

Metódy diagnostiky materiálov

Marcel MiGLiERiNi

12. Transmisná elektrónová mikroskopia

- historické poznámky
- rozptyl elektrónov
- experimentálna technika
- skenovacia elektrónová mikroskopia

Historické poznámky

- 1925 vlnová povaha elektrónu – Louis de Broglie
- 1927 elektrónová difrakcia
- 1932 návrh elektrónového mikroskopu - Knoll & Ruska
- 1936 prvý TEM
- 1939 prvý komerčný TEM
- 195+ príprava vzoriek - electropolishing
- 196+ príprava vzoriek - ion milling
- 197+ EDS, vysoké vákuum, HRTEM ~ 4Å
- 1977 difrakčný kontrast - Hirsch et al.
- 198+ HRTEM ~ 2Å
- 1986 Ernst Ruska – Nobelova cena za fyziku
- 200+ korektory Cs, Cc
- 2005 komerčne dostupný korigovaný

Základné vlastnosti elektrónu

De Broglieho vlnová dĺžka:

- Nerelativistická: $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV}} = \frac{1.22}{\sqrt{E}}$
[E v eV, λ v nm]

- Relativistická: $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV\left(1+\frac{eV}{2E_0}\right)}}$

- Rayleighovo kritérium pro rozlíšení optického mikroskopu: $\delta = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin \beta}$

- Relativistická energie a hybnost:

$$E_{tot} = \gamma m_0 c^2, \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$
$$p = mc = \gamma m_0 c$$

Typy rozptylov

- elektrón ako **častica**: elastický vs. neelastický rozptyl

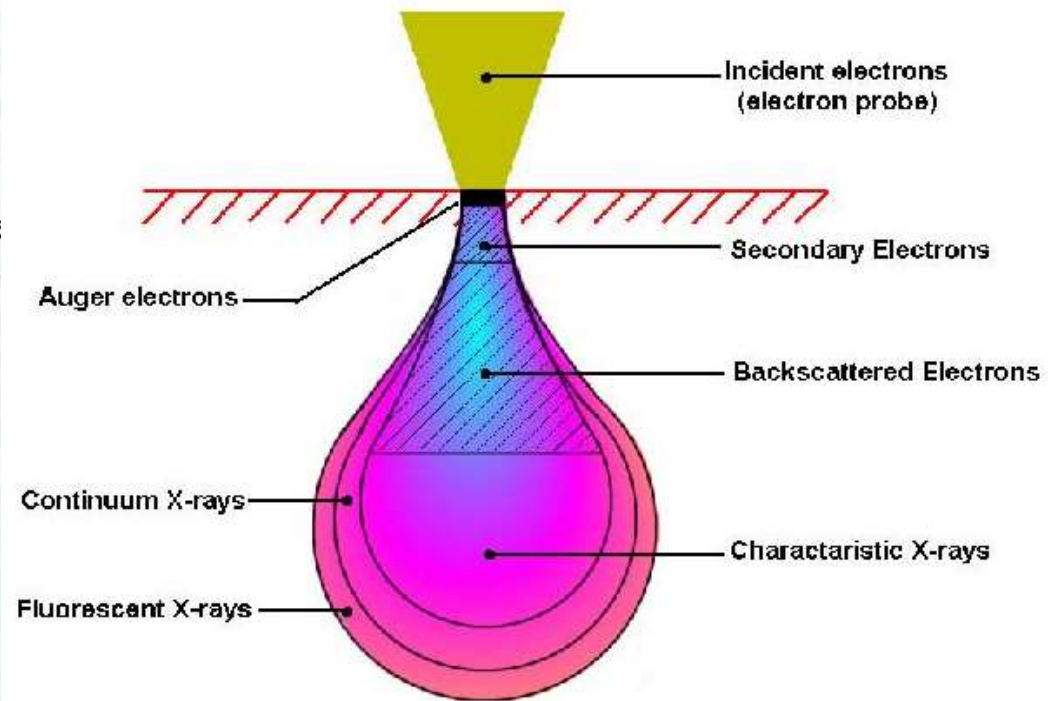
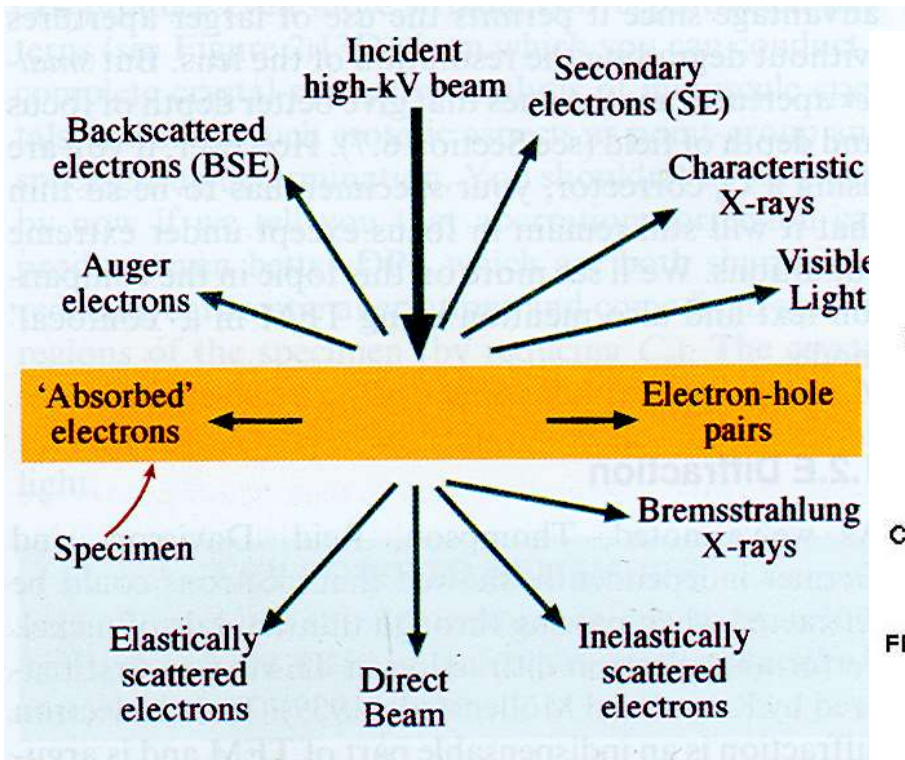
- **elastický rozptyl**
 - zachovanie energie prevažne v doprednom smere, väčšinou koherentný
 - základné techniky
 - zobrazenie v svetlom poli (BF-TEM)
 - zobrazenie v tmavom poli (DF-TEM)
 - difrakcia (ED)
 - spätne odrazené elektróny (BSE, najčastejšie SEM)

- **neelastický rozptyl**
 - prenos časti energie vzorke, väčšinou nekoherentný
 - základné techniky
 - rtg. fluorescencia -> EDS/WDS, chemická analýza
 - spektroskopia Augerových elektrónov (AES)
 - sekundárne elektróny (SE, najčastejšie SEM – topografia)
 - EELS – electron energy loss spectroscopy

Typy rozptylov

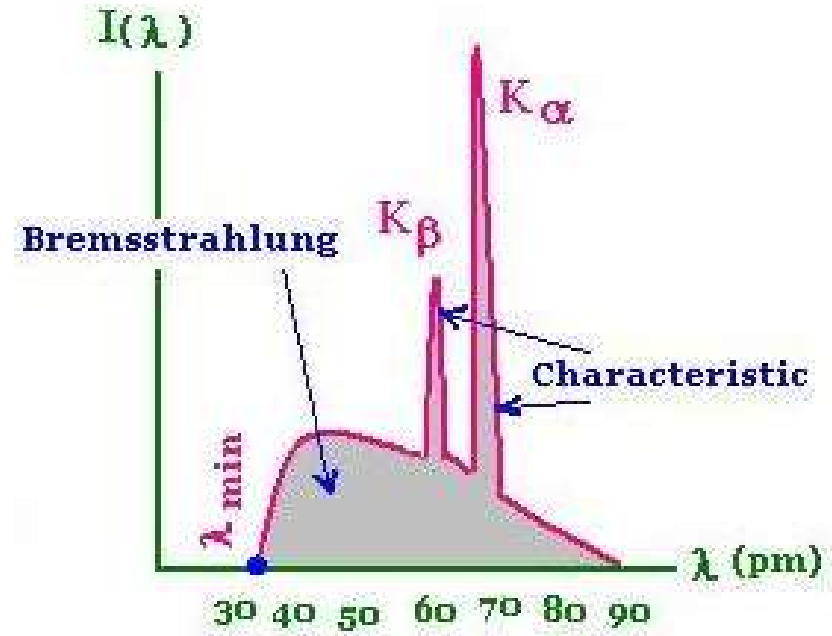
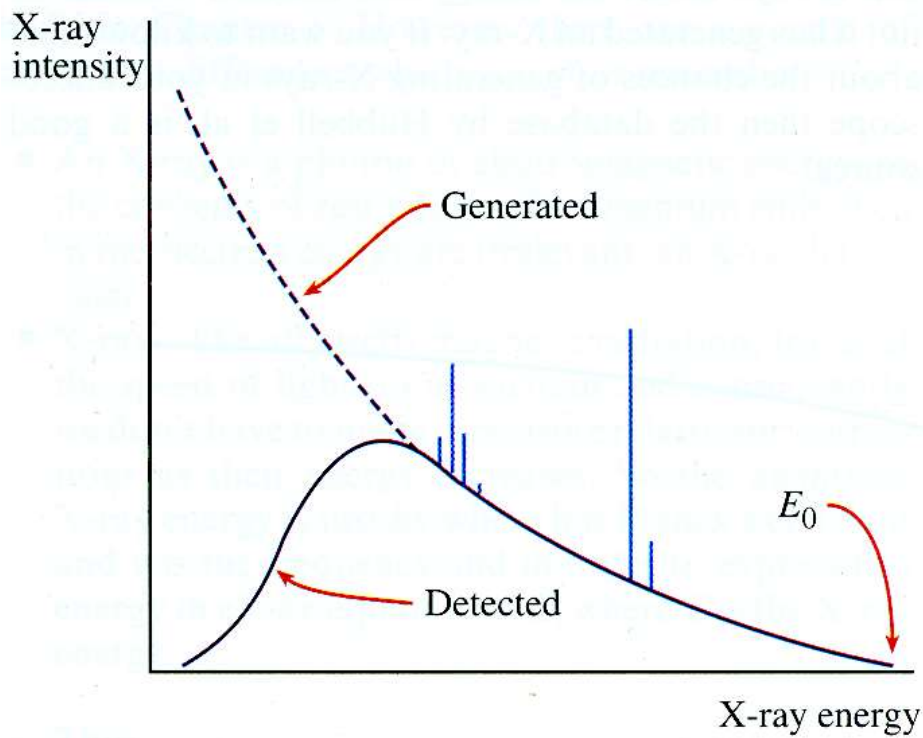
- elektrón ako **vlna**: koherentný vs. nekoherentný rozptyl
- **koherentný rozptyl**:
 - elektrónová vlna si po rozptyle zachováva svoju fázu – väčšinou elastický
 - základné techniky
 - difrakčný kontrast
 - pozorovanie defektov
 - difrakčné obrazce
- **nekoherentný rozptyl**:
 - elektrónová vlna mení po rozptyle fázu – elastický aj neelastický
 - využitie nekoherentne rozptýlených elektrónov závisí na type rozptylu

Elektróny vo vzorke



Elektróny vo vzorke

- brzdné žiarenie (bremsstrahlung, rtg.): fotóny emitované elektrónmi interagujúcimi s jadrami



Bremsstrahlung and characteristic X-rays for a molybdenum target and 35 kV accelerating voltage

Druhy mikroskopov

- elektrónový mikroskop
 - dopad elektrónov získaných odrazom alebo prechodom cez skúmanú látku na fluorescenčné tienidlo alebo na fotografickú platňu
- fázovo kontrastný mikroskop
 - pozorovanie živých buniek pomocou fázového posunu
- polarizačný (petrografický) mikroskop
 - lineárne polarizované svetlo, pozorovanie výbrusov
- metalografický mikroskop
 - vzorka je nepriehľadná, osvetlená zhora, sledovanie kovov a zliatin
- fluorescenčný mikroskop
 - absorpcia ultrafialového žiarenia s následnou fluorescenciou
- zrkadlový mikroskop
 - optika tvorená zrkadlami

Mikroskop

elektrónový

optický

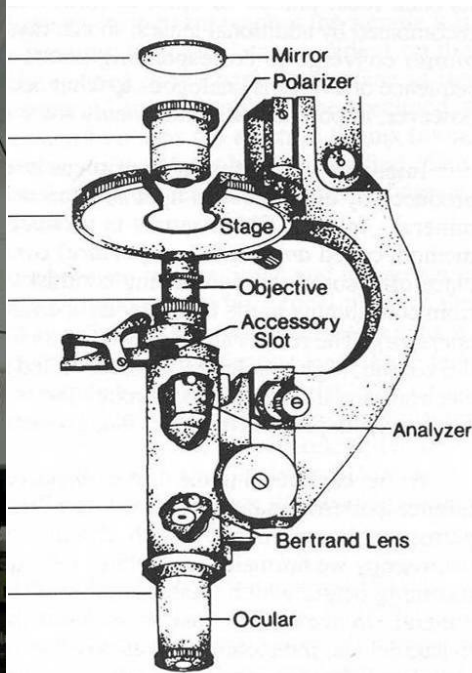
elektrónové
delo

kondenzorové
šošovky

vzorka
objektív

medzišošovky

pozorovacie
tlenidlo



■ rozlíšenie

○ ľudské oko

- 0.1-0.2 mm

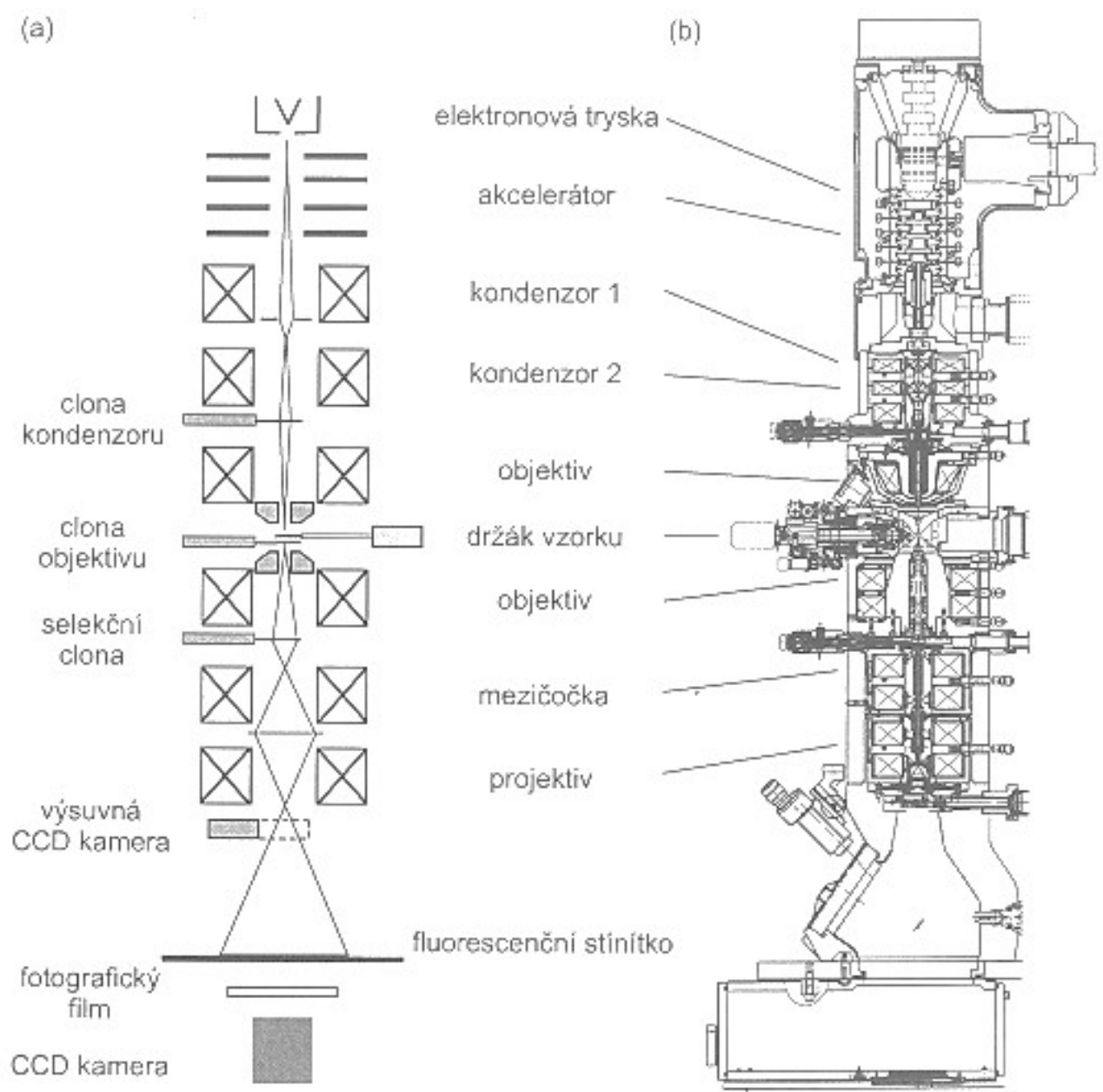
○ optický mikroskop

- ~ 300 nm

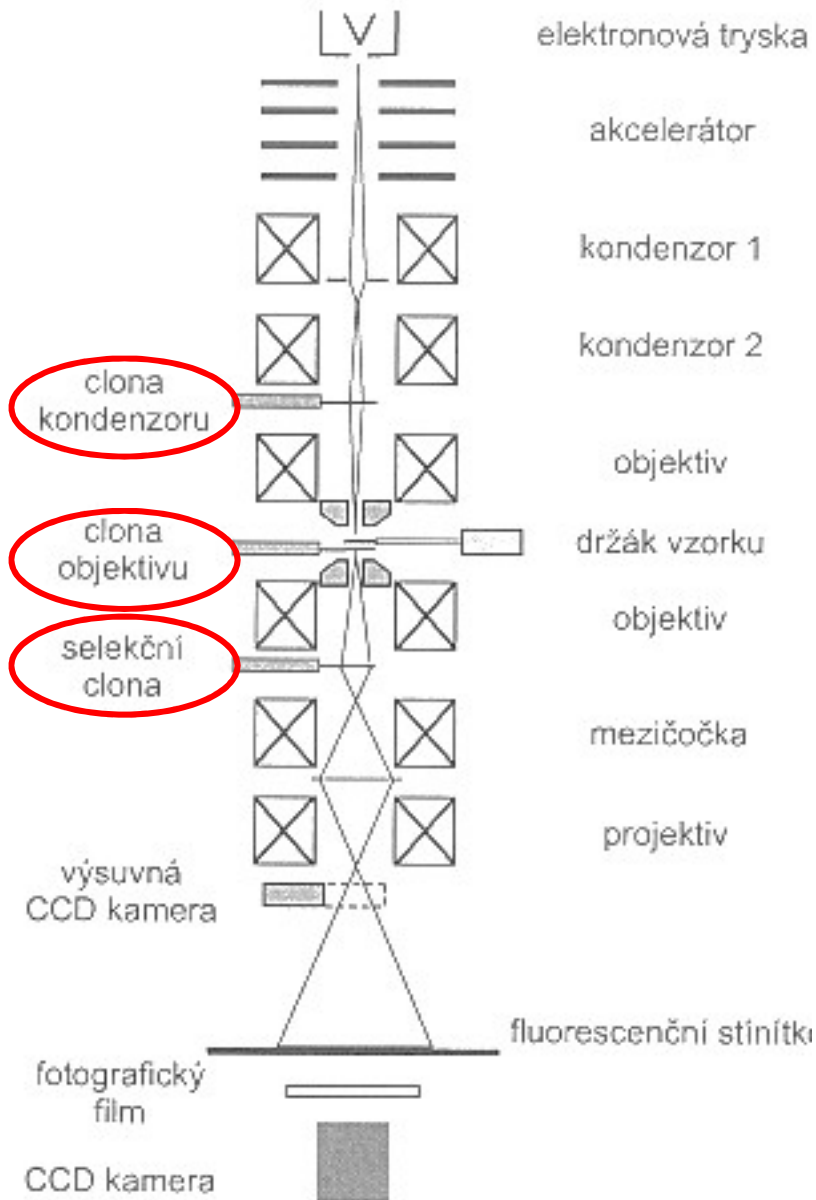
○ elektrónový mikroskop

- ~ 0.2 nm

Schéma elektrónového mikroskopu



Clony



- clona kondenzoru
 - charakteristika zväzku (intenzita/koherencia)
- clona objektivu
 - výber zväzku vytvárajúci obraz
- selekčná clona
 - výber oblasti pre elektrónovú difrakciu
- priemer 10-300 mm, hrúbka 25-50 mm
- materiál - Mo, Pt, Au

Detektory obrazu

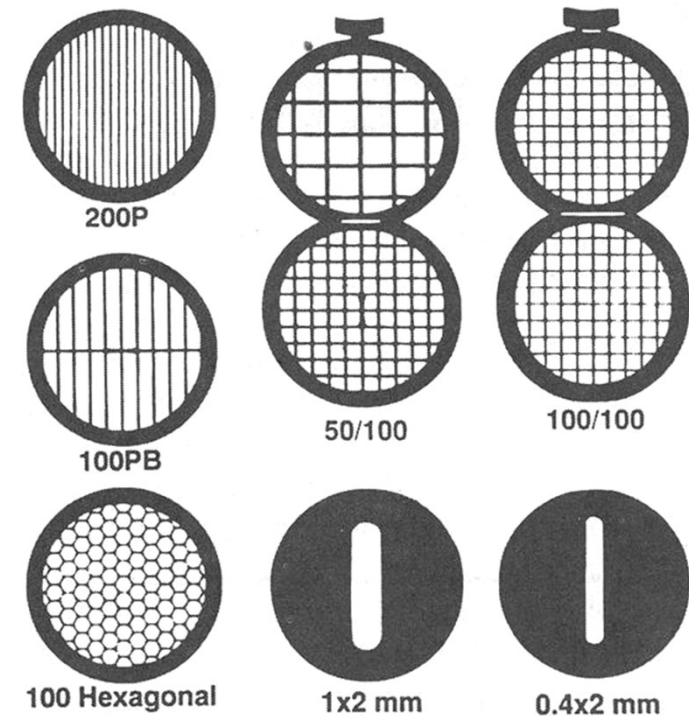
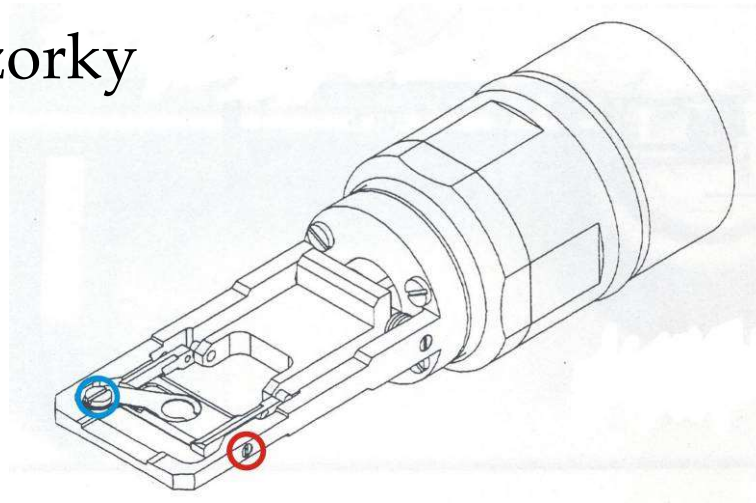
- florescenčné tienidlo (YAG, fosfor)
- fotografické negatívy
- CCD kamera
- digitálne dosky (imaging plates)



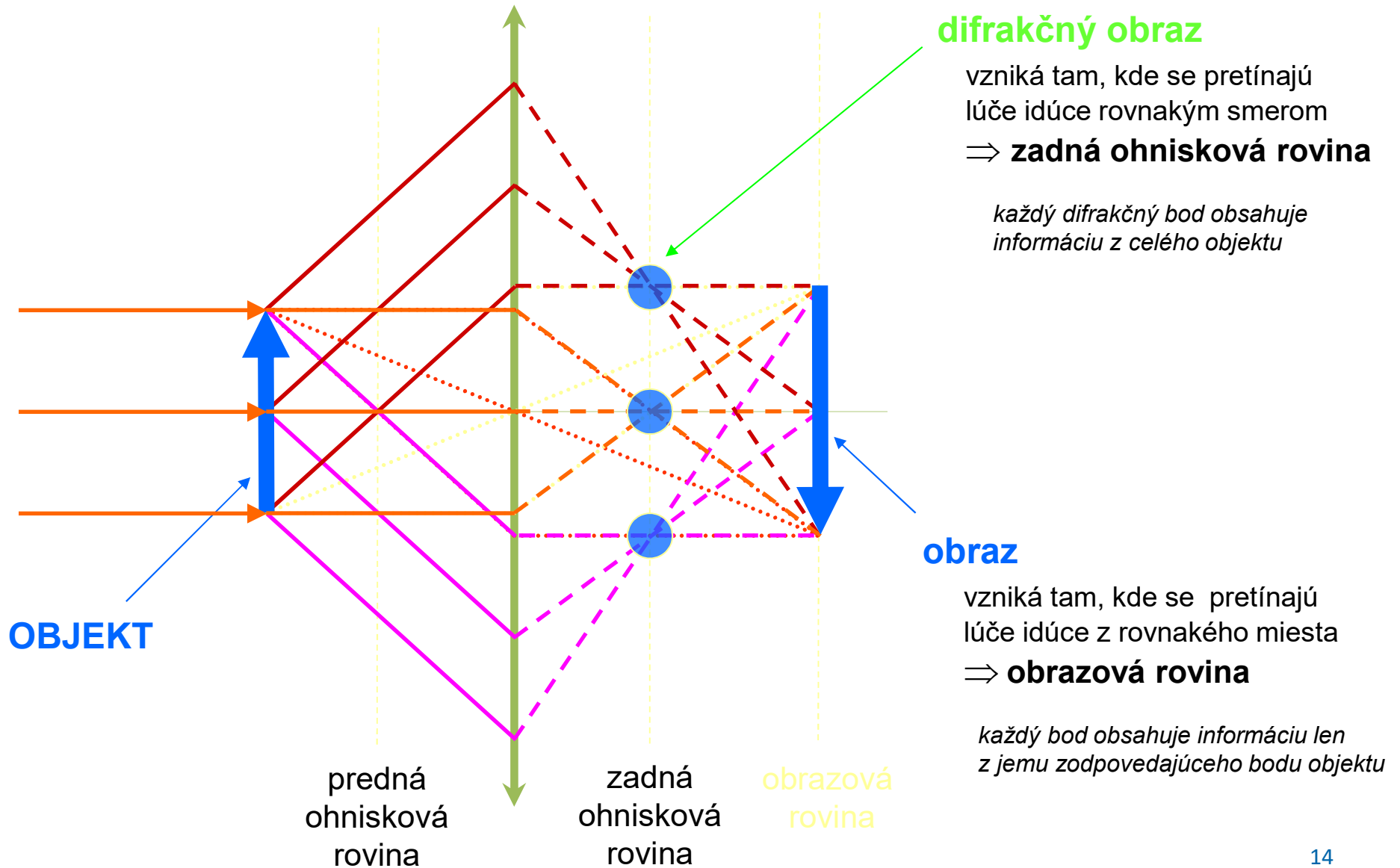
Príprava vzoriek

- mriežky
 - Cu, Ni, Au, Mo
 - Al, Be, C kompozit, C diamant, Ti, W, Pt, Ag
 - 50, 100, 200, 300, 400 mesh
 - podporný film
 - uhlík, polymer (Formvar), SiO/SiO₂, silikon nitrid

- držiak vzorky

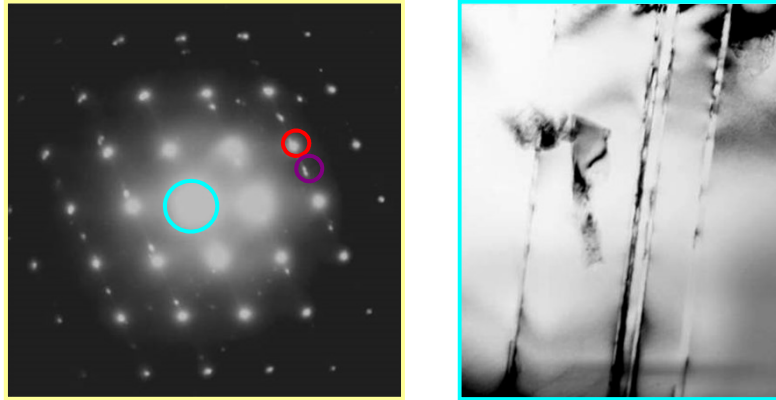


Vznik obrazu

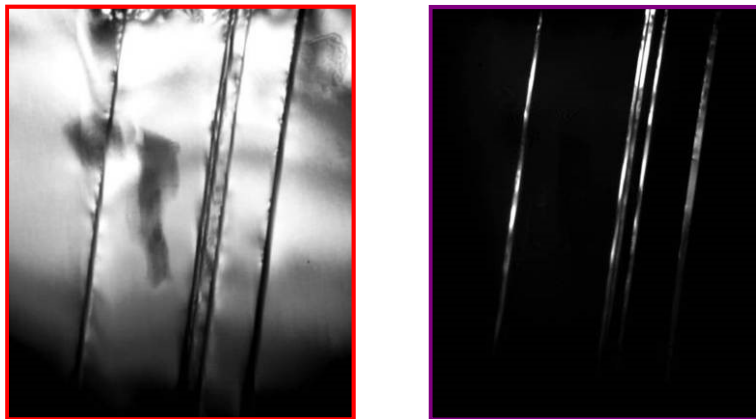


Kontrast

AMPLITÚDOVÝ - difrakčný

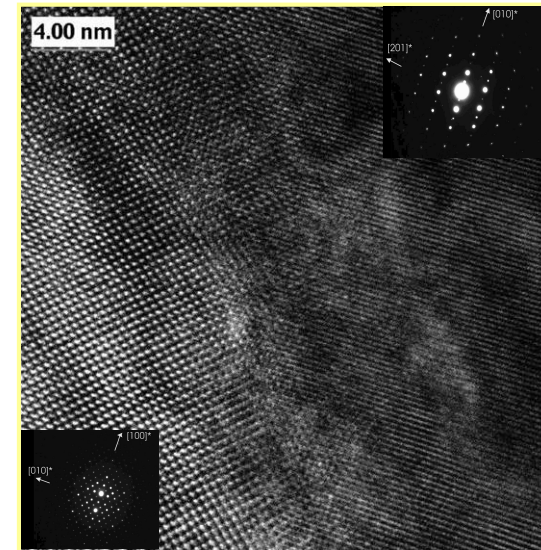
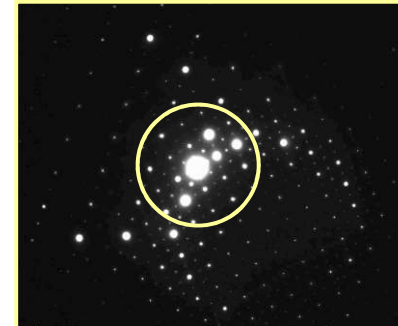


zobrazenie v svetlom poli (BF)



zobrazenie v tmavom poli (DF)

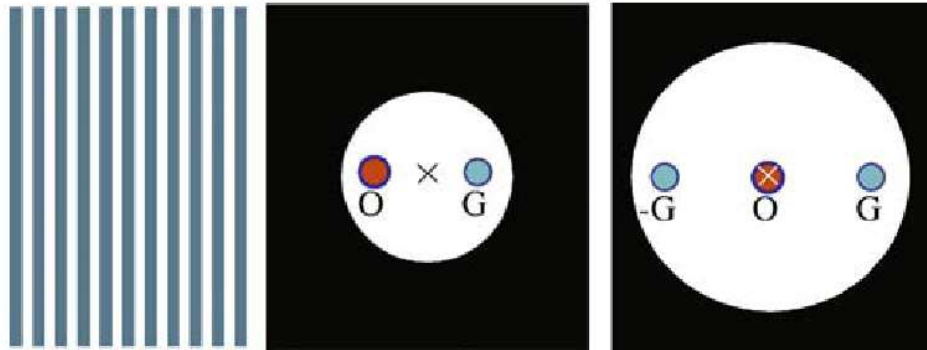
FÁZOVÝ



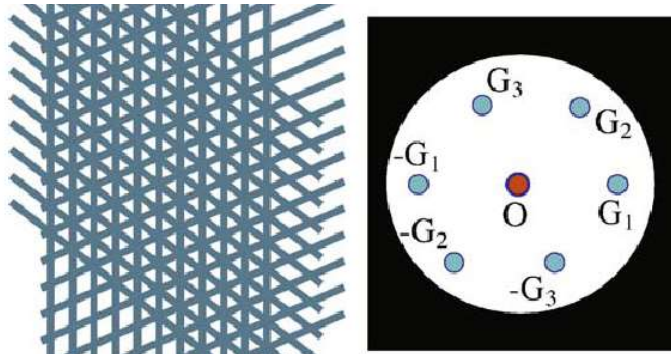
vysokorozlišovacie obrázky (HRTEM)

Fázový kontrast

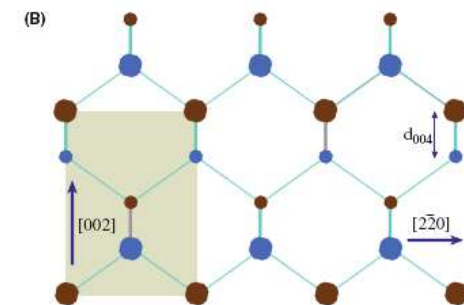
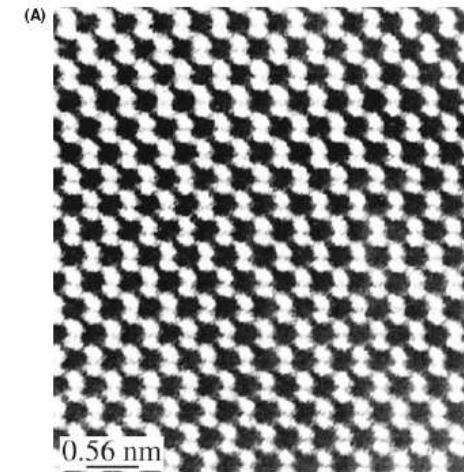
interferencia viacerých difraktovaných zväzkov



interferenčné pružky (fringes), **NIE** atomárne roviny !!!
LEN informácia o mriežkových rozmeroch a orientácii



Body v tomto interferenčnom obraze nemajú žiadny priamy vzťah k pozíciám atómov v štruktúre kryštálu !!!

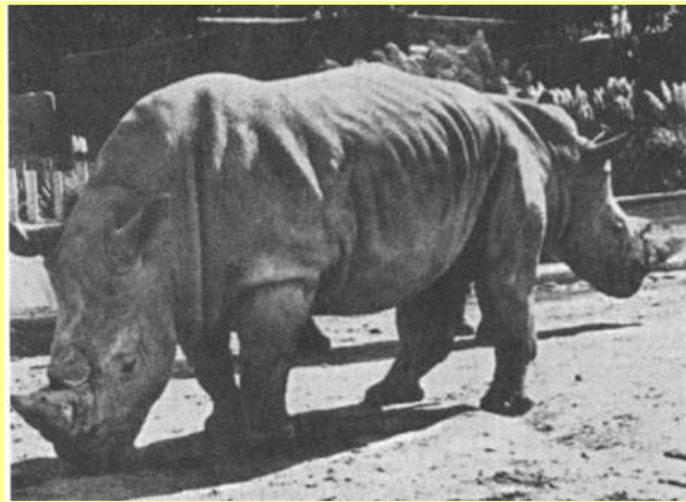
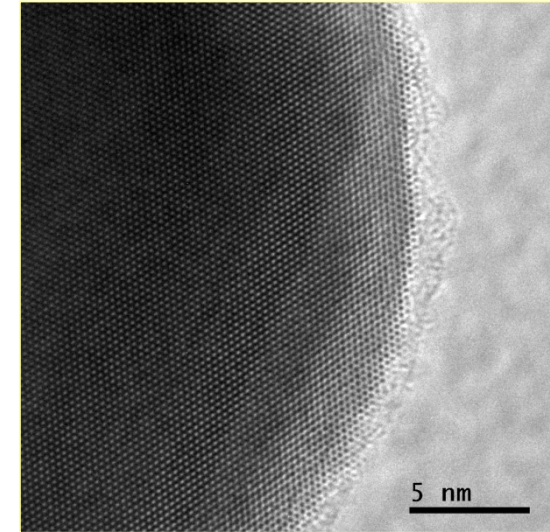
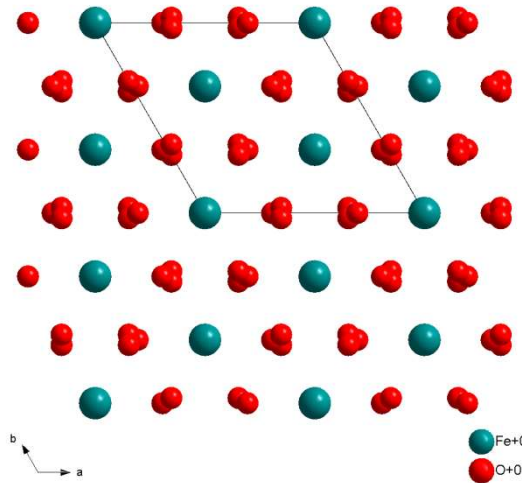
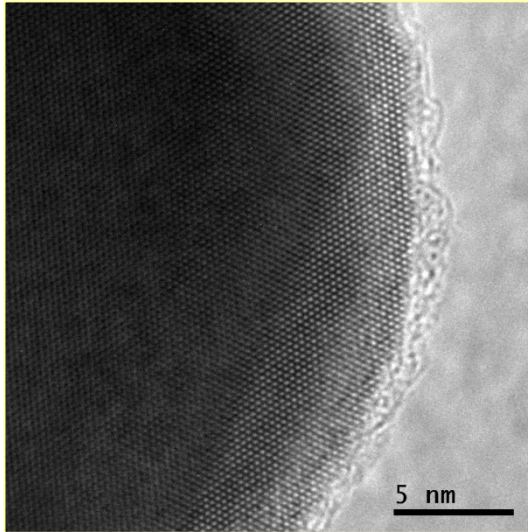


2D projekcia 3D štruktúry

hematit Fe_2O_3 [001]

$R\bar{3}c$

$a = 5.035 \text{ \AA}$, $c = 13.72 \text{ \AA}$



“When we see this image we laugh, but when we see equivalent (but more misleading) images in the TEM, we publish!”

Hayes

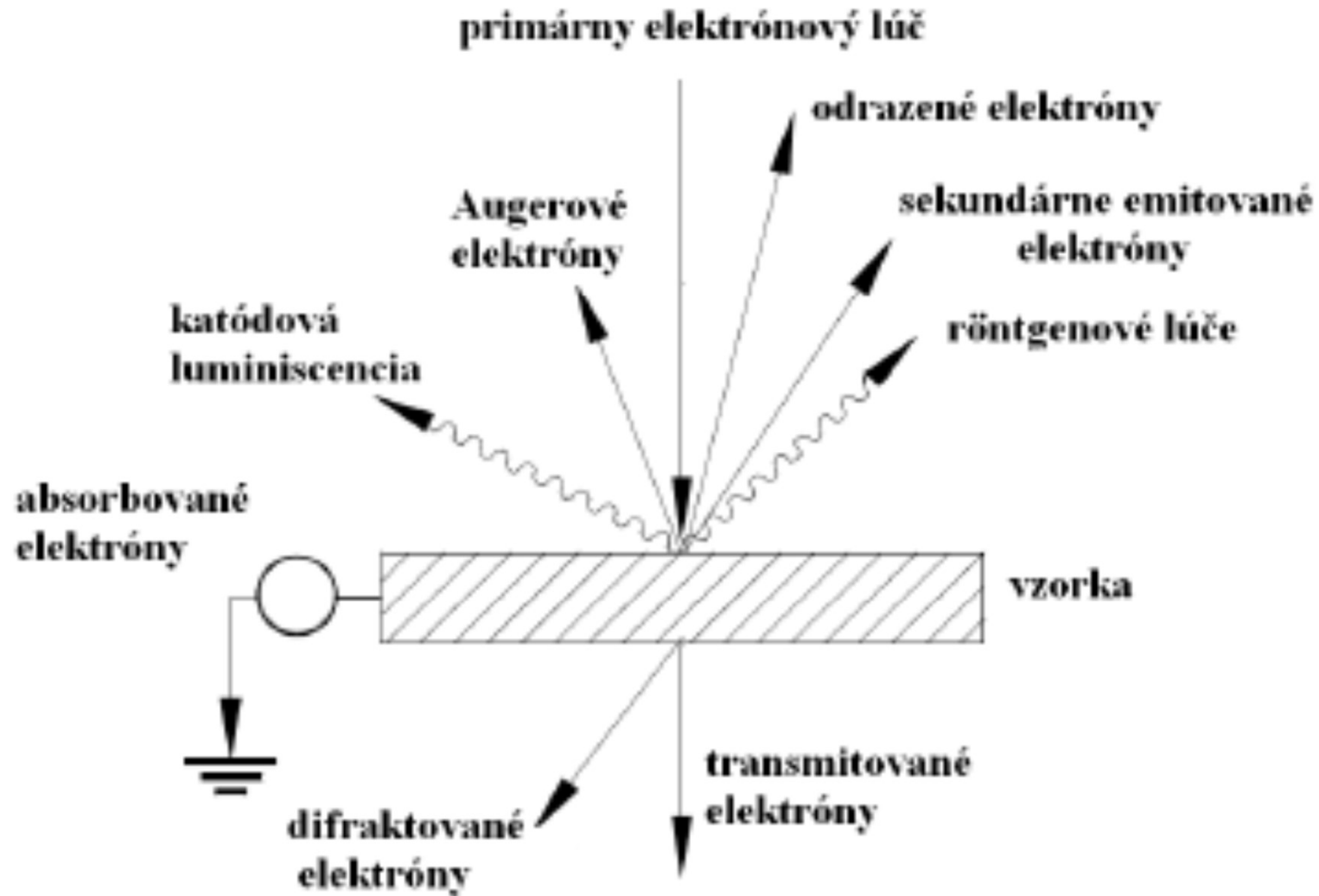
Skenovací elektrónový mikroskop - SEM

- princíp činnosti
 - pohyblivý zväzok elektrónov
- základné časti
 - elektrónový zdroj
 - systém šošoviek (elektromagnetické)
 - skenovacia jednotka
 - detekčná jednotka
- zobrazenie povrchu signálom od sekundárnych elektrónov (SE)
- zvýraznenie materiálového kontrastu pomocou spätne odrazených elektrónov (BSE)
 - uhol dopadu elektrónov
 - topografický kontrast

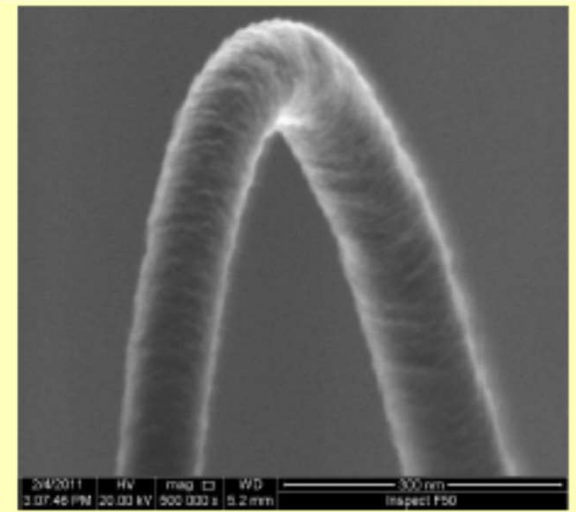
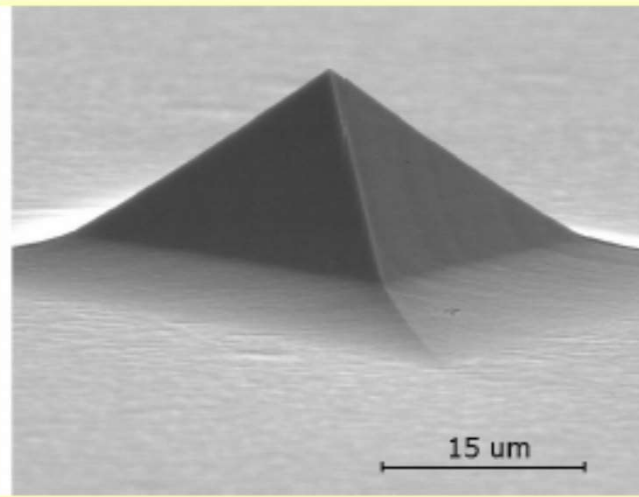
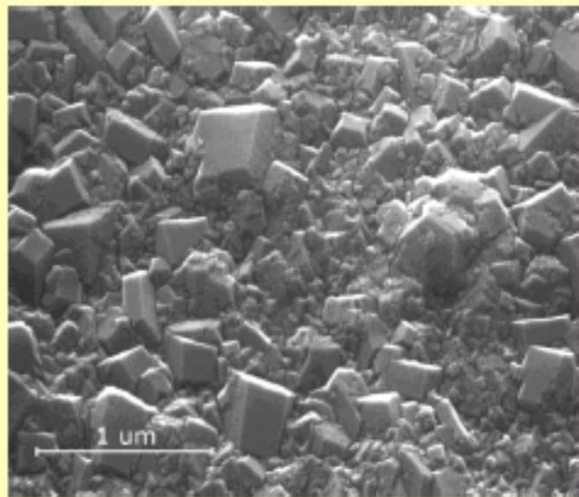
SEM



Základné interakcie elektrónov

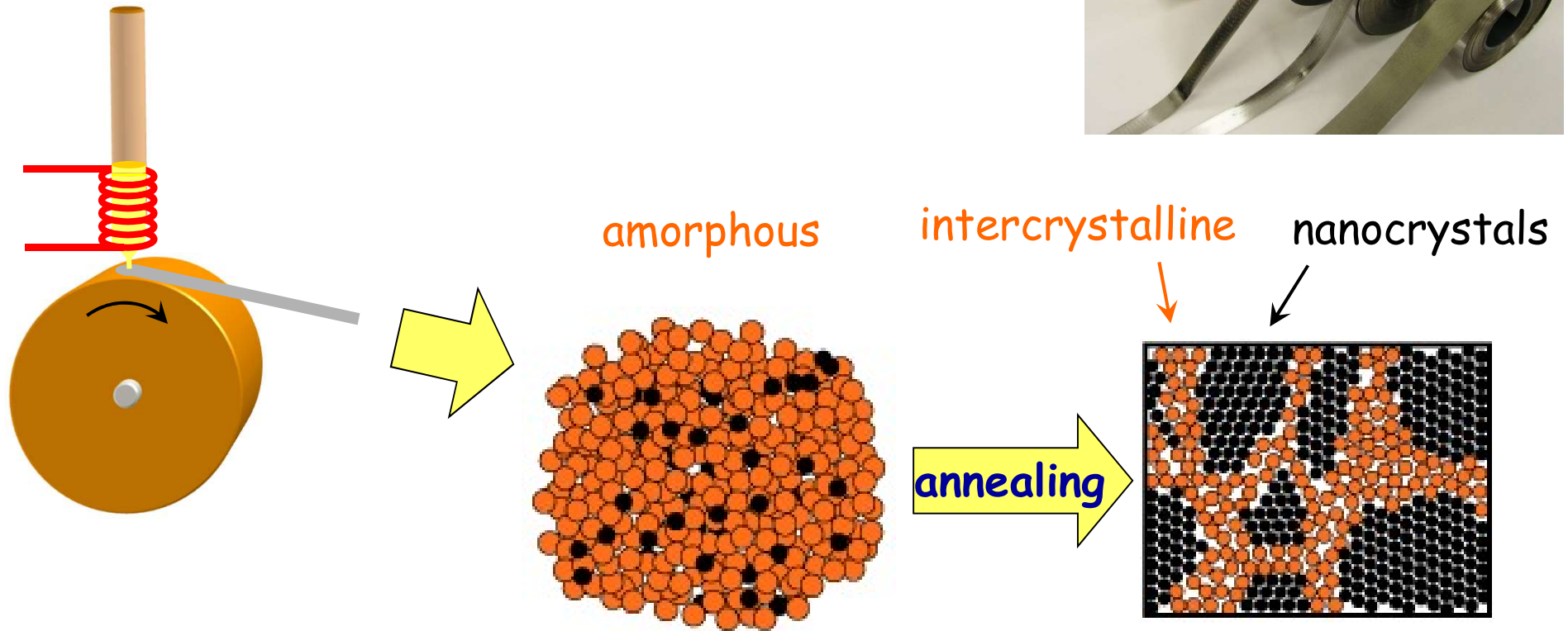


Príklady

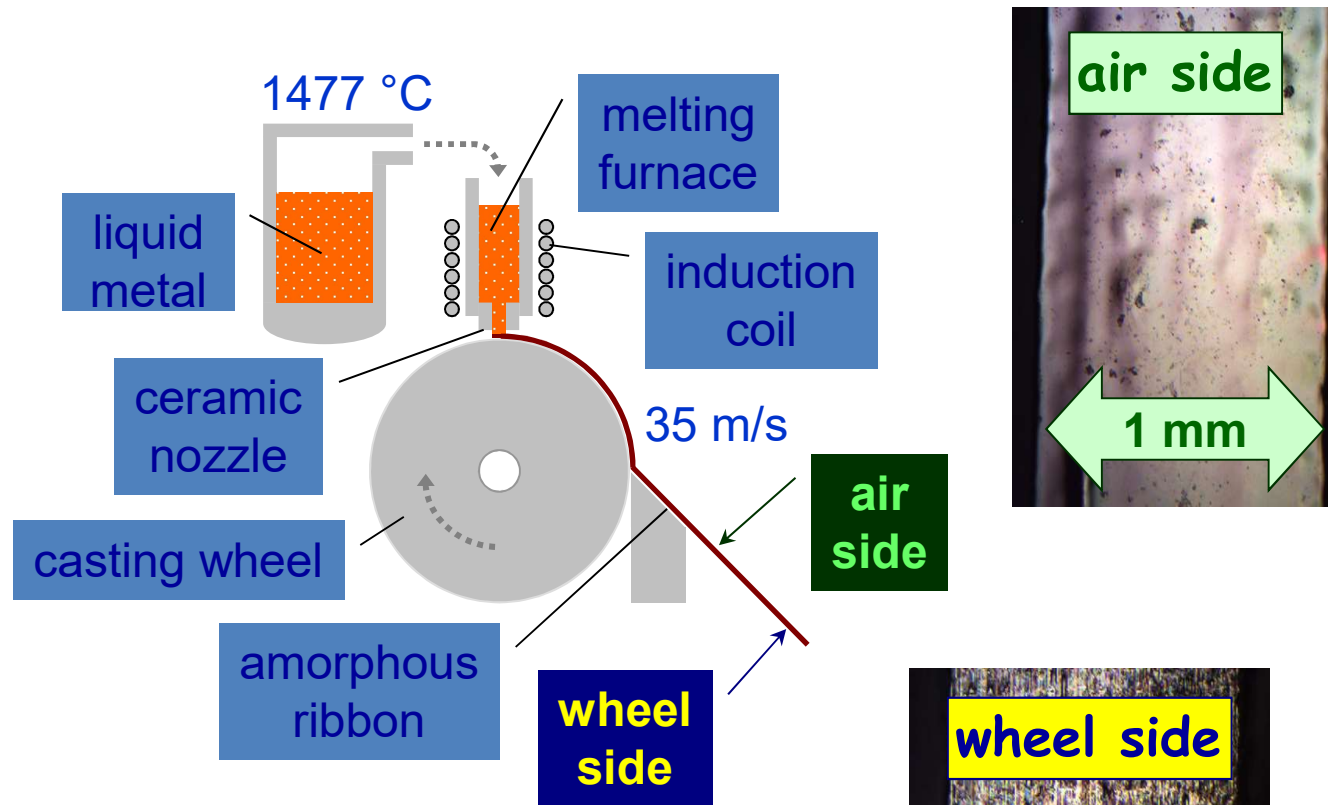


Sample preparation

- quenching of a melt upon rotating wheel (in the air)
- temperature annealing of the as-quenched ribbons (in a vacuum)



Compositions studied



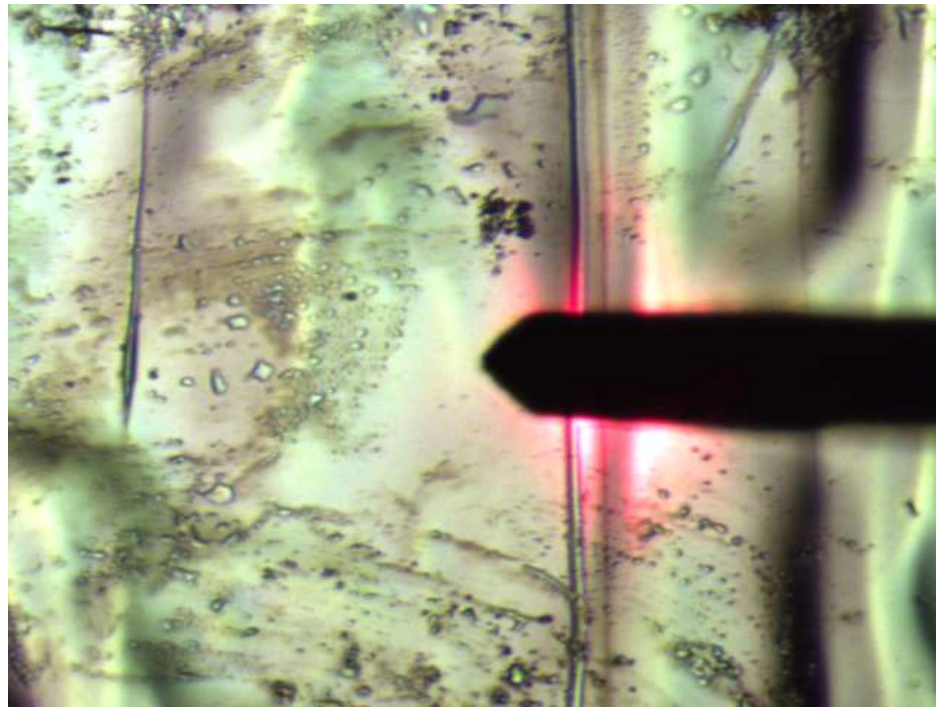
- $^{57}\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$
- $^{57}\text{Fe}_{81}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{10}$
- $^{57}\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$
- $(^{57}\text{Fe}_{2.85}\text{Co}_1)_{77}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{14}$

$^{57}\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ – AFM

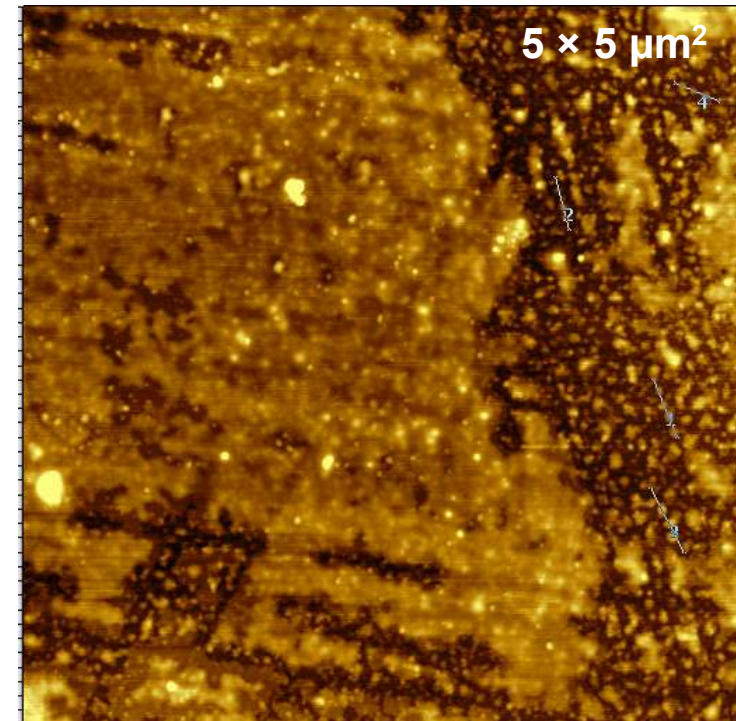
- as-quenched state

air side

optical microscopy



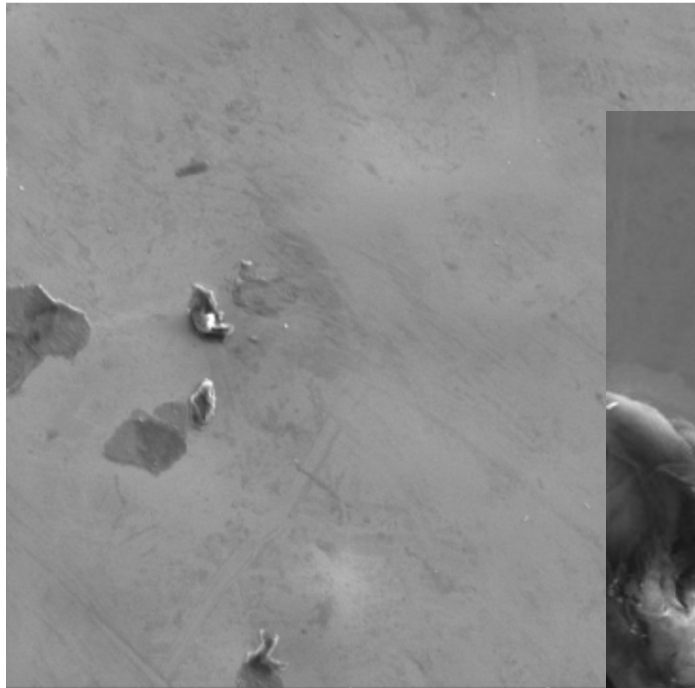
AFM



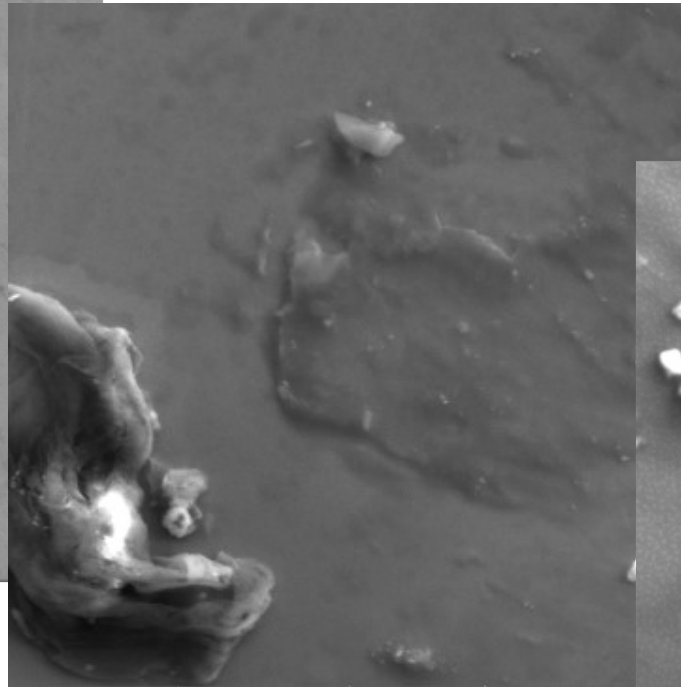
$^{57}\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ – SEM

- as-quenched state

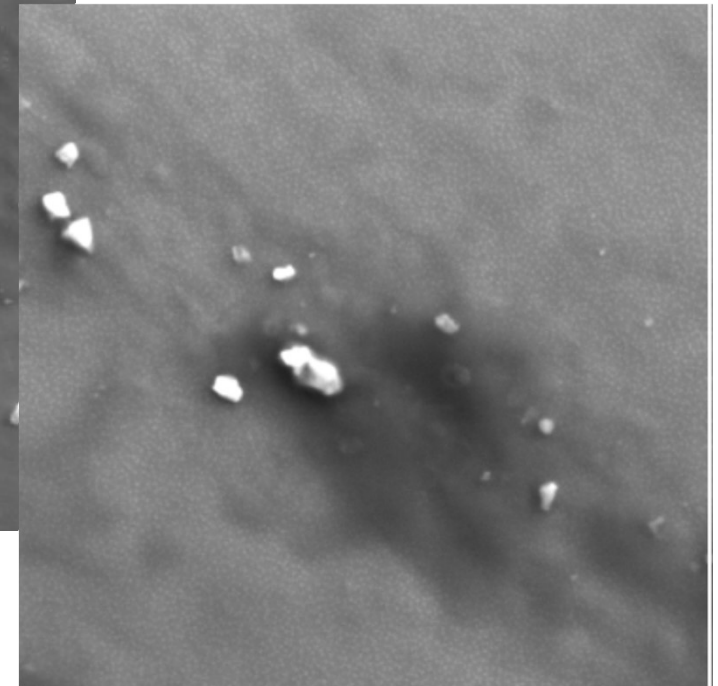
air side



100 μm



10 μm

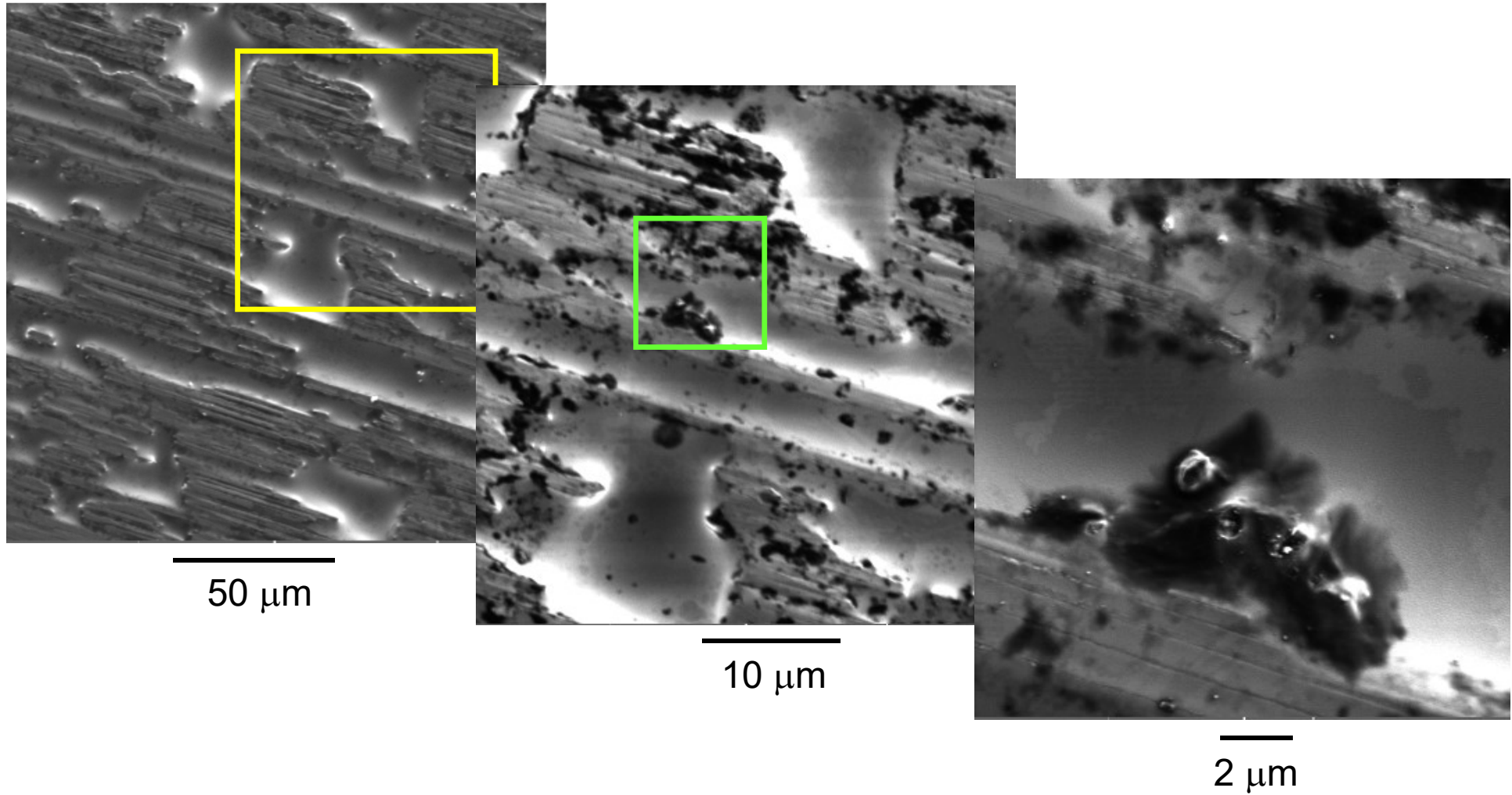


2 μm

$^{57}\text{Fe}_{75}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{16}$ – SEM

- as-quenched state

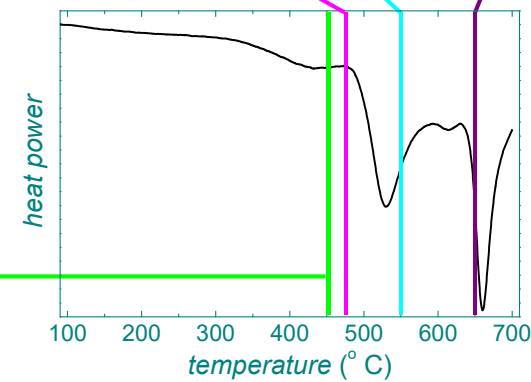
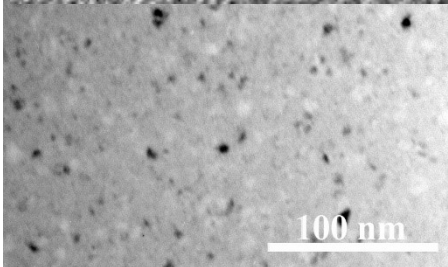
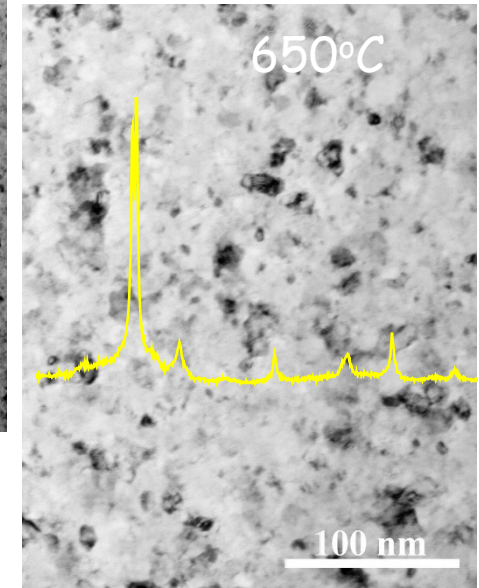
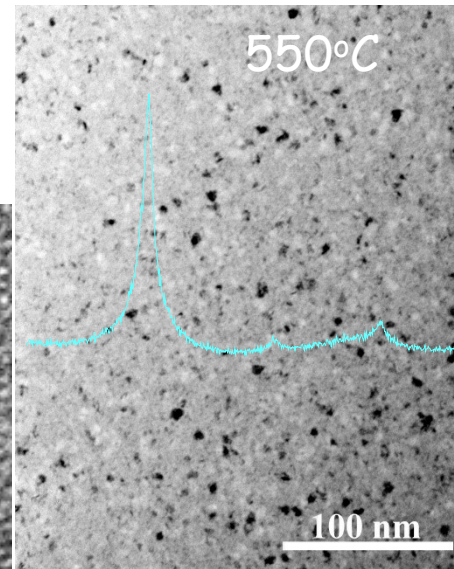
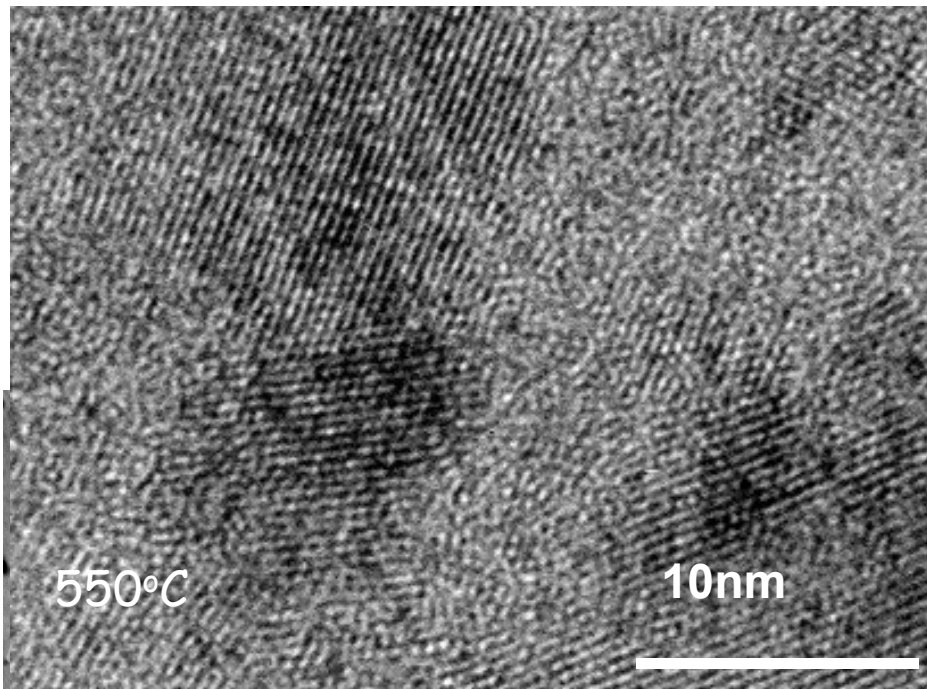
wheel side



Transmission Electron Microscopy



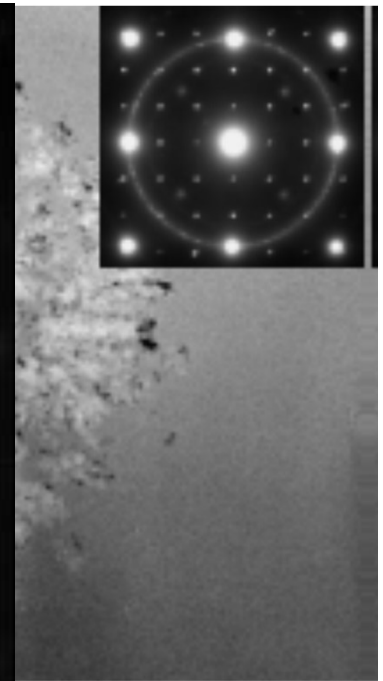
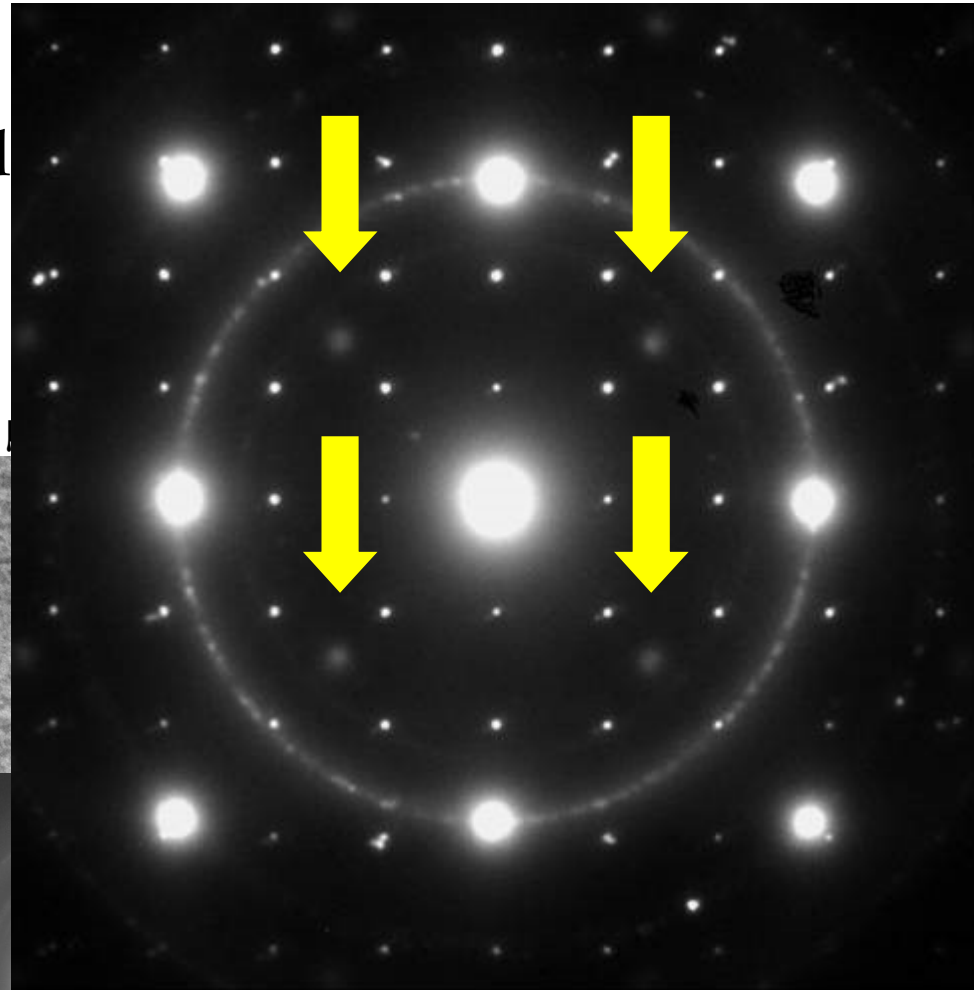
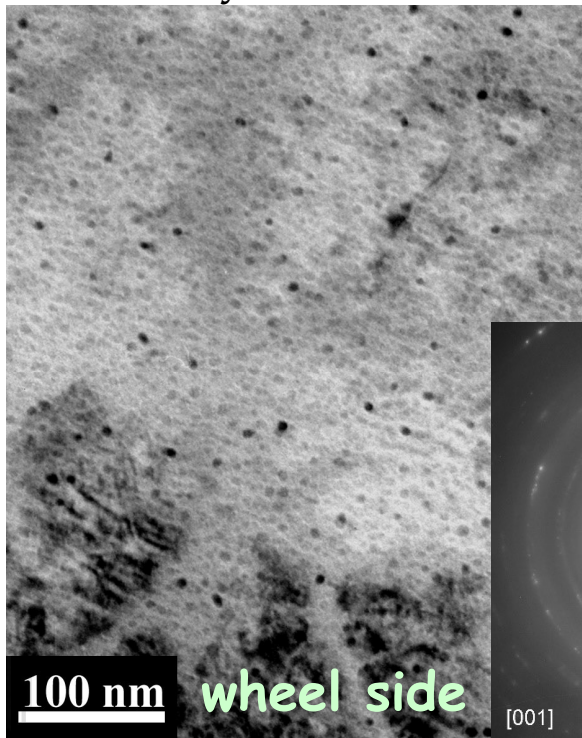
HREM



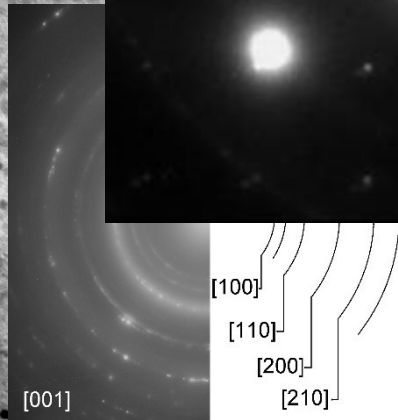
$T_{x1} \approx 450^{\circ}\text{C}$

CS TEM + ED

- functionally graded
- $\text{Fe}_{91-x}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_x$:
 $x = 12$
 - as-quenched
 - layer thickness < 1 μm



(110) + (100)
 bcc Fe(Mo)
 $\text{B}_2\text{Mo}_2\text{Fe}$



am + bcc Fe
 (100) - bcc Fe(Mo)