

PRINCIPI ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE S Poudarkom NA PRESEVNI ELEKTRONSKI MIKROSKOPIJI

Žiga Ponikvar¹, Matjaž Finšgar², Sašo Gyergyek^{1,2}

ZNANSTVENI ČLANEK

¹Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

²Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor

POVZETEK

V tem delu je predstavljena elektronska mikroskopija, kjer je posebna pozornost namenjena presevni elektronski mikroskopiji (TEM). Opisane so njene prednosti, slabosti in mehanizmi delovanja. Ker TEM zaradi uporabe visokoenergijskega snopa elektronov omogoča poleg opazovanja strukture trdnin tudi druge analize, so opisane še komplementarne spektroskopske tehnike (energijskodisperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov, EDXS, in spektroskopija energijske izgube elektronov, EELS). Zaradi boljšega razumevanja so obrazložene vrste interakcij vpadnih elektronov s snovjo, izmed katerih sta glavni elastično in neelastično sipanje.

Ključne besede: TEM, EDXS, EELS, elastično sipanje, neelastično sipanje

Principles of electron microscopy with an emphasis on transmission electron microscopy

ABSTRACT

This work presents electron microscopy with an emphasis on the transmission electron microscopy (TEM). Various advantages as well as disadvantages are discussed in addition to different modes of operation. TEM is based on a high energy electron beam which enables imaging and offers a wide range of analytical methods, most prominent being complementary spectroscopy techniques (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDXS, and electron energy loss spectroscopy, EELS). To further aid understanding this topic the most notable electron-matter interactions are explained. Elastic and inelastic scattering mechanisms are described in detail.

Keywords: TEM, EDXS, EELS, elastic scattering, inelastic scattering

1 UVOD

Presevna elektronska mikroskopija (TEM, angl. *transmission electron microscopy*) je vsestranska metoda za analizo trdnin. Zaradi opazovanja pri visoki povečavi oz. ločljivosti omogoča vpogled v velikost in obliko delcev oz. kristalnih zrn, ki sestavljajo trdnino, strukturne značilnosti, defekte in kemijsko sestavo. Presevna elektronska mikroskopija je tudi izjemno pomembna za karakterizacijo nanomaterialov. Način delovanja je podoben optičnemu mikroskopu, vendar se namesto vidne svetlobe uporablja pospešene elektrone [1].

Delci, kot so elektroni, se lahko obnašajo kot valovanje, njihova valovna dolžina pa je odvisna od gibalne količine. Elektrone lahko zaradi naboja pospešimo v električnem polju. Pri višjih napetostih dobimo visokoenergijske elektrone, za katere je značilna kratka valovna dolžina, kar omogoča visoko ločljivost, hkrati pa močno interagirajo z atomi v

materialu. Pri pospeševalnih napetostih med 1 kV in 300 kV imajo elektroni valovne dolžine v obsegu 1–40 pm. Mikroskop, načrtovan za uporabo elektronov z 200–300 keV, dosega veliko boljšo lateralno ločljivost kot svetlobni, celo do 0,1 nm, in tako omogoča preiskovanje na atomski skali. Namesto s steklenimi (kot je to v primeru optičnega mikroskopa) elektrone fokusiramo z elektromagnetnimi lečami [1–3].

2 PREDNOSTI SLIKANJA Z UPORABO ELEKTRONOV

Glavna prednost elektronske mikroskopije je visoka ločljivost. Sodobni TEM-mikroskopi lahko določijo pozicijo in vrsto posameznih atomov, pridobljene informacije pa so odvisne od izbrane tehnike in pogojev delovanja naprave.

Presevni elektronski mikroskopi nudijo široko območje povečav, običajno med 2.000- in 1.000.000-krat. To omogoča karakterizacijo različno velikih struktur med eno samo analizo. Treba je razumeti razliko med povečavo in ločljivostjo. Povečava slike je velikost opazovane lastnosti v primerjavi z njenimi realnimi dimenzijami. Povečava sliko naredi večjo, ločljivost (ali resolucija) pa je zmožnost razločevanja med posameznimi lastnostmi v okviru celotne slike. Velika povečava je neuporabna, če pogoji delovanja mikroskopa niso optimizirani za doseganje zadostne ločljivosti.

Elektroni zaradi negativnega naboja intenzivno interagirajo z atomi. Interakcije elektronov z vzorcem vodijo do številnih pojavov, kjer pride do emisije različnih delcev ali svetlobe, kar je možno zaznati in uporabiti za strukturne ali kemijske analize majhnih območij vzorca. Elektronska mikroskopija je obenem orodje za slikanje in spektroskopske analize [2].

3 SLABOSTI SLIKANJA Z UPORABO ELEKTRONOV

Vzorec mora biti preseven za elektrone, zato je navadno tanjši od 100 nm. Za nanodelce to običajno ni problem, večje kose materiala pa je treba stanjšati, kar je lahko težavno, časovno potratno in lahko vzorec nekoliko spremeni. Pojavijo se artefakti, lastnosti, ki

jih vzorec nima in so izključno posledica njegove priprave.

Močne interakcije elektronov s snovjo lahko vodijo do težav pri načinu izvedbe raziskave. TEM-mikroskopi za delovanje potrebujejo visoki vakuum, med 10^{-4} Pa in 10^{-7} Pa. Materiali z visokim parnim tlakom (biološki vzorci, tekočine) se pod nizkim tlakom lahko spremenijo zaradi izgube vode in drugih hlapnih komponent. V ta namen so razvili posebne sisteme, imenovane LP EM (angl. *liquid-phase electron microscopy*), ki lahko delujejo do tlakov 4 kPa.

Način interakcije elektronov s snovjo je odvisen od kinetične energije vpadnih elektronov. Običajni elektronski mikroskopi uporabljajo pospeševalno napetost 1–300 keV, odvisno od vrste naprave. Prenos energije lahko poškoduje vzorec, kar je treba upoštevati že pred raziskavo. Nekatero spremembo v materialu na atomskem nivoju so neizogibne, vendar včasih sprejemljive. Poškodbe so odvisne od vrste materiala in uporabljene tehnike [2].

4 VRSTE MIKROSKOPOV

Obstaja več vrst elektronske mikroskopije, glavni pa sta vrstična elektronska mikroskopija (angl. *scanning electron microscopy*, SEM) in TEM. V SEM- in TEM-mikroskopih oblikujemo visokoenergijski snop elektronov, ki zadane vzorec v vakuumski komori. SEM-mikroskopi so načrtovani za preiskave površin materialov (analogija z refleksijskimi svetlobnimi mikroskopi), TEM-mikroskopi pa za raziskave notranje zgradbe vzorcev (podobno transmisijskim svetlobnim mikroskopom) [2].

Pri konvencionalnem TEM, imenovanem tudi CTEM (angl. *conventional TEM*), je vpadni paralelni snop elektronov usmerjen na določen del vzorca. Presevne elektrone fokusira sistem leč in zazna detektor, kontrast pa temelji na različni difrakciji presevnih elektronov. Energije elektronov so navadno

80–300 keV, kar jim omogoči prehod skozi material, če je vzorec dovolj tanek.

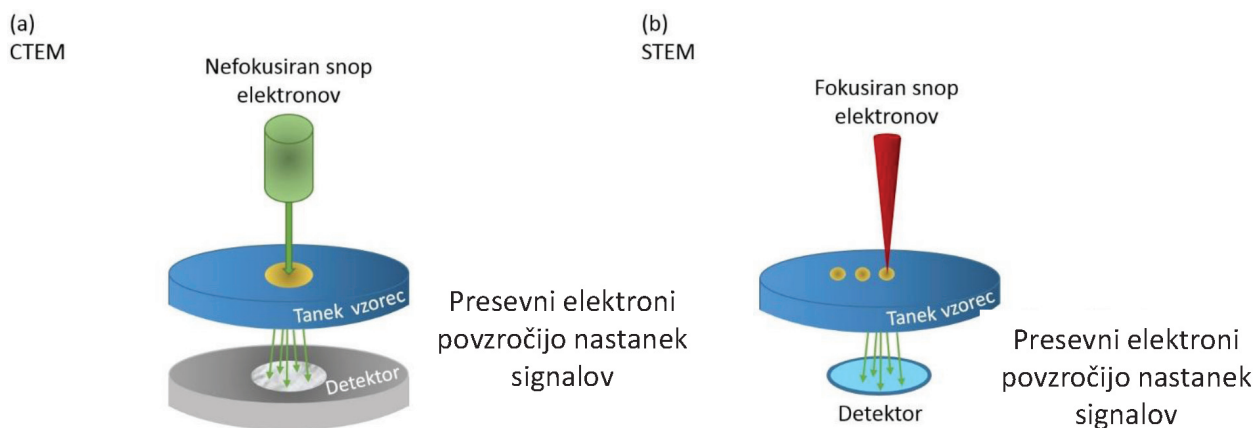
Pri STEM (angl. *scanning TEM*) je konvergentni snop elektronov usmerjen v eno točko, ki se premika po vrsticah čez vzorec (skeniranje ali vrstičenje, iz česar tudi izvira ime mikroskopa). Fokusiran snop povzroči različne interakcije z atomi vzorca, ki jih zaznajo detektorji. Signal iz detektorja se uskladi z lego snopa na vzorcu, intenziteta pa omogoči izračun pripadajočega slikovnega elementa (piksela). Zbrane signale sestavimo v sliko, kjer je razporeditev slikovnih elementov odvisna od zaporedja vrstičenja. Slika nastane drugače in nosi druge informacije kot pri CTEM. **Slika 1** shematsko prikazuje princip delovanja CTEM in STEM [2].

5 INTERAKCIJA ELEKTRONOV S SNOVJO

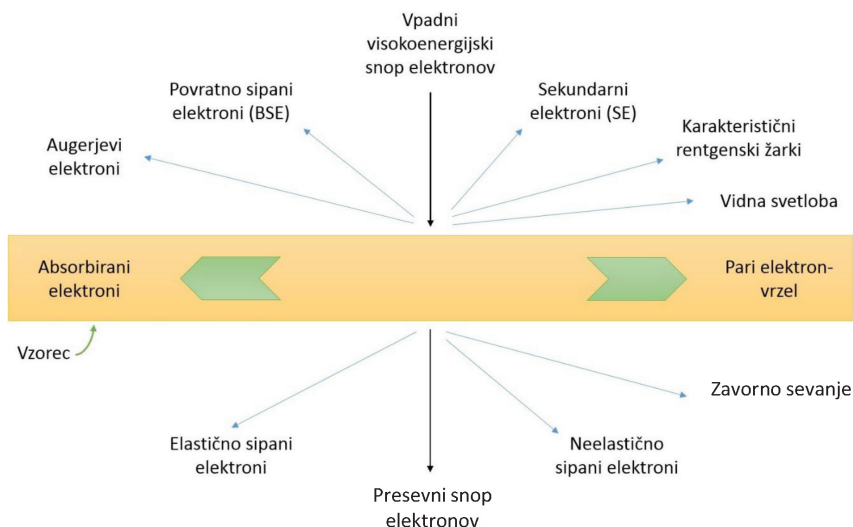
Obstaja veliko mehanizmov, po katerih elektroni interagirajo s snovjo in jih je pri elektronski mikroskopiji lahko uporabimo za pripravo slik vzorca. Primarni elektroni zadenejo vzorec, nekaj pa se jih odbije nazaj proti viru. Imenujejo se povratno sipani elektroni (angl. *backscattered electrons*, BSE). Sekundarni elektroni (SE) izvirajo iz vzorca. Od primarnih prejmejo kinetično energijo in zapustijo material (emisija) [2].

Primarni vpadni elektroni sledijo vsaki svoji trajektoriji skozi vzorec. Interakcije teh elektronov z atomi ali njihovimi elektroni povzročijo sipanje, tj. spremembo prvotne smeri. Verjetnost, da bo do tega prišlo, je odvisna od poti skozi vzorec (razporeditev atomov, vrsta elementa, debelina). Tako presevni primarni kot povratno sipani elektroni so se lahko predhodno elastično ali neelastično sipali.

Elastično sipanje pomeni, da ni izgube energije vpadnega primarnega elektrona. Elastično sipani elektroni lahko spremenijo smer, ne pa valovne dolžine. Koherentno elastično sipanje povzroči efekt,



Slika 1: Shematska ponazoritev CTEM in STEM: a) vzporedno vzorčenje pri CTEM in b) zaporedno vzorčenje presevnih elektronov pri STEM. Prirejeno po [2].



Slika 2: Nastanek različnih pojavov ob interakciji vpadnih primarnih elektronov s tankim vzorcem. Večino signalov je mogoče zaznati pri TEM z različnimi tehnikami. Kotne odvisnosti pojavov so za boljšo preglednost narisane pretirano. Prirejeno po [4].

imenovan elektronska difrakcija, ki omogoča določitev kristalne strukture. Do neelastičnega sipanja pride, kadar interakcija povzroči izgubo energije vpadnega elektrona. Neelastično sipani elektroni imajo večjo valovno dolžino, proces pa lahko poteka po številnih mehanizmi. Razliko v energiji prejme vzorec, kar povzroči nastanek širokega nabora signalov, uporabnega za karakterizacijo materialov (**slika 2**) [2].

Debelejši kot je vzorec, daljšo pot mora prepotovati elektron in večja je verjetnost večkratnih sipanj. V debelih vzorcih je manj verjetno, da bo prišlo le do elastičnega sipanja. Pri neelastičnem trku pride do izgube kinetične energije. Elektron, ki vso svojo energijo preda vzorcu, se absorbira [2].

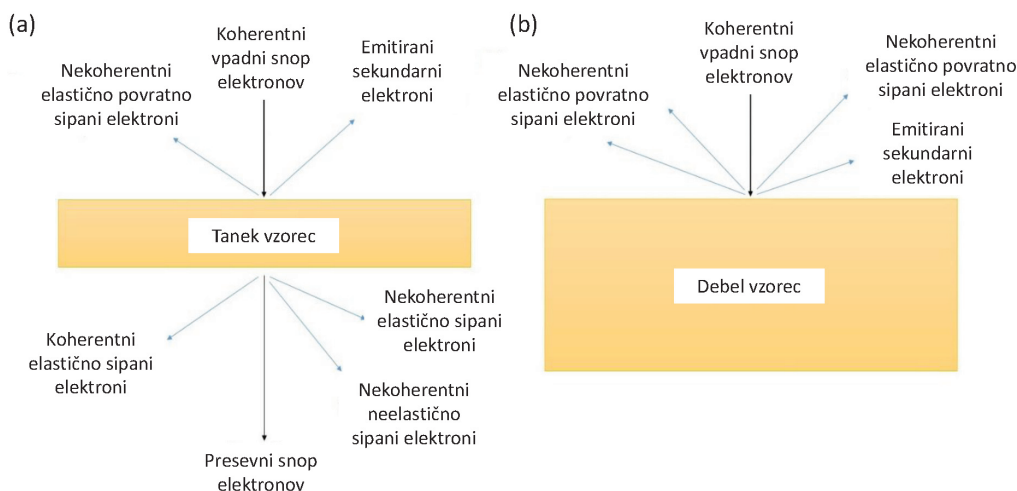
Volumen, kjer elektroni interagirajo z vzorcem, določen s tridimenzionalno razporeditvijo elektronskih trajektorij, se imenuje interakcijski volumen.

Povprečna največja vdorna globina pred absorpcijo elektrona, ki jo omogoči določena količina energije, se imenuje doseg elektrona.

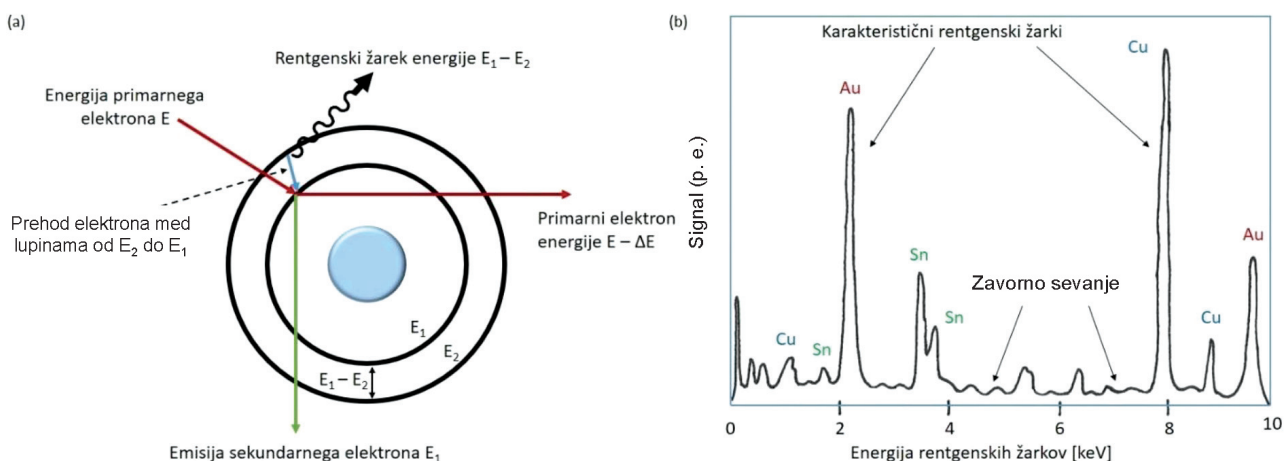
Tanki vzorci, skozi katere lahko del primarnih elektronov prodre, so elektronsko prosojni. Pojav je odvisen od kinetične energije vpadnih elektronov (določena s pospeševalno napetostjo) in od kemijske sestave vzorca. Pri dani debelini materiali s težjimi elementi močnejše interagirajo z elektroni in jih hitreje absorbirajo. Če je vzorec tanjši od dosega elektrona, je elektronsko prosojen. Primerjava interakcij s tankim in debelim vzorcem je prikazana na **sliki 3** [2].

6 NASTANEK SIGNALOV

Ko snop elektronov zadane vzorec, pride večinoma do emisije sekundarnih elektronov (sipani primarni elektroni) in rentgenskih žarkov. Nastali signali so



Slika 3: Primerjava vrst sipanja elektronov pri a) tankih in b) debelih vzorcih. Tank vzorec omogoča sipanje naprej in v povratni smeri, debel vzorec pa sipa vpadne elektrone le v povratni smeri. Prirejeno po [4].



Slika 4: Emisija rentgenskega žarka; a) shema nastanka karakterističnih X-žarkov in b) EDXS-spekter z več karakterističnimi vrhovi pri določenih energijah. Prirejeno po [2].

intenzivni in jih je lahko izmeriti, zato jih uporabljamo v strukturnih analizah pri SEM. Presevni snop primarnih elektronov, pomemben pri TEM, je dovolj močan le v primeru uporabe tankih vzorcev.

Sekundarni elektroni lahko nastanejo po več mehanizmi neelastičnega sipanja. Najpogostejši so počasni sekundarni elektroni, to so izbiti valenčni ali šibko vezani elektroni zunanjih lupin z energijami 0–50 eV. Hitri elektroni so izbiti iz notranjih lupin in imajo do 50 % energije vpadnih primarnih elektronov. Prisotni so tudi nizkoenergijski Augerjevi elektroni z značilnimi energijami elektronskih prehodov med posameznimi energijskimi nivoji [2].

Rentgenski žarki nastanejo po enem izmed dveh glavnih mehanizmov neelastičnega sipanja. Zavorno rentgensko sevanje (nem. *Bremsstrahlung*) nastane zaradi hitrega upočasnjevanja primarnih elektronov ob trku z atomi v tarči. Spekter energije tega sevanja je zvezen. Karakteristični rentgenski žarki nastanejo, ko vpadni elektroni iz atoma tarče izbijejo elektron. Sledi prehod elektrona z višjega energijskega nivoja na mesto prvega, kar povzroči emisijo rentgenskega žarka. Spekter je karakterističen za atom in omogoča kemijsko analizo vzorca pri zelo visoki prostorski ločljivosti (v nekaterih primerih celo na atomski). Značilen spekter je prikazan na **sliki 4** [2].

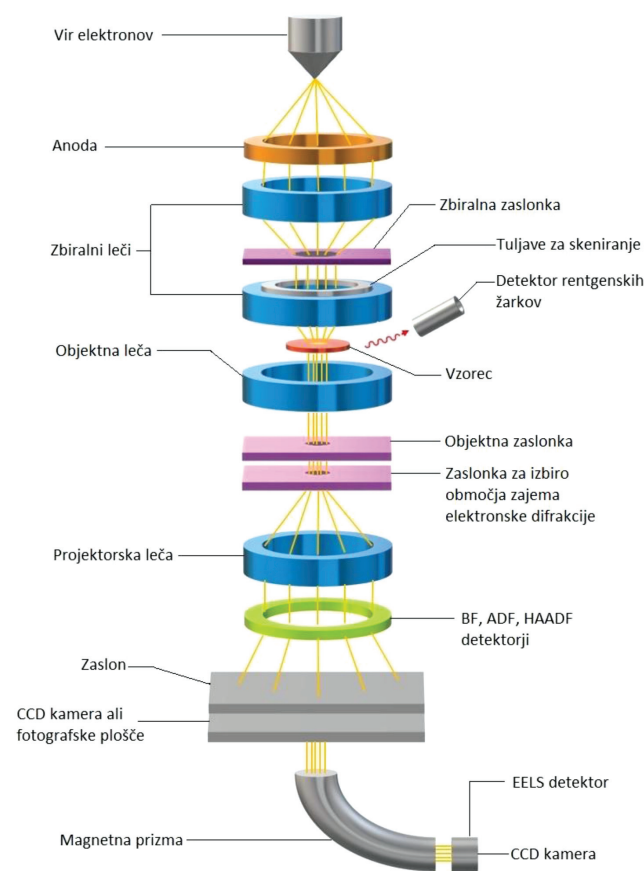
Katodoluminiscenca je emisija vidne ali ultravijolične svetlobe iz polprevodniških materialov, izvira pa iz vzbujanja para elektron–vrzel zaradi vpadnih primarnih elektronov. Svetloba nastane, ko se vzbujeni elektroni iz prevodnega pasu rekombinirajo z vrzelmi.

Nekatere interakcije elektronov s snovjo ne povzročijo nastanka signalov, lahko pa spremenijo notranjost vzorca. Najpomembnejša sta nastanka fononov (osnovne vibracije, kjer atomi ali molekule v kristalni rešetki usklajeno nihajo, sprošča se toplota) in plazmonov (skupne oscilacije elektronov) [2].

7 PRESEVNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

TEM je ena izmed učinkovitejših tehnik za karakterizacijo trdnih snovi. **Slika 5** prikazuje glavne sestavne dele TEM-mikroskopa: elektronska puška (vir elektronov), elektrostatske leče za fokusiranje snopa pred vzorcem in za njim ter sistem za detekcijo presevnih elektronov [2].

Slika 6 prikazuje TEM-mikroskop, instaliran na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.



Slika 5: Shematska ponazoritev glavnih komponent TEM-mikroskopa. Povzeto po [2].



Slika 6: TEM-mikroskop na Kemijskem inštitutu [11]

7.1 Glavne lastnosti TEM-mikroskopa

Elektronska puška v TEM-mikroskopu običajno pospeši elektrone z napetostjo 80–300 kV, da imajo zadostno količino energije za prehod skozi vzorec. Elektroni, ki so navadno v uporabi za rutinsko slikanje, imajo energijo 200–300 keV. Nižja energija (pod 100 keV) je koristna za analize lahkih elementov, kot je ogljik, da so poškodbe vzorca minimalne. Posebna instrumentacija lahko deluje v kombinaciji z monokromatorjem, ki filtrira elektrone po energiji in tako ustvari snop točno zelene energije. Dobro definirana energija je ključna za natančnejše analize energijske izgube elektronov v notranjosti materialov (EELS, angl. *electron energy loss spectroscopy*) [2].

TEM-mikroskopi imajo več elektromagnetnih leč, ki so razporejene zaporedoma vzdolž smeri elektronskega snopa. Zbiralne leče pred vzorcem fokusirajo elektrone v snop zelenega premera. Objektiva leča fokusira presevne elektrone, ki tvorijo difrakcijski vzorec in prvo sliko. Projektorske leče nato povečajo sliko ali difrakcijski vzorec na detekcijskem zaslonu. Pred vzorec je mogoče namestiti dodatne leče, ki omogočajo skeniranje s snopom (STEM-način delovanja). V zadnjih desetih letih so razvili oprema z dodatnimi lečami, ki omogoča popravke sferične aberacije pred vzorcem in za njim. Take izboljšave omogočajo boljšo ločljivost kot navadni (S)TEM-mikroskopi, celo pod 0,05 nm [2].

Sodobna TEM-instrumentacija ne omogoča uporabe veliko različnih oblik vzorcev, saj je večina nosilcev načrtovana za vzorce do 3 mm premera in 200 μm debeline. Razlog so elektrostatske leče, ki se nahajajo na vsaki strani vzorca in operaterju otežujejo dostop. Omenjeni novejši aberacijsko korigirani mikroskopi z dodatnimi lečami omogočajo uporabo objektnih leč z razmiki do 5 mm, pri čemer ločljivost ostaja pod 0,1 nm. Široke vrzeli omogočijo uporabo večjih nosilcev in vzorcev, vendar omejitve za

elektronsko presojnost na območju analize še vedno ostajajo enake.

Vsi vzorci za TEM morajo imeti elektronsko presojna območja. Nameščeni so na nosilce, ki se lahko pomikajo v treh smereh (x , y , z) in nagibajo okoli ene ali dveh osi (običajno ± 20 – 40°). Možnost premikanja je pomembna, saj tako nastanejo slike različnih predelov vzorca pri več naklonih. Lokacija postavitve vzorca vzdolž elektronskega snopa je izredno pomembna, saj je goriščna razdalja snopa v TEM le 100 μm ali manj [2].

TEM-mikroskopi so naprave, ki jih je treba namestiti na območja brez vibracij in elektromagnetnih polj. Zaželeno je konstantna temperatura. Nadzor snopa elektronov je zahteven, saj sta kotna disperzija elektronov in premer snopa na vzorcu zelo občutljiva na zunanje dejavnike. Presevni elektroni preidejo skozi vzorec, dodatni niz leč pa jih fokusira in ustvari sliko. Sliko je moč opazovati v živo na fosforjem zaslonu ali širokokotni kameri. Vsi današnji TEM-mikroskopi imajo digitalne sisteme za detekcijo elektronov, najpogostejši pa so CCD (angl. *charge coupled devices*), ki pretvorijo vpadne elektrone v elektronski pulz na posamezen slikovni element. Starejši mikroskopi lahko delujejo na fotografski film, ki pa ga skoraj ni več v uporabi. V STEM-načinu delovanja TEM potrebuje dodatne aksialne detektorje BF (angl. *bright field*) in detektor ADF (angl. *annular dark field*) [2].

7.2 Priprava vzorcev za TEM

Priprava vzorcev za TEM je možna na različne načine in je lahko dokaj kompleksno opravilo. Materiali iz težkih elementov so praviloma tanjši od 100 nm. Prave nedestruktivne metode karakterizacije z uporabo TEM so možne le za nanodelce, nanovlakna in lahke materiale (molekule in ogljikovi nanodelci), ki so že sami po sebi elektronsko transparentni. Če je dovoljena določena stopnja destruktivne priprave vzorcev, potem se lahko uporabi širok nabor metod za tanjšanje: elektrokemijsko raztapljanje, kemijsko jedkanje, obstreljevanje z ioni, mehanska abrazija in kontrolirano lomljenje. Priprava vzorcev za TEM mikroskopijo je bila v tej reviji že opisana [5-7]. Pri tem sta pomembna tudi čistost vzorca in previdno rokovanje [1].

7.3 Spremembe vzorca med slikanjem

Pri SEM in TEM na vzorec vpadajo visokoenergijski elektroni. Elastično sipani elektroni vzorcju ne predajo energije in ga torej ne spremenijo, neelastično sipani elektroni pa energijo predajo in povzročijo spremembe, ki so lahko bodisi reverzibilne

ali trajne. Trajne spremembe se imenujejo poškodbe zaradi obsevanja in so odvisne od številnih faktorjev, kot so mehanizem neelastičnega sipanja, vzorec, energija elektronov in njihovo število. Pogoste spremembe so opisane v nadaljevanju [2].

Ko vzorec prejme ali odda elektrone, postane nabit. Če je prevoden in sestavni del tokokroga, elektroni stečejo in uravnovesijo naboj. Nabijanje slabo prevodnih vzorcev lahko povzroči popačenje primarnega snopa in slabšo ločljivost slike.

Če primarni elektroni posameznim atomom predajo velike količine energije, lahko atomi zapustijo prvotno lego. Možen je premik na stran ali pa zapustijo vzorec. V kristaliničnih materialih premik povzroči kristalne defekte (intersticijski atomi, praznine v kristalni rešetki, dislokacije in ravninske napake), ki jih je treba razločiti od že obstoječih defektov v vzorcu.

V molekulskih in polimernih materialih emisija sekundarnih elektronov lahko prekine ključne vezi, kar včasih vodi do razpada polimernih verig in molekul. Na površinah lahko manjše komponente zapustijo vzorec.

Nastanek fononov včasih segreje vzorec. Če je prenos toplote v okolico slab, lahko lokalno pregretje povzroči cepitev vezi v polimernih in bioloških materialih, difundirajo atomov in izgubo hlapnih komponent (dehidracija). V skrajnih primerih je mogoč nastanek lukenj v vzorcu zaradi izbitja visokoenergijskih atomov s površine [2].

7.4 Načini zmanjšanja poškodb vzorca

Obstaja več pristopov, ki naredijo SEM in TEM čim bolj nedestruktivno. Znižanje energije primarnih elektronov (nižja pospeševalna napetost) omogoči elektronu manjši prenos energije vzorcu. Znižanje števila elektronov na določenem območju lahko dosežemo z razširitvijo snopa na večjo površino, torej uporabo manjše povečave. Del snopa lahko blokiramo z zaslonko. Krajši čas slikanja zmanjša količino elektronov. Hlajenje vzorca je uporabno predvsem pri bioloških vzorcih. Običajno uporabljamo tekoči dušik, tehnika pa se imenuje krioelektronska mikroskopija [2].

7.5 Načini slikanja s TEM

Kontrast slik TEM določajo geometrija elektronskega obsevanja, sipanja znotraj vzorca, pot presevnih elektronov skozi leče, zaslonke in detekcijski sistem za vzorec. Razvitih je bilo mnogo metod slikanja, ki omogočajo pridobitev čim več informacij iz danega vzorca. Najpogostejše so opisane v nadaljevanju.

Sipani elektroni potujejo pod določenim kotom glede na vpadni snop. Lahko jih ustavimo z uporabo zaslonke, postavljene v zadnji goriščni ravnini objektivne leče. Na ta način nastane slika v svetlem polju (angl. *bright field*, BF) iz nesipanih elektronov. Deli vzorca, kjer je sipanje intenzivnejše, omogočijo prehod manj elektronom, zato je slika temnejša. Obstaja veliko mikrostrukturnih lastnosti, ki povečajo lokalno sipanje elektronov (znatni vpliv ima neelastično sipanje). Sem spadajo debelejša območja, povečana gostota, meje zrn materiala in dislokacije. Območja z močnim elastičnim Braggovim sipanjem so tudi temna na BF-sliki, kar je koristno za zaznavo sprememb v orientaciji kristalov (meje posameznih zrn).

Zaslonka objektivna je lahko postavljena v zadnjo goriščno ravnino tako, da blokira nesipane in prepusti le zelene sipane elektrone. To omogoči nastanek slike v temnem polju (angl. *dark field*, DF), uporabne za določitev območij vzorca, ki povzročijo točno določeno vrsto sipanja elektronov (ki pridejo skozi zaslonko). Ta področja so na DF-sliki svetlejša [2].

Elastično sipani elektroni lahko spremenijo smer, ne pa valovne dolžine. Konstruktivna ali destruktivna interferenca koherentnih elastično sipanih elektronov lahko proizvede močne snope presevnih elektronov pri točno določenih kotih glede na vpadne. Uklon določata kristalna struktura in orientacija materiala. Pojav, imenovan elektronska difrakcija ali Braggovo sipanje, je podoben rentgenski difrakciji. Ko je kristal preferenčno orientiran glede na vpadni snop elektronov, lahko elastično sipane elektrone fokusiramo z lečami za vzorcem, kar vodi do nastanka difrakcijskega vzorca elektronov [2].

Elektronska difrakcija je ena izmed najpogosteje uporabljenih metod analize pri TEM. Difrakcijski vzorec nastane v zadnji goriščni ravnini leče objektivna, povečajo pa ga leče in projicirajo na zaslon. Podrobna analiza difrakcijskega vzorca omogoči določitev kristalografskih lastnosti celotnega vzorca, kot so vrsta kristalne rešetke s posameznimi parametri, lokalna orientacija kristalov, prisotnost različnih faz in odnosi med orientacijami faz. Strukturno analizo z elektronsko difrakcijo lahko izvedemo vzporedno z BF-slikanjem in analizo EDXS (angl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) ali analizo z uporabo spektroskopije energijske izgube elektronov (EELS). Nanometrski ločljivost elektronske difrakcije je boljša od tiste, ki jo omogoča rentgenska difrakcija, vendar jo lahko izvedemo le na elektronsko transparentnih vzorcih.

Nekateri TEM-instrumenti imajo nameščene tuljave, ki omogočajo skeniranje vzorca s fokusiranim primarnim snopom elektronov. Tak STEM-način delovanja je koristen pri izvedbi zaporednih kemijskih

analiz po različnih območjih vzorca. Napredni instrumenti, sploh tisti z zmožnostjo korekcije sferične aberacije elektronskega snopa, lahko ustvarijo fokusirane snope premera manj kot 0,1 nm. To v kombinaciji z elektroniko za zelo stabilno skeniranje omogoči premikanje snopa zaporedno po eno vrstico atomov naenkrat.

V STEM-načinu delovanja nesipani elektroni tvorijo BF-, sipani pa ADF-slike. Nekoherentno sipane elektrone pod velikimi koti lahko zaznamo s HAADF-detektorjem, take slike pa kažejo zelo intenzivne spremembe kontrasta na območjih lokalnih sprememb atomskega števila (Z). Pridobljeni Z -kontrast je moč uporabiti za kemijsko analizo na atomskem nivoju. Takšne slike so za interpretacijo lažje kot slike HRTEM [2].

8 SPEKTROSKOPIJA TEM

Neelastično sipanje elektronov prenese energijo vzorcu, kar povzroči emisijo sekundarnih elektronov, povratno sipanih elektronov, rentgenskih žarkov in presevanih elektronov z nižjo energijo. TEM-mikroskopi zaradi pomanjkanja prostora v leči objektiva običajno nimajo detektorjev sekundarnih ali povratno sipanih elektronov. Pogosti pa so EDXS-detektorji in EELS-spektrometri za vzorcem, ki zberejo in analizirajo energijo presevanih elektronov. Ti metodi omogočata visoko selektivnost kemijskih analiz vzorca [2].

8.1 Energijskodisperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov (EDXS)

Če vpadni snop zadane elektrone notranjih lupin atoma, ga lahko ionizira. Nastane praznina, ki jo zapolni elektron iz višje lupine s prehodom v nižjo. Energijska razlika se sprosti v obliki fotona, običajno gre za rentgenski žarek. Črte rentgenskih žarkov so poimenovane po lupinah nižjega stanja. Prehod iz L- v K-lupino se imenuje K_{α} -črta, rentgenske žarke pa zaznajo polprevodniški detektorji. Obstajajo detektorji Si:Li, detektorji iz germanija visoke čistote in silicijevi polprevodniški detektorji (SSD). Slednji so tanjši, ne potrebujejo hlajenja s tekočim dušikom, lahko preštejejo več elektronov v krajšem času zaradi krajših difuzijskih časov, vendar so zaradi svoje majhne debeline (približno 0,4 mm) manj občutljivi za detekcijo kratkovalovnih rentgenskih žarkov. Vsi detektorji imajo lahko spredaj nameščeno tanko polimerno okno, ki ščiti pred (nepopolnim) vakuumom okoli vzorca, saj bi povzročil kondenzacijo vode, led pa bi zmanjšal občutljivost detektorja.

Rentgenski žarek zaznamo in identificiramo na podlagi števila nastalih parov elektron–vrzel. V principu lahko zaznamo le en rentgenski žarek naenkrat

(dva istočasna žarka z 1,5 keV bi bila nerazločljiva od enega s 3 keV). Detektor mora signal zaznati hitro (tipično reda velikosti mikrosekund), v t. i. mrtvem času pa ne zabeleži novih trkov. Mrtvi čas večine detektorjev je manj kot 50 % celotnega časa pridobitve podatkov, da omogoči pravilno delovanje večkanalnega analizatorja. Ozadje predstavlja vrh pri 0 eV (vpadni snop brez izgub) in zvezni pas rentgenskega sevanja zaradi upočasnenih elektronov. Spekter energijske disperzije rentgenskih žarkov je sestavljen iz diskretnih vrhov (črt) na neintenzivnem ozadju, ki jih programska oprema identificira in kvantificira. Prednost predstavljajo možnost avtomatizacije, enostavnost kvantifikacije in več vrst vzbujanj (črte do približno 80 keV pri TEM/STEM), slabost pa je predvsem nizka verjetnost zaznavanja – visok prag zaznavnosti metode (emisije so izotropne, zaznavanje pa poteka le v majhnem območju kotov in ustreza 1–13 % celotne krogelne sfere). Slaba energijska ločljivost lahko oteži ločevanje med prekritimi vrhovi. EDXS je najprimernejša za detekcijo in zaznavanje K- in L-črt med 1 in 10 keV, kar pomeni, da je tehnika primerna za elemente z atomskim številom nad 11 [8].

Moderni TEM-mikroskop lahko nadgradimo z EDXS-analizatorjem za kvantifikacijo. Občutljivost analize EDXS pri TEM je višja kot pri SEM, saj rentgenski žarki izvirajo le iz zelo omejene debeline elektronsko presojnega vzorca. Relativna napaka določitve masnega deleža je pogosto 0,1 %, kar je približno desetkrat nižje od SEM. STEM-snop premera do 1 nm omogoča še višje ločljivosti rentgenskega spektra. Če je pretok elektronov nizek, traja dlje, da se izriše EDXS-spekter z zadostnim razmerjem signal:šum. V tem času obstaja nevarnost, da pride do neželenega premika vzorca ali snopa, zaradi dolge izpostavljenosti pa lahko v vzorcu nastanejo hude poškodbe. Močan snop elektronov običajno povzroči difuzijo elementov, ki včasih vodi do nastanka lukenj. Hitrost difuzije je odvisna od vrste elementa (intenzivna pri alkalijskih ionih), pojav pa kvari zanesljivost rezultatov. Z uporabo snopov različnih premerov je smiselno predhodno ugotoviti, če difuzija zares poteka. Ker so vzorci tanki, je absorpcija nastalih rentgenskih žarkov praviloma majhna. Koeficient k_{AB} (k -faktor) se izrazi kot

$$k_{AB} = \frac{w_B / w_A}{I_B / I_A}$$

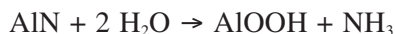
pri čemer w_A in w_B predstavljata koncentraciji elementov v vzorcu, I_A in I_B pa intenziteti karakterističnih rentgenskih žarkov za element A in B. Faktor k_{AB} določimo s certificiranim referenčnim materialom.

Razmerje intenzitet rentgenskih žarkov je namenjeno določanju razmerja koncentracij v vzorcu. Kadar je vzorec debelejši ali pa so pozicije črt zelo

različne (na primer Fe K_{α} in Si K_{α}), lahko t. i. aproksimacija tanke plasti povzroči veliko napako. V tem primeru so potrebni določeni popravki zaradi absorpcijskega efekta, ki omogočijo točno kemijsko analizo [9].

Zanimiv primer uporabe STEM je analiza delcev, ki so uporabni kot podlaga za elementarni rutenij, ki nastane s solvotermalno redukcijo Ru^{3+} v izopropanolu. Rutenijevi delci katalizirajo hidrogeniranje furfurala do furfuril alkohola, reakcija pa poteka s pomočjo magnetnega segrevanja ferimagnetnih delcev, ujetih v podlago (histerezne izgube) [10].

Prvi korak je sinteza magnetnih nanodelcev železovega oksida (maghemit, Fe_2O_3) s koprecipitacijo iz železovega(II) in železovega(III) sulfata heptahidrata iz amonijakalne raztopine. Po hidrotermalni rasti v avtoklavu imajo delci ozko velikostno porazdelitev, nato pa jih prevleče s plastjo citronske kisline, kar omogoča boljšo stabilnost suspenzije maghemitnih delcev. Hidroliza prahu AlN v razredčeni vodni suspenziji nanodelcev pri povišani temperaturi vodi do nastanka NH_3 in γ -AlOOH (boehmit), ki obda maghemitne nanodelce:



Kristali boehmita se naložijo v obliki ploščic. Kompozitni material žgemo 1 h pri 500 °C, kar povzroči topotaktično pretvorbo boehmita v γ - Al_2O_3 . Morfologija kompozita, prikazanega na **sliki 7**, se tekom žganja ne spremeni. Maghemitni nanodelci velikosti 20 nm se pri povišani temperaturi ne povečajo, saj jim alumina preprečuje rast in pretvorbo v hematit. Na BF-sliki maghemitni delci niso dobro vidni, na HAADF-sliki pa so opazni nekoliko bolje kot zelo svetla področja. Na elementni mapi se lepo

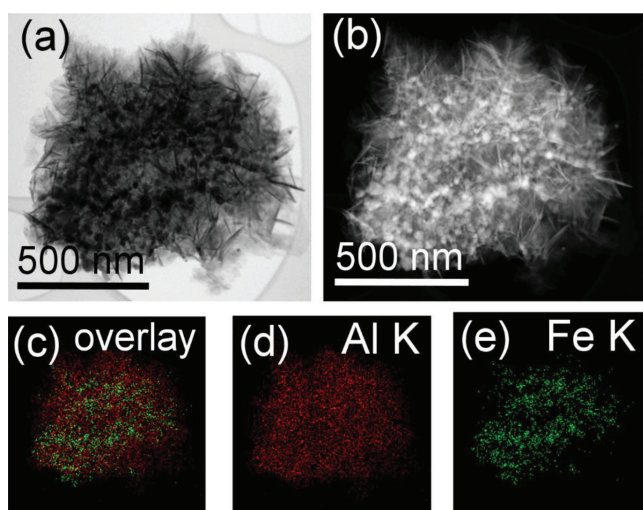
vidijo področja, ki vsebujejo železo znotraj matrice z enakomernim deležem aluminija (Al_2O_3). Iz združenih elementnih slik je vidna homogena porazdelitev nanodelcev Fe_2O_3 v matrici Al_2O_3 [10].

8.2 Spektroskopija energijske izgube elektronov (EELS)

Primarni elektron preda energijo vezanemu (sekundarnemu) elektronu, kar ga vzbudi iz nižjega v višje energijsko stanje. Primarni elektron torej izgubi energijo, ki je enaka seštevku ionizacijske in predane kinetične energije. EELS je druga pomembna analzna tehnika v okviru TEM/STEM, ki izkorišča energijske izgube vpadnih elektronov. Pripadajoči spekter prikazuje robove ionizacijskih izgub z ostrim začetkom, ki se asimptotsko približujejo ozadju zaradi nastanka sekundarnih elektronov [8].

Kot neelastično sipanih elektronov je običajno tako majhen, da njihova smer ostane skoraj enaka tisti, ki jo imajo presevalni elektroni pri TEM. Sistem za meritve EELS je sestavljen iz spektrometra z magnetno prizmo, ki razprši elektrone z različnimi energijami, in enodimenzionalnega niza detektorjev. Magnetne prizme se nahajajo ob dnu TEM-kolone. Posamezne elektrone zazna in izriše EELS-spekter običajne ločljivosti 0,5–1,0 eV. EELS-spektrometri s primerno optiko so uporabni za nastanek slik vzorca pri vnaprej izbranih energijskih izgubah, kar se imenuje energijsko filtrirana TEM (elementna mapa). Izboljšani EELS-spektri ločljivosti pod 1,0 eV so mogoči z uporabo monokromatorjev, ki zagotovijo, da imajo elektroni znotraj vpadnega snopa čim bolj enake energije (torej enake valovne dolžine) [2,9].

Porazdelitev energije (EELS-spekter) v presevalnem snopu za vzorec nosi informacije o neelastičnih sipalnih interakcijah v vzorcu. Če na primer vpadni elektroni interagirajo z elektroni notranjih lupin določenih atomov, bo EELS-spekter vseboval absorpcijske robove, ki ustrezajo vzbujanju notranjih elektronov, na podlagi katerih določimo posamezne elemente v vzorcu. S takimi EELS-analizami učinkovito zaznamo lahke elemente (kot so Li, B, C, N in O), ki jih zaradi šibkih emisij ni mogoče določiti z EDXS. Izsevane rentgenske žarke lahko namreč znatno absorbirajo že vzorci in detektorji sami. Zaznavamo lahko K-robove z atomskim številom $3 < Z < 15$, L-robove pri $15 < Z < 39$ in M-robove pri $36 < Z < 77$. EELS ni primeren za zaznavanje težkih elementov, zato se pogosto uporablja v kombinaciji z EDXS [2,8,9].



Slika 7: a) BF- in b) HAADF STEM-sliki kompozitnega materiala; d) in e) pripadajoči elementni mapi EDXS; c) združeni elementni mapi, razvidna je razporeditev nanodelcev Fe_2O_3 in Al_2O_3 v kompozitu. Avtor: D. Makovec (z dovoljenjem).

9 SKLEP

Presevalna elektronska mikroskopija (TEM) je pogosta metoda karakterizacije nanomaterialov. Slike

in analize nudijo informacije o posameznih atomih v materialu. Vpadni snop elektronov potuje skozi tanek vzorec, v njem pa prihaja do elastičnega ali ne-elastičnega sipanja. TEM omogoča velike povečave z visoko ločljivostjo in glede na vrsto opazovanih presevnih elektronov izriše slike v svetlem (angl. *bright field*) in temnem polju (angl. *dark field*). Uporaba snopa elektronov namesto svetlobe omogoči raziskave morfologije in določitev kristalografskih lastnosti. Dodatne spektroskopske tehnike, kot sta energijskodisperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov (EDXS) in spektroskopija energijske izgube elektronov (EELS), opazovanje nadgradijo z zmožnostjo preučevanja sestave vzorcev.

10 LITERATURA

- [1] J. Mast, E. Verleysen, V. D. Hodoroaba, R. Kaegi: Characterization of nanoparticles: Characterization of nanomaterials by transmission electron microscopy: Measurement procedures, *Elsevier*, Bruselj, 2020
- [2] B. J. Inkson: Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods: Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, *Elsevier*, Sheffield, 2016
- [3] P. S. Kumar, K. G. Pavithra, M. Naushad: Nanomaterials for solar cell applications: Characterization techniques for nanomaterials, *Elsevier*, Kotayam, 2019
- [4] D. B. Williams, C. B. Carter: Transmission electron microscopy (Second edition), *Springer*, New York, 2009
- [5] M. Čekada, P. Panjan: Priprava tankoplastnih vzorcev za presevno elektronsko mikroskopijo. *Vakuumist*, 21 (2001) 1, 17–20
- [6] M. Gec, M. Čeh: Tehnike priprave vzorcev za preiskave na TEM (1. del) – mehanska predpriprava vzorca, *Vakuumist*, 26 (2006) 1–2, 23–29
- [7] M. Gec, M. Čeh: Tehnike priprave vzorcev za preiskave na TEM (2. del) – ionsko jedkanje vzorcev, *Vakuumist*, 26 (2006) 3, 19–22
- [8] T. Walther: Microscopy methods in nanomaterials characterization. Transmission electron microscopy of nanostructures, *Elsevier*, Sheffield, 2017
- [9] T. Kogure: Developments in clay science: Electron microscopy, *Elsevier*, Tokyo, 2013
- [10] S. Gyergyek, A. Kocjan, M. Grilc, B. Likozar, B. Hočevar, D. Makovec: A hierarchical Ru-bearing alumina/magnetic iron-oxide composite for the magnetically heated hydrogenation of furfural, *Green Chem.*, 22 (2020), 18, 5978–5983
- [11] <http://www.nas-stik.si/1/Novice/novice/tabid/87/ID/1767/Predstavili-nov-transmisijski-elektronski-mikroskop.aspx>, dostop 18. 12. 2020