować powiększony obraz tej powierzchni.

Z jeszcze większej głębokości są emitowane elektrony odbite. Są to elektrony pierwotne ulegające wstecznemu odbiciu, a intensywność ich emisji zależy głównie od liczby atomów występujących w preparacie oraz, w mniejszym stopniu niż elektronów wtórnych, od topografii powierzchni.

Emisja fotonów, czyli fluorescencja, w zakresie widzialnym zachodzi, gdy elektrony wtórne rekombinują z dziurami powstałymi w niektórych materiałach (np. tlenkach metali) w wyniku rozpraszania. Jest ona wykorzystywana w wielu urządzeniach, w tym w mikroskopach elektronowych, np. w ekranie fluorescencyjnym.

Kolejnym oddziaływaniem elektronów z materią jest emisja promieniowania rentgenowskiego – hamowania (ciągłego) i charakterystycznego. Widmo ciągłe powstaje w wyniku hamowania padających elektronów w polu elektrostatycznym jąder atomowych. Widmo to nie dostarcza żadnych informacji. Źródłem wielu informacji jest natomiast charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie. Powstaje ono w wyniku emisji energii na skutek przeskoku elektronu z wyższej orbity na wolne miejsce na niższej orbicie po elektronie wybitym przez elektron z wiązki pierwotnej. Długość fali i energia tego promieniowania zależą od liczby atomowej Z pierwiastka i nie zależą od fizycznego i chemicznego stanu materiału (zasada Mosleya). W widmie charakterystycznym jednego pierwiastka powstaje szereg linii zależnych od tego, z której orbity nastąpił przeskok elektronu. W ten sposób powstają linie promieniowania K , L , M i ewentualnie dalsze. Gdy orbity mają pod-poziomy, powstają dodatkowe linie oznaczane dodatkową literą, np. α (przykładowo linia $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$). Na podstawie analizy długości fali lub energii i intensywności tego promieniowania można określić ilościowo i jakościowo skład chemiczny materiału. Analiza ta nie jest możliwa dla najlżejszych pierwiastków – od wodoru do berylu.

Rozdział 2

Zasady mikroanalizy rentgenowskiej i jej zastosowanie w mikroskopii elektronowej

2.1. Wprowadzenie

W dosłownym znaczeniu mikroanaliza jest analizą chemiczną małej, rzędu kilku mikrometrów sześciennych, objętości próbki (co nie znaczy próbki o małej objętości), bez względu na stosowaną technikę pomiaru. W inżynierii materiałowej mikroanaliza jest powszechnie rozumiana jako rentgenowska. Mikroanaliza rentgenowska jest oparta na jednym z efektów oddziaływania elektronów z atomami analizowanego materiału – emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (rys. 1.5).

Podstawą interpretacji wyników mikroanalizy rentgenowskiej jest to, że energia (a zatem długość fali) i natężenie promieniowania charakterystycznego zależą od składu chemicznego badanej mikroobjętości próbki.

Zależnie od sposobu detekcji promieniowania rentgenowskiego rozróżnia się dwa rodzaje spektrometrów: spektrometr mierzący długość fal promieniowania rentgenowskiego (ang. *wavelength dispersive spectrometry* – w skrócie WDS) oraz spektrometr mierzący energię promieniowania rentgenowskiego (ang. *energy dispersive spectrometry* – w skrócie EDS lub *energy dispersive X-ray analysis* – w skrócie EDX). Długość fali fotonów promieniowania elektromagnetycznego jest związana z energią zależnością Plancka: $E [\text{keV}] = 12,4 / \lambda [\text{Å}]$.

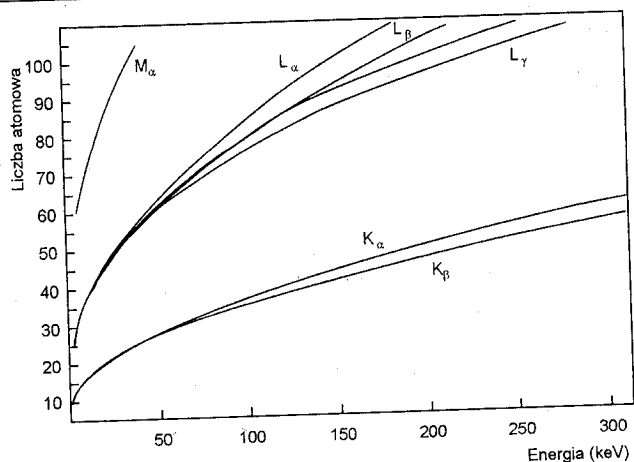
Pierwszy opis aparatury wykorzystującej emisję promieniowania rentgenowskiego do określenia składu chemicznego materiału przedstawił w pracy doktorskiej Francuz Castaing (1951 r.). Wykonał on także pionierskie pomiary mikroanalizy techniką WDS. Pierwszy komercyjny mikroanalizator wyprodukowała francuska firma CAMECA w 1958 r.; w 1959 r. uczyniła to angielska firma Cambridge Instruments Co Ltd., znana z wkładu w rozwój mikroskopii skaningowej. Pierwsze aparaty nazywano mikroanalizatorami, gdyż były to konstrukcje przeznaczone tylko do analizy chemicznej techniką WDS za pomocą statycznej wiązki elektronów. Technikę EDS rozwinięto później w USA (Fitzgerald, Keil, Heinrich, 1968 r.). I tak pierwsza instalacja półprzewodnikowego detektora krzemowego do mikroskopu skaningowego została zrealizowana przez amerykańską firmę Princeton Gamma-Tech w 1968 r. Zapoczątkowana w latach siedemdziesiątych XX wieku ewolucja mikroanalizatorów w kierunku odchylanej wiązki elektronów upodobniła je do mikroskopów skaningowych. Obecnie wszystkie produkowane mikro-

skopy skaningowe są wyposażone w porty do zainstalowania spektrometrów EDS lub/i WDS.

Charakteryzując ogólnie mikroanalizę rentgenowską (ang. *X-ray microanalysis* – w skrócie XMA lub *electron probe microanalysis* – w skrócie EPMA), należy podkreślić, że jest to najłatwiejsza metoda analizy mikroobjętości ciał stałych, których przygotowanie nie wymaga specjalnych technik. Mikroanaliza rentgenowska zaliczana jest do metod nieniszczących (próbka przed analizą nie różni się od próbki po analizie). Minimalna wykrywalność pierwiastków wynosi zwykle poniżej 0,1% wag. przy precyzji w zakresie 1÷5% analizowanego stężenia. Względny błąd pomiaru po zastosowaniu korekcji wynosi około 2% oznaczanego stężenia.

2.2. Mechanizm wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego

W tym miejscu odsyłamy czytelnika do podręczników fizyki. Tutaj przypominamy tylko, że wzbudzenie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (zwanego także promieniowaniem X) przez elektrony wiązki uformowanej w kolumnie mikroskopu polega na wybiciu elektronu z określonej powłoki atomu (zwykle K, L, M) i zajęciu zwolnionego miejsca przez elektron z wyższej energetycznie powłoki. Różnica energii elektronów na tych poziomach określa energię i długość fali charakterystycznego rentgenowskiego promieniowania elektromagnetycznego. Zakres długości fali promieniowania rentgenowskiego wynosi 0,7÷110 Å. Określenie „charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie” pochodzi stąd, że energia poziomów energetycznych elektronów jest zróżnicowana, lecz charakterystyczna dla atomów danego pierwiastka. Energia określonej linii promieniowania charakterystycznego zmienia się monotonicznie z liczbą atomową pierwiastka. Zależność ta, sformułowana przez Mosleya (1913 r.), jest wyrażona zapisem: $E = [C_1 (Z - C_2)]^2$, gdzie E – energia linii, np. $K\alpha$, Z – liczba atomowa pierwiastka emitującego promieniowanie, C_1 i C_2 – stałe (rys. 2.1). Oznaczenie linii spektralnych oprócz nazwy pierwiastka zawiera symbol powłoki, z której został wybit elektron – duża litera alfabetu łacińskiego, oraz powłoki, którą inny elektron opuścił, żeby zająć zwolnione miejsce – mała litera alfabetu greckiego określająca „odległość” tych dwu powłok (różnicę głównych liczb kwantowych). Przykładowo zapis $K\alpha$ oznacza, że elektron został wybity z powłoki K, a elektron, który zajął jego miejsce, pochodzi z sąsiedniej powłoki L, a $K\beta$ wskazuje, że wolne miejsce na poziomie K zajął elektron z powłoki M. Niewielkie zróżnicowanie energii elektronów powłoki związane z orbitalami jest przyczyną wielości bliskich linii spektralnych, stąd w oznaczeniach pojawiają się indeksy cyfrowe, np. α_1 , α_2 . W mikroanalizie wykorzystuje się linie serii K, L, M. Ze względu na rozdzielczość spektralną metody EDS linia $K\alpha$ zawiera dublet linii $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$. Najbardziej przydatne są linie $K\alpha$ i $L\alpha$ ze względu na ich największe natężenie, np. stosunek natężeń linii $K\alpha/K\beta = 5$.



Rys. 2.1. Zależność odkryta przez Mosleya

Emisji promieniowania charakterystycznego towarzyszy nieodłącznie rentgenowskie promieniowanie ciągłe, będące efektem hamowania elektronów wiązki w polu elektrostatycznym jąder atomów próbki. Promieniowanie to określa się jako „ciągłe”, gdyż długości fal jego fotonów tworzą continuum. Promieniowanie ciągłe nie jest wykorzystywane w mikroanalizie rentgenowskiej, stanowi główny składnik tzw. tła i utrudnia identyfikację słabych linii promieniowania charakterystycznego. W procedurze obliczeń ilościowych impulsy tła odejmuje się od impulsów pików.

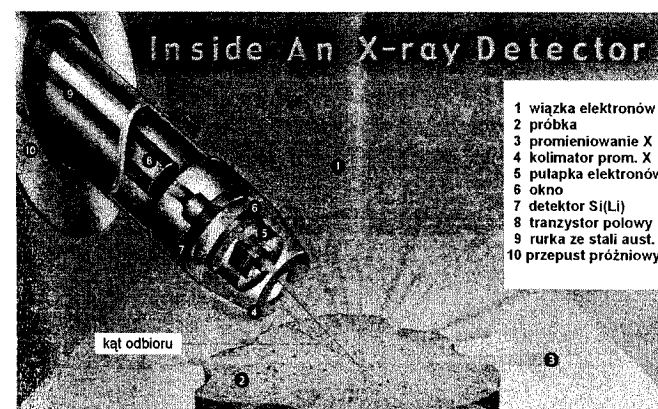
2.3. Wykrywanie i przetwarzanie fotonów promieniowania rentgenowskiego w technice EDS

2.3.1. Detektor Si(Li)

Detektor służy do wykrywania (detekcji) promieniowania rentgenowskiego (charakterystycznego i ciągłego). Klasyczny detektor półprzewodnikowy w systemie EDS to monokryształ krzemu (lub rzadziej germanu). Przewodnictwo monokryształów krzemu i germanu zależy w dużym stopniu od ich czystości chemicznej i wad budowy krystalicznej. Czysty i doskonały kryształ wykazuje słabe przewodnictwo prądu. Obecność zanieczyszczeń (lub celowo wprowadzonych domieszek) oraz defektów struktury krystalicznej w rzeczywistym kryształe krzemu powoduje, że istnieją wolne elektrony lub dziury, które są nośnikami prądu elektrycznego. Do budowy detektorów EDS używa się monokryształów Si (i rzadziej Ge) wykazujących możliwie słabe przewodnictwo.

W technice EDS wykorzystano oddziaływanie fotonów promieniowania rentgenowskiego z elektronami atomów Si. Gdy foton dociera do detektora półprzewodnikowego, istnieje duże prawdopodobieństwo jego absorpcji i oddziaływania z elektronem atomu Si. W rezultacie w monokryształe krzemu powstaje znaczna liczba par elektron–dziura, przy czym istnieje dobra korelacja ich liczby i energii fotonu (do utworzenia jednej pary jest potrzebna energia 3,8 eV; jest to mała energia w porównaniu z energią fotonu promieniowania rentgenowskiego rzędu kiloelektronowoltów). Z kolei wytworzenie par elektron–dziura powoduje przepływ prądu elektrycznego przez detektor i powstanie impulsu napięciowego, którego wysokość odzwierciedla energię fotonu. Tak więc detekcja promieniowania rentgenowskiego w metodzie EDS polega na pomiarze liczby nośników prądu elektrycznego (elektrony i dziury) powstających w kryształe Si w wyniku absorpcji promieniowania rentgenowskiego.

Impulsy z detektora zapisywane są w postaci cyfrowej, a następnie sortowane według energii w analizatorze wielokanałowym. Każdy wytworzony sygnał cyfrowy jest rejestrowany jako pojedynczy impuls we właściwym energetycznie kanale analizatora. W wyświetlanym widmie (spektrum) pojawiają się piki będące liczbą zarejestrowanych fotonów o określonej energii.



Rys. 2.2. Detektor Si(Li)

Nawet najdoskonalszy kryształ Si wykazuje jednak pewne przewodnictwo, co zakłóca pomiar przewodnictwa związanego z absorpcją promieniowania rentgenowskiego. Aby ograniczyć ten efekt, stosuje się pośrednie chłodzenie detektora elektrycznym azotem. Ponieważ trudno wyprodukować doskonały kryształ Si, wprowadza się do niego atomy litu celem kompensacji efektu związanego z obecnością atomów zanieczyszczeń. Stąd detektory EDS są oznaczane Si(Li). Poza popularnymi detektorami Si(Li) stosuje się też detektory germanowe. Budowę detektora EDS pokazano na rys. 2.2.

2.3.2. Spektrum i informacja ilościowa

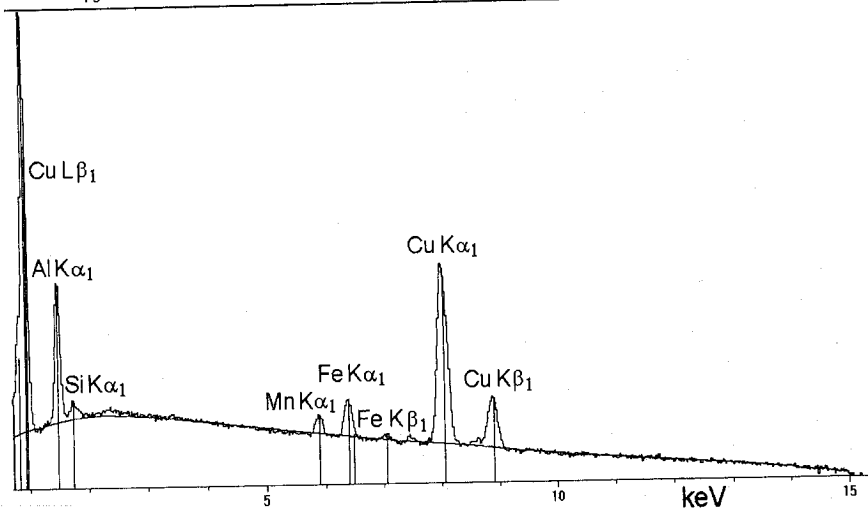
Spektrum, czyli zbiór linii promieniowania charakterystycznego z tłem promieniowania ciągłego (rys. 2.3), jest wyskalowane na osi odciętych w kiloelektrowoltach (keV), a na osi rzędnych w liczbie impulsów (ang. *counts*) lub liczbie impulsów na sekundę (ang. *counts per second*, w skrócie cps). Linie spektralne przewyższające tło tworzą tzw. piki.

Wysokość piku zależy od trzech czynników:

- liczby atomowej atomu emitującego promieniowanie oraz średniej liczby atomowej próbki; zdolność atomu do emisji promieniowania rentgenowskiego wyraża się tzw. **czynnym przekrojem jonizacji**, oznaczającym prawdopodobieństwo, że w danych warunkach wzbudzenia nastąpi jonizacja atomu (wybicie elektronu z powłoki), oraz tzw. **wydajnością fluorescencji**, która jest prawdopodobieństwem, że w wyniku wybicia elektronu nastąpi emisja promieniowania rentgenowskiego; średnia liczba atomowa próbki wpływa na stopień rozpraszania energii elektronów koniecznej do jonizacji atomów;
- prawdopodobieństwa, że emitowane promieniowanie rentgenowskie opuści próbkę;
- wtórnej fluorescencji, będącej efektem pochłaniania (absorpcji) promieniowania rentgenowskiego przez próbkę; fluorescencja w obecności różnych pierwiastków wpływa w skomplikowany sposób na wysokość pików; wpływ ten jest nazywany efektem osnowy i jest uwzględniany w korekcji *ZAF*.

■ braz2.pgt

FS: 36000



Rys. 2.3. Spektrum EDS

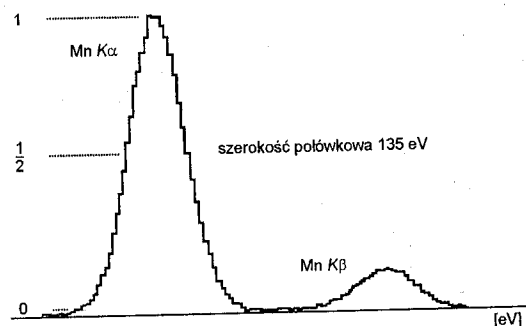
Ilościowa interpretacja spektrum nie jest tak oczywista z powodu istnienia złożonych oddziaływań elektronów ze wzbudzonym już promieniowaniem rentgenowskim. Efektem tych oddziaływań jest zmiana wysokości pików oraz pojawianie się w spektrum dodatkowych pików. Z uwagi na wartość spektralnej zdolności rozdzielczej detektora (p. 2.4) często następuje poszerzanie pików w wyniku ich nakładania się. Przeliczenie pików pierwiastków na stężenia wymaga:

- uwzględnienia obecności dodatkowych pików,
- identyfikacji pierwiastków, od których pochodzą piki,
- usunięcia tła spektrum,
- rozdzielenia nakładających się pików (dekonwolucja),
- uwzględnienia efektów oddziaływania między promieniowaniem emitowanym przez różne pierwiastki (korekcja efektów różnicy liczb atomowych, absorpcji promieniowania rentgenowskiego i fluorescencji, określana skrótem *ZAF*).

Mimo znacznej komplikacji zjawiska emisji promieniowania rentgenowskiego współczesne systemy EDS (także WDS), wspomagane komputerowo, umożliwiają uzyskanie spektrum i wyników ilościowych w ciągu na ogół kilkudziesięciu sekund. Przy pewnych założeniach i kalibracji detektora jest możliwe generowanie danych dotyczących wzorców w programie korekcyjnym mikroanalizy (*ZAF*). Także wydajność detektora program oblicza z wprowadzonych parametrów. Dzięki temu nie trzeba dysponować wzorcami pierwiastków. Mikroanaliza bezwzorcowa, choć nie tak precyzyjna jak z użyciem wzorców, jest obecnie powszechnie stosowana z uwagi na wygodę i szybkość. Warto pamiętać, że suma stężeń pierwiastków analizowanych metodą bezwzorcową wynosi zawsze 100% lub ma inną wartość określoną przez operatora, niezależnie od uwzględnienia wszystkich pików.

2.4. Rozdzielczość spektralna

Liczba par elektron–dziura generowanych w kryształach krzemu przez promieniowanie rentgenowskie zależy od jego energii. Ze względu na tzw. szumy kwantowe i termiczne liczba ta oscyluje wokół pewnej wartości zależnej od energii fotonu promieniowania rentgenowskiego. Stąd piki spektrum mają zróżnicowaną szerokość wynikającą z tych oscylacji. Szerokość piku mierzona w połowie jego wysokości jest nazywana spektralną zdolnością rozdzielczą (rys. 2.4). Spektralna zdolność rozdzielcza jest miarą jakości detektora i wydajności układów elektronicznych, zależy także od energii promieniowania rentgenowskiego. Mierzy się ją w określonych warunkach (liczba impulsów) dla określonej linii (zwykle dla linii $MnK\alpha_{1,2}$ o energii 5,8951 keV). Dla detektora Si(Li) w spektrometrze Prism 2000 firma PGT określa rozdzielczość spektralną 135 eV. Warunkiem osiągnięcia dobrej zdolności rozdzielczej jest ograniczenie szumów termicznych, co się osiąga przez pośrednie chłodzenie detektora ciekłym azotem. Dla porównania, rozdzielczość spektralna spektrometru WDS wynosi 2÷3 eV.



Rys. 2.4. Rozdzielczość spektralna metody EDS

2.5. Rozdzielczość mikroanalizy

Terminem „rozdzielczość mikroanalizy” określa się objętość próbki (tzw. strefę wzbudzenia), w której generowane są impulsy promieniowania rentgenowskiego. Ze względów praktycznych dla oznaczenia rozdzielczości mikroanalizy zamiast objętości używa się wymiarów liniowych – szerokości i wysokości przekroju sfery wzbudzenia. Szerokość d jest nazywana efektywną zdolnością rozdzielczą mikroanalizy. Istnieją różne zależności empiryczne umożliwiające jej oszacowanie, przy czym najlepsze jest wyrażenie Andersona i Haslera:

$$d = \frac{0,064 \cdot (E_0^{1,68} - E_c^{1,68})}{\rho} [\mu\text{m}]$$

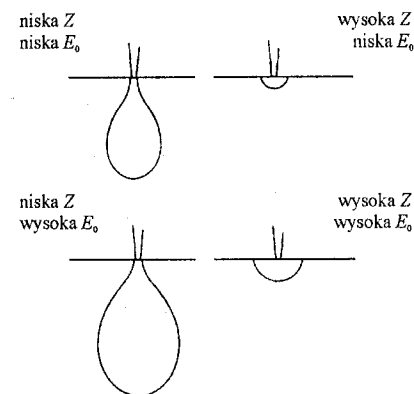
gdzie: E_0 – napięcie przyspieszające [keV],
 E_c – energia wzbudzenia linii [keV],
 ρ – średnia gęstość próbki [g/cm^3].

Najprostsze wyrażenie określające wysokość strefy wzbudzenia R podał Castaing w postaci:

$$R = \frac{0,033 \cdot A \cdot (E_0^{1,7} - E_c^{1,7})}{Z \cdot \rho}$$

gdzie A i Z to, odpowiednio, masa i liczba atomowa; pozostałe oznaczenia jak w formule określającej d .

Istotne zwiększenie rozdzielczości mikroanalizy można osiągnąć w analizie cienkich preparatów (mikroskopia transmisyjna). Charakterystyczne kształty przekrojów strefy wzbudzenia, zależne od liczby atomowej i napięcia przyspieszającego, pokazano schematycznie na rys. 2.5.



Rys. 2.5. Przekroje strefy wzbudzenia w mikroanalizie rentgenowskiej

2.6. Precyzja i dokładność

Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej obarczone są błędami, których wartość nie jest dokładnie znana, lecz możliwa do oszacowania z wykorzystaniem podejścia statystycznego. Proces pomiarowy jest realizacją metody pomiaru i zależy od stanu technicznego aparatury oraz umiejętności obsługi. Podstawowymi wskaźnikami niezawodności procesu pomiarowego są: precyzja i dokładność.

Precyzja jest to stopień zgodności wyników niezależnych pomiarów wykonanych przez wielokrotne zastosowanie procesu pomiarowego w ściśle określonych warunkach (według Shewarda precyzja jest miarą powtarzalności w rękach danego operatora). W mikroanalizie precyzja wynika ze statystyki zliczania impulsów i stanowi minimalny nieusuwalny błąd. Miernikiem precyzji może być odchylenie standardowe, wariancja, współczynnik zmienności, rozstęp lub przedział ufności. Z fizycznych rozważań natury promieniowania rentgenowskiego wynika, że liczba zliczanych kwantów X jest zmienną losową o rozkładzie Poissona. Dla takiego rozkładu odchylenie standardowe s jest równe pierwiastkowi z wartości średniej. W przypadku rzeczywistego pomiaru oszacowanie to jest tak dokładne, że nawet pojedynczy pomiar jest uznawany za wystarczający do określenia odchylenia standardowego. Precyzja zliczania kwantów X zależy tylko od całkowitego czasu pomiaru, zatem precyzja jednego pomiaru wykonywanego w czasie 100 s jest taka sama jak 10 pomiarów 10-sekundowych. Jednak na strategię pomiarów ma wpływ kontaminacja i ewentualność zmiany składu w wyniku oddziaływania wiązki elektronów.

Dokładność jest określona przez stopień zgodności pojedynczego wyniku z wartością rzeczywistą i obejmuje zarówno błąd systematyczny, jak i precyzję. Zleceńiodawca analizy zainteresowany jest tylko dokładnością, natomiast wykonawca musi mieć na uwadze zarówno precyzję, jak i błąd systematyczny. Bywa tak, że

pomiary bez błędu systematycznego, lecz o małej precyzji, są mniej dokładne niż pomiary z małym błędem systematycznym i dużą precyzją.

Gdy celem mikroanalizy jest stwierdzenie obecności pierwiastka, pojawia się problem wykrywalności, związany z technicznymi parametrami metody. W statystycznym podejściu do tego zagadnienia wprowadzono pojęcia czułości analitycznej i minimalnej granicy wykrywalności. Czułość analityczna ΔC jest to zdolność rozróżnienia zbliżonych stężeń pierwiastka C . Zależy ona od statystyki zliczeń. Według Ziebolda dla poziomu istotności $1 - \alpha = 0,95$ i po pominięciu tła

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{2,33}{\sqrt{m \times N_p}}$$

gdzie m jest liczbą powtórzeń zliczeń w każdym z porównywanych obszarów, a N_p średnią liczbą zliczeń w pikie.

Analizę niskich stężeń nazywa się tzw. analizą śladową. W mikroanalizie za śladowe stężenia przyjęto umownie 0,1% wagowych dla pierwiastków ciężkich (powyżej sodu) i 1% dla pierwiastków lekkich. Minimalna granica wykrywalności C_{DL} (ang. *concentration detection limit*) jest to najniższe stężenie możliwe do wykrycia w danym procesie pomiarowym. Zależy ona od rodzaju pierwiastka (wydajność emisji), stosunku liczby impulsów pikie do liczby impulsów tła, absorpcji promieniowania w próbce, stabilności aparatury, czasu zliczania impulsów, liczby powtórzeń, istotności statystycznej. Spośród różnych postaci analitycznych wykrywalności często stosuje się wyrażenie Ziebolda:

$$C_{DL} = \frac{3,29 \times ZAF \times \sqrt{N_t}}{N_{p+t}}$$

gdzie ZAF jest iloczynem czynników korekcyjnych, a N liczbą impulsów tła (t) oraz liczbą impulsów pikie wraz z tłem ($p+t$).

Wykrywalność pierwiastków wyrażona masą jest bardzo atrakcyjna i wynosi około 10^{-15} g.

2.7. Techniki mikroanalizy EDS w badaniu materiałów

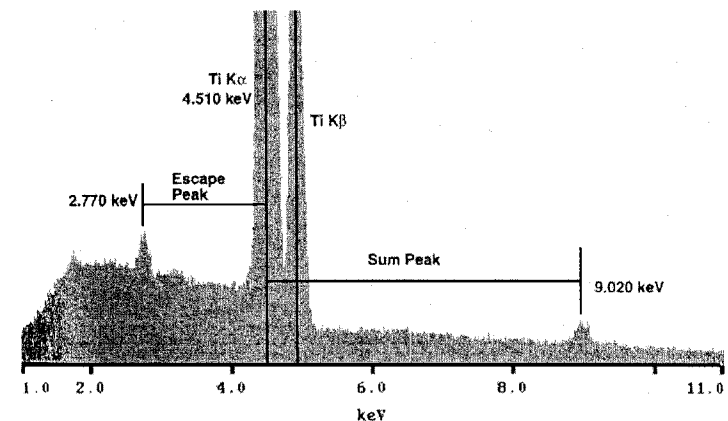
2.7.1. Wprowadzenie

Opisane niżej techniki mikroanalizy dotyczą zarówno metody EDS, jak i WDS, gdyż różnica między nimi polega jedynie na sposobie wykrywania i przetwarzania promieniowania rentgenowskiego. Oprogramowanie do mikroanalizy zainstalowane w komputerach umożliwi dalszą obróbkę uzyskanych wyników. Ze względu na konstrukcję spektrometru tylko metodę EDS można stosować w mikroskopii transmisyjnej. Mikroanaliza cienkich folii lub replik ekstrakcyjnych ogranicza się do uży-

skania spektrum i przetworzenia go na wynik ilościowy metodą bezwzorcową (por. p. 3.3.7) Wobec powyższego mapki i liniowe rozkłady stężeń należy kojarzyć z mikroanalizą wykonywaną z wykorzystaniem elektronowej mikroskopii skaningowej.

2.7.2. Mikroanaliza jakościowa

Mikroanaliza jakościowa polega na uzyskaniu czytelnego spektrum promieniowania rentgenowskiego z wybranego fragmentu próbki (wiązka elektronów skanuje próbkę lub jest nieruchoma). Objętość próbki podlegająca mikroanalizie zależy od powiększenia mikroskopu (skanowany obszar) oraz od parametrów wskazanych w podrozdziale 2.5. Na rysunku 2.6 pokazano spektrum EDS z pikami charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego tytanu i ciągłym promieniowaniem tła. Nie wszystkie pikie spektrum są dostatecznie wyraźne. Trudno jest stwierdzić obecność pierwiastka na podstawie mało wyraźnego pikie. Przyjęta prosta zasada,



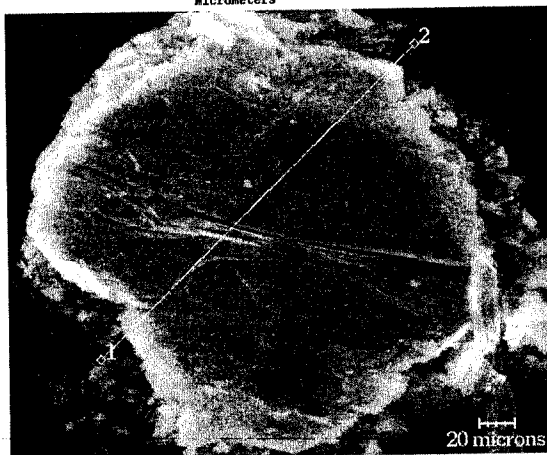
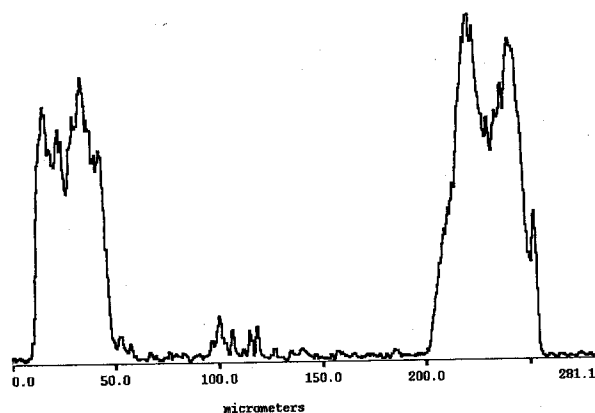
Rys. 2.6. Pike ucieczki i pik sumy w spektrum EDS tytanu

zwana regułą trzy sigma (3σ), stanowi, że fragment spektrum uznaje się za pik, jeśli jego wysokość (w impulsach) przewyższa o 3σ sąsiednie tło (promieniowanie ciągłe). Ze spektrum odczytuje się liczbę impulsów tła N_b , oblicza wartość $\sigma = \sqrt{N_b}$ i sprawdza, czy wysokość domniemanego pikie jest większa od $N_b + 3\sigma$. Zagadnienie to łączy się z wykrywalnością pierwiastków opisaną w podrozdziale 2.6. Innym utrudnieniem interpretacji spektrum jest obecność dodatkowych pikie: pikie ucieczki (ang. *escape peak*) oraz pikie sumy energii (ang. *sum peak*). Źródłem pikie ucieczki jest wzbudzenie promieniowania Si $K\alpha$ w detektorze krzemowym przez emitowane przez próbkę charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie o energii E . Pike ucieczki mają energię $E - 1,74$ keV (1,74 keV jest energią wzbudzenia Si $K\alpha$), stąd łatwo je zlokalizować w spektrum. Pike sumy o energii $2E$ po-

wstaje w wyniku jednoczesnego dotarcia do detektora dwóch impulsów promieniowania charakterystycznego i potraktowania sumy ich energii przez układ analizujący jako energii pojedynczego impulsu. Innym niekorzystnym zjawiskiem w mikroanalizie EDS jest nakładanie się pików, wynikające z małej spektralnej zdolności rozdzielczej. Środkiem zaradczym jest ich rozdzielanie za pomocą złożonych przeliczeń wykonywanych przez odpowiedni program (tzw. dekonwolucja pików).

2.7.3. Liniowy rozkład stężenia pierwiastków

Aby uzyskać liniowy przebieg zmian stężenia pierwiastka (profil stężenia), należy wskazać pierwiastek w układzie okresowym (w systemie EDS firmy PGT można jednocześnie uzyskać do 12 profili), a na obrazie powierzchni określić linię analizy.



Rys. 2.7. Profil stężenia Cr będący wynikiem interkalacji grafitu oraz obraz topografii płatka grafitu w kontraście elektronów wtórnych z zaznaczoną linią skanowania 1-2

Do wyboru jest liczba punktów, z których ma powstać profil, lub odległość między punktami oraz czas zbierania impulsów. Mikroanaliza liniowa jest przydatną ilustracją zmian stężeń na przekrojach poprzecznych powłok, zwłaszcza dyfuzyjnych. Jest to zasadniczo analiza jakościowa, choć aplikacja zawiera opcję wyliczania stężeń dla każdego punktu profilu. Rysunek 2.7 jest przykładem wykorzystania profilu do oceny interkalacji atomów chromu do grafitu. Obraz SE z zaznaczoną linią analizy jest uzupełnieniem profilu stężenia pomocnym w jego interpretacji.

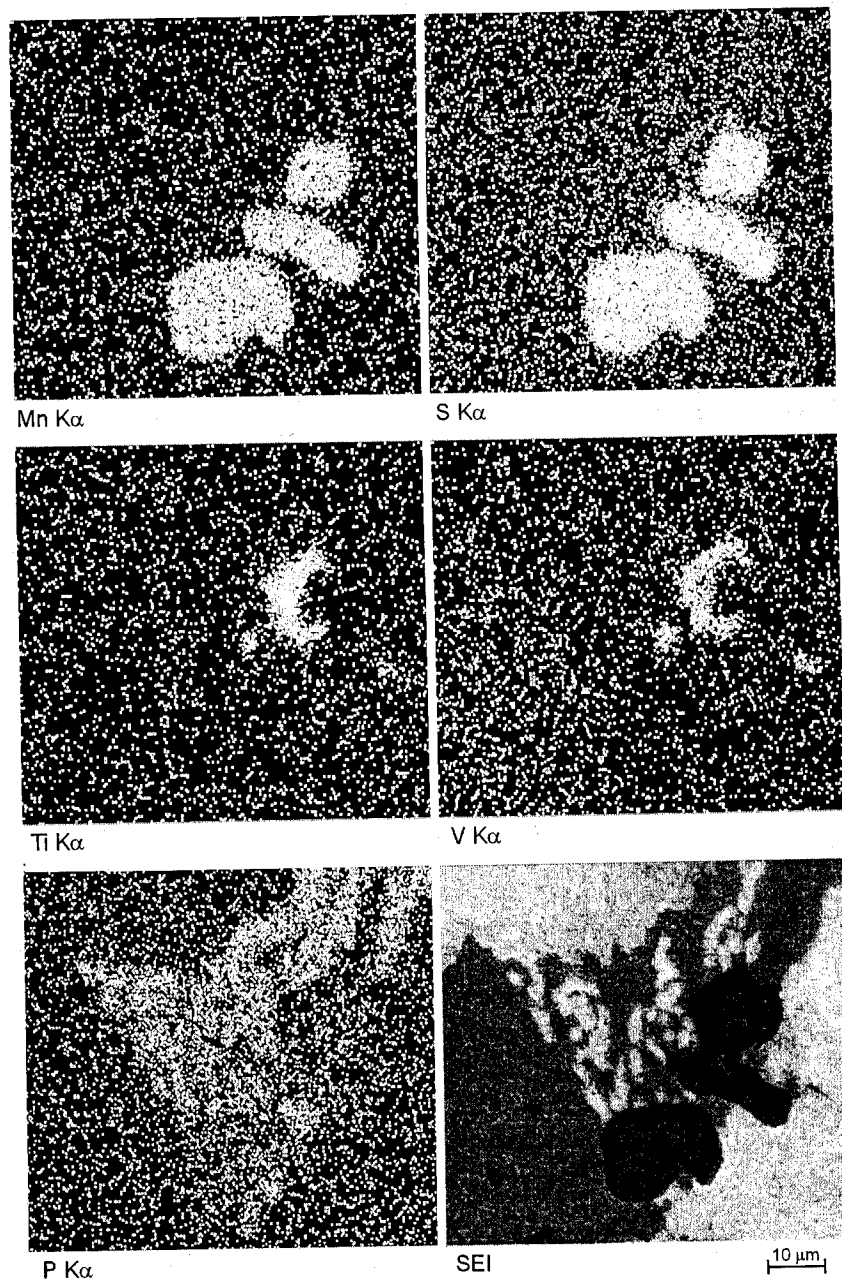
2.7.4. Mapki rozkładu stężenia pierwiastków

Mapkę rozkładu stężenia pierwiastka (ang. *mapping*) otrzymuje się przez skanowanie próbki wiązką elektronów, podobnie jak przy tworzeniu obrazu SEM. Do utworzenia mapki wykorzystuje się charakterystyczne promieniowanie pierwiastku, którego przypowierzchniowy rozkład zamierzamy uzyskać. Mapa jest zbiorem plamek odpowiadających impulsom promieniowania rentgenowskiego. Stopień zagęszczenia plamek odpowiada stężeniu pierwiastka. Istotny wpływ na ocenę rozkładu stężenia pierwiastka ma czas zbierania impulsów. Mapki nie pozwalają jednak na wychwycenie małych różnic stężeń oraz niskich stężeń, to ostatnie z uwagi na obecność plamek pochodzących od tła (promieniowanie ciągłe). Przyjemnym udogodnieniem edycyjnym jest możliwość wyboru barwy plamek. Na rysunku 2.8 przedstawiono mapki kilku pierwiastków zarejestrowane na zgładzie metalograficznym żeliwa szarego zawierającego steadyt oraz wtrącenia MnS.

2.7.5. Mikroanaliza ilościowa

Stężenie pierwiastków oblicza się na podstawie proporcjonalnej zależności liczby emitowanych impulsów charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego od zawartości pierwiastków w analizowanej objętości. Do określenia stężenia w nieznaną próbkę potrzebne jest jednak porównanie ze wzorcem o znanym składzie chemicznym. Wzorzec może być rzeczywisty (próbka) lub generowany przez program. Wykorzystanie wzorca rzeczywistego wymaga zmierzenia liczby impulsów analizowanego pierwiastka w warunkach prądowo-napięciowo-czasowych identycznych z warunkami, w jakich się mierzy liczbę impulsów emitowanych przez próbkę. Innymi słowy, trzeba zmierzyć wysokość linii pierwiastka emitowanej przez próbkę i wzorzec. Należy też wyznaczyć poziomy tła wzorca i próbki i odjąć je od pików, by uzyskać wartości pików netto. Iloraz k (ang. *k-ratio*) liczby impulsów netto próbki i wzorca pomnożony przez stężenie C analizowanego pierwiastka we wzorcu:

$$k = \frac{(N_p - N_b)_{\text{próbka}}}{(N_p - N_b)_{\text{wzorzec}}} \cdot C$$



Rys. 2.8. Mapki rozkładu pierwiastków w mikrostrukturze żeliwa w obszarze steadytu

można traktować jako przybliżenie rzeczywistego stężenia pierwiastka. Złożoność oddziaływania wzbudzonego promieniowania rentgenowskiego z atomami próbki na ogół istotnie ten iloraz zmniejsza i potrzebna jest korekcja oznaczeń ilościowych, określana skrótowo *ZAF* (por. p. 2.3).

Tabela 2.1. Wyniki ilościowej bezwzorcowej mikroanalizy EDS (oryginalna, skrócona tabela wyników z programu Spirit)

Element	Line	Wt%	At% ^{b)}	BKG (cps) ^{c)}	Net (cps) ^{d)}
N	KA1	14,11	24,15	3,2	15,7
O	KA1	8,79	13,17	5,3	30,7
C	KA1	18,88	37,69	2,0	11,6
Fe	KA1	58,23	25,00	5,5	138,3
Total		100,00	100,00		

^{a)} Stężenie wagowe (ang. *weight*).

^{b)} Stężenie atomowe (ang. *atomic*).

^{c)} Poziom tła w impulsach na sekundę (ang. *background*).

^{d)} Piek pomniejszony o tło.

Korekcja ze względu na *Z* wynika z wpływu liczby atomowej na: wydajność wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego, wielkość fluorescencji oraz wydajność detektora. Korekcja *A* uwzględnia prawdopodobieństwo pochłaniania promieniowania rentgenowskiego przez próbkę, przez co zmniejsza się liczba impulsów docierających do detektora. Korekcja *F* wiąże się z możliwością zwiększenia liczby zarejestrowanych impulsów w wyniku dodatkowej emisji promieniowania rentgenowskiego wzbudzonego przez charakterystyczne i ciągłe promieniowanie rentgenowskie. Składowe *ZAF* zależą przede wszystkim od kąta odbioru promieniowania (rys. 2.2), wynoszącego zwykle 35–45°. Skomplikowane zależności używane w algorytmie obliczania korekcji *ZAF* nie stanowią problemu dla współczesnych komputerów, a wynik mikroanalizy ilościowej, będący iloczynem $k \times ZAF$, wyrażony w procentach wagowych lub/i atomowych (tab. 2.1), uzyskuje się w ciągu kilku sekund. Wygodna i popularna ilościowa analiza bezwzorcowa jest oparta na wartościach *k* generowanych przez program. Wyniki stężeń są normalizowane do 100%, co stwarza wrażenie bezbłędności mikroanalizy rentgenowskiej (odnośnie do błędów – patrz p. 2.6).

Rozdział 3

Elektronowy mikroskop transmisyjny

3.1. Wstęp

Elektronowy mikroskop transmisyjny jest urządzeniem, w którym wytwarza się i formuje wiązkę elektronów w celu prześwietlenia preparatu. Większość efektów tego prześwietlenia obserwuje się bezpośrednio na ekranie, na który padają elektrony, a do analizy pozostałych konieczne jest dodatkowe oprzyrządowanie. Metoda badania takim mikroskopem nazywa się transmisyjną mikroskopią elektronową, w skrócie TEM (ang. *transmission electron microscopy*). Pierwszy elektronowy mikroskop transmisyjny zbudował w 1931 r. Ruska z Instytutu Elektrotechniki Wyższej Szkoły Technicznej w Berlinie, który w 1986 r. za swoje prace otrzymał Nagrodę Nobla.

3.2. Budowa

3.2.1. Kolumna mikroskopu

Zasadniczą częścią mikroskopu jest kolumna, która zawiera urządzenia tworzące i formujące wiązkę elektronów, preparat, ekran, urządzenie rejestrujące obraz oraz ewentualne dodatkowe oprzyrządowanie. Pozostałe układy mikroskopu to: układ próżniowy, służący do wytworzenia próżni wewnątrz kolumny, układ wysokiego napięcia, dostarczający napięcie przyspieszające elektrony, i układ sterowania, odpowiedzialny za działanie całego mikroskopu.

Górna część kolumny zawiera układ oświetlający. Na samym szczycie znajduje się działo elektronowe, do którego specjalnym kablem jest doprowadzane wysokie napięcie. Wewnątrz działa znajduje się katoda, która jest źródłem elektronów. Najczęściej elektrony wydostają się z katody w wyniku termoemisji, tzn. katoda musi być podgrzana do wysokiej temperatury. Zazwyczaj katoda (włókno katody) jest wykonana z drutu wolframowego, uformowanego w kształcie litery V. Podgrzewa się ją przez przepływ prądu, zwany prądem żarzenia (temperatura termoemisji 2800 K). Emisja elektronów następuje z wierzchołka włókna. Katoda w trakcie eksploatacji ulega zużyciu przez powolne rozpylanie i utlenianie materiału, prowadzące do zmniejszenia średnicy. Żywotność typowych katod wolframowych wynosi zazwyczaj około 100 godzin i zależy od warunków pracy (intensywności emisji i jakości

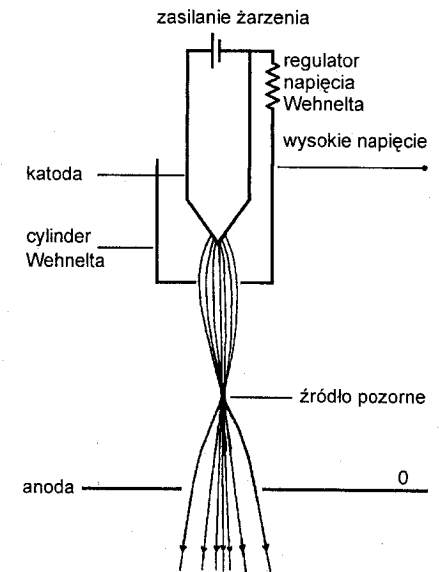
próżni). Innym rodzajem katod są katody wykonane z sześcioborku lantanu. Z tego związku jest wykonane ostrze umieszczone na żarzonej platynowej przewodniku (temperatura termoemisji 1800÷2000 K). Żywotność tej katody jest większa niż konwencjonalnej, lecz wymaga ona wyższej próżni i bardzo wolnego rozżarzania. Dzięki takiej katodzie uzyskuje się wiązkę elektronów o większej jasności, dwukrotnie mniejszej średnicy i o mniejszym rozmyciu energetycznym (3 eV dla katody wolframowej, 1,5 eV dla LaB₆ i 0,2 eV w przypadku emisji polowej).

Katoda jest otoczona cylindrem Wehnelta, a na wprost niej w cylindrze jest otwór, przez który wydostają się elektrony. Cylinder ma ujemne napięcie względem katody (około 200 V) i ma za zadanie wstępnie uformować wiązkę elektronów. Im większa będzie różnica napięć, tym wiązka będzie miała większą intensywność. Nastąpi to jednak kosztem skrócenia żywotności katody.

Tak zbudowane działo elektronowe jest odizolowane elektrycznie od reszty kolumny. Poniżej działa znajduje się anoda. Napięcie przyspieszające pomiędzy katodą i anodą rozpędza na tym odcinku elektrony, które przedostają się do niższej części kolumny przez otwór w anodzie. Typowe napięcia przyspieszające stosowane w transmisyjnych mikroskopach elektronowych to od 100 kV (w badaniach biologicznych) do 400 kV, istnieją też wyjątkowe mikroskopy o napięciu 1000 kV.

Przechodząca przez anodę wiązka elektronów jest rozbieżna i musi być odpowiednio uformowana. Formowanie wiązki odbywa się w układzie soczewek elektromagnetycznych nazywanych soczewkami kondensora. Najczęściej w kolumnie znajdują się dwie takie soczewki oraz przysłona (przysłona kondensora). Przysłona kondensora odcina elektrony rozproszone, a kondensory zmieniają średnicę, jasność i skupienie wiązki elektronów na preparacie. Wiązka maksymalnie skupiona ma największą jasność i oświetla najmniejszy obszar, przy czym przyjmuje kształt stożka z wierzchołkiem na preparacie. Aby uzyskać wiązkę równoległą, trzeba ją rozproszyć, co powoduje spadek jasności.

Poniżej kondensatorów znajduje się komora preparatowa, w której jest umieszczony stolik preparatowy, umożliwiający poziomy przesuw próbki w dwóch pro-



Rys. 3.1. Schemat działo elektronowego

stopadłych kierunkach. Preparat znajduje się w soczewce obiektywu, tuż nad jej nabiegumnikiem (soczewka ta ma bardzo krótką ogniskową). Dodatkowo w obiektywie mogą się znajdować dwie specjalne soczewki pozwalające na tworzenie obrazu granic domen magnetycznych. Jednak soczewki te mocno zmniejszają zdolność rozdzielczą i osiągane powiększenia. Mikroskopia umożliwiająca badanie struktur magnetycznych nazywa się mikroskopią Lorentza. Preparat najczęściej jest wprowadzany uchwytem z boku soczewki (system *side entry*) lub od góry (*top entry*). Pierwszy system umożliwia zastosowanie takich urządzeń analizujących promieniowanie emitowane przez preparat, jak analizator charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego lub promieniowania elektronów odbitych albo wtórnych. Analizatory te znajdują się w komorze preparatu powyżej próbki, natomiast poniżej preparatu może się znajdować analizator elektronów przechodzących. W analizatory promieniowania elektronów jest wyposażony mikroskop typu STEM, czyli skaningowy transmisyjny mikroskop elektronowy.

Mikroskop przeznaczony do badań materiałów jest zawsze wyposażony w goniometr precyzyjny. Umożliwia on, w systemie *side entry*, pochylanie preparatu w jednym lub w dwóch prostopadłych kierunkach, albo w jednym kierunku wraz z obrotem preparatu. Część goniometru umożliwiająca pochylanie w drugim kierunku lub obrót znajduje się w samym uchwycie preparatowym. W systemie *top entry* goniometr pozwala na pochylanie w jednym kierunku z równoczesną możliwością zmiany tego kierunku w zakresie 360° . Goniometr jest wykorzystywany tylko w badaniach materiałów krystalicznych w celu zmiany orientacji kryształu względem wiązki elektronów (zmiany warunków dyfrakcji).

Uchwyt preparatu może być wyposażony w dodatkowe urządzenia, np. w urządzenie do grzania lub chłodzenia, albo do odkształcania preparatu, które pozwalają na obserwację przemian w trakcie ich zachodzenia.

Dodatkowo w komorze preparatowej znajduje się urządzenie antykontaminacyjne. Kontaminacja jest zjawiskiem osadzania się na preparacie, przysłonach i innych powierzchniach wewnętrznych mikroskopu zanieczyszczeń pochodzących z par olejów pomp próżniowych. Są to związki organiczne – węglowodory i krzemowodory, które pod wpływem wiązki elektronów ulegają polimeryzacji i tworzą ciągłą warstwę. Taka warstwa powstająca na preparacie zwiększa jego grubość i utrudnia obserwowanie struktury, gdyż zmniejsza zdolność rozdzielczą. Urządzenie antykontaminacyjne składa się ze znajdującego się na zewnątrz kolumny mikroskopu pojemnika na ciekły azot (temperatura wrzenia skroplonego azotu wynosi około -190°C), ciepłowodni i połączonej z nim powierzchni chłodzącej obszar w pobliżu preparatu. Dzięki temu preparat się nie nagrzewa i jest niemożliwa polimeryzacja zanieczyszczeń.

Poniżej preparatu i obiektywu znajduje się przysłona odcinająca elektrony rozproszone. Nazywa się ona przysłoną kontrastu (zwiększa kontrast obrazu) lub przysłoną obiektywu (znajduje się w soczewce obiektywu). Przysłona ta ma otwo-

ry o różnej średnicy i dzięki temu można zwiększać kontrast, wprowadzając w wiązkę elektronów mniejszą przysłonę. Zwiększenie kontrastu odbywa się kosztem zmniejszenia jasności obrazu. Poniżej tej przysłony znajduje się kolejna przysłona – selekcyjna (inaczej przysłona pola). Jej zadaniem jest ograniczenie wielkości obszaru, z którego jest wykonywana dyfrakcja. Przysłona ta również ma otwory o różnych średnicach lub jest możliwa regulacja jej prześwitu. Minimalna przysłona pozwala na ograniczenie średnicy obszaru biorącego udział w dyfrakcji do $1\ \mu\text{m}$ (stąd nazwa mikrodyfrakcja).

Obiektyw wraz z kolejnymi soczewkami – pośrednią i projektorem – jest układem elektronooptycznym tworzącym obraz. Wady tych soczewek decydują o jakości obrazu i jego rozdzielczości. Najistotniejsze są wady soczewki obiektywowej, gdyż obraz tworzony przez tę soczewkę jest wielokrotnie powiększany. Stąd w tej soczewce znajduje się stygmator, który koryguje astygmatyzm, najważniejszą wadę soczewek.

Układ tworzący obraz pozwala na osiągnięcie zmiennych powiększeń od około $100\times$ do $1\ 000\ 000\times$ (maksymalne powiększenie zależy od typu mikroskopu, jego zdolności rozdzielczej).

Obraz mikroskopowy jest rzutowany przez projektor na ekran znajdujący się u dołu kolumny lub na znajdujące się pod nim urządzenie fotograficzne. Pomiędzy soczewką projektora a komorą zawierającą ekran znajduje się specjalna przysłona, której zadaniem nie jest odcinanie wiązek elektronów, lecz ograniczenie przepływu cząstek gazu z obszaru o niższej próżni (komora fotograficzna) do górnej części kolumny. Średnica tej przysłony wynosi około $0,2\ \text{mm}$. Ekran jest pokryty substancją fluorescencyjną, która emituje fotony światła widzialnego w wyniku bombardowania elektronami. Każdy mikroskop jest wyposażony w dodatkowy układ optyczny pozwalający na obserwację obrazu na ekranie z około 10-krotnym powiększeniem. Pozwala to na dokładną regulację ostrości i kompensację astygmatyzmu.

Pod ekranem znajduje się urządzenie fotograficzne służące do zapisywania obrazów. W mikroskopii transmisyjnej rzadko stosuje się zapis cyfrowy. Do zapisu fotograficznego służą najczęściej płaskie błony fotograficzne (dawniej były to klisze szklane) pokryte specjalną emulsją czułą na działanie elektronów. Czas ekspozycji zdjęcia jest dobierany automatycznie. Ziarnistość takiej emulsji jest bardzo mała, co umożliwia wykonywanie odbitek fotograficznych powiększonych nawet kilkudziesiąt razy. Dzięki temu całkowite powiększenie mikroskopu wzrasta do kilku lub kilkunastu milionów razy i pozwala wykorzystać wysoką zdolność rozdzielczą.

Podobnie powiększony obraz można obserwować na monitorze dzięki zastosowaniu kamery CCD (ang. – *charge coupled device* – analizator obrazu ze sprzężeniem zwrotnym ładunkowym). Znajduje się ona także pod ekranem fluorescencyjnym, w celu jej użycia odchyła się ekran. W najnowszych mikroskopach kamera

o wysokiej rozdzielczości pozwala na zapisywanie obrazu w postaci cyfrowej zamiast na materiałach światłoczułych.

Pod ekranem może się też znajdować urządzenie analizujące utratę energii elektronów EELS, zwane niekiedy PEELS (EELS – *electron energy loss spectroscopy*, PEELS – *parallel electron energy loss spectroscopy*).

Wszystkie soczewki w kolumnie muszą być ustawione swoimi środkami wzdłuż linii łączącej katodę i środek ekranu. Dzięki temu wiązka elektronów jest odchylana przez centralny obszar soczewek, charakteryzujący się najmniejszymi wadami, i można uzyskać obraz o największej rozdzielczości. Ustawienie soczewek w jednej osi nazywa się centrowaniem mikroskopu. W starszych mikroskopach soczewki centruje się mechanicznie, przesuując je w kolumnie według określonej procedury, we współczesnych mikroskopach soczewki są centrowane elektronicznie. Dodatkowo konieczne jest centrowanie stygmatów, przysłon oraz katody w dziale elektronowym. Całą procedurę trzeba wykonywać każdorazowo przed rozpoczęciem pracy na mikroskopie, a dodatkowo konieczne jest wielokrotne centrowanie soczewki obiektywu, zwłaszcza podczas badania preparatu ferromagnetycznego.

3.2.2. Układ próżniowy

Zadaniem układu próżniowego jest wytwarzanie i utrzymanie wewnątrz kolumny mikroskopu wysokiej próżni, czyli bardzo niskiego ciśnienia, rzędu 10^{-2} – 10^{-3} Pa, niekiedy 10^{-5} Pa. By utrzymać wysoką próżnię, konieczne jest ciągle usuwanie cząstek gazu dostających się przez drobne, nieuniknione nieszczelności kolumny mikroskopu. Tak wysokiej próżni nie da się osiągnąć z użyciem jednego rodzaju pompy próżniowej i konieczne jest użycie co najmniej dwóch różnych pomp, które współpracują ze sobą, tworząc układ. Pompy pozwalające uzyskać wysoką próżnię nie mogą pracować przy ciśnieniu atmosferycznym i konieczne jest wcześniejsze osiągnięcie w nich tzw. próżni wstępnej.

Próżnię wstępną (1 – 10 Pa) uzyskuje się w wyniku pompowania pompą rotacyjną. Pompa rotacyjna jest pompą mechaniczną, w której mimośrodowo umieszczony rotor, wykorzystując zmianę pojemności komory podczas obrotu, wypycha na zewnątrz zasysane powietrze. W mikroskopie mogą się znajdować jedna lub dwie takie pompy.

W przypadku układu z dwoma pompami jedna z nich pracuje w sposób ciągły i służy do uzyskiwania próżni wstępnej w pompie dyfuzyjnej. Druga z nich jest używana do pozostałych zadań, tzn. do uzyskiwania próżni wstępnej po zapowietrzeniu kolumny lub kamery fotograficznej lub do odpompowania śluzu przedmiotowej. Wszystkie te funkcje są połączone, gdy układ tworzy jedna pompa.

Wysoką próżnię (10^{-2} – 10^{-3} Pa) uzyskuje się dzięki pompie dyfuzyjnej. Pompa dyfuzyjna nie ma części ruchomych i dzięki temu nie ulega zużyciu. Składa się ona

z części gorącej i zimnej. W części gorącej jest grzałka, która doprowadza do wrzenia specjalny olej. Cząstki oleju, unosząc się w oparach, pochłaniają cząsteczki gazu znajdujące się w kolumnie mikroskopu i przenoszą je do zimnej części, chłodzonej wodą. Tutaj pary oleju ulegają skropleniu i uwalniają cząstki gazu, które z kolei są odprowadzane bezpośrednio przez pompę rotacyjną lub zbierają się w specjalnym rezerwarze. Ze względu na sposób pracy tej pompy uzyskiwana próżnia nie jest „czysta”, zawiera bowiem cząstki oleju próżniowego powodujące kontaminację preparatu.

Mniej zanieczyszczoną wysoką próżnię można osiągnąć dzięki pompie turbomolekularnej. Jest to pompa mechaniczna z wirnikiem obracającym się z prędkością kilkudziesięciu tysięcy obrotów na minutę. Dzięki sile odśrodkowej cząsteczki gazu są odrzucane na zewnątrz i następnie usuwane przez pompę rotacyjną. Pompa ta pozwala na uzyskanie próżni podobnej do otrzymanej z użyciem pompy dyfuzyjnej.

Jeśli konieczne jest uzyskanie próżni wyższej niż 10^{-3} Pa (np. umożliwiającej zastosowanie katody LaB₆ lub emisji polowej), trzeba użyć dodatkowo próżniowej pompy jonowej. W takim przypadku najwyższa próżnia (10^{-4} – 10^{-5} Pa) jest uzyskiwana w górnej części kolumny, powyżej komory zawierającej ekran i urządzenie fotograficzne. Utrzymanie tak wysokiej próżni jest możliwe dzięki temu, że objętość tej części kolumny jest bardzo mała i że jest odizolowana od reszty przysłoną o małej średnicy. Różnica ciśnień 10^{-3} Pa i 10^{-5} Pa liczbowo jest duża (100-krotna), lecz przy tak wysokiej próżni ilość cząstek gazu jest bardzo mała i przysłona (średnica około 0,2 mm) skutecznie ogranicza ich przepływ.

Sterowanie układem próżniowym odbywa się automatycznie. Dzięki temu rozgrzana katoda i gorący olej w pompie dyfuzyjnej są zabezpieczone przed dostępem powietrza powodującym szybkie utlenienie i uszkodzenie.

3.2.3. Układ wysokiego napięcia

Wysokie napięcie jest wytwarzane w generatorze wysokiego napięcia. Napięcie to musi być stabilne, gdyż wahania wpływają na pogorszenie jakości obrazu ze względu na aberrację chromatyczną soczewek oraz zmianę siły łamiącej soczewek (zależnej od energii elektronów).

Minimalne napięcie przyspieszające we współczesnych mikroskopach transmisyjnych wynosi 100 kV (mikroskopy do badań biologicznych), a maksymalne dochodzi do 400 kV, istnieją też wyjątkowe mikroskopy o napięciu 1000 lub 1250 kV. Największy problem w stosowaniu tak wysokich napięć stwarza izolacja elektryczna przewodu doprowadzającego napięcie do mikroskopu i izolacja działu elektronowego od reszty kolumny. Innym problemem związanym z wysokim napięciem przyspieszającym wiązkę elektronów jest emisja szkodliwego promieniowania rentgenowskiego, konieczne jest izolowanie kolumny mikroskopu specjalnymi ekranami.

3.2.4. Układ sterowania

Operowanie mikroskopem umożliwia układ sterowania. Dzięki temu układowi działa system próżniowy, a także można regulować prąd soczewek, wpływając na zmianę ich ogniskowej. Prądy płynące przez uzwojenia soczewek muszą być stabilne. Dzięki temu obraz w mikroskopie jest nieruchomy i zminimalizowany jest wpływ błędów soczewek na jakość obrazu.

W starszych mikroskopach prąd soczewek był regulowany przez bezpośrednią zmianę oporu potencjometrami, w nowszych wszystkie funkcje wykonuje się za pośrednictwem komputera. W tym drugim przypadku w pamięci komputera znajdują się także dane dotyczące centrowania kolumny i po zmianie napięcia przyspieszającego można wykonać szybkie automatyczne centrowanie. Komputerowa automatyka pozwala również na seryjne naświetlanie zdjęć ze skokową zmianą ogniskowej obiektywu. Pozwala to na wykonanie ostrego zdjęcia przy niecałkowicie dokładnym ustawieniu ostrości (dotyczy to zwłaszcza pracy z maksymalnymi powiększeniami).

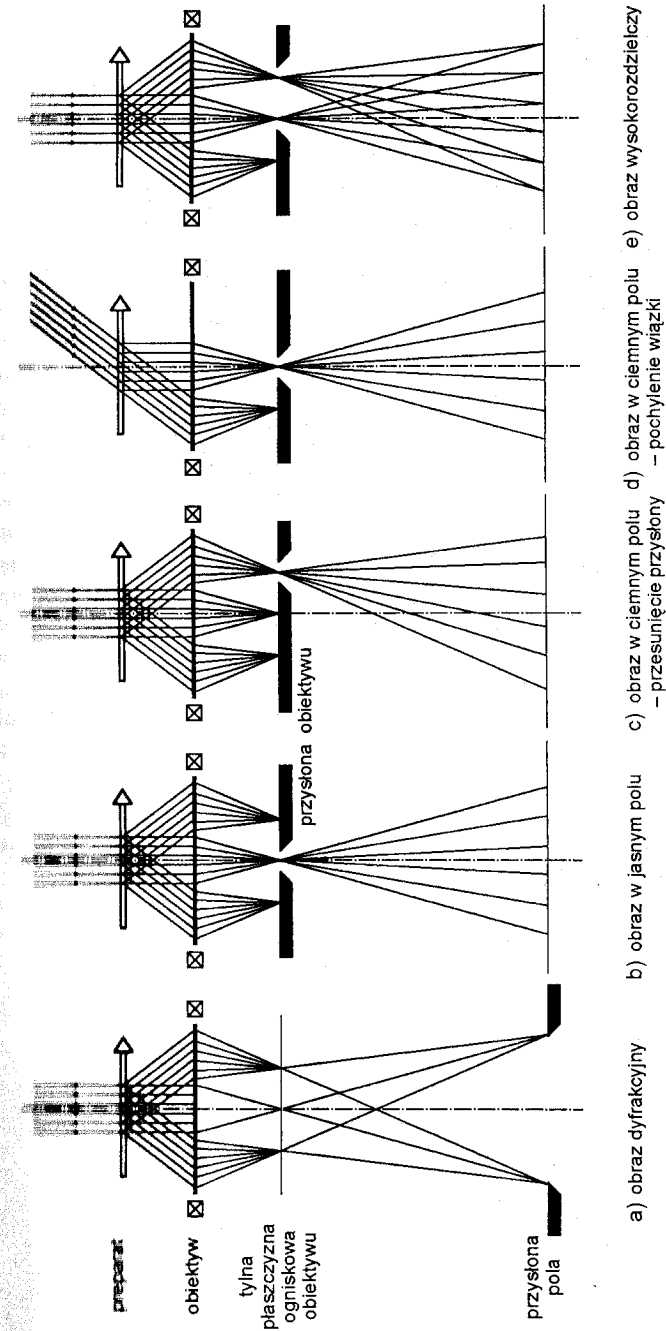
3.3. Działanie

3.3.1. Powstawanie obrazu

Podstawowym zadaniem elektronowego mikroskopu transmisyjnego jest tworzenie powiększonego obrazu prześwietlanego preparatu (zwanego też obrazem w jasnym polu), obrazu utworzonego za pośrednictwem soczewek z wiązki przechodzącej lub za pomocą detektora elektronów: przechodzących (transmisyjna skaningowa mikroskopia elektronowa STEM – *scanning transmission electron microscopy*), wtórnych (SE) lub odbitych (BSE). Dodatkowe możliwości to tworzenie innych rodzajów obrazów (rys. 3.2), możliwych do uzyskania jedynie z preparatu krystalicznego: obrazu w ciemnym polu, obrazu wysokorozdzielczego (HRTEM – *high resolution TEM*), obrazu mikrodyfrakcyjnego (SAED – *selected-area electron diffraction*; minimalny obszar dyfrakcji o średnicy około 1 μm) i obrazu nanodyfrakcyjnego (CBED – *convergent beam electron diffraction*; minimalny obszar dyfrakcji o średnicy mniejszej niż 50 nm).

Uzupełnieniem badań strukturalnych jest możliwość wykonania mikroanalizy składu chemicznego metodą spektrometrii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (EDS) i metodą spektrometrii utraty energii elektronów (EELS).

Obraz w elektronowym mikroskopie transmisyjnym powstaje w wyniku oddziaływania preparatu z padającą wiązką elektronów, dzięki czemu powstaje kontrast. Dla każdego rodzaju obrazu oświetlenie preparatu może być różne (zbieżność, intensywność, kąt padania wiązki), różne jest też współdziałanie soczewek tworzących obraz. Możliwości tworzenia obrazów mogą być też zależne od grubości preparatu.

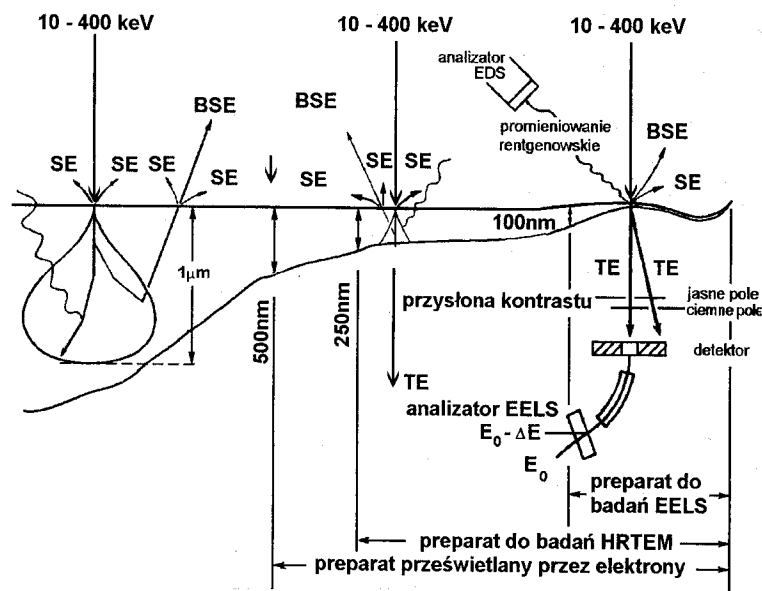


Rys. 3.2. Bieg promieni tworzących obraz w TEM

3.3.2. Obraz w jasnym polu

Obraz w jasnym polu jest tworzony przez wiązkę elektronów padających prostopadłe na preparat i ulegającą częściowemu rozproszeniu. Elektrony rozproszone elastycznie (zmieniające jedynie kierunek względem wiązki przechodzącej) i nieelastycznie (zmieniające również energię) po ugięciu padają na przysłonę obiektywu (kontrastu), przez którą są całkowicie absorbowane, natomiast elektrony nieugięte trafiają w otwór przysłony (rys. 3.2b).

Wiązka elektronów przechodzących dzięki soczewce obiektywu tworzy pierwszy obraz pozorny, który jest następnie powiększany przez soczewkę pośrednią i projekcyjną i rzutowany na ekran. Zmianę powiększenia uzyskuje się dzięki zmianie ogniskowych soczewki pośredniej i projekcyjnej, przy czym zależnie od zakresu stosowanych powiększeń soczewka pośrednia może nie zmieniać swojego powiększenia (zazwyczaj przy mniejszych powiększeniach całkowitych). Przy zmianach powiększeń obraz na ekranie obraca się względem środka. Jest to spowodowane tym, że elektrony w kolumnie poruszają się po torach śrubowych; siła działająca na poruszające się elektrony zależy od ich prędkości (a więc od napięcia przyspieszającego) oraz od natężenia pola magnetycznego w soczewce, każda zmiana wzbudzenia soczewki lub napięcia przyspieszającego powodują zmianę kąta obrotu wiązki, a zatem także obrazu.

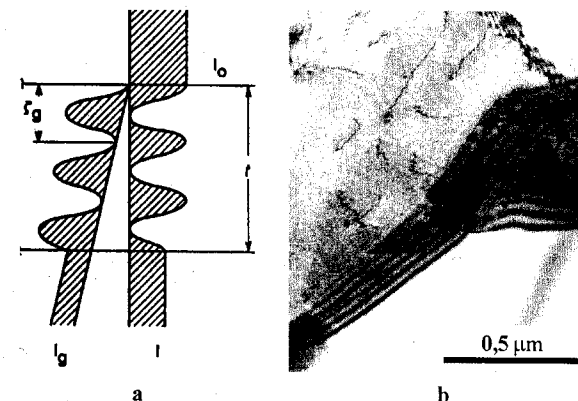


Rys. 3.3. Wpływ grubości preparatu na możliwości badawcze TEM

Ostrość obrazu reguluje się, zmieniając ogniskową soczewki obiektywu. Głębina ostrości po stronie preparatu jest na tyle duża, że pozwala na uzyskanie jednokrotnej ostrości dla całej grubości typowego preparatu, którego grubość mieści się w granicach 50 – 250 nm (rys. 3.3). Po stronie obrazu głębina ta jest wielokrotnie większa i pozwala na obserwację ostrego obrazu na różnych poziomach: nad właściwym ekranem na ekraniku pomocniczym służącym do obserwacji (i regulacji ostrości) przez specjalny optyczny okular (o powiększeniu zazwyczaj 10-krotnym), na ekranie oraz poniżej na powierzchni filmu w komorze fotograficznej lub w kamerze CCD. W nowszych mikroskopach zmiana powiększenia pociąga za sobą odpowiednią zmianę ogniskowej obiektywu i obraz nie traci ostrości.

Obraz na ekranie ma kontrast dzięki temu, że obszary, w których elektrony zostały rozproszone, są widoczne jako ciemne, natomiast pozostałe jako jasne (stałoby się obraz w jasnym polu, czyli obraz tworzony przez wiązkę nieugiętą). W celu zwiększenia kontrastu należy odciąć przysłoną więcej elektronów rozproszonych. Wykonuje się to, zmniejszając średnicę przysłony obiektywu. W każdym mikroskopie w uchwytach przysłon znajduje się kilka otworów o różnych średnicach i wprowadzanie ich w wiązkę elektronów zmienia kontrast. Zwiększenie kontrastu zawsze pociąga za sobą zmniejszenie całkowitej jasności obrazu.

W przypadku preparatów krystalicznych, w których dominuje kontrast dyfrakcyjny, bardzo pomocne w obserwacjach jest użycie goniometru. W wyniku pochylenia preparatu zmieniają się warunki ugięcia wiązki na różnych płaszczyznach atomowych i dzięki temu zmienia się kontrast. W ten sposób na obrazie można uwidoczniać różne elementy struktury, takie jak dyslokacje, granice ziaren, błędy ułożenia, pola naprężeń czy wydzielenia koherentne z osnową. Przy pewnych pochyleniach będą one niewidoczne ze względu na niespełnione prawo Bragga. Ogólnie, obszary, w których nie jest spełnione prawo Bragga dla żadnej płaszczyzny, są na ekranie jasne, a gdy jest ono spełnione z dużą dokładnością, są czarne.



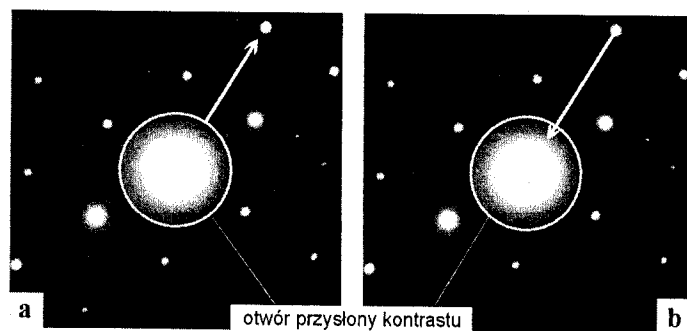
Rys. 3.4. Schemat powstawania konturów (a) i przykładowe zdjęcie (b)

Na obrazie może powstawać dodatkowy kontrast dyfrakcyjny związany z właściwościami wiązki elektronów. Kontrastem tym są kontury ekstynkcyjne powstające w wyniku sinusoidalnej zmiany intensywności w materiale wiązki ugiętej i przechodzącej. Okres tych zmian zależy od rodzaju materiału i orientacji kryształu względem wiązki elektronów i nazywa się długością ekstynkcyjną.

Kontury ekstynkcyjne powstają zatem w wyniku zmiany grubości preparatu z zachowaniem odpowiedniej orientacji kryształu. Można je obserwować na krawędzi cienkiej folii przy otworze, a także w przypadku pochylej granicy ziaren lub błędów ułożenia (rys. 3.4).

3.3.3. Obraz w ciemnym polu

Obraz w ciemnym polu jest utworzony przez jedną z wiązek ugiętych (rys. 3.2c i d). Istnieją dwie metody tworzenia takiego obrazu. Poprawniejsza polega na takim pochylaniu wiązki padającej na preparat, by na obrazie dyfrakcyjnym sprowadzić do centrum żądany refleks (rys. 3.5a). W takim przypadku wybrana wiązka ugięta znajdzie się w otworze później wprowadzonej przysłony obiektywu oraz w osi mikroskopu (rys. 3.2d) i utworzy obraz na ekranie.

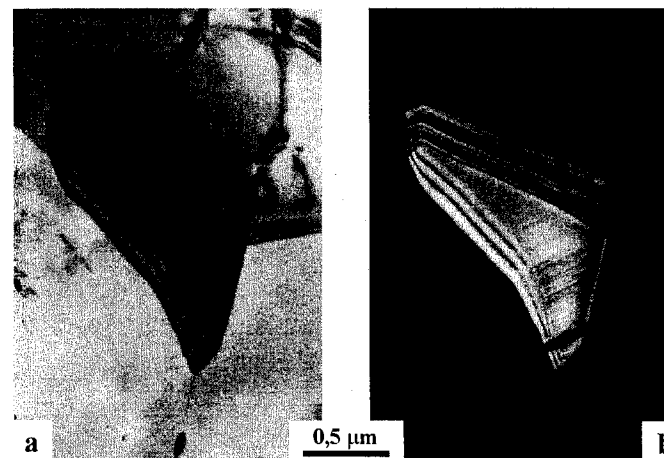


Rys. 3.5. Wybór refleksu dyfrakcyjnego do utworzenia obrazu w ciemnym polu: a) przesuwanie przysłony, b) pochylanie wiązki (refleks przesuwa się na obrazie dyfrakcyjnym)

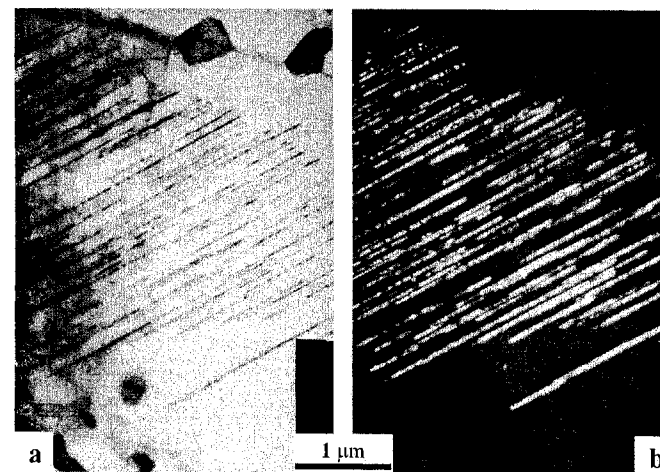
Drugi sposób jest szybszy i polega na takim przesunięciu przysłony obiektywu, by objęła ona analizowany refleks (rys. 3.5b). W takim przypadku wiązka ugięta przejdzie przez przysłonę, ale nie znajdzie się w osi mikroskopu i utworzony obraz będzie gorszej jakości (soczewki nie będą pracowały centralną częścią).

Obraz w ciemnym polu charakteryzuje się dużym kontrastem. Na czarnym tle są widoczne białe obszary utworzone przez wiązkę ugiętą, tzn. wybrana wiązka ulega dyfrakcji na fazie, której obraz jest widoczny jako biały na ekranie. Najczęściej przedstawia się razem obraz w jasnym i w ciemnym polu (lub kilka obrazów w ciemnym polu) wraz z opisem, z jakiego refleksu on pochodzi. Czasami dodat-

kowo jest dołączany dyfraktogram ze wskazanym refleksem. Obserwacja taka pozwala na jednoznaczne zidentyfikowanie faz: jeśli w badanym refleksie na obrazie w ciemnym polu (rys. 3.6b) dana faza jest jasna, to po rozwiązaniu dyfraktogramu identyfikujemy tę fazę.



Rys. 3.6. Obraz węgla $M_{23}C_6$: a) w jasnym polu, b) w ciemnym polu

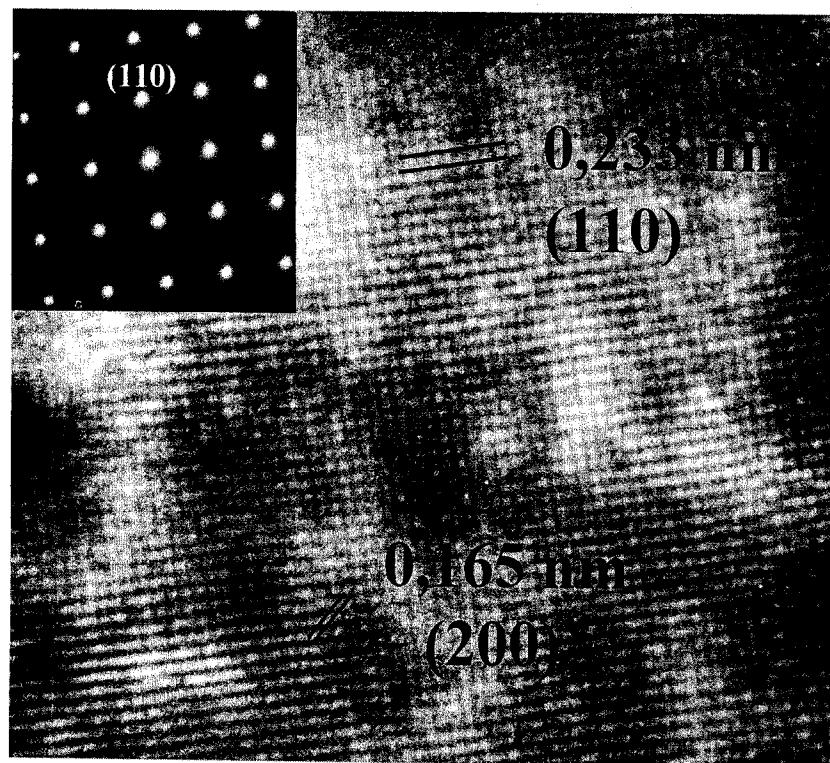


Rys. 3.7. Obraz węglików Mo_2C : a) w jasnym polu, b) w ciemnym polu

Można także stwierdzić, czy wydzielenia w osnowie mają tę samą orientację krystalograficzną: wszystkie wydzielenia widoczne na obrazie utworzonym w danym refleksie mają tę samą orientację (rys. 3.7).

3.3.4. Obraz wysokorozdzielczy

Na obrazie wysokorozdzielczym (HRTEM) są widoczne linie, które są obrazem płaszczyzn atomowych. Obraz płaszczyzn powstaje w wyniku interferencji wiązki przechodzącej z wiązką ugiętą na danej płaszczyźnie atomowej. W przypadku interferencji z jedną wiązką ugiętą na obrazie są widoczne równoległe linie w jednym kierunku, oddalone od siebie o odległość międzypłaszczyznową. Gdy jest większa liczba wiązek, linie te się krzyżują (rys. 3.8) i może powstać odwzorowanie nawet pojedynczych atomów.



Rys. 3.8. Wysokorozdzielczy obraz monokryształu niobu

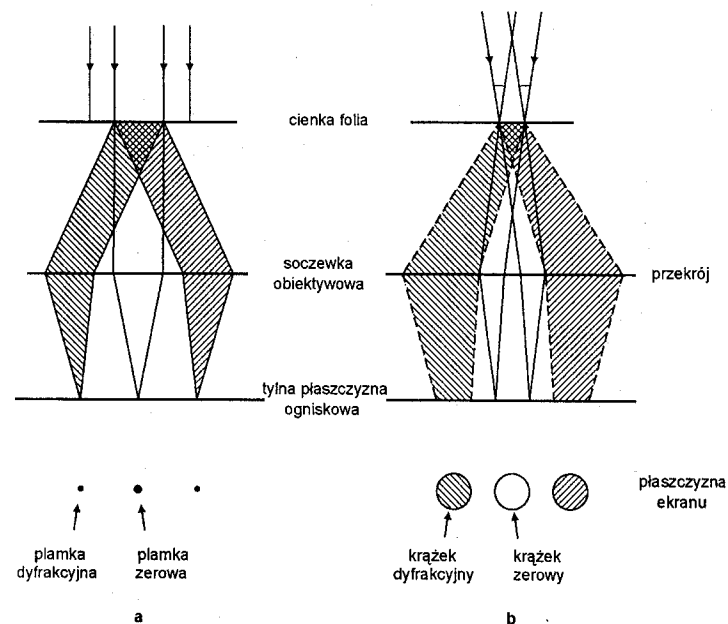
Ponieważ obraz wysokorozdzielczy ma rozdzielczość rzędu kilku dziesiątych nanometra, konieczne jest stosowanie powiększeń do kilku milionów razy, które uzyskuje się dopiero w wyniku fotograficznego powiększenia obrazu negatywu (mikroskopy transmisyjne mają maksymalne powiększenie poniżej 1 000 000 \times). Na monitorze mikroskopu taki obraz można obserwować dzięki kamerze CCD, dającej kilkunastokrotne powiększenie.

Dla uzyskania obrazu wysokorozdzielczego konieczne jest idealne wycentrowanie mikroskopu i dokładna kompensacja astygmatyzmu, następnie należy tak pochylić preparat w goniometrze, by refleksy, które mają tworzyć obraz płaszczyzn, miały dużą intensywność (dokładne przecięcie węzłów sieci odwrotnej sferą Ewalda). Przysłona kontrastu w tym przypadku ma dużo większą średnicę, by w otworze oprócz wiązki pierwotnej zmieściły się wiązki ugięte. W celu uzyskania obrazu konieczne jest stosowanie równoległej wiązki padającej na preparat oraz inne ogniskowanie soczewki obiektywowej.

Na obrazie wysokorozdzielczym można obserwować strukturę krystaliczną w bardzo małych obszarach (rzędu kilku nanometrów), zmiany orientacji krystalograficznej, granice międzyfazowe, granice między ziarnami i podziarnami, błędy w ułożeniach atomów, rozróżnić fazy krystaliczne i amorficzne itp.

3.3.5. Obraz dyfrakcyjny

Metoda pozwalająca na uzyskiwanie obrazu dyfrakcyjnego z małego obszaru preparatu nazywa się dyfrakcją selektywną. Ze względu na wielkość tego obszaru wprowadzono pojęcie mikrodyfrakcji (SAED – *selected area electron diffraction*; obszar dyfrakcji o minimalnej średnicy 1 μm) i nanodyfrakcji (CBED – *convergent beam electron diffraction*; średnica obszaru dyfrakcji jest dużo mniejsza niż 100 nm).



Rys. 3.9. Schemat dyfrakcji: a) SAED, b) CBED

Mikrodyfrakcję wykonuje się w następujący sposób: na obrazie przy określonym dla danego mikroskopu powiększeniu wprowadza się przysłonę pola (selektorową) tak, by otwór obejmował badany obszar, następnie wycofuje się przysłonę obiektywu i zmienia (zmniejsza) powiększenie na dyfrakcyjne. Powiększenie to można uzyskać przez wyłączenie wszystkich soczewek tworzących obraz, jednak w praktyce soczewki te pracują i pozwalają uzyskać obraz dyfrakcyjny o różnym powiększeniu, czyli przy różnej długości kamery. Istotne jest, by preparat był oświetlony wiązką równoległą (rys. 3.9), gdyż wtedy refleksy dyfrakcyjne będą zogniskowane na ekranie w postaci punktów.

Nanodyfrakcja jest wykonywana bez użycia przysłony pola. Wiązka padająca na preparat jest skupiana na obszarze o minimalnej średnicy, dochodzącej do 2 nm (zależnie od możliwości mikroskopu). Ze względu na to, że wiązka jest skupiona, refleksy na ekranie przyjmują kształt dysków o tak dużych średnicach, że mogą zachodzić na siebie. W każdym takim refleksie jest widoczna struktura zawierająca dodatkowe informacje. Nanodyfrakcja może być wykonywana tylko na mikroskopach pozwalających na duże skupienie wiązki (głównie mikroskopy typu STEM).

3.3.6. Obraz skaningowy

W mikroskopie transmisyjnym dodatkowo można zainstalować detektory analizujące elektrony przechodzące (dla obrazu w jasnym i ciemnym polu). Mikroskop wyposażony w taki detektor (rys. 3.10) nazywa się skaningowym transmisyjnym mikroskopem elektronowym (STEM). Musi mieć on możliwość większego skupiania wiązki niż typowy mikroskop transmisyjny, a taka wiązka musi skanować wybrany obszar preparatu.

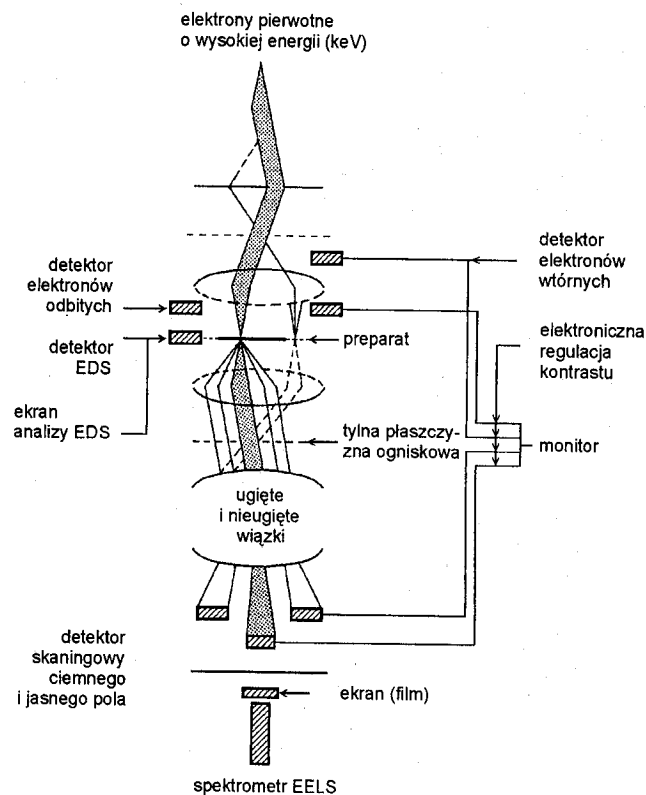
Obraz skaningowy obserwuje się na ekranie monitora. Największą zaletą systemu STEM jest możliwość obserwacji grubszych preparatów, których obraz nie jest dobrze widoczny na zwykłym ekranie mikroskopu.

Mikroskop STEM najczęściej jest wyposażony także w inne detektory, typowe dla mikroskopu skaningowego (opisanego w rozdziale 7), takie jak detektor elektronów wtórnych i odbitych. Pozwalają one na takie same obserwacje, jakie można prowadzić za pomocą mikroskopu skaningowego.

3.3.7. Mikroanaliza

Elektronowy mikroskop transmisyjny może być wyposażony w dodatkowe detektory pozwalające analizować skład chemiczny preparatu. Są to detektor promieniowania rentgenowskiego i detektor analizujący utratę energii elektronów przechodzących.

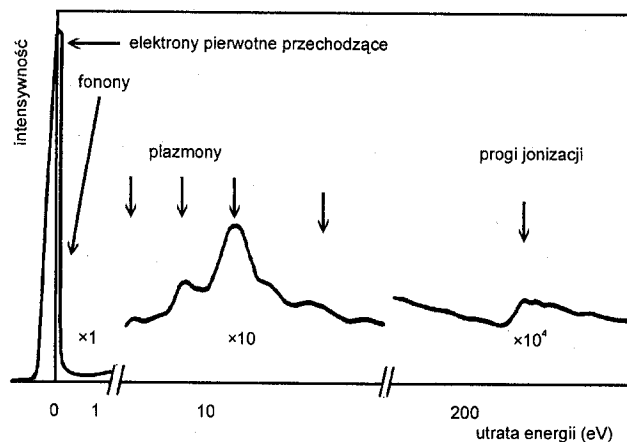
Mikroanalizę rentgenowską w TEM prowadzi się identycznie jak w mikroskopie skaningowym (rozdział 2), jednak podstawową różnicą jest stosowanie dużo



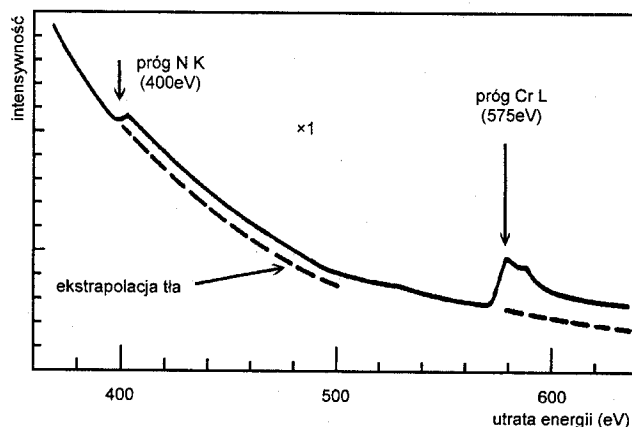
Rys. 3.10. Detektory w TEM

wyższych napięć przyspieszających (w SEM do 30 kV, w TEM do 400 kV). Zdolność rozdzielcza mikroanalizy w TEM jest dużo większa ze względu na małą grubość preparatu (rys. 3.3) i związane z tym wzbudzenie promieniowania charakterystycznego w bardzo małej objętości. Dużą zaletą mikroanalizy wykonanej na cienkich foliach jest możliwość określania składu chemicznego oddzielnie osnowy i wydzielen. Taka analiza jest możliwa pod warunkiem, że wydzielenia są na tyle duże, że cała grubość folii jest przez nie wypełniona. W przypadku małych wydzielen analizę wykonuje się na replikach ekstrakcyjnych, naturalnie niemożliwa jest wtedy analiza składu osnowy.

Spektrometr utraty energii przez elektrony (EELS) jest jedynym urządzeniem pozwalającym na analizę składu chemicznego preparatu bez żadnych ograniczeń – od wodoru do najcięższych pierwiastków. Na spektrum EELS (rys. 3.11) jest widoczny duży pik wiązki pierwotnej i plazmon powstały w wyniku utraty energii przez elektrony. Dokładność analizy zależy od rozmycia energetycznego wiązki



Rys. 3.11. Spektrum EELS

Rys. 3.12. Progi na spektrum EELS azotku chromu (Cr_2N)

(konieczne jest stosowanie katody z LaB_6) i grubości preparatu (idealna grubość około 5 nm). Od grubości preparatu zależy intensywność plazmonu i dzięki temu jest też możliwy pomiar grubości preparatu. Na piku plazmonu na widmie energetycznym powstają charakterystyczne progi wynikające z utraty energii na atomach danego pierwiastka (rys. 3.12). Położenie progów (energia) jest określone dla każdego pierwiastka, ale w pewnym stopniu zależy też od rodzaju związku lub roztworu stałego, w którym znajdują się atomy tego pierwiastka.

Metodą EELS można wykonać jakościową i ilościową analizę składu chemicznego.

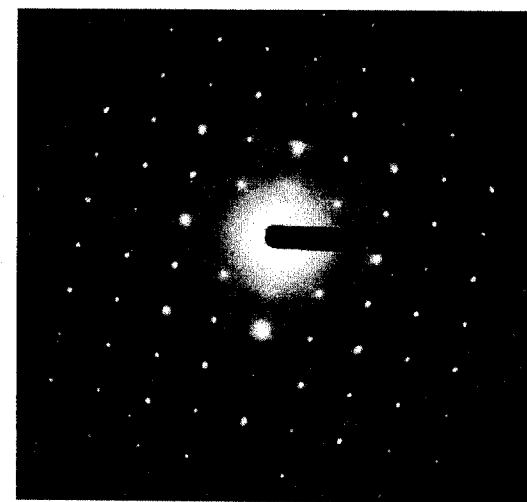
Rozdział 4

Dyfrakcja elektronów i jej zastosowania

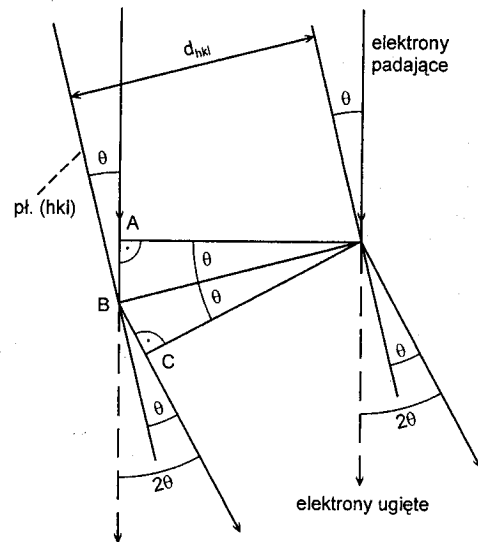
4.1. Fizyczne podstawy badań dyfrakcyjnych

Dyfrakcja, czyli ugięcie wiązki elektronów wnikających w materiał o strukturze krystalicznej, wynika z falowej natury tej wiązki. Jest to zatem zjawisko podobne do dyfrakcji promieni rentgenowskich, które są często wykorzystywane do badań dyfrakcyjnych, gdyż łatwiej od elektronów penetrują materię.

Część elektronów, przechodząc przez ciało o budowie krystalicznej, ulega zjawisku dyfrakcji i tworzy pewną liczbę wiązek ugiętych. Elektrony, które nie uległy dyfrakcji, tworzą wiązkę nieugiętą. Tak więc dyfrakcja nie tylko odgrywa istotną rolę w tworzeniu obrazu mikroskopowego, ale pozwala także na uzyskanie obrazu dyfrakcyjnego (dyfraktogramu), który można oglądać i rejestrować (rys. 4.1). Na obrazie tym jest widoczna, zazwyczaj jako najsilniejsza, wiązka nieugięta oraz mniejsza lub większa liczba wiązek ugiętych zgodnie z prawem Bragga.

Rys. 4.1. Elektronogram monokryształu MoO_3 (fot. T. Kachlicki)

W modelu dyfrakcji zaproponowanym przez Bragga sieć krystaliczna stanowi zbiór płaszczyzn sieciowych, na których część wiązki elektronów, traktowanych jako fala, ulega ugięciu o kąt 2θ (rys. 4.2).



Rys. 4.2. Model dyfrakcji według Bragga

Kąt θ ma ściśle określoną wartość, która zapewnia zgodność w fazie elektronów ugiętych. Zgodność ta wystąpi wtedy, gdy różnica między drogami przebytymi przez poszczególne fale będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali λ . W nawiązaniu do rys. 4.2 możemy więc zapisać, że $ABC = n\lambda$, gdzie n jest liczbą całkowitą. Ponieważ zaś $AB = BC = d \sin \theta$, otrzymujemy

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

czyli warunek Bragga.

W wyniku takiego oddziaływania wiązki elektronów z preparatem o budowie krystalicznej poniżej preparatu otrzymujemy, oprócz wiązki nieugiętej (pierwotnej), tyle wiązek ugiętych, ile płaszczyzn sieciowych o różnych wskaźnikach hkl spełnia równanie Bragga. Płaszczyzn, na których następuje dyfrakcja, jest na ogół więcej, niż można by się spodziewać na podstawie ścisłego wyliczenia z równania Bragga, gdyż możliwe są pewne odchylenia od niego – tym większe, im mniejsze są kryształity, na których następuje dyfrakcja.

W efekcie na ekranie mikroskopu lub kliszy fotograficznej uzyskujemy obraz dyfrakcyjny (rys. 4.1), na którym oprócz wiązki nieugiętej widzimy szereg refleksów, czyli śladów wiązek ugiętych (możliwa jest też cyfrowa archiwizacja uzyskanego obrazu). Położenie refleksów względem punktu centralnego (śladu wiązki nieugiętej) wskazuje na orientację reflektujących płaszczyzn (hkl), gdyż wektory r_1, r_2, r_3 łączące ślad wiązki nieugiętej z kolejnymi refleksami są prostopadłe do tych płaszczyzn, natomiast ich długość jest odwrotnie proporcjonalna do odległo-

ści między płaszczyznami d_{hkl} . Łatwo to wykazać za pomocą szkicu obrazującego geometrię dyfrakcji w mikroskopie elektronowym (rys. 4.3).

Gdy oznaczymy kąt ugięcia elektronów przez 2θ , odległość refleksu od plamki centralnej przez r , a tzw. długość dyfrakcyjną, odpowiadającą odległości pomiędzy preparatem a kliszą fotograficzną (lub innym urządzeniem rejestrującym), przez L , otrzymamy:

$$r = L \tan 2\theta \quad (4.2)$$

Ponieważ kąty ugięcia w przypadku dyfrakcji elektronowej są bardzo małe (zazwyczaj mniejsze niż 1°), możemy przyjąć w równaniu Bragga, że $\tan 2\theta = 2 \sin \theta$ i po zastąpieniu $\tan 2\theta$ przez $2 \sin \theta$ z zależności (4.1) i (4.2) otrzymujemy (dla $n = 1$):

$$r = L \lambda / d \quad (4.3)$$

Ponieważ wartość $L \lambda = C$ jest stała dla danego mikroskopu i określonych warunków pracy, nazywamy ją stałą dyfrakcyjną mikroskopu, łatwą do wyznaczenia za pomocą preparatu wzorcowego o znanej strukturze krystalicznej. W nowych typach mikroskopów stała ta jest podawana bezpośrednio przez komputer obsługujący mikroskop.

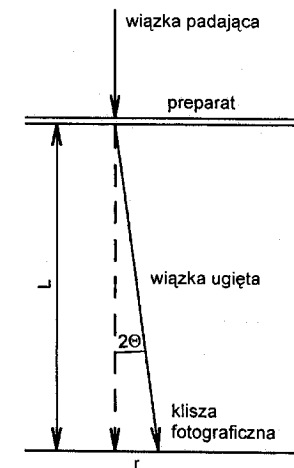
Posługując się stałą mikroskopu C i zmierzonymi na dyfraktogramie wartościami r , łatwo można obliczyć odległości d między płaszczyznami reflektującymi.

Wiedząc już, jakie płaszczyzny mogą ugiąć elektrony zgodnie z prawem Bragga, a więc być źródłem refleksów, musimy postawić pytanie dotyczące intensywności tych refleksów, czyli wiązek ugiętych.

Intensywność względna wiązki ugiętej (odniesiona do intensywności wiązki pierwotnej) zależy od geometrii struktury krystalicznej i atomowego czynnika rozpraszania elektronów. Oba te elementy składają się na tzw. czynnik strukturalny, który można wyliczyć z następującego wzoru:

$$F_{hkl} = \sum f_a \exp [-2\pi i (hx + ky + lz)] \quad (4.4)$$

gdzie: f_a – czynnik atomowego rozpraszania,
 h, k, l – wskaźniki Millera płaszczyzny uginającej,
 x, y, z – współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej.



Rys. 4.3. Geometria dyfrakcji w mikroskopie elektronowym

Z kolei czynnik atomowego rozpraszania f_a jest zależny od:

- liczby porządkowej atomów (cięższe pierwiastki silniej rozpraszają),
- kąta ugięcia θ , różnego dla różnych płaszczyzn (im większy kąt ugięcia, tym mniejszy f_a),
- długości fali elektronów (elektrony o krótszej fali są słabiej rozpraszane).

W praktyce, najbardziej znaczący jest kąt ugięcia – elektrony ugięte pod znaczącym kątem θ , przekraczającym 1° , dają bardzo słabe refleksy, które trudno zarejestrować. Bardzo istotna jest przy tym dokładność spełnienia warunku Bragga przez zespół reflektujących płaszczyzn, gdyż intensywność dyfrakcji zmniejsza się przy odchyleniu od geometrii przewidzianej równaniem Bragga.

Bardzo ważną konsekwencją równania (4.4) jest znikanie (wygaszanie) niektórych refleksów, tzw. refleksów zabronionych. Z analizy tego równania, a w szczególności członu $(hx_i + ky_i + lz_i)$, wynika, że czynnik strukturalny przyjmuje wartość zerową (oznacza to zerową intensywność wiązki ugiętej) dla pewnych kombinacji wskaźników Millera, różnych dla poszczególnych typów sieci Bravais. I tak:

- w przypadku sieci typu P (niezależnie od układu krystalograficznego) nie występują refleksy zabronione,
- dla sieci typu I zabronione są refleksy od płaszczyzn, dla których suma hkl jest nieparzysta,
- dla sieci typu F zabronione są refleksy od płaszczyzn mających mieszane wskaźniki hkl (parzyste z nieparzystymi).

Przykładowo, dla ferrytu, mającego strukturę przestrzennie centrowaną (typu I), będą zabronione następujące refleksy (w kolejności rosnącej wartości $N = \sum hkl$): 100, 111, 210, 300, 311, natomiast dla austenitu, o strukturze ściennie centrowanej (typu F), zabronione są refleksy: 100, 110, 210, 211, 300.

4.2. Konstrukcja Ewalda

Bardzo pomocna w analizie obrazów dyfrakcyjnych jest konstrukcja Ewalda (rys. 4.4). Stanowi ją tzw. sfera Ewalda wpisana w sieć odwrotną, będąca graficznym przedstawieniem warunku Bragga.

Sfera Ewalda jest zatoczona promieniem równym wektorowi falowemu elektronu $|k| = 1/\lambda$. Wektor ten ma kierunek i zwrot wiązki elektronów, którą reprezentuje. I tak, symbolem k_0 oznaczamy wektor falowy wiązki nieugiętej (pierwotnej), a symbolami k_1, k_2 itd. wektory falowe wiązek ugiętych.

Na końcu wektora k_0 lokalizujemy początek (punkt o współrzędnych 0,0,0) sieci odwrotnej. Sieć odwrotna jest konstrukcją geometryczną uzyskaną przez przypisanie każdej płaszczyźnie sieci rzeczywistej punktu będącego węzłem sieci odwrotnej. Węzeł ten jest zlokalizowany na końcu wektora $|g_{hkl}| = 1/d_{hkl}$ skierowanego prostopadle do płaszczyzny hkl .

Po przypisaniu wiązce przechodzącej wektora k_0 , a wiązce ugiętej wektora k_1 , można określić warunek dyfrakcji dla konstrukcji Ewalda.

Z rysunku 4.4 wynika, że

$$\sin \theta = \frac{|k_1 - k_0|}{2|k_0|} \quad (4.5)$$

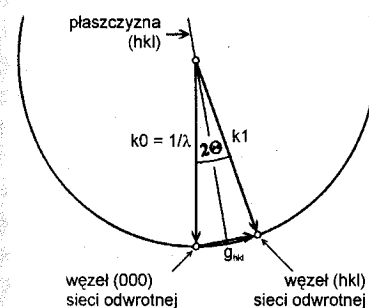
Równocześnie z definicji sfery Ewalda mamy: $\lambda = 1/k_0$. Po podstawieniu tych dwóch wartości do warunku Bragga otrzymujemy:

$$|k_1 - k_0| = \frac{1}{d} = |g| \quad (4.6)$$

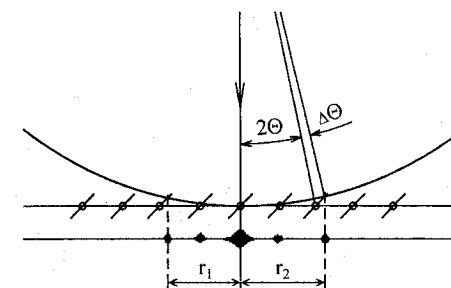
Oznacza to, że warunek Bragga będzie spełniony, gdy węzeł sieci odwrotnej znajdzie się na sferze Ewalda.

W przypadku dyfrakcji elektronów dwa czynniki istotnie wpływają na obraz dyfrakcyjny: duży, w porównaniu z parametrami sieci odwrotnej, promień sfery Ewalda (około 300 nm^{-1} , natomiast parametr sieci odwrotnej – około 3 nm^{-1}) oraz rozciągnięcie węzłów sieci odwrotnej w kierunku najmniejszego wymiaru preparatu.

Można wykazać, że wymiary węzła sieci odwrotnej w kierunkach osi układu xyz wynoszą odpowiednio: $2a^*/N_x$, $2b^*/N_y$ oraz $2c^*/N_z$, gdzie a^* , b^* , c^* są parametrami sieci odwrotnej, N_x , N_y i N_z zaś są wymiarami kryształu w kierunkach x , y , z , mierzonymi liczbą komórek elementarnych.



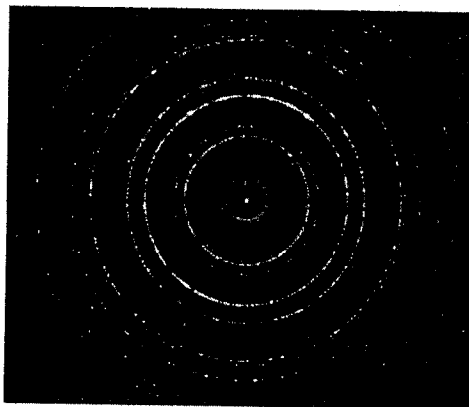
Rys. 4.4. Konstrukcja Ewalda



Rys. 4.5. Wpływ rozciągnięcia węzłów sieci odwrotnej na efekt przecięcia jej sferą Ewalda

Ponieważ w mikroskopie elektronowym obraz dyfrakcyjny uzyskujemy z preparatu o bardzo małej grubości (około 300 komórek elementarnych), węzły sieci odwrotnej nie są punktami, lecz są rozciągnięte w kierunku prostopadłym do płaszczyzny folii do wymiaru równego około $1/150$ parametru sieci odwrotnej. W zestawieniu z dużym promieniem sfery Ewalda sprawia to, że znaczący wycinek sfery, który tylko minimalnie odchyła się od stycznej z nią płaszczyzny sieci

odwrotnej, będzie przecinać szereg rozciągniętych węzłów leżących na tej płaszczyźnie (rys. 4.5). Oznacza to, że wszystkie te węzły sieci odwrotnej spełniają warunek Bragga. Oznacza to również, że wielkość i położenie refleksów dyfrakcyjnych będą zależać od wielkości i kierunku rozciągnięcia węzłów sieci odwrotnej. Gdy kierunek najmniejszego wymiaru krystalitu, na którym zachodzi dyfrakcja, tworzy znaczący kąt z wiązką elektronów, pod tym samym kątem będą nachylone węzły sieci odwrotnej, co spowoduje pewne przesunięcie refleksów dyfrakcyjnych (rys. 4.5). Widzimy więc, że konstrukcja Ewalda jest wygodnym modelem geometrycznym pozwalającym analizować uzyskane obrazy dyfrakcyjne. Łatwo możemy przewidzieć, czym będzie się różnić obraz dyfrakcyjny pochodzący od polikryształu od dyfraktogramu monokryształu. Obraz dyfrakcyjny monokryształu jest identyczny z obrazem przecięć węzłów sieci odwrotnej leżących na stycznej do sfery Ewalda płaszczyźnie sieci odwrotnej, oczywiście z pominięciem refleksów zabronionych. Przykład takiego dyfraktogramu pokazano na rys. 4.1. Ten zbiór refleksów reprezentuje zbiór płaszczyzn sieci rzeczywistej należących do pasa, którego oś jest równoległa do padającej wiązki elektronów (gdy preparat – cienka folia – znajduje się w położeniu standardowym, prostopadłym do wiązki, otrzymujemy bezpośrednią informację krytalograficzną o położeniu badanego krystalitu w przestrzeni).



Rys. 4.6. Dyfraktogram polikrystalicznego złota (fot. T. Kachlicki)

Obraz dyfrakcyjny polikryształu będzie się składał z nałożonych na siebie dyfraktogramów krystalitów tworzących ten polikryształ. W konstrukcji Ewalda odpowiada to sytuacji, gdy do sfery Ewalda stycznych jest wiele różnych płaszczyzn sieci odwrotnej, odpowiadających krystalitom biorącym udział w dyfrakcji i dowolnie obróconym wokół wektora k_0 (padającej wiązki elektronów). Gdy orientacja tych krystalitów w przestrzeni jest przypadkowa, wszystkie zarejestrowane refleksy będą leżeć na okręgach (rys. 4.6) wykreślonych przez promienie $r_1 \dots r_m$, odpowiadające kolejnym odległościom międzypłaszczyznowym, zgodnie z równaniem (4.2).

Gdy orientacja krytalograficzna ziaren (krystalitów) generujących obraz dyfrakcyjny będzie nieprzypadkowa (pewne orientacje będą uprzywilejowane), pierścienie na dyfraktogramie będą niepełne i będą się składać z krótszych lub dłuższych łuków.

4.3. Wykorzystanie dyfrakcji elektronów w badaniach materiałów

Badania dyfrakcyjne umożliwiają identyfikację obserwowanych składników preparatu (faz). Identyfikacja ta jest możliwa zarówno na podstawie dyfraktogramu monokryształu, jak i polikryształu. W tym drugim przypadku (liczne refleksy układające się w pierścienie, rys. 4.6) identyfikacja polega na porównaniu odległości międzypłaszczyznowych obliczonych na podstawie pomiarów dyfraktogramu i równania (4.3) z wartościami odległości międzypłaszczyznowych zaczerpniętymi z odpowiednich baz danych. W przypadku pomyślnego przyporządkowania wszystkich (lub prawie wszystkich) wartości możemy mówić o wstępnym (ogólnym) wskaźnikowaniu dyfraktogramu, które sprowadza się do przypisania refleksom rodzin $\{hkl\}$ płaszczyzn odbijających.

W przypadku monokryształu (stosunkowo nieliczne refleksy) identyfikacja faz polega na pełnym wskaźnikowaniu (rozwiązaniu) dyfraktogramu. Procedura ta jest omówiona w podrozdziale 4.4.

Jeżeli badany preparat składa się z krystalitów o różnych strukturach, możemy je wszystkie zidentyfikować, gdy liczba różnych struktur krystalicznych do zidentyfikowania nie przekracza 2–3. W przypadku bardziej złożonych preparatów trudność identyfikacji wzrasta, natomiast jej pewność maleje.

W transmisyjnej mikroskopii elektronowej niezwykle cenna jest możliwość połączenia obserwacji mikrostruktury cienkiej folii z informacją krytalograficzną, którą zawierają obrazy dyfrakcyjne tego samego fragmentu struktury. Celowo mówimy tu o obrazach dyfrakcyjnych (w liczbie mnogiej), gdyż do jednoznacznej identyfikacji niektórych cech mikrostruktury, np. wzajemnych orientacji krytalograficznych faz lub ziaren, występujących w materiale dyslokacji, często jest potrzebne wykonanie zdjęć przy różnych nachyleniach preparatu (różnych orientacjach w przestrzeni badanych krystalitów).

Połączenie badań mikroskopowych o bardzo dużej rozdzielczości z informacją krytalograficzną przyczyniło się do ogromnego powiększenia naszej wiedzy o strukturze materiałów (szczególnie metalicznych) i o zachodzących w nich przemianach.

4.4. Wskaźnikowanie dyfraktogramów elektronowych

Wskaźnikowaniem (rozwiązywaniem dyfraktogramu) nazywamy procedurę, w wyniku której możemy ustalić, od jakich płaszczyzn atomowych pochodzą refleksy lub pierścienie występujące na obrazie dyfrakcyjnym.

W przypadku refleksów tworzących dyfraktogram punktowy, pochodzących od pojedynczego ziarna lub paru ziaren (zazwyczaj reprezentujących różne fazy), uwzględnienie relacji geometrycznych wynikających z wzajemnego położenia tych refleksów pozwala na przypisanie im szczegółowych wskaźników płaszczyzn

(*hkl*). Ścisłe mówiąc, przyjęte wskaźnikowanie jest z reguły jednym z możliwych, krystalograficznie równoważnych opisów dyfraktogramu. Wynika to z krystalograficznej równoważności różnych wskaźników (*hkl*) w ramach rodziny $\{hkl\}$.

Wskaźnikowanie (rozwiązanie) takiej dyfrakcji pozwala na:

- identyfikację występujących faz,
- określenie orientacji krystalograficznej każdego krystalitu (ziarna) względem padającej wiązki elektronów,
- określenie orientacji krystalograficznej między krystalitami, która może być przypadkowa, lecz może być także powtarzalną, wzajemną orientacją krystalograficzną, zawierającą istotną informacją strukturalną, np. o procesach wydzielania faz.

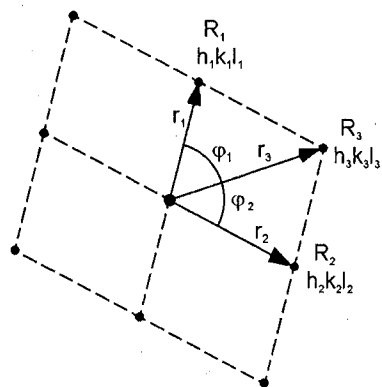
Dyfraktogram prosty otrzymujemy wtedy, gdy do sfery Ewalda jest styczna tylko jedna płaszczyzna sieci odwrotnej danego kryształu (zdarza się, że stycznych jest więcej takich płaszczyzn i wtedy mamy do czynienia z dyfraktogramem złożonym).

Ponieważ promień sfery Ewalda jest około 100 razy większy od parametru sieci odwrotnej, możemy potraktować tę sytuację jako przecięcie sieci odwrotnej przez przechodzącą przez jej początek (punkt 0,0,0) płaszczyznę prostopadłą do wiązki elektronów. Gdy wiązka elektronów jest równoległa do jednego z kierunków krystalograficznych o niskich wskaźnikach, obraz dyfrakcyjny wykazuje wysoką symetrię i często możliwe jest jego wskaźnikowanie przez porównanie z wzorcowymi obrazami dyfrakcyjnymi. W innym przypadku konieczne jest przeprowadzenie wskaźnikowania według następującej procedury:

Wybór komórki elementarnej dyfraktogramu, pomiar odległości refleksów tworzących komórkę od środka dyfraktogramu (punktu 0,0,0) oraz kątów pomiędzy wektorami r_1, r_2, r_3 (rys. 4.7).

Wskaźnikowanie ogólne, polegające na znalezieniu ogólnych wskaźników $\{hkl\}$ dla każdego refleksu. Gdy znamy strukturę badanego krystalitu, posługujemy się równaniem (4.3) i odpowiednimi tabelami. W innym przypadku trzeba tę strukturę wcześniej zidentyfikować, np. przez obliczenie kilku odległości międzyplaszczynowych odpowiadających refleksom na dyfraktogramie i porównanie ich z danymi tabelarycznymi (mogą tu być pomocne odpowiednie programy komputerowe).

Wskaźnikowanie ogólne można również przeprowadzić, wyznaczając stosunki $r_2/r_1 \dots r_n/r_1$ (r_1 jest odległością najbliższego refleksu od plamki centralnej), które



Rys. 4.7. Elementy opisu dyfraktogramu punktowego

są stałe i charakterystyczne dla danej struktury krystalicznej. Pokażemy to na przykładzie struktury regularnej.

Z równania (4.3) wynika, że

$$r_n/r_1 = d_1/d_n \quad (4.7)$$

a zatem ze wzoru pozwalającego obliczać odległości międzyplaszczynowe substancji o strukturze regularnej:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.8)$$

otrzymujemy:

$$\frac{r_n}{r_1} = \frac{\sqrt{h_n^2 + k_n^2 + l_n^2}}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}} \quad (4.9)$$

Dla ułatwienia w tabeli 4.1 podajemy wartości stosunków r_n/r_1 dla najczęściej analizowanych refleksów pochodzących od struktur układu regularnego.

Tabela 4.1. Wartości stosunków r_n/r_1 dla wybranych refleksów pochodzących od struktur układu regularnego

Struktura RSC (A1)					Struktura RPC (A2)				
<i>hkl</i>	r_{hkl}/r_{111}	r_{hkl}/r_{200}	r_{hkl}/r_{220}	r_{hkl}/r_{311}	<i>hkl</i>	r_{hkl}/r_{110}	r_{hkl}/r_{200}	r_{hkl}/r_{211}	r_{hkl}/r_{310}
111	1				110	1			
200	1,15	1			200	1,41	1		
220	1,63	1,41	1		211	1,73	1,23	1	
311	1,91	1,65	1,17	1	220	2,00	1,42	1,15	
222	2,00	1,73	1,32	1,06	310	2,24	1,58	1,20	1
400	2,32	2,00	1,42	1,22	222	2,45	1,73	1,42	1,09
331	2,51	2,18	1,55	1,32	321	2,64	1,87	1,53	1,18
420	2,58	2,24	1,59	1,35	400	2,83	2,00	1,63	1,26
422	2,83	2,46	1,74	1,48	411, 330	3,00	2,12	1,75	1,34
511, 333	3,00	2,61	1,85	1,58	420	3,17	2,24	1,83	1,41
440	3,27	2,82	2,00	1,71	332	3,32	2,35	1,92	1,48
531	3,43	2,97	2,11	1,79	422	3,46	2,45	2,00	1,55

Wskaźnikowanie szczegółowe potwierdza lub neguje poprawność wskaźnikowania ogólnego i polega na przypisaniu poszczególnym refleksom wskaźników (*hkl*), które będą spełniać warunek sumowania wektorów:

$$[h_1k_1l_1] + [h_2k_2l_2] = [h_3k_3l_3] \quad (4.10)$$

Oznacza to wybór trzech leżących w jednej płaszczyźnie wektorów normalnych do płaszczyzn $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$, $(h_3k_3l_3)$. Wskaźniki tych płaszczyzn muszą zatem spełniać zależności:

$$\begin{aligned} h_3 &= h_1 + h_2 \\ k_3 &= k_1 + k_2 \\ l_3 &= l_1 + l_2 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Weryfikacja wskaźnikowania szczegółowego wybranej komórki, polegająca na sprawdzeniu, czy kąty φ_1 i φ_2 (rys. 4.7) między wektorami: r_1 , r_2 , r_3 odpowiadają (w granicach błędu pomiaru, wynoszącego około 3°) kątom między płaszczyznami $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$, $(h_3k_3l_3)$.

Wartości kątów międzypłaszczyznowych można znaleźć w tablicach lub obliczyć z odpowiednich wzorów. I tak, dla układu regularnego wzór ten przyjmuje postać:

$$\cos \Phi = \frac{h_1 \cdot h_2 + k_1 \cdot k_2 + l_1 \cdot l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (4.12)$$

Wskaźnikowanie pozostałych refleksów. Nie sprawia ono trudności, jeżeli pamięta się o następujących zasadach:

- Zasada dodawania wektorów dotyczy dowolnie wybranej komórki (równoległoboku) dyfraktogramu.
- W dowolnym szeregu refleksów wskaźniki hkl zmieniają się o stałą wartość po przejściu od jednego refleksu do drugiego.
- Wskaźniki refleksów symetrycznych względem plamki centralnej są takie same, lecz mają przeciwne znaki.

Znalezienie osi pasa $z[uvw]$. Najprostszym sposobem jest zastosowanie znanego z krystalografii rachunku pasowego:

$$\begin{aligned} u &= k_1l_2 - k_2l_1 \\ v &= h_2l_1 - h_1l_2 \\ w &= h_1k_2 - h_2k_1 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Z definicji oś pasa jest kierunkiem równoległym do wszystkich płaszczyzn tworzących dany pas. Do tego pasa możemy zaliczyć wszystkie płaszczyzny uczestniczące w tworzeniu obrazu dyfrakcyjnego danego krystalitu. Jest to zarazem kierunek równoległy do wiązki elektronów, gdyż kąty braggowskie w przypadku dyfrakcji szybkich elektronów są bardzo małe.

Wskaźniki osi pasa w połączeniu ze wskaźnikami kierunku wskazanego przez położenie dowolnego refleksu umożliwiają identyfikację orientacji badanej struktury krystalicznej w przestrzeni.

Osobiste wykonanie, krok po kroku, wskaźnikowania dyfraktogramu elektronowego pozwala lepiej zrozumieć dyfrakcję elektronów. Niemniej obecnie są do-

stępne programy komputerowe, które w typowych przypadkach pozwalają szybko uzyskać wskaźniki poszczególnych refleksów. Jednakże w praktyce występuje szereg komplikacji obrazów dyfrakcyjnych utrudniających ich interpretację, która wymaga wówczas głębszego poznania zjawiska dyfrakcji. Nieco więcej informacji na ten temat znajdzie czytelnik w pozycji [4] spisu literatury uzupełniającej.

Rozdział 7

Budowa i działanie elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM)

7.1. Historia rozwoju SEM

Skrót SEM, którym będziemy się dalej posługiwać, został przyjęty z języka angielskiego: *scanning electron microscopy* i jest powszechnie stosowany na oznaczenie metody badawczej i rodzaju mikroskopu. Inne skróty to MEB (francuski) i REM (niemiecki). W starszej literaturze naukowej (*Encyklopedia fizyki*, PWN 1973) SEM jest opisany pod hasłem „rastrowy mikroskop elektronowy”.

W 1935 r. w artykule naukowym niemiecki fizyk Knoll przedstawił ideę konstrukcji mikroskopu, w którym obraz powierzchni próbki uzyskuje się przez jej skanowanie wiązką elektronów. Knoll wykonał pionierski eksperyment, w którym osiągnął zdolność rozdzielczą zaledwie 100 μm i uzyskał pierwszy skaningowy obraz topografii powierzchni próbki. Pierwszy obraz topografii kryształu ZnO o rozdzielczości większej niż w mikroskopii świetlnej (50–100 nm) uzyskał w 1938 r. zasłużony dla rozwoju mikroskopii elektronowej niemiecki fizyk von Ardenne. Do mikroskopu transmisyjnego zainstalował on cewki odchylające wiązkę, co należy uznać za pomysł konstrukcji mikroskopu typu STEM. W 1940 r. skonstruowano detektor elektronów wtórnych. Zaowocowało to zbudowaniem w USA pierwszego SEM (1942 r., Zworykin, Hillier, Snyder) o zdolności rozdzielczej około 1 μm , lecz wkrótce doprowadzonej do 50 nm. Druga wojna światowa przerwała prace nad rozwojem SEM w USA. W Europie prace konstrukcyjne w zakresie mikroskopii skaningowej podjął w 1948 r. ośrodek uniwersytetu Cambridge, w którym pracowali Oatley i McMullan. Ich SEM z 1952 r. osiągnął zdolność rozdzielczą 50 nm. Prace nad rozwojem SEM kontynuował w Cambridge Smith. Wprowadził on nieliniową korekcję obrazu (tzw. korekcję gamma), soczewki magnetyczne oraz stygmator do korekcji astygmatyzmu. Istotnym krokiem w rozwoju SEM było udoskonalenie detektora elektronów wtórnych. Everhart i Thornley w 1960 r. połączyli światłowodem scyntylator z fotopowielaczem i polepszyli znacznie relację sygnał/szum. W 1965 r. angielska firma Cambridge Scientific Instruments Ltd. zaferowała pierwszy komercyjny model SEM – Stereoscan – przeznaczony do badania próbek o rozwiniętych powierzchniach. W 1966 r. uczyniła to japońska firma JEOL. Elektronowa mikroskopia skaningowa bardzo szybko się upowszechniła i stała się najpopularniejszą metodą mikroskopii elektronowej dzięki bezkonkurencyjnej głębi ostrości, prostocie przygotowania preparatów, łatwości interpretacji obrazów oraz możliwo-

ści licznych zastosowań. Dynamiczny rozwój informatyki, zapoczątkowany w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku, doprowadził do konstrukcji pierwszego cyfrowego SEM sterowanego programem komputerowym z cyfrowym zapisem obrazu.

7.2. Zasada działania SEM

Istotą mikroskopii skaningowej jest skanowanie powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów uformowaną przez układ elektrooptyczny mikroskopu. Wiazkę taką formuje układ soczewek elektronowych. Zadanie to najlepiej wykonują soczewki magnetyczne (p. 1.2). Próbki są skanowane wiązką elektronów odchylaną przez cewki. Odchylenie wiązki tworzącej obraz na monitorze jest zsynchronizowane z odchyleniem wiązki skanującej próbkę. Sygnał z powierzchni próbki (najczęściej elektrony wtórne lub odbite) dociera do detektora, którego istotną część stanowią scyntylator i fotopowielacz. Zjawisko scyntylacji umożliwia przekształcanie energii elektronów wtórnych w impulsy świetlne, które są wzmacniane przez fotopowielacz. Sygnał wychodzący z detektora steruje jasnością obrazu wyświetlanego na monitorze. Powiększenie mikroskopu skaningowego wynika z relacji wielkości obszarów skanowanych na próbce i na monitorze. Położenie najważniejszych elementów SEM przedstawiono poglądowo na rys. 7.1.

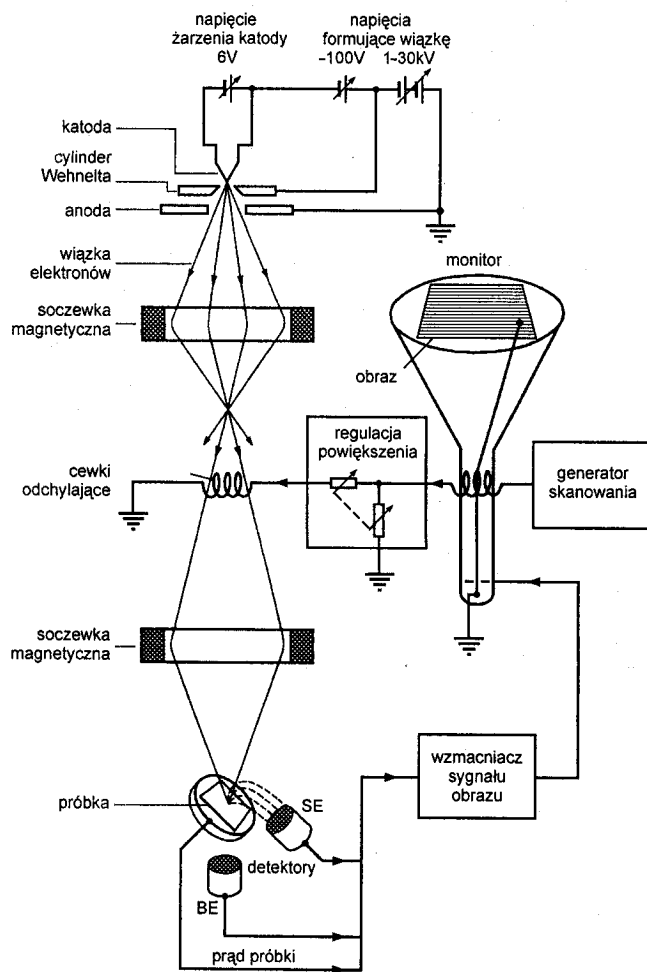
7.3. Kontrast w SEM

Oddziaływanie elektronów tworzących wiązkę (elektrony pierwotne) z atomami próbki opisano w podrozdziale 1.3.

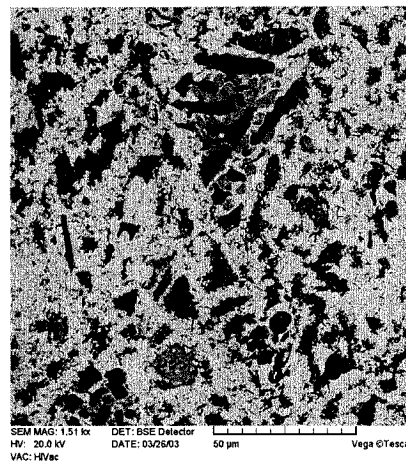
Część elektronów pierwotnych rozproszonych wstecznie (zmiana kierunku ruchu o ponad 90° w wyniku sprężystego rozpraszania przez atomy próbki) blisko powierzchni próbki tworzy sygnał tzw. elektronów odbitych (ang. *backscattered electrons* – w skrócie BSE). Zdolność do odbijania elektronów przez atomy pierwiastków zależy w dużym stopniu od liczby atomowej Z i rośnie z jej wzrostem, co stanowi źródło informacji o chemicznym zróżnicowaniu próbki. Różnica Z około 0,1 (na poziomie $Z_{\text{Cu}} = 29$) daje już dostrzegalny kontrast obrazu BSE. Rysunek 7.2 ilustruje zróżnicowanie zdolności odbijania elektronów przez próbkę stopu wielofazowego. Ziarna ciemniejsze zawierają pierwiastki lżejsze, ziarna jaśniejsze pierwiastki o większej Z .

Pozostała część elektronów pierwotnych absorbowana przez próbkę jest rozpraszana niesprężysto przez przypowierzchniowe warstwy atomów i traci stopniowo energię. W wyniku tego oddziaływania powstaje najistotniejszy w elektronowej mikroskopii skaningowej sygnał niskoenergetycznych elektronów wtórnych (ang. *secondary electrons* – w skrócie SE). Każdy elektron emitowany przez próbkę na-

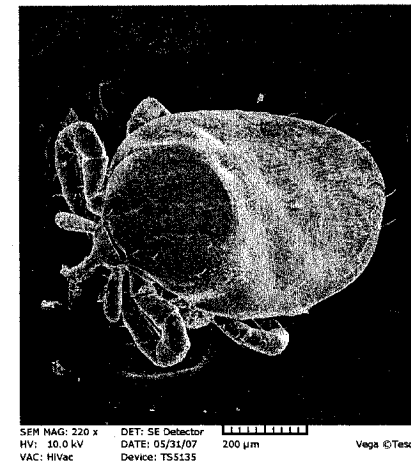
zywa się elektronem wtórnym, jednak w mikroskopii elektronowej przyjęto nazywać wtórnymi tylko elektrony o energii mniejszej niż 50 eV. Z uwagi na małą energię tylko elektrony wtórne emitowane blisko powierzchni mają szansę opuścić próbkę i dotrzeć do detektora. Dzięki temu elektrony te są „wrażliwe” na topografię powierzchni próbki: wiele elektronów wtórnych opuści wypukłości próbki, natomiast niewiele zagłębienia (pozostaną w próbce), dzięki czemu powstanie kontrast topograficzny. Obraz topografii preparatu biologicznego uzyskany w kontraście SE pokazano na rys. 7.3 – zwraca uwagę głębia ostrości tego obrazu.



Rys. 7.1. Schemat ideowy SEM



Rys. 7.2. Zgład amalgamatu dentystycznego w kontraście elektronów odbitych (BSE)



Rys. 7.3. Kleszcz w kontraście elektronów wtórnych (SE)

Inne sygnały wykorzystywane w mikroskopii skaningowej do uzyskania informacji o materiale to:

- elektrony absorbowane (AE); kontrast wynika ze zróżnicowanej zdolności atomów do pochłaniania elektronów, podobnie jak w przypadku odbicia elektronów, z tym że zależność jest tu odwrotna, tzn. zdolność atomów do absorpcji elektronów rośnie ze spadkiem Z ; w tym sensie obraz w kontraście AE stanowi negatyw obrazu BSE; kontrast AE wynika też z różnicy orientacji krystalograficznej ziaren;
- katodoluminescencja (CL); jest to emisja fotonów światła widzialnego; obrazy CL zawierają informacje o chemicznej naturze i fizycznym stanie próbki; są szczególnie przydatne w badaniach minerałów i półprzewodników;
- prądy indukowane przez wiązkę elektronów (EBIC) przydatne w badaniach jakości układów półprzewodnikowych;
- dyfrakcja elektronów (EBSP); umożliwia określanie orientacji monokryształów i ziaren polikryształów, a także odkształceń wewnętrznych;
- emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego wykrywanego dwiema metodami mikroanalizy rentgenowskiej: przez pomiar długości fali (WDS) lub energii (EDS) promieniowania; więcej na ten temat napisano w rozdziale 2.

7.4. Głębia ostrości

Charakterystyczną, łatwo dostrzegalną cechą obrazów SEM, zwłaszcza w kontraście elektronów wtórnych, jest ich „trójwymiarowość”. Wrażenie to wynika ze

znacznej głębi ostrości, co upodabnia obrazy skaningowe do obrazów postrzeganych przez oko człowieka.

Przy założeniu braku aberracji soczewek elektronowych i pomijalnej wielkości średnicy wiązki elektronów głębię ostrości określa uproszczona zależność (rys. 7.4):

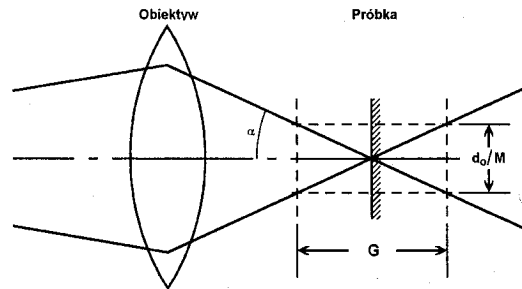
$$G = d_o / M \alpha$$

gdzie $d_o = 0,2$ mm jest rozdzielczością oka ludzkiego, M oznacza powiększenie obrazu SEM, α jest wartością apertury soczewki obiektywowej wyrażonej w radianach (typowa wartość 0,003 rad).

Jednak po uwzględnieniu istnienia aberracji i określonej średnicy wiązki elektronów d_e wartość G jest mniejsza:

$$G = (d_o / M - d_e) / \alpha$$

Na przykład, przy powiększeniu $M = 1000$, $d_o = 0,2$ mm, $d_e = 10$ nm oraz aperturze $\alpha = 0,003$ rad głębia ostrości wynosi ≈ 63 μm .



Rys. 7.4. Głębina ostrości G

7.5. Konstrukcja SEM na przykładzie mikroskopu Vega 5135

7.5.1. Zasadnicze elementy mikroskopu

Należą do nich:

- kolumna,
- komora ze stolikiem próbek i detektorami,
- układ próżniowy.

Elementy te umożliwiają uzyskanie skupionej wiązki elektronów, która skanując powierzchnię próbki, powoduje emisję sygnałów docierających do detektorów i przekształcanych w obrazy.

Kolumna jest elektrooptycznym układem mikroskopu, którego zadaniem jest uformowanie i skanowanie wiązki elektronów. Kolumna zawiera następujące elementy wyszczególnione według położenia od góry (rys. 7.5):

- **działo elektronowe**, w którym wyróżnia się katodę, cylinder Wehnelta i anodę; katoda i cylinder Wehnelta są połączone ujemnym potencjałem elektrycznym, natomiast anoda i inne elementy kolumny są połączone z potencjałem zerowym; katodę stanowi drut wolframowy o średnicy około 100 μm ; wynikiem grzania wolframu jest termoemisja elektronów; napięcie między cylindrem Wehnelta i anodą stanowi tzw. napięcie przyspieszające elektronów, określające ich energię i długość fali; strumień elektronów emitowanych przez katodę jest określany jako prąd emisji; zmianę prądu emisji uzyskuje się przez zmianę ujemnego potencjału między cylindrem Wehnelta a katodą (napięcie to jest określane w języku angielskim słowem *bias*); działo elektronowe mikroskopu Vega pozwala na uzyskanie wiązki elektronów o średnicy 25–50 μm i natężeniu do 300 μA ;

- **cewki centrowania wiązki**, które znajdują się pod działem elektronowym i służą do takiego pochylania wiązki, aby przebiegała ona centrycznie w osi układu optycznego kolumny;

- **2 kondensory**, czyli silne soczewki magnetyczne, których zadaniem jest zmniejszenie średnicy wiązki elektronów;

- **aperturę** ograniczającą średnicę wiązki elektronów do 50 μm ;

- **soczewkę pośrednią (wraz z cewkami centrującymi)**, która zmienia średnicę wiązki biegnącej do obiektywu;

- **stygmaty** złożony z 8 cewek kompensujących astygmatyzm;

- **dwustopniowe cewki skanujące** do regulacji wielkości skanowanego obszaru (powiększenie) i szybkości skanowania;

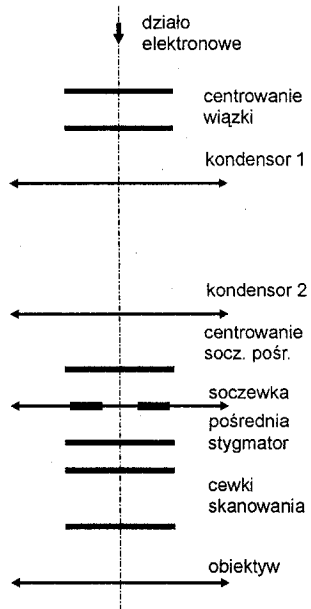
- **obiektyw** będący ostatnią soczewką formującą wiązkę elektronów.

Wzbudzenie obiektywu jest określane przez tzw. odległość pracy (ang. *working distance* – w skrócie WD), czyli odległość między dolną płaszczyzną obiektywu a powierzchnią próbki. Stanowi ona istotny dla zdolności rozdzielczej parametr pracy mikroskopu. Producent podaje nominalną zdolność rozdzielczą dla WD = 4 mm przy napięciu przyspieszającym 30 keV.

Komora ze stolikiem próbek i detektorami znajduje się pod kolumną. W cylindrycznej ścianie z boku komory jest zainstalowany detektor elektronów wtórnych. Detektor SE przyspiesza elektrony o małej energii emitowane przez próbkę oraz zbiera je na powierzchni scyntylatora. Impulsy świetlne generowane w materiale scyntylatora (monokryształ związku itru i aluminium, oznaczany YAG) są przekazywane światłowodem do fotopowielacza. Sygnał wyjściowy z fotopowielacza jest wzmacniany i przekazywany do obwodów elektronicznych sterujących jasnością plamki tworzącej obraz na monitorze. Działanie detektora elektronów odbitych (BSE) jest oparte również na zjawisku scyntylacji w monokryształach YAG. Detektor ma kształt pierścienia i jest umieszczony w bocznej ścianie komo-

ry mikroskopu lub pod obiektywem. Elektrony odbite mają znaczną energię (poziom napięcia przyspieszającego) i w związku z tym nie wymagają dodatkowego pola przyspieszającego celem dotarcia do powierzchni scyntylatora.

Stół próbek jest zamocowany do drzwiczek komory. Można go przesuwac w trzech osiach (zakres przesuwu $X = 40$ mm, $Y = 24$ mm, $Z = 27$ mm), obracać o dowolny kąt w osi Z oraz pochylać w zakresie $\pm 90^\circ$. W drzwiczkach komory jest zainstalowany pikoamperomierz służący do pomiaru prądu absorbowanego przez próbkę, dlatego próbka jest izolowana elektrycznie od stolika.



Rys. 7.5. Elementy kolumny mikroskopu Vega

Układ próżniowy zapewnia odpowiednio niskie ciśnienie w kolumnie i komorze próbek. Układ tworzą dwie pompy rotacyjne i pompa turbomolekularna oraz zawory elektromagnetyczne do odcięcia części układu próżniowego. Dodatkowy ręczny zawór łączy komorę próbek z węzami próżniowymi lub oddziela ją od nich, co umożliwia obserwację próbek przy wyższym ciśnieniu w komorze (5–50 Pa). Mikroskopy skaningowe o zmiennej próżni w komorze próbek są określane jako mikroskopy typu VP (ang. *variable pressure*) lub LV (ang. *low vacuum*). W trybie LV komora jest pompowana tylko przez pompę rotacyjną, a żądane ciśnienie jest utrzymywane za pomocą dozującego zaworu igłowego z przerywaczem. W układzie próżniowym mikroskopu Vega zainstalowano dwa mierniki próżni typu Pirani, mierzące ciśnienie w kolumnie i w komorze próbek.

Układy elektroniczne mikroskopu składają się z kilku niezależnych obwodów i służą do sterowania układem elektronooptycznym kolumny, układem próżniowym oraz do wzmacniania i przesyłania sygnałów tworzących obraz do komputera. Warto tu wyróżnić, zawierający światłowody, moduł komunikacji układów elektronicznych z komputerem, którego zadaniem jest także digitalizacja sygnału obrazowego. Generator skanowania wytwarza sygnały prądowe sterujące położeniem wiązki elektronów, współpracuje on z modułem komunikacji lub z zewnętrznym sygnałem sterującym. Generator zawiera także obwody elektronicznego zomom, obrotu i przesuwania obrazu. Obwody prądowe zasilają wszystkie elektromagnetyczne elementy odchylenia, korekcji i ogniskowania. Obwód wysokiego

napięcia wytwarza napięcie przyspieszające, prąd żarzenia katody oraz napięcie sterujące cylindrem Wehnelta (*bias*). Odrębny obwód dostarcza napięcie do fotopowielaczy i scyntylatorów.

Komputer służy do sterowania funkcjami mikroskopu oraz do obróbki cyfrowej i archiwizowania obrazów. Wykorzystuje się w tym celu 32-bitową aplikację do systemu operacyjnego Windows 98, NT lub 2000.

7.5.2. Formowanie wiązki elektronów w różnych układach soczewek

Układ soczewek magnetycznych mikroskopu Vega umożliwia formowanie wiązki elektronów na 4 sposoby pozwalające uzyskać różne efekty:

- rozdzielczość (*Resolution*) – jest to podstawowy, klasyczny sposób formowania wiązki w kolumnie mikroskopu skaningowego przez 3 soczewki (soczewka pośrednia jest wyłączona);

- głębia ostrości (*Depth*) – w tym trybie eksploatacji mikroskopu jest włączona soczewka pośrednia, co powoduje zmniejszenie kąta rozwarcia wiązki i zwiększenie głębi ostrości, lecz kosztem zwiększenia średnicy wiązki; takie formowanie wiązki jest użyteczne przy obserwacjach powierzchni rozwiniętych; w mikroskopie niewyposażonym w soczewkę pośrednią efekt wzrostu głębi ostrości uzyskuje się przez zmniejszenie apertury obiektywu (przysłona mechaniczna);

- pole obserwacji (*Field*) – soczewka pośrednia ogniskuje wiązkę, a soczewka obiektywu jest wyłączona, co daje efekt bardzo małej apertury i zwiększonej do takiego stopnia głębi ostrości, że obraz jest postrzegany jako ostry we wszystkich położeniach stolika próbek; jednakże w tym trybie pracy średnica wiązki jest tak duża, że ogranicza to możliwość powiększania do kilkuset razy; tryb ten jest wygodny przy wstępnym przeszukiwaniu próbki;

- rybie oko (*Fish Eye*) – soczewka pośrednia ogniskuje wiązkę, a soczewka obiektywu jest maksymalnie wzbudzona, co powoduje wzrost efektu odchylenia wiązki; apertura wiązki jest bardzo mała, co daje dużą głębię ostrości; tym samym cały obraz jest postrzegany jako ostry, lecz mocno zniekształcony, co uniemożliwia określenie powiększenia w tym trybie pracy.

7.5.3. Specyfikacja techniczna mikroskopu Vega TS 5135

Zdolność rozdzielcza:	3,5 nm (obraz SE w trybie wysokiej próżni przy 30 kV i WD = 4 mm)
	4,0 nm (obraz BE w trybie niskiej próżni)
Powiększenie:	20÷500 000×

Napięcie przyspieszające	0,5÷30 kV (regulacja ciągła)
Optyka elektronowa:	katoda wolframowa centrowanie elektromagnetyczne dwa kondensory soczewka pośrednia z układem centrowania stygmaty ośmiobiegunowy podwójne cewki odchylenia soczewka obiektywu
Stół próbek:	eucentryczny, przesuw śrubami mikrometrycznymi, zakres przesuwów: $X = 40$ mm, $Y = 24$ mm, $Z = 27$ mm, obrót ciągły 360° , pochylenie od 90° do $+90^\circ$
Układ próżniowy:	pompy rotacyjne i pompa turbomolekularna, czas pompowania do uzyskania próżni po wymianie próbki około 3 min
Ciśnienie w komorze próbek:	5×10^{-3} Pa w trybie wysokiej próżni 5÷50 Pa w trybie niskiej próżni
Zasilanie:	230 V $\pm 10\%$ 50 Hz
Moc:	maks. 1,3 kW
Temperatura pracy:	15÷30°C
Wilgotność względna:	40÷80%
Ciśnienie atmosferyczne:	86÷106 kPa

Rozdział 8

Przykłady badań materiałów za pomocą SEM

8.1. Topografia powierzchni

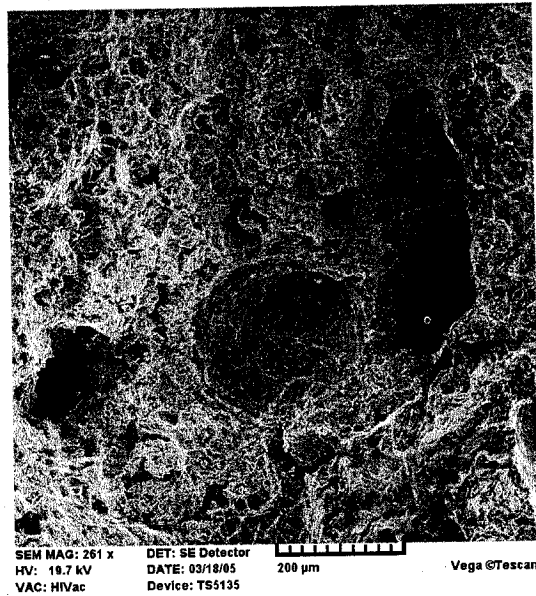
Bezkonkurencyjna głębia ostrości SEM sprawia, że zasadniczym zakresem badań stała się obserwacja topografii powierzchni rozwiniętych, w szczególności przełomów różnych materiałów (fraktografia). Ocena rodzaju przełomu jest bardzo przydatna do interpretacji właściwości mechanicznych metali i stopów, w szczególności do analizy przyczyn pęknięcia. Przełomy innych materiałów (tworzywa sztucznych, kompozytów, ceramiki) pozwalają na ocenę morfologii i rozkładu faz bez konieczności wykonywania zglądów. Niżej przytoczono przykłady przydatności obserwacji przełomów.

Na rysunku 8.1 przedstawiono fragment przełomu śruby meblowej wykonanej ze stopu Zn-Al. Przełom ma często spotykany charakter mieszany: plastyczno-kruchy, ujawnia znaczną porowatość stopu, sprzyjającą kruchości. Dwa rodzaje przełomu kruchego stali 100Cr6 po hartowaniu i niskim odpuszczaniu: międzykrystaliczny i transkrystaliczny pokazano na rys. 8.2.

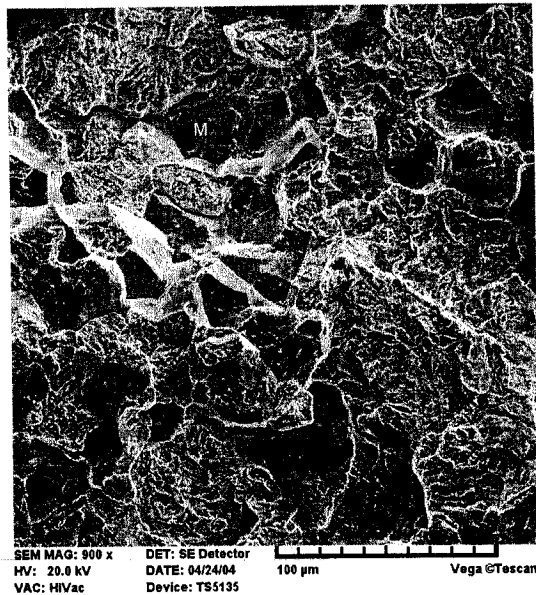
Przełom szkliwa zęba ludzkiego (rys. 8.3) tworzą krystaliny hydroksyapatytu w układzie kolumnowym, obraz umożliwia ocenę prawidłowości budowy szkliwa.

Na rysunku 8.4 przedstawiono przełom węglaków spiekanych (tzw. widia) wskazujący na kruchość materiału, pozwalający na ocenę morfologii i wielkości ziaren węglaków. Obraz przełomu kompozytu: polipropylen-pył przemysłowy pokazano na rys. 8.5. Obserwacja takiego przełomu, uzyskanego w wyniku łamania kompozytu ochłodzonego w ciekłym azocie, a następnie pokrytego cienką warstwą węgla (przez napylenie próżniowe), umożliwia ocenę rozkładu i morfologii pyłu w kompozycie, a także porowatości osnowy. Na rysunku 8.6 pokazano przełom żelwa szarego hartowanego indukcyjnie, pochodzącego z łoża tokarki. Widoczny jest grafit płatkowy oraz kruchy przełom martenzytu.

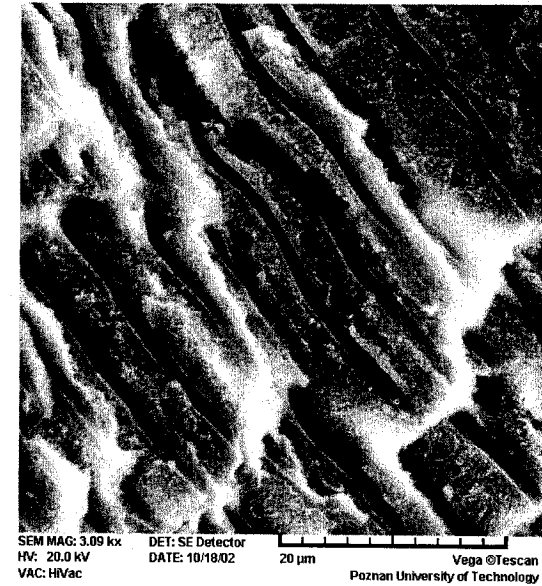
Topografię powierzchni elektrody Cu po zwarciu prądem o dużym natężeniu, zarejestrowaną w układzie soczewek *Fish Eye* (uwaga: bez określenia skali), pokazano na rys. 8.7 – uzyskano obraz zaliczany do makrostruktury. Obserwacje powierzchni elektrod umożliwiają ocenę mechanizmu zwarcia prądowego i przydatności złącza do dalszej eksploatacji.



Rys. 8.1. Przełom mieszany (plastyczno-kruchy) stopu ZnAl



Rys. 8.2. Przełom kruchy międzykrystaliczny (M) i transkrystaliczny (T)



Rys. 8.3. Przełom szkliwa zęba ludzkiego



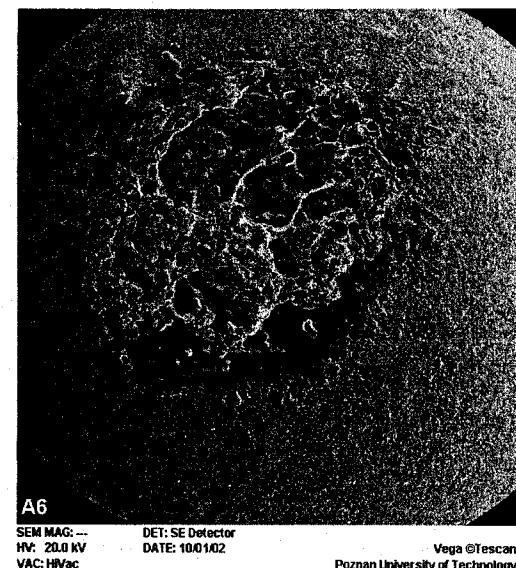
Rys. 8.4. Przełom węgla spiekane



Rys. 8.5. Przełom kompozytu tworzywa i pyłów



Rys. 8.6. Przełom żeliwa szarego hartowanego indukcyjnie



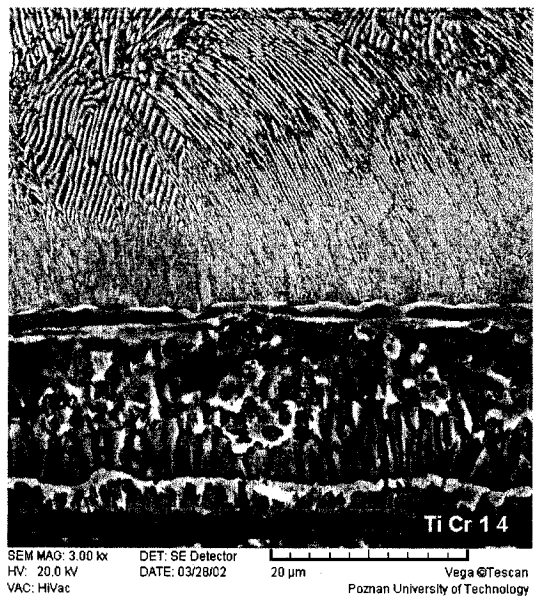
Rys. 8.7. Obraz makro elektrody Cu

8.2. Metalografia

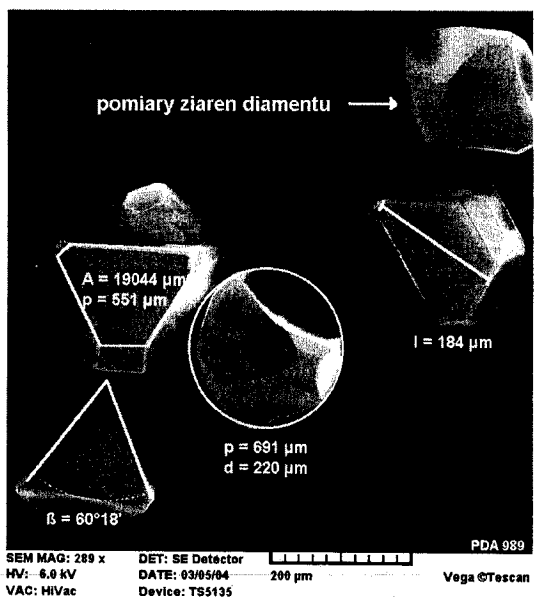
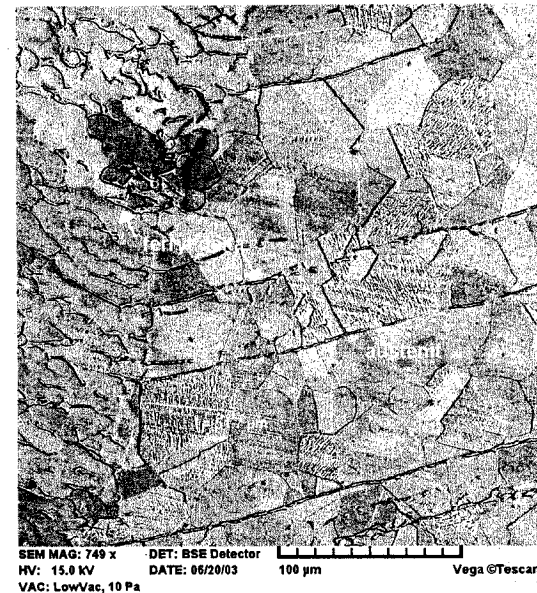
Zdolność rozdzielcza SEM (typowa dla mikroskopów produkowanych na początku XXI wieku to 3,5 nm) i łatwość przygotowania próbek z różnych materiałów (również kruchych) wskazują na przydatność tego mikroskopu do analizy stanu powierzchni materiałów. Obserwacje efektów tarcia lub korozji oraz ocena rozmiarów i morfologii ziaren (w tym nanomateriałów) stanowią klasyczne przykłady użyteczności mikroskopii skaningowej. Możliwość wykonywania dokładnych pomiarów na obrazach SEM, np. małych odcisków węgelnika Vickersa (mikrotwardość), to także istotna zaleta mikroskopii skaningowej. Kilka przykładów wykorzystania SEM pokazano na rys. 8.8–8.12.

Na rysunku 8.8 zaprezentowano budowę złożonej węglkowej warstwy dyfuzyjnej wytworzonej na stali 140Cr6, obserwowaną na poprzecznym zglądzie metalograficznym. Obraz SEM umożliwił łatwy pomiar grubości warstwy, ocenę morfologii węglków i porowatości warstwy, co przy użyciu mikroskopu optycznego byłoby znacznie trudniejsze. Odnosi się to także do oceny morfologii widocznego w podłożu perlitu o dużej dyspersji.

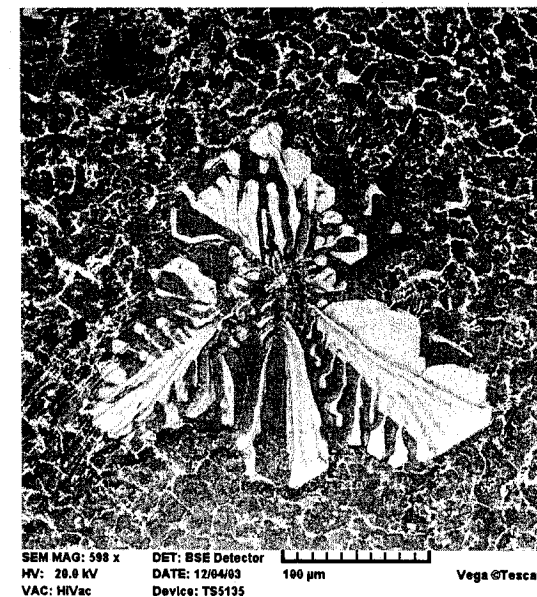
Mikroskop Vega wyposażono w funkcję umożliwiającą wykonywanie pomiarów na obrazach. Na rysunku 8.9 pokazano przykład wykorzystania tej funkcji do pomiarów ziaren diamentu (średnica, obwód, powierzchnia, kąt).



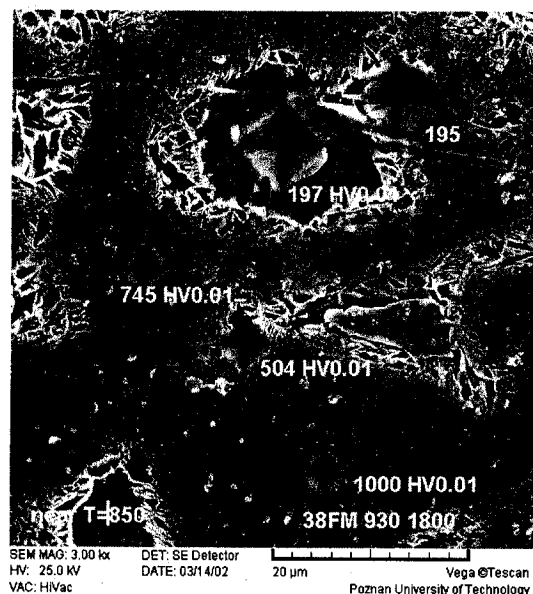
Rys. 8.8. Zgląd metalograficzny warstwy dyfuzyjnej wytworzonej na stali 140Cr6

Rys. 8.9. Pomiary ziaren diamentu; d – średnica, p – obwód, A – powierzchnia, I – odległość, β – kąt

Rys. 8.10. Struktura stali austenitycznej na zglądzie złącza spawanego



Rys. 8.11. Budowa fazowa siluminu w kontraście elektronów odbitych



Rys. 8.12. Pomiar mikrotwardości z wykorzystaniem obrazu SE

Na przydatność SEM w badaniach metalograficznych wskazują rys. 8.10 i 8.11. Na rysunku 8.10 przedstawiono strukturę stali austenitycznej na zglądzie metalograficznym połączenia spawanego. Oprócz ziaren austenitu o zróżnicowanej wielkości jest widoczna morfologia ferrytu delta. Na rysunku 8.11 pokazano budowę fazową siluminu stosowanego do odlewania korpusu silnika samochodowego. Obraz pochodzący z powierzchni siluminu AK64 wykonano w kontraście elektronów odbitych (BSE).

Pomiar odcisku wykonanego piramidką Vickersa przy obciążeniu wglębniaka 5 G jest łatwy i precyzyjny na obrazie mikrostruktury stali (rys. 8.12). Mikroskop Vega ma funkcję *Hardness* umożliwiającą dokładny pomiar odcisków Vickersa lub Brinella i obliczającą twardość dla różnych obciążeń wglębniaka.

Rozdział 9

Mikroskopia sond skanujących

9.1. Powstanie i rozwój mikroskopii sond skanujących

Minęło ćwierć wieku od powstania pierwszego skaningowego mikroskopu tunelowego (ang. *scanning tunneling microscopy* – skrót STM), skonstruowanego przez Binniga i Rohrera w laboratoriach IBM w Ruschlikón koło Zurychu w Szwajcarii [6]. Przyrząd ten po raz pierwszy umożliwił odwzorowanie topografii powierzchni ciał stałych w przestrzeni rzeczywistej z atomową zdolnością rozdzielczą. Ideę konstrukcji STM Binnig wraz ze współpracownikami rozszerzył o przyrząd umożliwiającą obserwację dowolnych materiałów, także izolatorów – o mikroskop sił atomowych (ang. *atomic force microscopy* – skrót AFM) [5]. Obecnie istnieje wiele mutacji STM i AFM pracujących w różnych środowiskach (próżnia, ciecze, gazy). Pozwalają one badać właściwości fizyczne powierzchni oraz układów i struktur nanometrowych. Przyrządy te stają się standardowymi urządzeniami w laboratoriach naukowych i przemysłowych (kontrola jakości układów scalonych o najwyższym stopniu integracji). Ten rozdział ma umożliwić czytelnikowi poznanie najbardziej znanych i najczęściej używanych urządzeń, które są oparte na idei STM bądź AFM. Prawdopodobieństwo spotkania się z tego typu aparaturą oraz pomiarami czy wynikami pomiarów wzrasta z roku na rok.

Wiek XXI będzie niewątpliwie wiekiem nanotechnologii. Urządzenia elektroniczne nowego typu oraz nowe materiały będą tworzone począwszy od skali nanometrowej. Pojedyncze atomy, cząsteczki i ich skupiska (zwane klastrami) o ściśle określonych właściwościach i funkcjach będą stanowiły nanocegiełki tych nowych materiałów i urządzeń. Potrzebne są więc techniki umożliwiające zarówno obserwację, jak i modyfikację nanoobjektów czy przestrzenną manipulację nimi. Mikroskopy sond skanujących (ang. *scanning probe microscopes* – skrót SPMs) zdecydowanie przewyższają inne techniki pod względem precyzji lokalizacji takich obiektów jak pojedyncze atomy i manipulacji nimi [13].

Istnieje wiele (kilkadziesiąt) odmian mikroskopów sond skanujących [1, 2, 7, 14]. Najbardziej znane, poza wymienionymi STM i AFM, to elektrochemiczny STM (EC STM), mikroskop sił magnetycznych (MFM), mikroskop sił tarcia (FFM) czy skaningowy mikroskop optyczny bliskiego pola (SNOM). Jak się łatwo zorientować, za pomocą mikroskopów sond skanujących możemy zbadać topografię powierzchni dowolnego materiału w dowolnych warunkach oraz skorelować ją z innymi właściwościami fizycznymi struktur powierzchniowych – wszystko w skali od milimetra do ułamka nanometra. W ostatnich kilku latach pojawiły się

konstrukcje SPM umożliwiające badania struktury powierzchni w szerokim zakresie temperatury – od kilkudziesięciu milikelwinów do 1400 K. Otwierają one dodatkowe możliwości badań różnorodnych przejść fazowych w skali nanometrowej *in situ* w funkcji temperatury.

W tym rozdziale przedstawiono zasadę działania podstawowych wersji tych urządzeń, czyli STM i AFM, a także zilustrowano najbardziej spektakularne zastosowania tych urządzeń do obrazowania powierzchni materiałów i różnego rodzaju nanostruktur oraz do manipulacji nanoobjektami, takimi jak nanorurki węglowe czy pojedyncze atomy.

9.2. Skaningowy mikroskop tunelowy i jego zastosowanie w badaniu powierzchni przewodników i półprzewodników

Skaningowy mikroskop tunelowy powstał na konkretne zapotrzebowanie – jako przyrząd do badania powierzchni tlenków metali pełniących funkcję bariery izolacyjnej w tzw. złączach Josephsona. Potrzebna była technika obrazująca powierzchnię ze zdolnością rozdzielczą lepszą niż występujące na powierzchni tych tlenków niejednorodności, czyli lepszą niż 1 nm. Ponieważ żadna ze znanych technik mikroskopowych nie umożliwiała takich pomiarów, trzeba było stworzyć zupełnie nową (podkreślam – chodziło o możliwość rejestracji monoatomowych defektów). Podstawowe założenia twórców STM były następujące:

- jest potrzebny „nośnik” informacji – mocno zależny od odległości, najlepiej wykładniczo, np. $I_T \sim \exp(-2kx)$,
- sonda musi być bardzo blisko badanego obiektu ($\approx 0,5$ nm), co wynika z cechy pierwszej,
- promień krzywizny sondy musi być porównywalny z rozmiarami obiektu, w tym przypadku rozmiarami atomu,
- sonda musi być przemieszczana ze zdolnością rozdzielczą lepszą niż spozdzielwane niejednorodności.

Realizując swoją koncepcję, kolejno:

- wykorzystali zjawisko kwantowo-mechaniczne, jakim jest zdolność przepływu (tunelowania) elektronów z jednego przewodnika do drugiego poprzez izolującą przerwę (i związaną z nią barierę potencjału),
- uznali, że najlepszą sondą będzie metalowe ostrze (w domyśle z jednym atomem na końcu),
- wykorzystali odwrotne zjawisko piezoelektryczne do zbliżenia sondy do próbki i skanowania sondy nad badaną powierzchnią (efekt odkryty przez P. Curie jeszcze w XIX w.).

Z powyższego wynika, że nowa, bezprecedensowa, jeśli chodzi o zdolność rozdzielczą, technika mikroskopowa nie powstała z wykorzystaniem jakichś nowych teorii, materiałów czy technologii, lecz jej podstawą był pomysł, jak zrealizować

coś, co wydawało się niemożliwe – jak zbliżyć i utrzymać sondę w odległości 0,5 nm od próbki bez ich uderzania o siebie na skutek wszechobecných drgań mechanicznych o amplitudach przynajmniej 1000-krotnie przekraczających rozmiary pojedynczych atomów. Twórcy STM wykorzystali poduszkę magnetyczną wytwarzaną przez nadprzewodzący magnes. We współczesnych konstrukcjach wykorzystuje się układy odpowiednio dobranych sprężyn, „poduszki” powietrzne i prądy wirowe indukujące się w płytach miedzianych umieszczonych między magnesami trwałymi.

W tej książce nie ma miejsca na szczegółowe przedstawienie podstaw fizycznych dotyczących zjawiska tunelowego. Zainteresowani czytelnicy mogą sięgnąć do literatury fachowej i podręczników z fizyki kwantowej [8]. Tutaj przytoczono tylko ogólną zależność prądu tunelowego I_t od odległości ostrze–próbka s :

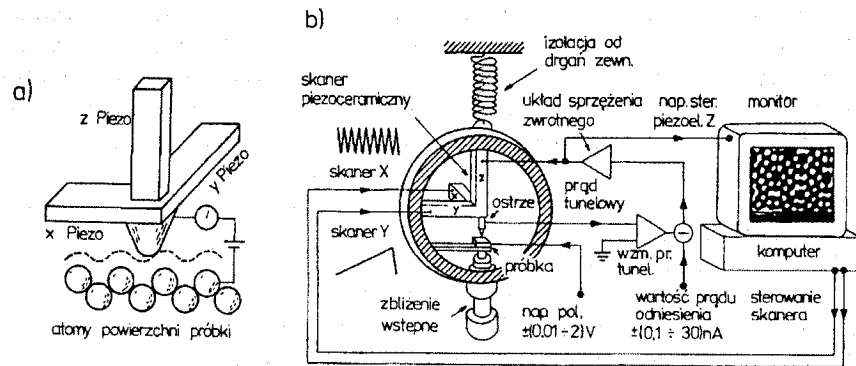
$$I_t \sim \exp(-Cs\bar{\varphi}^{1/2}) \quad (9.1)$$

$$C = 4\pi \frac{\sqrt{2m}}{h} = 10,25 \text{ (eV)}^{-1/2} \text{ nm}^{-1}$$

gdzie: m – masa elektronu,
 h – stała Plancka,
 $\bar{\varphi}$ – średnia praca wyjścia dla lewej i prawej elektrody.

Oznacza to, że prąd tunelowy I_t maleje wykładniczo z odległością s między ostrzem a próbka. Założywszy typową sytuację, $s \approx 1$ nm i $\bar{\varphi} \approx 5$ eV, możemy oszacować, że efektem zmiany wartości s o około 1% będzie zmiana I_t aż o 50%. Jest to główna przyczyna wyjątkowo dużej zdolności rozdzielczej mikroskopu w kierunku prostopadłym do badanej powierzchni.

Rysunek 9.1 przedstawia ogólnie zasadę działania STM. Ostrze w postaci zaokrąglonego stożka jest zamontowane na piezoelemencie umożliwiającym przemieszczanie go w przestrzeni XYZ. Ruch ostrza w stałej odległości od badanej powierzchni (linia przerywana na rys. 9.1a) odzwierciedla kontury badanej powierzchni z atomową zdolnością rozdzielczą. Obudowa zawierająca skaner i próbkę (rys. 9.1b) jest izolowana od drgań zewnętrznych poprzez system sprężyn. Po zbliżeniu ostrza do powierzchni próbki na odległość około 1 nm i uzyskaniu prądu tunelowego jego wartość jest porównywana z tzw. prądem odniesienia. Różnice pojawiające się na wyjściu w związku ze zmianą odległości ostrze–próbka sterują ujemną pętlą sprzężenia zwrotnego, która działa w ten sposób, że wzrost wartości prądu tunelowego powoduje zmniejszenie napięcia podawanego na oś Z skanera i ostrze jest odciągane od powierzchni próbki. Zmiany napięcia sterującego piezoelementem Z są podstawą do wytworzenia obrazu badanej powierzchni w rzeczywistej przestrzeni.

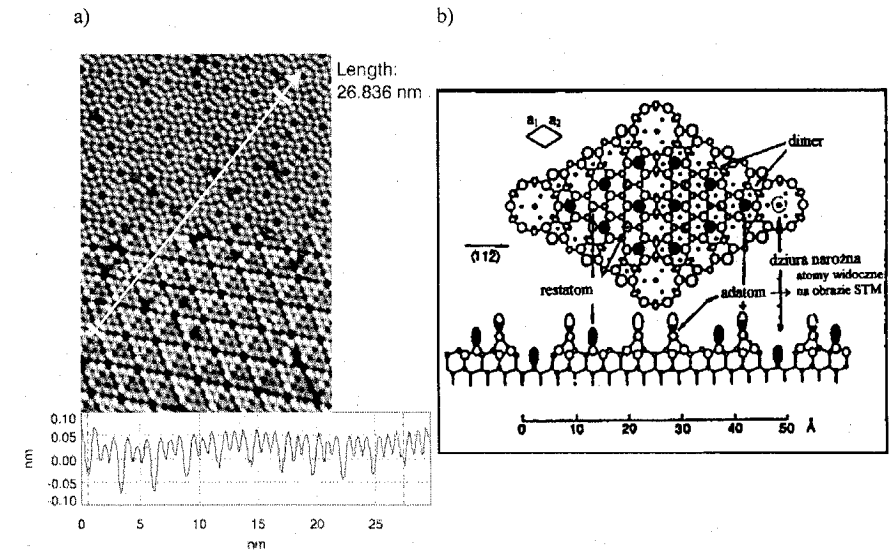


Rys. 9.1. Schemat ideowy STM: a) zasada działania, b) stanowisko pomiarowe

Na rysunku 9.2 pokazano obraz STM zrekonstruowanej powierzchni kryształu krzemu Si(111) 7×7 . W połowie skanowanej powierzchni zmieniono znak napięcia polaryzacji próbki z ujemnej (dolna część) na dodatnią (górna część). Obydwie części reprezentują, odpowiednio, przestrzenny rozkład tzw. stanów HOMO i LUMO, czyli najwyższych (w skali energii) obsadzonych i najniższych nieobsadzonych orbitali molekularnych. W tym miejscu należy zdefiniować sens fizyczny obrazów STM. Jest to zespół konturów stałej gęstości ładunku elektronowego w określonej odległości od powierzchni (najczęściej określonej położeniem środka krzywizny ostrza), charakterystycznej dla określonej energii mierzonej względem poziomu Fermiego (w przypadku STM – względem zera napięcia polaryzacji). Przestrzenny rozkład tych konturów może być inny dla różnych napięć polaryzacji, czego mamy dowód na rys. 9.2a. Oczywiście, utrudnia to interpretację niektórych obrazów STM, bo nie zawsze zaobserwowana „górką” jest równoznaczna z lokalizacją danego atomu, i zmusza badaczy do obrazowania danej próbki przy różnych napięciach polaryzacji złącza tunelowego. Najogólniej rzecz ujmując, wszędzie tam, gdzie lokalna gęstość stanów elektronowych (ang. *local density of states* – skrót LDOS) jest gładką funkcją energii (np. dla metali $\sim E^{1/2}$), interpretacja obrazów jako mapy morfologii powierzchni jest prosta. Natomiast dla układów, w których funkcja ta nie jest monotoniczna w stosowanym zakresie energii (określonej zależnością eV_t , gdzie V_t to napięcie polaryzacji ostrze–próbka), np. dla półprzewodników, nadprzewodników czy układów o zredukowanej wymiarowości (druty i kropki kwantowe), interpretacja wymaga szczegółowej analizy.

Opisany wyżej tryb pracy STM jest nazywany modem stałego prądu – podczas skanowania układ elektroniczny kontroluje wartość prądu tunelowego przez odpowiednie do morfologii powierzchni utrzymywanie sondy w stałej od niej odległości. Istnieje też drugi mod – mod stałej wysokości, który stosujemy, gdy skanujemy powierzchnie atomowo płaskie. Wyłączany jest wtedy układ sprzężenia zwrotnego i wprost jest rejestrowana wartość prądu tunelowego w każdym punkcie skanowa-

nej powierzchni. Uzyskana mapa prądów tunelowych odzwierciedla strukturę atomową powierzchni. Zaletą tego modu pracy STM jest możliwość znacznego przyspieszenia skanowania powierzchni, co często jest niezbędne, gdy pracujemy z dużymi powiększeniami bądź w wysokiej temperaturze.

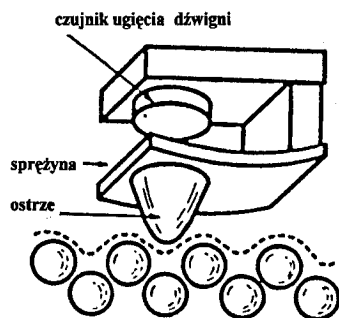


Rys. 9.2. Obraz STM powierzchni Si(111): a) dla ujemnej polaryzacji (-2V) – dolna część rysunku i dla dodatniej polaryzacji napięcia próbki względem ostrza (+2V) – górna część; $50 \times 50 \text{ nm}^2$; b) model Takayanagiego rekonstrukcji Si(111) 7×7 (rekonstrukcja powierzchniowa – spontaniczna zmiana uporządkowania na powierzchni elektrody monokrystalicznej, wynikająca z przerwania symetrii przy powierzchni); pomiary wykonano na UHV STM/AFM na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Tohoku w Sendai, Japonia

9.3. Mikroskop sił atomowych i jego zastosowanie do charakteryzowania struktury powierzchniowej ciał stałych

Największym ograniczeniem techniki STM była niemożność obrazowania materiałów nieprzewodzących prądu. Problem ten rozwiązał Binnig w 1986 r. podczas pobytu na Uniwersytecie Stanforda. Oszacował on, że dwa oddziałujące na siebie atomy są równoważne sprężynie o stałej sprężystości około 10 N/m: częstość drgań atomów związanych w cząsteczkę w ciele stałym wynosi około 10^{13} Hz lub więcej, co w połączeniu z masą atomu około 10^{-25} kg daje stałą dla „międzyatomowej” sprężyny około 10 N/m. Dla przykładu, stała sprężystości paska aluminium długości 4 mm i szerokości 1 mm wynosi około 1 N/m. Mając możliwość kontroli ugięcia takiej sprężyny w zakresie 0,1 nm, powinniśmy móc obrazować powierzchnię

w skali atomowej przy przyłożonej sile dużo mniejszej od siły wyrwijającej atomy z ich położeń w sieci krystalicznej. Rysunek 9.3 przedstawia ideę konstrukcji mikroskopu sił atomowych (AFM).



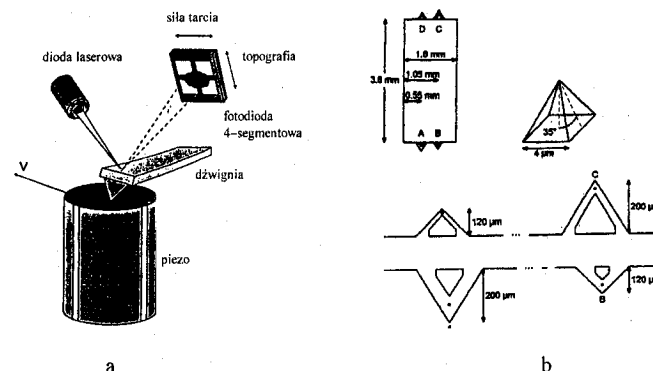
Rys. 9.3. Schemat ideowy mikroskopu sił atomowych; ostrze jest przymocowane do dźwigni o stałej sprężystości około 1 N/m; ugięcie dźwigni jest kontrolowane przez jeden z opisanych w tekście systemów; ostrze przesuwa się wzdłuż przerywanej linii i odzwierciedla topografię badanej powierzchni

wiązki światła laserowego odbitego od górnej części dźwigni. Odczytu dokonuje się za pomocą fotodiody podzielonej na dwa lub najczęściej cztery segmenty. Ideę konstrukcji AFM przedstawiono na rys. 9.4a. Inne metody odczytu ugięcia dźwigni to pojemnościowa metoda interferometryczna czy stosowanie dźwigni z materiałów piezorezystywnych, które zmieniają swoją oporność elektryczną w wyniku deformacji mechanicznej. Rysunek 9.4b przedstawia typowe dźwignie AFM, które wytwarza się techniką litograficzną z krzemu bądź azotku krzemu. Układ sprzężenia zwrotnego w AFM utrzymuje ugięcie dźwigni na stałym poziomie, co jest tożsame z stałą siłą oddziaływania atomów na powierzchni próbki z najbardziej wysuniętymi atomami na ostrzu. Przykładowe obrazy AFM powierzchni miki i kryształu LiF pokazano na rys. 9.5.

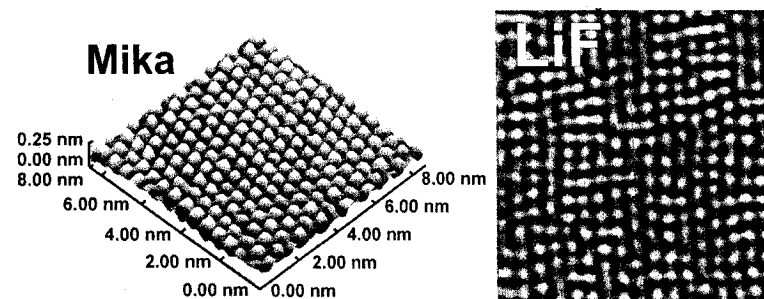
Mikroskop sił atomowych może pracować nie tylko w modzie kontaktowym (opisanym wyżej), ale także w modzie bezkontaktowym, zwanym też często dynamicznym. W modzie bezkontaktowym dźwignia jest zamocowana do dodatkowego piezoelementu, który jest podłączony do generatora drgań i wymusza drgania dźwigni z częstością bliską częstości rezonansowej dźwigni. Taki układ drgający jest bardzo czuły na zmiany sił działających w otoczeniu (na obecność gradientu siły). Obecność gradientu sił oddziaływania powoduje zmianę częstości drgań dźwigni, fazy tych drgań i amplitudy.

Koncepcja polegająca na użyciu siły oddziaływania międzyatomowego między atomami ostrza i badanej powierzchni do obrazowania powierzchni może być zastosowana także do sił magnetycznych, elektrostatycznych czy sił tarcia. Czyni to z AFM uniwersalne narzędzie badawcze. Pozwala odwzorowywać dowolne powierzchnie z atomową zdolnością rozdzielczą, niezależnie od ich właściwości przewodzących, bądź odwzorowywać inne ich właściwości fizyczne, np. domeny magnetyczne, z nieosiągalną innymi technikami zdolnością rozdzielczą.

Pozostaje pytanie, jak kontrolować ugięcie dźwigni na poziomie 0,1 czy 0,01 nm. Obecnie najczęstszym sposobem jest odczyt optyczny odchylenia



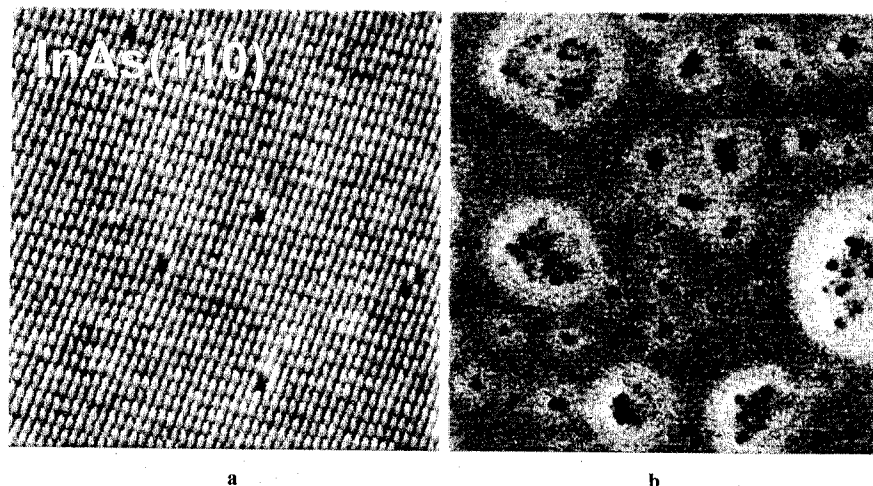
Rys. 9.4. Schemat ideowy konstrukcji AFM z najczęściej stosowanym systemem optycznego pomiaru ugięcia dźwigni (a) oraz rysunek powszechnie używanych dźwigni AFM o stałych sprężystości od 0,01 do 1 N/m (b)



Rys. 9.5. Obrazy AFM powierzchni: a) miki; b) kryształu LiF (4 nm x 4 nm) z widocznymi dyslokacjami (liniowymi defektami struktury kryształu) sieci krystalicznej; pomiary wykonano na UHV STM/AFM w Instytucie Fizyki Politechniki Poznańskiej

Każdy z tych parametrów może być użyty do sterowania położeniem dźwigni względem próbki, czyli do obrazowania jej topografii, a obraz zmian fazy drgań zawiera dodatkowe informacje związane z właściwościami materiału. Ponieważ dźwignia przemieszcza się kilkanaście nanometrów nad powierzchnią próbki, używa się określenia „mod bezkontaktowy”, w odróżnieniu od „modu kontaktowego”, dla którego odległość ta wynosi ułamek nanometra. W modzie bezkontaktowym czułość pomiarów wzrasta z nanoniutonów do piko- i femtoniutonów. Dzięki temu AFM osiąga tzw. prawdziwą atomową zdolność rozdzielczą, tzn. umożliwia obserwację monoatomowych defektów bądź pojedynczych atomów zaadsorbowanych na powierzchni próbki [12]. Rysunek 9.6a przedstawia obraz AFM powierzchni arsenku indu (InAs) uzyskany z atomową zdolnością rozdzielczą, a rys. 9.6b – obraz fazowy zarejestrowany w modzie bezkontaktowym klastrow Co osadzonych na po-

wierzchni grafitu z roztworu toluenu. Klastry są otoczone molekułami organicznymi, które przeciwdziałają ich zlepianiu się (koalescencji). Kontrast na obrazie fazowym pozwala odróżnić metaliczny rdzeń od organicznej otoczki.



Rys. 9.6. Obraz AFM: a) powierzchni kryształu InAs(110) zarejestrowany w modzie dynamicznym w temperaturze 14 K, z widocznymi monoatomowymi defektami, $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ [12]; b) „fazowy” powierzchni grafitu (HOPG) z naniesionymi klastrami Co; ciemne kropki to klastry Co, jasna otoczka pochodzi od cząsteczek organicznych przeciwdziałających zlepianiu się klastrów Co, $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (obraz zarejestrowany za pomocą Nanoscope III w University of Hamburg w laboratorium prof. Wiesendangera; klastry wytworzono w Hahn-Maitner Institute w grupie prof. Giersiga)

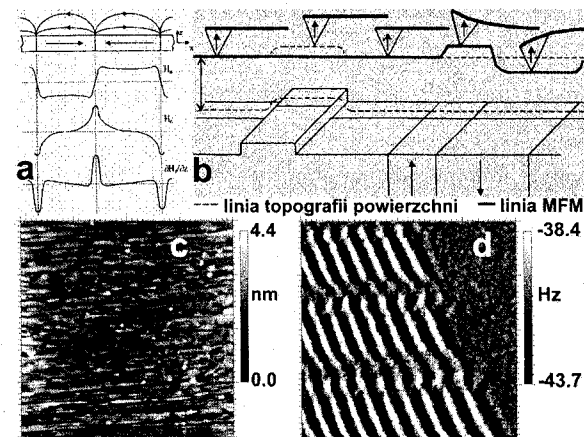
9.4. Zastosowanie mikroskopów sił atomowych do badania różnych właściwości ciał stałych i struktur nanometrowych

Mikroskop sił atomowych po odpowiedniej modyfikacji ostrza i układu odczytującego może być wykorzystany do obrazowania przestrzennego różnych właściwości fizycznych ciał stałych, które są odzwierciedlone na ich powierzchni bądź w jej pobliżu (w skali nanometrowej).

Dużą popularność pod koniec lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku zyskały dwie odmiany AFM: mikroskop sił magnetycznych (ang. *magnetic force microscope* – skrót MFM) oraz mikroskop sił tarcia (ang. *friction force microscopy* bądź *lateral force microscopy* – skrót FFM bądź zamiennie LFM).

Aby uzyskać MFM, wystarczy zastosować magnetyczne ostrze przymocowane do typowej igły AFM. Takie ostrza wytwarza się najczęściej przez naparowanie ultracienkiej warstwy materiału magnetycznego, np. Fe, Ni czy Co. Każdy z tych materiałów ma inne właściwości magnetyczne i uprzywilejowany kierunek magne-

tyzacji (prostopadły bądź równoległy do warstwy) w zależności od grubości warstwy, najczęściej jest to kilka nanometrów. Mikroskop sił magnetycznych może działać zarówno w modzie statycznym, jak i dynamicznym, z tym że ten drugi mod jest znacznie bardziej czuły na zmiany pola magnetycznego próbki. Ponieważ siły magnetyczne należą do sił długozasięgowych, graniczna (najwyższa) zdolność rozdzielcza MFM wynosi kilkanaście nanometrów. Niemniej, jest to technika o największej, poza spinowo spolaryzowanym efektem tunelowym, zdolności rozdzielczej w badaniach struktury domenowej materiałów magnetycznych. Rysunki 9.7a i 9.7b ilustrują ideę działania MFM, a na rys. 9.7c i 9.7d pokazano, odpowiednio, obraz topografii powierzchni twardego dysku komputera i zapis magnetyczny danych numerycznych.



Rys. 9.7. a) Ilustracja linii pola magnetycznego nad powierzchnią próbki, jego składowych x , y oraz gradient pola w kierunku prostopadłym do powierzchni; b) idea pomiaru MFM w modzie „uniesienia” (ang. *lift*) dźwigni; c) obraz AFM powierzchni komputerowego twardego dysku, $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$; d) obraz MFM zapisu magnetycznego na powierzchni przedstawionej na rys. 9.7c; pomiary wykonano na UHV STM/AFM w Instytucie Fizyki Politechniki Poznańskiej

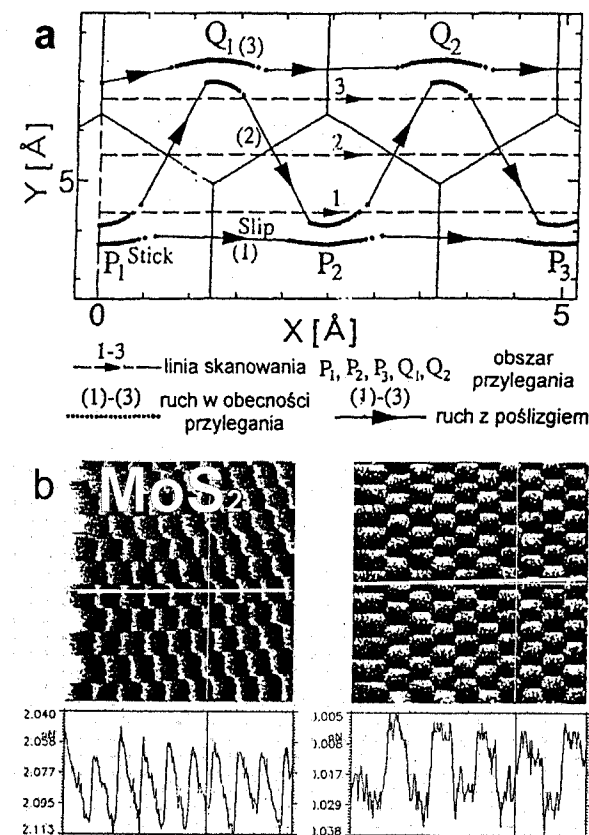
W zależności od rodzaju użytej metody pomiarowej, igły magnetycznej i kierunku jej namagnesowania MFM jest czuły na różne składowe pola magnetycznego bądź jego gradientu (zmiany w określonym kierunku). W metodzie zastosowanej w nanoskopie firmy Digital Instruments, pracującym w tzw. modzie z uniesioną dźwignią (ang. *lift mode*), najpierw wykonuje się pomiar linii topografii powierzchni próbki w modzie kontaktowym (wpływ oddziaływań magnetycznych jest do pominięcia), a następnie dźwignia jest unoszona na wysokość od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów, na której dominują oddziaływania magnetyczne. Dźwignia ponownie jest przemieszczana po tej samej linii w kierunku x , a piezoelement zmienia jej położenie w kierunku z dokładnie tak samo jak podczas pomiaru topografii. Jeśli występują oddziaływania magnetyczne, zmieniają one dodatko-

wo położenie dźwigni. Obraz magnetyczny MFM powstaje w wyniku odjęcia obydwu przebiegów, czyli po wyeliminowaniu wpływu topografii próbki na jej obraz magnetyczny (grubsza czarna linia na rys. 9.7b).

W pomiarze topografii powierzchni próbki wykorzystujemy tylko składowe normalne siły oddziaływania między ostrzem a próbką (składowe działające w kierunku prostopadłym do jej powierzchni). W ogólnym przypadku występują także siły o składowych w kierunku równoległym do powierzchni próbki. W skali makroskopowej takie siły kojarzą się z siłami tarcia. Można je zmierzyć za pomocą AFM, jeśli fotodioda pomiarowa jest podzielona na cztery segmenty, tak jak to pokazano na rys. 9.4a. Wówczas skręcenie dźwigni AFM wokół dłuższej osi powoduje przesunięcie plamki odbitej wiązki światła laserowego między lewymi i prawymi kwadrantami (bądź na odwrót). Pojawiający się w ten sposób sygnał na fotodiodzie jest proporcjonalny do sił tarcia. Po raz pierwszy siły tarcia w skali nanometrowej zmierzyl Mate ze współpracownikami w 1987 r. [10].

Prawa dotyczące sił tarcia w skali nanometrowej różnią się częściowo od praw obowiązujących w skali makroskopowej. Na przykład, w skali makroskopowej siły tarcia są jednowymiarowe, tzn. zawsze są skierowane przeciwnie do kierunku ruchu ciała. W skali nanometrowej za pomocą FFM uzyskujemy możliwość przemieszczania względem podłoża sondy zakończonej jednym atomem wzdłuż linii odległych od siebie o odległość mniejszą niż odległości międzyatomowe na powierzchni próbki! Sytuację taką obrazuje rys. 9.8a – sonda może się przemieszczać bądź wzdłuż linii przechodzącej przez środki pierścieni węgla na powierzchni grafitu, bądź wzdłuż linii wiązań międzyatomowych. Ponieważ preferowane miejsca przylegania atomów sondy do podłoża są zlokalizowane w środkach pierścieni węgla, sonda przemieszcza się wzdłuż linii zygzakowatej, czyli w płaszczyźnie przesuwu ruch jest dwuwymiarowy. Dodatkowo mamy do czynienia z tzw. drganiem ciernymi (ang. *stick and slip motion*), w wyniku których wartość siły oddziaływania między sondą a podłożem oscyluje pomiędzy pewną wartością minimalną (podczas przeskoku między środkami sąsiadujących ze sobą pierścieni) a wartością maksymalną, osiąganą tuż przed przeskokiem. Obydwa efekty możemy zaobserwować na obrazach FFM, wykonując profile liniowe wzdłuż poszczególnych linii. Otrzymuje się przebiegi prostokątne bądź piłokształtne, tak jak to pokazano na rys. 9.8b. Uzyskane za pomocą FFM obrazy mogą odzwierciedlać zarówno strukturę atomową powierzchni, jak i stanowić kontrast materiałowy, jeśli współczynnik tarcia między sondą a materiałami występującymi na danej powierzchni jest różny. Przedstawione tu zagadnienia nie mają charakteru ciekawostki badawczej. W związku z rozwojem systemów nanoelektromechanicznych (ang. *nano electro-mechanical systems* – skrót NEMS) oraz powszechną miniaturyzacją urządzeń, np. twardych dysków komputerowych czy mikrożyroskopów [3], zagadnienia te zaczynają mieć duże znaczenie praktyczne. W przypadku twardych dysków komputerowych zagęszczenie zapisu wymaga takiego zbliżenia głowic odczytujących do powierzchni dysku, że nie ma już miejsca na warstwy ochronne czy tradycyjnie rozumiane sma-

ry. Badania materiałów odpowiednich do tego typu zastosowań z użyciem FFM są intensywnie prowadzone w najlepszych laboratoriach badawczych na świecie.



Rys. 9.8. Tarcie w skali nanometrowej: a) ilustracja linii skanowania sondy nad strukturą atomową podłoża grafitowego; b) obraz sił tarcia między krzemową sondą a powierzchnią kryształu MoS₂; kontrast odzwierciedla strukturę atomową płaszczyzny atomów siarki o stałej sieci około 0,3 nm; profile liniowe odzwierciedlają zmiany wartości sił tarcia wzdłuż linii 1 (lewy profil) i 2 (prawy profil) na rys. 9.8a; pomiary wykonano na UHV STM/AFM w Instytucie Fizyki Politechniki Poznańskiej

Spośród komercyjnych różnych odmian AFM popularność ostatnio zyskuje mikroskop optyczny bliskiego pola (ang. *scanning near-field microscope* – skrót SNOM). Sondą w tym mikroskopie jest odpowiednio spreparowane włókno optyczne, najczęściej o średnicy kilku mikrometrów. Wykorzystując efekt tunelowy między metalowym pokryciem ścianki bocznej włókna optycznego a przewodzącym podłożem lub interferencję między wiązką światła odbitą od powierzchni próbki a wiązką odbitą od końca włókna optycznego, włókno optyczne można zbli-

żyć do powierzchni próbki na odległość pojedynczych nanometrów. Tak umiejscowiona sonda zbiera informację optyczną (pole elektromagnetyczne) z tzw. obszaru bliskiego pola, niedostępnego dla innych metod optycznych, ograniczonych przez zjawiska dyfrakcji i interferencji światła. Metoda ta umożliwia uzyskanie optycznych obrazów badanych próbek ze zdolnością rozdzielczą 10–20 nm. W szczególności nadaje się ona do badania przezroczystych próbek biologicznych i może mieć bardzo szerokie zastosowanie w nanobiologii i medycynie. Dzięki SNOM można badać emisję fotonów z nanoobjektów, takich jak pojedyncze fullereny, oraz przesyłać fale elektromagnetyczne do próbki w miejsca zlokalizowane w skali nanometrowej.

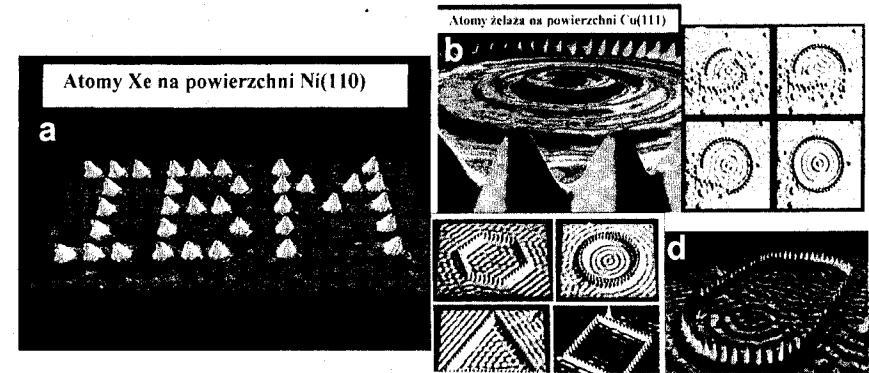
Można by wymienić kilkanaście, a może nawet kilkadziesiąt innych odmian AFM, takich jak skaningowy mikroskop pojemnościowy (SCFM), czterosondowy mikroskop skaningowy typu Kelwina, skaningowy mikroskop akustyczny czy fotoakustyczny, które pracują w różnych środowiskach (UHV, powietrze, gazy, ciecze) i w różnej temperaturze. Stąd często stwierdza się, że mikroskopy sond skanujących stanowią największą grupę urządzeń wykorzystywanych w tzw. nanonauce. Pozwalają one badać wszystkie właściwości fizyczne, chemiczne, optyczne i strukturalne nanostruktur czy nanoobjektów materii nieożywionej i ożywionej.

9.5. Nanolitografia i manipulacje pojedynczymi atomami za pomocą mikroskopów sond skanujących

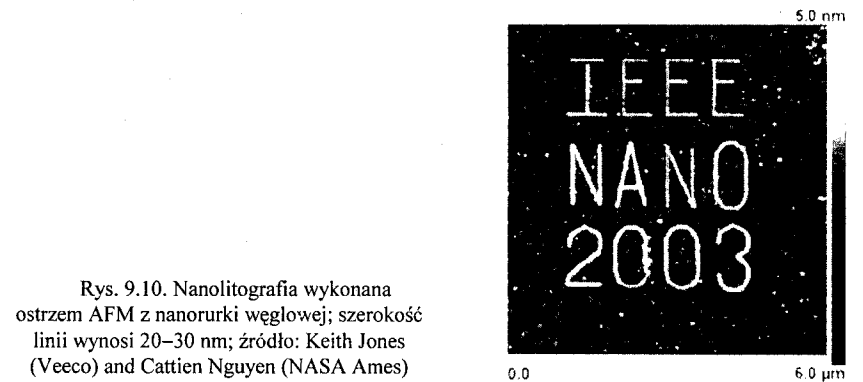
Mikroskopy sond skanujących (SPMs) znalazły już szerokie zastosowanie w nanolitografii, czyli w dziale litografii, w którym zawodzą metody optyczne, a i litografia elektronowa nie pozwala uzyskać odpowiedniej zdolności rozdzielczej. Dzięki SPMs możemy wykonywać litografie na poziomie atomowym, tzn. możemy manipulować pojedynczymi atomami. Pierwsze doświadczenia w tym zakresie przeprowadził Eigler z IBM Almaden w USA. Za pomocą ultrawysokopróżniowego i niskotemperaturowego STM ułożył on z atomów ksenonu napis „IBM”, w którym odległość między atomowymi „pikselami” wynosiła około 0,5 nm. Następnie ułożył korral z 48 atomów żelaza na powierzchni kryształu Cu, opisanej wskaźnikami Millera (111) [13], i pokazał, po raz pierwszy w przestrzeni rzeczywistej, stojącą falę kołową powierzchniowego ładunku elektronowego wytworzoną w wyniku zamknięcia jej w sztucznie wytworzonej (korral atomów Fe) studni potencjału (rys. 9.9b).

Technika układania pojedynczych atomów jest oczywiście bardzo wolna i wymaga specjalnych warunków (UHV, niska temperatura). Znacznie większe zastosowanie w przemyśle elektronicznym ma obecnie litografia wykorzystująca SPMs do odpowiedniego mechanicznego lub elektrycznego modyfikowania powierzchni tradycyjnych materiałów litograficznych, np. warstw polimerowych, tlenków krzemu. Polega to na wykorzystaniu ostrza STM, a częściej AFM (ostrza diamentowe), jako „skrobaka” wycinającego różnego rodzaju wzory (maski) w warstwach matryc litograficznych, np. linie lub otwory, które umożliwiają osadzanie innych

materiałów bądź trawienie. Przewaga SPMs nad tradycyjnymi technikami litograficznymi polega na skali tych wzorów, sprowadzonej do kilkunastu, a nawet do pojedynczych nanometrów. Dzisiaj wytwarza się całe matryce dźwigni AFM z ostrzami diamentowymi (od kilkudziesięciu do kilku tysięcy), które wykonują synchronicznie prace litograficzne na relatywnie dużych powierzchniach półprzewodników. Na rysunku 9.10 pokazano napis wykonany za pomocą dźwigni AFM z ostrzem z nanorurek węglowych. Szerokość linii wynosi w tym przypadku 20 nm.



Rys. 9.9. Układanie nanostruktur z pojedynczych atomów: a) napis „IBM” z atomów ksenonu na powierzchni kryształu Ni(110); b) korral z 48 atomów Fe na powierzchni Cu(111); w środku korrala jest widoczna stojąca fala de Broglie’a ładunku elektronowego zamkniętego w studni potencjału wytworzonej przez korral z atomów żelaza; c) sekwencja obrazów STM ilustrująca kolejne etapy układania pojedynczych atomów Fe w strukturę kołową; d) przykłady korrali o innych kształtach ułożonych tą samą techniką z odpowiednio różnym rozkładem elektronowych fal stojących [13]



Rys. 9.10. Nanolitografia wykonana ostrzem AFM z nanorurki węglowej; szerokość linii wynosi 20–30 nm; źródło: Keith Jones (Veeco) and Cattien Nguyen (NASA Ames)

Metody elektryczne polegają na przesuwaniu sondy SPM wykonanej z przewodzącego materiału nad materiałem matrycy litograficznej (może to być cienka warstwa metalu lub tlenek) oraz wyzwalaniu impulsów napięciowych o amplitudzie

dobranej do danego materiału oraz żądanej szerokości wzoru. Zmodyfikowany odpowiednio materiał jest następnie usuwany bądź zostawiany na powierzchni podłoża, zależnie od rodzaju tego materiału (maska negatywowa czy pozytywowa).

9.6. Podsumowanie

Mikroskopia sond skanujących jest jedyną techniką badawczą umożliwiającą obrazowanie dowolnych powierzchni ciał stałych z „prawdziwą” atomową zdolnością rozdzielczą, czyli umożliwia obserwację monoatomowych defektów bądź adsorbatów. Umożliwia także badanie wielu właściwości fizycznych nanostruktur (współczynniki tarcia, twardość, właściwości magnetyczne etc.) z nanometrową (przestrzennie) zdolnością rozdzielczą.

Poza obrazowaniem powierzchni ciał stałych mikroskopy sond skanujących umożliwiają modyfikację powierzchni i struktur powierzchniowych z precyzją nieosiągalną innymi technikami litograficznymi. Możliwość pracy tych urządzeń w różnym otoczeniu (od próżni przez gazy do cieczy) oraz w różnej temperaturze (od milikelwinów do 1400 K) czyni z tej techniki uniwersalne narzędzie badawcze dla tzw. nanonauki oraz wytwórcze w zakresie szybko rozwijającej się nanotechnologii.



Literatura uzupełniająca

- [1] **Aleszkiewicz M.**, Skaningowa mikroskopia optyczna bliskiego pola, *Postępy Fizyki*, 1998, t. 49, z. 5, s. 274–279.
- [2] **Aleszkiewicz M.**, Określenie strukturalnych i elektronowych własności wielokrotnych warstw magnetycznych za pomocą skaningowej mikroskopii próbkującej, rozprawa doktorska, Warszawa, Instytut Fizyki PAN 2001 (niepublikowana).
- [3] **Bae J. H., Ono T., Esashi M.**, Scanning probe with an integrated diamond heater element for nanolithography, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 82 (5), s. 814–816.
- [4] **Barbacki A.**, Metody analizy krystalograficznej w mikroskopii elektronowej, wyd. 2, Poznań, Wyd. Politechniki Poznańskiej 1982.
- [5] **Binnig G., Quate C. F., Gerber C.**, Atomic force microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, vol. 56, s. 933–936.
- [6] **Binnig G., Rohrer H.**, Scanning tunneling microscopy, *Helv. Phys. Acta*, 1982, vol. 55, s. 726–735.
- [7] **Czajka R.**, Zastosowanie skaningowej mikroskopii i spektroskopii tunelowej do badania własności fizycznych układów mezoskopowych, Poznań, Wyd. Politechniki Poznańskiej 1997.
- [8] **Dawydow A.S.**, Mechanika kwantowa, wyd. 2, Warszawa, PWN 1969.
- [9] **Li J. F., Sugimoto S., Tanaka S., Watanabe R., Esashi M.**, Manufacturing miniature Si-based ceramic rotors by micro reaction sintering, *Key Eng. Mat.*, 2002, vol. 224-2, s. 703–708.
- [10] **Mate C. M., McClelland G. M., Erlandsson R., Chiang S.**, Friction of a tungsten tip on a graphite surface, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, vol. 59, s. 1942–1945.
- [11] **Rauluszkiewicz J.**, Zjawiska tunelowe w nadprzewodnikach, *Postępy Fizyki*, 1972, t. 23, z. 2, s. 181–200.
- [12] **Schwarz A., Allers W., Schwarz U. D., Wiesendanger R.**, Dynamic-mode scanning force microscopy study of n-InAs (110)-(1 × 1) at low temperatures, *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61 (4), s. 2837–2845.
- [13] **Stroscio A. J., Eigler D. M.**, Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope, *Science*, 1991, vol. 254, s. 1319–1326.
- [14] **Szumner A. i in.**, Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej, Warszawa, WNT 1994.
- [15] **Wawro A.**, Żonglowanie atomami, *Wiedza i Życie*, 1999, nr 9, s. 28–32.