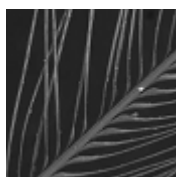


Analýza štruktúry povrchu a atómového zloženia tenkých vlákien pomocou SEM/EDS

Kravčák Jozef · Prírodné vedy

28.10.2013



Príspevok uvádza niekoľko príkladov použitia skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) vybaveného energetickým disperzným röntgenovým spektrometrom (EDS) pri analýze vlastností povrchu a atómového zloženia tenkých vlákien. Použitie pozorovacieho módu s redukciou náboja umožnilo sledovanie povrchu tenkého feromagnetického drôtu pokrytého sklom a ďalších vzoriek s elektricky nevodivým povrchom bez nutnosti pokovovania povrchu. Detekcia bóru pomocou EDS je prezentovaná na vzorke čistého bóru a tiež v tenkom feromagnetickom drôte $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ pokrytom bórosilikátovým sklom. Veľká hĺbka ostrosti SEM bola s výhodou využitá pri zobrazovaní povrchu volfrámového vlákna.

Úvod

Pri pozorovaní povrchu vzoriek v SEM sa dopadajúce elektróny s energiou 15 keV nepružne rozptyľujú na atónoch vzorky. Pri nepružnom rozptyle odovzdá dopadajúci elektrón časť svojej kinetickej energie niektorému z elektrónov na vnútorných energetických hladinách (K, L, M, ...) v obale atómu, ktorý je vyrazený na vyššie neobsadené energetické hladiny alebo uvoľnený z obalu. Vytvorené voľné miesto na vnútornej hladine (napríklad K) je spravidla okamžite zaplnené preskokom iného elektrónu z vyššej hladiny (napríklad L, M, ...), pričom sa z atómu vyžiari fotón röntgenového žiarenia s energiou rovnou rozdielu energií vyššej a nižšej hladiny.

Pozorujeme ostré maximum v röntgenovom spektre (napríklad čiary K_{α} , K_{β} , ...), ktoré sú charakteristické pre každý prvok periodickej tabuľky. Frekvenciu f a energiu ε , pri ktorej pozorujeme v röntgenovom spektre čiary K_{α} prvku s atómovým číslom Z vyjadruje Moseleyho zákon: $f = K(Z-1)^2$, kde K je experimentálne určená konštanta, a Planckovým vzťahom: $\varepsilon = hf$, kde h je Planckova konštanta [1]. Numerickou analýzou energetického röntgenového spektra a intenzity čiar K_{α} , K_{β} , ... je možné analyzovať atómové zloženie sledovanej vzorky pomocou EDS.

Experimentálne zariadenie

Prezentované experimentálne výsledky boli získané pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu Hitachi TM3000 [2] vybaveného energetickým disperzným röntgenovým spektrometrom Oxford Instruments SwiftED3000 (SEM/EDS) [3]. TM3000 má rozmery porovnateľné so stolným počítačom (obr. 1). Pracuje v dvoch

pozorovacích módoch : 1. v štandardnom móde s vysokým vákuom v komôrke so vzorkou, ktoré sa dosiahne turbo-molekulárnou vývevou, 2. v móde s redukciou náboja vzorky. Elektróny sú v TM3000 urýchľované dvoma voliteľnými urýchľovacími napätiami 5 kV/ 15 kV. Obraz sa získava pomocou vysoko citlivého polovodičového detektora spätne rozptýlených elektrónov so 4 nezávislými zobrazovacími segmentmi.

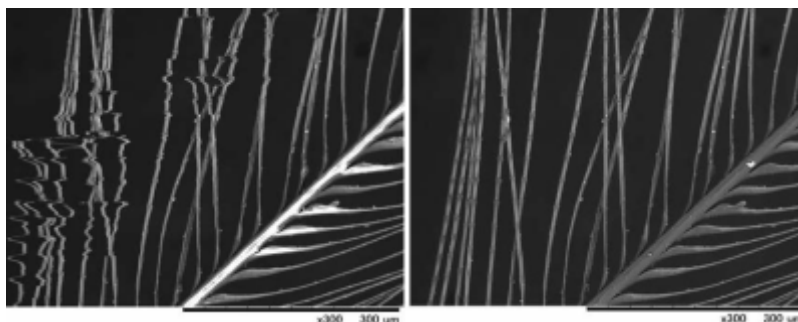
Zväčšenie je v intervale 15-krát až 15000-krát (prakticky, hoci výrobca udáva až 30000-krát). Na výsledné zobrazenie povrchu vzorky je možné vyžiť buď súčasne všetky 4 segmenty (kompozičné zobrazenie), alebo iba 3 príp. 2 segmenty pre zvýraznenie reliéfu vzorky. Do komôrky mikroskopu (obr. 1) je možné umiestniť vzorku s maximálnym priemerom 7 cm a výškou 5 cm. Spektrometer SwiftED3000 obsahuje kremíkový driftový detektor s dvojstupňovým chladením pomocou peltierových článkov. Je schopný kvantitatívne analyzovať atómové zloženie vzorky od bóru po urán.



Obr. 1. Skenovací elektrónový mikroskop Hitachi TM3000. Umiestňovanie vzorky do komôrky mikroskopu [2].

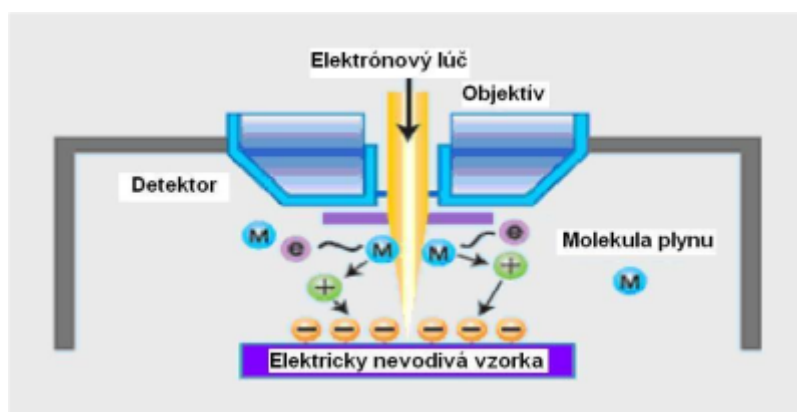
Pozorovanie v móde s redukciou náboja vzorky

Pri umiestňovaní vzorky v SEM sa musí vytvoriť elektricky vodivý kontakt s kovovým držiakom kvôli odvodu statického elektrického náboja generovaného na povrchu vzorky dopadajúcimi elektrónmi. Pri vodivých vzorkách zvyčajne postačí použitie vodivej lepiacej pásky, pomocou ktorej sa vzorka prilepí na držiak mikroskopu. Ak je pozorovaná vzorka nevodivá, dochádza počas pozorovania k hromadeniu statického náboja na jej povrchu a k rozptylu dopadajúcich elektrónov v silnom elektrostatickom poli (obr. 2 vľavo).



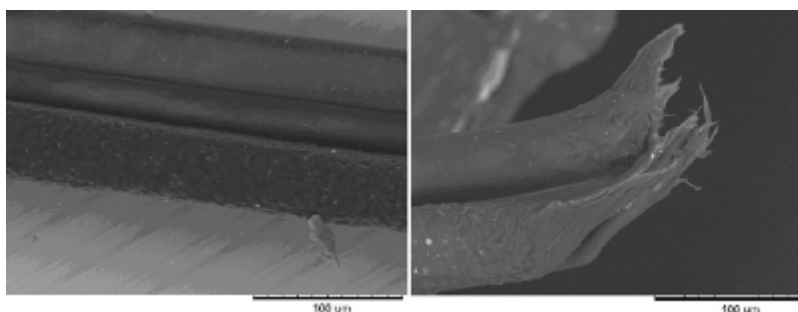
Obr. 2. Pozorovanie nevodivej vzorky (vtáacie perie): štandardný mód (vľavo) a mód s redukciou náboja vzorky (vpravo) [2].

Tento nežiaduci jav je možné odstrániť dvoma spôsobmi: 1) pokovovaním povrchu vzorky tenkou vrstvou (1 až 10 nm) zlata, príp. iného kovu, alebo 2) použitím módu s redukciou náboja vzorky, keď je v komôrke SEM ponechané malé množstvo molekúl plynu, ktoré sú ionizované elektrónovým lúčom (obr. 3). Kladne nabité molekuly plynu redukujú statický náboj na povrchu vzorky.



Obr. 3. Schematické znázornenie pozorovania povrchu elektricky nevodivej vzorky pomocou SEM v móde s redukciou náboja vzorky [2].

Na obr. 4 sú zobrazené detaily povrchu dvojitého polypropylénového vlákna, ktoré bolo pretrhnuté mechanickým ťahom cez ostrú hranu. Napriek tomu, že polypropylén patrí medzi izolanty (jeho rezistivita $\geq 10^{13} \Omega\text{m}^{-1}$), bola jeho povrchová štruktúra kvalitne zobrazená v pozorovacom móde s redukciou náboja vzorky.



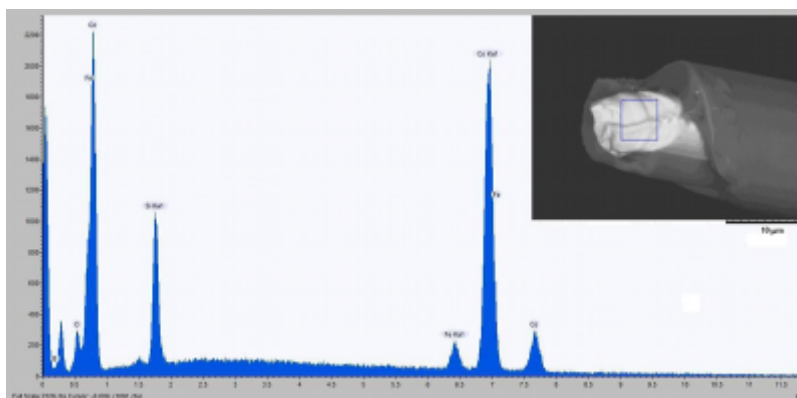
Obr. 4. Dvojité vlákno polypropylénu (vľavo) a vlákno pretrhnuté mechanickým ťahom cez ostrú hranu (vpravo) pozorované v móde s redukciou náboja vzorky.

Tenké feromagnetické drôty pokryté sklom

Skúmaný tenký feromagnetický drôt $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ pokrytý sklom bol vyrobený Taylorovou-Ulitovského metódou [4]. Na začiatku je zliatina požadovaného zloženia

roztavená v sklenenej skúmavke pomocou indukčného ohrevu. Počas výroby je drôt s priemerom asi 10 μm ťahaný z taveniny cez malý otvor na dne skúmavky. Pretože pri tavení zliatiny mäkne a stáva sa plastickým aj sklo skúmavky okolo otvoru na dne, sklo je strhávané počas ťahania drôtu a pokrýva rovnomerne povrch drôtu. Hrúbka vrstvy skla (sivá na obr. 5 zo SEM) je asi 5 μm . Následným rýchlym ochladením vodnou tryskou sa zabráni kryštalizácii zliatiny (sivobiela centrálna časť na vložnom obr. 5 zo SEM) a zakonzervuje sa jej amorfný stav v drôte. Feromagnetické vlastnosti tenkého drôtu sú významne ovplyvnené mechanickými vlastnosťami nielen samotného drôtu, ale aj sklenenej časti [4].

Obr. 5 ukazuje charakteristické röntgenové spektrum centrálnej kovovej časti tenkého feromagnetického drôtu $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. Identifikované sú odpovedajúce spektrálne čiary (napr. K_{α}) prvkov Co, Fe, Si. Pomocou normalizácie spektra a odčítaním prvého maxima nízkoenergetického šumu bola zistená koncentrácia atómov Co, Fe, Si, pričom odchýlka od nominálnej koncentrácie drôtu bola maximálne 0,5%. Intenzita K_{α} čiary bóru nebola detektorom zaznamenaná.

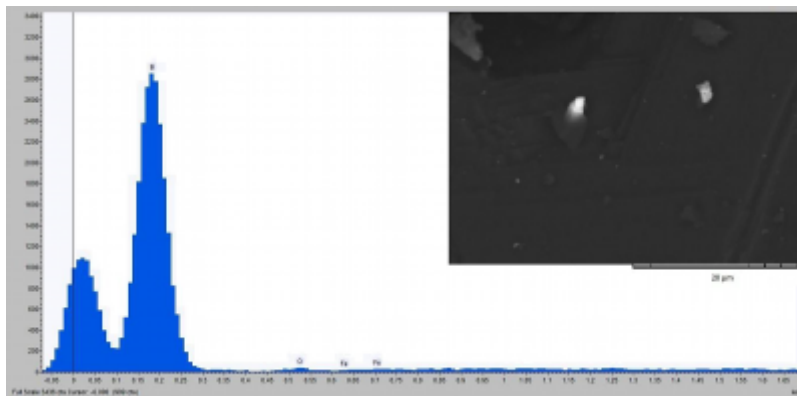


Obr. 5. Tenký feromagnetický drôt $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ pokrytý sklom (vložený obrázok [5]) a charakteristické röntgenové spektrum jeho centrálnej kovovej časti (analyzovaná plocha je označená štvorčekom vo vloženom obrázku).

Detekcia bóru v SEM/EDS

Bór sa využíva ako prísada (metaloïd) pri výrobe amorfných feromagnetických zliatin, napr. $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. Oxidy bóru sú súčasťou borosilikátového skla s vysokou teplotou tavenia a malým koeficientom teplotnej rozťažnosti ($\alpha=3,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$). Čistý bór vytvára sivočierne kryštáliky kovového lesku a má vysoký stupeň tvrdosti 9,5 (podľa Mohsovej stupnice). Pomocou SEM/EDS bola skúmaná vzorka čistého bóru (obr. 6). Stopové množstvá oxidov železa sa zobrazujú ako kontrastné svetlé plochy na čiernom pozadí čistého bóru.

Charakteristické spektrum bóru vykazuje maximum odpovedajúce energii K_{α} čary 0,188 keV. Vzhľadom na hmotnosť použitej vzorky (0,9 g) je nameraná intenzita K_{α} čary malá v porovnaní s intenzitou nízkoenergetického šumu (obr. 6). Malá intenzita K_{α} čiary bóru je spôsobená konkurenčným Augerovým efektom, pri ktorom sa namiesto fotónu emituje z excitovaného atómu bóru valenčný elektrón odnášajúci jeho excitačnú energiu [1,6].

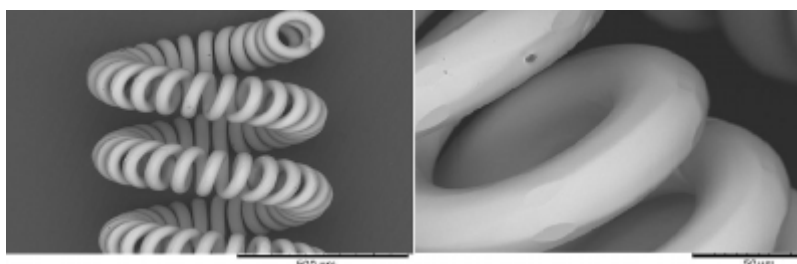


Obr. 6. Charakteristické röntgenové spektrum vzorky čistého bóru s maximom pri energii 0,188 keV a vložený obrázok SEM detailu povrchu vzorky bóru so stopami oxidov železa (svetlé plôšky). Prvé nižšie maximum odpovedá nízkoenergetickému šumu vznikajúcemu v detektore EDS a v komôrke mikroskopu pri viacnásobnom pohltení a vyžiarení röntgenového žiarenia.

Analýza povrchu vlákna volfrámu

Volfrámové vlákno žiarovky v tvare špirály (obr. 7) žeravené elektrickým prúdom predstavuje dlhodobu stabilný termodynamicky rovnovážny systém. Pre dosiahnutie termodynamicky rovnovážneho stavu so stálou teplotou vlákna nižšou, ako je teplota tavenia volfrámu (3422°C [7]) je nutné, aby výkon $P=R \cdot I^2$, generovaný elektrickým prúdom I , pretekajúcim vláknom s odporom R , bol rovnomerne premieňaný na povrchu vlákna na žiarivý výkon elektromagnetického žiarenia $P_e=P$. Pritom dôležitou vlastnosťou volfrámového vlákna je teplotná závislosť jeho odporu $R(t)=R_0(1+\alpha \cdot (t-t_0))$, kde $\alpha=4,5 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ [8] je teplotný koeficient odporu volfrámu.

Pri izbovej teplote $t_0=20^{\circ}\text{C}$, kde je viac ako desaťkrát nižší odpor vlákna R_0 oproti odporu vlákna pri jeho žeravení $R(t=2500^{\circ}\text{C})$, vzniká pri zapínaní žiarovky nárazový prúd, ktorý môže spôsobiť často pozorované prepálenie vlákna. Detailné zobrazenie povrchu (obr. 7 vpravo) ukazuje postupné odprašovanie a odparovanie materiálu vlákna vedúce k postupnému znižovaniu prierezu vlákna a jeho prepáleniu.



Obr. 7. Volfrámové vlákno žiarovky v tvare špirály. Detailné zobrazenie povrchu (vpravo) ukazuje postupné odprašovanie a odparovanie materiálu vlákna.

Záver

Použitím pozorovacie módu s redukciou náboja, ktorým sú vybavené moderné SEM, je možné sledovať povrchy tenkých feromagnetických drôtov pokrytých sklom a ďalších elektricky nevodivých vzoriek bez nutnosti ich pokovovania.

Detekcia bóru pomocou EDS bola overená na vzorke čistého bóru. Malá intenzita $K\alpha$ čiary bóru je spôsobená konkurenčným Augerovým efektom. Ak má bór menšiu

koncentráciu ($\leq 10\%$) a je súčasťou viackomponentného materiálu, napr. zliatiny $\text{Co}_{70,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ alebo bórosilikátového skla, potom je možnosť jeho detekcie pomocou EDS obmedzená. Pretože energia emitovaných fotónov bórom je iba 0,188 eV (odpovedá K_{α} čiare), dochádza zrejme k ich následnej absorpcii ťažšími atómami vzorky. Veľká hĺbka ostrosti SEM bola s výhodou využitá pri zobrazovaní elektroerózie povrchu volfrámového vlákna.

Podakovanie



Tento článok bol vypracovaný v rámci projektu "Centrum excelentnosti integrovaného výskumu a využitia progresívnych materiálov a technológií v oblasti automobilovej elektroniky", ITMS 26220120055. Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov

EÚ.

Literatúra

1. Beiser A., Úvod do moderní fyziky, Academia, Praha, 1975.
2. Hitachi Tabletop Microscope TM3000 (brožúra), Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, 2010.
3. SwiftED3000 Oxford Instruments, Energy Dispersive X-ray Spectrometer (Dedicated for Hitachi TM3000) (brožúra), Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, 2010.
4. Vázquez M., Soft magnetic wires, *Physica B* 299 (2001) s. 302-313.
5. Kravčák J., *Acta Electronica et Informatica* 13 (2013) s. 53-55.
6. Berlin J., Analysis of Boron with Energy Dispersive X-ray Spectrometry, *Imaging&Microscopy* 13 (2011) s. 19-21.
7. Brož J., Roskovec V., Valouch M., *Fyzikální a matematické tabulky*, SNTL, Praha 1980.
8. Fuka J., Havelka B., *Elektřina a magnetismus*, SNTL, Praha 1965.

Katedra fyziky, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 2, 042 00 Košice
