

Elektronsugaras mikroanalízis restaurátoroknak.

I. rész: pásztázó elektronmikroszkópia

Tóth Attila Lajos

1. Bevezetés

A pásztázó (scanning) elektronmikroszkópot (SEM), és röntgensugaras kémiai elemzésre specializált változatát a mikroszondát, más néven elektronsugaras mikroanalizátort (EMA) idestova fél évszázada használják, eredetileg leginkább felületi morfológia és összetétel meghatározására. A kezdetben kőzettani, majd metallurgiai és biológiai alkalmazások után a módszer hamar megtalálta a helyét a műtárgyak vizsgálatában is.

A módszer előnyét jelentő sokoldalúság, vagyis a vizsgálható jelenségek széles köre azonban bizonyos bonyolultságot is jelent, így megnehezítheti a nem-mikroszkópos szakemberek dolgát a megfelelő mérési mód kiválasztásában, az eredmények értelmezésében, sőt az optimális mintaelőkészítésben is, márpedig aktív részvételük a mérési folyamatban és szakértelmük az interpretációban nélkülözhetetlen.

A cikk jelen, első részében a mérést és értelmezést, vagyis a műszert és a módszereket ismertetjük, majd a második részben a restaurátori SEM-EMA gyakorlatban szükséges fortélyok bemutatása következik, hogy elkerülhessük a mintavétel és az eredmények értelmezése során gyakori buktatókat, hogy ezáltal a módszer szépsége mellett a lehető legtöbb információt nyújthassa.

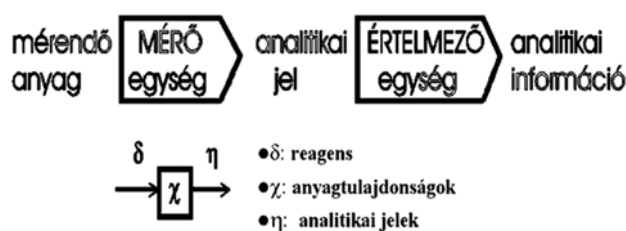
2. Az elektronsugaras mikroanalizátor, mint analitikai mérőrendszer

Minden analitikai mérőrendszer (AMR) egyszerű elemekből épül fel. A mérő egység (ME, a „tulajdonképpeni” analizátor) a vizsgált mintáról analitikai jelet szolgáltat,

amiből az értelmező egység (ÉE) számolja ki az analitikai információt (1. ábra).

Titrlálásnál például a buretta (mérő egység) segítségével az ismert vegyület ismeretlen mennyiségét tartalmazó mintát oldatban egy mérőoldattal (reagenssel) hozzuk kölcsönhatásba, mely a minta anyagtulajdonságainak, összetételének függvényében kelti az analitikai jelet, vagyis a színváltozást. A felhasznált reagens-mennyiségből az ismeretlen összetétel számítással meghatározható (értelmező egység).

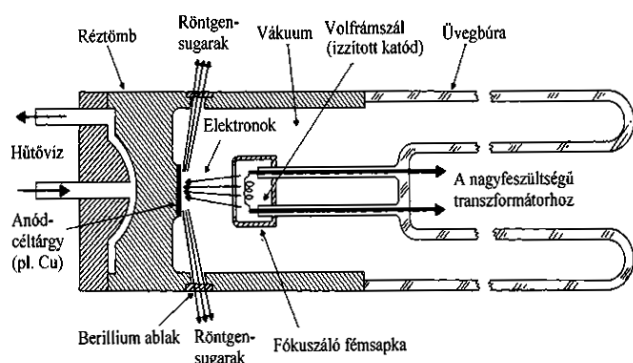
A röntgenfluoreszcens analízis (XRF) esetében a (tipikusan köbcentiméter mennyiségű) mintát nagyenergiájú röntgensugárzásnak (reagens) tesszük ki, majd az általa a minta atomjaiból gerjesztett (kisebb energiájú) röntgensugárzást, mint analitikai jelet felfogva annak energiaeloszlását (spektrumát) vizsgáljuk. Mivel a keltett röntgensugárzás karakterisztikus csúcsainak energiája a kibocsátó atomok rendszámára, intenzitásuk viszont az atomok mennyiségére jellemző, az értelmezés során ismeretlen minták alkotóit és azok mennyiségét, mint analitikai információt meghatározhatjuk (1. táblázat).



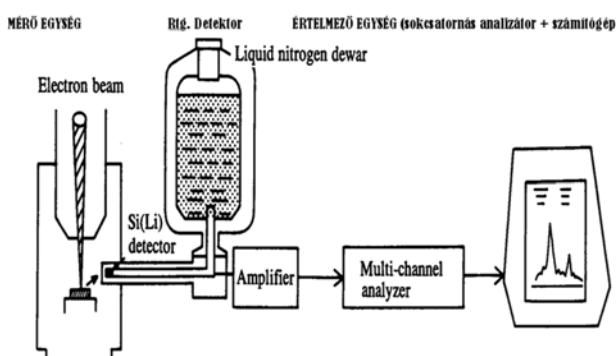
1. ábra. Az analitikai mérőrendszer részei.

1. táblázat. Példák analitikai mérőrendszerre.

MR	ME	Reagens	Minta és mennyisége	Analitikai jel	Detektor	ÉE	Analitikai információ
Titrlálás	Burette	Mérőoldat	Vizsgálendő oldat, cm ³	Pl: az oldat színváltozása	Szem	Ember (+ számológép)	Az oldat átlag-összetétele
Röntgenfluoreszcens Analízis (XRF)	Besugárzó kamra + sugárforrás	Röntgensugárzás	Szilárd, cseppfolyós, v. gáz minta, cm ³	Másodlagos rtg. sugárzás karakt. csúcsok a mintából	Röntgenspektrométer	Számítógép + mátrix-korrekciós software	A minta átlag-összetétele (koncentrációk)



2. ábra. Korszerű röntgenső keresztmetszete.



3. ábra. Elektronsugaras mikroanalízátor vázlatja.

A röntgenső, és az elektronsugaras mikroanalízátor (EMA, 2–3. ábra) esetében az analitikai jel ugyancsak a mintából kiváltott röntgensugárzás, a gerjesztés (reagens) azonban nem röntgen, hanem nagyenergiájú elektronsugár. Mivel az elektronok (szemben az XRF primer röntgensugárzásával) elektromos és mágneses terekkel könnyen eltéríthetők, kézenfekvő, hogy fókuszálva az elektronsugarat az XRF köbcéntiméteres mintaméretét köbmikrométeresre csökkenthetjük (mikro-analízis!).

Így működött Castaing ōs-mikroanalízátora (más néven mikroszonda) 1948-ban, ahol optikai mikroszkóp segítségével lehetett a minta különböző részeit elektronok-

kal besugározni. A röntgendetektor (hasonlóan az XRF berendezésekhez) hullámhossz, vagyis energia szerint szelektálja a röntgen fotonokat (spektrométer), ezáltal elkülöníthetők a folytonos háttér és a minta atomjaira jellemző energiájú karakterisztikus csúcsok. A számításgényes értelmezést már az ötvenes években számítógépre bízták. Az értelmező egység levonja a háttérrel, azonosítja a csúcsokat, majd a csúcs alatti intenzitásokról korrekciós programok segítségével kiszámolja a gerjesztett térfogat átlagösszetételét (2. táblázat).

3. Az elektronsugár-minta kölcsönhatás: gerjesztés mikroméreteken

Egy pontban megállítva a sugarat, a nagyenergiájú (1–50 keV) elektronok behatolnak a minta anyagába. Ahogy a pásztázó elektronmikroszkóp sugarának nagyenergiájú elektronjai elhaladnak a target egy atomja közelében, az elektronok rugalmasan szóródnak a mag Coulomb terében, szélsőséges esetben többszöri nagyszögű szórás után ki is léphetnek az anyagból (visszaszórás).

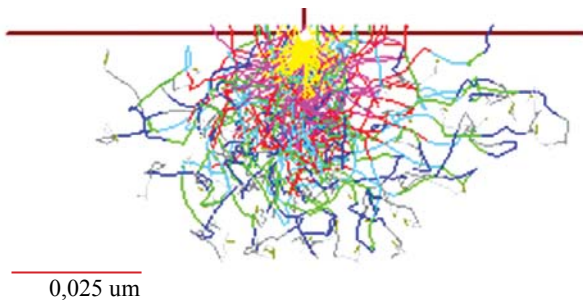
3.1. Az elektronsugár útja a minta belsejében

Minél több protonból áll a mag (minél nagyobb a minta rendszáma), és minél kisebb a sugár elektronjainak energiája annál erősebb eltérülésre számíthatunk. Két rugalmas ütközés közben az elektronok különböző rugalmatlan kölcsönhatásokba is lépnek a minta atomjaival, amit itt összeségükben, mint fékezést interpretálunk (később viszont, mint fontos analitikai jelforrásokra térünk rájuk vissza).

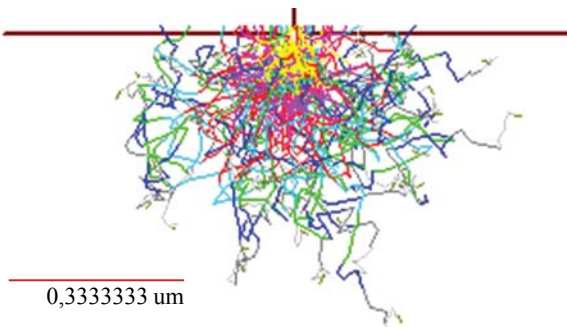
Számítógéppel modellezhetjük ezt a szóródást /Monte Carlo szimuláció (DC Joy)/ és elektronokra érzékeny mintában közvetlenül kimérve a behatolást igazolhatjuk is a számítógépes szimuláció jóságát. Az 4–7. ábrán egy $E_0=2$ és 20 keV energiájú, a mintafelületre merőlegesen beeső elektronsugár behatolását láthatjuk szén és arany mintákba. A 2 keV tipikusan a könnyűelem (B, C, N, O) analízisnél, míg a 20 keV a leggyakrabban, vegyes összetételű minták esetén használatos primer elektronenergia.

2. táblázat. A pásztázó elektronmikroszkóp és a mikroszonda mint analitikai mérőrendszer.

MR	ME	Reagens, stimulus	Minta és mennyisége	Analitikai jel	Detektor	ÉE	Analitikai információ
Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)	Elektronoptika + mintakamra	Elektronsugár és mintakörnyezet	Információs térfogat nm^3 a szilárd mintafelületen	Másodlagos és visszaszórt elektronok, stb.	Félvezető és szcitillációs detektorok, stb.	Analóg, újabb számítógépes képernyő, képanalízis	Morfológia, fázistérképezés, lokális terek, stb.
Elektronsugaras mikroanalízátor (EMA) „mikroszonda”	Elektronoptika + mintakamra	Elektronsugár	Gerjesztett térfogat um^3 a szilárd mintafelületen	Rtg.sugárzás karakt. csúcsok a gerjesztett térfogattól	Röntgenspektrométer	Számítógép + korrekciós software ZAF, P/B ZAF stb.,	A gerjesztett um^3 térfogat átlagösszetétele



4. ábra. $E_0=2$ keV, arany target: visszaszóródik 43%.



5. ábra. $E_0=2$ keV szén target: visszaszóródik 10%.

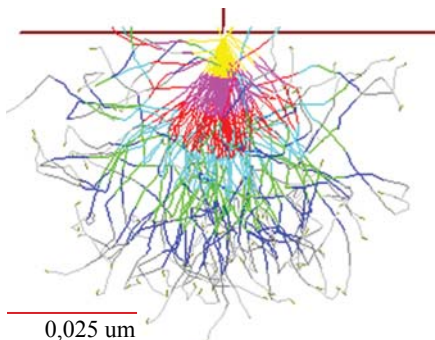
Látható, hogy kis rendszámú szén estén a mag tere nem elég erős ahhoz, hogy a primer elektronok pályájának első szakaszán (ahol még nem fékeződtek le) visszaszórást vagy akár nagyszögű szórást hozzon létre (5–7. ábra). A szóródási kép seprű alakú, és mire az elektron a rugalmatlan események következtében annyi energiát veszít, hogy oldalirányba a nagyszögű szórás beindul, az esetek zömében az elektron már túl messze van a felülettől ahhoz, hogy visszaszóródjon (100 elektronból csak 5–10 jut vissza).

A nagy rendszámú arany magtöltése ezzel szemben már a beeső elektronokat is képes nagy szögben eltéríteni. A szóródási kép egy bozontos félgömb, és 100 elektronból 43–47, a mintán kívül fejezi be pályafutását (4–6. ábra).

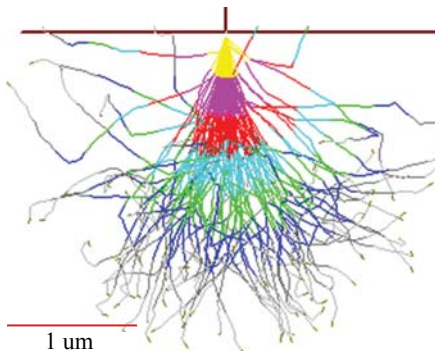
3.2. A gerjesztett térfogat

Azt az anyagrészt, ahova a sugár szóródó elektronjai eljutnak, gerjesztett térfogatnak nevezzük. A gerjesztett térfogat alakja a minta rendszámától, mérete viszont az elektronsugár energiájától függ. A 8. ábra Everhart és Hoff mérésén mutatja be, hogy a gerjesztett térfogat mélysége több mint két nagyságrendet képes változni az analízis szokásos energiatartományában (2–30 keV).

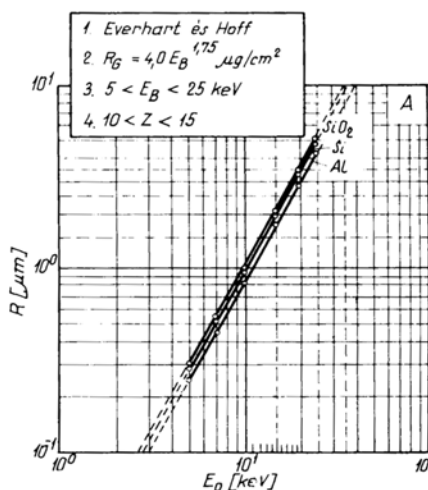
Speciális feltételek esetén, és különleges mérési trükkökkel ez a mikrométer körüli mélység részben csökkenthető. Például sűrű besugárással kis rendszámú anyagokban csökkenthetjük a behatolási mélységet, de a gerjesztett tartomány csak megdől, térfogata nem lesz kisebb (9. ábra). A legkézenfekvőbb megoldás, azaz az elektronsugarunk energiájának csökkentése sajnos csak egy határig használható. Az elektronok energiája ugyanis mindig elég nagy



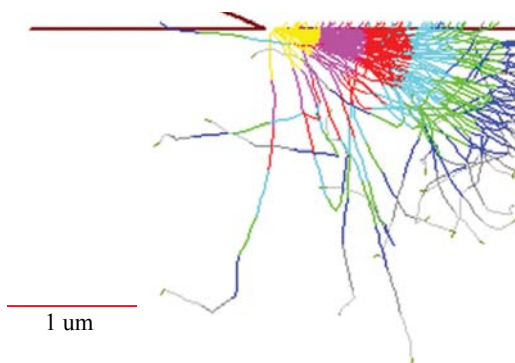
6. ábra. $E_0=20$ keV, arany target: visszaszóródik 47%.



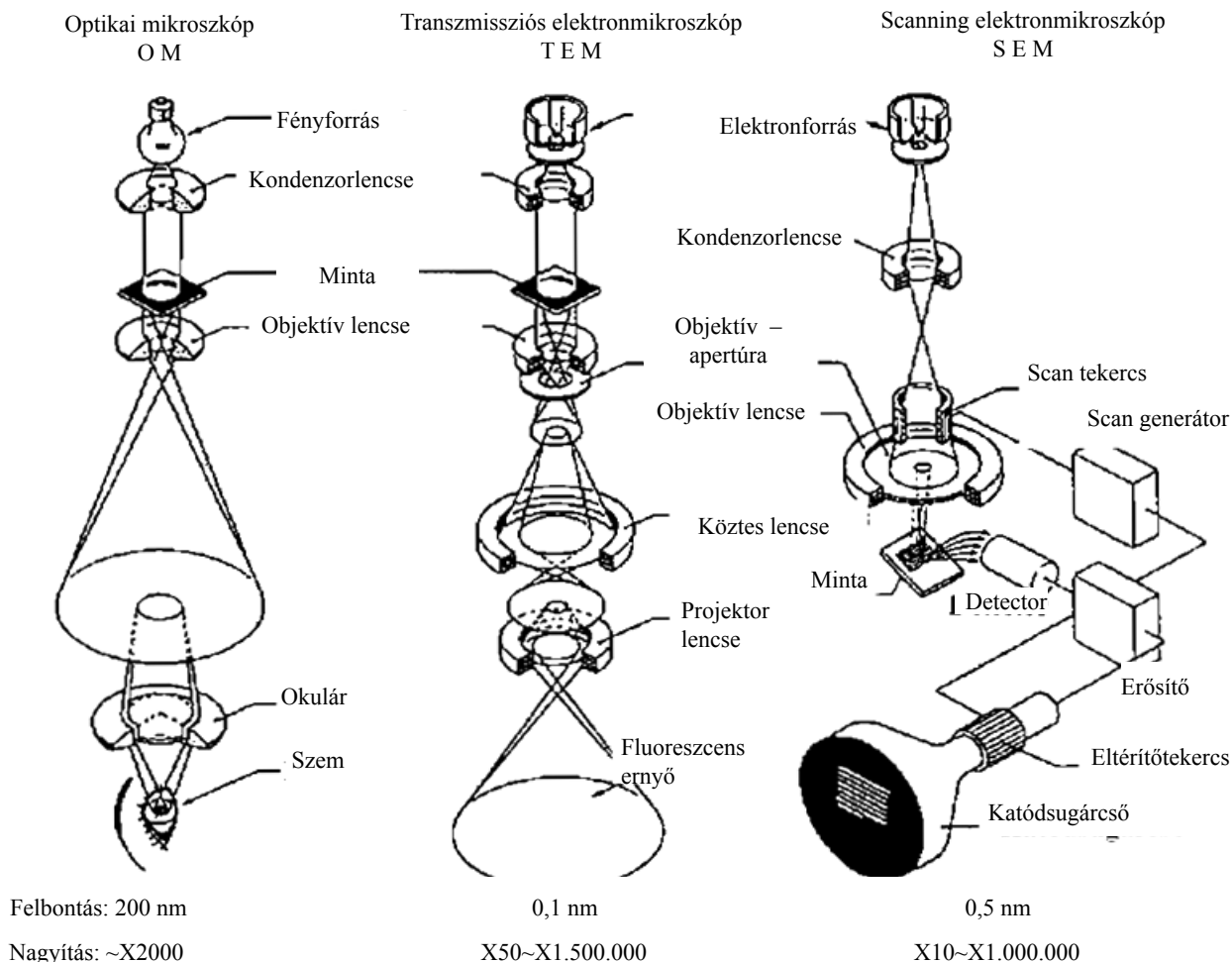
7. ábra. $E_0=20$ keV, szén target: visszaszóródik 5%.



8. ábra. A gerjesztett térfogat R mélységének függése a primer sugár E_0 energiájától.



9. ábra. $E_0=20$ keV, szén target 80 fokra döntve: rugalmasan (jobbra) visszaszóródik 46%.



10. ábra. A különböző mikroszkópok (OM, TEM, SEM) összehasonlítása.

kell legyen a vizsgálandó röntgensugárzás kiváltásához, és ehhez egy meghatározott gerjesztett térfogat tartozik.

4. A SEM: a gerjesztendő mikrotérfogat kiválasztása

Az elektronsugaras mikroanalizátor azonban akkor vált csak igazán népszerűvé, mikor az 1960-as években „összeházasították” a pásztázó (scanning) elektronmikroszkóppal (SEM, 10. c. ábra). Az eszköz népszerűségét tovább növelte egyszerű felépítése, széles nagyítástartománya, nagy mélységélessége és nem utolsósorban az általa adott (leggyakrabban szekunder elektron) képek szemléletes volta.

Szemben az optikai mikroszkóppal, és a transzmissziós elektronmikroszkóppal (10. a–b. ábra) a scanning elektronmikroszkóp TV-képszerűen, a mintafelületet pontonként besugározva majd a mintán mozgó sugárral szinkronban soronként végigpásztázva hozza létre a képet egy hosszú utánvilágítású képernyőn (CRT).

Egy adott ponton megállítja a sugár mozgását, a sugarat, mint gerjesztést (stimulus) használva lokális mikroanalitikai mérést végezhetünk a SEM akár több tízezerszeres nagyítású képén kiválasztott pontban, vagyis a SEM az EMA célzó-mikroszkópjaként használható.

Ne feledjük azonban, egy jól fókuszált SEM elektron-képe lehet szubmikrométeres felbontású, az elektronsugaras röntgen-mikroanalízis csak annyiban tekinthető felületvizsgáló eljárásnak, amennyiben a minta homogén a felület 0,3–3 μm környezetében (vagyis nincsenek ennél vékonyabb felületi rétegek) és annyiban pontanalízisnek, amennyiben a mikrométeres gerjesztett térfogat pontnak tekinthető, vagyis ezen belül a minta anyagában homogén.

Egy kutató SEM rendszerben a stimulust gyakorlati okokból két részre bonthatjuk, lokális és integrális gerjesztésre. Az elsőt a mikroszkóp elektronsugara képviseli, melynek kölcsönhatása az anyaggal – a mintavétel paraméterei (pozíció, beesési szög) által meghatározott módon – lokális módon csak a gerjesztett térfogatra hat, míg a többi hatást (hőmérséklet, külső és belső terek, egyéb (pl. fény, ion besugárzás, stb.) melyek integrális módon a mintára, mint egészre hatnak, összességükben mintakörnyezetként értelmezzük.

A 10. ábrán látható, hogy különbözik a hagyományos (transzmissziós) és a pásztázó elektronmikroszkóp sugármenete és működési elve. Míg a TEM az optikai mikroszkóp analogonja, addig a SEM a soronkénti televíziós képátvitel elvét követi.

5. Az analitikai jelek és információk tartományaik

A SEM széleskörű alkalmazhatósága az elektron és a szilárdtest kölcsönhatások változatosságából ered. Ezek a kölcsönhatások alapvetően két részre oszthatók, úgymint a sugár elektronjainak rugalmas vagy rugalmatlan szóródására a minta atomjain, közelebről a héj-elektronok vagy a mag Coulomb terében.

A SEM által használt energiatartományban a lehetséges négy kombináció közül kettő bír jelentőséggel, a rugalmas szórás a magon, és a rugalmatlan szórás a héj elektronjain.

A rugalmas szórás határozza meg a sugár által gerjesztett térfogatot, és a visszaszórást (visszaszórt elektron kép), míg az utóbbi eredményezi a SEM analitikai jeleinek többségét, melyek közül az elektronsugaras mikroanalízis gyakorlatában a szekunder elektronok és a röntgensugárzás játszik meghatározó szerepet.

5.1. Rugalmas szórás

A rugalmas szórás leírására számos elmélet született. A 10. a. ábra mutatja egy mozgó elektron elhajlását egy pozitív ponttöltés elektromos terében (Rutherford szórás). Ha az U potenciálra gyorsított e töltésű elektron d távolságban érkezik a $q=Ze$ töltésű atommag közelébe (Z a rendszám), akkor az elhajlás szöge:

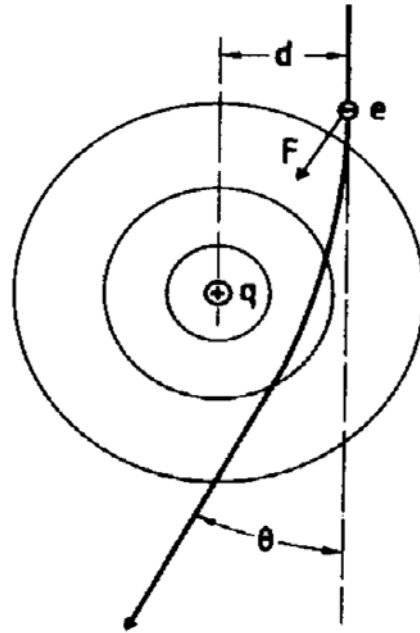
$$\Theta \sim q / (d \cdot U) = (Z \cdot e) / (d \cdot U)$$

A *Rutherford-szórás* nem veszi figyelembe az elektronhéjak árnyékoló hatását; a *Wentzel-modell* ugyanezen árnyékolást egy exponenciálissal írja le; a *Mott-féle* leírás már a spin-pálya kölcsönhatást is figyelembe veszi. Mivel azonban a Mott-modell a megoldást táblázatokban és nem zárt képletben adja meg, a szimulációs programokban általában az árnyékolt Rutherford szórást használjuk.

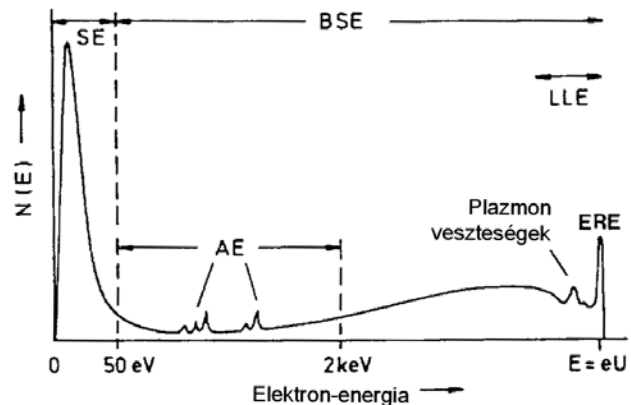
5.2. Rugalmatlan események

A rugalmatlan szórás folyamatok – melyek a sugár elektronjai és a minta atomjainak elektronjai között mennek végbe – eredményezhetik az utóbbiak egyedi és kollektív gerjesztését. A folyamatban átadott energia vagy hővé alakul, vagy pedig emittálódik a mintából, ami hasznos információt hordozó jelek sokaságát adja a kutatóknak. Ha a folyamat karakterisztikus energiával rendelkezik az emittált jel (Auger-elektronok, röntgen- és fényfotonok) spektrális detektálásával mikroanalízisről beszélhetünk. Az átmenő elektronsugár energiájának vizsgálatával pedig olyan gerjesztések energiaviszonyai is vizsgálhatók, melyek nem eredményeznek emittált sugárzást (pl. plazmon gerjesztések).

Az 11. ábra mutatja a rugalmas és rugalmatlan események együttes hatására a mintából kiváltott elektronok vázlatos energiaeloszlását. A rugalmas csúcsot (ERE) a kis veszteséget szenvedő, u.n. low-loss elektro-



10. a. ábra. Mozgó elektron elhajlása egy pozitív ponttöltés elektromos terében (Rutherford szórás).

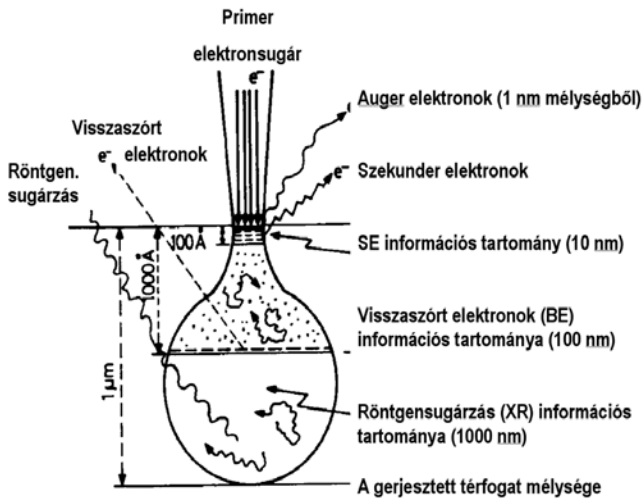


11. ábra. Az emittált elektronok energiaeloszlása.

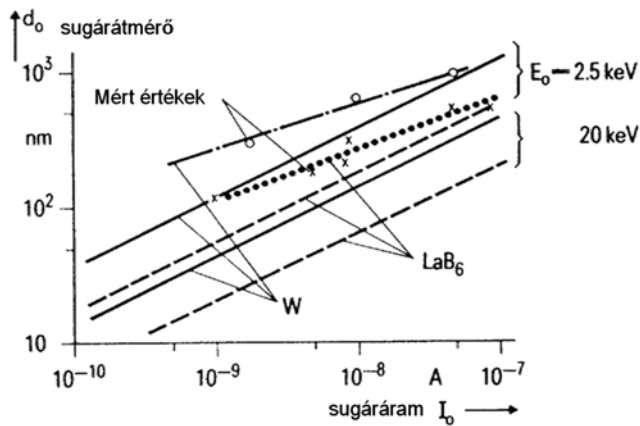
nok (LLE) követik, majd a plazmon szórás okozta veszteségek figyelhetők meg. Az egyre csökkenő energiájú visszaszórt elektronok egyre kisebb valószínűséggel hagyják el az anyagot, így kb. 2 keV energiáig csökkenés figyelhető meg, ahol a belső héj ionizációból eredő karakterisztikus Auger csúcsok, majd 50 eV alatt a külső héj ionizációból származó szekunder elektron csúcs válnak dominánssá.

5.3. Az információs tartomány

A különböző gerjesztett sugárzások (analitikai jelek) a gerjesztett térfogat más-más mélységéből képesek kijutni a detektorokhoz, ezért egyazon anyagról kapott szekunder- és visszaszórt elektronokkal készült kép mélységi felbontása más és más lesz, nem is beszélve a röntgenanalízisről, ami a teljes gerjesztett térfogathoz detektálható



12. ábra. A kimenő jelek információs tartományai a gerjesztett térfogaton belül.



13. ábra. W és LaB6 katóddal működő hagyományos SEM felbontásának sugáráram függése 2,5 és 20 keV energiákra.

(söt, másodlagos gerjesztéssel (belső fluoreszcencia) még olyan anyagrészből is hoz információt, ahová a primer elektronok el sem jutnak (12. ábra).

Mivel a különböző információs tartományok oldalirányú kiterjedése is különböző, a képalkotásnál elérhető legnagyobb nagyítások is eltérnek, egyazon átmérőjű és energiájú primer sugár esetén is. A szekunder elektronok a sugárátmérővel összemérhető tartományból lépnek ki (10nm), míg a visszaszórt elektronok nagyobb szökési mélységét (100–300 nm) az oldalirányú elektronszórás már kiszélesíti. Ezért (nagyságrendileg) szekunder elektronokkal max. 1.000.000x, visszaszórt elektronokkal 100.000x, röntgensugárzással 10.000x nagyítás érhető el.

6. A SEM leggyakoribb képalkotási módjai

6.1. Felbontás, nagyítás

Jelen cikk nem foglalkozik a SEM mint műszer technikai részleteivel. A kereskedelemben kapható mikroszkópok

kis primer sugáráramokkal már az 1970-es évektől fogva finomabb sugárátmérőt állítanak elő, mint a röntgensugarak információs térfogata, vagyis a jelen cikkben kitűzött célnak, az analizálandó hely vagy mikroobjektum kiválasztásának és gerjesztésének bőven megfelelnek. A legmodernebb mikroszkópokra is fennáll azonban a sugáráram és a sugárátmérő viszonya. Nagyobb elektronáramot csak nagyobb átmérőjű foltba képes egy adott elektronoptika fókuszálni. A 13. ábra mutatja, hogy egy hagyományos SEM-ben miként függ a d_0 elérhető felbontás (minimális sugárátmérő) az I_0 sugáráramtól.

Látható, hogy $I_0 = 10$ nA fölött már közel 1 μ m a sugárátmérő, ami összemérhető a röntgensugárzás információs tartományával. Csábító a nagyobb áram használata, hiszen hamarabb készülünk el a méréssel, illetve a kép zajossága kisebb lesz. Ábránk azonban mutatja, hogy ennek „ára van”. Csak akkor növelhetjük az áramot 1–2 nA fölé, ha viszonylag kis nagyítással is beérjük, és ha a mintánk bírja a besugárzást.

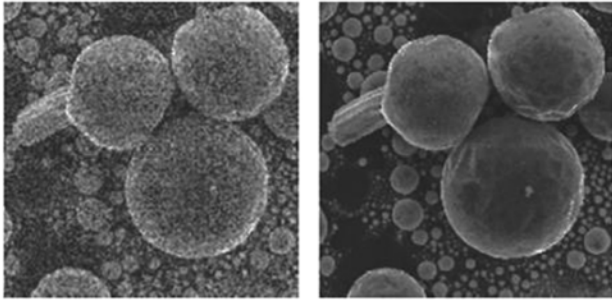
Számunkra érdekes fejlődés a digitális képalkotás elterjedése, amikor is a sugart számítógép mozgatja, a kép pedig nem hosszú utánvilágítású katódsugárcsővön látható és filmen rögzíthető, hanem a komputer memóriájába gyűlik, innen látható, tárolható, küldhető és megmunkálható. A folyamatos pásztázás helyett a gép képpontról képpontra megy végig a képen. Előírhatjuk, hogy egy képpontban (pixel) mennyi ideig mérjen, illetve mennyi ideig várjon, amíg mérni kezd, vagyis optimalizálhatjuk a kép gyűjtését.

6.2. Jel zaj viszony

Ahhoz, hogy scanning elektronmikroszkópos képet készíthessünk, több feltételnek kell teljesülnie. Először is meg kell találnunk azt az analitikai jelet, ami a vizsgálni kívánt tulajdonság függvényében változást mutat (kontraszt). Ha a mintánk felületi morfológiája a kérdés, ilyen jel a szekunder elektron kép, melynek egyik kontraszt-komponense épp a sugár beesési szögével változik (súrló beesés – nagy intenzitás). Ilyen, u.n szekunder elektron képeket mutat a 14. a–b. ábra.

A 14. a. ábra kis árammal, „sietős” pásztázással készült. Alkalmas lehet arra, hogy kiválasszuk az objektumot, megörökítésre azonban inkább a 14. b. ábra zajmentes képét választanánk. Hogyan érhető ez el?

Az elkészült kép minőségét a jel-láncban az a pont határozza meg, ahol legkisebb a jelhordozó kvantumok száma (noise bottleneck – a leggyengébb láncszem). A 15. ábra a szekunder elektronkép (SEI) jel-láncát mutatja, melyből látszik, hogy a mintából kilépő elektronok száma határozza meg a zajosságot (a detektor és az azt követő elektronika már csak erősíti ezt a zajt a jellel együtt). Az egy képpontban fellépő véletlenszerű fluktuáció (zaj) első közelítésben az itt mért jelhordozók számának gyökével arányos. Ebben a pontban kell tehát pixelenként 10^4 elektront mérni, ha azt akarjuk, hogy a zaj $10^4 = 10^2$, a jel/zaj viszony ezáltal 1% legyen.



14. a–b. ábra. A gyűjtési idő 10x növelésének hatása Sn gömböket tartalmazó Al lemez SEI képén.

A paraméterek, amelyeket adott detektor mellett változtathatunk, a primer elektronintenzitás és a pixelenkénti gyűjtési idő. A 14. b. ábra esetében elég volt a mérési időt tízszeresére növelni. Ez szekunder elektron képnél nem több mint egy perc képenként. Problematikussá akkor válik a helyzet, ha az analitikai jel hozama (adott sugáramra) alacsony (pl. katodolumineszcencia), ha a detektor a keltett jelnek csak egy részét képes elektromos jellé alakítani (pl. röntgendetektorok), és ha nagy nagyítású képet kell készítenünk sugárérzékeny mintán, vagyis meg van kötve a kezünk az áram növelésében. Ha ezek a feltételek összejönnek, akár 30–60 perces képgyűjtési idővel is számolhatunk, ha jó minőségű, kis zajú képre van szükségünk.

6.3. Szekunder elektronok (SEI)

Kisenergiájú ($E < 50\text{eV}$), a target atomhéjainak ionizációjából származó elektronok (11. ábra):

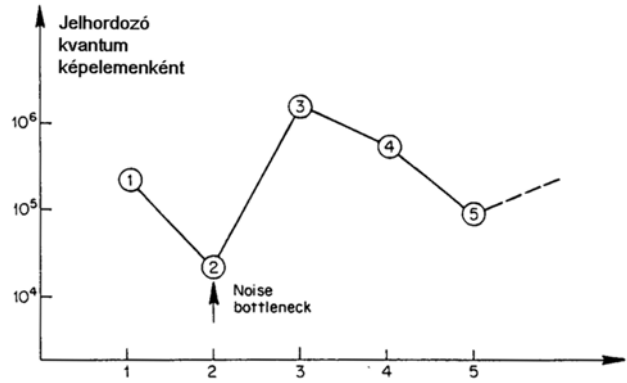
Detektálás: Everhart-Thornley (EHT) detektor (14. ábra), channeltron.

Kontraszfajták:

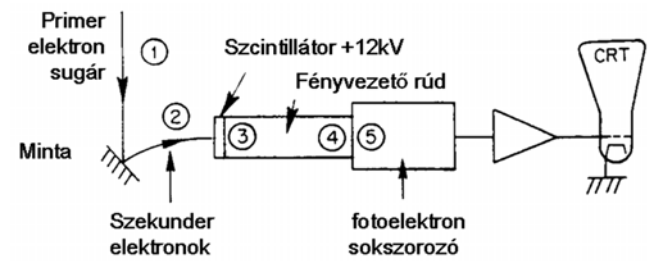
- domborzat (élek és apró részecskék)
- anyagminőség (kilépési munka)
- rendszám
- vastagság bevonatokon
- lokális elektromos tér, töltődés, potenciálkontraszt
- lokális mágneses tér.

Szekunder (vezetési) elektronok keletkeznek, ha a primer elektronok rugalmatlanul ütköznek a minta vezetési sávjának lazán kötött elektronjaival. Az átadott energia viszonylag kicsi, 1–50 eV, vagyis – a szokásos behatárolás szerint – a szekunder elektronok energiája $E_{SE} < 50\text{eV}$. Kis energiájuk miatt tipikusan 5 nm vastag anyagban már elnyelődnek, vagyis információs térfogatukat a mintafelület felső rétegének, és (eltekintve a visszaszóródó elektronok által keltett szekunder elektronoktól) a behatoló sugár közvetlen környezetének metszete adja.

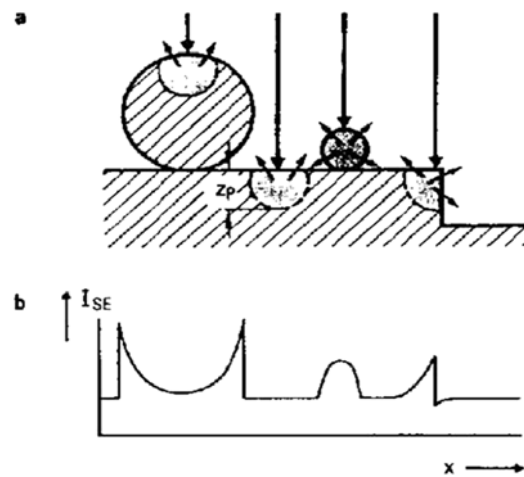
A szekunder elektron kép (SEI) a mikro- és nanomorfológia megjelenítésére használt pásztázó elektronmikroszkópok legrégebbi, mindazonáltal mindmáig legnépszerűbb képe. A számos kontraszt közül ugyanis (melyek zavaró módon egymásra szuperponálódva jelentkeznek) egyszerű aranyozás után csak a domborzati kontraszt marad, melyet kihasználva az ötvenes évek óta használt



15. ábra. A szekunder elektron jel (SEI) útja az Everhart-Thornley (EHT) detektor egyes részein át.



16. ábra. Az Everhart-Thornley (EHT) detektor.

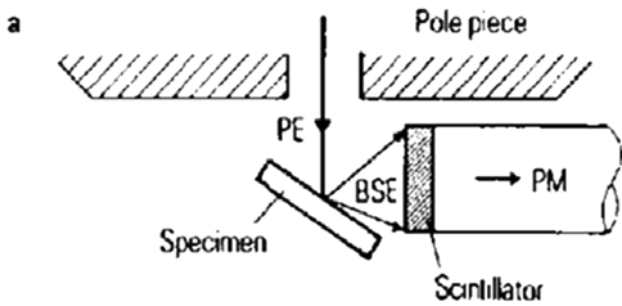


17. ábra. Szekunder elektronjel különböző objektumokról.

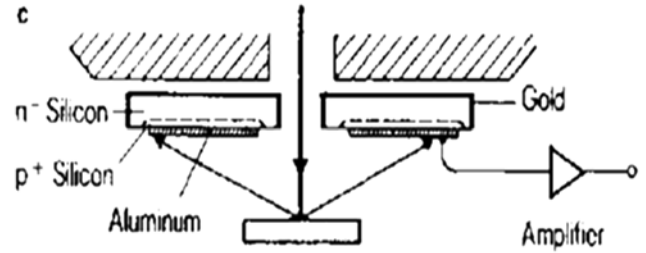
zseniális Everhart-Thornley (EHT) detektorral csodálatos domborzati képek készíthetők.

A 16. ábrán látható detektor először +200V feszültséggel összegyűjti az (1) primer sugár (PE) által a mintából különböző irányba induló (2) szekunder elektronokat (SE), majd +12 kV feszültséggel egy szcintillátorra gyorsítja őket. A keltett (3) felvillanásokat egy fényvezető rúd egy fotoelektron sokszorozó (4) fotokatódjára vezeti, melynek kimenetéről már képképzésre kész jel (5) vezethető el.

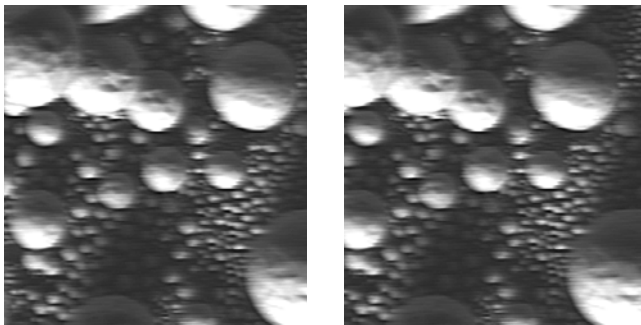
A szekunder elektronkép (SEI) leggyakoribb felhasználása nagy nagyítású, „térhatású” morfológiai képek készítése. A gerjesztett térfogatnak a mintafelülettel érintkező tartományából képesek kilépni, ezért az élek, lépcsők,



18. ábra. BEI TOPO detektálás aszimmetrikus szcintillátor segítségével.



19. ábra. BEI COMPO detektálás szimmetrikus félvezető detektor pár segítségével.



20. a–b. ábra. Lassú BEI-TOPO detektorral készült kép 0 us és 100 us mérés előtti késleltetéssel. A detektor a kép aljának irányában helyezkedik el (árnyék-hatás).

kis objektumok fényesek a képen. A 17. ábra tipikus objektumokat (gömbök, lépcső, sík) keresztező elektronsugár által keltett SE elektron profilt mutat (a nagy és kis gömbök jellegzetes képét a 14. b. ábra is illusztrálja).

6.4. Visszaszórt elektronok (BEI)

Nagyenergiájú ($E=E_0$), a target atommagjain Rutherford-szóródott, és a mintából kijutott elektronok:

Detektálás: EHT, dióda pár, szcintillátor

Kontrasztfajták:

- domborzat (TOPO)
- rendszám (COMPO)
- kristály-orientáció
- lokális mágneses tér.

A 2. fejezetben bemutatuk, hogyan határozza meg a rugalmas Coulomb szórás a gerjesztett térfogatot. A Monte Carlo szimuláció azt is megadta, hogy az egymást követő rugalmas szórás események eredőjeként az elektronok hányad része hagyhatja el a mintát, juthat vissza a vákuumba. A 6. ábrán például a visszaszórás együttható:

$$\eta = N_{\text{visszaszórt}} / N_{\text{primer}} = 0,47.$$

A visszaszórt elektron jel sajátosságaira az 4–9. ábra összehasonlításából is következtethetünk. Merőleges beesés (4–7. ábra) esetén nagyobb rendszámú anyagból több szóródik vissza a primer sugárhoz képest körszimmetrikusan, míg ferde beesés esetén (9. ábra) radikális inten-

zításnövekedés mellett „biliárdgolyó szerű” előreszórás figyelhető meg.

A visszaszórt elektronok detektálása történhet szcintillátorok (legegyszerűbb esetben kikapcsolt gyűjtő terű EHT detektor) ill. félvezető diódák segítségével. Az első esetben a nagyenergiájú BE felvillanást kelt a detektorban (hasonlóan a TV képcsőhöz), amit fotoelektron sokszorozóval alakíthatunk át villamos jellé. A második esetben a visszaszórt elektron a félvezető detektor kiürített rétegében elektron-lyuk párokat kelt, melyek villamos jelet eredményeznek a dióda kontaktusain (hasonlóan a fényelemhez).

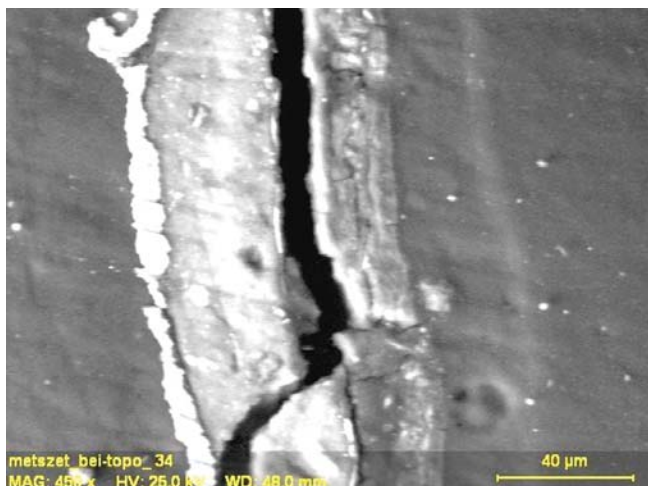
A BEI kontrasztmechanizmusokban nem oly gazdag, mint a SEI, és szerencsénkre a számunkra fontos domborzati és rendszámkontraszt sokkal erősebb a többi „ egzotikus” hatásnál, vagyis jól detektálhatók.

A visszaszórt elektronok (BEI) mind a domborzat, mind az átlagos rendszám megjelenítésére képesek. Ha a domborzatot kívánjuk megjeleníteni (BEI TOPO), aszimmetrikusan helyezük el a detektort, miáltal azok a részek lesznek világosak a képen, amelyek a detektor irányába szórják az elektronokat (18. ábra). Ha az átlagos rendszámkülönbségeket akarjuk megjeleníteni (BEI COMPO) szimmetrikusan detektálva a teljes visszaszórt elektronmennyiséget (vagy annak konstans hányadát) jelenítjük meg, azáltal a nagy rendszámú részek lesznek világosak a képen (19. ábra).

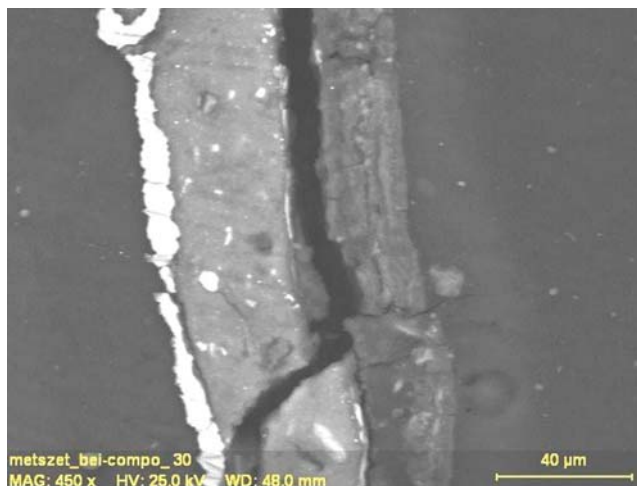
Itt kell megemlíteni, hogy a félvezető detektorok kapacitása felületükkel arányos, tehát az érzékeny BEI detektorok (néhány drága típustól eltekintve) meglehetősen lusták, gyors letapogatás esetén „elkenik” a képet. A 20. a–b. ábrán az Sn gömbök láthatók, BEI-TOPO üzemmódban. A 20. a. ábra a SEI gyűjtéséhez hasonló sebességgel készült, ami túl gyors a BEI detektorok. A kép a pásztázás irányában elkenet, nem maradt ugyanis a detektornak ideje a pixelváltás után felvenni az új értéket. Ha 100 us várakozást iktatunk be minden képpont mérése elé, javul a helyzet (20. b. ábra).

6.5. A képek (SEI / BEI-COMPO / BEI-TOPO / XRI) összehasonlítása

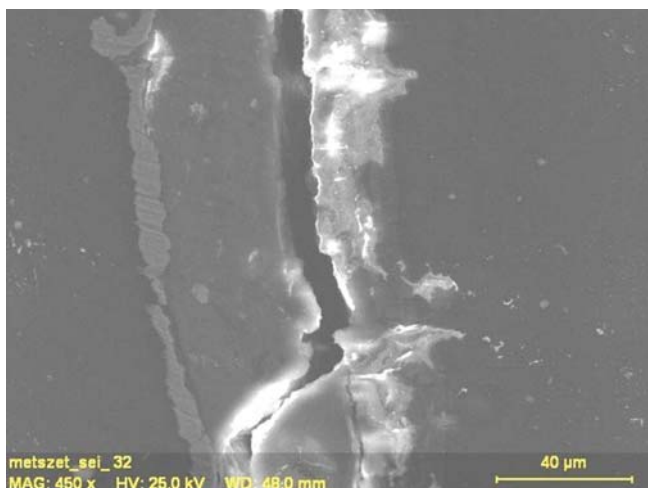
Mivel a röntgenanalízis időigényes, célszerű egy olyan pásztázó elektronmikroszkópos jelet és kontraszt-



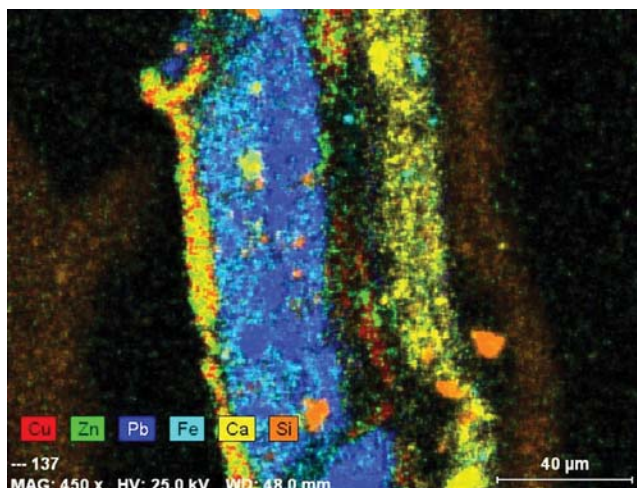
21. ábra. BEI-TOPO: fölősleges domborzat és zavaró csiszolási nyomok.



22. ábra. BEI COMPO: rendszámkontraszt.



23. ábra. SEI: fölősleges morfológiai részletek (élek, részecskék) és zavaró töltődés, hiányzó réteg jobbról.



24. ábra. XRI: szuperponált elemterképek.

mechanizmust keresni, ami gyorsan, egyszerűen és megbízhatóan mutatja egy mikroanalízisre előkészített (vagyis síkra polírozott és vezető réteggel bevont) inhomogén, pl. réteges minta különböző fázisait.

A két elektronjel, a három detektálási technika és a számos kontrasztmechanizmus a bőség zavarának látszatát kelthetik a szemléelőben. Elektromosan vezető – vagy párologtatással azzá tett – minták esetén van egy egyszerű hasonlat a SEI és BEI-TOPO képek értelmezésére.

Mindkét esetben (és ez a többi képre is igaz) a felvételek perspektívája olyan, mintha felülről, a sugár irányából néznénk a mintára. A látott domborzati SEI képek hasonlóak egy diffúz megvilágítással készült „fotóhoz” (14. b. ábra).

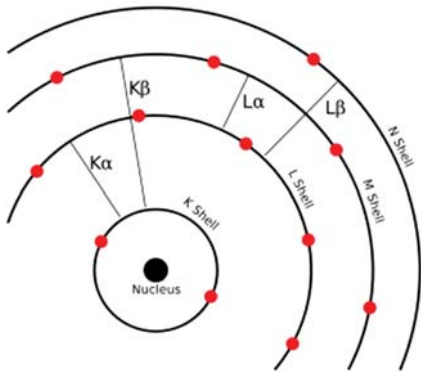
Ezzel szemben a BEI TOPO képek esetében mintha a detektor helyén levő spot lámpa adná a „fotó” megvilágítást, éles árnyékokat vetve (20. b. ábra).

Lágy lankák kimutatására tehát a BEI-TOPO (18. ábra), apró részletek láttatására a SEI (20. ábra) alkalmas.

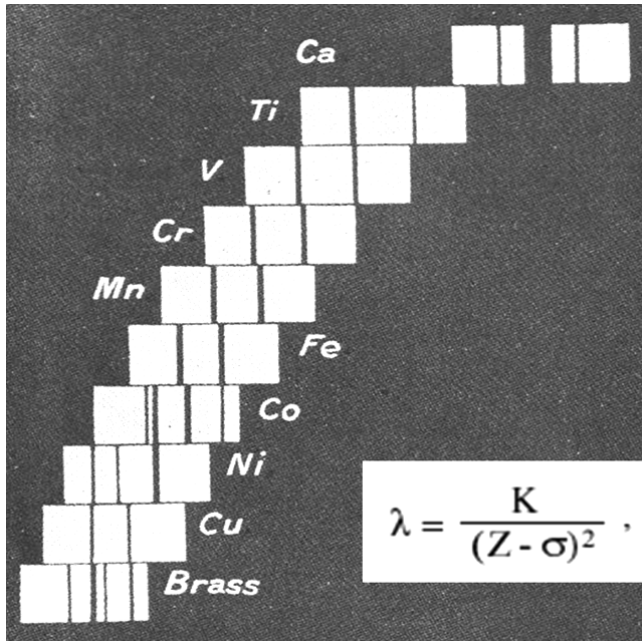
Vizsgáljuk meg egy példán, melyik elektronkép használható leginkább a röntgenanalízis területének kiválasztására. A 21–24. ábra egyazon (beöntött) festék multiréteg keresztmetszet felületét mutatja a két különböző BEI leképzési módban, szekunder elektronképen és 6 alkotóelem eloszlását mutató XRI röntgenképen. Lássuk, melyik elektronkép mutatja meg az XRI által kimért összes réteget.

Megfigyelhető, hogy a BEI-TOPO képet a domborzat és csiszolási nyomok, a SEI képet pedig a töltődés és a gyenge anyagkontraszt teszi alkalmatlanná arra, hogy egy mikroanalízis elővizsgálati módszere legyen (ráadásul bizonyos rétegek nem vagy csak nehezen látszanak ezeken a képeken). A BEI-COMPO viszont rétegről rétegre mutatja a szerkezetet, ily módon optimális a mikroanalízis előkészítésére.

Felhozható a SEI mellett tagadhatatlanul jobb felbontása, ez azonban a felületközeli részekhez kötődik. A BEI-COMPO felbontása viszont még mindig kicsit



25. ábra. A Ca röntgenvonalai.



26. ábra. Moseley kísérlete és képlete.

jobb, mint a röntgenanalízis lokalitása, információ mélysége is közelebb van a röntgensugárzás mélységéhez (12. ábra) tehát kicsit a felület alá látván optimális társa a röntgenanalízisnek.

7. Röntgensugárzás (XRI)

A target belső elektronhéjain bekövetkezett ionizáció egyik terméke.

Spektrális detektálás: EDS, WDS

Információ: pontanalízis esetén a csúcsok

Energijából: kvalitatív analízis

Intenzitásából: kvantitatív analízis

Vonalmenti és területi analízis esetén elemeloszlás.

7.1. A röntgensugárzás keletkezése

A SEM nagy energiájú primer elektronsugara ionizálja a target atomjait, nem csak a külső (M, N,...), de a szorosabban kötött belső (K, L, M) elektronhéjakról is. Az ered-

mény egy instabil, gerjesztett állapotban levő atom, mely úgy igyekszik visszajutni alapállapotába, hogy valamely külső héj (kevésbé kötött) elektronjával tölti be a belső héjon keletkezett lyukat, miközben a héjak közötti energiakülönbséget egy ún. Auger elektron, vagy röntgensugárzás (foton) formájában kisugározza.

Az atomhéjak energiaszintjei, és ezáltal az emittált sugárzás energiái is jól meghatározottak, jellemzők az atomra, ahol keletkeztek, innen a „karakterisztikus röntgensugárzás” elnevezés. A Ca atom elektronátmeneteit, és a keletkező sugárzások tradicionális nevét mutatja a 25. ábra.

A röntgenspektroszkópia és analízis atyjának H. G. J. Moseley-t tekinthetjük, aki 1912-ben felfedezte a karakterisztikus röntgensugárzás hullámhosszának rendszámfüggését (26. ábra).

A karakterisztikus röntgensugárzás energiája tehát a kibocsátó atom rendszámának függvénye, a csúcs intenzitása viszont az illető atom mennyiségével van összefüggésben (vastagabb és vékonyabb vonalak Moseley ábráján).

Feladatunk tehát egy spektrális mérés, ahol a röntgensugárzás energiájának függvényében mérjük annak intenzitását, ezáltal meghatározhatjuk nem csak az ismeretlen összetételű minta alkotó elemeit (kvalitatív analízis) de azok koncentrációit is (kvantitatív analízis) a röntgensugárzás köbmikrométeres információs tartományában (mikroanalízis).

7.2. A röntgensugárzás detektálása és mérése

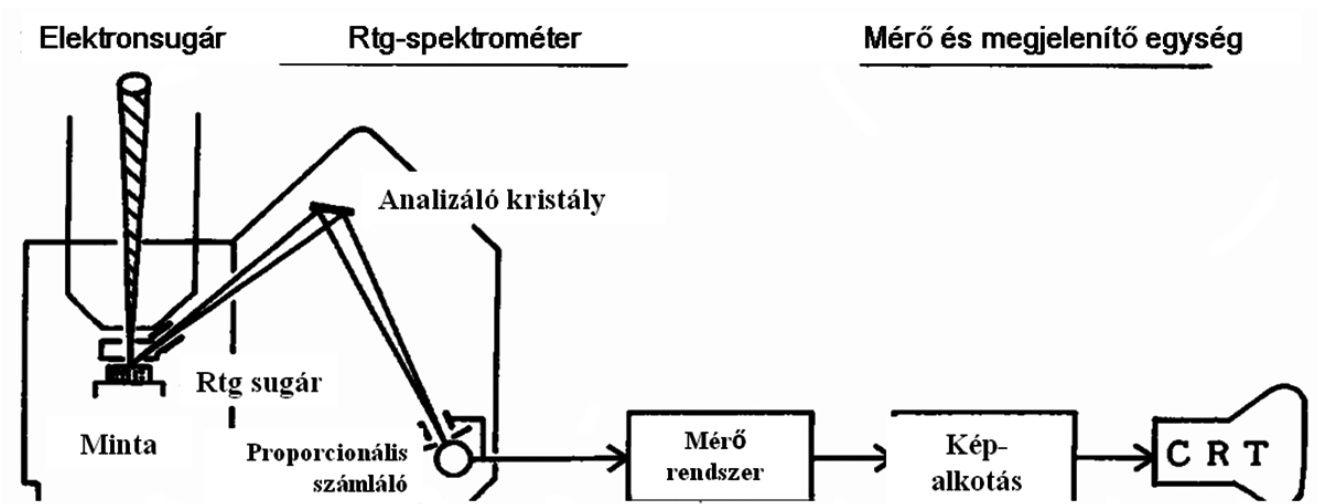
A röntgensugarak spektrális felbontása történhet azok hullámtermészetét kihasználva ismert analizátor-kristályon történő diffrakcióval, hullámhossz-diszperzív spektrométerrel (WDS) (27. ábra), vagy a röntgenfoton abszorpciója során keltett elektron-lyuk párok felgyűjtésével, vagy a leadott hő mérésével fotononként energiá-diszperzív spektrométerrel, (EDS) (28. ábra).

Történetileg a WDS a régebbi (1948), mivel az elektronika csak a hatvanas években tette tehetővé a fotononkénti energiameghatározást.

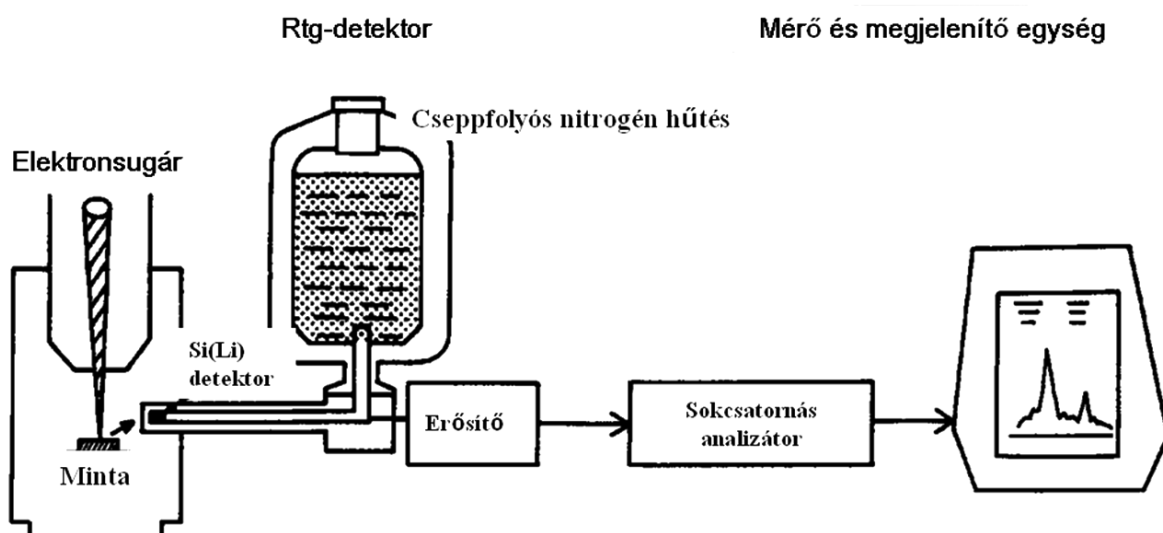
A diffrakció egyik alapegyenlete a Bragg-törvény. Eszerint egy kristályra θ szög alatt beeső sugárzás akkor szóródik vissza, ha az egymástól d távolságban levő rácscsíkokról visszaverődő hullámok erősítik egymást, vagyis a $2 * d * \sin(\theta)$ útkülönbség a λ hullámhossz egész számú többszöröse, vagyis:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin(\theta).$$

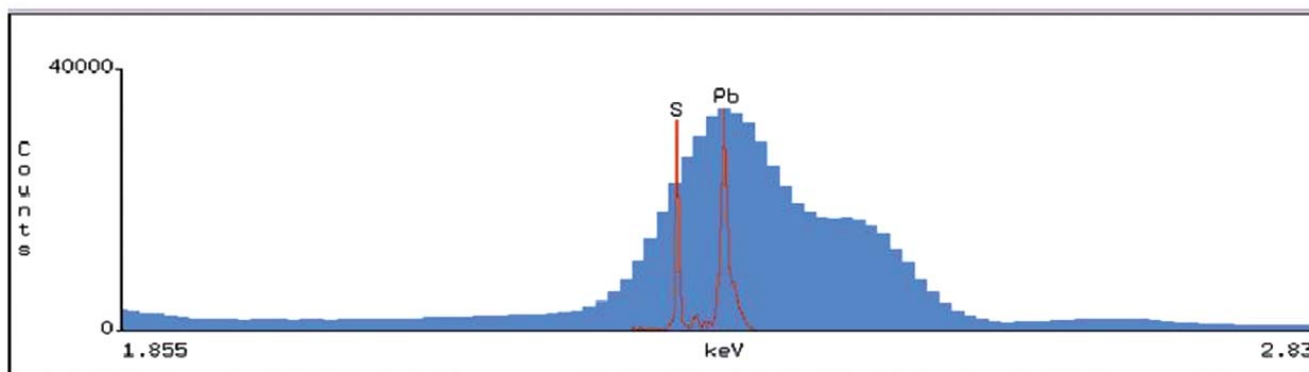
Az egyenlet ugyanaz, mint a röntgendiffrakciós méréseknél, csak most nem ismert hullámhosszú röntgensugárzást használva kutatjuk az ismeretlen kristály rácsterületét, hanem ismert analizáló kristály segítségével mérjük meg a sugárzás energiáját és intenzitását. A szögből meghatározható energiájú röntgenfotonokat egy proporcionális számláló detektálja, és egy számláló méri. Minden elem karakterisztikus csúcsát, 2 háttér-értékkel



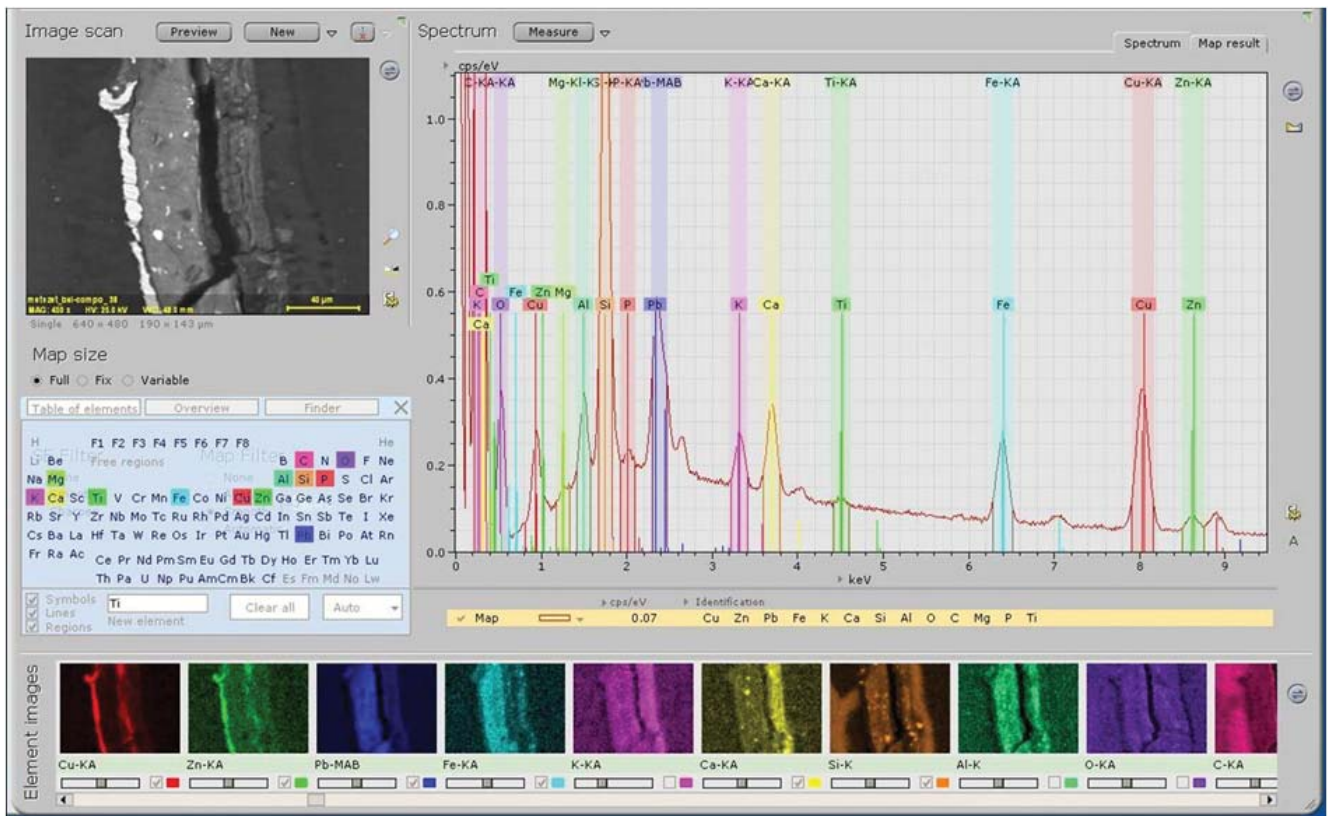
27. ábra. A hullámhosszdiszperzív röntgenspektrométer (WDS) vázлата.



28. ábra. Az energiadisziperzív röntgenspektrométer(EDS) vázлата.



29. ábra. Ólom-szulfid EDS (kék) és WDS (piros) spektruma.



30. ábra. Festékréteg és felületi fémzés EDS spektruma és elemtérkép sorozata.

együtt a kristály újrapozícionálásával mérhetünk meg – érezhető, hogy egy több komponensű minta analízise még számítógépes spektrométer mozgatóással is komoly időt vesz igénybe.

Ezzel szemben az energiadisziperzív spektrométer nem tartalmaz mozgó részeket és szimultán detektálja az összes elem karakterisztikus csúcsait.

Egy zajcsökkentés és stabilitás miatt hűtött Si p-i-n dióda Li drifteléssel mesterségesen megnövelt vastagságú kiürített rétegében nyelődik el a röntgenkvantum energiája, miközben elektron-lyuk párokat kelt. Mivel Si-ban egy töltéshordozó-pár keltéséhez 3,8 eV energia szükséges, a röntgenkvantum által keltett töltés-impulzus nagysága arányos a karakterisztikus sugárzás energiájával. A kiegészítő elektronika (erősítők, sokcsatornás analízátor (MCA) gondoskodik az energiaeloszlás szemléletes megjelenítéséről.

8. Összefoglaló

A két detektálási módszer kiegészíti egymást: az EDS minimális előzetes információ alapján, minimális (vagy legalábbis egyszerű) mintaelőkészítéssel lehetővé teszi az összetevők meghatározását, gyors és olcsó, míg a WDS detektálási határ és szelektivitás terén múlja felül a másikat.

A 29. ábra egy PbS minta röntgenspektrumát mutatja energiadisziperzív (kék) és hullámhosszdisziperzív (piros) módszerrel mérve. Az EDS spektrumban a kén jelenléte csak számítógépes dekonvolúcióval mutatható ki, miközben a WDS spektrumban jól elválik a két csúcs.

Szemléletesség és sebesség tekintetében viszont az EDS vezet: bizonyítja ezt a 30. ábra szimultán felgyűjtött tíz elem eloszlása.

A detektálás, jelfeldolgozás és az adatfeldolgozás (korrekciós módszerek) valamint a mintavétel, mintaelőkészítés, és a mért adatok értelmezésének részleteit jelen cikk folytatása tartalmazza.

Tóth Attila Lajos PhD, CSc

Fizikus

Magyar Tudományos Akadémia

Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

1121 Budapest

Konkoly-Thege u 29–33.

Tel: +36-1-392-2691

Mobil: +36-30-984-3763

E-mail: tothal@mfa.kfki.hu