

# Zastosowanie transmisyjnej mikroskopii elektronowej w badaniach materiałów inżynierskich

Mirosława Pawlyta, Marek Szindler, Dariusz Łukowicz\*

W transmisyjnym mikroskopie elektronowym do obrazowania próbek wykorzystywana jest wiązka elektronów wysokoenergetycznych. Energia elektronów zawiera się zazwyczaj w zakresie pomiędzy 60 i 300 keV, co odpowiada długości fali rzędu kilku pikometrów ( $1\text{pm} = 10^{-12}\text{m}$ ) i zapewnia wymaganą rozdzielczość przestrzenną. Współczesne mikroskopy transmisyjne umożliwiają pracę w trybie transmisyjnym TEM (ang. *Transmission Electron Microscopy*) i/lub w trybie skanująco-dyfrakcyjnym STEM (ang. *Scanning Transmission Electron Microscopy*). Różnica pomiędzy nimi dotyczy sposobu w jaki preparat jest prześwietlany wiązką elektronową: w trybie transmisyjnym TEM do uzyskania obrazu wykorzystuje się szeroką stacjonarną wiązkę elektronową. Równoległa wiązka prześwietla próbkę, następnie soczewka obiektywowa tworzy jej płaski (dwuwymiarowy) obraz, który jest dalej wielokrotnie powiększany i rzutowany na powierzchnię ekranu. W trybie skanująco-dyfrakcyjnym STEM zbieżna wiązka skanuje powierzchnię preparatu. Obrazy STEM uzyskiwane są w wyniku zapisu intensywności (na-

tężenia) wiązki rozproszonej w funkcji położenia wiązki padającej na powierzchnię próbki. Oznaczenie S/TEM wskazuje, że mikroskop może pracować zamiennie w trybie transmisyjnym TEM oraz w trybie skanująco-dyfrakcyjnym STEM. W wyniku oddziaływania elektronów z materiałem próbki zachodzi szereg zjawisk fizycznych, których odpowiednia rejestracja, dzięki właściwej modyfikacji konfiguracji mikroskopu (zmiany sposobu prześwietlania próbki, zastosowaniu odpowiednich przesłon, wykorzystaniu detektorów i spektrometrów) umożliwia pozyskanie komplementarnych informacji na temat jego struktury krystalicznej i elektronowej. Techniki badawcze stosowane w transmisyjnym mikroskopie elektronowym można podzielić na trzy główne grupy: związane z uzyskiwaniem obrazu (obrazowanie), badania dyfrakcyjne oraz badania spektroskopowe. Rozpraszanie elastyczne jest podstawowym mechanizmem powodującym odchylenie elektronów i odgrywa główną rolę w tworzeniu obrazu i dyfrakcji, elektrony rozproszone nieelastycznie wykorzystywane są w spektroskopii strat energii elek-

tronów (ang. *Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS*), natomiast charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie wykorzystywane jest w spektroskopii dyspersji energii (ang. *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS*). Wszystkie wymienione sygnały generowane są jednocześnie, w ściśle określonej objętości próbki [1].

W Laboratorium Badania Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, badania techniką wysokorozdzielczą są wykonywane przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego S/TEM TITAN 80-300 firmy FEI (rys. 1), zainstalowanego w lutym 2012 roku. Zakup został sfinansowany ze środków Projektu BIO-FARMA, realizowanego w ramach działania 2.1 Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka „Rozwój ośrodków o wysokim potencjale badawczym”, którego zamierzeniem był rozwój infrastruktury jednostek naukowych w ośrodkach o wysokim potencjale badawczym, umożliwiającą prowadzenie wysokiej jakości badań. Mikroskop wyposażony jest w działło elektronowe o dużej jasności typu X-FEG, system skanowania STEM, detekto-



Rys. 1. Mikroskop S/TEM TITAN 80-300 firmy FEI zainstalowany w 2012 roku w Laboratorium Badania Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

ry skaningowo-transmisyjne, korektor aberracji sferycznej kondensora, filtr energii elektronów, spektrometr strat energii EELS i spektrometr dyspersji energii EDS oraz wyposażenie i oprogramowanie do badań tomograficznych. Rozdzielczość (tzw. limit informacyjny) mikroskopu w trybie TEM wynosi 0,1 nm; natomiast w trybie STEM 85 pm.

Preparaty do badań mogą być wykonane z dowolnego materiału, który spełnia łącznie następujące warunki:

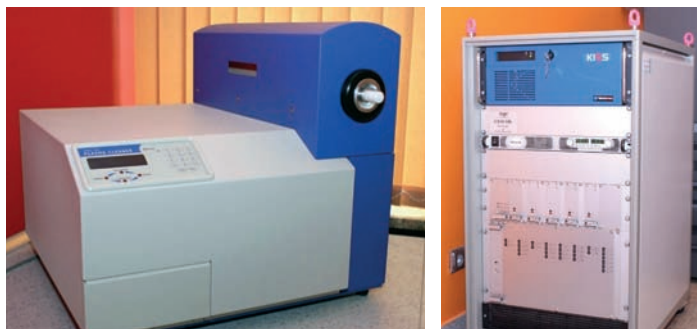
- jest odporny na działanie wiązki elektronowej (o energii od 80 do 300 keV),



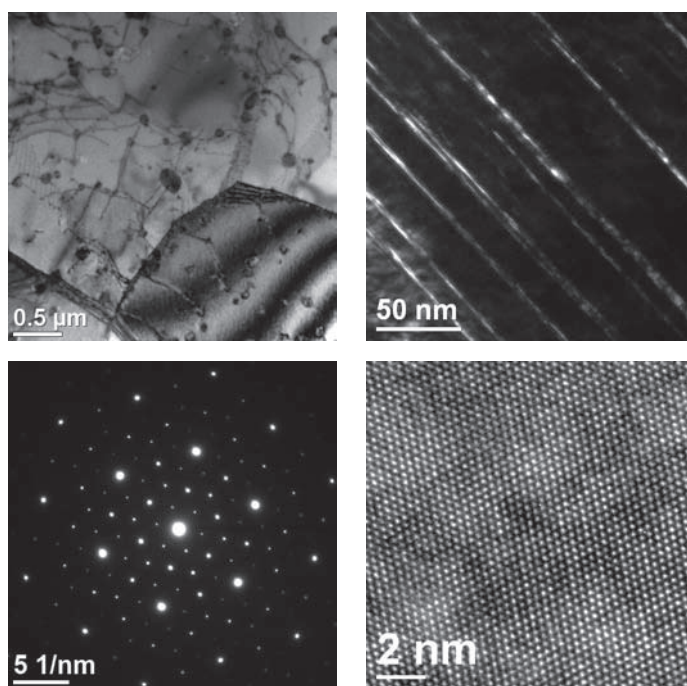
- umożliwia wykonanie preparatu przezroczystego dla wiązki elektronowej, który będzie stabilny mechanicznie w czasie obserwacji w kolumnie mikroskopu,
- wystarczająco odprowadza ładunek elektryczny.

Na wyniki uzyskiwane w mikroskopie elektronowym decydujący wpływ ma jakość preparatów. Preparaty proszkowe są przygotowywane do badań przez rozdyspergowanie materiału w alkoholu lub innej cieczy, a następnie osadzeniu i wysuszeniu otrzymanej zawiesiny na błonce węglowej. Materiały proszkowe mogą również zostać zatopione w żywicy, którą po utwardzeniu przycina się przy pomocy ultramikrotomu lub ścienia wiązką jonów argonu. Materiały lite, po wstępnym ścienieniu mechanicznym, mogą być polerowane chemiczne, polerowane elektrolityczne lub wycinane zogniskowaną wiązką jonową (metoda FIB). Ostatnią metodą jest cięcie, łamanie, polerowanie mechaniczne i ścienianie wiązką jonową. Preparaty umieszczone w kolumnie mikroskopu muszą być wolne od kontaminacji, dlatego wcześniej są czyszczone przy użyciu niskoenergetycznej plazmy argonowo-tlenowej (rys. 2), która umożliwia usunięcie zanieczyszczeń z powierzchni preparatów bez zmiany ich struktury i składu pierwiastkowego. Preparaty na błonkach węglowych są czyszczone przez 3 sekundy, a pozostałe przez 3 minuty.

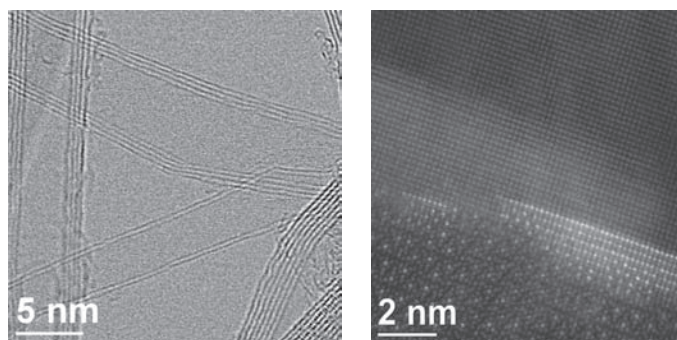
Do otrzymania konwencjonalnych trybów obrazowania w trybie transmisyjnym wyko-



Rys. 2. (a) Plasma Cleaner firmy FISCHIONE służący do przygotowania preparatów do badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym; (b) Korektor wiązki aberracji sferycznej soczewki kondensorowej firmy CEOS GmbH



Rys. 3. (a) Obraz TEM-BF stopu aluminium; (b) obraz TEM-DF stopu niklu; (c) obraz dyfrakcyjny  $Al_2O_3$  uzyskany z wykorzystaniem przesłony selekcyjnej SAED oraz obraz wysokorozdzielczy HRTEM krzemu



Rys. 4. (a) Obraz STEM-BF nanorurek węglowych; (b) Obraz HR STEM-HAADF wydzielen w stopie AlCuSi. Widoczna różnica jasności kolumn atomowych pierwiastków o różnej wartości liczby Z.

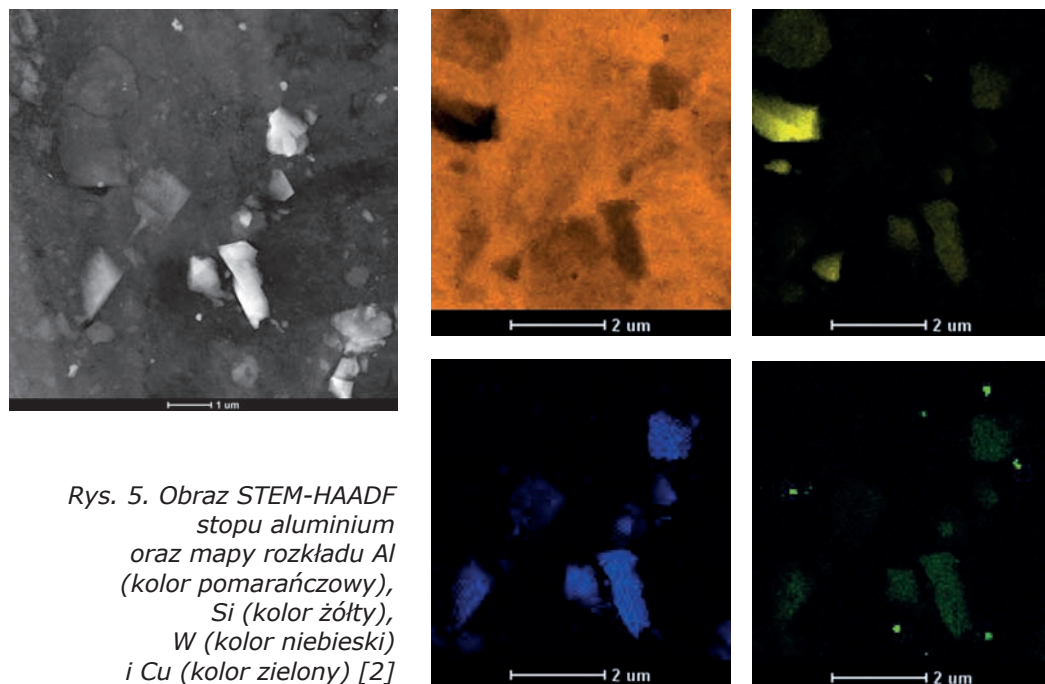
rzystuje się szeroką i równoległą wiązkę elektronów. Jasne pole, ciemne pole, dyfrakcja i obrazy wysokorozdzielcze pozwalają uzyskać informację na temat struktury krystalograficznej badanych materiałów (rys. 3).

W trybie skanująco-dyfrakcyjnym soczewki kondensorowe formują wiązkę zbieżną, która skanuje powierzchnię próbki. Obrazy STEM uzyskiwane są w wyniku zapisu intensywności (natężenia) wiązki rozproszonej w zależności od położenia wiązki padającej na powierzchnię próbki (rys. 4). Elektrony rozproszone elastycznie pod dużym kątem są rejestrowane przez detektor HAADF (ang. *High-Angle Annular Dark Field*). Duży kąt rozpraszania to wynik oddziaływania elektronów z jądrami atomowymi materiału preparatu (dominującym składnikiem jest rozpraszanie Rutherforda). Aby zwiększyć efektywność rejestracji słabego sygnału stosowane są detektory w kształcie pierścienia. Różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie jest proporcjonalny do kwadratu ładunku elektrycznego jądra ( $I(\chi) \sim Z^2$ ). Dzięki temu rozproszone elektrony są źródłem informacji o ładunku jądra, a obrazy HAADF przedstawiają jakościowy kontrast chemiczny. Ciężkie atomy lub kolumny takich atomów na obrazach wysokorozdzielczych widoczne są jako jasne punkty, natomiast lekkich jako ciemniejsze. Jeżeli detektor znajduje się dostatecznie blisko próbki (kąt rozpraszania jest dostatecznie duży), to nie trafiają do niego elektrony rozproszone

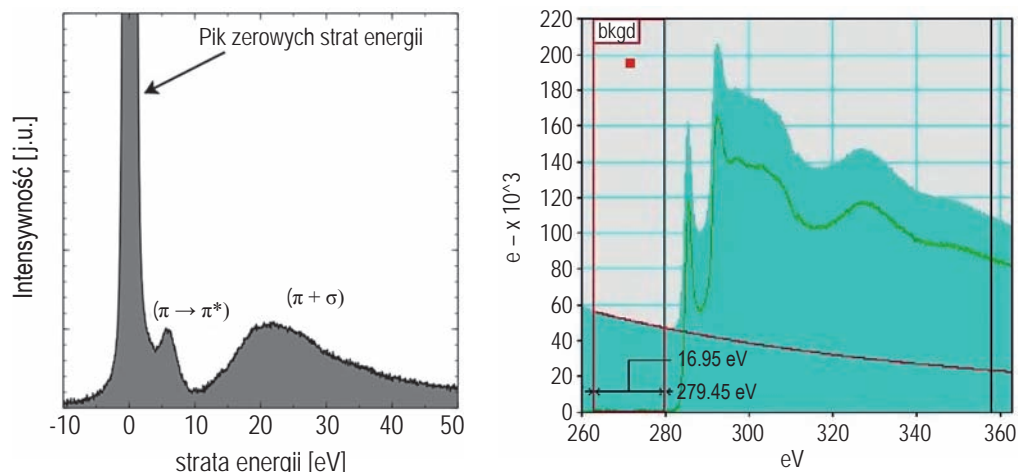


koherentnie na płaszczyznach krystalicznych (nie ma kontrastu dyfrakcyjnego) i interpretacja uzyskanego obrazu jest intuicyjna. Nie jest konieczne porównywanie uzyskanych obrazów z wynikami symulacji komputerowych, jak to ma miejsce w przypadku obrazów HRTEM (ang. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*), gdzie wypadkowa intensywność zależy od wielu czynników, między innymi wzbudzenia soczewki obiektywowej i grubości próbki. Jeżeli odległość detektora od próbki wzrasta, to zwiększa się efektywność rejestracji sygnału, lecz jednocześnie wzrasta udział elektronów, które zostały rozproszone koherentnie (kontrast dyfrakcyjny) i interpretacja uzyskanego obrazu staje się mniej jednoznaczna [1].

Wysoka energia elektronów wykorzystywanych w mikroskopie transmisyjnym umożliwia również wzbudzenie emisji promieniowania rentgenowskiego. W wyniku oddziaływania z materiałem próbki, z wewnętrznych powłok tworzących go atomów wybijane są elektrony. Wolne poziomy energetyczne zapełniane są przez elektrony z wyższych powłok, a różnica energii pomiędzy poziomami energetycznymi emitowana jest w postaci kwantów charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Liczba i energia emitowanych kwantów promieniowania rentgenowskiego są mierzone za pomocą spektrometru dyspersji energii (EDS) i wykorzystane do analizy składu chemicznego próbki (rys. 5).



Rys. 5. Obraz STEM-HAADF stopu aluminium oraz mapy rozkładu Al (kolor pomarańczowy), Si (kolor żółty), W (kolor niebieski) i Cu (kolor zielony) [2]



Rys. 6. Przykładowe widma strat energii EELS nanostrukturalnego materiału węglowego: (a) zakres niskich strat energii; (b) krzywa absorpcji C<sub>K</sub>

Analizując energię elektronów rozproszonych nieelastycznie (stratę energii elektronów po przejściu przez preparat), można uzyskać informacje na temat składu chemicznego (struktury elektronowej). Spektroskopia strat energii elektronów (EELS) umożliwia chemiczną identyfikację oraz analizę struktury elektronowej próbki (rys. 6). Zakres badań oferowanych w Laboratorium Badania Ma-

teriałów Inżynierskich i Biomedycznych obejmuje:

- badania jakościowe i ilościowe metali, materiałów ceramicznych i materiałów kompozytowych,
- badania jakościowe i ilościowe nanomateriałów i materiałów proszkowych,
- określanie nanostruktury i składu fazowego materiałów z rozdzielczością atomową,
- analizę składu chemicznego materiałów w mikro- i na-

noobszarach, w tym analizy punktowe, profilowe i wyznaczanie map zawartości pierwiastków (EDS, EELS),

- badania warstw i granic międzyfazowych,
- badania z wykorzystaniem techniki tomografii elektronowej.

Możliwe jest dzięki temu badanie różnych grup materiałów inżynierskich, w tym m.in. nanomateriałów, materiałów kompozytowych, metali i stopów oraz powłok.



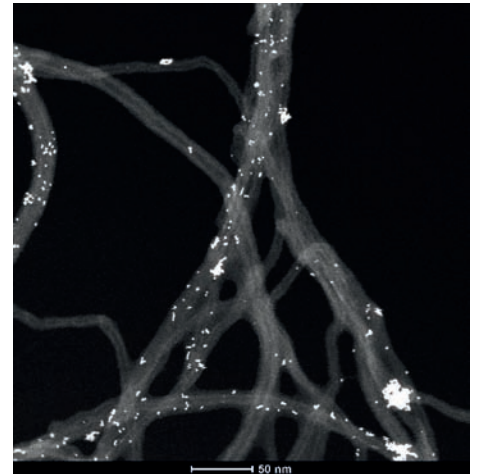
Szczególne własności nanomateriałów uzasadniają poszukiwanie nowych zastosowań dla tych materiałów. Poważnym ograniczeniem postępu w zakresie wykorzystania nanomateriałów są trudności ich obrazowania i charakteryzowania wynikające z rozmiaru. Wykorzystanie zjawiska rozpraszania elastycznego elektronów o wysokiej energii umożliwia uzyskanie wymaganej (zazwyczaj atomowej) rozdzielczości. Poniżej przedstawiono przykład badanych nanorurek węglowych przed i po dekorowaniu nanocząstkami platyny (rys. 7, 8). Do obrazowania materiałów z różną liczbą porządkowa Z użyto trybu STEM – HAADF.

Kompozyty metaliczne (aluminium) wzmacniane nanorurkami węglowymi (ang. *carbon nanotubes*, CNT) dają szansę wytworzenia lekkiego materiału kompozytowego o dobrych własnościach mechanicznych oraz o wysokim przewodnictwie cieplnym i jednocześnie niskiej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej, jak również kompozytów o ulepszonych własnościach elektrycznych oraz mechanicznych. Potencjalne obszary zastosowań to przemysł samochodowy (kompozyty o dużej wytrzymałości, odporne na zużycie, o dobrym przewodnictwie cieplnym i niskiej gęstości – przekładnie, układy hamulcowe, tłoki i cylindry), lotniczy (kompozyty o dużej odporności na zużycie, dobrym przewodnictwie cieplnym, niskiej gęstości i wysokiej wytrzymałości – układy hamulcowe, podwozia), kosmiczny (kompozyty o niskiej gęstości, wysokiej wytrzymałości, niskim współczynniku rozszerzalności cieplnej i dobrym przewodnictwie elektrycznym – radiatory, wsporniki anten). Badania wykonane przy użyciu mikroskopu TEM umożliwiły charakteryzację rozmieszczenia składników kompozytu (rys. 9 i 10).

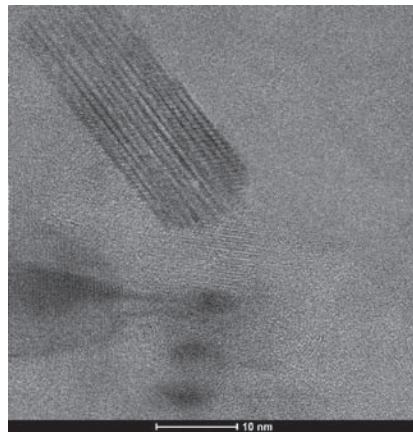
Metale i ich stopy należą do grupy najczęściej stosowanych materiałów inżynierskich. Wśród nich istotną rolę pełnią stopy miedzi. Brązy chromowe, czyli stopy miedzi z chromem odgrywają istotną



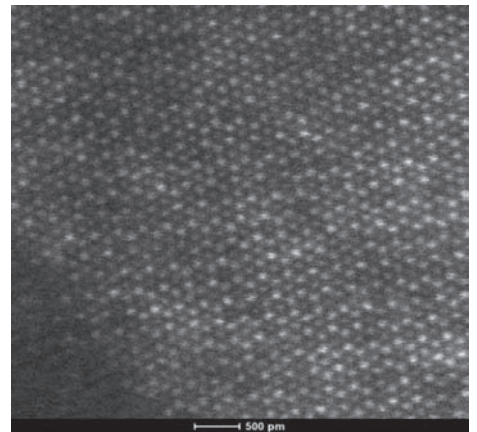
Rys. 7. Obraz STEM-BF nanorurek węglowych



Rys. 8. Obraz STEM-HAADF nanorurek węglowych dekorowanych nanocząstkami platyny [3]



Rys. 9. Obraz HRTEM struktury węglika  $Al_4C_3$  [4]



Rys. 10. Obrazy HR STEM-HAADF heksagonalnej struktury  $Al_4C_3$  [4]

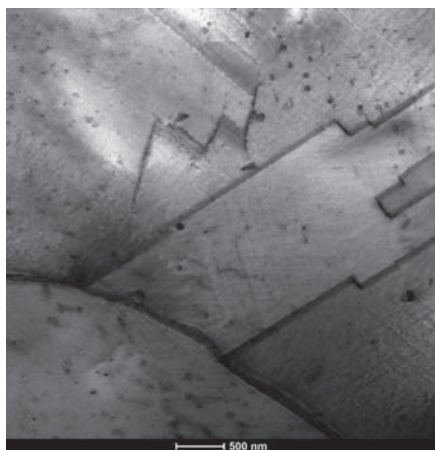
rolę jako stopy o dobrej przewodności i własnościach mechanicznych. Zastosowanie transmisyjnej mikroskopii elektronowej (obrazowanie STEM-BF) umożliwiło określenie wpływu odkształcenia na strukturę (rys. 11). Ponadto w celu określenia budowy strukturalnej odkształconego materiału zastosowano dyfrakcję SAED (ang. *Selected Area Electron Diffraction*) (rys. 12).

Badania z wykorzystaniem mikroskopu TEM wykonano w celu scharakteryzowania powłoki AlTiSiN naniesionej na podłożu z węglików spiekanych (rys. 13). Przeprowadzone zostały obserwacje umożliwiające wykazanie charakteru struktury naniesionej powłoki. W tym celu zastosowano obrazo-

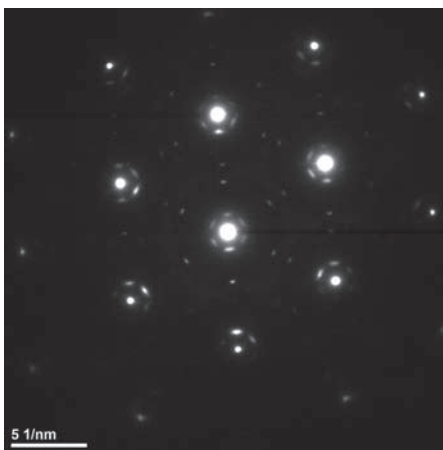
wanie w trybie STEM-HAADF, STEM-BF materiału podłoża oraz TEM-BF i TEM-DF struktury kolumnowej warstwy AlTiSiN.

Transmisyjna mikroskopia elektronowa umożliwia badania szerokiej grupy materiałów inżynierskich, w tym nanomateriałów, nanokompozytów, metali i ich stopów oraz powłok, w celu kształtowania ich własności mechanicznych i fizykochemicznych, optymalizacji warunków odkształcenia plastycznego, obróbki cieplnej i obróbki cieplno-mechanicznej oraz modyfikacji procesu technologicznego ich otrzymywania. Transmisyjna mikroskopia elektronowa umożliwia identyfikację strukturalną materiałów, których objętość

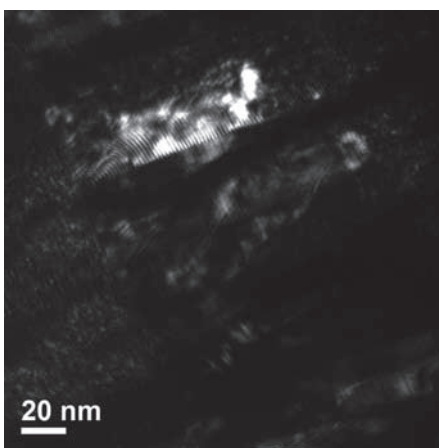
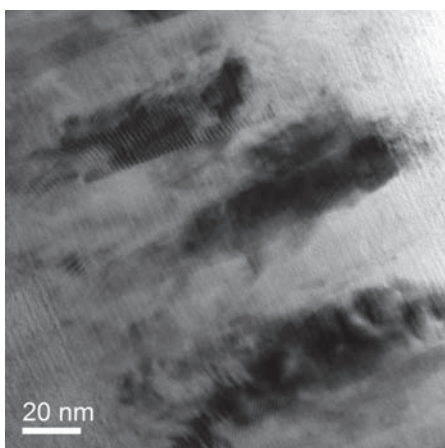
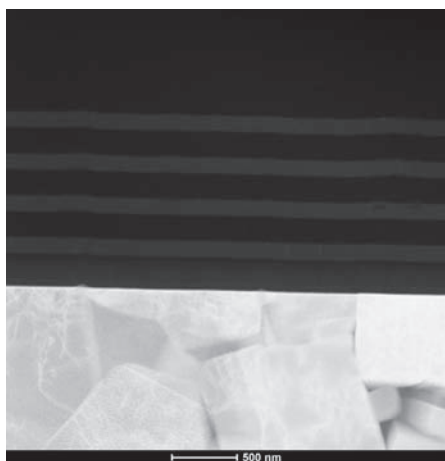




Rys. 11. Obraz STEM-BF stopu  $\text{CuCr}_{0,6}$  [5]



Rys. 12. Obraz SAED stopu  $\text{CuCr}_{0,6}$  [5]



Rys. 13. Obrazy mikroskopowe powłoki  $\text{AlTiSiN}$  naniesionej na podłożu z węglików spiekanych: (a) obraz STEM-HAADF; (b) obraz STEM-BF podłoża; (c) obraz TEM-BF; (d) TEM-DF struktury kolumnowej warstwy  $\text{AlTiSiN}$  [6]

wyznaczana jest w pojedynczych  $\text{nm}^3$ , co nie jest możliwe przy użyciu jakiegokolwiek innej techniki. Zmiany rejestrowanych obrazów dyfrakcyjnych w trybie

skanująco-dyfrakcyjnym pozwalają na określenie orientacji obszarów o średnicy kilku nanometrów, wyznaczenie zmian tych orientacji i ich wizualizację

w postaci map rozkładu orientacji z rozdzielczością nanometryczną. Dodatkowo określenie budowy krystalograficznej i składu chemicznego stanowi bezcenne narzędzie charakteryzowania materiałów i badania procesów w skali nano. Jeszcze kilkanaście lat temu badanie i modyfikowanie nanostruktur było niemożliwe, natomiast w tej chwili stanowią one podstawowy przedmiot zainteresowań elektroniki, chemii, inżynierii materiałowej oraz fizyki.

### Literatura

- [1] Pawlyta M.: Nanostrukturalne materiały węglowe jako nośnik nanocząstek katalitycznych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2017.
- [2] Pakieła W.: Wpływ wtapiania laserowego węglików krzemu i wolframu na strukturę i własności warstwy wierzchniej stopów Al-Mg, rozprawa doktorska, Gliwice 2014.
- [3] Łukowiec D.: Struktura i własności nanokompozytów składających się z nanorurek węglowych pokrywanych nanocząstkami platyny, rozprawa doktorska, Gliwice 2014.
- [4] Macek M.: Struktura i własności aluminiowych materiałów nanokompozytowych wzmocnianych nanorurkami węglowymi, rozprawa doktorska, Gliwice 2014.
- [5] Jung T.: Wpływ naprzemiennego gięcia na strukturę i własności miedzi stopowej, rozprawa doktorska (przewód doktorski w toku), Gliwice 2017.
- [6] Gołombek K.: Struktura i własności formowanych wtryskowo materiałów narzędziowych z powłokami nanokrystalicznymi, Open Access Library, Gliwice 2013.

\* Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach.