

# SEM - EDX/WDX

D.Pavliňák - 2023

# Elektronová mikroskopie

Elektronový mikroskop můžeme pokládat za obdobu klasického optického mikroskopu s tím rozdílem, že jsou zde fotony nahrazeny elektrony a skleněné čočky čočkami elektromagnetickými. Elektromagnetická čočka vytváří magnetické pole, které pak vhodně formuje a usměrňuje proud elektronů dopadajících na vzorek. Existují dva základní typy elektronových mikroskopů lišící se konstrukcí a přístupem získávání zvětšeného obrazu. Je to transmisní elektronový mikroskop (TEM), kde svazek prochází vzorkem (obvykle velmi tenký řez) a detektor je umístěn za (pod) vzorkem. Druhým typem je skenovací elektronový mikroskop (SEM), kde je detektor umístěn vedle nebo nad vzorkem a zvětšený obraz je detekován pomocí sekundárních (SE) nebo zpětně odražených (BSE) elektronů. Rozlišovací schopnost mikroskopu je úměrná vlnové délce použitého zařízení, vzhledem k faktu že elektrony mají podstatně kratší vlnovou délku než světlo, je i rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu mnohem vyšší (až  $\times 10^6$ ). V závislosti na vybavení elektronového mikroskopu můžeme na zvětšených oblastech provádět i další typy analýz jako např. prvkovou analýzu (EDX, WDX), případně Ramanovu spektroskopii, katodoluminiscenci (CL), spektroskopii atomárních sil AFM a difrakci zpětně odražených elektronů EBSD.



# Elektronová mikroskopie – stručná historie

První TEM mikroskop postavil Ernst Ruska (1931) za což později dostal Nobelovu cenu za fyziku (1986). Zpočátku nebylo možné dosáhnout zvětšení vyšší než u obyčejného světelného mikroskopu, později však užitečné zvětšení narůstalo až na 30 000x a pod záštitou firmy Siemens pak od roku 1939 vznikají první sériově vyráběné TEM. Dnešní TEM dosahují rozlišení až 0,1 nm při urychlovacím napětí primárního elektronového svazku 30 -100 kV.

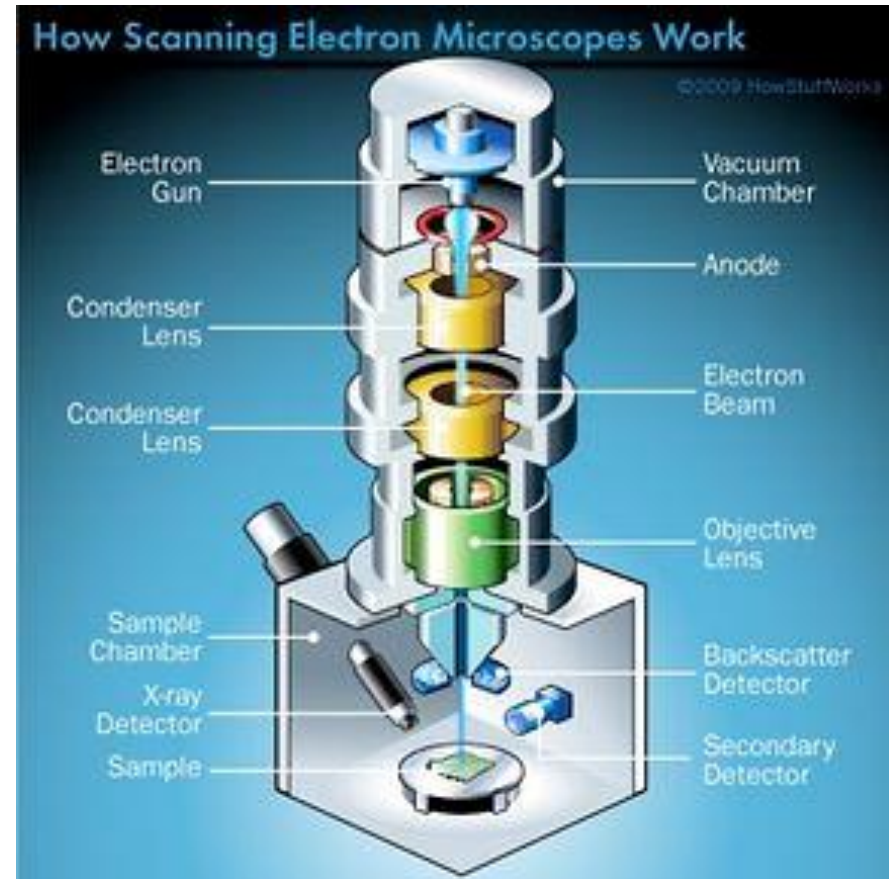


# Elektronová mikroskopie – SEM

Elektronový mikroskop se skládá ze tří základních částí:

- a) emitor primárního svazku
- b) elektronový tubus
- c) detekční komora se vzorkem a detektory

Úkolem emitru elektronů je vytvořit primární svazek elektronů, který je následně usměrňován, fokusován a urychlován soustavou elektromagnetických čoček v tubusu. Výsledný urychlený primární svazek pak interaguje s povrchem vzorku v komoře, kde je následně analyzován jednotlivými detektory.



# Elektronová mikroskopie – SEM

## Elektronová tryska (katoda) - Základní typy emitorů:

### a) Wolfram – termoemise elektronů

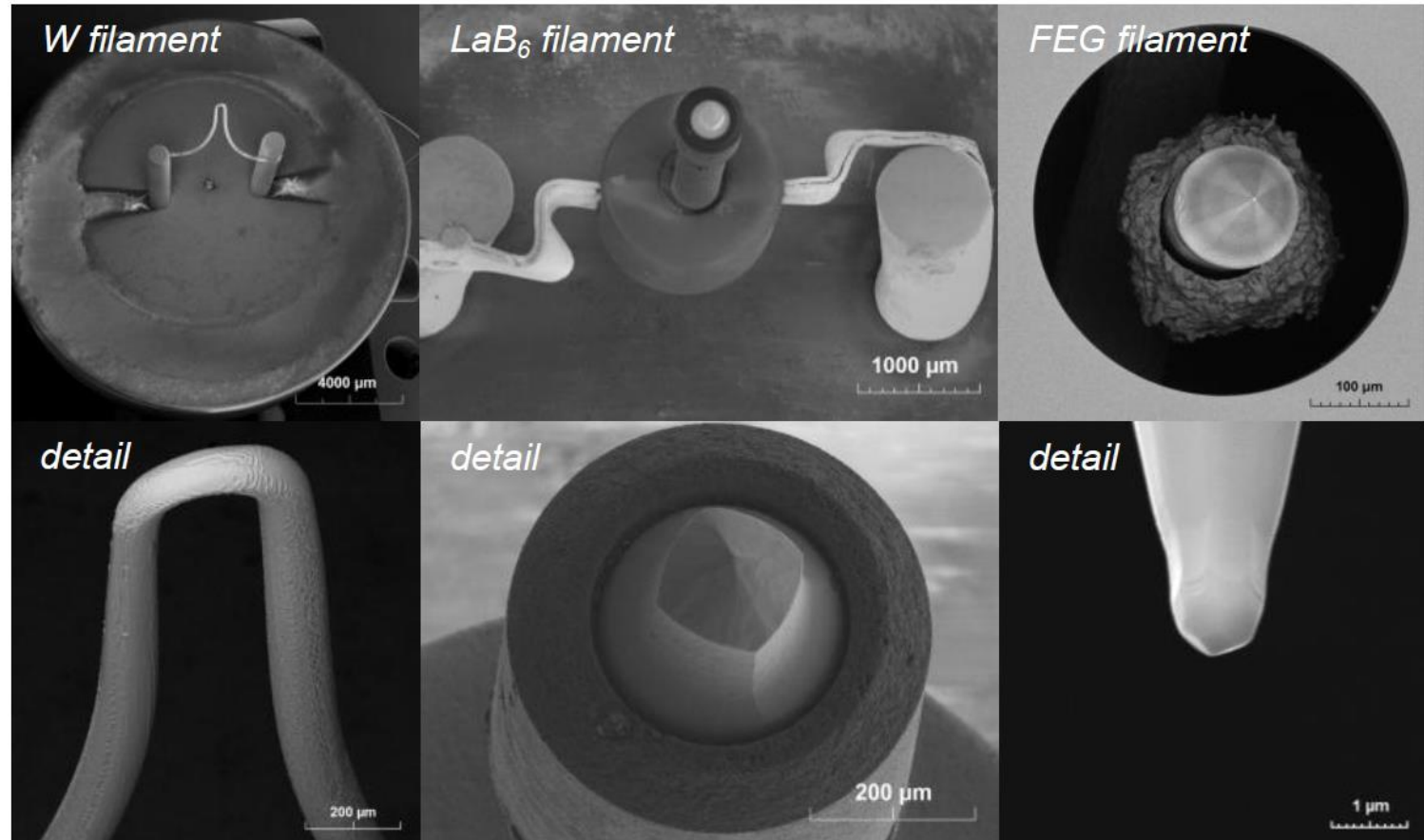
- Nízké rozlišení
- Nenáročné na vakuum

### b) LaB<sub>6</sub> – termoemise elektronů

- Vyšší rozlišení
- Střední náročnost na vakuum

### c) Wolfram - Schottkyho emise

- Nejvyšší rozlišení
- Prostor katody a tubusu se musí čerpat iontovými pumpami



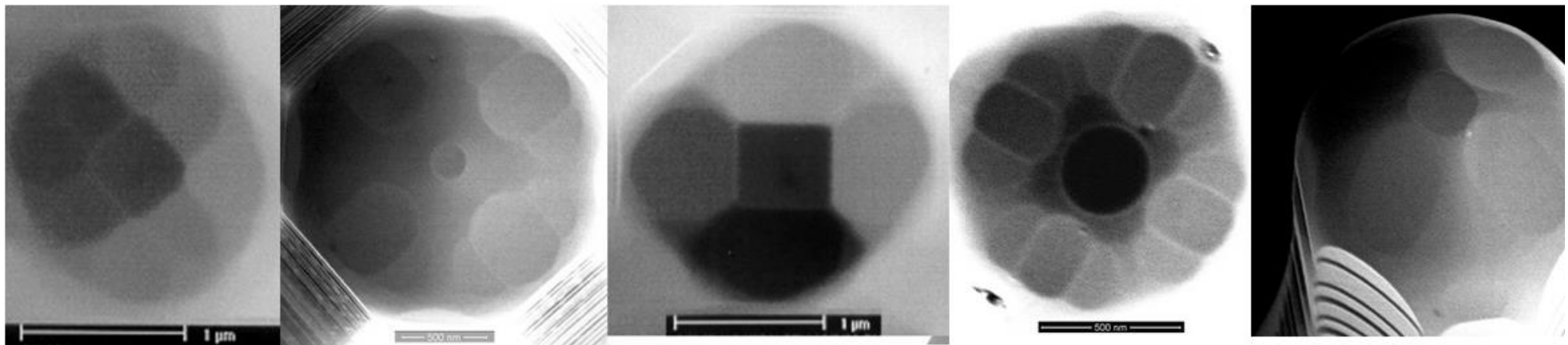
# Elektronová mikroskopie – SEM

## Emitor elektronů:

V současnosti se nejvíce využívá Shottkyho katoda. Emise funguje na principu Ohmického ohřevu velmi ostrého hrotu (typicky wolfram s vrstvou ZrO) na který se přivede elektrické napětí. Vysoká intenzita elektrického pole u povrchu hrotu snižuje výstupní práci z materiálu katody.

Mezi hlavní výhody patří:

- Stabilita elektronového svazku
- Dlouhá životnost (cca 2roky)
- Umožňuje dosáhnout vysokého zvětšení



# SEM - základy práce

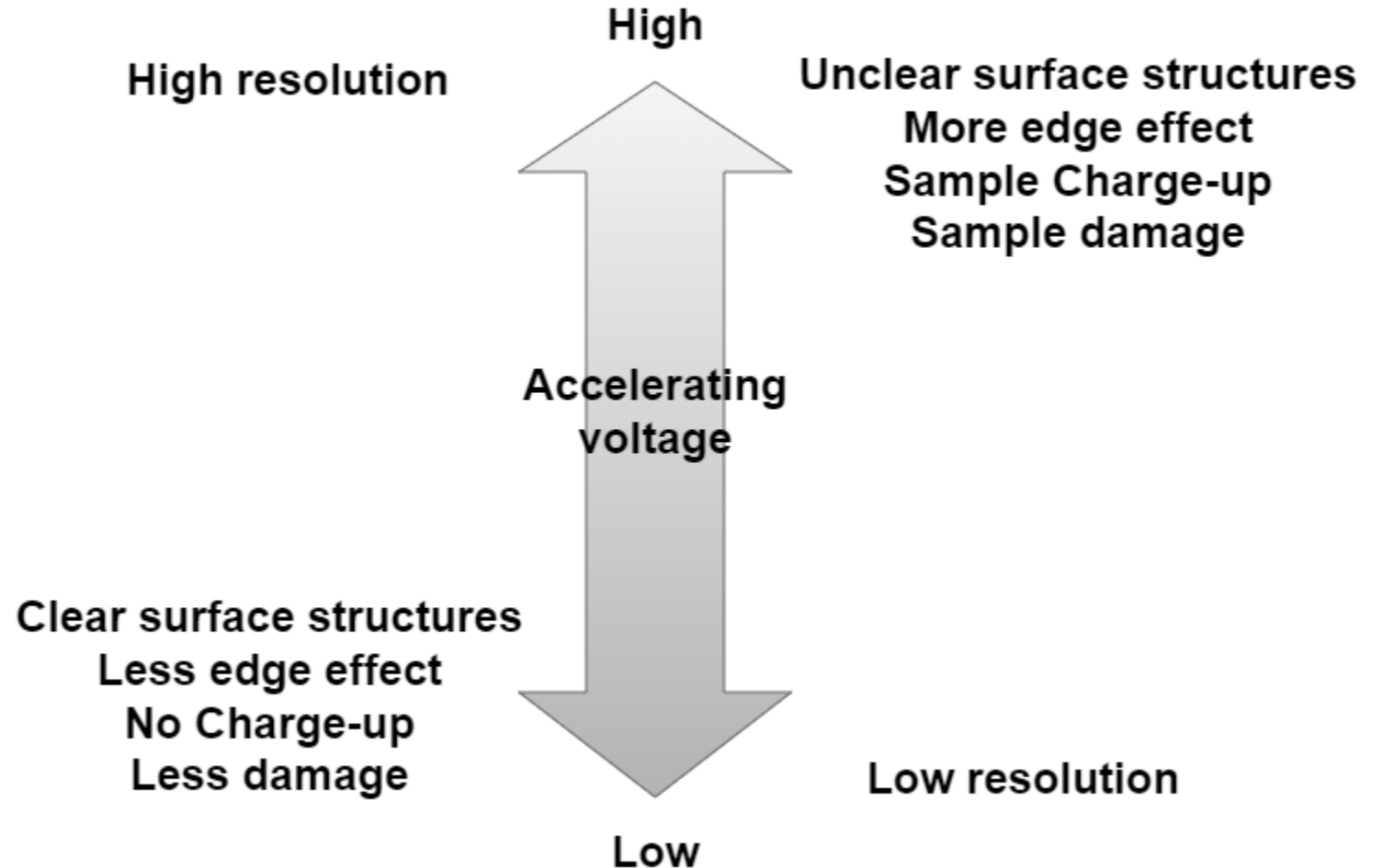
Mezi základní proměnné při práci se SEM patří:

- **Urychlovací napětí (HV – high voltage)** – tj. napětí vložené do tubusu mikroskopu pro urychlení elektronů na požadovanou energii. Měří se v kV. Má vliv na ostrost, celkové zvětšení a prvkovou analýzu.
- **Pracovní vzdálenost (WD – working distance)** - má vliv především na hloubku ostrosti snímku a celkové zvětšení.
- **Intenzita proudu ve svazku (BI – beam intensity)** – má vliv na výtěžnost zpětně odražených elektronů a prvkovou analýzu.

# SEM - základy práce

## Efekt změny HV:

Má vliv především na rozlišovací schopnost mikroskopu. S vyšším HV jsme schopni docílit lepšího fokusování primárního svazku a tím vyššího efektivního zvětšení. Má vliv i na prvkovou analýzu – Nízké HV totiž není schopno vygenerovat charakteristické rentgenové záření v patřičném rozsahu.

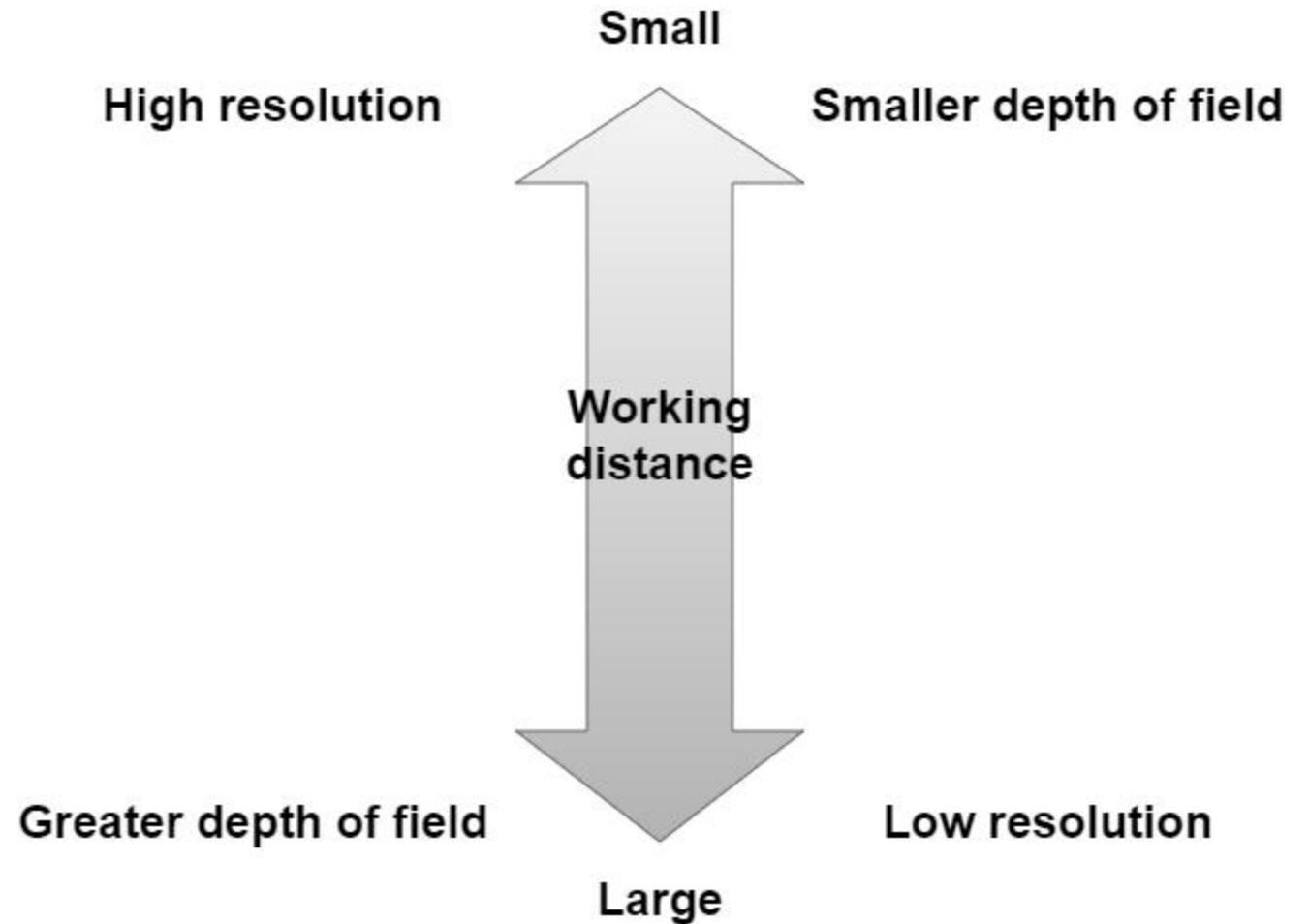




# SEM - základy práce

## Efekt změny WD:

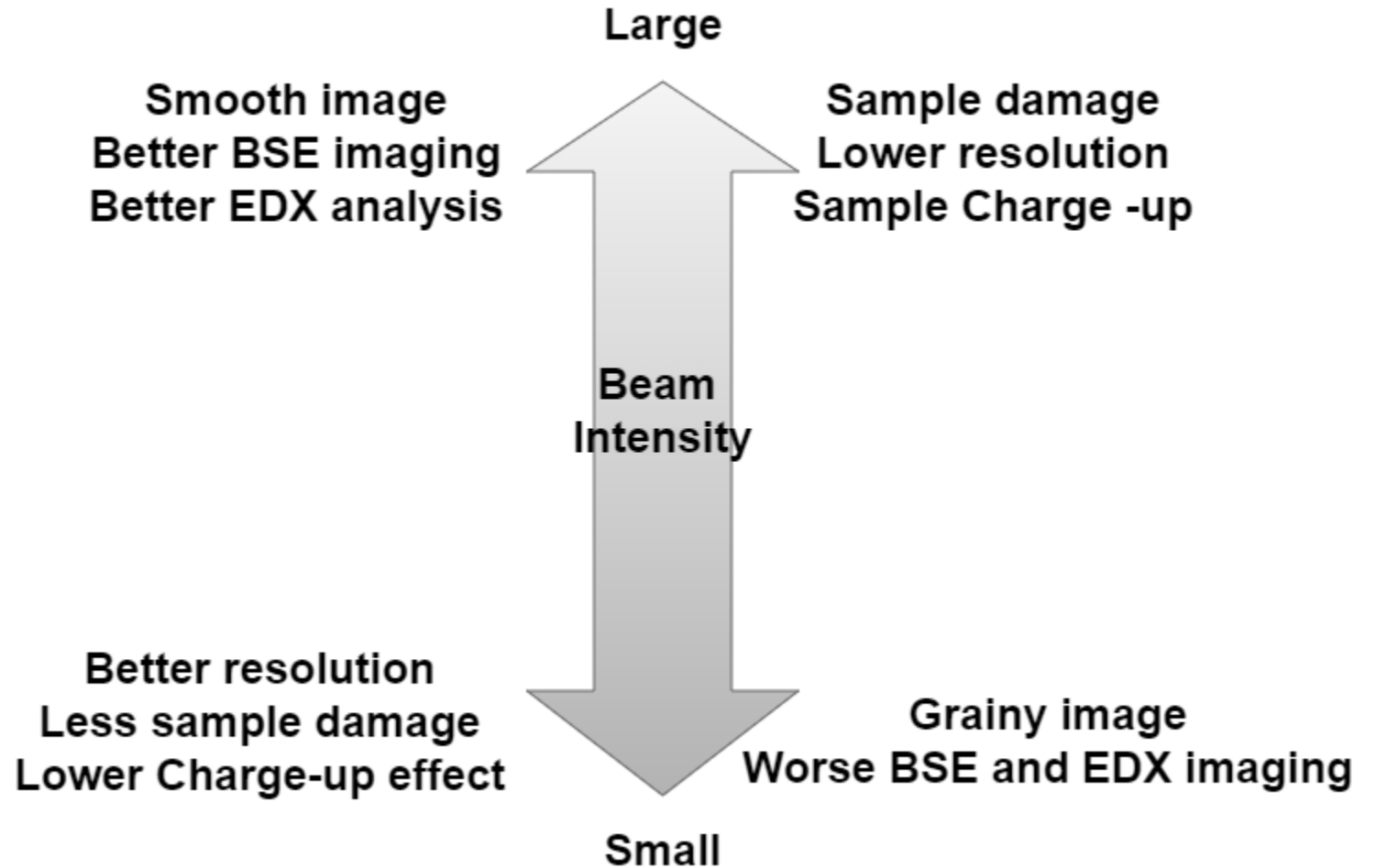
Má vliv především na hloubku ostrosti výsledného snímku a pak také vliv na celkové maximální zvětšení. Nejvyššího zvětšení dosahujeme s nejmenší vzdáleností od objektivu tubusu. Z tohoto důvodu se některé detektory vkládají dovnitř tubusu – vzdálenost od objektivu pak může být jen několik mm. Změnou pracovní vzdálenosti (vzdálenost mezi vzorkem a objektivem tubusu) také fokusujeme svazek na povrch vzorku a tím defacto měníme rovinu zaostření – ostříme obraz.



# SEM - základy práce

## Efekt změny BI:

Má vliv především na zrnitost/šum výsledného snímku v režimu SE a hlavně BSE. Nízká intenzita BI má negativní dopad na dobu nutnou pro prvkovou analýzu pomocí EDX. Na druhou stranu vysoké BI vede k nabíjení nebo poškození vzorku, rozšiřuje průměr primárního svazku a tím zhoršuje efektivní zvětšení.

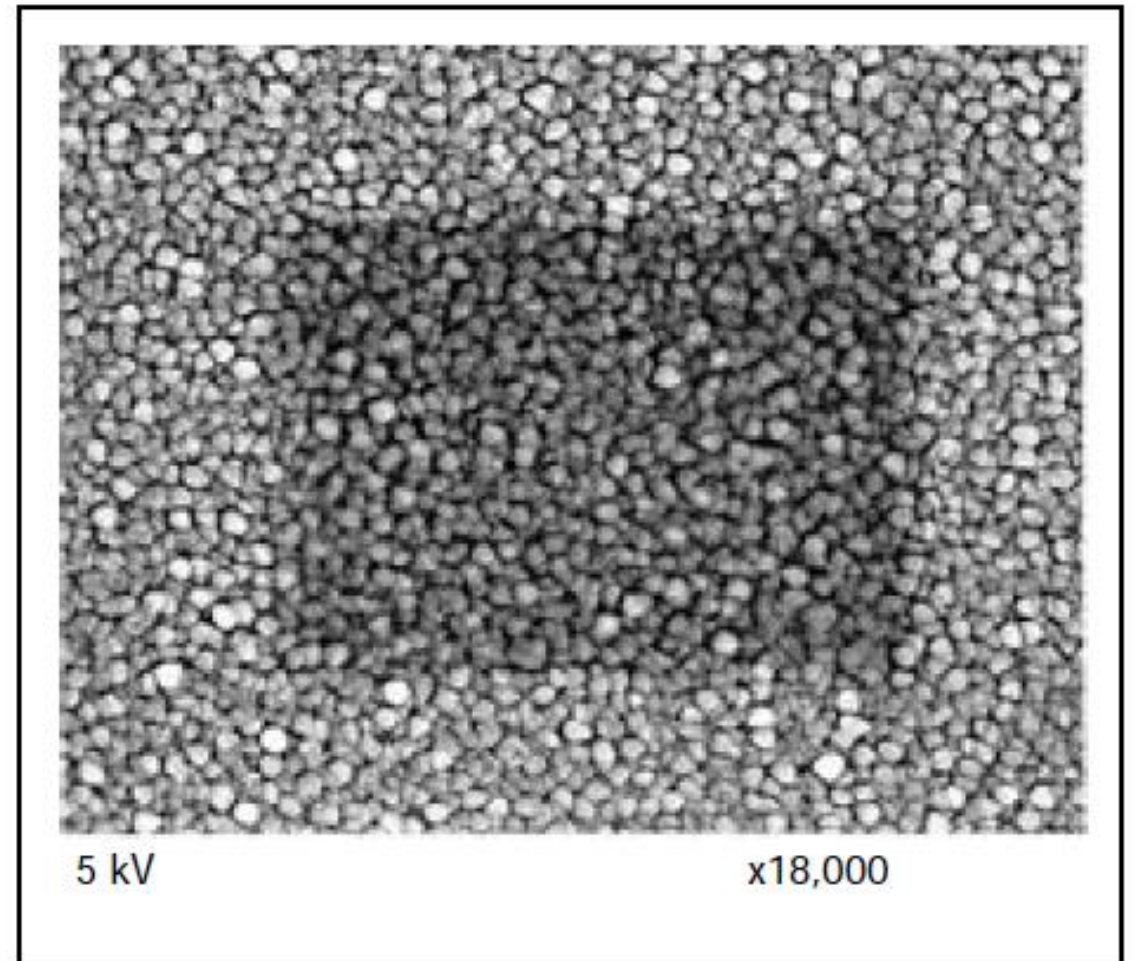


# SEM – některé vady a nedostatky

## Uhlíková kontaminace

Jedná se jen o estetickou vadu. Zpravidla se projeví jako tmavý obdélník při zmenšení zvětšení po dlouhé akvizici předchozího snímku. Tento tmavý obdélník nebo čtverec je způsoben vypálením uhlovodíkových nečistot přítomných v komoře a jejich „zafixování“ pomocí dopadu primárního svazku na povrch vzorku. Uhlíkové kontaminaci se dá předejít pravidelnou údržbou komory a prací s čistými vzorky a v čistém prostředí.

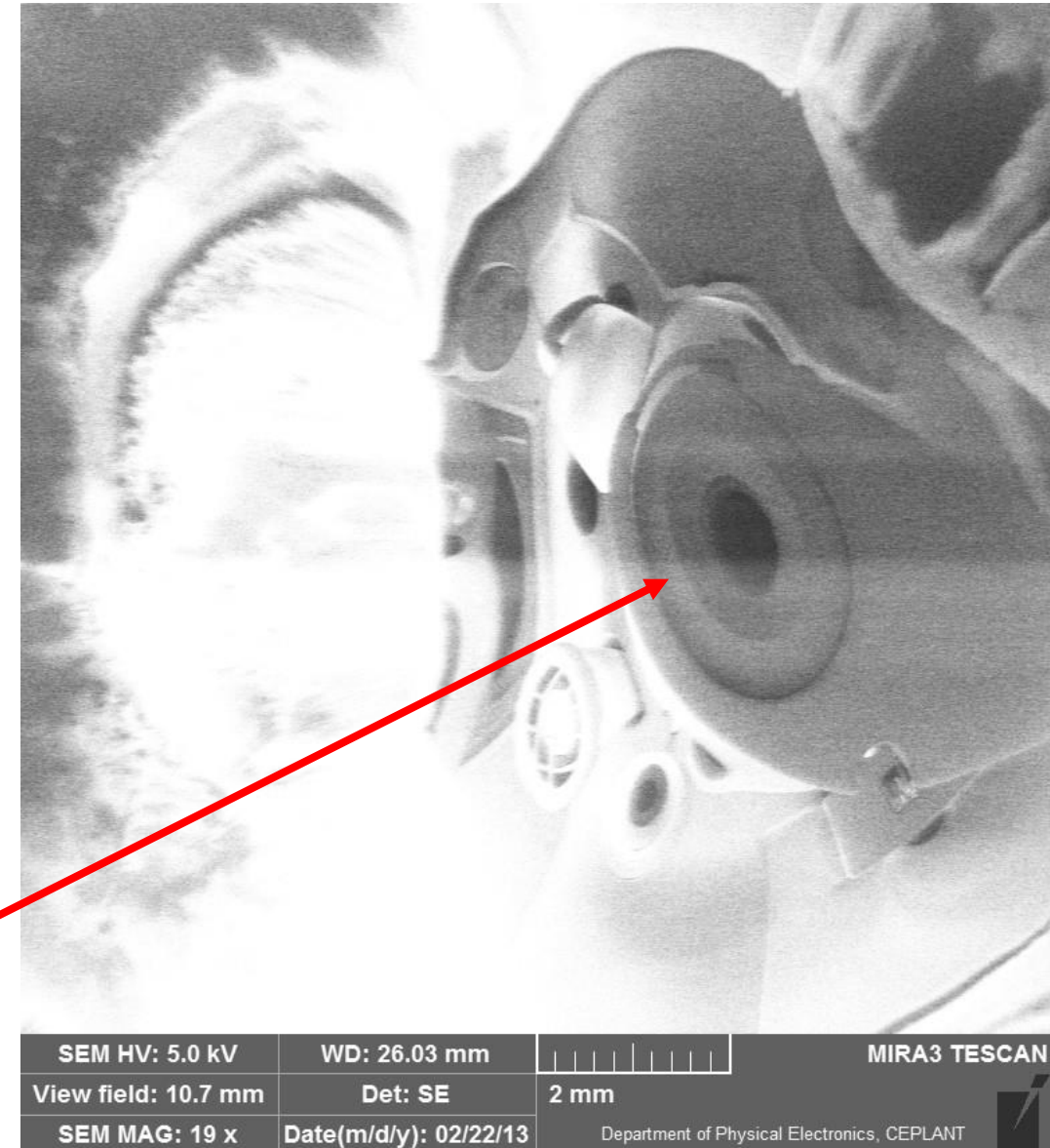
Vyšší HV a BI má vliv na výskyt kontaminace ve vzorku. Na druhou stranu pro Vyšší HV bývá někdy kontaminace „průhledná



# SEM – některé vady a nedostatky

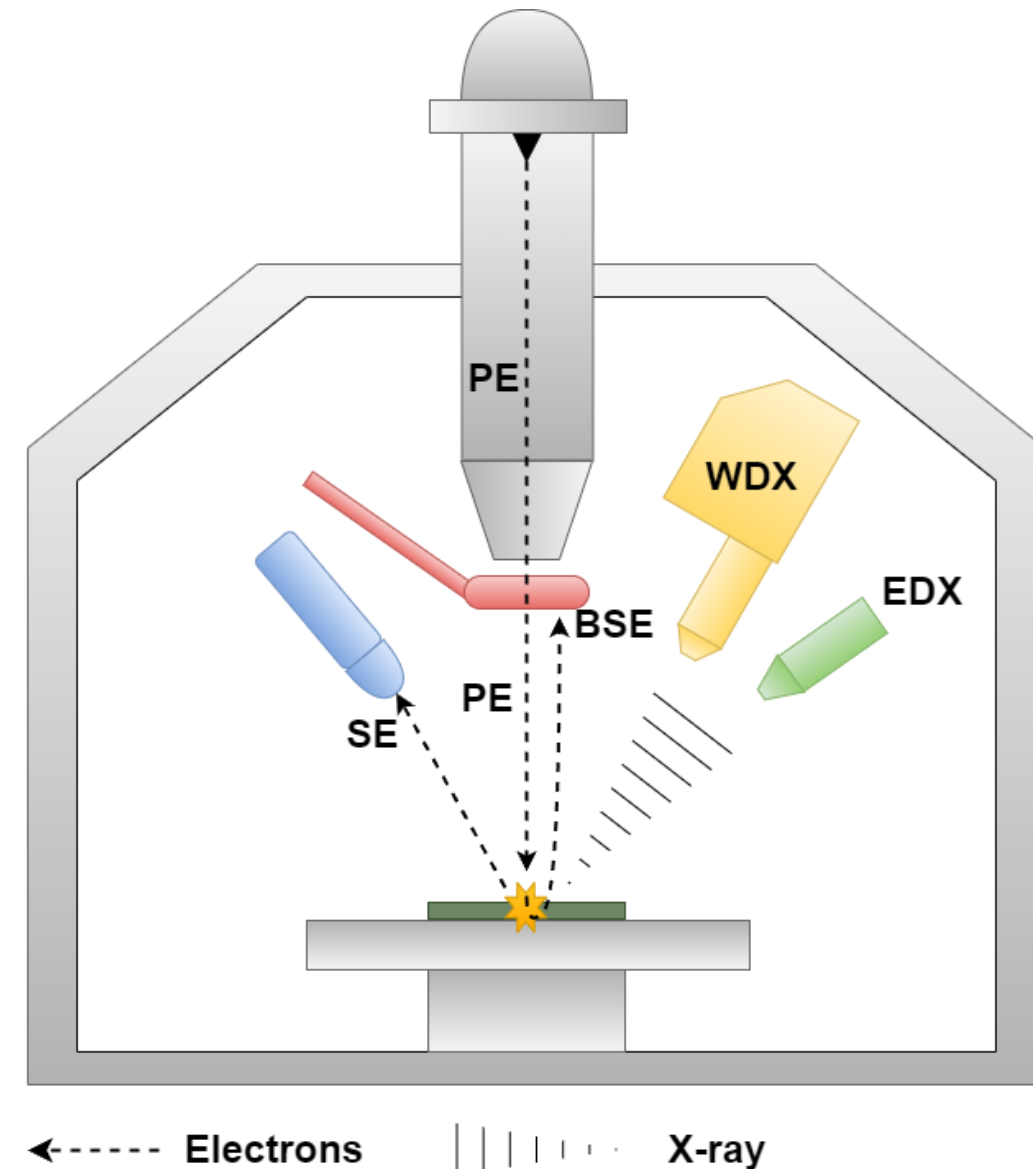
Nabíjení vzorků – řešíme pokovením vzorku (Au/C/AuPd) pomocí “pokovovačky”. Riziko nabíjení je dáno také vysokým HV a především BI. Tedy snížením těchto dvou parametrů částečně eliminujeme povrchové nabíjení. Nabíjení se dá mírně kompenzovat i změnou detektoru (BSE detektor je méně citlivý na nabíjení vzorků než SE).

Ukázka snímku řezu kompozitního materiálu (čedičové vlákna v polymerní pryskyřici) Nepokovený vzorek – silné nabíjení způsobilo „zrcadlový efekt“ od vzorku se odráží elektrony zpět k tubusu mikroskopu, interagují s jeho povrchem a do detektoru pak míří zpět jeho obraz – na snímku je pak dobře vidět ústí elektronového tubusu.



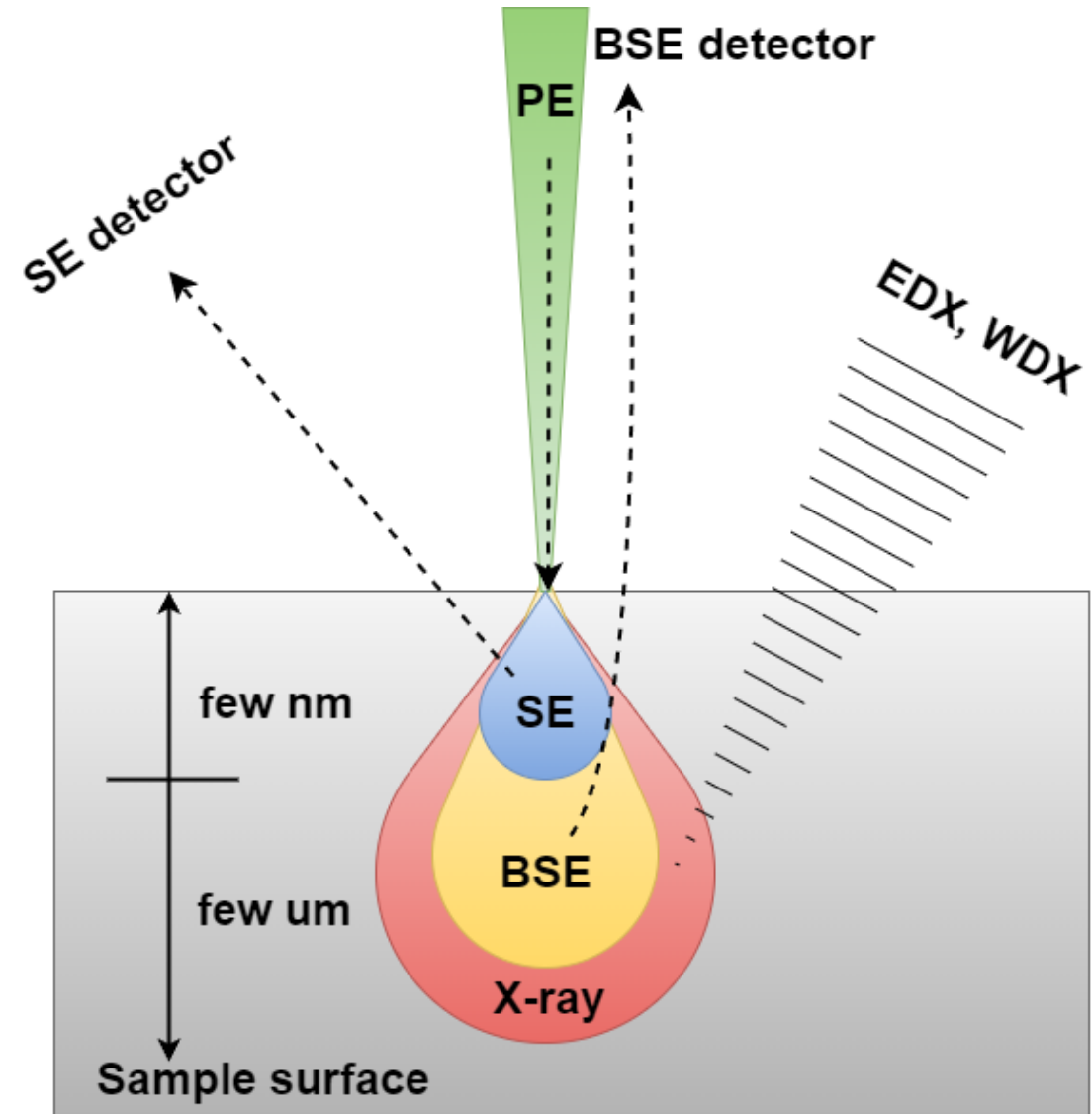
# Interakce SEM primárního svazku se vzorkem

Interakcí primárního elektronového svazku (PE) se vzorkem může dojít k vytržení elektronu z elektronového obalu a tím i vznikem sekundární emise (SE). Elektrony ze sekundární emise se následně analyzují pomocí **SE detektoru** čím získáváme obraz povrchu vzorku v **topografickém kontrastu**. Detektor se nachází v úhlu k rovině vzorku. Některé PE elektrony se mohou odrazit od jader atomu a zamíří zpět proti proudu PE. Tyto elektrony nazýváme zpětné odražené (Backscattered electrons) a lze je detekovat **BSE detektorem**, přináší tzv. **materiálový kontrast**. Vzniklé elektronové vakance v elektronovém obalu jsou nestabilní a je přirozeným jevem je zaplnit přeskokem elektronu z vyšších elektronových hladin, čímž vzniká **charakteristické rentgenové záření**. Toto záření můžeme detekovat pomocí **EDX** (Energy dispersive X-ray) analýzy nebo **WDX** (Wavelength dispersive X-ray) analýzy.

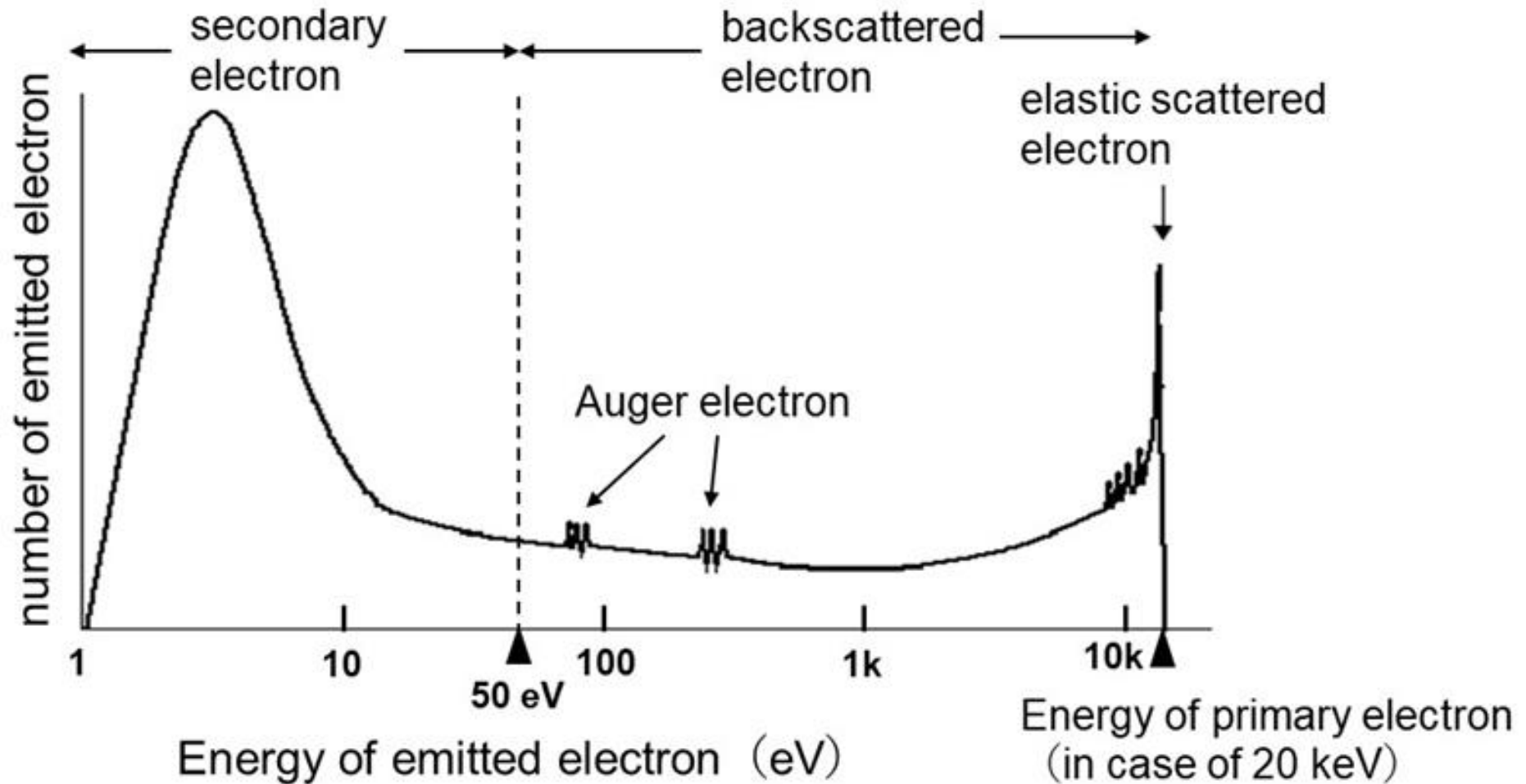


# Interakce SEM primárního svazku se vzorkem

Interakcí primárního svazku vzniká ve vzorku jak sekundární emise elektronů (SE), tak zpětně odražené elektrony (BSE). Tyto elektrony pak driftují směrem k povrchu vzorku a opouští ho. Cestou se srážejí s dalšími atomy, čímž jejich energie postupně klesá. Protože sekundární elektrony mají od vzniku malou energii (<50 eV), nejsou schopny driftovat z větších hloubek materiálu. Jejich emisi analyzujeme jen z povrchové vrstvy materiálu (5-10 nm). Naproti tomu zpětně odražené elektrony (BSE) mohou dosahovat energii řádově blízkou urychlovacímu napětí HV (jedná se vlastně o elastickou srážku elektronu s jádrem atomu). Proto tyto elektrony jsou schopny doputovat na povrch z mnohem větších hloubek (až několik  $\mu\text{m}$ ). Rentgenové záření se vyznačuje velkou schopností pronikat materiálem a řádově odpovídá BSE. Analytická hloubka (X-ray) je tedy přímo závislá na urychlovacím napětí (HV) primárního svazku elektronů (PE) a na „hustotě“ materiálu.



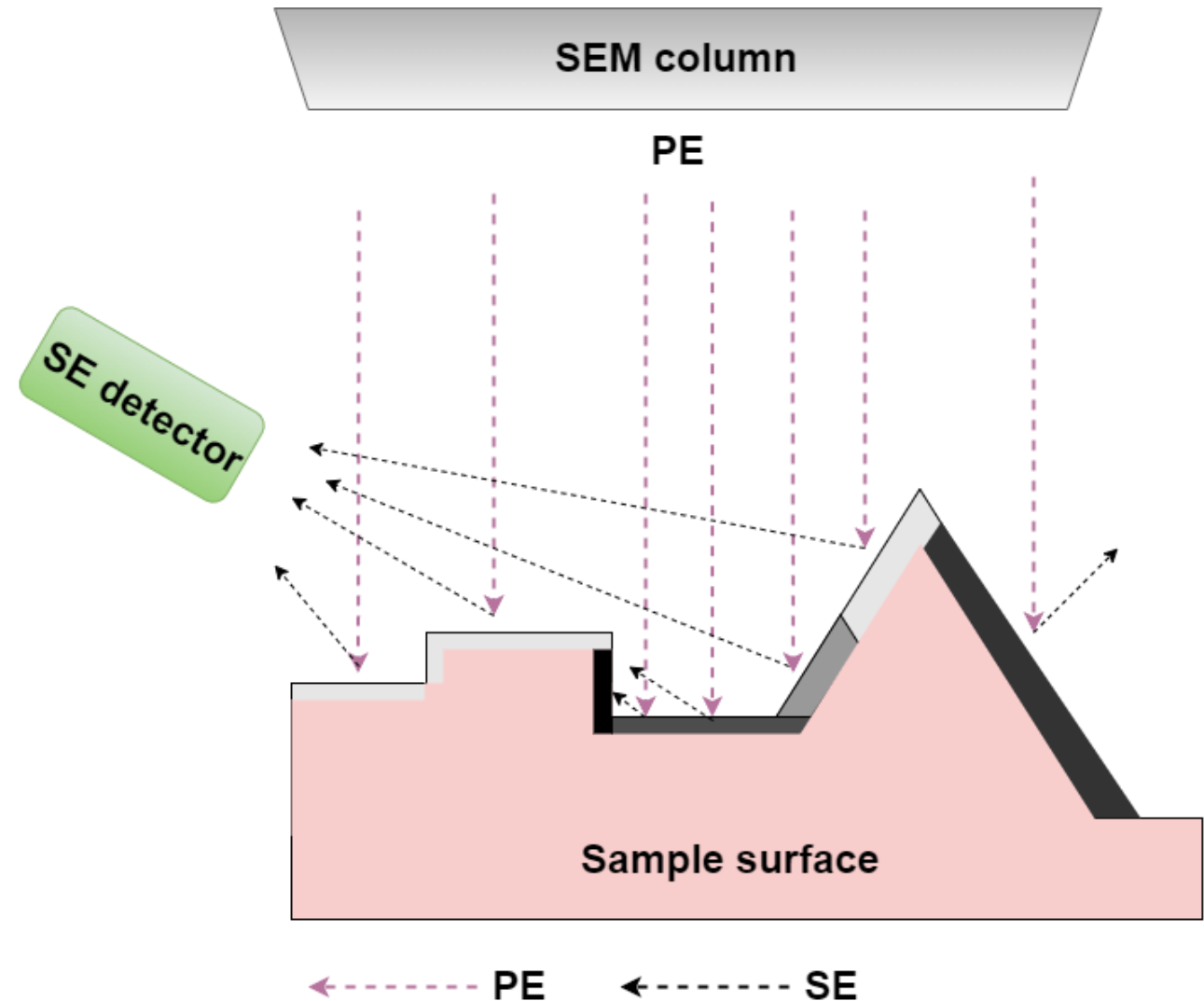
# Interakce SEM primárního svazku se vzorkem



Reference: Practical Scanning Electron Microscopy (Goldstein, 1970)

# Interakce SEM primárního svazku se vzorkem

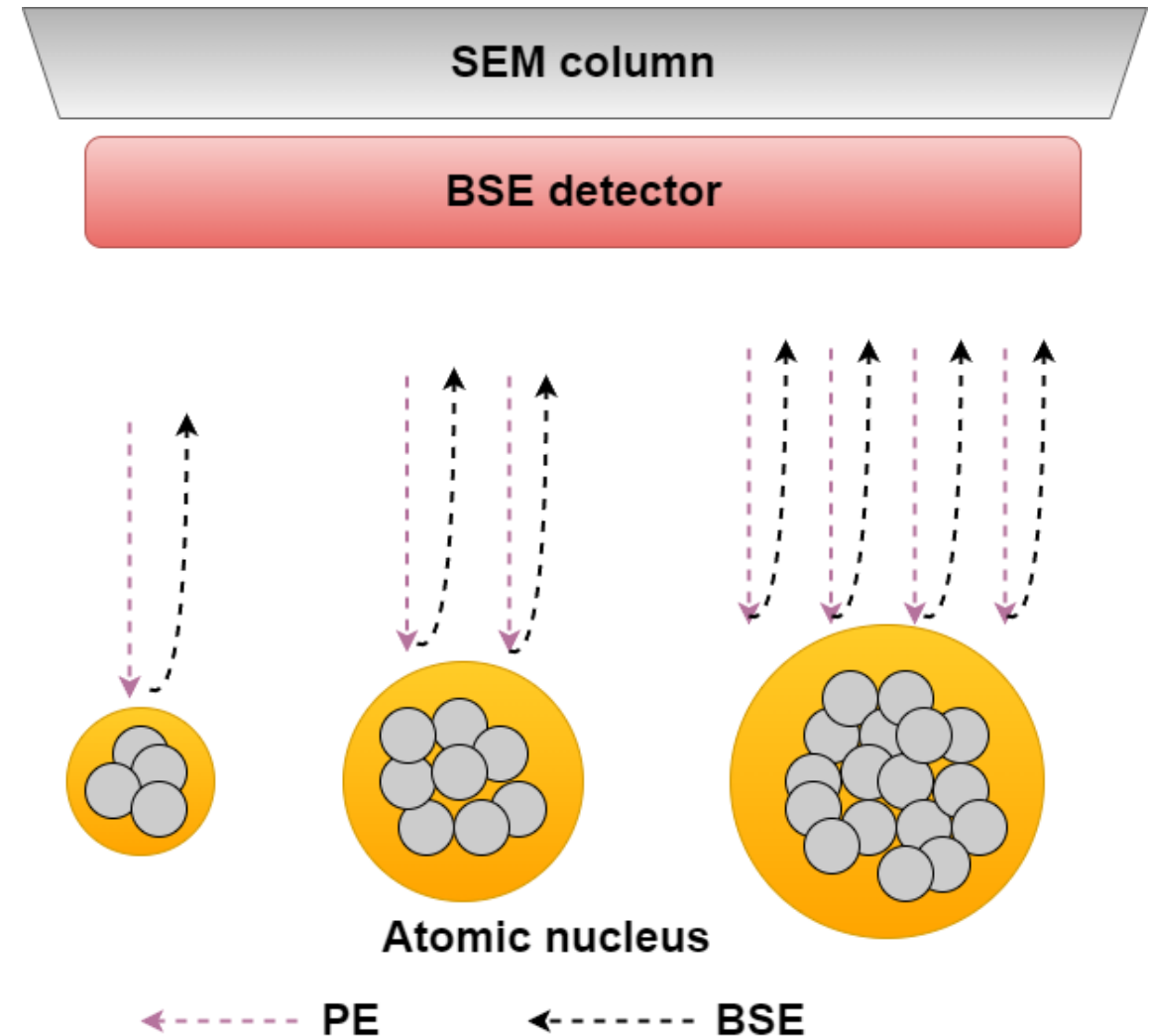
SE detektor je umístěn v úhlu k rovině dopadu primárních elektronů (PE). Protože elektrony ze sekundární emise pochází z velmi malé hloubky (5-10 nm) je pravděpodobnost jejich doputování k detektoru silně ovlivněna morfologií povrchu. Oblasti vhodně natočené k detektoru budou vykazovat vyšší výtěžek signálu než oblasti v zákrytu nebo prohlubně. Oblasti s vyšším výtěžkem signálu se tedy jeví jako světlejší a na výsledném snímku se projeví tzv. stínování reliéfu. Hovoříme tedy o jevu, kdy **SE elektrony poskytují tzv. topografický kontrast**.



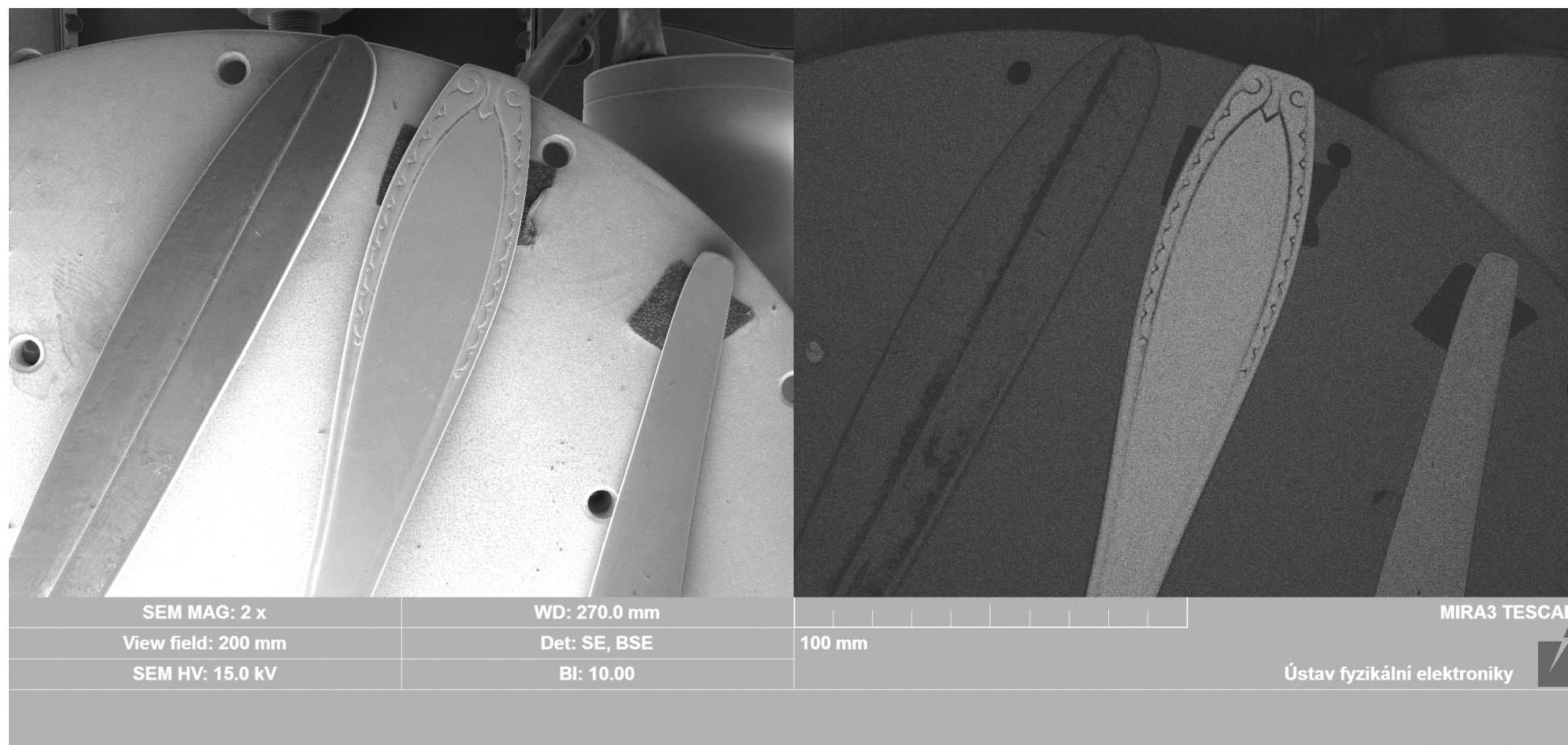


# Interakce SEM primárního svazku se vzorkem

BSE elektrony mohou mít energii řádově srovnatelnou s primárním svazkem, proto mohou driftovat na povrch z mnohem větší hloubky materiálu a nejsou tolik citlivé na morfologii povrchu vzorku. Vzhledem k faktu, že jsou generovány odrazem od jádra atomu, je i pravděpodobnost získaného signálu přímo úměrná s velikostí jádra. Oblasti obsahující jádra těžších prvků (s vyšším nukleonovým číslem) budou tedy poskytovat vyšší výtěžek signálu na BSE detektoru a tím se jevit světlejší. Říkáme, že **BSE elektrony poskytují tzv. materiálový kontrast**.

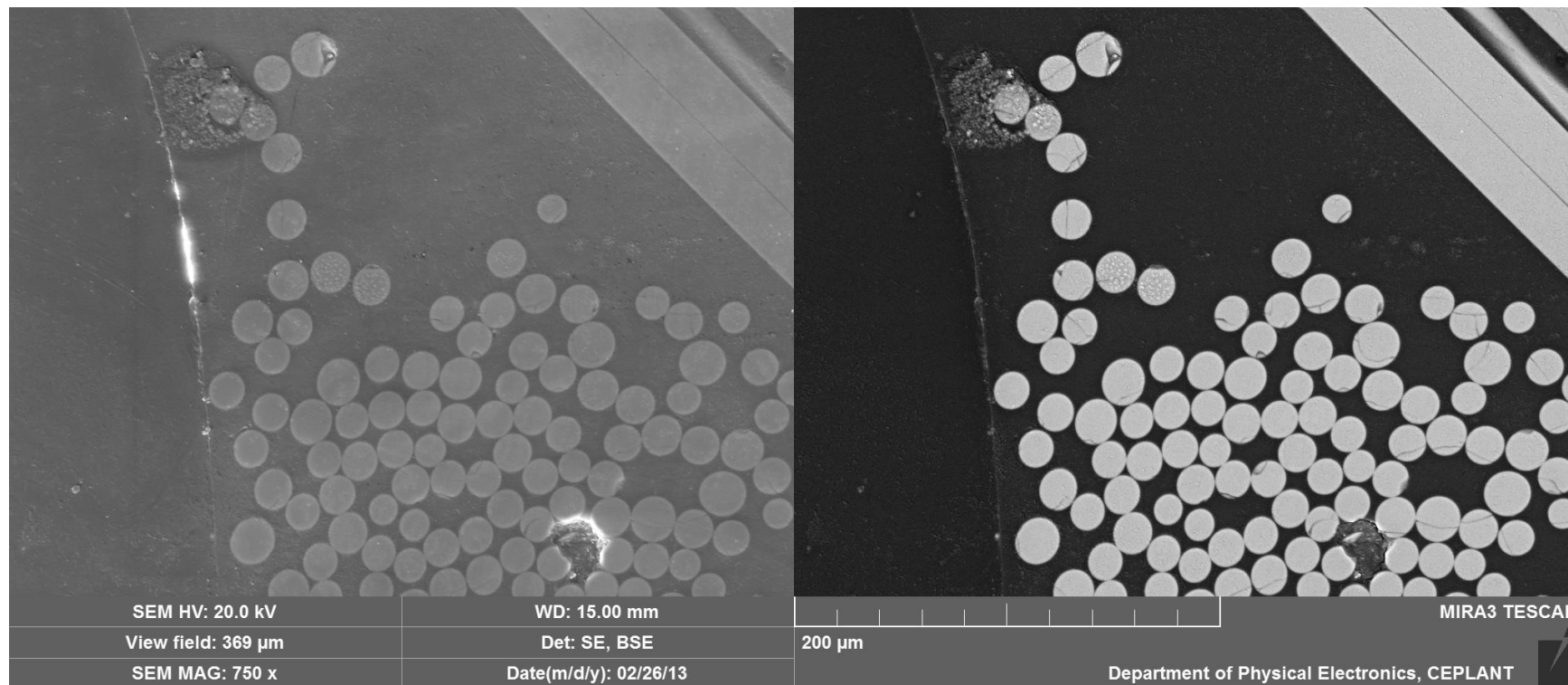
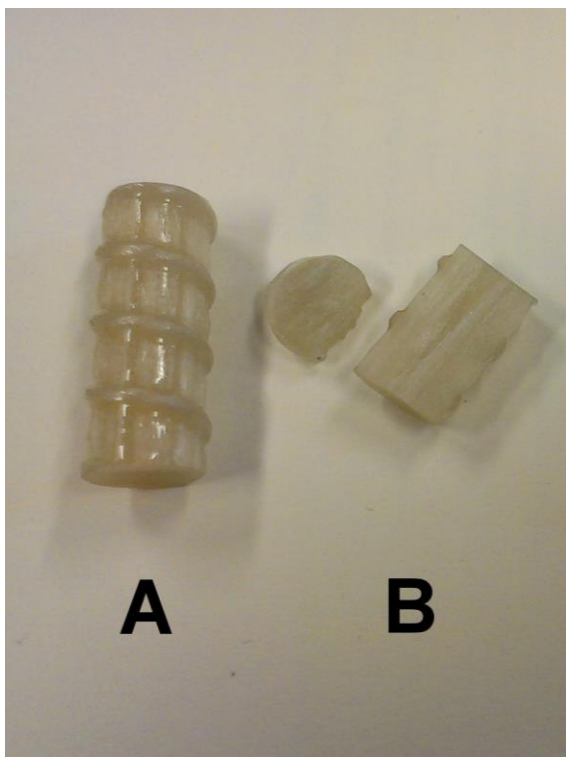


# Interakce SEM primárního svazku se vzorkem



Porovnání SE a BSE snímku. Detail na lžičky z různého materiálu (zleva doprava – Al, Ag, Fe). Lžičky jsou podlepené uhlíkovou páskou k hliníkové podložce. Výrazný materiálový kontrast BSE je způsoben velkým rozdílem nukleonového čísla jednotlivých materiálů.

# Interakce SEM primárního svazku se vzorkem



Porovnání SE a BSE snímku řezu kompozitní armatury (čedičové vlákna zalité v prykyřici). BSE snímky mohou v tomto případě poskytnout vyšší kontrast – (vzorky pokovené 20 nm vrstvou Au).

# Porovnání SE a BSE

## SE - detekce

### Pro:

- Topografický kontrast
- Poskytuje vysoké rozlišení
- Je možno použít i nízké HV a BI

### Proti:

- Citlivé na nabíjení vzorků
- Nemusí odpovídat EDX analýze

## BSE - detekce

### Pro:

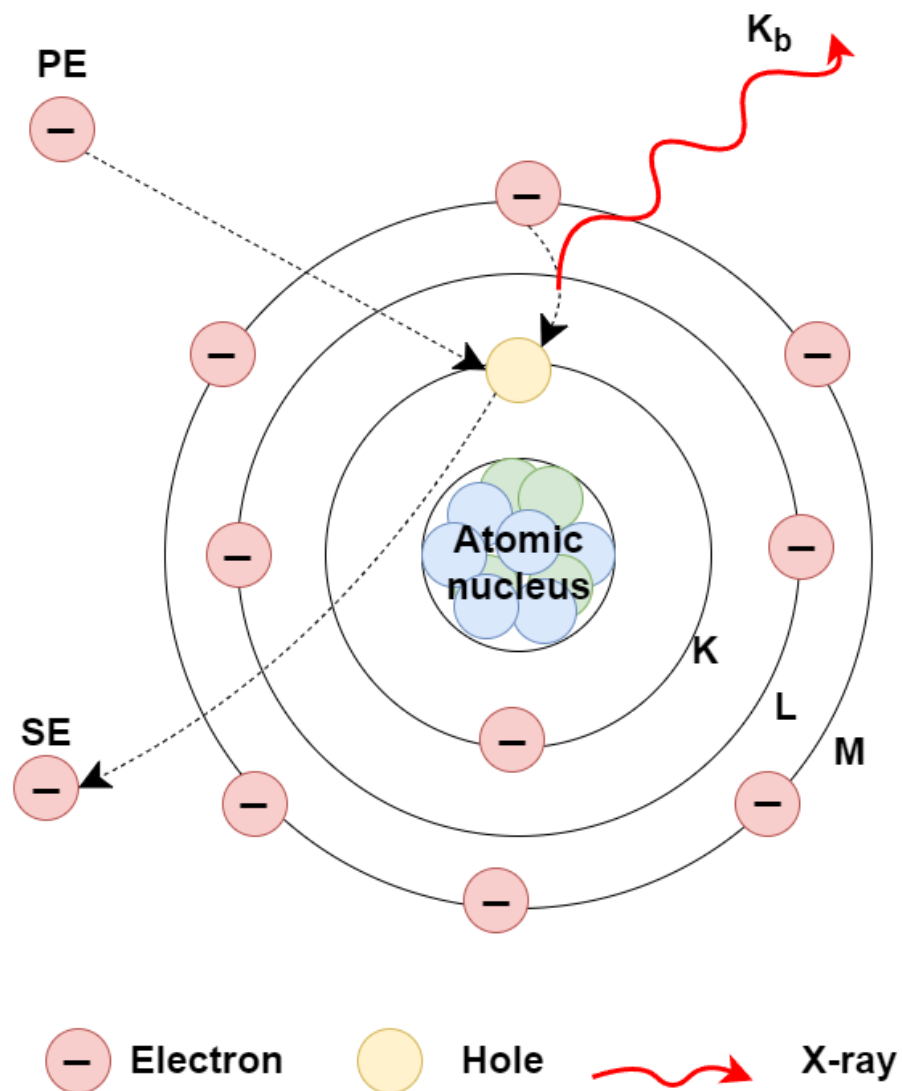
- Materiálový kontrast
- Méně citlivé na nabíjení vzorků
- Lépe odpovídá EDX analýze

### Proti:

- Poskytuje menší rozlišení
- Nutno použít vyšší HV a BI

# EDX analýza

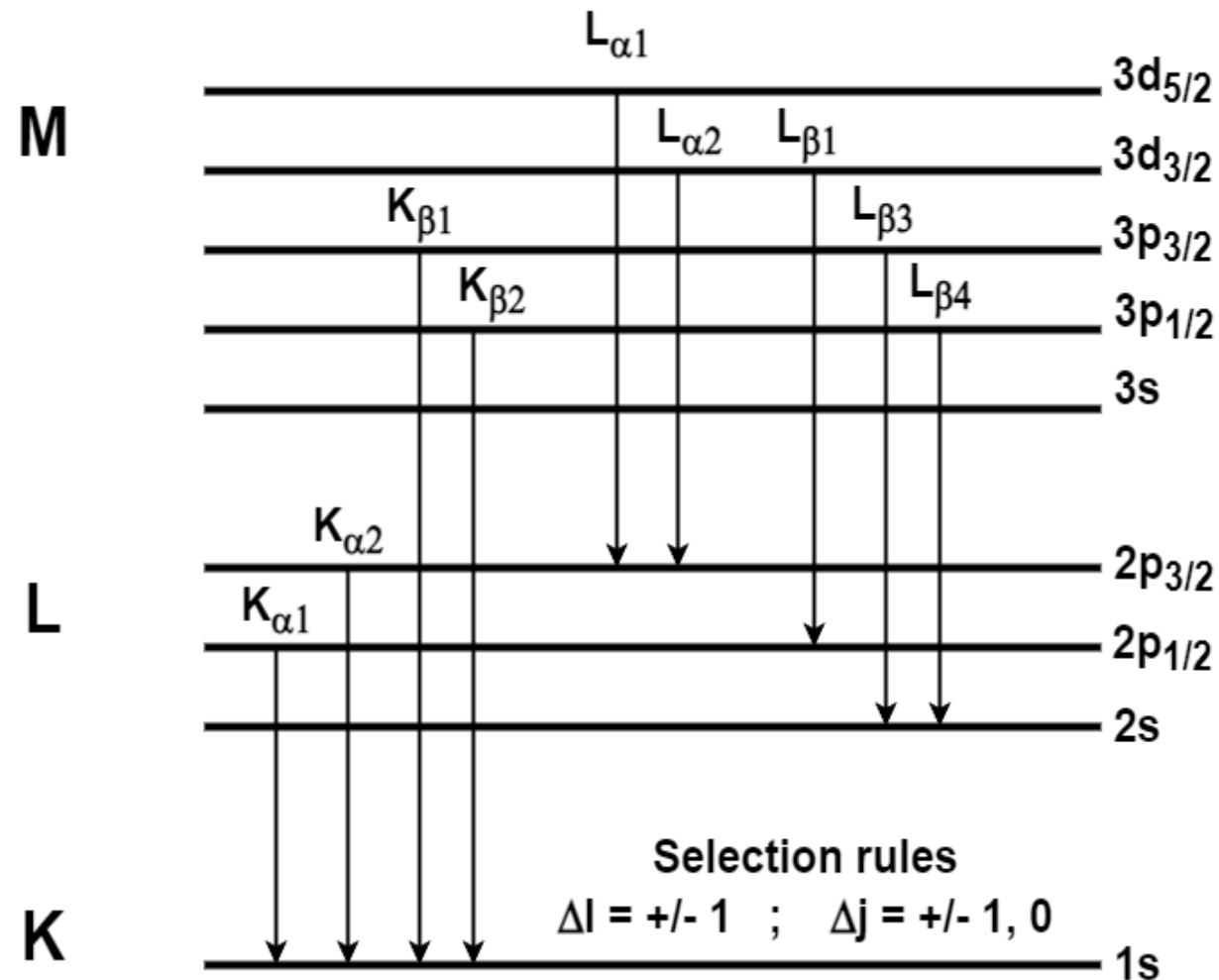
Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDS, EDX nebo EDAX) je analytická technika, která umožňuje chemickou charakterizaci (prvkovou analýzu) materiálů. Vzorek vybuzený zdrojem energie (elektrony urychlené ve svazku elektronového mikroskopu SEM) může uvolnit absorbovanou energii vymrštěním elektronu z vnitřních hladin elektronového obalu (SE - sekundární emise elektronů). Díky tomu vznikne elektronová vakance v nižších elektronových hladinách. Tento stav je však dlouhodobě nestabilní a vede k jevu, kdy elektron z vnějšího obalu s vyšší energií zaplní přeskokem vzniklou vakanci. Rozdíl v energii jednotlivých elektronových hladin se uvolní ve formě rentgenového záření (X-ray). Produkované rentgenové záření má charakteristické spektrum založené na původu atomu (s protonovým číslem je úzce spojený výstavbový princip elektronového obalu). To umožňuje analýzu složení daného objemu vzorku.



# EDX analýza

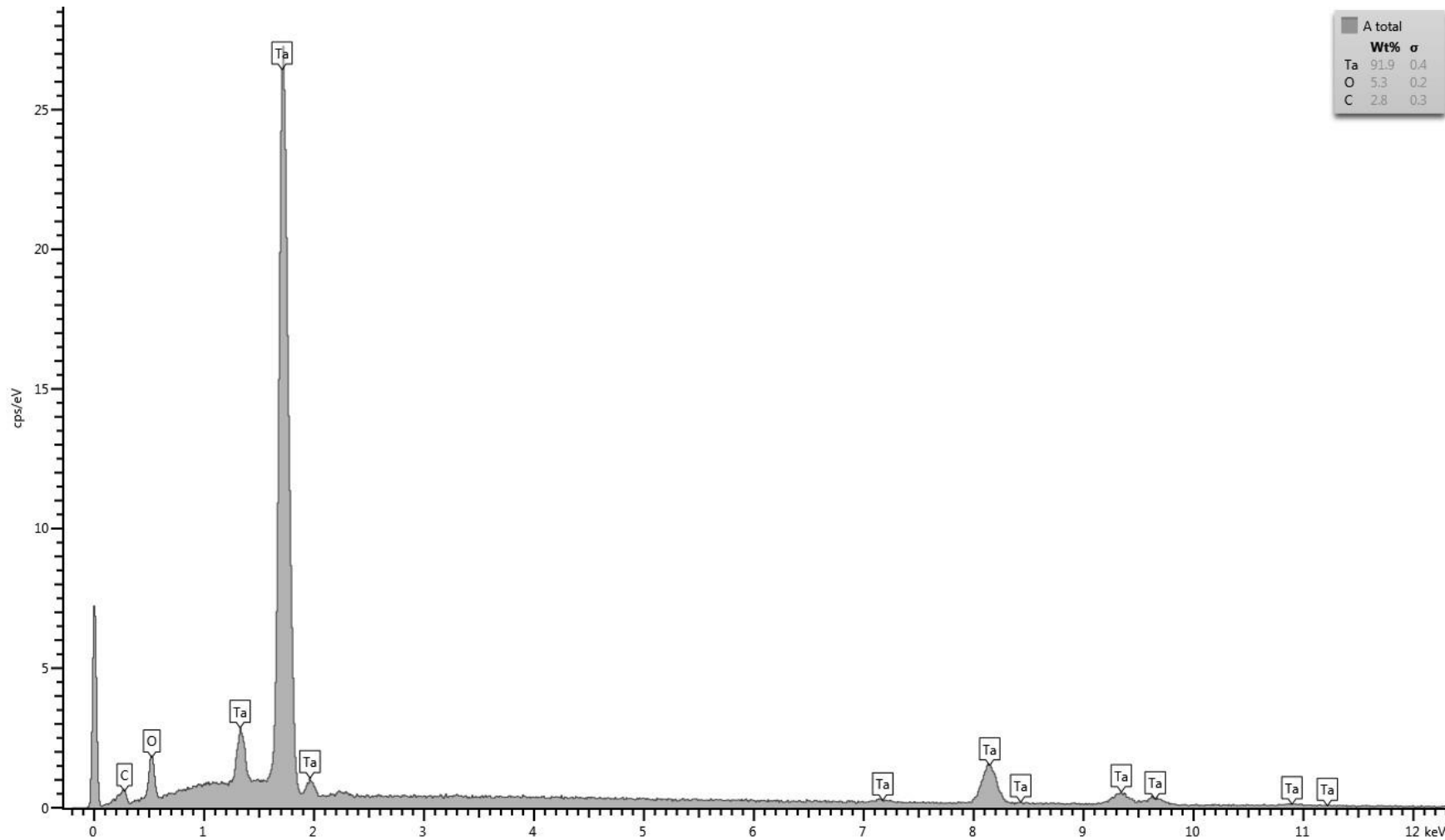
U prvků s vyšším protonovým číslem je obvyklé, že dochází k více typům přechodů, v závislosti na velikosti HV můžeme pozorovat přechody typu K, L nebo M. Polohu píků (eV) ve spektru určuje prvek, zatímco intenzita signálu (cps) odpovídá koncentraci daného prvku ve vzorku.

Relative intensity of EDX peaks*	
K $\alpha$	100
K $\beta$	10-20
L $\alpha$	100
L $\beta$	20-30



\*Relativní intenzita je ovlivněna protonovým číslem prvku. Pro některé prvky s nízkým Z nemusí být některé přechody viditelné nebo mohou mít odlišnou intenzitu.

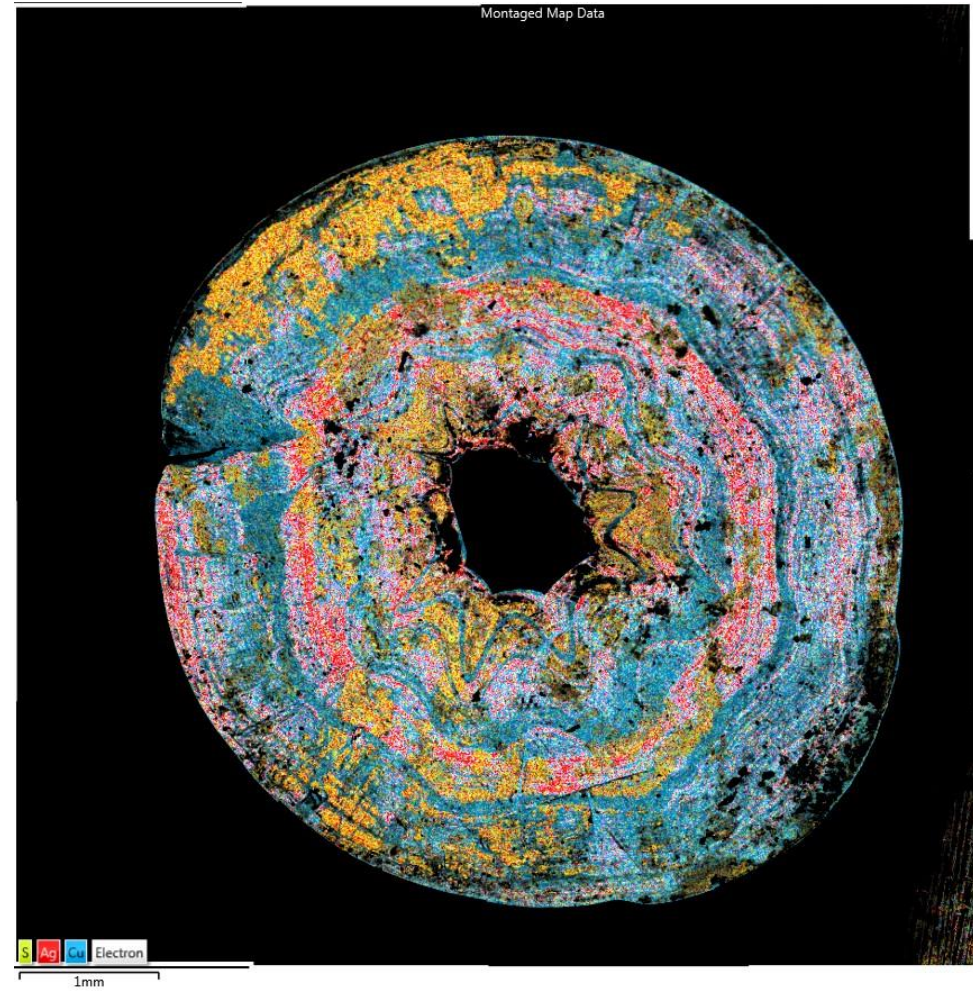
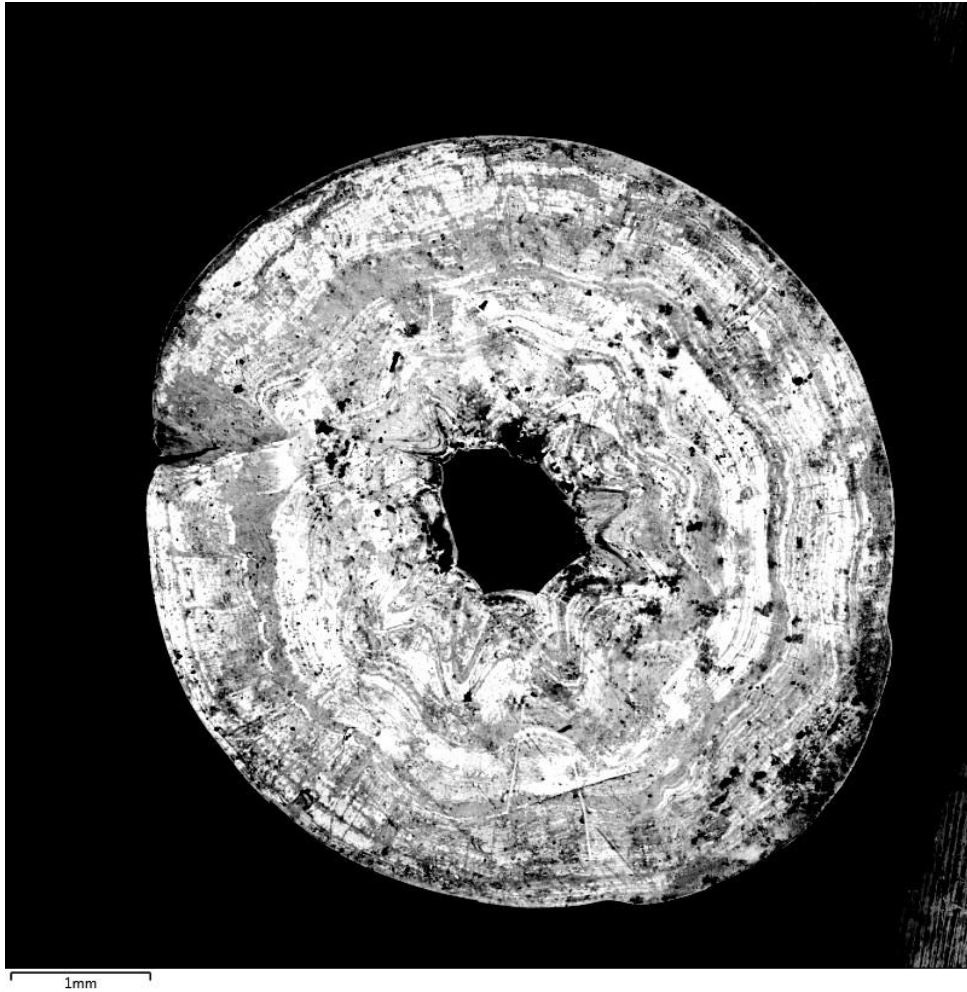
# EDX analýza



Ukázka naměřeného spektra vzorku kovového tantalu. Ze spektra je dobře čitelné, že lehké prvky mají zpravidla jen jeden pík odpovídající přechodu pro daný prvek (C, O), spektrum těžších prvků (Ta) pak obsahuje logicky více píků o různé intenzitě. Jejich energie se udává v keV. Zpravidla se vyhodnocuje ten nejintenzivnější peak.

\*Pík s hodnotou 0 keV („strobe peak“) souvisí s citlivostí detektoru, „elektronickým šumem“ SDD detektoru a má vliv i na kalibraci a rozlišení spektra. Jeho intenzita může být ovlivněna hodnotou HV a nabíjením vzorku. V praxi se snažíme aby analyzované píky byly výrazně intenzivnější než strobe peak.

# EDX analýza



EDX analýza může být také prováděna ve formě mapování, kdy jednotlivým prvkům je přiřazena konkrétní barva. Na snímcích nahoře je BSE snímek flitru (vlevo) složenina z 2x2 snímků, a EDX mapování (vpravo) s přiřazenými barvami: žlutá – síra, červená – stříbro, modrá – měď.



# Rozdíl mezi EDX a WDX analýzou

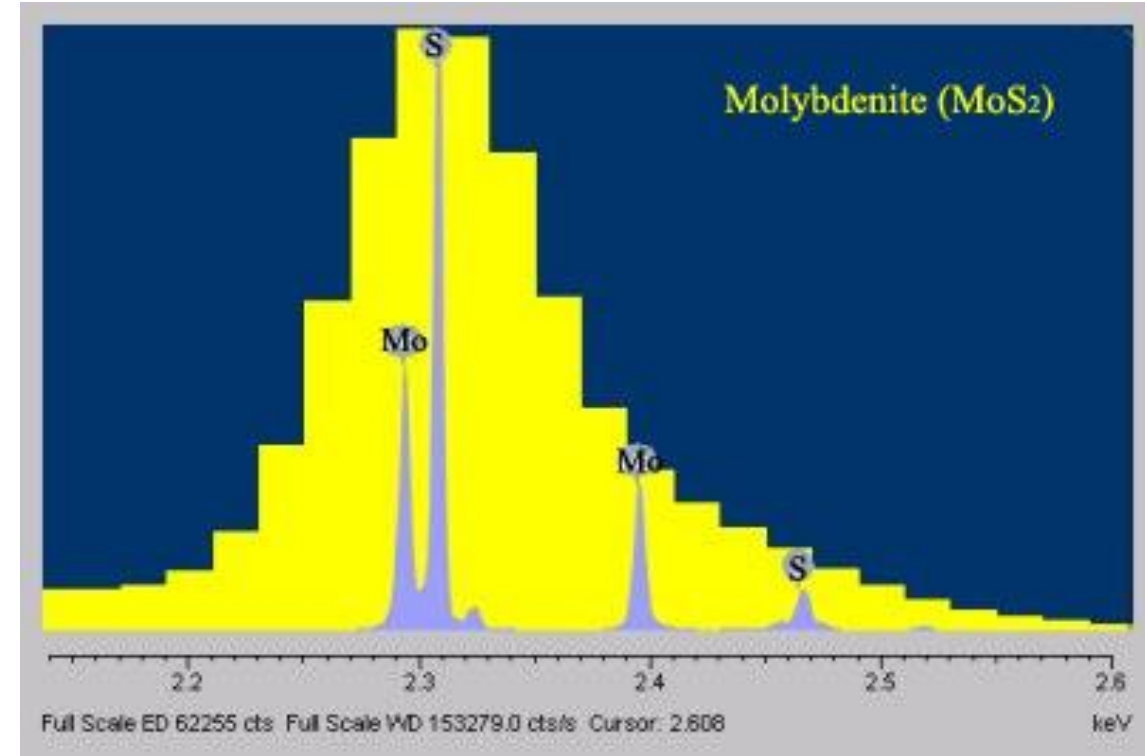
Princip analýzy u obou metod je stejný (detekce charakteristického rentgenového záření, analýza polohy jednotlivých signálů a vyhodnocení jejich intensity). Rozdíl spočívá v konstrukci jednotlivých detektorů. U EDX je snímací člen SDD (Silicon Drift Detector), ten umožňuje analýzu v širokém rozsahu spektra (snímat všechny prvky současně, od C po Pu). U WDX dochází nejprve k difrakci rentgenového záření na krystalu a následně skenování jednotlivých charakteristických píků. WDX tedy neumožňuje současné skenování více prvků, má však řádově vyšší rozlišení. Umožňuje také analyzovat bór. Použitím WDX také nedochází k překryvu prvků. Nevýhodou je řádově větší časová náročnost analýzy (především u mapování) a kvůli ztrátám signálu při difrakci je také nutno nastavit co nejvyšší intenzitu svazku PE (což může poškodit vzorek).



# Rozdíl mezi EDX a WDX analýzou

Rozlišení WDX je řádově vyšší než u EDX, analýzou tedy zabraňujeme k překrytí prvků ve spektrech.

- Typické dvojice prvků které se v EDX mohou překrývat jsou: Mo/S, Mo/Pb, Zn/Na, As/Pb, Ti/Ba
- Možností jak zabránit překryvu v EDX je analýza jiných spektrálních píků daného prvku, například přechody L (pokud máme dostatečné HV).



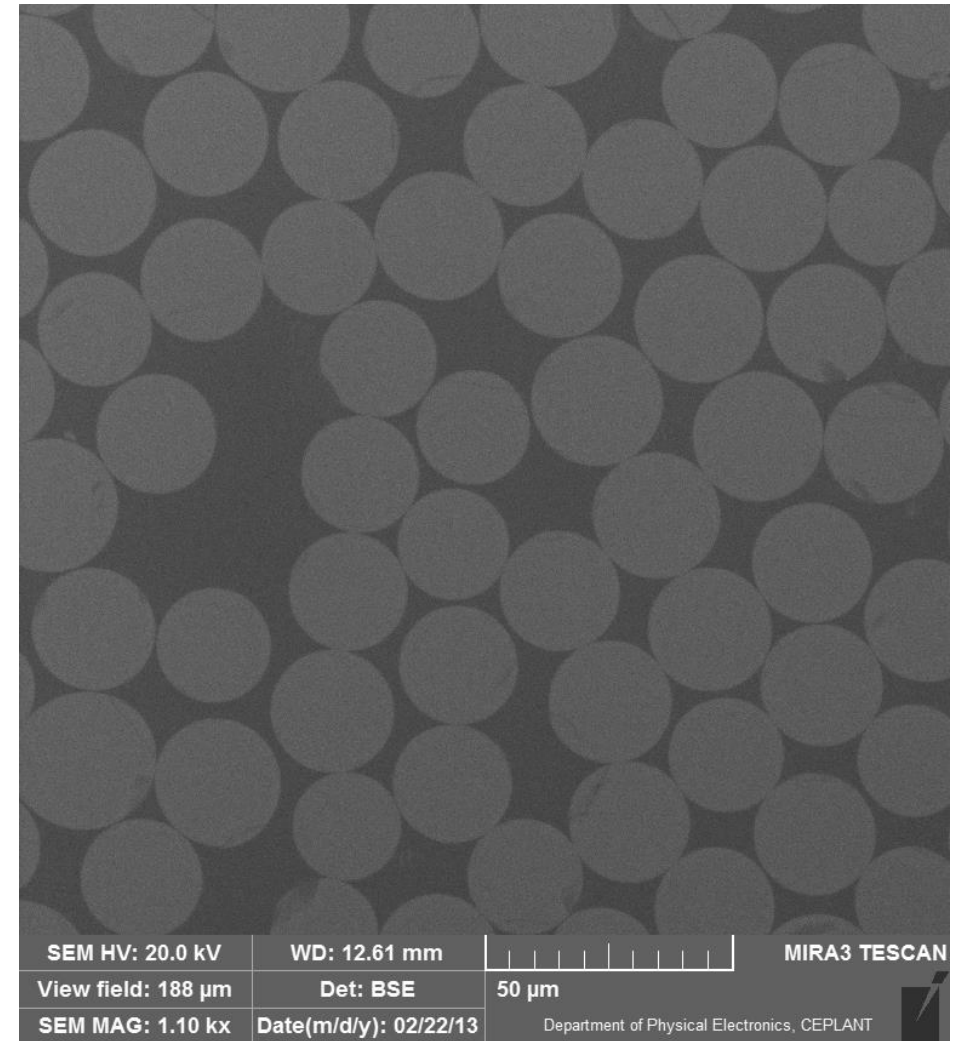
Rozdíl rozlišení EDX a WDX ve vzorku obsahující molybden a síru. EDX spektrum – žluté, WDX spektrum - šedé.

# SEM – speciální režimy

## “*Low vacuum mode, Environmental mode (ESEM)*”

- Elektronová mikroskopie za sníženého tlaku je technika dovolující fungovat při tlacích 10-1000 Pa. Jako pracovní plyn se většinou volí dusík nebo vodní páry. Výhodou této techniky je:
  - Pozorování biologických vzorků obsahující vodu (nedochází k destrukci buněk vlivem vysokého vakua).
  - Pozorování elektricky nevodivých materiálů (polymery, pryskyřice, kompozity, keramika) bez nutnosti pokovení. Princip spočívá v předávání přebytečného náboje molekulám plynu, které se následně “vybíjí” o stěny komory

**Nevýhody:** většinou spolupracuje jen s režimem BSE, není možná prvková analýza (EDX), nižší contrast snímku a není možné dosáhnout vysokého zvětšení (nižší rozlišení).



Ukázka snímku řezu kompozitního materiálu (čedičové vlákna v polymerní pryskyřici). Nepokoveno - Low vacuum mode (50 Pa), BSE režim zvětšení 1000x (\*srovnejte se slidem 12)