

## 9. Pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras mikroanalízis

### 9.1 Előszó

A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis olyan korszerű anyagudományi vizsgálati módszerek, melyek elsősorban az anyagok felületéről, ill. a minélk felszínre alatti néhány nano- till mikrométerről szolgáltatnak információt. A pásztázó elektronmikroszkópiáról és az elektronsugaras mikroanalízisről magyarul az ELTE Eötvös Kiadó 1995-ben jelentette meg egy egyetemi jegyzetet. (1)

Angol nyelven is kitérő szakkönyvek állnak a rendelkezésre. (2,3,4) A szakirodalomban angolul scanning electron microscope, németül Rasterelektronenmikroskop néven találkozhatunk a pásztázó elektronmikroszkóppal.

### 9.2 A pásztázó elektronmikroszkóp működési elve

A pásztázó elektronmikroszkópban (1. ábra) az elektronforrás vagy elektronágyú (beme többnyire izzó katód) állítja elő a vizsgálandó szilícseges elektronokat, amelyeket nagyfeszültség gyorsít a vizsgálandó minta felé, és egy elektromágnesekből álló lencserendszer (kondenzor és objektív) fókuszál tihelyví nyalábbb. Az elektronok a minta anyagával kölcsönhatásba lépve számos olyan jelet (szekunder elektronokat, visszaszórt elektronokat, röntgensugárzást, fényt stb.) hoznak létre, amelyek visszatrörzik a vizsgálandó detektorokat alkalmazznak. A nyalábót a minta felületén pásztázva, a televízós készletében szokásos módon, a minta felületi tulajdonságai pontól pontra feltérképezhetők. Egy-egy elektronnyaláb szikronban mozog a pásztázó elektronmikroszkóp elektronnyalábjával. Kicsit leegyszerűsítve, a mintáról pontól pontra vett információit ugyanabban a sorrendben jelenítjük meg egy TV-képernyőn és így áll elő a kép.

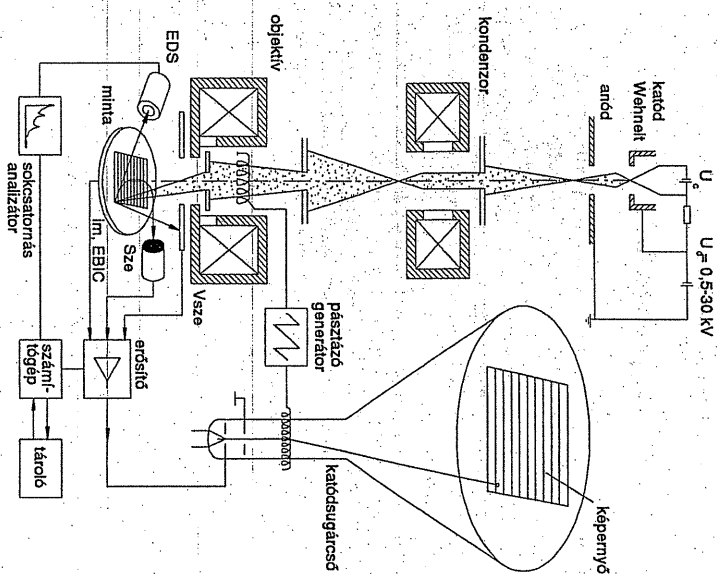
A televízós képsővegekben szokásos pásztázás elvét sok modern berendezés alkalmazza, így például a transzmissziós elektronmikroszkópokat is el lehet látni pásztázó felülettel. Jelen jegyzetben pásztázó elektronmikroszkóp névvel a reflexiós tizeműdában, általában maximum 30 kV gyorsítófeszültséggel dolgozó pásztázó elektronmikroszkópokat illetjük. A nagyobb gyorsítófeszültségen dolgozó ( $U \geq 100 \text{ kV}$ ) pásztázó elektronmikroszkópok, amelyek rendszertnt vékony minták vizsgálatára szolgálnak, pásztázó transzmissziós elektronmikroszkóp elnevezéssel kerülnek tárgyalásra.

A pásztázó elektronmikroszkóp egyik leggyakoribb feltéje a röntgenspektrométer, a karakterisztikus röntgensugárzás detektálásával meg tudjuk állapítani, hogy a felhagyított mintarészlet milyen kémiai elemeket tartalmaz.

A pásztázó elektronmikroszkópban vákuum van, hogy az izzó katód ki ne égjen és a besugárzó vagy a mintából kilépő elektronok a levegő atomjával ütközve ne szóródjanak, mert ez rontja a kép minőségét. A modern elektronmikroszkópok egy csoportja olyan

felépítésű, hogy mintaterületke gázokat vagy gőzöket lehet beengedni, de ezekben az esetekben a mikroszkóp konstrukciója megváltozja, hogy a gázok vagy gőzök bejussanak a katód környezetébe.

A konvencionális pásztázó elektron mikroszkópban nagyvákuumban elsősorban elektromosan jól vezető anyagokat lehet közvetlenül vizsgálni, hiszen a minta felületét bomlázó elektronokat el kell vezetni. Szigetelők esetében a minta elektromosan feltöltődik, elteríti a besugárzó nyalábot és a kép eltorzul. Ezért az elektromosan nem vezető minták felületét szén- vagy fém réteggel, (többnyire arannyal, vagy arany - palládium ötvözettel) párolgathatják be a vizsgálat előtt. Ha elektronsugaras mikroanalízist is végzünk, akkor a számmel való bevonás javasolt, ellenkező esetben az aranyozás. A szén kevésbé nyeli el a bejövő elektronokat és a mintából kilépő röntgensugárzást, mint az arany. Ezen kívül az arany több nem-ktivánt csüccsal terheli meg a röntgenspektromioit.



1. ábra. A pásztázó elektronmikroszkóp vázlatos felépítése

A pásztázó elektronmikroszkópok katódja rendszerint hajlít alakú izzó volfrám szála. Nagy vákuum ( $10^{-3}$  Pascal) uralkodik a katód körül ( $1 \text{ torr} = 133,3 \text{ Pa}$ ). A katód várható élettartama kb. 50 óra. De ettől erősen eltérő értékekkel is találkozhatunk. A katód fénysége, az egységnyi térszögére vonatkoztatott elektron-áram sűrűsége meghatározó jellegű a mikroszkóp teljesítményére nézve: pl. a nagy felbontóképességű nagy fénysűrűségű katódra van szükség.

A termikus volfrám szálnál fényszebb és hosszabb élettartamú a lanán-hexaborid ( $\text{LaB}_6$ ) katód. Működéséhez jobb vákuumra van szükség ( $10^{-5} \text{ Pa}$ ) és ennek megfelelően a mikroszkóp-ja drágább, mint a termikus volfrámmal működő berendezés.

A jelenlegi pásztázó elektronmikroszkópok csúcscategóriáját alkotják a téremissziós katóddal működő készülékek (FESEM). A téremissziós elvezetés onnan származik, hogy a katódból az elektronokat nagy elektronos térrel "húzzák" ki. Ekközben a katód lehet szobahőmérsékletű, ekkor hídreg téremisszióról beszélünk, de léteznek olyan megoldások is, amikor pl. a téremissziós volfrám katód az izzó katódhoz hasonlóan fűtve van, de fényszeben ultranagy hőmérsékletre. A téremissziós katódok fényszebbek, mint a  $\text{LaB}_6$  katódok, és mint a is igényli az ultranagy vákuum környezetet, ha valódi minta felszínt kívánunk tanulmányozni nagy érzékenységgel. FESEM-elkelel érhető el a legjobb felbontás az eddig említett típusok közül, és ezek a legdrágább készülékek is egyben.

A fentiekben a mikroszkópokat a katód környezetében uralkodó vákuum szerint csoportosítottuk. A pásztázó elektronmikroszkópok másik lehetséges csoportosítási módja a választani a katód terület, legalább is vákuum szempontjából.

A normál SEM miniatérben  $10^{-3} \text{ Pa}$  nyomás van. Az ún. környezetszimuláló pásztázó elektronmikroszkóp (ESEM) volt az első, amelynek miniatérben nem nagy vákuum volt, hanem a gáz-vagy gőznyomás akár  $6600 \text{ Pa}$ -ig is lehetett növelni. Létezik egy kisebb tudású, ún. kisvákuumú pásztázó elektronmikroszkóp is, amelynek miniatérben a nyomás csak  $300 \text{ Pa}$ -ig növelhető. Az kis- vákuumú mikroszkópra a változtatható nyomású elvezést is használják és VPSEM-mel rövidítik. Így elkerülhető, hogy a LVSEM rövidítés mind kisteszliségt mind pedig kisvákuumú pásztázó elektronmikroszkópot is jelentsse.

Sok oka lehet a miniatérben lévő nyomás megnövelésének: pl. vízgőz atmoszférában végpemelő folyamatokat lehet az elektronmikroszkópban követni; nedves objektumokat, növényeket akár apró, élő bogarakat lehet vizsgálni. Van azonban egy olyan oka is, amely sok felhasználó számára teszi vonzóvá a kisvákuumú mikroszkópot, nevezetesen az, hogy elektronosan nem vezet anyagokat is lehet bennük vizsgálni minta-előkészítés nélkül. Ennek oka, hogy a mikroszkóp miniatérbe beengedett gázt, pl. levegőt a besugárzó elektronok ionizálják és a pozitív oxigén és nitrogén ionok elektronosan semlegesítik a minta felületen összegyűlt elektronokat. Ily módon szén- vagy fémbevonat nélkül is vizsgálhatók elektronosan nem vezető anyagok a pásztázó mikroszkópban.

A környezetszimuláló (ESEM) és a kisvákuumú mikroszkópok (VPSEM) között nem csak a miniatérre vonatkozó nyomástartományban van különbség, hanem abban is, hogy az ESEM-ben van egy speciális szekunderelektron detektor, amelyet Danilatos fejlesztett ki. A VPSEM-ben, kis vákuumban, pedig csak a visszaszórt elektron detektor használható, mert a

normál szekunder elektron detektor (Everhart-Thornley detektor) nagyfeszültségre levegőben vagy vízgőz atmoszférában áttitne. A VPSEM számára is folyik szekunder elektron detektor fejlesztés.

A konvencionális pásztázó elektronmikroszkóp gyorsító feszültsége a  $0,2-30 \text{ kV}$  tartományába esik. (Néha  $0,5 \text{ kV}$  a legkisebb feszültség). A kis feszültségen készült képek inkább tiltóznak a felület tulajdonságait, mint nagyobb gyorsító feszültségen (Isd. a gerjesztési térfogatokról). A gyorsító feszültség csökkentésével csökken termikus volfrám katódok fényszege, ezzel együtt a mikroszkóp felbontóképessége és erősebben érvényesülnek a károsító zavaró mágnesses teretek hatásai.

A kisteszliségtű pásztázó elektronmikroszkópia (LVSEM)  $0,2-5 \text{ kV}$  feszültségtartományban működik. A konvencionális pásztázó elektronmikroszkópiától különböző tartományban működik, hiszen az alsó feszültség határokban nem nagyon térnek el egymástól. Mégis ezek a mikroszkópok eltérnek konstrukciójukban a normál SEM-től, főként a téremissziós katódjuk és a mikroszkóp ultranagy vákuuma miatt. A termikus katódok kis feszültségen csökkenő fényszegeen kívül, egy másik fontos szempont, hogy kis gyorsító feszültségeken kisebb a minta elektronos felületvédelése. Számos egyéb előny jelentkezik az integrált áramkörök vizsgálatában az egyes áramkörti elemek geometriai méreteinek meghatározásakor. Az LVSEM a biológiai minták vizsgálatakor is nyújt előnyt: Kiseb a minta hőterhelése, kisebb a sugárkárosodás.

Azt gondolnánk, hogy a kisteszliségtű egyben kisennergiját is, viszont a kisennergijátű pásztázó elektronmikroszkóp (LESEM) nem azonos a kisteszliségtű pásztázó elektronmikroszkóppal. Az elvezetésbeli különbség gyakorlati különbségeket is rejti magában. A kisteszliségtű elektronmikroszkópban a katód és az anód között valóban kis feszültség van, a kisennergijátű elektronmikroszkópban viszont az elektronokat a szokásos nagy feszültséggel gyorsítják: az elektronoptikai oszlop mentén, majd a végén egy ellentérel jelassítják úgy, hogy az elektronok energiája kicsi legyen. Mind a kisteszliségtű, mind pedig a kisennergijátű esetében olyan új kontraszt mechanizmusok jelenkeznek, amelyek a szokásos magas gyorsító feszültségtől nem tapasztalhatók.

A kisteszliségtű és kisennergijátű pásztázó elektronmikroszkópia az a terület, amikor nem kétséges, hogy a pásztázó elektronmikroszkópia-felületvizsgálati módszer.

A hűthető asztali pásztázó elektronmikroszkópnak különösen a biológiai minták vizsgálatánál van nagy jelentősége. A miniatértől többnyire cseppfolyós nitrogénnel hűtik, melynek forráspontja  $-196^\circ \text{C}$ .

A fagyaszítás sokszor azért is szükséges, hogy mikroton segítségével a biológiai szövetek vághatók legyenek, a preparátum sima felülete a kvantitatív analízis szempontjából kívánatos.

Kozmetikai krémek (és egyéb emulziók) vizsgálatához gyakran alkalmazzzák a fagyaszítva törés technikáját. A fagyaszított biológiai objektumok csak úgy vizsgálhatók a mikroszkópon belül, ha a miniatartó hűthető.

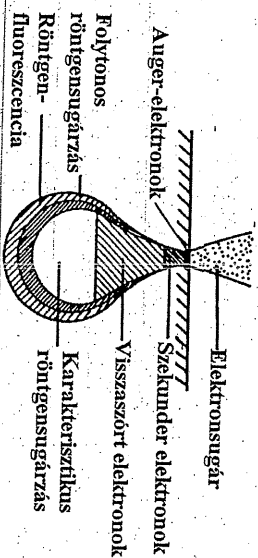
A fűthető asztali pásztázó elektronmikroszkópban fémek vagy egyéb szilárd testek magas hőmérsékleti viselkedését tanulmányozzák. Egyes mintákról 1000°C-os mintahőmérséklet elérését is lehetővé teszik.

Érdekes, hogy mintatartó hűtésével vagy fűtésével erősen csökkenthető a minta felületre-történő-szenkrakkolódás-, amely amatt következik be, hogy az elektronnyaláb kölcsönhatásba lép a mikroszkóp vákuumterében lévő szénhidrogénekkel. Még ultranagy vákuum körülmények között is fellép a szenkrakkolódás és a mintatartó hűtése vagy fűtése hozzájárulhat ahhoz, hogy megvalósíthassuk a elektronoptika által elérhető nagy felbontóképességet. Feltehetően a jelenség magyarázata az, hogy a hűtés megakadályozza a szénhidrogén molekuláknak a minta felületén történő diffúzióját, a fűtés pedig meggátolja a gázmolekuláknak a minta felszínére való kondenzációját.

A pásztázó elektronmikroszkóp egyik leggyakoribb feltéje a röntgenspektrométer, a karakterisztikus röntgensugárzás detektálásával meg tudjuk állapítani, hogy a felmagyított mintarészlet milyen kémiai elemeket tartalmaz.

### 9.3 Elektronnyaláb és mintafelület kölcsönhatása

A gerjesztési térfogatok vizsgálataival megérthetők a pásztázó elektronmikroszkópia és mikroanalízis alapvető tulajdonságai, valamint hogy e két módszer mikor és mennyiben szolgálhat felületi információval.



2. ábra. Elektronnyaláb és anyag kölcsönhatása

Képzeljünk el, hogy egy elektronnyaláb felülről éri el a vízszintes síkban lévő mintafelületet (2. ábra). A felszínhez legközelebb eső 1-2 nanométeres rétegből az ún. Auger-elektronok szabadulnak ki.

Az Auger-elektronok úgy keletkeznek, hogy az ionizált atom nem röntgensugárzás, hanem elektron kibocsátásával adja le azt az energiát, amelyet amellyel akkor rendelkezik, amikor egy külső hőjéről elektron ugrik be egy ionizált belső héjra. Az Auger-elektron emisszió és a röntgenemisszió komplementer folyamat, azaz a kettő valószínűségének összege 1. Alacsony rendszámú elemek az Auger emisszió, magasabb rendszámú elemek a röntgenemisszió részétik előnyben. A 30-as rendszám (Zn) az, ahol az Auger-elektron és a röntgen foton emissziója ugyanolyan valószínű.

A felülethez második legközelebbi gerjesztési térfogat (2. ábra) a szekunder elektronoké. Megegyezés alapján szekunder elektronoknak tekintjük azokat a kisenergiájú elektronokat, amelyek energiája kisebb, mint 50 elektronvolt (eV). Az 50 eV-nál nagyobb energiájú elektronokat visszaszórt elektronoknak nevezünk. Jól lehet a felosztás önkényes és nemis módszer, amivel el tudnánk dönteni, hogy pl. egy 40 vagy 60 eV-os elektron a primer elektronnyalábból visszaszórás útján került a detektorba vagy a minta anyagából változott ki másodlagos elektronként, mégis hasznosnak bizonyult a felosztás. A kisenergiájú elektronok a mintafelülethez közeli helyektől jönnek, ezért szekunder elektron detektorral jobb felbontási képet készíthetünk, mint visszaszórt elektronokkal.

A nagyenergiájú elektronok intenzitása monoton növekvő rendszámfüggést mutat, követezőképpen lehetőséget ad olyan visszaszórt elektronkép készítésére, amelyből azonnal látható, hogy a fenyesebb terepen nagyobb rendszámú elemek, a sötétebb terepen kisebb rendszámú elemek helyezkednek el. Ennek a visszaszórt elektron tizemmódnak kitűnősen nagy hasznát vesszük elektron-sugáras mikroanalízis előtt, mert hozzásegít ahhoz, hogy a mintán megfellelő terepet kiválasszunk. Például a vörösterz és sárgásterz közötti átlagerendszám-különbség kisebb, mint 1, a visszaszórt elektronkép mégis erősen jelzi a két fázis közötti különbséget.

A 2. ábrán látható, hogy a visszaszórt elektronok mályebtről jönnek, mint a szekunder elektronok és még nagyobb málysebből jönnek a röntgensugárnak. Azt az  $R_x$  mályseget ameddig a röntgen-gerjesztési térfogat elér, Reed szerint a következő képlettel határozhatjuk meg:

$$R_x = 0,077 \frac{(E_0^{1,5} - E_c^{1,5})}{\rho} \quad (1)$$

ahol  $E_0$  - besugárzó elektronok energiája keV egységben kifejezve

$E_c$  - a vizsgált röntgen-vonalhoz tartozó kritikus gerjesztési energia szintén keV egységben kifejezve

$\rho$  - a vizsgált anyag sűrűsége [g/cm<sup>3</sup>]

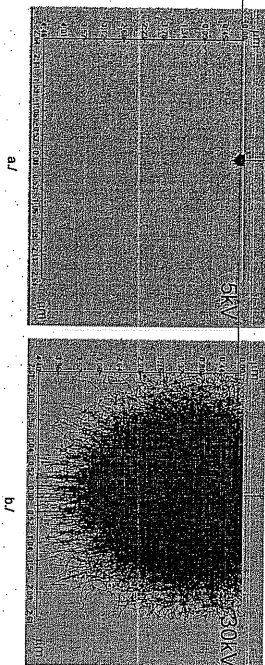
A vizsgált minta sűrűségét adottnak tekintve, a mikroszkóp gyorsító feszültségét változtathatjuk, hogy az (1) egyenletben a zárójelben lévő különbséget minimalizáljuk, de ha  $E_0$  túl közel kerül az  $E_c$ -hez, akkor nem kapunk elég nagy röntgenintenzitást. A tapasztalat szerint az  $E_0$ -nak kb. (1,5-3)-szor nagyobbnak kell lenni  $E_c$ -nél, hogy optimális gerjesztési viszonyok alakuljanak ki. Az (1) egyenlet zárójeles részének értékét még úgy is csökkenthetjük, hogy K-vonal helyett L-vonalat választunk analízisre, mert az L-héj kritikus gerjesztési energiája  $E_{cL}$  kisebb, mint a K-héj kritikus gerjesztési energiája  $E_{cK}$ , és ez az  $E_0$  nagyobb mértékű csökkentését engedi meg. Gyakorlatilag az  $R_x$  minimális értéke 0,5  $\mu$ m körül van.

A mikroszkóp gyorsító feszültségének változtatási lehetőségét a 0,2-30 kV tartományban hasznosíthatjuk a szekunder-elektron képek készítésénél is. Kis gyorsító feszültségeknél a kép információ-tartalma inkább a felületre jellemző, mint magasabb feszültségeknél.

Összefoglalva a gerjesztési térfogatról letraktát, azt mondhatjuk, hogy a pásztázó elektronmikroszkóppal szekunder-elektron üzemmódban a minta felületének közeléből (5-50 nm) nyerhetünk információkat és az elektron-sugáras mikroanalízissel kapott információ 0,5-

10 µm-es mintamélységből származik. Előnyös, hogy a gyorsító feszültség változtatásával bizonyos körülmények között változtathatjuk az információs mélységet is.

Az elektron-anyag kölcsönhatás modellezésére a Monte-Carlo-szimuláció alkalmas. A 3. ábrán egy ilyen szimuláció eredményét mutatjuk be. Az ábrától leolvasható, hogy milyen mélységből ill. milyen laterális távolságból kapunk vissza elektronokat a felület elektronokkal való bombázásának hatására.

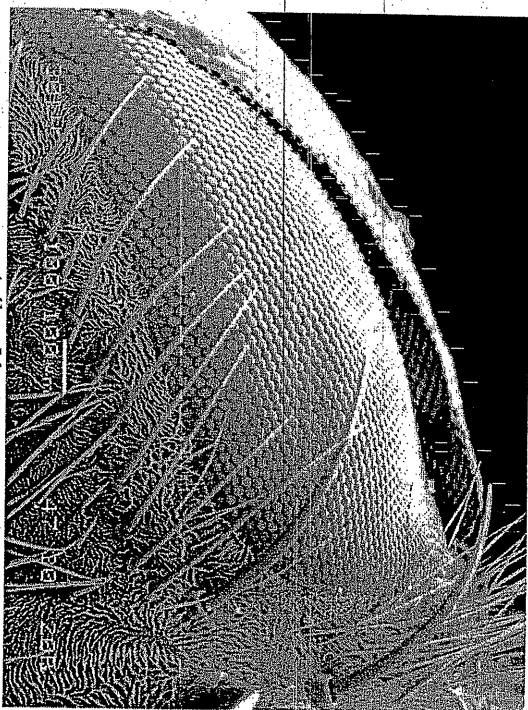


3. ábra Monte-Carlo-szimulációval előállított elektrontrajektorikák Cu mintában a) 5KV és b) 30KV gyorsítófeszültség alkalmazása esetén

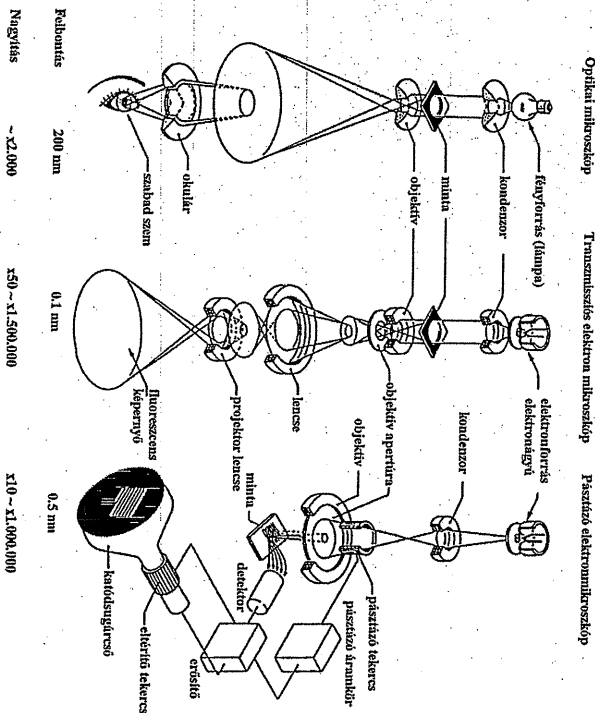
9.4 A pásztázó elektronmikroszkópia helye a korszerű tudományban

A jelenkori mikroszkópokkal azonos elven működő első pásztázó elektronmikroszkópot, amellyel tömbanyagot lehetett szekunder elektronokkal leképezni, Zworykin és munkatársai készítették 1942-ben. A kereskedelmi forgalomban az első pásztázó elektronmikroszkóp 1965-ben jelent meg. Népszerűségét elsősorban nagy mélységélességének köszönhette. Olyan plasztikus képek nyertek pásztázó elektronmikroszkóppal (4. ábra), amelyekhez hasonlókat sem fénymikroszkóppal, sem pedig transzmissziós elektronmikroszkóppal nem lehet előállítani. Kis nagyságok esetén a pásztázó elektronmikroszkóp mélységélessége elérheti a 3-4 mm-t is, szemben a fénymikroszkóp 1-10 µm-es mélységélességével. Nemcsak a mélységélesség, de a felbontóképesség tekintetében is a pásztázó elektronmikroszkóp javára billen a mérleg. Az átlagosnak mondható 5 nm-es felbontás a pásztázó elektronmikroszkóp szekunderelektron-tizemmódjában lényegesen jobb, mint a fénymikroszkóp 100-200 nm-es felbontóképessége. (Speciális tértranszmissziós katóddal működő pásztázó elektronmikroszkóp felbontóképessége még 1 nm-nél is jobb lehet.). A pásztázó elektronmikroszkóp nagy értéke abban rejlik, hogy ha kellőképpen fel van szerelve, akkor a nagy nagyságú képek előállításán kívül számos olyan fizikai mérés végezhető el benne, amelyhez elektronnyalábra van szükség.

A transzmissziós elektronmikroszkópia, bár felbontóképességével (0,2-0,3 nm) felülmúlja a pásztázó elektronmikroszkópiát, mégsem tekinthető a konkurensének, minthogy csak igen vékony minták vizsgálataira alkalmas, a tömbanyagú minták felülete pedig csak közvetve, lenyomatkészítés segítségével vizsgálható a transzmissziós elektronmikroszkópban. Fontos lehet az a körülmény is, hogy a lenyomatkészítés időigényes, és az esetek többségében ronszosításos eljárásról van szó.

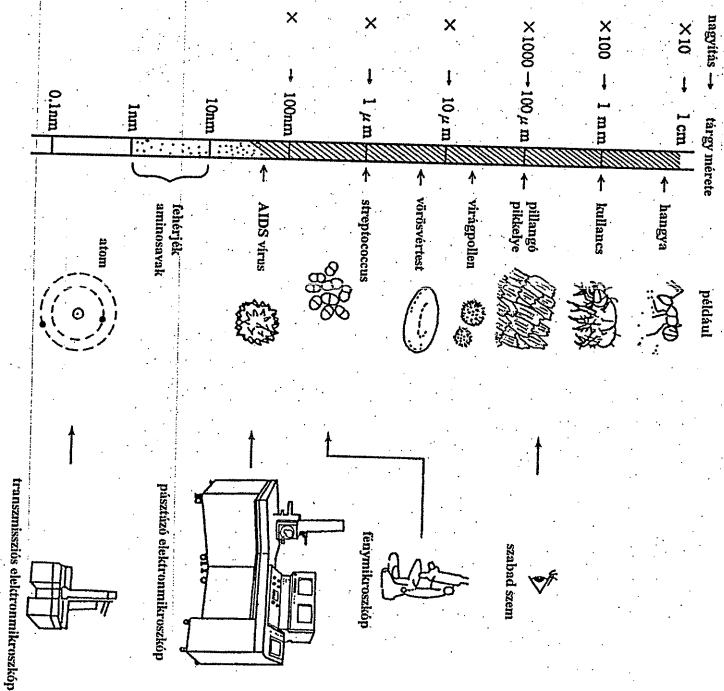


4. ábra. Légy szeme



5. ábra. Az optikai, pásztázó elektron- valamint transzmissziós elektronmikroszkópiák összehasonlítása felépítésük alapján

A leképezés szempontjából jelentős a különbség a pásztázó elektronmikroszkópia és a transzmissziós elektronmikroszkópia között. Míg a transzmissziós elektronmikroszkópiaiban a leképezés hasonló módon történik, mint a fénymikroszkópiaiban (azaz a geometriai optika törvényeinek figyelembevételével megtervezhető a sugármenet és a tárgy képe), addig a pásztázó elektronmikroszkópiaiban nem beszélhetünk geometriai optikai értelemben vett leképezésről. A pásztázó elektronmikroszkóp lencséi nem leképezésre szolgálnak, hanem csak a jól fókuszált elektronnyaláb előállítására. Különböző detektorokkal a miniatűr kapott jelek terebeli egymásutániságát alakítjuk át időbeli egymásutánisággá, és jelenítjük meg egy képernyőn. Ezért mondjuk azt, hogy a pásztázó elektronmikroszkópiaiban hiányzik a klasszikus értelemben vett leképezés. Az optikai, pásztázó elektron- valamint transzmissziós elektronmikroszkópiák összehasonlítását a 5. és 6. ábrákon mutatjuk be.

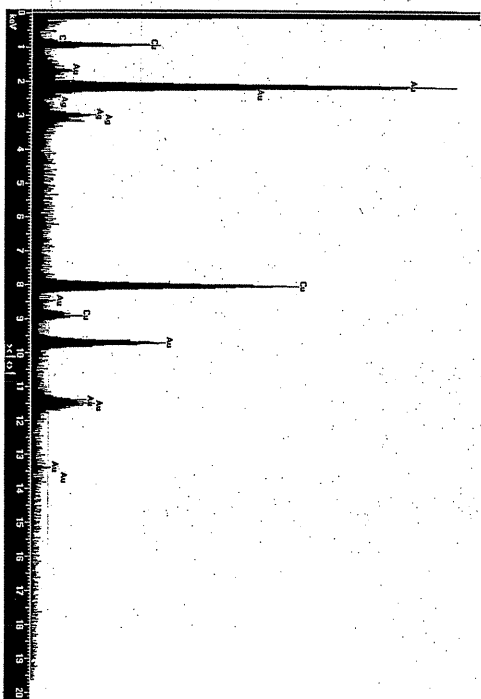


6. ábra. Az optikai, pásztázó elektron- valamint transzmissziós elektronmikroszkópiák összehasonlítása nagytípusú és felbontóképesség határa alapján

### 9.5 Az elektronsugaras mikroanalízis terminológiája és helye az analitikában

Az elektronsugaras mikroanalízis annak a röntgensugárzásnak a mérésén alapul, amelyet az analizálandó mintában elektronsugárzás gerjesztett. A gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás energiája vagy hullámhossza arra az elemre jellemző, amely kibocsátotta, intenzitása pedig a kibocsátó elem koncentrációjával arányos. A 7. ábrán egy aranygyűrűről készült spektrumot mutatunk be.

Az elektronsugaras mikroanalízis roncsolásmentességével, nagy érzékenységeivel és nagy laterális felbontóképességével hihetőennek tűnő eredményeket produkál ipari, geológiai, bűnügyi technikai és művészettörténeti alkalmazásokban egyaránt, hogy csak néhány alkalmazási területet említsünk. Gondoljunk csak arra, hogy tömbanyagú mintákon a detektálási határok a  $10^{-14}$ - $10^{-15}$  g, a laterális felbontóképesség pedig  $0,5$ - $1$   $\mu\text{m}$  tartományba esik, és e paraméterek önhordó vékonyrétegeken modern berendezésekben  $10^{-19}$ - $10^{-20}$  g illetve  $1$ - $2$  nanométerre javíthatók.



7. ábra. Aranygyűrű röntgenspektuma

Az elektronsugaras mikroanalízis azon alapszik, hogy a miniatűr éré elektronnyaláb röntgensugárzást gerjeszt. A kémiai analízis alapja Moseley törvénye, amely szerint a karakterisztikus röntgensugárzás frekvenciája ( $\nu$ ) és a sugárzást kibocsátó kémiai elem rendszáma között szoros kapcsolatot áll fenn:

$$\nu = 2,48 \cdot 10^{15} (Z-1)^2 \quad (2)$$

Mint ahogy a sugárzás energiája, frekvenciája és hullámhossza felírható

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

alakban, ahol  $h$  a Planck állandó,  $c$  - a fény sebessége, a kémiai elemazonosítás elvégezhető a röntgensugárzás hullámhosszáinak vagy energiájának mérésével. A sugárzás intenzitása a nulladik közelítésben arányos a kibocsátó elem koncentrációjával.

Bar a hullámhossz és energia mérése ekvivalens, és azonos eredményeket kell, hogy adjon- mégis a nuszaki megvalósítás két különböző előnyökkel és hátrányokkal rendelkező módszerhez vezetett: a hullámhosszdiszperzív (WDS) és energiadiszperzív (EDS) röntgenspektrométerhez.

A karakterisztikus sugárzásra kivül egy folyamatos röntgensugárzás, az ún. fékezési röntgensugárzás is keletkezik. Mivel a neve sugallja az elektronok letékeződésének eredményeként jön létre, és a detektálási határokat kedvezőtlenül befolyásolja. Kronológiailag a hullámhosszdiszperzív analízis alakult ki először. A mirából kiválthott röntgensugárzás az analízator kristályon a Bragg törvények megfelelően hullámhossz szerint szelektálódik:

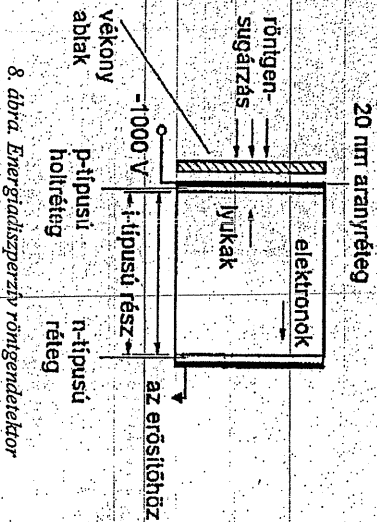
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

ahol  $n$  - egész szám, a reflexió rendje

$d$  - az analízator kristály rácstávolsága

$\theta$  - az analízator felszínétől mért beesési szög

A detektor rendszert egy proporciónális számoló. Az energiadiszperzív röntgenspektrométer detektora vagy egy lítiummal adalekelt szilícium kristály vagy egy nagy tisztaságú germanium kristály. Az 8. ábrán egy Si(Li) detektor semája látható: a lítium diffúzió egy olyan i-típusú tartományt hoz létre, amelyben sem n- sem p-típusú töltéshordozók nincsenek jelen. Ami töltés keletkezik ebben a tartományban, azt a beérkező röntgensugárzás okozza. Az egy elektron-lyuk pár létrehozásához szükséges átlagos energia ismérőben (Si-ra 3,8 eV), a röntgensugárzás energiája meghatározható a detektorban létrejött elektronos áramból. A detektort bonyolult felfeldolgozó elektronika követi.

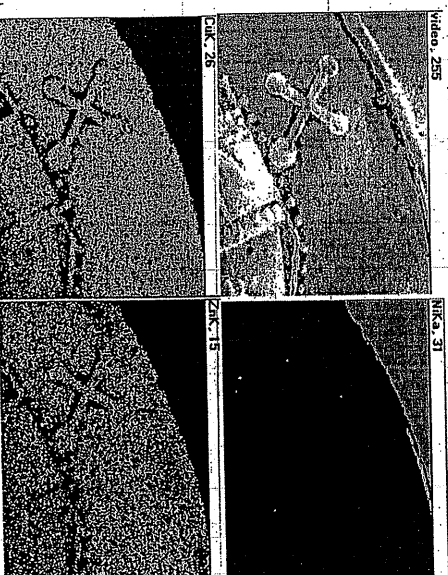


8. ábra. Energiadiszperzív röntgendetektor

Az EDS rendszer a kényelmesebb, mert a börtöl az uráng valamennyi elem röntgensugárzását, egyidejűleg mért. Ezzel szemben a WDS szekvenenciális, egyszerre csak egy elem csúcsát mért, és elemenként is legálább három mérés kell végezni, egyet a csúcsonk megfelelő hullámhosszára és kettőt a csúcs két oldalán a háttérnek megfelelő pontokon. Ha feltételezzük, hogy 8 elem van az analízálható mintában és 8 elemet is kell hozzá mérni, akkor a kétféle típusú spektrométerrel való mérés időbeli különbsége tetemes. Tovább nővel ezt az időbeli kontrasztot az, hogy EDS-sel elemenkénti eljárással is dolgozhatunk, tekintettel a mozgó alkathozék hiányára és a rendszer nagy időbeli stabilitására, WDS-sel nem dolgozhatunk elemenként. Tovább sorolva az EDS előnyeit sokkal kisebb besugárzó áramokkal képes működni, mint a WDS, mert az utóbbi analízator kristályán a mérendő röntgenforrások nagy százaléka "elvész". Az EDS esetén alkalmazható kisebb besugárzó áramok kisebb hőterhelést okoznak a mintán és így hőre érzékenyebb minták is vizsgálhatók vele.

Ha csak hátránya lenne a WDS-nek, akkor itt említésre sem került volna: egyik nagy előnye az EDS-szel szemben, hogy a detektálási határai kb. egy nagyságrenddel jobbak. További előnye a jó hullámhosszfelbontás, amelyet ha energiabontásra számolunk át, akkor 1-10 eV tartományba esik, szemben az EDS 130 eV körüli felbontásával (ez utóbbit a Mnk $\alpha$  sugárzás 5,9 keV-es vonalánál mérik megállapodás szerint). Az energiabontás a csúcsok átlapolását befolyásolja: EDS-nél egybeesik pl. a SK $\alpha$  és a MoL $\alpha$  vonala, a TK $\alpha$  és a Bal $\alpha$  vonala, a NK $\alpha$  vonala és a TL $\alpha$  vonala és még sorolhatnánk tovább. Emeljük meg még egy előnyt a WDS javára: a könnyű elemek (Z<11) analízisában sokkal jobb, mint az EDS. Ezek után talán nem meglepő, hogy a szakirodalom az EDS-t és WDS-t nem konkurens, hanem egymást kiegészítő módszertként tárgya számon.

Mindkét típusú spektrométerrel lehet egy pontban analízálni, vagy vonal mentén vagy adott területen elemeloszlást felvenni (ez utóbbit térképezésnek nevezi a szakzsargon). Egy 100 Ft-os érméről készült elemeloszlási térképet a 9. ábrán mutatunk be.



9. ábra. Szdztörtmös érme pásztázó elektronnitrószkópos képe, valamint Ni, Cu és Zn röntgenmérképei



A kvantitatív analízishez a mintának elektromosan vezetőnek, síknak és simának kell lennie. Ez a követelmény műszaki okok miatt kevésbé szigorú az EDS-re, mint a WDS-re és létezik olyan szoftver, amely kevésbé szima felületek analízisét is lehetővé teszi a csúcs/háttér arány figyelembevételével (P/B módszer a neve).

Az elektronsugaras mikroanalízis, miként számos egyéb módszer, alkalmas elemelosztások kétdimenziós megjelenítésére, ún. térképezésre. Ezi más módszerekkel is meg lehet tenni, viszont a mikroanalízis egyedülálló abban a tekintetben, hogy a mikroanalizátorok legújabb nemzedéke nagy laterális felbontású és nagy pontosságú koncentráció-térképet is képes előállítani. A hangsvíty-irtó koncentráció-térképen van, minthogy a rendelkezésre álló berendezések Magyarországon csak röntgenintenzitás-térképek előállítására alkalmasak, ami a gyakorlatban így is nagyon fontos eljárás.

#### Irodalomjegyzék:

- [1]. Pozsgai I., A pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras mikroanalízis alapjai, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 1995.
- [2]. J. I. Goldstein és mások Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (A Text for Biologists, Materials Scientists and Geologists), Plenum Press, New York, 1992
- [3]. S. J. B. Reed, Electron Microprobe Analysis, Cambridge University Press, 1993
- [4]. V. D. Scott, G. Love and S. J. B. Reed, Quantitative Electron-Probe Microanalysis, Ellis Horwood Ltd, New York, 1995

### 9. 6 Demonstrációs mérési feladatok:

#### 9. 6.1 Mikroszkópiás technikák összehasonlítása

- Optikai mikroszkóp (alsó- és felső megvilágítással), pásztázó elektronmikroszkóp és transzmissziós elektronmikroszkóp felépítésének összehasonlítása.
- Optikai mikroszkóp (alsó- és felső megvilágítással), pásztázó elektronmikroszkóp és transzmissziós elektronmikroszkóppal alkotott képek összehasonlítása.

Mintaalkészítési módszerek összehasonlítása.

#### 9. 6.2 Szemcseméret és szemcseméret meghatározása

- Kontrollált szemcseméretű töltőanyagok előállítása céljából készített minták vizsgálata.

#### 9. 6.3 Felületi morfológia vizsgálata

- Különböző módokon kezelt polietilén tereftalát karbonizálásával előállított aktív szénk felületi struktúrájának vizsgálata.
- Emberi haj morfológiai vizsgálata
- Gyógyszerhatóanyagok kristályvainak morfológiai vizsgálata
- Azbeszt szálak morfológiája

- Töltőanyagok (bazalt, montmorillonit, kukoricahéj) morfológiai vizsgálata valamint műanyagokban a tömbfázis és a töltőanyag határfelületének vizsgálata

#### 9. 6.4 Anyagi minőség vizsgálata elektronsugaras mikroanalízissel

- $K_2FeO_4$  ill.  $KMnO_4$  összehasonlítása
- $K_2FeO_4$  mintában található szennyeződések megállapítása
- Olajsztírból elővívított szemcsék anyagának meghatározása