

10. VEŽBA – ISPITIVANJE PRIMENOM ELEKTRONA

Ispitivanja primenom elektrona zasnivaju se na rezultatima interakcija primarnih (upadnih) elektrona iz upadnog snopa i ispitivanog uzorka pri kojima nastaje niz signala koji se koriste za dobijanje informacija o ispitivanom uzorku. Da bi se razumele metode ispitivanja zasnovane na primeni elektrona neophodno je poznavanje pomenutih interakcija.

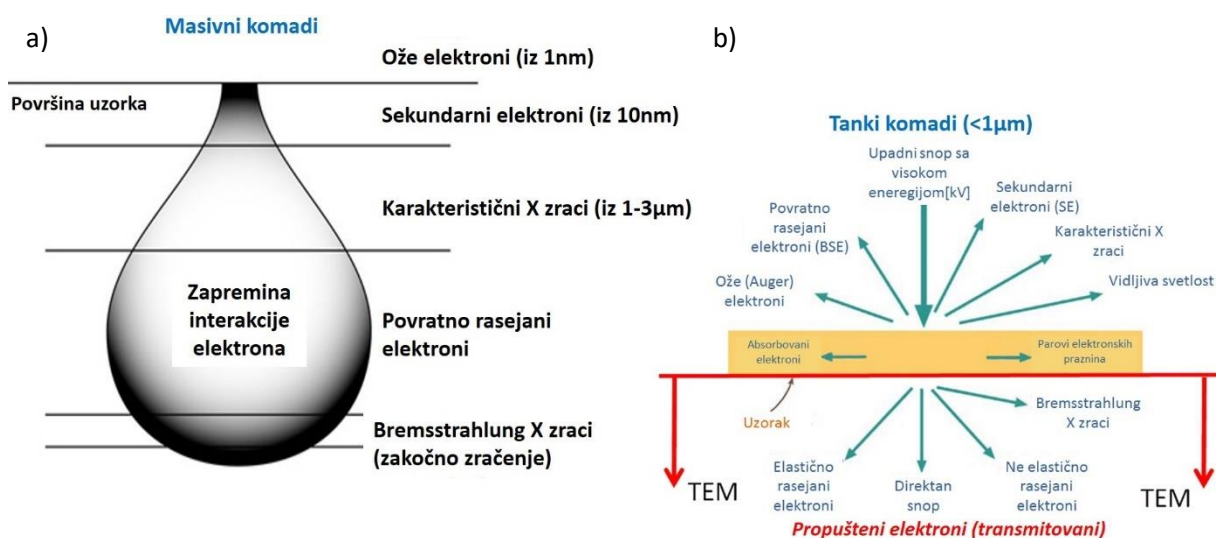
VRSTE INTERAKCIJA ELEKTRONA SA MATERIJALOM

Sve interakcije mogu se svrstati u dve grupe interakcija, tj. sudara: elastični i neelastični sudari.

Elastična interakcija - pri ovoj vrsti interakcije energija upadnog elektrona ne prenosi se na uzorak. Kao rezultat interakcije energija elektrona koji napušta uzorak se ne menja. Međutim usled dejstva Kulonovih privlačnih sila jezgro atoma uzorka može skrenuti upadni elektron sa putanje, ali se interakcija smatra elastičnom kada je promena energije upadnog elektrona zanemarljiva ($\Delta E < 1 \text{ eV}$) i ispod praga je detekcije (1).

Neelastična interakcija – predstavljaju interakcije tokom kojih primarni elektroni gube količinu energije koja se može detektovati. Postoji veliki broj neelastičnih sudara koji uzrokuju prenos energije sa primarnog elektrona na atom ili elektron uzorka, a neki od njih su (2): eksitacija valentnog elektrona, eksitacija unutrašnjih elektrona, rasejavanje fonona i rasejavanje plazmona.

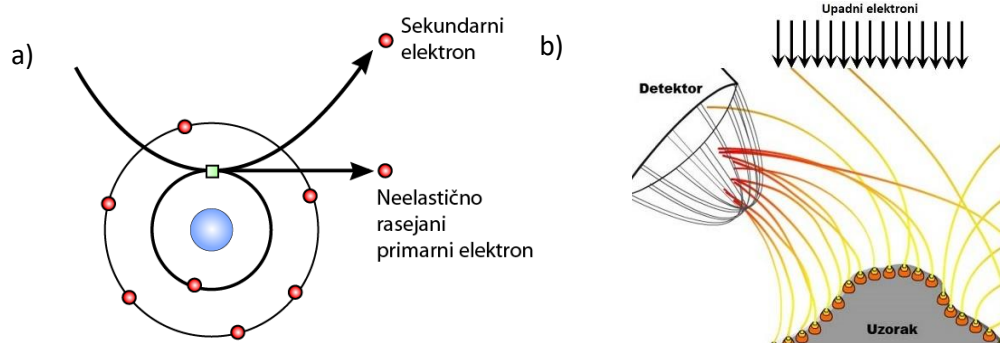
Kao posledica opisanih interakcija iz ispitivanog uzorka se emituju razičite vrste fotona i elektrona i može da dolazi i do difrakcije elektrona. Merenjem karakteristika ovih čestica kao što su pravac, energija, talasna dužina dobijaju se informacije o uzorku. Prilikom interakcije elektronskog snopa sa nekim materijalom do interakcije elektrona sa atomima materijala dolazi u jednoj zapremini koja je oblika kruške (slika 10.1 a). Vrste čestica koje se detektuju pri ispitivanju masivnih uzoraka, kao i dubina sa koje se javljaju prikazane su na slici 10.1 a. Pored ovih čestica kod tankih uzoraka detektuju se još i transmitovani (propušteni) elastično i neelastično rasejani elektroni (slici 10.1 b).



Slika 10.1 a) čestice koje se detektuju kod masivnih komada i oblasti iz kojih se dobijaju; b) čestice koje se detektuju kod tankih komada (3)

Sekundarni elektroni

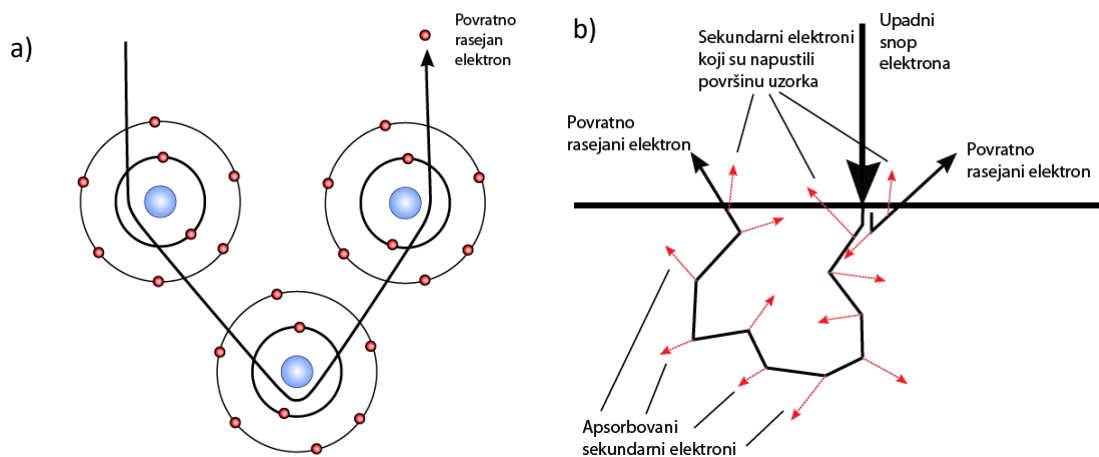
Sekundarni elektroni se definišu kao elektroni koji napuštaju uzorak sa energijom manjom od 50eV. To mogu biti i primarni elektroni koji su na samom kraju svog puta dostigli površinu uzorka pri čemu su do tog trenutka izgubili značajan deo svoje prvobitne energije. Međutim, mnogo veća verovatnoća je da su to elektroni uzorka koji su neelastičnim sudarom „izbijeni“ sa površine uzorka (slika 10.2 a). Kako je energija ovakvih elektrona veoma mala (≈ 5 eV) do detektora mogu dospeti samo oni elektroni koji se nalaze na samoj površini uzorka (reda veličina 10 nm) (slika 10.1 a i 10.2 b). Prinos sekundarnih elektrona zavisi od nagiba površine sa koje ti elektroni dolaze. Ova činjenica iskorišćena je u skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM-u) gde se sekundarni elektroni koriste za utvrđivanje topografije površine nekog uzorka.



Slika 10.2 Najčešći način nastanka sekundarnih elektrona i dobijanje topografije uzorka (4)

Povratno rasejani elektroni

Ako pri kretanju kroz uzorak upadni elektron dodje do jezgra, ulazi u „privremenu orbitu“ oko jezgra, odakle biva izbačen pod uglom većim od 90° u odnosu na upadni pravac (slika 10.3 a). Povratno rasejani elektroni koji napuste površinu uzorka uglavnom gube jako malo energije, tako da se svi detektovani elektroni sa energijom većom od 50 eV smatraju povratno rasejanim elektronima. Ugao skretanja povratno rasejanih elektrona zavisi od energije upadnih elektrona i atomskog broja Z, dok njihov broj zavisi od vrste atoma (Z) i upadnog ugla. Ova činjenica se u SEM-u koristi za stvaranje slike površinske topografije, a pre svega za kvalitativnu hemijsku analizu ispitivanog uzorka. Tamo gde se njegov hemijski sastav sastoji od većeg broja „težih“ elemenata slika na SEM-u će biti svetlija.

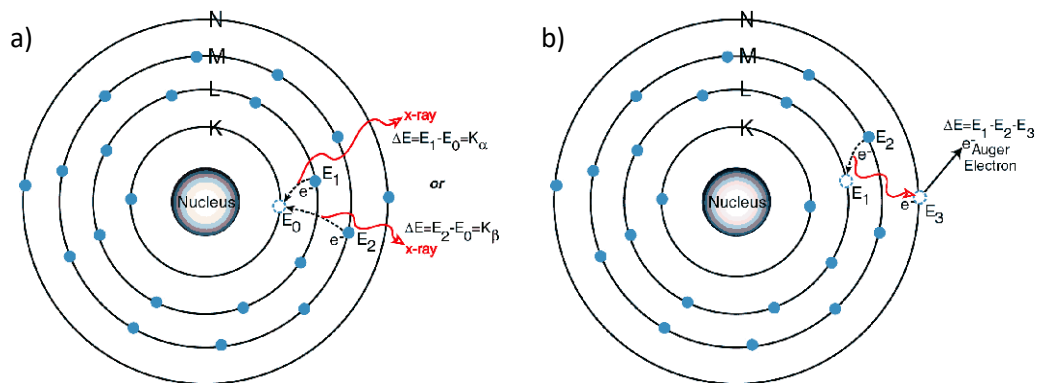


Slika 10.3 Nastanak povratno rasejanih elektrona (4)

Karakteristični x-zraci i Oževovi (Auger) elektroni

Upadni elektron tokom svog putovanja putem neelastičnog sudara može predati elektronu atoma uzorka određenu energiju. Ukoliko primi dovoljno energije elektron atoma uzorka izaći će iz atoma koji postaje jonizovan, tj. nalazi se u pobuđenom (eksitovanom) stanju. Da bi se uspostavila ravnoteža elektron iz višeg energetskeg nivoa prelazi na mesto izbačenog elektrona. Pri ovom procesu nastaje višak energije koji mora da se oslobodi na određeni način. Taj višak energije odgovara razlici energije dva energetska nivoa, a može se osloboditi nastankom karakterističnih X-zraka ili Oževovih elektrona (slika 10.4).

Karakteristični x-zraci - kada spoljašnji elektron pređe u unutrašnju ljusku on razliku energije između dva stanja može osloboditi u vidu X-zraka (slika 10.4 a). Energija dobijenog X-zraka je karakteristična za određenu vrstu atoma tj. za dati hemijski element.



Slika 10.4 Način nastajanja karakterističnih X-zraka i Auger elektrona (5)

Oževovi elektroni - višak energije koju poseduje elektron koji je prešao iz višeg u niži energetskegi nivo može se predati nekom drugom elektronu. Ukoliko primi energiju veću od energije veze ljuske u kojoj se nalazi elektron će napustiti atom. Ovako nastali elektron naziva se Oževov elektron. Na ovaj način pobuđeni atom postaje dvostruko jonizovan (slika 10.4 b). Energija Oževovog elektrona odgovara razlici energija pobude i energija veze ljuske iz koje elektron potiče. Ova razlika energija karakteristična je za hemijski element i osnova je Oževove spektroskopije. Pošto Oževovi elektroni imaju vrlo nisku energiju uzorak mogu napustiti samo oni koji se nalaze u tankom površinskom sloju ispitivanog uzorka (ispod 3-5 nm).

Zakočno zračenje

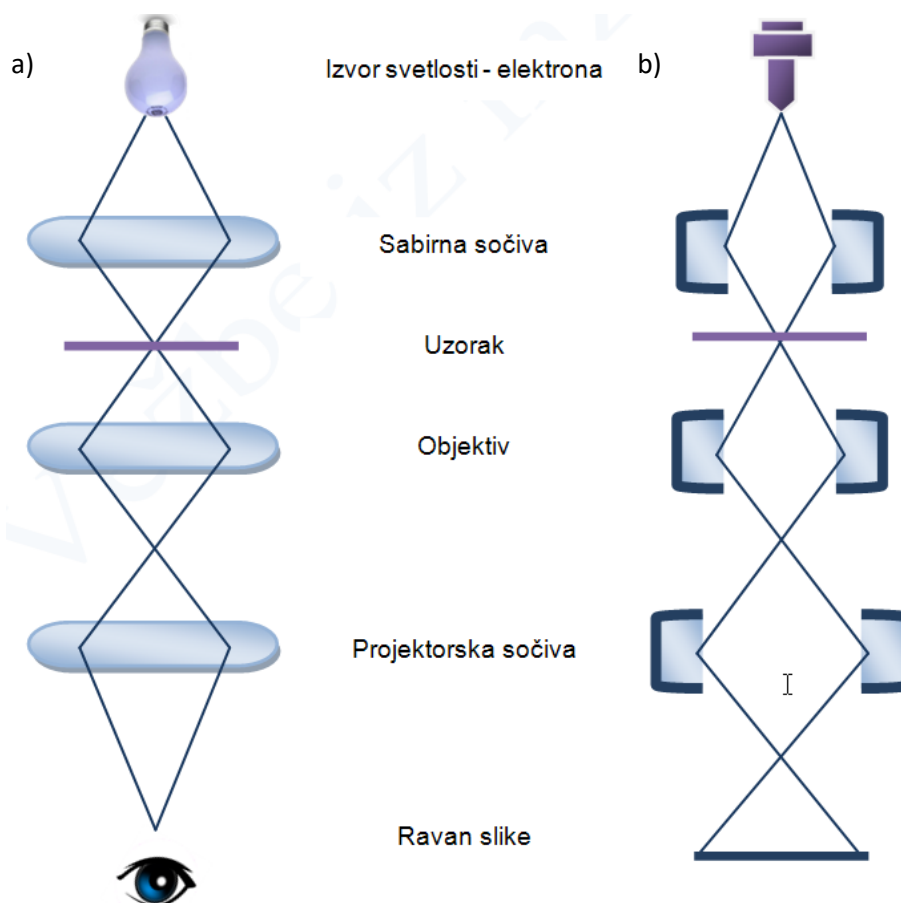
Upadni elektron može da se uspori usled dejstva Kulonove sile jezgra atoma. Pri ovoj interakciji energija koju elektron izgubi odaje se u vidu x-zraka. Nastali x-zrak može imati bilo koju vrednost energije koja je manja ili jednaka energiji upadnog snopa elektrona. Ovakvo zračenje naziva se zakočno zračenje jer se elektroni „koče“, kontinualno zračenje jer x-zraci imaju kontinualan niz energija, belo zračenje jer je reč o polihromatskom zračenju i često se u naučnim krugovima koristi nemačka reč Bremštralung (Bremsstrahlung).

TEM - TRANSMISIONA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Princip da elektronski snop iz nekog izvora može da prođe kroz veoma tanak sloj materijala i da se tom prilikom dese promene karakteristika tog snopa je princip koji se iskorišćava u transmisionoj

elektronskoj mikroskopiji (TEM). Princip rada transmisionog elektronskog mikroskopa sličan je principu rada projektor sa slajdovima. Kod projektor se snop svetlosti propušta kroz slajd, pri čemu u zavisnosti od objekata koji se nalaze na slajdu, samo određeni deo svetlosti prolazi kroz određeni deo slajda i na taj način se obrazuju svetlija i tamnija polja na slici. Transmitovani snop se projektuje na ekran i stvara uvećanu sliku slajda. Kod TEM-a se umesto snopa svetlosti koristi snop elektrona koji se propuštaju kroz tanki uzorak. Elektroni koji prođu kroz uzorak (transmitovani elektroni) projektuju se na fluorescentnom ekranu ili se detektuju fotoosetljivim čipovima (slika 10.5). Usled prolaska elektrona kroz uzorak doći će interakcije elektrona sa materijalom usled čega će na nekim delovima ispitivane površine dolaziti do manjeg ili većeg prolaska elektrona zbog čega će se na slici dobijati zone različite svetline (odnosno dobijati kontrast slike).

Opisani princip rada sreće se takođe kod svetlosnih mikroskopa (slika 10.5) čije je uvećanje ograničeno velikom talasnom dužinom svetlosti (450 nm). Zahvaljujući maloj talasnoj dužini elektrona u TEM-u se postiže vidljivost detalja ispod 0,2 nm što odgovara uvećanju od 1.500.000x. Najmoderniji uređaji postižu ispod atomsku rezoluciju odnosno od 0,08 nm, tj. uvećanje od 150.000.000x (6). To su uvećanja koja su milion puta i više puta veća od razlučivanja ljudskog oka.

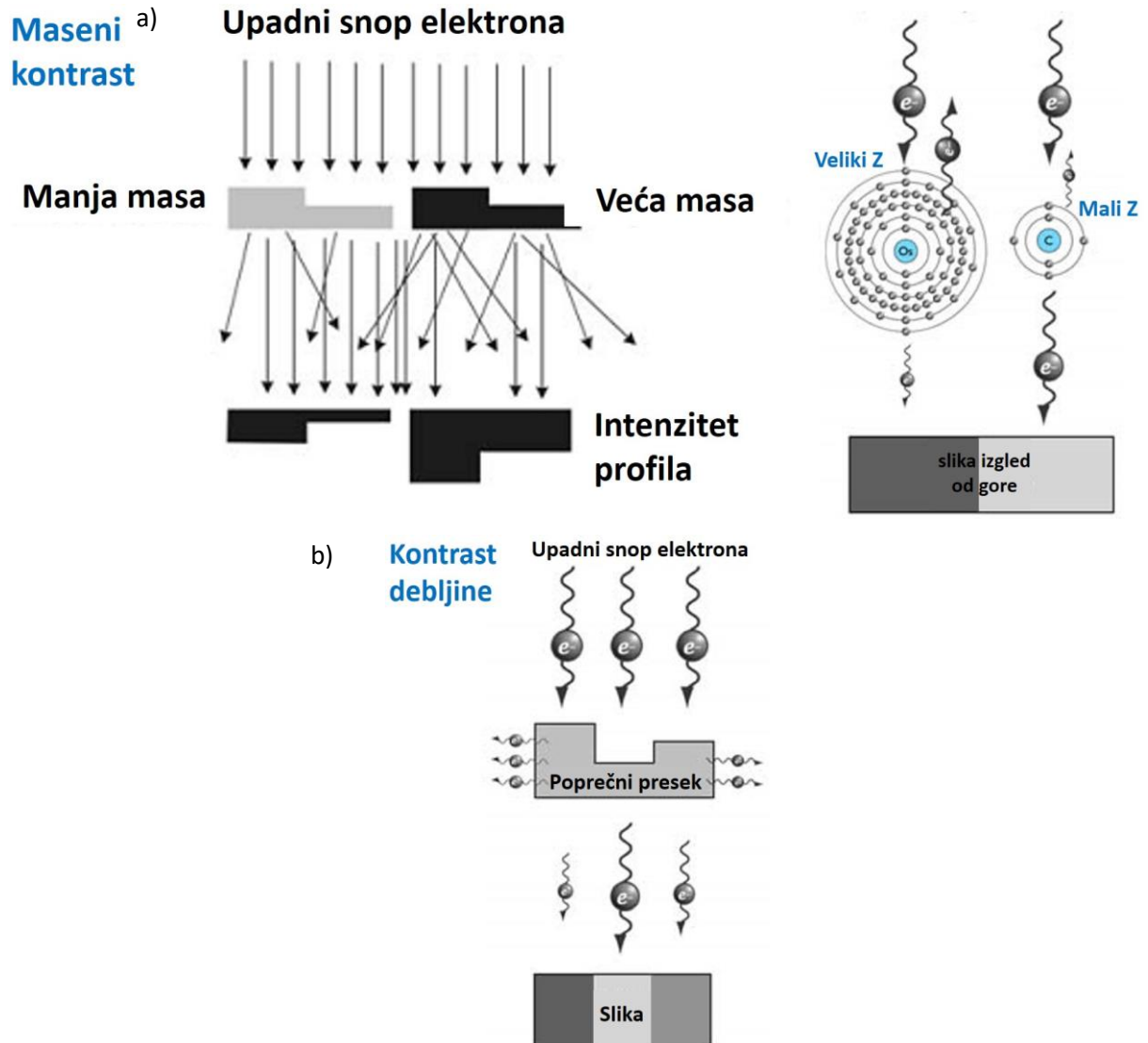


Slika 10.5 Poređenje principajlne šeme a) svetlosnog, i b) transmisionog elektronskog mikroskopa TEM

Nastanak kontrasta u transmisionom elektronskom mikroskopu (TEM)

Osnovni mehanizam nastanka kontrasta zasniva se na elastičnoj interakciji upadnih elektrona i atoma ispitivanog uzorka. Verovatnoća da će se elektron skrenuti sa početne putanje povećava se sa povećanjem naelektrisanja, tj. mase atoma. Stoga će oblasti u kojima se nalaze teži atomi biti tamnije

od oblasti u kojima se nalaze lakši atomi. Ovakav kontrast naziva se maseni kontrast čija je šema nastanka ilustrovana na slika 10.6 a.



Slika 10.6 Šematski prikaz nastanka masenog kontrasta i kontrasta debljine (7)

Broj skretanja zavisi od broja atoma na koje nailazi upadni snop elektrona, stoga je broj rasejanih elektrona veći kod debljih uzoraka. Na snimku, deblji segmenti nekog materijala izgledaju tamnije od tankih segmenata istog materijala (slika 10.6 b). Nastali kontrast naziva se kontrast debljine. Oba opisana kontrasta nose naziv kontrast mase i debljine (*eng. mass-thickness contrast*). Međutim, ukoliko je ispitivani uzorak kristalan javlja se i treća vrsta kontrasta, difrakcioni kontrast.

Slike se na TEM mikroskopu mogu dobiti u dva režima:

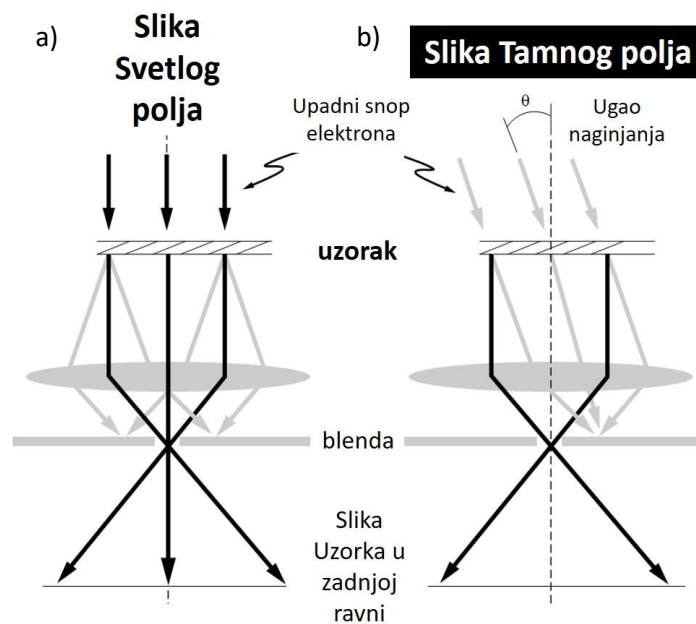
- u svetlom polju (*eng. bright field imaging*) - BF
- u tamnom polju (*eng. dark field imaging*) - DF

Snimanje u svetlom polju - u formiranju slike učestvuju samo elektroni koji su prošli kroz uzorak bez skretanja. Postavljanjem blende (aperture) u zadnju fokusnu ravan sočiva objektiva blokiraju se difraktovani („skrenuti“) elektroni, a kroz mali otvor propuštaju samo elektroni iz direktnog snopa (slika 10.7 a). Ako je ispitivan uzorak kristalan u stvaranju slike učestvuju sva tri kontrasta

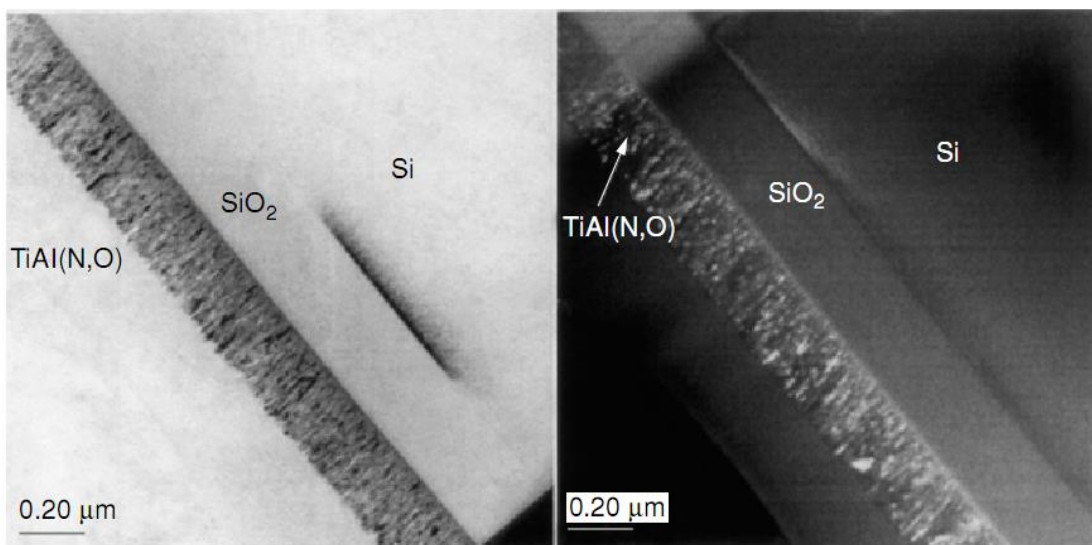
istovremeno što ponekad može otežati interpretaciju dobijenog kontrasta. One zone kristala u kojima se talasi difraktuju pod velikim uglom na slici će biti tamne.

Snimanje u tamnom polju - upadni snop elektrona se naginje pod uglom 2θ u odnosu na optičku osu mikroskopa tako da određeni difraktovani snop napusti uzorak paralelno optičkoj osi (slika 10.7 b). U ovom slučaju blenda (apertura) blokira direktni snop. Za razliku od direktnog snopa, difraktovani snop čine elektroni koji su intereagovali sa kristalnom rešetkom uzorka i zahvaljujući tome se mogu dobiti važne informacije iz DF o kristalografiji uzorka ravnanskim greškama, prisustvu čestica itd. U formiranju slike učestvuje difraktovani snop koji je nastao difrakcijom od tačno odedene ravni (npr. 111, 220). Stoga DF slika nije samo inverzna BF slika.

Na slici 10.8 prikazane su BF i DF slike TiAl(N,O) prevlake na oksidisanom podlozi silicijuma. Istovremenim sagledavanjem BF i DF slika mogu se dobiti korisne informacije o strukturi i morfologiji, može se odrediti debljina pojedinih slojeva, veličina i orijentacija zrna itd.

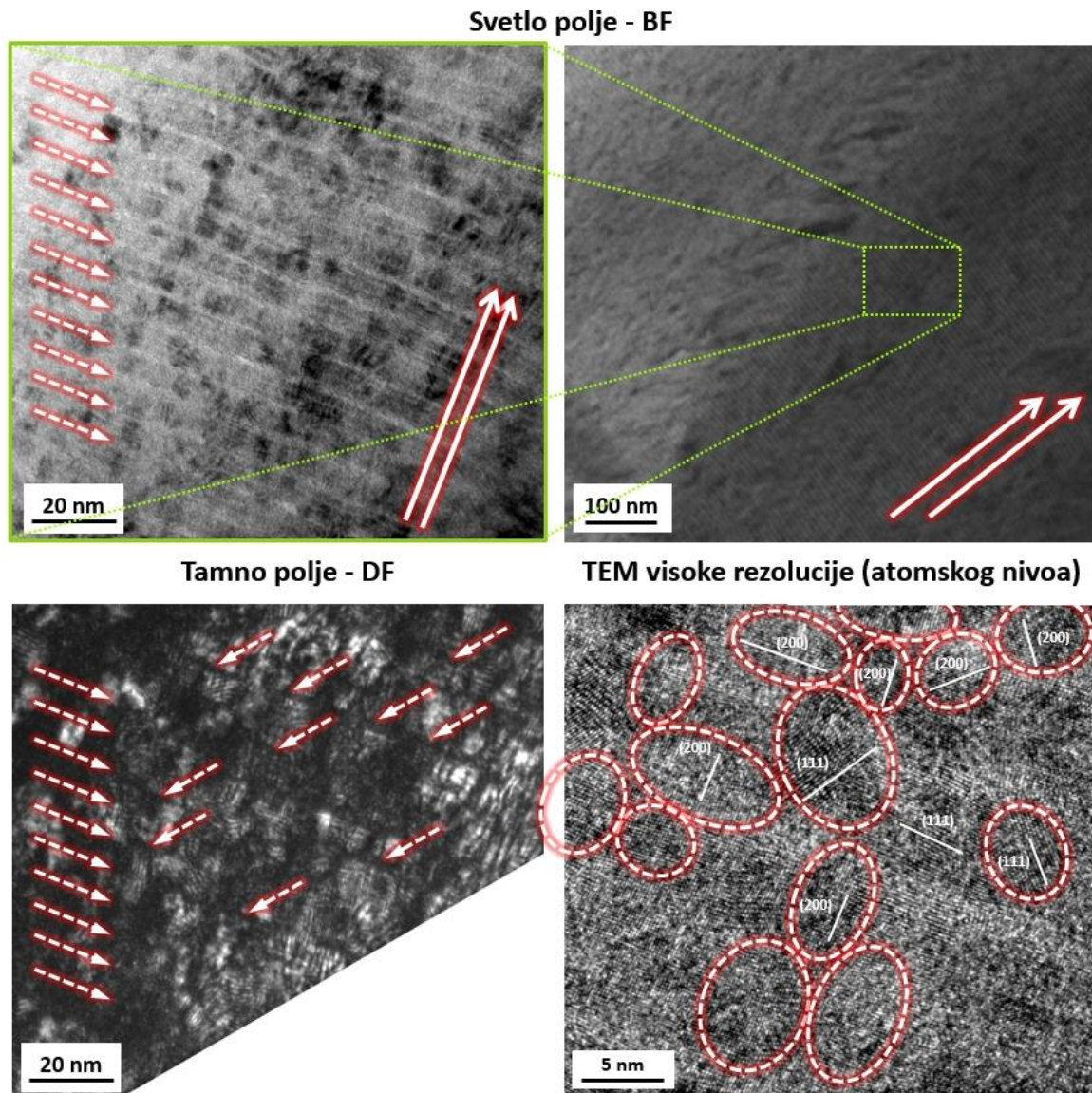


Slika 10.7 Nastanak kontrasta a) u svetlom, b) u tamnom polju (8)



Slika 10.8 BF i DF slika TiAl(N,O) prevlake na oksidisanom podlozi(8)

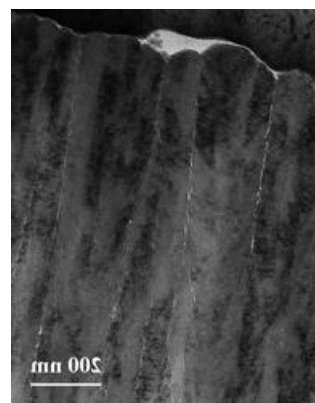
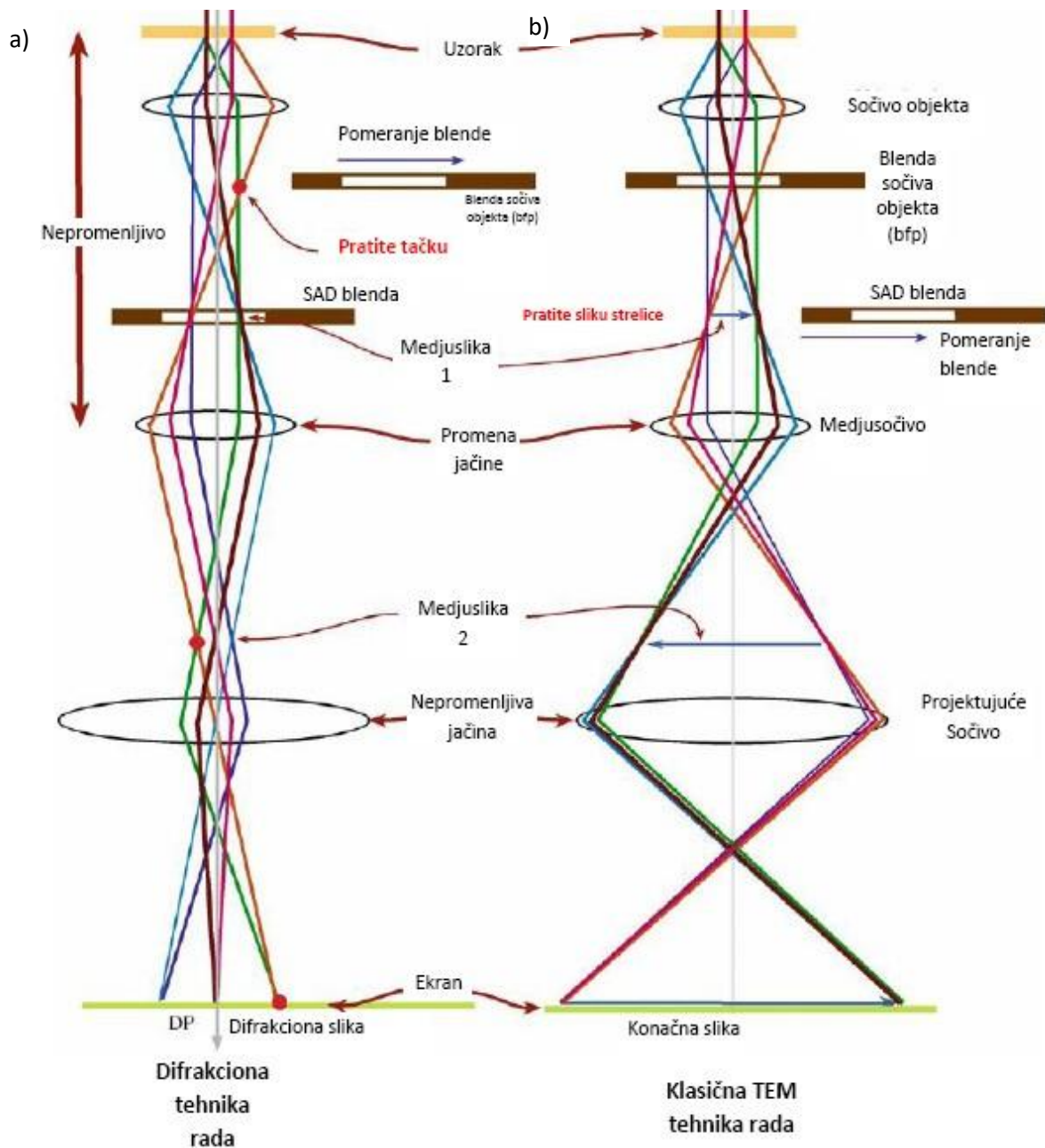
Na slici 10.9 , slika svetlog polja nastala je kontrastom mase i debljine pri čemu i difrakcioni kontrast takođe utiče na kontrast slike koja se formira. Na slikama svetlog polja (BF) jasno se vidi slojevita struktura poprečnog preseka TiAlSiN prevlake jer se u različitim slojevima javljaju različiti hemijski elementi. Ovo je nanostrukturalna prevlaka kod koje postoje nanokristali vidljivi sa sa većim uvećanjima i/ili očigledniji u režimu tamnog polja (DF). S obzirom na to da do difrakcije elektrona dolazi od kristalne rešetke materijala, u režimu rada sa tamnim poljem (DF), svetle tačke na slici predstavljaju kristale na kojima je došlo do difrakcije elektrona u materijalu, od odabrane kristalografske ravni. Najsavremeniji TEM mikroskopi danas mogu imati atomsku rezoluciju kojom se dobija uvid u raspored atoma u materijalu (HRTEM), kao što je to prikazano na slici 10.9 . Na toj visokorezolucionoj slici mogu se primetiti nanokristali koji su zaokruženi linijama i za koje je određena orijentacija određene kristalografske ravni.



Slika 10.9 TEM snimak poprečni presek nanoslojne TiAlSiN prevlake. Primer iste površine snimljena tehnikom svetlog polja BF, tehnikom tamnog polja DF i visokorezolucionom TEM tehnikom HRTE), atomske rezolucije

Slika 10.10 prikazuje način rada sočiva prilikom obrazovanja klasične i difrakcione TEM slike. Za razliku od klasične TEM slike gde se vidi struktura materijala, kod difrakcione slike se dobijaju slike sa

tačkama i prstenima odakle se mogu odrediti sve kristalografske ravni koje postoje u ispitivanoj zoni materija (prevlake).



Slika 10.10 Sistem sočiva u transmissionom elektronskom mikroskopu, principi nastanka i primeri klasične BF i difrakcione slike (difrakcioni prstenovi)

Kod dobijanja klasične TEM slike fokus je podešen na ravan prve slike (međuslike 1 na slici 10.10 b), međutim ukoliko se fokus podesi na zadnju fokusnu ravan, transmitovani elektronski mikroskop radi u tzv. difrakcionom režimu u kome se dobijaju difrakcioni snimci (slika 10.10 a). Ako se ukloni blenda sa zadnje fokusne ravni i propuste se istovremeno direktni i difraktovani zraci, dobija se snimak faznog kontrasta, pošto su direktni i difraktovani zraci fazno pomereni.

Da bi elektroni prošli kroz ispitivani uzorak i da bi se tako dobio TEM snimak debljina uzorka treba biti ispod $1\ \mu\text{m}$ a poželjno i ispod $100\ \text{nm}$ (a ispod $10\ \text{nm}$ za HRTEM). Uzorak se može istanjivati:

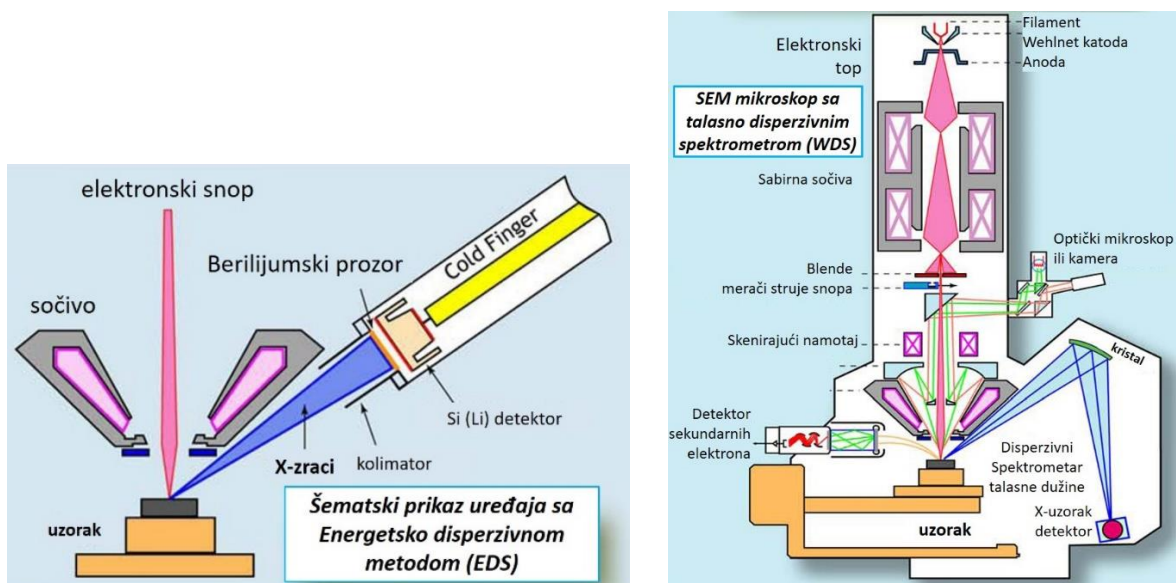
- hemijskim putem - nedostatak je nejednako nagrizanje različitih faza,
- elektropoliranjem - koje se često koristi i
- jonskim bombardovanjem - spora tehnika, ali jedina primenjiva kod keramika i poluprovodnika.

EPMA - ELEKTRONSKA MIKRO ANALIZA

Elektronska mikro analiza (*eng. Electron Probe Micro Analysis*) koristi se za određivanje hemijskog sastava ispitivanog uzorka. Zbog svoje veoma niske cene i sveprisutnosti poznata je kao najčešće korišćena metoda određivanja hemijskog sastava. S obzirom na ograničenu preciznost, naročito u pogledu prevlaka, u inženjerstvu površina se koristi samo kao brza početna analiza dobijenih rezultata.

Instrumentacija potrebna za elektronsku mikro analizu gotovo je identična instrumentaciji prisutnoj u SEM-u, stoga se mikro analiza najčešće vrši u SEM-u kome su pridodati odgovarajući detektori (slika 10.11). Princip rada se zasniva na izlaganju ispitivanog uzorka snopu elektrona i detektovanju nastalih karakterističnih x-zraka. U zavisnosti od načina detekcije x-zraka razlikuju se dve metode elektronske mikro analize:

- EDS/EDX - energetska disperzivna spektroskopija (slika 10.11a)
- WDS/WDX - talasna disperzivna spektroskopija (slika 10.11b).



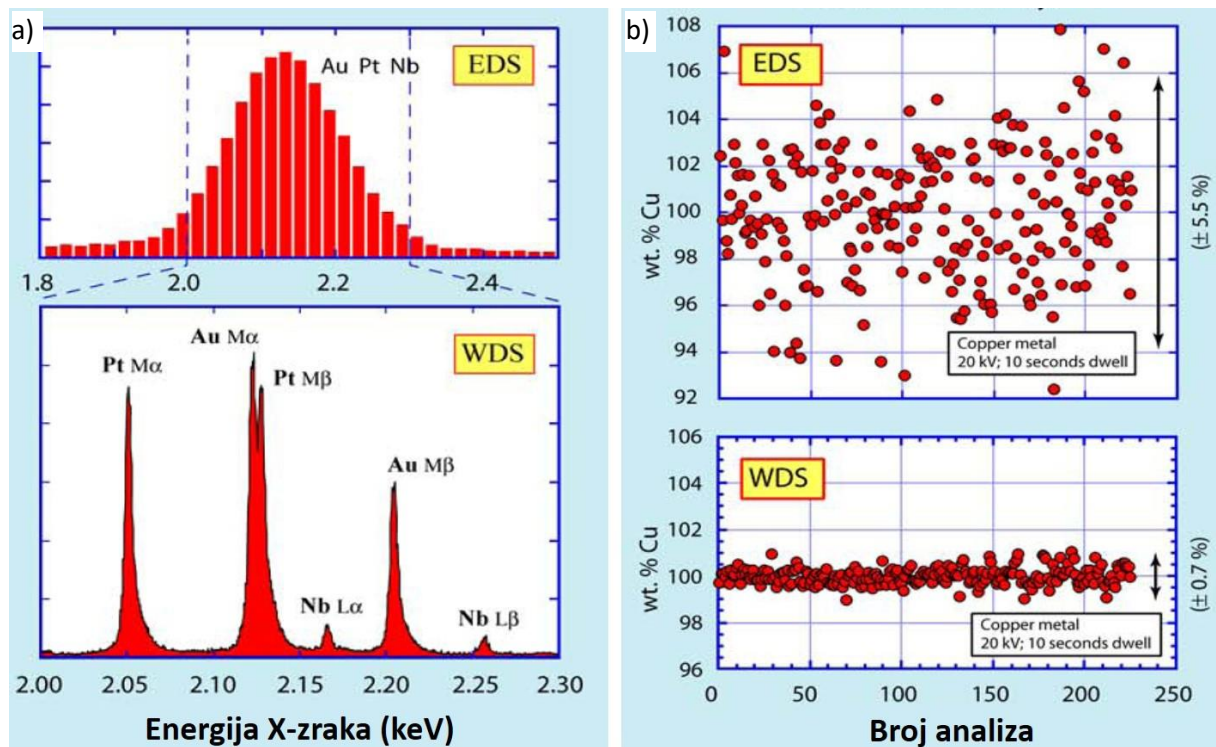
Slika 10.11 Šema EDS i WDS uređaja (9)

EDS/EDX – Kod ovih tehnika se vrši merenje energije x-zraka koji su nastali interakcijom elektronskog snopa i atoma ispitivanog materijala (Slika 10.4a). Na osnovu energije x-zraka može se zaključiti o kom se elementu radi (kvalitativna analiza), a na osnovu broja pristiglih fotona jedne iste energije određuje se koliko detektovanog elementa ima (kvantitativna analiza). Kada x-zrak udari u detektor (Si, Li) stvara se slaba struja izbijanjem elektrona iz poluprovodnika. Merenjem struje koju proizvede svaki x-zrak može se odrediti energija tog x-zraka. Kao izlazna informacija dobija se EDS spektar koji predstavlja broj x-zraka detektovanih na određenoj energiji.

WDS/WDX – Kod ove metode se x- zraci razdvajaju prema njihovoj talasnoj dužini koja se meri principima difrakcije X-zraka odnosno Bragovog zakona (Slika 10.4a). Spektrometar pomoću koga se vrši analiza sastoji se od analizirajućeg kristala i detektora. Od svih x-zraka koji dođu do kristala detektuju se samo oni koji zadovolje uslove difrakcije (Bragov zakon). Da li će se x-zrak difraktovati zavisi od njegove talasne dužine, orijentacije kristala i vrste kristala (konstante kristalne rešetke). Za jedan kristal i jedan položaj kristala mogu se detektovati x-zraci samo jedne talasne dužine. Ukoliko se žele detektovati x-zraci neke druge talasne dužine mora se promeniti položaj kristala i detektora. Pošto se u jednom određenom momentu može detektovati samo jedna talasna dužina najčešće se koriste više spektrometara istovremeno kako bi se povećala efikasnost detekcije. WDS uređaji najčešće imaju do pet spektrometara (kristala) tako da mogu detektovati do pet elemenata istovremeno. Svaki spektrometar opremljen je sa nekoliko kristala različitih rešetki, jer svaki od kristala može da difrakuje samo određeni broj različitih talasnih dužina.

Prednosti i nedostaci EDS i WDS analize:

- **Brzina analize spektra** - prednost EDS-a je brza analiza gde se pritiskom na jedno dugme može analizirati kompletan spektar hemijskih elemenata. Sa druge strane kod WDS se u datom trenutku mogu detektovati samo oni elementi za koje su podešeni spektrometri, analiza svih elemenata zahteva veliki broj podešavanja spektrometara.
- **Energetska rezolucija** - Kod WDS analize preklapanje pikova (maksimuma) sličnih energija znatno je manje izraženo nego kod EDS analize. Slika 10.12a prikazuje poređenje EDS i WDS spektra dobijenih na Pt-Au-Nb leguri. Na WDS spektru mogu se identifikovati šest x-zraka, pri čemu se preklapanje pojavilo samo između Au M_{α} i Pt M_{β} linija. Sa ovog spektra se lako može zaključiti koliko kog elementa ima u datoj leguri. Na EDS spektru se pomenutih šest pikova pojavljuju kao jedan jedini pik koga je nemoguće razdvojiti na individualne x-zrake.
- **Brzina brojanja i ponovljivost** - Vreme potrebno za obradu jednog pulsa kod EDS analize iznosi oko 10-50 μ s dok kod WDS analize ono iznosi oko 0,5-1 μ s. Postoje poneki EDS sistemi koji mogu „brojati“ brže ali na račun smanjenja energetske rezolucije. Primer poređenja ponovljivosti dat je na slici 10.12b. Podaci su sakupljeni istovremeno kako bi uslovi u kojima se sakupljaju bili identični. Može se videti da je rasipanje kod EDS analize 8x veće nego kod WDS analize. Stoga EDS ne može da se koristi za ozbiljniju kvantitativnu analizu.
- **Prag detekcije** - većina elemenata periodnog sistema mogu se detektovati WDS analizom ako ih ima 0,01 težinskog %, a EDS analizom ako ih ima 0,1 težinskog%. Pored ovoga lagani elementi (Be, B, C, N, O i F) mogu se bolje detektovati WDS analizom. Kod EDS-a za lakše elemente prag detekcije može pasti ispod 10.000÷100.000 ppm.



Slika 10.12 a) Energetska rezolucija EDS i WDS analize, b) ponovljivost pri kvantitativnoj analizi (9)

Rezultati EDS i WDS analize prikazuju se u vidu spektara kao na slici 10.12a ili se vrše elementarna mapiranja. Prednost obe metode jeste mogućnost analize malog regiona koji se odabira na prethodno snimljenoj SEM ili TEM slici jer su ovakvi sistemi ispitivanja hemiskog sastava implementirani kako u SEM i FIB tako i u TEM mikroskope.

EELS - SPEKTROSKOPIJA GUBITKA ENERGIJE ELEKTRONA

Ova tehnika se koristi samo na tankim uzorcima koji se ispituju u transmisionim mikroskopima. EEL spektroskopija je razvijena kao odgovor na nedostatke EPM analize i naročito je pogodna za analizu lakih elementa.

Prilikom prolaska kroz uzorak, elektroni koji su pretrpeli neelastičnu interakciju gube deo svoje energije. Energija koju elektron izgubi karakteristična je za određenu vrstu atoma pa se analizom gubitka energije mogu odrediti hemijski sastav i stanje atomske veze. Najčešće se analizator gubitka energije elektrona nalazi u sklopu transmisionog elektronskog mikroskopa. Kao i kod EPM analize moguće je izabrati određeni region na prethodno dobijenoj TEM slici i vršiti analizu samo tog veoma malog regiona. Rezultati analize prezentuju se u vidu karakterističnog spektra ili se vrše mapiranja hemijskih elemenata po površini.

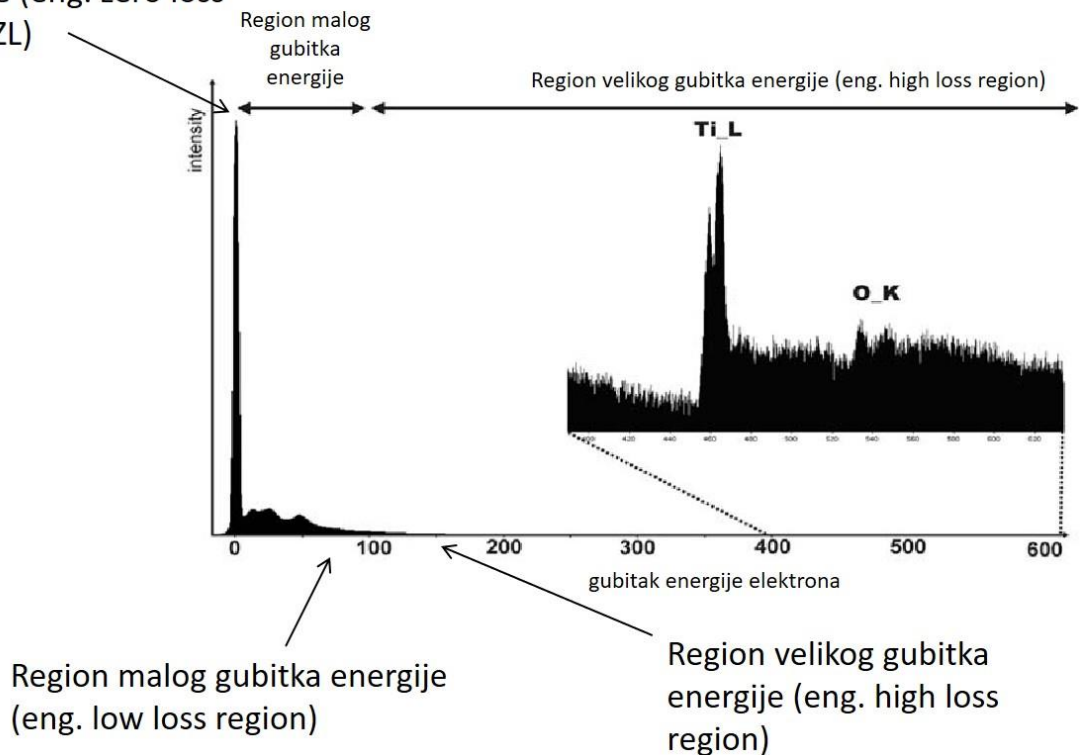
EEL spektar sastoji se od tri vrste signala (slika 10.13):

- Pik nultog gubitka energije (*eng. zero loss peak - ZL*) - daje intezitet elektrona koji su prošli kroz uzorak bez interakcije ili sa elastičnom interakcijom. Ukoliko je uzorak tanak ovaj pik je najvećeg intenziteta.
- Region malog gubitka energije (*eng. low loss region*) - ovaj region obuhvata sve gubitke energije između ZL pika i energije od 50 - 100 eV. Ovo su tzv. plazmوني pikovi na osnovu

kojih se može odrediti debljina uzorka. Što su ovi pikovi intenzivniji to je uzorak deblji. Intenzitet plazmotskih pikova takođe je velik.

- Region velikog gubitka energije (*eng. high loss region*) - na oko 100 eV dolazi do naglog pada u intenzitetu signala. Primetne su kontinualna pozadina eksponencijalnog oblika i posebni pikovi koji se javljaju na tačno određenim energijama. Kontinualna pozadina dolazi od elektrona koji su izgubili svoju energiju pri nastanku zakočnog zračenja x-zraka. Posebni pikovi javljaju se na gubicima energije koji odgovaraju jonizacionim gubicima sa unutrašnjih ljuski (K ljuski), ovi gubici karakteristični su za svaki element. Intenzitet signala u regionu visokog gubitka je veoma mali pa se isti mora superponirati (povećati ili pojačati). Kvalitativna analiza elemenata se vrši određivanjem vrednosti gubitka energije i upoređivanjem sa standardima, dok se po obliku pika donose zaključci o hemijskom stanju elementa. Kvantitativna analiza je složenija i zasniva se, nakon otklanjanja pozadinskog intenziteta, na merenju odnosa intenziteta jonizacionih pikova za svaki element.

Pik nultog gubitka energije (*eng. zero loss peak - ZL*)



Slika 10.13 EEL spektar TiO_2 . Region velikog gubitka energije sadrži signal Ti (L_3 pik na 456 eV, L_2 na 462 eV) i signal O (K pik na 532 eV), intenzitet signala je višestruko povećan (7).