

Pásztázó elektronmikroszkópia

1. Bevezetés

A 20. század elején a tudomány fejlődésével, felmerült az igény egy az optikai mikroszkópnál nagyobb felbontású (~ 300 nm) mikroszkópra. Ennek eredményeképpen 1933-ban Helmut Ruska megalkotta az első transzmissziós elektronmikroszkópot (transmission electron microscope, TEM), amely az optikai társához hasonlóan a párhuzamos képképzést elvét alkalmazza. Két évvel később 1935-ben Max Knoll létrehozta az első pásztázó elektronmikroszkópot (scanning electron microscope, SEM), amelynél a pontról-pontra képképzést alkalmazta.

Azóta a SEM nagy utat tett meg és az egyik legelterjedtebb mikroszkóppá vált. Sikerét annak köszönheti, hogy a vizsgált minta előkészítése egyszerű és nem igényel vékonyítást, az elérhető nagyítás (150000-szeres) és mélységélessége (3-4 mm) pedig egyedül álló, hátránya, hogy jobbra csak a minta felületéről nyerhetünk információt, de mind topográfiai, mind anyagösszetételbeli információkat is kaphatunk.

A következő fejezetekben elsőként az elektron-anyag kölcsönhatás a téma általunk fontos aspektusával ismerkedünk meg, ezt követően a SEM részeit és működését ismerjük meg, végül pedig az energiadisziperzív röntgenanalízist (EDS) és a mintaelőkészítést tekintjük át.

2. Elektron-anyag kölcsönhatás

A beérkező elektronnyaláb a minta anyagával kölcsönhatásba lépve egy sor, az anyagra jellemző válaszjelet hoz létre.

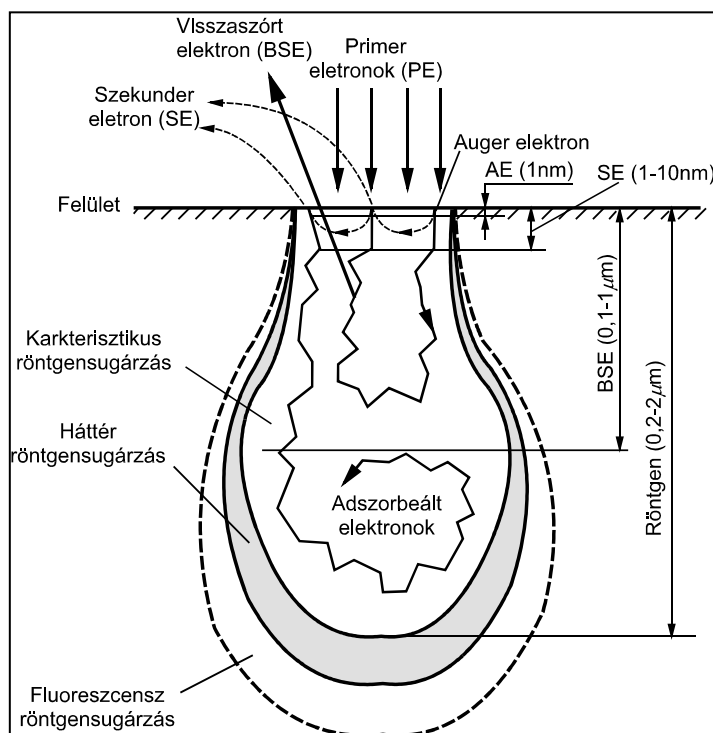
1. Szekunder elektronok. A mintából kilépő, 50 eV-nál kisebb energiájú elektronokat szekunder elektronoknak nevezzük. Túlnyomó részük úgy keletkezik, hogy a besugárzó nyaláb elektronjai leszakítják a minta atomjainak legkülső héján lévő, viszonylag lazán kötött elektronokat.

A szekunder elektronok (kis energiájuk miatt) csak a minta legfelső 5-50 nm vastagságú rétegeiből képesek kijutni. Emiatt a szekunder elektronok detektálásán alapuló képalkotási módszer rendkívül érzékeny a felület egyenetlenségeire ezáltal nagy felbontású felvételek készítését teszi lehetővé.

2. Visszaszórt elektronok. A belépő elektronnyaláb elektronjai (primer elektronok) rugalmasan szóródnak a minta atomjainak Coulomb-terében. A szóródás eredményeként a primer elektronok egy része kijut a mintából. Ezeket hívjuk visszaszórt elektronoknak. Energiájuk akár a primer elektronok energiájának nagyságrendjébe is eshet. A visszaszórt elektronok száma - egyebek mellett - a minta atomjainak rendszámától is függ: a nagyobb rendszámú atomok nagyobb visszaszórási hányadot eredményeznek. Emiatt a visszaszórt elektronokból előállított képen a nagyobb átlagos rendszámú területek világosabbnak látszanak. A visszaszórt elektronok segítségével alkotott kép felbontása sajnos nem érheti el a szekunder elektronokkal alkotott képét, mivel a visszaszórt elektronok nagy energiája révén a minta nagyobb térfogatából (így nagyobb mélységből is) képesek a felszínre jutni. Így a felület finom egyenetlenségei sem képezhetők le segítségükkel, a szekunder elektronokéhoz hasonló eredménnyel.

3. *Karakterisztikus röntgensugárzás.* Az elektronnyaláb elektronjai képesek a minta atomjainak valamelyik belső elektronpályájáról is elektront kiűteni. Az így megüresedő elektronpályára egy külsőbb héjon lévő elektron "visszaugorhat". Az így felszabaduló energia (a külső és a belső elektronpálya energiáinak különbsége) röntgenfoton formájában kisugárzódhat. Mivel egy adott atomfajtánál az elektronpályák energiái meghatározott értékűek, a kisugárzott röntgenfoton energiája (illetve az $E = h\nu = hc/\lambda$ egyenlet alapján a hullámhossza) jellemző lesz az adott atomfajta.

Ha egy adott mintából kilépő röntgensugárzás spektrumában azonosítani tudjuk a karakterisztikus csúcsokat, meghatározhatjuk a mintát alkotó atomok fajtáit, az egyes csúcsokhoz tartozó röntgenintenzitás összehasonlításával pedig relatív mennyiségi analízist végezhetünk, azaz meghatározhatjuk, hogy a periódusos rendszer egyes elemei átlagosan milyen arányban voltak észlelhetők a vizsgálat térfogatban. Ezt a módszert energia- ill. hullámhosszdiszperzív röntgenanalízisnek nevezzük, attól függően, hogy a detektor technikailag energia vagy hullámhossz szerint bontja-e fel a spektrumot. Az energia szerinti felbontást alkalmazó eljárás neve Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), a hullámhossz szerinti felbontást alkalmazó eljárásé Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS). A karakterisztikus röntgensugárzás körülbelül ugyanakkora térfogatból képes a minta felszínére jutni, mint a visszaszórt elektronok.

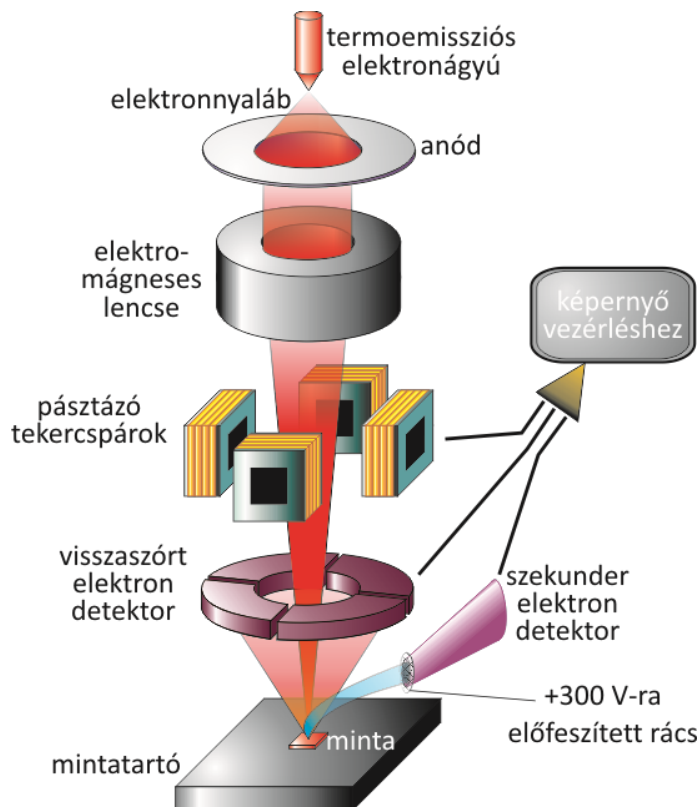


1. ábra Az elektron-anyag kölcsönhatás termékei és az egyes válaszjelek információs térfogata

Az **1. ábra** Az elektron-anyag kölcsönhatás termékei és az egyes válaszjelek információs térfogata láthatjuk az egyes válaszjelek egymáshoz viszonyított információs térfogatát, amelynek méretét a beeső elektronok energiája mellett a vizsgált anyag atomjainak rendszáma is befolyásol.

3. A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése

A pásztázó elektronmikroszkóp fontosabb egységei a következők: elektronforrás, vákuumrendszer, elektronmágneses lencsék, detektorok, mintatartó. A **2. ábra** a SEM felépítését láthatjuk:



2. ábra A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése

1. Elektronforrás

Az elektronágyú feladata az, hogy egy keskeny, de lehetőség szerint nagy intenzitású elektronnyalábot állítson elő. Maga az elektronforrás többféle is lehet:

a.) *Izzókatódos.* Az izzókatódos forrásnak két fajtáját különböztethetjük meg, anyaguk szerint. Az egyik egy vékony, V-alakú volframbuzalból készül, amelyet felhevítünk (általában ellenállásfűtéssel). A hő hatására a huzal felszínéről elektronok lépnek ki. A másik típusú a Lantán-hexaborid (LaB_6) anyagú katódtü alakú lantán-hexaborid kristályt felhevítünk direkt vagy indirekt úton. A hő hatására a LaB_6 felszínéről elektronok távoznak. Az elektronok kilépési munkája a LaB_6 -ból jóval kisebb, mint a volframból, így a lantán-hexaboriddal jóval nagyobb elektronáram érhető el. Az izzókatódos forrás vákuumigénye: 10^{-3} - 10^{-5} Pa.

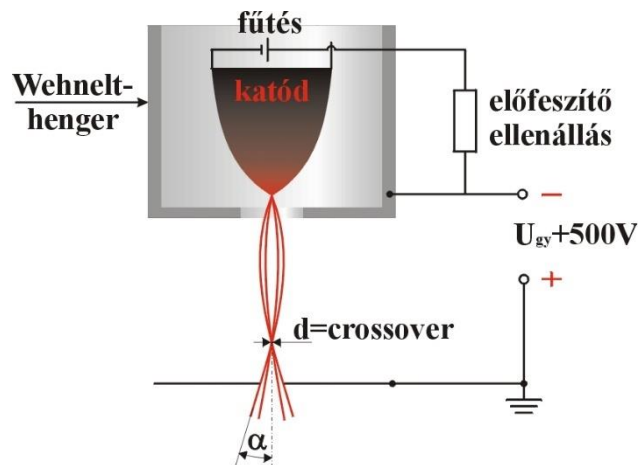
b.) *Téremissziós katód.* Általában nagyon hegyes, volfram-alapú katódok, amelyeknél az elektronemissziót nagy elektromos térerősség segítségével érhetjük el. Ezen belül még beszélhetünk meleg és hideg téremissziós forrásról. A téremissziós források vákuumigénye akár 10^{-8} Pa is lehet.

A következő táblázatban (**1. táblázat**) összefoglaljuk, az egyes elektronforrások fontos paramétereit.

1. táblázat A különböző elektronforrások paraméterei

	Volfram izzókatód	LaB ₆ izzókatód	Téremissziós katód	
			Meleg	Hideg
Üzemidő [h]	40	1000	1000-2000	2000-
Vákuum igény [Pa]	10 ⁻³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁸
Működési hőmérséklet [°C]	~2500	~1500	700 - 1500	~20
Elektronnyaláb feszültsége [μA]	10 - 100	~50	50 - 100	5 - 20

A gyakorlatban - elsősorban alacsony költségük miatt - a termikus volframkatódok terjedtek el. A korszerűbb berendezésekben termikusan segített téremissziós forrásokat alkalmaznak. Az elektronágyú felépítése a **3. ábra** látható.



3. ábra Elektronágyú felépítése.

Ez a fajta elektronágyú klasszikus, ún. háromelektrodás elrendezésű. Az anód földpotenciálán, a katód hozzá képest negatív, 5-30 kV-os potenciálán van. Emiatt a katódból kilépő elektronok az anód felé gyorsulnak, majd annak központi furatán áthaladva elhagyják az elektronágyút. A harmadik elektróda, a katódhoz képest -300-500 V-ra előfeszített Wehnelt-henger a katódból minden irányba kilépő elektronokat egy pontba, az ún. cross-over pontba fókuszálja. A további elektronoptikai egységek számára ez a pont tekinthető a mikroszkóp "fényforrásának".

A termikus volframkatód élettartama átlagosan 50 üzemóra. Tönkremenetele során erősen beszennyezi az elektronágyút, ezért a kiégett katód cseréjekor a Wehnelt-hengert és az anódot gondosan meg kell tisztítani. A lantan-hexaborid katód élettartama ezzel szemben 1000, míg a téremissziós katódé több mint 2000 üzemóra. Ez utóbbi kettőhöz azonban speciális vákuumrendszerre van szükség.

2. Vákuumrendszer

A pásztázó elektronmikroszkópban vákuumot kell létrehozni. A vákuum elsődleges szerepe az átlagos szabad úthossz növelése, azaz, hogy az elektronok gázatomokkal, gázmolekulákkal való találkozásának valószínűségét lecsökkentsük.

Vákuum nélkül az elektronágyú is hamar tönkre menne, mivel a mintakamrában lévő levegőt az elektronnyaláb ionizálná, és az így keletkezett pozitív töltésű ionok az elektronokkal

szemben haladva szétbombáznák a sugárforrást. Továbbá a mintatérbe esetleg bekerülő szénhidrogéneket az elektronnyaláb szétbontja, és a keletkező szén lerakódik a minta felszínére. Ezt a folyamatot krakkolásnak nevezzük, és csak nagyvákuum segítségével előzhető meg.

A vákuumot általában két- ill. háromfokozatú szivattyúrendszerrel hozzuk létre. A sugárforrás fajtájától függően 10^{-3} - 10^{-8} Pa vákuum szükséges.

3. Elektromágneses lencsék

Az elektronnyalábot elektromágneses lencsék segítségével párhuzamosítjuk és fókuszáljuk a minta felszínére. Külön eltérítő lencsék végzik az x és y irányú pásztázást.

A lencsék működése az elektromágneses Lorentz-törvényen alapul. A lencse tulajdonképpen nem más, mint egy vasmagos tekercs, amelynek hossz tengelye mentén furat van. A lencse belsejében gerjesztett mágneses tér, melynek nagyságát elektronikusan szabályozni tudjuk, eltéríti a beérkező elektronokat. Az elektronnyaláb útjának további leírására a fényoptikában használatos lencsetörvények alkalmasak.

4. Detektorok

A mintából kilépő elektronokat energiájuk és kilépési irányuk alapján választhatjuk szét. A kis energiájú szekunder elektronok egy, a beeső nyalábtól távolabb elhelyezett szcintillációs detektorral foghatók fel, amely elé egy +300 V-ra előfeszített rácsot helyezünk. Ez az előfeszítés a mintát elhagyó szekunder elektronokat "behúzza" a detektorba, míg a nagyobb energiájú visszaszórt elektronokra nem gyakorol ilyen hatást. A detektoron belül az elektronok egy ún. szcintillátorba ütköznek, és ott fény-felvillanásokat okoznak. Erősítés után ez a fény egy fotodetektorral detektálható.

A nagy energiájú visszaszórt elektronokat a minta fölött elhelyezett félvezető detektorral érzékelhetjük. A beérkező elektronok hatására a félvezetőben elektron-lyuk párok keletkeznek, amelyek áramot hoznak létre.

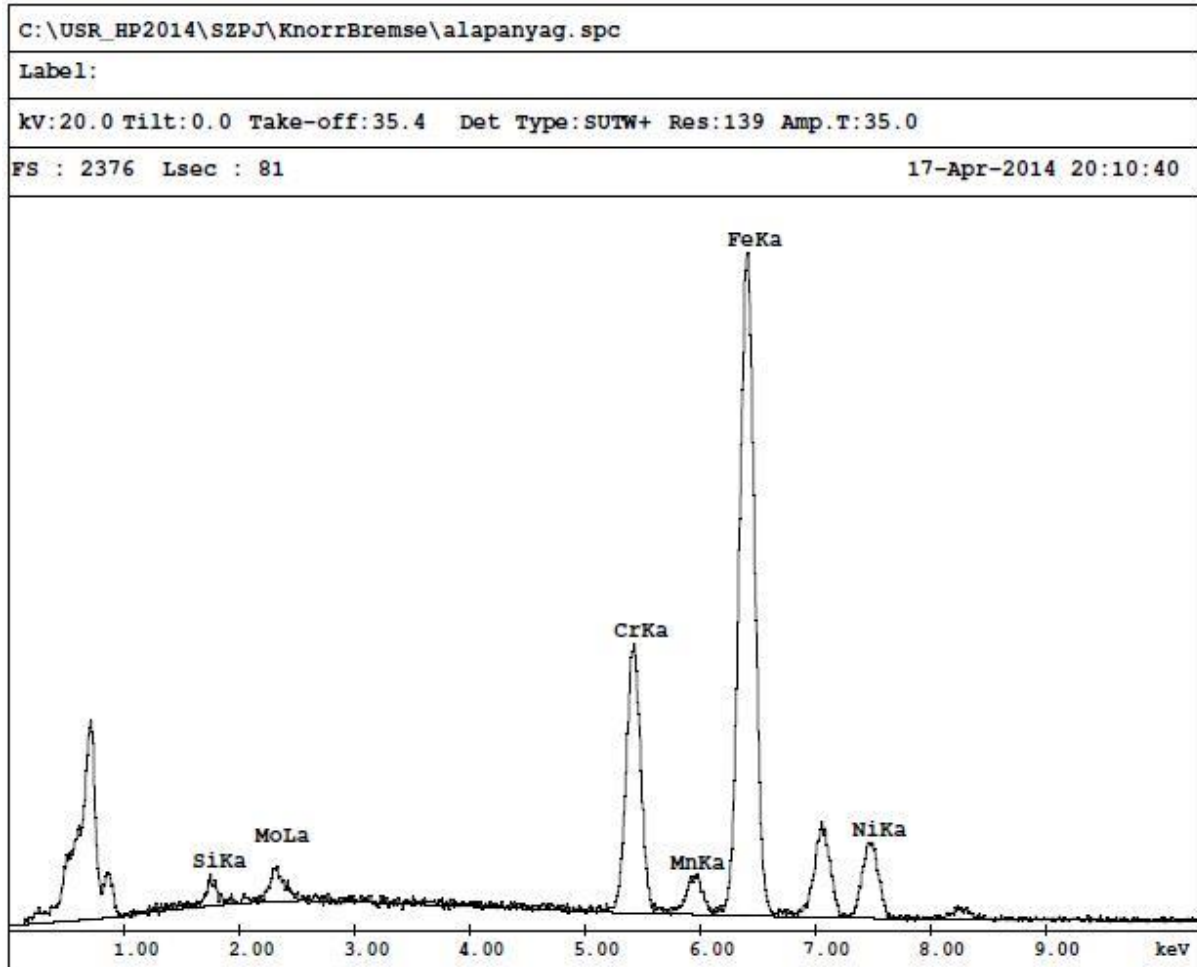
Mindkét detektorra jellemző, hogy a kimenetén megjelenő áram nagysága arányos lesz a beérkező elektronok számával, így alkalmasak a monitort pásztázó elektronnyaláb intenzitásának vezérlésére.

4. Energiadiszperzív röntgenanalízis

A beeső elektronnyaláb hatására keletkező karakterisztikus röntgensugárzást energia szerint felbontva az energiadiszperzív röntgenspektrumhoz jutunk. A felbontást egy lítiummal adalékolt Si-detektorral végezzük. Ez egy záróirányban előfeszített p-n átmenet, amelyben a becsapódó röntgenfoton elektron-lyuk párokat kelt. Egy ilyen pár keltéséhez átlagosan 3,8 eV energia szükséges, így a röntgenfoton energiája az elektron-lyuk párok megszámlálásával lehetséges.

Az egyes elemek relatív koncentrációját a hozzájuk tartozó görbék alatti területek arányaiból számíthatjuk ki, figyelembe véve a rendszám, az abszorpció és a fluoreszcencia miatti korrekciós faktorokat. Az EDS érzékenysége 10^{-2} %, relatív pontossága 3%, laterális és mélységi felbontása 0,5 μm . Energia szerinti felbontása (azaz az az energiakülönbség, amelynek meglétekor a két csúcsot különállónak látjuk) 138 eV.

Az EDS legnagyobb előnye az, hogy a minta egy tetszőlegesen kiválasztott területét, esetleg egyetlen pontjának összetételét meghatározhatjuk. Ez a lokális analízis egyedülállóvá teszi az EDS-t a többi kémiai analitikai módszer között, amelyekkel csak átlagos összetételt mérhetünk, de nem tudjuk kimutatni a helyi feldúsulásokat. A **4. ábra** egy rozsdamentes acél minta energiadiszperzív spektruma látható.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %
SiK	1.08	2.13
MoL	2.49	1.44
CrK	16.43	17.54
MnK	0.38	0.38
FeK	67.15	66.72
NiK	12.48	11.79
Total	100.00	100.00

Element	Net Inte.	Bkqd Inte.	Inte. Error	P/B
SiK	8.94	8.63	6.36	1.04
MoL	11.54	10.48	5.49	1.10
CrK	122.32	6.99	1.06	17.50
MnK	2.11	6.60	20.60	0.32
FeK	322.31	5.81	0.63	55.50
NiK	39.69	4.67	1.96	8.49

4. ábra A rozsdamentes acél energiadiszperzív röntgenspektruma

5. Mintaelőkészítés

A pásztázó elektronmikroszkópiának egyik nagy előnye az egyszerű mintaelőkészítést. Attól függően, hogy mi a vizsgálat célja más-más mintaelőkészítést alkalmazhatunk.

A vizsgálatok jelenős részében a minta felületének megtisztítása elegendő, hogy vizsgálni tudjuk a mintát. Ezt ultrahangos tisztító berendezésben, oldószer (pl.: alkohol) segítségével tehetjük meg.

Abban az esetben, amikor a minta belső struktúrájára vagyunk kíváncsiak más módszerhez kell folyamodnunk. Ez egyik legegyszerűbb eljárás a mechanikus csiszolás és polírozás. Ehhez $6\ \mu\text{m} - 300\ \mu\text{m}$ nagyságú SiC és $0,5\ \mu\text{m} - 3\ \mu\text{m}$ nagyságú gyémánt vagy Al_2O_3 kristályokat tartalmazó vászont és szuszpenziót alkalmazunk. A másik sokkal jobb eredményt adó módszer az ionsugaras polírozás. Ennél az eljárásnál fókuszált $2\ \text{kV} - 15\ \text{kV}$ feszültséggel gyorsított Ar vagy Ga ionokkal bombázzuk a minta felületét, amelynek eredményeképpen nagyon sima felületet kapunk. Ennek a mintaelőkészítésnek nagy előnye, a mechanikus polírozással szemben, hogy nem tudjuk megkarcolni a felületet a szuszpenzió vagy vászon szemcséivel.

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz használt minták további tulajdonságoknak is meg kell megfelelniük.

Az egyik ilyen, hogy a *mintának elektromosan vezetőnek kell lennie*, máskülönben a mintára felvitt többlet töltés miatt a kép torzulni fog. Abban az esetben, ha a minta alapból vezető, elegendő vezető ragasztóval a földelt mintatartóra rögzíteni a mintát. Azonban, ha a vizsgálni kívánt minta szigetelő, szükséges a minta felületét vékony, egyenletes vezető réteggel bevonni. Leggyakrabban vezető rétegnek aranyat vagy szenet használnak. Korszerű berendezésekben olyan lehetőség is adott, amelyben a minta nem vákuumban van, hanem néhány száz Pa nyomáson van. Ez azért fontos, mivel így az ionizált gáz képes a többlet töltéseket elvezetni a mintáról és sokszorozza a detektorba jutó szekunder elektronokat.

A másik tulajdonság, hogy a *beérkező elektronok nem okozhatnak változásokat a mintában*. Az olyan minták, amelyekben erre érzékenyek, roncsolást szenved és ez a kép romlásával járnak. Az elektronnyaláb intenzitásának csökkentésével a probléma orvosolható, továbbá a *mintának el kell viselnie a vákuumot*. Azok a minták, amelyek folyadékot tartalmaznak először megfelelő eljárásokkal le kell hűteni vagy ki kell szárítani, mielőtt megvizsgálhatnánk.