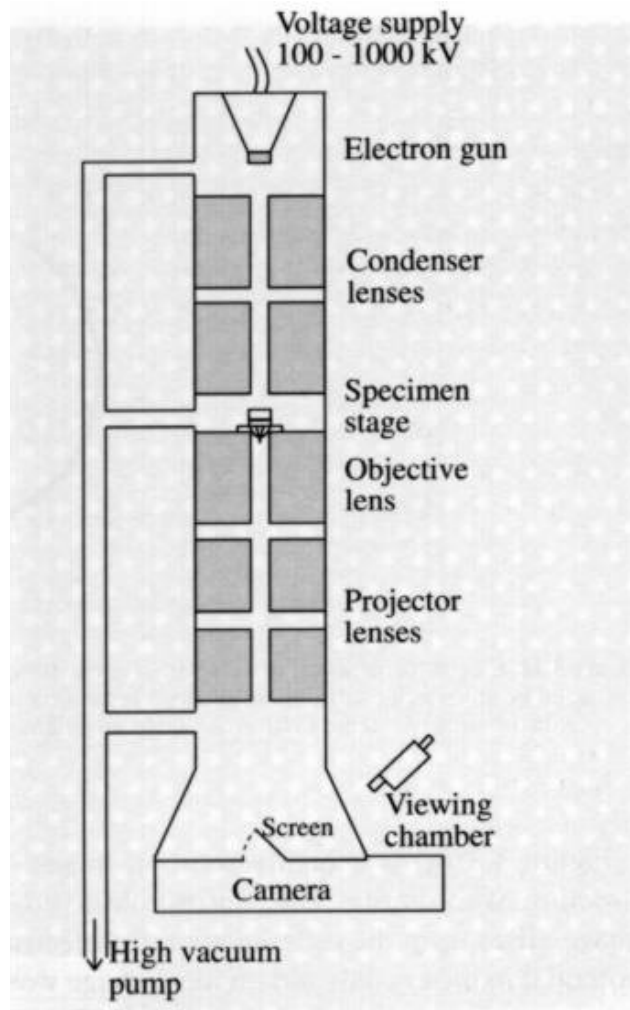


TRANSMISIJSKI ELEKTRONSKI MIKROSKOP - TEM

Princip mikroskopa

- delovni prostor s $p = 10^{-4}$ torr (sipanje in absorpcija snopa elektronov na plinu)
- ogrevan filament iz W kot vir elektronov – paralelen elektronski snop
- pospeševanje v električnem polju z $U = 100 - 400$ kV
- el.mag.leče in kondenzorske zaslonke za fokusiranje in omejitev snopa
- na kristalu se snop delno absorbira (zmanjšanje amplitude) \Rightarrow slika vzorca
- presevalne (in uklonjene) žarke objektna leča zbere v zadnji goriščni ravnini
- slika na fluorescentnem zaslonu, filmu ali rekorderju
- s povečavo narašča moč snopa
- povečave: nekaj 100 000x

Slika: slika TEM



Priprava vzorca

- dovolj tanek, prah: $d \leq 100 \text{ nm}$
- nanos na film (kolodija, ogljik) na kovinski žici
- replika za debele vzorce (tanka plast Si, C, Pt-C). Senčenje s težko kovino (Au).

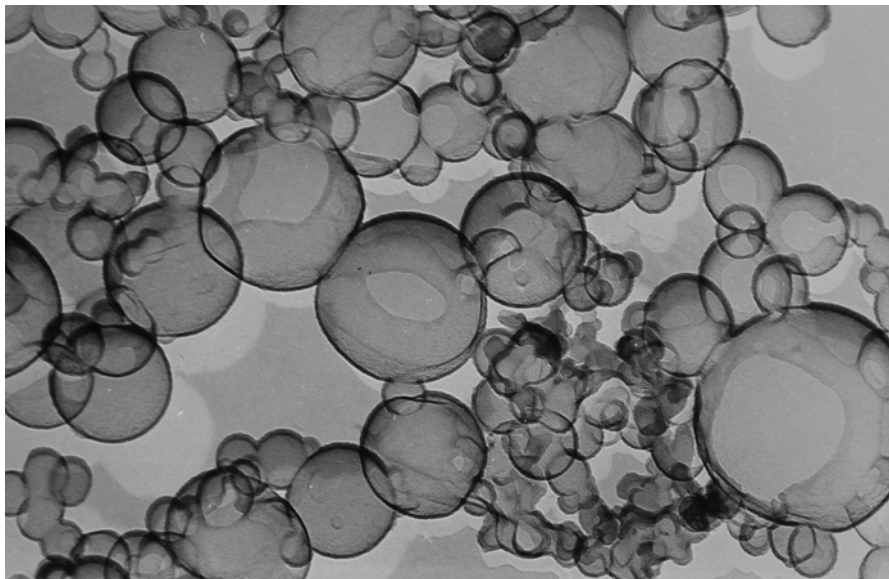
Uporaba

- elastično sipani elektroni:
 - določanje oblike in velikosti kristalov v vzorcu
 - Morfologijo vzorca sicer bolje vidimo s SEM. Nima globinske ostrine.
 - uklonska slika vzorca – difrakcija
- neelastično sipani elektroni:
 - kemijska sestava vzorca

NIZKOLOČLJIVOSTNI TEM

- povečave do 300 000x
- nastanek slike: amplitudni kontrast \Rightarrow **relief (oblika) vzorca**

Slika: replika vzorca amorfne kremenice na TEM. Premer kroglice = $0,1 \mu\text{m}$.
Replika vzorca azbestnih vlaken. Premer vlakna = $0,1 \mu\text{m}$



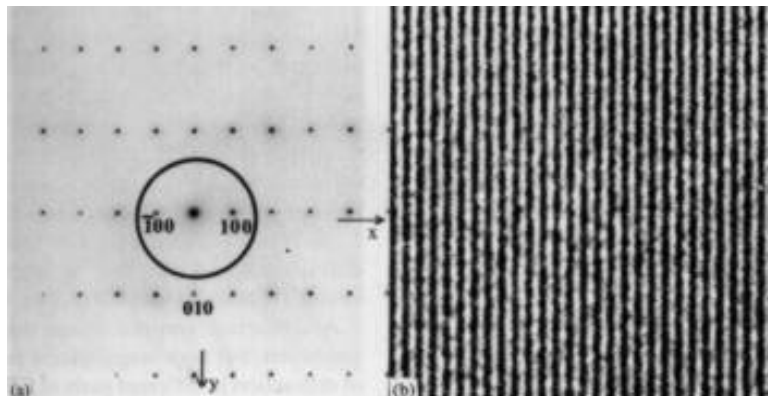


- uklon elektronov na mrežnih ravninah po Braggovem zakonu \Rightarrow **uklonska slika – SAED ali elektronska difrakcija**

VISOKOLOČLJIVOSTNI TEM

- nastanek slike: fazni kontrast elektronskih žarkov, ki prehajajo objektno zaslonko
- sipanim žarkom se pri prehodu skozi vzorec spremeni faza
- slika je rezultat faznih razlik v različnih smereh sipanja žarkov
- fazni kontrast se spreminja z debelino vzorca, s fokusno razdaljo
- eksperimentalno sliko primerjamo s simulirano (izračunano) sliko
- debelina vzorca < 10 nm
- povečave preko 500 000x

Slika: simulirana HRTEM in SAED slika kristala

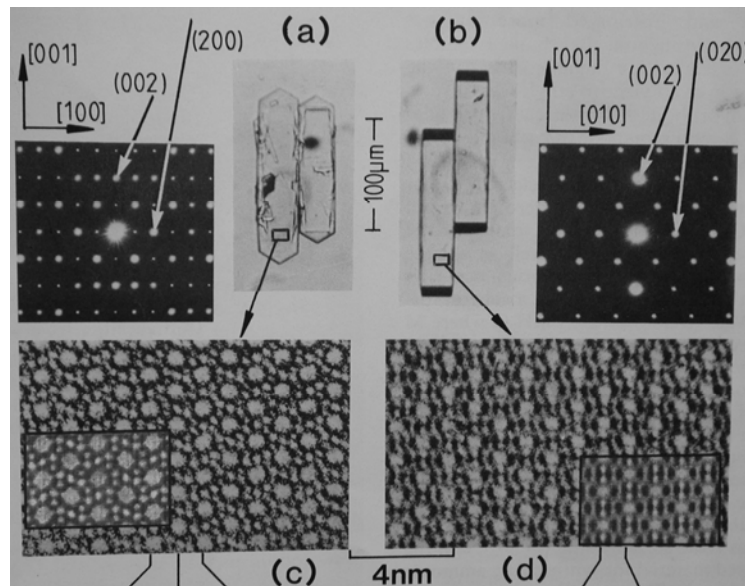


ELEKTRONSKA DIFRAKCIJA - SAED

Značilnosti

- majhna valovna dolžina snopa elektronov \Rightarrow majhen radij Ewaldove krogle – R:
 $R = 1/\lambda$
- veliko uklonov dobimo hkrati brez premikanja detektorja
- 10^4 krat močnejše sipanje na vzorcih kot rtg žarki \Rightarrow kratek čas za nastanek slike
- velikost zrn $> 0,1 \mu\text{m}$, ker je $2r$ snopa $< 1 \mu\text{m}$ (za rtg rabimo $50 \mu\text{m}$ velik vzorec),
- potreben vakuum.

Slika: uklonska slika kristala, orientiranega v smeri a in b osi in HRTEM simulirane ter izračunane slike

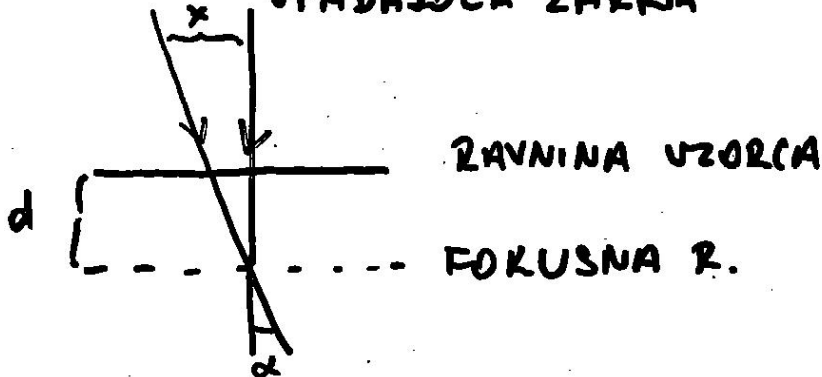


Napake pri SAED

- napaka pri fokusiranju vzorca

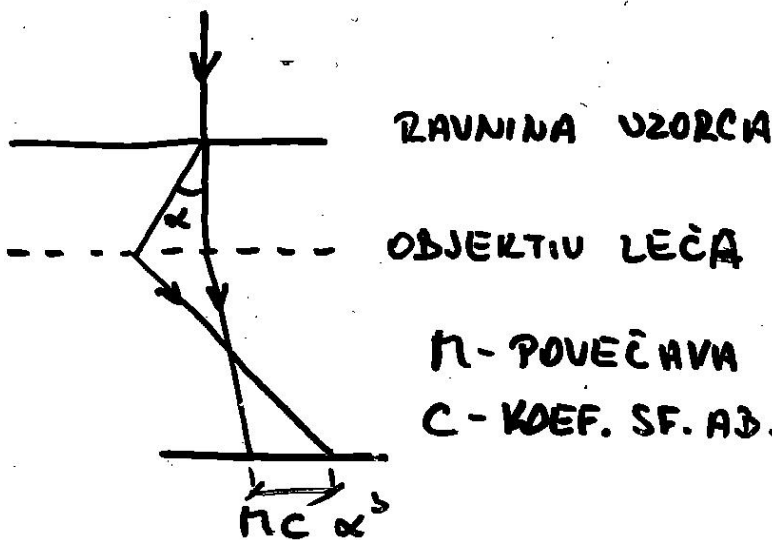
Slika: napaka pri fokusiranju vzorca in napaka zaradi sferične aberacije

2) NAPAKA PRI FOKUSIRANJU VZORCA
VPADALOČA ŽARKA



d - FOKUSNA
R. VZORCA IN
NE SOVPADA

6) NAPAKA ZARADI SFERIČNE ABERACIJE



NASTOPI, KER
RAZLIČNIH MEST
RAZLIČNO MOČ
NAPAKE: μm

- ravnina vzorca in fokusna ravnina ne sovpadata
- napaka zaradi sferične aberacije
- žarki se na različnih mestih leče različno močno uklanjajo (napake: 0,02 - 2 μm)
- dvojna difrakcija - zaradi sipanja elektronov
- vpliv oblike vzorca - vpliva na obliko uklonskega pika (lističasti kristali)
- $E_{\text{vpadlih elektronov}} = 30 \text{ keV}$, da ne prodrejo pregloboko.

Interpretacija spektra elektronske difrakcije

- določimo ploskve kristala,
 - dvojčične lamele,
 - orientacija začetnih faz napram končnim produktom,
 - določitev enotske celice,
 - prostorske grupe.
- monokristal:
- slika pravilno postavljenih pik (recipročna mreža),
 - a, b enotske celice → razdalja med nizoma točk
- prašnat vzorec:
- slika v obliki krogov (kot pri rtg difrakciji)
 - velja $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$
(ker je λ za elektronski snop majhna, je 2θ do 5°)
 - velja: $d = \lambda \cdot L/R$ ($\lambda \cdot L$ - konstanta, R - polmer kroga)

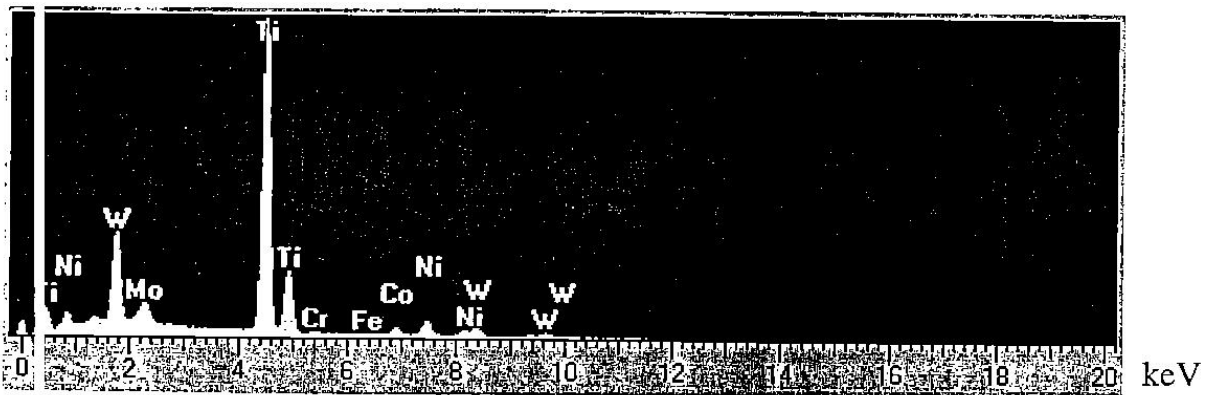
ENERGIJSKA DISPERZIJA RTG ŽARKOV EDS ali EDX

- neelastično sipanje žarka elektronov na vzorcu \Rightarrow rtg žarki \Rightarrow EDS
- neelastično sipani elektroni \Rightarrow EELS (electron energy loss spectroscopy)

Princip metode EDS

- žarek elektronov z dovolj visoko energijo (kritična ionizacijska energija E_c)
- iz notranje orbitale atoma minerala izbije elektron
 $E_c = f(Z)$ $Z =$ atomsko število
- vrzel zapolni elektron iz zunanje lupine:
 - emisija fotona
 - emisija Augerjevega elektrona
- emisija je karakteristična, $\Delta E =$ karakteristična za vsak atom
- analiza elementov z $Z > 4$ (od Be naprej)
- detekcija rtg žarkov: **polprevodniški detektor** (germanijev detektor, silicijev detektor, dopiran z Li)
- z MCA (multy channel analyzer) pulze razvrstimo po energiji v kanale z ločljivostjo kanala n.pr. 10 keV
- EDS metoda je lahko vključena v TEM in SEM

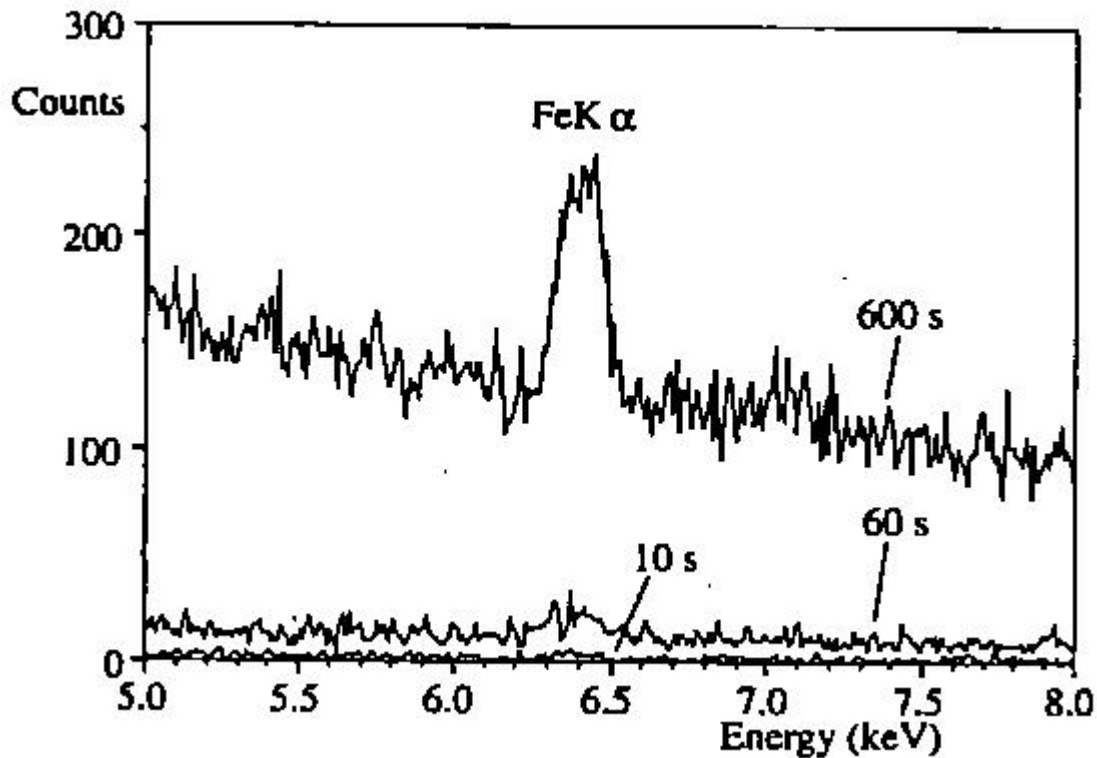
Slika: značilen EDS spekter



Kvalitativna analiza:

- detekcija K_α linije
- detekcija K_β linije ($\sim 10-15\%$ intenzitete K_α linije) pri energijah nad $\sim 2,3$ eV. Pri nižjih energijah je možno prekrivanje med K_α in K_β linijami)
- detekcija ostalih linij (L in M linije)
- nevarnost prekrivanja
- vidnost pika

Slika: Z naraščajočim časom zajemanja spektra se značilni Fe K α pik dvigne iz ozadja



Kvantitativna analiza:

- $c_i/c_{st} = K \cdot I_i/I_{st}$

c_i = koncentracija prvine i

c_{st} = znana koncentracija standarda v vzorcu

K = korekcijski faktor

I_i = intenziteta opazovanega karakterističnega pika analizirane prvine i

I_{st} = intenziteta karakterističnega pika standarda

- napaka zaradi ozadja

- analizna ločljivost in meja detekcije

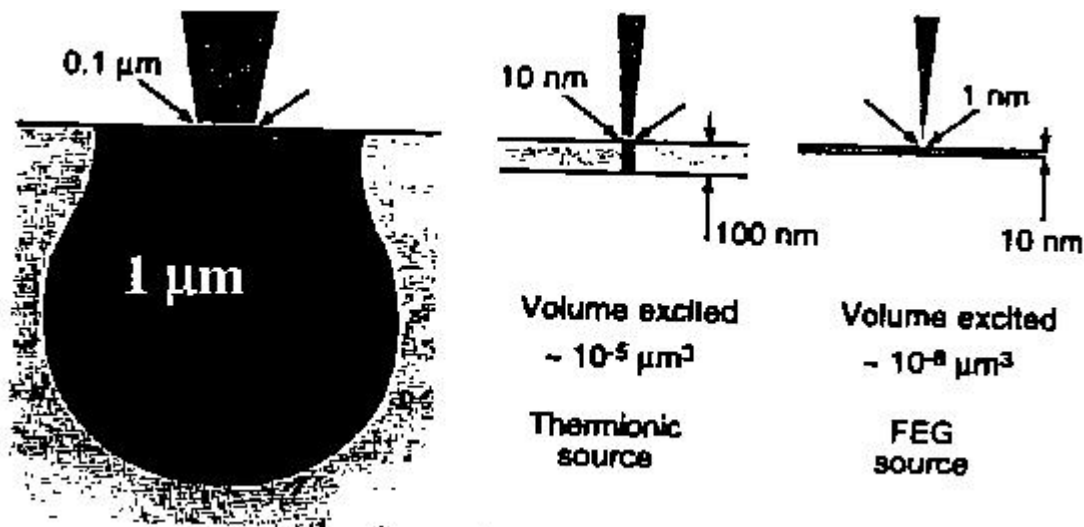
- določljivost je obratno sorazmerna z velikostjo analiziranega volumna vzorca

- intenziteta karakterističnih energij v spektru je premosorazmerna z velikostjo analiziranega volumna

- spodnja meja določljivosti: nekaj atomov analiziranega elementa v analiziranem volumnu vzorca

- velikost analiziranega volumna

Slika: primerjava relativnih velikosti interakcijskega volumna v EPMA (leva slika) in AEM oz. TEM s termičnim virom elektronov (W nitka) (srednja slika)



VALOVNA DISPERZIJA RTG ŽARKOV WDS ali WDX

- neelastično sipanje elektronov na vzorcu \Rightarrow rtg žarki \Rightarrow WDS

Princip metode WDS

- enako kot pri EDS
- detektor karakterističnih rtg žarkov: **uklonski kristal** z znano d (uklon po Braggovi enačbi)
- prednosti:
 - boljša energijska ločljivost,
 - določitev nižjih koncentracij elementov (boljše razmerje intenziteta/ozadje),
 - določanje lahkih elementov
- pomanjkljivosti:
 - točno določena postavitev kristala,
 - zajema samo točno določeno valovno dolžino v spektru.
- WDS metoda je lahko vključena v TEM in SEM

Slika: primerjava ločljivosti z metodama EDS in WDS na primeru spektra barijevega titanata. WDS spekter ima boljšo ločljivost

