O rastrski elektronski mikroskopiji in rentgenski mikroanalizi

Clanek opisuje zgradbo in način dela rastrskega elektronskega mikroskopa, način pridobivanja in izkoriščanja informacij v njegovih sestavnih delih, eksperimentalne možnosti mikroksopa in nekaj primerov uporabe.

članek je posneto predavanje japonskega strokovnjaka na Simpoziju oktobra 1969 na Bledu.

Rastrski elektronski mikroskop* (REM) in mikrosonda — elektronski mikroanalizator (MS) sta v principu popolnoma enaka. REM lahko postane MS v splošnem pomenu, če omogoča rentgensko spektroskopijo. Članek obravnava take vrste inštrument — JSM-U3 rastrski elektronski mikroskop, ki je kombiniran in se lahko uporablja za rastrsko mikroskopijo in za rentgensko mikroanalizo.

Kljub dolgi zgodovini REMa, ki ima svoje začetke skoraj tako daleč nazaj kot običajni transmisijski elektronski mikroskop, je REM postal trgovsko uporaben inštrument mnogo kasneje kot MS. REM je relativno nov inštrument in se trgovsko uporablja le zadnjih nekaj let. Sedaj se novi REM JSM-U3 lahko uporablja v oba namena.



Vrste informacij, ki jih daje bombardiranje vzorca z elektronskim snopom

Vzorec bombardiramo v REM s finim fokusiranim elektronskim snopom, katerega presek zmanjšujeta elektromagnetski leči. Snop, čigar premer je v splošnem velikostnega reda 100 Å ali manj, udarja vsakokrat le ob eno točko vzorca, zato moramo zbrati podatke s številnih točk, da dobimo podobo površine vzorca.

Slika 1 pokaže, kakšne informacije dobimo pri bombardiranju z elektronskim snopom in kako jih uporabljamo za ustvarjanje podobe.

Bistveni signal pri REM so sekundarni elektroni, pri MS pa rentgenski žarki.

Med običajnimi načini delovanja je rastriranje elektronskega snopa po površini vzorca. Hkrati poteka tudi rastriranje na katodni cevi, ki je sinhronizirana z elektronskim snopom, tako da vsaka točka na katodni cevi ustreza točki na vzorcu. Intenzivnost katodne cevi moduliramo sorazmerno z intenzivnostjo informacije, kot kaže slika 1. Vse podobe razen rentgenske podobe, so pokazane kot zvezna modulacija svetlobe, rentgenska slika pa je upodobljena z modulacijo gostote belih točk, kjer vska mala bela točka ustreza karakterističnemu rentgenskemu signalu.

Imamo seveda tudi druge načine delovanja črtno rastriranje, stacionarno obsevanje določenega mesta, ipd. — ki so bistveni za rentgensko mikroanalizo kot dopolnilo rastriranju.

Slika 2 kaže glavne konstrukcijske poteze novega JSM-U3 rastrskega elektronskega mikroskopa za kombinirano uporabo. Elektronski snop rastriramo (scan) z elektromagnetnimi deflekcijskimi tuljavami v sinhronizaciji s slikovnimi cevmi. Povečava je enostavno razmerje med velikostjo slikovnega območja na katodni cevi, in razdaljo, katero otipava snop po površini vzorca. Imamo detektorje za vse vrste informacij. Dvoje katodnih cevi lahko uporabimo za prikazovanje različnih slik ene poleg druge, kar zelo olajša interpretacijo, ko primerjamo različne vrste informacij. Pri rentgenski mikroanalizi lahko uporabimo dvokanalni disperzijski rentgenski spektrometer z analizirnimi kristali v skrajni meji in/ali enokanalni nedisperzijski rentgenski mikroanalizator s silicijevim detektorjem, aktiviranim z litijem.

* angleško: Scanning electron microscope nemško: Raster Elektronen Mikroskop francosko: Microscope électronique par balayage



Shema REM-a



Slika 3 Pogled na REM JSM-U3

Sliak 3 ponazarja splošni pogled na JSM-U3 SEM za kombinirano uporabo, ki sestoji iz prve enote (glavno ogrodje, ki vsebuje elektronski optični sistem, komoro za vzorec, rentgenski spektrometer in vakuumski sistem), druge enote (slikovno in delovno ogrodje, ki zajema sistem elektronskega rastriranja, delovni sistem ter dovod energije), tretje enote (elektronski analizni sistem ter ogrodje za registrirno pisalo), in četrte enote (TV rastrska naprava za dinamično opazovanje s standardno hitrostjo rastriranja TV oddajanja).

REM ima zajamčeno ločilno zmožnost 200 Å za sekundarno elektronsko podobo. Razločevanje slike, ki jo dobimo z REM, je omejeno z velikostjo površine, ki ob vsakem času emitira elektrone ali rentgenske žarke. Ko elektronski snop udari ob vzorec, odboj povzroči, da se snop razprši, tako da ima končna prostornina elektronskega ujetja v grobem obliko solze, kot kaže slika 4.



Prodiranje vpadnega elektronskega snopa v vzorec

V vsej tej prostornini nastajajo sekundarni elektroni z energijami do okoli 50 eV; toda na okoli 100 Å dolgi poti se reabsorbirajo, zato lahko odkrijemo le prostornino, oddaljeno 100 Å ali manj od površine, ki emitira sekundarne elektrone. Ta prostornina je le za nekaj desetink angströma večja kot premer padajočega snopa, ki ni imel mnogo možnosti, da se razprši. Zaradi tega daje pri rastrski elektronski mikroskopiji sekundarna elektronska slika največjo ločljivost pri transmisijski elektronski sliki, lahko se pa doseže še boljša ločljivost. Nazaj odbiti elektroni pridejo iz večje globine, torej iz točke, kjer se je snop že dalje razpršil, tako da je ločljivost slike iz odbitih elektronov slabša kot pri sliki iz sekundarnih elektronov. Še več, ločljivost slike iz odbitih elektronov je v veliki meri odvisna od stopnje razpršitve snopa, ki narašča z naraščajočo pospeševalno napetostjo in solza postaja večja. Rentgenski žarki in lahki fotoni prihajajo normalno iz notranjosti solze in dajejo zato najslabšo ločljivost.

Po zelo grobi oceni, bo imela slika iz sekundarnih elektronov ločljivost 100 Å, slika iz odbitih elektronov ločljivost 1000 Å, rentgenska slika pa ločljivost 1 mikron.

S stališča ločilne zmožnosti je REM most med optičnim mikroskopom in običajnim transmisijskim elektronskim mikroskopom, vendar je popolnoma edinstven inštrument za stereoskopsko tridimenzionalno opazovanje z veliko globinsko ostrino in mnogostranostjo.

Zelo velika delovna razdalja in majhna apertura končne leče dajeta zelo paralelen, enakomeren in fokusiran snop na precejšnji razdalji, tako da je slika v fokusu, če snop zadene vzorec, kjerkoli na tej razdalji. Področje ostrine je obratno sorazmerno povečavi, tj. od nad 1000 (u pri povečavi 100 × do nad 10 µ) pri povečavi 10.000 ×. V splošnem bo slika v fokusu v kubični prostornini na površini vzorca, kjer se razgrinja elektronski snop. Pri preiskavi hrapave površine je REM nepogrešljiv. Še več, ne zahteva nobene priprave vzorca, oziroma kvečjemu, da naparimo tanko (100 Å) plast kovine in tako omogočimo prevajanje na izolacijski površini. Zamudna tehnika replik za običajni transmisijski mikroskop ne daje boljše ločljivosti, ampak pogosto povzroča popačenja (artefakte). Te tehnike prav tako ne moremo uporabiti pri zelo hrapavih, drobljivih in posebnih površinah.

REMu lahko dodamo še napravo, ki omogoča rentgensko mikroanalizo vseh elementov od berilija do urana. Pri njem lahko uporabimo dve metodi rentgenske spektroskopije: disperzijsko metodo z mehaničnim rentgenskim spektrometrom z analizirnimi kristali ter nedisperzijsko metodo s silicijevim detektorjem, aktiviranim z litijem. Obe metodi imata svoje posebne značilnosti. Disperzijska metoda daje najboljšo ločljivost spektra in po njej lahko analiziramo lahke elemente (Be, F). Nedisperzijska metoda pa omogoča velike občutljivosti za srednje in težke elemente zaradi velikega vpadnega kota, ker detektor lahko sprejme več rentgenskih žarkov iz vira rentgenskih žarkov, in tako je možna spektroskopija vseh določljivih elementov (Na-U) hkrati, če uporabljamo večkanalni pulzivni analizator višine s spominom.

Navadno je treba imeti snop premera nekaj desetink mikrona, da dobimo tok snopa 10-7 do 10-9 Å, ki je potreben za rentgensko mikroanalizo z disperzijskim rentgenskim spektrometrom. Zmanjšanje snopovega premera zahteva zmanj-



Slika 5 Shema REM-a s TV scanning napravo







Slika 6 TV scanning mikrografske slike, ki kažejo procese v žici Pb-Sn pri uporabi naprave za trganje. Čas med a in c je okoli 10 sekund

šanje snopovega toka (premer je premo sorazmeren snopovemu toku na potenco 8/3), tako da teče pri elektronskem snopu premera 100 Å tok samo 10^{-10} do 10^{-12} amperov, ki še zadostuje za tvorbo sekundarne elektronske podobe ter omogoča nedisperzijsko rentgensko spektrometrijo, vendar ne zadošča za disperzijsko rentgensko spektrometrijo. V nadaljnjem bomo navedli več na novo razvitih tehnik.

NAPRAVA ZA TV RASTRIRANJE

Z navadnim rastrskim elektronskim mikroskopom je težko opazovati dinamične spremembe procesov v vzorcu pri uporabi naprav za trganje ali naprav za ogrevanje zaradi majhne hitrosti rastriranja.

Te težave smo premagali tako, da uporabljamo navadno TV tehniko, tj. hitro rastriranje.

Vzroki, da smo uporabili standardni TV sistem, so naslednji:

 Za slikovno enoto lahko uporabimo navadni monitor video.

 Kot lahko sinhroniziramo okvirno frekvenco rastriranja s frekvenco izvira energije (50 do 60 Hz), lahko eliminiramo vpliv magnetnega polja, ki moti in povzroča popačenje in nestabilnost podobe.

3. Migetanje podobe je za oko zanemarljivo.

 Navadni magnetoskop lahko uporabimo za snemanje slike.

Ločljivost slike omejujejta svetlost in premer elektronskega snopa ter razmerje med signalom in ozadjem slike. Pri tem poskusu smo dobili ločljivost slike 1000 Å na prelomni kovinski površini pri pospeševalni napetosti 25 kV, snopovem toku 3×10^{-9} amperov ter razmerju signal—ozadje 30.

Shemo REMa s TV napravo rastriranja prikazuje slika 5.







Porazdelitev energije toplotnih elektronov in energije sekundarnih elektronov skupaj s toplotnimi pri 750°C





Razmerje med signalom (sekundarni elektroni) in ozadjem (toplotni elektroni in svetloba). S/O je razmerje signal-ozadje







sobna temperatura

1,065°C Vmrež.=-5V



Konica termoelementa pri sobni temperaturi in pri 1065º C



r

Vmrež=-5V

Slika 11 Sprememba perlitne strukture jekla z 0,4 % C pri okoli 720° C







Slika 12 Par stereo posnetkov zareze na bakrovem bloku in pogled po preseku

c

Poglavitne točke, ki jih moramo upoštevati pri tem inštrumentu, so tuljave za rastriranje v elektronski optični koloni in detektor za rastrirane elektrone.

Spremembe v vzorcu pri uporabi naprave za trganje prikazujejo slike 6 a, b in c.

NAPRAVA ZA OGREVANJE VZORCA ZA SEKUNDARNO ELEKTRONSKO PODOBO

Izdelali smo napravo za ogrevanje vzorca za scanning elektronsko mikroskopijo. Podobno napravo uporabljamo pri elektronski mikrosondi. Pri uporabi te naprave za ogrevanje vzorcev pri rastrskem elektronskem mikroskopu pa nastaneta dva problema. Pretehtati moramo, kako ločiti toplotne elektrone od sekundarnih elektronov, da dobimo dobro kvaliteto sekundarne elektronske podobe. Drugi problem se pokaže v tem, da je detektor za sekundarne elektrone občutljiv tudi za svetlobne fotone, ki jih emitirata vzorec in peč pri visokih temperaturah. Detektor moramo zaščititi pred temi svetlobnimi fotoni.

Slika 7 kaže shematični diagram te naprave. Temperaturo vzorca lahko spreminjamo od sobne temperature do 1100°C. Nikljevo mrežico, na katero je pritisnjena zaviralna napetost, uporabljamo za ločenje termičnih elektronov od sekundarnih elektronov. Scientilator in svetlobna cev sta oblečena v kovinski valj, ki ščiti pred svetlobo. Čelo scientilatorja je pokrito s tankim aluminijskim filmom, debelim 1500 Å.

Slika 8 prikazuje porazdelitev energije toplotnih elektronov in porazdelitev energije sekundarnih elektronov skupaj s toplotnimi elektroni pri 750° C. Toplotni elektroni imajo manjšo energijo kot sekundarni elektroni. Kot kaže slika, zadušimo toplotne elektrone popolnoma, če je napetost mrežice pod minus 2 volta. Pod temi pogoji zadušimo tudi nekaj sekundarnih elektronov. Preostali sekundarni elektroni zadostujejo za dobro kvaliteto slike.

Slika 9 kaže odvisnost razmerja med signalom (sekundarnimi elektroni) in ozadjem (toplotni elektroni in svetloba) ter temperaturo vzorca za različne napetosti mrežice.

Slika 10 kaže podobo konice termoelementa pri sobni temperaturi in pri 1065º C. Kvaliteta slike pri visoki temperaturi je enaka kot pri sobni temperaturi.

Slika 11 kaže spremembo perlitne strukture jekla z 0,4 % C pri temperaturi okoli 720º C.

Po tej metodi lahko opazujemo vzorec pri visoki temperaturi, ne da bi motili toplotni elektroni. Namestitev te naprave za ogrevanje vzorcev v REM





skupaj z TV napravo za rastriranje dovoljuje tudi opazovanje hitrih dinamičnih sprememb v vzorcu, če spreminjamo temperaturo.

STEREOMIKROGRAFSKA ANALIZA

Ko opazujemo vzorec z REM, pogosto želimo izmeriti višino (ali globino) tvorb na površini vzorca. V tem primeru lahko ocenimo višino navadno po senci na posameznih mikrografskih slikah. Za kvantitativno meritev višine pa potrebujemo par mikrografskih slik z istega polja, ki sta posneti pod različnima zornima kotoma. Višino izračunamo z analizo razlike med obema mikrografskima slikama.

Slika 12 kaže par stereo posnetkov (a in b) zareze na bakrenem bloku z razliko nagibnega kota 20%, ter pogled po preseku zareze, prikazane na (a) in (b). Izračunana globina točk na robu vzorca je narisana na mikrografski sliki (c), kot primerjava s pogledom po preseku. Izračunana globina se dobro ujema z dejansko globino.

Par stereo posnetkov diatomejske zemlje z razliko nagibnih kotov 20° kažeta sliki 13 a in b.

Izračunani presek vzdolž črte O₁—O—O₂ je na sliki 13 c in kaže, da ima vzorec obliko pladnja.

Konturno podobo vzorca lahko dobimo z vrsto presekov vzdolž različnih črt na vzorcu. Vsekakor je to zamuden postopek; delo lahko olajša stereoskopski risalni inštrument, ki ga uporabljamo pri fotogrametriji.

Naslednjo konturno podobo smo napravili s stereoskopskim risalnim inštrumentom Autograph



Slika 13 Par stereo posnetkov diatomejske zemlje



Slika 14 Konturna slika diatomejske zemlje





b



Slika 15 Par stereo posnetkov vtiska diamantnega stožca in njegova kontruna slika

A7, ki ga izdeluje Wild Heerbrugg Ltd. Slika 14 je konturna podoba diatomejske zemlje, prikazane pri paru stereo na sliki 13.

Konturni interval je $0,7 \mu$, puščica nakazuje smer nagiba navzdol. Slike 15 a, b in c pa prikazujejo par stereo vtiska diamantne konice merilnika trdote po Vickersu in njegovo konturno podobo.

UPORABA MIKROGRAFIJE

V naslednjem bomo prikazali več primerov uporabe mikrografije.

Slika 16 prikazuje jedkalne jamice na nerjavnem jeklu.

Slika 17 kaže prelom (21,8 % Cr, 7,9 % Ni, 0,05 % Mo, 0,02 % C) nerjavnega jekla zaradi napetostne korozije.

Uporabo disperzijskega rentgenskega spektrometra pri rastrskem mikroskopu kaže slika 18. To so vzorci prelomne površine jekla (13 % Cr, 2 % Mo, 1 % W, 2 % TiO₂). Slika 18 a je sekundarna elektronska slika, ki kaže vključke TiO₂ v jeklu. Slika 18 b je specifična x slika za Ti in ustreza sliki 18 a. Slika 18 pa kaže profil koncentracije Ti, superponiran na sekundarno elektronsko podobo. Slika 19 kaže difuzijo dušika pri nitriranju jekla ter trdoto po Vickersu. Prikazani sta tudi dve podobi iz odbitih elektronov (topografija in sestava).

Slika 20 prikazuje uporabo nedisperzijske rentgenske spektroskopije, in sicer smo dobili z njo točkovno analizo osnove ter 3000 do 4000 Å velikega karbidnega delca na školjkastem prelomu nerjavnega jekla. Odsotnost konice za nikelj pri analizi delca kaže, da vzbujena prostornina ne prekriva osnove, ki vsebuje velike količine niklja. (To uporabo citiramo iz »Use of a non-dispersive X-ray spectrometer on the scanning electron microscop«, avtorjev J. C. Russ in A. K. Kabaya, JEOLCO (ZDA) INC.)





a) povečava 1000 \times

b) povečava 6000 imes



Slika 16 Jedkalna jamica na nerJavnem jeklu

300 × b) povečava 3000 × Slika 17 Prelom zaradi napetostne korozije nerjavnega jekla





a) sekundarna elektronska podoba. Povečava 8000 $\times.$

b) rentgenska podoba Ti $K_{{\color{black}\alpha}1}$ Povečava 8000 $\times.$



c) profil črte Ti superponiran na sekundarno elektronsko sliko. Povečava 8000 \times .

Slika 18 Vključki TiO2 v jeklu



Difuzija dušika pri nitriranju jekla in trdota po Vickersu

ZUSAMMENFASSUNG

In der voliegenden Arbeit ist die Konstruktion und die Arbeitsweise des Mikroskopes, welcher für die Bildung des Bildes der beobachteten Fläche die sekundären Elektronen benutzt, beschrieben. Da diese Elektronen wegen der kleinen Energiemenge aus einer sehr dünnen Oberflächenschichte entkommen ist der Auflösungsbereich des Raster — Elektronenmikroskops bis 200 Å, was zwar weniger ist als bei den durchstrahlbaren Elektronenmikroskopen, jedoch aber vielmehr als bei den Lichtmikroskopen und neben dem ist das direkte Beobachten des Gefüges möglich. Wegen der kleinen Apretur der Objektlinie hat der Raster-Elektronenmikroskop einen fein fokusierten Bund auf einer ziemlichen Länge, deswegen hat der Mikroskop eine hohe Tiefschärfe und ist das beste Mittel für das direkte Beobachten der rauhen und runden Oberflächen.

Wenn dem Raster-Elektronenmikroskop noch einer oder mehrere Kristallspectrometer zugegeben werden, entsteht eine Aparatur, die zur röntgenographischen Analyse der Mikrobestandteile gebraucht wird. Der Mikroskop kann mit einer schnellen Fernsehkamera ausgestattet werden, die ein momentanes Bild liefert und somit das Beobachten eines dynamischen Prozesses zum Beispiel das Zerreisen des Drahtes unter der Last möglich macht. Der



Karbidi, bogati kroma, na školjkastem prelomu nerjavnega jekla

Mikroskop kann auch mit einem Heiztisch ausgestattet werden. Die Aufnahmen welche am Raster-Mikroskop erhältlich sind, können auch für Quantitave stereomikrographische Analyse der beobachteten Oberflächen gebraucht werden. Am Ende dieses Artikels sind einige Aufnahmen beigefügt, welche den Anwendungsbereich der Raster-Mikroskope und der Elektronen-Mikroanalysatoren darstellen. In the paper construction and operation of the microscope is described where secondary electrons are used to form the picture of the observed surface. Because these electrones due to small energy come from a very thin surface layer the resolution of the scanning electron microscope is about 200 Å what is much less than in transmission electron microscopes. But it is much greater than in optical microscopes, and on the other hand the sample surface can be directly observed. Due to small aperture of the objective the scanning electron microscope has finely focused probe along considerable length, and the microscope has a great depht of field and is the best apparatus for direct observing rough and rounded surfaces. If one or more crystal spectrometers are added to the scanning electron microscope an equipment is made which can be used for X-ray analysis of microconstituents. The microscope can be equiped with a fast television camera which gives imediate picture and thus dinamic processes as tensile breaking of wire can be observed. The microscope can also be completed with the equipment for heating the samples. Photographs which are obtained on the scanning microscope can be used also for quantitative stereomicrographic analysis of observed surfaces. At the end of the paper few photographs are given which show the field of applicability of the scanning microscopes and electron microanalyzers.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье описана конструкция и способ употребления микроскопа, который для изображения осмотреной поверхности пользуется выбитами (второстепенными) электронами. Так как эти электроны происходят вследствии слабой энергии из весьма тонкога слоя поверхности то отделение сетковога (scanning) электроннога микроскопа до 200 Å, т. е. меньше чем при приборах просвечивания, но всё таки болье чем при оптических микроскопах. При этом можно осматривать непосредственно поверхность образцов. Вследствии низкой апертуры объективной лицзы имеет сетковой электронный микроскоп очень хорошо фокуснрован пучек электронов на довольную длину что позволяет набмодать довольно. Если сетковому электролному микроскопу додать один или несколько спектрометров для рентгеновых лучей, получается прибор который можно употребить для рентгеновскога микроанализа. Микроскоп можно снаряжить с быстрой телевизнонной камерой которая дает изображение в миговении и таким образом позволяет осматриваняе динамических процессов, нпр. разрыв прополоки под влиянием притягательной силы. Микроскоп можно дополнить с снаряжением для согревания образцов. Полученые съёмки можно применить для стереомикрографскога анализа осмотреных поверхностей. В конце статьи несколько съёмков которые показывают зону употребления сетковых микроскопов и электронных микроанализаторов.