

# Analityczna mikroskopia elektronowa w badaniach struktury materiałów metalicznych

■ LUDWIK BŁAŻ

## 1. Wstęp

Chcąc poznać szerzej otaczający nas świat, często sięgamy po takie narzędzia jak luneta lub nowoczesny teleskop, które pozwalają nam sięgnąć daleko w kosmos i dostrzec ogromne obiekty, które dla zwykłego obserwatora są tak małe, że nie może ich zobaczyć na niebie. Również poznawanie mikrokosmosu, tego niezmiernie małego świata, który jest w naszym bliskim otoczeniu, wymaga użycia specjalnych narzędzi. Należą do nich różnego typu mikroskopy optyczne i elektronowe. Korzystając z możliwości powiększenia obserwowanych obiektów zwiększamy w ten sposób zakres naszych możliwości postrzegania mikrostruktury materii. Spróbujmy zastanowić się nad wielkościami obiektów, z którymi mamy do czynienia w czasie obserwacji za pomocą mikroskopii elektronowej, która dostarcza obserwatorowi wielu interesujących informacji o budowie i strukturze mikroświata.

Metoda tworzenia powiększonego obrazu przedmiotu w prześwietleniowej mikroskopii elektronowej oparta jest na podobnych zasadach optyki jak w przypadku mikroskopii optycznej. W typowym mikroskopie optycznym światło żarówki zostaje skupione przez soczewkę kondensora (lub wklęsłe lustro) i skierowane na częściowo przezroczysty preparat, np. skrzydełko muchy. Obraz preparatu powiększony przez soczewki obiektywu, okularu jest odtwarzany bezpośrednio na siatkówce ludzkiego oka („*ooo! – jaka wielka mucha!*”). Możemy bezpośrednio obejrzeć szczegóły budowy skrzydełka. Podobnie tworzony jest obraz w prześwietleniowym mikroskopie

elektronowym, jakkolwiek użyte promieniowanie (światło), rodzaj soczewek, jak też warunki odtworzenia obrazu widocznego dla obserwatora, różnią się dość istotnie. Przede wszystkim zamiast światła widzialnego stosowanego w mikroskopii optycznej, w mikroskopie elektronowym wykorzystuje się wiązkę elektronów przyśpieszonych do dużej prędkości. Skrzydełko muchy jest zbyt „grube” dla wiązki elektronowej, będzie więc „nieprzeźroczyste” podczas obserwacji w mikroskopie elektronowym. Natomiast bardzo cienka folia metalowa, którą uważa się za „nieprzeźroczystą” dla światła widzialnego, będzie „przeźroczysta” dla wiązki elektronów. W tabeli 1 porównano charakterystyczne cechy mikroskopu optycznego i elektronowego.

Jednym z najważniejszych parametrów mikroskopu jest **zdolność rozdzielcza**, która określa najmniejszą odległość między dwoma punktami rozróżnianymi podczas obserwacji pod mikroskopem. Przyjmuje się, że przy maksymalnym użytecznym powiększeniu mikroskopu człowiek z odległości 25 cm dobrze widzi dwa punkty na ekranie mikroskopu znajdujące się w odległości ok. 1 mm. Gdybyśmy dodatkowo zwiększyli obraz rzutując go na przykład na duży ekran, nie zobaczymy już więcej szczegółów na tak powiększonym obrazie, bo nie pozwala na to zdolność rozdzielcza metody. Mówimy wtedy o tzw. *pustym powiększeniu*.

Mikroskop optyczny pozwala na obserwację obiektów nie mniejszych niż ok. 1  $\mu\text{m}$  (0,001 mm). Można obserwować pyłki roślin, pierwotniaki w kropli wody lub duże bakterie. Natomiast mikroskop elektronowy daje znacznie większe możliwości po-

Tabela 1. Podobieństwa i różnice w mikroskopii optycznej i elektronowej

Cecha urządzenia:	Mikroskop optyczny, prześwietleniowy	Prześwietleniowy mikroskop elektronowy
Oświetlenie	Światło widzialne, $\lambda = 4000\text{--}8000 \text{ \AA}$	Wiązka elektronów, $\lambda = 0,04 \text{ \AA}$
Maksymalne powiększenie	2 000 razy	5 000 000 razy, lub więcej
Zdolność rozdzielcza	1 $\mu\text{m}$ , czyli 0 000 $\text{\AA}$	1,4–2,2 $\text{\AA}$
Sposób obserwacji	Bezpośredni (powiększony obraz powstaje na siatkówce oka)	Pośredni (obraz tworzony jest na ekranie fluoryzującym)
Preparaty	Przeźroczyste optycznie	Przeźroczyste dla wiązki elektronów (niekoniecznie przeźroczyste dla światła widzialnego)
Stosowane soczewki	Szklane, kwarcowe	Elektromagnetyczne, elektrostatyczne

większenia preparatu dochodzące do kilku lub kilkunastu milionów razy. Warto zastanowić się nad skalą takich powiększeń, gdyż nasza wyobraźnia często jest ograniczona, zarówno gdy mówimy o kosmosie, jak też mikrokosmosie, jakim jest przecież struktura materiałów. Porównajmy więc kilka przykładów: dwoma skrzydełkami muchy powiększonymi 5 000 000 razy można byłoby przykryć drogę z Krakowa do Tarnowa (ok. 70 km). Przy tej odległości bez kłopotu rozróżnilibyśmy dwa małe ziarenka maku leżące gdzieś przy drodze. Zdolność rozdzielcza mikroskopu elektronowego jest tak duża, że możliwe są obserwacje szczegółowej budowy komórek roślinnych i ludzkich, a nawet ułożenia atomów w kryształach metali i minerałów.

Tak wysoką rozdzielczość w mikroskopii elektronowej uzyskuje się dzięki bardzo krótkiej długości fali promieniowania związanego z użyciem wiązki elektronowej. Długość fali „światła” wiązki elektronowej jest  $10^5$  razy mniejsza niż długość fali światła widzialnego.

Można też zadać sobie inne zastanawiające pytanie: Jaką objętość materii przebadano dotychczas za pomocą mikroskopów elektronowych na całym świecie? Mikroskop elektronowy wynaleziono w latach trzydziestych, a w laboratoriach badawczych jest on wykorzystywany od czasu II wojny światowej. W okresie ostatnich 60 lat bardzo wzrosła ilość pracowni elektronomikroskopowych i obecnie w tysiącach laboratoriów wykonuje się codziennie nawet kilkadziesiąt zdjęć struktury róż-

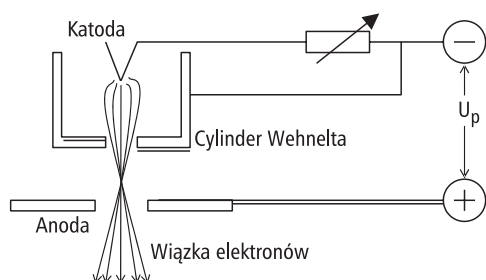
nych materiałów. A więc: **jaką część Wszechświata poznaliśmy drogą mikroskopii elektronowej? – szacowana objętość wynosi zaledwie 0,7–0,8 mm<sup>3</sup>!** Czy wystarczy nam wyobraźni, aby stwierdzić jak mało wiemy o złożoności świata, który nas otacza? Czy potrafimy patrząc w Kosmos, sięgnąć następnie do naszego mikrokosmosu i bez uczucia szoku wywołanego skalą obserwacji powiedzieć: **poznaliśmy świat?**

Poznajmy teraz niektóre problemy związane z badaniem tego mikrokosmosu od strony użytkownika mikroskopu elektronowego, który mikroskopię elektronową wykorzystuje przede wszystkim do badania struktury materiałów metalicznych.

## 2. Wiązka przyspieszonych elektronów jako forma promieniowania

Jak wcześniej wspomniano, wysokie powiększenia uzyskiwane w mikroskopii elektronowej są możliwe dzięki wykorzystaniu wiązki elektronów do prześwietlenia obserwowanego obiektu. Wiązka przyspieszonych elektronów w mikroskopach elektronowych jest wytwarzana w tzw. dziale elektronowym (rys. 1).

Niewielki drut wolframowy, wygięty w kształcie litery „V”, rozgrzany prądem do temperatury powyżej 1000°C, emituje chmurę elektronów na skutek efektu termoemisji. Pomiędzy katodą, którą jest rozgrzany drut wolframowy, a anodą umieszczoną w dolnej części działa, wytworzona jest różnica potencjałów, np. 100 000 V. Elektrony, które wskutek termoemisji przechodzą z powierzchni katody do próż-



Rys. 1. Schemat budowy działła elektronowego

ni, zostają przyspieszone polem elektrostatycznym w stronę anody.

Skupienie wiązki osiąga się przez wykorzystanie pola elektrostatycznego wytworzonego przez tzw. *cylinder Wehnelta*, który znajduje się na drodze wiązki między katodą, a anodą. Jest to soczewka elektrostatyczna, wytwarzająca ujemne pole potencjału powodujące odpychanie ujemnie naładowanych elektronów. Podobnie jak światło widzialne przechodzące przez soczewkę skupiającą, wiązka elektronów zostaje skupiona przez *cylinder Wehnelta* i skierowana przez otwór w anodzie do dalszej części kolumny mikroskopu.

Zgodnie z teorią dualizmu korpuskularno-falowego, każda cząstka materii posiadająca ładunek elektryczny i rozpędzona do prędkości bliskiej prędkości światła, wykazuje cechy fali elektromagnetycznej o długości fali zależnej od jej masy i prędkości. Energia kinetyczna elektronu o masie  $m_0$  poruszającego się z prędkością  $v$  wynosi

$$E_k = \frac{m_0 \cdot v^2}{2}$$

Elektron o ładunku  $e$ , rozpędzony w polu potencjału wytworzonego przez napięcie przyspieszające  $U_p$  uzyskuje energię równą, czyli

$$e \cdot U_p = \frac{m_0 \cdot v^2}{2}$$

Z tej zależności można obliczyć przybliżoną prędkość elektronu:

$$v = \sqrt{\frac{2e \cdot U_p}{m_0}}$$

Długość fali związanej z poruszającą się cząstką materii zgodnie z równaniem de Broigle'a wynosi:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Po podstawieniu do powyższego wzoru obliczonej poprzednio prędkości elektronu oraz wartości stałej Plancka  $h$ , wartości ładunku elektrycznego i masy spoczynkowej elektronu  $m = m_0$ , otrzymamy uproszczony wzór na długość fali

$$\lambda = \frac{12,25}{\sqrt{U_p}}$$

gdzie:  $\lambda$  – długość fali w [ $\text{\AA}$ ]

$U_p$  – napięcie przyspieszające w [V]

Jest to wzór wyrażający przybliżoną wartość długości fali dla niezmienniej masy elektronu. Jednakże, przy napięciach większych od ok. 6 kV elektrony osiągają tak dużą prędkość, że zaczyna być zauważalny efekt relatywistycznego przyrostu ich masy. Masa elektronu rośnie wraz z jego prędkością zgodnie z równaniem:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

gdzie:

$c$  – prędkość światła

Podstawiając powyższą zależność do równania de Broigle'a otrzymujemy **wzór na długość fali** z uwzględnieniem relatywistycznego przyrostu masy elektronu:

$$\lambda = \frac{12,25}{\sqrt{U_p \cdot \left(1 - \frac{U_p}{1,02 \cdot 10^6}\right)}}$$

Obliczając dla przykładu długość fali dla 100 000 V otrzymamy  $\lambda = 0,04 \text{ \AA}$ , a więc wartość o 5 rzędów wielkości mniejszą niż dla światła widzialnego. Długość fali promieniowania ma duży wpływ na **zdolność rozdzielczą** mikroskopu, czyli możliwość rozróżnienia najmniejszych szczegółów obserwowanego obiektu. Zdolność rozdzielcza może być opisana zależnością:

$$\delta = A \cdot \lambda^{\frac{3}{4}} \cdot \sqrt[4]{C_f}$$

gdzie:

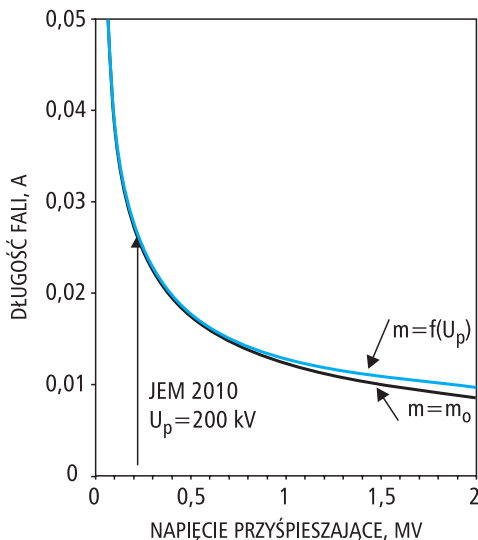
$\delta$  – zdolność rozdzielcza (najmniejsza odległość między drobinami widocznymi pod mikroskopem)

$\lambda$  – długość promieniowania

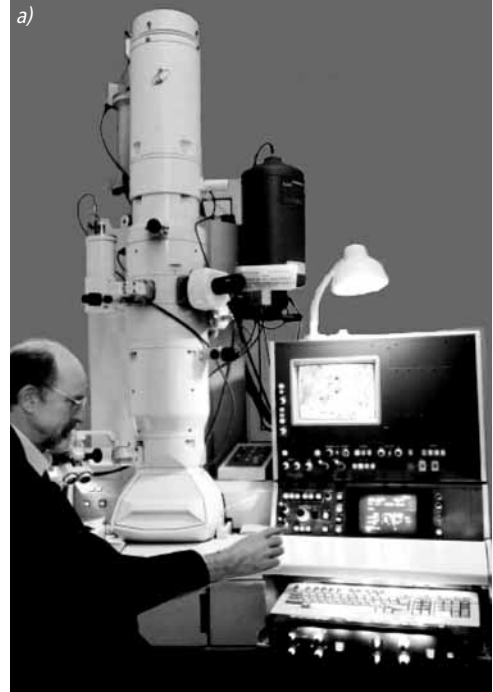
$C_f$  – aberracja sferyczna soczewki

Z powyższego wzoru widać, że wzrost napięcia przyspieszającego, powodując zmniejszenie długości fali ( $\lambda$ ), umożliwia tym samym zwiększenie zdolności rozdzielczej. W praktyce jednak o zdolności rozdzielczej mikroskopu – w znacznie większym stopniu niż długość fali – decydują wady soczewek i całego układu optycznego, a także stabilność układu elektronicznego i zewnętrzne zakłócenia pola magnetycznego.

Zależność długości fali od napięcia przyspieszającego pokazano na rys. 2. Wzrost napięcia w zakresie kilku milionów Volt nie zmniejsza w istotny sposób długości fali, rosną natomiast koszty konstrukcji działa i całego układu mikroskopu elektronowego. Na rys. 3 pokazano dla porównania



Rys. 2. Wpływ napięcia przyspieszającego na długość fali wiązki elektronowej: linią niebieską zaznaczono rzeczywistą długość fali obliczoną z uwzględnieniem relatywistycznego przyrostu masy elektronu (gdyby masa elektronu nie zmieniała się, wtedy wartości  $\lambda$  zmieniłyby się zgodnie z linią cienką).



Rys. 3. Mikroskop elektronowy: a) typ JEM 2010, napięcie przyspieszające 200 kV; b) mikroskop wysokonapięciowy (1 MV) f-my JEOL: wewnątrz pojemnika widocznego w górnej części mikroskopu znajduje się działło elektronowe, w dolnej części – kolumna zawierająca układ optyczny mikroskopu.

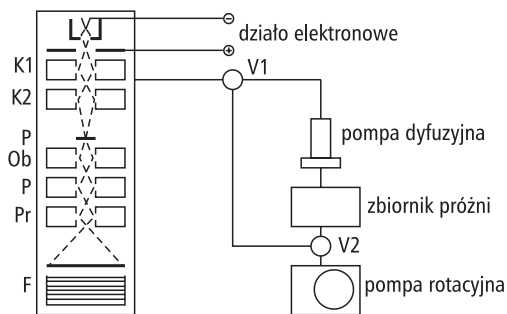
typowe wymiary mikroskopów o napięciu przyspieszającym 200 kV i 1000 kV. Pomimo dużych kosztów budowy i eksploatacji wysokonapięciowych mikroskopów elektronowych, są one bardzo cenione ze względu na ważną zaletę, którą jest zdolność do prześwietlania „grubych” preparatów. O ile w typowym mikroskopie o napięciu przyspieszającym 200 kV, próbka nie powinna być grubsza niż ok. 1000 Å (0,0001 mm), to w mikroskopie o napięciu przyspieszającym 2 MV można prześwietlić bardzo „gruby” preparat, np. folię aluminiową o grubości 7–10 μm, używaną m.in. do opakowywania żywności.

### 3. Układ optyczny mikroskopu elektronowego

Uproszczony schemat układu optycznego typowego prześwietleniowego mikroskopu elektronowego pokazano na rys. 4. Wiązka elektronowa, wytworzona w dziale elektronowym, przechodzi wzdłuż tzw. *osi optycznej* mikroskopu do soczewek kondensora (K1 i K2), gdzie zostaje skupiona i skierowana na preparat umieszczonym w specjalnym uchwycie. Następnie, po przejściu przez preparat, wiązka elektronów przechodzi do kolejnych soczewek układu powiększającego: soczewki obiektywowej (Ob), pośredniej (P) i projekcyjnej (Pr). W nowoczesnych mikroskopach może być więcej soczewek i układ optyczny może być znacznie bardziej złożony w porównaniu ze schematem pokazanym na rysunku.

Po przejściu przez układ soczewek kondensora, wiązka elektronów zostaje skupiona na małej powierzchni preparatu. Obraz obszaru oświetlonego wiązką zostaje następnie powiększony – najpierw przez soczewkę obiektywową, następnie pośrednią, a na końcu – po powiększeniu przez soczewkę projekcyjną – obraz jest rzutowany na ekran fluorescencyjny *E*.

Pod wpływem padających elektronów ekran świeci zielonkawo-żółtym światłem pozwalając na pośrednią obserwację obrazu badanej próbki przez szybkie okienka w kolumnie mikroskopu.



Rys. 4. Uproszczony schemat prześwietleniowego mikroskopu elektronowego: K1, K2 – soczewki kondensora, P – preparat, Ob – soczewka obiektywowa, P – soczewka pośrednia, Pr – soczewka projekcyjna, E – ekran pokryty luminoforem, F – kasetę z kliszami fotograficznymi, V – zawory próżniowe

Pod ekranem znajduje się kasetę *F* z kliszami fotograficznymi. Podniesienie ekranu umożliwi zarejestrowanie obrazu bezpośrednio na kliszy fotograficznej, gdyż wiązka elektronów pozwala naświetlić kliszę podobnie jak światło widzialne.

Wewnątrz kolumny mikroskopu, zawierającej działło elektronowe, układ optyczny, ekran i kasetę fotograficzną, musi być wytworzona bardzo wysoka próżnia. Niskie ciśnienie ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Tr) jest niezbędne w celu uniknięcia jonizacji resztek gazów przez wysokoenergetyczne promieniowanie i umożliwi swobodne poruszanie się elektronów na ich długiej drodze między działłem a ekranem mikroskopu.

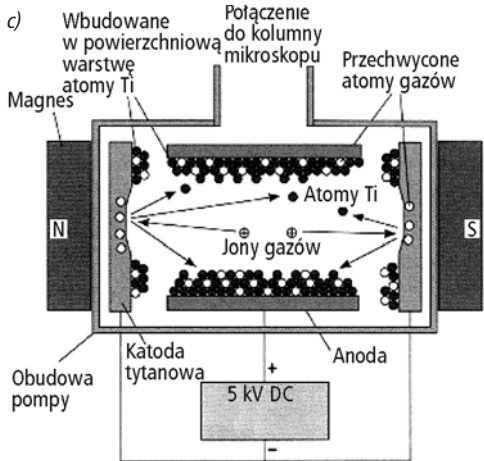
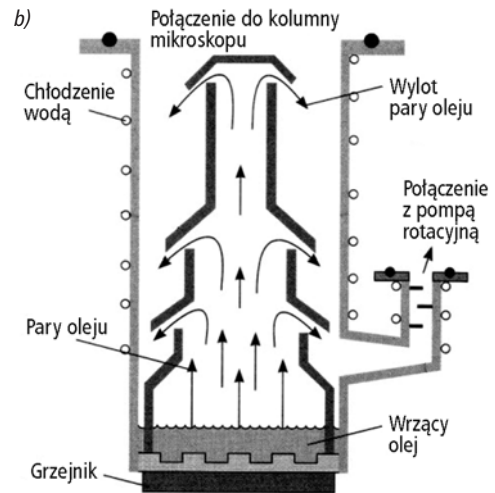
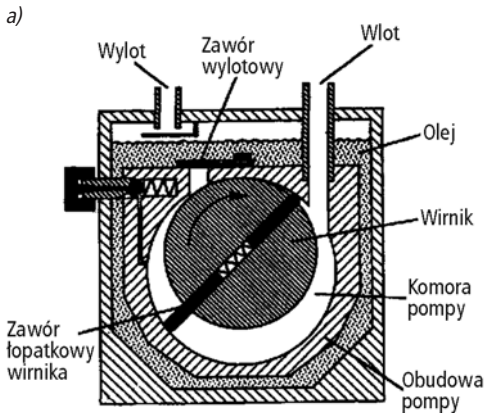
Próżnię uzyskuje się za pomocą co najmniej dwustopniowego układu pompującego, w skład którego wchodzi pompa mechaniczna (np. pompa rotacyjna) i co najmniej jedna pompa pracująca w warunkach niskiego ciśnienia (np. pompa dyfuzyjna). Układ pomp połączony jest z zaworami próżniowymi sterowanymi najczęściej przez program komputerowy. Odpowiednie otwieranie i zamykanie zaworów (V1, V2) umożliwi najpierw skierowanie gazów z kolumny wprost do pompy mechanicznej i wytworzenie wstępnej próżni w kolumnie mikroskopu, ok.  $10^{-3}$  Tr. Następnie, po włączeniu do obiegu próżniowego dodatkowo pompy dyfuzyjnej, uzyskuje się wysoką próżnię (co-



najmniej  $10^{-4}$  Tr). W czasie pracy mikroskopu, zawory są tak ustawione, aby resztki gazów z kolumny zostały skierowane najpierw do pompy dyfuzyjnej, a następnie usunięte na zewnątrz przez pompę mechaniczną. W rzeczywistości, układy próżniowe są znacznie bardziej rozbudowane i stanowią oddzielne wyzwanie dla konstruktorów nowoczesnych mikroskopów elektronowych.

Przykład budowy mechanicznej pompy typu rotacyjnego pokazano schematycznie na rys. 5a. W mimosrodowym wirniku pompy umieszczone są łopatki, dociskane sprężyną do obudowy, które w czasie obrotu wirnika włączają powietrze do otworu wylotowego ukrytego pod warstwą oleju. Olej ma

na celu uszczelnienie zaworu, oraz smarowanie układu łopatek i komory wewnętrznej. W ten sposób można by osiągnąć próżnię ok.  $10^{-3}$  Tr. Jest to jednak próżnia niewystarczająca do pracy mikroskopu. Z tego względu, po uzyskaniu wstępnej próżni i odpowiednim ustawieniu zaworów, do obiegu zostaje włączona pompa dyfuzyjna, która dodatkowo zmniejsza ciśnienie do  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  Tr. Pompa dyfuzyjna może pracować tylko w warunkach wstępnej próżni wytworzonej przez pompę rotacyjną, przynajmniej  $10^{-2}$  Tr. Tak wytworzona próżnia jest wystarczająca do uzyskania sprzyjających warunków dla emisji i przejścia elektronów przez kolumnę mikroskopu.



Rys. 5. Pompy stosowane w układach próżniowych mikroskopów elektronowych: a) pompa rotacyjna; b) pompa dyfuzyjna; d) pompa jonowa; e) korpus i wirnik pompy molekularnej [1]

Zasada działania pompy dyfuzyjnej (rys. 5b) opiera się na zjawisku wytwarzania różnicy ciśnień w strefach parowania i kondensacji par cieczy. W układzie pompy dyfuzyjnej, olej silikonowy znajdujący się w dolnym zbiorniku, jest podgrzewany do temperatury wrzenia, a pary oleju wyrzucane są dyszami na boczne ścianki cylindra pompy. Pary oleju zostają skroplone na ściankach pompy intensywnie chłodzoną wodą i ponownie spływają do zbiornika. Ciągły obieg wrzenia i skraplania par oleju wywołuje różnicę ciśnień między górnym a dolnym otworem pompy, dając efekt pompowania resztek gazów z kolumny do *zbiornika próżni*. Stąd, gazy o niskim ciśnieniu, są pompowane na zewnątrz przez pompę mechaniczną.

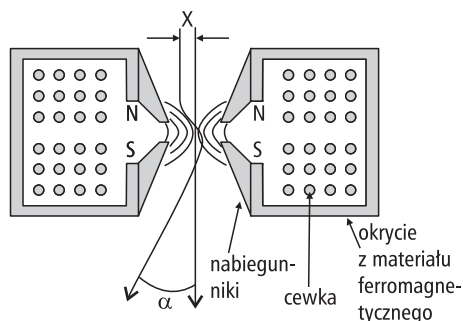
Wśród nowoczesnych pomp wytwarzających wysoką próżnię, w systemach mikroskopów elektronowych wykorzystuje się często pompy jonowe lub molekularne (rys. 5c, d). Pompa jonowa jest podłączona bezpośrednio od kolumny mikroskopu i nie ma otworu odprowadzającego cząsteczki gazów na zewnątrz. Zasada działania pompy jonowej polega na jonizowaniu cząsteczek gazów pod wpływem wysokiego napięcia (5 kV) i adsorbowaniu ich przez tytanową gąbczastą powierzchnię katod. Po dłuższym czasie, pompa jonowa ulega „zatkaniu”, ponieważ porowate nawierzchnie elektrod nie mogą już więcej „wchłoniąć” gazu i wtedy należy przeprowadzić zabieg oczyszczenia katod przez podgrzanie ich w warunkach dostatecznie wysokiej próżni i uwolnienia zaadsorbowanych gazów.

Pompy molekularne (rys. 5d) przypominają budową zwykłe pompy wirnikowe, w których efekt pompowania gazu powoduje szybko obracająca się turbina. Pompa molekularna pracuje w warunkach wysokiej próżni, wstępnie wytworzonej przez pompę rotacyjną i turbinka wirnika może osiągać bardzo duże szybkości obrotowe powodując mechaniczne wyrzucenie cząsteczek gazu do wlotu pompy rotacyjnej. Zaletą pompy molekularnej, jak też jonowej, jest możliwość uzyskania dużej „czy-

stości” próżni. Pozwala ona zmniejszyć tzw. efekt kontaminacji, czyli efekt naporowania warstwy węgla na powierzchni oświetlonej wiązką elektronów, który często utrudnia dłuższą analizę w wybranym miejscu próbki.

#### 4. Budowa soczewki elektromagnetycznej

Większość soczewek mikroskopu elektronowego stanowią soczewki elektromagnetyczne. Schemat budowy typowej soczewki pokazano na rys. 6. Cewka, zasilana prądem stałym, jest obudowana płaszczem z materiału ferromagnetycznego. W środkowej części płaszcza utworzona jest szczelina, uniemożliwiająca pełne zamknięcie pola magnetycznego w płaszczu ferromagnetycznym. Krawędzie szczeliny są biegunami magnesu (*N* i *S*), wokół których w ściśle określony sposób układają się linie sił pola magnetycznego, a kształt linii pola magnetycznego jest bardzo precyzyjnie ustalany przez nabiegunniki soczewki. Mówiąc bardziej dokładnie, to właśnie tak ukształtowane pole magnetyczne jest „soczewką” dla wiązki elektronów. Kierunek ruchu elektronu przelatującego wzdłuż osi optycznej soczewki nie zmienia się. Jeśli jednak tor elektronu wchodzącego w pole magnetyczne soczewki jest oddalony od osi, wtedy elektron ulega zawirowaniu w polu magnetycznym i zostaje wyrzucony pod kątem  $\alpha$  tym większym, im większa jest odległość *X* od osi optycznej soczewki. Za-



Rys. 6. Schematyczny przekrój soczewki elektromagnetycznej; kąt odchylenia toru wiązki „ $\alpha$ ” jest tym większy, im większa jest odległość „*X*” elektronu od osi układu optycznego

letą soczewki elektromagnetycznej jest możliwość wyboru długości ogniskowej przez zmianę prądu płynącego przez cewkę. Tym samym można zmieniać średnicę wiązki i dobierać powiększenie wymagane do obserwacji danego obiektu.

Najmniejszy błąd wymiarowy lub wada materiałowa w nabiegunnikach, może silnie zakłócić kształt pola magnetycznego i spowodować wadliwe działanie soczewki.

Stabilność układu powiększającego wymaga bardzo wysokiej stabilizacji prądu soczewek, od którego zależy pole magnetyczne wytworzone w soczewkach. Również niewielkie wahania napięcia przyspieszającego, zmieniając nieznacznie prędkość elektronów, mogą spowodować drgania obrazu na ekranie. Z tego powodu, zarówno napięcie przyspieszające jak też prąd soczewek muszą być stabilizowane z dokładnością lepszą niż  $\pm 10^{-6}$  wartości nominalnej (np.  $U_p = 100\,000 \pm 0,1$  V).

## 5. Preparaty stosowane w prześwietleniowej mikroskopii elektronowej

Za pomocą prześwietleniowego mikroskopu elektronowego można badać zarówno materiały biologiczne, jak też metale, stopy, skały i inne próbki ciał stałych. W dalszej części opisano sposób przygotowania próbek z materiałów metalicznych i pokazano przykłady typowych metod badawczych stosowanych w badaniach metaloznawczych.

Jak wcześniej wspomniano, grubość preparatów, które mogą być prześwietlone wiązką elektronów nie przekracza na ogół 1000 Å. Wykonanie tak cienkiej próbki wymaga zastosowania odpowiedniej techniki przygotowania preparatu zależnej od rodzaju materiału, elementów struktury, które obserwator zamierza badać, czy wręcz możliwości i rodzaju sprzętu dostępnego w laboratorium. W badaniach materiałów metalicznych stosuje się przede wszystkim *cienkie folie*, pozwalające na bezpośrednią obserwację struktury. Wśród innych typów preparatów można wyróżnić tzw. *repliki* – umożliwia-

jące obserwację topografii powierzchni badanego materiału oraz *repliki ekstrakcyjne* używane do precyzyjnej analizy wydzielen w stopach metali.

### 5.1. Cienkie folie

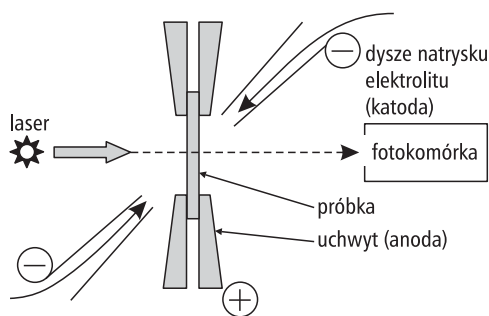
*Cienka folia* jest nazwą preparatu, który jest wystarczająco cienki, aby można było prześwietlić go wiązką elektronową. Przygotowanie cienkiej folii z badanego materiału wymaga najpierw mechanicznego wycięcia płytki o grubości ok. 1 mm. Płytkę następnie ścienia się mechanicznie, najczęściej szlifując ją na papierach ściernych do grubości ok. 0,03–0,10 mm. Ten pozornie prosty zabieg wymaga jednak dużych umiejętności i doświadczenia wykonawcy, gdyż można łatwo uszkodzić strukturę wewnętrzną badanego materiału.

Dalszy sposób ścieniania zależy od rodzaju badanego materiału. W przypadku metali i ich stopów najczęściej stosuje się metodę elektrolitycznego obustronnego rozpuszczania próbki. Po elektropolerowaniu, odcięty kawałek cienkiego materiału umieszcza się między dwoma siateczkami preparatowymi i montuje w uchwycie mikroskopu. Próbkę powinna być tak cienka, aby wiązka elektronów mogła przeniknąć przez materiał i można było obejrzeć jego strukturę.

Metodyka przygotowywania cienkich folii ulegała przez lata wielu zmianom. Pierwotnie, proces elektropolerowania prowadzono zanurzając cienką płytkę materiału w naczyniu z elektrolitem i zanurzoną w nim katodą. Przy właściwie wybranym napięciu i ustalonej temperaturze, próbka podłączona do dodatniego bieguna prądu (anoda), powinna ulegać równomiernemu rozpuszczaniu. Po odpowiednim okresie czasu krawędź próbki wygina się podobnie jak bibułka z papierosa zanurzona w wodzie. Należało wtedy wyjąć próbkę z elektrolitu, dokładnie opłukać i odciąć skrawek materiału do dalszych badań mając nadzieję, że „*coś będzie widać pod mikroskopem...*”. Prawdopodobieństwo sukcesu było na ogół małe i zależało w bardzo dużym



stopniu od doświadczenia pracownika, właściwego doboru elektrolitu, właściwego doboru warunków polerowania (napięcia, mieszania elektrolitu, temperatury). Najczęściej okazywało się, że  *cienka folia* była „zbyt gruba” i całą procedurę trzeba było powtarzać od nowa.



Rys. 7. Schemat działania elektropolerki

W celu zwiększenia skuteczności w przygotowywaniu cienkich folii i ułatwienia pracy, w nowoczesnych laboratoriach przygotowuje się preparaty wykorzystując specjalne precyzyjne piły i urządzenia do ścieniania preparatów. Z wstępnie ścienionych płytek wycina się krążki o średnicy 3 mm i grubości 0,03–0,1 mm, które poddaje się następnie elektropolerowaniu w automatycznym urządzeniu z obustronnym natryskiem elektrolitu na próbkę (rys. 7). Próbkę umieszcza się w specjalnym uchwycie z otworem o średnicy ok. 2,5 mm, na który podczas polerowania skierowana jest wiązka światła laserowego. Proces elektropolerowania zostaje automatycznie zatrzymany sygnałem z fotokomórki umieszczonej po przeciwległej stronie uchwytu w chwili, gdy w próbce pojawi się pierwszy niewielki otwór. Krawędzie otworu na ogół są wystarczająco cienkie, aby mogły być prześwietlone wiązką elektronów. Po wypłukaniu i osuszeniu próbki otrzymujemy preparat gotowy do bezpośredniego zamocowania w uchwycie mikroskopu. Skuteczność takiej metody jest niemal 100 procentowa, jeśli operator urządzenia posługuje się dobrze dobranymi elektrolitami oraz

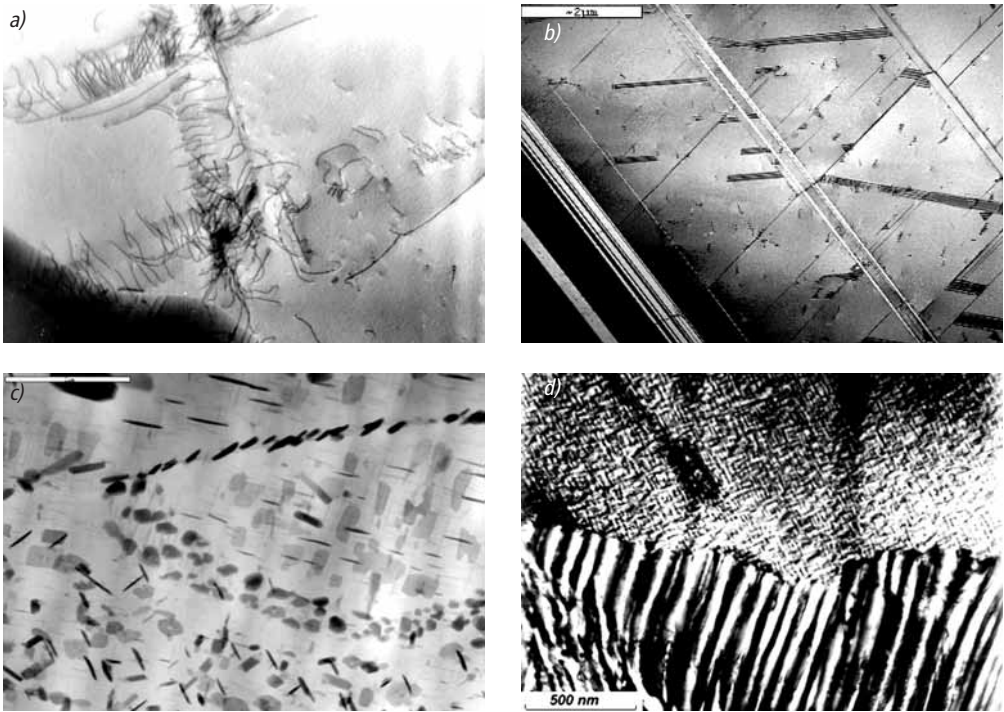
potrafi właściwie dobrać temperaturę i warunki prądowe elektropolerowania.

Niestety, metodą elektrolityczną nie można wykonać cienkich folii z materiałów nieprzewodzących prądu, takich jak stopy i kompozyty o złożonej strukturze, oraz złożone materiały metaliczne, wewnątrz których znajdują się np. cząsteczki materiałów ceramicznych. Stosuje się wówczas metodę ścieniania jonowego. Próbkę początkowo ścienia się mechanicznie tak jak poprzednio i wycina krążek o średnicy 3 mm i grubości 0,03–0,07 mm. Krążek poddaje się następnie obustronnemu ścienianiu za pomocą strumienia jonów argonu, które wyrzucane są z dużą prędkością z dwóch dział jonowych na boczne powierzchnie próbki podobnie jak strumienie elektrolitu pokazane schematycznie na rys. 7. Proces odbywa się jednak nie w elektrolicie, lecz w warunkach dynamicznie utrzymywanej próżni (intensywne pompowanie komory próżniowej celem ciągłego utrzymania ciśnienia ok.  $10^5$  Tr). Strumień jonów o energii 3–6 keV uderzając w próbkę powoduje wybijanie atomów z jej powierzchni. Następuje obustronne ścienianie preparatu podobnie jak przy ścienianiu elektrolitycznym. Odpowiednio ustawiony układ diody laserowej i fotokomórki pozwala zatrzymać proces ścieniania w chwili, gdy pojawi się pierwszy otwór w próbce i otrzymany preparat będzie gotowy do obserwacji elektronomikroskopowych.

Wadą metody ścieniania jonowego jest ogrzewanie preparatu do temperatury dochodzącej do 100°C–150°C. Przyczyną wzrostu temperatury są uderzenia wysokoenergetycznych jonów o powierzchnię próbki. Pomimo, że temperatura pozornie jest niewysoka, może jednak wywołać znaczne zmiany struktury, zwłaszcza w materiałach niskotopliwych lub ulegających intensywnej sublimacji podczas ścieniania w wysokiej próżni.

#### Obserwacje struktury cienkich folii

Obraz utrwalony na czarno-białym zdjęciu fotograficznym widzimy dzięki uwidocznieniu jaśniejszych i ciemniejszych



Rys. 8. Obraz struktury dyslokacyjnej wewnątrz ziarna stopu Cu-Ni-Zn (a), bliźniaki odkształcenia w stopie Cu-Si (b), wydzielenia fazy?? w stopie Al-Cu (b), Wydzielenia na froncie przemiany nieciągłej w stopie Al-Ti (d). Przykłady obrazów utworzonych przy dominującym kontraście dyfrakcyjnym (a, b), oraz absorpcyjnym (c, d)

plam, czyli dzięki kontrastowi. Można zapytać: co jest przyczyną kontrastu w przypadku obserwacji cienkiej folii o jednakowej grubości? Obraz struktury materiału obserwowanego w prześwietleniowym mikroskopie elektronowym (PME), jest tworzony przede wszystkim wskutek **kontrastu dyfrakcyjnego**. Kontrast dyfrakcyjny jest wynikiem interferencji wiązki przechodzącej z wiązką ugiętą (odbita) od jednej z rodzin płaszczyzn krystalograficznych w rzeczywistym kryształ. Jeśli dwa sąsiednie kryształy (ziarna) w polikrystalicznym materiale ułożone są w przestrzeni w dowolny sposób, wtedy również warunki dyfrakcji wiązki elektronowej w tych ziarnach będą się różnić i każde z ziaren będzie miało inny stopień szarości na ekranie mikroskopu.

Kontrast dyfrakcyjny umożliwia m.in. obserwację granic ziaren, wydzielen, lub defektów sieci utworzonych wskutek odkształcenia nazywanych *dyslokacjami* oraz

*bliźniakami odkształcenia* (dyslokacje w stopie Cu-Ni-Zn – rys 8a, oraz bliźniaki w stopie Cu-Si – rys. 8b). Lokalna zmiana jasności w obszarze poszczególnych ziaren i powstawanie m.in. *prążków ekstynkcyjnych* wynikających ze zmiany grubości i nachylenia folii też powstają wskutek kontrastu dyfrakcyjnego. Jednakże różnica w jasności w tym przypadku nie może być przez obserwatora uznana każdorazowo za ujawnienie jakiegoś składnika struktury. Praca przy mikroskopie wymaga więc sporego doświadczenia i umiejętności interpretacji obrazu. Właściwe nachylenie próbki względem wiązki elektronów, wybór warunków kontrastu i powiększenia ujawnia wiele szczegółów budowy krystalicznej, które są często niewidoczne przy niewłaściwym ustawieniu preparatu.

Dodatkowe zróżnicowanie kontrastu w materiałach wielofazowych powstaje wskutek **kontrastu absorpcyjnego**. Najlepiej

szym przykładem obrazu utworzonego z wykorzystaniem kontrastu absorpcyjnego jest zwykły czarno-biały film fotograficzny, w którym obraz na ekranie zależy od ilości nieprzeźroczystego srebra utrwalonego w kliszy. W przypadku mikroskopu elektronowego, wiązka elektronów przechodząc przez cienką folię ulega absorpcji tym silniej, im grubszy jest preparat i im więcej zawiera pierwiastków ciężkich. Dlatego też, wydzielenia fazy zawierającej miedź (ciężki pierwiastek) w osnowie aluminium (lekki pierwiastek) są znacznie ciemniejsze niż sąsiednia osnowa, pomimo że grubość folii jest taka sama. Dla przykładu, na rys. 8c i 8c pokazano wydzielenia widoczne przede wszystkim dzięki kontrastowi absorpcyjnemu.

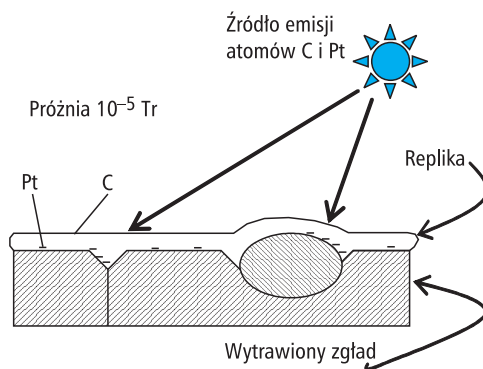
## 5.2. Repliki

Repliki są preparatami wykonanymi z innego materiału niż materiał badany. Chcąc odwzorować kształt powierzchni dowolnego obiektu, można pokryć go cienką warstwą innego materiału, na przykład cienkiej warstwy węgla. Po delikatnym zdjęciu tej warstwy uzyskujemy preparat zwany *repliką węglową*. Repliki mogą być wykonywane bezpośrednio z powierzchni badanej próbki (*repliki bezpośrednie*) lub pośrednio, przez wstępne wykonanie plastikowego odcisku powierzchni i wykonanie repliki węglowej z tak uzyskanego obrazu powierzchni próbki (*repliki pośrednie*).

Ze względu na rodzaj użytego materiału i sposób przygotowania repliki wyróżnia się między innymi:

- repliki węglowe,
- repliki tlenkowe,
- repliki węglowe cieniowane,
- repliki ekstrakcyjne jednostronne,
- repliki ekstrakcyjne dwustronne.

Powierzchnia materiału, z której zostanie wykonana replika musi być odpowiednio przygotowana. Jeśli na przykład przygotowujemy obraz topografii zglądu metalograficznego, wypolerowaną próbkę należy wytrawić delikatnie odczynnikiem ujawniającym strukturę materiału, np. gra-



Rys. 9. Schemat wykonania repliki węglowej cieniowanej

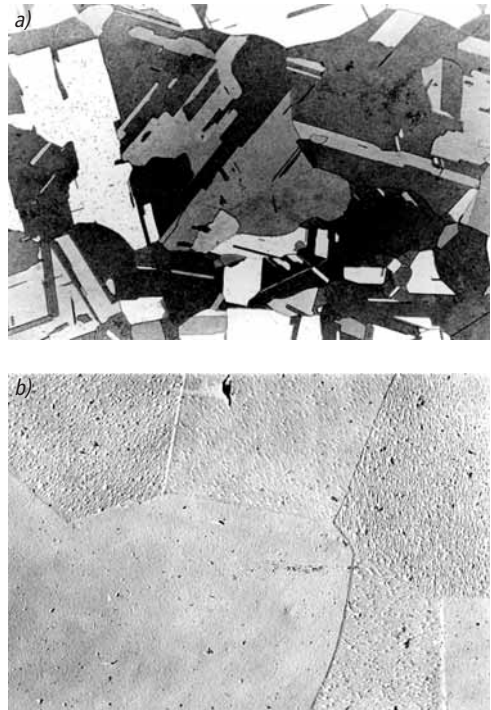
nice ziaren, wydzielenia itp. Następnie umieszcza się próbkę w napyłarce, w której napyła się cienką warstwą węgla na powierzchnię próbki. W czasie napyłania w warunkach wysokiej próżni, źródłem emitowanych atomów jest niewielka elektroda węglowa rozgrzana do temperatury blisko 2000°C. Wskutek sublimacji atomów węgla z elektrody i osadzania się ich na zimnych przedmiotach w komorze próżniowej również powierzchnia próbki zostaje równomiernie pokryta węglem. W celu zwiększenia kontrastu repliki, bardzo często wykonuje się tzw. *repliki cieniowane*. W tym przypadku, na elektrodę grafitową dodatkowo nakłada się niewielki kawałek platyny lub innego ciężkiego metalu, który podczas rozgrzewania elektrody odparowuje i osadza się na powierzchni próbki razem z węglem (rys. 9). Replikę zdejmując się rozpuszczając delikatnie próbkę w odpowiednim roztworze chemicznym. Następnie, po przepłukaniu, replikę wyjmując się na siateczce preparatowej, suszy i mocuje w uchwycie mikroskopu.

Atomy ciężkiego metalu (Pt, Cr) charakteryzują się małą ruchliwością powierzchniową, zatem gęściej pokrywają płaszczyzny ustawione prostopadle do kierunku ich emisji z elektrody, a znacznie mniej atomów pokrywa pozostałe części powierzchni próbki. Ponieważ atomy metalu ciężkiego znacznie silniej pochłaniają elektrony niż warstwa węgla, w miejscach zagęszczenia ciężkich atomów uzyskuje się

ciemniejszy obraz. Dla przypadkowego obserwatora, obraz repliki cieniowanej widoczny na ekranie mikroskopu przypomina nieco górzysty teren oświetlony popołudniowym słońcem. Mówimy, że obraz powstaje wskutek **kontrastu absorpcyjnego**.

Na rys. 10a pokazano obraz wytrawionej powierzchni próbki miedzi widoczny pod mikroskopem metalograficznym w świetle odbitym od powierzchni zglądu metalograficznego. Widoczne są poszczególne ziarna o różnym stopniu szarości. Na sąsiednim rysunku (rys. 10b) widoczny jest obraz repliki cieniowanej platyną pokazujący tę samą próbkę w czasie obserwacji za pomocą mikroskopu elektronowego (uwaga: większe powiększenie!). Poszczególne ziarna widoczne na rys. 10a różnią się stopniem szarości, który wynika z intensywności rozpraszania światła na powierzchni wytrawionych ziaren. Na obrazie repliki widać, że powierzchnia poszczególnych ziaren została wytrawiona w różny sposób, zależnie od orientacji krystalograficznej każdego z ziaren. Gładka powierzchnia silnie odbija światło i w mikroskopie optycznym takie ziarno jest widoczne jako jasny obszar. „Chropowatość” powierzchni innego ziarna wywoła rozproszenie odbitego światła i takie ziarno w mikroskopie metalograficznym będzie widoczne jako ciemne.

*Repliki pośrednie* wykonuje się w podobny sposób jak opisano poprzednio, z tą jednak różnicą, że wstępny obraz topografii powierzchni próbki uzyskuje się wykonując najpierw odcisk w materiale plastycznym. Na przykład, wytrawiony zgląd metalograficzny przykrywa się cienką warstwą plastycznego, np. Triafolu zwilżonego octanem metylu. Galaretowatą plastyczną masę nakłada się na powierzchnię próbki. Po wyschnięciu, zestaloną masę można łatwo zdjąć z powierzchni próbki i otrzymać odcisk powierzchni. Następnie, powierzchnię plastikowego odcisku napyla się węglem i platyną w napyłarce. Po rozpuszczeniu Triafolu w rozpuszczalniku, cienką błonkę węgla trzeba delikatnie wyłowić



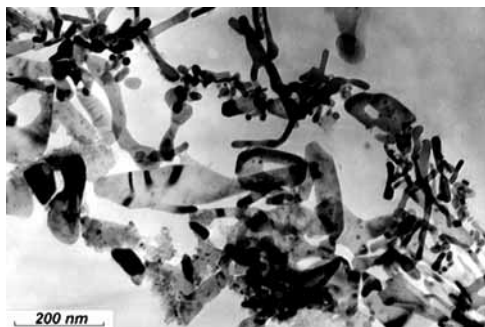
Rys. 10. Struktura miedzi widoczna pod mikroskopem optycznym (a) oraz replika węglowa cieniowana platyną (b) – obraz topografii powierzchni wytrawionej próbki miedzi obserwowany pod mikroskopem elektronowym

z cieczy na siateczką preparatową i po wysuszeniu wraz z siateczką można umieścić ją w mikroskopie.

*Repliki ekstrakcyjne* wykonuje się w celu analizy wydzielen, które można selektywnie wytrawić przy powierzchni próbki. Wystające z powierzchni wytrawionego zglądu wydzielenia, przyczepiają się do napyłonej próżniowo błonki węglowej. Następnie konieczne jest umiejętne rozpuszczenie osnowy podłoża próbki tak, aby rozpuszczając osnowę nie rozpuścić wydzielen. Cząstki wydzielen powinny zostać przyczepione do repliki. W tym przypadku bardzo ważny jest właściwy dobór odczynnika, który rozpuszczając osnowę próbki nie może oddziaływać chemicznie na wydzielenia.

*Repliki ekstrakcyjne dwustronne* są bardzo użytecznymi preparatami stosowanymi przy ocenie wielkości, kształtu wydzielen i innych cząsteczek oraz analizie ich składu chemicznego i budowy krystalicznej. Pro-





Rys. 11. Obraz repliki ekstrakcyjnej uzyskanej ze stali niskostopowej. Widoczne są wyekstrahowane cząstki węglików na cienkiej błonie węglowej

ces przygotowania replik rozpoczyna się od wykonania cienkiej folii, najlepiej przez elektrolityczne ścienianie cienkiej płytki materiału bezpośrednio w naczyniu z elektrolitem. Uzyskaną cienką folię napyla się następnie węglem w napyłarce z obu stron. Po delikatnym rozpuszczeniu osnowy stopu w odpowiednim roztworze chemicznym, pomiędzy zewnętrznymi warstewkami węgla pozostają nierozpuszczone cząsteczki wydzielań. Replikę następnie wyjmuje się z roztworu na siateczce preparatowej, płucze i suszy.

Na rys. 11 pokazano przykład repliki ekstrakcyjnej uzyskanej z próbki stali niskostopowej, w której znajdowały się stosunkowo duże węgliki tytanu, chromu i niobu. Cienką folię, pokrytą obustronnie węglem, rozpuszczano w roztworze wody bromowej przez kilka godzin. Osnowa uległa rozpuszczeniu, a między warstewkami węgla pozostały węgliki, które są odporne chemicznie na działanie wody bromowej.

Repliki tlenkowe są jedną z najstarszych metod wytwarzania preparatów do badań elektronomikroskopowych. Wykonuje się je przez utlenienie powierzchniowe badanego materiału i selektywne rozpuszczenie podłoża w roztworze o odpowiednim składzie chemicznym. Cienka warstewka kruchego tlenku musi być na tyle gruba, aby nie rozsypać się przy montowaniu w uchwycie preparatowym, ale też musi być dostatecznie cienka, aby być przezroczystą dla wiązki elektronów. Repliki tlen-

kowe są obecnie rzadko stosowaną metodą uzyskiwania informacji o strukturze materiałów.

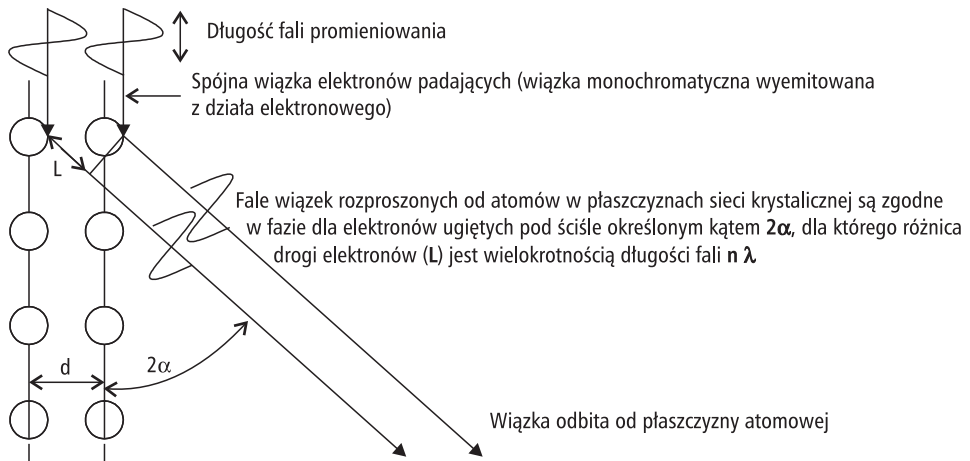
## 6. Dyfrakcja elektronów

Strukturę materiałów krystalicznych można analizować za pomocą mikroskopu elektronowego wykorzystując metody dyfrakcyjne. Jedną z najważniejszych metod badań struktury krystalicznej jest oparta na wykorzystaniu efektu dyfrakcji elektronów na płaszczyznach atomowych kryształu. Wśród kilku sposobów tworzenia obrazu dyfrakcyjnego, najczęściej wykorzystywana jest dyfrakcja punktowa.

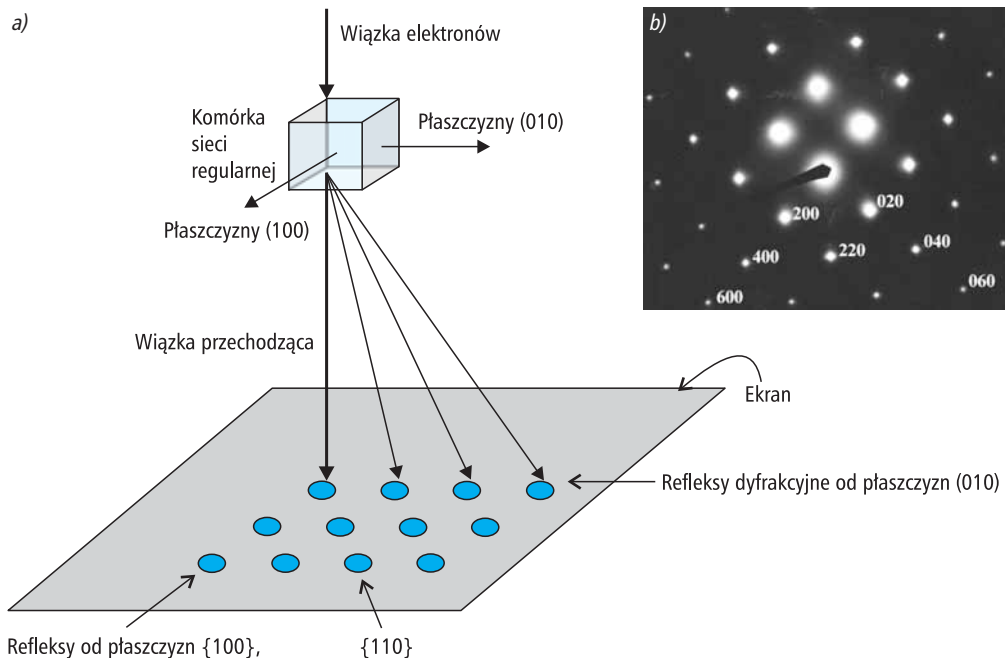
Utworzenie punktu dyfrakcyjnego jest wynikiem rozproszenia elektronów na atomach znajdujących się w węzłach sieci kryształu. Elektrony przyśpieszone wysokim napięciem, np. 200 kV, posiadają jednakową energię, (200 keV) co oznacza, że wiązka przyśpieszonych elektronów ma ściśle określoną długość fali (promieniowanie monochromatyczne). Tor takiego elektronu, który przelatuje w pobliżu jądra atomu, ulega zakrzywieniu pod wpływem oddziaływania elektrostatycznego między dodatnim ładunkiem jądra a ujemnym ładunkiem elektronu.

Kierunek ruchu elektronu zmienia się tym silniej im bliżej jądra przeleci elektron. Mówimy wtedy o rozproszeniu sprężystym, w którym energia elektronu praktycznie nie ulega zmianie i porusza się on z taką samą prędkością jak wcześniej. Rozproszenie elektronów od atomów uporządkowanych w sieci krystalicznej, powoduje, zatem powstanie fali spójnego promieniowania rozproszonego w różnych kierunkach od *centrów rozpraszania*, którymi są poszczególne atomy w sieci krystalicznej. W szczególnych warunkach wiązka rozproszona może ulec wzmocnieniu powodując powstanie punktowych refleksów na ekranie mikroskopu. Punkty dyfrakcyjne powstają w określonej odległości od środka ekranu, zależnej od długości fali promieniowania, rodzaju sieci i odległości między płaszczyznami atomowymi.





Rys. 12. Schemat warunku rozproszenia elektronów na atomach leżących na płaszczyznach krystalograficznych o odległości międzypłaszczyznowej „ $d$ ”, równoległych do kierunku padania wiązki elektronów, przy którym następuje wzmocnienie wiązki ugiętej



Rys. 13. Schemat geometryczny (a) tworzenia się dyfraktogramu punkowego przy przejściu wiązki elektronów wzdłuż osi pasa krystalograficznego  $\langle 001 \rangle$  w sieci regularnej, oraz dyfraktogram (b) z pasa krystalograficznego  $\langle 001 \rangle$  obserwowany na ekranie mikroskopu – w przypadku miedzi (sieć A1)

Na rys. 12 i rys 13 pokazano schematycznie warunki wzmocnienia wiązki ugiętej promieniowania rozproszonego od atomów na płaszczyznach krystalograficznych znajdujących się w odległości „ $d$ ”. Płaszczyzny

atomowe są ustawione równolegle do kierunku padania wiązki (wzdłuż osi mikroskopu). Fala rozproszona od poszczególnych atomów jest w tej samej fazie tylko wtedy, gdy spełniony jest warunek:  $n\lambda = 2d \sin\alpha$ ,

gdzie  $2\alpha$  – kąt odchylenia wiązki wzmocnionej,  $n\lambda$  – wielokrotność długości fali ( $n = 1, 2, 3\dots$ ). Wiązka ugięta ulega wówczas wzmocnieniu i na ekranie powstaje refleks (jasny punkt). Przy innej wartości kąta,  $\alpha$  nie będącej wielokrotnością wartości  $2\alpha$  nie nastąpi wzmocnienie wiązki.

Dla każdego typu sieci krystalograficznej rozproszenie następuje od atomów tworzących inny układ geometryczny. O pojawieniu się refleksu na ekranie decyduje wtedy nie tylko odległość między płaszczyznami, ale również układ atomów w sieci krystalicznej. Przykład obrazu dyfrakcyjnego pochodzącego od kryształu miedzi pokazano na rys. 13. Symbole liczbowe w nawiasach, które przypisano płaszczyznom kryształu, są *wskaznikami Millero wskazanymi*, którymi posługujemy się w opisie krystalograficznym.

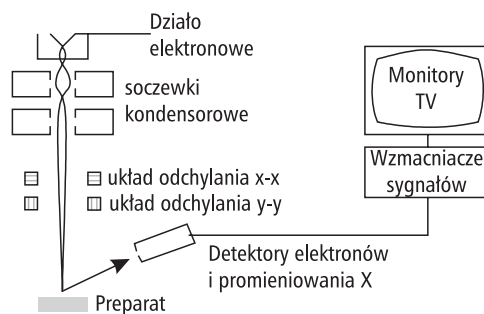
Dyfraktogramy najczęściej są wykorzystywane do identyfikacji rodzaju sieci krystalicznej i oceny orientacji krystalograficznej badanego ziarna, czyli ułożenia sieci krystalicznej względem kierunku padania wiązki elektronów.

## 7. Mikroskopia skaningowa

Mikroskop skaningowy należy do grupy mikroskopów elektronowych, w których wiązka elektronów wytwarzana jest w podobny sposób, jak opisano w poprzednim rozdziale. Podobny jest również układ próżniowy, działający tak jak w większości mikroskopów elektronowych. W odróżnieniu od prześwietleniowej mikroskopii elektronowej, za pomocą mikroskopu skaningowego można badać preparaty o dowolnej grubości. Wymiary preparatu są ograniczone wyłącznie wymiarami komory, w której umieszcza się próbkę. Na przykład, badanym obiektem może być zwykły zgład metalograficzny. Wiązka elektronów mikroskopie skaningowym, skupiona przez układ soczewek kondensorowych na preparacie, nie jest jednak nieruchoma tak jak w mikroskopii prześwietleniowej. Na drodze wiązki elektronów znajdują się elektromagnesy odchylające wiązkę w kierunku  $X-X$  i w kie-

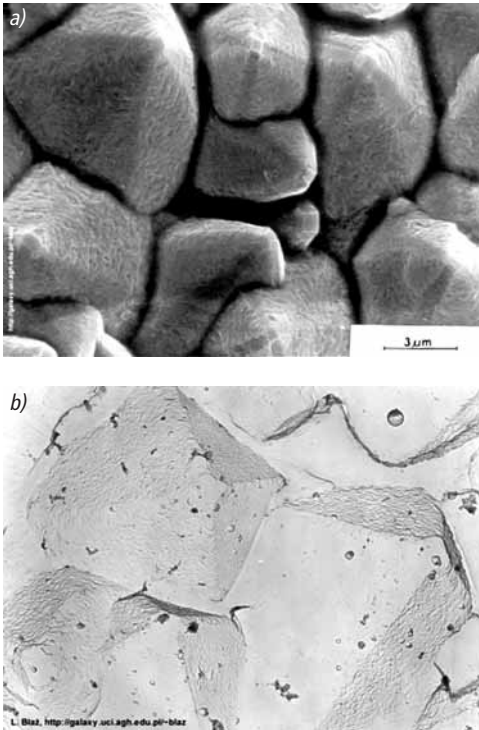
runku do niego prostopadłym,  $Y-Y$ . Wiązka elektronów o średnicy  $0,1-1\ \mu\text{m}$  przemieszcza się szybko po powierzchni preparatu podobnie jak plamka tworząca obraz na ekranie telewizora. Jednak jej ruch po powierzchni próbki jest ograniczony do bardzo małych odległości  $X$  i  $Y$ .

Obok próbki znajduje się licznik elektronów odbitych od powierzchni próbki, które wpadając do niego powodują powstanie sygnału prądowego. Jeśli płaszczyzna próbki jest nachylona w stronę detektora, intensywność odbitej wiązki zarejestrowanej przez detektor jest duża. Jeśli elektrony padają na płaszczyznę niewidoczną od strony detektora, sygnał z detektora będzie równy zeru. Sygnał jest wzmacniany elektronicznie i przesyłany do monitora TV, w którym intensywność świecenia plamki na ekranie jest proporcjonalna do sygnału z detektora, a więc do lokalnego nachylenia powierzchni próbki. Na monitorze tworzy się obraz odpowiadający topografii powierzchni, od której zostały odbite elektrony.



Rys. 14. Uproszczony schemat działania mikroskopu skaningowego

Plamka na monitorze TV przesuwana jest z taką samą częstotliwością, jak wiązka elektronów po powierzchni próbki, dzięki czemu uzyskujemy powiększenie obrazu, które jest równe stosunkowi szerokości ekranu monitora do szerokości pola, po którym przebiega wiązka skanująca powierzchnię próbki. Wielkość powiększenia można zmienić zmniejszając lub zwiększając odchylenie wiązki biegnącej po powierzchni próbki w kierunku  $X$  i  $Y$ .



Rys. 15. Obraz powierzchni osadu katodowego miedzi widoczny w mikroskopie skaningowym (a) oraz – dla porównania – ta sama próbka pokazana jako obraz repliki węglowej cieniowanej platyną, oglądanej za pomocą elektronowego mikroskopu prześwietleniowego (b)

Zdolność rozdzielcza mikroskopu zależy przede wszystkim od średnicy wiązki: im mniejsza wiązka, tym większą uzyskuje się rozdzielczość obrazu. Na ogół jednak, powiększenia uzyskiwane za pomocą mikroskopu skaningowego nie przekraczają kilkudziesięciu tysięcy razy. W nowoczesnych mikroskopach skaningowych uzyskuje się powiększenia nawet kilkaset tysięcy razy, ale i tak zdolność rozdzielcza jest mniejsza niż w mikroskopii prześwietleniowej.

Na rys. 15a pokazano dla przykładu powierzchnię osadu miedzi, utworzonego na katodzie podczas elektrolizy z roztworu wodnego soli miedzi, obserwowaną za pomocą mikroskopu skaningowego. Powierzchnię tego samego osadu można również obserwować za pomocą mikroskopu prześwietleniowego stosując replikę węglową cieniowaną (rys. 15b).

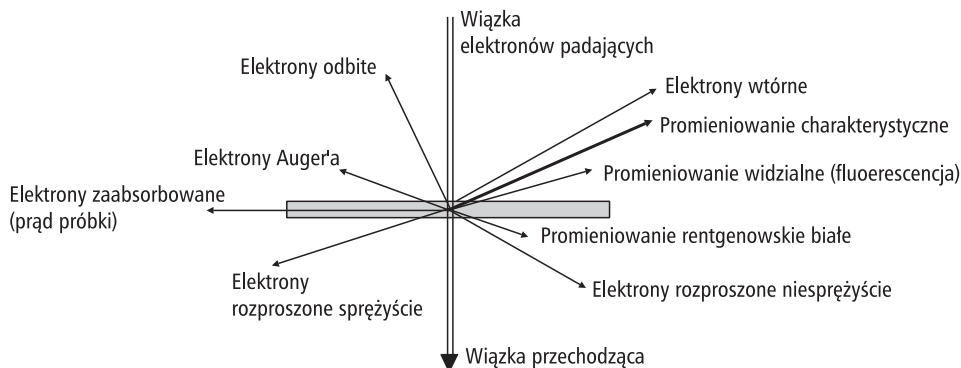
Wiązka elektronów padających na powierzchnię próbki w mikroskopie skaningowym powoduje nie tylko odbicie elektronów. Część elektronów zostaje pochłonięta. Utworzony w ten sposób sygnał prądowy może być również wykorzystany do tworzenia obrazu elektronów pochłoniętych. Obraz tworzy się na monitorze TV tak samo jak w poprzednim przypadku dla elektronów odbitych, z tym jednak, że intensywność świecenia plamki na monitorze jest związana z wartością prądu wiązki pochłoniętej.

Padające na próbkę wysokoenergetyczne elektrony wybijają z atomów także elektrony wtórne. Badanie widma promieniowania wtórnego, dyfrakcji elektronów wtórnych i odbitych dostarczają ciekawych informacji m.in. o strukturze krystalograficznej materiału. Każdy z tych efektów można wykorzystać do oceny powierzchni i struktury preparatu.

Najcenniejszym efektem oddziaływania wiązki elektronów z próbką jest emisja promieniowania charakterystycznego pierwiastków. Analiza widmowa promieniowania umożliwi ocenę ilości, rodzaju i rozkładu pierwiastków na skanowanej powierzchni próbki. Licznik, wychwytyjący promieniowanie z powierzchni próbki, przekazuje sygnał do układu elektronicznego. Tam sygnał jest analizowany i jeśli wiązka natrafia na skupisko atomów jakiegoś pierwiastka, plamka w monitorze TV rozjaśnia się tworząc obraz rozkładu pierwiastka na powierzchni próbki. W efekcie można otrzymać obrazy rozkładu wybranych pierwiastków na skanowanej powierzchni materiału. Z tego powodu, mikroskop skaningowy, posiadający system detekcji promieniowania charakterystycznego pierwiastków nazywa się mikroanalizatorem rentgenowskim.

## 8. Prześwietleniowa mikroskopia skaningowa

Tworzenia obrazu w prześwietleniowym skaningowym mikroskopie elektronowym (PSME) polega na połączeniu prześwietleniowej mikroskopii elektronowej ze skano-



Rys. 16. Efekty oddziaływania wiązki elektronowej z preparatem w skaningowym prześwietleniowym mikroskopie elektronowym (cienka folia)

waniem powierzchni cienkiej folii podobnie jak w mikroskopii skaningowej. Różnica między PSME a mikroskopią skaningową jest zatem związana z rodzajem obserwowanego preparatu. Uderzenie wiązki elektronów w próbkę, podobnie jak w poprzednio opisanym mikroskopie skaningowym, powoduje kilka charakterystycznych efektów, które wyszczególniono na rys. 16. Każdy z tych efektów może być wykorzystany do tworzenia obrazu. Obok próbki znajduje się detektor promieniowania charakterystycznego, który pozwala mierzyć nawet bardzo małe promieniowanie wywołane uderzeniem wiązki elektronów w badany materiał. Analiza promieniowania jest wykorzystywana do oceny rodzaju i ilości pierwiastków znajdujących się w próbce. Mówimy wtedy o badaniach za pomocą *analitycznej prześwietlenia mikroskopii elektronowej*.

Do najczęściej wykorzystywanych sygnałów w analitycznej mikroskopii elektronowej należą:

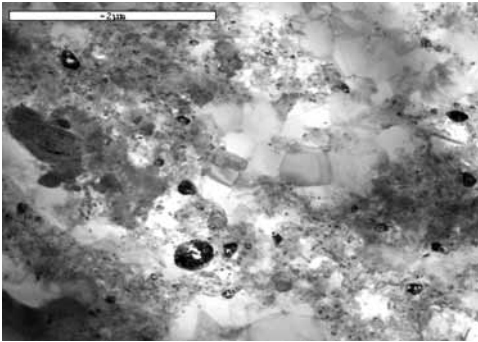
- sygnał pochodzący od elektronów wtórnych,
- elektronów rozproszonych,
- charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie.

W specjalistycznych analitycznych mikroskopach elektronowych wykorzystuje się jeszcze kilka innych efektów oddziaływania wiązki elektronów z badanym materiałem, z którymi można zapoznać się przeglądając literaturę fachową. W dalszej

części opracowania przedstawione zostaną jedynie wybrane zagadnienia dotyczące praktycznego wykorzystania analizy elektronomikroskopowej.

Jak wspomniano, elektrony padające na próbkę ulegają częściowej absorpcji w materiale próbki. Stopień absorpcji wiązki w materiale próbki, jak również intensywność rozproszenia elektronów, zależą od rodzaju pierwiastka znajdującego się w miejscu uderzenia wiązki. Tak więc, wiązka elektronów w metodzie PSME, przechodząc przez cząsteczkę zawierającą pierwiastki ciężkie, ulegnie silnemu rozproszeniu, ale też intensywność absorpcji przy przechodzeniu przez obszar wypełniony ciężkimi pierwiastkami będzie silniejsza niż dla pierwiastków lekkich. Detektor elektronów rozproszonych zarejestruje wówczas sygnał, którego intensywność będzie odwrotnie proporcjonalna do ilości pierwiastków ciężkich znajdujących się w badanym obszarze folii. Dla przykładu, na rys. 17 pokazano kompozyt zawierający cząsteczki tlenku wolframu i ołowiu (metale ciężkie) w osnowie aluminium (metal lekki). Na obrazie PSME tło osnowy jest jasne, a cząsteczki ciemne. Mówimy wtedy, że obraz tworzony jest podobnie jak w przypadku kontrastu absorpcyjnego, który wywołany jest intensywniejszą absorpcją elektronów przez cięższe pierwiastki.

Rozproszenie elektronów w próbce zależy również od ułożenia płaszczyzn krystalolo-

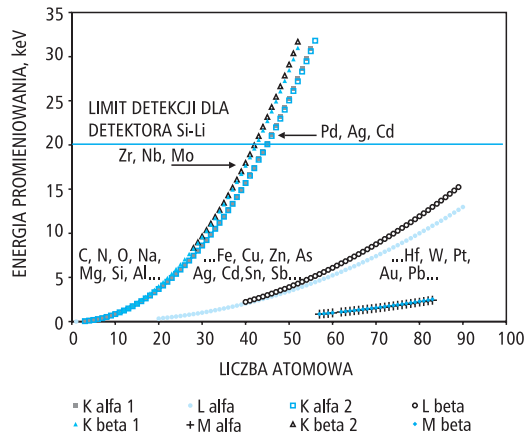


Rys. 17. Obraz struktury kompozytu Al-WO<sub>3</sub>-SnO uzyskanego przez mechaniczne łączenie składników, prasowanie i wyciskanie w podwyższonej temperaturze (obraz PSME)

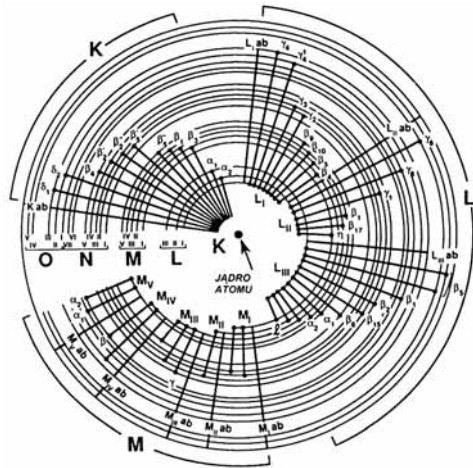
graficznych w badanym obszarze kryształu (ziarna). Wskutek kontrastu dyfrakcyjnego można w strukturze metalu obserwować na przykład granice ziaren i układy dyslokacji, podobnie jak w prześwietleniowej mikroskopii elektronowej. Kontrast dyfrakcyjny w PSME jest jednak znacznie słabszy niż kontrast absorpcyjny.

Wiązka wysokoenergetycznych elektronów uderzających w cienką folię powoduje również wzbudzenie atomów i wysyłanie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Każdy pierwiastek emituje promieniowanie charakterystyczne, którego energia (długość fali) zależy od liczby atomowej pierwiastka.

**Jak powstaje promieniowanie charakterystyczne?** Odpowiedzi należy szukać w budowie atomowej pierwiastków. W uproszczeniu można powiedzieć, że każdy atom składa się z jądra o ładunku dodatnim i elektronów o ładunku ujemnym, krążących po orbitach wokół jądra. Im wyższa orbita, tym większa energia krążących po niej elektronów. Schemat budowy atomu pokazano na rys. 19. Najniższą energię mają elektrony na orbicie K, najbliższej jądra atomu. Na wyższych orbitach krążą elektrony o coraz większej energii, ale nieznacznie różnej dla każdego z elektronów na danej orbicie. Wysokoenergetyczny elektron wyrzucony z dużą prędkością z działa elektronowego może zderzyć się



Rys. 18. Zależność energii promieniowania charakterystycznego od liczby atomowej pierwiastków



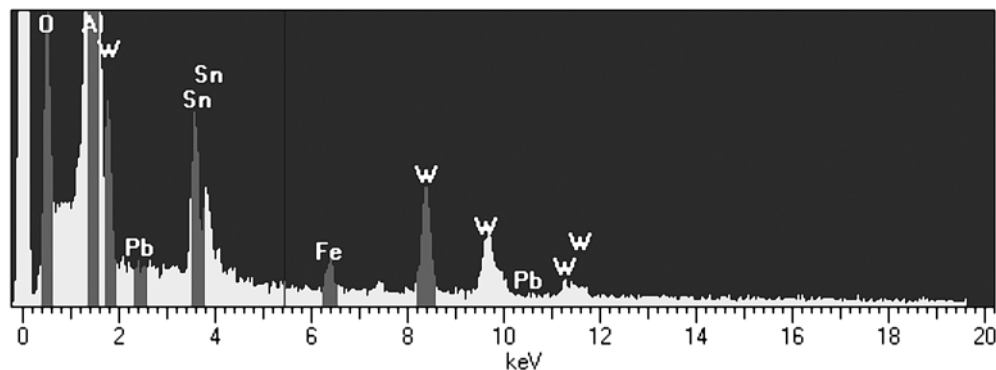
Rys. 19. Schemat budowy atomu, na którym zaznaczono możliwe przeskoki elektronów pomiędzy orbitami powodujące powstawanie serii promieniowania charakterystycznego [1]

z jednym elektronów znajdujących się na orbicie K, powodując wyrzucenie elektronu w przestrzeń poza atomem. Brak elektronu na jednej z orbit oznacza, że atom znajduje się w *stanie wzbudzenia* i musi uzupełnić swój stan energetyczny. Następuje niemal natychmiast uzupełnienie luki energetycznej przez inny elektron z wyższej orbity (L, M...), który przechodzi na orbitę K. Przeskakując na orbitę o niższym poziomie energetycznym, elektron musi „odać” część swojej zbyt dużej ener-



Full scale = 3 cps

Cursor: 5.4475 keV



Rys. 20. Przykład histogramu rozkładu energii widma rentgenowskiego uzyskanego podczas analizy kompozytu Al-PbO-WO<sub>3</sub>. Kolorem czerwonym zaznaczono zakresy energii widma stosowane do oceny ilości pierwiastków: O, Al, W, Pb, Sn, Fe

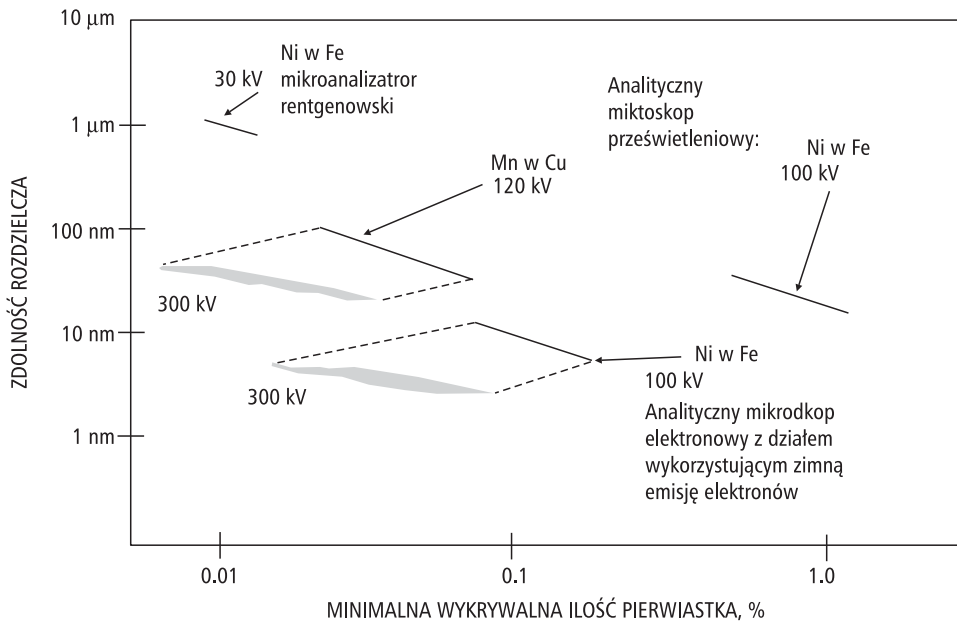
gii, aby dopasować ją do poziomu obowiązującego na orbicie  $K$ . Właśnie ta różnica energii pomiędzy pierwotną orbitą elektronu a jego nowym poziomem energii na orbicie  $K$  zostaje wypromieniowana w przestrzeń jako kwant energii promieniowania charakterystycznego. Jeśli przeskok elektronu z wyższej orbity następuje na orbitę  $K$ , dostajemy promieniowanie charakterystyczne serii  $K$  ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  itd.). Przeskok atomu z wyższych orbit na drugą orbitę oznaczoną  $L$ , powoduje powstanie serii promieniowania charakterystycznego typu  $L$  ( $L_{\alpha 1}$ ,  $L_{\alpha 2}$ ,  $L_{\beta 1}$ ,  $L_{\beta 2}$  itd.). Przeskok atomu z wyższych orbit na trzecią orbitę  $M$ , powoduje powstanie serii promieniowania charakterystycznego typu  $M$  ( $M_{\alpha 1}$ ,  $M_{\alpha 2}$ ,  $M_{\beta 1}$ ,  $M_{\beta 2}$ , itd.), którego energia jest mniejsza niż dla serii  $K$ . Wyższe serie promieniowania –  $L$  i  $M$  – są oczywiście emitowane tylko przez te atomy, w których elektrony znajdują się na wystarczająco wysokich orbitach (obsadzone są odpowiednio wysokie poziomy energetyczne), a więc w przypadku pierwiastków o dostatecznie wysokiej liczbie atomowej (zobacz: rys. 18).

Promieniowanie charakterystyczne emitowane z próbki odbierane jest przez detektor, który przetwarza każdy kwant promieniowania na impuls elektryczny z szybkością wielu tysięcy zliczeń na sekundę.

Prąd każdego oddzielnego impulsu, zmierzony przez szybki układ elektroniczny, jest bezpośrednio przeliczany na energię każdego pojedynczego kwantu. Program komputerowy oblicza następnie ilość kwantów o danej energii i tworzy histogram rozkładu energii, czyli wykres pokazujący ilość zliczanych fotonów o energii zaznaczonej na osi odciętych (rys. 20). Wzrost liczby atomowej powoduje przesunięcie pików na histogramie w stronę coraz to większych wartości energii zgodnie z zależnością pokazaną na rys. 18.

Analiza energetyczna widma promieniowania rentgenowskiego pozwala określić nie tylko rodzaj pierwiastków, ale również ich ilość. Ilość danego pierwiastka, który znajduje się w badanej objętości próbki jest w przybliżeniu proporcjonalna do wielkości pików promieniowania charakterystycznego. Mierząc zatem pole pików (ilość zliczeń na histogramie w danym zakresie energii), można obliczyć stężenie pierwiastka znajdującego się w badanej próbce.

Nowoczesne analityczne mikroskopy elektronowe pozwalają analizować niemal wszystkie pierwiastki oprócz wodoru, helu, litu i berylu. Dokładność analizy składu chemicznego zależy jednak od rodzaju preparatu i liczby atomowej badanych pier-



Rys. 21. Możliwości badawcze analitycznych mikroskopów elektronowych w zakresie dokładności analizy składu chemicznego [1]

wiastków, średnicy i energii wiązki elektro-  
nowej, możliwości mikroskopu i rodzaju  
stosowanego detektora.

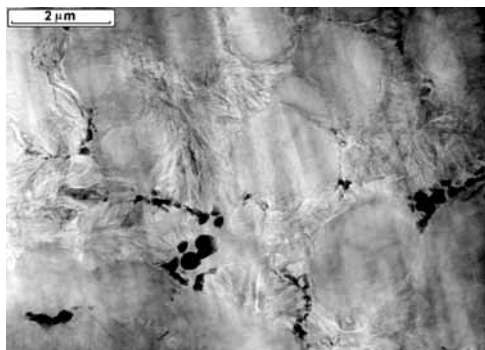
Na rys. 21 pokazano graficznie możliwości  
nowoczesnych mikroskopów analitycz-  
nych w zakresie analizy składu chemicz-  
nego. Na osi rzędnych zaznaczono minimalną  
ilość pierwiastka, którą można określić me-  
todą analizy widma energetycznego pro-  
mieniowania rentgenowskiego, a na osi od-  
ciętych zaznaczono zdolność rozdzielczą  
metody. Pod pojęciem zdolności rozdziel-  
czej należy w tym przypadku rozumieć mi-  
nimalne wielkości cząsteczek zbudowanych  
z danego pierwiastka, które można rozróż-  
nić przy analizie składu chemicznego. W  
prześwietleniowej mikroskopii elektro-  
nowej zdolność rozdzielcza analizy jest  
w przybliżeniu równa średnicy wiązki ele-  
ktronów skierowanych na cienki preparat.

Zaletą metody analizy w mikroskopie  
prześwietleniowym, jest możliwość uzyska-  
nia sygnału z bardzo małej objętości bada-  
nej próbki. Wiązka o średnicy 1 nm pobu-  
dza do emisji promieniowania atomy  
pierwiastków znajdujące się w objętości

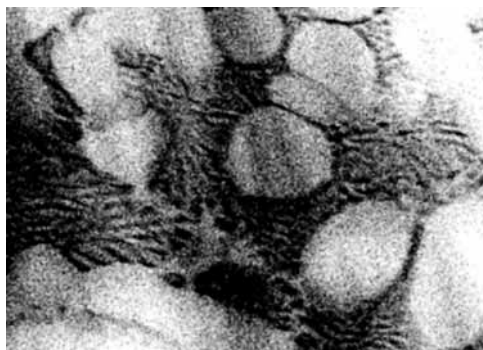
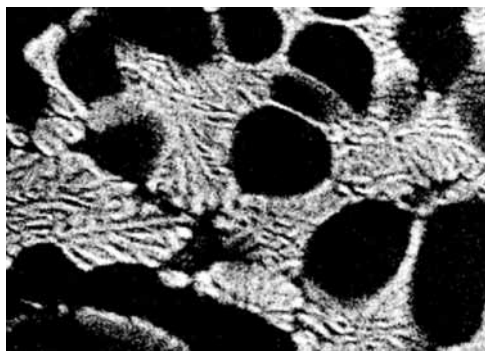
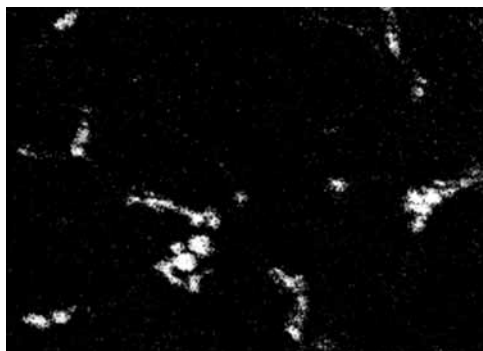
walca o średnicy 1 nm i objętości kilkudziesię-  
ciu nanometrów sześciennych (zależnie  
od grubości folii).

Dla porównania, w mikroskopie skanin-  
gowym wiązka o tej samej średnicy spowo-  
duje powstanie sygnału z objętości ok. 1000  
nm<sup>3</sup>. Powodem emisji promieniowania z tak  
dużej objętości próbki w mikroskopie ska-  
ningowym, jest znaczna głębokość wnikania  
wiązki w materiał i rozległe rozproszenie  
wiązki poza jej średnicę wyjściową. Natomi-  
ast w przypadku elektronowej mikroskopi-  
i prześwietleniowej, wiązka prawie wcale  
nie ulega rozproszeniu ze względu na małą  
grubość preparatu. Z tego powodu, w analitycz-  
nej prześwietleniowej mikroskopii elektro-  
nowej można prowadzić analizę czą-  
stek 100 razy mniejszych niż w tradycyjnym  
mikroskopie skaningowym.

Układy elektroniczne sterujące wiązką  
elektronów pozwalają na zarejestrowanie  
zarówno obrazu (PSME) cienkiej folii, jak  
również rozkładu pierwiastków na skano-  
wanej powierzchni preparatu. Tworzenie  
mapy rozkładu pierwiastków ma duże zna-  
czenie w praktycznej ocenie rozkładu wy-



PSME

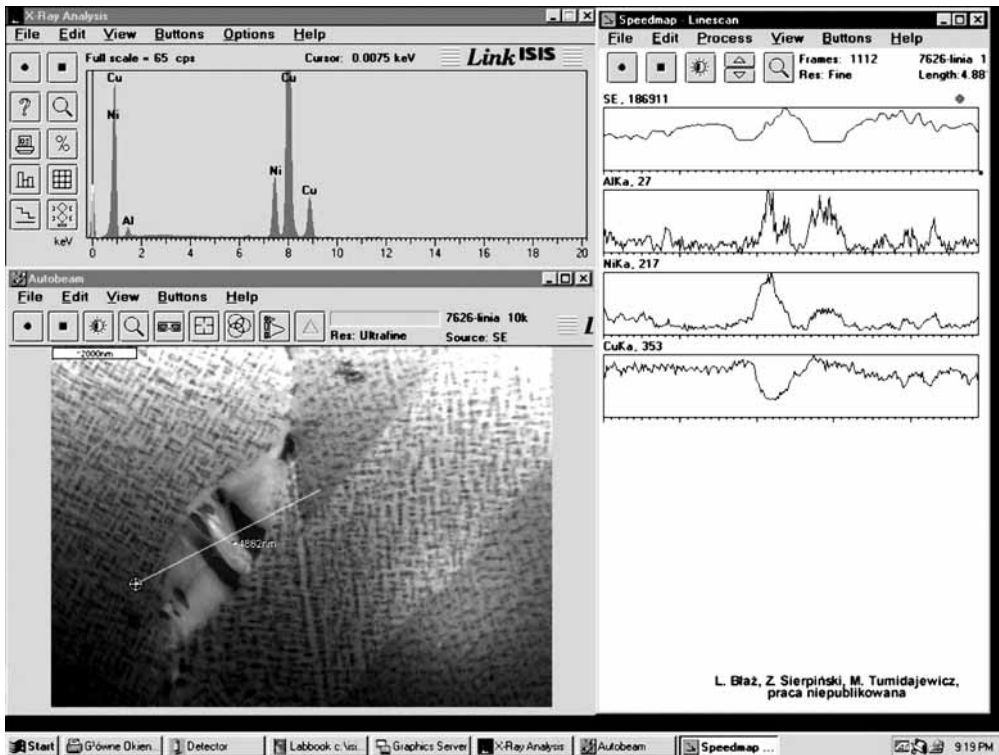
Al  $K\alpha$ Si  $K\alpha$ Fe  $K\alpha$ 

Rys. 22. Mapa rozkładu pierwiastków w szybko krystalizowanym stopie Al-11%Si: obraz PSME (SE), oraz rozkład pierwiastków Al, Si, Fe. Jasne obszary oznaczają obecność analizowanego pierwiastka w wydzieleniach widocznych na obrazie SE (powiększenie 12 000 x)

dzieleni i wtrąceń znajdujących się stopach. Na rys. 22 pokazano przykład analizy rozkładu pierwiastków w szybko krystalizowanym stopie AK11 (Al-12%Si). Ziarna aluminium i krzemu są bardzo trudne do rozróżnienia na obrazie PSME ze względu na małą różnicę kontrastu absorpcyjnego (lekkie pierwiastki o podobnym ciężarze atomowym). Widoczne są tylko ciemne wydzielenia fazy bogatej w żelazo (pierwiastek o względnie dużym ciężarze atomowym). O ile krzem i aluminium trudno rozróżnić na obrazie PSME, to bez trudności można je zidentyfikować na odpowiednich mapach promieniowania charakterystycznego aluminium i krzemu. Drobne składniki eutektyki krzemowo-aluminiowej byłyby zupełnie nierozróżnialne w czasie obserwacji za pomocą zwykłego mikroskopu skaningo-

wego ze względu na znacznie gorszą rozdzielczość tej metody.

Tworzenie mapy rozkładu pierwiastków jest długotrwałym procesem. Często analiza tego typu zajmuje nawet kilka godzin czasu. Znacznie szybszą metodą oceny rozkładu pierwiastków jest *analiza liniowa*. Wykonanie analizy zaczyna się od zarejestrowania obrazu PSME badanego obszaru próbki i naniesienie za pomocą programu komputerowego linii, wzdłuż której porusza się będzie wiązka elektronowa. Ruch wiązki wzdłuż linii jest sprzężony z ciągłym pomiarem intensywności promieniowania charakterystycznego danego pierwiastka. Wartość intensywności promieniowania zostaje zapisana w okienku o szerokości odpowiadającej długości linii zaznaczonej na obrazie próbki. Na rys. 23 pokazano dla



Rys. 23. Analiza liniowa rozkładu pierwiastków w starzonym stopie Cu-Ni-Al (widok ekranu monitora)

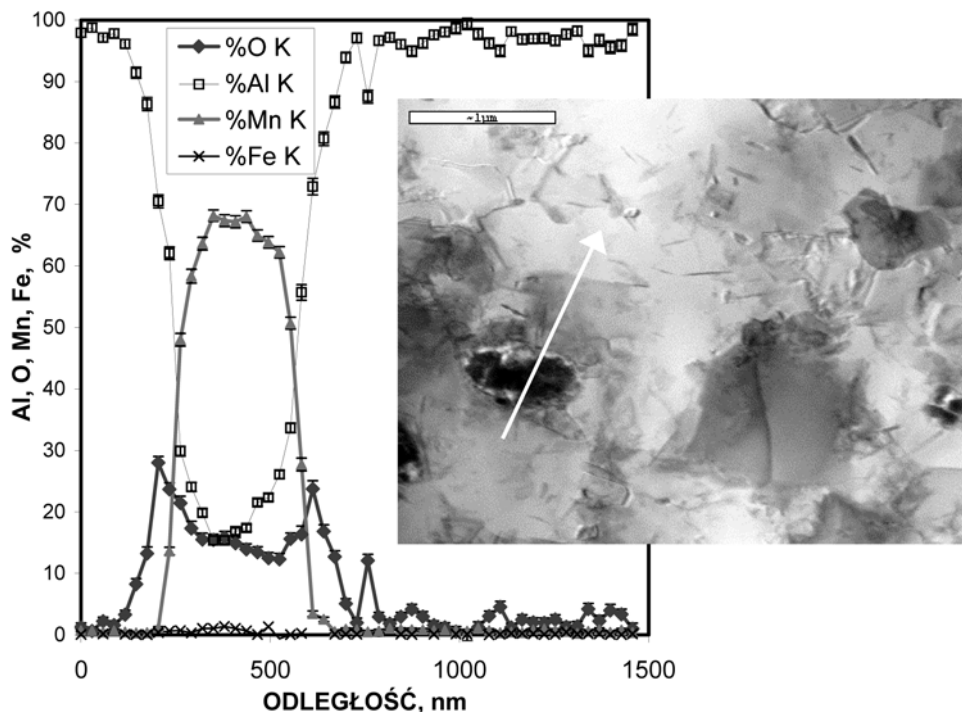
przykładu widok obrazu na monitorze komputera podczas analizy liniowej rozkładu pierwiastków w starzonym stopie typu miedzioniklu. Skanowanie wiązką elektronową prowadzono wzdłuż linii przechodzącej przez wydzielienia typu NiAl. Rozkład pierwiastków pokazany jest w okienkach po prawej stronie zdjęcia.

Najdokładniejsze rezultaty analizy ilościowej uzyskuje się stosując analizę punktową, czyli za pomocą wiązki elektronów skupionej w określonym miejscu preparatu. Analiza widma uzyskanego punktowo wiązką o średnicy 2 nm (0,000 002 mm) pozwala określić skład chemiczny wydzielienia o podobnych wymiarach.

Program komputerowy, zainstalowany w analitycznym mikroskopie elektronowym może również umożliwić automatyczną analizę punktową w kolejnych punktach rozłożonych wzdłuż linii lub siatki punktów na obrazie próbki. Przykład wyniku takiej analizy

pokazano na rys. 24. Analizę punktową wykonano automatycznie w 50 punktach wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie struktury kompozytu Al-WO<sub>3</sub>-Pb. Warto zwrócić uwagę na wymiary zaznaczone na osi odciętych, rodzaj analizowanych pierwiastków i wzbogacenie warstwy aluminium w pobliżu dużej cząsteczki WO<sub>3</sub>. W czasie wyżarzania próbki przed badaniem elektronomikroskopowym, tlenek wolframu uległ częściowej redukcji przez aluminium i w osnowie tworzyła się cienka warstewka tlenku aluminium wokół ziarna WO<sub>3</sub>. Uwolniony wolfram powoli zaczyna dyfundować do osnowy aluminiowej i tworzyć fazę międzymetaliczną WAl<sub>10</sub>.

Należy zaznaczyć, że zdolność rozdzielcza tej metody jest nieporównywalnie większa niż zwykłego mikroskopu skaningowego. W typowym mikroskopie skaningowym prawdopodobnie nie można byłoby poddać analizie nawet tak dużego wydzielienia WO<sub>3</sub>, jakie widoczne jest na rys. 24.



Rys. 24. Analiza punktowa składu chemicznego wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie PSME. Próbkę kompozytu Al-MnO<sub>2</sub> wyżarzono 24 godz. w temperaturze 873 K [2]

#### LITERATURA

- [1] D. B. Williams, C. B. Carter: Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 1996
- [1] L. Błaż, J. Kaneko, M. Sugamata: „Microstructural evolution in mechanically alloyed Al-heavy metal oxide composites” – Materials Chemistry and Physics 81 (2003) 387-389

prof. dr. hab. inż. **LUDWIK BŁAŻ**

Wydział Metali Nieżelaznych,  
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie