

ELEKTRONSKA VRSTIČNA MIKROSKOPIJA PRI POVIŠANEM TLAKU (ESEM)

Tonica Bončina

STROKOVNI ČLANEK

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor

POVZETEK

Okoljski vrstični elektronski mikroskop (ESEM) je različica klasičnega visokovakuumskega mikroskopa. Pomembne dopolnitve ESEM-ov so pri vakuumskem sistemu, zaslonkah in detektorjih. Vakuumski sistem ima dodatno rotacijsko črpalko, ki ločeno vakuumira kolono mikroskopa in komoro ter omogoča dodajanje dodatnega plina ali vodne pare v komoro. Značilne pa so še posebne reducirne zaslonke PLA (angl. *Pressure Limiting Aperture*), ki razmejujejo območje z visokim vakuumom v koloni in območje z nizkim vakuumom v komori, ter detektorji, ki delujejo tudi v plinskem okolju.

ESEM-i so se uveljavili predvsem za materiale, ki niso zgolj neprevodni, temveč tudi občutljivi za visoki vakuum. To so predvsem vlažni, mehki, porozni, hitro hlapljivi vzorci ter lahko topljivi vzorci pri sobni temperaturi. V ESEM-u lahko opazujemo tudi dinamične in-situ procese, kot so hidratacija, oksidacija, taljenje, žarjenje, delovanje različnih raztopin na vzorce itd.

Slabost ESEM-a je, da ne omogoča visoko ločljivih slik. Dodatni plin (vodna para), ki sicer inducira dodatne sekundarne okoljske elektrone, po drugi strani povzroči razpršitev primarnega elektronskega curka.

Ključne besede: okoljski vrstični elektronski mikroskop, sekundarni okoljski elektroni, plinski detektor za sekundarne elektrone, reducirna zaslonka (PLA)

The environmental scanning electron microscopy (ESEM)

ABSTRACT

The environmental scanning electron microscope (ESEM) is a variant of a classical high-vacuum electron microscope. In comparison to classical SEM it possesses several attachments and improvements. It has a special vacuum system with an additional vacuum pump that separately pumps the electron column and specimen chamber, and accessories for introducing different gases, including water vapour, into the specimen chamber. Pressure-limiting-apertures separate the high-vacuum electron column and the low-vacuum specimen chamber. Special detectors were developed, able to operate in a gaseous environment.

ESEM finds its application especially in the field of non-conductive materials being sensitive for high vacuum. To this group belong wet, porous, soft, highly volatile and highly soluble samples. ESEM can be also used for observation of dynamical in-situ processes, such as hydratization, oxidation, melting, annealing, etc.

An important disadvantage presents the disability for obtaining high-resolution images. This can be attributed to additional gas that causes scattering of the electron beam, although it also induces secondary »environmental« electrons, which are required for imaging.

Keywords: environmental scanning electron microscope (ESEM), secondary environmental electrons, gaseous detector for secondary electrons (GSED), pressure-limiting-aperture (PLA)

1 UVOD

Vrstični elektronski mikroskop (SEM) je eden izmed najpomembnejših in najpogosteje uporabljenih inštrumentov za karakterizacijo materialov. Številne

prednosti, kot so raznovrstni signali, preprosta priprava vzorcev, široko območje povečav z odlično globinsko ostrino in dobro ločljivostjo ter enostavna tvorba slike in interpretacija rezultatov, so spodbudile uporabo vrstične elektronske mikroskopije tako za anorganske kot tudi za organske vzorce.

V SEM nastane elektronski curek s termično ali poljsko emisijo in se nato fokusira na vzorec z uporabo elektromagnetnih polj. Premer osnovnega curka, ki je pospešen skozi elektronsko puško v komoro mikroskopa na vzorec, zmanjšajo kondenzorske in objektivne leče. Naloga zaslonk je zmanjšanje ali povečanje premera elektronskega curka. Boljšo ločljivost dobimo z manjšim premerom curka in v nekaterih primerih z manjšo delovno razdaljo.

Elektroni v curku, ki imajo podobno energijo in smer, reagirajo z atomi v vzorcu in povzročijo nastanek različnih signalov. Elektroni primarnega curka, ki se elastično sipajo na vzorcu in izhajajo iz njega, so odbiti elektroni (BSE, angl. *Backscattered Electrons*). Te elektrone detektiramo z detektorjem za trdno snov (solid-state detector), ki je občutljiv samo za elektrone z večjo energijo. Namreč njihova povprečna energija je mnogo večja od energije sekundarnih elektronov in zato je tudi interakcijski volumen, iz katerega dobimo signal, večji.

Intenziteta BSE-signala je funkcija:

- povprečnega vrstnega števila elementov v vzorcu;
- kota med vhodnim curkom in vzorcem, kar omogoča topografski kontrast.

Sekundarni elektroni (SE) imajo navadno manjše energije (od 2 eV do 5 eV). Izraz »sekundarni« pomeni, da ti elektroni niso del osnovnega curka, ampak signal, ki nastane v vzorcu pri prenosu energije curka na vzorec. Signal SE nastane tako pri vходу osnovnega elektronskega curka kot pri izhajanju odbitih elektronih iz vzorca. Globina, iz katere izhajajo sekundarni elektroni, je od 5 nm do 50 nm.

Način priprave vzorcev lahko povežemo z delitvijo vrstičnih elektronskih mikroskopov glede na tlak v komori:

1. visokovakuumski mikroskop (okoli 10^{-5} mbar)
2. nizkovakuumski mikroskop (do 20 mbar)

Za opazovanje vzorcev v visokovakuumskem mikroskopu morajo biti le-ti suhi in čisti, skratka primerni za visoki vakuum. Poleg tega morajo biti električno prevodni. Če so neprevodni, je treba naporiti zelo tanko plast ogljika ali napršiti zelo tanko plast kovine (Au, Al, Ag, Pd, Pt ...). S tem se izogne-

mo električnemu nabijanju površine vzorca, ki je pogosto vzrok za nejasne svetle ali temne lise, črte ali druge nepravilnosti, kot sta npr. slika brez globinske ostrine ali drsenje celotne slike.

Napredek vrstičnih elektronskih mikroskopov pred dobrimi dvajsetimi leti je šel tudi v smeri povečanja tlaka oziroma zmanjšanje vakuuma v komori. Namreč višji tlak in dodani plin v komori ustvarita razmere, kjer ni presežka elektronov na preiskovani površini vzorca oziroma se površina sproti razelektri. V takih razmerah lahko opazujemo mastne, mokre vzorce ali celo živa bitja. Opazujemo lahko tudi *in-situ* procese, npr. segrevanje in žarjenje pri visokih temperaturah, strjevanje, korozijo, kristalizacijo, taljenje itd. Prednost takih mikroskopov je, da ne potrebujejo posebne priprave površine vzorcev.

2 RAZVOJ NIZKOVAKUUMSKEGA MIKROSKOPA

Okoljski vrstični elektronski mikroskop, imenovan tudi ESEM (angl. *Environmental Scanning Electron Microscope*), omogoča delo pri večjih tlakih oziroma pri dosti slabšem vakuumu, kot je v klasičnih elektronskih vrstičnih mikroskopih. Njegov razvoj se je začel v Avstraliji na Faculty of Applied Science, New South Wales [1,2], v sodelovanju s proizvajalcem mikroskopov ElectroScan. Ukvarjali so se z raziskavami mokre in umazane ovčje volne. Vzorce take volne ni bilo mogoče analizirati brez dodatne priprave, ki pa je vplivala na osnovne lastnosti volne. Podjetje ElectroScan je kasneje kupil Philips Electron Optics, ki je nato prešel v last FEI Company.

Glavni elementi mikroskopa, ki omogoča opazovanje mokrih vzorcev, so posebne zaslonke, ki

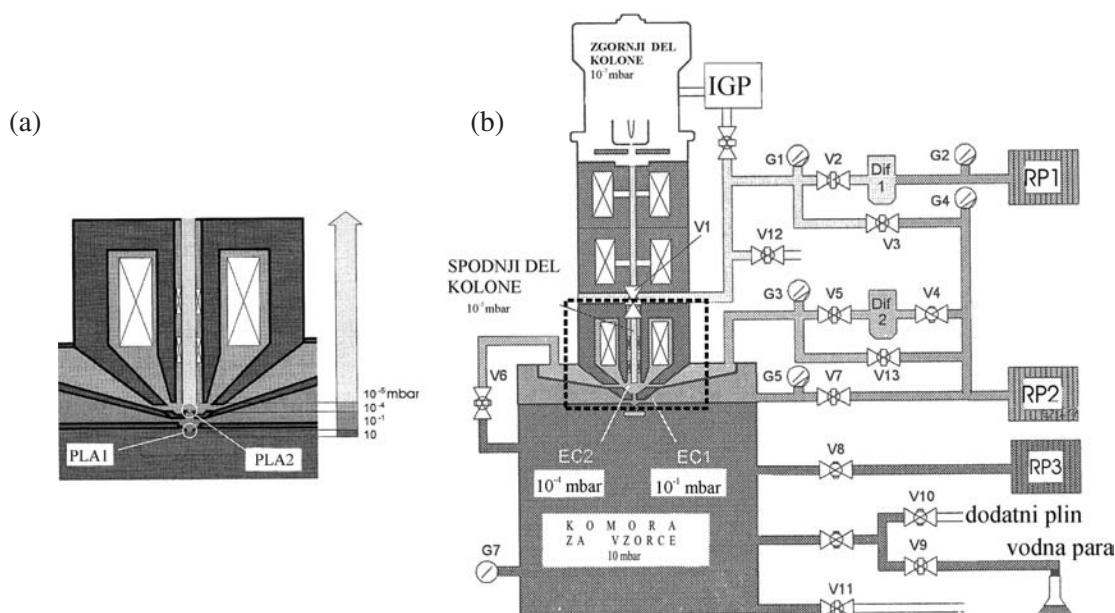
razmejujejo področje elektronske kolone z visokim vakuumom in komore z nizkim vakuumom. Pomemben je tudi vakuumski sistem z dodatno rotacijsko črpalko in sistemom za dodajanje vodne pare ali drugih plinov ter detektorji, ki delujejo tudi v plinskem okolju.

3 VAKUUMSKI SISTEM

Sodobni ESEM-i imajo vakuumski sistem sestavljen iz turbomolekularne črpalke, ki ima kapaciteto okoli 250 L/s, ter dveh rotacijskih črpalk, medtem ko imajo visoko ločljivi elektronski mikroskopi na poljsko emisijo še dve dodatni ionsko-getrski črpalki za ultravisoki vakuum (okoli $8 \cdot 10^{-10}$ mbar). Dodaten vakuumski sistem omogoča ločeno vakuumiranje kolone in komore ter kontrolirano vpihovanje vodne pare in dodatnega plina v komoro (slika 1b).

Velikost tlaka v komori se spreminja z dodajanjem plina oziroma z daljšim vakuumiranjem. Navadno se uporablja plin, ki se lahko dobro ionizira. Najpogosteje se uporablja vodna para. Seveda pa vodne molekule, atomi, drobni delci ne smejo prehajati v elektronsko kolono, kar preprečujejo posebne t. i. PLA-zaslonke (angl. *Pressure Limiting Aperature*).

Vse elektronske kolone, ne glede na vrsto mikroskopa, so občutljive za stopnjo vakuuma. Plin v koloni lahko vpliva na emisijo elektronov ali celo povzroči poškodbe in uničenje izvira elektronov. Namreč za pospeševanje elektronskega curka se uporablja zelo visoka napetost, ki lahko povzroči ionizacijo prisotnega plina, s tem pa razelektrenje ali celo električni oblok. Prav tako plin v koloni vpliva na tvorbo in sevanje elektronskega curka, kar lahko močno poslabša ali celo onemogoči nastanek slike.



Slika 1: a) Sistem PLA-zaslonk vgrajenih na konico elektronske kolone, b) vakuumski sistem ESEM-a [1]

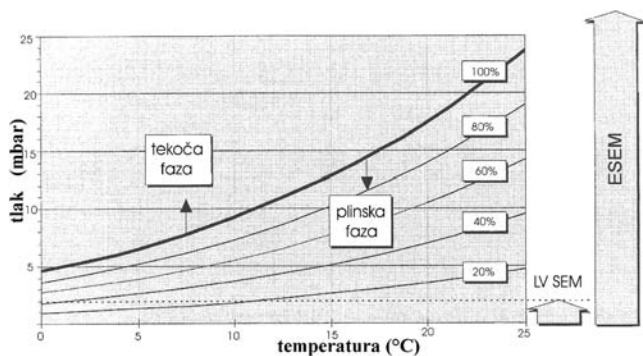
Mejnik pri razvoju ESEM-ov je bil torej sistem za ločevanje območja elektronske kolone in komore ter vakuumski sistem, ki omogoča ločeno vakuumiranje kolone in komore. Nosilec večina patentov s tega področja je G. D. Danilatos [3,4].

Osnovi del PLA-zaslonk je sistem enostavnih diskov z majhno luknjico na sredini. Pri tem je pomembno, da so luknjice tako majhne, da skoraj ni difuzijskih procesov med območjem z visokim in nizkim tlakom. Glede na to je tudi največji dovoljeni tlak v komori povezan z velikostjo odprtine PLA-zaslonke. Standardna premera odprtine zaslonk in vidnega polja na vzorcu sta 500 μm in 1000 μm . Za PLA-zaslonko z odprtino 1000 μm je omejitev tlaka okoli 7 mbar.

Medtem ko so imeli prvi ESEM-i PLA-zaslonke vgrajene v spodnji del elektronske kolone (slika 1a), imajo novejši mikroskopi posebne ločene nastavke v obliki zaslonk, ki jih dodatno namestimo. Te ločene zaslonke se razlikujejo po obliki glede na načrtovane razmere v komori ter na vrsto načrtovanega eksperimenta. Tako ima PLA-zaslonka za mikrokemično EDS-analizo podaljšan konus, ki ga nastavimo tik nad površino preiskovanega vzorca. Tako zagotovimo, da je pot elektronskega curka zaščiten skoraj do površine vzorca in da je vpliv trkov s plinskimi molekulami čim manjši. Mikrokemična EDS-analiza v ESEM-u je mogoča samo z uporabo višjih pospeševalnih napetosti, kjer dobimo dovolj močan signal rentgenskega sevanja. Namreč molekule vodne pare tvorijo dodatne »okoljske« sekundarne elektrone, ne ojačajo pa rentgenskega signala.

Specifičnost ESEM-a je tudi, da omogoča opazovanje površine vzorcev pri povišanih temperaturah (do 1500 °C). V takih primerih potrebujemo posebno zaščitno zaslonko iz keramičnega materiala, ki zavaruje elektronsko kolono pred toplotnim sevanjem.

Tlak v komori ESEM-a je mogoče povečati do 20 mbar in se s tem grobo približati atmosferskim (okoljskim) razmeram. Visokovakuumski mikroskopi imajo tlak v komori okoli $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.



Slika 2: Relativna vlažnost v odvisnosti od tlaka in temperature [1]

Kljub povišanemu tlaku in visoki relativni vlažnosti v komori pa se zaradi delovanja elektronskega curka, ki lokalno segreva vzorec, ta začne izsuševati in spreminjati prvotno obliko in strukturo. Da bi ohranili vzorce v prvotni obliki, je treba doseči 100-odstotno relativno vlažnost, ki pa je odvisna od tlaka in temperature (slika 2). Pri sobni temperaturi bi tako morali za analizo uporabljati tlak okoli 20 mbar. V takih razmerah je količina vodne pare v komori prevelika, kar močno vpliva na ločljivost slike. Za ustrezno kvaliteto slik se navadno uporablja tlak do 7 mbar.

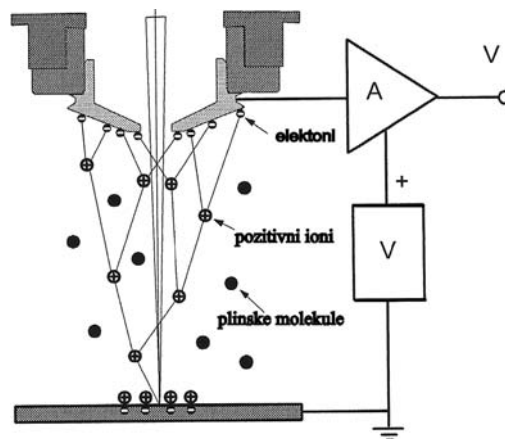
Za analiziranje mokrih vzorcev je zato standardna oprema ESEM-a posebna ohlajevalna enota, imenovana Peltierjeva mizica. Omogoča nastavitve in nadzor temperature vzorca v temperaturnem območju od -20 °C do 50 °C. Najpogostejša praksa za biološke in medicinske vzorce, ki jih ne želimo popolnoma zamrzniti, zagotoviti pa želimo kvalitetno sliko, je podhlajevanje na temperaturo 2–5 °C in tlak v komori okoli 5 mbar.

Za preskuse v vročem je potrebna žarilna enota – vodno hlajena mizica, ki omogoča segrevanje vzorcev do 1500 °C ter *in-situ* opazovanje žarilnih procesov.

4 NAČIN DETEKCIJE ELEKTRONOV V ESEM-U

Sekundarni elektroni zagotavljajo največjo mogočo ločljivost v SEM, vendar klasični Everhart-Thornleyjev detektor (ET), ki ima pozitivno prednapetost, ne deluje v plinskem okolju ESEM-a. Ker so nekateri deli detektorja (scintilator, fotopomnoževalka) izpostavljeni visoki napetosti, je visoki vakuum za delovanje detektorja obvezen. V plinskem okolju se lahko pojavi električni oblok, ki prepreči tvorbo slike ali celo poškoduje detektor.

Posebej za ESEM-e je G. D. Danilatos [3,4] razvil prvi detektor za okoljske sekundarne elektrone (ESD). Kasneje so razvili še plinski detektor za sekundarne elektrone (GSED). Taki detektorji niso občutljivi za



Slika 3: Nastanek dodatnih okoljskih sekundarnih elektronov in pozitivnih ionov v ESEM-u [1]

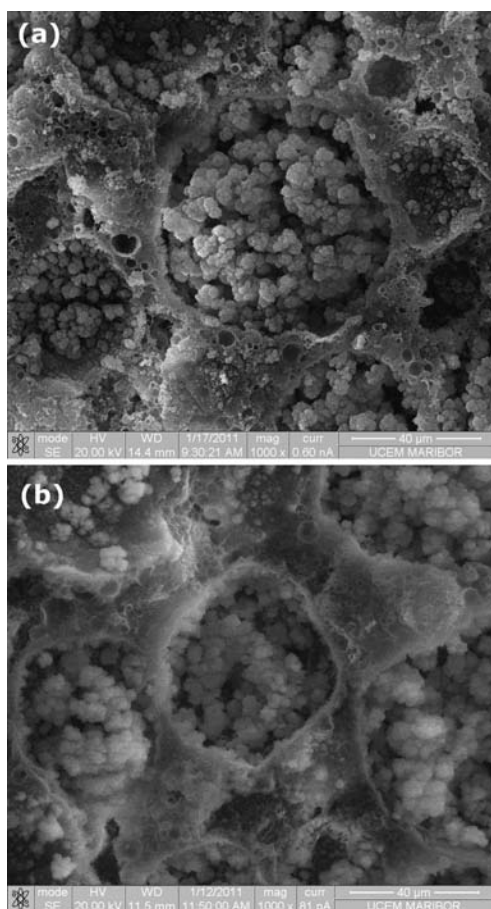
svetlobo in toploto, kar je pomembno pri žarilnih procesih v mikroskopu.

Pri detektiranju elektronov ima pomembno vlogo dodani plin v komoro mikroskopa. Sekundarni elektroni, ki nastanejo pri interakciji primarnega elektronskega curka z atomi vzorca, trkajo z molekulami vode (ali drugega plina). Pri tem nastajajo dodatni t. i. okoljski sekundarni elektroni, ki jih privlači pozitivno nabiti ESD-detektor. Nastajajo pa tudi pozitivni ioni, ki se gibljejo v nasprotni smeri proti površini vzorca in povzročijo nevtralizacijo površine (**slika 3**). Ta proces prepreči lokalno elektronsko nabijanje površine, ki je posledica interakcije s primarnimi elektroni.

5 UPORABA ESEM-A

Želja po raziskovanju številnih vrst materialov z vrstičnim elektronskim mikroskopom je pripeljala do več različnih načinov mikroskopiranja, ki pa niso ustrezni za vse vrste materialov.

Najpogosteje se uporablja metoda predhodne preparacije površine z naparevanjem ogljika ali naprševanjem čistih kovin, kot so zlato, platina in paladij.



Slika 4: Primerjava SEM-posnetkov krhke prelomne površine polimera: a) napršene z zlatom, tlak v komori $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, b) vzorec brez predhodne priprave, tlak v komori 1,30 mbar. Fotografiji sta bili posneti na Univerzi v Mariboru, Fakulteti za strojništvo, mikroskop Quanta 3D.

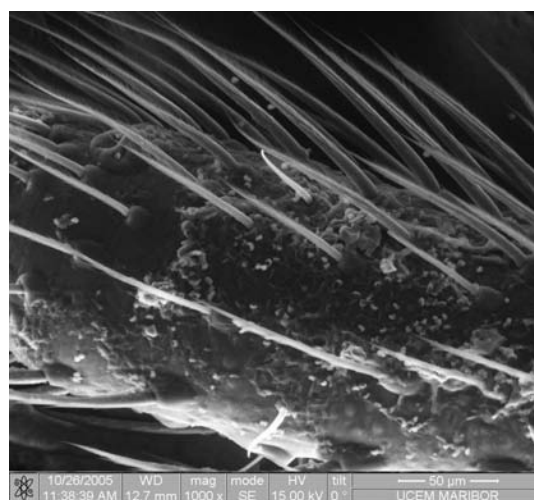
Slabost prekrivanja površine s sicer zelo tanko plastjo je, da spremenimo originalno površino. To je posebej moteče pri visoko ločljivi mikroskopiji in pri mikro-kemični analizi, saj v tem primeru deluje dodatna plast kot nečistoča vzorca. Ta metoda se je dobro uveljavila za kompaktno, trdne in neprevodne materiale, primerne za visoki vakuum.

Razvoj visoko ločljivih vrstičnih elektronskih mikroskopov (HRSEM) z izvirov na poljsko emisijo, kjer je lateralna ločljivost SEM okoli 1 nm, je omogočil mikroskopiranje z zelo majhnimi pospeševalnimi napetostmi (od 0,5 kV do 5 kV). Zaradi majhnega toka elektronov je tudi lokalno nabijanje minimalno in naprševanje tanke plasti ni potrebno. Rezultat je visoko ločljiva slika tudi za neprevodne, a trdne materiale. Razkrijejo se podrobnosti na površini vzorcev, ki so bile prej skrite našim očem.

Omejitve pri bioloških vzorcih so ostale, saj jih je treba še zmeraj podhlajevati s tekočim dušikom zunaj komore ali s posebno zamrzovalno enoto (*Cryo stage*) v komori. Številni biologi so prepričani, da tak postopek spremeni osnovno strukturo mehkih tkiv podobno kot kemična fiksacija z osmijevim tetraoksidom.

Tretjo možnost raziskovanja neprevodnih, mehkih, poroznih in mokrih materialov je ponudil razvoj ESEM-ov. Uveljavili so se predvsem na področju prehrambene in kemične industrije, forenzičnih raziskav, rutinskih preiskav polimernih in gradbenih materialov ter pri spremljanju *in-situ* procesov, kjer druge tehnike odpovedo. Slabost ESEM-a je, da se elektronski curek razprši po komori in povzroči fluorescenčno sevanje s celotne površine vzorca. Posledica je slaba ločljivost slik. V večini primerov je smiselna uporaba manjših povečav do 15 000-krat.

Na **sliki 4a** je SEM-posnetek prelomne površine polimera, napršene z zlatom in analizirane v visokem



Slika 5: SEM-posnetek dela pajka pri tlaku 3 mbar v komori. Fotografija je bila posneta na Univerzi v Mariboru, Fakulteti za strojništvo, mikroskop Quanta 3D.

vakuumu ($1 \cdot 10^{-5}$ mbar). Na **sliki 4b** pa je površina vzorca brez predhodne priprave pri povišanem tlaku 1,3 mbar v komori. **Slika 4a** ima večji kontrast in večjo ločljivost brez značilnih črt, ki nastajajo zaradi električnega nabijanja površine. **Slika 4b** prikazuje originalno površino brez dodatne priprave, a z manjšim kontrastom in manjšo ločljivostjo.

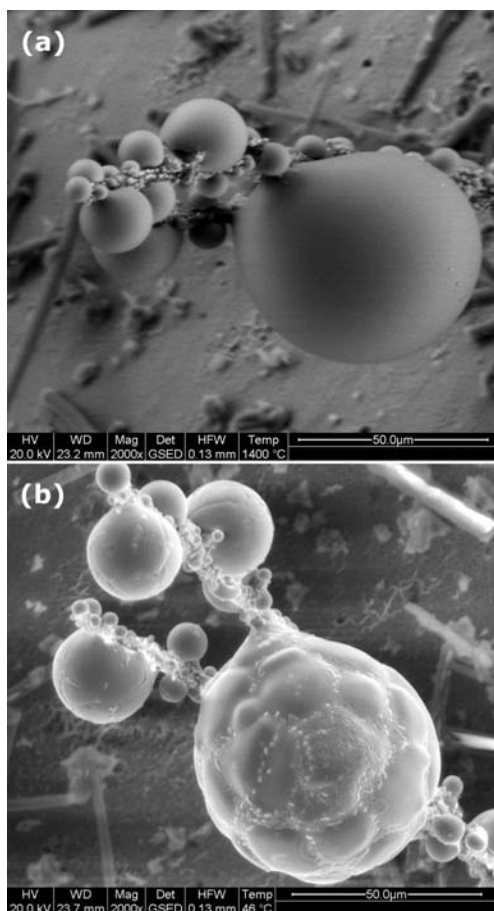
Konstantno vakuumiranje in dodajanje majhnega deleža vodne pare je tudi eden od načinov preparacije vlažnih vzorcev (**slika 5**). Med počasnim izsuševanjem slika ni stabilna, a ko je proces končan je mogoče zagotoviti kvalitetno sliko.

Uporaba žarilne enote v komori ESEM-a zahteva posebne varnostne ukrepe za preprečitev poškodb delov mikroskopa. Vzorec za žarjenje namestimo v poseben keramičen lonček, ki ima na vrhu luknjico, skozi katero prehaja elektronski curek. Za detekcijo se uporablja GSED-detektor, ki je nameščen na konico kolone tik nad vzorcem. Uporaba drugih detektorjev ni mogoča, saj so občutljivi za svetlobo, ki jo oddajajo žarjeni vzorci. Prav tako pri visokih temperaturah ni mogoča EDS-analiza, saj so deli detektorja občutljivi

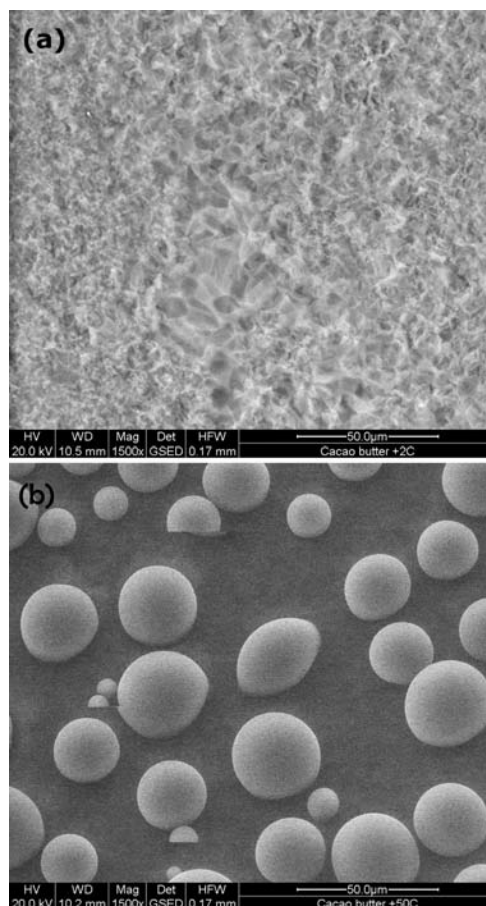
za povišane temperature. Med delom je treba detektor celo izvleči iz komore.

Na **sliki 6** sta dva izbrana SEM-posnetka poskusa segrevanja tankega traku, litega na vrteče kolo, iz zlitine Cu z 0,15 % Zr. Zlitina je bila segreta nad temperaturo tališča do 1500 °C in nato postopoma ohlajena do 9 °C. Na paličastih oksidih so se tvorile kapljice taline, ki so se pri strjevanju izoblikovale v dendrite. Tlak v komori med poskusom je bil od 4 mbar do 6 mbar. Komoro je bilo treba konstantno preprihovati z vodno paro.

Primerov uporabe ESEM-ov je veliko v prehrambni industriji, za katero so značilni občutljivi, mehki in porozni, pogosto vlažni ali zamrznjeni izdelki, ki so praviloma neprevodni in občutljivi za visoki vakuum. Primer ohlajanja in segrevanja kakavovega masla je na **sliki 7**. Struktura kakavovega masla je močno odvisna od temperature in ima pri nizkih temperaturah celo več kristalnih oblik. Spreminjanje površine masla je z uporabo Peltierjeve ohlajevalne mizice mogoče opazovati v določenem temperaturnem območju.



Slika 6: SEM-posnetka tankega traku, litega na vrteče kolo, zlitine Cu z masnim deležem Zr 0,15 %: a) kapljica taline po segrevanju zlitine nad temperaturo tališča 1400 °C, b) v trdnem stanju po postopnem ohlajanju na temperaturo 46 °C. Fotografiji sta bili posneti na Research Institute for Electron Microscopy, TU Graz, mikroskop Quanta FEG.



Slika 7: SEM-posnetka kakavovega masla, podhlajenega na 0 °C in nato počasi segretega do 50 °C: a) kakavovo maslo v kristalni obliki pri temperaturi 2 °C; b) topljenje masla in izločanje vodnih kapljic pri temperaturi 50 °C. Fotografiji sta bili posneti na Research Institute for Electron Microscopy, TU Graz, mikroskop Quanta FEG.

6 SKLEP

ESEM-i so omogočili nov način raziskovanja materialov, ki so neprevodni, celo mokri ali občutljivi za visoki vakuum. Pri tej metodi ni potrebna dodatna priprava površine. To pomeni, da analiziramo originalno izhodno površino vzorcev. ESEM-i so nadgradnja raziskav s svetlobnimi mikroskopi glede velikosti povečav, ohranjajo pa odločilno prednost, saj kljub dodanim plinom v komoro mikroskopa omogočajo mikrokemično EDS-analizo. Uveljavili so se pri bioloških, medicinskih, polimernih in gradbenih materialih, predvsem pa v prehranski in farmacevtski industriji ter za forenzične preiskave. Slabost teh

mikroskopov pa je, da ne omogočajo tako visoke ločljivosti kot klasični visokovakuumski mikroskopi. Razvoj ESEM-ov je v zadnjih letih zastal oziroma se je osredinil na okoljske visoko ločljive presevne elektronske mikroskope.

7 LITERATURA

- [1] Philips Electron Optics: Environmental scanning electron microscopy, An Introduction to ESEM, Robert Johnson Associated, 1996
- [2] G. D. Danilatos, *Scanning*, 3 (1980), 215–217
- [3] G. D. Danilatos, Method and apparatus for an atmospheric scanning electron microscope, U. S. Patent No. 4,596,928 (1984)
- [4] J. F. Mancuso, W. B. Maxwell, G. D. Danilatos, Secondary electron detector for use in a gaseous atmosphere, U. S. Patent No. 4,785,182 (1987)