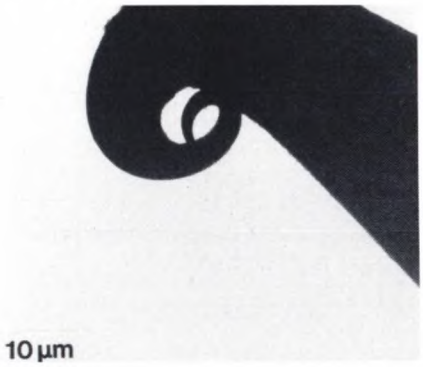
Elektronmikroskopet - en tumleplads for fysikere

Anders Thölén, Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole

Et transmissionselektronmikroskop består i princippet af en elektronkanon og et antal magnetiske linser indkapslede i et vakuumkammer. Denne kombination udgør et fantastisk instrument for en fysiker! Newtons, Maxwells og optikkens love styrer elektronernes vej gennem de magnetiske linser. Elektronemission, partikel-bølgedualisme og elektronernes vekselvirkning med prøve og film må på den anden side beskrives med kvantemekanik. Relativitetsteorien er nødvendig eftersom elektronhastigheden i vort elektronmikroskop med accelerationsspændingen 300 kV er 78 % af lyshastigheden. Materialefysikken er rigeligt repræsenteret i alle de forskellige materialer som bliver undersøgt: stål, hårdmetal, keramiske superledere, heterostrukturer af GaAs, mineraler, keramer og ler, slidresistante overfladebelægninger inklusive diamant, nanokrystalline partikler med videre. Oplysning fås om krystalstruktur og -orientering, korngrænser, krystaldefekter, overflader, kemisk sammensætning og så videre. Den direkte afbildning kombineret med elektrondiffraktion og røntgenanalyse fra små områder giver en enestående information om materialernes mikrostruktur. Opløsningsevnen i de bedste transmissionselektronmikroskoper er 0,2 nm eller bedre - diffraktion og analyse kan i ekstreme tilfælde nås fra cirka 1 nm store områder (dedicated STEM), men 5 nm er en mere normal nedre grænse. Mikroskopet har naturligvis sin største styrke for materialer som varierer i struktur og/eller sammensætning på en fin skala. Interessen for den slags materialer øges fra år til år!



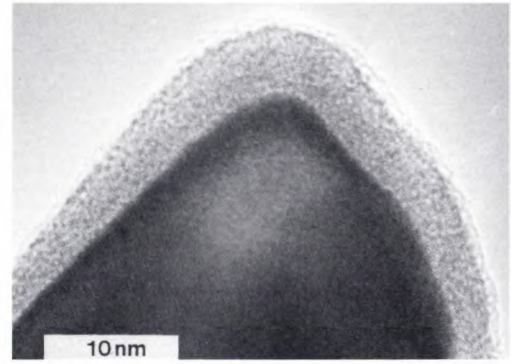
Figur 1. Wolframspids til scanningtunnelmikroskopet, som er blevet bøjet under brug.

Elektronspredning mod et enkelt atom er den fundamentale proces, som bestemmer vekselvirkningen elektron - materiale i mikroskopet. Afbildning, diffraktion og røntgenemission bygger på konstruktiv og destruktiv interferens af elektronbølger i krystaller og amorfe materialer samt på forskellige inelastiske processer (fonon- og plasmonvekselvirkning, excitation af enkelte atomer og så videre) som bidrager til ''absorption'' af elektroner. Elasticitetsteorien anvendes ofte til grænsen af sit definitionsområde (kontinuet overgår i en diskret atombeskrivelse) ved beregninger på krystaldefekter, og mange computerberegninger udføres for at sammenligne teorien med optagelser i elektronmikroskopet.

I denne artikel vil vi belyse transmissionselektronmikroskopet (TEM) med tre forskellige eksempler. Den karakteristiske længde varierer derved fra Ångstrøm (10^{-10} m) til mikrometer (10^{-6} m), og mikroskopet fralokkes forskellig information afhængig af problemstillingen.

Transmissionselektronmikroskopi (TEM) af spidser til scanningtunnelmikroskopet

I Kvant nr. 1 1991 blev scanningtunnelmikroskopet og nogle af dets anvendelser beskrevet i detalje. Nålen i et STM kan jo siges at udgøre det halve mikroskop, men har kun fanget en brøkdel af interessen. Vi vil her præsentere TEM-resultater fra en sådan spids, og den er naturligvis af speciel interesse da den jo gerne skal kunne vise et enkelt atom længst ude! Desuden er vi meget interesserede i korrelationen mellem STM-resultat og nålens aktuelle form. Er overfladens topografi alt for ujævn kan nålen ikke komme ned i dalene, og tunnelstrømmen kan stamme fra skiftende dele af nålen med en endnu dårligere opløsning til følge. Nålene, som sædvanligvis er fremstillede af wolfram, giver i mange tilfælde praktiske vanskeligheder.



Figur 2. Wolframspids med oxidlag. Denne spids er meget dårlig til STM, da den ikke er ledende.

Figur 1 viser en af de første nåle som vi undersøgte i TEM. Denne nål gav problemer i tunnelmikroskopet, men leverede alligevel et STM-billede. Nålen er kraftigt bøjet, og den har fået dette udseende i scanningtunnelmikroskopet (vi sammenligner med nålens udseende før dens brug i STM). Dette resultat var overraskende, men blev ofte gentaget. Forbavsende var, at man her kunne notere en tunnelstrøm, og forbavsende var det også, at det forholdsvis sprøde wolfram lader sig så let bøje ude i spidsen. En anden, men uanvendt nål, som er optaget med en større forstørrelse, viser sig at være indkapslet i oxid (figur 2) og vi har her forklaringen til den bøjede spids i figur 1. STM-teknikken bygger jo på at en ren, elektrisk ledende nål nærmer sig en

overflade indtil de kvantemekaniske tunneleringsforhold er etablerede. Dette foregår normalt i to trin. Den "grovere" mekanik sikrer en første nærkontakt med overfladen og den første detekterbare tunnelstrøm. Den "finere" mekanik anvendes derefter i mikroskopmode og beskriver overfladens topografi. Men hvis nålen ikke er ledende længst ude i spidsen opstår der problemer. Grovmekanikken presser nålen ind mod prøven uden at de rigtige tunneleringsforhold opstår. Nålen vil derved deformeres mere og mere plastisk. Før eller senere revner oxiden og en tunnelstrøm kan begynde at flyde, men mikroskopets opløsning bliver naturligvis begrænset.



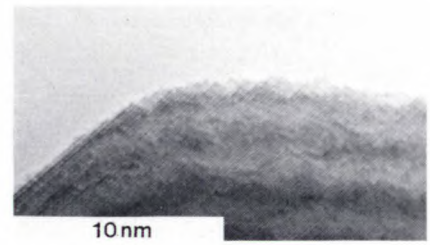
Figur 3. Oversigtsbillede af wolframspids, som viser mange lavvinkelkorngrænser.

Disse indledende forsøg fik os til at fremstille bedre, oxidfrie spidser med en speciel elektropoleringsproces. I Fig. 3 vises et oversigtsbillede og i Fig. 4 vises spidser af oxidfrie nåle optaget med højopløsende elektronmikroskopi (HREM). Disse nåle ville give udmærkede billeder i et STM. De enkelte atomplaner i Fig. 4 fremtræder med såkaldt fasekontrast. Når elektronerne diffrakteres i den yderst tynde krystalnål sker dette uden absorption og den udgående elektronbølge varierer lateralt i fase, men ikke i amplitude. I al elektronmikroskopi er det imidlertid intensiteten (kvadratet på absolutværdien af bølgefunktionen) som bliver registreret og faseinformationen går tabt. Samme dilemma optræder ved optisk mikroskopi af tynde prøver. Zernike fik imidlertid Nobelprisen for det optiske fasekontrastmikroskop, hvor man med et kunstgreb forvandler fasekontrast til amplitudekontrast. Faseforskelle blev mulige at iagttage direkte i amplituderummet! Et analogt fænomen optræder i elektronmikroskopet, hvis objektivlinsen defokuseres en anelse, Δf, ved at ændre linsestrømmen. Objektivlinsens ufuldstændighed, den sfæriske aberration, anvendes her for at forvandle fasekontrast til amplitudekontrast. Den defokusering som giver det bedste resultat (den maksimale opløsning) kaldes Scherzerfokus og er givet ved følgende udtryk

$$\Delta f = -\sqrt{\frac{4}{3} C_s \lambda}$$

hvor C_s = den sfæriske aberrationskoefficient
λ = elektronbølgelængde



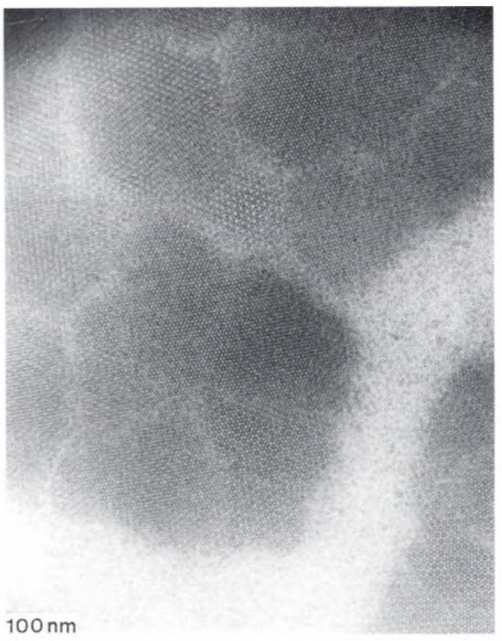


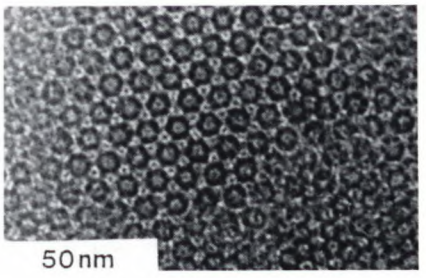
Figur 4.
a) Oxidfri STM-spids af wolfram, som udviser atomar struktur. Den er fremstillet med elektropolering.
b) STM-spids af platin. Den er simpelthen klippet af fra en tråd.

I vort mikroskop med accelerationsspændingen 300 kV er de Broglie-bølgelængden $\lambda = h/mv = 1.968$ pm og $\Delta f = -72$ nm. En defokusering afbilder krystallens projicerede potentiale, men mikroskopet må naturligvis have en tilsvarende opløsningsevne for at man skal få fuld glæde af dette. Fig. 4a viser (110)-planerne i en wolframnål, og de er ofte vinkelrette på nålens retning på grund af den specielle trådtrækningsproces i wolfram. Endvidere kan man se de trappetrinlignende opbygninger af overfladen, som spejler den krystalline struktur. Kanten på et sådant trappetrin kan godt tjene som spids i et STM.

Elektronmikroskopet giver altså en enestående, komplementær information til STM-teknikken. Elektronmikroskopi af tynde nåle anvender vi desuden i studiet af kimdannelse og vækst af slidresistante belægninger, som her appliceres i tynde lag. Men dette er en anden historie.

HREM-teknikken kræver at prøven er nøjagtig oplinieret med en lavindiceret krystalretning parallelt med elektronstrålen. Oplinieringen af en nål foregår ved rotation omkring nålretningen, så de atomplaner, man ønsker at iagttage, så vidt muligt står lodret. Vore normale prøveholdere for krystalline prøver tillader følgelig rotation omkring to vinkelrette aksler, men vor specielle nåleholder har kun en frihedsgrad.

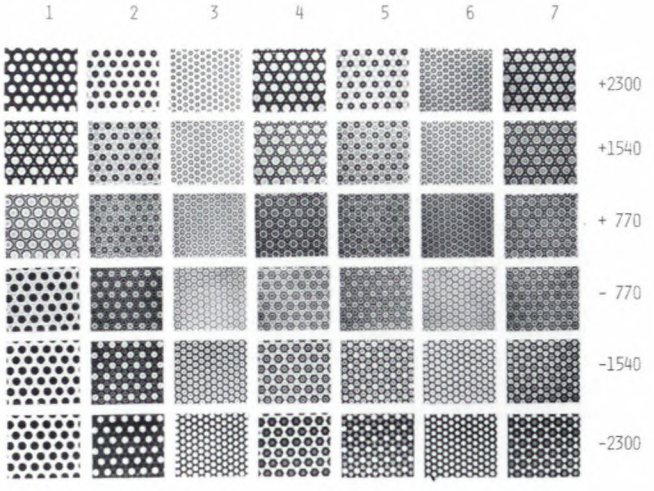




Figur 5.

a) Supergitter af tætpakkede jernoxidpartikler. I den regelmæssige struktur kan man se områder med forskellig kontrast svarende til en variation i antal lag og/eller pakningssekvens.

b) Forstørret udsnit fra Fig. 5a.



Figur 6.

a) Simulering af Fresnelkontrast fra 1-7 lag jernoxidpartikler stablede i en fladecentreret kubisk (fcc) struktur. De forskellige defokuseringer er angivet i nanometer.

Eksponeringen sker på fotografisk film, og ved indstillingen af mikroskopet anvender vi et TV med billedforstærker, som tillader en maksimal forstørrelse på $8 \cdot 10^6$ gange. Dette sikrer en god astigmatismekorrigering, en præcis defokusering og vibrationskontrol med videre før eksponering. Et negativ kan siges at indeholde 10^6 billedpunkter og vi løser altså i HREM på sin vis Schrødingerligningen (delvis) for en million punkter i løbet af et sekund, hvilket er en normal eksponeringstid!

Supergitter af små partikler

Spredning af elektroner mod enkelte atomer beskrives af fysikkens (kvantemekanikkens) love, men afhængig af hvordan mikroskopet anvendes kan forskellig information udtrækkes fra prøven. Et eksempel på dette er det supergitter af jernoxidpartikler, som vi har observeret i elektronmikroskopet. Jaques van Wonterghem bad en dag Michael Bentzon her på laboratoriet om at undersøge en magnetisk væske. Den magnetiske væske indeholder frit svævende små jern-kulpartikler, som er dækket af et lag med surfactant molekyler. Dette forhindrer metallisk kontakt og dermed at partiklerne ''klæber'' sammen. En dråbe af den magnetiske væske inddampedes og fik lov at oxidere på en tynd bærerfilm af kul, som ligger på et tre millimeter stor kobbernet (EM-grid). Helt overraskende blev der i mikroskopet iagttaget et meget regelmæssigt ''krystalgitter''. Når mikroskopet er fokuseret er kontrasten meget svag, men en defokusering på nogle mikrometer giver en meget kraftigere kontrast (Fig. 5). Partiklerne af jernoxid har en meget snæver størrelsesfordeling (diameter 6,9 ± 0,4 nm) og de kommer ikke direkte i kontakt med hinanden på grund af laget af surfactant molekyler (fra centrum til centrum er afstanden mellem partiklerne 9,2 nm). Partiklerne bliver derfor tætpakkede som tomater når væsken inddampes!

Hvor stammer da denne kontrast fra? En direkte parallel, Fresneldiffraktion, finder vi indenfor optikken. Fresneldiffraktion optræder når lyskilde og/eller skærm befinder sig på endelig afstand fra det spredende objekt - en blænder, en kant og lignende. Skyggen bagved en kant bliver for eksempel aldrig helt skarp. Den samme effekt gør sig gældende indenfor elektronmikroskopien, men bølgerne er nu af en anden natur og bølgelængden betydelig kortere. Ved under- eller overfokusering af en enkelt partikel opstår en hvid stribe udenfor resp. indenfor kanten. Defokuseringen bestemmer afstanden mellem kant og stribe. Diffraktionseffekterne fra de enkelte partikler i et supergitter vil således overlappe når defokuseringen øger, hvilket er baggrunden for dannelsen af billedet i Fig. 5. Billedet er ikke længere bestemt af de enkelte partiklers geometri, men spejler snarere ''krystallens'' symmetri. Optagelser ved forskellige defokuseringer kan derfor afsløre ''krystalstrukturen'' i supergitteret. Tolkningen gøres lettere af en samtidig computersimulering af den elektronmikroskopiske kontrast. Fig. 6 viser resultatet fra en dynamisk mangestråleberegning for seks forskellige defokuseringsafstande og 1-7 partikellag (i dette tilfælde regner vi på en fladecentreret kubisk krystal). En simulering er ofte nødvendig, da vi som ovenfor nævnt ikke kan gå direkte fra billede (som har tabt sin faseinformation) til struktur. I stedet må vi gætte en struktur, udføre beregningerne for denne struktur og derefter sammenligne teori og eksperiment. Dette er en iterativ proces og

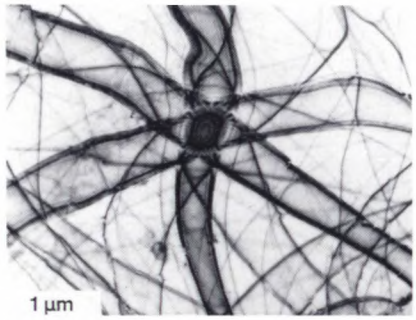
den gøres naturligvis lettere af al den ekstra information man kan samle sammen med anden teknik.

Vi anvendte her blandt andet den ekstra information, som kommer fra energidispersiv røntgenanalyse og elektrondiffraktion. Når elektronstrålen rammer en prøve udsendes røntgenstråling. Normalt anvender vi den karakteristiske røntgenstråling til kemisk analyse, men her benytter vi, at intensiteten uden absorption er proportional med antallet lag. Derved bliver prøvens tykkelse bestemt. Elektrondiffraktion er en meget kraftfuld teknik som normalt fastlægger krystalstrukturen i (små) krystaller ved anvendelse af Braggs lov, $2d \sin\theta = n\lambda$, hvor θ er glansvinklen (den halve spredningsvinkel) og d er afstanden mellem atomplanerne. Mindre kendt er, at elektrondiffraktion også kan opnås fra strukturer med mangedobbelt større repetitionsafstand end de normale atomafstande. I supergitteret opnår vi faktisk elektrondiffraktion med en partikelafstand på 9,2 nm! Denne gitterafstand er 30-40 gange større end afstanden mellem atomerne i en krystal, og spredningsvinklerne bliver derfor meget små, men kan alligevel iagttages! Men man kan spørge sig selv, om elektronerne er koherente over de aktuelle afstande, hvilket naturligvis er et krav i konventionel diffraktionsteori. Snarere skal man nok tale om partiel koherens her.

Forskellige mikroskopteknikker er her blevet anvendt for at løse et problem, hvor de enkelte metoder ikke er tilstrækkelige hver for sig.

Bøjningskonturer i tynde mikroskopprøver

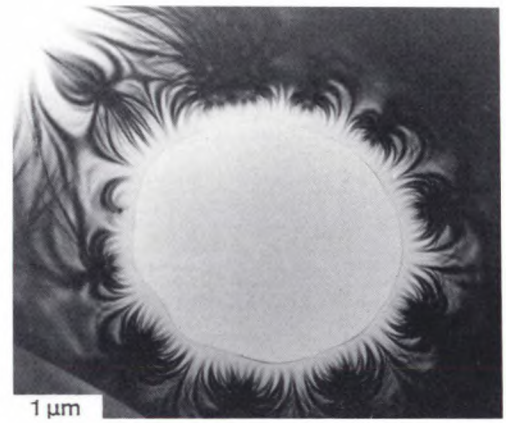
I det tredje eksempel flytter vi påny længdeenheden opad og ser på kontrasten fra tynde, bøjede prøver. (En typisk prøvetykkelse for metaller som er nedtyndede med elektropolering er 0,1 μm). Forklaringen på dette fænomen opviser træk af krystallografi og elasticitetsteori.



Figur 7. Bøjningskonturer i en tynd stålprøve.

En serie bøjningskonturer fra en tynd stålprøve kan ses i Fig. 7 og de udgør det geometriske sted for de punkter, hvor en bestemt Braggrefleks er opfyldt. Bøjningskonturerne optræder parvis og det modsvarer at $n = \pm 1$ i Braggs lov, $2d \sin\theta = n\lambda$. Områder med høj symmetri kaldes poler, hvilket vil sige at normalen her er en lavindiceret retning i krystallen ([100], [110], [123] og så videre).

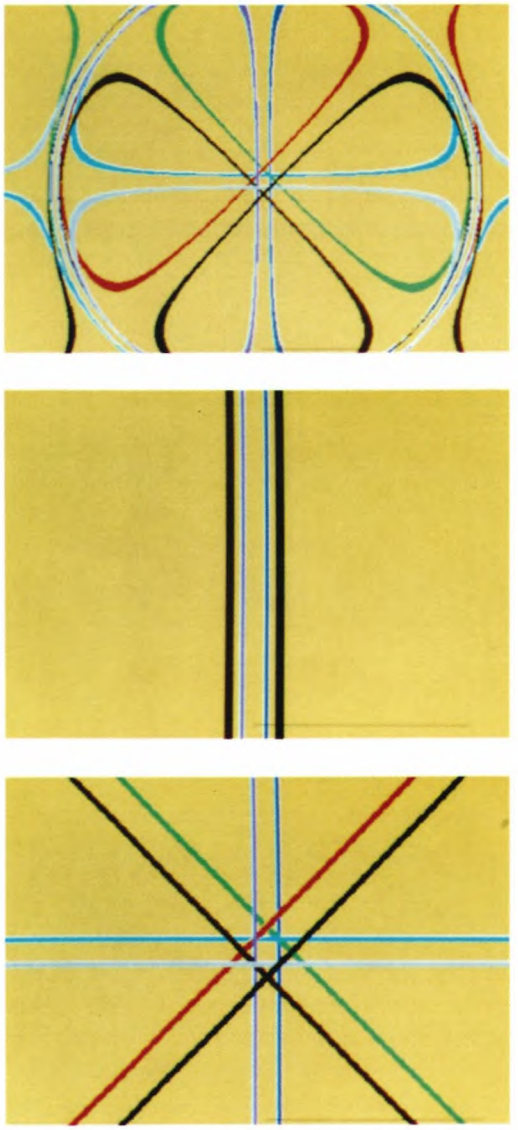
Normalt er bøjningskonturmønstrene temmelige uregelmæssige og røber fremfor alt en uforsigtig behandling af



Figur 8. Regelmæssige bøjningskonturer i iontyndet prøve af superlederen $V_3Ge_{0,8}Al_{0,2}$. Billedet er taget af J. Taftø.

prøven under fremstillingen. Men på den anden side er det ikke let at være forsigtig, når prøven har en tykkelse på en titusindedel millimeter eller mindre! I iontyndede krystaller af superledende materialer har J. Taftø, Oslo Universitet, iagttaget nogle meget regelmæssige bøjningskonturmønstre omkring et hul (Fig. 8). Ved iontynding bliver argonioner med en energi på 1-5 kV skudt ind under en lille vinkel mod en overflade. Substratets atomer rives løs (sputtres) og prøven bliver gradvis tyndere indtil et hul optræder. Troligvis beror det komplicerede mønster på, at materialet ved iontyndingen lokalt (på overfladen) forvandles til en anden struktur, som kræver større plads. En parallel er vædning af et papir med et hul. Når papiret tørrer fordrer det større plads og papiret krøller. Vi ønsker nu at bestemme prøvens topografi i Fig. 8 for derved at få hjælp til at klarlægge, hvad der er sket i materialet. Bøjningskonturerne kan på sin vis sammenlignes med højdekurverne på et kort og bærer således en fuldstænding information om topografien selv om koblingen her er mere indirekte.

Vi anvender en computerteknik, som simulerer sådanne bøjningskonturmønstre. Vi går ud fra en bestemt overfladetopografi, bestemmer derefter alle de områder hvor en bestemt Bragg-refleks er (næsten) opfyldt og markerer disse områder med en kulør. Et ønsket antal Bragg-reflekser beskrives med hver sin farve. Fig. 9 viser et eksempel på denne teknik for en sfærisk kalot (eller en sadelformet flade), en cylinderflade og en cosinuskurve, som roterer omkring centrum og derved beskriver en overflade. [100]-retningen er normalen i billedernes centrum og størrelsen af centrumfiguren er bestemt af den lokale krumningsradius. De forskellige farver giver et klarere billede af de forskellige Bragg-reflekser og hvordan de vekselvirker. I selve elektronmikroskopet er dog alle farver ''sorte''.



Figur 9. Simulering af bøjningskonturer i prøver med forskellig geometri. Hver farve betyder at en speciel Bragg-refleks er opfyldt. Centrum af billederne har orienteringen [100].
a) sfærisk kalot eller sadelformet flade.
b) cylinderflade.
c) topografi dannet af en cosinuskurve, som roterer omkring centrum.

En målbevidst søgning giver billeder, som udviser mange ligheder med Fig. 8. Bøjningen i Fig. 10 er sammensat af en sinusbøjning omkring kanten, hvis amplitude aftager ud fra hulkanten (buckling) og desuden en overlejret vinkeluafhængig udbøjning, hvis amplitude også aftager radiært fra hullet. Amplituden fra den jævne udbøjning er større end amplituden på den periodiske udbøjning, men begge ligger i området 10-100 nm.

Sammenfatning

Vi har her vist tre eksempler på hvordan elektronmikroskopet kan anvendes kvalitativt og kvantitativt til at bestemme forskellige mikrostrukturer. Mulighederne er legio og moderne elektronmikroskopi kommer for hver dag til endnu større anvendelse indenfor materialeforskningen.



Figur 10. Simulering af hul med bølgeformet kant overlejret med en ikke vinkelafhængig udbøjning vinkelret på hullet.

Referencer

J. Garnæs, F. Kragh, K.A. Mørch og A.R. Thölén, Transmission electron microscopy of tunneling tips, J. Vac. Sci. Technol., **A8(1)**, 441 (Jan/Feb 1990).

M.D. Bentzon, J. van Wonterghem, S. Mørup, A. Thölén og C.J.W. Koch, Ordered Aggregates of Ultrafine Iron Oxide Particles: ''Super Crystals'', Phil. Mag. B, **60**, No 2, 169, (1989).

A. Thölén, The buckling of thin electron microscope specimens, Proc. of the XII:th International Congress for Electron Microscopy, Seattle 1990, San Fransisco Press, vol. 4, 50.



Anders Thölén er tekn.dr. og professor ved Laboratoriet for Teknisk Fysik, Danmarks Tekniske Højskole. Han er født 1938 og kom til DTH i 1973 fra Fysiska Institutionen, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Sverige.