

ANALITSKA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA SODOBNIH KERAMIČNIH MATERIALOV

Goran Dražič, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

Analytical Electron Microscopy of Advanced Ceramic Materials

ABSTRACT

The development of advanced ceramic materials with special mechanical, electrical, optical and magnetic properties is strongly connected with the parallel development and use of different methods for microstructural characterization. In many cases the knowledge of the chemical composition and structure of submicron (or even nanometer) phases (precipitates, intergranular layers, corrosion products, interface layers) is important for better understanding of chemical and physical processes taking place during the fabrication of ceramic materials. Analytical electron microscopy is usually an adequate method for such demands. Basic methods for the study of materials using the analytical electron microscopy are:

- high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), where direct imaging of the crystal lattice is possible,
- energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS). With this method chemical analysis of very small volume of the material could be obtained,
- selected area electron diffraction (SAED), microdiffraction and convergent beam electron diffraction (CBED), which enable us to determine the crystal structure and the crystallographic relationships between phases in material.

In the present work principles of quantitative EDXS analysis are described and some examples of use of the analytical electron microscopy in the development of advanced ceramic materials are displayed.

POVZETEK

Hiter razvoj sodobnih keramičnih materialov s posebnimi mehanskimi, električnimi, optičnimi ali magnetnimi lastnostmi je pogojen z uporabo specialnih metod karakterizacije mikrostrukture. V delu so opisane fizikalne osnove kvantitativne kemijske analize z energijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov in na primerih razložene osnovne metode, ki jih omogoča analitski elektronski mikroskop. Te metode so visokoločljivostna elektronska transmisijna mikroskopija (HRTEM), s katero direktno opazujemo kristalno mrežo, energijska spektroskopija rentgenskih žarkov (EDXS), ki nam omogoča določitev elementne kemijske sestave izredno majhnih volumnov in različne vrste elektronske difrakcije (elektronska difrakcija izbranega področja (SAED), mikrodifrakcija ter elektronska difrakcija s konvergiranim snopom (CBED)), ki nam omogočajo določitev strukture in kristalografskih odnosov med posameznimi fazami v vzorcu.

UVOD

Razvoj sodobnih keramičnih materialov je neločljivo povezan z razvojem in uporabo različnih metod karakterizacije keramične mikrostrukture. S pojmom mikrostruktura označujemo skupek količin, kot so velikost, oblika, usmerjenost in kemijska ter strukturna sestava osnovnih kristalinitov (v terminologiji keramikov te kristalite imenujemo zrna) ter delež in porazdelitev drugih faz (kristaliničnih ali amorfni), ki so prisotne v materialu. Mikrostruktura keramike določa njene mehanske, električne, optične ali magnetne lastnosti in s tem namembnost in uporabnost keramičnega izdelka (električni kondenzatorji, senzorji, trajni magneti, polprevodni elementi, noži, rotorji plinskih turbin itd.).

Dimenzije osnovnih faz v keramični mikrostrukturi se gibljejo v območju od nekaj deset nm pa do zgolj nekaj nm. Z optičnimi mikroskopi opazujemo faze do velikosti nekaj mm, manjše faze pa lahko preiskujemo z metodami elektronske mikroskopije in mikroanalize.

Elektronska mikroskopija in mikroanaliza

Mikroskope, pri katerih je delovanje povezano z elektronskim snopom, v grobem delimo na vrstične in presevne. Prvi so namenjeni za opazovanje površine trdnih, nehlapnih vzorcev, z drugimi pa opazujemo vzorce, ki so stanjšani do debeline okoli 100 nm.

Pri interakciji elektronskega snopa s snovjo nastanejo med drugim tudi značilni (karakteristični) rentgenski žarki, ki jih lahko uporabimo za določanje elementne kemijske sestave. S polprevodnim detektorjem na osnovi monokristalnega Si ali Ge rentgenske žarke ločimo glede na njihovo energijo, tako da dobimo energijski spekter ali pa jih s kristalnim monokromatorjem uklonimo po valovnih dolžinah, tako da dobimo valovni spekter. Oba načina se uporabljata pri metodah elektronske mikroanalize.

Tako elektronska mikrosonda (EMPA - Electron Microprobe Analysis), kar je historično ime za kombinacijo elektronskega vrstičnega mikroskopa (SEM - scanning electron microscope) in valovnega spektrometra (WDS - Wavelength Dispersive Spectroscopy), kot tudi elektronski vrstični mikroskop z energijskim spektrometrom rentgenskih žarkov (EDXS - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) nam omogočata določanje kemijske sestave vzorca z volumsko ločljivostjo velikostnega reda mm^3 . Elektronski snop z energijo nekaj deset keV se pri prodiranju skozi vzorec razširi, tako da je vzbujani volumen vedno bistveno večji, kot pa je premer primarnega elektronskega snopa tik predno zadene vzorec. Značilne globine prodiranja, ki so odvisne od energije snopa in kemijske sestave vzorca, so nekaj mm, tako so vzorci s stališča elektronskega snopa neskončno debeli.

Večkrat pa je za razumevanje kemijskih in fizikalnih procesov, ki nastopajo pri pripravi keramike in njeni uporabi, pomembno poznavanje strukturne in kemijske sestave faz nanometrskih dimenzij, kot so precipitati, amorfna ali kristalizirana faza na mejah med zrn, korozijski produkti, vmesne plasti med posameznimi komponentami kompozitnih materialov itd. V tem dimenzijskem področju ne moremo uporabiti metod EPMA ali SEM-EDXS, saj bi zaradi volumske ločljivosti analizirali poleg željenega objekta še velik del okolice. Določitev strukturne in kemijske sestave v izredno majhnih volumnih nam omogoča analitski elektronski mikroskop.

Analitska elektronska mikroskopija

Osnovni del analitskega elektronskega mikroskopa (AEM) je presevni (transmisijski) elektronski mikroskop (TEM), kateremu je dodana ena od mikroanalitskih

metod, kot so energijska spektroskopija rentgenskih žarkov (EDXS) ali spektroskopija energijske izgube elektronov (EELS = Electron Energy Loss Spectroscopy). Delovne napetosti (energije) presevnega elektronskega mikroskopa so odvisne od preiskovanega materiala in se gibljejo med nekaj sto kV (tipično 200 ali 300 kV) za študij anorganskih materialov in pod 100 kV v primeru bioloških ali medicinskih preparatov.

Namen pričujočega članka je predstaviti uporabo analitskega mikroskopa pri razvoju novih keramičnih materialov na nekaterih konkretnih primerih in razložiti teoretične osnove kvantitativne elementne analize z energijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov.

Članek je dostopen v elektronski obliki na Internetu kot HTML dokument na URL naslovu:

<http://www2.ijs.si/~goran/aemkeram.html>, kjer so tudi mnoge povezave z dokumenti o elektronski mikroskopiji in mikroanalizi po vsem svetu. Med njimi je prav tako moč najti osnove delovanja in mnogo primerov uporabe elektronskih mikroskopov.

EKSPERIMENTALNO DELO

Vzorci iz keramičnih materialov so bili pripravljene za opazovanje z analitskim mikroskopom tako, da so bili najprej mehansko obdelani na debelino nekaj desetink milimetra, nato pa so bili z ultrazvočno žago iz vzorcev izžagani valjčki premera 3 mm. Ti valjčki so bili z mehanskim poliranjem stanjšani na nekaj 10 μm in z ionsko erozijo perforirani. Zgolj ozko področje okoli perforiranega dela vzorca ima debelino okoli 100 nm, ki je uporabna za pregledovanje s presevnim elektronskim mikroskopom. Vzorci so bili analizirani z mikroskopom Jeol 2000 FX z EDXS sistemom Link AN 10000 pri delovni energiji elektronov 200 keV.

PRIMERI UPORABE ANALITSKEGA ELEKTRONSKEGA MIKROSKOPA

Študij mej med zrni v keramičnih materialih

Meje med zrni imajo izredno pomemben, večkrat celo odločilen vpliv na mnoge lastnosti keramičnih materialov. Segregacija določenih atomov na mejah med zrni povzroča željene električne lastnosti v primeru ZnO varistorjev, PTC uporov in kondenzatorjev z zapornimi plastmi. Tanke plasti druge faze, tako amorfne kot kristalinične, na mejah med zrni pa imajo izredno pomembno vlogo pri visokotemperaturnih mehanskih lastnostih (npr. lezenju) konstrukcijske keramike iz Si_3N_4 .

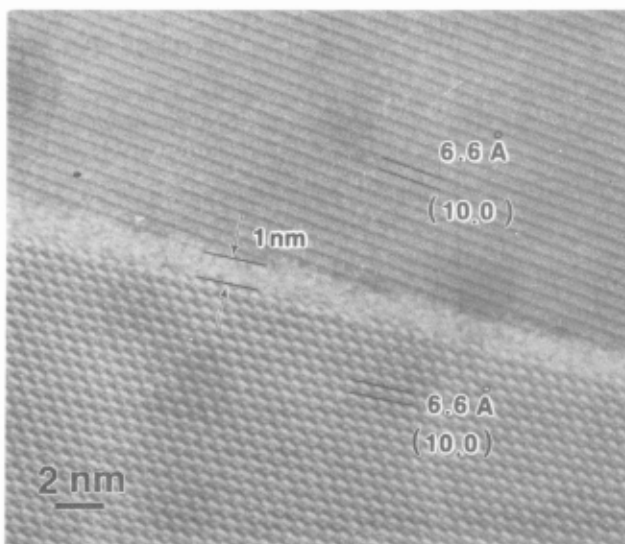
Osnovne metode študija mej med zrni, ki jih omogoča analitski elektronski mikroskop so:

- visokoločljivostna elektronska transmisijska mikroskopija (HRTEM = High Resolution TEM), s katero direktno opazujemo kristalno mrežo na meji. Pri tej metodi smo omejeni z ločljivostjo presevnega elektronskega mikroskopa (TEM).
- energijska spektroskopija rentgenskih žarkov (EDXS), ki nam omogoča določitev elementne kemijske sestave materiala. Precejšnji problemi nastopijo pri kvantitativni analizi, predvsem lahkih elementov (C,N,O) in pri izredno tankih plasteh.
- elektronska difrakcija izbranega področja (SAED = Selected Area Electron Diffraction), mikrodifrakcija in elektronska difrakcija s konvergentnim snopom (CBED = Convergent Beam Electron Diffraction), ki

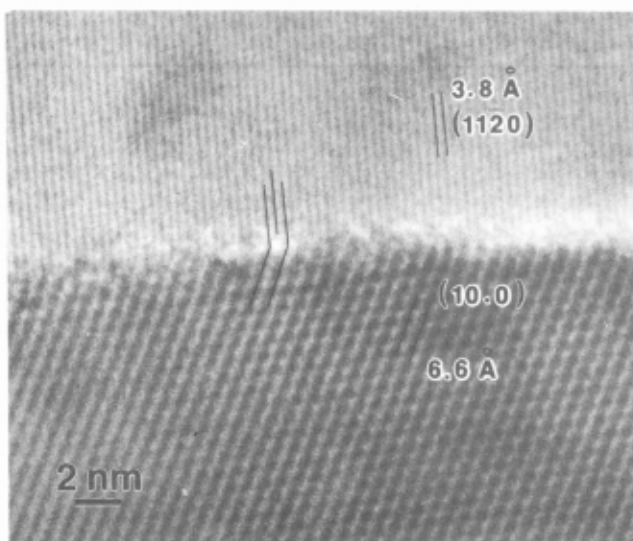
nam omogočajo določitev strukture in kristalografskih odnosov med fazami na mejah med zrni.

Oksinitridne plasti na mejah med zrni v Si_3N_4 - Yb_2O_3 keramiki

Si_3N_4 keramika je zelo obetaven konstrukcijski material z dobrimi visokotemperaturnimi lastnostmi in precejšnjo korozijsko odpornostjo. Značilna uporaba keramike iz silicijevega nitrida je izdelava rotorjev turbin, krogličnih ležajev in drsnih kontaktkov. Pri pripravi materiala se uporabljajo dodatki oksidov itrija ali redkih zemelj (iterbija), ki tvorijo pri temperaturah sintranja tekočo fazo, ki se nahaja na mejah med zrni in v žepkih na ogliščih zrn. Po ohlajanju vzorcev ostane ta talina amorfna, kar ima za posledico precejšnje visokotemperaturno lezenje (creep) materiala. S temperaturnimi obdelavami lahko talina, ki se nahaja na tromejah, med zrni izkristalizira in s tem izboljša visokotemperaturne mehanske lastnosti. V vsakem primeru pa na dvomejah



Slika 1a: Meja med dvema Si_3N_4 zrnoma s prisotno oksinitridno amorfno plastjo

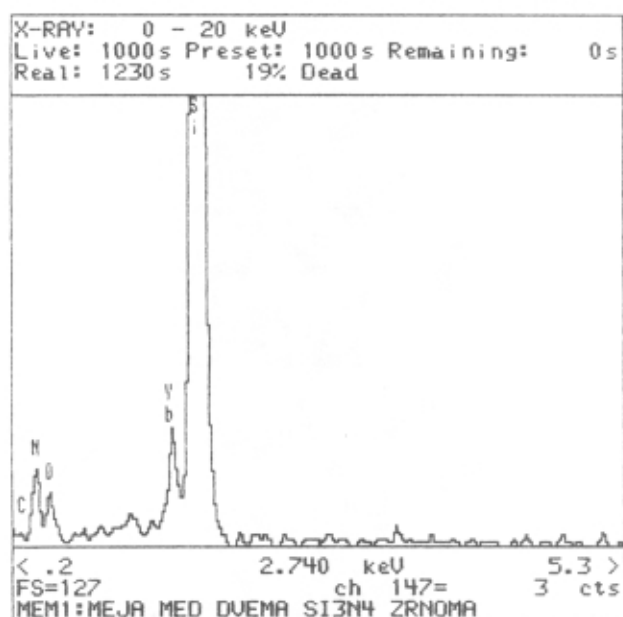


Slika 1b: Meja med dvema Si_3N_4 zrnoma brez oksinitridne amorfne plasti

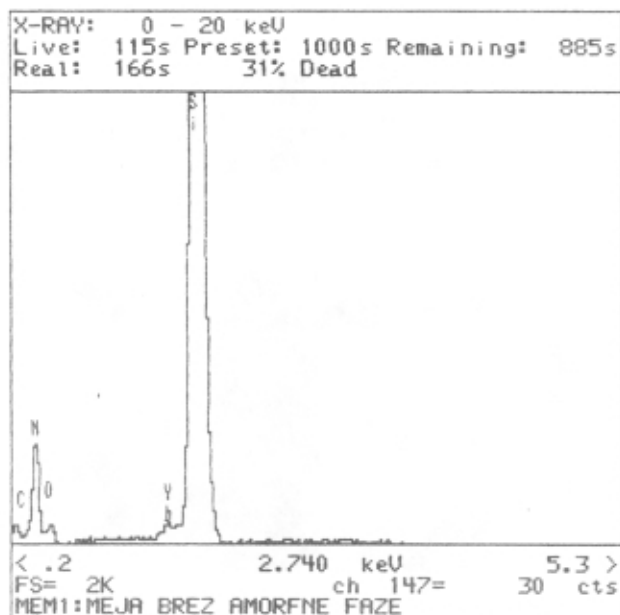
med zrnj ostane tanka plast (okoli 1 nm) amorfne faze, razen v primeru "posebnih" mej, kot so nizkokotne meje, dvojčične meje itd., ki so energijsko gledano bolj stabilne, če so brez amorfne faze /1/. Kemijska sestava amorfne faze na dvomejih vpliva na njeno viskoznost pri visokih temperaturah in s tem tudi na mehanske lastnosti. Razumevanje kristalizacije, struktura kristalizirane faze in poznavanje kemijske sestave tanke amorfne faze je zelo pomembno za nadaljen razvoj materiala.

Na sliki 1a je prikazan HRTEM posnetek meje med dvema Si_3N_4 zrnoma s prisotno amorfno fazo in na sliki 1b posnetek nizkokotne meje, ki nima amorfne faze.

EDXS spektri mej z amorfno fazo kažejo na prisotnost Yb in O na meji. Na sliki 2 sta spektra mej s prisotno amorfno fazo (2a) in brez nje (2b).



Slika 2a: EDXS spekter meje z oksinitridno fazo.



Slika 2b: EDXS spekter meje brez oksinitridne faze.

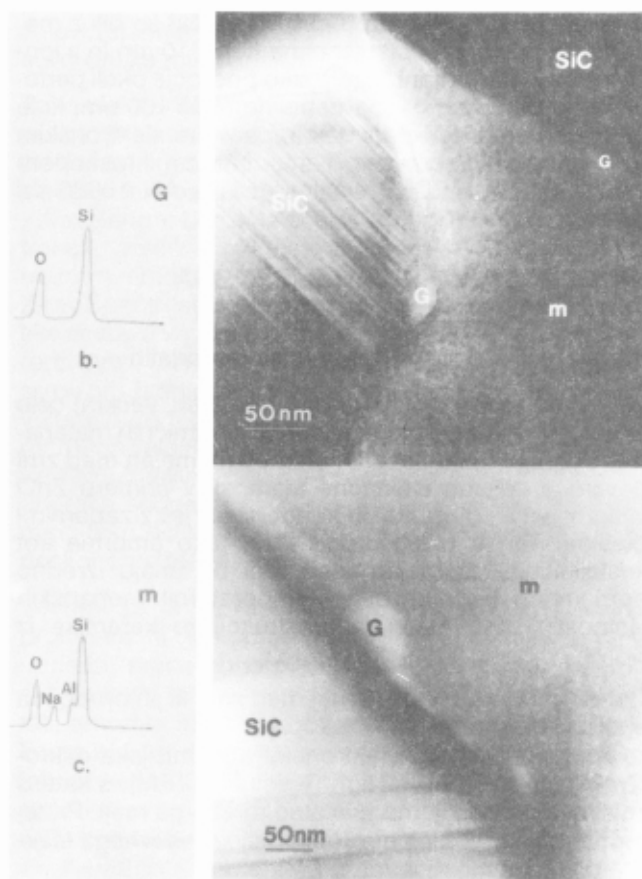
Vpliv mikrostrukture na korozijsko odpornost SiC

Pri študiju visokotemperaturne korozije SiC v alkalnih talinah smo pri vzorcih SiC, ki so bili pripravljene z različnimi metodami, spremljali vpliv kemijske sestave taline na stopnjo korozije. Poudarek je bil predvsem na mikrostrukturnih preiskavah, na študiju hitrosti korozije posameznih faz in na nastanku novih faz v korozijski plasti. Korozijo smo preiskovali v talinah na osnovi $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ z dodatki oksidov železa, aluminija, kalcija in titana pri temperaturah okoli 1000°C .

Z metodami elektronske mikroskopije in mikroanalize smo ugotovili, da na meji SiC/talina nastanejo otočki steklaste, SiO_2 faze, v nekaj μm debeli plasti ob meji pa se tvori različno debela (glede na čas korozije in sestavo taline) plast taline, ki je obogacena s SiO_2 , kar deluje kot zaščitna plast pri nadaljnji koroziji, saj je transport kisika skozi to plast oviran (zaradi povišane viskoznosti plasti).

Na sliki 3b je EDXS spekter 50 nm otočkov SiO_2 , (označeni kot G na presevni elektronski sliki 3a). Sama talina (m na sliki 3a) vsebuje poleg Si in kisika še Al in Na, kot je vidno iz EDXS spektra na sliki 3c.

Za razliko od EMPA oziroma SEM/EDX analiz, ki so v današnjem času rutinske in avtomatizirane, pa kvanti-



Slika 3: Področje stika med zrnom SiC in talino, v kateri so bili opravljeni korozijski poizkusi. (b) - EDXS spekter SiO_2 otočka, (c) - EDXS spekter taline ob zrnih, (a) - presevna slika z označenimi SiO_2 otočki (G) in talino (m)

tativne analize z AEM še vedno predstavljajo izziv, saj so zaradi vpliva velikega števila parametrov, ki jih v mikroskopu ne moremo direktno oziroma enostavno meriti (debelina vzorca, premer elektronskega snopa, tok elektronskega snopa, debelina kontaminacijskega sloja ...), izpostavljene možnim velikim napakam.

Mnogokrat je potrebno poznati kvantitativno kemijsko sestavo preiskovane faze in ne samo prisotnost določenih elementov. V nadaljevanju so opisane osnove kvantitativne kemijske analize z energijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov.

FIZIKALNE OSNOVE KVANTITATIVNE KEMIJSKE ANALIZE Z AEM

Intenziteta oddanih rentgenskih žarkov

Ko elektronski snop z energijo E_0 na svoji poti zadane ob vzorec, ki vsebuje element A, pride do ionizacije atomov tega elementa. Vsak elektron iz primarnega snopa povzroči povprečno n ionizacij /2/:

$$n = \frac{N \cdot C_A \cdot \rho}{A_A} \int_{E_c}^{E_0} \frac{Q_A}{dE/dx} \cdot dE \quad (1)$$

dE/dx je povprečna sprememba energije primarnega elektrona pri opravljeni poti x skozi vzorec. N je Avogadrovo število, ρ je gostota vzorca, A_A atomska masa elementa A, C_A je koncentracija elementa A (masni %), E_c je kritična vzbujevalna energija za K, L ali M črte elementa A, Q_A pa je ionizacijski presek (verjetnost, da bo elektron z dano energijo povzročil na določeni poti ionizacijo ene od lupin (K,L,M) elementa A).

Pri debelih vzorcih (EMPA) se del primarnih elektronov sipa nazaj (povratno sipani elektroni) in ne povzroči ionizacije. Število teh elektronov definiramo kot $1 - R$. Torej je R delež elektronov, ki ostane v vzorcu in lahko povzroči ionizacijo.

Če povprečno število ionizacij na elektron (n) pomnožimo s fluorescenčnim pridelkom (ω_A - kar je verjetnost, da bo ioniziran atom oddal karakterističen kvant rentgenske svetlobe) za značilne črte elementa A in to pomnožimo še s faktorjem R , dobimo intenziteto karakteristične rentgenske črte, izražene kot število nastalih fotonov na vpadni elektron:

$$I_A = \frac{konst}{A_A} \cdot C_A \cdot R \cdot \omega_A \cdot N \cdot \rho \cdot \int_{E_c}^{E_0} \frac{Q_A}{dE/dx} \cdot dE \quad (2)$$

Ker je to število fotonov karakterističnih rentgenskih žarkov, ki nastanejo v določeni globini v vzorcu, moramo upoštevati, da se zaradi absorpcije pri potovanju skozi vzorec (na poti proti detektorju) delež teh fotonov zmanjša. Prav tako lahko del fotonov povzroči ionizacijo drugih elementov (sekundarna fluorescenca), kar ponovno zmanjša intenziteto I_A . Vse te efekte moramo upoštevati pri kvantitativni analizi /3,4/.

Vzorci za transmisijski elektronski mikroskop (TEM) so praktično transparentni za elektronski snop, tako da lahko zanemarimo število povratno sipanih elektronov. Delež energije, ki jo elektroni izgubijo v vzorcu, je tudi zanemarljiv, zato lahko predpostavimo, da se znotraj vzorca ionizacijski presek (Q_A) ne spreminja. Pot elektronov lahko kar izenačimo z debelino vzorca (t). V tem primeru dobimo močno poenostavljen izraz za intenziteto rentgenskega žarčenja elementa A:

$$I_A = \frac{konst}{A_A} \cdot C_A \cdot \omega_A \cdot Q_A \cdot N \cdot \rho \cdot t \quad (3)$$

Če je debelina plasti pod okvirno 100 nm (kar je odvisno od sestave), lahko pri kvantitativni analizi zanemarimo efekt absorpcije in sekundarne fluorescence.

Z merjenjem intenzitete I_A in poznavanjem drugih parametrov bi lahko določili koncentracijo elementa A (C_A). Žal pa je večina parametrov v enačbi (3) izredno težko merljivih (ω_A , Q_A , ρ , t).

Razmerja intenzitet

Da se izognemo velikim napakam pri določanju parametrov iz enačbe (3) uporabimo metodo razmerja intenzitet (k -razmerij) /5-8/.

Izraz (3) preuredimo tako, da dobimo izraz za koncentracijo v odvisnosti od intenzitete vrha:

$$C_A = \frac{I_A \cdot A_A}{f(Q \cdot \omega \cdot t)_A} \quad (3b)$$

pri čemer je $f(Q \cdot \omega \cdot t)_A$ neka funkcija, odvisna od Q , ω in t . Če sta v vzorcu dva elementa (A in B) in istočasno merimo intenziteto njunih karakterističnih črt, lahko napišemo izraz za razmerje koncentracij:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{A_A \cdot (f(Q \cdot \omega \cdot t))_B \cdot I_A}{A_B \cdot (f(Q \cdot \omega \cdot t))_A \cdot I_B} \quad (4)$$

oziroma, če vpeljemo k_{AB} kot razmerje $f(Q \cdot \omega \cdot t)$ obeh elementov:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \cdot \left(\frac{I_A}{I_B} \right) \quad (5)$$

k_{AB} je odvisen od vzbujevalne napetosti, ni pa odvisen od debeline vzorca in sestave, če le merimo istočasno intenziteti črt elementov A in B (torej na istem mestu, kjer je debelina enaka). Vrednosti za k_{AB} merimo na standardnih vzorcih (z znano kemijsko sestavo).

Splošno sprejeto ime za metodo določanja kemijske sestave z enačbo (5) je metoda Cliff-Lorimer.

Korekcija zaradi absorpcije

Če želimo izboljšati točnost rezultatov kvantitativne analize, predvsem v primerih, ko je debelina vzorca več kot 100 nm oziroma, ko imajo elementi matrice absorpcijski rob v bližini energije črte elementa, ki ga merimo, moramo pri delu upoštevati vpliv absorpcije.

Absorpcija v snovi je odvisna od poti, ki jo rentgenski žarki z določeno energijo opravijo in od gostote in kemijske sestave absorbenta (vzorca). Goldstein /9/ je izpeljal izraz za korekcijo absorpcije pri kvantitativni kemijski analizi tankih vzorcev:

$$\frac{C_A}{B_A} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_V^A \cdot \left(\frac{1 - \exp\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_V^B \cdot \text{csc}(\alpha) \cdot (\rho \cdot t)}{1 - \exp\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_V^A \cdot \text{csc}(\alpha) \cdot (\rho \cdot t)} \right) \quad (6)$$

pri čemer je prvi del enačbe (6) identičen Cliff-Lorimerjevemu izrazu (5), t in ρ sta debelina in gostota vzorca, indeksa A in B označujeta elementa A in B v vzorcu, $\text{csc}(\alpha)$ je kosekans odvozmenega (take-off) kota, ki je definiran z razdaljo med detektorjem in vzorcem, nagibom vzorca glede na vpadni snop elektronov in kotom med osjo detektorja in optično osjo mikroskopa.

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_V^X$ je masni absorpcijski koeficient za črto elementa X (X je v primeru enačbe (6) A ali B) v vzorcu (V) z določeno sestavo in je definiran z izrazom:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_V^X = \sum_i^N \left(C_i \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^X \right) \quad (7)$$

N je število različnih elementov v vzorcu, C_i je masni delež elementa i v vzorcu in

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^X$ je masni absorpcijski koeficient za rentgensko črto X, ki se absorbira v čistem elementu i (ti koeficienti so poznani in so tabelirani) /10/.

Ker moramo za izračun masnih absorpcijskih koeficientov vzorcev poznati njihovo kemijsko sestavo (C_i), uporabimo iteracijski način računanja. Najprej izračunamo C_i , ki jih dobimo brez upoštevanja korekcije zaradi absorpcije (Cliff-Lorimer, enačba 5), nato izračunamo masne absorpcijske koeficiente za vzorec (enačba 7), te vstavimo v enačbo (6) in dobimo natančnejše vrednosti za C_i . Ta postopek ponavljamo, dokler se vhodne in izhodne vrednosti za C_i razlikujejo.

Napake štetja

Zaradi statistike štetja pri detekciji rentgenskih žarkov s sistemi EDX vnesemo neko napako, ki je odvisna od števila dogodkov (counts). Ponavadi merimo intergral črte (vrha) v določenih energijskih mejah. Standardni odklon zaradi statistike štetja je proporcionalen z $1/\sqrt{N}$, pri čemer je N število dogodkov (integral vrha). Tako lahko relativno napako (rel. st. odklon) s 95 % verjetnostno mejo izrazimo kot /11/:

$$2\sigma(\%) = 200 / \sqrt{N} \quad (8)$$

Za celotno napako analize moramo sešteti vse napake, ki izvirajo iz statistike štetja. Tako pri metodi Cliff-Lorimer določimo napako za k_{AB} kot vsoto napak štetja za element A, plus napako za element B:

$$2\sigma(\%) = 200 / \sqrt{N_A} + 200 / \sqrt{N_B} \quad (8a)$$

pri čemer sta N_A in N_B integrala karakterističnih vrhov elementov A in B.

Metoda kontinuuma (Hall)

Posebnost pri Cliff-Lorimerjevi metodi je v tem, da mora vzorec vsebovati vsaj dva elementa, katerih karakteristične črte merimo istočasno. Težava se pojavi pri vzorcih, pri katerih je v spektru zgolj ena črta. Tak primer so biološki vzorci, pri katerih s standardnimi detektorji EDXS z Be oknom ne opazimo karakterističnih črt za C, N ali O, ker je njihova energija zelo nizka in se rentgenski žarki absorbirajo v oknu, želimo pa npr. meriti koncentracijo Cl (ali S, P, Al...). V takem primeru uporabimo metodo, ki temelji na razmerju intenzitet karakteristične črte (vrha) in intenzitete ozadja. To metodo je prvi predlagal Hall /12/.

Razširitev snopa

Pri prehodu elektronskega snopa skozi vzorec pride zaradi neelastičnega sipanja elektronov v snovi do razširitve snopa (snop je pri izhodu iz vzorca širši kot pri vstopu). Na osnovi modela enojnega sipanja je Goldstein /9/ izpeljal izraz:

$$b = 625 \cdot \left(\frac{Z}{E_0} \right) \cdot \sqrt{\frac{\rho}{A}} \cdot t^{1.5} \quad (9)$$

b je razširitev točkastega snopa (v cm), Z in A sta povprečno atomsko število in povprečna atomska masa vzorca, ρ je gostota (g/cm^3), t je debelina vzorca (cm) in E_0 je energija (keV) elektronskega snopa.

Model enojnega sipanja ni, fizikalno gledano, čisto eksakten, daje pa vseeno zadovoljive rezultate. Boljši je način simulacije razširitve snopa z metodo Monte-Carlo, je pa za praktično delo neustrezen zaradi dolgih časov računanja. Poznavanje razširitve snopa je pomembno v primerih analize zelo majhnih delcev, ko je velika nevarnost, da pri analizi zajamemo tudi del okolice. Premer najmanjšega elektronskega snopa presevnih elektronskih mikroskopov se giblje od nekaj desetink nm (nekaj Å) pri posebnih mikroskopih z izvirom elektronov na osnovi efekta električnega polja (FEG - field effect electron gun), nad 10 nm širokega snopa pri sodobnejših mikroskopih z izvirom elektronov na osnovi LaB_6 , pa do nekaj 100 nm debelega snopa pri starejših mikroskopih z izvirom iz volframa.

Merjenje debeline vzorca

Iz večine dosedanjih izrazov vidimo, da je poznavanje debeline vzorca (na mestu kjer določamo kemijsko sestavo) zelo pomembno. S klasičnimi načini merjenja (mikrometer, interferometer...) si ne moremo pomagati, saj so tipične debeline med 20 in 200 nm.

Metoda kontaminacijskih točk /14/

Če elektronski snop zožimo (fokusiramo) na določeno točko vzorca, pride zaradi povišanja temperature na preiskovanem mestu in ogljikovodikov, ki so vedno prisotni v vakuumu, do kontaminacije. Izoblikujeta se dva kontaminacijska stožca iz amornega ogljika, eden (višji) pri vstopu snopa v vzorec in drugi pri izstopu (nižji, a širši), kot je prikazano na sliki 4.



Slika 4. Merjenje debeline vzorca s kontaminacijskimi točkami

Ko analiziramo vzorec pri določenem nagibnem kotu (α), je na zaslonu opazna temna lisa (krog), ki je projekcija obeh kontaminacijskih stožcev. Pri spremembi nagibnega kota (za kot β) se temna lisa razcepi v dva kroga, katerih centra sta v razdalji L. Debelino vzorca (t) izračunamo z izrazom:

$$t = \frac{L \cdot \cos(\alpha)}{\sin(\alpha + \beta)} \quad (10)$$

Merjenje debelin s to metodo ni natančno /14/, napaka meritev je okvirno $\pm 10\%$. Paziti moramo, da je kontaminacijski stožec čim manjši (točka), saj pri izdatnejši kontaminaciji pride do prekrivanja kontaminacijskih krogov, kar onemogoča meritev razdalje L.

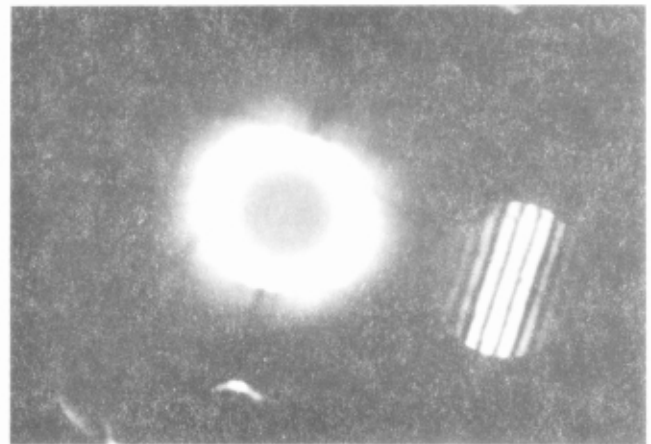
Merjenje debeline z elektronsko difrakcijo s konvergentnim snopom

MacGillavry /16/ je opisal odvisnost minimumov v uklonski sliki, posneti z uporabo konvergentnega (zoženega, v obliki stožca) snopa elektronov od debeline preiskovanega kristaliničnega vzorca, ob upoštevanju dinamične teorije:

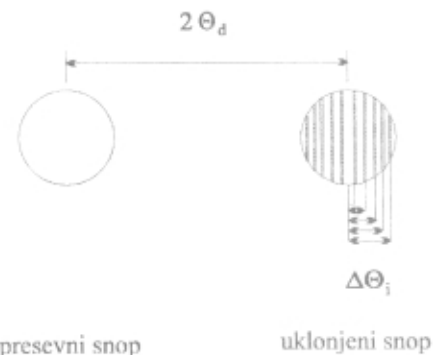
$$(\sigma_i^2 + 1/\xi_g^2) \cdot t^2 = n_i^2 \quad (11)$$

σ_i je odklon i-tega minimuma od Braggovega pogoja, ξ_g je ekstincijska debelina, t je debelina vzorca in n_i (i gre od 1 do števila minimumov v uklonjenem snopu) celo število, za katerega velja: $n_{i+1} = n_i + 1$.

Kelly /15/ je poročal o načinu merjenja debeline vzorca, ki temelji na izrazu (11). Na sliki 5a je elektronska uklonska slika zrna Si_3N_4 , posneti s konvergentnim snopom, na sliki 5b pa je shematska predstavitev centralnega (presevnega) in uklonjenega snopa v uklonskem vzorcu. Z meritvijo oddaljenosti obeh snopov ($2\Theta_d$), poznavanjem celičnih parametrov (d uklona) in meritvijo oddaljenosti minimumov v uklonjenem snopu od središča ($\Delta\Theta_i$) lahko izračunamo debelino vzorca z izrazi (12) - (14):



Slika 5a. Uklonska slika Si_3N_4 zrna, posneti s konvergentnim elektronskim snopom



Slika 5b. Presevni in uklonjeni snop v shematski uklonski sliki

$$S_i = \frac{\lambda}{d^2} \cdot \left(\frac{\Delta\Theta_i}{2\Theta_d} \right) \quad (12)$$

λ je valovna dolžina elektronov (ob upoštevanju relativistične korekcije):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{\left(2m \cdot V \cdot e \cdot \left(1 + \left(\frac{e \cdot V}{2m \cdot c^2} \right) \right) \right)}} \quad (13)$$

h je Planckova konstanta, m in e sta masa in naboj elektrona, V je pospeševalna napetost elektronskega snopa.

Izraz (12) preuredimo:

$$(s_i/n_i)^2 = -(1/n_i^2) \cdot (1/\xi_g^2) + 1/t^2 \quad (14)$$

V diagramu $(s_i/n_i)^2$ v odvisnosti od $1/n_i^2$ lahko iz naklona premice določimo ekstincijsko debelino (ξ_g) in iz odseka na abscisi debelino vzorca (t). Celo število (n_i) moramo uganiti tako, da točke v diagramu ležijo na

premici. Najprej predpostavimo, da je $n_1 = 1$, in z linearno regresijo določimo korelacijski faktor točk v diagramu. Nato vrednost za n_1 povečamo za ena, ponovno izračunamo korelacijo in ta postopek ponovljamo toliko časa, dokler ne dobimo korelacijskega faktorja, ki je najbližje vrednosti 1. V primeru uklona na sliki 4a smo izračunali, da je debelina vzorca 109 ± 5 nm in ekstinkcijska debelina 140 ± 7 nm. Število n_1 je bilo v tem primeru kar 1, korelacijski faktor pa 0,993.

Metodo merjenja debeline vzorca z elektronsko difrakcijo s konvergiranim snopom lahko uporabljamo zgolj za kristalizirane vzorce v območju debelin od 50 - 300 nm. Uklon, iz katerega določamo debelino, mora imeti d vrednost v območju med 0.7 in 1,5 Å. V primerjavi z metodo kontaminacijskih točk je ta metoda bistveno bolj natančna ($\pm 2\%$) /17/.

PRAKTIČNI PROBLEMI PRI ANALIZI Z METODO CLIFF-LORIMER

Prilava vzorca

Vzorec mora biti zadosti debel, da je hitrost štetja rentgenskih žarkov zadovoljiva in čas zbiranja spektra primerno kratek (100-200 s). Ustrezne debeline so med 50 in 150 nm, odvisno od kemijske sestave vzorca. Če so časi zbiranja spektra predolgi, pride do izdatne kontaminacije površine in pojavi se problem premikanja (drift) vzorca. V primeru debelejšega vzorca ne smemo zanemariti vpliva absorpcije.

Energija pri ionski eroziji med pripravo vzorca ne sme biti previsoka, tako da ne pride do porušitve strukture (in s tem tudi kemijske sestave). Debelina amornega kontaminacijskega sloja, ki se navadno pojavi na stanjšanih delih vzorca, je tudi odvisna od energije ionskega snopa. Pri občutljivih materialih moramo vzorec med obdelavo z ionsko erozijo hladiti s tekočim dušikom.

Izbira standardov

Za kvantitativno analizo po metodi Cliff-Lorimer potrebujemo "k" razmerja elementov, ki jih določamo. Tako za vzorec, ki vsebuje elemente A, B in C uporabimo standard, ki vsebuje vse tri elemente. Iz spektra, posnetega na standardu, izračunamo razmerji k_{AC} in k_{BC} (normalizacijski element je v tem primeru C). Na preiskovanem vzorcu izmerimo intenzitete črt vseh treh elementov in te vrednosti vnesemo v enačbo (5) oziroma (6) ter izračunamo koncentracijo elementov A in B. Koncentracijo elementa C izračunamo iz razlike do 100. Namesto enega lahko uporabimo dva standarda, v katerih sta v enem primeru prisotna elementa A in C, v drugem pa B in C. Možno je tudi, da "k" razmerja izračunamo posredno. Če prvi standard vsebuje elementa A in E, drugi pa B in E, lahko izračunamo razmerje k_{AB} :

$$k_{AB} = \frac{k_{AE}}{k_{BE}} \quad (15)$$

Energija primarnega snopa mora biti enaka pri snemanju spektrov standarda in vzorca. Zaželeno je tudi, da je standard kemijsko čim bolj podoben preiskovanemu vzorcu in da so geometrijski parametri (debelina vzorca, odvzemni kot, oddaljenost detektorja od vzorca...) čim bolj podobni.

Obdelava spektrov EDX

Možen vir napak pri kvantitativni analizi z AEM je prekrivanje vrhov v rentgenskem spektru. Če se dve karakteristični rentgenski črti v spektru prekrivata, ju lahko ločimo z odštevanjem masnega dela spektra čistega elementa od sumarnega spektra.

V naslednjem koraku moramo odšteti ozadje od karakterističnih črt. V ta namen lahko uporabimo različne metode, kot so filtracija, odvajanje ali preprosto odštevanje integrala ozadja od integrala vrha v enako širokih mejah.

Korekcija zaradi absorpcije

Za izračun korekcijskih faktorjev moramo poznati gostoto in debelino vzorca na analiziranem mestu. V primeru amornih ali drobno polikristaliničnih snovi izmerimo debelino s kontaminacijskimi točkami. Če je le možno, uporabimo metodo na osnovi elektronske difrakcije s konvergiranim snopom.

Orientacija vzorca med analizo

Odvzemni (take-off) kot mora biti med analizo vsaj 30° . Če analiziramo kristaliničen vzorec (zrna, monokristali, epitaksialne tanke plasti...), moramo paziti, da pri tem kristal ni orientiran tako, da močno uklanja (zone nižjega reda). V takih primerih lahko pride do napake zaradi elastično sipanih elektronov ("electron channeling").

Ocena napak pri kvantitativni analizi

Če želimo dobiti rezultate analize na nekaj (značilno $\pm 5\%$) odstotkov natančno, mora biti čas zbiranja spektra tak, da je neto integral karakterističnih črt vsaj 10^4 (zaradi statistike štetja, enačba 8a). Upoštevati moramo korekcijo zaradi absorpcije, zato morajo biti tudi napake pri določanju debeline vzorca enakega velikostnega reda (nekaj %, zato uporabimo metodo elektronske difrakcije s konvergiranim snopom). Uporaba antikontaminacijske pasti, hlajene s tekočim dušikom, zniža intenzivnost nastanka kontaminacijskih točk, kar omogoča daljše čase zbiranja spektra.

V splošnem velja, da je analizna napaka pri skrbnem delu med 5 in 10 %, pri izredno natančnem delu v enostavnejših sistemih pa okoli 3% /18/.

SKLEP

V delu so opisane fizikalne osnove kvantitativne analize z energijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov in primeri uporabe analitske elektronske mikroskopije pri študiju sodobnih keramičnih materialov. Metodo odlikuje predvsem možnost analize izredno majhnega volumna, ki je pod 10^{-5} mm³, oziroma zelo majhne mase analiziranega področja, ki je velikostnega reda 10^{-17} g. V tem volumnu je meja detekcije posameznega elementa (3σ) med 0,5 in 1,0 masnimi odstotki, relativna natančnost med 3 in 10 % ter ponovljivost (relativni standardni uklon, meritev) boljše od 5%. Problemi pri kvantitativni analizi so povezani predvsem s pripravo vzorca (ionska erozija), pri kateri lahko pride do porušitve strukture ter spremembe kemijske sestave. Z ionsko erozijo pri nizki energiji (pod 3,8 keV) ter s hlajenjem vzorca s tekočim dušikom se večini težav delno izognemo.

Analitska elektronska mikroskopija nam omogoča tudi uporabo različnih metod elektronske difrakcije, s katerimi lahko določimo strukturo in kristalografske odnose med posameznimi fazami v vzorcu.

LITERATURA

- /1/ Cinibulk, H.J. Kleebe, M. Ru'hle, "Quantitative Comparison of TEM Techniques for Determining Amorphous Intergranular Film Thickness", J. Am. Ceram. Soc. 76, 1993, 2, 426
- /2/ Castaing, Thesis, University of Paris, ONREA Publ. #55, 1951
- /3/ Goldstein, H. Yakowitz, Practical Scanning Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 1975
- /4/ S.J.B Reed, Electron Microprobe Analysis, Cambridge University Press, Cambridge 1975
- /5/ Duncumb, J. de Microscopie, 7, 1968, 581
- /6/ Philibert, R. Tixier, Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis, ed. by B.M. Siegel and D.R. Beaman, J. Wiley, New York, 1975, 333
- /7/ Tixier, J. Philibert, Proc. 5th. ICXOM, ed. by G. Mallenstedt and K.H. Gaukler, Springer Verlag, Berlin, 1969, 180
- /8/ Cliff, G.W. Lorimer, J. Microscopy, 103, 1975, 203
- /9/ Goldstein, J.L. Costley, G.W. Lorimer, S.J.B. Reed, SEM/1977, ed by O. Johari, IITRI, Chicago I11, 1977, 315
- /10/ Heinrich, "X-ray Absorption Uncertainty", The Electron Microprobe, ed. by T.D. McKinley, K.F.J. Heinrich, D.B. Wittry, J. Wiley & Sons, New York, 1964
- /11/ Russ, Scanning Electron Microscopy, 11, 1979, 673
- /12/ Hall, B.L. Gupta, "EDS Quantitation an Application to Biology" in Introduction to Analytical Electron Microscopy, ed. by J.J. Hren, J.I. Goldstein, D.C. Joy, Plenum Press, New York, 1979, 169
- /13/ Romig, J.I. Goldstein, Microbeam Analysis, ed. by D.E. Newbury, San Francisco Press, 1979, 124
- /14/ Lorimer, G. Cliff, J.N. Clarke, Developments in Electron Microscopy and Analysis EMAG 75, ed. by J.A. Vanables, Academic Press Inc. London, 1976, 153
- /15/ Kelly, A. Jostsons, R.G. Blake, J.G. Napier, Phys. Stat. Sol. (a), 31, 1975, 771
- /16/ MacGillavry, Physica, 7, 1940, 329
- /17/ Allen, Philosophical Magazine A, 43, 1981, 2, 325
- /18/ Goldstein, D.B. Williams, Microbeam Analysis, 1, 1992, 1, 29

TEČAJ - jesen 1995

Vse uporabnike vakuumske tehnike obveščamo, da je za jesen 1995 predviden naslednji strokovno izobraževalni tečaj:

VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV

28.-29. november 1995

Obravnavana bo predvsem tematika, ki jo srečujemo v tehniki grobega vakuuma. To je: delovanje, vzdrževanje in popravila rotacijskih črpalk, pregled in uporaba različnih črpalk, ventilov in drugih elementov, meritve vakuuma, hermetičnost in odkrivanje netesnosti v vakuumskih sistemih, materiali za popravila, tehnike čiščenja in spajanja, skupno 16 ur, od tega tretjina praktičnih prikazov in vaj.

Cena tečaja je 30.000 SIT. Vsak tečajnik bo prejel brošuro "Vzdrževanje vakuumskih naprav" in potrdilo o opravljenem tečaju.

Tečaj se prične ob 8.00 uri v knjižnici Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana.

Prosimo interesente, da se informativno javijo čimprej, za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položenice o plačilu - najkasneje tri dni pred pričetkom tečaja na naslov:

Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije,
Teslova 30, 61111 Ljubljana
(števil. žiro računa: 50101-678-52240).

Prijave sprejema organizacijski odbor (Koller, Spruk, Mozetič, Nemanič), ki daje tudi vse dodatne informacije (tel. 061 263-461).

Tečaj "Osnove vakuumske tehnike za srednješolske predavatelje" bo tudi še 9.-11. novembra in je razpisan v informativnih glasilih za šolstvo.

Leybold in Balzers združena v koncernu Oerlikon-Bührle

Gospodarska recesija v zadnjih letih je vzrok, da sta se veliki in ugledni podjetji s področja vakuumskih tehnik in tehnologij, Balzers in Leybold, povezali v koncern Oerlikon-Bührle. Bistvo združitve je razdelitev proizvodnih programov in odprava medsebojne konkurence, kar naj bi bila osnova za lažje nastopanje na svetovnem tržišču. Podjetji Leybold in Balzers bosta v bodoče delovali v osmih samostojnih poslovnih enotah: Balzers - tankoplastne komponente, Balzers - procesni sistemi, Balzers - instrumenti, Balzers - trde prevleke, Leybold - tankoplastna tehnika, Leybold - didaktika, Leybold - materiali in Leybold - vakuum.

Stojan Tašner, MEDIVAC, Domžale