

Elektronsugaras mikroanalízis restaurátoroknak.

III rész: Mintaelőkészítés, mintavétel

Mennyire hihetünk eredményeinknek, és mit tegyünk, hogy hihessünk nekik?

Tóth Attila Lajos

1. Bevezetés

Jelen cikksorozat első két részében megismertük, hogy a különböző kölcsönhatások milyen eredményre vezetnek, ha 10keV nagyságrendű energiára gyorsított elektronokkal bombázzuk a mintánkat, vagy annak egy részét. Láttuk, hogyan egészíti ki egy energiadiszperzív röntgenspektrométer (EDS) a pásztázó elektronmikroszkópot (SEM) elektronsugaras mikroanalízátorrá (EMA), majd nyomon követtük egy analízis lépéseit.

Most azt vizsgáljuk meg, mennyiben jellemzi a mikroszkóp köbmikrométeres mintája a vizsgált tárgyat, hogyan érhetjük el, hogy jellemezze, és ha jellemzi, hogyan tehetjük ezt – megfelelő dokumentációval – hihetővé.

2. Mintavétel

A jól dokumentált mintavétel (minimum) három részre tagolódik:

- a vizsgálandó mintadarab (tipikusan 1 cm nagyságú) kivétele a behozott anyagból, valamint
- az analizálandó terület (tipikusan 1–10 um nagyságú) kijelölése a mintafelületen,
- az analízis mélységének beállítása (0,1–5 um között).

Az előbbi szemrevételezés, esetleg optikai mikroszkópia (OM) vagy valamilyen hagyományos analitikai módszer, a másodikat a SEM képalkotása (szekunder elektronkép (SEI) vagy visszaszórt elektronkép (BEI) üzemmódban), a harmadikat a gerjesztés, vagy keresztmetszet-készítés segíti.

Ha valamilyen inhomogenitást vizsgálunk (pl. zárványt, kiválást, lerakódást), azt lokalizálni kell, mint tűt a szénakazalban, lehetőleg több példányban, hogy megbízható, reprodukálható eredményt kapjunk.

Ha viszont a cél anyagminősítés, épp ellenkezőleg, véletlenszerű mintavétellel és (numerikus vagy fizikai) átlagolással kell biztosítanunk, hogy eredményünk valóban a teljes anyagra legyen jellemző, nem pedig annak valamely köbmikronos zárványára.

3. Mintaelőkészítés

Átmenetet képez a mintaelőkészítéshez a vizsgált felület kiválasztása, vagy nagyobb minták esetén kialakítása (darabolással). Ehhez tudnunk kell, hogy a hullámhosszdiszperzív (WD) és a rigorózus energiadiszperzív (ED) analízishez az analizálandó minta felületének

- síknak,
- simának és
- elektromosan vezetőnek kell lennie.

A minta síkjának pontosan a spektrométerek – optikai mikroszkóp által kijelölt – fókuszsíkja kell esnie, merőlegesen az elektronsugárra. Az ideális minta ezért, ha lehetséges egy második, a polírozott vizsgálandó síkkal szigorúan párhuzamos, csiszolt síkfelülettel rendelkezzen, amivel a mintatartó állítható magasságú lapjára ragaszthatjuk. A ragasztáshoz vezető grafitfestéket használunk, ezzel elkerülve az ezüstpaszta esetleges spektrális műtermékeit. Szabálytalan hátoldalú mintát grafitgyurmával pozícionálhatunk, ami ezerszeres nagyításig stabil rögzítést ad. Ha azonban a vizsgálandó anyagréz csak nagyobb nagyításnál látható, a gyurmát, annak plasztikus alakváltozása miatt nem tanácsos használni.

Vékony fóliák, szálak beöntésénél üveg helyett szilikongumit használhatunk, melyet behasítva, és a hasítékba fogva a szálát megakadályozhatjuk annak eldőlését vagy elúszását a beöntés folyamán.

Kötés után végezzük a csiszolást és polírozást, ez utóbbihoz gyémántpasztát vagy különböző oxidok vizes szuszpenzióját alkalmazzuk. Az hogy milyen anyagokat használunk, attól függ, hogy milyen analizálandó elemeink vannak. Célszerű ugyanis elkerülni a csiszoló- és polírozó anyagok elemeinek egybeesését az analizálandó elemekkel, hiszen a csiszoló (pl. szilícium-karbid, SiC) és polírozószer (pl. alumínium-oxid, Al₂O₃) maradványai repedésekben vagy pórusokban összegyűlve műtermékeket hozhatnak létre. A polírozást kezdhetjük 1–3 um-es szemcseméretű polírozóanyaggal, az utolsó fázisban pedig használunk 0,05–0,1 um szemcseméretű anyagot. Az egyenletes – tükörsima – felszín létrehozásához polírozó berendezést használunk, amelyben a minta forgó mozgást végez.

Amennyiben részben, vagy egészben elektromosan szigetelő mintafelülettel van dolgunk (pl. beöntő műgyanta), a felületet vékony, mintegy 20 nm vastag szénréteggel bepárolgatjuk. Grafitfestékekkel gondoskodunk az immár vezető felület földeléséről, lehetőleg még a párolgatás előtt. Szén analízise esetén valamely kis rendszámú fémeket például alumíniumot vagy titánt használhatunk, természetesen elkerülve a minta anyagával való egyezést.

4. Mintavétel

Vegyük például egy hímzőfonal (pl. selymfonalra, ún. bélfonalra font fémszalag) fém részének analízisét. Először kiválasztjuk a tárgyon a vizsgálandó részt, majd mintát veszünk belőle (1. ábra). Ezután vezető fóliára preparáljuk a fémszalagot úgy, hogy külső és belső oldala egyaránt hozzáférhető legyen az elektronsugár számára.

Ezt a lépést szemrevételezés, esetleg optikai mikroszkópia vagy valamilyen hagyományos analitikai módszer segítheti, de mindenképpen fotózzuk és jegyzőkönyvezzük a lépéseket.

Feltétlenül szükséges makro- és optikai mikroszkópos fényképek készítése (2. ábra), hiszen a színek sajnos hiányozni fognak a SEM képeiről, sőt az esetlegesen párolgatott szénréteg is elfedi e színeket!

5. Mérés

Első lépésként, lehetőleg, visszaszórt elektronképet (BEI COMPO) készítünk a mintafelületről, majd a képen kijelöljük a területeket, amelyek átlagos összetételére kíváncsiak vagyunk (3. ábra).

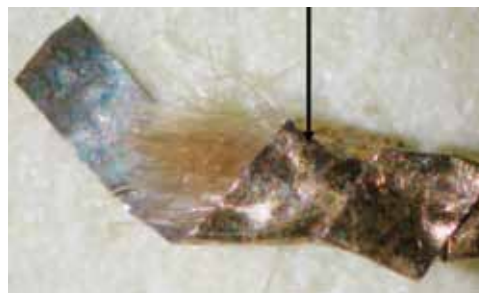
Itt kell megemlíteni, hogy a terület kijelölése rigorózus kvantitatív analízis esetében legfeljebb az esetleges felületi egyenetlenségek, vagy szennyeződések hatásának minimalizálására használható. Amennyiben a felület különböző összetételű fázisok elegye, a területen mért eredmény csak félkvantitatívnak tekinthető. A korrekciós eljárások ugyanis nem lineáris összefüggést teremtenek a mért röntgenintenzitások és a koncentrációk között, tehát a (területi) átlagintenzitások korrekciója nem egyenlő a fázisonként mért intenzitásokból számított koncentrációk átlagával. Ennek ellenére, egyszerűsége miatt, gyakran használjuk a „területi átlagot”, de nem árt, ha tisztában vagyunk közelítő (bár jól közelítő) voltával.

Esetünkben a fémszalag aranyozott ezüst, mely oldalirányban (x,y) homogénnek mondható, z irányban viszont réteges szerkezetű, mégpedig a gerjesztett tartomány méretével összemérhető vastagságban (4. ábra).

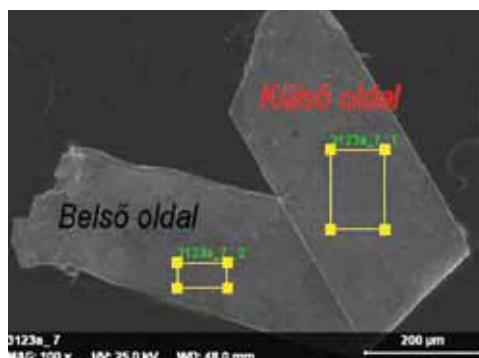
Ebben az esetben ellenőriznünk kell az analízis mélységi viszonyait. Erre úgy következtethetünk, ha meghatározzuk a gerjesztett térfogat oldalirányú és mélységi kiterjedését Monte Carlo szimulációval (5. ábra). Ilyenkor a számítógép a minta anyagába behatoló elektronok pályáját számítja ki véletlenszám-generátor felhasználásával (innen a név). (A 5. ábrát eredményező program – alkotója, David C. Joy, jóvoltából – meg-



1. ábra. Dokumentáció: mintavétel jelölése (illusztráció).



2. ábra. Dokumentáció: vizsgálati hely jelölése.



3. ábra. Dokumentáció: analízálandó területek jelölése (illusztráció).

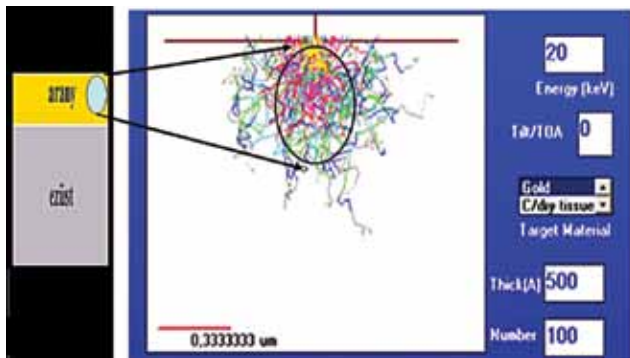


4. ábra. Egy oldalon aranyozott ezüst fémszalag tipikus méretei.

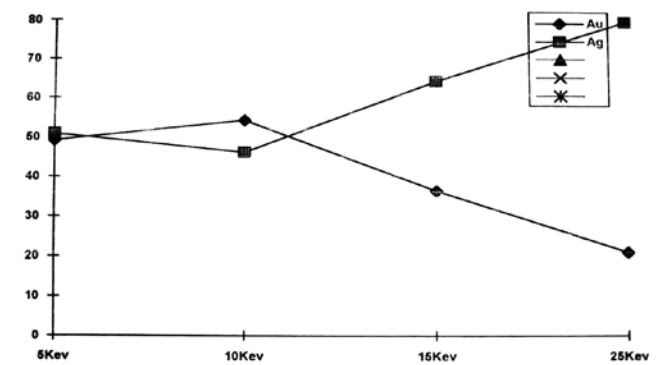
található a <http://web.utk.edu/~srcutk/htm/simulati.htm> web-helyen.)

Ilyenkor – ha nem optimalizáljuk a gerjesztés mélységét – az EDS rendszerek részét képező programok alap esetben a gerjesztett térfogat által metszett rétegek vegyes összetételét adják. A felületi réteg összetételének meghatározására három út áll előttünk:

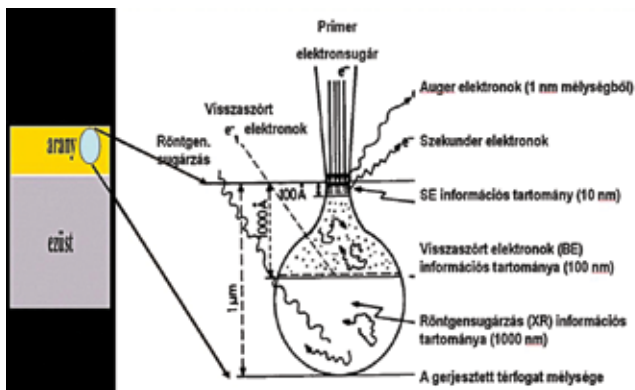
- az elektronsugár energiájának csökkentésével a gerjesztett térfogat mélységének lecsökkentése annyira, hogy az teljes egészében a felületi rétegen belül maradjon,
- keresztmetszet készítése (csiszolással és polírozással, vagy fókuszált ionsugaras bemetszéssel) majd analízise, mivel az oldalirányú analízis könnyebben kezelhető a mélységinél,



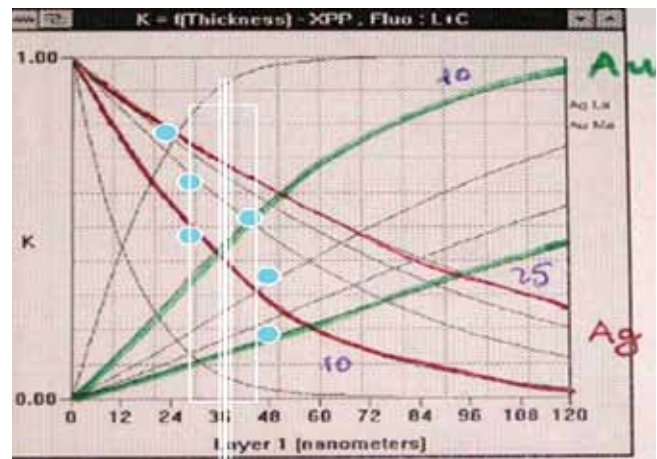
5. ábra. A gerjesztett térfogat modellezése Monte Carlo szimulációval.



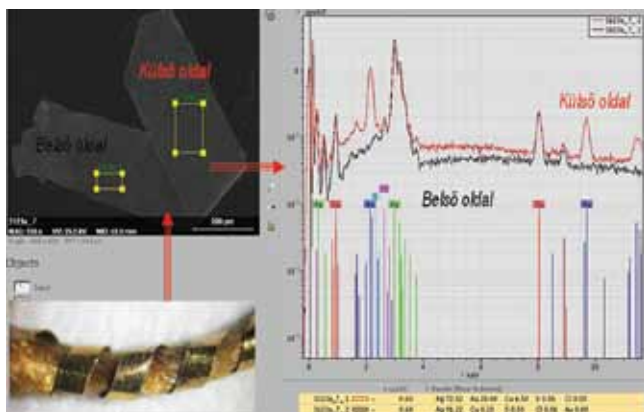
8. ábra. Vékonyan aranyozott fémszalag virtuális összetétele a gerjesztő energia függvényében (illusztráció).



6. ábra. Gerjesztett térfogat és a belőle származó jelek mélységi eloszlása.



9. ábra. Vékonyan aranyozott fémszalag Au rétegvastagságának meghatározása több elektron-energiával végzett mikroanalízis sorozatból STRATA programmal készült kalibrációs görbék felhasználásával.



7. ábra. Egyik oldalán aranyozott fémszalag külső és belső oldalának analízise (illusztráció).

– speciális mérési és kiértékelési módszerekkel (több behatolási mélységgel mérve) a mélység és az összetétel szimultán meghatározása.

A mélység egzakt előzetes beállításához a minta sűrűségére és átlagos rendszámára van szükség. Ha sikerül olyan röntgenvonalakat választanunk, melyek elég kis energiájuk lévén gerjeszthetők akkora energiával, melynél a gerjesztett térfogat az aranyrétegen belül marad – szerencsénk van (6. ábra). Szerencsés esetben tehát a két oldal analízise jellemzi az aranyozást és az alapfémeket (7. ábra).

Ha a gerjesztés mélysége nagyobb a felületi réteg vastagságánál, – mint az elektrokémiai úton leválasztott vékony aranyréteg esetében – az analízis eredményébe az alapfém elemei is bekerülnek. Ilyenkor a több energiával végzett pontanalízis segíthet (8. ábra). A különböző behatolási mélységek különböző látszólagos összetételt eredményeznek. Kisebb behatolásnál inkább a réteg, nagyobb behatolásnál inkább az alapfém járul hozzá a „hamis” átlagösszetételhez. Ezután szimulált görbékkel összehasonlítva, vagy a STRATAgem programot futtatva megkapjuk a rétegvastagságot és összetételt. A program – kihasználva, hogy az évtizedek folyamán egyre fejlesztett korrekciós eljárások eljutottak oda, hogy a röntgensugárzás keletkezésének mélységét és mélységi eloszlását nanométer nagyságrendben tudjuk modellezni, lehetővé teszi ismeretlen rétegszerkezetek vastagságának és összetételeinek szimultán meghatározását. Leírása megtalálható a gyártó honlapján (http://www.samx.com/microanalysis/products/stratagem_us.html)

Esetünkben azt kapjuk, hogy a tiszta Au réteg 36 +/- 10 nm vastagságú (9. ábra).

6. Konklúzió: kételyek és megnyugvás (?)

Noha a számítógépes eredményeknek általában – a kelle-ténél is jobban – hiszünk, ha végigtekintjük az előző sort, a kENDŐTŐL a végül is analizált mintafelület alatti, nano-méteres régióig, felmerülhet a kétely: jellemző-e az ana-lízis eredménye az eredeti műtárgyra. A válasz az, hogy ha gondosan jártunk el a vizsgálati hely kiválasztásánál, valamint a mintaelőkészítés és a mintavétel minden fāzi-sában, akkor igen. A kérdés csak az, hogyan győzzük meg erről a megbízót és – ami nehezebb – önmagunkat.

Itt a gondos, minden lépésre kiterjedő dokumentáció fontosságát kell hangsúlyoznunk. Az írott naplóvezetés mellett, a digitális fényképezés korában, nem lehet gond akárhány képet készíteni (a fölösleg a végén törölhető).

A mintavétel során készüljön makro- illetve optikai mikroszkópos kép minimum 3 nagyítástartományban:

- az egész mintáról, valamint a mintavétel helyéről,
- az analizálandó terület elhelyezkedéséről,
- az analizálandó objektumokról az OM legnagyobb elérhető nagyításával, pontos nagyításértékekkel.

Ebből derül ki az analizált terület elhelyezkedése a műtárgyon.

Dokumentáljuk a használt gerjesztési és detektálási paramétereket ú.m.:

- az elektronsugár energiáját (keV)
- és – ha tehetjük – intenzitását (nA)
- az elektronképek fajtáját (SEI, BEI, ...)
- a detektorok irányát a képen

még akkor is, ha a jegyzőkönyvbe ezek az adatok nem mind kerülnek be. Ebből válnak a SEM képei igazán ért-hetővé és értékelhetővé olyan kollégák számára is, akik a mérésnél nem lehettek jelen és eredményeinket csak közvetetten, jelentés vagy publikáció formájában ismer-hetik meg.

Ha mindezt betartjuk, hinni fognak nekünk, és ami még fontosabb, mi is hihetünk eredményeinkben!

Sok sikert kíván a Tisztelt Olvasónak

Dr. Tóth Attila Lajos PhD, Csc

Fizikus, tudományos főmunkatárs

MTA Műszaki és Anyagtudományi Intézet

H-1121 Budapest, Konkoly-Thege u. 29–33

Tel.: +36-1-392-2691, Mobil: +36-30-984-3763

E-mail: tothal@mfa.kfki.hu

Köszönetnyilvánítás

Az illusztrációkként felhasznált hímzőfonal képekért dr. Járó Mártának tartozik köszönettel a szerző.