

NAGYFELBONTÁSÚ PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓP AZ EÖTVÖS EGYETEMEN

Havancsák Károly, Lendvai János
ELTE Természettudományi Kar

2010 őszén az Eötvös Loránd Tudományegyetem *Európai Léptékkal a Tudásért, ELTE* című pályázatával körülbelül 3 milliárd forint támogatást nyert el, amiből 750 millió forintot új műszerek, így egy nanokutató-sokra is alkalmas, kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóp beszerzésére fordított. Az új elektronmikroszkópos laboratórium a Természettudományi Kar Fizikai Intézetében nyert elhelyezést. Ez az elektronmikroszkóp a világszínvonalat képviseli. Felszereltsége, mérési lehetőségei Európában is a legjobbak közé sorolják. A pásztázó elektronmikroszkóp FEI Quanta 3D típusú, nagyfelbontású, kétsugaras készülék. A két sugár azt jelenti, hogy az elektronforráson kívül ionforrással is rendelkezik. Az elektronnyaláb és az ionnyaláb egyaránt alkalmas arra, hogy mikroszkópi képet készíthessünk, ugyanakkor az ionnyaláb az anyagminta felületének megmunkálását is lehetővé teszi. Az *1. ábrán* az egyetemen felszerelt mikroszkópot láthatjuk.

Az alábbiakban bemutatjuk, hogy mire képes ez a mikroszkóp, és kiragadott példákon keresztül azt, hogy az ELTE TTK kutatói milyen vizsgálatokhoz használják az új eszközt. Az új mikroszkóp bemutatása előtt ismerkedjünk meg általában a pásztázó elektronmikroszkópok működésének alapjaival.

A minta-elektron kölcsönhatás „termékei”

A hagyományos optikai mikroszkóp felbontóképessége a diffrakciós korlát miatt optimális esetben sem jobb 200–300 nm-nél. A 20. század elején a tudomány

1. ábra. Az ELTE TTK Quanta 3D kétsugaras pásztázó elektronmikroszkópja.

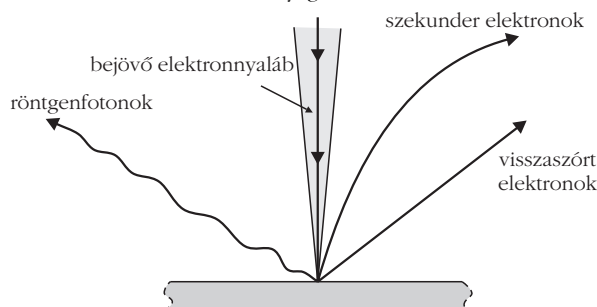


fejlődése azonban ennél jobb felbontást igényelt, és ekkorra már a technikai feltételek is adottak voltak az elektronmikroszkópok kifejlesztéséhez. A fejlesztések két irányban indultak el. Ennek eredményeként *Ernst Ruska* munkássága nyomán 1931-ban működni kezdett az első átvilágító, azaz transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM), amelynél az elektronsugár a vékony (jellemzően 100–500 nm vastagságú) mintát átvilágítva, elektromágneses lencserendszeren áthaladva az optikai mikroszkópéhoz hasonló, párhuzamos képalkotást használva hoz létre nagyított képet. A párhuzamos képalkotás azt jelenti, hogy a mikroszkópi kép valamennyi képpontja egyszerre jön létre. A másik irány a pásztázás elvét alkalmazza, amely a soros képalkotást használja. Ennek során a kép pontjai nem egyszerre, hanem pontról-pontra, időben egymás után jönnek létre.

Az első pásztázó elektronmikroszkópot (scanning electron microscope = SEM) *Max Knoll* hozta létre 1935-ben. Az első kereskedelmi pásztázó elektronmikroszkóp azonban csak az 1960-as években jelent meg. Azóta a SEM jelentős fejlődésen ment keresztül és rendkívül elterjedt eszközzé vált, több tízezer példány működik szerte a világon. A népszerűség oka egyrészt az, hogy a vizsgálandó minta előkészítése viszonylag egyszerű, szemben az átvilágító mikroszkóppal, vékonyítást nem igényel. Másrészt, bár jobbára csak a minta felületének közeléből kapható információ, a legjobb mikroszkópokkal szerkezeti, topografikus és összetételbeli adatokat is nyerhetünk. A pásztázó elektronmikroszkópban a fókuszált elektronnyaláb a minta felületét pásztázza, miközben különböző „termékeket” vált ki a felületből. Mivel a pásztázó elektronmikroszkópban többnyire vastag mintát használunk, ezért általában a bombázó nyaláb nem jut át a mintán. Ilyenkor a kölcsönhatás „termékei” csak a minta nyaláb felőli oldalán jelennek meg, ahogyan azt a *2. ábra* mutatja. A mikroszkópban a képek létrehozására az alábbi „termékeket” használjuk:

– *Szekunder elektronok.* Elsősorban gyengén kötött, külső héjon lévő elektronoktól erednek, amelyeket a nyaláb kiüt a helyükről. Ezeknek az elektronoknak

2. ábra. Az elektron-anyag kölcsönhatás termékei.



kicsi az energiájuk, zömmel 5–10 eV energiával rendelkeznek. Összegyűjtve topografikus (felületi) információt adnak a pásztázó elektronmikroszkópiában.

– *Visszaszórt (backscattered) elektronok.* Az eredeti nyalábból rugalmas, nagyszögű szórást szenvedett elektronok. Ezek energiája általában 10 keV nagyságrendű. A visszaszórt elektronokkal létrehozott kép rendszámkontrasztot mutat, ami azt jelenti, hogy a különböző elemeket tartalmazó képrészek jól elkülönülnek a képen.

– *Röntgenfotonok.* A mintát bombázó elektronnyaláb rendelkezik akkora energiával, hogy a minta atomjainak belső héjáról elektront üthessen ki. Az ilyen elektronhiány magasabb energiájú elektronpályáról betöltődik, miközben a két héj energiakülönbségének megfelelő energiájú röntgenfoton keletkezik. Minthogy ez az energia jellemző az öt kibocsátó atomra, ezért – a mintából távozó röntgenfotonok energiáját megmérve – információt nyerhetünk a minta kémiai összetételére.

Van olyan pásztázó elektronmikroszkóp is, amely vékony minták esetén a minta túlfelületén megjelenő jelekből is tud képet készíteni (scanning transmission electron microscope = STEM). Az ELTE TTK új mikroszkópja is ilyen. Ilyenkor a minta túlfelületén megjelenő „termékek” is felhasználhatók képalkotásra. Az ilyen kép hasonló információt hordoz, mint a transzmissziós elektronmikroszkóp képe, hiszen ugyanazokat a nyalábokat használja (előre és kis szög alatt rugalmasan szórt elektronok). A képalkotás módja természetesen ilyenkor is a pásztázó mikroszkópra jellemző soros leképezés, és a felbontóképesség körülbelül egy nagyságrenddel elmarad a manapság használatos TEM-ekétől.

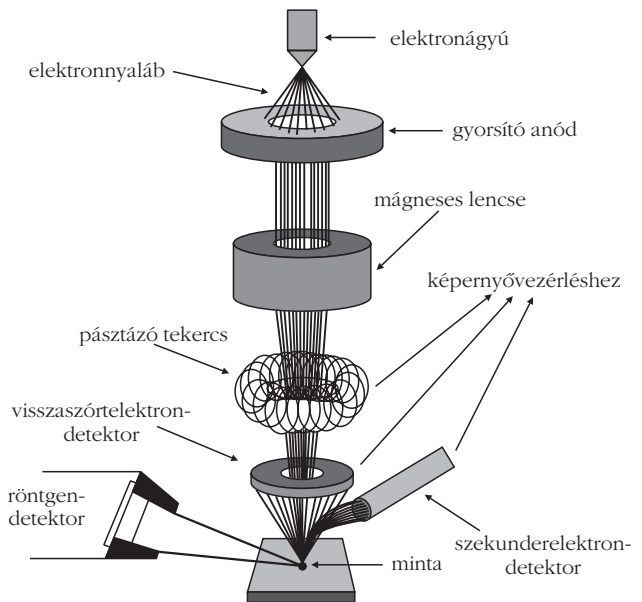
A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése

A pásztázó elektronmikroszkóp fontosabb egységei: elektronforrás, objektív lencse, pásztázó tekercsek, detektor(ok), mintatartó. A pásztázó elektronmikroszkóp elvi felépítését a 3. ábra mutatja.

Az elektronmikroszkópokban az elektronok forrása az elektronágyú. Az elektronágyúban az elektronok a katódból izzítás hatására (izzókatódos forrás) vagy pedig kihúzó elektromos tér hatására (téremissziós forrás) lépnek ki. A Quanta 3D mikroszkóp forrása egy harmadik típusba tartozik. Itt termikus is segített téremissziót alkalmaznak (Schottky-forrás). A forrás anyaga volfrám, amelynek felülete kis elektronkilépési energiával rendelkező cirkónium-dioxiddal (ZrO_2) van bevonva.

A katódból kilépő elektronokat elektromos tér gyorsítja a szükséges energiára. A pásztázó elektronmikroszkópokban az elektronok maximális energiája általában $E_{max} = 30$ keV, és ez az energia a kisebb energiák felé állítható.

A forrásból kilépő nyalábot elektromágneses elven működő lencse fókuszálja. Az elektronmikroszkópokban alkalmazott elektronlencsék a Lorentz-erőhatás alapján működő mágneses lencsék.



3. ábra. A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése.

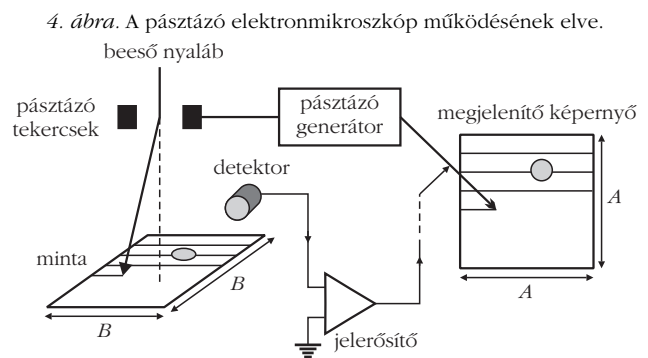
A lencse fókusz távolsága és a nyaláb mérete a mintán az elektromágneses áramával szabályozható. A nyaláb minimális átmérője a mintán ~ 1 nm.

A pásztázó tekercsek segítségével a nyaláb sorról-sorra végigpásztázza a minta felületét. Az elektronnyaláb által a mintából kiváltott szekunder elektronokat (SE), visszaszórt elektronokat (backscattered electron = BSE) és röntgenfotonokat a minta felett elhelyezett detektorok érzékelik. A legegyszerűbb pásztázó elektronmikroszkópokban csak szekunderelektron-detektor van, a Quanta 3D mikroszkóp azonban mindhárom „termékre” rendelkezik detektorokkal.

A képalkotás elve

A kép létrehozásában a lencséknek nincs közvetlen szerepe, ezért a pásztázó mikroszkópok esetén nem is érvényes a felbontásra vonatkozó Abbe-feltétel. A soros képalkotás esetén a felbontást meghatározó tényezők: a nyaláb mérete a minta felületén, a nyaláb által a felület alatt gerjesztett térfogat, illetve a mintából kilépő termék energiája.

Hogyan jön létre a kép? A képalkotás elvét a 4. ábra mutatja. A minta felületét pásztázó elektronnyaláb



4. ábra. A pásztázó elektronmikroszkóp működésének elve.

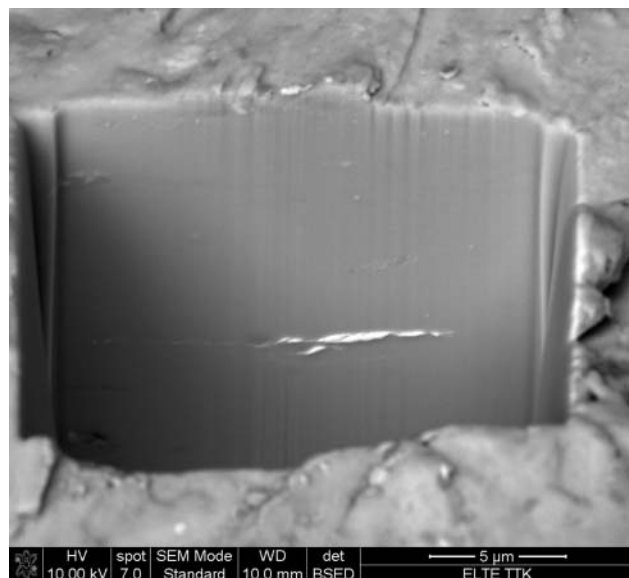
lábót egy pásztázó generátor vezérli. Ugyanez a generátor vezérli pontról-pontra a képernyő pontjainak aktiválását. A nyaláb által kiváltott elektronok vagy röntgenfotonok intenzitását az adott termékre érzékeny detektor érzékeli. A detektorok jele modulálja a megjelenítő képernyő képpontjainak intenzitását. Ha a minta felületének emissziója változik, akkor ez a változás látszik a képernyőn, és így alakul ki a képernyőn pontról-pontra a minta felületének emisszióját jellemző kép. A kép mérete állandó, hiszen ez a képernyő mérete. A nagyítás attól függ, hogy a minta felületén mozgó elektronnyaláb mekkora felületet pásztáz. Ha kis felületrészt pásztázunk, akkor nagy a nagyítás (ez akár milliószoros is lehet), ha nagyobbat, akkor csökken a nagyítás.

A mikroszkópban az elektronnyaláb vákuumban halad, de a mikroszkóp egyes részeiben a vákuum értéke különböző. A legnagyobb vákuumot a forrás igényli, itt 10^{-7} Pa a nyomás. A legkisebb vákuumérték a mintatérben van, ahol 10^{-2} – 10^{-3} Pa uralkodik. A két érték között a mikroszkóp oszlopa mentén elhelyezett vákuumszivattyúk hatására a nyomás folytonosan változik.

A pásztázó elektronmikroszkóp működéséből következik, hogy az elektronnyaláb töltést juttat a felületre. Az nem engedhető meg, hogy a töltés felhalmozódjon a minta felületén, mert a felhalmozódó töltések elektromos tere kölcsönhat a pásztázó nyaláb elektronjaival, ami meghamisítja a képet, lehetetlenné téve a felületi objektumok vizsgálatát. Vezető minta esetén nem nehéz megakadályozni a feltöltődést. Elegendő ehhez az, hogy a mintát vezető ragasztóval rögzítsük a leföldelt mintatartóhoz.

Ha a minta szigetelő (például kőzetek, biológiai minták), akkor a töltés elvezetésének hagyományos megoldása az, hogy vékony vezető réteggel vonják be a felületet. Ez a réteg általában arany vagy szén, amelyet párologtatással lehet a felületre juttatni.

5. ábra. A FIB-bel kialakított keresztmetszeti felületen vizsgálható minta belsejének szerkezete.



A Quanta 3D mikroszkóp sajátosságai

A mikroszkóp üzemmódjai

A Quanta 3D mikroszkóp többféle üzemmóddal is rendelkezik. Vezető minták esetén a nagyvákuum üzemmód használatos. Mint ahogy korábban megjegyeztük, ilyenkor a minta felületéről könnyen eltávozik a rájutó elektromos töltés, így nem zavarja a képalkotást. Szigetelő minták vezető réteg rápárolgatásával vezetővé tehető, és így nagyvákuumos üzemmódban vizsgálhatók. Ebben az üzemmódban a szekunderelektron-detektorral ideális esetben 1 nm maximális felbontás érhető el. A szekunderelektron-képek topografikus információt hordoznak és jellemzőjük, különösen kisebb nagyítás esetén, a nagy mélységélesség.

A párologtatás nem mindig előnyös. Különösen nem előnyös a nanoméretű objektumok esetén, hiszen elfedi, sőt megváltoztatja a felület tulajdonságait. Ezért a Quanta 3D mikroszkóp más megoldást is kínál. Az *alacsonyvákuumos üzemmódban* a mintatérben 30–130 Pa nyomású vízgőz van. A vízgőzben haladó elektronnyaláb ionizálja a molekulákat. Az így keletkező pozitív ionok a mintára jutva képesek semlegesíteni a felületre jutó negatív töltéseket (elektronokat).

A vezető és szigetelő mintákon kívül létezik a minták harmadik csoportja, mégpedig általában a biológiai eredetű minták, amelyek víztartalmuk gyors elvesztése miatt nehezen viselik a vákuumot. Az ilyen minták mérésére a Quanta 3D mikroszkóp harmadik üzemmódot kínál. Ebben az üzemmódban a minta 1000 Pa (~10 torr) nagyságrendű nyomáson közel 100% páratartalmú közegben van, így nem következik be vízvesztés. Ezt az üzemmódot *környezeti üzemmódnak* nevezzük.

Minden üzemmódban lehet szekunder- és visszászórtelektron-képet készíteni, valamint röntgenanalízist végezni.

Fókuszált ionsugaras berendezés

A kétsugaras Quanta 3D mikroszkóp második nyalábjára fókuszált ionsugár (focused ion beam = FIB). Az ionágyú Ga-ionokat gyorsít $E_{\max} = 30$ keV maximális energiára. Az ionnyaláb forrása, fókuszálása és pásztázása sok tekintetben hasonlít az elektronnyaláb esetében elmondottakhoz. Az ionsugár jelenléte megsokszorozza a mikroszkóp lehetőségeit. Az ionnyaláb ugyanis akkora energiával rendelkezik, hogy porlasztás útján képes a minta felületének alakítására. Például az ionnyalábbal a minta felületébe belevágva és egy sima felületet kialakítva, a keresztmetszet mentén is lehetségessé válik a minta tulajdonságainak vizsgálata. Az 5. ábrán ilyen keresztmetszeti bemetszést láthatunk. Az ionnyalábbal a minta elvékonyítása is lehetséges, amivel a transzmissziós elektronmikroszkóp számára készíthetünk vékony mintákat. Ha a vizsgálatok szükségessé teszik, akkor a mintából kifaraghatók tetszőleges alakú

objektumok, amiket azután további vizsgálatoknak lehet alávetni, esetleg más eszközökben. A *Fizikai Szemle* egy későbbi számában megjelenő cikk foglalkozik például olyan kis objektumok (néhány 100 nm átmérőjű oszlopok, mikropillárok) mechanikai tulajdonságainak vizsgálatával, amelyeket a FIB berendezéssel készítettünk el.

A FIB berendezés nanolitográfia készítésére is alkalmas. Ez azt jelenti, hogy akár néhányszor 10 nm szélességű Pt, C vagy szigetelő réteg leválasztása is lehetséges a minta felületére. A leválasztandó anyag atomjait prekursor gáz tartalmazza, amelyet fúvókák juttatnak a minta felületére. Ahol az ionnyaláb éri a felületet, ott a prekursor gáz szétbomlik, és a leválasztandó atomot a felületen hagyja. Az ilyen leválasztás segíti a keresztmetszeti és a TEM minták készítését, de alkalmas területek megjelölésére vagy nanoméretű elektromos hozzávezetések készítésére is.

Röntgenanalízis

A minta felületéről távozó röntgenfotonok a mintában található elemekre jellemző energiával rendelkeznek, számuk pedig első közelítésben arányos az elemek koncentrációjával. Az energia és a beütésszám mérésével tehát kvalitatív és kvantitatív elemanalízis végezhető.

A hagyományos röntgendetektor lítiummal adalékolt szilícium félvezető detektor. Ennek hátránya a viszonylagos lassúság, és az, hogy állandóan folyékony nitrogén hőmérsékleten kell tartani. A Quanta 3D mikroszkóp újfajta, úgynevezett szilícium drift detektorral rendelkezik. A szilícium drift detektor anyaga nagy tisztaságú szilícium, ezért működés közben elegendő Peltier-elemes hűtést alkalmazni, amely körülbelül – 60 °C fokon tartja a detektort. A detektor holtideje kicsi, ezért gyors jelfeldolgozást tesz lehetővé, ami azt jelenti, hogy másodpercenként 10^5 foton fogadására alkalmas. Az energiafelbontás is jobb a hagyományos félvezető detektorokhoz képest. A Mn K_{α} 5,9 keV energiájú vonalára az energiafelbontás $\Delta E = 130$ eV.

Elemanalízis végezhető a minta egy pontján, vagy egy kijelölt területén. Ilyenkor az elsődleges eredmény röntgenspektrum formájában jelenik meg. A spektrumból meghatározható a minta elemösszetétele és az is, hogy az elemek milyen koncentrációban vannak jelen. A koncentrációmérés pontossága standard minta nélkül 1–5%. A mérendő mintával azonos elemösszetételű és ismert koncentrációjú standard minta birtokában a koncentrációmérés relatív pontossága akár 0,1% is lehet.

A röntgenanalízis felhasználható elemtérképek készítésére. Ilyenkor a nyaláb a minta felületét pásztázza, és az elemspektrum vonalai közül kiválaszthatók azok, amelyeknek felületi eloszlását különböző színekkel megjeleníteni kívánjuk. Az elemtérképek egymásra és az elektronokkal készített képekre is rakhatók, így az egyes felületi objektumok elemösszetétele láthatóvá tehető és könnyen azonosítható.

Visszaszórt elektronok diffrakciója

A visszaszórt elektronok diffrakcióra is alkalmasak (electron backscattered diffraction = EBSD). A transzmissziós elektronmikroszkópban vékony mintákon kapható diffrakciós kép egykristály esetén diffrakciós pontokból álló ábrát ad, amely ábrából a kristályszerkezetre és a kristály orientációra vonatkozó információ nyerhető. Hasonló információ nyerhető a pásztázó elektronmikroszkópban a visszaszórt elektronok által létrehozott diffrakciós képből. Azonban a pásztázó elektronmikroszkópban általában vastag mintákat használunk, ezért a diffrakciós ábra nem pontokból áll, hanem diffrakciós sávokat (Kikuchi-sávokat) látunk. A Kikuchi-sávok irányából és egymáshoz viszonyított helyzetéből meghatározható a mintát alkotó kristályszemcsék kristályszerkezete és orientációja. Az ilyen ábra alkalmas a minta textúrájának vizsgálatára is. A különböző orientációjú szemcsék különböző színekkel jeleníthetők meg, és így a minta kijelölt területéről orientációs térkép készíthető. A diffrakciós kép egy a mikroszkópon belül elhelyezkedő fluoreszcens ernyőn jelenik meg, ezt egy mögötte elhelyezkedő CCD-kamera digitális képpé alakítja és megjeleníti a képernyőn. Az ilyen detektort Hikari-kamerának nevezünk. A *Fizikai Szemle* egy további számában az EBSD képek készítéséről és felhasználásáról olvashatunk további érdekességeket.

Az ELTE TTK-n a SEM/FIB rendszerrel kapcsolatos kutatások

A fentiekben láttuk, hogy a Quanta 3D SEM/FIB rendszer sokoldalú kísérleti munkát tesz lehetővé. Ennek megfelelően a Természettudományi Karon rendkívül széles skálán használjuk ki a mikroszkóp adta lehetőségeket. Szubmikronos és nanotartománybeli fizikai, kémiai, biológiai, anyagtudományi, geológiai és interdiszciplináris kutatások folynak a mikroszkópon. Már eddig több mint 50 kutatási témában használtuk azokat a lehetőségeket, amelyeket a kétsugaras rendszer kínál. Valamennyi témát itt most nem tudjuk felsorolni, de jellemzőképpen néhányat közülük megemlíthetünk.

Nanoméretű kolloidális gömböcskék előállítás és tulajdonságainak vizsgálata gyógyszerhordozó tulajdonságainak megismerése céljából. A részecskék méreteloszlásának, alakjának és felületi tulajdonságainak vizsgálatában a SEM/FIB rendszer egyedülálló.

FIB-bel kialakított 100–1000 nm átmérőjű *fém egykristály hengerek* (mikropillárok) *előállítása és vizsgálata*. Az ilyen mikropillárok különleges mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek a kialakítást követően nanoindentérral vizsgálhatók.

Ferromágneses nanorészecskék előállítás és tulajdonságainak, méreteloszlásának vizsgálata. Az ilyen ferromágneses nanorészecskék a humán gyógyászatban irányított gyógyszertranszport céljaira használhatók.

A *régészet* is kezdi meghódítani a nanotartományt. Az egyik régészeti témában a Kárpát-medencében feltárt avarkori kengyelek vas anyagának származása

és a megmunkálás technológiája a kutatás tárgya. A másik régészeti téma azt vizsgálja, hogy a középkori magyar aranyművesek milyen eljárással készítették a ruhák, ékszerek és kegytárgyak díszítésére használt nemesfém lemezeket és huzalokat.

Több kutatócsoport is vizsgálja a rendkívül nagy deformációval előállított *nanoszemcsés fémek tulajdonságait*. Az ilyen anyagok kiemelkedően jó mechanikai, elektromos és korrózióálló tulajdonságokat mutatnak.

Egy másik csoport *meteoritok szerkezetét* vizsgálja. A kétsugaras mikroszkóppal vizsgálhatók például azok a nagynyomáson létrejövő fázisok, amelyeket a légkörbe való belépés során kialakuló lökeshullám hozott létre.

Biológusok, geológusok és fizikusok együtt vizsgálják a budai meleg forrásokban élő *baktériumtörzsek* barlangképződésben és a rádium-felhalmozásban játszott szerepét. A mikroszkóp környezeti üzemmódja vizes környezetben is vizsgálhatóvá teszi a baktériumtelepeket.

Geológusok vizsgálják az ősi vulkáni kőzetekben bezáródott *olvadékzárványok tulajdonságait*. A zárványok feltárásában a fókuszált ionnyaláb egyedülálló lehetőséget kínál.

Számos más téma is használja a Quanta 3D mikroszkóp különleges tulajdonságait, hiszen nagy előny, hogy ezek a tulajdonságok egy rendszerben találhatóak, és az is, hogy egy ilyen világszínvonalú eszköz használata céljából nem kell távoli országok kutatóintézeit felkeresni.

A rendszer külső felhasználók számára is nyitott. A kétsugaras mikroszkópon máris több egyetemen kívüli hazai és külföldi csoport dolgozik.

Befejezés és köszönetnyilvánítás

Jó döntésnek bizonyult az ELTE TTK-n, hogy a kutatóegyetemi pályázat nyújtotta finanszírozási lehetőséget nem elaprózta, hanem nagyműszerek vásárlására fordította. Ezek egyike a Quanta 3D kétsugaras mikroszkóp. A mikroszkópon együtt dolgoznak fizikusok, vegyészek, biológusok, geológusok és régészek, hiszen a témák többsége interdiszciplináris jellegű. Az együttműködés egymás eredményeinek megismerésén túl az együttgondolkodást, a problémák közös erővel történő megoldását is jelenti, ami új minőséget is teremt. Az eszközt 2010 őszén telepítettük, és a közös munka eredményeképpen azóta több mint 50 olyan publikáció és konferencia-előadás született, amelynek létrejöttében a kétsugaras rendszernek döntő szerepe volt.

Aki a rendszer tulajdonságaival és a rajta folyó kutatási témákkal kapcsolatban szeretne bővebb információhoz jutni, annak rendelkezésére áll a projekt honlapja, a submicro.elte.hu internetes címen.

A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg (a támogatás száma TAMOP 4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0003).