

Microanaliză cu fascicul de electroni pentru restauratori

Partea I: microscopia electronică de baleiaj

Attila Lajos Tóth

1. Introducere

Microscopul electronic de baleiaj (SEM) și microsonda, varianta SEM elaborată pentru determinări chimice, numită și microanalizor cu fascicul electronic (EMA), sunt folosite de mai mult de jumătate de deceniu. Original au fost folosite în morfologia de suprafață și determinări calitative. La început a fost folosită în domeniul petrologiei, metalurgiei, biologiei, dar nu peste mult timp și-au găsit locul și în cadrul analizelor pe diferite obiecte de artă.

Avantajul metodei este că poate fi utilizată pentru analizarea mai multor fenomene, totodată această caracteristică îi oferă și o complexitate mărită astfel metoda necesită cunoștințe de specialitate pentru alegerea adecvată a modului de măsurare, interpretarea datelor inclusiv și în prepararea probelor de măsurat. Participarea specialiștilor în faza de măsurare și în faza de interpretare este absolut esențială.

În prima parte a lucrării este prezentat aparatul și metoda de măsurare, apoi în a doua parte avantajele practice în domeniul restaurării ale SEM-EMA, cu scopul evitării erorilor în procesul de prelevare a probelor și interpretare a rezultatelor, ca astfel metoda, pe lângă frumusețea sa, să furnizeze maximul de informație celor care apelează la ea.

2. Microanalizorul cu fascicul electronic ca sistem analitic de măsurare

Fiecare sistem analitic (AMR) este compus din elemente simple. Unitatea de măsurare (ME – analizorul propriu-zis) furnizează un semnal analitic despre probă,

pe baza căruia unitatea de interpretare (ÉE) calculează informația analitică (*Fig. 1*)

În cazul titrării, de exemplu, o soluție care conține un compus cunoscut într-o cantitate necunoscută este tratată cu ajutorul biuretei (unitate de măsurare) cu o soluție titrantă (reactiv) de concentrație bine definită. Soluția analizată, pe baza unor proprietăți ale compusului conținut, dă un semnal analitic, mai precis își schimbă culoarea. Din cantitatea reactivului folosit până la momentul schimbării de culoare se poate determina prin calcule concentrația compusului urmărit (unitate de interpretare).

În cazul analizei XRF (X-Ray Fluorescence – fluorescență de raze X) proba (care de obicei este aproximativ 1 cm³) este expusă unor radiații X de energie înaltă (reactiv). Această radiație va excita atomii probei, iar acestea vor emite ca urmare radiații X de intensitate mai mică. Radiațiile emise sunt recepționate ca semnale analitice (spectre) care apoi se supun interpretării. Poziția maximelor (numite peak-uri) spectrului obținut este caracteristică pentru felul atomilor din probă, iar înălțimea (numită intensitatea semnalului) acestora este proporțional cu concentrația. Informația analitică obținută deci din aceste spectre este de felul (adică numărul atomic) și cantitatea atomilor din proba studiată (*Tabelul 1*).

Atât în cazul tubului de raze X cât și a microanalizorului cu fascicul de electroni (*EMA, fig. 2–3.*) semnalul analitic este un fascicul de raze X emis de către proba excitată. Excitarea se produce cu ajutorul unui fascicul de electroni de înaltă energie. Electronii fascicolului emis de probă (contrar radiațiile primare X al cu care se excită proba) pot fi ușor deviate în câmp electric și magnetic,

Tabel 1. Exemple ale unor sisteme analitice de măsurare.

MR	ME	Reactiv	Probă (fel și cantitate)	Semnal analitic	Detector	ÉE	Informație analitică
Titrare	Biuretă	Soluție titrantă	Soluție analizată (cm ³)	În general schimbarea culorii	Ochiul uman	Om (+ computer)	Concentrația soluției studiate
XRF	Camera de iradiere + sursă de radiații	Raze X (numite și raze Roentgen)	Solid, lichid sau gaz (cm ³)	Peak-urile caracteristice a raze X secundare	Spectrometru de raze X	Computer + software de corecție matrice	Compoziția (calitativă și cantitativă) a probei

așadar este evident că prin focalizarea fascicului emis se pot reduce dimensiunile, respectiv volumul probelor analizate, cu mai multe ordine de mărime, de la cm³ la nm³ (microanaliza!).

Pe baza acestui principiu funcționa în anul 1948 microanalizorul Castaing (microsonda), la care cu ajutorul unui microscop optic diferite zone ale probei de analizat puteau fi iradiate și cu fascicule de raze X. Detectorul de raze X (asemănător cu analizorul XRF) selectează cuanturile de raze X emise (fotoni) pe baza lungimii de undă, adică în funcție de energie radiației (spectrofotometru), astfel se separă zgomotul de fond de peak-urile de energii caracteristice atomilor existenți în probă.

Începând din anii cincizeci rezultatele a fost prelucrate cu ajutorul calculatoarelor. Unitatea de interpretare a datelor elimina zgomotul de fond, identifica peak-urile, apoi din intensitatea vârfulor cu ajutorul unor programe de corecție calcula compoziția medie a volumului excitat (Tabelul 2).

3. Interacțiunea fascicul de electroni - proba: excitare la nivel micrometric

Prin oprirea unui fascicul de către un punct al probei, electronii de energie mare (1–50 keV) pătrund în materialul probei. Electronii de energie mare al fascicului unui microscop electronic de baleiaj trecând prin apropierea câmpului Columb al obiectivului (target) se dispersează elastic. În cazuri extreme, după dispersii repetate pot chiar părăsi proba (dispersie).

3.1. Traseul electronilor în interiorul probei

În cazul unei probe conținând atomi cu nuclee având număr mare de protoni (atomi cu număr atomic mare) și cu o rază mică a învelișului electronic ne putem aștepta la o deviere mai intensă. Între două ciocniri elastice electronii interacționează în diferite moduri neelastice cu atomii

probei, care pot fi interpretate ca și procese de frânare. Cu ajutorul computerelor dispersia poate fi modelată / Simulare Monte Carlo (DC Joy) /. În cazul probelor sensibile la electroni, măsurând penetrarea, se poate demonstra corectitudinea unei simulări computerizate. În fig. 4–7. pot fi urmărite pe suprafața unor probe de carbon și aur penetrarea perpendiculară a unui fascicul de electron (E₀= 2 și 20 keV). La analizarea unor elemente tipice ușoare (B, C, N, O) de obicei se folosește o energie primară de 2 keV, iar în cazul unor probe conținând diferiți alți atomi, intensitatea uzuală de iradiere este 20 keV.

Urmărind fig. 5–7. se vede că în cazul carbonului, element cu număr atomic mic, câmpul nucleului nu este suficient de puternic pentru ca electronii primari să sufere o dispersie în unghi mare pe prima etapă a traseului (unde încă nu s-a produs frânarea). Fenomenul de dispersie are formă de mătură și până ce electronii, în urma interacțiunilor neelastice, pierd suficientă energie pentru a suferii dispersii laterale în unghiuri mai mari în general sunt deja prea îndepărtați de suprafață pentru a fi reflectați (din 100 de electroni doar 5–10 se întorc spre analizor).

În schimb, aurul, cu număr atomic mare, este capabil să devieze electronii în unghiuri mai mari încă de la începutul traseului prin probă, astfel imaginea dispersiei devine stufoasă și din 100 de electroni, 43–47 își termină activitatea părăsind proba (fig. 4–6.).

3.2. Volum excitat

Acea parte a probei în care pătrund electroni dispersați poartă numele de volum excitat. Forma volumul excitat depinde de numărul atomic, iar dimensiunea ei de energia fascicului incident de electroni. Fig. 8 demonstrează prin măsurătorile lui Everhart și Hoff faptul că profunzimea volumului excitat se poate modifica cu două ordine de mărime în domeniul uzual de energii a fascicului incident (2–30 keV).

Tabel 2. Microscopul electronic de baleiaj și microsonda ca sisteme analitice de măsurare

MR	ME	Reactiv	Proba (denumire și cantitate)	Semnă analitic	Detector	ÉE	Informație analitică
Microscop electronic de baleiaj (SEM)	Optica electronică + cameră de probă	Fascicul de electroni și anturajul probei	Volumul analizat nm ³ , pe suprafața probei solide	Electroni secundari și reflectați etc.	Semiconductori și detector de scintilație etc.	Analog, recent monitor, analiza unor imagini	Morfologia probei, diferite faze ale suprafeței, aspecte locale etc.
Microanalizor cu fascicul de electroni (EMA) „microsondă”	Optica electronică + cameră de proba	Fascicul de electroni	Volum excitat nm ³ pe suprafața probei solide	Peak-urile caracteristice razelor X emise de volumul excitat	Spectrometru de raze X	Computer + software de corecție ZAF, P/B, ZAF etc.	Compoziția medie a volumului excitat um ³

În condiții specifice și prin diferite trucuri folosite la măsurare, această adâncime de ordinul micrometrilor poate fi parțial redusă. De exemplu, în cazul elementelor cu număr atomic mic, prin iradiere razantă se poate reduce profunzimea penetrării fascicolului incident, astfel volumul excitat se va înclina, fără însă să-i scadă volumul (Fig. 9). Soluția cea mai simplă, adică diminuarea energiei incidente a fascicolului de electroni, se poate folosi numai între anumite limite. Energia electronilor incidenti trebuie să fie întotdeauna suficient de mare pentru a cauza radiații secundare, și aceasta este corelat cu un volum excitat de dimensiuni definite.

4. SEM: alegerea microvolumului excitat

Microanalizorul cu fascicul de electroni a devenit însă popular numai din anii 1960, când a fost cuplat cu microscopul electronic de baleiajul (SEM) (Fig. 10.c.). Popularitatea aparatului a crescut și datorită structurii sale simple, domeniului său larg de mărire, clarității sale în profunzime și, nu în ultimul rând, datorită clarității și explicității imaginilor detaliate pe care le oferă (datorate în general electronilor secundari).

Spre deosebire de microscopul optic și microscopul electronic de transmisie (Fig. 10.a și 10.b) microscopul electronic de baleiajul, asemănător unui televizor, iradiază treptat fiecare punct de pe suprafața probei, apoi paralel cu radiația mobilă scanează fiecare rând, astfel producând imaginea pe un ecran (CRT).

Oprind într-un punct anume radiația mobilă și folosind radiația ca și excitare (stimul) în punctul ales, se pot efectua determinări microanalitice locale, la o mărire foarte mare, de ordinul a zecilor de mii de ori, adică SEM reprezintă microscopul de țintire a EMA.

Să nu uităm însă că un SEM bine focalizat poate produce o imagine cu rezoluție submicrometrică, iar EMA poate fi considerată o metodă de analiză a suprafeței numai în cazul unor probe cu suprafață omogenă, adică care nu au straturi suprapuse mai subțiri de 0,3–3 um, și o metodă de analiză de puncte în cazul în care volumul excitat are dimensiuni de ordinul micrometrilor și poate fi percepută ca un punct, adică în interiorul volumului excitat proba este omogenă.

Într-un sistem SEM de cercetare, stimulul poate fi separat în două părți: în excitare locală și integrală. Primul este reprezentat de fasciculul de electroni al microscopului, al cărui interacțiune cu proba – respectând restricțiile parametrilor de prelevare (poziție, unghi de incidență) – este locală, acționând numai asupra volumului excitat. Influența celorlalți factori – temperatură, câmpuri interne și externe, altele (de ex. lumină, fascicul incident ionic etc.) – care acționează integrat asupra probei ca tot unitar și sunt interpretate în totalitate ca și mediul, anturajul probei.

În *fig. 10.* pot fi urmărite diferențele și principiile de funcționare ale unui microscop electronic de transmisie și ale unuia de baleiaj.

5. Semnalele analitice și domeniile de informație

Folosirea SEM în diferite domenii poate fi explicată prin faptul ca interacțiunile dintre electron și corpul solid sunt foarte variate. În principiu, aceste interacțiuni pot fi împărțite în două grupuri, și anume: dispersii elastice sau neelastice de pe atomii probei, mai precis de pe câmpul electronilor din înveliș, respectiv de pe câmpul Coulomb la nucleelor.

Dintre interacțiunile posibile în domeniul de energie utilizat de SEM, dintre cele patru interacțiuni posibile doar două au o importanță semnificativă: dispersia elastică pe nucleu și dispersia neelastică pe electronii învelișului.

Dispersia elastică determină volumul excitat și imaginea reflectată, în timp ce din dispersia neelastică pe electronii învelișului rezultă majoritatea semnalelor analitice, dintre care electronii secundari și emisiile de raze X, care au un rol determinant în cazul microanalizei cu fascicul de electroni.

5.1. Dispersie elastică

Pentru descrierea dispersiei elastice s-au născut mai multe teorii. *Fig. 10a* prezintă devierea unui electron mobil în cazul unei sarcini în prezența câmpului electric (dispersie Rutherford). În cazul în care un electron e accelerat la un potențial U , sosește de la o distanță d în apropierea nucleului cu o sarcina $q = Ze$, unghiul deviației este următorul:

$$\Theta \sim q / (d \cdot U) = (Z \cdot e) / (d \cdot U)$$

Dispersie Rutherford face abstracție de efectul de umbră al învelișului electronic; *modelul Wentzel* descrie același efect cu o relație exponențială, iar descrierea *Mott* ia în calcul și interacțiunile spin-orbită. Din cauză că modelul Mott ne dă rezultatul cu ajutorul unor tabele, și nu cu o formula exactă, în general în programele de simulare folosim *dispersie Rutherford*.

5.2. Evenimente neelastice

Din procesele de dispersie neelastice ce au loc între electronii fascicolului și electronii atomilor din probă poate rezulta excitarea individuală sau colectivă a celor din urmă. Energia transferată pe parcursul procesului se transformă în energie termică sau este emisă sub formă de radiații, rezultând semnale cu informații utile pentru cercetători. Dacă emisia se poate caracteriza cu o energie a semnalului emis (electron-Augner, fotoni Roentgen și luminoși) prin caracterizarea spectrală a acestora sa realizează microanaliza. Prin analiza energiei fascicolului de electroni transmiși pot fi cercetate și relațiile energetice ale excitărilor care nu emit radiații (cum ar fi excitarea plasmei).

Fig. 11 vizualizează distribuția electronică schematică a efectului rezultat din probă datorită interacțiunilor

elastice și neelastice. Peak-urile elastice (ERE) sunt urmate de electroni low-loss (LLE) cu pierderi minime de energie, apoi pot fi urmărite pierderile din cauza dispersiei plasmei. Odată cu scăderea energiei, probabilitatea ca electronii dispersați să părăsească proba este din ce în ce mai mică. Astfel, până la aprox. 2 keV se observă o scădere a energiei radiației emise, în spectru devenind dominante peak-urile Auger rezultate din ionizarea straturilor interioare a învelișului electronic, apoi, sub 50 eV predomină semnalele date de electronii secundari rezultați din ionizarea straturilor de valență.

5.3. Domeniul de informație

Diferitele radiații emise (semnale analitice) pot ajunge la detector din diverse profunzimi ale volumului excitat. Astfel, imaginile aceleiași probe rezultate din electronii secundari, respectiv din cei reflectați vor avea rezoluții diferite în adâncime. Analiza cu raze X poate detecta în întregime semnalele provenite din volumul excitat, astfel primim informații din acele zone ale probei unde electronii primari nu au posibilitatea să ajungă (*fig. 12.*).

Din cauză că extinderile laterale ale domeniului de informație diferă, chiar și în cazul unor radiații primare cu același diametru și energie se obțin imagini diferite la mărimi diferite. Electronii secundari sunt emiși dintr-un domeniu comparabil cu diametrul radiației (10 nm), până ce electronii retrodifuzati sunt emiși dintr-o zonă mai adâncă (100–300 nm), lărgită de dispersia de electron transversală. Din acest motiv cu electroni secundari se poate obține o mărire de max. 1.000.000x, cu electroni retrodifuzati de 100.000x și cu radiație de raze X de 10.000x.

6. Modalitățile cele mai frecvente de creare a imaginii SEM

6.1. Rezoluție, mărire

Articolul actual nu se ocupă cu amănuntele tehnice ale microscopului electronic de baleiaj (SEM). Începând din anii 1970 aparatele accesibile în comerț produc un fascicul de raze X cu un diametru mai fin decât volumul informativ, care corespunde pe deplin pentru analiza suprafeței sau alegerea și excitarea micro-obiectivului, cele două subiecte tratate de acest articol. Însă și cele mai moderne microscopice electronice se pune problema raportului între fluxul și diametrul fasciculului. Un flux de electroni mai intens nu poate fi focalizat de optica electronică numai într-un punct cu diametru mai mare. Relația dintre d_0 (diametrul minim al fasciculului) și I_0 (intensitatea radiației) în cazul unui SEM tradițional (*fig. 13.*).

Se poate remarca faptul că peste $I_0=10$ nm d_0 diametrul radiației este aproape 1 μ m, care poate fi comparat cu domeniul de informație a radiațiilor de raze X. Tentația este mare pentru folosirea unui curent mai intens, astfel reducând timpul de măsurare și zgomotul de fond al imaginii, dar din *fig. 13.* reiese că acesta „nu este pe gratis”.

Curentul poate fi mărit peste 1–2 nA dacă ne mulțumim cu o mărire mai mică și dacă proba este rezistentă la radiații.

O etapă importantă este răspândirea imaginilor digitale, mai exact când raza este mișcată de computer, iar imaginea nu este văzută și filmată prin tub catodic, ci sunt colectate în memoria unui calculator, care pot fi memorate, vizualizate, trimise și prelucrate.

În loc de scanare continuă aparatul parcurge imaginile din punct în punct. Se poate stabili cât timp să măsoare într-un anumit punct sau să aștepte până la pornirea următoarei măsurări, mai exact procesul de înregistrare poate fi optimizat.

6.2. Relația dintre semnal și zgomot

Pentru obținerea unei imagini de scanare cu microscop electronic de baleiaj trebuie îndeplinite mai multe criterii. În primul rând trebuie găsit semnalul analitic, care în funcție de proprietatea analizată se schimbă (contrast). Dacă problema este suprafața morfologică a probei, semnalul potrivit este imaginea electronului secundar, care se schimbă în funcție de unghiul de incidență al radiației. În *fig. 14 a-b.* este prezentată imaginea electronului secundar.

Fig. 14. a s-a efectuat cu un curent redus și cu scanare „rapidă”. Acest proces poate fi convenabil în alegerea obiectului, însă preferabil pentru înregistrare se alege varianta *14. b* imaginea fără zgomot. Cum putem obține o astfel de imagine?

Calitatea imaginii este determinată de acel punct care conține valoarea cea mai redusă al numărului cuantic din lanțul de semnale. În *fig. 15.* apare o imagine secundară de electroni (SEI), semnal-lanț, din care reiese că numărul electronilor care părăsesc proba sunt responsabili pentru nivelul de zgomot (detectorul și electronica amplifică zgomotul împreună cu semnalul). Într-un punct de imagine la o primă aproximare prezența fluctuației aleatorii este proporțională cu rădăcina numărului și agentului de semnal.

Parametrii care pot fi schimbați pe lângă detector sunt intensitatea electronilor primari și timpul de prelevare în pixeli. În *fig. 14. b.* a fost îndeajuns mărirea înzecită a timpului de măsurare. Acesta la o imagine de electron secundar nu este mai mult decât un minut/imagine. Problema apare dacă debitul semnalului analitic (la curentul de radiație) este scăzut (exp. luminiscenta catodică), dacă detectorul numai parțial poate să transforme semnalul în semnal electric (detector cu raze X), și dacă dorim să efectuăm o imagine cu o rezoluție mare pe probă sensibilă la radiație, adică nu avem posibilitatea de a crește curentul. În cazul în care dorim să obținem o imagine de o calitate bună, cu zgomot redus și condițiile menționate sunt îndeplinite, putem obține un timp de prelevare între 30–60 min.

6.3. Electronii secundari

Electroni, care provin din procesul de ionizare al învelișului atomilor target, cu o energie redusă ($E < 50$ eV) (*Fig. 11*)

Detectare: detector Everhart-Thornely (EHT) (Fig. 14), channeltron

Tipuri de contraste:

- relief (marginii și particule mici)
- calitatea materialului
- număr atomic
- grosimea învelișului
- câmp local electric, încărcare, contrast de potențial
- câmp local magnetic

În cazul în care electronii primari se ciocnesc neelastic cu electronii legați slab de banda conducător a probei, se produc electroni secundari.

Energia transferată este relativ mică, 1–5 eV, adică energia electronilor secundari este $E_{SE} < 50$ eV. Din această cauză într-o probă de 5 nm grosime acesta este absorbită, deci volumul informativ este determinat de stratul superior al materialului și de mediul direct al radiației.

Imaginea electronului secundar (SEI) pentru vizualizarea micro- și nanomorfologiei cu microscop electronic de baleiaj este o metoda veche, dar cel mai des folosită. Dintre nenumăratele metode de contrast, cu o simplă poleială rămâne doar contrastul de relief, această metodă este folosită încă din anii 50, pentru obținerea unor imagini de relief cu un detector Everhart-Thornely (EHT).

În *fig. 16*, detectorul cu o tensiune de + 200V adună electronii secundari porniți în diferite direcții SE (2) generați prin radiația primară PE (1) a probei, apoi cu o tensiune de +12 kV sunt accelerați la un scintilator. Efectele de lumina provocate sunt conduse de o bară de conductor de fotoni pe un fotocatod cu (4) fotomultiplicator, de la ieșirea acestuia avem semnal (5) pentru generarea imaginii.

Aplicarea cea mai frecventă a imaginii electronului secundar (SEI) este efectuarea unor imagini morfologice „de relief” cu o mărire mare. Volumul excitat este capabil să părăsească zona de contact, de aceea marginile, scările și obiectele mici apar luminoase. *Fig. 17* prezintă intersectarea obiectivelor caracteristice (sfera, scara plan) cu SE prin radiația de electroni. (imaginile caracteristice pentru sfera mare și mică sunt prezentate în *fig. 14. b.*)

6.4. Electronii reflectați (BEI)

Electronii Rutherford-reflectate pe nucleul probei, cu energie mare ($E = E_0$) părăsesc proba

Detectare: EHT, pereche de diode, scintilator

Tipuri de contrast:

- relief (TOPO)
- număr atomic (COMPO)
- orientare de cristal
- câmp local magnetic

În capitolul 2 s-a prezentat determinarea volumului excitat prin dispersie elastică Coulomb. Simularea Monte Carlo ne dă rezultanta mai multor reflexii elastice, mai precis procentul electronilor care pot părăsi proba, adică se pot întoarce în vid. *Fig. 6* coeficientul de dispersie:

$$\eta = N_{\text{dispersie}} / N_{\text{primar}} = 0.47$$

Comparând *fig. 4–9*, rezultă caracteristicile electronului reflectat. La unghiul de incidență de 90° *fig. 4–7*, din materialul cu număr atomic mare se reflectă mai mult față de radiația primară, iar în cazul celui oblic (*fig. 9*) pot fi observate reflexii cu o mărire de intensitate majoră „tip bilă de biliard”. Detectarea electronilor reflectați poate fi făcută cu scintilator (în cazul cel mai simplu cu un detector EHT), sau cu ajutorul unor diode semiconductoare. În primul caz în detector se produce un efect de lumină BE de energie mare (ca și în tubul cinescop) care poate fi transformat cu ajutorul unui multiplicator de fotoelectroni în semnal electric. În al doilea caz electronul reflectat în startul golit al detectorului cu semiconductor formează niște perechi electron-gaură, producând semnal luminos pe contactele diodei (asemănător ca în cazul fotocelulei). Metoda BEI nu are atâtea mecanisme de contrast ca și SEI, dar din fericire contrastul de relief și cel de număr atomic este mult mai important și este ușor de detectat, față de celelalte efecte „exotice”.

Electronii reflectați (BEI) sunt capabili să prezinte atât relieful cât și media numărului molecular. Dacă dorim să prezentăm relieful (BEI-TOPO) detectorii sunt aranjați asimetric, astfel acele părți vor fi luminoase în imagine, care reflectă electronii în direcția detectorului (*fig. 18*). În cazul în care dorim să evidențiem diferența mediei numărului molecular (BEI-COMPO), electronii reflectați sunt detectați simetric, astfel în imagine părțile cu număr molecular mare vor fi luminoase (*fig. 19*).

Aici trebuie menționat faptul că capacitatea detectorilor cu semiconductori este proporțională cu suprafața, astfel detectorul BEI (cu excepția unor tipuri scumpe) este destul de leneș, în cazul unei scanări rapide imaginea devine neclară.

Fig. 20 a-b se poate observa sfere de Sn în regim BEI-TOPO. În *fig. 20. a.* imaginea a fost făcută cu viteza unei prelevări SEI, care după cum se vede este mult prea rapidă pentru un detector BEI. Imaginea este ștersă în direcția scanării, detectorul nu are timp suficient pentru prelevarea valorilor noi. Dacă se introduce înaintea tuturor punctelor de imagine o staționare de 100 us, situația se ameliorează (*fig. 20. b.*)

6.5. Compararea imaginilor (SEI / BEI-COMPO / XRI)

Deoarece analiza cu raze X este un proces care necesită timp, din acest motiv este indicată căutarea unui mecanism de semnal și contrast cu scanare de microscop electronic de baleiaj care diferențiază într-un mod simplu, sigur diferențele faze ale unei probe neomogene, stratificate, pregătite pentru microanaliză. Două semnale de electron, trei metode de detectare și numeroase mecanisme de contrast poate induce confuzie în cei interesați. În cazul probelor cu caracteristici de conductor electric există o interpretare asemănătoare a imaginilor SEI și BEI-TOPO.

În ambele cazuri (și aceasta este valabilă și pentru restul imaginilor) perspectiva imaginii este ca și cum proba ar fi vizualizată în sensul radiației, din sus. Imaginile de

relief SEI sunt asemănătoare unor imagini cu expunere difuză (fig. 14. b.). În cazul imaginilor BEI-TOPO avem senzația că în locul detectorului se află o lampă spot, producând astfel umbre ascuțite. Pentru evidențierea unor pante line se folosește BEI-TOPO, iar pentru mici detalii este mai potrivit metoda SEI (fig. 20.).

Se analizează o probă, care dintre imaginile de electron pot fi folosite în locul analizei cu raze X. În fig. 21–24. este prezentată secțiunea transversală a unor straturi cu ajutorul celor două tehnici BEI, pe imagine de electron secundar și imaginea cu raze X (XRI) evidențiind distribuția celor 6 componente. Să verificăm care imagine electronică conține toate straturile măsurate cu ajutorul XRI.

Se poate remarca faptul că imaginea BEI-TOPO din cauza semnalelor de relief și de șlefuire, iar imaginea SEI din cauza contrastului slab de material, sunt nepotrivite ca și metode de pregătire pentru microanaliză (mai mult de atât unele starturile sunt invizibile sau parțial vizibile). Metoda BEI-COMPO însă ne arată structura din punct în punct, astfel fiind ideal pentru pregătirea pentru microanaliză.

Tehnica SEI are o rezoluție mult mai bună, însă aceasta este strâns legată de părțile apropiate de suprafață. Însă rezoluția BEI-COMPO este un pic mai bună decât localitatea analizei cu raze X, totodată informația furnizată este mai aproape de informația furnizată cu raze X (fig. 12.), deci împreună cu analiza de raze X se poate folosi la analizele suprafețelor

7. Radiația de raze X (XRI)

Se produce pe target în urma ionizării pe învelișul electronic interior.

Detectare spectrală: EDS, WDS

Informație: peak-urile în urma analizei în puncte

Energie: analiza cantitativă

Intensitate: analiza cantitativă

7.1. Producerea radiației de raze X

Radiația primară de electroni a microscopului electronic (SEM) ionizează atomii probei, pe lângă electronii învelișului exterior (M, N...) și pe cei interiori (K, L, M). Rezultatul procesului este un atom excitat într-o stare instabilă, care tinde să se întoarcă în starea inițială, astfel un electron din învelișul exterior, mai puțin ocupat, trece pe un loc liber situat pe un înveliș interior. Diferența de energie este recompensată prin formarea unui electron Auger, mai precis se produce o radiație de raze X (foton). Nivelul energetic al învelișului, și totodată energia radiației sunt bine determinate, mai precis sunt specifice de aici provenind denumirea de radiație de raze X „caracteristică”. Pe Fig. 25 tranziția de electroni și denumirea tradițională a radiațiilor în cazul atomului de Ca.

Fondatorul analizei și spectroscopiei de raze X este H. G. J. Moseley, care a descoperit în anul 1912 relația dintre lungimea de undă a radiației caracteristice de raze X și numărul atomic (fig. 26.).

Energia radiației caracteristice de raze X depinde de numărul atomic, iar intensitatea peak-ului de cantitatea atomilor (linii mai groase și mai subțiri în tabelul Moseley).

Sarcina noastră este măsurarea spectrală, unde în funcție de energia radiației de raze X putem măsura intensitatea acesteia, astfel determinând elementele unei probei necunoscute (analiza calitativă), și concentrația lor (analiza cantitativă) în domeniul informatic al radiației de raze X cub micrometrică (microanaliză).

7.2. Măsurarea și detectarea radiației de raze X

Rezoluția spectrală a radiației de raze X poate fi executată folosind natura de undă a acestora, pe analizoare de cristale cu difracție, cu spectrometru dispersiv de lungime de undă (WDS) (fig. 27.), prin colectarea perechilor gaură-electron de pe urma absorbției de fotoni sau prin măsurarea căldurii degajate cu spectrometru de energie dispersivă (EDS) (fig. 28.).

Măsurarea cu WDS este veche (1948), deoarece doar în anii 60 a devenit posibilă determinarea energetică a fotonilor.

Ecuția fundamentală a difracției este legea Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

Ecuția este similară ca la măsurare de difracție a razelor X, diferența este că nu se folosește o lungime de undă cunoscută pentru determinarea structurii cristaline a unui cristal necunoscut, ci cu ajutorul unui analizor de cristal măsurăm energia și intensitatea radiației. Pe baza unghiului se pot determina energia fotonilor, care apoi sunt detectați de un contor proporțional și sunt măsurați de un numărător. Maximele (peak-urile) caracteristice a fiecărui element se pot măsura împreună cu repoziționarea cristalului 2 valori-background (fundal)- se poate observa că timpul necesar la analiza unei probe multicomponente chiar și prin mișcarea spectrometrului cu ajutorul calculatorului se prelungește.

Spectrometrul de energie dispersivă nu conține părți mobile și poate detecta simultan maximele (peak-urile) caracteristice ale elementelor. Cvatumul de energie a razelor X se absoarbe, într-un strat multiplicat artificial cu drift de Li a unei diode Si p-i-n răcită din cauza stabilității și a suprimării zgomotului, în timp ce se generează gaură-electroni perechi.

Deoarece în Si ca să generăm o pereche purtători de sarcină este nevoie de o energie 3,8 eV, impulsul de sarcină generat de cvantumul de raze X este proporțional cu mărimea energiei de radiația caracteristică. Electronica auxiliară (amplificatori, analizor cu mai multe canale (MCA) ne ajută la vizualizarea distribuției de energie.

8. Concluzie

Cele două tipuri de detectare se completează reciproc: EDS pe baza unor informații și pregătiri minimale ne

ajută la determinarea compoziției, este o metoda simplă și ieftină, iar WDS este proeminent în cazul limitei de detectare și selectivitate.

În *fig. 29*. apare un spectru de raze X, în cazul unei probe de PbS măsurată cu metoda energiei dispersive (albastru) și lungimi de undă dispersive (roșu). În spectrul EDS prezența sulfurului se poate vedea numai prin deconvoluție, în timp ce în spectrul WDS cele două peak-uri (vârfuri) sunt bine separate.

EDS este o metodă rapidă, dovada fiind *fig. 30*., unde se poate urmări înregistrarea simultană a 10 elemente.

Detectarea, prelucrarea semnalelor și a datelor (metode de corecție), prelevarea probei, pregătirea probei de măsurare și interpretarea datelor de măsurat pot fi găsite în completarea articolului prezent.

Lajos Attila Tóth PhD, CSc

fizician

Academia de Științe ale Ungariei

Institutul de Cercetare în Fizică și Știința Materialelor al Academiei Maghiare

1121 Budapesta

Konkoly-Thege u 29-33.

Tel: +36-1-392-2691

Mobil: +36-30-984-3763

E-mail: tothal@mfa.kfki.hu

Traducere: Beatrix Magó

ILUSTRĂȚII

Fig. 1. Părțile componente ale unui sistem analitic de măsurare

Fig. 2. Secțiunea transversală a unui tub modern de raze X

Fig. 3. Schița microanalizorului cu fascicul de electroni

Fig. 4. Target de aur $E_0 = 2$ keV: dispersie de 43%

Fig. 5. Target de carbon $E_0 = 2$ keV: dispersie de 10%

Fig. 6. Target de aur $E_0 = 20$ keV: dispersie de 47%

Fig. 7. Target de carbon $E_0 = 20$ keV: dispersie de 5%

Fig. 8. Relația dintre profunzimea R a volumului excitat și energia E_0 fascicului primar

Fig. 9. Target de carbon, $E_0 = 20$ keV, înclinat la 80 de grade: dispersie elastică 46%

Fig. 10a Devierea unui electron în mișcare sub acțiunea unui câmp electric cu încărcătură punctiformă pozitivă (dispersie Rutherford)

Fig. 11. Distribuția energiei electronilor emiși

Fig. 12. Domeniile de informare ale semnalelor emise din diferite profunzimi ale volumului excitat

Fig. 13. Intensitatea fluxului în funcție de diametrul radiației la energii între 2,5 și 20 keV în cazul unui SEM tradițional cu catod de W și La/6

Fig. 14. Imaginea SEI la mărirea timpului de colectare cu 10x în cazul unei plăci de Al care conține sfere mici de Sn.

Fig. 15. Traseul semnalului electronilor secundare (SEI) prin unele componente ale detectorului Everhart-Thornley (EHT)

Fig. 16. Detectorul Everhart-Thornley (EHT)

Fig. 17.

Fig. 18. Detectare BEI-TOPO cu ajutorul unui scintilator asimetric

Fig. 19. Detectare BEI-COMPO cu ajutorul unui detector cu semiconductor simetric

Fig. 20 a-b. Imagine cu detectorul lent BEI-TOPO cu o staționare de 0 us și 100 us. Detectorul este în partea superioară a imaginii (efectul de umbră).

Fig. 21. BEI-TOPO efectul perturbator al reliefului amănunțit și al urmelor de șlefuire

Fig. 22. BEI-COMPO: contrast de număr atomic

Fig. 23. SEI: efectul perturbator al detaliilor morfologice (marginii, particule) și sarcina perturbatoare, lipsa stratului din partea dreaptă.

Fig. 24. XEI: harta de elemente superponată.

Fig. 25. Liniile roentgen a atomului Ca

Fig. 26. Experimentul și ecuația Moseley

Fig. 27. Schema spectrometrului cu dispersie după lungimea de undă (WDS)

Fig. 28. Schema spectrometrului cu dispersie după energia radiațiilor (EDS)

Fig. 29. Spectru EDS (albastru) și WDS (roșu) al sulfurii de plumb

Fig. 30. Spectrul EDS a setului de elemente din stratul de vopsea și din suprafața metalizată.