

**Zaawansowane techniki
badawcze
w skaningowym
mikroskopie
elektronowym**

Program wykładów

1. Oddziaływanie elektronów z ciałem stałym
2. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM
3. Mikroanaliza rentgenowska EDS i WDS
4. Dyfrakcja elektronowa w SEM - EBSD
5. Mikroskopia elektronowa w zmiennej próżni
VP-SEM/ESEM

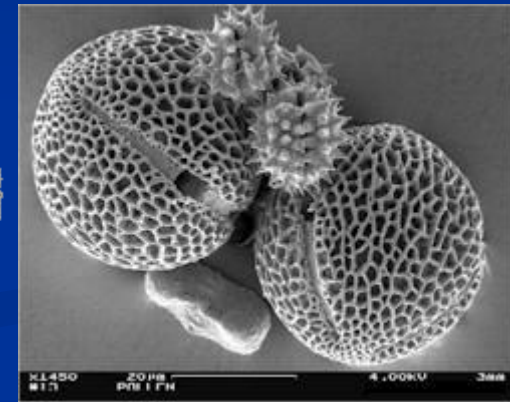
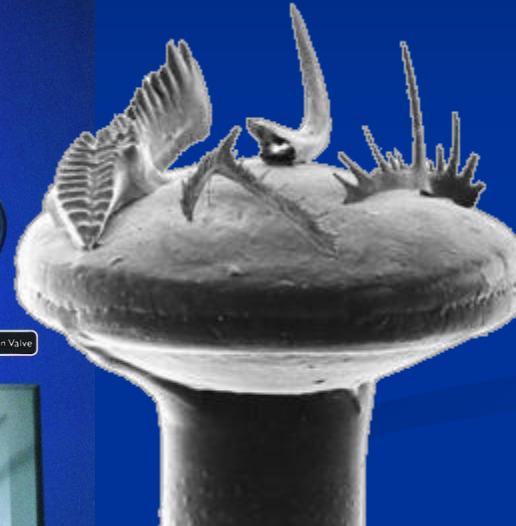
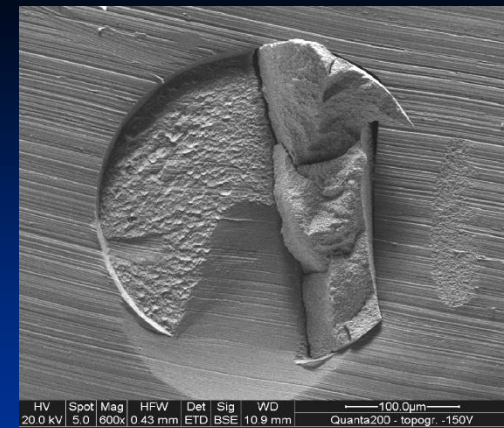
Literatura

- Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (Third Edition), Joseph Goldstein, Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer and Joseph Michael, Kluwer Academics/Plenum Publishers, 2003
- Electron Microscopy and Analysis, (Third Edition), Peter Goodhew, John Humphries, Richard Beanland, Taylor & Francis, London, 2001
- Electron Microprobe Analysis, (Second Edition), S.J.B. Reed, Cambridge University Press, 1993
- Low Voltage Electron Microscopy: Principles and Applications Edited by David C. Bell and Natasha Erdman, John Wiley and Sons 2013
- Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscope, Debbie Stokes, John Wiley & Sons, 2008
- Scanning Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis (Second Edition), L.Reimer, Springer 1998

**Skaningowy Mikroskop
Elektronowy ze zmienną
próżnią QUANTA 3D FEG +
EDAX Pegasus XM4i
(EDS+WDS+EBSD)**



Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)



To nie tylko atrakcyjne zdjęcia, ale dużo,
dużo więcej...

Pełna charakterystyka mikrostrukturalna!

Oddziaływanie elektronów wiązki z ciałem stałym

Def.:

Rozpraszanie – oddziaływanie między elektronami wiązki a atomami i/albo elektronami próbki, w wyniku czego następuje **zmiana trajektorii** i/albo **energii** elektronów wiązki.

Dwa rodzaje rozpraszania:

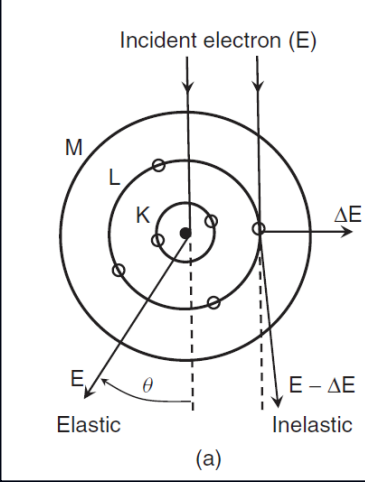
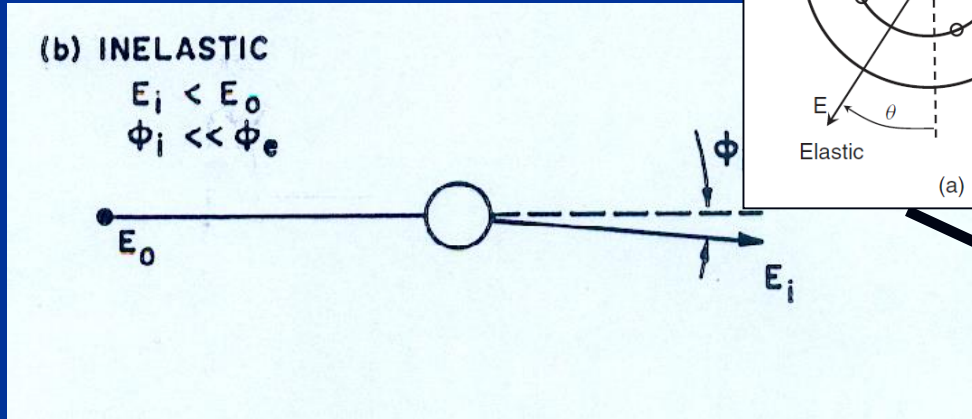
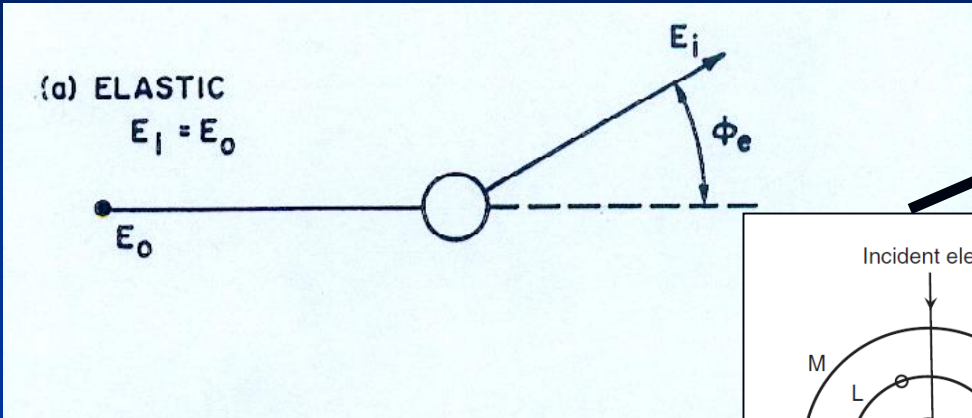
Rozpraszanie sprężyste (elastyczne):

- Zmiana toru, po którym porusza się elektron
- Nieznaczna zmiana energii elektronu

Rozpraszanie niesprężyste (nieelastyczne):

- Znaczna zmiana (strata) energii elektronu poprzez transfer energii do materiału próbki
- Nieznaczna zmiana trajektorii elektronów wiązki

Rozpraszanie sprężyste



Rozpraszanie niesprężyste

Przekrój czynny (prawdopodobieństwo zdarzenia) Cross section Q lub σ

$$Q = \frac{N}{n_{target}} \times n_{incident} \quad (cm^2)$$

gdzie:

N – liczba zdarzeń na jednostkę objętości (cm^{-3})

n_{target} – liczba miejsc w próbce (targecie) biorących udział w zdarzeniu (cm^{-3})

$n_{incident}$ – liczba oddziaływujących cząstek na jednostkę pow. (cm^{-2})

Q – efektywna wielkość (pow.) atomu biorącego udział w zdarzeniu (cm^2)

Średnia droga swobodna λ „Mean Free Path” MFP –
średnia odległość, jaką przebywa cząstka (elektron) pomiędzy poszczególnymi
zdarzeniami

$$\lambda = \frac{A}{N_o \rho Q} \quad (cm)$$

A – ciężar atomowy (g/mol)

N_o – liczba Avogadro (6.02×10^{23} atomów/mol)

ρ – gęstość próbki (g/cm³)

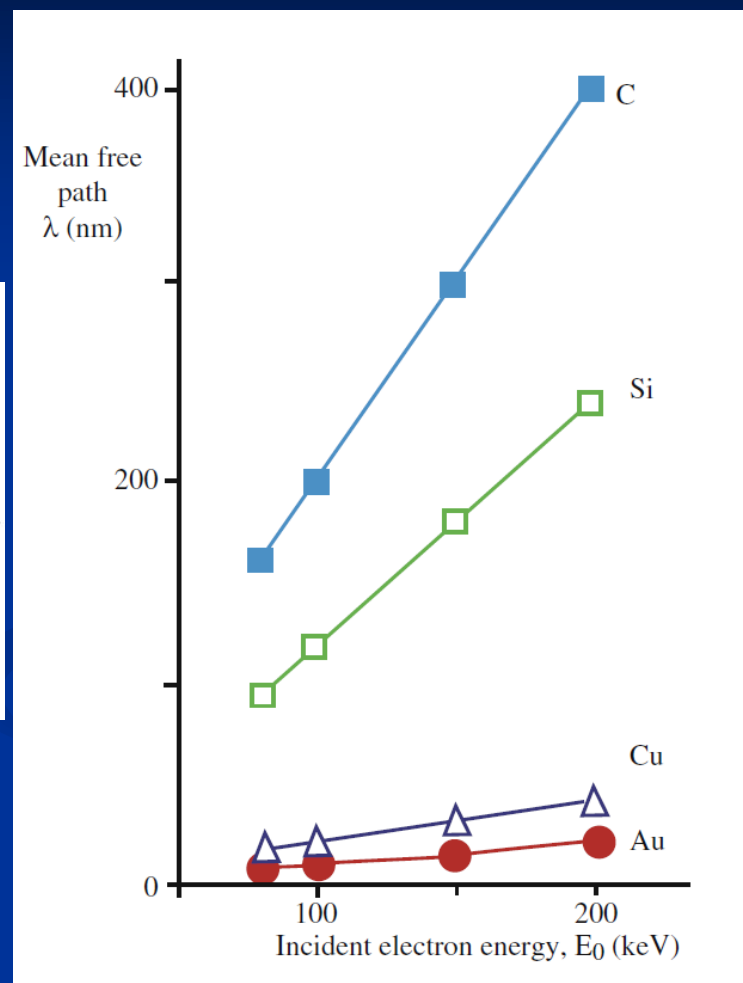
Q – przekrój czynny (cm²)

$$Q \approx \frac{1}{\lambda}$$

Średnia droga swobodna dla rozpraszania elastycznego

Table 3.1. Elastic Mean Free Path, in Nanometers
(Scattering Events Greater than 2°)

Element	10 keV	20 keV	30 keV	40 keV	50 keV
C	5.5	22	49	89	140
Al	1.8	7.4	17	29	46
Fe	0.3	1.3	2.9	5.2	8.2
Ag	0.15	0.6	1.3	2.3	3.6
Pb	0.08	0.34	0.76	1.4	2.1
U	0.05	0.19	0.42	0.75	1.2



Energia elektronu $E_0 \uparrow$ – λ (nm) rośnie !

Liczba atomowa $Z \uparrow$ – λ (nm) maleje !

Rozpraszanie elastyczne

jest rezultatem zderzeń wysokoenergetycznych elektronów wiązki z jądrami atomów częściowo ekranowanymi przez elektrony rdzenia (*core electrons*) i/albo chmurą elektronów na powłokach elektronowych

ZMIANA TRAJEKTORII ELEKTRONU!!!

Składowa kierunku wektora prędkości \vec{v} ulega zmianie, ale bezwzględna wartość prędkości $|\vec{v}|$ pozostaje stała, dlatego też E_0 nie zmienia się.

$$E_0 = \frac{1}{2} m_e c^2$$

m_e – masa elektronu
 c – prędkość światła

NIEZNACZNA

ZMIANA ENERGII ELEKTRONU!!!

$$0 < \theta_e < 180^\circ$$

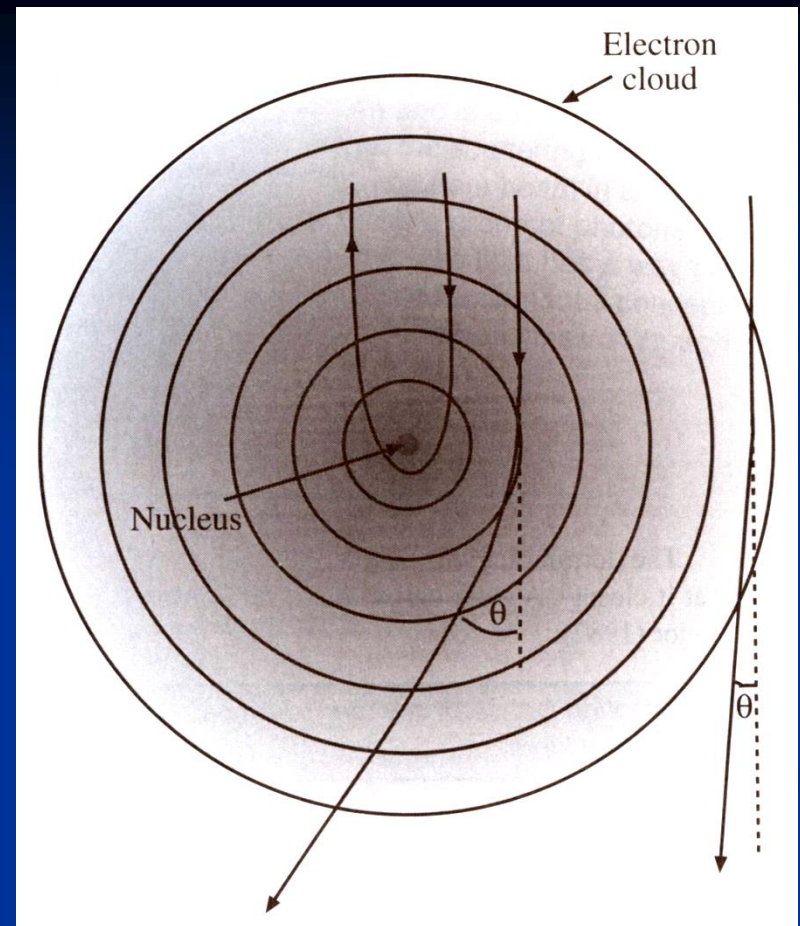
Typowy zakres zmian

kątowych $\theta_e = 5^\circ$

Transfer energii

pomijalnie mały!!!

1 eV \ll 10 keV energii elektronów wiązki



Dwa mechanizmy:

- oddziaływanie Coulombowskie z „chmurą” elektronów – niskokątowe rozpraszanie sprężyste
- oddziaływanie Coulombowskie z jądrem atomowym – wysokokątowe rozpraszanie sprężyste (ew. całkowita zmiana trajektorii elektronu)

PRZEKRÓJ CZYNNY NA ROZPRASZANIE ELASTYCZNE (prawdopodobieństwo odchylenia trajektorii elektronu bez/z niewielką stratą energii)

$$Q_e(>\theta) = 1.62 \times 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \cot^2 \frac{\theta}{2}$$

rozpraszanie $> \theta$
[elektron(atom / cm²)]

gdzie:

$Q(>\theta_e)$ – prawdopodobieństwo, że podczas rozpraszania elastycznego elektron zostanie odchylony o kąt θ

Z – liczba atomowa

E – energia elektronu w keV

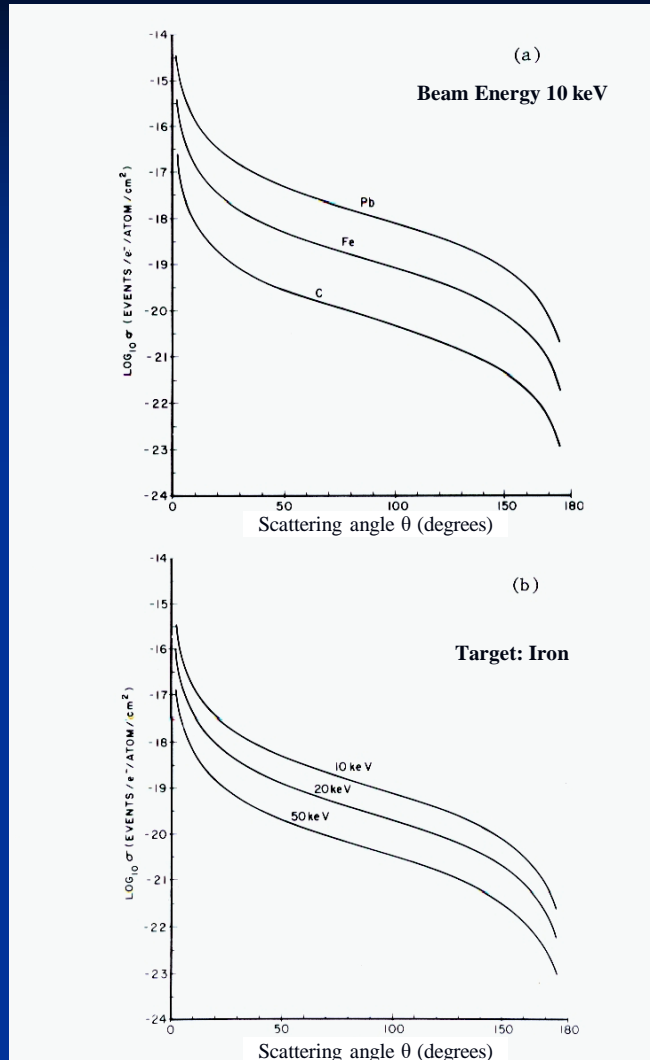
Z powyższej zależności wynika, iż:

a) $Q_e(>\theta)$ rośnie do ∞ , gdy θ zbliża się do 0 (im mniejszy kąt rozpraszania θ , tym większy przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne – mniej elektronów zmieni trajektorię pod kątem np. 160° niż dla kąta 5°)

b) $Q_e(>\theta) \uparrow$ z Z^2

c) $Q_e(>\theta) \downarrow$ z E^2

Obliczenia dla energii
charakterystycznych
w SEM



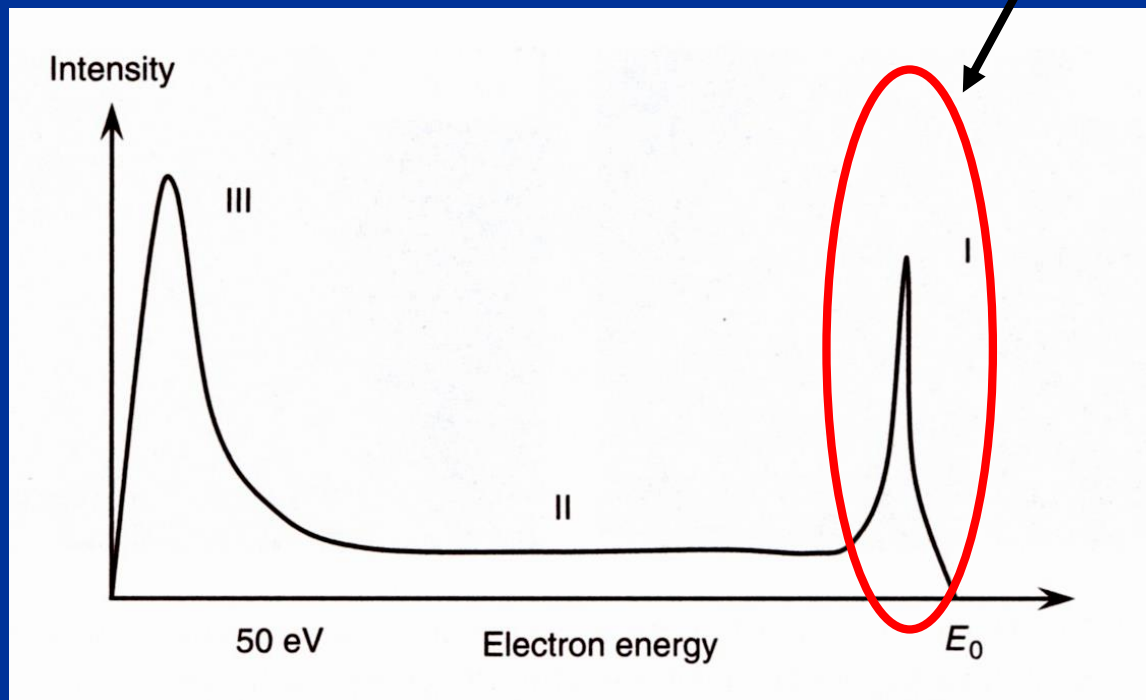
$$Q_e(> \theta) = 1.62 \times 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \cot^2 \frac{\theta}{2}$$

Rozpraszanie elastyczne

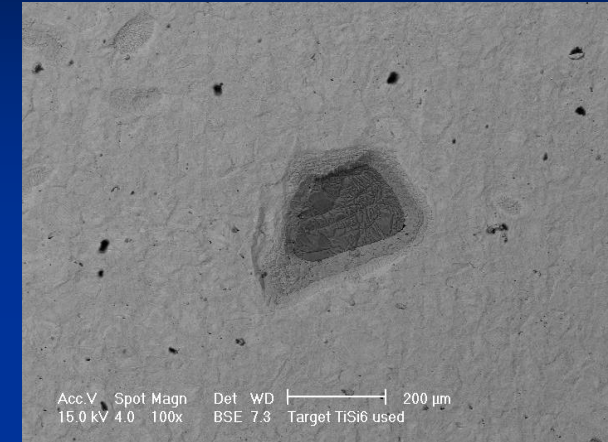
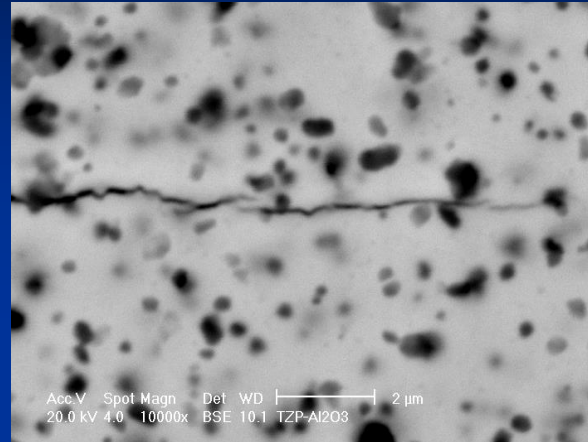
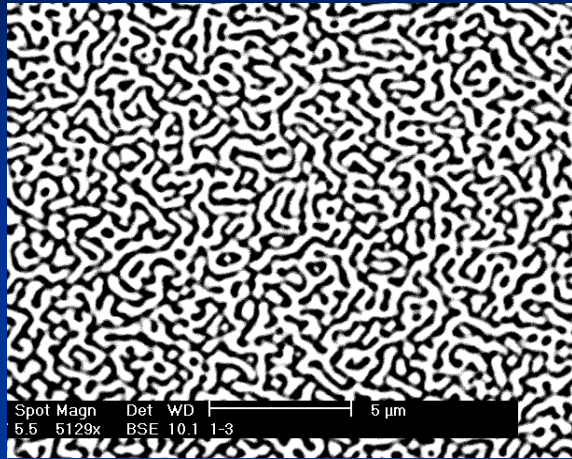
efektem w SEM są wysokoenergetyczne elektrony wstecznie rozproszone ($\leq E_0$)!!!

BackScatter Electrons BSE

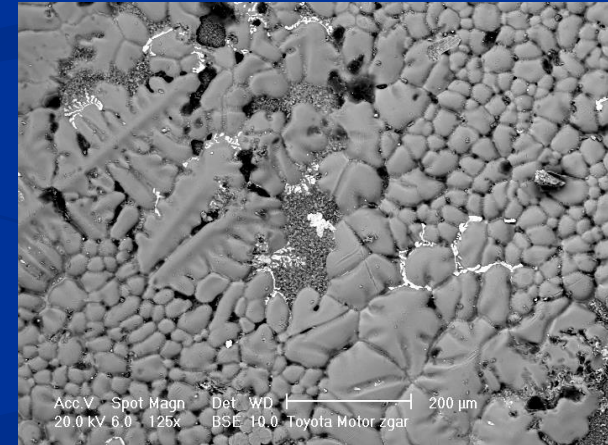
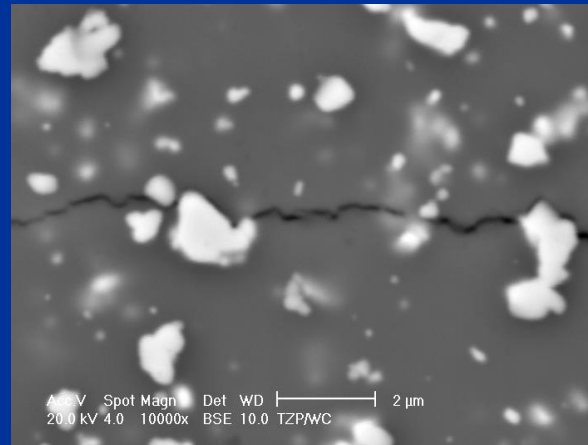
To ten zakres widma elektronowego



Elektrony wstecznie rozproszone BSE (*BackScatter Electrons*)

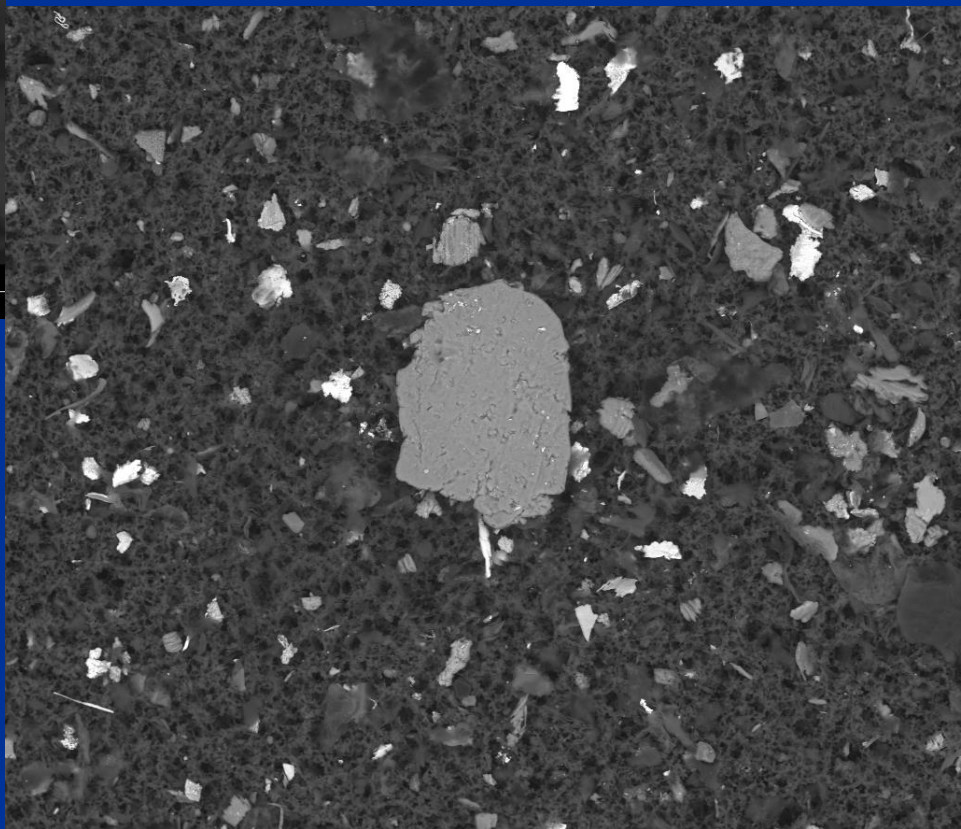


EUTEKTYKA - mieszanina dwu i więcej składników strukturalnych stopu (czystych metali, roztworów stałych, związków międzymetalicznych) o stałym składzie chemicznym, powstająca podczas krzepnięcia roztworu ciekłego o składzie eutektycznym. Stopy eutektyczne mają niższą temp. krzepnięcia od tworzących je składników.

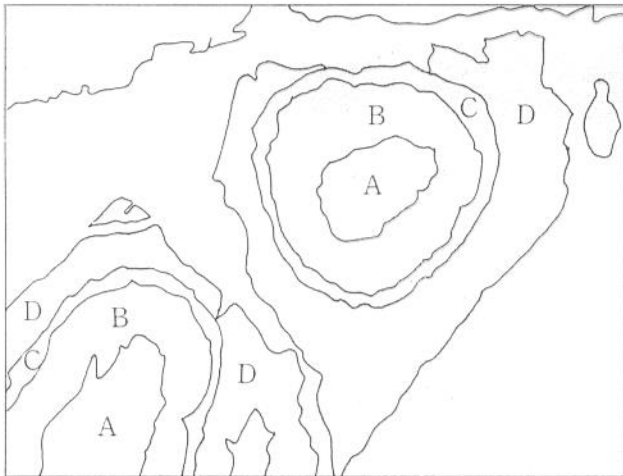




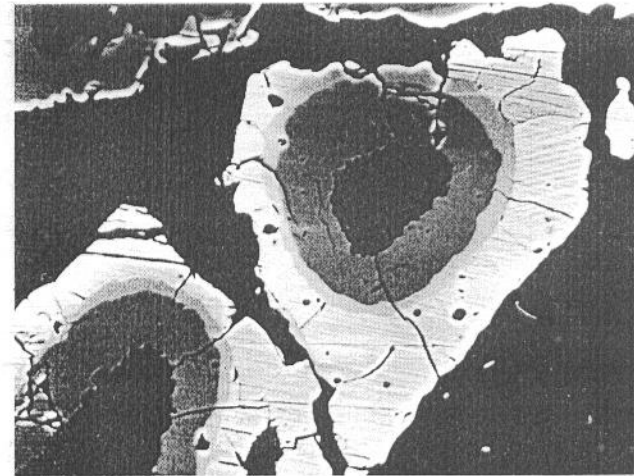
	spot	HV	WD	mag	□	det	FW	10 μm	
3.0	15.00 kV	10.6 mm	6 500 x	vCD	45.9 μm	L-0150			



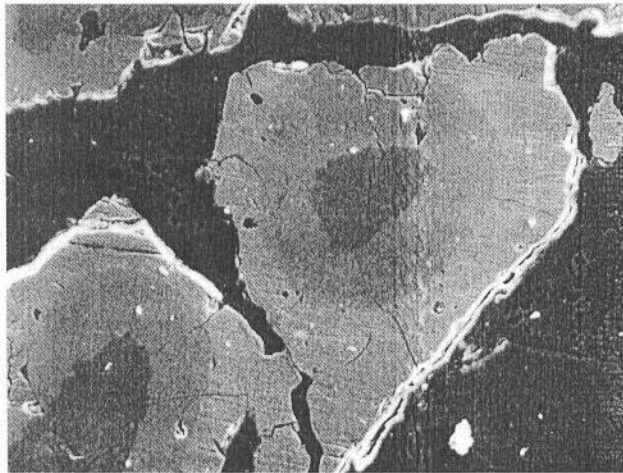
	spot	HV	WD	mag	□	det	FW	100 μm	
3.0	15.00 kV	10.6 mm	1 000 x	vCD	298 μm	L-0150 duza plytka			



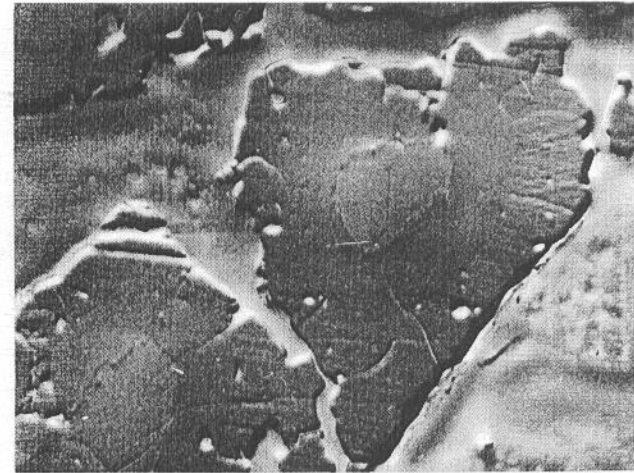
a) Composition distribution



c) Backscattered electron composition image



b) Secondary electron image



d) Backscattered electron topographic image

	A	B	C	D
Skład chemiczny	SiO₂	CaSiO₃	Ca₃Si₂O₇	Ca₂SiO₄
Średnia liczba atomowa	10.76	13.45	14.02	14.40

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.886 \times 10^{-4} Z^2 + 8.3 \times 10^{-7} Z^3 \quad \text{Reuter (1972)}$$

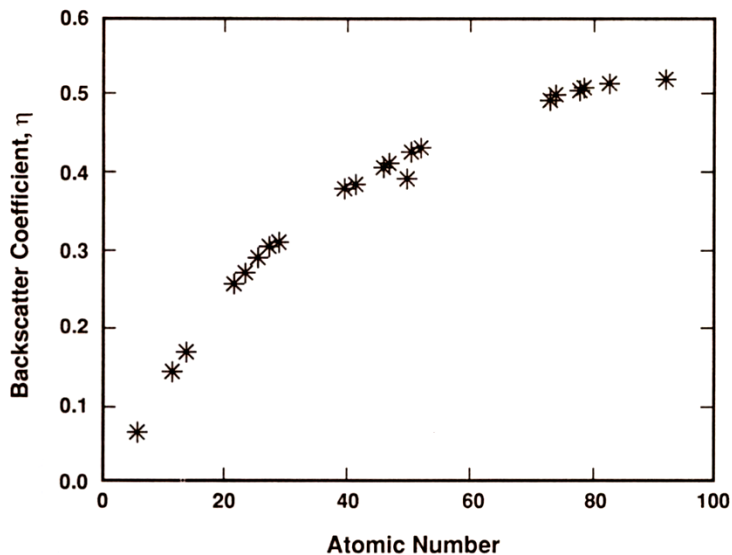


Figure 3.8. Variation of the backscattered electron coefficient η as a function of atomic number at $E_0 = 20$ keV. (Data of Heinrich, 1966.)

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_{Beam}} = \frac{i_{BSE}}{i_{Beam}}$$

η - współczynnik emisji BSE

n_{BSE} - liczba elektronów BSE

i_{BSE} - prąd elektronów BSE

n_{Beam} - liczba elektronów wiązki

i_{Beam} - prąd elektronów wiązki

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.886 \times 10^{-4} Z^2 + 8.3 \times 10^{-7} Z^3 \quad \text{Reuter (1972)}$$

$$\eta = \sum_i C_i \eta_i$$

Dla próbek mieszanych:

i - i-ty składnik;

C_i - stężenie wagowe i-tego składnika;

η_i - współczynnik emisji BSE dla i-tego składnika

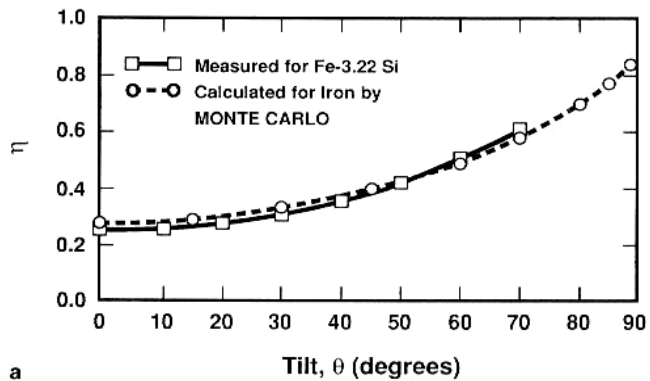


Figure 3.10. (a) Backscattered electron coefficient as a function of tilt as measured for iron and as calculated by Monte Carlo electron trajectory simulation (Newbury *et al.*, 1973).

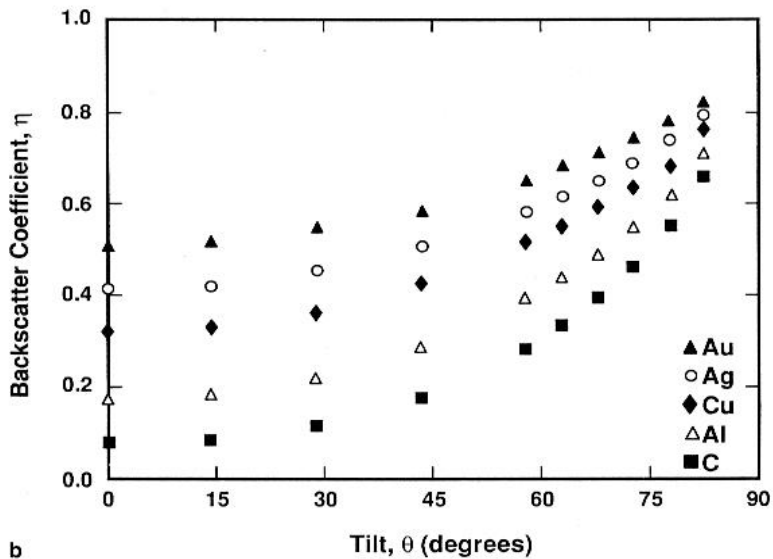
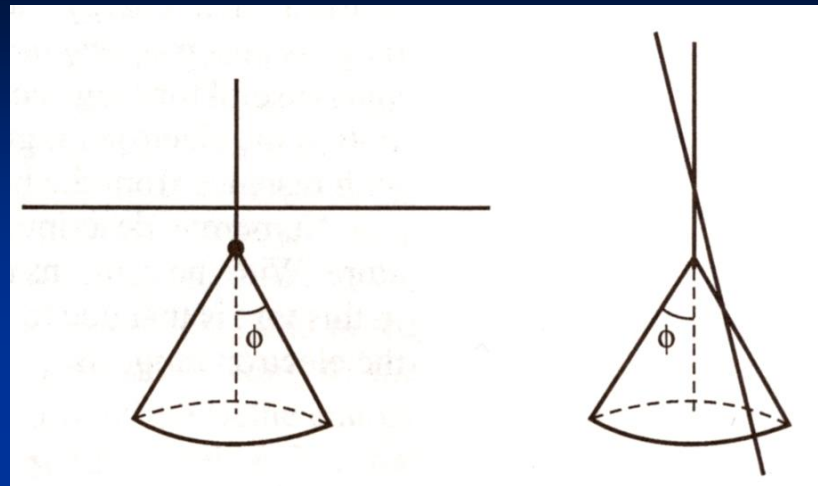
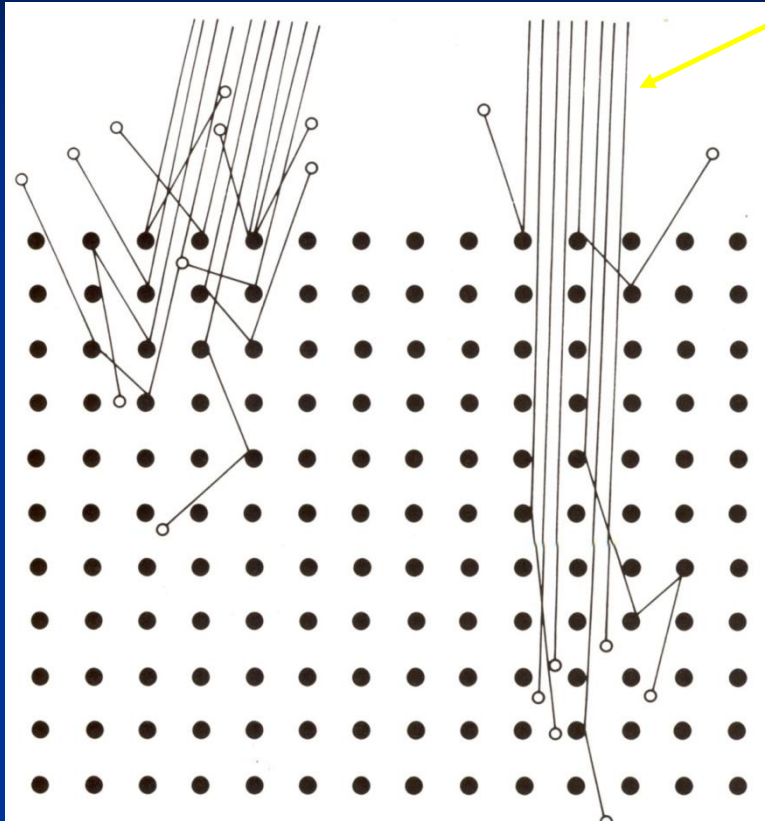


Figure 3.10. (Continued) (b) Backscattered electron coefficient as a function of tilt as calculated for several elements by Monte Carlo electron trajectory simulation.

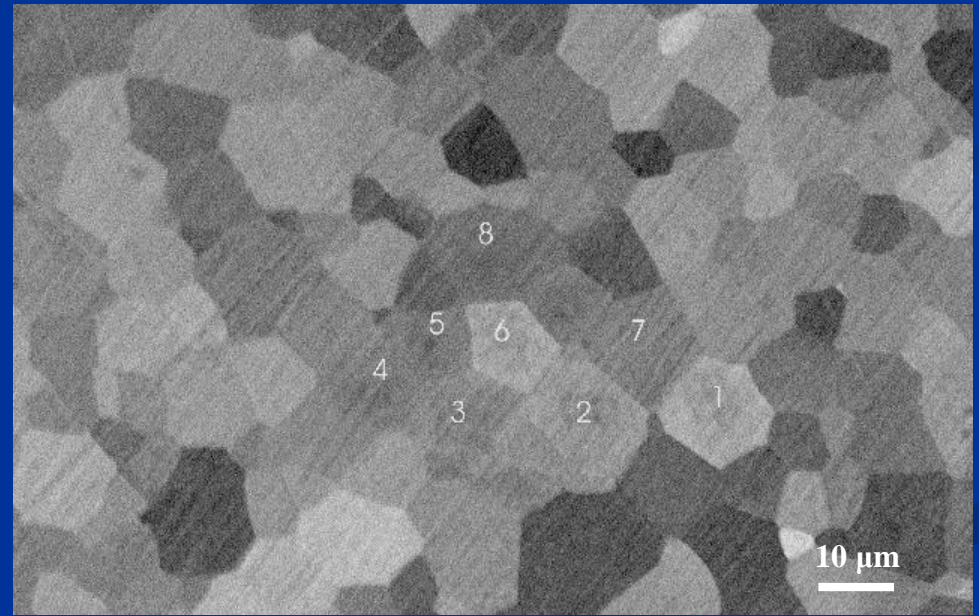
$$\eta(\theta) = \frac{1}{(1 + \cos \theta)^p}$$

gdzie: $p = \frac{9}{\sqrt{Z}}$

Electron channeling contrast

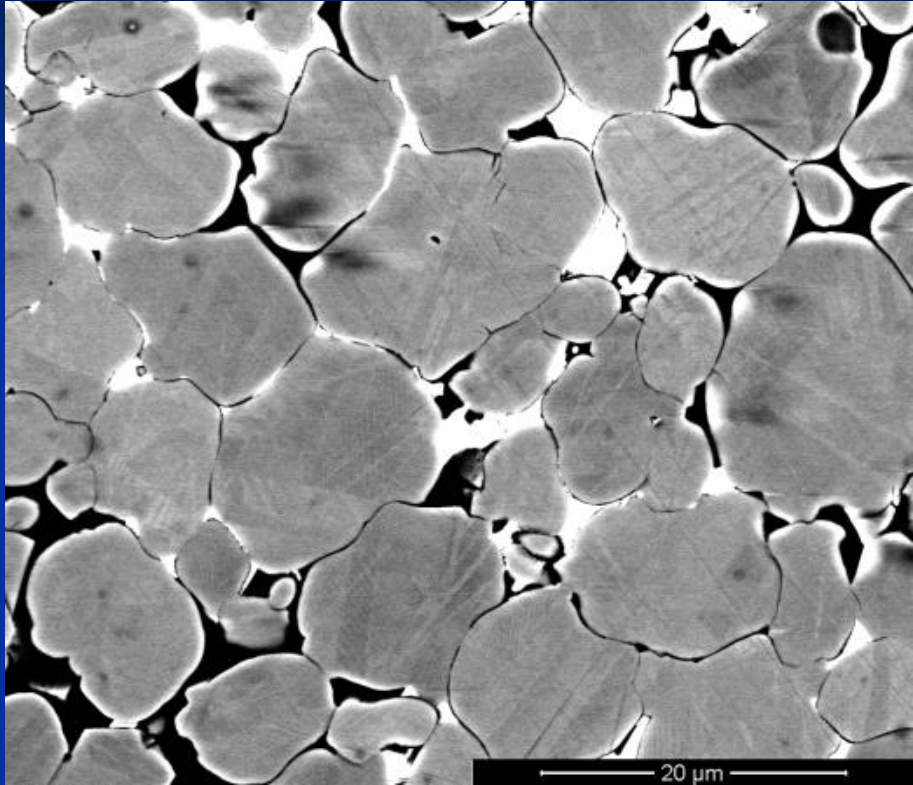


Wiązka \parallel do płaszczyzny sieciowej

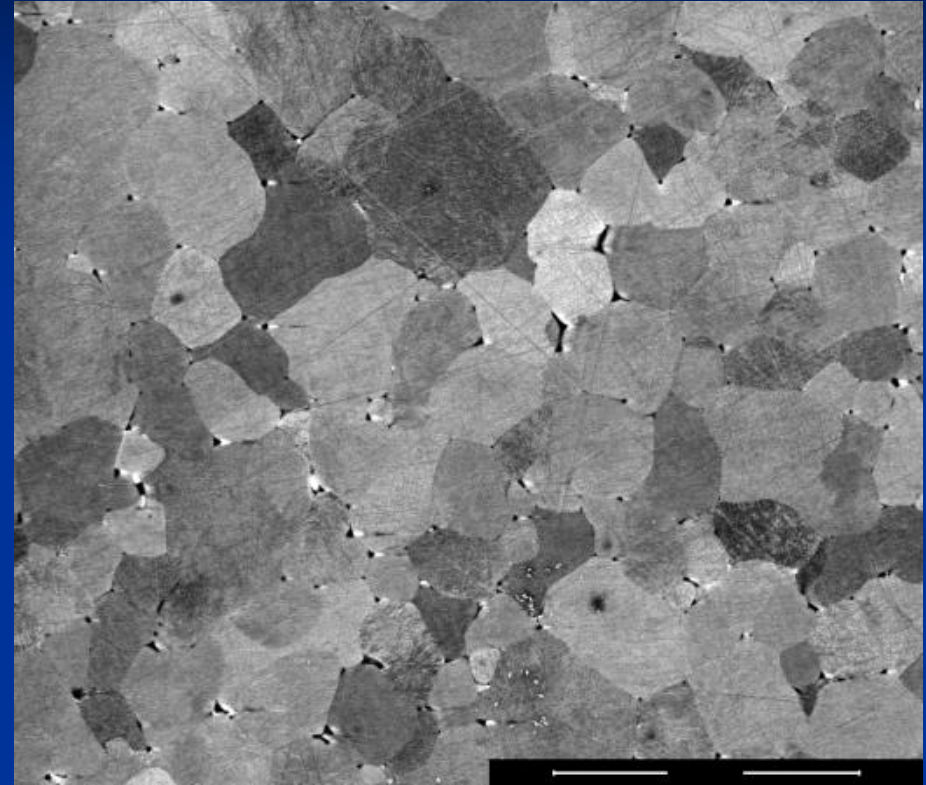


Dla materiałów amorficznych
 η zależy tylko od Z

Dla materiałów krystalicznych
 η zależy również od kąta padania wiązki elektronicznej



BSE – COMPO (Z)



BSE – COMPO

(orientation contrast, „channeling”)

Rozpraszanie nieelastyczne

Klasyfikacja w zależności od tego czy elektrony w tarczy są wzbudzone **zbiorowo** czy **pojedynczo**

Elektrony wzbudzone zbiorowo:

■ wzbudzenie plazmonowe:

Wysokoenergetyczny elektron wiązki wzbudza lokalne fluktuacje („fale”) w gazie elektronowym poruszającym się pomiędzy jonami sieci krystalicznej. Lokalne fluktuacje „ Δn ” gęstości elektronów „ n ” wywołują oscylacje o częstotliwości „ ω_p ”.

Energia tych oscylacji jest skwantyfikowana: $\Delta E = \hbar\omega_p$, gdzie h – stała Plancka.

Dla większości materiałów $\omega_p = 10^{16}$ rad/s., co odpowiada zmianie energii $\Delta E = 10 - 30$ eV.

Plazmony nie są zlokalizowane w jednym punkcie, bo pochodzą od elektronów nie związanych z poszczególnymi atomami, np. dla Al podczas wzbudzenia plazmonowego – przekaz energii 15 eV.

Zjawisko to obserwowane jest w TEM (widma EELS) i w SEM.

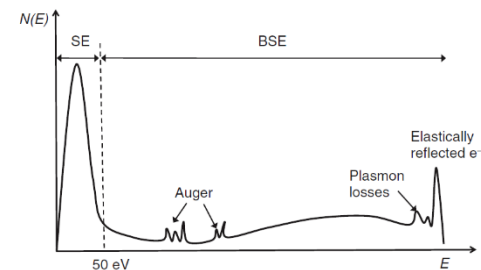
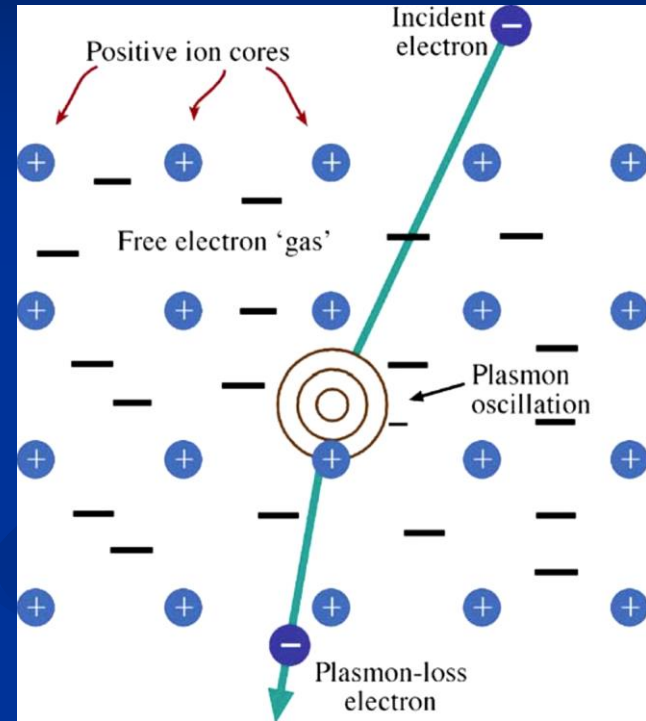


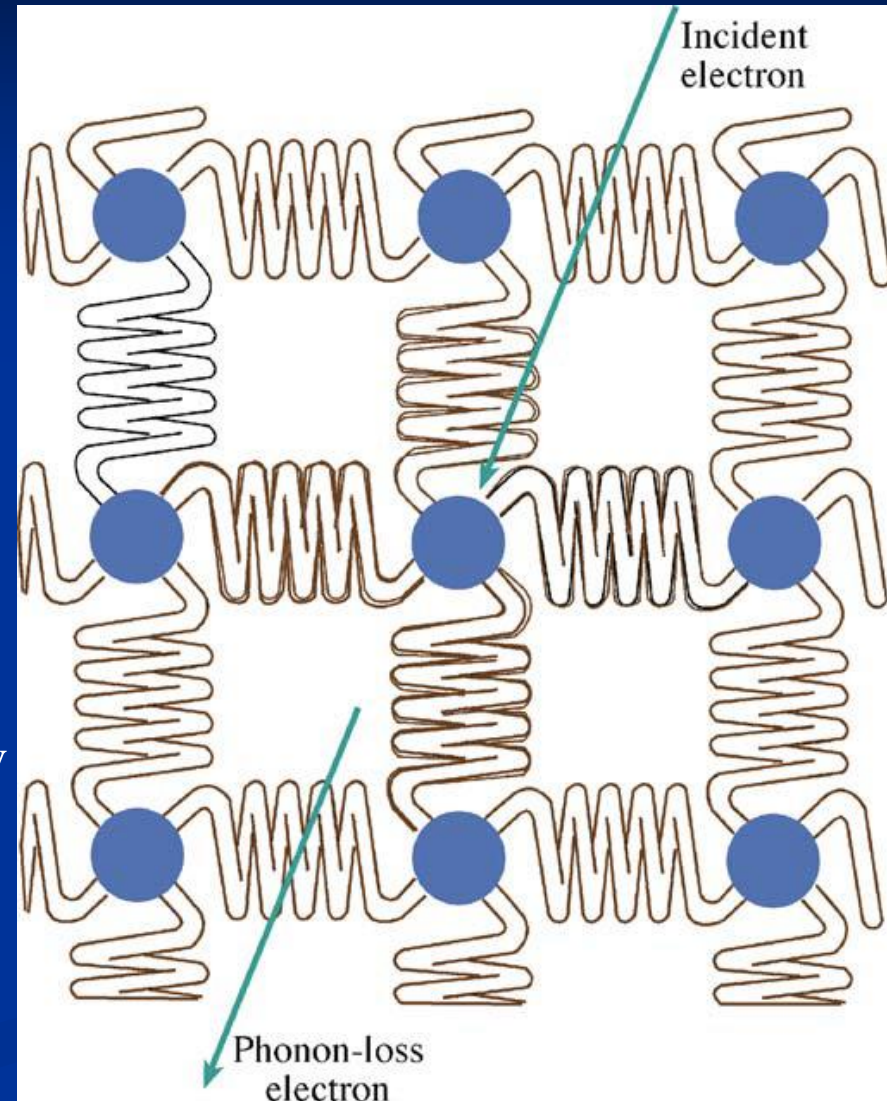
Figure 1.11 Energy spectrum $N(E)$ (arbitrary units) of electron emission, showing secondary (SE), backscatter (BSE), Auger electrons regions.

- **wzbudzenie fononowe**

Energia deponowana w tarczy przez wiązkę elektronów wzbudza oscylacje sieci krystalicznej (fonony); końcowym efektem jest **emisja promieniowania cieplnego**.

Strata energii związana z takim rozpraszaniem jest niewielka (0.2 eV), ale odchylenie kątowe trajektorii spore. Objawia się to np. rozproszonym tłem między punktami dyfrakcji elektronowej w TEM).

Redukcja zjawiska poprzez chłodzenie próbki

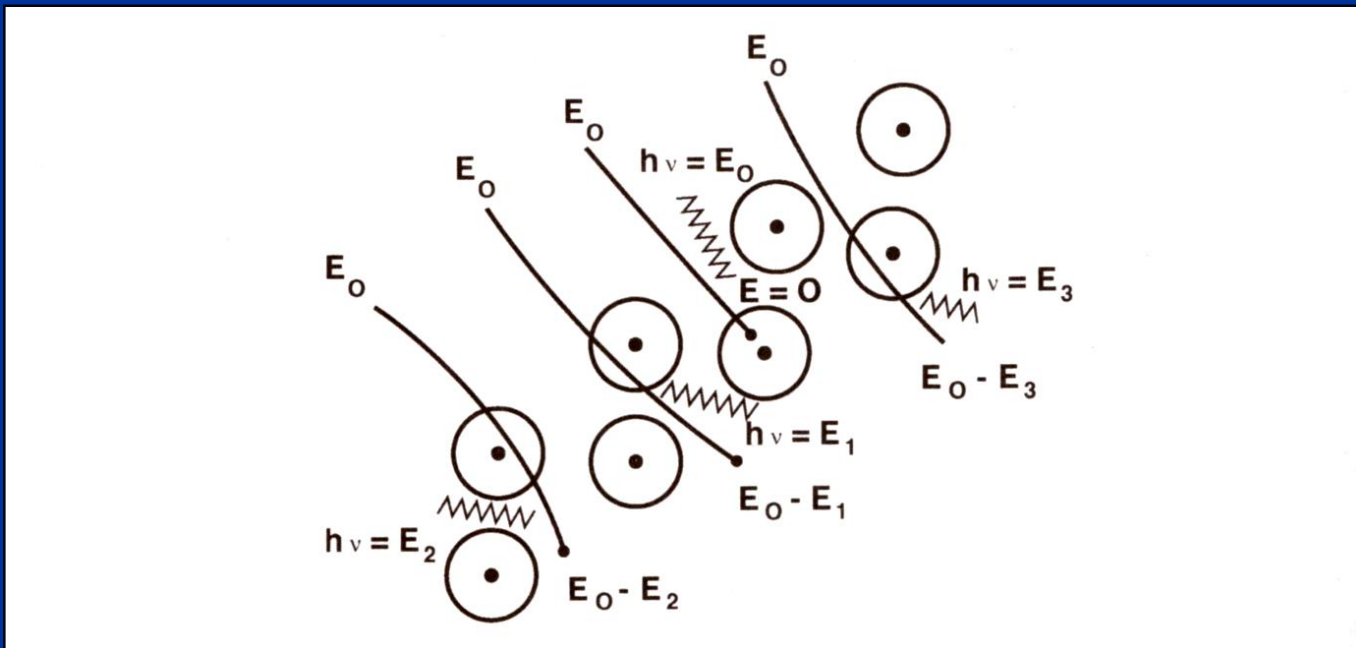


- „bremsstrahlung” – emisja ciągłego promieniowania rtg.

Elektron wiązki, wyhamowany w polu elektrycznym jądra atomu tarczy, traci część energii poprzez oddziaływanie Coulombowskie.

Energia tracona w takim procesie jest emitowana w postaci fotonów prom. rtg.

Ponieważ straty energii, jakim ulegają elektrony wiązki przyjmują wszystkie wartości od 0 do energii elektronów wiązki E_0 , dlatego też emitowane promieniowanie charakteryzuje się **ciągłym spektrum energetycznym**.



Elektrony wzbudzone pojedynczo:

- **elektrony wtórne (Secondary Electrons SE) (WAŻNE!!!)**
wzbudzenie elektronów pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego: następuje emisja niskoenergetycznych, słabo lub w ogóle nie związanych z jądrem atomowym tzw. elektronów „wtórnych”; przekaz energii od 0 do 50 eV; **obrazy w SEM (!)**
- **szybkie elektrony wtórne (Fast Secondary Electrons FSE)**
zderzenia pomiędzy elektronami wiązki a elektronami próbki;
podczas takich kolizji następuje znaczny transfer energii;
elektrony tarczy, które przejęły znaczną część energii nazywają się FSE (w odróżnieniu od SE).
rozpraszanie nieelastyczne generujące FSE powoduje tylko nieznaczne odchylenie trajektorii elektronów wiązki o kąt $\alpha < 1^\circ$, natomiast FSE opuszczają miejsce kolizji pod kątem β , przy czym $\beta \gg \alpha$, $70^\circ < \beta < 85^\circ$;
niepożądany efekt w TEM
- **jonizacja wewnętrznych powłok elektronowych (WAŻNE!!!)**
wybicie przez elektron wiązki elektronu silnie związanego z jądrem atomowym (elektronu o wysokiej energii wiązania);
powrót do stanu równowagi następuje poprzez:
 - **emisję elektronów Augera,**
 - **emisję kwantu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego.**

Rozpraszanie sprężyste (elastyczne)
przeważa dla wysokich „Z”, np. Pt

Rozpraszanie niesprężyste (nieelastyczne)
przeważa dla niskich „Z”, np. Mg

Rozpraszanie nieelastyczne:

Szereg dyskretnych procesów, w których zmienna ilość energii przekazywana jest podczas każdego, pojedynczego oddziaływania.

Zamiast obliczać „ σ ” dla pojedynczego procesu:

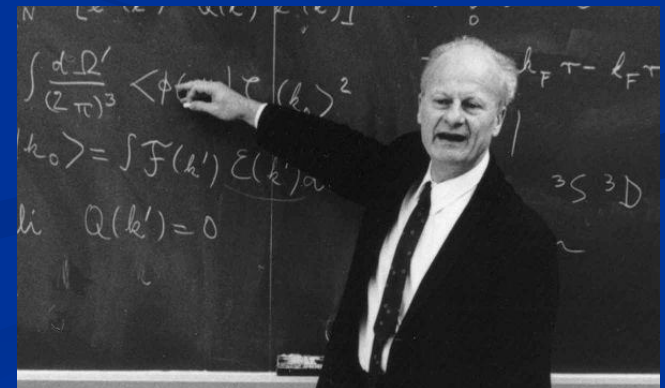
wszystkie procesy rozpraszania niesprężystego grupuje się razem i oblicza się tzw: „continuous energy loss”

jądrową zdolność hamowania (Hans Bethe, 1933)

$$\frac{dE}{ds}$$
$$ds$$

strata energii elektronu na jednostkę długości drogi, jaką przebył elektron [keV/cm]

„s” - droga jaką porusza się elektron **NIE JEST LINIĄ PROSTĄ (!!!)** – ze względu na rozpraszanie elastyczne



Prawo ciągłych strat energii Bethego (1933)

$$\frac{dE}{ds} = -2\pi e^4 N_0 \frac{Z\rho}{AE_i} \log_e \left(\frac{1.166E_i}{J} \right) =$$
$$-7.85 \times 10^4 \frac{Z\rho}{AE_i} \log_e \left(\frac{1.166E_i}{J} \right)$$

gdzie:

E – energia elektronu

N_0 – liczba Avogadro

Z – liczba atomowa

A – ciężar atomowy (g/mol)

ρ – gęstość (g/cm³)

E_i – energia elektronu wiązki (keV)

J – średni potencjał jonizacyjny

J – średni potencjał jonizacyjny
jest to średnia strata energii na
jedno oddziaływanie, zakładając
wszystkie możliwe straty energii

$$J = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19})10^{-3} \quad [\text{keV}]$$

Średni potencjał jonizacyjny J rośnie monotonicznie z liczbą atomową Z

W użyciu są inne wyrażenia na J, szczególnie dla niskich Z

Dla układów złożonych Z zastępujemy Z_{av}

Np: AB₂ 33% at A

66% at B

$$Z_{av} = \frac{(Z_A + 2Z_B)}{3}$$

Table 3.1. Energy Loss Due to Inelastic Scattering

Element	Z	A	$\rho(\text{g/cm}^3)$	J (keV)	dE/ds (keV/cm)	dE/ds (eV/nm)
Carbon	6	12.01	2.1	0.100	2.24×10^4	2.24
Iron	26	55.85	7.87	0.285	6.32×10^4	6.32
Silver	47	107.9	10.5	0.487	6.94×10^4	6.94
Uranium	92	238.03	18.95	0.923	9.27×10^4	9.27

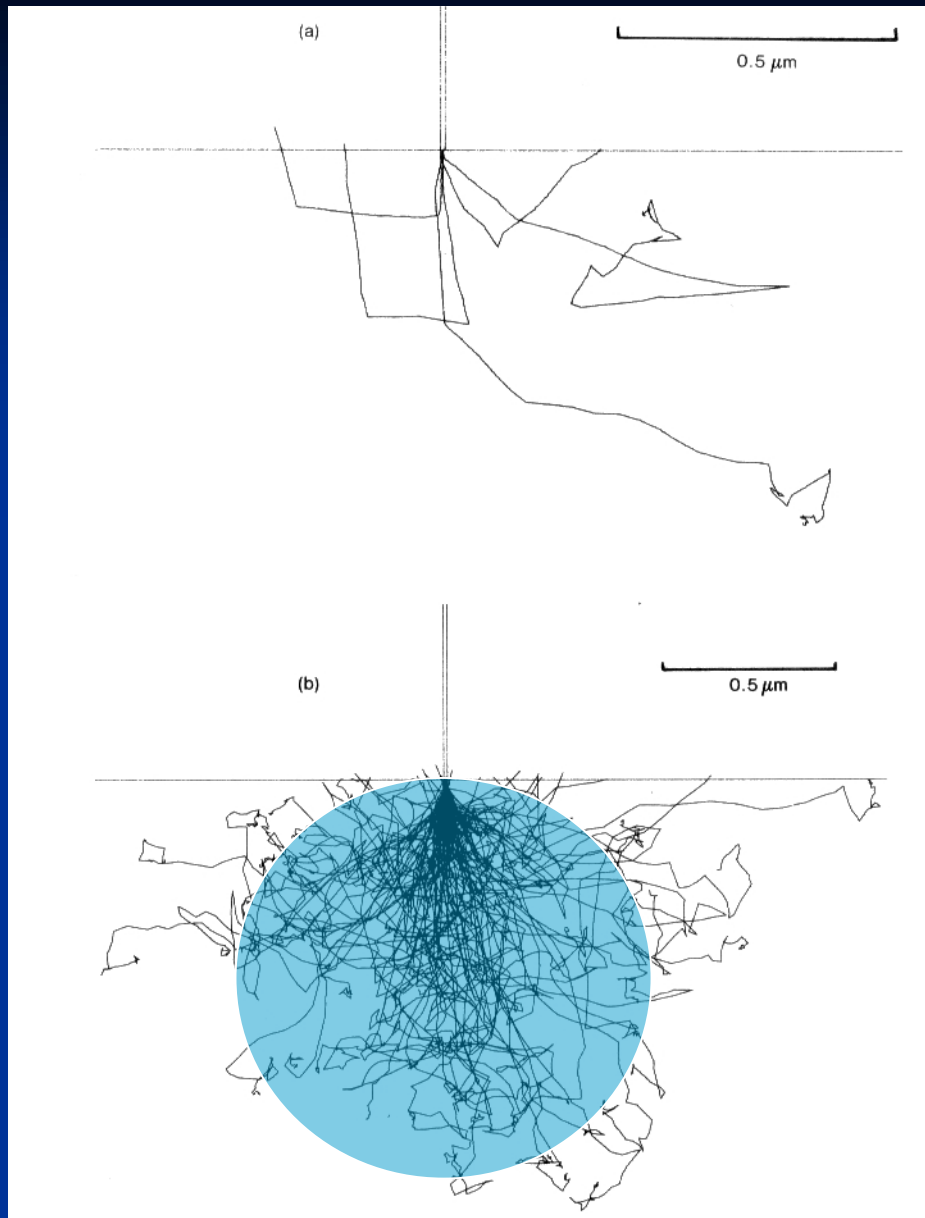
Symulacja trajektorii elektronów metodą „Monte Carlo”

Określa

- głębokość wnikania elektronów wiązki w próbkę,
- głębokość, z jakiej są emitowane sygnały wzbudzone podczas oddziaływania elektron – próbka (PSE i X-rays).
- rodzajem rozpraszania (rozpraszanie sprężyste, rozpraszanie niesprężyste)
- kątem θ pod jakim zmieniają się kolejne wycinki trajektorii elektronu

Wybór następuje w ściśle określonym zakresie wartości energii E_0 i kąta θ

Te wartości generowane są przez **generator liczb losowych** prowadząc do rozkładu zdarzeń zbliżonego do rzeczywistego zachowania elektronu.



Fe

$E_0 = 20 \text{ keV}$

Nachylenie wiązki elektronowej = 0°

5 trajektorii elektronów

Poprawna statystyka $10^3 - 10^4$ trajektorii

Fe

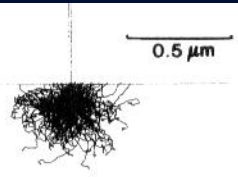
$E_0 = 20 \text{ keV}$

Nachylenie wiązki elektronowej = 0°

1000 trajektorii elektronów

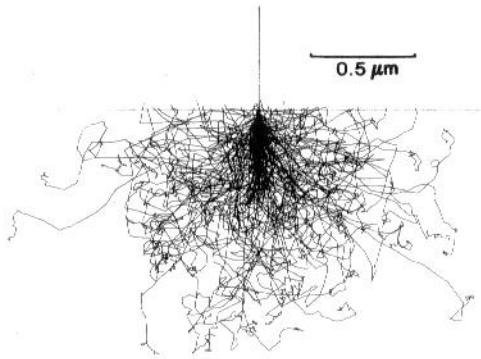
Granica obszaru penetracji nie jest ściśle zdefiniowana!!!

Fe



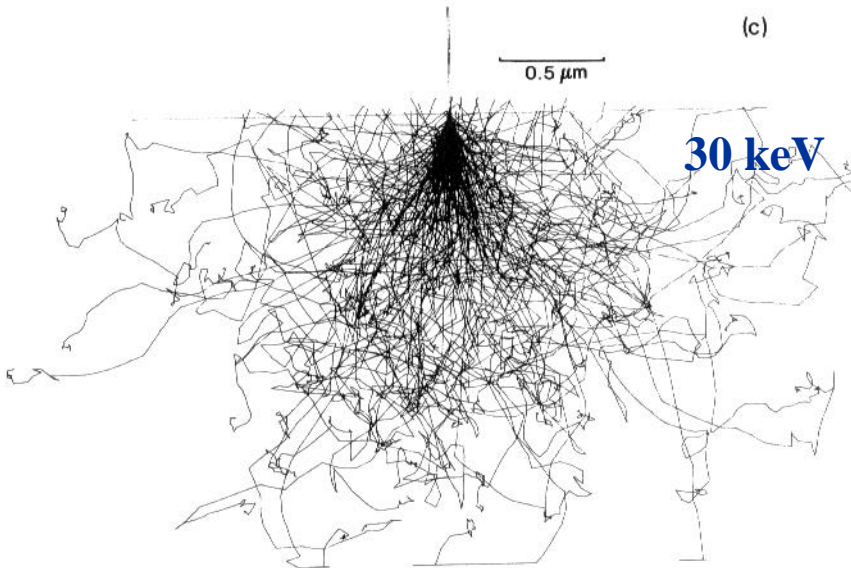
10 keV

(b)



20 keV

(c)



30 keV

$$Q_e \approx \frac{1}{E_0^2}$$

$$Q_e \approx \frac{1}{\lambda}$$

$$E_0 \uparrow Q_e \downarrow \rightarrow E_0 \uparrow \lambda \uparrow !!!$$

λ - MFP elektronu wzrasta z energią wiązki elektronowej

$$\frac{dE}{dx} \approx \frac{1}{E_0}$$

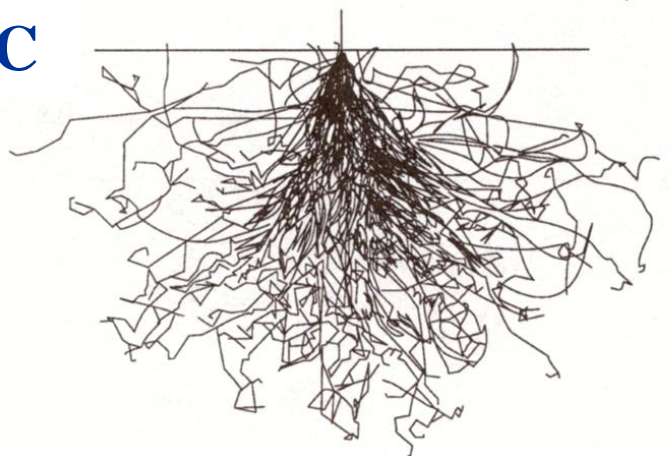
Równanie
Bethego

Im energia wiązki elektronowej **większa**,
tym średnia strata energii elektronów na
jednostkę długości drogi **mniej**:

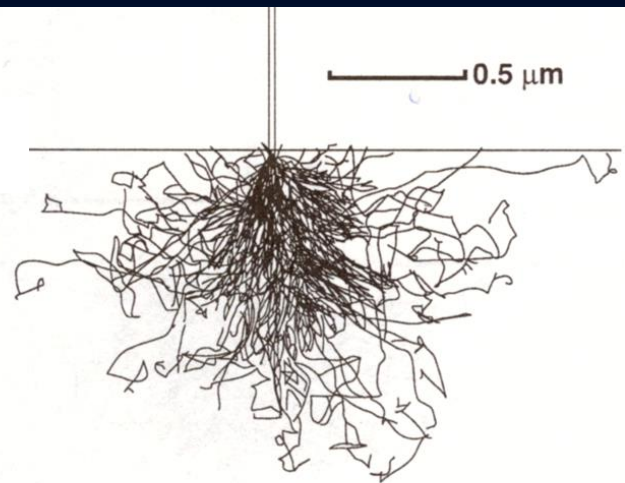
**elektrony penetrują głębiej w
materiał tarczy !!!**

20 keV

C

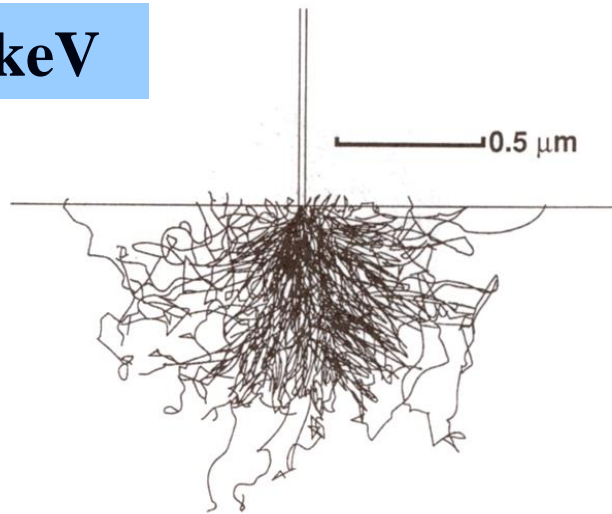


Fe

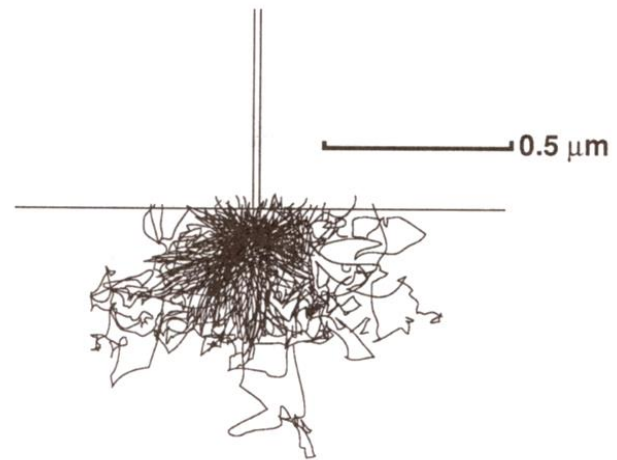


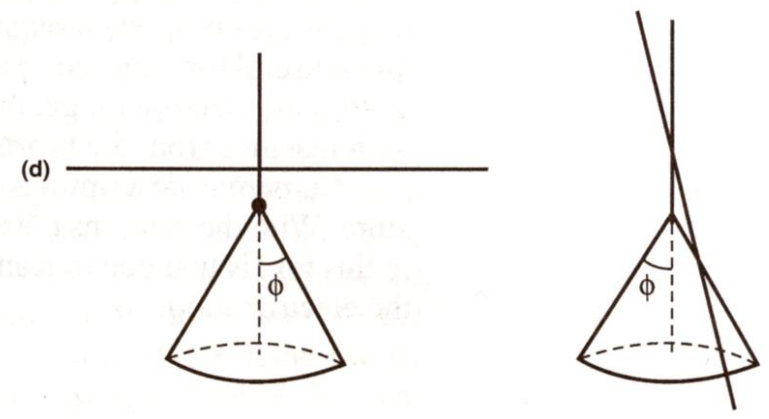
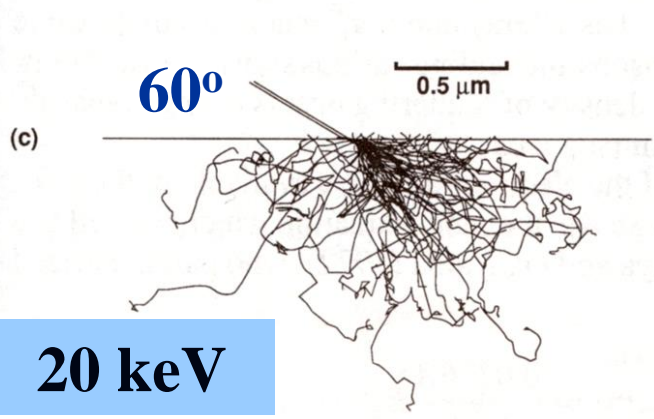
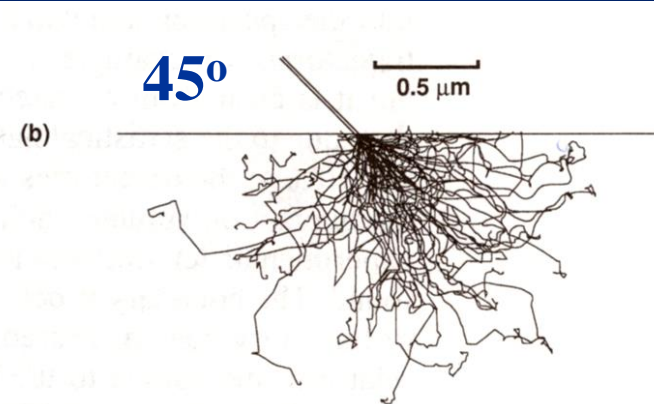
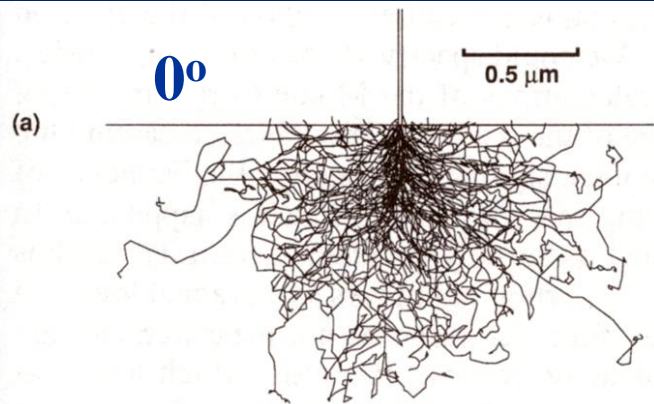
20 keV

Ag



U





20 keV

Zakres penetracji elektronów w próbce – Kanaya i Okayama (1972) wzór empiryczny

$$R_{K-O} = \frac{0.0276A}{Z^{0.89}\rho} E_o^{1.67} \quad \mu\text{m}$$

gdzie:

A – ciężar atomowy (g/mol),

Z – liczba atomowa

ρ – gęstość (g/cm³)

E_o – energia elektronów wiązki (keV)

Zasięg penetracji elektronów (w μm) obliczony za pomocą prawa ciągłych strat energii

	5 keV	10 keV	20 keV	30 keV
Al	0.41	1.32	4.2	8.3
Cu	0.15	0.46	1.47	2.89
Au	<u>0.085 (!)</u>	0.27	0.86	1.70

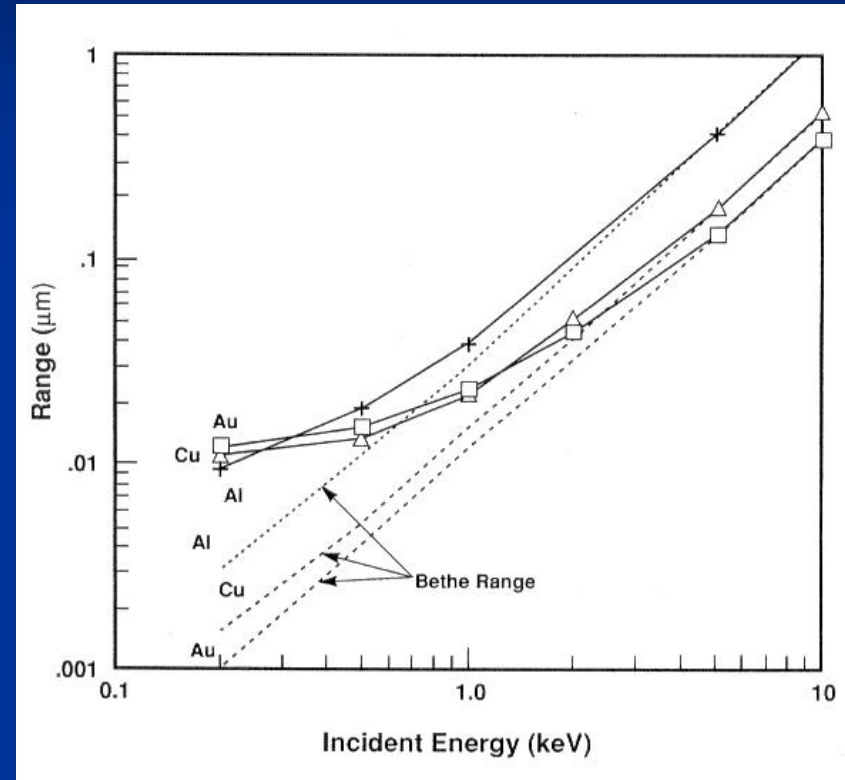
Zasięg penetracji elektronów dla energii < 5 keV PROBLEM!!!

Dla niskich energii elektronów prawo ciągłych strat energii Bethego przestaje działać!

Rzeczywisty zasięg penetracji elektronów dla niskich keV i średnich/dużych Z jest dużo większy niż wynika to z prawa Bethego

Dlaczego?

Przy niskich energiach elektronów liczba zdarzeń niesprężystych znacząco maleje!



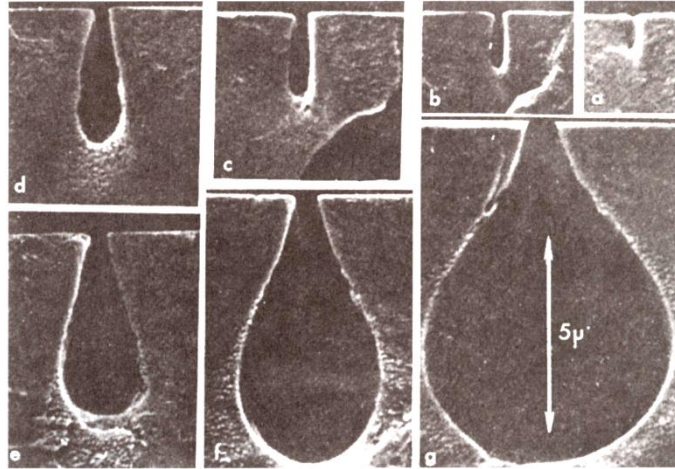
Mikroanaliza staje się problematyczna ze względu na pogarszający się stosunek sygnału X do szumów
Dlatego należy pracować od 5 keV SEM/EDS/WDS

Zmodyfikowany wzór Bethego dla niskich energii wiązki <5 keV (Joy & Luo, 1989)

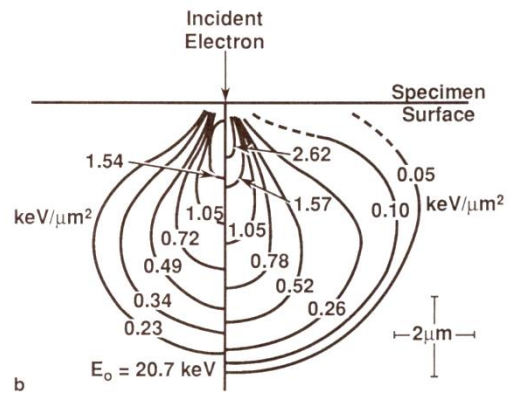
$$\frac{dE}{ds} = -7.85 \times 10^4 \frac{Z\rho}{AE_i} \left(\frac{1.166E_i}{J^*} \right) \left(\frac{\text{keV}}{\text{cm}} \right)$$

$$J^* = \frac{J}{1 + \frac{kJ}{E}}$$

$$k = 0.731 + 0.0688 \log_{10} Z$$



a



b

**Polimetakrylan
metylu (PMMA)**

