

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) Elektronsugaras mikroanalízis (EPMA)

Anyagtudományi analitikai vizsgálati módszerek

Koczka Béla

Szervetlen és Analitikai kémia Tanszék

Előzmények, rövid történet:

1600-as évek eleje: Fény (optikai) mikroszkóp feltalálása

1900-as évek eleje: A fényelhajlás jelenségének magyarázata (Abbe), amiből világossá vált, hogy bármilyen technikai tökéletesítés révén sem lehet a fénymikroszkóp felbontását a minta részletein megvalósuló **fényelhajlás** miatt 200 nm alá vinni.

1924: Minden mozgó elemi részecske hullámtermészettel is rendelkezik (de Broglie).

1926: Az elektromágneses lencse elve az elektronsugár fókuszálására (H. Bush).

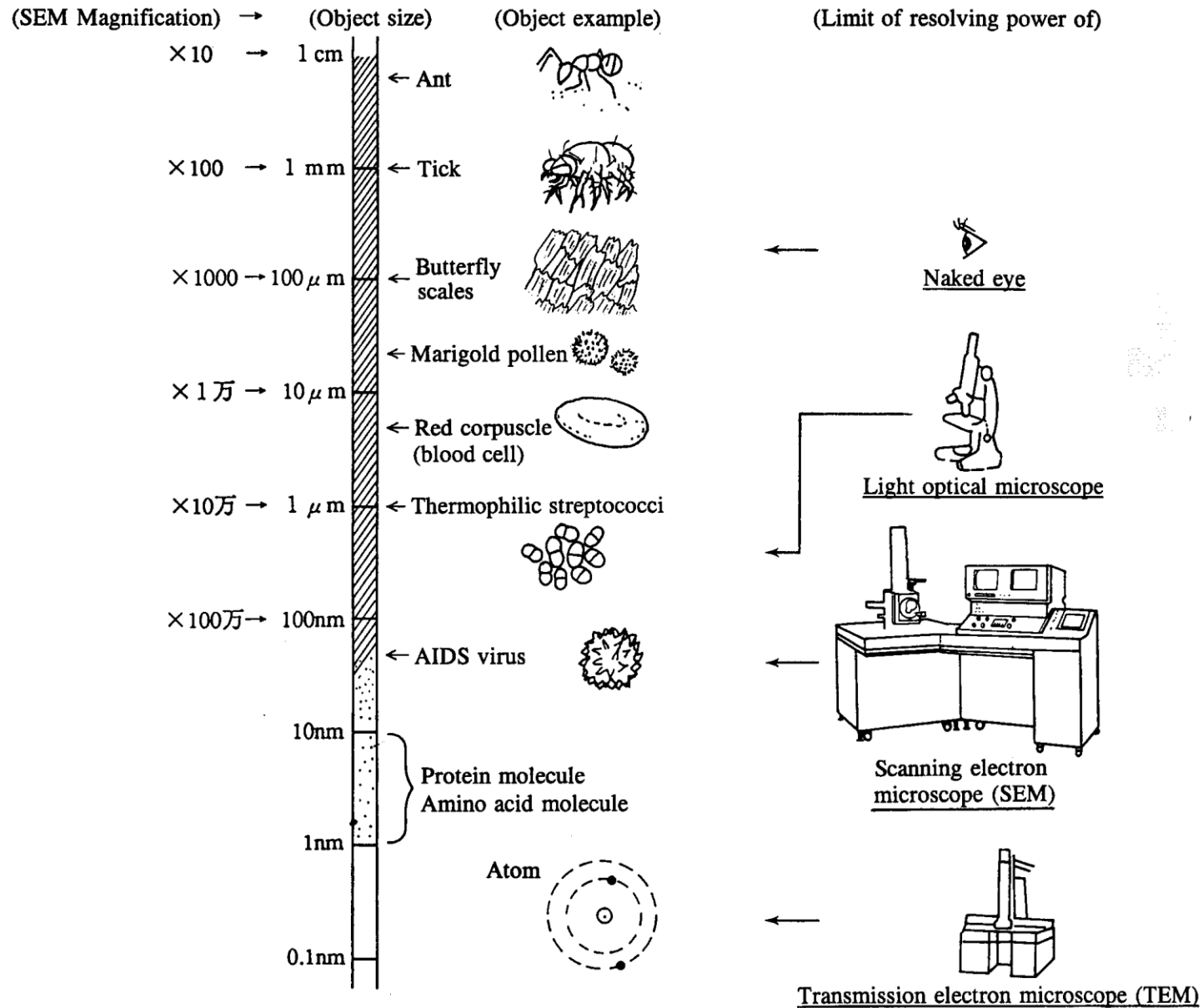
1927: Az elektron hullámtermészetét bizonyító diffrakciós kísérletek (G. P. Thomson, Nobel díjas fizikus)

1928: Az elektronmikroszkóp megépítésének gondolata (Szilárd Leó)

1933: Az első készülék megépítése (Ernst Ruska, ezért **1986-ban Fizikai Nobel díj**)

2000-es évek: A krio-elektronmikroszkópia kifejlesztése (J. Dubochet, J. Frank és R. Henderson **2017-ben kémiai Nobel-díj**)

Mikroszkópos leképezési technikák jellemzői



Mikroszkópok felépítése

Optical microscope

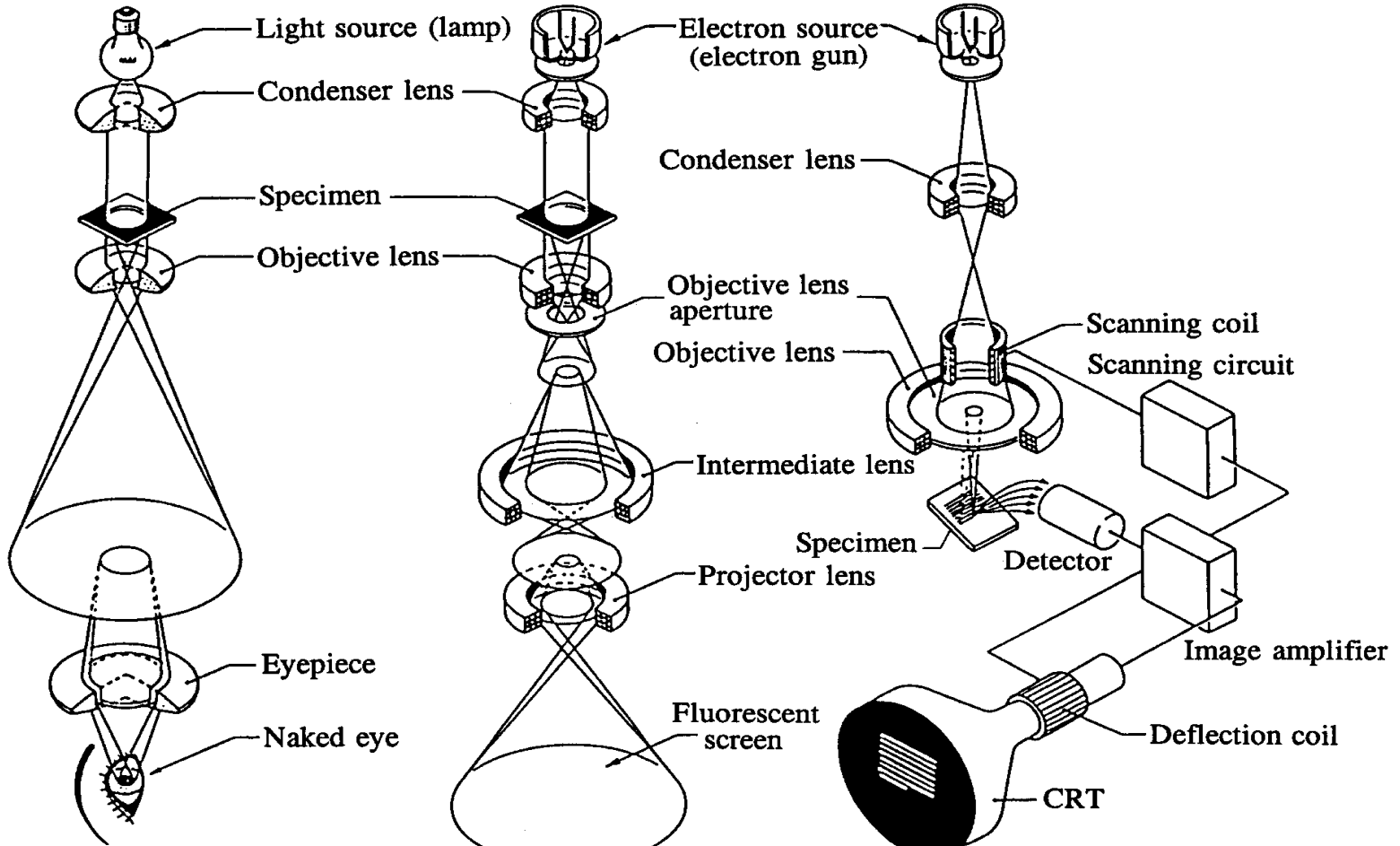
Transmission electron microscope

Scanning electron microscope

OM

TEM

SEM



Light source (lamp)

Electron source (electron gun)

Condenser lens

Condenser lens

Specimen

Objective lens

Objective lens aperture

Objective lens

Scanning coil

Scanning circuit

Intermediate lens

Specimen

Projector lens

Detector

Image amplifier

Eyepiece

Fluorescent screen

Deflection coil

CRT

Resolution 200 nm

0.1 nm

0.5 nm

Magnification $\sim \times 2000$

$\times 50 \sim \times 1,500,000$

$\times 10 \sim \times 1,000,000$

Nagyítás elektronmikroszkóppal - 1

A v sebességű, m tömegű részecske hullámhossza de Broglie elmélete alapján:

$$\left. \begin{array}{l} E = h \cdot \nu \\ E = m \cdot c^2 \\ c = \lambda \cdot \nu \end{array} \right\} \lambda = \frac{h}{m \cdot c} \xrightarrow{\text{de Broglie}} \lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Az U feszültséggel gyorsított elektron kinetikus energiája ($J = C \cdot V = A \cdot s \cdot V$):

$$E = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = e \cdot U$$

ahol:

- m ($9.1 \cdot 10^{-31}$ kg) az elektron tömege
- v (m/s) az elektron sebessége
- e ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C) az elektron töltése
- U (V) az elektront gyorsító feszültség

Nagyítás elektronmikroszkóppal - 2

Így az $U = 20 \text{ kV}$ feszültséggel gyorsított elektron sebessége (v), ill. hullámhossza (λ):

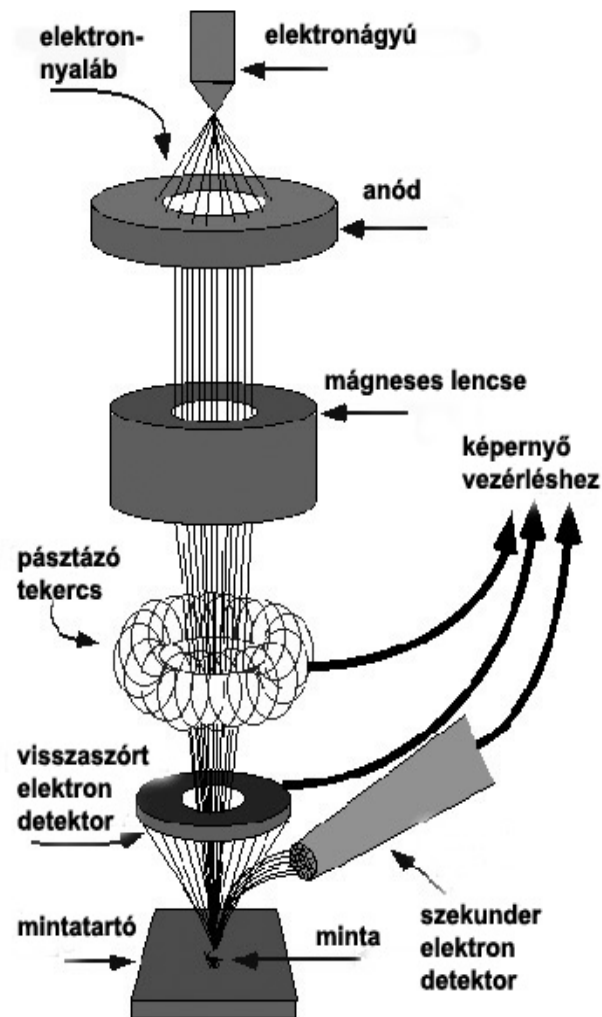
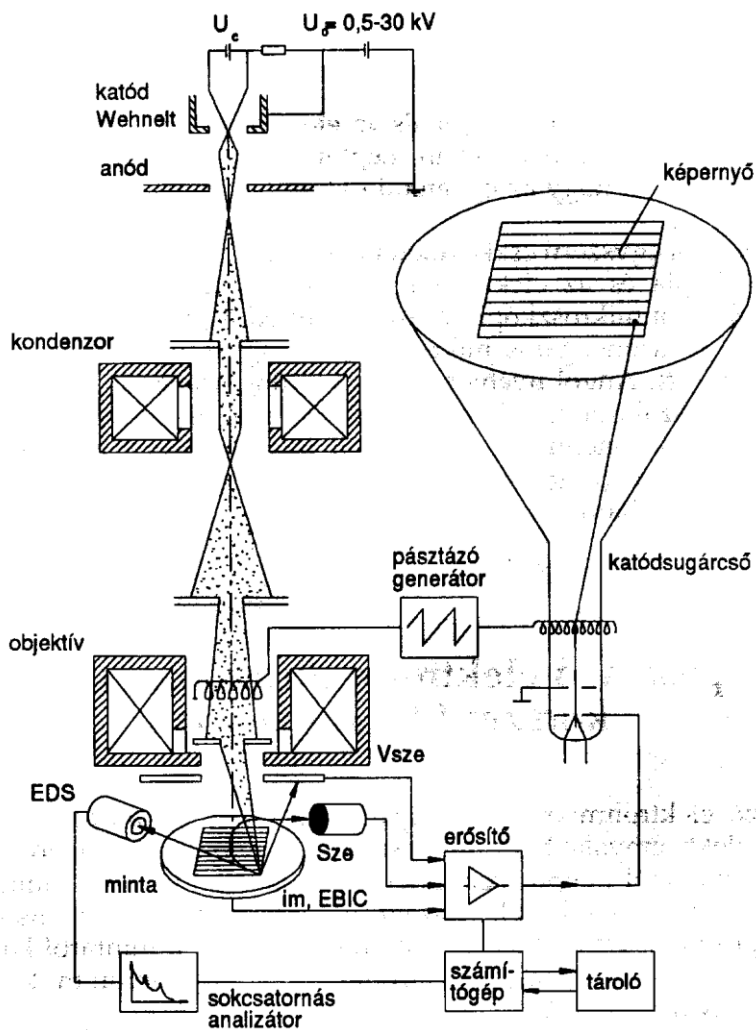
$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot U}{m}}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 2 \cdot 10^4 \text{ V}}{9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} = 8.4 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

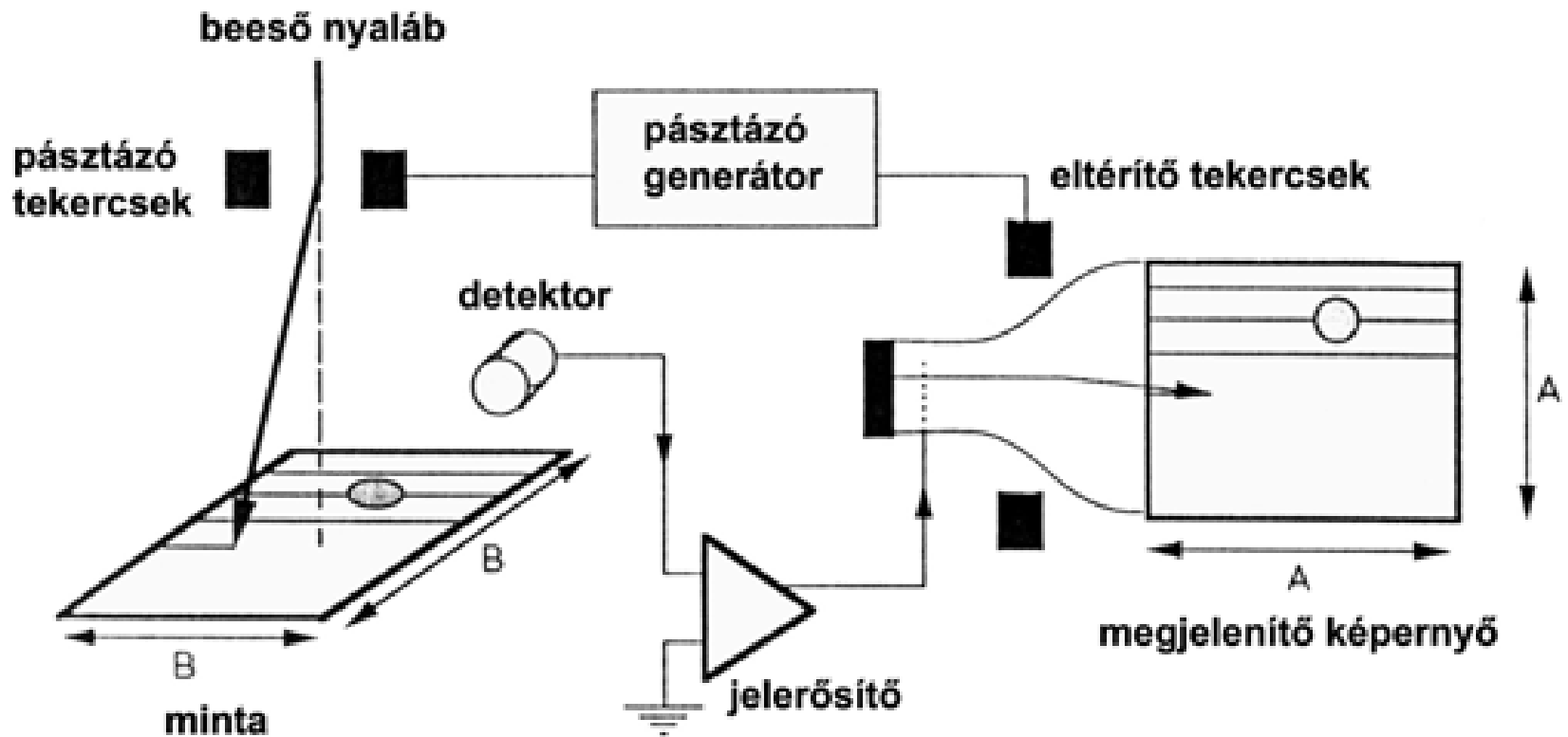
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot e \cdot m}} \cdot \frac{1}{\sqrt{U}}$$

$$\lambda = \frac{6.64 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{\sqrt{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{20000 \text{ V}}} = 8.7 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 8.7 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$$

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) felépítése



A soros képképzés elve a pásztázó elektronmikroszkópban



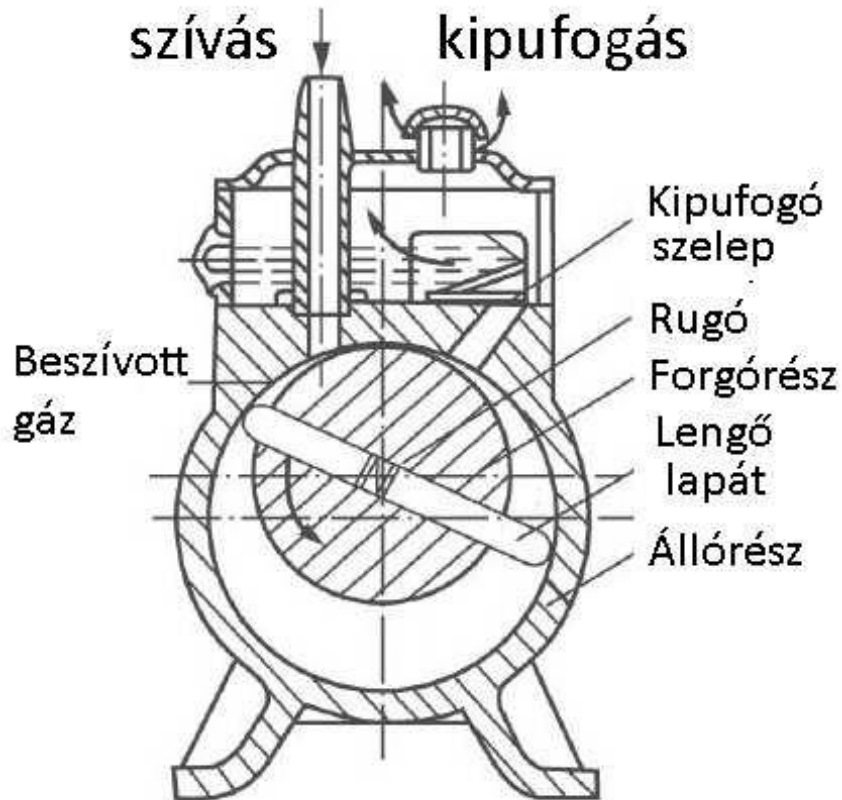
A pásztázó elektronmikroszkóp fő egységei (1)

A vákuumrendszer

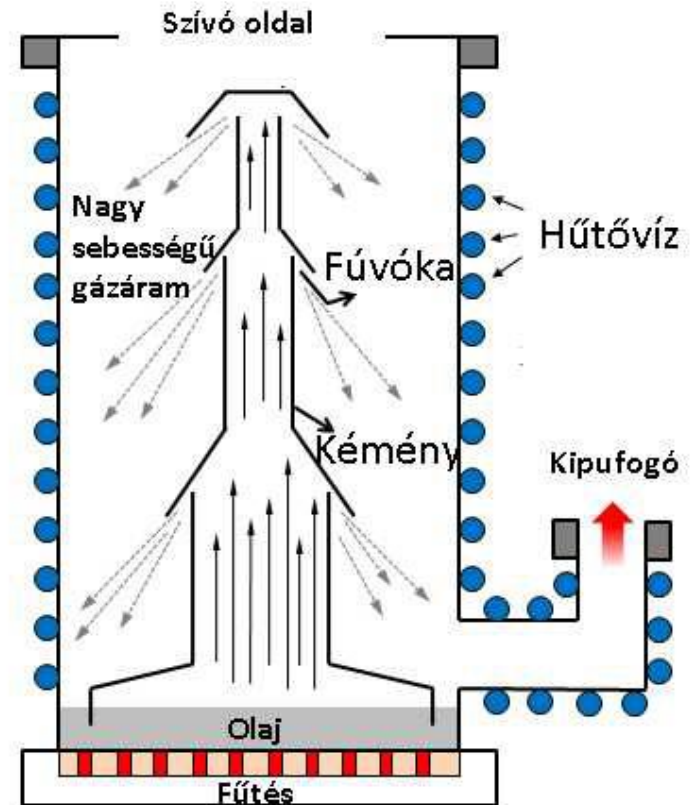
- **Szerepük a az elektronmikroszkópiában:**
- - Az elektronok szabad úthosszának növelése (hogy más részecskékkel való ütközés nélkül jussanak el minta felületére, ill. a mintából a detektorhoz),
- - A katódtérben a az oxigén koncentrációjának drasztikus lecsökkentése (különben az izzó katód gyorsan elég),
- - A mintatérben a szabad úthossz megnövelése mellett így biztosítható, hogy minta felületén ne legyenek adszorbeálódott gázmolekulák.
- **A nagy vákuum előállítása** (10^{-3} - 10^{-7} Pa= 10^{-8} - 10^{-12} bar = 0.00000766-0.0000000000766 torr) több fokozatban történik:
- - **rotációs vákuumszivattyú** (elővákuum (10^{-2} - 10^{-3} Pa): henger alakú szivattyúházban excentrikus tengelyen forog a rotor, amelyen két lapát helyezkedik el. A lapátokat a centrifugális erő és rugó feszíti a henger falához. Az elszívandó gáz a szívónyíláson lép be a forgás során megnövekvő sarló alakú szívótérbe. A szívóhatást ennek a térrésznek a kezdeti növekedése hozza létre.
- - **olajdiffúziós vákuumszivattyú** (második fokozat (10^{-5} – 10^{-6} Pa): a hajtóközeg (diffúziós olaj) a szivattyúház fenekén helyezkedik el. A fűtőtest olyan hőmérsékletre hevíti, hogy gőznyomása néhány Pa legyen. A keletkező gőz a felszálló csövön keresztül jut a gyűrűs fűvókához, amelyen kiáramlik, miközben irányát majdnem 180 fokkal megváltoztatja. A szívóhatás úgy keletkezik, hogy a diffúziós olaj viszonylag nagy moltömegű, nagysebességű részecskéi ütköznek a többi molekulával, és mert impulzusuk sokkal nagyobb, kisöpri a kisebb molekulákat. A kiáramló gőzsugár a szivattyúház vízzel hűtött falán kondenzálódik és visszafolyik a szivattyúház alá, a gőzsugár által elszívott és komprimált gázokat pedig az elővákuum-szivattyú elszívja.

Rotációs, ill. diffúziós vákuumszivattyú működési elve

Rotációs



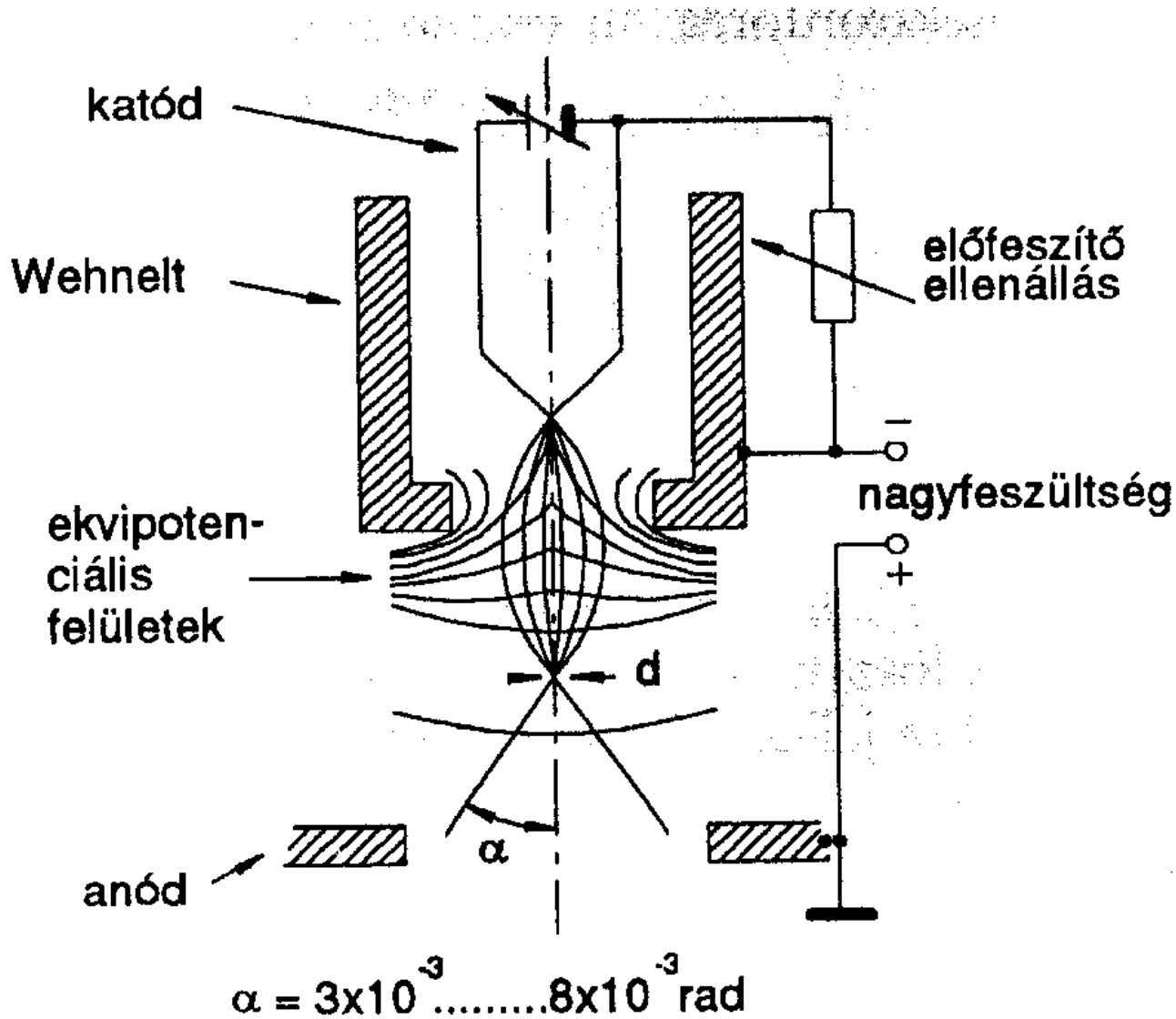
Diffúziós



A pásztázó elektronmikroszkóp fő egységei (2)

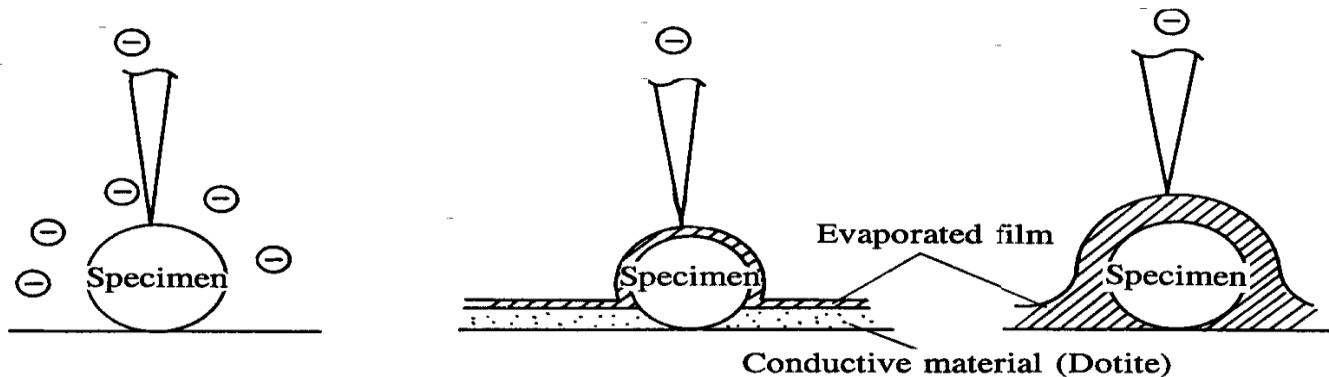
- **1. Katód - Anód**
- **Katód (-) feladata:** szabad elektronok biztosítása a primer elektronsugár létrehozásához.
- **Anód (+) feladata:** a katódból kilépett szabad elektronok felgyorsítása.
- **Katódtípusok és főbb jellemzőik:**
- **Termoemissziós (Wehnelt):** hajtű alakú wolfram szál elektromosan felizzítva, 10^{-3} Pa nyomás (ne égjen el), rövid élettartam (40-50 óra), közepes gyorsító feszültség (0,5-30 kV)
- **LaB₆ :** tű alakú LaB₆ kristályt hevítenek fel (kisebb kilépési munka, így nagyobb e-hozam, mint a Wehnelt katódnál), 10^{-5} Pa nyomás, hosszabb élettartam, közepes gyorsító feszültség (0,5-30 kV)
- **Téremissziós :** az elektronokat nagy feszültséggel (elektromos térrel) húzzák ki a katódból (hidegen, vagy alacsony fűtési hőmérsékleten), ultra nagy vákuum (10^{-7} Pa), nagyon hosszú élettartam, nagy gyorsító feszültség (akár 100-200 kV)
- **2. Elektron „optika”:** (elektro)mágneses tekercsek, amelyek a katódból kilépő, felgyorsított e-sugárnyaláb párhuzamosítását, fókuszálását (kondenzor és objektív ”lencse”) valamint eltérítését (pásztázás, pásztázó tekercs) végzik (**nem nagyítanak!**)
- **3. Mintatér:** egyszerűbb mikroszkópoknál azonos nyomáson (vákuum alatt) van, mint a katódtér (kis nyomás= kevés molekula a minta környezetében, így az elektronsugár azokon nem térül el (nem szóródik), nem kerül fals jel a detektorba.
 - **Biológiai minták:** nagyobb nyomás (5-6000 Pa), vagy vízgőz atmoszféra (környezetszimuláló-enviromental mikroszkóp, ESEM)
 - **Speciális mintatér:** hűthető (folyékony nitrogén, -196 °C), fűthető (akár 1000 °C-ig)

A Wehnelt termoemissziós katód felépítése



Minták, mintaelőkészítés

- **Mintaelőkészítés** :nem igényel nagy szaktudást és speciális eszközöket, mint a TEM esetében (ahol ultra vékony, az elektronok számára átvilágítható szeletek készítése szükséges).
- **Általában:** elektromosan vezető mintatartó (valamilyen fém, pl. Cu, Ti, Al), rajta elektromosan vezető, tapadó réteg (szénnel bevont fólia) a minták (pl. apró szemcsék, porok) rögzítésére,
 - **Keresztmetszetei minták:** polimer tömbbe rögzítés, több lépéses csiszolás és polírozás,
 - **Elektromosan nem vezető minták: vagy:** bevonás vezető fémréteggel (Au, Cu, Au-Pd), vagy szénnel
vagy: kisebb vákuum (50-150 Pa) alkalmazása



a) **Non-coating:** A low accelerating voltage is used to prevent the specimen from acquiring an electrostatic charge.

b) **Appropriate coating:** Details of the specimen surface morphology should remain. A higher accelerating voltage can be used.

c) **Heavy coating:** A higher accelerating voltage can be used, but details of the specimen surface morphology are covered by the thickly coated film.

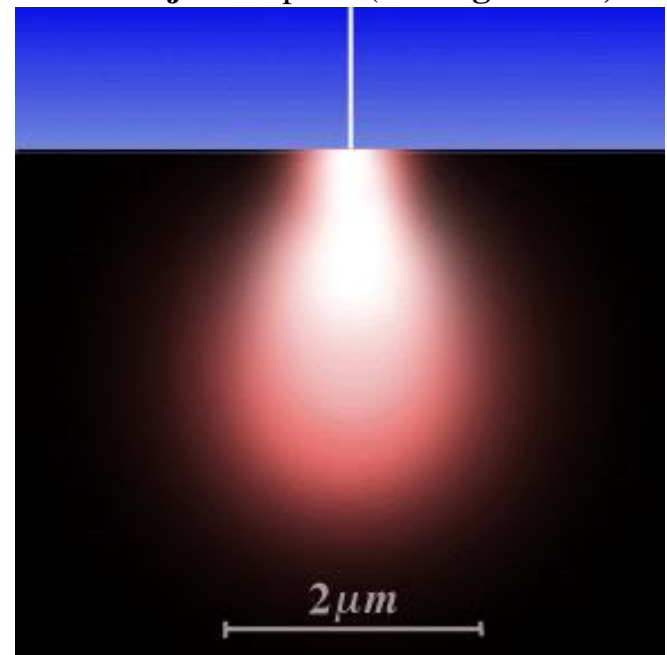
Kölcsönhatás az elektronsugár és a minta felülete között

- A fókuszált, nagy sebességű (de a kis tömege miatt relatíve kis energiájú) elektronsugár csak a szilárd minta felső rétegeibe (max. 5-10 μm mélységig) képes behatolni.
- **Kölcsönhatási térfogat:** az a mintatérfogat, amelyben a behatoló primer elektronsugár kölcsönhatásba lép a minta atomjaival és ennek eredményeképpen valamilyen jel keletkezik.
- Nagysága függ: - a primer elektronsugár átmérőjétől- egyenes arány,
- a primer elektronsugár energiájától (gyorsító feszültség nagysága)- egyenes arány
- a minta anyagi minőségétől (atomok rendszáma)- fordított arány
- a minta felületén lévő esetleges bevonattól - fordított arány.

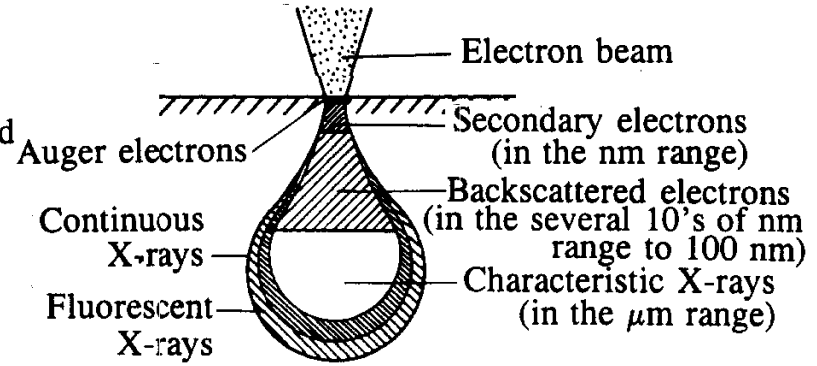
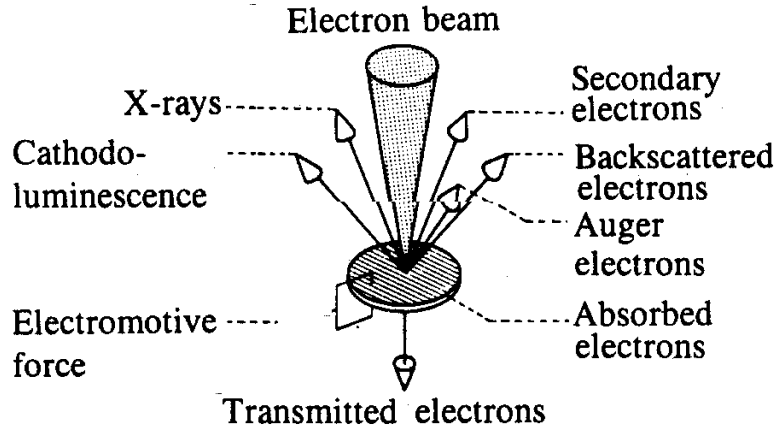
Információs térfogat: amelyből értékelhető (használható) **analitikai jelet** kapunk (**mindig kisebb, mint a kölcsönhatási térfogat**)

Nagysága függ: - a kölcsönhatási térfogat nagyságától,
- az analitikai jel fajtájától.

Pl. Auger elektronok:	$d = 0-5 \text{ nm}$
szekunder elektronok:	$d = 0-10 \text{ nm}$
visszaszórt elektronok:	$d = 0-2 \mu\text{m}$
Karakterisztikus röntgen sugár:	$d = 0-5 \mu\text{m}$
Folytonos (fékezési) rtg. sugár:	$d = 0-5 \mu\text{m}$
Röntgenfluoreszcencia:	$d = 0- 5 \mu\text{m}$



Elektronsugárzás keltette jelenségek a mintában



Szekunder elektronok

Visszaszórt elektronok

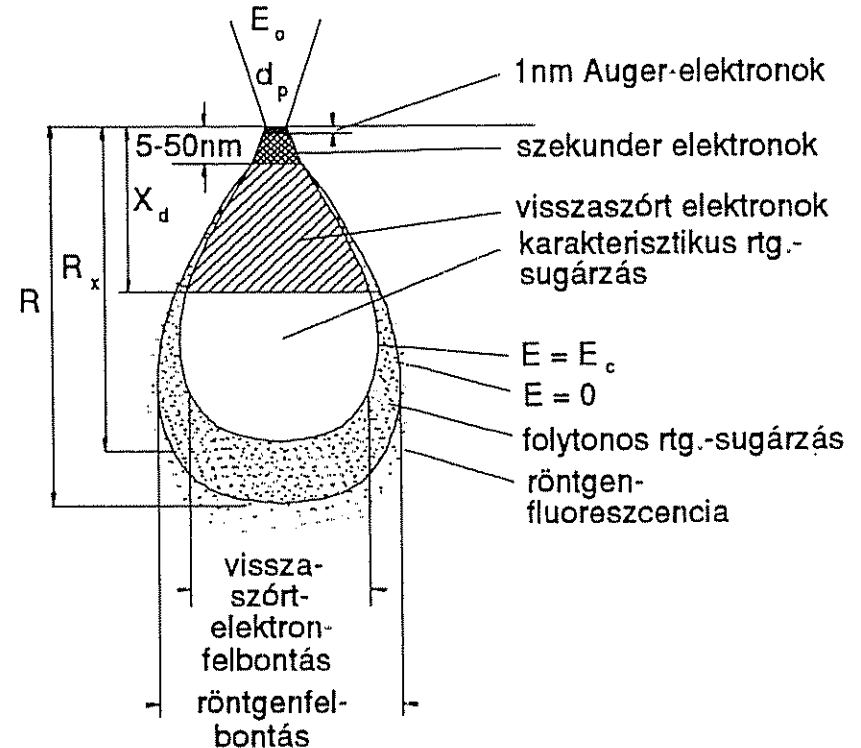
Abszorbeált elektronok

Karakterisztikus röntgensugárzás

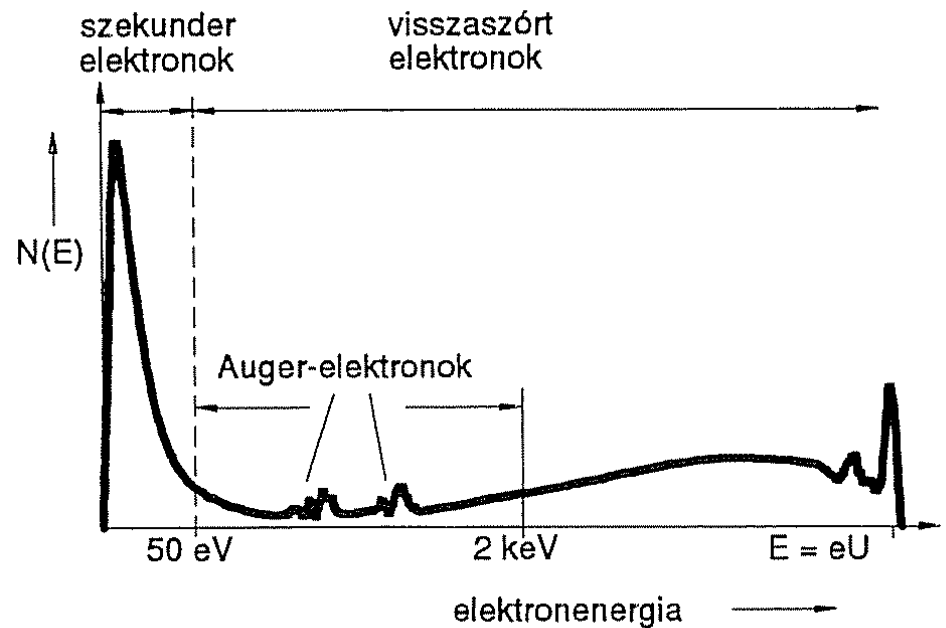
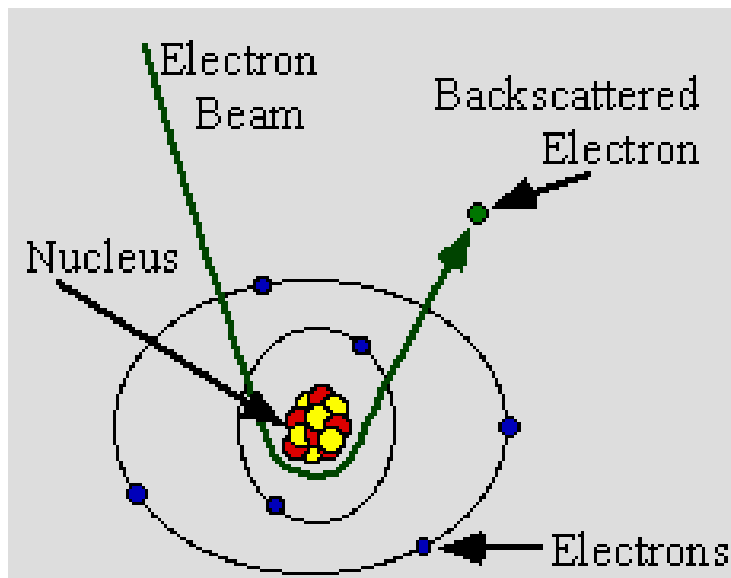
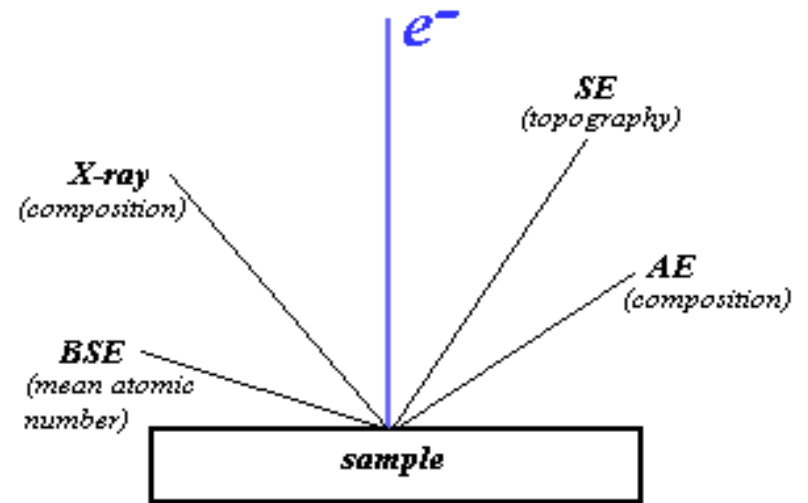
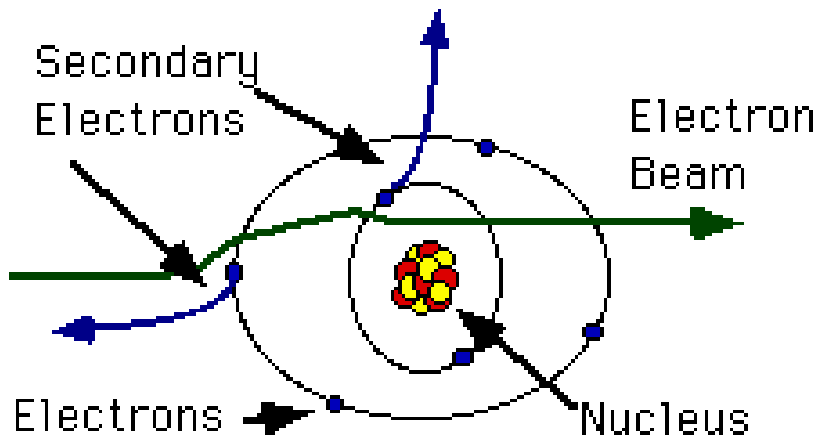
Folytonos röntgensugárzás

Fényemisszió

Elektronsugár indukálta áram

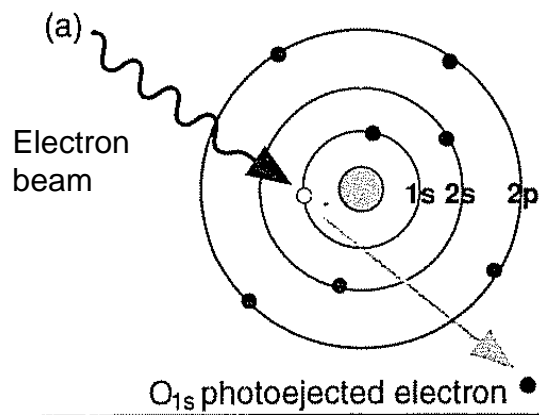


Szekunder ill. visszaszórt elektronok keletkezése

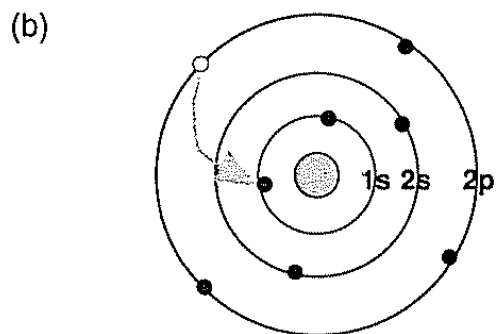


Röntgen- ill. elektronsugárzás által kiváltott jelenségek

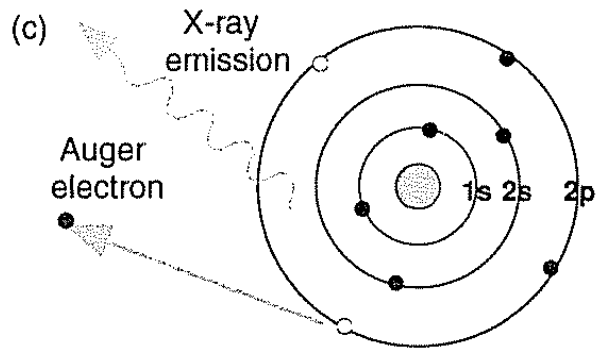
Photoemission



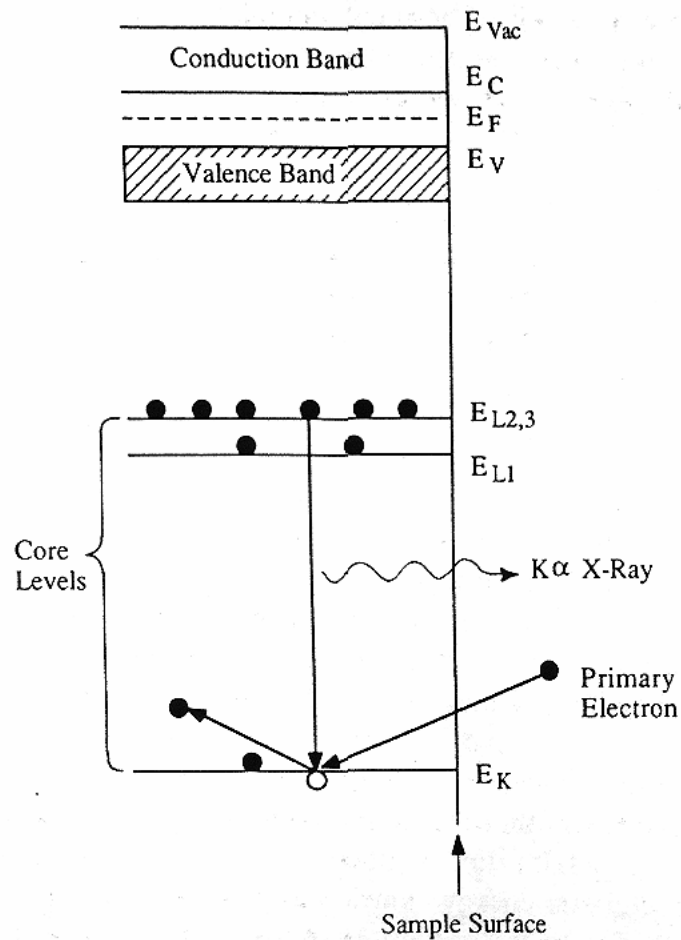
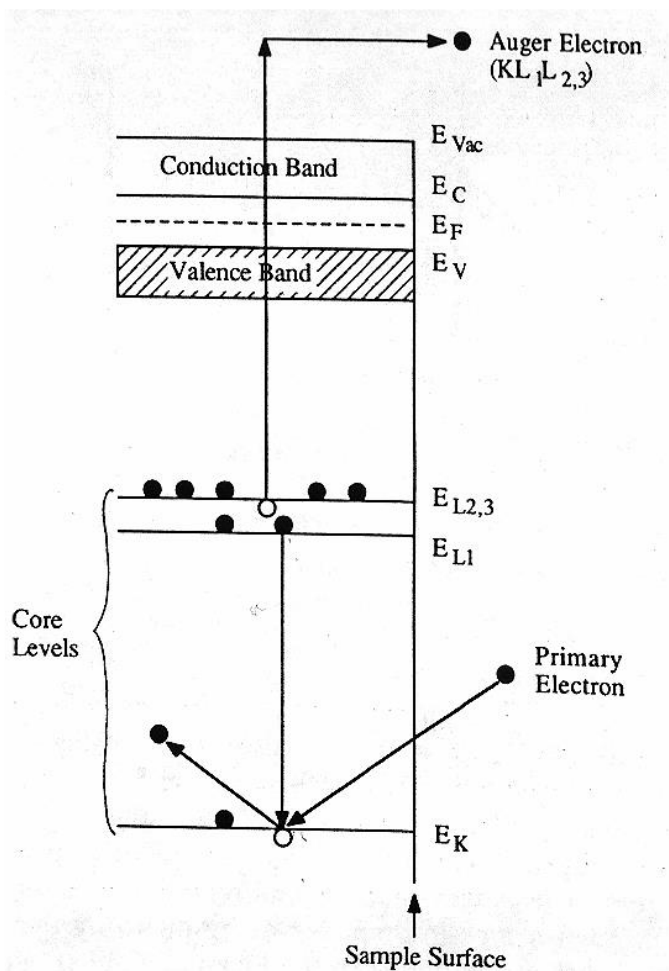
Rearrangement



Auger emission
X-ray emission



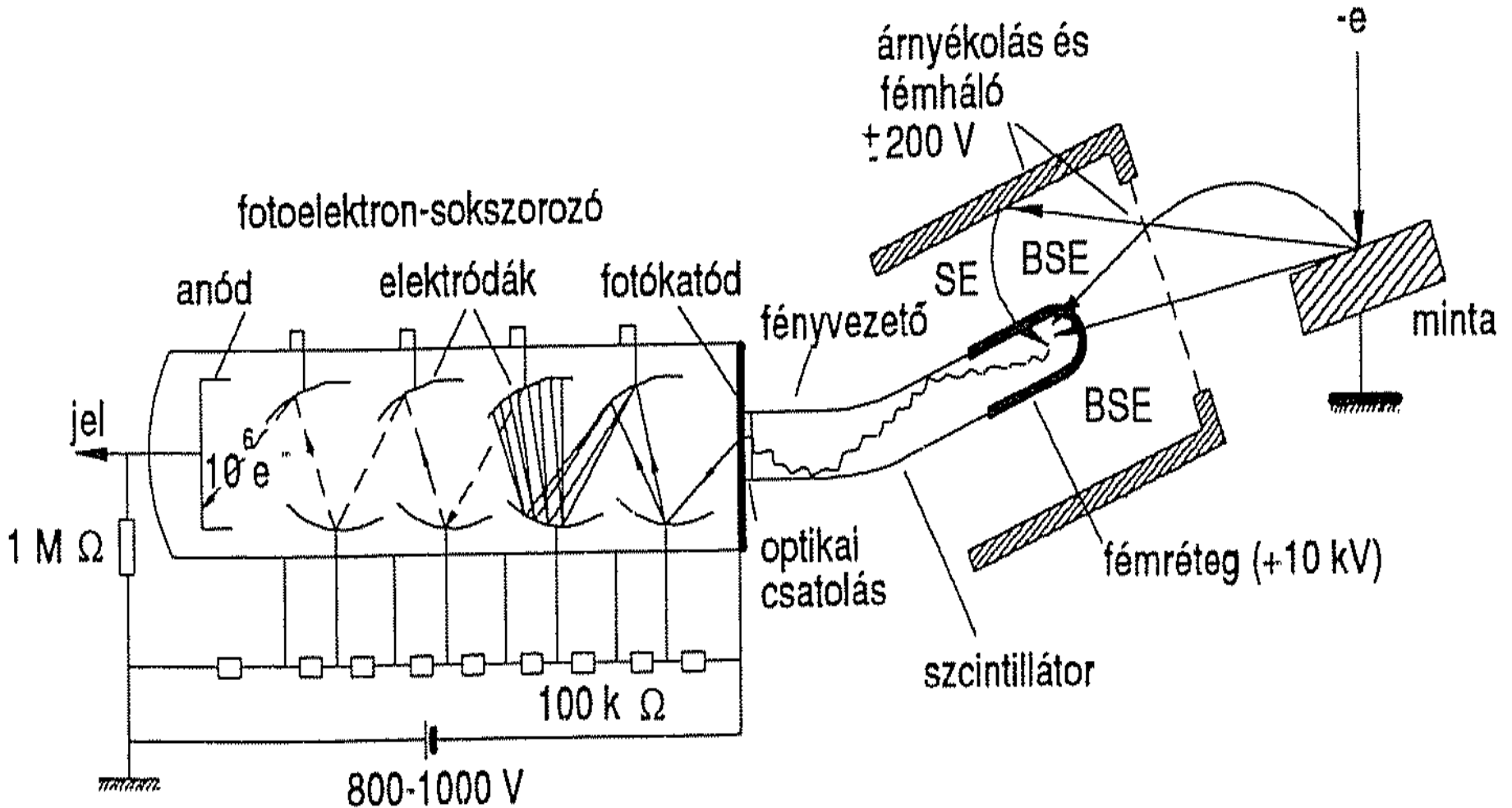
Auger elektron és Röntgen foton keletkezése



Detektorok

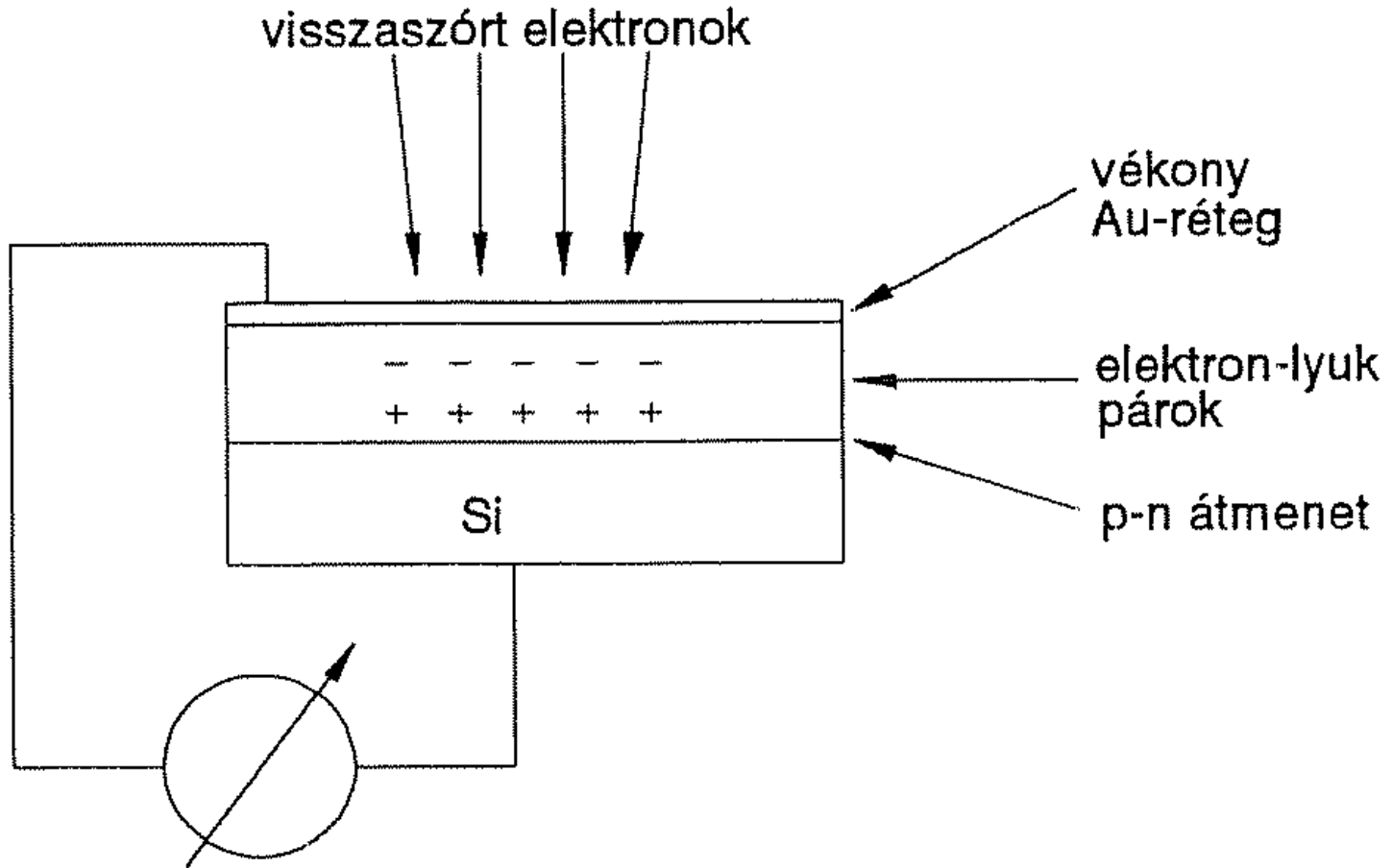
Everhart-Thornley detektor (1)

(szekunder(SE) és visszaszórt(BSE) elektronok detektálására)

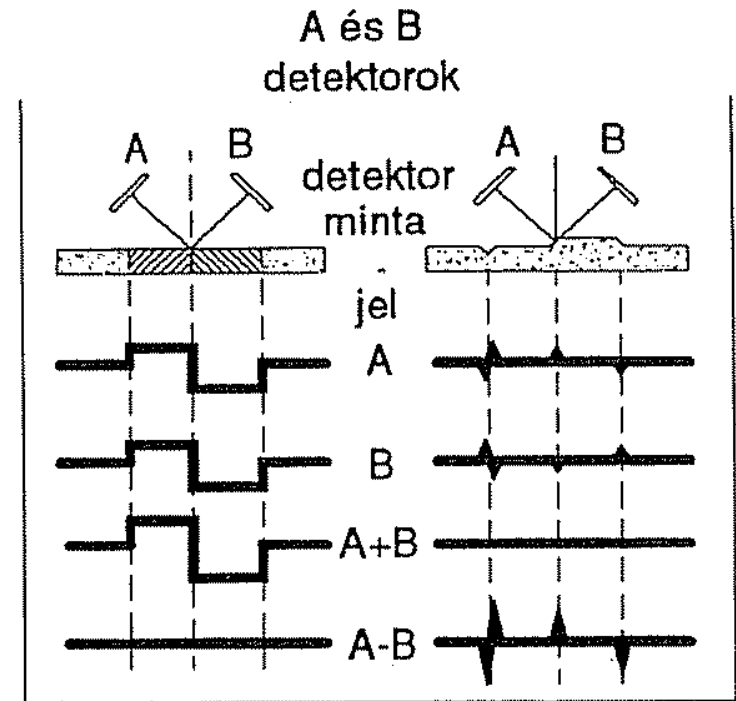
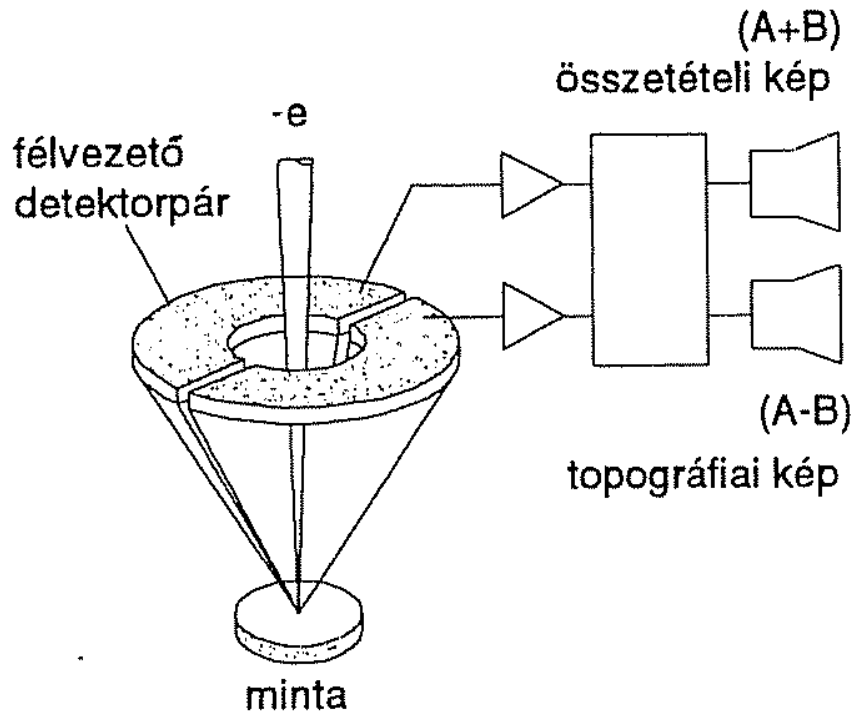


Félvezető detektor (2)

(csak a visszaszórt elektronok (BSE) detektálására)



Félvezető detektorok kapcsolása



A világos terület főleg réz (Cu) a sötétebb pedig főleg alumínium (Al)

Elektronsugaras mikroanalízis

- **Egyéb használatos elnevezések: Elektronsugaras röntgen mikroanalízis**

Electron Probe Microanalysis (EPMA)

Electron Probe X-ray Microanalysis

Electron Beam X-ray Microanalysis

Energy Dispersive X-ray Microanalysis (EDX)

Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

Az analízis alapja Moseley törvénye: $\nu = 2,48 \cdot 10^{15} \cdot (Z-1)^2$

ahol ν a karakterisztikus röntgensugárzás frekvenciája (Hz),

Z a kibocsájtó atom rendszáma

Az ismert $E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$ összefüggés alapján: $\lambda = 1,2396/E$ (keV)

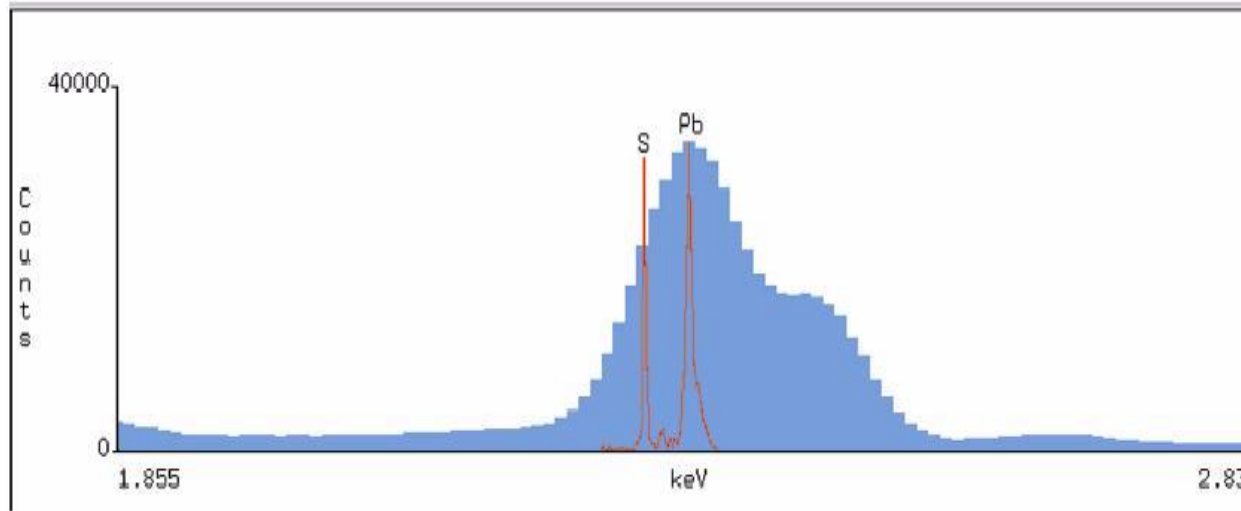
Fentiek szerint a röntgen foton (s ezáltal a kibocsájtó atom) azonosítása történhet a foton hullámhosszának (hullámhossz diszperzív spektroszkópia, WDS), vagy energiájának (energia diszperzív spektroszkópia, EDS) meghatározása alapján.

WDS: Működésének alapja a Bragg-törvény ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$), vagyis ismert rácsávolságú (d) ún. analízátorkristályra bocsájtott röntgensugárzás a kristály rácspontjain szóródik, a szórt sugarak interferálnak és bizonyos Θ szögeknél erősítik egymást, amiből számítható az ismeretlen hullámhossz (minőségi analízis). A sugárzás intenzitásából (a detektor proporcionális számláló) az adott atom koncentrációjára következtethetünk (mennyiségi analízis).

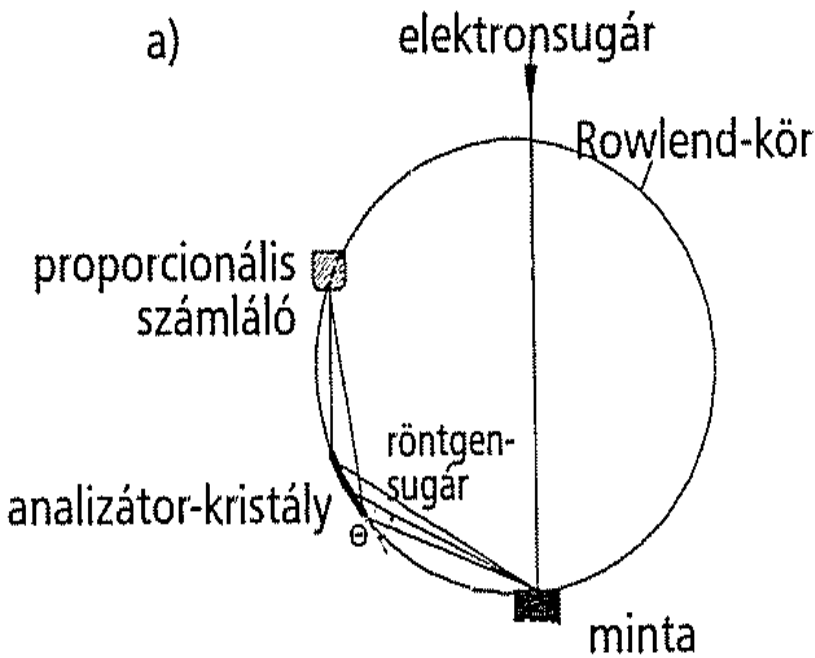
EDS: A detektorba (Si(Li) félvezető) érkező röntgen fotonok energiájukkal arányos töltéshordozó mennyiséget hoznak létre a detektorban. Ezt a jelet erősítjük és konvertáljuk. A kapott kimeneti feszültségjelet egy sokcsatornás analízátor sorolja be nagyság szerint, így a beérkező fotonok energiájuk alapján szétválaszthatók (minőségi analízis). Az időegység alatt beérkező, azonos energiájú fotonok száma alapján mennyiségi analízis végezhető.

A WDS és EDS módszerek összehasonlítása

- **WDS: előnyei:** - alacsony detektálási (kimutatási) határ (0,01 %),
 - nagyon jó hullámhosszfelbontás (1-10 eV), lásd az ábrán,
 - könnyű elemek ($Z < 11$) analízisében jobb,
- **hátrányai:** - szekvenciális (egyszerre csak egy elem mérhető és ahhoz is három λ -n kell mérni),
 - időben kevésbé stabil, gyakran kell kalibrálni, amihez etalon szükséges,
 - nagy áramokkal dolgozik, a besugárzáskor a minta könnyebben sérülhet.
- **EDS: előnyei:** - szimultán (egyszerre a teljes spektrum felvehető), ezért rendkívül gyors és kényelmes,
 - időben stabil, ritkán kell kalibrálni, a kalibráció etalon nélkül elvégezhető,
 - kis besugárzó áramokkal működik, így hőérzékeny minták vizsgálatára jobb.
- **hátrányai:** - a WDS-hez képest egy nagyságrenddel rosszabb detektálási (kimutatási) határ (0,1 %),
 - a WDS-hez képest egy nagyságrenddel nagyobb hullámhosszfelbontás (130 eV),
 - könnyű elemek ($Z < 11$) analízisére kevésbé alkalmas, $Z=5$ alatt nem használható.

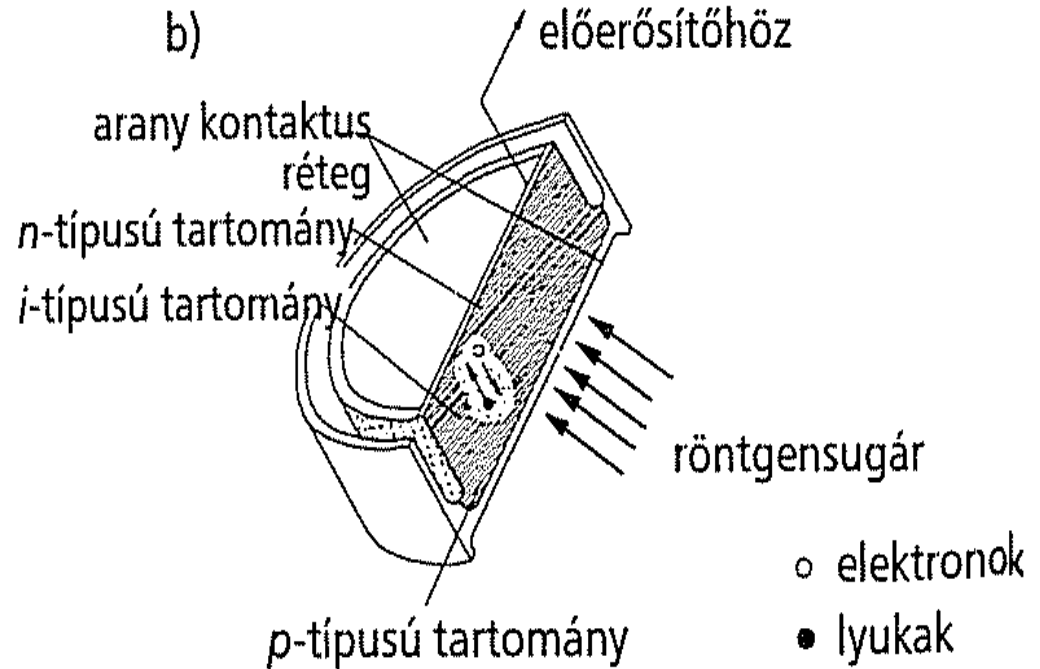


Röntgen detektorok (elektronsugaras mikroanalízis detektálási lehetőségei)



WDS

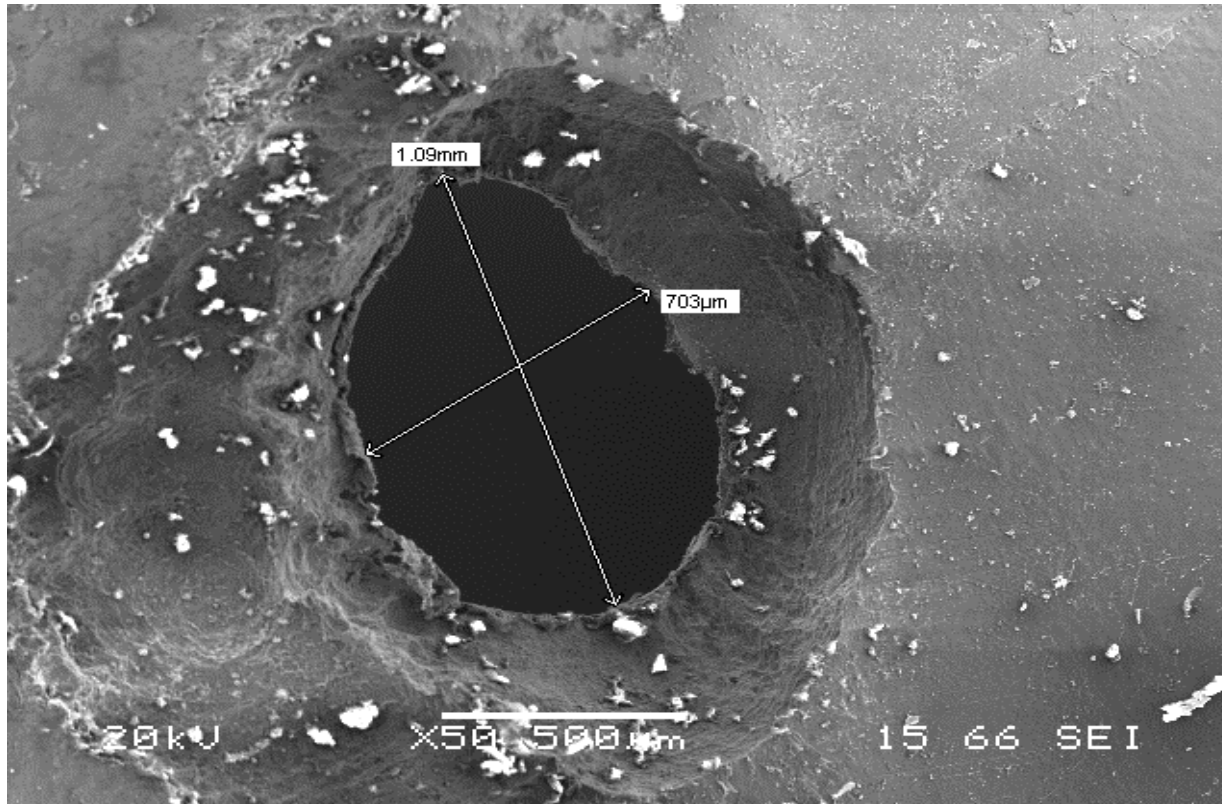
wave dispersive spectroscopy



EDS

energy dispersive spectroscopy

Az elektronmikroszkópos kép



20 KV: gyorsító feszültség

500 mm: vonalzó

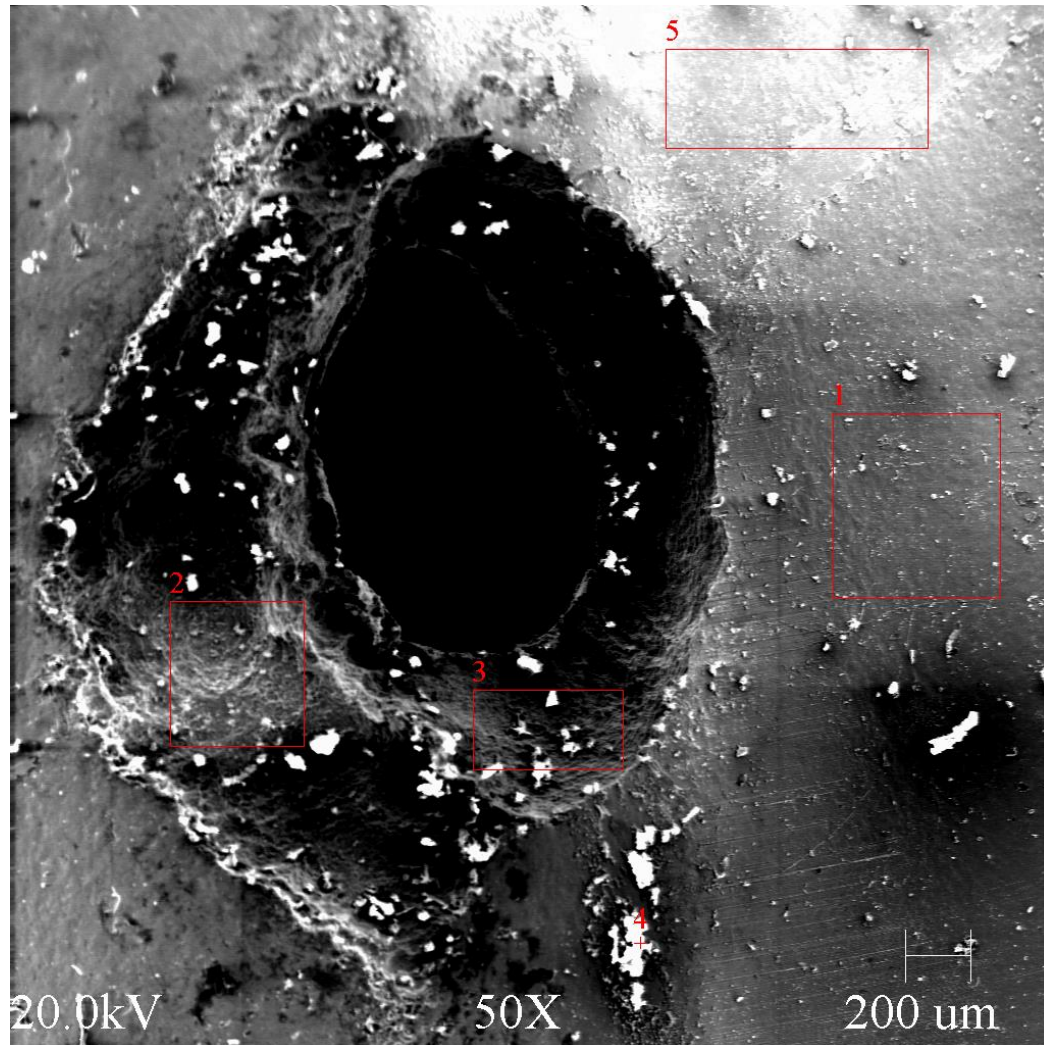
66: az e^- sugár által pásztázott terület nagysága (dim. mentes)

x50: nagyítás

15: mintatávolság az e^- sugár kilépési pontjától (mm)

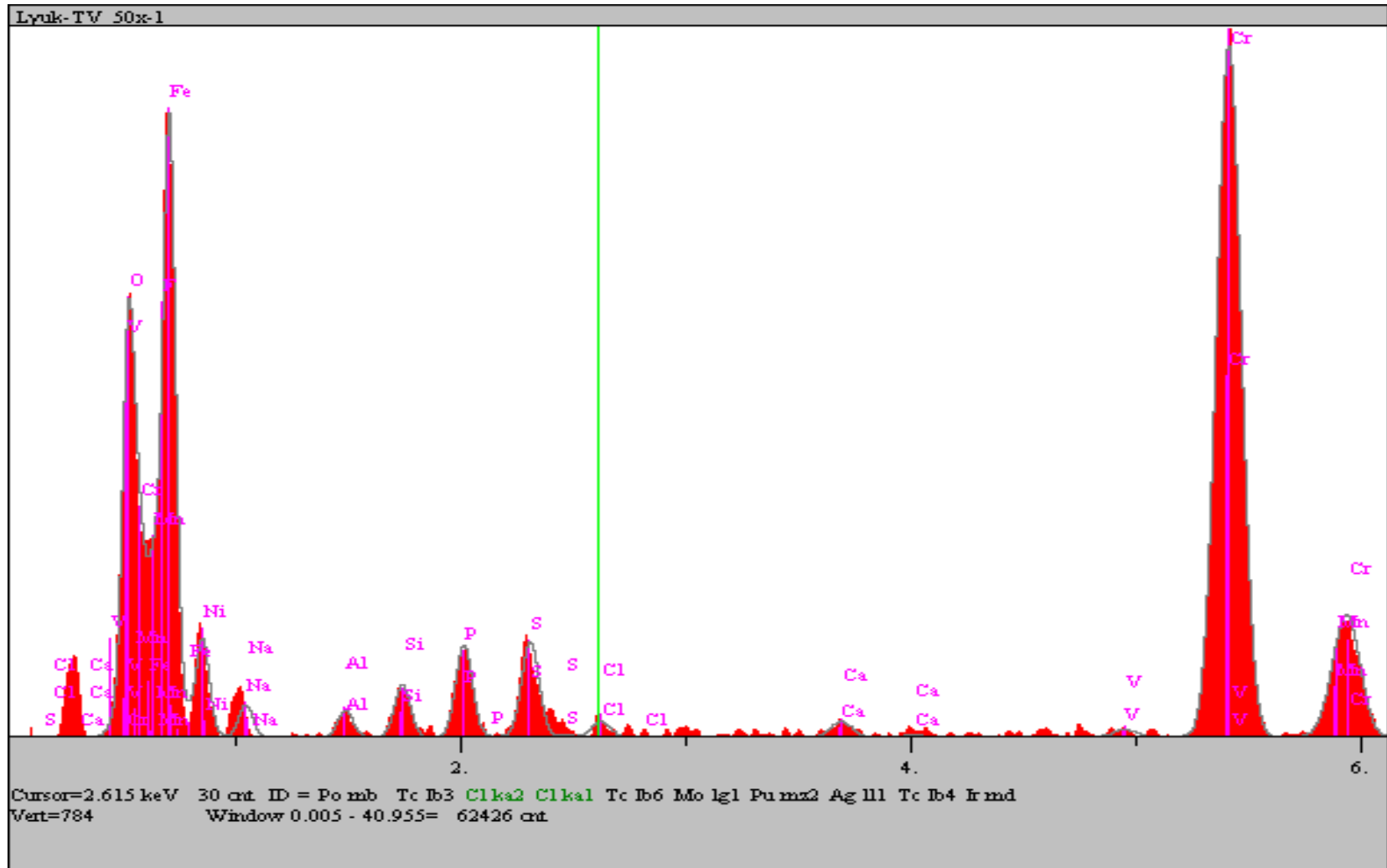
SEI: szek. elektron detektorral készült kép (sec. electron image)

Elektronsugaras mikroanalízis (EDS)



Az EDS programban készült kép, rajta az analizált területek

Az EDS spektrum(minőségi analízis)



Röntgenspektrum:

x tengely: a röntgen foton energiája (keV)

y tengely: relatív intenzitás (beütésszám, count.)

EDS spektrum (mennyiségi analízis)

A spektrum kiértékelése

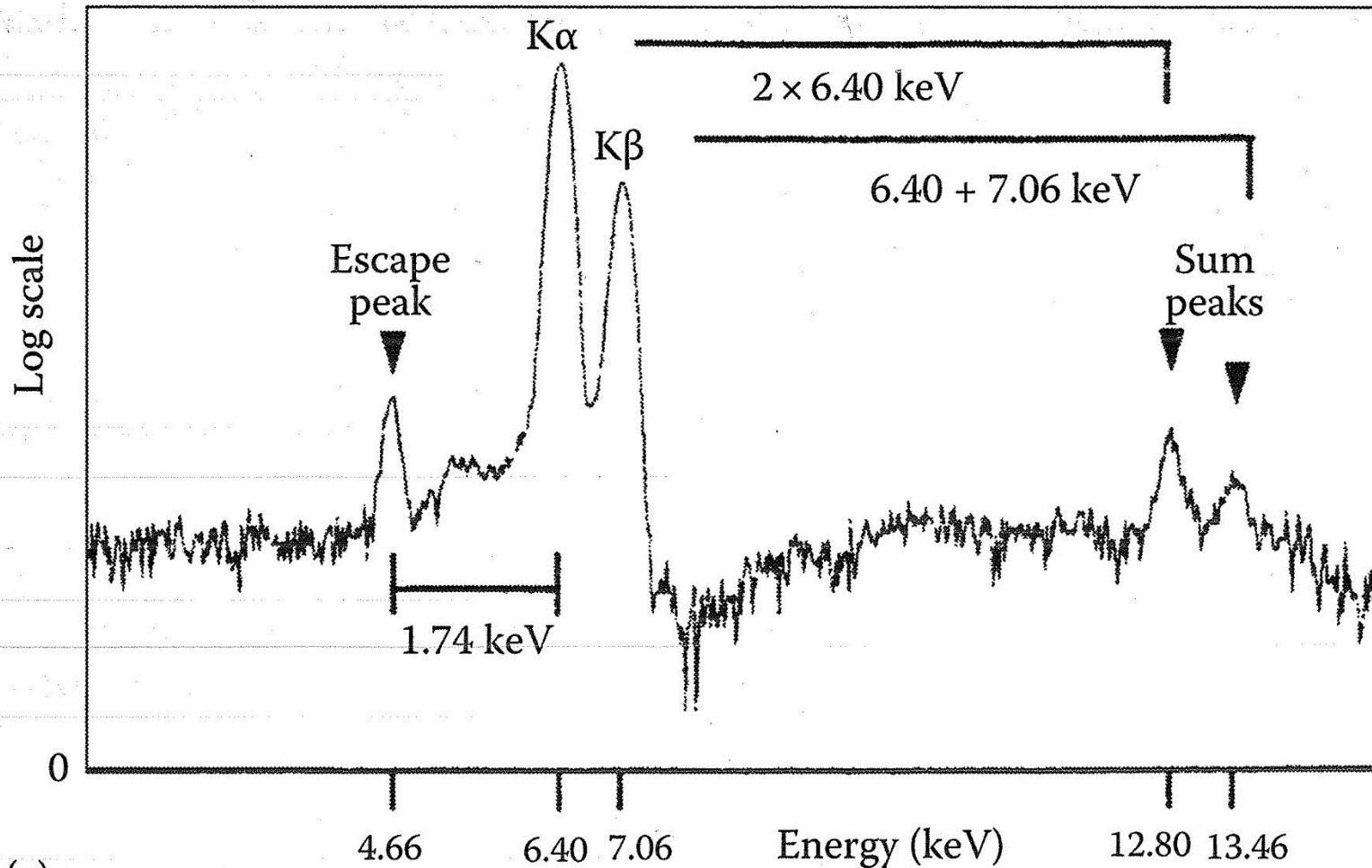
Elem	Elemző vonal	Intenzitás (count/s)	Koncentráció atom %	Koncentráció atom %
O	Ka	83.99	22.434	8.293
F	Ka	15.60	3.672	1.612
Na	Ka	9.26	1.823	0.969
Al	Ka	8.28	0.675	0.421
Si	Ka	17.02	1.087	0.705
P	Ka	31.39	1.633	1.169
S	Ka	34.11	1.493	1.106
Cl	Ka	5.97	0.234	0.192
Ca	Ka	6.85	0.234	0.216
V	Ka	3.68	0.120	0.141
Cr	Ka	347.01	12.620	15.162
Mn	Ka	19.40	0.762	0.967
Fe	Ka	842.04	47.416	61.185
Ni	Ka	72.84	5.797	7.861
Össz.			100.000	100.000

A röntgenspektrumok jellemzői

- **Mitől függ, hogy egy elemnek hány csúcsát látjuk a spektrumban?**
 - **az elem rendszámától:** nagyobb rendszám → több elektron → több elektronhéj → több különböző gerjesztési lehetőség → több csúcs
 - **a belső ionizációt létrehozó elektron energiájától:** minél nagyobb energiájú az elektron annál több belső átmenetet képes gerjeszteni (pl. az ^{56}Ba atom K_{α} átmenete 32,19 KeV, így egy 30 kV gyorsítófeszültséggel nem gerjeszthető, de egy kb. 50 KeV-al igen)
 - **az egyes átmenetek valószínűségétől:** ha egy átmenet valószínűsége kicsi (ritkán fordul elő), a hozzá tartozó csúcs intenzitása is kicsi (esetleg nem is emelkedik ki az alapvonalból)
 - **a detektor felbontóképességétől:** ha két elem csúcsa túl közel van egymáshoz azt egynek látjuk (a Si(Li) detektornál a felbontás alsó határa 130-145 eV)
 - **összegcsúcsok megjelenésétől:** ha két foton beérkezése közötti idő túl kicsi a detektor egybe számolja azokat, így a csúcs a kettő energiájának összegénél látható (kiküszöbölése: gyors elektronika+holtidő)
 - **szökési csúcsok megjelenésétől:** a detektorba beérkező röntgenfoton a detektor anyagát képező Si atomban hoz létre belső ionizációt, s az így "megszökő" (a Si atom gerjesztéséből származó) foton energiájával (1,74 keV) kisebb értéknél kapjuk a csúcsot.

Összegcsúcs és szökési csúcs az EDS spektrumban

Fe sum and escape peaks



(c)

JEOL 5500 LV elektronmikroszkóp

Nagyfeszültség

Folyékony
nitrogén tartály

Vákuum

Energiadiszperzív
analizátor

Szekunder
elektron detektor

Katód

Oszlop (mágnes
tekercek)

Mintatartó

Visszaszórt
elektron detektor



Technikai jellemzők

Katód: termoemissziós volfrám katód

Gyorsítófeszültség: 0,5 – 30kV

Nagyítás: x 18 – x 300.000

Felbontás: 3,5nm (SEI) ill. 5,0nm (BEI)

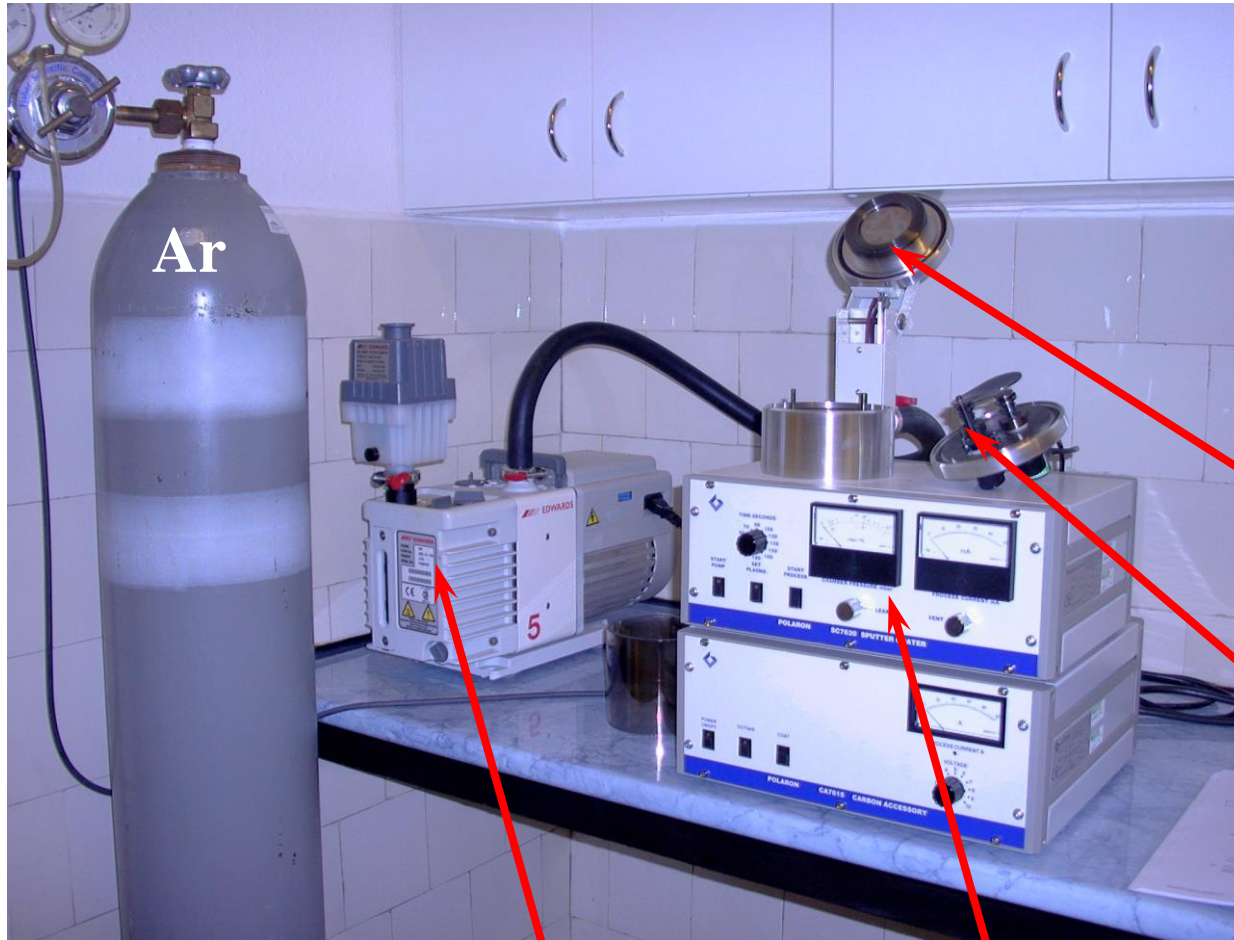
Munkatávolság: 5 és 48 mm között

Vákuum: 10^{-3} Pa, két fokozat (rotációs és diffúziós szivattyúk)

Mikroanalízis: spektrum, pontanalízis, vonalanalízis, röntgentérkép
(szénnél nagyobb rendszámú elemek)

Mintaelőkészítés

arany- ill. szén-bevonat készítés



Vákuum szivattyú

Vezérlő egység

katód: Au/Pd

katód: szénszál

Rtg sugárzások jelölése

