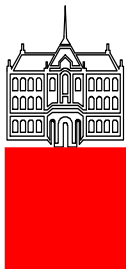


Univerza v Ljubljani

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo



Doktorski študijski program Kemija

Nova področja v analizni kemiji

Seminar 2011

Nosilec predmeta: prof. dr. Boris Pihlar

Seminarska naloga je izdelana v okviru študijskih obvez podiplomskega predmeta *Nova področja v analizni kemiji*. Delo ni lektorirano ali vsebinsko korigirano s strani predavateljev ali drugih univerzitetnih inštitucij. Avtor in inštitucija ne jamčita za pravilnost podatkov in navedb v objavljenem gradivu. Gradivo predstavljeno v tem delu je avtorska lastnina, oziroma last navedenih virov, iz katerih je bilo povzeto.



Univerza v Ljubljani
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Vrstična elektronska (SEM) in elektrokemijska (SECM) mikroskopija
(seminarska naloga)

Študentka: Emanuela Žunkovič
Mentor: izr. prof. dr. Nataša Zabukovec Logar
Somentor: prof. dr. Venčeslav Kaučič
Predmet: Nova področja v analizni kemiji
Nosilec predmeta: prof. dr. Boris Pihlar
Študijski program: Doktorski študijski program kemijske znanosti (1. letnik)

Junij, 2011

Kazalo

1. UVOD	2
2. Vrstična elektronska mikroskopija (SEM).....	3
2.1. Ločljivost v elektronski mikroskopiji.....	3
2.2. Interakcija elektronov z materialom	5
2.3. Sestava vrstičnega elektronskega mikroskopa	6
2.3.1. Vir elektronov	7
2.3.2. Elektromagnetne leče in tuljave	7
2.3.3. Detektorji.....	8
3. Vrstična elektrokemijska mikroskopija (SECM).....	9
3.1. Princip delovanja in ločljivost	9
4. ZAKLJUČEK	11
5. LITERATURA	13

1. UVOD

Človeško zaznavanje mikrosveta je precej omejeno s prostim očesom, saj lahko zaznamo delce do velikosti nekaj desetink milimetra. V filozofiji so se že stari Grki ukvarjali s problemom najmanjšega delca snovi - atoma, ki pa je ostal neopažen vse do 20. stoletja. Optične naprave so postale del našega vsakdana, niso pa zadovoljile potreb hitro napredujoče znanosti. Leta 1931 sta nemška znanstvenika Ernest Ruska (fizik) in Max Knoll (elektroinženir) izdelala prvi prototip elektronskega mikroskopa, kasneje pa so se inovacije in izboljšave mikroskopa hitro vrstile. Ideja o uporabi majhnega curka elektronov, ki so pospešeni z določenim električnim potencialom in usmerjeni na površino vzorca, je privedla najprej do presevne (transmisijske) elektronske mikroskopije (TEM – ang. Transmission Electron Microscopy) in kasneje do vrstične elektronske mikroskopije (SEM – ang. Scanning Electron Microscopy). Elektronski mikroskopi (EM) omogočajo nedestruktiven pogled v morfologijo in strukturo materialov, v kombinaciji s spektroskopijo, kot sta energijsko-disperzijska spektroskopija (EDS) in valovno-disperzijska spektroskopija (WDS) rentgenskih žarkov, pa zraven kvalitativne analize omogočajo tudi kvantitativno določevanje kemijske sestave na atomarnem nivoju.

Prvi komercialni vrstični mikroskop je nastal leta 1965 in je najprimernejši za opazovanje morfologije, strukture površin ter lokalne kemijske sestave materialov. Pogoji pri vzorcih je le, da so električno prevodni in obstojni v vakuumu.

Leta 1981 je bil izumljen nov način za preiskovanje površin – vrstična tunelska mikroskopija (STM – ang. Scanning Tunneling Microscopy). Iz STM mikroskopije so se razvile podobne vrstične preiskovalne metode, ki so splošno poimenovane kot SPM (ang. Scanning Probe Microscopy). Po odkritju STM mikroskopije v kombinaciji z ultramikroelektrodo je pri študiju elektrokemijske aktivnosti hkrati s topografijo, prišlo 1986. leta do razvoja vrstične elektrokemijske mikroskopije (SECM – ang. Scanning Electrochemical Microscopy). Ta vrsta mikroskopije omogoča prostorsko pridobivanje informacij različnih elektrokemijskih procesov na površini, prav tako pa je primerna tudi za študij kinetičnih parametrov.

2. Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

2.1. Ločljivost v elektronski mikroskopiji

Bistveni lastnosti mikroskopa sta povečava in ločljivost. Povečavo izračunamo tako, da pomnožimo povečavo okularja in objektivna. Ločljivost pa je najmanjša razdalja med dvema točkama, ki ju še zaznamo kot dve piki. Zdravo človeško oko lahko zazna dve piki, ki sta med seboj ločeni vsaj 0,1 mm (100 μm). Sodobni svetlobni mikroskopi nam omogočajo, da opazujemo strukture, ki so ločene vsaj 200 nm (0,2 μm).

Medtem ko za opazovanje v optičnem mikroskopu uporabljamo svetlobo in leče, elektronski mikroskopi za preučevanje površine vzorcev uporabljajo curek elektronov in magnetno polje. Podobno kot je mogoče svetlobno valovanje predstaviti s curkom brezmasnih delcev - fotonov, ki nosijo energijo in gibalno količino, je tudi curek snovnih delcev mogoče predstaviti kot valovanje, ki potuje z enako hitrostjo s katero potujejo snovni delci. Louis de Broglie je predstavil teorijo (1923), v kateri je vsem snovnim delcem pripisal valovno dolžino. Ta se da uganiti po analogiji, ki velja za svetlobne delce (fotone). Pri tem velja, da je energija fotona:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

h ...Planckova konstanta ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Js)

c ...svetlobna hitrost ($3 \cdot 10^8$ m/s)

λ ...valovna dolžina fotona

Po teoriji relativnosti, je sprememba energije povezana s spremembo mase preko Einsteinove enačbe $\Delta E = \Delta mc^2$. Kljub temu, da foton nima mirovne mase, se mu da pripisati ustrezna masa m_f , ki je sorazmerna njegovi energiji $m_f = E/c^2$. Torej je mogoče energijo fotona v izrazu za valovno dolžino nadomestiti z $m_f c^2$, kar privede do izraza:

$$\lambda = \frac{h}{m_f c} = \frac{h}{p}$$

m_f ...masa fotona

p ...gibalna količina fotona

V tem izrazu je $p = m_f c$ gibalna količina fotona. Iz te analogije sledi, da bo valovna dolžina za masne delce λ_d enaka:

$$\lambda_d = \frac{h}{p_d} = \frac{h}{mv}$$

Če zanemarimo vpliv relativnosti, potem je v tem izrazu $p_d=mv$ gibalna količina masnega delca, ki potuje s hitrostjo v . Od tod sledi *de Broglieva valovna dolžina* za delec z maso m in hitrostjo $v \ll c$. Ker se elektroni prav tako obnašajo kot snovno valovanje, mu pripišemo Broglijevo valovno dolžino, pri tem pa upoštevamo še pospeševalno napetost elektronov:

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad \text{ali} \quad p = mv = \sqrt{2meV}$$

Tako z upoštevanjem de Broglijeve zveze dobimo:

$$\lambda_d = \frac{h}{p_d} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \sqrt{\frac{h^2/2me}{V}}$$

m ...masa elektrona
 e ...naboj elektrona
 V ...pospeševalna napetost

V tem izrazu so vrednosti h , m in e konstante, zato velja približno:

$$\lambda \text{ (nm)} = \sqrt{\frac{1,505}{V \text{ (volt)}}}$$

Ta valovna dolžina predstavlja mejo ločljivosti. Na primer, za elektrone z energijo 100 keV znaša teoretična ločljivost 0,004 nm. Pri večjih pospeševalnih napetostih pa je potrebno upoštevati še vpliv relativnosti na valovno dolžino elektronov.

Ločljivost mikroskopa je tem boljša, čim manjša je valovna dolžina uporabljenega izvora. Ker je de Broglijeva valovna dolžina elektrona v elektromagnetnem valovanju precej krajša kot valovna dolžina fotona iz vidnega dela spektra (400 - 700 nm), je ločljivost elektronskega mikroskopa mnogo boljša od optičnih mikroskopov.

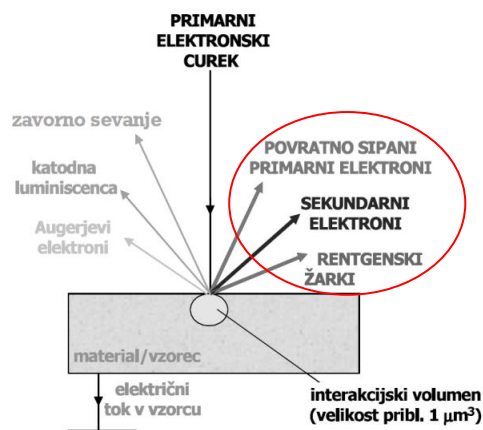
Največje povečave dosežejo elektronski mikroskopi, ki so do 1000-krat boljši od optičnih mikroskopov, saj je valovna dolžina elektronov 100.000-krat krajša od vidne svetlobe (fotonov), s tem pa dosežejo povečavo do 10^6 -krat in povprečno ločljivost 1 nm.

2.2. Interakcija elektronov z materialom

Ko elektroni trčijo v trdno snov, nastanejo številni signali, ki so posledica elastičnega in neelastičnega sipanja primarnih elektronov na atomih snovi (Slika 1). Pri neelastičnem sipanju elektronov na atomih snovi elektron izgublja svojo energijo, tako da pri interakciji nastanejo sekundarni elektroni, karakteristični rentgenski žarki, Augerjevi elektroni, katodna luminiscenca in zavorno sevanje. Pri elastičnem sipanju elektron interagira z atomskim jedrom, energija elektronov se ne spreminja, močno pa se spremeni smer gibanja elektrona. Del primarnih elektronov se tako po večkratnem elastičnem sipanju usmeri nazaj proti površini vzorca in zapusti vzorec. Te elektrone imenujemo povratno sipani elektroni.

V vrstičnem elektronskem mikroskopu elektronski curek hitro potuje (»skenira«) po površini vzorca, pri čemer dobimo sliko tako, da detektiramo bodisi primarne povratno sipane elektrone (BSE – ang. backscattered electrons, imajo visoko energijo) ali pa sekundarne elektrone (SE – ang. secondary electrons, imajo nizko energijo) iz vzorca. SE nosijo informacijo o topografiji površine vzorca. Število SE, ki nastanejo v vzorcu, je praktično neodvisno od vrste atomov oz. atomskega števila Z . Število BSE je odvisno od lokalne topografije površine in od vrste atomov v vzorcu – monotono narašča z atomskim številom Z . Odvisnost števila BSE od Z uporabljamo za razlikovanje področja z različno kemijsko sestavo (težji elementi so videti svetlejši).

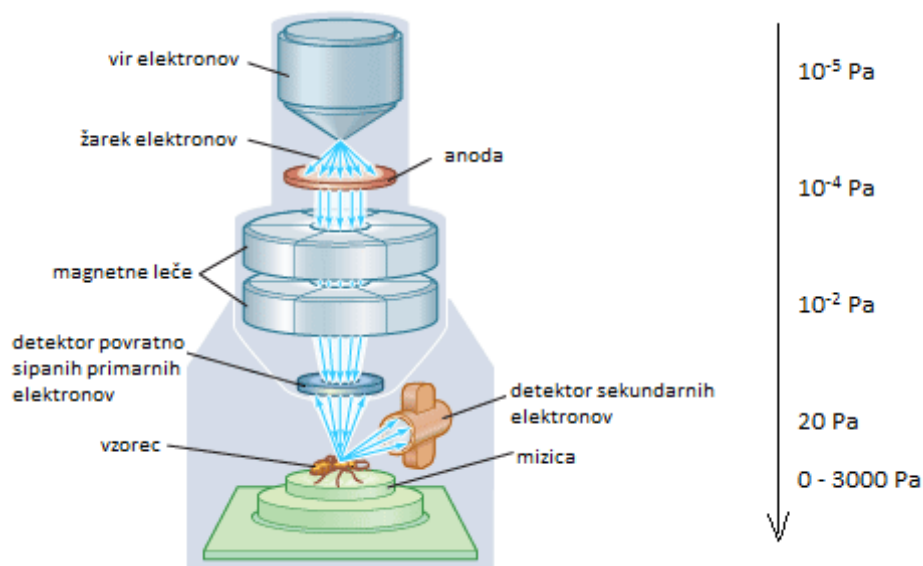
Karakteristične rentgenske žarke in Augerjeve elektrone uporabljamo za kvalitativno in kvantitativno kemijsko analizo sestave vzorcev. Metoda se imenuje energijsko disperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov ali krajše EDXS (tudi EDS, EDX).



Slika 1: Signali, ki nastanejo pri interakciji elektronov z materialom.

2.3. Sestava vrstičnega elektronskega mikroskopa

Shema delovanja mikroskopa je prikazana na Sliki 2. Elektronski curek, ki izhaja iz izvora elektronov preko magnetnih leč in tuljav, vodimo na vzorec in ga po vrsticah čitamo (vrstičimo oz. »skeniramo«). Izhajajoče elektrone zaznamo s proporcionalnim detektorjem, njegov izhodni signal pa je osnova za oblikovanje slike. Glavne komponente v vrstičnem mikroskopu so: izvor elektronov, nastavitvene tuljave, kondenzacijske leče, objektivne leče, vrstične tuljave in detektorji.



Slika 2: Shema vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM).

Zaradi izjemno majhne mase elektronov je njihova pot v zraku omejena, zato je potrebno v notranjosti elektronskega mikroskopa zagotavljati visok vakuum. V nasprotnem primeru se bi elektroni sipali na molekulah, žarek pa bi postal nestabilen. Vakuumski sistem mikroskopa ima dve fazi. V prvi stopnji je rotacijska črpalka, ki najprej izčrpa plin iz komore. Te vrste črpalk lahko zagotovijo vakuum do 0,1 Pa. Po tem se v drugi stopnji vključijo difuzijske ali turbomolekularne črpalke, ki vakuum izboljšajo na končno vrednost. Pri črpalnih sistemih z difuzijsko črpalko je koristno dodatno hlajenje s pastjo s tekočim dušikom, kar izboljša hitrost črpanja in končni vakuum ter zniža kontaminacijo mikroskopa in vzorcev.

2.3.1. Vir elektronov

Vir elektronov je elektronska puška, v kateri je katoda (filament), ki emitira elektrone. Katoda je lahko izdelana iz različnih materialov; najpogosteje je narejena iz volframa ali LaB_6 . V tem primeru gre za izvor elektronov na termično emisijo. Obstaja tudi elektronska puška z virom na efekt polja (FEG – ang. field emission gun), ki deluje po principu emisije polja, kjer je katoda narejena iz izredno fine volframove monokristalne igle ali npr. iz monokristala ZrO_2 , pritrjenega na volframovi žici.

Pri segrevanju katode nastane termična emisija elektronov, saj skozi teče električni tok, pri tem pa se močno segreje. Pod katodo (volframovo zanko) je anoda, ki je nasprotno nabita, kar povzroči, da se elektroni, ki izparevajo iz katode v njenem električnem polju na poti proti vzorcu močno pospešijo. Primarne elektrone pospešujemo z napetostjo na anodi, ki je navadno od 500 do 40.000 V. Pri emisiji na efekt polja elektroni zapustijo kovino brez, da bi jim povišali energijo. Pogoj je le visoko zunanje električno polje, pri tem so pa elektronske puške sestavljene iz katode in dveh anod. Prva anoda je pozitivno nabita z nekaj kV glede na konico in privlači elektrone, druga anoda pa jih pospešuje na 100.000 V ali več. Ob tem se konica kontaminira, kar lahko delno preprečimo z visokim vakuumom. Nekatere puške z virom na efekt polja so tudi že dodatno termično vzbujene in pri tem ne prihaja do kontaminacije.

2.3.2. Elektromagnetne leče in tuljave

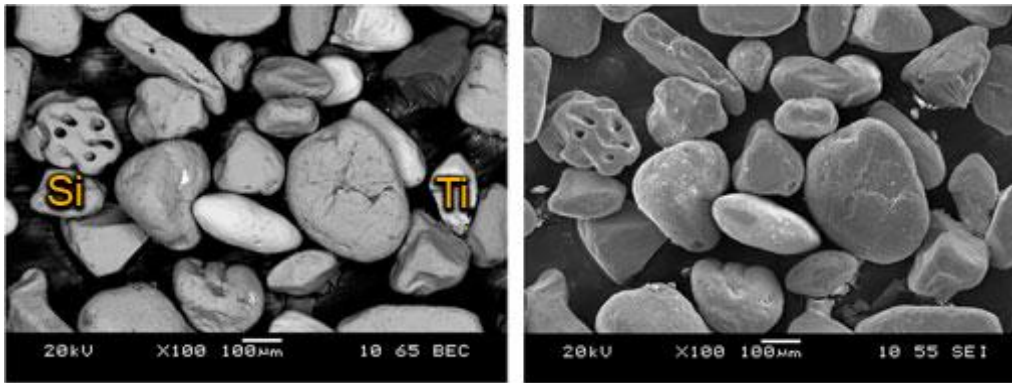
Na poti iz izvora, elektroni spiralno potujejo skozi sistem cilindričnih elektromagnetnih leč in zaslonk, ki oblikujejo in usmerjajo snop elektronov na vzorec. Izhajanje curka namreč ni idealno, zato s kondenzacijskimi lečami izbiramo delež elektronov, ki bodo prečkali odprtino, z nastavitvenimi tuljavami pa nastavimo kot in mesto vstopa curka iz izvora v magnetne leče. Objektivna leča zbere curek elektronov v gorišče na vzorcu, s čimer definira kvaliteto oz. zmogljivost naprave. S pomočjo vrstičnih tuljav v spodnjem delu mikroskopa, na katerih nastaja spremenljivo magnetno polje, se z vrstičnim generatorjem producira spremenljiva napetost, žarek pa vrstičimo po vzorcu.

2.3.3. Detektorji

Formiranje slike je pri SEM mikroskopu kar zahtevno, saj odbitih elektronov ni mogoče preprosto projicirati na zaslon, kjer bi videli sliko. Namesto zaslona so nameščeni detektorji, ki merijo količino in energijo sipanih elektronov v določen kot. Zraven detektorjev odbitih (sekundarnih) elektronov, so lahko nameščeni tudi detektorji povratno sipanih primarnih elektronov ter detektorji rentgenskih žarkov. V enem elektronskem mikroskopu so lahko nameščeni vsi detektorji, ki istočasno neodvisno merijo podatke o površini. V praksi redko srečamo mikroskop z več kot tremi (omenjeni zgoraj) vgrajenimi detektorji.

Detektor povratnega sipanja elektronov (BSE) je polprevodniški detektor z luknjico v sredini, skozi katero nemoteno prehaja vpadni curek. Signal nato obdela ustrezna elektronika, ki daje topografski ali kompozicijski prikaz slike. BSE izhajajo iz določene globine vzorca, ki je odvisna od eksperimentalnih razmer (npr. nekaj 100 nm). Sekundarni elektroni (SE) imajo nižjo energijo in jih je s tem detektorjem težje zaznati, zato je v vzorčni komori še en detektor, ki se imenuje po njegovih snovalcih Everhart - Thornleyev detektor. Gre za scintilator, ki ima vgrajeno Faradayevo kletko s pozitivnim potencialom. Kletka privlači sekundarne elektrone, ki nato optimalno zadenejo scintilator, signal pa se ojači v fotopomnoževalki. Tako se elektroni, ki jih zazna in zbere detektor, pretvorijo v napetostni sunek in se še dodatno ojačijo. Ojačen signal, ki pri tem nastaja, se po elektronskem sistemu prenaša na katodni zaslon, na katerem opazujemo sliko. Intenziteta odbitih elektronov s posamezne točke je proporcionalna s svetlostjo ustrezne točke na zaslonu. Detektiramo samo tiste SE, ki nastanejo blizu površine vzorca (do globine približno 50 nm pod površino).

Obe vrsti zajemanja slike se razlikujeta (Slika 3). Sekundarni elektroni dajo predvsem informacijo o površini oz. topografiji vzorca (površina, mikrostruktura, velikost in oblika zrn ali delcev – morfologija, porazdelitve poroznosti ali velikosti delcev). Število SE, ki nastanejo v vzorcu, je praktično neodvisno od vrste atomov oz. atomskega števila Z . Posnetki s povratno sipanimi elektroni omogočajo raziskave fazne strukture v večfaznih vzorcih. Število BSE pa je odvisno od vrste atomov v vzorcu in monotonno narašča z atomskim številom Z , s tem pa daje informacijo o vrsti elementa ter informacije o lokalni topografiji vzorca. Tako dobimo topografske posnetke površine in podrobnosti na njej.



Slika 3: Primerjava zajemanja slik, na levi z detektiranjem BSE (težji elementi so videti svetlejši), na desni pa SE elektronov.

Emitirane rentgenske žarke detektiramo z metodo, ki se imenuje energijsko disperzijska spektroskopija (EDS, tudi EDXS, EDX) ter valovno-disperzijska spektroskopija (WDS). Atomi z izbitim elektronom iz notranje lupine je v vzbujenem stanju oz. ioniziran. V osnovno stanje se vrne tako, da nastalo vrzel zapolni elektron iz zunanje lupine, pri čemer pride do emisije fotona ali Augerjevega elektrona. V obeh primerih je emisija karakteristična, ker je razlika v energiji obeh elektronov značilna za vsak atom, kar nam omogoča kvalitativno identifikacijo elementov. Ker pa je intenziteta karakterističnih rentgenskih žarkov proporcionalna številu atomov v interakcijskem volumnu materiala, nam analiza le-teh omogoča tudi kvantitativno elementno analizo in določanje kemijske sestave vzorca.

3. Vrstična elektrokemijska mikroskopija (SECM)

3.1. Princip delovanja in ločljivost

Ta vrsta mikroskopije je primerna za proučevanje in karakterizacijo različnih mejnih površin (npr. tekočina-tekočina ali tekočina-plin) ter določanje kinetike prenosa elektronov pri kovinskih in polprevodnih elektrod, prevodnih polimerov, togih encimov ter bioloških sistemov. Prav tako je možen študij kompleksnih heterogenih procesov, kot sta na primer korozija in procesi raztapljanja kristalov. Meritve vzorcev lahko potekajo v fizioloških raztopinah – optimalnih pogojih vzorcev.

Informacije, pridobljene z vrstičnim elektrokemijskim mikroskopom dosežemo s skeniranjem preko konice oz. tipala - to je običajno ultramikroelektroda (UME). Ločljivost pri tej vrsti

mikroskopije, ki je navadno na μm skali, je odvisna od geometrije in velikosti te konice (a , radij) ter od razdalje (d) med vzorcem in konico.

Konica UME je običajno sestavljena iz prevodnega diska, obdana z izoliranim plaščem (steklo) in deluje kot delovna elektroda na kratki razdalji od preiskovanega vzorca. Površina preiskovanega vzorca deluje kot druga delovna elektroda. Potencial UME ali površine vzorca pa kontroliramo s potenciostatom z uporabo referenčne elektrode. S tem je UME vključena v trielektrodni sistem v raztopini. Shematski prikaz je predstavljen na Sliki 4. Položaj UME natančno kontroliramo s piezoelektričnim vodilom. Računalnik krmili to vodilo tako, da premika vzorec pod konico (v smereh X , Y in Z), hkrati pa elektrokemijski odziv konice pretvarja v sliko.

Preiskovana raztopina zmeraj vsebuje redoks aktivni mediator (R) in hkrati presežek elektrolita. Na začetku je redoks mediator prisoten le v eni obliki para R/O ($R \leftrightarrow O + ne^-$). Z nastavitvijo primerne potenciala poteče redukcija oz. oksidacija mediatorja, s konico pa detektiramo limitni difuzijski tok:

$$i_{T,\infty} = 4nFDca$$

$i_{T,\infty}$...limitni difuzijski tok tipala

nšt. izmenjanih e^- na molekulo redoks para

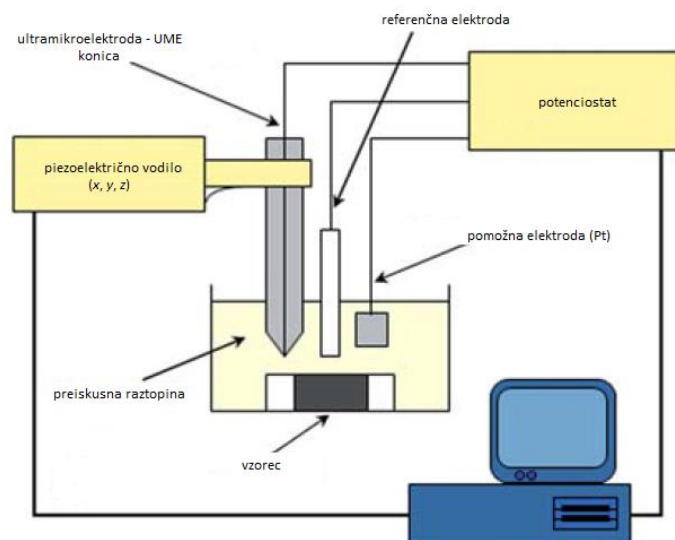
FFaradayeva konstanta ($\sim 96.500 \text{ As/mol}$)

Ddifuzijski koeficient za R/O

ckoncentracija R

aradij konice

Poznan je tok konice oz. tipala (i_T) in njena napetost (E_T), s potenciostatom pa beležimo tok in potencial vzorca (i_V , E_V). To sta dve delovni elektrodi, ki sta odmaknjeni stran od pomožne in referenčne elektrode in s tem imamo klasičen elektrokemijski princip kot npr. pri voltometriji ali potenciometriji.



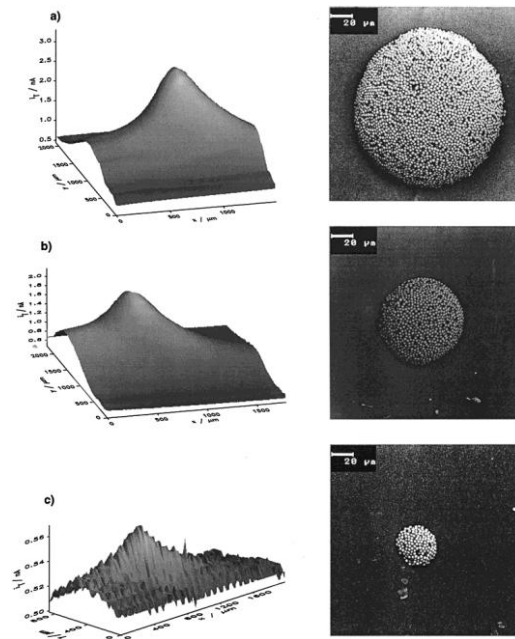
Slika 4: Shematski prikaz vrstičnega elektrokemijskega mikroskopa (SECM).

4. ZAKLJUČEK

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) je najprimernejša za opazovanje morfologije, strukture površin ter lokalne kemijske sestave materialov. Danes je ta vrsta mikroskopije široko uveljavljena tako v raziskovalnih ustanovah kot tudi v različnih panogah industrije za preiskave površin materialov v različnih oblikah.

Vrstična elektronska mikroskopija (SECM) je novejša tehnika in še ni tako uveljavljena kot vrstična elektronska mikroskopija. Omogoča prostorsko (3-dimenzionalno) pridobivanje informacij na atomarnem nivoju, in sicer za različne elektrokemijske procese na površini, prav tako pa je primerna za študij kinetičnih parametrov.

Primerjava posnetkov s SECM in SEM mikroskopa je prikazana na Sliki 5.



Slika 5: Prikazane so slike kapljic različnih velikosti z različnimi impregnacijami, in sicer na levi s SECM mikroskopom, na desni pa s SEM mikroskopom.

5. LITERATURA

- J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. E., E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.
- Z. Samardžija, *Vrstična elektronska mikroskopija in elektronska mikroanaliza*, delavnica – Praktična uporaba elektronske mikroskopije za analizo materialov, IJS-K7, 2003.
- J. Strnad, *Fizika, 3. del*, DMFA, Ljubljana, 2002.
- B. R. Horrocks, *Scanning Electrochemical Microscopy*, Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 3, Instrumentation and Electroanalytical Chemistry, WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- E. Casero, L. Vázquez, A. M. Parra-Alfambra, E. Lorenzo, *AFM, SECM and QCM as useful analytical tools in the characterization of enzyme-based bioanalytical platforms*, *Analyst*. 2010, 135, 1878-1903.
- W. S. Roberts, D. J. Lonsdale, J. Griffiths, S. P. J. Higson, *Advances in the application of scanning electrochemical microscopy to bioanalytical systems*, *Biosens. Bioelectron.* 2007, 23, 301-318.