

# Metody skenovací elektronové mikroskopie SEM a analytické techniky

prof. Ing. Jiří Němeček, Ph.D., DSc.

ČVUT Praha, Fakulta stavební



Tvorba výukových materiálů byla podpořena projektem OPVVV, Rozvoj výzkumně orientovaného studijního programu Fyzikální a materiálové inženýrství, CZ.02.2.69/0.0/0.0/16\_018/0002274 (2017-18)



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Podle druhu použitého paprsku nebo sondy rozeznáváme tyto základní druhy mikroskopie:

- Světelná mikroskopie (SM)
- Elektronová mikroskopie (EM)
- Mikroskopie skenovací sondou (scanning probe microscopy, SPM)

**1590** Holanďané *Zacharias Jansen* (jednoduchý mikroskop se zvětšením 9x )  
a *Anthony van Leeuwenhoek* (**275x** )

**17. století** astronom, filosof a fyzik *Galileo Galilei*, fyzik, matematik, astronom  
*Christian Huygens*

**1665** *Robert Hooke* konstrukce mikroskopu s odděleným objektivem, okulárem  
a osvětlovacím zařízením

1768 – 1863 *Giovanni B. Amici* moderní tvar mikroskopu

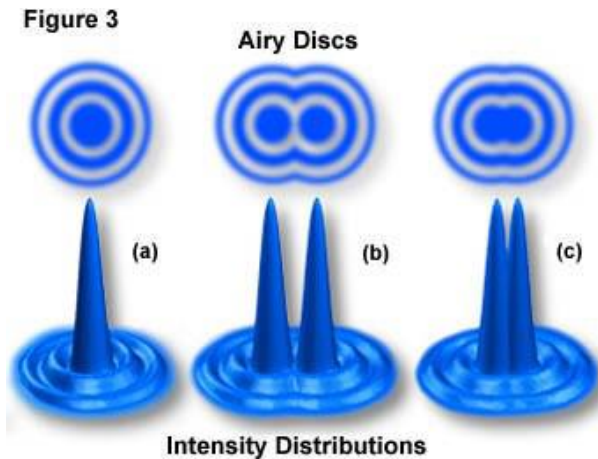
1840 - 1905 Němec *Ernst Abbe* základy moderní optiky

**1847** *Carl Zeiss* sériová výroba

**1879** *Otto Schott* litné sklo s výhodnými optickými vlastnostmi



## Abbeho difrakčního limit světla



$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}$$

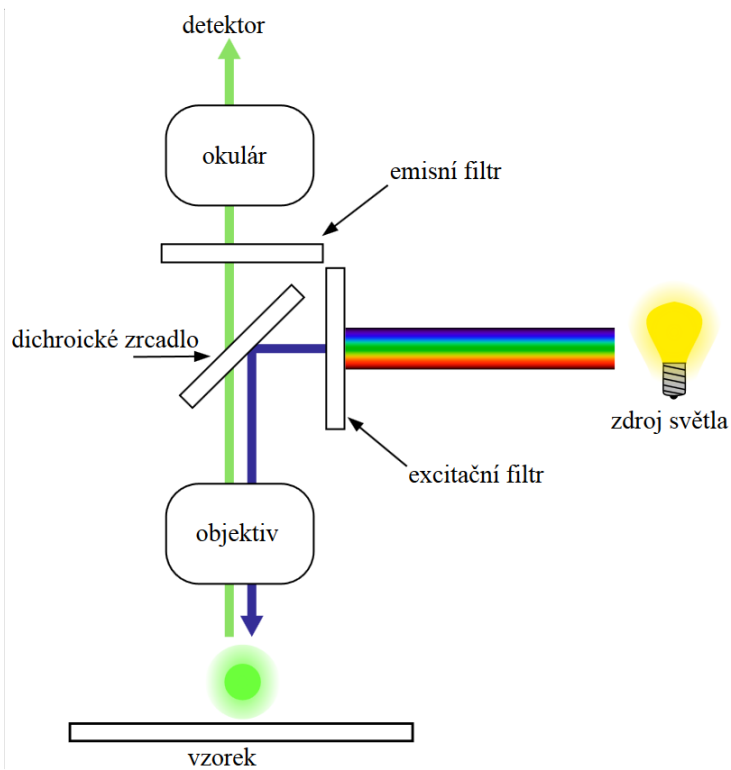
kde  $\lambda$  je vlnová délka světla (oblast viditelného spektra je od 450 nm),  $n \cdot \sin \alpha$  je numerická apertura ( $n$ = index lomu; pro vzduch  $n=1$ ;  $\alpha$ =úhel dopadu světla na vzorek)

Při jisté vzdálenosti dvou bodových objektů splyne jejich zobrazení do jediné plošky, což znamená, že je nelze odlišit.

Při  $\lambda=450$  nm **d=225 nm**

# Fluorescenční mikroskop

- princip excitace fluorescenčních látek ve vzorku
- kratší vlnové délky v oblasti UV záření
- látka absorbuje ultrafialové paprsky a emituje viditelné světlo delších vlnových délek, které je pak pozorovatelné světelným mikroskopem



- V EM jsou **fotony** nahrazeny **elektrony**, které proudí ve **vakuu**, a skleněné čočky nahradily **elektromagnetické čočky**
- Díky podstatně kratší vlnové délce elektronového paprsku může dosáhnout zvětšení až 1000000x
- Rastrovací elektronový mikroskop (**SEM**)- postupně v řádcích dopadá tenký svazek elektronů

Elektron je

- záporně nabitý
- má nepatrnou hmotnost ve srovnání například s protony či neutrony a
- lze jej urychlit elektrickým polem na vysoké rychlosti

korpuskulárně-vlnové teorie (De Broglieho teorie hmotných vln elektronu) je

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka,  $p$  je hybnost,  $h$  je Planckova konstanta,  $m$  je hmotnost částice a  $v$  její rychlost

**1929** de Broglie - Nobelova cenu za fyziku

Elektron urychlený elektromagnetickým polem  
kinetická energie

$$E = eU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2)$$

kde  $p = m \cdot v =$  hybnost,  $h =$  Planckova konstanta ( $6,626 \times 10^{-34}$  Js),  $m =$  hmotnost elektronu ( $9,109 \times 10^{-31}$  kg),  $e =$  náboj elektronu ( $1,602 \times 10^{-19}$  C),  $U =$  urychlovací napětí (V)

$$(1) \rightarrow (2) \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{1,226}{\sqrt{U}}$$

Pro urychlovací napětí 10 kV vychází  $\lambda = 0,01226$  nm.

### **Transmisní (TEM)**

- zobrazení vnitřní struktury vzorku pomocí prošlých elektronů
- urychlovací napětí elektronů velmi vysoké, 100-400kV
- maximální tloušťka vzorku je pouze několik desítek nanometrů
- První TEM vynalezl a zkonstruoval Ernst Ruska v roce 1931 a v roce 1986 získal za svůj objev Nobelovu cenu

### **Skenovací (SEM)**

- zobrazení vzorku používají odražené částice, nejčastěji tzv. sekundární elektrony (SE) a zpětně odražené elektrony (BSE)
- nižší urychlovací napětí 0.1-30kV
- První SEM byl zkonstruován V.K. Zworykinem a kol. v roce 1942



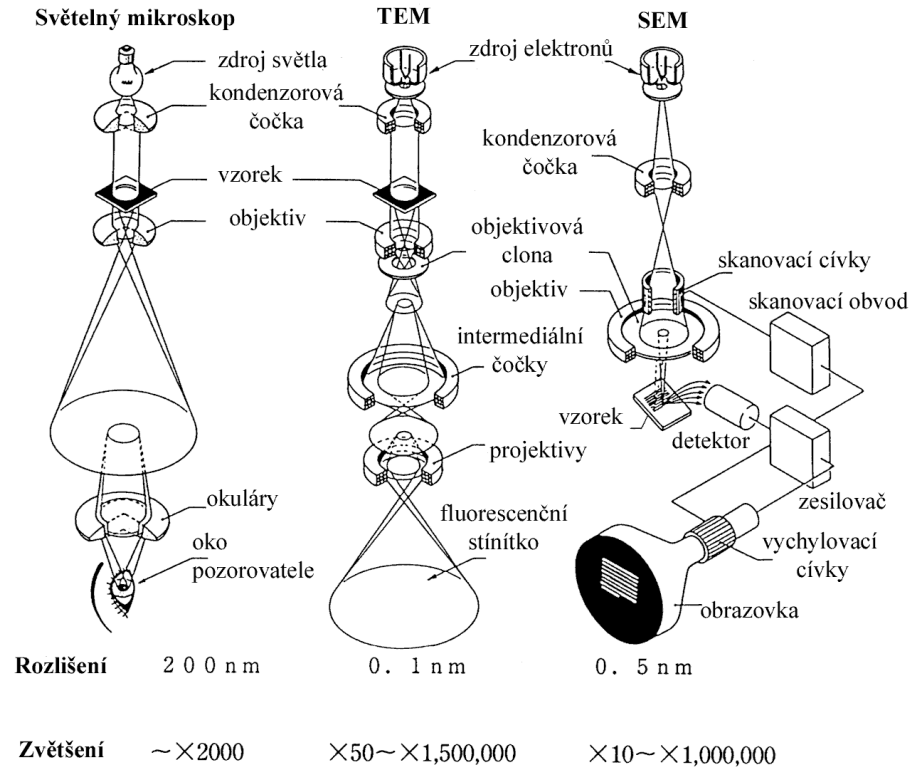
# Konstrukce EM

**TEM** se skládá z těchto hlavních částí

- elektronové dělo
- systém elektromagnetických čoček a clon pro fokusaci proudu elektronů nad vzorkem
- preparátorový stůl
- systém elektromagnetických čoček a clon pro fokusaci proudu elektronů pod vzorkem
- fluorescenční stínítko, kde je záznam na film nebo na CCD kameru

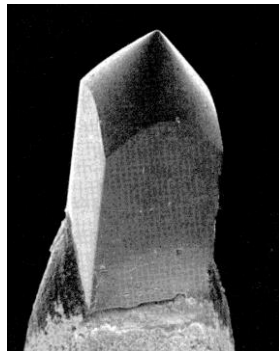
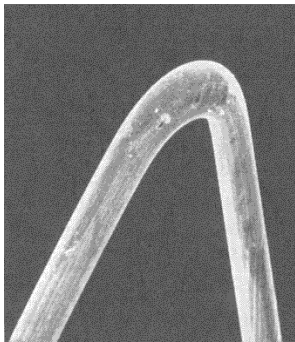
**SEM** se skládá z těchto hlavních částí

- elektronové dělo
- systém elektromagnetických čoček a clon pro fokusaci proudu elektronů nad vzorkem
- preparátorový stůl
- detektory záření (např. sekundárních a odražených elektronů)

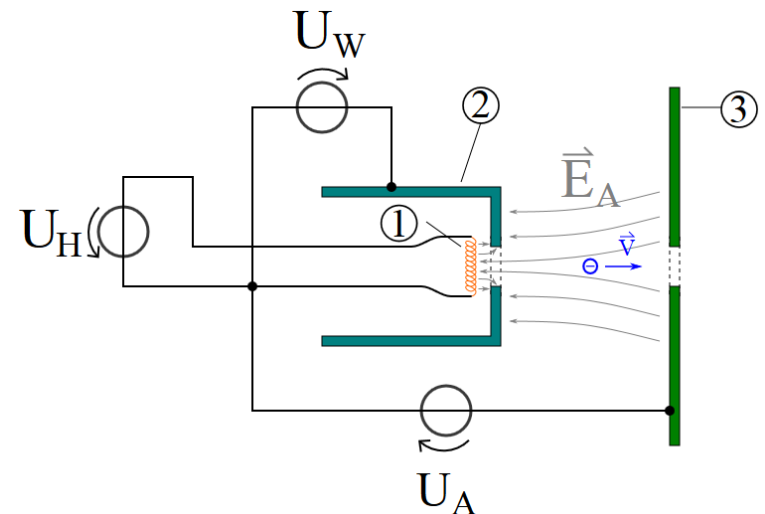
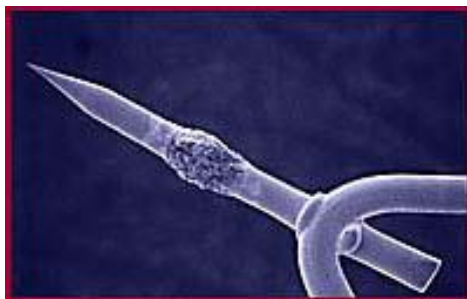
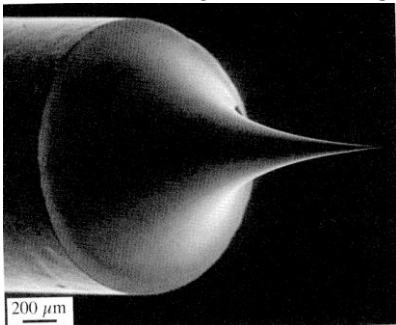


zdroj elektronů:

- **termoemisní zdroj** (žhavená katoda- Wolframové vlákno, 2700 oC, životnost 1 měsíc; katoda hexaborit lantanu LaB6, 2100 oC; životnost 1 rok)



- **autoemisní (studený) zdroj** (FEG, elektrony emituje studené wolframové vlákno vyleptané do hrotu; nebo Schottkyho zdroj, životnost několik let)



Setup of an electron gun with:

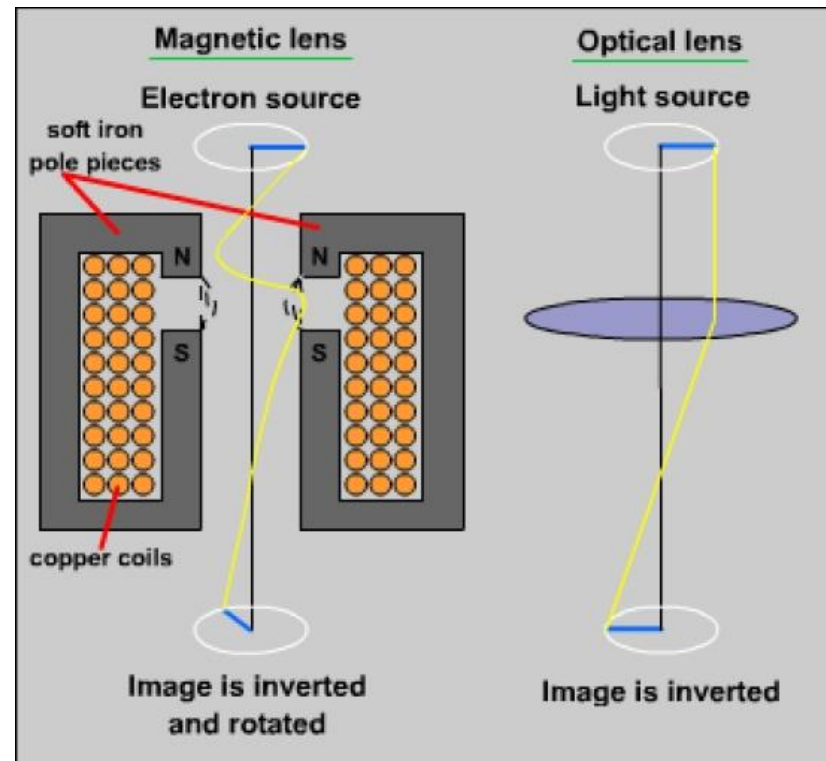
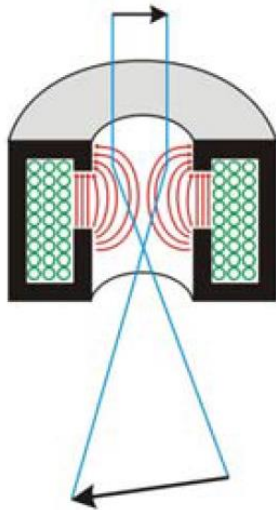
- ① Hot cathode
- ② Wehnelt cylinder
- ③ Anode

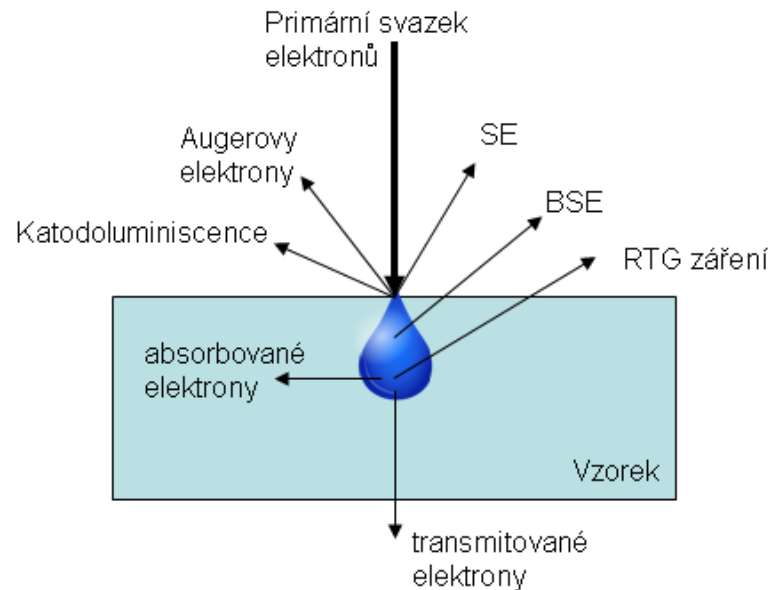
## Vysoké Vakuum

v preparátové komůrce  $\approx 10^{-5}$  Pa,  
v prostoru katody  $\approx 10^{-5}$  Pa (pro LaB6),  $10^{-7}$  Pa (FEG),  
Vakuum v prostoru stínítka  $\approx 10^{-3}$  Pa

## Elm čočka (solenoid)

- Elektromagnetické čočky invertují a také rotují elektronový svazek. Na rozdíl od optických čoček, které obraz pouze invertují.



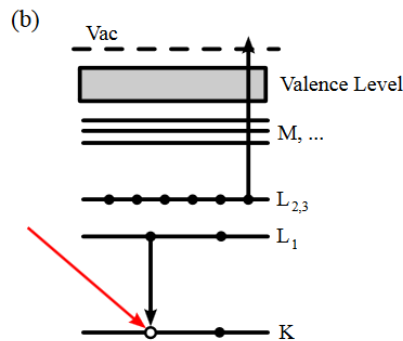
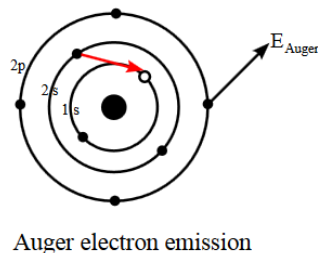
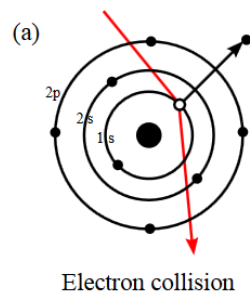


- absorbované elektrony (50-90%)
- Zpětně odražené elektrony (pružné srážky, vysoká energie, BSE)
- Sekundární elektrony (emise při nepružné srážce, nižší energie, SE)
- Augerovy elektrony,
- fotony (katodoluminiscence)
- rentgenové záření

•Sekundární elektrony (**SE**) jsou elektrony, které jsou vyraženy z vnějších elektronových slupek atomu. Jsou detekovány scintilačními detektory, jejichž katoda “odsává” SE z prostoru nad vzorkem. Vznikající signál se převádí na zobrazovací jednotku a čím větší je počet zachycených SE, tím je zobrazený bod světlejší. Signál SE pochází z hloubek jen několika nm. Rozlišovací schopnost SE je **5-15 nm**

•Počet zpětně odražených elektronů (**BSE**) je závislý na protonovém čísle prvku, jsou detekovány vždy dvěma detektory a vzniklý obraz dává informaci o fázovém složení vzorku. Fáze s vyšším protonovým číslem odráží více elektronů a je tak na obrazovce zobrazena světlejší plochou. Rozlišovací schopnost BSE je **50-250 nm**.

• Jako **Augerovy elektrony** se označují elektrony vzniklé při přechodu elektronů z vyšších energetických hladin do vakance, při kterém se uvolní kvantum energie. Tato energie může být vyzářena ve formě fotonu (charakteristického RTG záření) nebo předána některému elektronu ve vnější slupce, který tím získá dostatek energie k tomu, aby atom opustil a dojde k emisi Augerova elektronu. Augerovy elektrony se ve výrazné míře projevují u lehčích prvků (C, N, B) a jsou základem Augerovy elektronové spektroskopie.



- Rentgenové záření je analyzováno rentgenovým spektrometrem (vlnově-disperzní, **energiově-disperzní** s Si(Li) detektory)
- Některé elektrony vyvolají emisi fotonů ( katodoluminiscence)

**SE detektor** — detektor sekundárních elektronů. Elektrony jsou detekovány Everhart-Thornley detektorem, což je scintilační fotonásobič. Množství zachycených SE závisí na úhlu dopadu primárního svazku na vzorek. Jak se zvětšuje tento úhel, roste interakční objem a hrany a šikmé povrchy jsou na obraze světlejší než plochá místa, což způsobuje dojem 3d reliéfu. SE detektor je nositelem **topografické informace**.

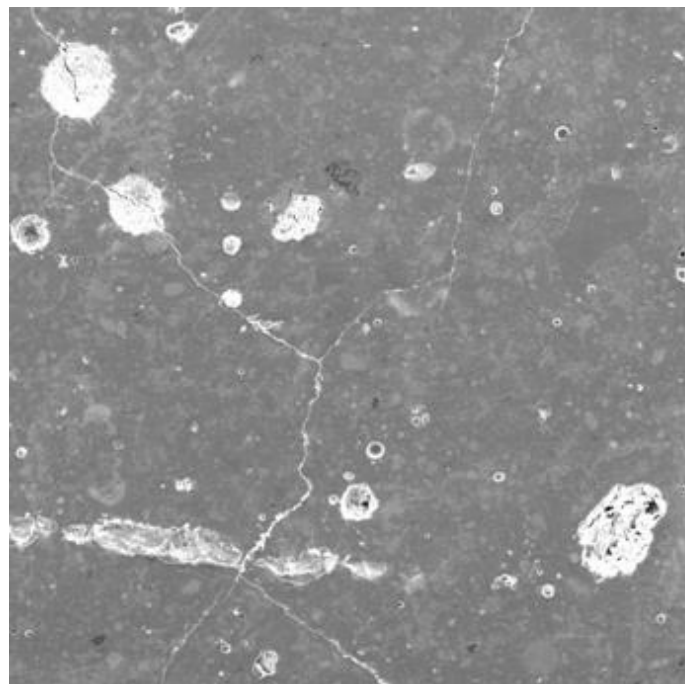
**BSE detektor** — detektor zpětně odražených elektronů. Vysoce energetické elektrony vznikají z elastických srážek s atomy vzorku. Těžší prvky s vyšším atomárním číslem se zobrazí jako světlejší oproti lehčím prvkům. Tím je na obrázku dosaženo výrazného materiálového kontrastu. BSE detektor je nositelem informace o **materiálovém kontrastu** závislém na atomovém čísle.

**TE detektor** — detektor prošlých elektronů. Využívá se v TEM a poskytuje **morfologickou informaci**.

**EDS / WDS** (energiově/vlnově disperzní RTG spektroskopie) detekce charakteristického RTG záření, používá se pro analýzu chemického složení vzorků. Metoda dokáže zjistit jaké prvky a v jakém množství se nacházejí ve vzorku. Výstupem EDS/WDS analýzy je **spektrum četnosti rentgenového signálu** v jednotlivých energetických oknech, což jsou píky, které odpovídají jednotlivým prvkům a jejichž výška je **úměrná koncentraci daného prvku**.

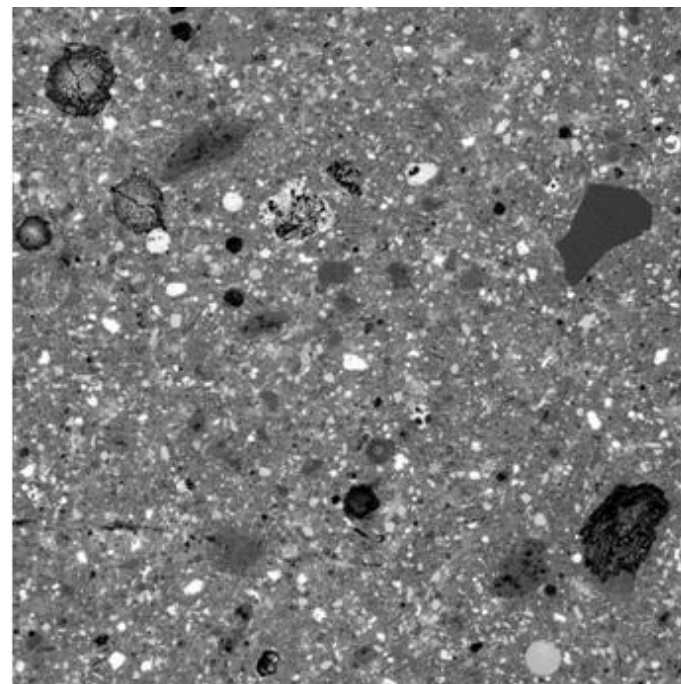
**EBSD** — difrakce zpětně odražených elektronů, používá se pro krystalografickou analýzu vzorků. Metoda dokáže přesně zjistit orientaci krystalové mřížky ve studovaném vzorku.





SEM HV: 15.00 kV WD: 19.18 mm  
View field: 1.83 mm Det: SE  
SEM MAG: 200 x Date(m/d/y): 10/21/16  
MIRAM TESCAN  
ITAM

(a)

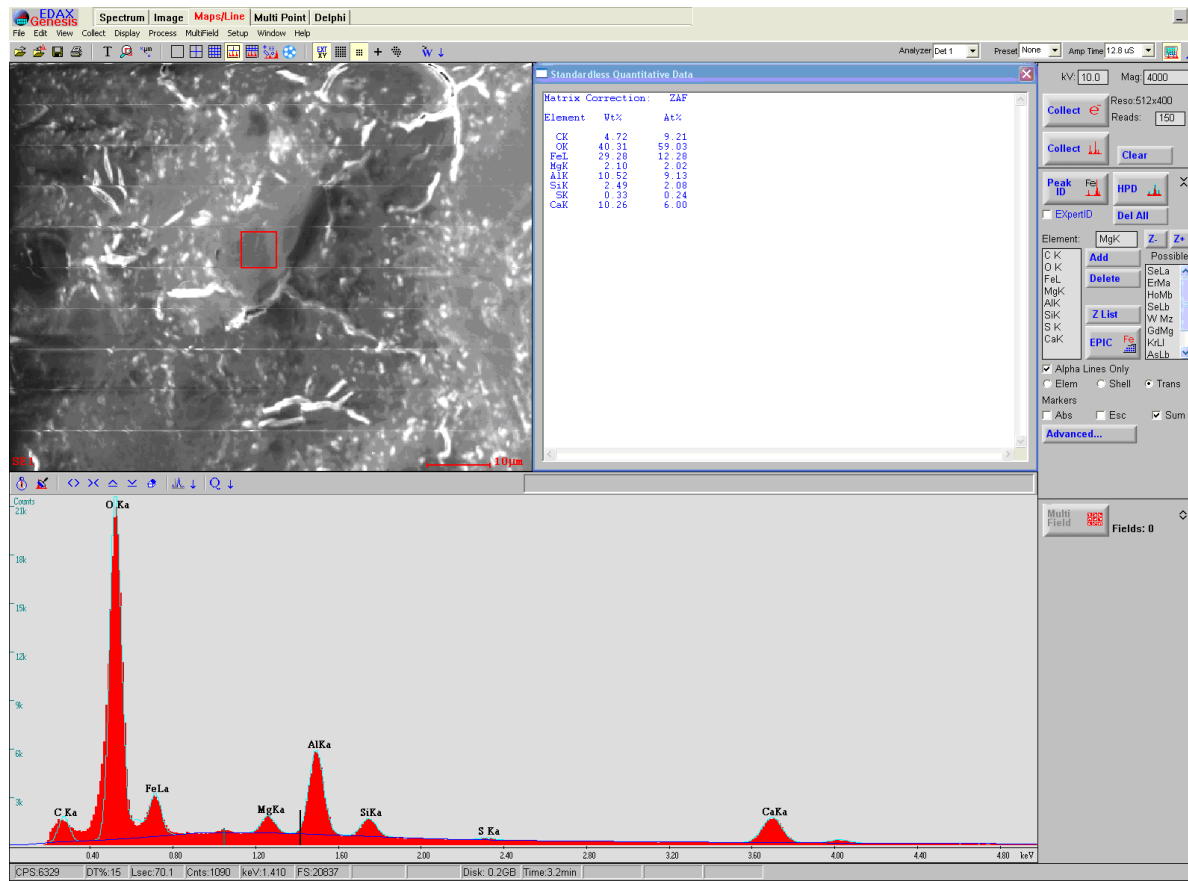


SEM HV: 15.00 kV WD: 19.18 mm  
View field: 1.83 mm Det: BSE  
SEM MAG: 200 x Date(m/d/y): 10/21/16  
MIRAM TESCAN  
ITAM

(b)

Příklad SEM analýzy vzorku cementové pasty s příměsí popílku. (a) obraz v SE, (b) obraz v BSE.

# Příklady analýzy



Příklad EDS analýzy na cementovém vzorku.

### **SEM**

- umožňuje měření vodivých i nevodivých vzorků
- vzorek musí být umístěn ve vakuu, aby dopadající elektronový svazek i odražené nebo vyražené elektrony nebyly rozptylovány srážkami s molekulami vzduchu
- vzorek musí být suchý a zbavený organických nečistot.

### **ESEM** mikroskopy

- pracující v tzv. environmentálním režimu
- možno pozorovat vzorek při vyšší tlaku (300 - 2000 Pa). Použitý tlak je limitován typem detektorů
- odstraňuje nabíjení povrchu vzorku
- v ESEM je možno vkládat citlivé, např. biologické vzorky, případně pozorovat vzorky **vlhké**.
- ionizačním detektorem pro analýzu iontů vzniklých interakcí s molekulami vzduchu