

4.3 Transzmissziós elektronmikroszkóp és a nagyfeloldású elektronmikroszkópia (HREM)

A transzmissziós elektronmikroszkópia [27,28] kifejlesztése idestova 70 éves múltra tekint vissza. Ernst Ruska 1933 decemberében készítette először az általa épített elektronoptika segítségével, a fénymikroszkóp felbontását jóval meghaladó elektronmikroszkópos felvételt. Ezért a teljesítményéért 1986-ban kapta meg a Nobel díjat.

A szilárd testek szubmikroszkópos területeinek leképezése az elektronmikroszkópok esetében azért lehetséges mert:

- a >50 keV energiájú elektron hullámoknak elegendően kicsi a hullámhossza ($4-5 \cdot 10^{-3}$ nm)
- az elektronhullámok alkalmasan megválasztott inhomogén (mágneses ill. elektromos) térrel jól fókuszálhatók

Az 50-100 keV energiájú elektronokkal csak nagyon vékony ≤ 0.1 μm vastag minták átvilágítására alkalmasak. Mennél nagyobb az elektronok energiája, annál vastagabb minták világíthatók át (1 MeV \sim néhány μm). Átvilágításra alkalmasak:

- a párologtatott vagy porlasztott vékonyrétegek, vagy réteg-kezdetek (szigetek)
- elvékonyított (kémiai, vagy elektrokémiai úton, továbbá részecske bombázással - ionmaratással) anyagok
- elmetszett (mikrotommal) anyagok
- amorf anyagokból (pld. műanyagokból készített lenyomatok)

Míg a fénymikroszkópos kép kialakulásánál transzmisszió esetében elsősorban abszorpciós jelenségek játszanak szerepet a kép kialakulásában. Ezek az elektronmikroszkópos felvétel értelmezésénél másodlagos jelentőségűek. A transzmissziós elektronmikroszkópban az elektronoptikai kép az elektronoknak a szilárd test atommagjain való rugalmas szóródását ill. elhajlását követően jön létre.

A minta összetételétől és vastagságától (pld. replika, amorf anyagok, biológiai anyagok, stb.) függően egyes elektronok abszorbeálódnak, ezek okozzák az amplitúdó kontrasztot.

Más elektronok a minta összetételétől függően (főképpen biológiai mintákban) viszonylag kis szögben szóródnak és fáziskontrasztot idéznek elő.

Kristályos anyagokban az elektronok meghatározott, a kristályos szerkezettől függő irányokba szóródnak ezt nevezzük diffrakciós kontrasztnak, vagy elhajlási kontrasztnak.

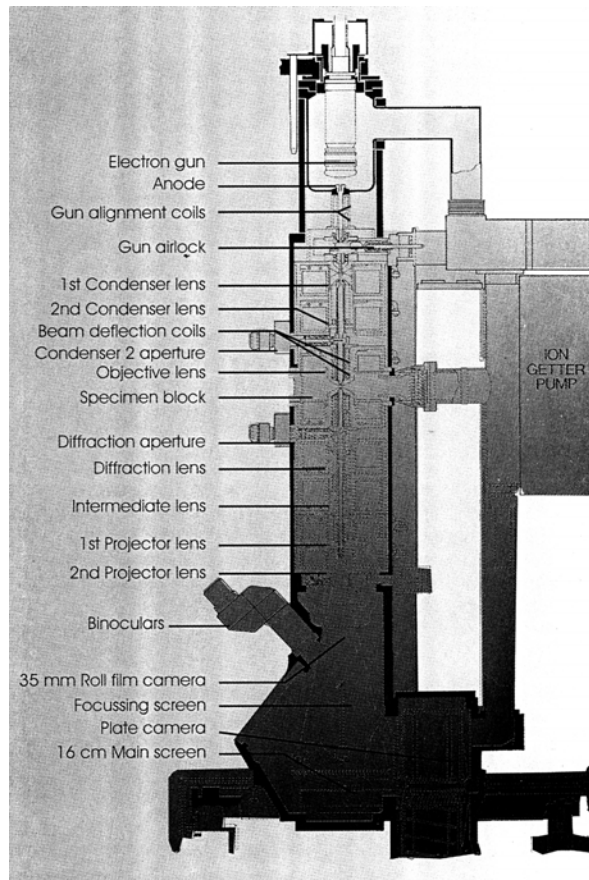
Az anyagon áthaladó, de az anyag - elektron ütközések következtében energiát veszítő elektronok energiaveszteségi spektrométerekkel detektálhatók. Ezek az elektronok elemanalízisre használhatók (EELS), de megfelelő lencse kombinációkkal képalkotásra is felhasználhatók.

Az átvilágítható mintákban kiváltott karakterisztikus röntgensugárzás hullámhosszának (WDS) ill. energiájának (EDS) mérése alkalmas a minták elemanalízisére.

Fentiekén kívül az elektronmikroszkópban, mint mikro-laboratóriumban még számos más kombináció is megvalósítható.

Ismeretesek a hagyományos és a pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópok. A pásztázó működési mód főképpen az elemanalíziseknél (EDS, WDS) nyújt járulékos vizsgálati lehetőségeket.

A transzmissziós elektronmikroszkóp felépítése



4.3.1 ábra: Transzmissziós elektronmikroszkóp metszete

Az alábbiakban csak egy egyszerű és nem csúcsteljesítményű mikroszkópról adunk leírást.

Az elektronmikroszkópban fényforrás helyett elektronágyút kell alkalmazni. Üveglencsék helyett elektromágneses lencsét kell használni. Az okulár lencse helyett egy fluoreszcens képernyőt kell alkalmazni. Az elektronok csak vákuumban tudnak ütközés és abszorbeálódás nélkül haladni.

Az elektronágyú: izzószál (-), Wehnelt henger (-), anód (+) → trióda

- Az izzószál hőmérséklete: $\sim 2700^{\circ}\text{C}$
- Elektronok sebessége:
 - $80\text{ kV} \rightarrow 1.5 \cdot 10^{10}\text{ cm/sec}$
 - $300\text{ kV} \rightarrow 2.3 \cdot 10^{10}\text{ cm/sec}$

Minél nagyobb az elektronok sebessége, annál vastagabb minta világítható át.

Elektromágneses lencsék:

- Kondenzor lencse → párhuzamos nyaláb
- Objektív lencse → képalkotás
- Köztes lencsék → nagyítás
- Projektív lencsék → ernyőre vetítés

A lencsékben folyamatosan változtatható a gerjesztés, így a nagyítás is.

A lencsét a stabilitás és a lehetséges legnagyobb nagyítás elérése érdekében vízűtik. (Ez lehet egy zárt vízrendszer is)

Lencse hibák:

- Szférikus aberráció - szélen-középen más a fókusz távolság
- Kromatikus aberráció - hullámhossztól függő fókuszálás
- Asztigmatizmus - A mintában lévő kör a képen ellipszis

A diffrakciós ábra: az objektív hátsó fókusz síkjában keletkezik.

Az elektronforrástól - a képernyőig apertúrák (rések) határolják az elektronhullámok útját. A mikroszkóp felépítésének megfelelően változtatható méretű (4 db): kondenzor, objektív és projektor apertúrák találhatóak a mikroszkópokban. Ezek kívülről választhatók és állíthatók.

Vákuum rendszer:

Általában a katód és minta terét iongetter pumpával, a fluoreszcens ernyő és képrögzítés környezetét rotációs+ olaj diffúziós pumpa rendszerrel szívják. Egy folyékony nitrogénnel töltött hideg blokk hűti a minta terét. A mai mikroszkópokban az egész vákuum rendszer automatizált és védett a téves beavatkozásokkal szemben. A mintát és a fotóanyagot zsilip rendszeren keresztül juttatjuk be a mikroszkópba.

Az elektronikával szemben a transzmissziós (és általában) az elektronmikroszkópok igen szigorú stabilitási követelményeket támasztanak. (gyorsítófeszültség, lencseáramok) Ingadozás: $\leq \sim 10^{-6}$. A mikroprocesszoros vezérlés és minden beállítás monitoron való ellenőrzési lehetősége már minden készülék esetében biztosított.

Ahhoz, hogy a mintarészlet pontos orientációját elvégezhessük a mintát x, y, z irányokba mozgatni kell tudni. A diffrakciónál szükséges pontos szögméréséhez két egymásra merőleges tengely irányába döntenünk kell tudni. Mindezekhez szükségesek az u.n. goniometerek.

A goniometert a pólussaruk közé, az objektív közelébe helyezik el, mivel itt a legkisebbek a lencse aberrációk és így legnagyobb a feloldóképesség.

Egyéb detektorok elhelyezése, pld. EDX $\leq 10^{-12}$ g anyag elemanalízise, vagy EELS a veszteséget szenvedett elektronok analízise céljából módosítja a goniometer optimális elhelyezését.

Egyes elektronmikroszkópokban különleges tartozékokként beszerelhetők fűthető, vagy hűthető, esetleg mechanikai vagy kémiai műveleteket (environmental cell) lehetővé tevő mintatartók. Ezekben a minta in situ, a mikroszkópi megfigyelés közben manipulálható.

Elméleti alapok

A de Broglie féle anyaghullámok elmélete az m tömegű és v sebességgel mozgó elemi részecskékhez olyan hullámhosszúságú (λ) anyaghullámot rendel, amelyre:

$$\lambda = h/mv, \quad h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js Planck állandó}$$

$$m_e = 9,11 \cdot 10^{-28} \text{ g}$$

$$\lambda_{e1} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ nm } v_{100kV} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$$

A felbontóképességet a hullámhosszúságon kívül mindenekelőtt az objektív lencse nyíláshibája korlátozza:

$$\delta_{elm} = 0,5 \sqrt[4]{\lambda^3 C_{ny(S)}}$$

$C_{ny(s)}$ = objektív lencse nyíláshiba állandója

A felbontás a 100 kV-os rutin mikroszkópoknál 0,2-0,3 nm, ennek feltétele egy optimális $\sim 10^{-2}$ objektív apertúra.

A transzmissziós elektronmikroszkópi kép kontrasztja mindig a legtágabb értelemben vett: fáziskontraszt. A gyakorlatban a kontrasztblendét egyidejűleg objektív apertúra blendének is használják és az objektív hátsó gyújtósíkjában helyezik el, feladata a nagy szögben szóródott elektronok távoltartása a képtől.

Kontraszt

Amorf tárgyak esetében az elektronok minden irányba - elsősorban a primer sugár haladási irányába - szóródnak. Ilyenkor szórás abszorpciós kontrasztról beszélünk. Ezt a kontrasztot hasznosítjuk az u.n. replikákkal történő vizsgálat esetében.

$N_{\text{összes szórt elektron}}/N_0$ beeső elektron hányados függ: a vizsgált $Z =$ rendszámától,

$\zeta =$ sűrűségtől,

és fordítottan arányos a rel. atomtömeggel (A) és a primer elektronok gyorsítófeszültségével (U_0)

$$K = (I_0 - I_1)/I_0 = 1 - I_1/I_0, \quad I_1 = \text{szórás nélkül áthaladó elektronnyaláb}$$

$$I_0 = \text{beeső elektronnyaláb intenzitása}$$

$$\text{átlátszatlan tárgy esetében: } K = 1$$

Ha a tárgyat dx vastagságú rétegek összességéként értelmezzük, akkor ezeken a rétegeken a szórás következtében dI -vel csökken az intenzitás.

$$dI/I = -N_{\text{szórt}}/N_0 = -\sigma \zeta dx, \quad \sigma = \text{a szórás hatáskeresztmetszet, integrálva:}$$

$$I_1/I_0 = \exp(-\sigma \zeta x)$$

$$\sigma x = \text{tömegvastagság}$$

A fényoptikában a Lambert-Beér törvény:

$I_1/I_0 = \exp(-kcx)$, ebben az esetben c =abszorbeáló centrumok
 k =abszorpcióra jellemző tényező

Kristályos anyagok - elhajlási kontraszt - diffrakciós kontraszt

Az elektronsugár és a rendezett kristályrács közötti kölcsönhatás folyamán a leképezésben résztvevő elektronok a Bragg-egyenletben megfogalmazott törvényszerűségnek megfelelően meghatározott irányokba diffraktálódnak.

Az objektív hátsó fókusz síkjában kialakuló elhajlási diagram, az elektron diffrakciós ábra a vizsgált anyag nagyon kis részleteinek kristályszerkezeti elemzését is lehetővé teszi.

$2d \cdot \sin\theta = n\lambda$, d =kristály rácssíkok távolsága

θ =a Bragg szög

n =az elhajlás rendje

λ =elektronok hullámhossza

A kontrasztblende az eltérített elektronokat távoltartja a képernyőtől, a hiány kontrasztként jelenik meg.

=az elhajlított elektronnyaláb intenzitása hibamentes kristály esetében:

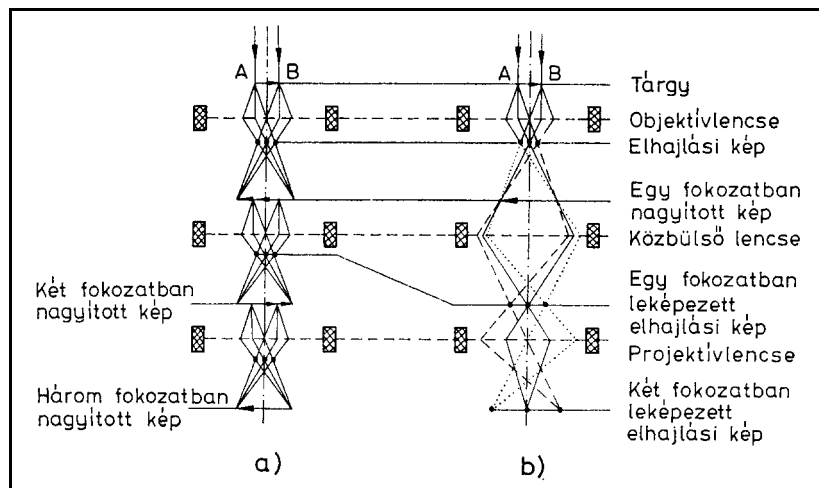
$$I \sim \frac{\sin^2 \pi \bar{s}}{(\pi \bar{s})^2}, \text{ ahol:}$$

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{1}{\xi_g^2} + s^2}$$

\bar{s} =vektormennyiség, amely az adott besugárzási körülmények között a vizsgálandó rácspont eltérését jelenti az egzakt Bragg helyzettől. ξ_g =extinkciós távolság, azaz egy karakterisztikus vastagság egy adott anyag, egy adott Bragg reflexió és egy adott λ esetében. ($\xi_g \sim 10$ nm), s =gerjesztési hiba.

A kristályhibák, így a diszlokációk is, az őket határoló kristály tartományok deformálódását okozzák és így első közelítésben a gerjesztési hiba helyi megváltozásaiként értelmezhetők és képkontrasztot okoznak.

Világos látóterű képalkotás esetében a központi nyalábbal dolgozunk, sötétlátóterű felvétel esetében valamelyik diffraktált nyalábot használjuk a képalkotáshoz és a központi nyalábot kitakarjuk vagy eltérítjük.



4.3.2 ábra: Képkalkotó (a) és elektrondiffrakciós (b) sugármenetek háromfokozatú elektronmikroszkópban [29]

A minta preparálás legfontosabb kérdései

A mintát stabil helyzetben, általában 3 mm átmérőjű fémrostélyokon (Cu, Mo, Ta stb.) réz tartószerkezetben, mikroelemzési szándék esetében szén vagy Be tartóban helyezük el úgy, hogy a sugár áthaladhasson rajta. A fémrostélyokat nem önhordó minták esetében vékony szénhártyával vagy műanyag hártával vonjuk be.

Biológiai minták esetében a preparálás leggyakoribb menetrendje: kémiai kezelés, vízkivonás, gyantába ágyazás, ultramikrotomos metszés.

Szilárd szeretlen anyagok esetében: közvetett vizsgálat alkalmazásakor műanyag vagy szén replikát készíthetünk. Közvetlen átvilágítás esetében: vákuumpárologtatott vagy katódporlasztott rétegeket, kémiai vagy elektrokémiai, továbbá ionmaratás útján átvilágíthatóvá vékonyított rétegeket, mikrotommal metszett anyagokat, kémiai vagy elektrokémiai úton izolált részecskéket vagy egyéb úton előállított porszemcséket, stb. helyezhetünk a rostélyokra és vizsgálhatjuk azokat.

A megfelelő mintapreparálás különösen a korszerű nagyfelbontású elektronmikroszkópos vizsgálatok esetében alapvető feltétele a jó minőségű és tisztán interpretálható felvételeknek [30].

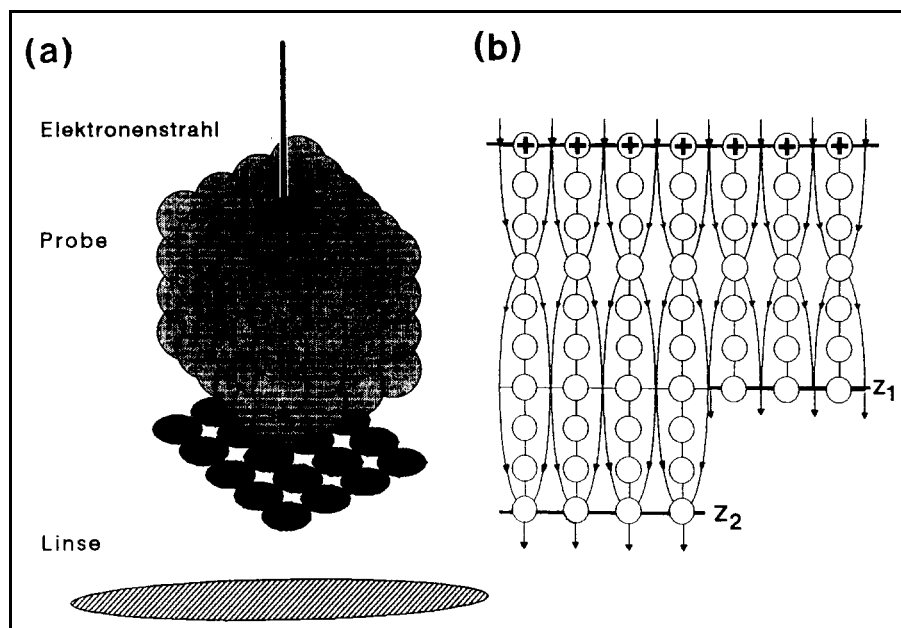
Nagyfelbontású elektronmikroszkópia (HREM)

Napjainkban a szerkezetvizsgálat egyik leghatékonyabb eljárása az u.n. nagyfelbontású elektronmikroszkópia [31-34] E technika esetében legalább két diffraktált sugár segítségével képezzük le a nagyon vékony (~ 10 nm), pontosan orientált mintát. Ha a két vagy több sugár közül egyik a központi nyaláb, akkor világos látóterű, ha pedig a képkalkotásban felhasznált sugarak az elhajlított nyalábok, akkor sötét látóterű nagyfeloldású felvételhez juthatunk.

A nagyfelbontású elektronmikroszkópia során a képkalkotásnál a kép létrejöttét nem lehet egyszerűen azon az alapon megmagyarázni, hogy a szórt és elhajlított elektronokat kizártuk a képkalkotásból. A látvány az elhajló és szórt nélkül áthaladó elektronok interferenciájával jön létre.

Az objektív hátsó fókusz síkjában létrejövő elhajlási diagram formájában a tárgy Fourier analízisét, majd pedig a képsíkban az egyes diffrakciós pontokból kiinduló hullámok Fourier szintézisét kapjuk. Tekintettel azonban a lencsehibákra, amelyek fáziseltolódást eredményeznek (nyílás hiba, szín hiba, stb.) az elektronoptika megváltoztatja a tárgynak megfelelő fázisviszonyokat. Nem szerencsés továbbá, hogy a fáziseltolás még az objektív fókusztávolságától (azaz a gerjesztéstől) is függ.

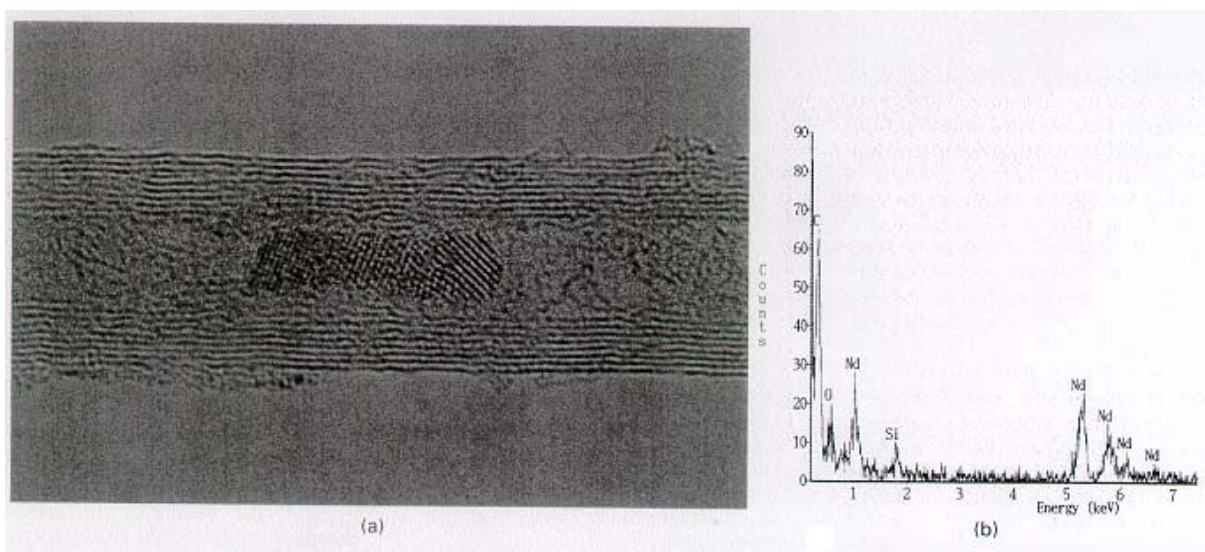
Nyilvánvaló, hogy amennyiben a különböző mértékben fáziseltolt hullámokat szintetizáljuk nem kapunk egy, a tárgyat szerkezethűen leíró ábrát. Mégis ez az ábra a tárgy atomi szerkezetéről hordoz információkat. Ezeket az ábrákat azután a kvantummechanikai-optikai képszimuláció segítségével megfejthetjük és így megismerhetjük az anyagok atomi felépítésének részleteit (lásd: 4.3.3 ábra).



4.3.3 ábra: Geometriai elrendezés (a) és az elektronpályák egyszerűsített ábrázolása (b) egy megfelelően beorientált (atomsorok párhuzamosak az elektronsugárral) minta nagyfeloldású szerkezetvizsgálata esetében [35].

Az elektronmikroszkóp 70 évvel ezelőtti megalkotása óta lenyűgöző technológiai fejlesztés ment végbe. Az egykori a fénymikroszkóp feloldóképességét csak kis mértékben meghaladó eszközből az atomok elrendeződését és analizisét kínáló nagyfeloldású „nanolaboratóriummá” vált. Szerinte a világon fizikusok és mérnökök egyetemeken, kutatóintézetekben és kemény versenyben álló vállalatokban haladt lépésről lépésre előbbre az anyag belsejének feltárásához szükséges eszköz fejlesztésében. Ezt a folyamatot számos lényegbevágó technológiai újdonság kísérte. Ilyenek voltak többek között: a STEM (scanning transzmissziós elektronmikroszkópok), a HVEM (A nagyfeszültségű elektronmikroszkópok) az AEM (analitikai elektronmikroszkópok, amelyekben EDS, WDS, EELS, EFTEM (energiaszűrős TEM), CBED (konvergens sugarú elektrondiffrakció) stb. számos nanoanalitikai vizsgálati technika együttesen valósítható meg) kifejlesztése. Ehhez szükség volt az elektronikának, a mechanikának, a vákuumtechnikának, a számítástechnikának, stb. fejlesztésére. Nagyon fontos volt az elektronforrások teljesítményének fokozása ez először a LaB₆ egykristályok alkalmazásával történt, majd később tér-emissziós katódok bevezetésével történhetett meg. (Sokkal nagyobb elektronáram kicsi szonda átmérőjű nyalábba fókuszáva.) Nagyjelentőségre tettek szert a jobb detektorok: ablak nélküli EDX detektor, a lassan

pásztázó CCD (töltéscsatoltdiódás) TV kamerák, stb (egy példa az alkalmazásra a 4.3.2.4 ábrán látható.).



4.3.4 ábra: Egy JEM-2010F tér-emissziós elektronmikroszkóppal (200 kV-os tér-emissziós elektronmikroszkóp 0.19 nm pontfeloldást és analízishez 0.5 nm szonda átmérőt ad meg) szén nanocsőbe kialakult Nd_2O_3 zárványok nagyfeloldású felvételét mutatja [36].

Az elmúlt évekig ennek a csodálatos fejlődésnek még mindig maradt korlátja. Sehogyan se sikerült elérni az elméletileg lehetséges pontfeloldást. A szonda átmérő csökkentésének akadálya volt az elektromágneses lencsék lencsehibája, mindenekelőtt a szférikus aberráció. Ezt a problémát a közelmúltban sikerült német kutatóknak megoldani egy speciális hatpólusú elektromágneses lencsével. Megfelelő gerjesztéssel a szférikus aberráció koefficiensét 0-ra, sőt negatív értékekre is be lehet állítani. Ezúton a kristályos szerkezetek nagyfeloldású képalkotásának egy új, közvetlen, a korábbiaknál egyszerűbb lehetősége valósítható meg [37,38]. Ilyen módon már az oxigén atomok is láthatók kerámiák nagyfeloldású felvételein [39]

Az élenjáró transzmissziós elektronmikroszkóp laboratóriumok szuperberendezésekkel elért eredményeinek ismeretében, meg kell állapítani, hogy, hogy a nanoszerkezetek kutatásának feltétlenül egyik leghatékonyabb eszköze a HREM és AEM. (lásd még a bevezetőben megadott irodalmakat)

Néhány fontos Internet cím:

<http://146.139.72.10/Docs/nonanl/Meetings.html>

Elektromikroszkópos és mikroanalízis konferenciák

<http://146.139.72.10/Docs/NonAnl/EduSites.html>

Egyetemi oktatás:

<http://146.139.72.10/Docs/NonAnl/ComSites.html>