

3. Transmisná elektrónová mikroskopia

3.1 Úvod

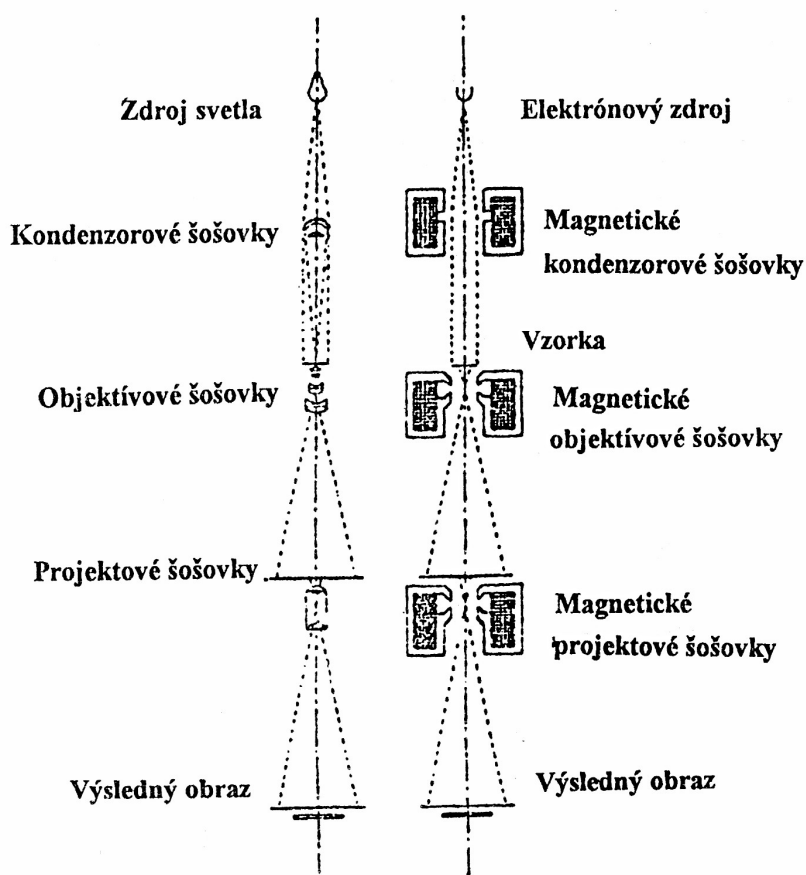
Elektrónové mikroskopy zaznamenali v posledných rokoch výrazný vývoj. V prvých rokoch ich využívania sa oceňovali predovšetkým dobré rozlišovacie schopnosti, veľká hĺbka ostrosti a možnosti súčasného štúdia štruktúry elektrónovou difrakciou. V súčasnosti je najnovším trendom bohaté využívanie vysokorozlišovacej elektrónovej mikroskopie alebo analytickej elektrónovej mikroskopie. Súčasné elektrónové mikroskopy majú úplne automatizovaný vákuový systém, použitie elektronických obvodov, mikroprocesorovej techniky a senzorov umožňuje nielen jednoduchšiu obsluhu, ale aj dostatočne chráni vlastný systém elektrónového mikroskopu pred poškodením. Mikroskopy umožňujú ľahký prechod od veľmi malých zväčšení (50x) až do veľkých zväčšení (500 000x).

3.2 Základy transmisnej elektrónovej mikroskopie

Ak vzájomne porovnáme elektrónový a svetelný mikroskop zistíme, že mnohé jeho časti sú veľmi podobné (Obr. 3.1). Na prenos (tvorbu) obrazu sa pri svetelnom mikroskope používa svetelný lúč s vlnovou dĺžkou od 750 nm do 200 nm. Pri svetelnom mikroskope sa používajú sklenené šošovky. Tie sú v elektrónovom mikroskope nahradené magnetickými alebo elektrostatickými šošovkami, ktoré využívajú symetrické magnetické alebo elektrické polia. Vo zvláštnych prípadoch sa v elektrónových mikroskopoch používajú aj kvadrupólové šošovky. Vo väčšine elektrónových mikroskopov sa používajú jednoduché magnetické šošovky. Magnetické pole pôsobí na pohybujúci sa elektrón, pričom osyosymetrické magnetické pole má schopnosť fokusácie elektrónového zväzku rovnako, ako sklenené šošovky vo vzťahu k svetelnému lúču. V prípade svetelného mikroskopu svetlo prechádza cez preparát, alebo sa odráža od jeho povrchu a vstupuje do objektívu pod veľkým uhlom (približne 70°). Objektívom zväčšený obraz sa ďalej zväčšuje projekčnou šošovkou až nakoniec vchádza do zorného poľa ľudského oka (pri priamom pozorovaní), alebo sa premiestni na matricu (pri fotografovaní). Elektrónové mikroskopy využívajú na prenos obrazu namiesto svetelného lúča elektrónový lúč. V tom je zásadný rozdiel medzi obidvoma druhmi mikroskopov. Výhodou použitia elektrónového lúča je, že má o niekoľko rádov

kratšiu vlnovú dĺžku (napr. 0,0086 nm pri urýchl'ovacom napätí 20 kV alebo 0,0025 nm pri 200 kV).

Pretože rozlišovacia schopnosť mikroskopu je úmerná použitej vlnovej dĺžke lúča, je aj rozlišovacia schopnosť elektrónových mikroskopov podstatne lepšia ako svetelných mikroskopov. Použitie elektrónového lúča v elektrónových mikroskopoch však na druhej strane vyvoláva aj určité komplikácie. Predovšetkým tubus mikroskopu musí byť evakuovaný na vysoké pracovné vákuum. Ďalej je nevyhnutné použiť zvláštne katódy ako zdroje elektrónov tzv. elektrónové delo. V starších typoch elektrónových mikroskopov sa zdrojom elektrónov stávalo wolfrámové vlákno v tvare písmena W, ktoré bolo pri vysokej teplote (asi 2400 °C) žeravené, pričom dochádzalo k termoemisii elektrónov.

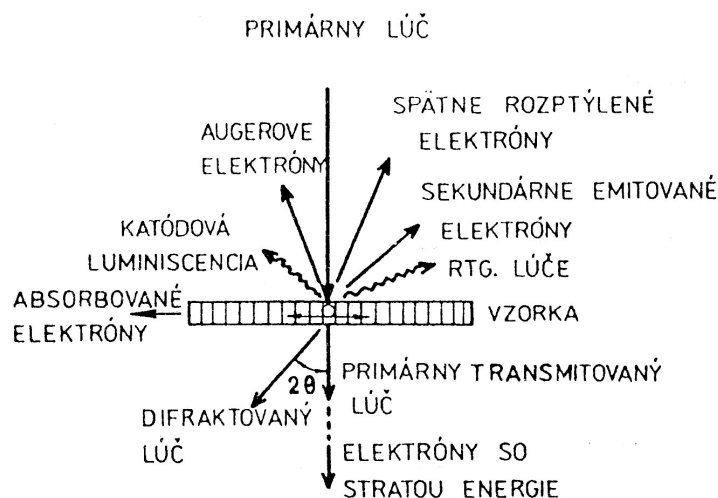


Obr. 3.1
Porovnanie konštrukcie optického a transmisného elektrónového mikroskopu

V súčasnosti sa používajú už iné typy vlákien, ktoré sú zdrojom elektrónov. Elektróny uvoľnené zo zdroja (vlákna) sú urýchl'ované vloženým napätím medzi katódou a anódou. Toto tzv. urýchl'ovacie napätie sa zvyčajne pohybuje od 60 kV až do 200 kV, no sú známe aj mikroskopy, ktoré pracujú s megavoltovým napätím (až 10 MV). Na vytvorenie fiktívneho

bodového zdroja sa využíva tzv. Wehneltov valec, ktorý má oproti katóde záporné predpätie niekoľko 100 V. Systém katóda - Wehneltov valec - anóda slúži súčasne ako jednostupňový elektrostatický kondenzor nielen na urýchlenie elektrónového lúča, ale aj na jeho prenesenie do poľa elektromagnetickej kondenzorovej šošovky. Pri prechode elektrónového lúča preparátom dochádza k rôznym druhom interakcie lúča s hmotou preparátu. Na obrázku 3.2 sú vyznačené základné druhy interakcií : okrem primárnych transmitovaných elektrónov, to môžu byť elasticky alebo neelasticky rozptýlené elektróny, ďalej sa môžu elektróny spätne rozptýliť, môže dôjsť k sekundárnej emisii elektrónov, ku vzniku rtg. žiarenia, katódovej luminiscencii, emisii Augerových elektrónov až po absorpciu elektrónov. Analytické prístroje využívajú niektoré z uvedených interakcií.

Napríklad sekundárne emitované a spätne rozptýlené elektróny môžeme využiť na tvorbu obrazu v rastrovacom elektrónovom mikroskope, rtg. lúče alebo Augerove elektróny v mikroanalýzatoroch. V transmisnej elektrónovej mikroskopii využívame na tvorbu obrazu primárne transmitované a elasticky a neelasticky rozptýlené elektróny. Elastický rozptyl označujeme aj ako nízkoúhlový alebo Braggov rozptyl. Pri elastickom rozptyle sa mení smer lúča, ale nemení sa energia lúča. Pri neelastickom rozptyle sa mení nielen smer lúča, ale znižuje sa aj jeho energia. Energetický rozdiel sa mení napríklad na teplo. Pri interakcii lúčov s preparátom vchádzajú redistribuované lúče do poľa objektívu. Objektívovou clonou môžeme odfiltrovať rozptýlené elektróny od transmitovaných takže mohutné objektívové magnetické pole nám zobrazí hustotu elektrónov po prechode primárneho lúča vzorkou. Obraz zväčšený objektívom sa ďalej prenáša do intermediálnej a projektorovej šošovky až je nakoniec zviditeľnený na fluorescenčnom tienidle.



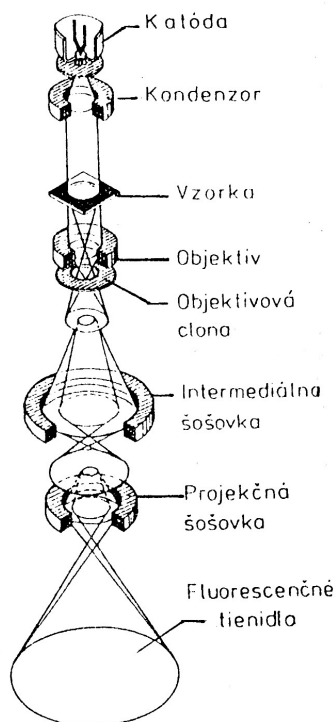
Obr. 3.2
Interakcia primárneho elektrónového lúča so vzorkou

3.2.1 Základné časti elektrónového mikroskopu

Elektrónové mikroskopy (obr.3.3) sú zložitými elektronickými zariadeniami, ktorých hlavnou zobrazovacou časťou je tubus mikroskopu. Je v ňom zdroj elektrónov, tzv. elektrónová tryska, kondenzorový systém, komora preparátu, zobrazovací systém a fotografický systém. Celý tubus býva tlmený od vplyvu vonkajších vibrácií. Vákuový systém mikroskopov sa skladá spravidla z dvoch výkonných rotačných vývev a z jednej alebo dvoch difúzných vývev ktoré spolu s vymrazovačom pár slúžia na získanie vysokého vákua (približne 10^{-8} až 10^{-9} Pa), najmä v oblasti elektrónového dela a komory preparátu. K vákuovému systému patrí aj rozvodný systém a ovládacie mechanické resp. elektromagnetické ventily. Mikroskopy majú vákuový systém riadený mikroprocesorom, ktorý automaticky reguluje činnosť a zapájanie jednotlivých prvkov podľa funkčnej potreby činnosti mikroskopu. Napájací systém elektrónového mikroskopu je väčšinou oddelený od vlastného tubusu a skladá sa z troch častí. V prvom rade je to stabilizovaný zdroj napätia, ktorý má výstupy pre zdroj vysokého napätia, pre napájanie solenoidov magnetických šošoviek a pre potrebné pomocné okruhy.

Najcitlivejšou časťou elektrónových mikroskopov býva zdroj vysokého napätia pre urýchlenie elektrónov v elektrónovom dele. Tretou časťou napájacieho systému je násobič, ktorý je umiestnený v ocel'ovom tanku, v oleji alebo v atmosfére freónu.

Ďalšou veľmi významnou súčasťou mikroskopu je kondenzorový systém. Slúži na prenesenie a ďalšiu fokusáciu urýchleného elektrónového lúča z katódy na preparát. Keďže časť energie elektrónov pri interakcii lúča s preparátom sa mení na teplo je nevyhnutné, aby sa primárny lúč pri styku s preparátom mohol fokusovať do veľmi malej plochy. Zmenšovanie priemeru lúča je dôležité hlavne pri elektrónovej mikroanalýze.



Obr. 3.3
Schéma konštrukcie transmisného
elektrónového mikroskopu

Samotná vzorka - objekt, ktorý pomocou elektrónového mikroskopu sledujeme, je umiestnený v komore preparátu. Komora preparátu je umiestnená v blízkosti vymrazovacieho člena, ktorý je obvykle chladený tekutým dusíkom. Tento vymrazovací člen slúži na zabránenie kontaminácie vzorky a zvýšenie úrovne vákua. Komora preparátu býva vybavená vákuovou priepust'ou, čo je separátne predkomôrka, napojená na pomocný vákuový zdroj, ktorá umožňuje výmenu preparátov bez porušenia pracovného vákua v tubuse. Držiak preparátov, do ktorého sa umiestňujú vlastné vzorky je obvykle jednoduchý, ale musí byť mechanicky dostatočne stabilný. Do magnetického poľa objektívu sa vsúva obvykle jeden alebo dva preparáty veľmi malých rozmerov.

Zobrazovací systém je u transmisných elektrónových mikroskopov zložený z troch šošoviek objektívovej, intermediálnej a projektorovej. Objektívová šošovka je hlavným článkom zobrazovacieho systému. Úlohou objektívu je získať čo najväčší prvý stupeň zväčšenia. Objektívová šošovka je umiestnená tesne pod preparátom. Obraz, zväčšený a prenesený do zobrazovacej roviny objektívu sa ďalej zväčšuje intermediálnou šošovkou a nakoniec projekčnou šošovkou, ktorá okrem toho, že obraz patrične zväčší prenesie ho na fluorescenčné tienidlo, na ktorom sa rozloženie elektrónov prejaví ako viditeľné svetlo. Zmenu zväčšenia mikroskopu získavame najčastejšie zmenou prúdu v intermediálnej šošovke. Zaostrovanie obrazu sa dosahuje zmenou budiaceho prúdu objektívovej šošovky. V

spodnej časti zobrazovacieho systému sa nachádza fluorescenčná platňa, na ktorej obraz pozorujeme voľným okom alebo prostredníctvom binokulárneho zväčšovacieho skla. Pod fluorescenčným tienidlom sa obvykle u väčšiny elektrónových mikroskopov nachádza fotografický prístroj alebo televízna kamera, ktoré sú určené na zachytávanie obrazu. Simultánne televízne zobrazenie preparátu je veľmi výhodné predovšetkým pri vysokorozlišovacej elektrónovej mikroskopii kedy pomocou tohoto systému môžeme dosiahnuť oveľa lepší kontrast a kvalitnejšie zaostrenie.

3.3 Príprava vzoriek pre transmisnú elektrónovú mikroskopiu

Príprava vzoriek pre TEM je základným predpokladom získania kvalitných fotografií použiteľných pre ďalšie vyhodnocovanie a interpretáciu. Príprava preparátov pre TEM je pomerne zložitý a náročný proces, ktorý vyžaduje použitie viacerých techník a postupov v závislosti od typu suroviny, ktorý chceme pomocou TEM analyzovať. Už samotný názov tejto metódy naznačuje, že musíme pracovať s preparátmi, cez ktoré je schopný elektrónový lúč prechádzať. To znamená, že musia byť dostatočne tenké na to, aby sme ich obraz mohli v elektrónovom mikroskope pozorovať. Z toho vyplýva, že relatívne najjednoduchšia príprava ale zároveň aj najbohatšie využitie tejto metódy bude pre skupinu ílov a ílových minerálov.

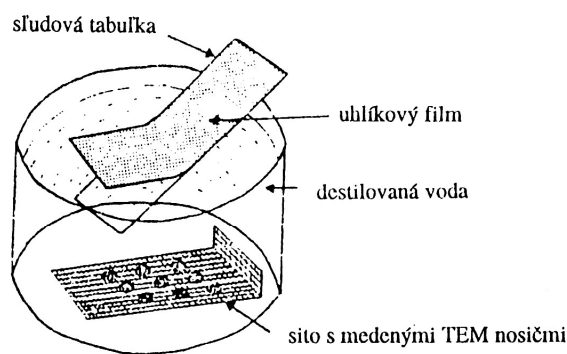
3.3.1 Nosič preparátu

Základom pri príprave preparátov je nosič preparátu, ktorým je prakticky vo väčšine prípadov použitia transmisného elektrónového mikroskopu medená sieťka s rozmerom niekoľkých milimetrov (najčastejší priemer je 3 mm) s rôznou hustotou ôk. Sieťka má na svojom povrchu označený stred ako aj označené okraje šípkami pre dobrú orientáciu na tejto sieťke pri prezeraní preparátu v mikroskope. Medená sieťka je pokrývaná vo väčšine prípadov podložnou fóliou, ktorou môže byť uhlíkový film alebo kolódiová blanka.

1. Príprava uhlíkového filmu: najčastejšie sa uhlíkový film pripravuje evaporáciou z uhlíkovej elektródy, tak aby sa vytvorila približne 2 nm hrubá vrstva uhlíka na čerstvo odlúpenej sľude pomocou vákuového naparovacieho prístroja. Uhlíkový film, ktorý sa nachádza na povrchu sľudovej doštičky je následne opatrne ponáraný pod ostrým uhlom do nádoby s destilovanou vodou tak, aby film zostal plávať na povrchu vody a sľudová doštička sa postupne ponárala do vody. Medené sieťky sú potom opatrne ponorené do vody a umiestnené vedľa seba na drôtenom alebo polyetylénovom site tak, aby mohli byť priblížené

zospodu k hladine a následne vytiahnuté nad hladinu na tom mieste kde sa na hladine nachádza uhlíkový film (obr. 3.4). Týmto jednoduchým spôsobom sa povrch podložných medených sieťok pokryje bez porušenia uhlíkovou fóliou. Podložné sitko sa potom položí na filtračný papier, aby sa odstránila prebytočná voda a nechá uschnúť pod infralampou.

2. Príprava kolódiovej fólie. Kolódiová fólia sa pripravuje tak, že na spodok sklenenej nádoby, v ktorej je destilovaná voda, umiestnime opäť podložnú sieťovinu, ktorá môže byť buď drôtená alebo polyetylénová s poukladanými medenými sieťkami. Na vodnú hladinu kvapneme z výšky 2-3 cm jednu kvapku 1 až 2 % roztoku kolódia v etylacetáte alebo amylacetáte. Kolódiový roztok sa po vodnej hladine rozleje a po niekoľkých minútach sa amylacetát alebo etylacetát vyparí, takže na vodnej hladine zostane tenká kolódiová blanka. Táto sa zachytí na medených sieťkach pri ich vyťahovaní nad hladinu pomocou podložnej sieťoviny.



Obr. 3.4
Schéma pokrývania medených nosičov uhlíkovou fóliou

3.3.2 Tieňovanie

Tieňovanie je užitočná technika na zlepšenie kontrastu pozorovaných vzoriek a na kvantitatívne stanovenie ich hrúbok. V niektorých prípadoch, keď pomocou elektrónovej mikroskopie pozorujeme veľmi tenké častice, môže sa ich kontrast strácať a ich okraje rozplývať. V takom prípade je možné použiť tieňovanie, ktoré okraje zvýrazní. Pri tomto postupe sa suspenzia obsahujúca takéto extrémne tenké častice umiestni na čerstvo odlúpnutú sľudovú doštičku a nechá vyschnúť. Sľudová doštička sa potom pripevní na kovový nosič s výstupkom (najčastejšie v strede) so známou výškou (približne 2 až 3 mm). Celá podložná doštička je potom umiestnená do pokovovacieho zariadenia, kde je pod malým uhlom (približne 10°) pokovená z jedného bodu platinou. Hrúbka pokovenia je približne 6 nm. Potom sa zmení uhol pokovenia tak, aby bol preparát pokovený všesmerne uhlíkovým filmom

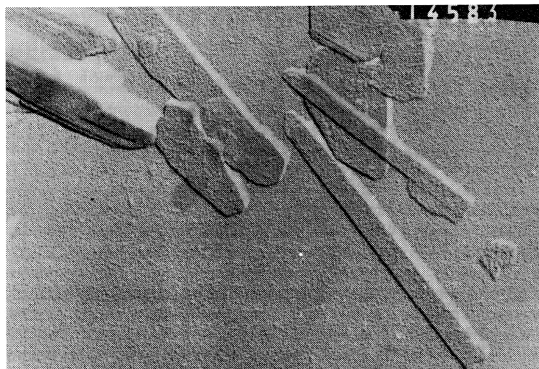
s hrúbkou 2 nm. Následne po pokovovaní je možné za výstupkom na kovovom nosiči vidieť tieň, ktorého dĺžka je závislá od uhla pokovenia a výšky výstupku. Po presnom zmeraní dĺžky tieňa môžeme vypočítať presný uhol pokovenia podľa vzťahu

$$\operatorname{tg} a = h/l$$

kde a je uhol pokovenia, h je výška výstupku na podložke a l je dĺžka tieňa. Potom sa kombinovaný platinovuhlíkový film s jemnými časticami oddelí v destilovanej vode od podložnej sľudovej doštičky a už spomenutým spôsobom umiestni na uhlíkové sieťky. Následné pozorovanie v elektrónovom mikroskope ukáže, že okraje častíc ktoré ležali v smere k zdroju platiny majú naakumulované jemné častice kovu a javia sa tmavé zatiaľ čo okraje odvrátené od zdroja platiny vytvorili akýsi tieň, na ktorom nie sú prítomné žiadne platinové častice a táto časť sa prejavuje ako svetlý okraj častíc (obr. 3.4). Film je tým dlhší, čím je častica hrubšia. Takto zvýraznené okraje častíc umožňujú zvýšiť ich kontrast a zlepšujú možnosti sledovania ich morfológie, ale zároveň umožňujú presné stanovenie hrúbky jednotlivých častíc. Zmeraním dĺžky tieňa, ktorý je paralelný so smerom pokovenia vypočítame hrúbku častíc podľa nasledovného vzorca

$$P = (l \cdot \operatorname{tg} a)/m$$

kde l je dĺžka tieňa, a je uhol pokovenia, m je zväčšenie mikroskopu. V prípade že dĺžka tieňa nie je meraná paralelne so smerom pokovenia musíme použiť pre meranie hrúbky korekciu, ktorá predstavuje odchýlku merania tieňa od smeru pokovenia. Táto technika umožňuje merať hrúbku častíc s presnosťou $\pm 0,4$ nm.



Obr. 3.5
TEM preparát pripravený metódou tieňovania platinou

3.3.3 Repliky

Túto metódu je možné používať na sledovanie vzájomného usporiadania častíc a morfológie povrchu materiálov. Metóda replík zaznamenala svoje najväčšie rozšírenie predovšetkým v období keď nebol dostatočne rozšírený riadkovací elektrónový mikroskop, ktorý je pre spomenuté účely oveľa výhodnejší. Princíp tejto metódy spočíva v tom, že povrch vzorky je pokrytý tenkou vrstvičkou kovu alebo uhlíka a vzorka, ktorá bola takýmto spôsobom pokrytá je následne rozpustená v kyseline chlorovodíkovej alebo kyseline fluorovodíkovej (v závislosti od druhu materiálu). Takto získaný replikový film sa následne prepláchnie destilovanou vodou, umiestni na medenú podložnú sieťku a je tak pripravený na pozorovanie v transmisnom elektrónovom mikroskope.

3.3.4 Ultratenké rezy

Ultratenké rezy predstavujú metódu prípravy preparátov pre TEM, ktorá sa v súčasnom období čoraz viac využíva. Na jednej strane pomocou ultratenkých rezov môžeme získavať preparáty pozorovateľné v prechádzajúcom elektrónovom lúči z materiálov, ktorých disperzia na jemné časti, vhodné na pozorovanie v transmisnom elektrónovom mikroskope, je nemožná (napr. karbonáty, zeolity, vulkanické sklá, živce, suroviny Si, ale aj ďalšie kovové alebo nekovové suroviny). Svoje využitie však má aj u ílov a ílových minerálov.

V týchto materiáloch nám ultratenké rezy umožňujú sledovanie štruktúry v smere paralelnom s osou c. Treťou mimoriadne významnou oblasťou, kde je možné ultratenké rezy využívať, je oblasť sledovania vzájomného usporiadania častíc v danom horninovom systéme. Toto má využitie predovšetkým v technologických aplikáciách jednotlivých surovín. Pomocou tejto metódy je možné sledovať zmeny usporiadania častíc po jednotlivých technologických krokoch akými sú napríklad sušenie, žihanie, mletie, resp. pridávanie ďalších súčastí podľa technologického postupu do suroviny. Pri použití tejto metódy je materiál obvykle umiestnený do živice pre transmisnú elektrónovú mikroskopiu (živice sú komerčne dostupné prostredníctvom viacerých firiem, ktoré sa ich distribúciou zaoberajú, napr. AGAR, BALZERS a iné). Vzorka impregnovaná TEM živicom po dostatočne dlhej polymerizácii a zatvrdnutí je umiestnená do zariadenia na rezanie ultratenkých rezov - ultramikrotom a pomocou diamantového noža sa režu tenké rezy, ktorých hrúbka obvykle nepresahuje 50 nm. Ultratenké rezy sú odrezávané na hladinu destilovanej vody, odkiaľ sú umiestňované na podložnú medenú sieťku. Pred pozorovaním v elektrónovom mikroskope musia byť

ultratenké rezy pokryté zhruba 2 nm hrubou vrstvou uhlíka, aby sa zvýšila stabilita pozorovaného obrazu pri prechode elektrónového lúča preparátom.



Obr. 3.6
HRTEM snímka ultratenkého rezu vrstevnatým silikátom

3.3.5 Iónové stenčovanie

Ide o ďalšiu metódu, ktorou je možné pripraviť preparát pozorovateľný v transmisnom elektrónovom mikroskope z materiálov, ktoré nie sú tvorené transparentnými časticami. Princíp tejto metódy spočíva v jave, kedy je povrch vzorky bombardovaný iónmi inertného plynu, obvykle argónu. V evakuovanom priestore ionizačných komôr sú ióny urýchľované vysokým napätím. Urýchlené ióny prechádzajú cez otvory diskovitej katódy, ktorou sa fokusujú na povrch vzorky. Pri interakcii urýchlených iónov s povrchom vzorky môžu byť z povrchu vyrážané jej atómy. Tým sa povrch zmenšuje. Problémom je nájsť optimálne podmienky iónového zmenšovania alebo stenčovania, tj. energiu, uhol sklonu prípadne rotáciu vzorky. Pri tejto metóde je vzorka rozomletá zhruba na zrnitosť okolo 30 μm a takéto zrná sú vystavené účinku iónového prúdu. Elektrónový obraz je pozorovaný na hranách materiálov, kde dochádzalo k styku materiálu s iónovým lúčom.

3.4 Možnosti využitia transmisnej elektrónovej mikroskopie pri štúdiu nerudných surovín

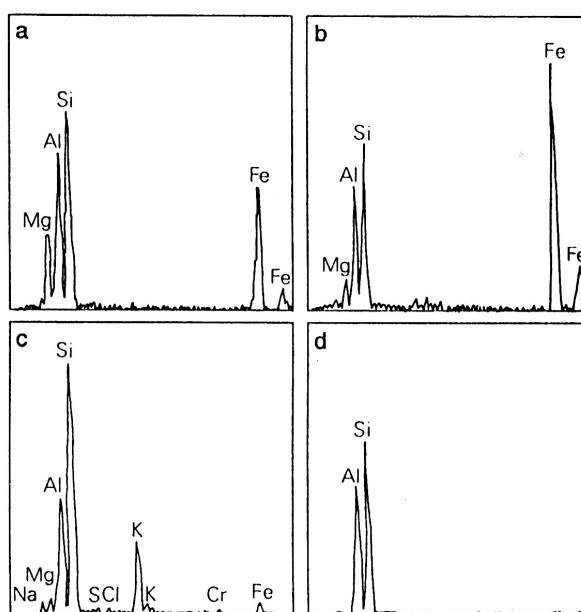
Transmisná elektrónová mikroskopia sa najširšie uplatňuje pri štúdiu predovšetkým ílov a ílových minerálov. Je to podmienené predovšetkým skutočnosťou, že íly sú tvorené malými a tenkými čiastočkami, ktoré po dostatočnej disperzii sú vhodnými objektmi, cez

ktoré elektrónový lúč môže prechádzať. Jednoznačne najväčšie uplatnenie v minulosti a aj v súčasnosti má TEM pri stanovovaní morfológie jednotlivých častíc. Na základe poznania tvaru jednotlivých častíc je možné niektoré minerály tvoriace nerudnú surovinu identifikovať. Typickým príkladom takéhoto využitia je stanovenie obsahu halloyzitu v kaolínových surovinách pre keramický priemysel. Halloyzit je minerál zo skupiny kaolinitu, ktorý je veľmi ťažké identifikovať v zmesi s ostatnými minerálmi tejto skupiny bežnými rutinnými identifikačnými metódami ako napr. rtg. difrakcia. Avšak tento minerál je charakteristický svojou rúrkovitou morfológiou, na základe ktorej je možné identifikovať aj jeho malú prímes. Jeho prítomnosť alebo neprítomnosť v surovine podstatne ovplyvňuje technologické vlastnosti výsledného keramického produktu. Druhou možnosťou využitia poznania morfológie ílových surovín je štatistické vyhodnotenie distribúcie veľkosti častíc. Veľkosť častíc je v mnohých prípadoch určujúcim faktorom využitia jednotlivých ílových surovín v priemysle. Predovšetkým sa to týka materiálov určených pre výrobu porcelánu a materiálov vyrábaných vysokotlakovým stláčaním. Je známe, že materiál zložený z častíc s rôznou veľkosťou bude mať po stlačení odlišné technologické vlastnosti. Oveľa pevnejšie budú materiály, ktoré sú tvorené malými časticami. V rutinnej technologickej praxi vo firmách zaoberajúcich sa produkciou keramických materiálov a porcelánov sa na meranie veľkosti častíc bežne používajú prístroje využívajúce rtg. žiarenie alebo laserové lúče. Avšak všetky typy týchto prístrojov vyžadujú kalibráciu a súčasne v istých časových intervaloch kontrolu prostredníctvom merania veľkosti častíc pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie, ktorá jediná zaručuje priame, presné a správne meranie veľkosti jednotlivých častíc. Poznanie distribúcie veľkostí častíc tvoriacich nerudnú surovinu je dôležité aj pre posúdenie jej sorpčných a katalytických vlastností. Ich poznanie sa výhodne uplatní v súvislosti s technologickými a ekologickými aplikáciami surovín.

Inou možnosťou využitia TEM je overovanie čistoty suroviny pripravenej pre ďalšie technologické spracovanie. TEM je schopná identifikovať aj najmenšie množstvo nečistôt resp. cudzorodých nežiadúcich materiálov v surovinách, ktoré iné metódy nie sú schopné identifikovať. Obzvlášť cenná je elektrónová mikroskopia pri identifikácii amorfných zložiek v surovinách. Ďalšou veľmi významnou vlastnosťou nerudných surovín je usporiadanie základných častíc, z ktorých je surovina zložená. Vzájomné usporiadanie základných častíc alebo ich agregátov, je významným faktorom ovplyvňujúcim technologické vlastnosti danej suroviny. Transmisná elektrónová mikroskopia, konkrétne metóda ultratenkých rezov, je nenahraditeľnou metódou pri štúdiu spomenutého vzájomného usporiadania častíc ako aj zmien usporiadania častíc alebo agregátov vplyvom technologických postupov.

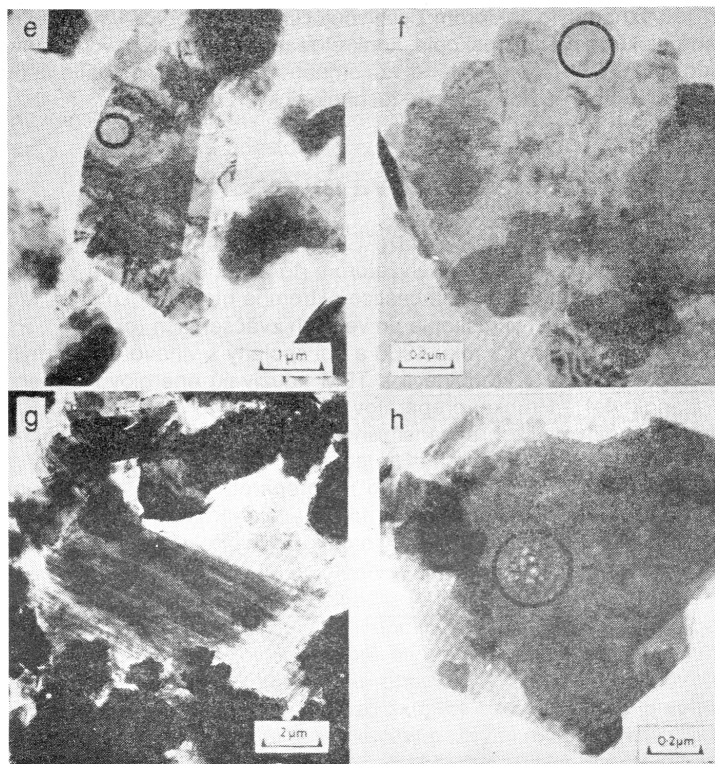
3.5 Analytická elektrónová mikroskopia

Analytická elektrónová mikroskopia (AEM) predstavuje techniku, ktorá spája transmisný elektrónový mikroskop spolu s analyzátorom rtg. žiarenia. Hlavnou výhodou tejto techniky je možnosť analyzovať individuálne častice extrémne malých rozmerov, ktoré sú viditeľné len pri použití elektrónovej mikroskopie pri veľkých zväčšeniach (obr. 3.7). Prvý analytický elektrónový mikroskop sa objavil v roku 1968 a bol spojený s vlnovo disperzným detektorom rtg. žiarenia, v súčasnosti sa v kombinácii s TEM používajú energiovo disperzné detektory (bližšie pozri kapitolu 4.4). Hrúbka preparátov analyzovaných pomocou AEM zodpovedá hrúbke preparátov používaných pre transmisnú elektrónovú mikroskopiu. To znamená, že sa jedná o preparáty veľmi tenké, a teda je možné povedať, že analyzovaná oblasť je definovaná priemerom elektrónového lúča dopadajúceho na preparát. V tomto prípade nedochádza k vytváraniu tzv. emisného objemu, ako tomu je pri mikroanalýze spojenej s riadkovacou elektrónovou mikroskopiou, a teda efekt absorpcie rtg. žiarenia a sprievodné fluorescenčné efekty môžeme zanedbať.



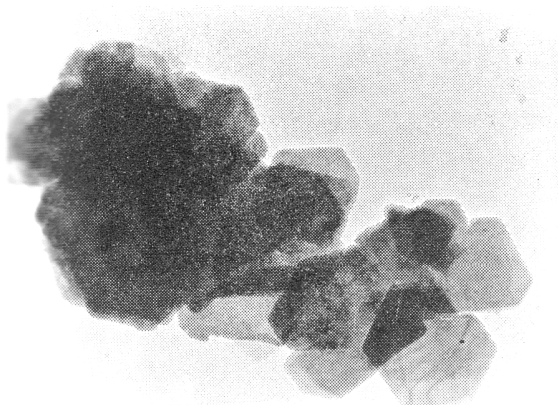
Obr. 3.7

Záznamy semikvantitatívneho chemického zloženia z energiovodisperzného analyzátora (a, b, c, d) a mikrofotografie častíc analyzovaných analytickou elektrónovou mikroskopiou (e, f, g, h)



Obr. 3.7
(pokračovanie)

Samozrejme, že presnosť a spoľahlivosť takejto analýzy je relatívne malá ale cenná je skutočnosť, že analyzujeme individuálnu časticu s presne definovanou morfológiou, a teda častokrát dostávame oveľa ľahšie interpretovateľné výsledky ako pri použití metód chemickej analýzy celkovej vzorky. Takýmto spôsobom môžeme identifikovať cudzorodé materiály v surovinách aj v prípade, keď ich kvantitatívne zastúpenie je veľmi malé ale skutočnosť ich prítomnosti môže vážne ovplyvňovať technologický proces. V takýchto prípadoch nie je možné použiť žiadnu inú náhradnú metódu, ktorá by bola schopná informáciu takéhoto druhu predložiť. Základným rozdielom pri použití energiovo disperzných spektrometrov používaných v spojení s transmisným elektrónovým mikroskopom a riadkovacím elektrónovým mikroskopom je v geometrickej konfigurácii detektorov, ktoré musia byť prispôbené obmedzeným priestorovým podmienkam v TEM. A zároveň musia byť prispôbené na ochranu kryštálového detektora pred zvyškovým žiarením. Príprava preparátov pre analytickú elektrónovú mikroskopiu je úplne zhodná s prípravou preparátov pre TEM, avšak je nutné byť opatrný pri používaní rôznych dispergačných činidiel používaných pri príprave TEM preparátov lebo tieto môžu nepriaznivo ovplyvniť výsledky prvkovej analýzy.



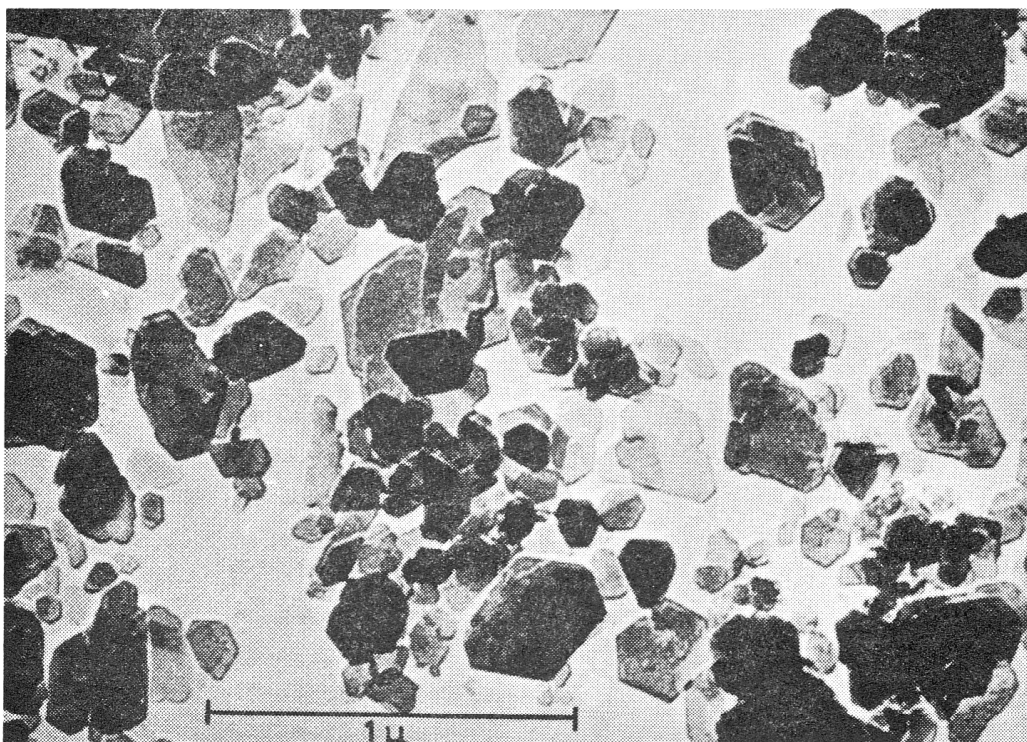
Obr. 3.8
Mikrofotografia částic pyrofillitu



Obr. 3.9
Vzorka pyrofillitu technologicky spracovaná
mikromletím



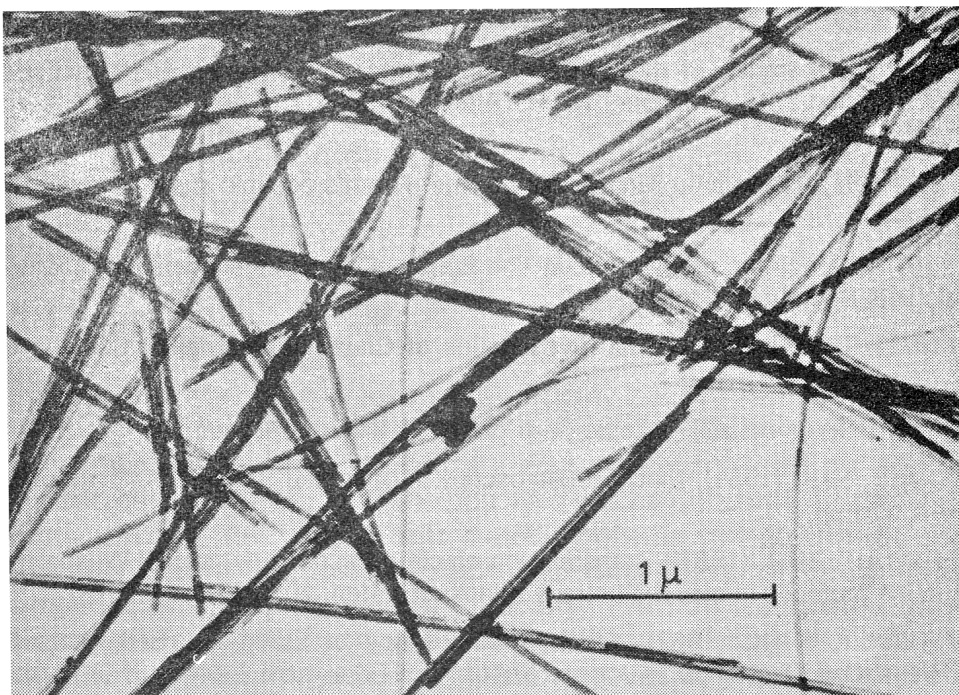
Obr. 3.10
TEM fotografia illitových částic



Obr. 3.11
TEM fotografia častíc kaolinitu

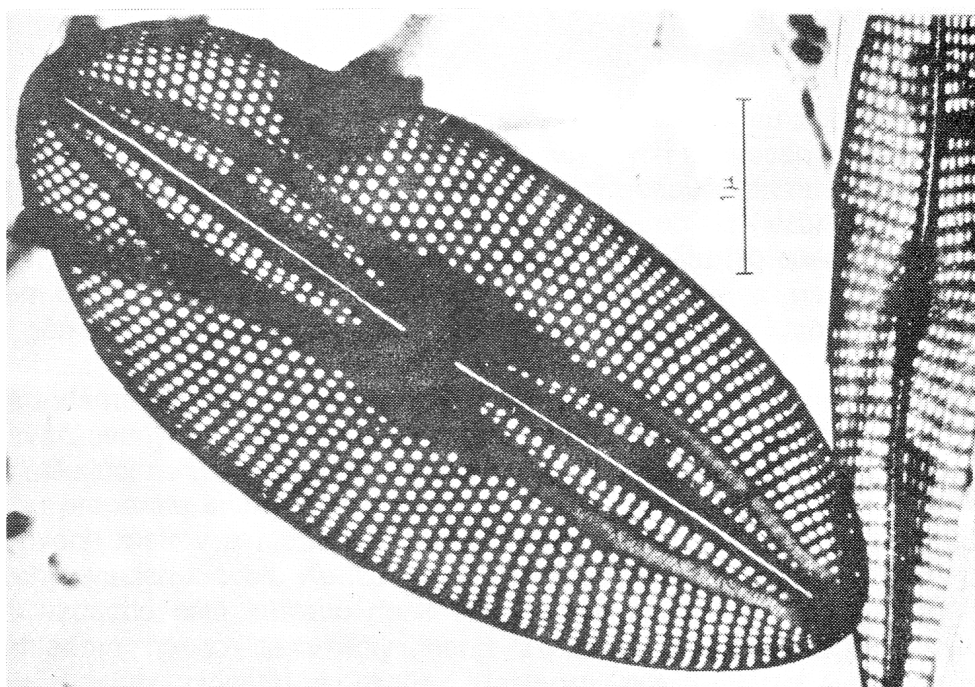


Obr. 3.12
Mikrofotografia halloyzitu



Obr. 3.13

Tem fotografia palygorskytových častíc s typickou vláknitou morfológiou



Obr. 3.14

TEM fotografia rozsievky tvoriacej diatomit

3.6 Odporúčaná literatúra

- Agar, A.W. (1978) "Operation of the electron microscope", in Principles and Practice of Electron Microscope Operation, (A.W. Agar, R.H. Alderson and D. Chescoe eds.), NorthHolland, Amsterdam, 166190.
- Bresson, L.M. (1981) Ion micromilling applied to the ultramicroscopic study of soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 45, 568573.
- Comer, J.J. (1971)" Specimen preparation", in The ElectronOptical Investigation of Clays, (J.A. Gard ed.) Mineralogical Society, London, 79108.
- Gard, J.A. (1971) The ElectronOptical Investigation of Clays, Mineralogical Society, London, 383 pp.
- Hivňák, I. (1986) Elektrónová mikroskopia ocelí. Veda, Bratislava, 286 s.
- Smart, P. and Tovey, N.K. (1981) Electron Microscopy of Soils and Sediments: Examples, Clarendon Press, Oxford, 178 pp.
- Nadeau, P.H. a Tait, M.J. 1987: Transmission electron microscopy. In M.J.Wilson ed. Handbook on determinative methods in clay mineralogy. Blackie London, 209-247.
- Smart, P. and Tovey, N.K. (1982) Electron Microscopy of Soils and Sediments: Techniques, Clarendon Press, Oxford, 400 pp.

4. Riadkovacia elektrónová mikroskopia

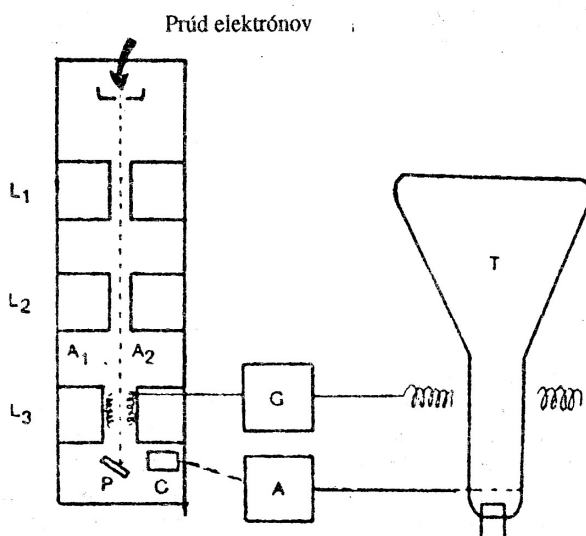
4.1 Úvod

Riadkovacia elektrónová mikroskopia je oficiálny názov pre metódu, ktorá sa najčastejšie v bežnej reči pomenúva názvom scanová (skenová) mikroskopia. Alebo presnejšie scanová elektrónová mikroskopia. Tento názov pochádza z anglického označenia pre túto metódu scanning electron microscopy (SEM). Je to metóda využívajúca odrazené elektróny na sledovanie povrchu študovaných vzoriek. Rozvoj tejto metódy môžeme zaznamenať od druhej polovice 60tych rokov. Prvý komerčne dostupný riadkovací elektrónový mikroskop sa objavil v roku 1965 (v Cambridge Scientific Instruments Company). Hlavnou prednosťou riadkovacej elektrónovej mikroskopie je možnosť poznať priestorové vzťahy medzi jednotlivými minerálmi tvoriacimi študovanú surovinu. Je možné pomocou nej sledovať vzájomné vzťahy, vonkajšiu morfológiu kryštálov alebo jednotlivých častíc, sledovať veľkosť, distribúciu a tvar pórových priestorov a ich výplne. Zároveň táto metóda umožňuje využívanie elektrónových analyzátorov chemického zloženia jednotlivých komponentov tvoriacich surovinu.

4.2 Základné princípy riadkovacej elektrónovej mikroskopie

Základné princípy riadkovacej elektrónovej mikroskopie sú zobrazené na schematickom diagrame (obr. 4.1). Prúd elektrónov produkovaných zohrievaným vláknom a urýchľovaných napätím (vysokým až 50 kV) je usmerňovaný sériou elektromagnetických šošoviek (L_1, L_2, L_3) do úzkeho lúča tak, že v okamihu dopadu na objekt - vzorku (P) jeho priemer dosahuje približne 10 nm. Lúč sa pohybuje po povrchu objektu (P) cik-cakovým rastrom prostredníctvom dvoch párov vychyľovacích cievok (A_1, A_2), ktoré sú napájané prúdom z rastrovacieho generátora (G). Ten istý prúd prechádza cez cievky v katódovej trubici (T) a tak vzniká na obrazovke rovnaký ale oveľa väčší raster. Elektrónový lúč dopadajúci na vzorku vytvára sekundárne elektróny, ktoré môžu byť akcelerované do kolektora C a výsledný signál môže byť zväčšovaný v zosilňovači A a použitý na úpravu ostrosti obrazu v katódovej trubici T. Obraz vznikajúci na displeji katódovej trubice je obrazom sekundárnych elektrónov v oblasti povrchu preparátu snímaného primárnym lúčom. Zväčšenie je podmienené relatívnou veľkosťou dvoch rastrov a môže byť ovplyvňované

jednoduchou zmenou prúdu v dvoch sadách vychýľovacích cievok. Vzhľadom k tomu, že elektrónový lúč môže byť rozkmitávaný zvyškovými molekulami vzduchu celá sústava riadkovacieho mikroskopu je udržiavaná vo vysokom vákuu. Vzhľadom k tomu sa vzorky menia za pomoci uzatváracieho systému, ktorý neumožňuje prístup vzduchu z okolia. Vlastnosti povrchu vzorky ovplyvňujú emisiu sekundárnych elektrónov to znamená, že nám poskytujú obraz o povrchu vzorky, ktorý je podobný tomu, ktorý môžeme pozorovať v odrazovom optickom mikroskope, ale s oveľa lepšou schopnosťou zväčšenia, rozlíšenia a väčšou hĺbkou ostrosti.



Obr. 4.1
Schematické znázornenie základných častí
riadkovacieho elektrónového mikroskopu.

Pri dopade elektrónového lúča na povrch vzorky dochádza medzi nimi k zložitej interakcii (obr.4.2). Produktom ich vzájomného pôsobenia sú sekundárne emitované elektróny, späťne rozptýlené elektróny, Augerove elektróny s nízkou energiou, spojité a charakteristické rtg. žiarenie. Uvedené produkty interakcie elektrónového lúča so vzorkou sa dajú využívať pri jednotlivých typoch analýz a zobrazení, ktoré spomenieme v nasledujúcich kapitolách.

Pre praktické využitie v riadkovacej elektrónovej mikroskopii sa používajú dva druhy signálov a na základe toho rozoznávame dva základné typy zobrazení :

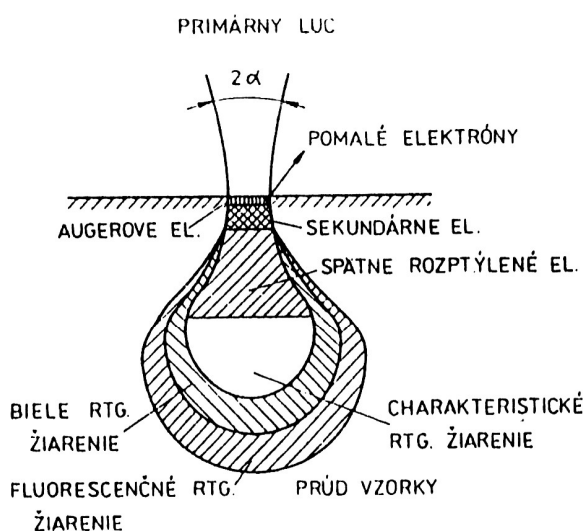
1. Obraz sekundárne emitovaných elektrónov. Tento obraz charakterizuje predovšetkým topografiu povrchu vzorky. Menej citlivý je na zmenu orientácie kryštálu (ak nemá súčasne za následok zmenu morfológie oproti primárnemu lúču), na relatívne hodnoty potenciálov alebo magnetického poľa. Detektor signálu býva v tomto prípade citlivý na

elektróny s energiou menšou ako 50 eV. Najčastejším typom detektora je scintilátor s fotonásobičom.

2. Obráz späťne rozptýlených elektrónov. Takýto obraz sa získava ak využijeme elektróny, ktoré opúšťajú vzorku s energiou vyššou ako 50 eV. Tento druh obrazu nie je taký kontrastný ako predchádzajúci, ale bude citlivý na uhol dopadu primárneho lúča a potom na polohu a energetickú citlivosť detektora späťne rozptýlených elektrónov. Ak meníme geometriu usporiadania vzorky a detektora, môžeme dostať tri druhy zobrazenia :

- a) obraz vysokouhlových späťne rozptýlených elektrónov
- b) obraz malouhlových späťne rozptýlených elektrónov
- c) obraz späťne rozptýlených elektrónov s malou energetickou stratou

Z uvedeného vyplýva, že obraz zo späťne rozptýlených elektrónov môže byť použitý na určenie atómového čísla danej oblasti vzorky, a na tomto základe je možné vytvoriť svetelnú prvkovú detekciu pri vysokom rozlíšení alebo prvkové mapy pri normálnych podmienkach riadkovacej elektrónovej mikroskopie.



Obr. 4.2

Schematické znázornenie charakteristických interakcií primárneho elektrónového lúča so vzorkou

Základné časti riadkovacieho mikroskopu môžeme zhrnúť nasledovne:

1. zdroj elektrónov (ekvivalentný zdroju svetla pri optickom mikroskope)
2. Dve alebo tri elektromagnetické šošovky určené na fokusáciu elektrónového lúča tak, aby jeho priemer bol čo najmenší v okamihu dopadu na preparát
3. riadkový systém, ktorý posúva fokusovaný lúč po preparáte

4. držiak vzorky preparátu umožňujúci pohyby, rotáciu preparátu počas snímania
5. systém umožňujúci zber a zosilnenie emitovaných elektrónov
6. vysoké vákuum, ktoré udržiava vnútorný tlak pod hranicou $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa a umožňuje rýchlu evakuáciu vzduchu z priestorov umiestnenia vzorky po jej výmene

Okrem uvedených sú ešte dôležitými súčasťami riadkovacieho elektrónového mikroskopu katódová trubica alebo monitory na zobrazenie obrazu pre vizuálne pozorovanie alebo fotografovanie a celá skupina elektronických zariadení, ktoré umožňujú stabilizovať a kontrolovať napätie vytvárajúce elektrónový lúč a umožňujúce kontrolovať prúd v šošovkách. Ďalšími významnými súčasťami sú generátor a zosilňovač signálu.

4.3 Príprava preparátov

Veľmi dôležitým faktorom ovplyvňujúcim kvalitu výsledkov získaných riadkovacou elektrónovou mikroskopiou je vhodná príprava preparátov. Vzhľadom k tomu, že mikroskop pracuje v podmienkach vysokého vákua preparáty musia byť dokonale suché a ich povrch musí byť elektricky vodivý, aby sa nevytváral na ich povrchu elektrický náboj, ktorý by eventuálne negatívne ovplyvňoval výsledný obraz. Zároveň musí byť zabezpečený dobrý elektrický kontakt preparátu s jeho držiakom.

4.3.1 Metódy odstraňovania vody

Sušenie

Pre väčšinu preparátov, ktoré sa používajú pre riadkovaciu elektrónovú mikroskopiu (karbonáty, suroviny Si, živce, zeolity, atď.) je sušenie na vzduchu alebo pri teplote nepresahujúcej 100 °C úplne postačujúce. Sú však materiály, predovšetkým sa jedná o íly a ílové minerály, prípadne horniny určené na stavebné účely, kde tento spôsob prípravy vzorky nie je možné odporučiť. V takom prípade je vhodné použiť jednu z dvoch nasledujúcich metód.

Sušenie vymrazovaním

Na túto metódu možno použiť kvapaliny s veľmi nízkou teplotou varu. Takými sú napr. tekutý dusík (-196 °C), freón 22 (-146 °C), tekutý propán (-190 °C) alebo vákuové sušenie v zmrznutom stave. Spomedzi zmienených kvapalín sa najčastejšie používa

vymrazovanie pomocou tekutého dusíka, lebo ten je najbežnejšie komerčne dostupný. Sušenie vákuovým vymrazovaním je takisto pomerne rozšírené. Používajú sa na to prístroje, ktoré sa nazývajú lyofilizátory, ktoré zo vzoriek odstraňujú vodu pri teplote asi -30 až -40 °C. Vo vákuu dochádza k sublimácii zmrznutej vody bez toho, aby sa narušila pôvodná štruktúra látky, ktorá vodu obsahovala.

Sušenie pri kritickej teplote

Táto technika sa v minulosti používala len pre biologické preparáty, ale v súčasnosti sa čoraz viac využíva aj pre preparáty geologické. Jedná sa o metódu, pri ktorej je voda zo vzorky odstraňovaná tekutým CO₂ prostredníctvom predchádzajúcej výmeny vody za metanol alebo acetón. Vzorka, z ktorej bola voda odstránená výmenou za metanol sa umiestni do tlakovej nádoby a tekutý CO₂ sa pomaly vpúšťa do nádoby tak, aby boli všetky vzorky, ktorých rozmer by nemal byť väčší ako 1 cm, pokryté tekutým CO₂. V takomto stave sa vzorky nechajú niekoľko hodín, aby sa zabezpečila dôkladná výmena metanolu za CO₂. Potom sa celá tlaková nádoba so vzorkami a tekutým CO₂ zahrieva na teplotu o niekoľko stupňov vyššiu ako je kritická teplota CO₂ (31 °C a 7,6 MPa). Takto nad kritickú teplotu bod zohriaty CO₂ sa pomaly vypúšťa do ovzdušia a po ukončení celého procesu sú vzorky pripravené pre snímanie prostredníctvom elektrónového riadkovacieho mikroskopu.

4.3.2 Zalievanie do živíc a leštenie

V mnohých prípadoch sa pre analýzu riadkovacím elektrónovým mikroskopom (často spojenú s mikroanalýzou) používajú výbrusy alebo nábrusy. Pre účely elektrónovej mikroskopie tieto musia byť dôkladne vyleštené, aby sa zamedzilo vplyvu geometrie povrchu, ktorý negatívne ovplyvňuje predovšetkým mikroanalýzu, ale aj zobrazenie distribúcie atómových čísel pomocou spätne rozptýlených elektrónov. V prípade, že sa jedná o pevné materiály nerozpadavé, môžeme použiť klasický spôsob prípravy výbrusov alebo nábrusov používaných pre účely optickej mikroskopie, avšak s následným leštením na potrebnú kvalitu vyžadovanú pre mikroanalytické aplikácie. Nie všetky materiály sú však vhodné na priamu prípravu výbrusov alebo nábrusov, a preto je potrebné ich zalievať do živíc. Existuje viacero druhov epoxydových alebo polyesterových živíc vhodných pre účely impregnácie vzoriek pred prípravou výbrusov alebo nábrusov. Najvýhodnejšie je používať pre spevňovanie rozpadavých materiálov živice, ktorých doba polymerizácie a tvrdnutia je minimálne 24

hodín. Najvhodnejšie je celý tento proces uskutočniť ponorením vzorky do tekutej živice a celý kontajner so vzorkou aj so živicom umiestniť do zariadenia (napr. exsikátora), ktorého vnútro je možné evakuovať. Vo vákuu dôjde k uvoľneniu vzduchu z vnútorných pórov vzorky a tak je možné, aby živica dôkladne penetrovala vnútorný pórový priestor študovaných vzoriek. Takýmto spôsobom je možné pripraviť kvalitný preparát vhodný pre použitie v riadkovacej elektrónovej mikroskopii ako aj pri elektrónovej mikroanalýze.

4.3.3 Upevňovanie preparátov

Ak máme vhodne pripravený preparát je nutné ho umiestniť na držiak, na ktorom bude prenesený do komory preparátu v elektrónovom mikroskope. Aby sa aj v tomto prípade zachovala podmienka vodivosti preparátu a podložky resp. nosiča, na ktorom sa preparát nachádza, je najvhodnejšie použiť vodivé lepidlo. V súčasnosti sú k dispozícii dva základné druhy vodivých lepidiel, a to suspenzia jemne rozomletého striebra v metylizobutyl ketóne, alebo vodivý uhlíkový cement pozostávajúci zo suspenzie jemne rozomletého uhlíka v rýchlo sa vyparujúcom médiu. Veľké preparáty môžu byť upevňované k nosiču v dvoch etapách, najskôr sa preparát položí na tenkú vrstvu cementu a po zaschnutí sa okolie vzorky doplní ďalším vodivým cementom. Veľmi malé čiastočky, ktoré je nutné použiť ako preparát pre elektrónovú mikroskopiu je možné pripevniť pomocou dvojstrannej lepiacej pásky, alebo v prípade siltového resp. ílového materiálu je možné ho vysušiť na malom podložnom sklíčku. V prípade, že je preparát určený pre mikroanalýzu použijeme ako podložku namiesto sklíčka malý uhlíkový krúžok, ktorý môže byť ľahko pripravený odrezaním z uhlíkovej elektródy.

4.3.4 Pokrývanie preparátov vodivou vrstvou

Väčšina nerudných surovín predstavuje nevodivé materiály a preto je nevyhnutné pre účely riadkovacej elektrónovej mikroskopie povrch vzoriek upraviť tak, aby sa stal vodivým. Najvhodnejšími látkami pre tento účel sú zlato, uhlík, zliatina zlata a paládia, alebo platina. Vodivý film na povrchu vzorky musí byť celistvý a dostatočne hrubý, aby sa v ňom nevytváral náboj, ale zase nesmie byť tak hrubý, aby menil morfológiu povrchu, ktorý pokrýva. Výber pokovovacieho materiálu závisí od toho akú informáciu predpokladáme pomocou analýzy získať. Pre účely riadkovacej elektrónovej mikroskopie je najdôležitejšia produkcia sekundárnych elektrónov to znamená, že akýkoľvek vplyv chemického zloženia vzorky môže byť potlačený a je dôležité, aby signál závisel len od topografického povrchu

vzorky. Pre účely mikroanalýzy je potrebný práve opačný účinok. To znamená, že pre sledovanie morfológie povrchu vzoriek sa najčastejšie používa zlato príp. zliatina zlata a paládia. Platina sa pre tieto účely používa vtedy, ak je možné využiť jej výhodu v tom, že jej častice sú veľmi malých rozmerov a umožňujú štúdium pri vysokej rozlišovacej schopnosti. Pokovovanie vzoriek pre riadkovaciu elektrónovú mikroskopiu je možné robiť v súčasnosti viacerými pomerne jednoduchými a komerčne ľahko dostupnými prístrojmi. Proces pokrývania vzoriek vodivou vrstvou sa deje metódou naprašovania, ktorá je relatívne jednoduchá a je založená na uvoľňovaní atómov so slabou väzbovou energiou vplyvom nízkotlakového ionizovaného plynu s dostatočnou energiou, ktorý naleptáva povrch kovu ktorým chceme danú vzorku pokoviť a uvoľňuje tak atómy. Najčastejšie používaným plynom pre tieto účely je argón. Na druhej strane naparovanie uhlíkom nie je možné touto metódou a prakticky až do súčasnosti sa používa evaporácia uhlíka zohrievaním na vysokú teplotu vo vysokom vákuu. Vysoká teplota je dosahovaná pri nízkom napätí okolo 30 až 60 V a vysokom prúde, približne 30 A, ktorý prechádza cez pár uhlíkových elektród, ktoré sa navzájom dotýkajú.

4.3.5 Leptanie povrchov vzoriek

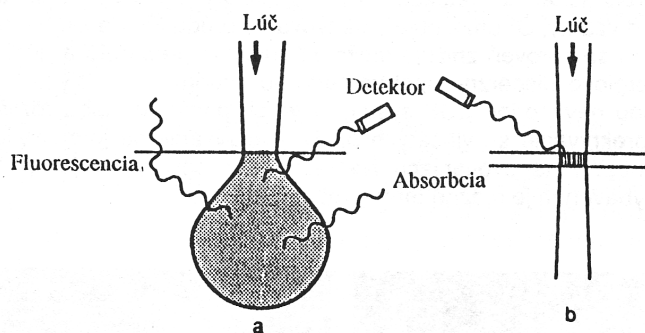
U niektorých surovín (hlavne karbonáty a suroviny Si) sa pre špeciálnu charakterizáciu používa pred pozorovaním v riadkovacom elektrónovom mikroskope aj leptanie. Leptanie umožňuje identifikáciu a pozorovanie morfológie zŕn, ktoré surovinu tvoria. Predovšetkým sa to využíva u celistvých a kompaktných materiálov, kde pozorovanie vo výbruse nie je dostačujúce. Leptajú sa hladké, vyleštené plochy študovaných vzoriek. Na leptanie sa používajú slabé roztoky (0.1 až 2 %) organických (mravčia, octová) a anorganických kyselín (chlorovodíková, fluovodíková) podľa druhu suroviny. Vápence sa leptajú organickými kyselinami, dolomity kyselinou chlorovodíkovou a Si suroviny kyselinou fluorovodíkovou. Dĺžka leptania sa volí podľa zrnitosti vzorky, koncentrácie kyseliny, hrúbky preparátu zvyčajne od 10 sekúnd do 10 minút. Dlhšie je možné leptať napr. pri selektívnom rozpúšťaní, cieľom ktorého je určitú zložku z povrchu odstrániť (napr. leptaním HF ílové minerály z karbonátov). Na leptanie Si surovín sa používa koncentrovaná HF na lomnej alebo leštenej ploche po dobu až 10 minút.

4.4 Mikroanalýza spojená s riadkovacím elektrónovým mikroskopom

Pri interakcii primárneho elektrónového lúča s povrchom vzorky vzniká aj rtg. žiarenie. Ak energia primárneho lúča je vyššia ako excitačný potenciál vzorky, generuje sa charakteristické rtg. žiarenie, ktorého vlnová dĺžka je úmerná atómovému číslu vzorky (pozri kapitolu 2., o rtg. difrakcii). Podľa toho, z ktorej elektrónovej sféry atómu sa pri interakcii elektrón vyrazí označujeme vznikajúce rtg. žiarenie symbolmi K, L, M. Tento fakt sa prakticky začal využívať v spojení s elektrónovou mikroskopiou na začiatku 50-tych rokov a umožnil elektrónovú mikroskopiu využívať nielen na získavanie obrazu s vysokou rozlišovacou schopnosťou, ale aj na elementárnu analýzu, čím sa vytvorila nová analytická metóda s významným využitím vo viacerých odvetviach.

4.4.1 Interakcia medzi elektrónovým lúčom a vzorkou

Elektróny z elektrónového lúča dopadajúce na pevnú vzorku prenikajú niekoľko μm do vzorky a ovplyvňujú určitý objem vzorky, ktorý nazývame emisným objemom. Objem z ktorého je generované rtg. žiarenie je oveľa väčší ako by sa dalo predpokladať z priemeru elektrónového lúča dopadajúceho na povrch vzorky (pozri obr.4.3). Veľkosť emisného objemu je funkciou urýchľovacieho napätia primárneho elektrónového lúča. Tvar emisného objemu je funkciou atómového čísla materiálu vzorky. Zdalo by sa, že najvýhodnejšou cestou ako zlepšiť rozlišovaciu schopnosť analýzy, je zmeniť urýchľovacie napätie, ale zmenšenie napätia bude spojené s redukciou intenzity reflexov. Z toho vyplýva, že pre čo najpresnejšiu analýzu bude treba nájsť optimum medzi veľkosťou urýchľovacieho napätia a intenzitou pík. Generované rtg. žiarenie sa bude v miestach svojho vzniku šíriť všetkými smermi a čiastočne bude absorbované ešte predtým ako dosiahne detektor.



Obr. 4.3

Schematické znázornenie tvorby emisného objemu pri dopade na vzorku (a) a pri prechode vzorkou pri transmisnom mikroskope (b)

4.4.2 Detekcia rtg. žiarenia

Ako je už známe rtg. žiarenie môže byť popísané svojou energiou alebo vlnovou dĺžkou. To teda znamená, že môže byť aj detekované a merané na základe energie a vlnovej dĺžky. Z toho vyplýva existencia dvoch základných druhov detekčných prístrojov, ktoré na detekciu rtg. žiarenia používame. Sú to vlnovo disperzné spektrometre a energiovo disperzné spektrometre.

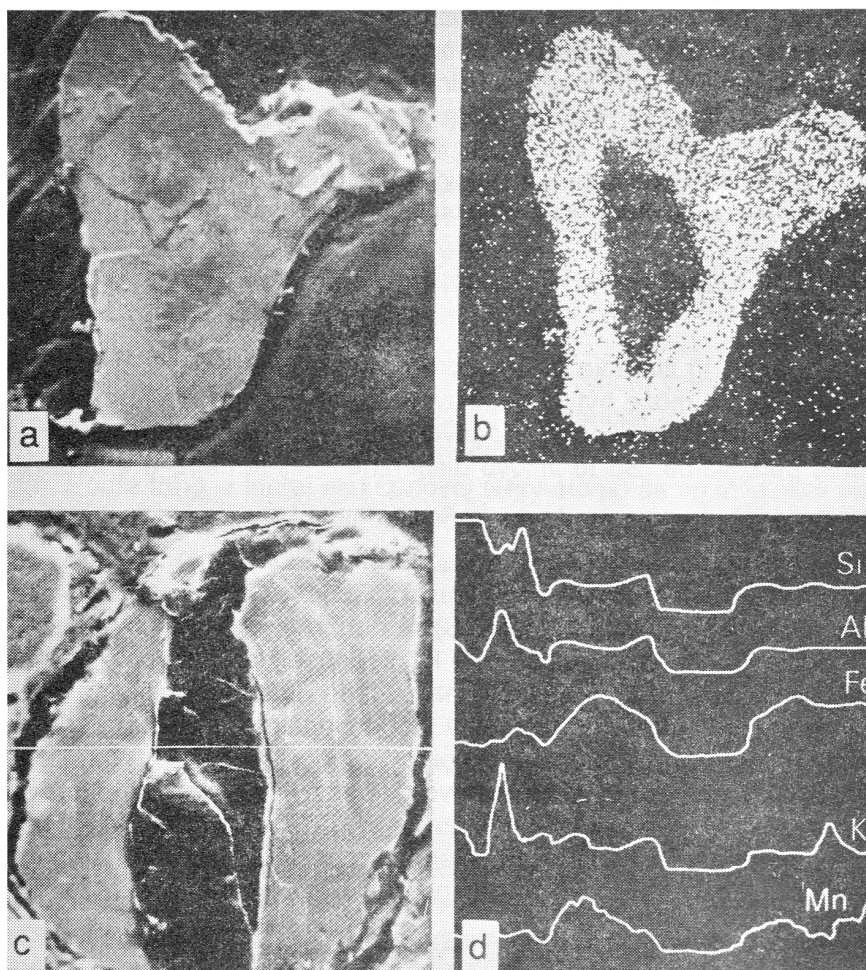
4.4.2.1 Vlnovo disperzné spektrometre

Vo vlnovo disperzných systémoch (VDS) sa používajú na detekciu rtg. žiarenia kryštály so známou medzirovinnou vzdialenosťou d . Rtg. žiarenie vniká do analyzujúceho kryštálu a v kryštále dôjde k difrakcii rtg. lúčov na základe Braggovho zákona (pozri časť o rtg. difrakcii). Difraktované žiarenie sa potom meria proporcionálnym plynovým prietokovým počítačom. Pre každý prvok existuje osobitná skupina tzv. Braggových uhlov, na základe ktorých je ich možné identifikovať. Veľkou výhodou vlnovo disperzných systémov je ich výborná rozlišovacia schopnosť. Každý kryštál v spektrometre je použiteľný len pre určitý malý interval vlnových dĺžok. To znamená, že pre štúdium celého rtg. spektra je nevyhnutné mať viacero kryštálov. V posledných rokoch sú vlnovo disperzné spektrometre často nahrádzané energiovo disperznými detektormi.

4.4.2.2 Energiovo disperzné spektrometre

Energiovo disperzné spektrometre (EDS) sú malé zariadenia chladené tekutým dusíkom. Vytvárajú napäťové pulzy, ktorých energia je zhodná s energiou dopadajúcich fotónov. Napäťové pulzy sa potom triedia, merajú a počítajú multikanálovým analytickým systémom, ktorého výstupom je energetické spektrum fotónov na základe ktorého môžeme zistiť z akých chemických prvkov sa analyzovaný objekt skladá. Počet pulzov pri daných charakteristických energiách (intenzita) zodpovedá hmotnostnému podielu jednotlivých prvkov. Energiovo disperzné spektroskopy sú mechanicky veľmi jednoduché a môžu byť ľahko spojené s väčšinou elektrónových mikroskopov. Sú priam ideálne pre rýchlu predbežnú analýzu. Limit pre detekovanú energetickú hladinu je daný použitým tenkým berýliovým okienkom, cez ktoré musí rtg. žiarenie prechádzať do detektoru. EDS detektory môžu byť umiestnené vo veľmi malej vzdialenosti od vzorky, čo umožňuje zmenšovanie prúdu lúča a

skracovanie času analýzy (cca 100 s). Tým sa zároveň znižuje možnosť zničenia preparátu a uvoľňovania prchavejších prvkov. Energiovo disperzné spektrometre sú vhodné pre analýzu nerovných povrchov vzoriek. Vážnou nevýhodou EDS systémov je ich pomerne slabá rozlišovacia schopnosť spôsobujúca prekrývanie sa viacerých pík. Prekrývanie sa jednotlivých pík môže spôsobovať nepresnosti v stanovovaniach. Našťastie pomocou výkonných počítačov s vhodným softwarovým vybavením je možné tento problém prekonať.



Obr. 4.4

Fotografia čiastočne zvetralého biotitu z riadkovacieho elektrónového mikroskopu (a).

(b) rtg distribúcia draslíka na tej istej ploche ako v (a).

Líniová analýza nábrusu horniny (c) s naznačenými koncentračnými profilmi pre Si, Al, Fe, K, Mg, (d)

4.4.3 Kvalitatívna analýza

Pomocou uvedených dvoch typov rtg. spektrometrov môžeme získať kvalitatívnu analýzu zastúpenia jednotlivých prvkov v študovaných vzorkách. Takmer všetky v súčasnosti používané moderné systémy elektrónových mikroskopov tento typ prvkovej analýzy umožňujú. Pomocou nich môžeme získať tri základné typy analýz študovaných preparátov :

1. bodovú analýzu
2. líniovú analýzu
3. plošnú analýzu (rtg. mapa)

V prípade líniovej analýzy analyzujeme počet pulzov pri danej rýchlosti posuvu lúča (riadkovania) pre vybrané vlnové dĺžky. Líniovú analýzu môžeme kombinovať s obrazom sekundárne emitovaných elektrónov. V prípade plošnej analýzy analyzujeme plošné rozdelenie vybranej vlnovej dĺžky (to znamená vybraného prvku) obdobným spôsobom. Takýmto spôsobom je možné znázorniť distribúciu vybraných prvkov v priestore (plocha alebo línia) danej študovanej vzorky.

4.4.4 Kvantitatívna prvková analýza

Okrem kvalitatívnej analýzy, ktorá poskytuje informáciu o tom aké prvky danú vzorku tvoria, je veľmi dôležité poznať aj koncentráciu daného prvku. Koncentrácia prvku A (C_A) je daná vzorcom

$$C_A = \frac{I_A}{I_S} \cdot C_S$$

kde I_A je intenzita rtg. žiarenia alebo integrálna intenzita píku prvku A vo vzorke, I_S je rtg. intenzita prvku A v štandarde a C_S je koncentrácia prvku A v štandarde. Ak je štandard čistým prvkom potom $C_S = 1$ a následne : $C_A = \text{konštanta} \cdot I_A$

V mnohých prípadoch však nie je možné alebo nie je ani účelné pripravovať homogénne monoprvkové štandardy, a preto je potrebné použiť istú korekciu. Najčastejšou je tzv. ZAS korekcia, po použití ktorej koncentrácia prvku A v danej vzorke je daná vzorcom

$$C_A = \text{konšt} \cdot \frac{I_A}{Z \cdot A \cdot S}$$

kde Z znamená korekciu na atómové číslo, A na absorpciu a S na sekundárne fluorescenčné efekty. Po použití opravných faktorov na úpravu pôvodnej koncentrácie danej pomerom intenzít rtg. žiarenia daného prvku vo vzorke a v štandarde dostávame novú korigovanú koncentráciu. V prípade, že štandard nie je jednoprvkový materiál musia sa brať do úvahy aj efekty vznikajúce vo vnútri štandardného materiálu. Z uvedeného je jasné, že výpočet skutočnej koncentrácie analyzovaného prvku v danej vzorke je relatívne zložitý, a preto každý analyzátor je vybavený počítačom so zodpovedajúcim softwarom, ktorý je spomenuté výpočty schopný urobiť v relatívne krátkom čase. Významným parametrom pre matematické spracovanie rtg. spektier je aj uhol medzi dopadajúcim elektrónovým lúčom a vznikajúcim rtg. žiarením. Najlepšie výsledky sa získavajú pri použití vysoko leštených povrchov. Nerovnosti, poruchy povrchu spôsobujú osobitné problémy pri výpočtoch. V takýchto prípadoch je nutné použiť korekčné metódy, ktoré minimalizujú efekt morfológie vzorky na samotnú analýzu.

K najvýznamnejším vlastnostiam elektrónovej mikroanalýzy patria predovšetkým presnosť analýzy, minimálna detekovateľná koncentrácia daného prvku, a minimálna plocha vzorky ktorá môže byť analyzovaná. Na základe súčasného stupňa vývoja elektrónovo mikroanalytických prístrojov môžeme relatívnu presnosť analýz označiť $\pm 2 \%$ minimálna koncentrácia detekovateľná energiovo disperznými spektrometrami je $0,1 \%$ a minimálna koncentrácia detekovateľná vlnovo disperznými spektrometrami je $0,01 \%$. Minimálny priemer analyzujúceho elektrónového lúča predstavuje približne $2 \mu\text{m}$. Tieto údaje platia vo všeobecnosti pre priemerné prístroje vyrábané v súčasnosti, avšak možno ich vypočítať pre každý daný prístroj osobitne.

4.4.5 Analýza pomocou spätne rozptýlených elektrónov

Ako sme už predtým spomenuli analýza pomocou energiovo disperzných detektorov je limitovaná použitým berýliovým okienkom. Toto obmedzenie môže byť čiastočne prekonané využitím skutočnosti, že signál spätne rozptýlených elektrónov je proporcionálny priemernému atómovému číslu vzorky. Za dodržania podmienky štandardizácie najdôležitejších podmienok merania a kalibrácie zmien signálu spätne rozptýlených elektrónov s atómovým číslom je možné získať relatívne dobré kvantitatívne výsledky merania atómového čísla danej analyzovanej oblasti na vzorke.

4.4.5 Príprava preparátov pre mikroanalýzu

Príprava preparátov pre elektrónovú mikroanalýzu sa v zásade nelíši od spôsobu prípravy preparátov pre riadkovaciu elektrónovú mikroskopiu. Rozdiel je v type materiálu používanom na vytváranie vodivého povrchu vzorky. Pre riadkovaciu elektrónovú mikroskopiu sa javí ako najvhodnejší materiál tenká (asi 20 nm) vrstva zlata, zatiaľ čo pre účely elektrónovej mikroanalýzy je najideálnejší uhlík. Najväčšia výhoda uhlíka pre kvantitatívnu prvkovú analýzu je v tom, že nevytvára žiadne interferujúce línie röntgenového žiarenia. V istých prípadoch je možné s úspechom pre kvalitatívnu mikroanalýzu použiť aj vzorky pripravené pre riadkovaciu elektrónovú mikroskopiu, teda pokryté vrstvou zlata, ale len v tom prípade, ak sa nepoužíva časť spektra, ktorá môže byť zakrytá charakteristickými píkmi zlata.

4.5 Možnosti využitia riadkovacej elektrónovej mikroskopie pri štúdiu nerudných surovín

Riadkovacia elektrónová mikroskopia našla svoje široké uplatnenie prakticky pri všetkých základných typoch nerudných surovín a ich produktoch. Konkrétne možnosti využitia riadkovacej elektrónovej mikroskopie pri štúdiu nerudných surovín sa zameriavajú hlavne na otázky granulometrie, vzájomného postavenia jednotlivých minerálov tvoriacich surovinu, morfológiu častíc, fázových zmien počas kryštalizácie a technologického spracovávanía surovín a podobne. V nasledujúcej časti prinesieme niekoľko príkladov využitia riadkovacej elektrónovej mikroskopie pri štúdiu konkrétnych surovín.

4.5.1 Íly

Potreba využívania elektrónovej mikroskopie pri štúdiu ílov ako aj technologických produktov vyrábaných z ílov je daná samotnými vlastnosťami ílových minerálov, ktoré tento typ suroviny tvoria. Predovšetkým určujúcim faktorom je veľkosť častíc ílových minerálov, ktorá sa pohybuje okolo 2 μm . Štúdium suroviny pozostávajúcej z tak malých častíc je nemysliteľné bez použitia elektrónovomikroskopických metód. Na základe morfológie jednotlivých častíc môžeme doplniť a spresniť údaje o identifikácii ílových minerálov. Napríklad u minerálov skupiny kaolinitu je možné odlíšiť kaolinit od halloyzitu, v skupine smektitov má svoju osobitú morfológiu nontronit, ktorý je možné na základe výrazne

predĺžených častíc odlišiť od beidelitu, pomerne ľahko môžeme odlišiť minerály skupiny sepiolitu a palygorskita na základe ich charakteristickej vlasovitej morfológie. Veľmi dôležitým aspektom pri štúdiu pomocou riadkovacej elektrónovej mikroskopie je možnosť určovania časovej postupnosti vzniku jednotlivých minerálnych fáz. Pomerne ľahko je možné od seba odlišiť minerály detritické od minerálov novotvorených. Tento fakt má nesmierny význam predovšetkým pri štúdiu pórových priestorov v horninách a pri posudzovaní permeability daného horninového priestoru. Informácie takéhoto charakteru sa uplatnia predovšetkým pri posudzovaní vhodnosti ílovej horniny ako prirodzenej alebo inžinierskej bariéry proti šíreniu nežiadúcich látok v prostredí.

Íly sú na jednej strane veľmi užitočná a široko využívaná nerudná surovina, ale v niektorých prípadoch ich prítomnosť v iných typoch nerudných surovín je nežiaduca alebo priam škodlivá. Príkladom takých surovín sú stavebné kamene (predovšetkým určené pre vodné stavby) kde aj minimálne množstvo prítomných ílov môže značne znížiť trvanlivosť a mechanické vlastnosti stavebných kameňov. Vo všeobecnosti sa jedná o veľmi malé množstvá ílov, ktoré nie je možné identifikovať žiadnou inou metódou okrem elektrónovej mikroskopie. Detailným štúdiom povrchu hornín určených pre účely stavebných kameňov je možné nájsť stopy vznikajúcich ílových minerálov, ktoré v extrémnych podmienkach (napr. vlhko, vodné prostredie, a pod.) môžu indikovať rýchlu zmenu fyzikálnych vlastností hornín. Správna aplikácia riadkovacej elektrónovej mikroskopie, umožňujúca odhaliť prítomnosť takýchto zárodkov ílových minerálov môže predísť vážnym následným škodám.

Osobitným problémom je využívanie riadkovacej elektrónovej mikroskopie pre štúdium produktov spracovania ílov. V takýchto prípadoch sa riadkovacia elektrónová mikroskopia uplatňuje predovšetkým na sledovanie produktov vznikajúcich pri vysokých teplotách (keramické suroviny, porcelán), kedy dochádza vplyvom tepla k transformáciám pôvodných ílových materiálov a k vzniku nových minerálnych fáz. Ďalej sa uplatňuje pri sledovaní produktov vysokotlakového lisovania, pri výrobe rôznych druhov plnidiel.

4.5.2 Karbonáty

U karbonátov používame riadkovaciu elektrónovú mikroskopiu vtedy keď potrebujeme:

1. získať priestorový obraz o morfológii a usporiadaní zŕn a pórových priestorov v horninovej matrix.

2. preukázať prítomnosť novotvorených autigénnych resp. diagenetických karbonátových zŕn a zvyškových reliktných znakov, foriem (pseudomorfóz) po predchádzajúcich nestabilných mineráloch.

3. získať prehľad o veľkosti a rozdelení zrnitostných tried zŕn v rozsahu 0.1 až 30 mikrometrov (výskum optickým mikroskopom je nedostačujúci).

4. posúdiť prítomnosť kryštálov alebo zŕn nekarbonátových minerálov v matrix karbonátovej hornine napr. silikátových (ílové minerály), silicitov (rohovce), sírnikov a iných, odlíšiť klastické od autigénnych (diagenetických) zŕn.

5. posúdiť homogenitu zŕn a prímiesí

Optická mikroskopia sa ukázala ako nedostatočná hlavne pre detailný výskum mikritových vápencov, osobitne pri riešení otázok pôvodného mineralogického zloženia, času a postupu kompácie a cementácie, ako aj následných premien. Riadkovacia elektrónová mikroskopia je schopná tieto otázky veľmi dobre riešiť. Okrem toho je možné z jej pomocou merať po naleptaní skutočnú veľkosť zŕn, ktorá výrazne ovplyvňuje technologické možnosti využitia danej suroviny.

Okrem sledovania priamych vlastností karbonátovej suroviny a riešenia s nimi spojených otázok je možné a veľmi často využívané sledovanie karbonátových hornín pomocou riadkovacej elektrónovej mikroskopie v súvislosti s kolektorskými horizontami. Karbonátové súvrstvia sedimentárnych komplexov v rôznych hĺbkach pod povrchom, často v podloží sedimentárnych bazénov, sú kolektormi plyných a kvapalných uhľovodíkov (u nás oblasť Viedenskej panvy). Pórové vlastnosti dolomitov a priepustnosť vrstiev je ovplyvňovaná prítomnosťou novotvorených diagenetických minerálov. Pomocou SEM je možné tieto diagenetické produkty identifikovať. Sú tvorené často ílovými minerálmi, ale aj novotvorenými kalcitovými (napr. dedolomitizácia v podmienkach hlbokého pochovania) a dolomitovými cementami (hrubozrnnejšie dolomity). Novotvorené ílové minerály, pre svoje typické rozmery a vlastnosti, môžu do rôznej miery významnejšie ovplyvniť priepustnosť kolektorov v rôznych hĺbkových podmienkach v porovnaní so sedimentárnymi klastickými ílmi.

SEM karbonátov má zároveň veľké využitie aj pri štúdiu environmentálnych otázok spojených s antropogénnou karbonatizáciou pôd a neutralizáciou acidifikovaných pôd karbonátmi.

4.5.3 Suroviny SiO₂

Riadkovacia elektrónová mikroskopia sa často využíva pri identifikácii slabokryštalických foriem SiO₂, ale aj pri objasňovaní procesu rekryštalizácie nestabilných foriem SiO₂ na stabilný kremeň. Pomáha riešiť otázky spojené s meraním veľkosti častíc, ktoré tvoria surovinu. SEM bola použitá aj na identifikáciu reliktných znakov predchodcov stabilného kremeňa aj v rohovcoch. Z jemnozrnných "porcelánových" rohovcov po vyleptaní povrchu lomnej plochy koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou bolo možné pozorovať tzv. lepisféry, tj. 1 až 10 mikrometrov veľké, guľovité pseudomorfózy kremeňa po opál CT forme SiO₂.

4.5.4 Zeolity

Pri štúdiu horninotvorných zeolitov, ktoré predovšetkým tvoria ekonomicky zaujímavé akumulácie, je riadkovacia elektrónová mikroskopia nenahraditeľnou súčasťou ich poznania. SEM umožňuje predovšetkým stanoviť stupeň premeny vulkanického skla na zeolity. Umožňuje rozlíšiť niektoré typy zeolitov s charakteristickou morfológiou (napr. typická je vláknitá morfológia mordenitu). Zároveň veľké zväčšenie SEM a dobrá rozlišovacia schopnosť umožňuje pri niektorých zeolitoch identifikáciu na základe kryštálových tvarov. Významná je samozrejme aj možnosť odlíšiť jednotlivé etapy vzniku zeolitov z pôvodného vulkanického materiálu. V technológii SEM umožňuje sledovať morfológiu zeolitov po aplikácii jednotlivých technologických krokov.

4.5.5 Prímesi v nerudných surovinách

Dôležitou súčasťou laboratórneho štúdia nerudných surovín je aj identifikácia jednotlivých prímiesí, ktoré veľmi vážne ovplyvňujú praktické možnosti využitia jednotlivých surovín. Medzi najčastejšie prímesi ktoré sa v nerudných surovinách vyskytujú patria oxidy alebo hydroxidy hliníka, železa alebo mangánu. Napríklad často sa vyskytujúci v surovinách lepidokrokít, je tvorený drsnými platničkami s charakteristickým tvarom, ďalej goethit je veľmi často tvorený zle ohraničenými fliačkami. Ferihydrid je charakteristický svojou globulárnou morfológiou. Typickým znakom čiastočne zvetraných surovín obsahujúcich určité množstvo železa sú ružičkovité kryštály hematitu. Oxidy mangánu sú zase charakteristické existenciou malých čiastočiek tvaru konkrécií s charakteristickou vráskovitou

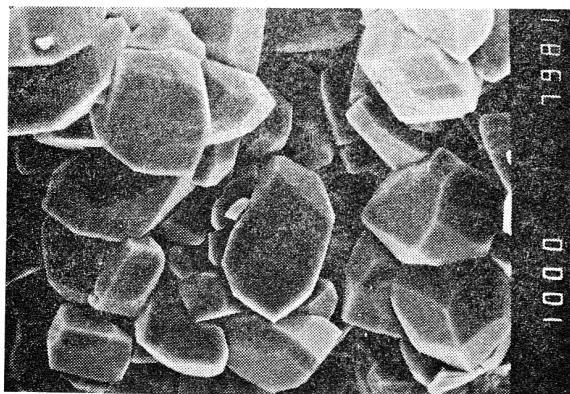
morfológiou. Gibbsit a oxihydroxidy Al böhmit a diaspor sa v surovinách vyskytujú s rôznou morfológiou, ale typickým znakom sú veľmi malé rozmery ich kryštálov, často iba niekoľko desiatín μm .



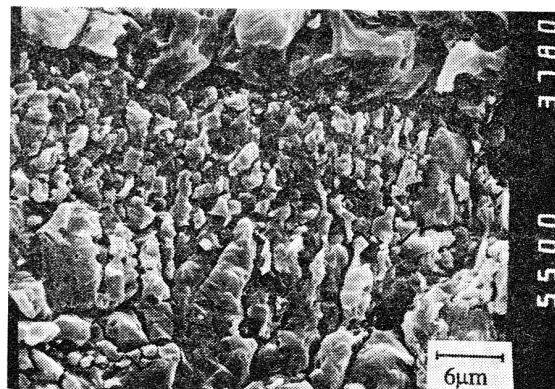
Obr. 4.5
Mikrosnímka usporiadania častíc pyrofyllitu



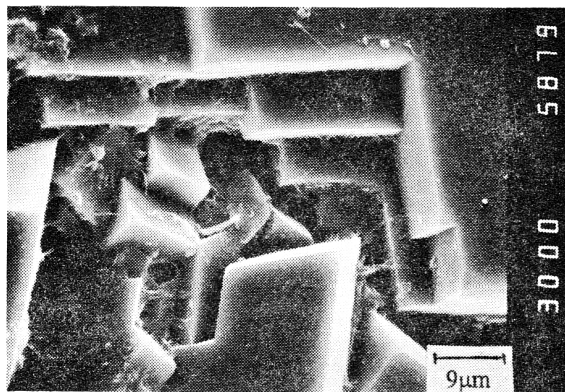
Obr. 4.6
Pyrofyllit s prímесou rúrkovitého halloyzitu



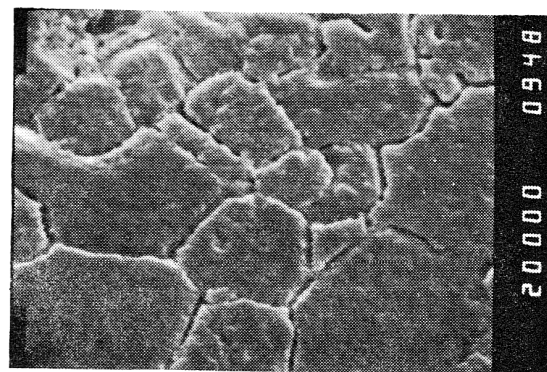
Obr. 4.7
Rekryštalizované mikrosparitické zrná kalcitu



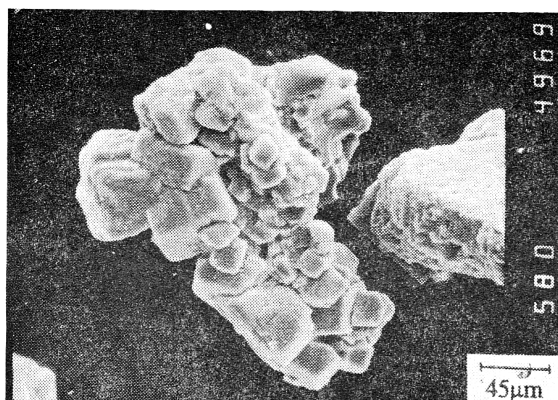
Obr. 4.8
Mikrosnímka rekryštalizovaného bioklastu v mikritovom vápenci s čiastočne zachovanou radiálne lúčovitou stavbou



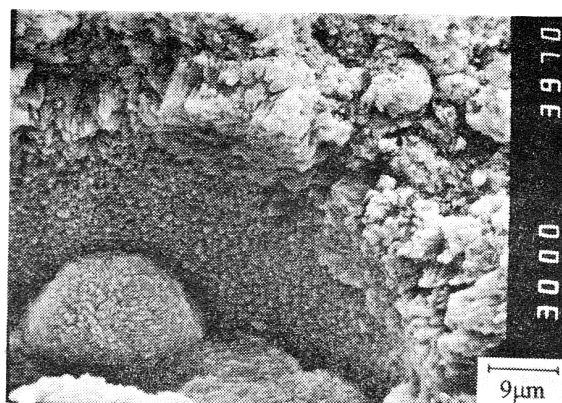
Obr. 4.9
Mikrosparitické autigénne zrná dolomitu s vláknitými časticami autigénnych ílových minerálov (illitov)



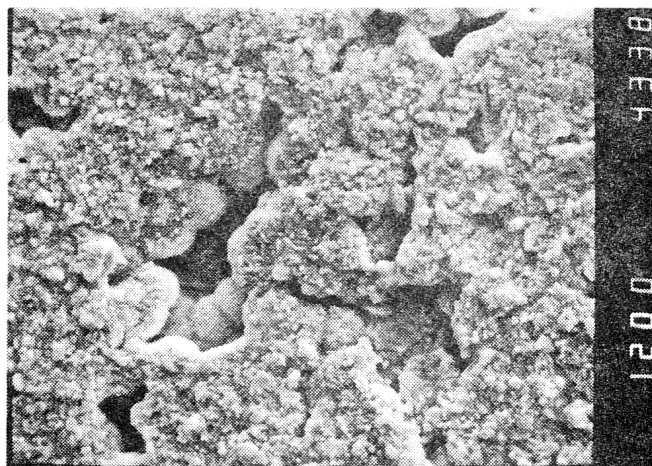
Obr. 4.10
Zobrazenie usporiadania zŕn v mikritovom vápenci pomocou riadkovacej elektrónovej mikroskopie povrchu výbrusu leptaného zriedenou kyselinou mravčou



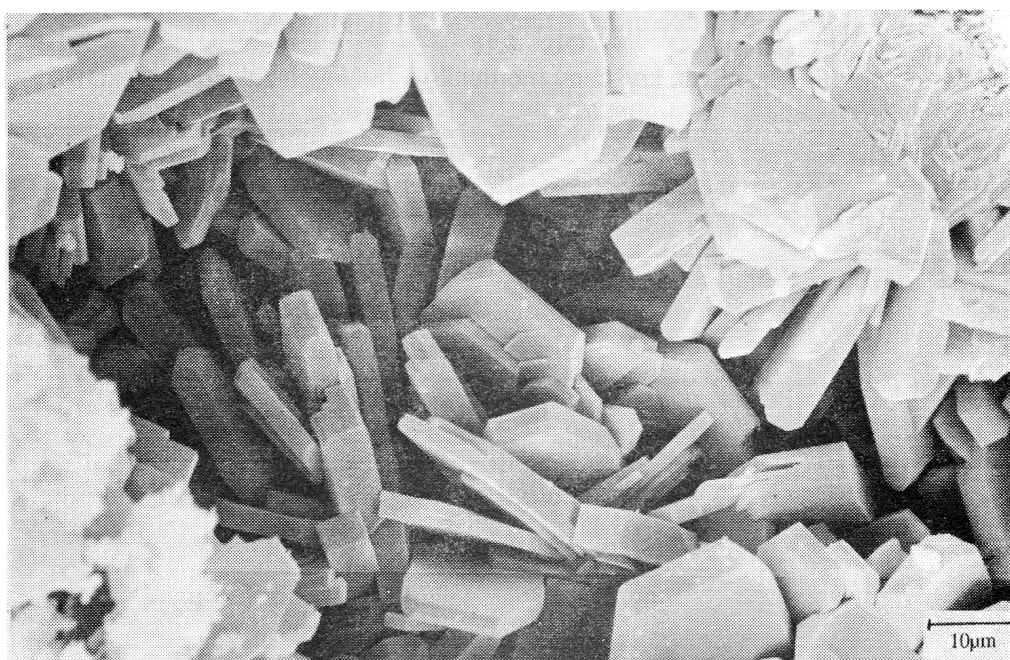
Obr. 4.11
Mikrofotografia zhluku autigénnych karbonátových zŕn z pôvodného profilu



Obr. 4.12
Mikrofotografia zvyšku rádiolárie v rohovci, čiastočne nahradený kalcitom



Obr. 4.13
Jemnozrnný kremeň s pseudomorfózami
po opalCT, tzv. lepisféry

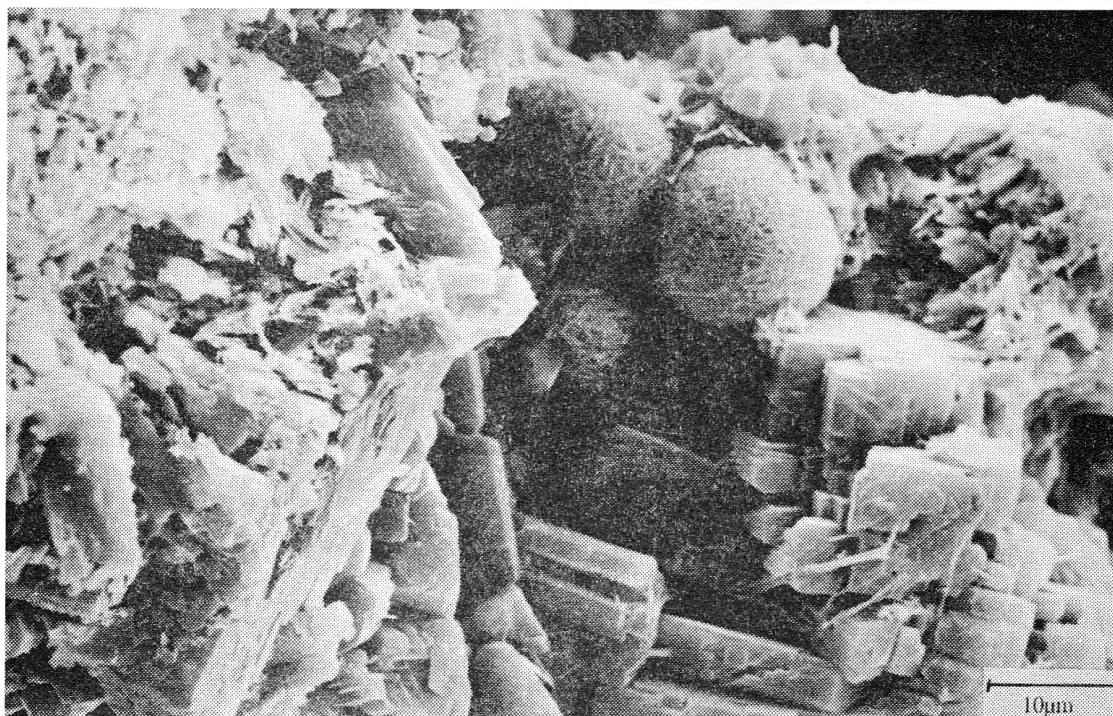


Obr. 4.14
Mikrofotografia kryštálov klinoptilolitu



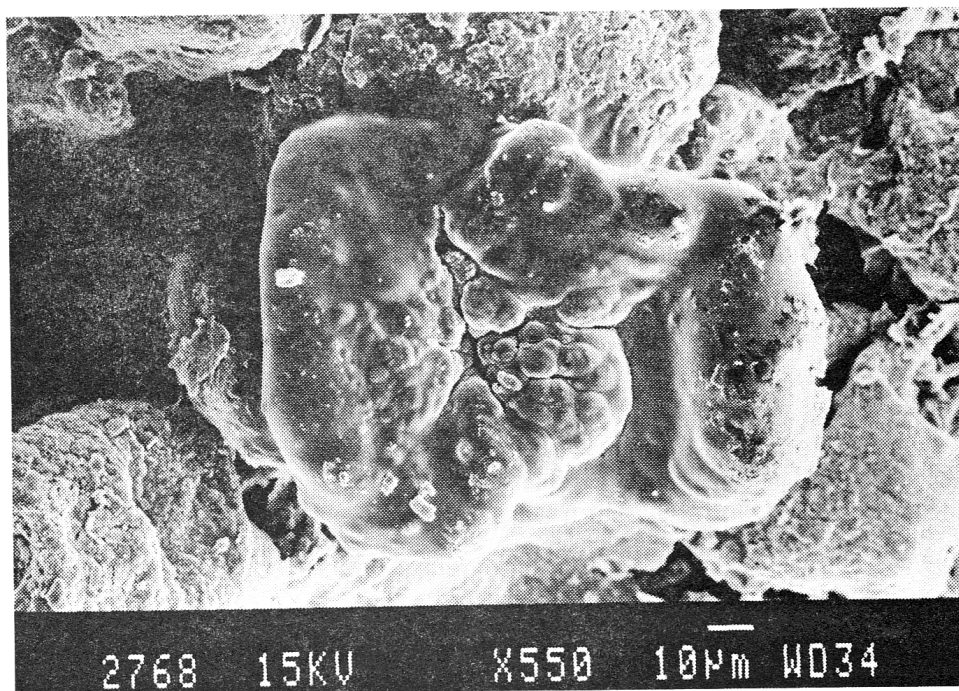
Obr. 4.15

Mikrofotografia vláknitých kryštálov mordenitu a oválnych zhlukov smektitu

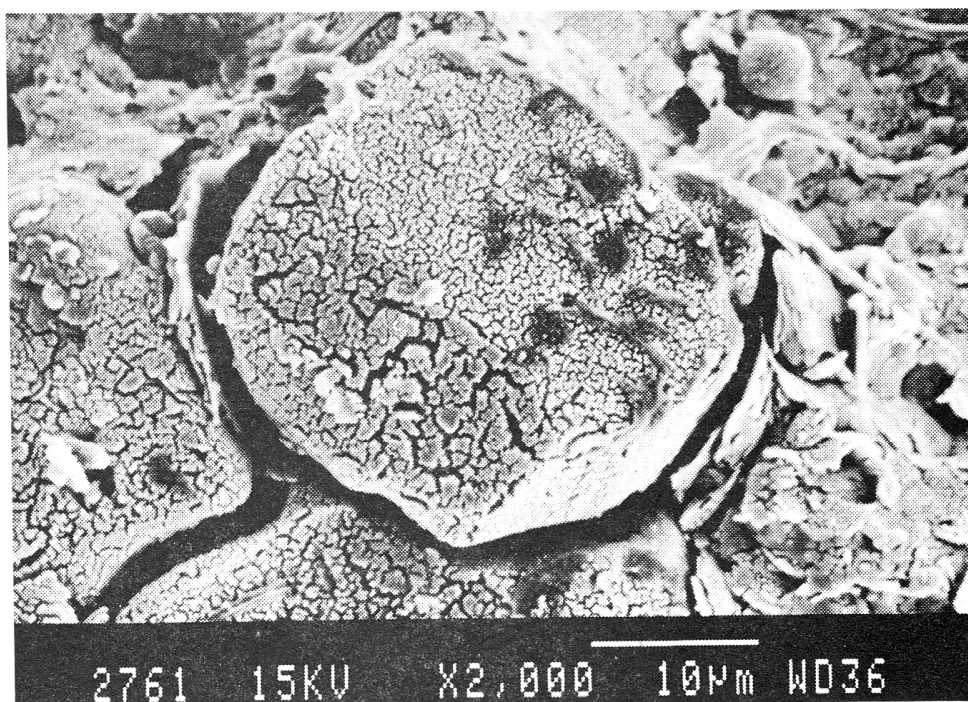


Obr. 4.16

Mikrofotografia kryštálov živcov a guľovitých útvarov predstavujúcich kryštály cristobalitu



Obr. 4.17
Mikrofotografia amorfných hydroxidov Fe



Obr. 4.18
Mikrofotografia začiatkovej fázy oxidácie pyritu
v hypergénnych podmienkach

4.5 Odporúčaná literatúra

Bardossy, Gy., Csanady, A. and Csordas, A. (1978) Scanning electron microscope study of bauxites of different ages and origins. *Clays and Clay Miner.*, 26(4), 245-262.

Champness, P.E., Cliff, G. and Lorimer, G.W. (1982) Quantitative analytical electron microscopy of metals and minerals. *Ultramicroscopy*, 8, 121-132.

Chandler, J.A. (1977) " Xray microanalysis in the electron microscope." in *Practical Methods in Electron Microscopy*, 5(2), (A.M. Glauert ed.) NorthHolland, Amsterdam, 230 pp.

Chapman, S.K. (1986) *Working with a Scanning Electron Microscope*. Lodgemark Press, Chislehurst, Kent.

Lasemi Z. a Sandberg P.A. 1984: Transformation of aragonite dominated lime muds to microcrystalline limestone. *Geology* 12, 420-423

Lintnerová O. a Peterčáková M. 1994: Relict opalCT lepispheres in Lower Cretaceous nodular cherts (Klippen Belt Central Western Carpathians). *Geol. Carpath.* 45, 121-128 SEM.

McHardy, W.J. a Birnie, A.C. 1987: Scanning electron microscopy. In M.J. Wilson: *Handbook on determinative methods in clay mineralogy*.

Smart, P. and Tovey, N.K. (1981) *Electron Microscopy of Soils and Sediments: Examples*. Clarendon Press, Oxford, 178 pp.

Smart, P. and Tovey, N.K. (1982) *Electron Microscopy of Soils and Sediments: Techniques*. Clarendon Press, Oxford, 400 pp.

Sweatman and Long, (1969) Quantitative electronprobe microanalysis of rockforming minerals. *J. Petrol.*, 10(2), 332-379.

Velde, B. (1984) Electron microprobe analysis of clay minerals. *Clay Miner.*, 19, 243-247.