

Možnosti röntgenovej mikroanalýzy a AFM(Atomic Force Microscopy)

Ján LOKAJ¹

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická Univerzita
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

jan.lokaj@stuba.sk

Pre riešenie mnohých praktických problémov predstavuje identifikácia mikro zložiek nosnú časť a to je prakticky všetko, čo sa vyžaduje. Nežiadúca látka môže byť určitým spôsobom inkorporovaná na hranice zrn skúmaného materiálu, pričom tento efekt môže mať často nepredvídateľné dôsledky. Identifikácia týchto nežiadúcich látok s cieľom zistenia ich pôvodu je úlohou analýzy. Röntgenová mikroanalýza predstavuje mikroanalytický nástroj určitej citlivosti, ktorý sa používa na skúmanie povrchových fenoménov ako aj metalurgických aplikácií.

1 ÚVOD

V našej veľmi rýchlo sa rozvíjajúcej technológii je často vyžadované, aby vedci, metalurgia, inžinieri, pozorovali a správne vysvetľovali fenomény vyskytujúce sa na mikrónovej a dokonca na submikrónovej škále. Riadkovací (skanovací) elektrónový mikroskop (SEM) a elektrónový mikroanalýzátor (EPMA) sú dva relatívne podobné a účinné prístroje, ktoré umožňujú charakterizovať heterogénne materiály na takejto jemnej škále. Medzi množstvom informácií, ktoré je možno takto získať, je hlavne kompozičná informácia kvalitatívnej ako aj kvantitatívnej povahy a topografická informácia získaná z obrázkov pri relatívne veľkom rozlíšení. V oboch prístrojoch sa plocha, ktorá sa má skúmať, ožaruje jemne fokusovaným elektrónovým lúčom, ktorý môže byť statický, riadkovať vzorku po povrchu alebo po zvolenej línii. Typy signálov, ktoré vzniknú, keď takto fokusovaný elektrónový lúč dopadá na vzorku zahŕňujú:

1. sekundárne elektróny
2. spätne odrazené elektróny
3. charakteristické röntgenové žiarenie
4. Augerove elektróny
5. fotóny o rôznej energii

V elektrónovom mikroanalýzátore (EPMA), často nazývaným aj röntgenová mikrosonda, primárny signál nášho záujmu je charakteristické röntgenové žiarenie, ktoré je emitované ako výsledok bombardovania vzorky elektrónmi. Analýza charakteristického žiarenia emitovaného z oblasti, kde elektrónový lúč dopadá, poskytuje kompozičnú informáciu kvalitatívnu ako aj kvantitatívnu povahy. V SEM signál primárneho záujmu je zmena v emisii sekundárnych elektrónov, ktorá vzniká pri rastrovaní elektrónového lúča po povrchu vzorky.

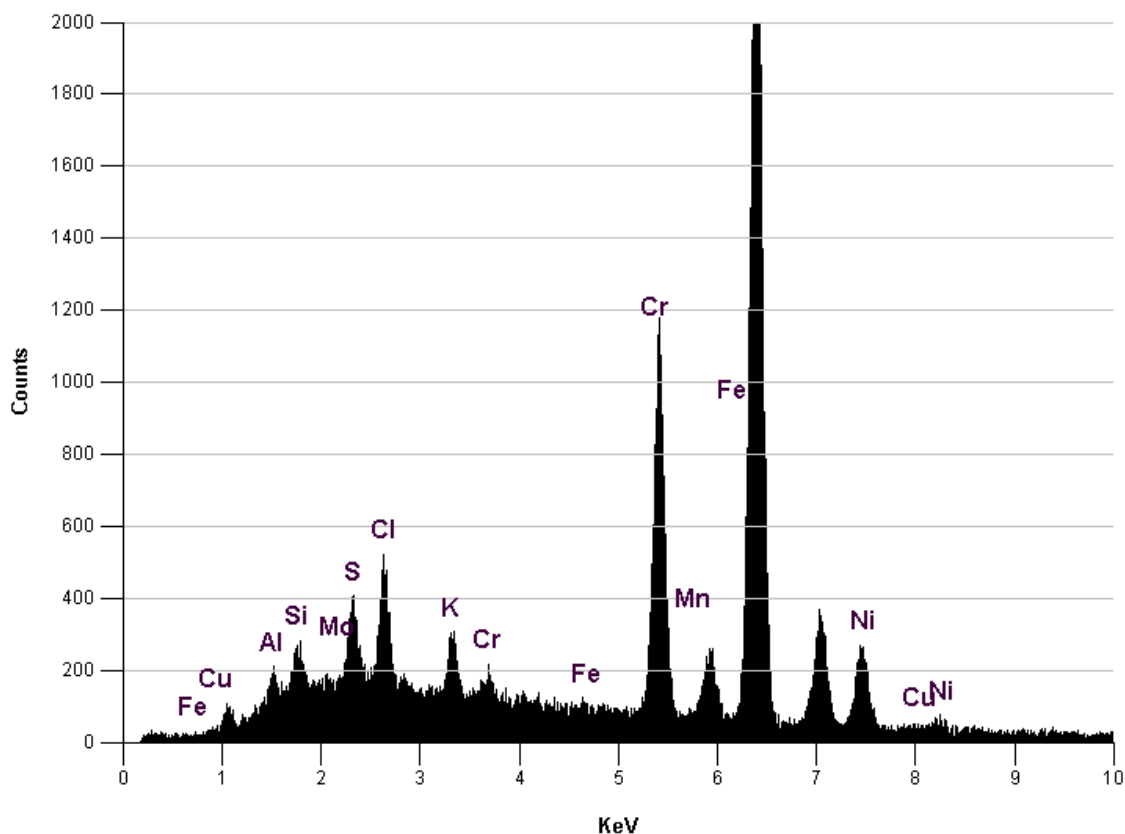
EPMA je jedným z najúčinnějších techník pre mikroanalýzu materiálov. Primárny dôvod prečo je EPMA účinným prístrojom je, že je možné získať kompozičnú informáciu využitím charakteristického röntgenového žiarenia s priestorovým rozlíšením 1 μm priamo zo vzorky. Vzorka je analyzovaná nedeštruktívne, pričom kvantitatívna analýza sa využitím rýchlych počítačov dá v mnohých prípadoch získať v priebehu niekoľkých

minút. Inou dôležitou črtou elektrónovej mikrosondy je schopnosť zaznamenania plošných obrázkov z rtg. signálu. Tieto rtg. obrázky ukazujú distribúciu prvkov po povrchu z oblasti nášho záujmu. Zväčšenia do niekoľko desiatok tisíc sú možné a atraktivnosť hľadania tejto formy údajov je, že detailná mikroskopická informácia sa dá priamo korelovať s optickou metalografiou. V roku 1913 Moselley objavil, že frekvencia emitovaného charakteristického rtg. žiarenia je funkciou protónového čísla emitujúceho prvku. Tento objav viedol k rtg. spektrochemickej analýze, ktorou prvky prítomné vo vzorke môžu byť identifikované skúmaním priamo alebo nepriamo excitovaného rtg. spektra. Avšak analyzovaná plocha v tej dobe bola relatívne veľká (cca 1mm^2). Idea elektrónového mikroanalyzátoru, v ktorom sa fokusovaný elektrónový lúč použil na excitáciu malej plochy na vzorke ($1\mu\text{m}^2$) včítane optického mikroskopu na lokalizovanie tejto plochy na vzorke, bola prvýkrát patentovaná v roku 1940. Napriek tomu až v roku 1949 Castaing popísal a skonštruoval prístroj pod názvom "elektrónová mikrosonda".

Vo väčšine praktických prípadov teda je zistenie zloženia mikro zložiek a to je všetko, čo sa vyžaduje. Ďalšia komplikácia nastáva, keď je potrebné zistiť distribúciu identifikovaných prvkov. Táto úloha sa robí pomocou riadkovania rtg. žiarenia po analyzovanej ploche, resp. línii. Čistý výsledok tohto kroku je, že je vidieť mikroštruktúru vzorky cez zloženie. Takéto mapy prvkov predstavujú hlavný príspevok ku konečnému riešeniu mnohých problémov vo vede a priemysle. A nakoniec, môže sa vyžadovať, aby kvantitatívna rtg. mikroanalýza presne vymedzila zdroj určitých materiálových problémov alebo sa použila na vedecké aplikácie ako napr. difúziu a určenie fázových diagramov. Pre získanie čo najvyššej presnosti je nutné použiť referenčné materiály (štandardy), pričom ako vzorka tak aj štandard musia byť správne pripravené.

1. IDENTIFIKÁCIA PRVKOV

Väčšina SEM a EPMA prístrojov je vybavená zariadením na energiovo disperznú spektrometriu (EDS). Všetky mikrosondy a mnohé SEM majú vlnovo-disperzné spektrometre (WDS), tiež nazývané kryštálové spektrometre. EDS detektor zbiera celé rtg. spektrum a multikanálový analyzátor je kalibrovaný tak, že každý kanál odpovedá určitej vhodnej energii, napr. 25 alebo 50 eV na kanál, a tak sa spektrum rozdelí do balíkov energie. Moseleyho zákon dáva do súvisu charakteristickú energiu rtg. píku a protónového čísla daného prvku, zodpovedného za pík. Tým, že určíme počet kanálov (energie) píkov v spektre, priradí sa správne protónové číslo pre daný prvok prítomný v ploche ožarovanej elektrónmi. Kvôli absorpcii rtg. žiarenia v detektore prevažná väčšina starších typov detektorov nemohla jasne rozlíšiť píky susedných prvkov v rozsahu $4 < Z < 11$. Na Obr. 1 je vidieť typické spektrum získané pomocou energiovo disperzného spektrometra. Zvyčajne prvky s protónovým číslom menším než 10 nie je možné analyzovať systémom EDS



Title: AISI Nerez miesto znečistenia

Obr. 1- EDS Spektrum

2. SYSTÉM S KRYSTÁLOVÝM SPEKTROMETROM

Podľa niektorých autorov sú najvýznamnejšie 4 základné body, ktoré sa týkajú výkonu spektrometrov:

1. intenzita
2. rozlíšenie
3. pomer intenzita čiary-pozadie
4. mechanika a design

Posledný bod najviac ovplyvňuje prvé tri. Teda, potenciálny užívateľ WDS spektrometra musí dôkladne dbať na design, umiestnenie a výkonnosť systému spektrometra. Dokonca aj keď sú k dispozícii WDS spektrometre je EDS rtg. analytická schopnosť je vlastne neodmysliteľná. Pre kvalitatívnu analýzu s WDS spektrometrami vlastne hľadáme riešenia pre Braggov zákon tým, že posúvame detektor cez určitý rozsah uhlov. Kedykoľvek je uhol a vlnová dĺžka λ emitovaného rtg. fotónu zo vzorky nastavená tak, že spĺňa Braggov zákon, vzniká pík. Identifikácia ľahkých prvkov, t.j. $Z < 11$ je možná s vhodným difrakčným kryštálom, ako napr. RAP(rubidium acid phtalate) alebo LSD(lead stearate dodecanoate). Detektorom je v takomto prípade prietokový proporcionálny počítač s ultratenkým okienkom (1 μ m). Napriek tomu, intenzity sú

zvyčajne nízke kvôli absorpcii a fyzikálnemu faktu, že rtg. fluorescenčný zisk pre ľahké prvky je malý. Pomer pík-pozadie je zvyčajne vysoký s kryštálovými spektrometrami za predpokladu, že všetky ostatné experimentálne podmienky sú rovnaké.

3. DISTRIBÚCIA PRKOV

Technika riadkovania (skanovania) plochy pomocou rtg. žiarenia poskytuje operátorovi tie isté parametre ako skanovací rtg. mikroskop. Zosilnený signál z detektor systému, či EDS alebo WDS moduluje jas obrazovky (CRT), ktorá je skanovaná synchronne s elektrónovým lúčom. Jedinou prekážkou je požiadavka vyplývajúca z Poissonovej štatistiky, ktorá vyžaduje minimálne 20,000 fotónov na mikrograf. Zvyčajne je ich potrebných až 200,000, a náhodne sa musí použiť až 500,000 fotónov. Keďže SEM často operujú s prúdmi el. lúča rádu 10^{-10} or 10^{-11} A, celkový počet vytvorených fotonov je dosť nízky (10^4 za sekundu). Keďže z daného spektra je v danom momente zaujímavý iba jeden pík, čas potrebný na získanie jedného mikrografu je relatívne dlhý (cca 15min). Na Obr. 2 vidieť plošnú distribúciu troch prvkov spájky Cu-Ag-Sn



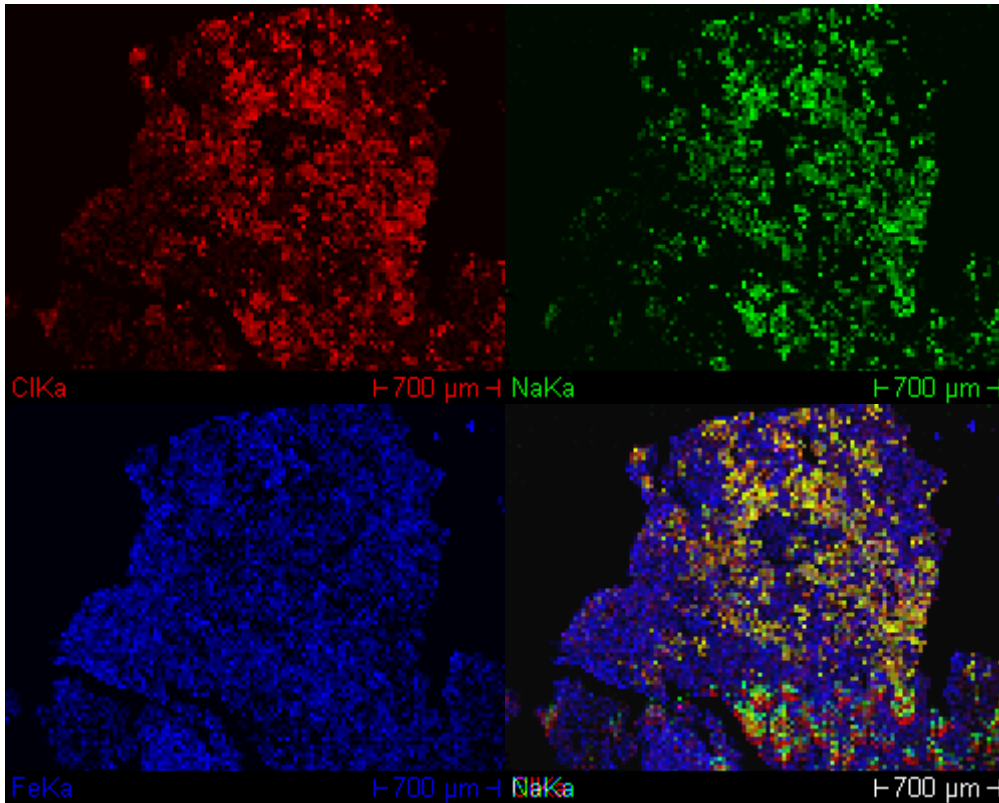
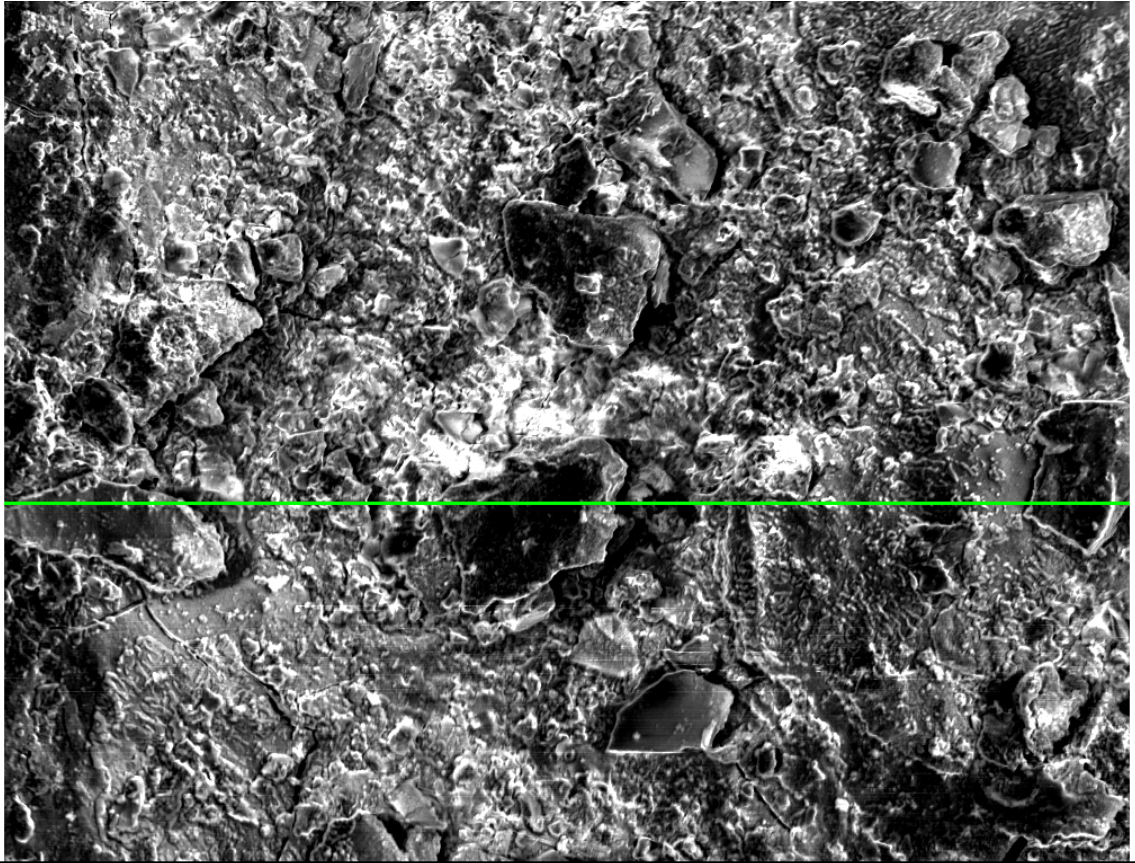


Fig.2 Distribúcia prvkov v Cl(R)-Fe(B) a Na(G)

4. APLIKÁCIE IDENTIFIKÁCIE PRVKOV A ICH DISTRIBÚCIE

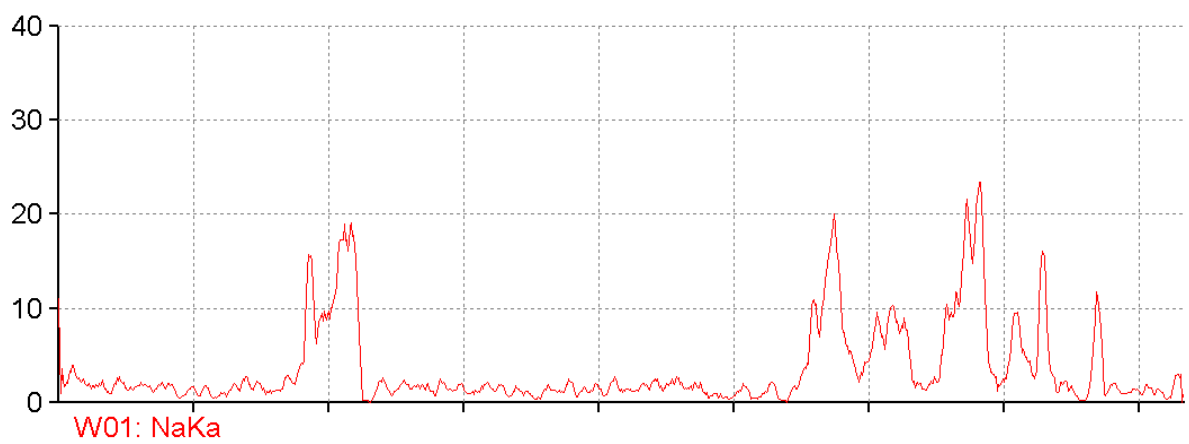
Mnohé procesy ako homogenizácia, rast fáz, oxidácia v polovodičoch, kovoch, keramike, sú ovplyvňované transportom hmoty v tuhých látkach t.j. difúziou. Hodnota rýchlostnej konštanty, nazývanej difúzny koeficient D daného materiálu sa dá v mnohých prípadoch získať tzv. Matano analýzou. Koncentrácia vs. vzdialenosť (koncentračný profil) vzniká za určitých počiatočných a hraničných podmienok a rtg. mikrosonda sa dá využiť na meranie takýchto profilov. Obr.3 ukazuje takýto profil získaný z Cu- Ag – Sn spájky.

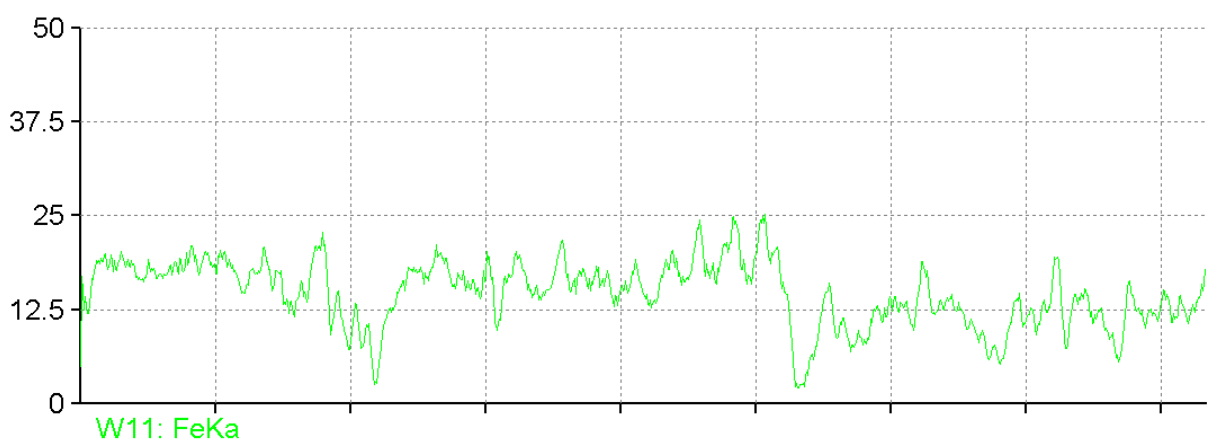
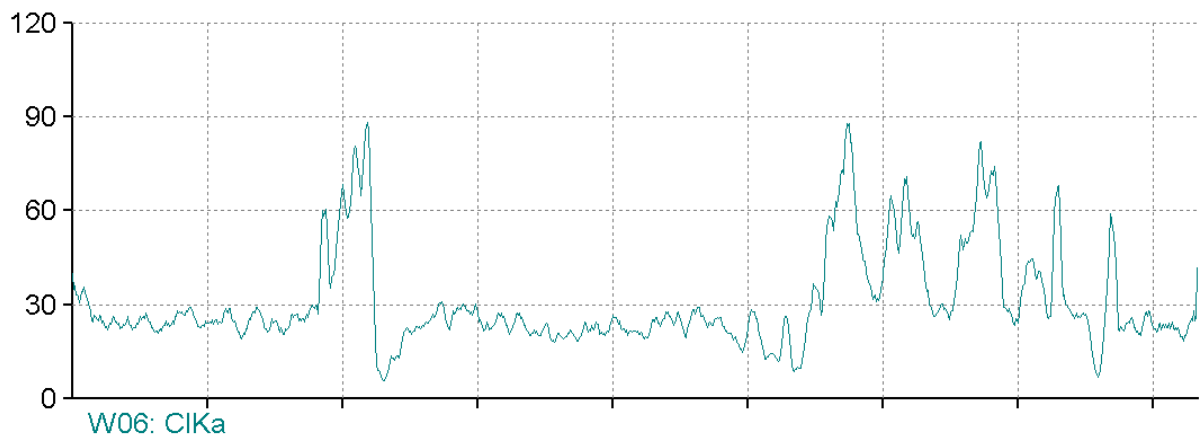


dteail zrna -2

100 μm

Obr. 3: *DETAIL ZRNA NEHOMOGENITY*





AFM - Atomic Force Microscopy

Objav skanovacieho tunelovacieho mikroskopu (STM) v roku 1982 inicioval vytvorenie toho, čo je dnes známe pod menom Scanning probe microscope (SPM). Dôležitosť skanovacieho tunelovacieho mikroskopu (STM) bola skoro ocenená a kulminovala v roku 1986 udelením Nobelovej ceny Binnigovi a Rohreovi za fyziku. V prvých rokoch sa použitie STM mikroskopov orientovalo viac - menej iba na čisté povrchy, ktoré existovali v ultravysokom vákuu (UHV) a poskytovali ideálne systémy pre formulovanie a testovanie teórie pri interakcii hrot (mikroskopu) – vzorka. Dnes STM poskytuje naozaj najlepšie možné dosiahnuteľné rozlíšenie. STM využíva tunelovací prúd medzi hrotom a vzorkou na zobrazenie povrchu vzorky. Existujú však určité obmedzenia, z ktorých najvýznamnejšie je to, že povrch vzorky musí byť vodivý alebo polovodivý. Toto obmedzenie viedlo k objavu prvého atómového silového mikroskopu (AFM) v roku 1986. Prvý komerčne dostupný AFM mikroskop bol uvedený v roku 1989, keď firma Digital Instruments uviedla prístroj NanoScope. Základnou črtou, ktorú musia všetky SPM mikroskopy mať (podobne ako STM), je ostrý hrot skanujúci povrch, ktorý si od neho udržiava veľmi malú vzdialenosť. Na rozdiel

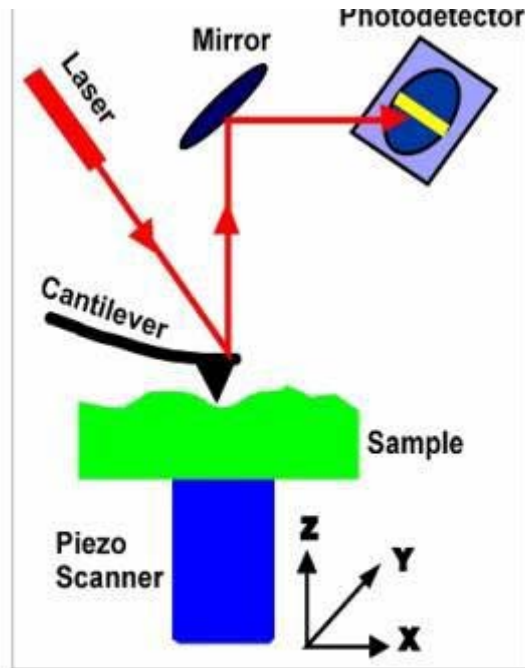
od STM nie je u AFM vyžadovaná podmienka merania prúdu medzi hrotom a vzorkou. V tomto prípade je hrot na konci mikro-upraveného tzv. Kantileveru (rameno) s malou tuhosťou pružiny. V kontaktnom móde AFM (prvá AFM technika) sa sila medzi hrotom a vzorkou zafixuje a udržuje sa konštantné a veľmi malé vychýlenie ramena tým, že sa hrot posúva oproti vzorke. Táto sila môže byť v rozsahu medzi-atómových síl vyskytujúcich sa v tuhých látkach.

Napriek tomu, že prvé aplikácie SPM mikroskopov boli zamerané hlavne na meranie 3D topografie povrchu, je možné týmito prístrojmi merať mnohé iné vlastnosti povrchov, ale toto je stále ich hlavná aplikácia. SPM mikroskopy sú najúčinnnejšie prístroje našej doby pre povrchovú metrologiu, meranie povrchových vlastností a reliéfu povrchu, ktorého rozmery sa menia od niekoľkých medzi-atómových vzdialeností až k desiatinám milimetru. SPM mikroskopy sa používajú v širokom rozsahu vedných disciplín, obsahujúcich fundamentálny výskum povrchov, rutinnú analýzu drsnosti povrchu, atraktívne a efektne trojrozmerné zobrazovanie - od atómov Si až po mikrónové výčnelky na povrchu živých buniek. Do roku 1980 sa vedci spoliehali na iné prístroje, ktoré merali morfológiu povrchu. Teraz, počas existencie dvoch dekád, SPM mikroskopy sú najmodernejším vstupom do metrologie povrchu. Na rozdiel od optických (OM) a elektrónových mikroskopov (SEM, TEM), SPM mikroskopy merajú povrch vo všetkých troch rozmeroch **X**, **Y** a **Z**.

Podobne ako SEM aj SPM mikroskopy zobrazujú a merajú povrch vzorky. **X** a **Y** rozlíšenie pre väčšinu SPM (vrátane AFM) je typicky 2 - 10 nm (STM rozlíšenie môže byť až 0,1 nm). **Z** rozlíšenie je približne 0,1 nm pre dobré vybavené AFM alebo STM. Optické mikroskopy a SPM mikroskopy sa ľahko používajú, lebo nie je potrebná špeciálna úprava vzorky a nie je ani potrebné vákuum.

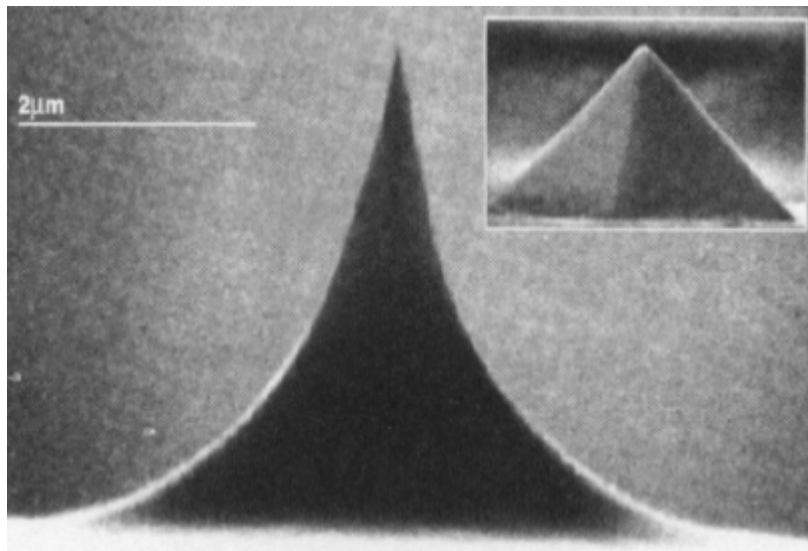
Optický a elektrónový mikroskop majú väčšiu zobrazovaciu plochu, ale SPM poskytuje najväčšie zväčšenie a rozlíšenie v 3D. Okrem toho, SPM mikroskopy pracujú so vzorkami, ktoré je potrebné iba minimálne upravovať. Skanovacia tunelová mikroskopia (STM) vytvorila vzrušujúce obrázky atómových mriežok a atómová silová mikroskopia (AFM) rozšírila technológiu na nevodivé povrchy. Vývoj atómovej silovej mikroskopie umožnil vedcom a inžinierom vidieť štruktúru a detaily s nebývalým rozlíšením a bez potreby špeciálnej úpravy vzoriek. Niekoľko ďalších výhod rozšírilo použitie tejto techniky na široký rozsah aplikácií. Tzv. semikontaktný mód umožňujúci zobrazovanie mäkkých materiálov bez porušenia vzorky, Lift mód umožňujúci separované, ale simultánne zobrazovanie topografie a iných parametrov ako napr. magnetických a elektrických síl. Fázové zobrazovanie otvorilo možnosť mapovania zmeny kompozície povrchu. Nové skanovacie a meracie technológie rozšírili rozsah meraní, a tak zvýšili využitie AFM pre širokú škálu aplikácií. Tento vývoj počas niekoľkých málo rokov povýšil AFM z kuriózneho laboratórneho prístroja na najúčinnnejšiu flexibilnú a široko používanú technológiu pre charakterizáciu povrchov.

Princíp AFM

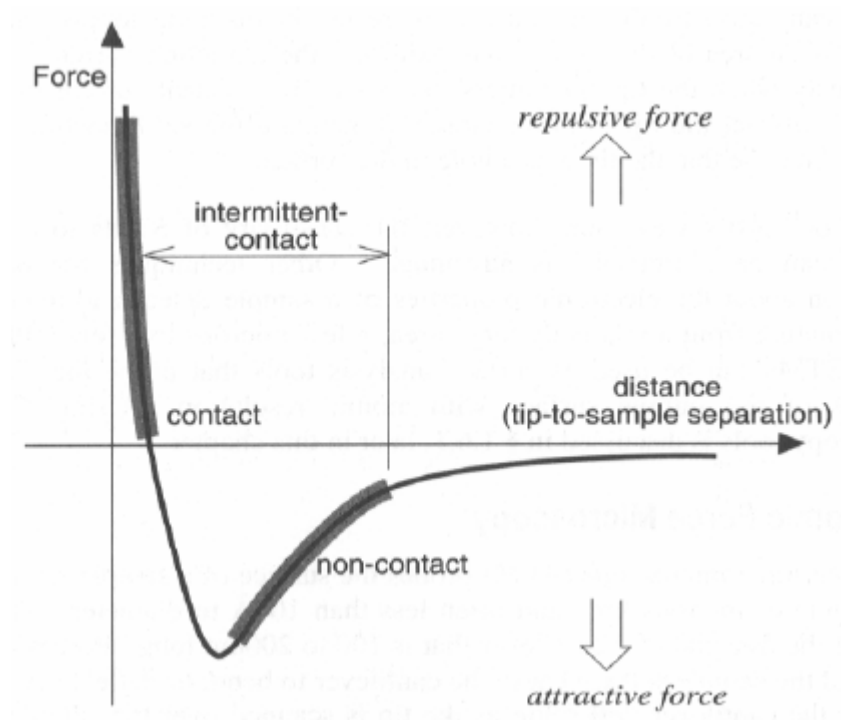




Hrot AFM



Deatil hrotu (Si_3N_4 , Si) AFM - priemer 10-200nm



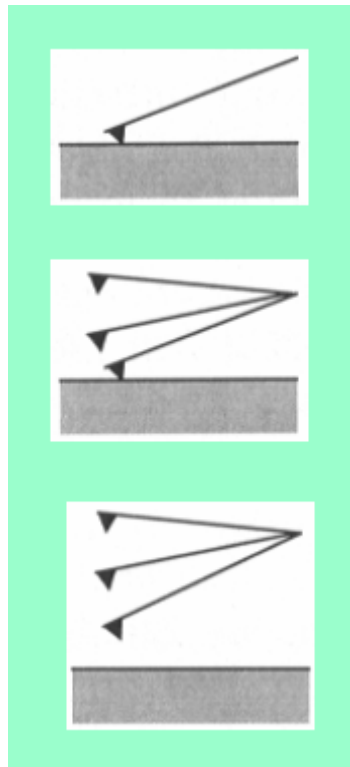
Sily medzi hrotom a vzorkou

$$F \sim HRd^{-2}$$

H - konštanta závisiaca od materiálu

R -polomer hrotu

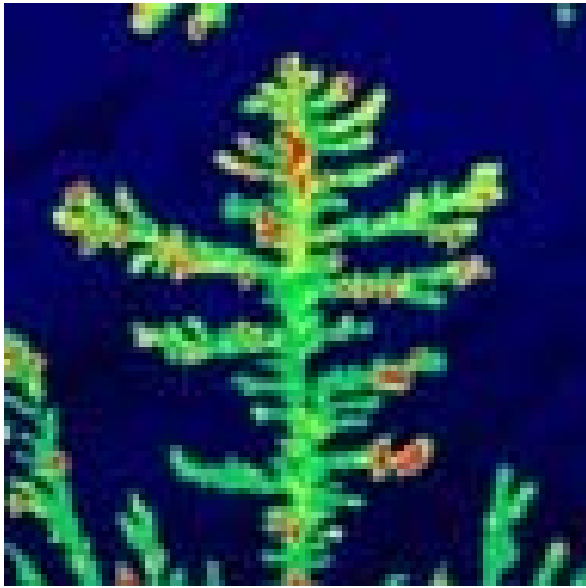
d -vzdialenosť hrotu od vzorky



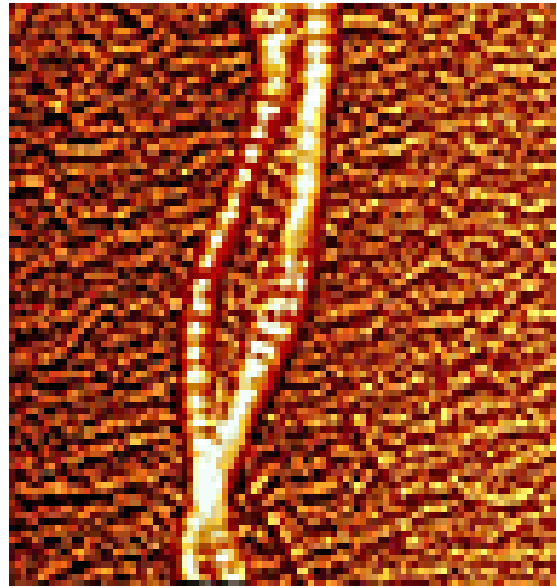
1. Kontaktný mód
2. tzv.tapping mód
3. ne-kontaktný mód

Charakteristiky bežných mikroskopických techník pre zobrazovanie a meranie morfológie povrchu

	Optický mikroskop	SEM	SPM
Prostredie pre meranie vzorky	vzduch, kvapalina, vákuum	vákuum	vzduch, kvapalina
Hĺbka ostrosti	stredná	veľká	malá
Hĺbka poľa	malá	veľká	stredná
Rozlíšenie: X,Y	0,1 μm	5 nm	2-10 nm AFM 0,1 nm STM
Rozlíšenie: Z	N/A	N/A	0,05 nm
Požiadavky na prípravu vzorky	malé	malé až podstatné	malé
Požiadavky pre vzorku	Nesmie byť transparentná pre svetlo	Nesmie kumulovať náboj	prevýšenie povrchu \square 10 μm



Kryštály mlieka



Kolagén



DNA



AFM

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou Slovenskej grantovej agentúry VEGA projekt č. **1/0460/10**

Literatúra

- [1] L.S. Birks, Electron Probe Microanalysis, 2nd ed. Wiley-Interscience, New York,(1971), p. 41
- [2] J. I. Goldstein, H., H. Yakowitz: Practical scanning electron microscopy, Plenum Press New York,1975
- [3] J. Goldstein, D.E. Newbury, C.E. Lyman, P. Echlin, et.al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer science busines Media, 2003