

ELEKTRONOVÁ MIKROANALÝZA

Vítězslav Otruba

Elektronová mikroanalýza – trocha historie

- 1949 – Castaing postavil první mikrosondu s vlnově disperzním spektrometrem a vypracoval teorii
- 1956 – počátek výroby komerčních mikrosond (Cameca)
- 1965 - počátek výroby komerčních SEM
- 1968 – vyvinuty energiově disperzní detektory

Mikroanalýza

- Rtg. mikroanalýza (Electron probe Microanalysis – EPMA), často označovaná nesprávně jako EDX, EDAX, EDS-SEM, apod., je metoda, která využívá jako primární (budící) zdroj svazek elektronů, fokusovaný do průměru menšího než 1 μm a s energií 3-50 keV.
- je možné používat i energie menší, metoda se však stává více povrchově citlivou a tedy i náročnou na čistotu povrchu a současně nelze vybudit vnitřní energetické hladiny těžších atomů.
- zvyšováním energie primárních elektronů klesá nejenom pravděpodobnost emise spektrálních čar (obzvláště lehčích prvků), ale i celková výtěžnost této spektroskopické metody.
- Používají se obvykle energie v rozmezí 10 - 30 keV. Signálem nesoucím informaci o složení ozářené látky je emitované rtg. záření, tj. fotony o energiích 0,1 – 15 keV, přičemž dolní mez je dána experimentální konstrukcí detektorů a horní mez je určena energií dopadajících elektronů.

Elektronová resp. rentgenová mikrosonda

(Electronprobe microanalysis EPMA, Electron microprobe analysis EMPA, X-ray Microanalysis)

- R. Castaing r. 1940 (Univerzita v Paříži) – první teorie WDS
- r. 1968 první pevnolátkový detektor pro EDS
- Informaci chemickém složení (případně struktuře) vzorku poskytují při interakci s elektrony:
 - rentgenové záření,
 - zpětně rozptýlené elektrony,
 - katodoluminiscence.

EMA – zahrnuje dva způsoby jak získat informaci o složení a struktuře vzorku prostřednictvím rtg. záření:

- WDS (Wavelength Dispersive Spectrometr) – rozklad záření podle vlnových délek.
- EDS (Energy Dispersive Spectrometer) – rozklad podle energie rtg. záření.

WDS – úzké svazky rtg. paprsků dopadají na krystalový detektor a jejich λ (energie) je dána Braggovým vztahem (při známém d)

EDS – vyhodnocuje celé spektrum rtg. záření emitovaného ze vzorku.

Detektor EDS je pevnolátkový (podle energie rtg. záření generuje dvojice elektron-díra). Signál z detektoru je veden do multikanálového analyzátoru

Elektrony

- Elektron je elementární částice, plně popsána svojí klidovou hmotností ($m_0 = 9,110 \cdot 10^{-31}$ kg), nábojem ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C) a spinem (1/2). Informace o pohybujícím se elektronu je nutno doplnit o jeho kinetickou energii (hybnost) anebo vlnovou délku. Jelikož se pohybujeme v oblasti energií, kde relativistické korekce jsou nezanedbatelné, je lépe vycházet z relativistického vztahu mezi hybností p a kinetickou energií E :

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

- Vlnová délka elektronu je pak svázaná s hybností pomocí deBroglieho vztahu

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

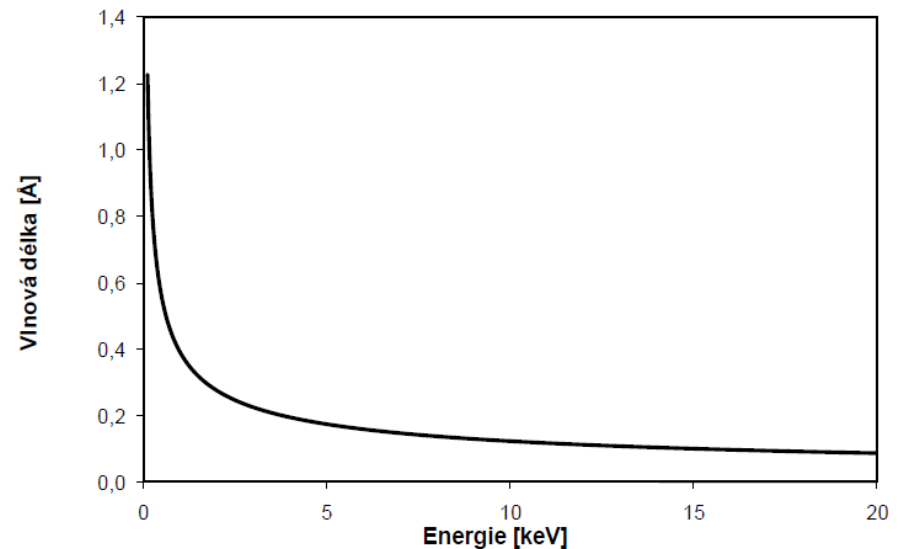
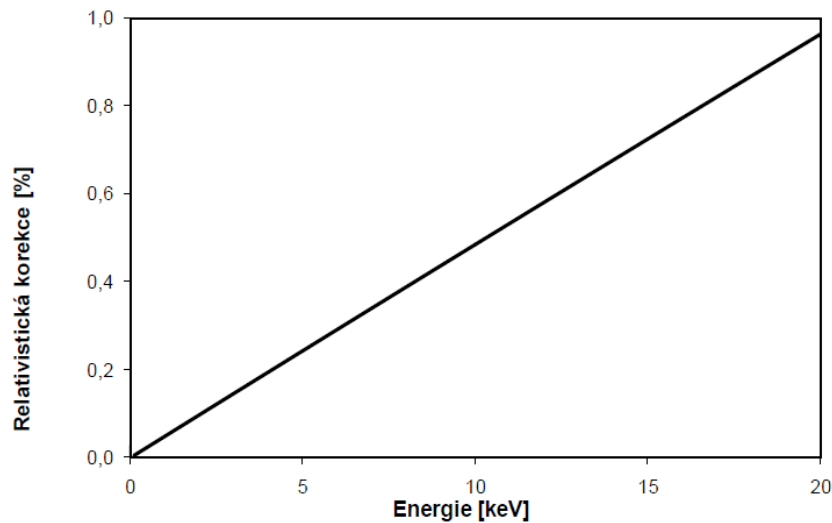
kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js). Míra relativističnosti je vyjádřena jako relativní odchylka vlnových délek

$$\Delta = \frac{\lambda - \lambda_{rel}}{\lambda}$$

v závislosti na energii primárního elektronu a demonstruje vzrůstající roli relativistické korekce se zvyšující se energií.

Elektrony

- *Závislost velikosti relativistické korekce na energii elektronu*
- *Závislost vlnové délky elektronu na jeho kinetické energii*



Obr. 2 demonstruje závislost vlnové délky elektronu na energii a ukazuje, že vlnová délka primárního elektronu se pohybuje v subångströmové oblasti (pod 0,01 nm) a můžeme tedy očekávat, že difrakční jevy primárních elektronů lze zanedbat

Fotony

Foton je elementární částice s nulovou klidovou hmotností (a pohybuje se tedy rychlostí světla) a spinem 1. Energie, E , frekvence, ν , hybnost, p , a vlnová délka, λ , jsou svázány následujícími vztahy

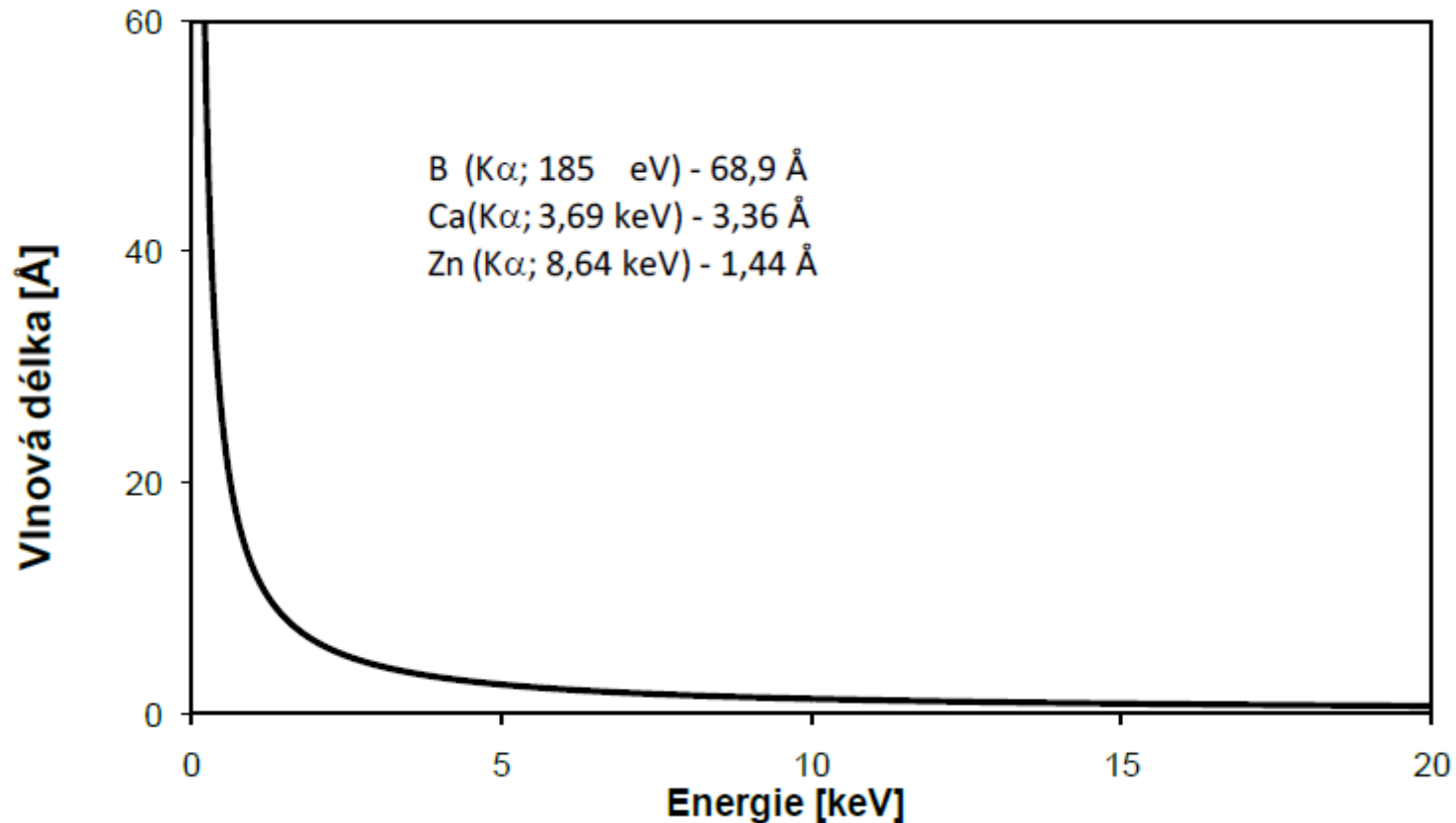
$$E = \hbar\omega = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

Kde ω je úhlová frekvence

$$\omega = \frac{\nu}{2\pi}$$

Následující obraz demonstruje závislost vlnové délky fotonu na energii a ukazuje, že vlnová délka primárního elektronu se převážně pohybuje v sub-ångströmové oblasti a můžeme tedy očekávat, že difrakční jevy nebudeme standardně pozorovat

Foton

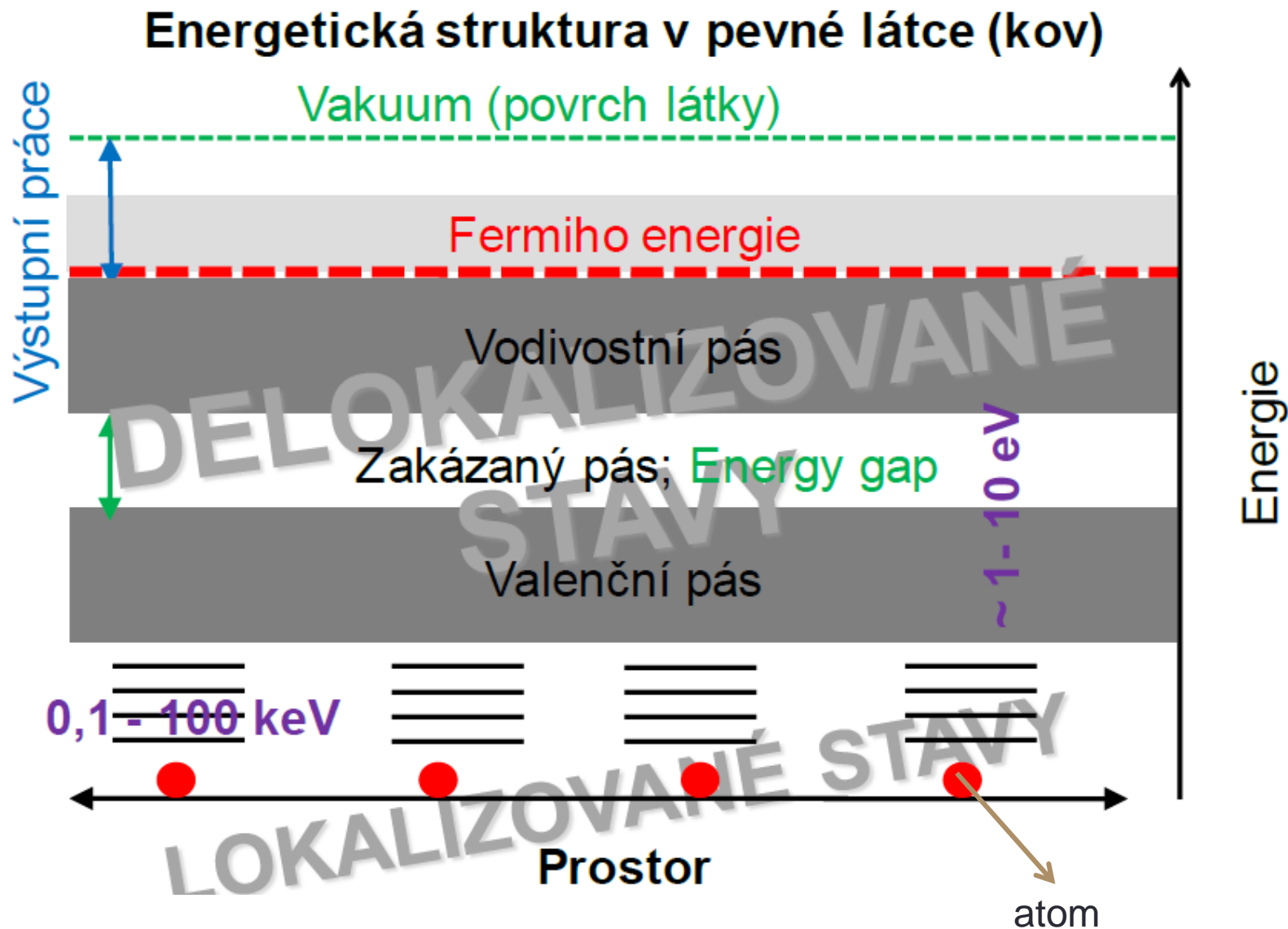


Závislost vlnové délky fotonu na jeho energii. Pro informaci jsou uvedeny energie a vlnové délky vybraných spektrálních čar

Pevná látka

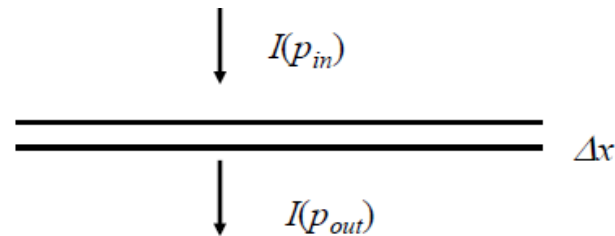
- Pevnou látku lze popsat jak v reálném prostoru jako systém atomů vibrující kolem svých rovnovážných poloh, tak v energetickém prostoru, kde energie jednotlivých entit pevné látky jsou vztaženy k energii vakua. Rovnovážné polohy atomů jsou od sebe ve vzdálenostech v řádu jednotek Ångströmů a proto elektrony používané při mikroanalýze (viz jejich vlnová délka) se chovají vzhledem ke struktuře jako bodové částice.
- To už přirozeně neplatí pro jednotlivé elektrony v atomu, jejichž vlnová délka je srovnatelná s vlnovou délkou primárních elektronů. Tyto interakce jsou ve své podstatě vždy kvantové (nebo kvazikvantové, tj. lze je popsat klasicky s kvantovými korekcemi). To ve výsledku znamená, že pohyb primárního elektronu v pevné látce můžeme popsat jako klasický mezi řadou kvantových událostí (=interakcí, srážek). Energetický pohled na pevnou látku nám dává následující obraz, kde je schematicky načrtnuta energetická struktura v pevné látce. Zatímco energie vnitřních elektronových hladin se pohybují od 0,19 keV (bór) až po 115 keV (uran), energie delokalizovaných elektronů ve valenčních a vodivostních pásech jsou v řádu pouze jednotek elektronvoltů.

Energie elektronů v pevné látce.



Účinný průřez

- Základní fyzikální veličinou popisující interakci dvou objektů (např. částic je účinný průřez) σ . Experimentálně je σ popsán následujícím experimentem. Mějme „dostatečně tenkou“ desku o tloušťce Δx , v níž se nachází „centra rozptylu“ náhodně rozmístěna s objemovou hustotou N . Na desku dopadá náhodný tok částic $I(p_{in})$ s parametry p_{in} a na průchodu detekujeme tok částic $I(p_{out})$ s parametry p_{out} , viz obr.

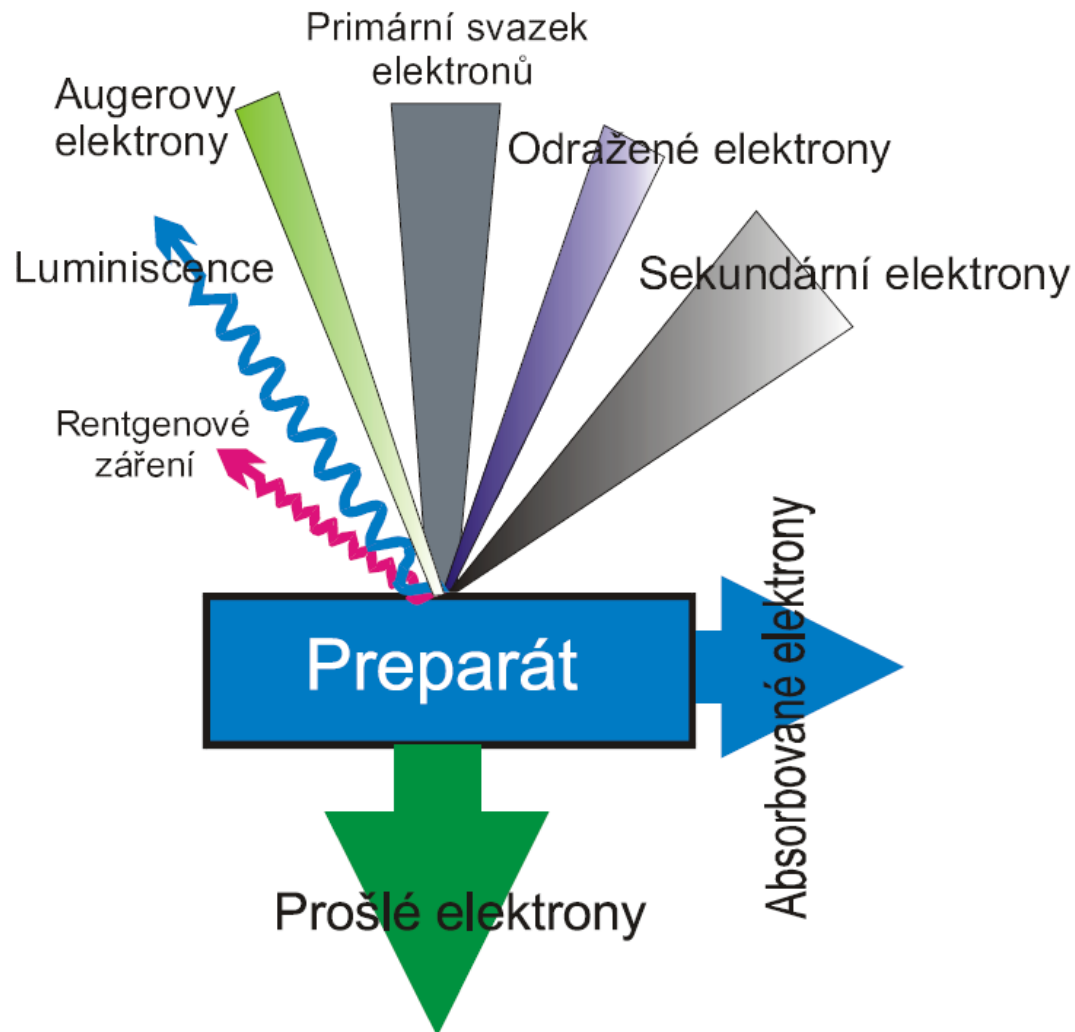


- Účinný průřez je pak definován následujícím vztahem mezi oběma toky

$$I(p_{out}) = I(p_{in}) N \sigma(p_{out}, p_{in}) \Delta x$$

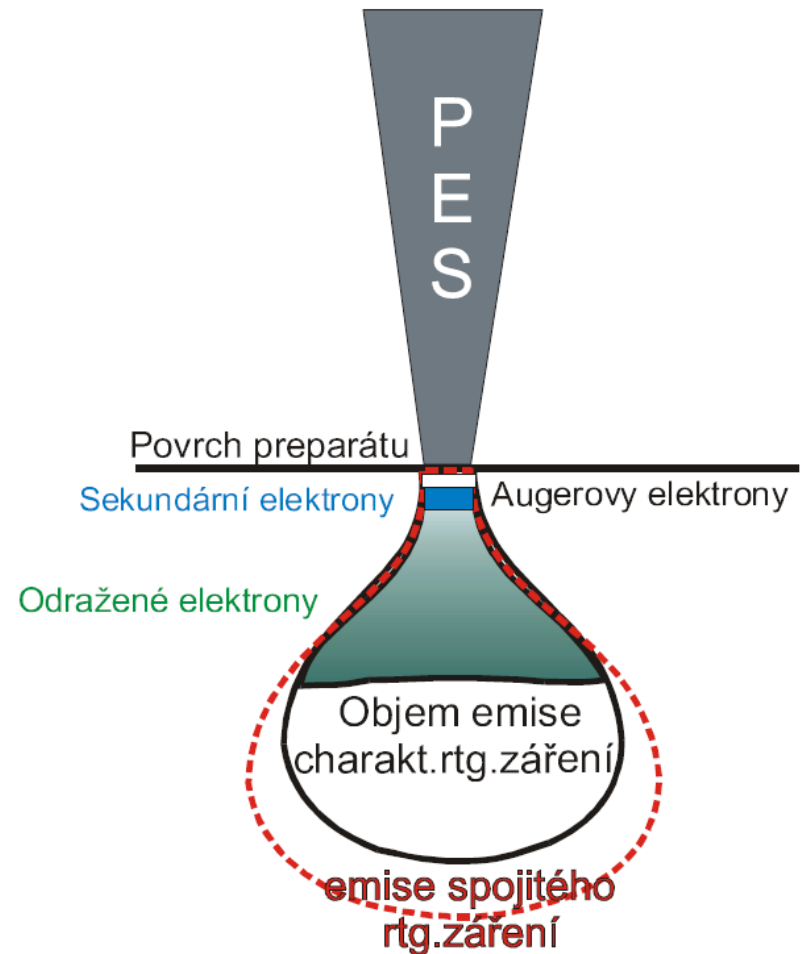
- Typickými parametry p_{in} je energie, vlnová délka; typickými parametry p_{out} je energie, úhel rozptylu, typ částice, apod.

Interakce primárního elektronového svazku s hmotou vzorku

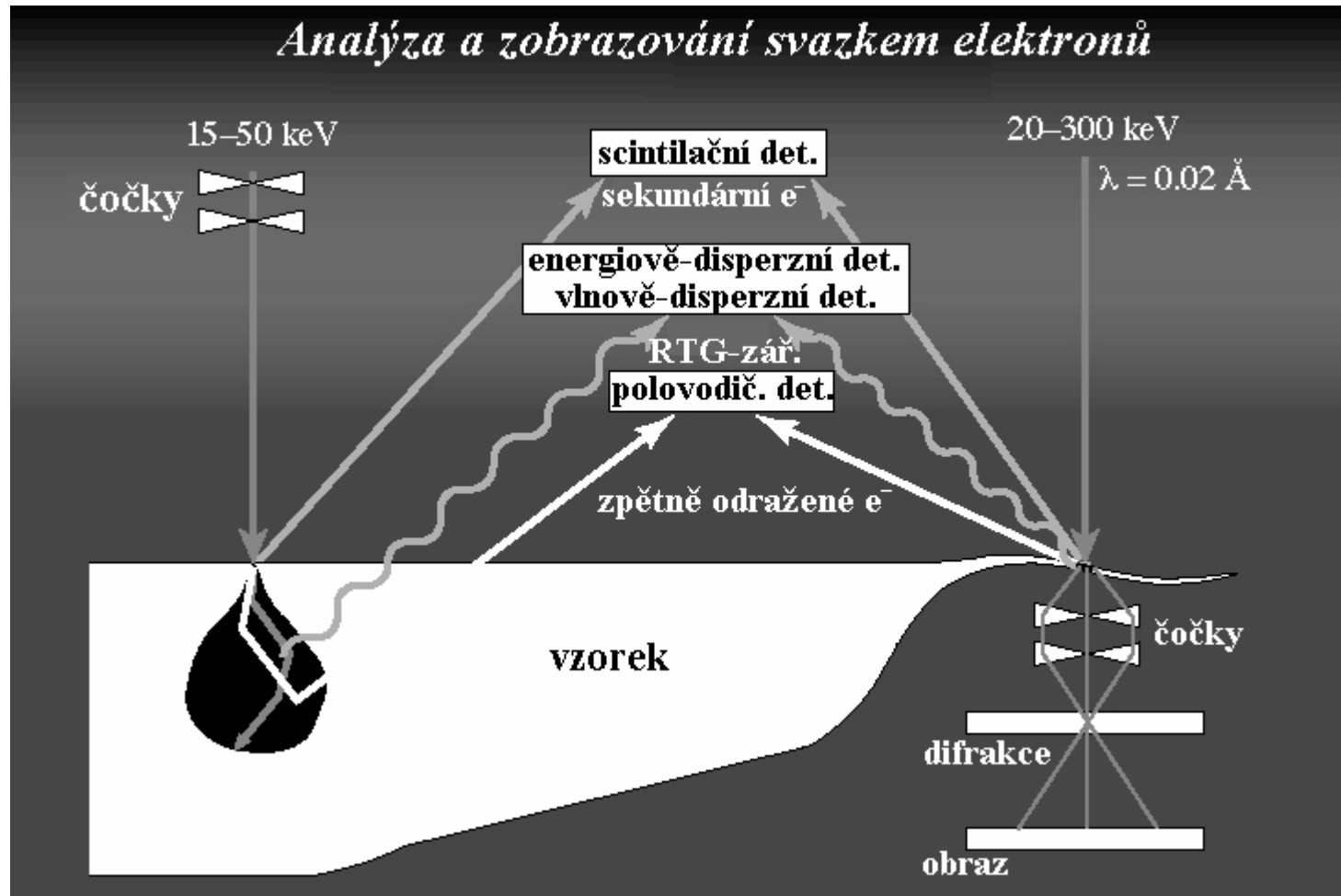


Objem interakce

- rozměr a tvar jsou funkcí lokálního chemického složení (průměrného atomového čísla), energie elektronů E_0 a úhlu, pod nímž svazek elektronů dopadá na povrch.
- Elektrony se v oblasti dopadu pohybují složitým způsobem. V důsledku srážek se mění jejich energie i směr pohybu.



Skenovací a transmisní elektronová mikroskopie



RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE – REM (Scanning Electron Microscopy – SEM)

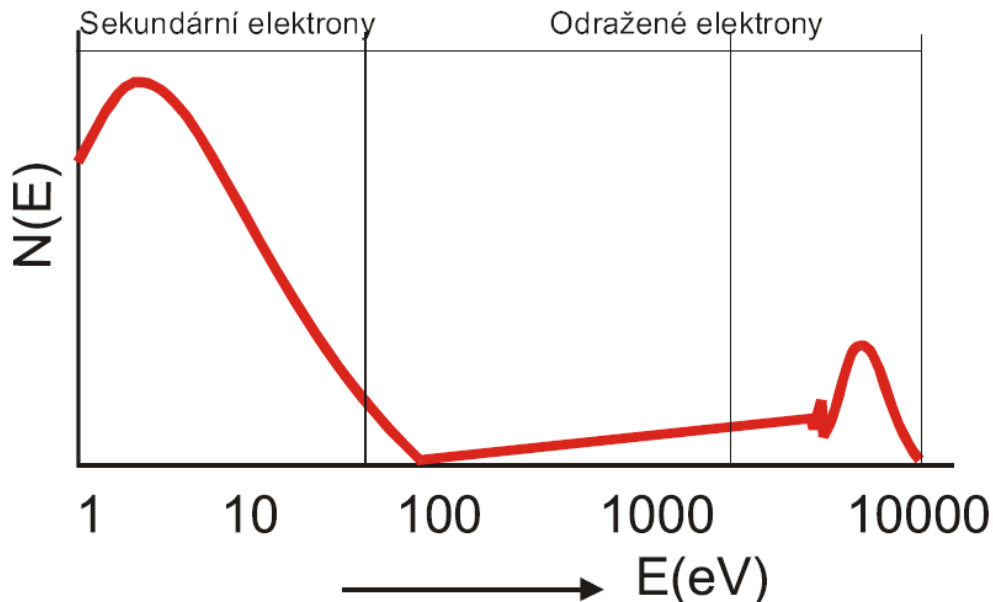
Energie elektronů v primárním elektronovém svazku 10^3 až 10^5 eV.

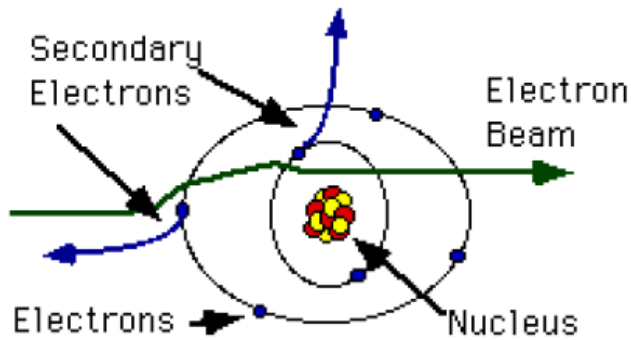
Pružný rozptyl – PE neztrácí energii po interakci s látkou

Nepružný rozptyl – PE jsou v poli atomů bržděny a jejich energie se

- předá volným elektronům (plazmonová excitace)
- krystalové mřížce (fononová excitace)
- iontům (obalová excitace)

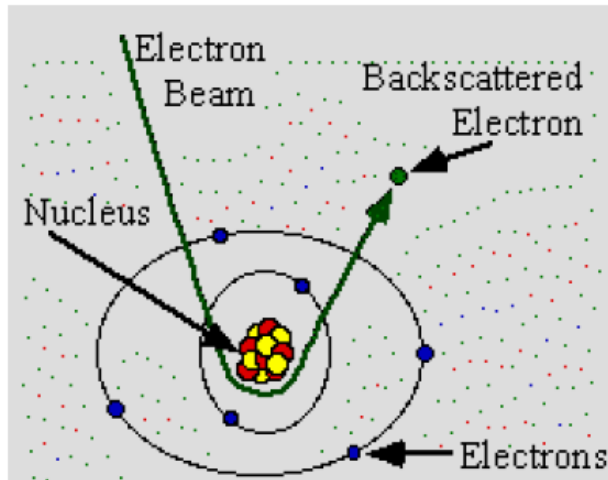
Hustota energetických stavů elektronů $N(E)$





Sekundární elektrony (SE)

primárním svazkem excitované elektrony ve vnějších slupkách. Uvolněné elektrony mají energii do 50 eV (pravé SE)



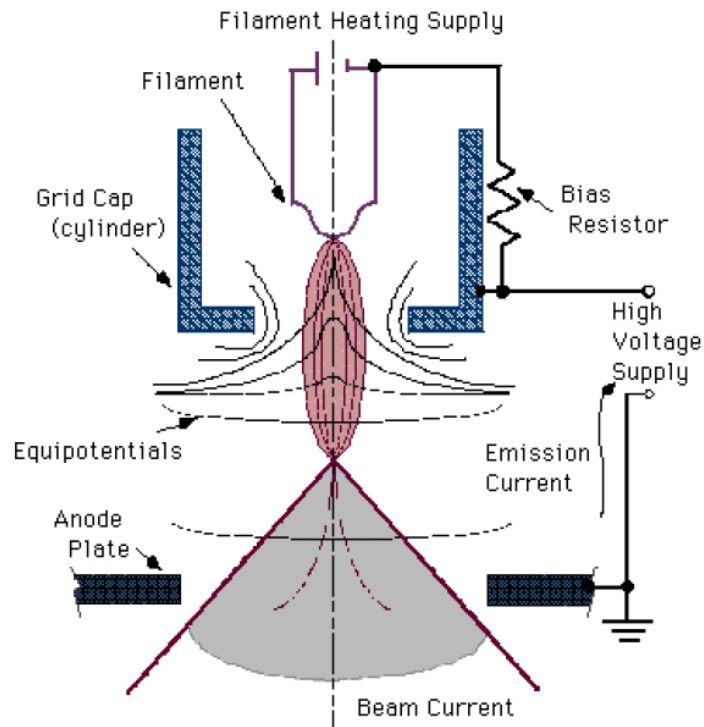
Odražené elektrony (BSE)

vrací se s energií $E = 0,8 E_0$

Augerovy elektrony (AE)

elektrony vyražené z vnitřních slupek

Zdroj elektronů



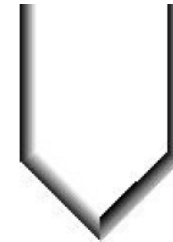
několik let

zdroj elektronů:

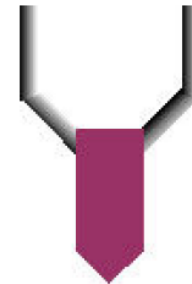
- termoemisní zdroj
přímo (nepřímo)

žhavená katoda

(2700 °C – Wolframové vlákno –
vydrží měsíc)



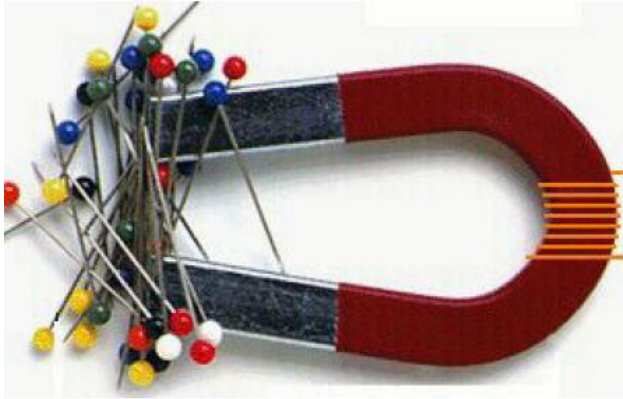
- katoda LaB₆
(2100 °C – hexaborid
lanthanu – vydrží rok)



- autoemisní
(studený) zdroj (FEG) – vydrží

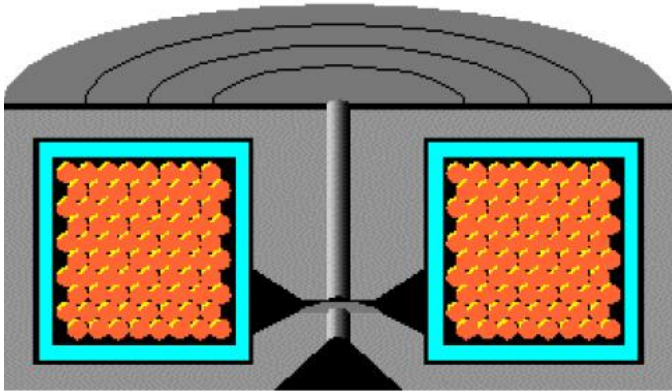
- Wehneltův válec (obklopuje katodu) – potenciál -100 V
- Křižiště (zdroj elektronů, podobně jako vlákno žárovky) s průměrem cca 50 μm
- Urychlovací napětí 100 až 300 kV (obvyklá hodnota TEM)

Elektromagnetické čočky

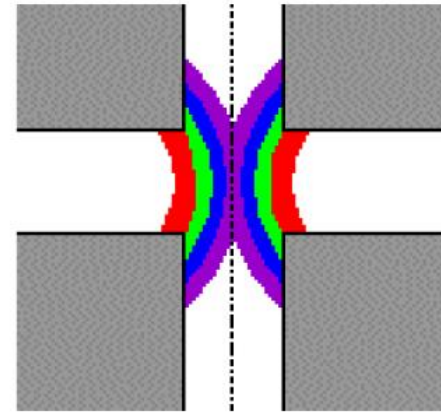


permanentní magnet ve tvaru podkovy

resp. kovová podkova s vinutím jako elektromagnet



elektromagnetická čočka
(solenoid)



průběh magnetického pole (aberace)

Elektromagnetická čočka

Pro ohniskovou vzdálenost elektromagnetické čočky přibližně platí:

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{8.m.U} \int_{z_1}^{z_2} B^2_{z_0}(z).dz$$

B_{z_0} – magnetická indukce v místě z na ose

Výhoda:

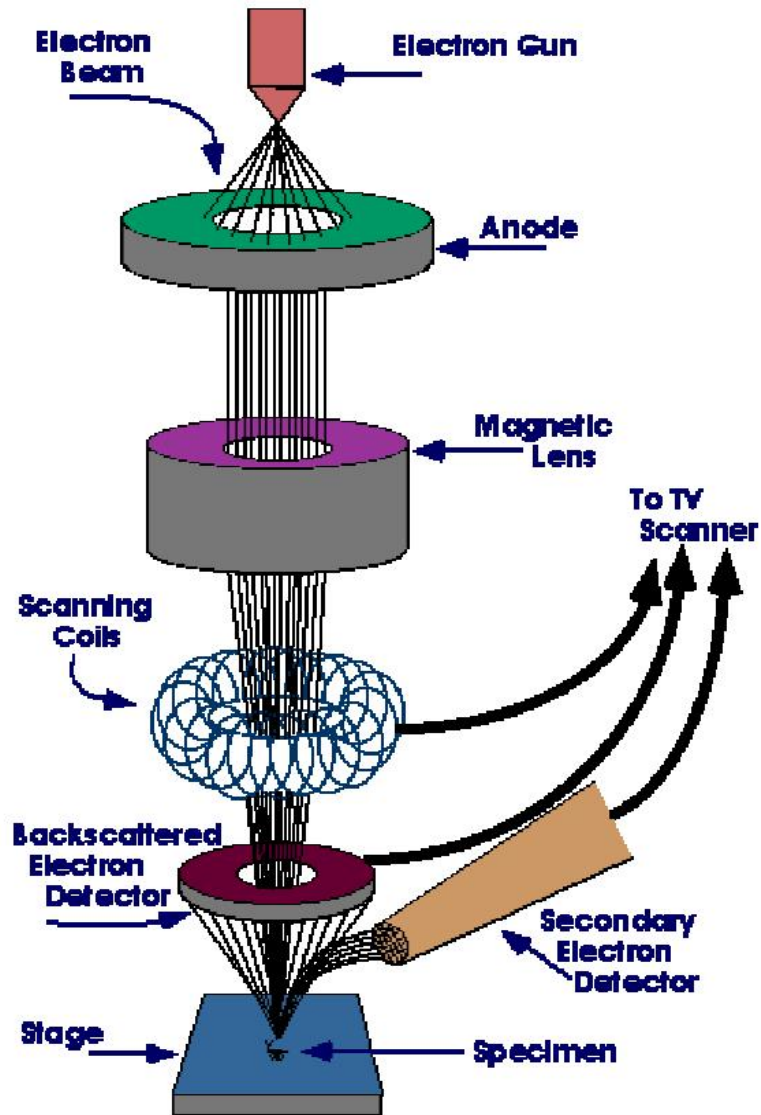
možnost měnit ohniskovou vzdálenost elmag. čočky změnou proudu ve vinutí cívky (solenoidu).

Nevýhoda:

Magnetické pole v dutině cívky (čočky) se mění (podle obrázku) a to vede k vadám zobrazení:

- sférická vada
- chromatická vada

Konstrukční provedení REM



PŘÍMO ŽHAVENÁ KATODA (W)

Typické parametry REM:

- RS 5 až 10 nm při UN 30kV
- zvětšení 5 až 200 000x
- UN volitelné od 1 do 50 kV
- Elektron-optický systém
- 2 kondenzory se spol. buzením
- 1 objektiv
- elektromagnetický stigmátor (osmipólový)
- vychylovací (rastrovací) systém
- Detektor SE a BSE

Obraz v režimu odražených elektronů (BSE)

- **Topografický kontrast** – obraz povrchových nerovností je zbaven detailů v důsledku přímočarého pohybu elektronů.
- **Materiálový kontrast** – signál odražených elektronů závisí na průměrném atomovém (protonovém) čísle Z . Pro větší Z je intenzivnější.
- **Užití**: k „mapování“ prvků ve spojení s elektronovou mikroanalýzou.



Obraz v režimu BSE
slitina Al-Cu

Al ($Z = 13$) – tmavší oblasti
Cu ($Z = 29$) – světlejší
oblasti

Magnetický kontrast

- Možnost pozorovat kontrast na doménových stěnách kubických a jednoosých feromagnetik
- Účinek Lorentzovy síly vyvolané magnetickým polem uvnitř domén (elektrony stočené dovnitř vzorku x elektrony usměrněné k povrchu)



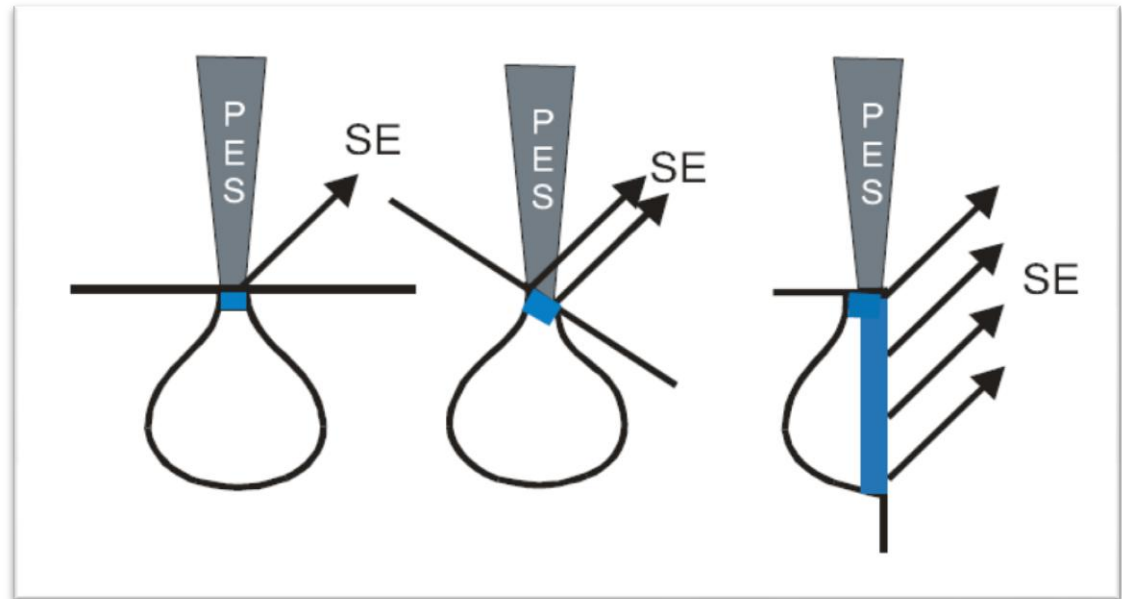
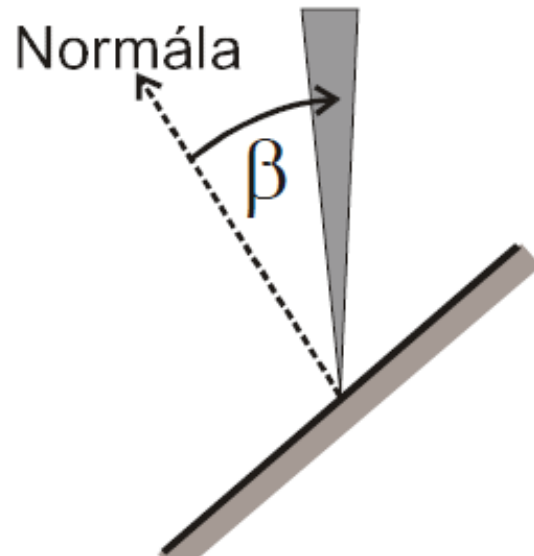
Magnetické domény v kobaltu

Obraz vytvořený sekundárními elektrony (SE)

- SE – energie do 50 eV, emise z povrchové vrstvy o tloušťce do 50 nm. Detekovány jsou SE generované primárními elektrony (tzv. pravé SE) i nízkoenergetické SE generované odraženými elektrony.
- Dráhu SE je možné upravit účinkem elektrického pole.

Topografický kontrast v režimu SE

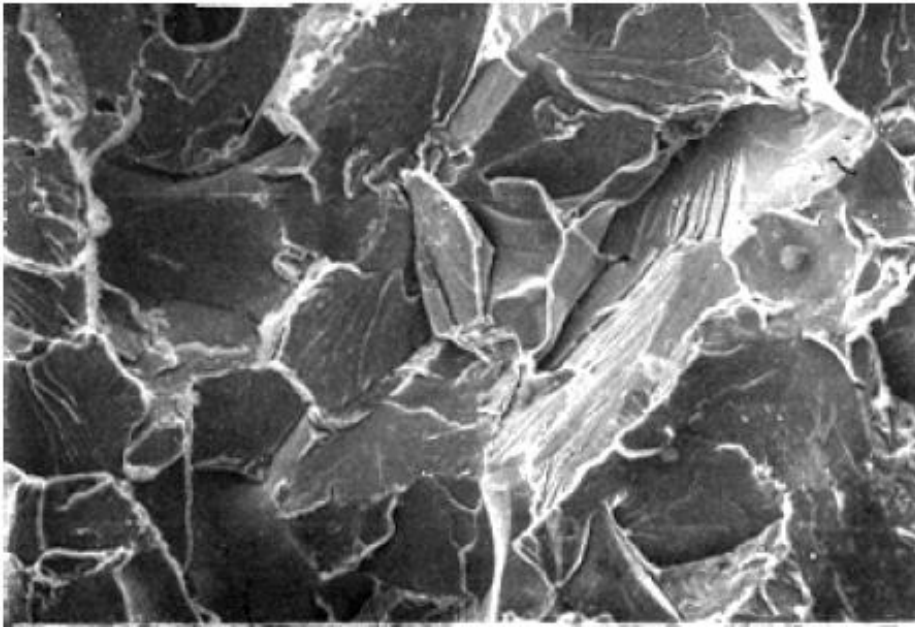
Emise SE je citlivá na úhel dopadu PES



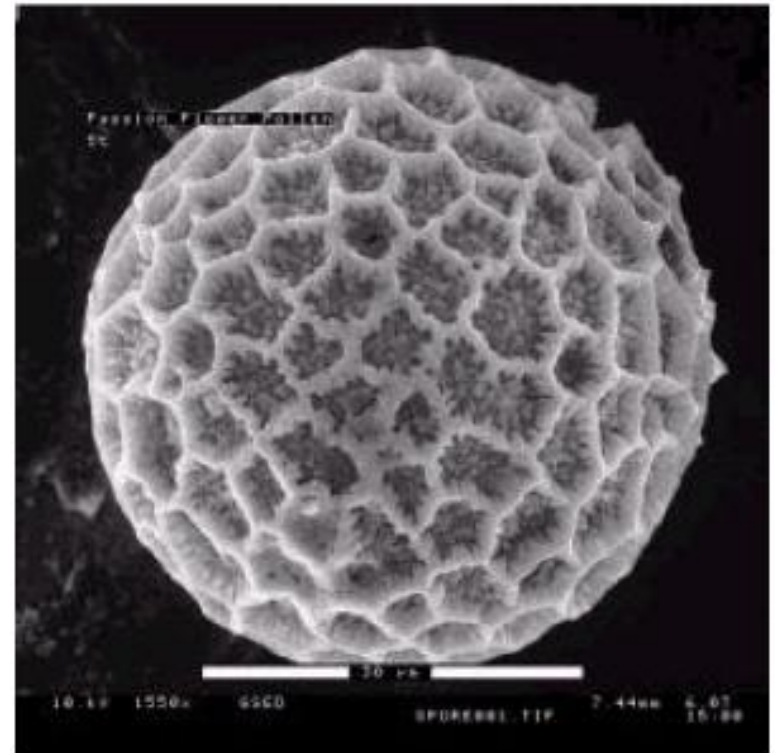
závislost β (náklonu) na emisi SE

Výtěžek emise $\delta = \frac{\textit{konst.}}{\cos \beta}$

Topografický kontrast v režimu SE



vliv sklonu lomových ploch na
emisi sekundárních elektronů

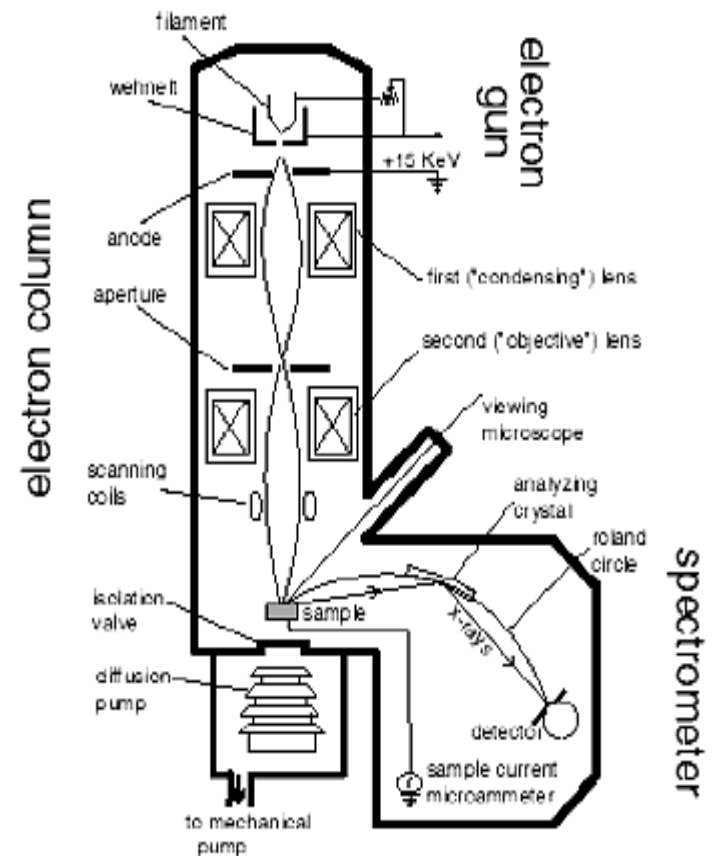
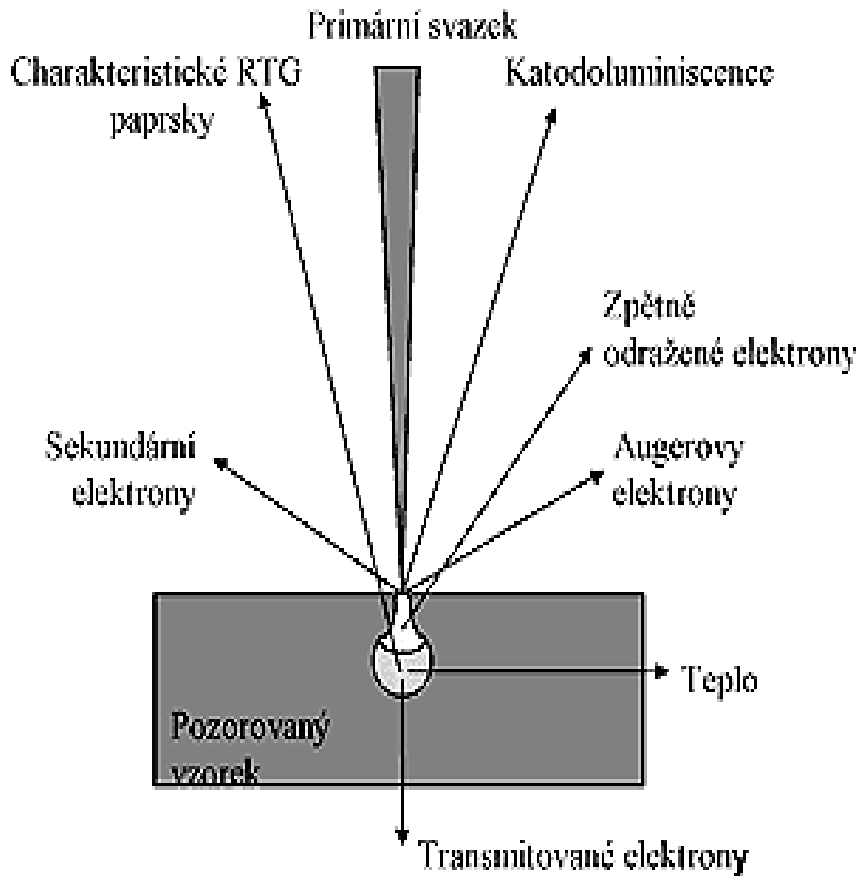


zrnko pylu

Elektronová mikroanalýza - EMA

- EMA – zahrnuje dva způsoby jak získat informaci o složení a struktuře vzorku prostřednictvím rtg. záření:
 - WDS (Wavelength Dispersive Spectrometr) – rozklad záření podle vlnových délek.
 - EDS (Energy Dispersive Spectrometer) – rozklad podle energie rtg. záření.
- WDS – úzké svazky rtg. paprsků dopadají na krystalový detektor a jejich λ (energie) je dána Braggovým vztahem (při známém d)
- EDS – vyhodnocuje celé spektrum rtg. záření emitovaného ze vzorku. Detektor EDS je pevnolátkový (podle energie rtg. záření generuje dvojice elektron-díra). Signál z detektoru je veden do multikanálového analyzátoru

Elektronová mikrosonda



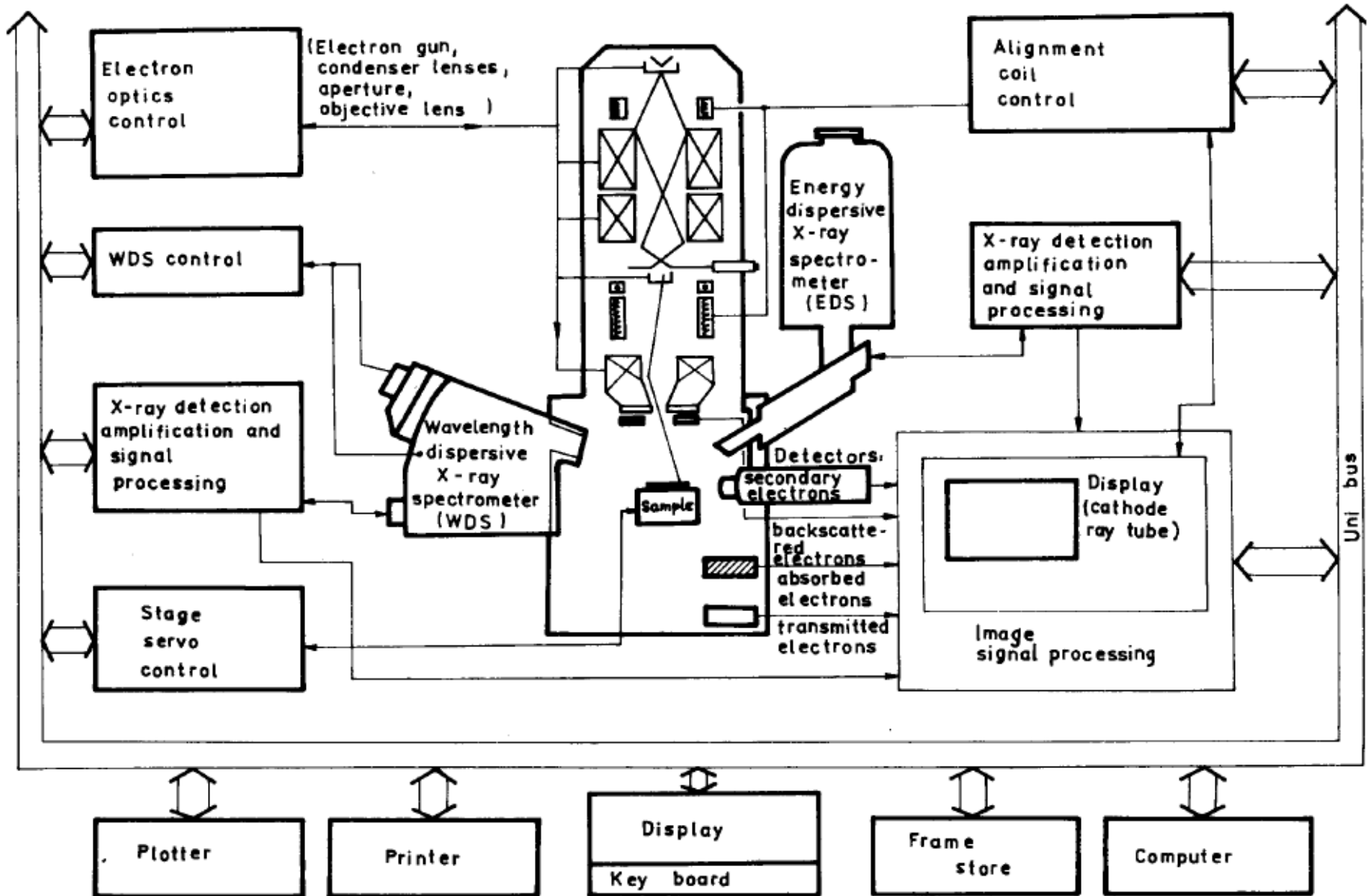
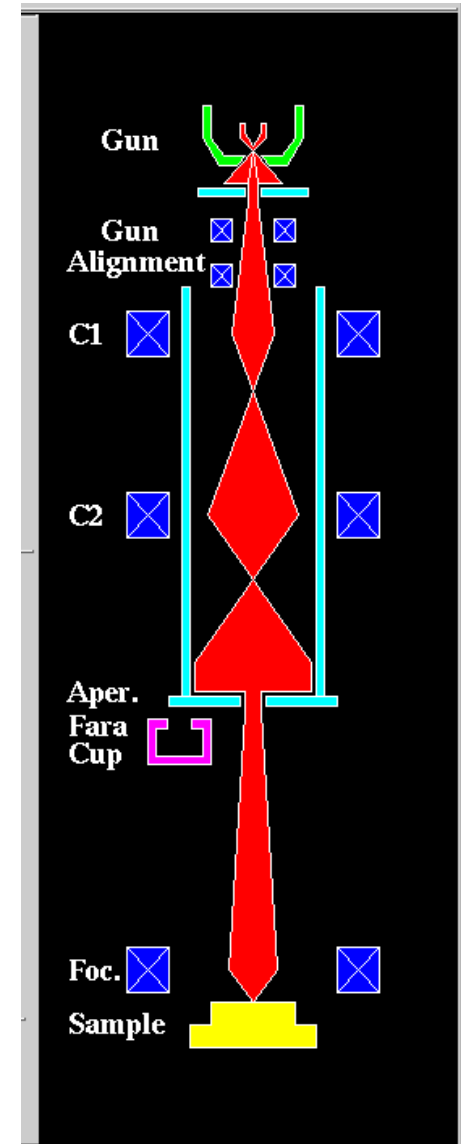
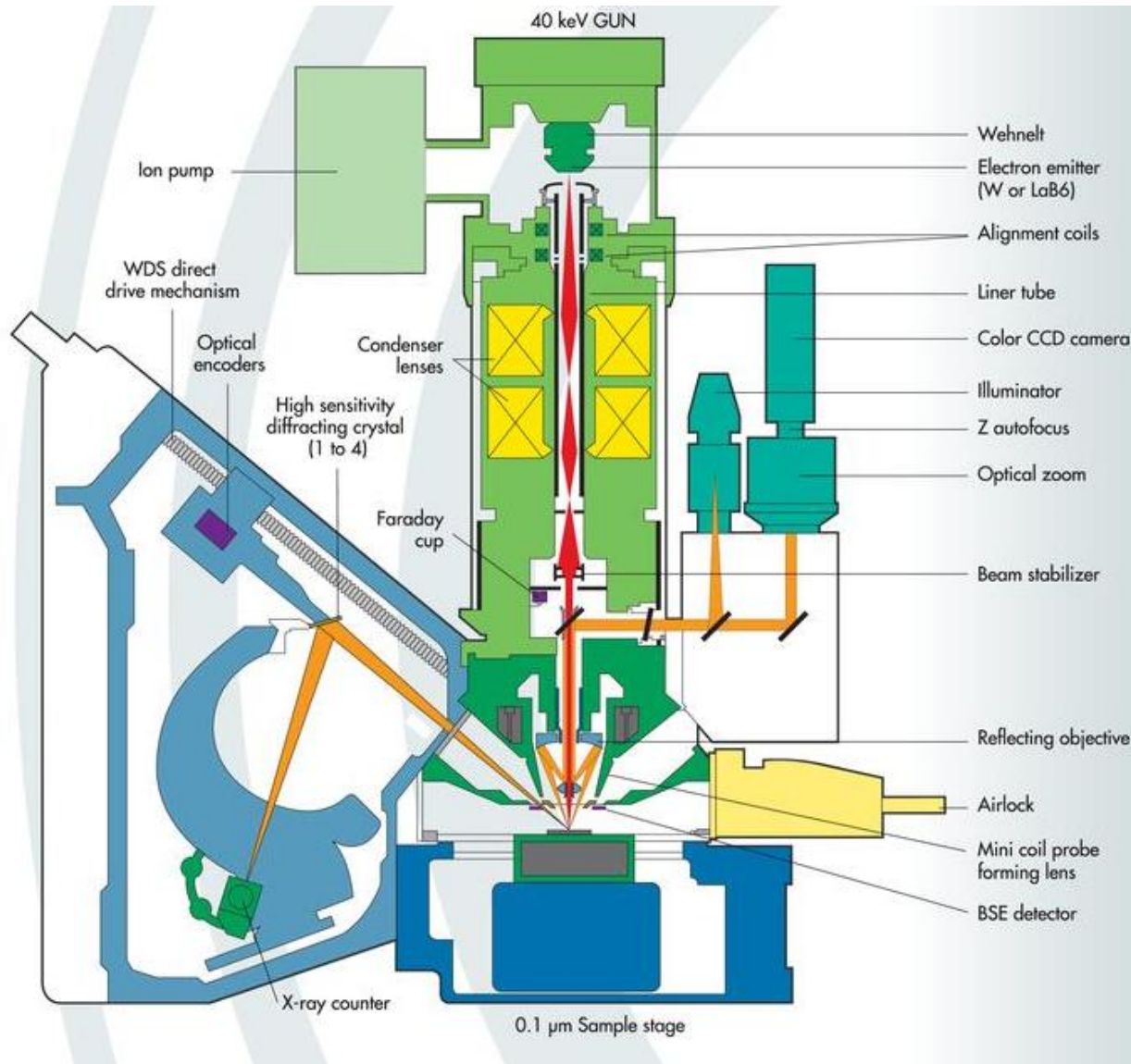


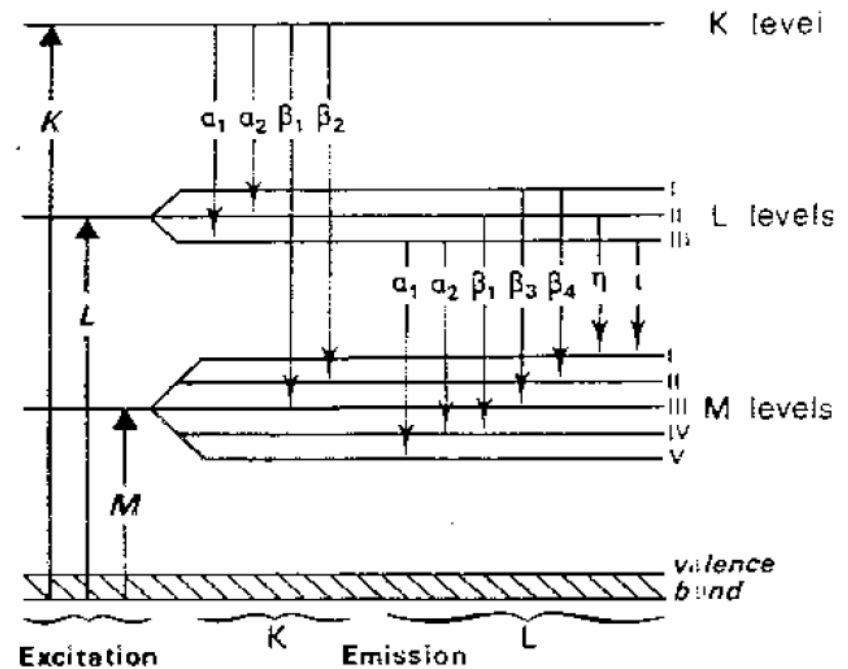
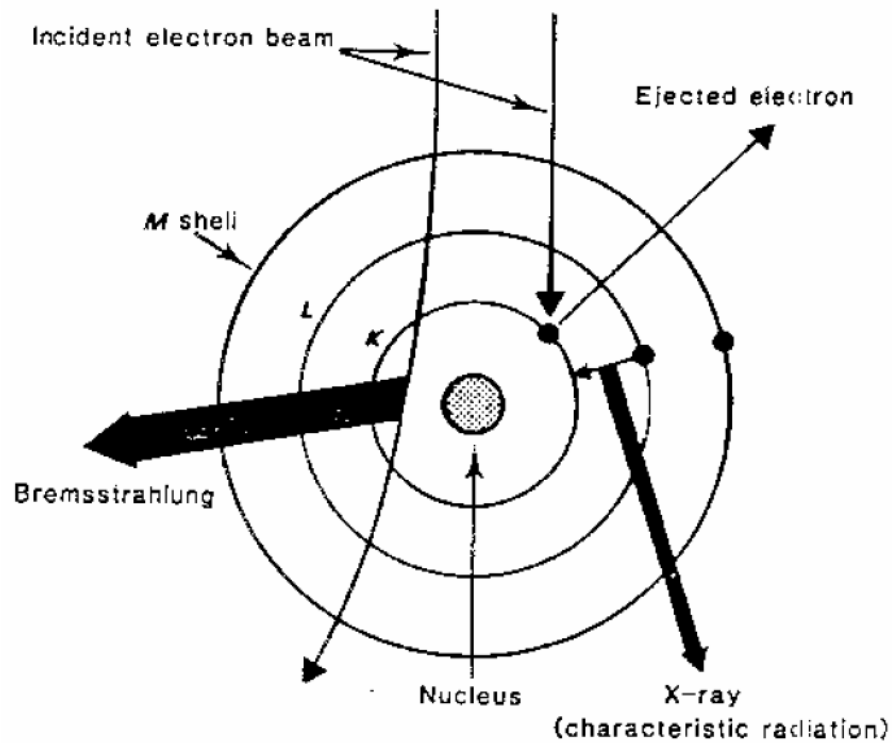
Schéma přístroje Cameca SX 100



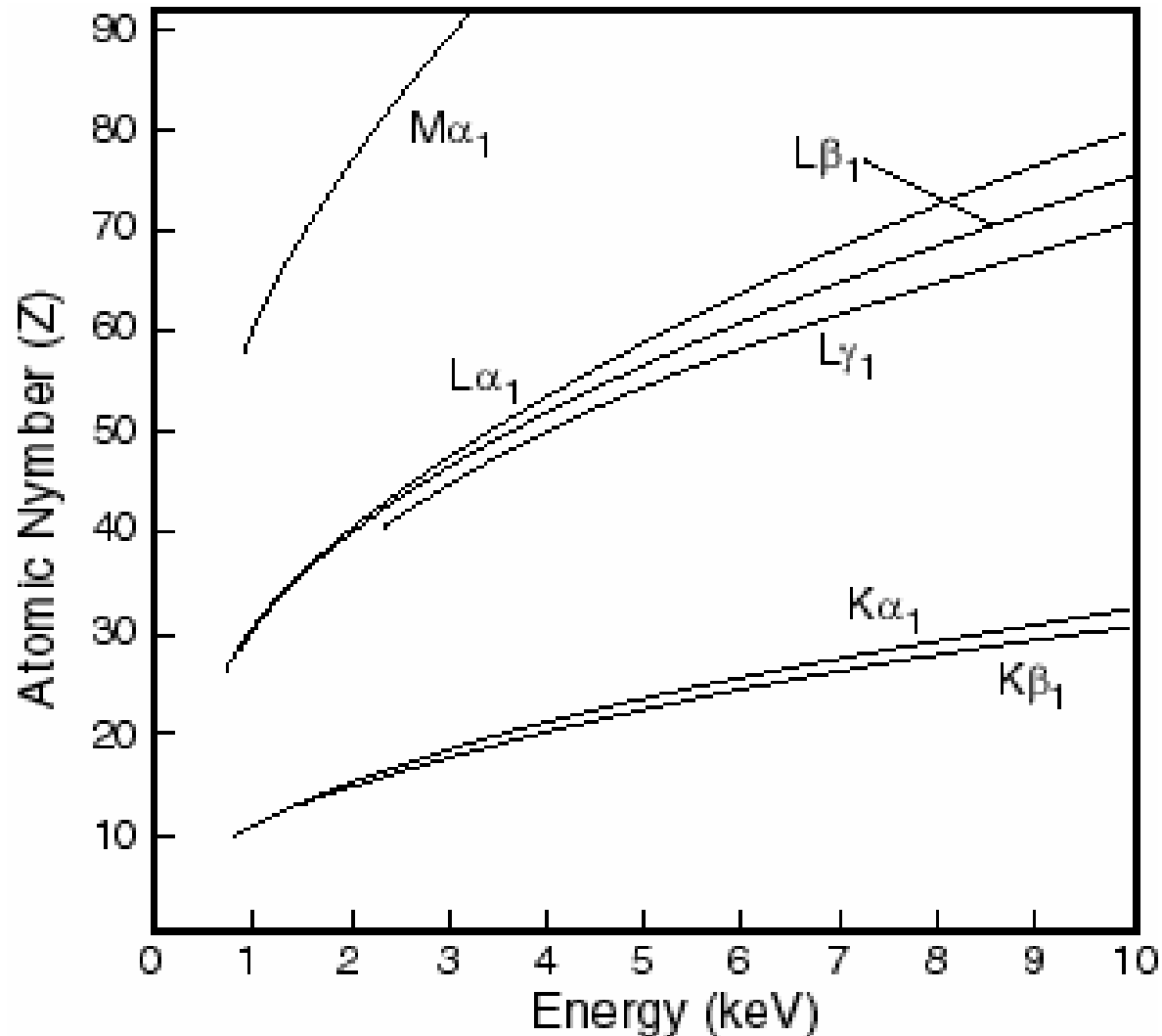
Elektronová mikrosonda



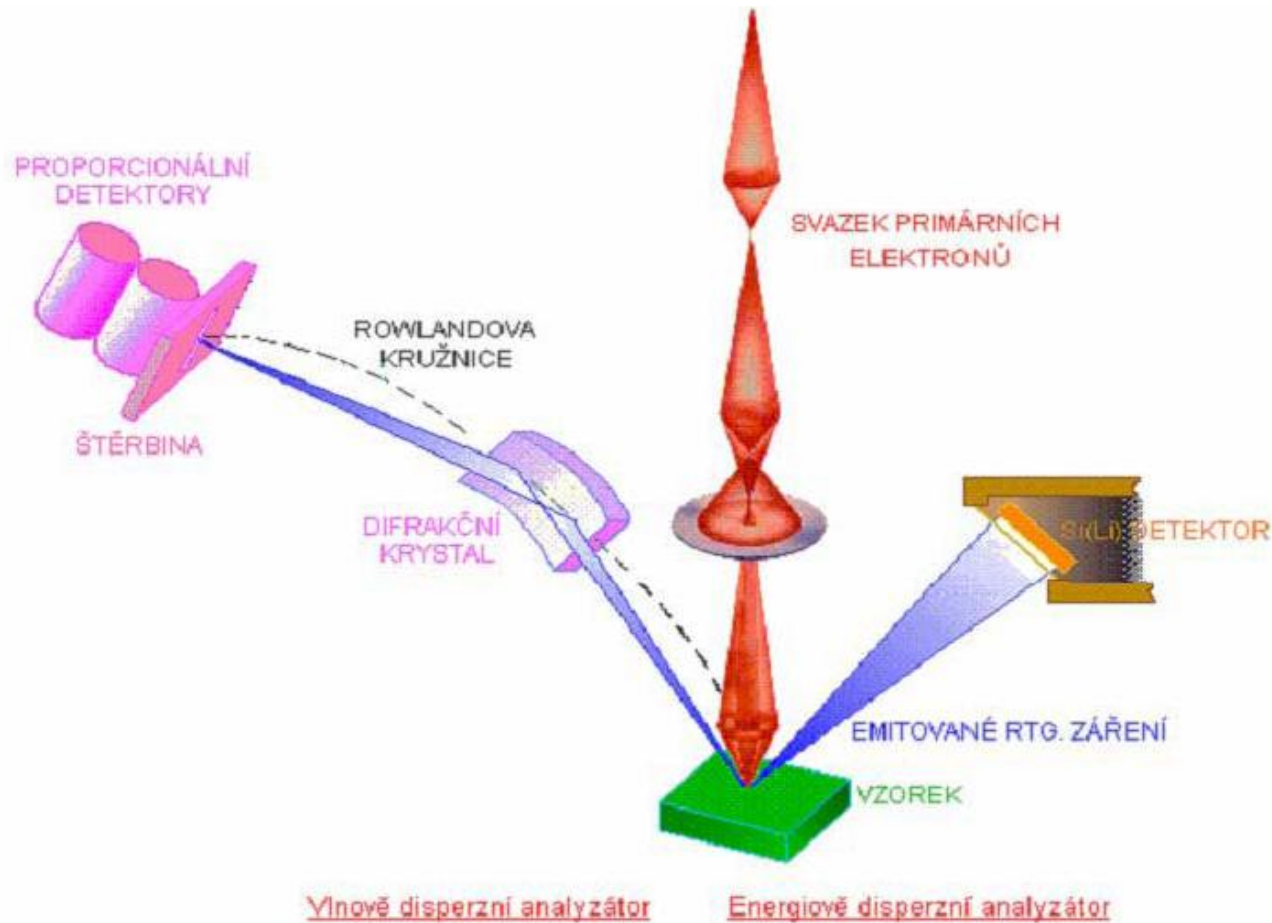
Vznik charakteristického záření



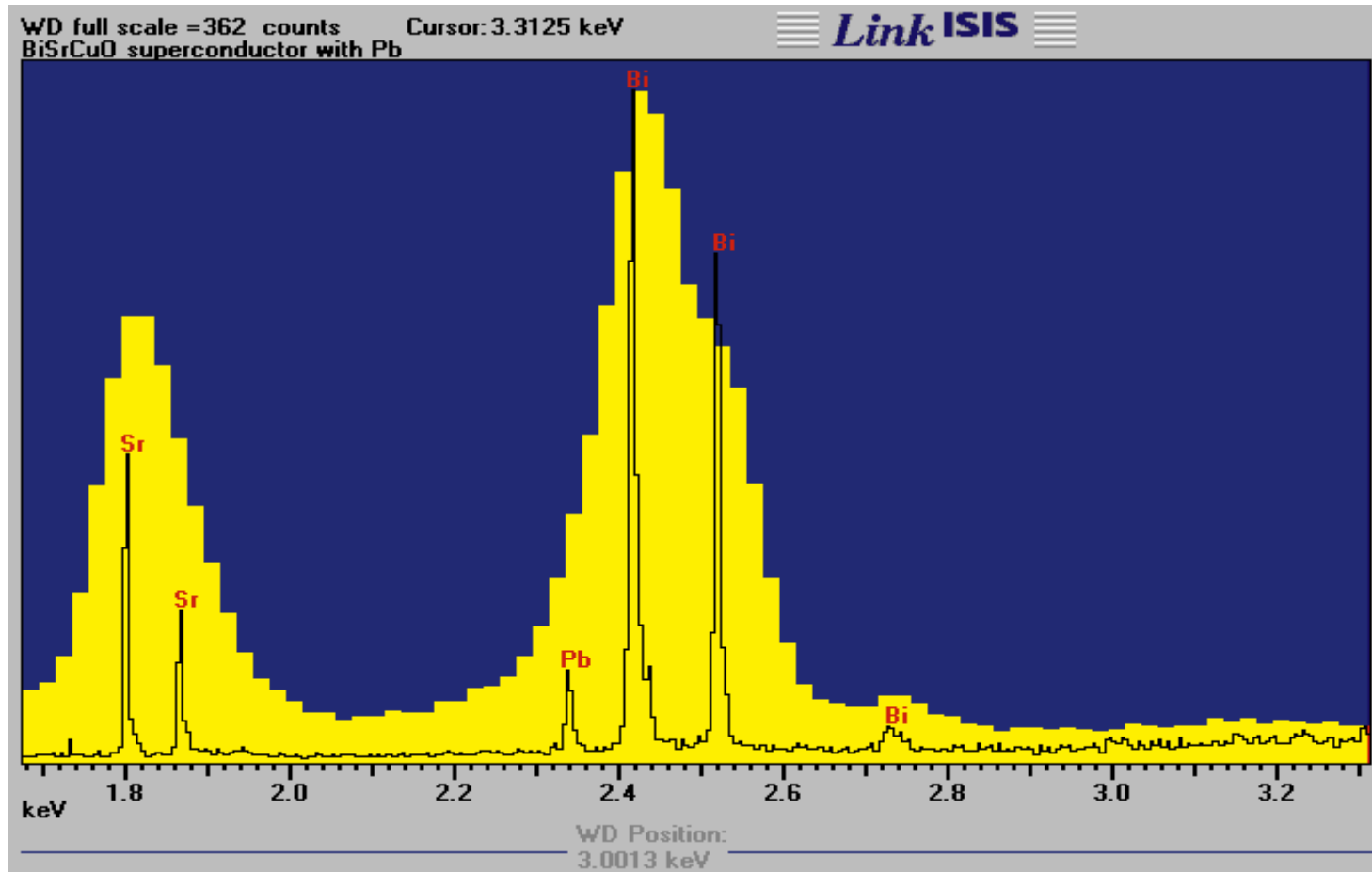
Závislost energie emitovaného RTG-záření na protonovém čísle prvku



Elektronová mikroanalýza – dvě možnosti detekce RTG záření



Rozdíl mezi ED a WD spektrem



ED: načteno najednou, horší rozlišení – typicky 150 eV (větší šířka píků), nižší poměr signál/šum (->vyšší meze detekce –cca 0,1 %)

WD: načítání mnohem pomalejší, lepší rozlišení – typicky 5 eV (píky užší), vyšší poměr signál/šum (->nižší meze detekce – od 50 ppm u Fe po 0,X% u B)

Energiově disperzní analýza rtg záření

Energiově disperzní analyzátor rtg. záření



Technické parametry

Typ detektoru

polovodičový Si-Li detektor, chlazený kapalným dusíkem, systém PENTAFET

Vstupní četnost (pro lineární detekci)

max. 50 000 pulsů/sec.

Spektrální rozlišovací schopnost

138 eV (měřená na $K\alpha$ -čáře Mn)

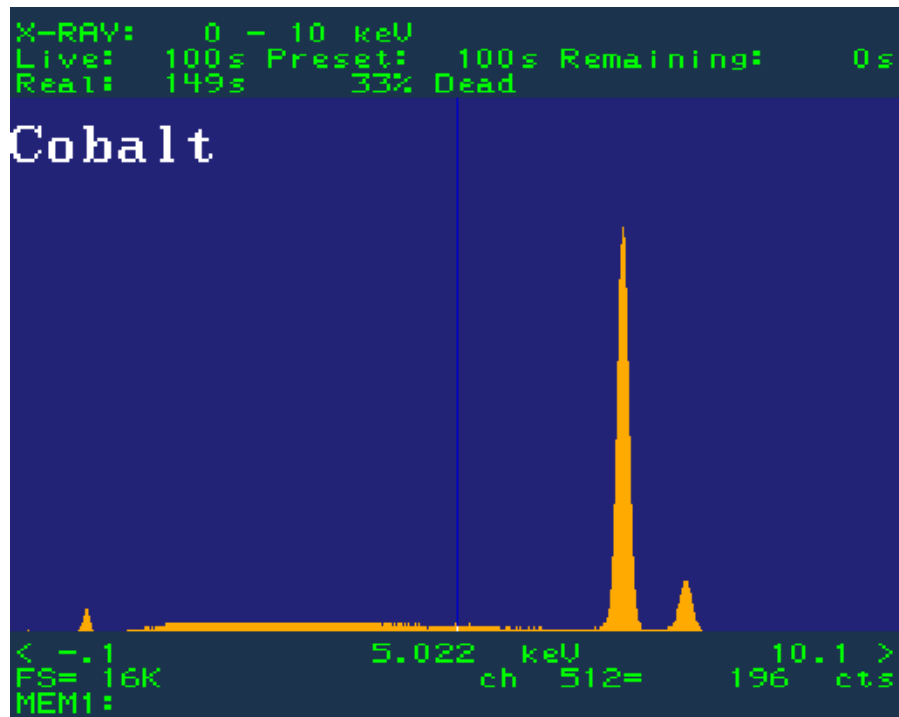
Rozsah analyzovaných prvků

od sodíku po uran

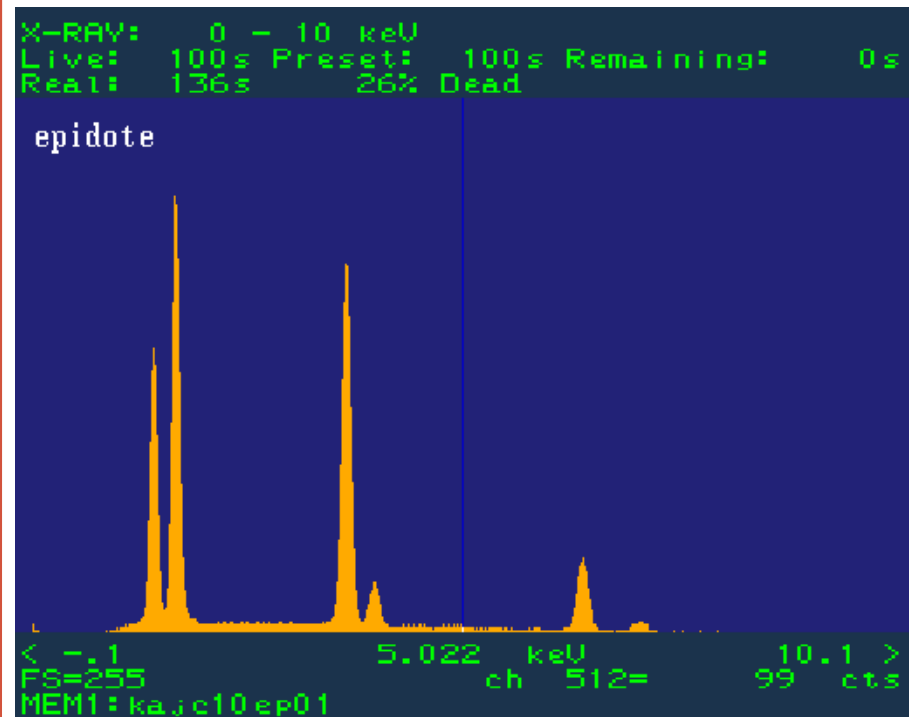
... ..

EDS spektra

Sledování proudu pomocí Co standardu



Spektrum minerálu (epidot)

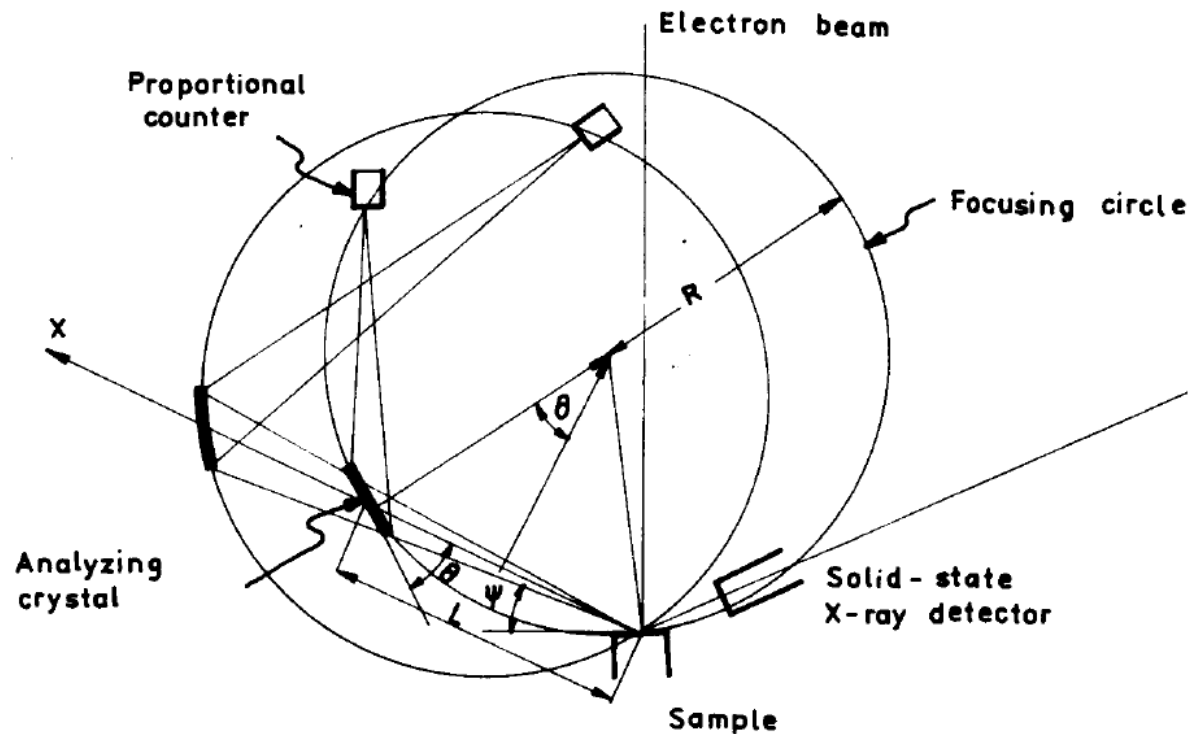


Obtíže detekce rtg. záření v EDS

- **nastavení geometrie** – uspořádání detektoru a vzorku (možnost z – posuvu a náklonu)
- **artefakty při nabírání spektra** – nadměrná mrtvá doba detektoru, překrývání píků, „únikové píky“ - rtg. záření vyrazí v detektoru (Si) elektrony z hladiny K, jejichž energie redukuje měřenou energii (energie absorpční hrany Si = 1,84 keV; skutečná energie píku Fe K α = 6,40 keV; naměřená energie Fe K α = 4,56 keV).
- **Překrytí píků** – spektrální rozlišení EDS je definováno hodnotou FWHM píku Mn K α \cong 150 eV. Proto rozlišení některých píků je slabé. Př: Mn K β je blízko Fe K α .
- **Nadměrná mrtvá doba** – těsná vzdálenost detektoru a vzorku a vyšší energie svazku mohou vést k zahlcení detektoru, případně k posuvu píků.

Vlnově disperzní spektrometrie (Wavelength Dispersive Spectrometry – WDS)

Metoda určená k přesnému určení chemického složení mikroobjemů (μm^3)

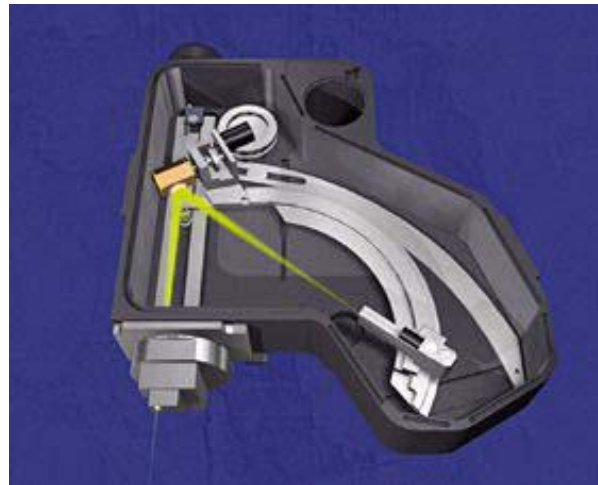
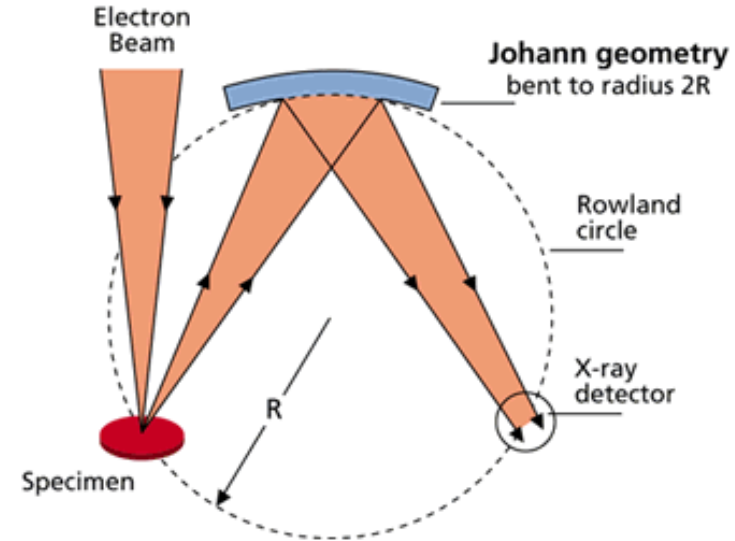
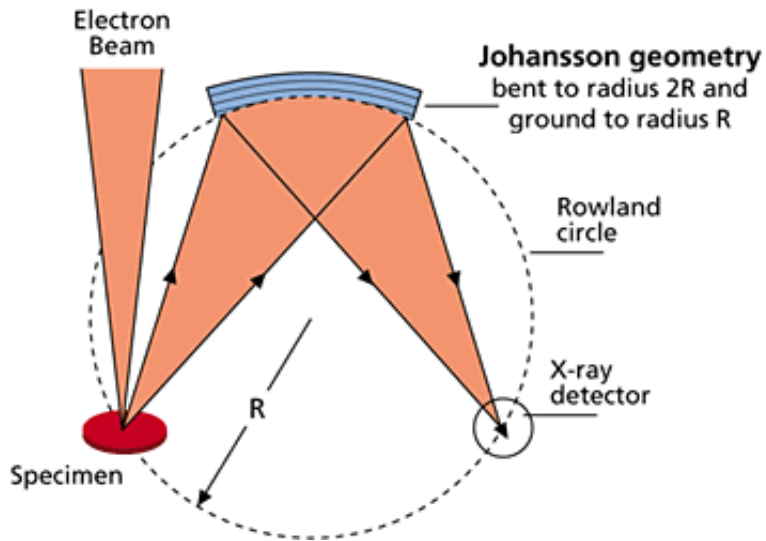


Princip detekce charakteristického rtg. záření u WDS

Použití krystalových (WD) spektrometrů

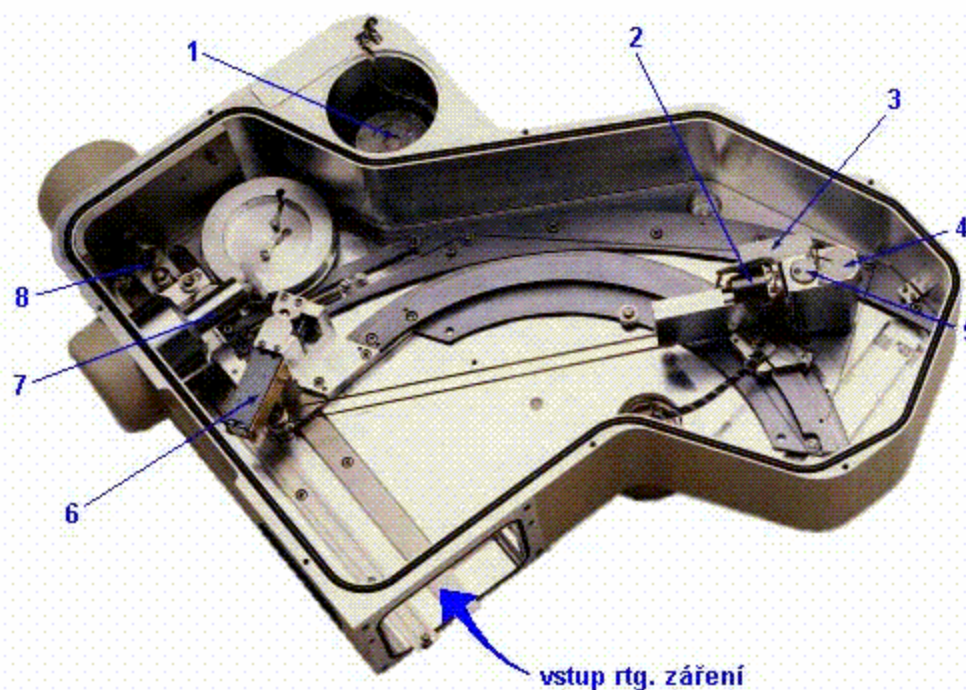
- krystalové spektrometry mají díky použití monochromátorů podstatně vyšší spektrální rozlišení, FWHM se pohybuje v řádu 10^{-3} , jejich účinnost je však podstatně nižší než energiově disperzních (ED) spektrometrů zejména pro k nízkou odrazivost krystalů.
- mechanická konstrukce je složitější, musí zajistit přesný pohyb krystalu a detektoru. Podíváme-li se na obrázek spektrometru, můžeme si představit, že krystal je pevně přilepen na Rowlandovu kružnici a zdroj a detektor se po ní pohybují symetricky. Zdroj záření je však v mikroanalyzátoru nebo rastrovacím mikroskopu pevně fixován, takže celý spektrometr se při změně úhlů dopadu musí otáčet kolem zdroje. K tomu přistupuje požadavek, aby se všechny vlnové délky snímaly pod stejným úhlem, což konstrukci dále komplikuje. Takový spektrometr se nazývá *lineární*. Většinou se při konstrukci mikroskopů musí s touto okolností počítat. Poloha spektrometru pro dva různé úhly je na obrázku.

Chod paprsku ve WD spektrometru



Vlnově disperzní analyzátor rtg záření

Vlnově disperzní analyzátor rtg. záření OIMAG WDX - 400



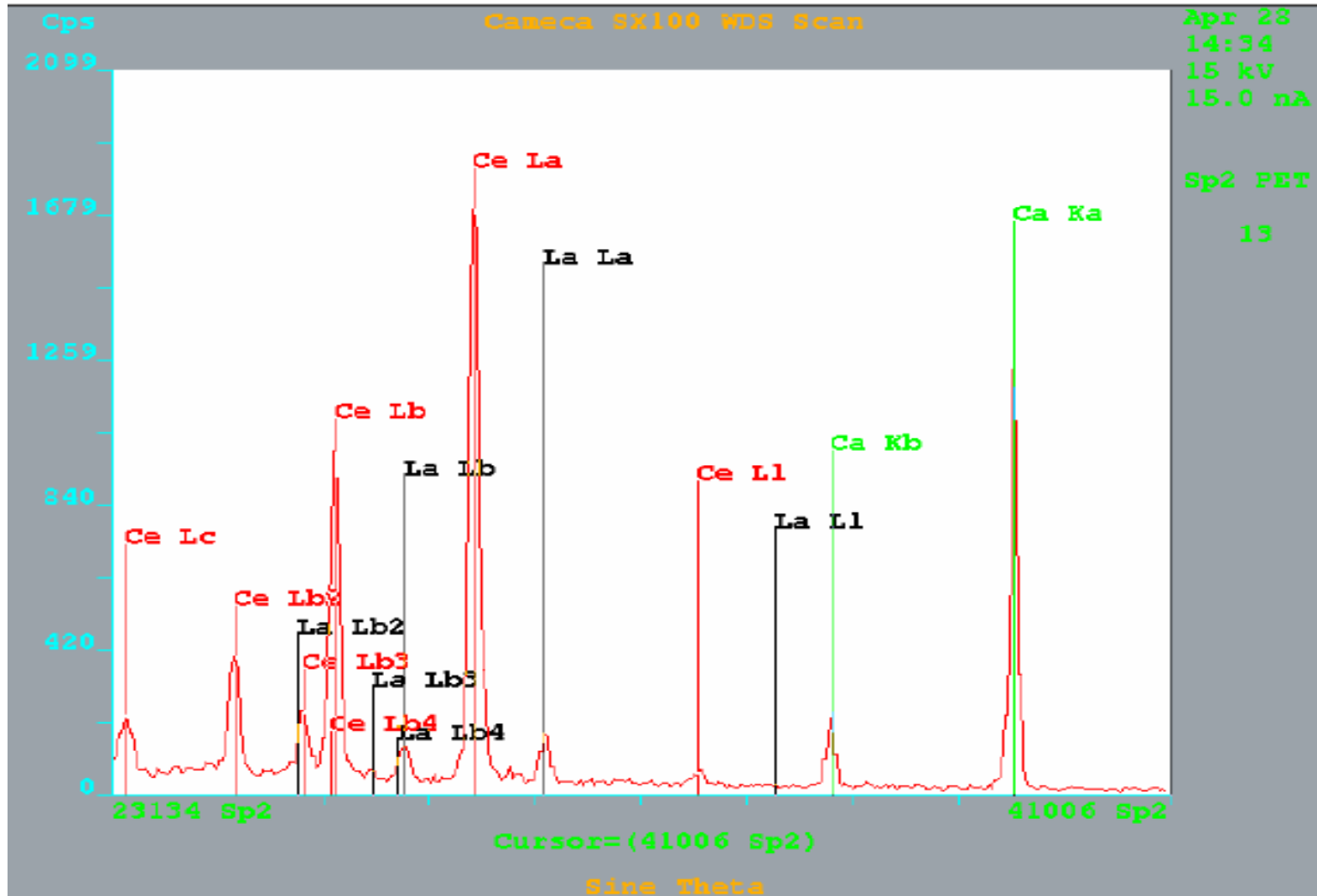
Technické parametry

Typ	<u>plně fokusační - čtyřkrystalový</u>
Uspořádání	Johan - Johansson
Difrakční krystaly	LiF, PET, TAP, LOD
Detektory	zatavený a průtok. proporcionální
Rozsah analyz. prvků	<u>od bóru po uran</u>

Popis spektrometru

1 motor pohonu spektrometru	2 ovládání šířky štěrbin	3 předzesilovač	4 zatavený proporcionální detektor
5 průtokový proporcionální detektor	6 difrakční krystaly	7 mechanika výměny krystalu	8 ovládání pozice štěrbin

WDS spektrum –parisit $(\text{Ce, La})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$



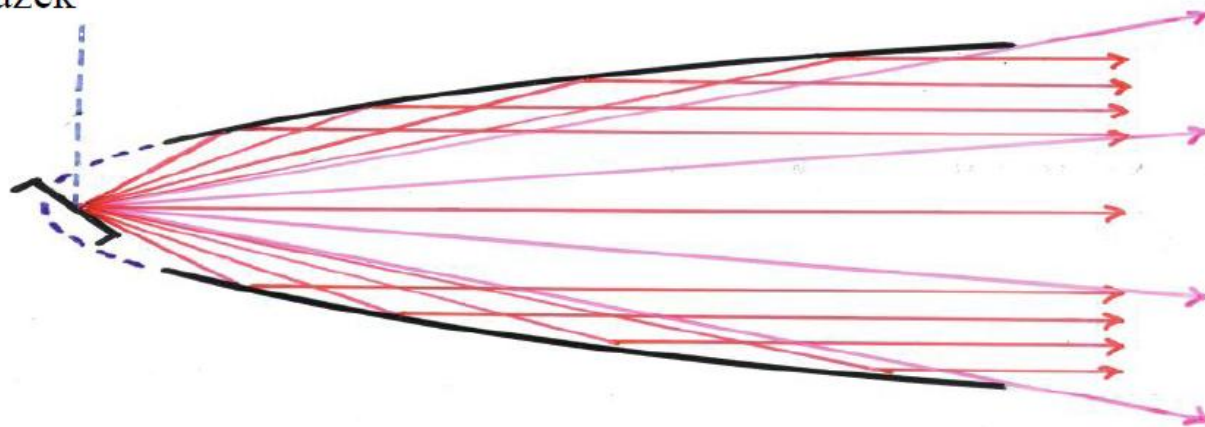
Další typy WD spektrometrů

- složité krystalové (WD) spektrometry není jednoduché připojit k mikroskopům, u nichž se s touto možností při konstrukci nepočítalo. Protože ale jejich použití je někdy nezbytné (zejména při analýze těžkých prvků, které emitují velké množství rtg. čar a např. v případě vzácných zemin se často překrývají), byly vyvinuty spektrometry využívající rtg. zrcadla nebo kapiláry. V obou případech se využívá totálního odrazu při přechodu rtg. záření z vakua (nebo vzduchu) do hmotnějšího prostředí kdy index lomu je menší než 1 (ale o velmi málo). Úhly dopadu pak musejí být velmi malé, kolem $0,5^\circ$ - 5° .

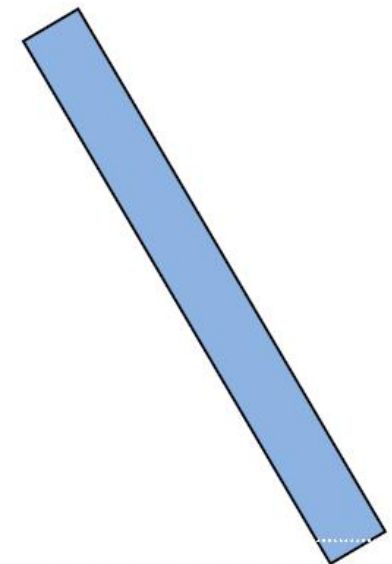
Zrcadlový WD spektrometr

- Rtg. zrcadla mají tvar rotačních paraboloidů, v jejichž ohnisku je umístěn zdroj záření. Paraboloidy jsou velmi protáhlé kvůli malému úhlu dopadu, takže mají tvar protáhlé trubičky o průměru cca 2 cm. Aby mohly snímat záření ve větším rozsahu vlnových délek (používají se zejména pro záření prvků od B do Si), vkládají se až tři paraboloidy do sebe. Divergentní svazek rtg. paprsků je parabolickým zrcadlem koncentrován do paralelního svazku, takže jako monochromátor slouží rovinný krystal.

elektronový
svazek



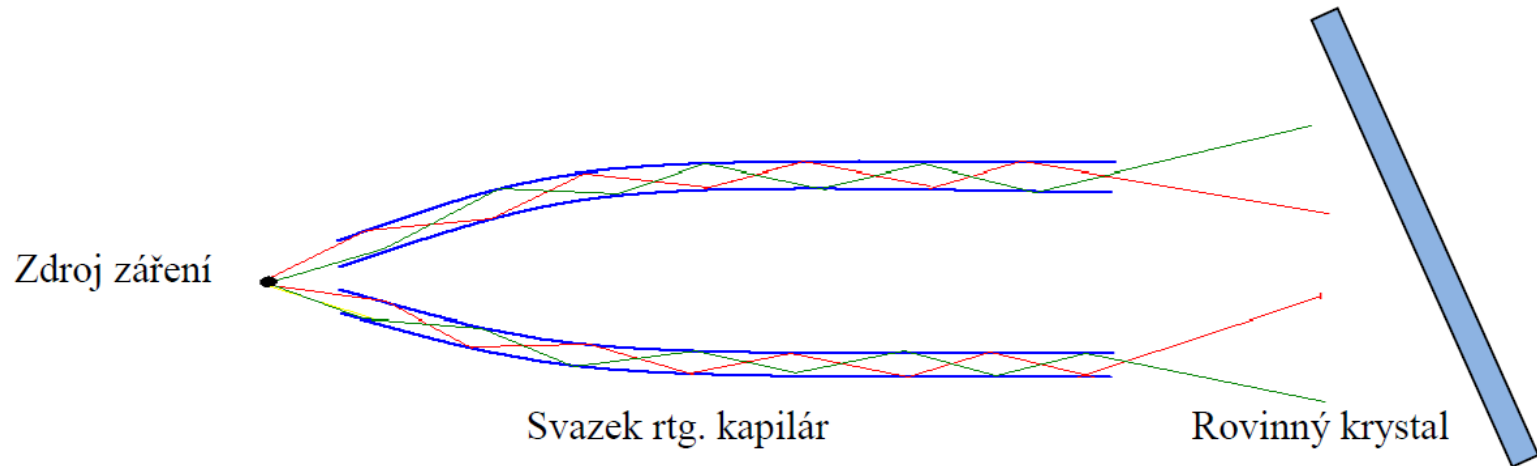
Parabolické rtg. zrcadlo.



rovinný krystal

Kapilární optika WD spektrometru

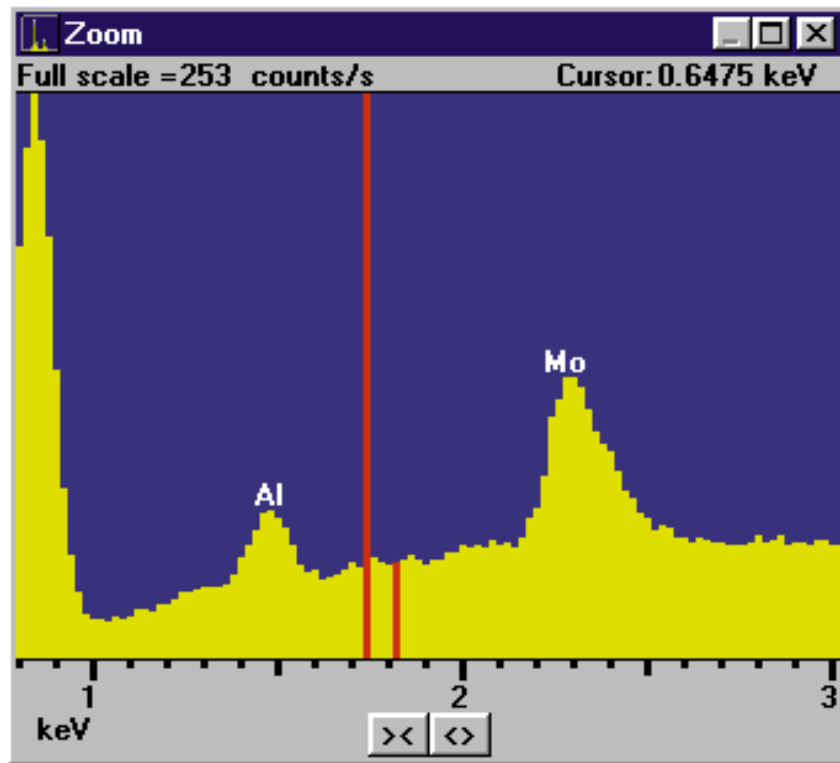
- Jinou variantou je použití tenkých kapilár, ve kterých dochází k mnohonásobnému totálnímu odrazu a které mohou být mírně ohnuty (aby se nezvětšil úhel, při kterém k totálnímu odrazu dochází), takže se svazek kapilár může přiblížit těsně ke zdroji a snímat velký prostorový úhel.



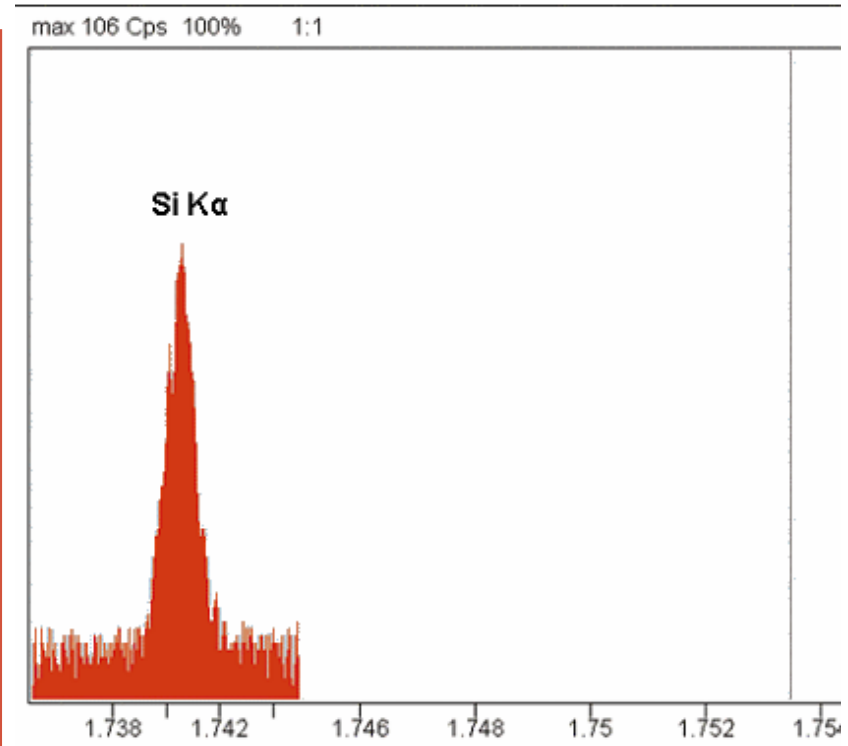
Zrcadlová a kapilární optika

- Výhoda uvedených spektrometrů je v jednodušší konstrukci a malých rozměrech, soustavu paraboloidů nebo svazek kapilár o průměru asi 2 cm je možné snadno instalovat do téměř každého rastrovacího elektronového mikroskopu blízko zdroje záření čímž se zajistí snímání do velkého prostorového úhlu, vnější vzhled je velmi podobný energeticky disperznímu (ED) spektrometru, navíc bez chlazení. Není nutná fokusace, za otočným rovinným krystalem je umístěn detektor (obvykle proporcionální počítač), který při otáčení krystalu pouze udržuje úhel dopadu. Vnitřní plochy jak paraboloidů, tak kapilár musejí být dokonale lesklé.
- Kromě krystalů a multivrstev je možné k monochromatizaci použít i ryté mřížky (zejména pro dlouhovlnná záření), ale úhly dopadu kvůli totálnímu odrazu musejí být velmi malé (pro skleněnou mřížku 12 úhlových minut pro $\text{Cu K}\alpha$, 1° pro $\text{Mg K}\alpha$, 6° pro $\text{C K}\alpha$, takže pro dosažení potřebné účinnosti by musely být příliš velké

Meze stanovitelnosti

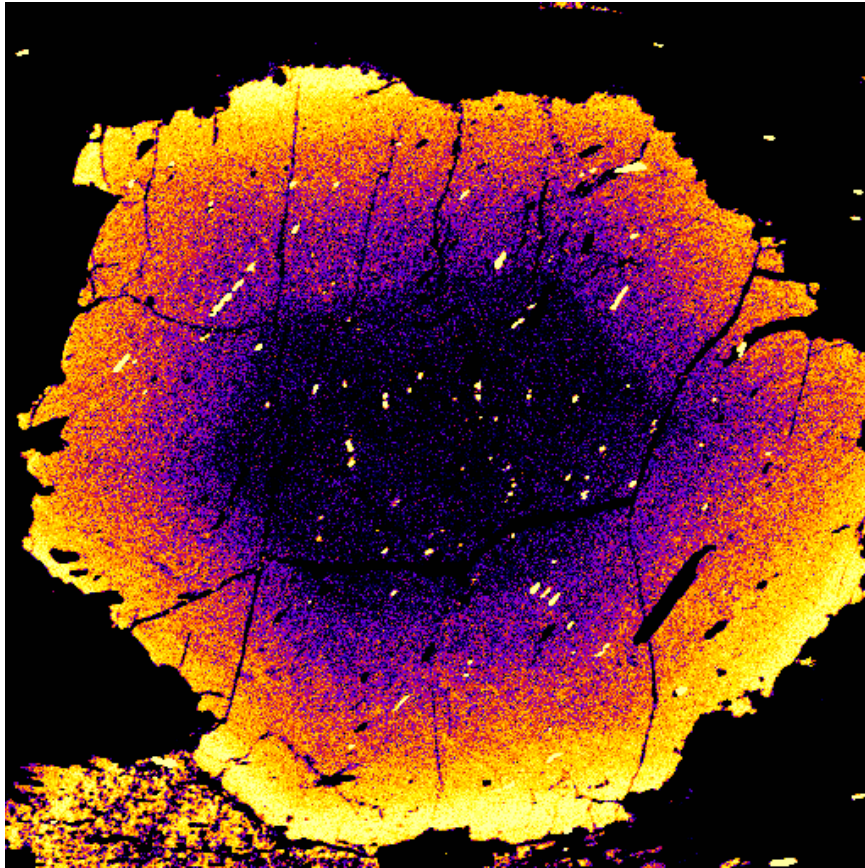


ED spektrum slitiny s příměsí 0,15% Si – v oblasti vyznačené červenými čarami

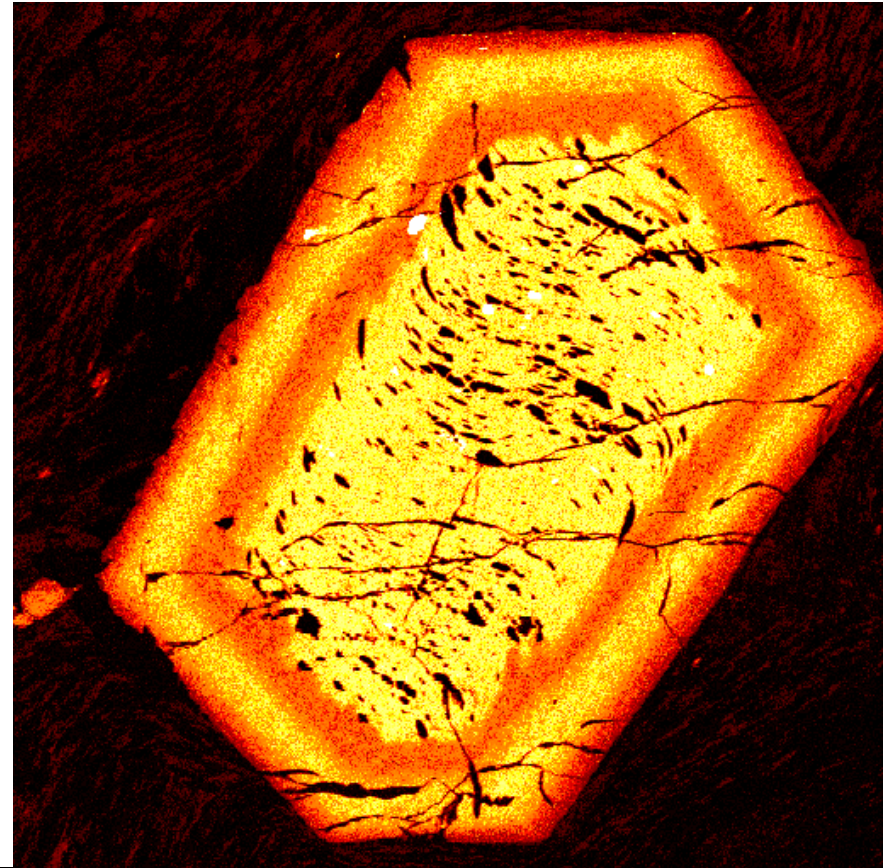


Pík Si na WD spektru těže slitiny

Distribuce Ca v granátu z progradně metamorfované horniny



Distribuce Ca v granátu se složitou metamorfní historií



Ca(K α)

Area of images: 2.48mm square.

Matrix: 512x512 Pixel size: 4 μ m

Current: 50 nA Beam diameter: ca.3 μ m

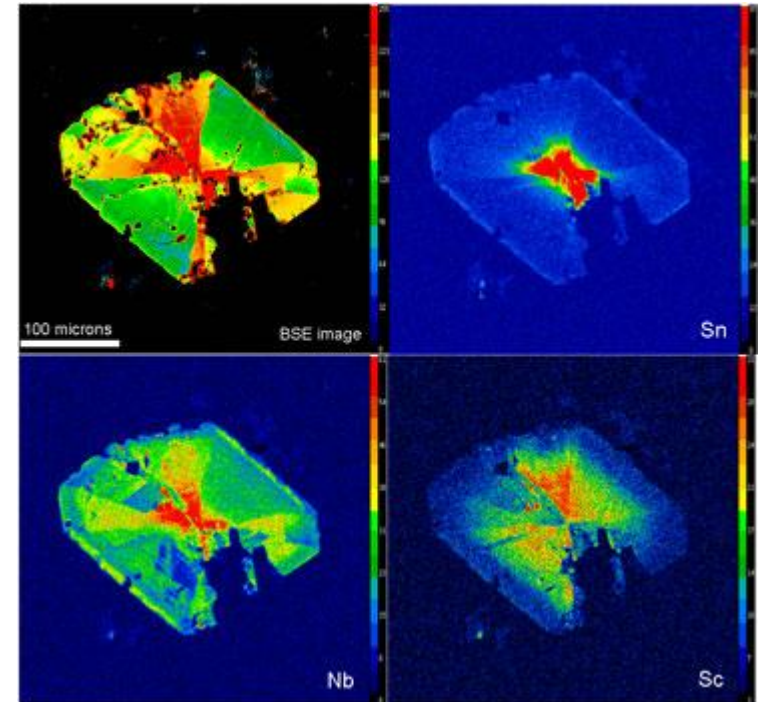
Count time: 75 ms/pixel.

COLOR SCALE:

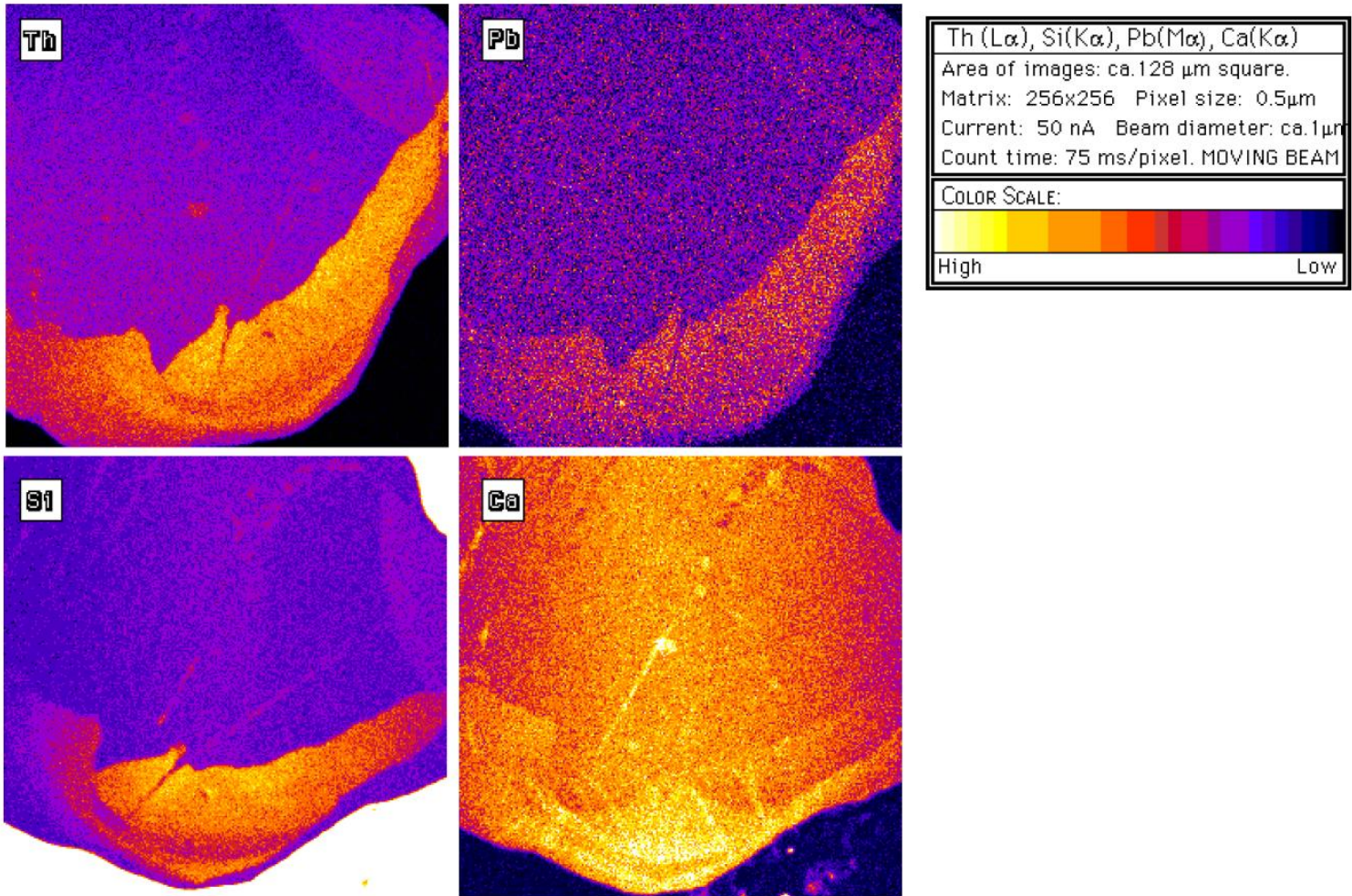


Examples of Cameca SX100 applications

- This example shows an artificially coloured backscattered electron (BSE) image and three X-ray maps showing the distribution of tin (Sn), niobium (Nb), and scandium (Sc) in a small grain of tin- and scandium-bearing titanite in a sample of rhyolite from north Wales. The grain displays sector zoning. Scale bar = 100 μ m.



Distribuce Th, Pb, Si, Ca v monazitu



Porovnání WDS a EDS mikroanalytických metod

WDS	<u>EDS</u>
1. Vysoké spektrální rozlišení (2-6 eV)	1. Nízké spektrální rozlišení (130-155 eV)
2. Nižší účinnost při nabírání spektra (pomalejší)	2. Vysoká účinnost při nabírání spektra (rychlejší)
3. Vyšší citlivost na změnu geometrie vzorku	3. Nižší citlivost na změnu geometrie vzorku
4. Řídké artefakty ve spektru	4. Časté artefakty ve spektru
5. Nevyžaduje LN ₂	5. Vyžaduje LN ₂
6. Dochází k pohybu mechanických částí	6. Nedochází k pohybu mechanických částí
7. Je nutná relativně vysoká energie svazku	7. Nízká energie svazku není problémem
8. Nákladné zařízení	8. Méně nákladné zařízení

EBSD - Difrakce zpětně odražených elektronů

EBSD – Electron Backscattered Diffraction“, neboli difrakce zpětně odražených elektronů je technika, založená na získávání difrakčních obrazců z objemových vzorků v skenovacím elektronovém mikroskopu. Primární svazek elektronů dopadá na nakloněný vzorek a odražené elektrony tvoří difrakční obrazce, které jsou zachyceny na fluorescenčním stínítku.

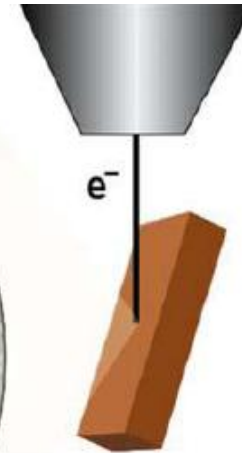
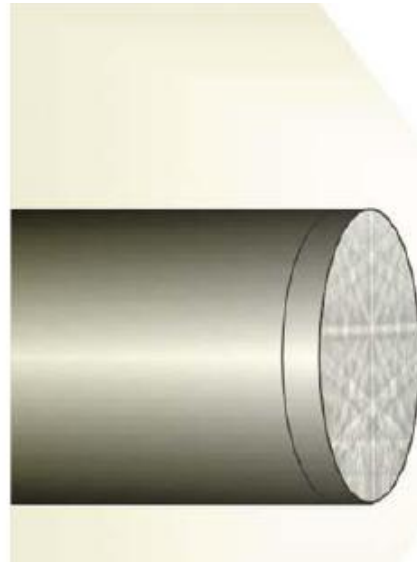
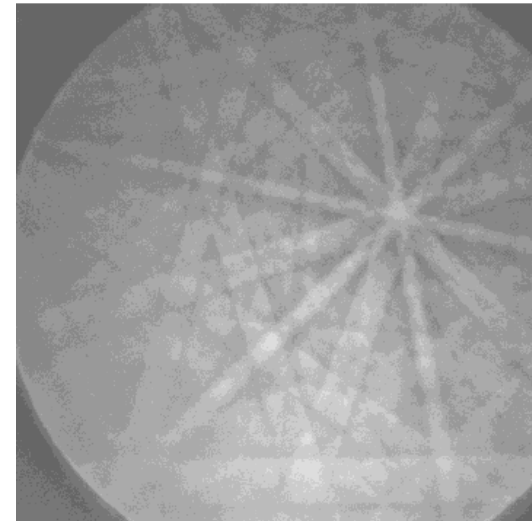


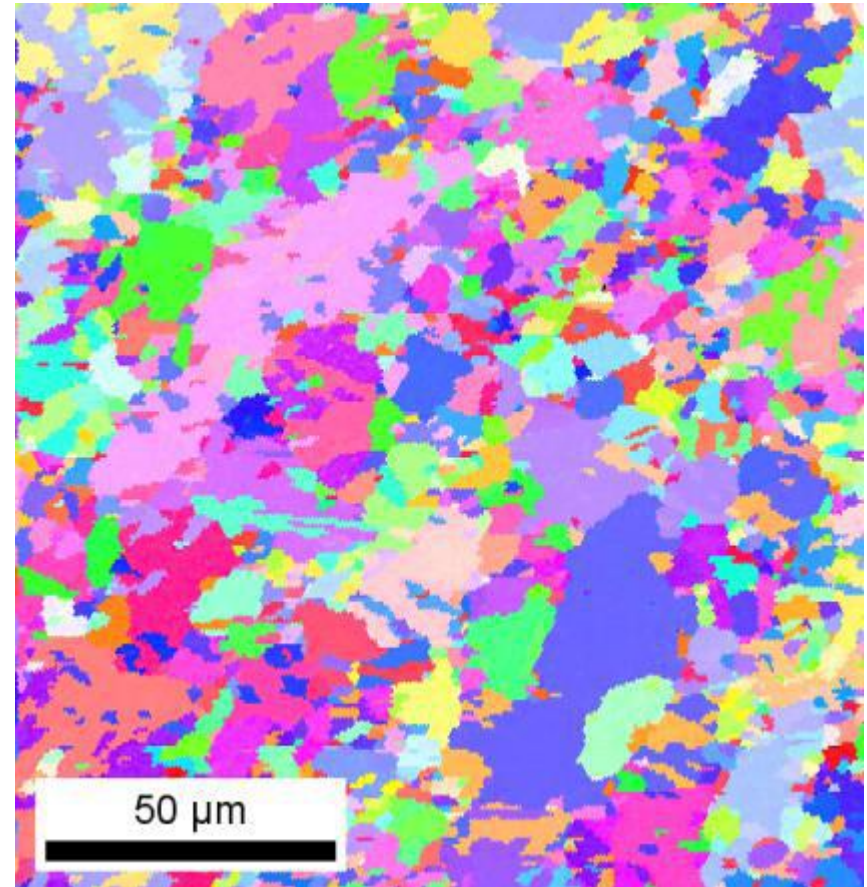
Schéma uspořádání vzorku, dopadajícího elektronového svazku a stínítka v EBSD

EBSD
difrakční
obrazec



Orientation image mapping

- Výhodou použití skenovacího mikroskopu je, že elektronový svazek může skenovat po vzorku v určitých krocích a difrakční obrazce mohou být zaznamenávány v každém bodě rastru. Tímto způsobem lze získat data z velkého množství bodů skenované plochy (rastru). Výsledkem je pak mapa orientace krystalů na zvolené ploše



Mapa krystalové orientace, každá barva značí jinou orientaci