



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

EMPA a SEM-EDX 1. část

Martin Kontár

Obsah

- 1 Představení
- 2 Interakce elektronu a cíle a produkce RTG
- 3 Elektronová optická kolona
- 4 RTG spektrometry
- 5 Skenovací elektronová mikroskopie



1.1 Elektronová mikrosondová analýza

- EMPA je technika k chemickým analýzám malého množství vybrané oblasti pevné látky.
- Použitím fokusovaného elektronového paprsku jsou excitovány rentgenové paprsky, jejich spektrum obsahuje jednotlivé „řady“, které jsou pro daný prvek charakteristické – je vytvářet kvalitativní analýzu.
- Porovnáváním intenzit řad s těmi, jež jsou emitovány ze standardů (čisté prvky nebo sloučeniny o známém složení) je možné rovněž provádět detekci koncentrace prvků, tedy kvantitativní analýzu.
- Přesnost okolo $\pm 1 \%$ (relativní) a detekční limity oblasti okolo 50 ppm.
- Prostorové rozlišení cca $1 \mu\text{m}$ (díky rozšíření paprsku poté, co vstoupí do vzorku)
- Při jistých aplikacích má prostorové rozložení specifického prvku mimořádný význam, lze jej zaznamenat ve formě dvoj-dimenzionálních „map“.

1.2 Skenovací elektronová mikroskopie

- Skenovací (též rastrovací anebo řádkovací) elektronový mikroskop je velmi blízký elektronové mikrosondě (EMP)
- Designován primárně spíše pro tvorbu obrazů než pro analýzy. Obrazy jsou produkovány skenováním paprsku v podobě rastru (jako u televize, hodnoty jednotlivých obrazových bodů – pixelů atd.) a zobrazováním signálu z elektronového detektoru na obrazovce.
- Výběrem odpovídajícího detekčního módu může být zdůrazněn jak topografický, tak kompoziční kontrast (kompozice v tomto případě označuje atomové číslo, jednotlivé prvky nemohou být rozlišeny).
- Lze dosáhnout prostorového rozlišení mnohdy lepšího než 10 nm v módu topografickém a 100 nm v kompozičním.
- Důležitým faktorem je fakt, že trojrozměrný obraz ze SEM lze poměrně dobře intuitivně interpretovat vzhledem k součinnosti lidského oka a mozku.

1.2.1 Použití SEM pro analýzy

- K SEM je rovněž možné připojit rentgenový spektrometr a vytvářet obrázky pro charakteristické prvky rentgenového záření jednotlivých prvků.
- Zastavením „skenu“ mohou být rovněž vytvářeny bodové analýzy, podobně jako u EMPA (prostorové rozlišení je pak vzhledem k analýze limitováno na 1 μm).
- EMP rovněž často disponují elektronovým „zobrazovačem“, a proto se funkce obou analytických metod v praxi často překrývají
- SEM je přesto primárně určen k vytváření obrazů a spektrometr je přidán jako extra zařízení, naopak EMP je prioritně určena k účelu obrácenému.



1.3 Aplikace skenovací elektronové mikroskopie v praxi

- Výhodou SEM je zobrazovací zařízení (vysoké prostorové rozlišení, hloubka ostrosti, jednoduchá příprava vzorku), a tak se jedná o významnou metodu pro použití v následujících odvětvích vědy:
- Paleontologie a archeologie: SEM je ideálně použitelný pro studium nejen fosilních morfologií, obzvláště mikroskopického měřítka.
- Sedimentologie: Morfologie jednotlivých zrn sedimentů a prorůstání může být studováno v trojrozměrném rozlišení.
- Mineralogie: SEM je velmi efektivní ke studiu morfologie krystalů.
- Navíc, schopnost produkovat kompoziční obrázky leštěných destiček, je velmi použitelná v mnoha oblastech geologie.
- Značné rozšíření EMPA (anebo EMP, případně SEM + X-ray spektrometru) v různých odvětvích vědy lze sumarizovat následujícími body:



- Příprava vzorku je poměrně jednoduchá
- EMPA je nedestruktivní metodou
- Kvantitativní analýzy mají vysokou přesnost
- Přesnost a citlivost přístroje jsou vysoké
- Detekční limity obvykle okolo 50 ppm jsou dostatečné ke zjištění i minoritních prvků
- Časová náročnost metody není příliš vysoká (analýza trvá obvykle do 5 minut)
- Prostorové rozlišení okolo 1 μm

1.4 Spojené techniky

- Ačkoliv EMPA kombinuje mnoho použitelných atributů, v následujícím textu jsou v krátkosti zmíněny další analytické metody s jistými vhodnými vlastnostmi.

1.4.1 Analytický elektronový mikroskop

- Prostorové rozlišení konvenční EMPA je cca 1 μm vzhledem k průchodu a rozptylu dopadajících elektronů v pevné látce
- Lepších výsledků se dá dosáhnout při použití velmi tenkého vzorku a vyšších elektronových energií, jež jsou používány např. v transmisním elektronovém mikroskopu (TEM)
- Nedochozí totiž k takovému rozptylu.
- Tento typ analýz je uskutečňován v analytickém elektronovém mikroskopu (AEM).

1.4.2 Protonem indukované rentgenové záření

- Charakteristické rentgenové záření může být excitováno rovněž bombardováním protony.
- Tato metoda se nazývá PIXE (proton induced X-ray emission).
- Oproti EMPA je její výhodou kontinuum na „pozadí“, jež je mnohem nižší, díky čemuž lze detekovat i látky přítomné i v řádech jednotek ppm.
- Na druhou stranu, zaostření protonů je mnohem obtížnější a penetrace je hlubší.

1.4.3 Rentgenová fluorescenční analýza

- Další metodou, jak získat rentgenové záření, je bombardovat vzorek rentgenovým zářením o vyšší energii.
- Tato metoda je známá jako XRF (X-ray fluorescence analysis).
- Jedná se o běžnou metodu analýzy prvků v geologii, jež disponuje dobrou přesností a limity detekce hlavních prvků až okolo 1 ppm.

1.4.4 Augerova analýza

- Atom excitovaný elektronovým bombardováním může svoji energii rozptýlit vypuzením vázaného valenčního elektronu (namísto vzniku charakteristického rentgenového záření).
- Tento proces je známý jako „Augerův efekt“. Elektronové spektrum obsahuje linie, jejichž energie je spjata s daným atomovým číslem atomu, čímž je pro daný prvek charakteristická.
- Toho využívá Augerova analýza, která je k rentgenovým spektrometrickým analýzám komplementární.

1.4.5 Iontová mikrosonda

- Iontová mikrosonda má jiný fyzikální základ než EMPA a je k ní komplementární.
- Tato technika využívá sekundární hmotnostní spektrometrii (SIMS – secondary ion mass spectrometry), kde je vzorek bombardován primárními ionty, ionizované atomy (sekundární ionty) jsou poté zachycovány v hmotnostním spektrometru.
- Výhodou je nízký detekční limit a schopnost detekovat lehké prvky (H, Li).



1.4.6 Laserová mikrosonda

- Další metodou, jíž mohou být analyzovány mikro-objemy, je jejich bombardování fokusovaným laserovým paprskem.
- Tato metoda má několik použití, např. v laserové hmotnostní spektrometrii (LIMS – laser induced mass spectrometry) jsou ionty generovány přímo laserovým paprskem a vystaveny hmotnostní spektroskopii.
- Metoda disponuje dobrým prostorovým rozlišením.

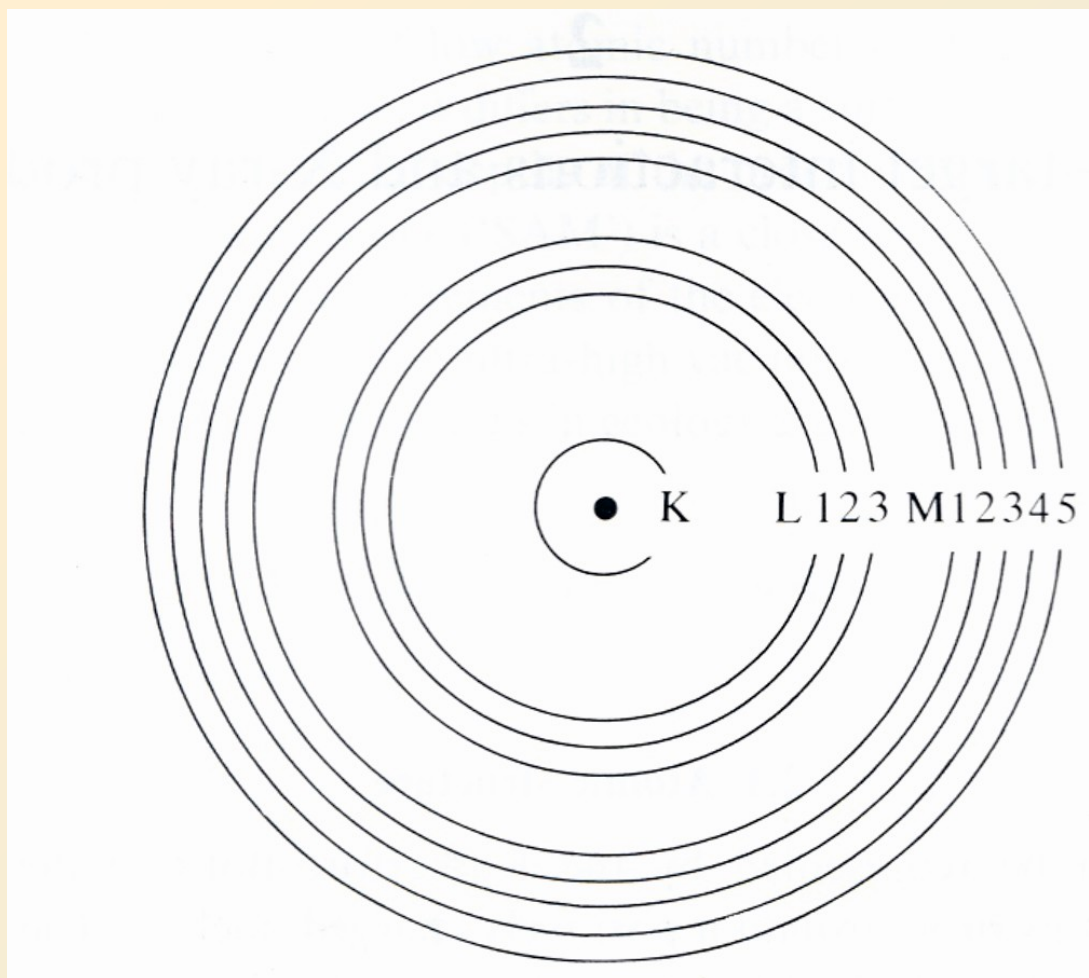
2 Elektronová interakce a produkce rentgenového záření

2.1 Atomová struktura

- Atom může být reprezentován Rutherford-Bohrovým modelem, v němž jsou negativní elektronové ortiby okolo pozitivně nabytého nuklea.
- Počet elektronů je rovný Z , atomovému číslu a za normálních okolností i počtu protonů v jádře.
- Elektronové orbity jsou kvantovány – každý má pouze určitý stav se specifickou energií, při které se vyskytuje, každá je identifikována skupinou kvantových čísel.
- Vzhledem k Pauliho vylučujícímu principu může pouze jeden elektron zastávat danou sadu těchto čísel.
- V atomech se zvyšujícím se atomovým číslem jsou možné orbity progresivně zaplňovány, nejdříve nejbližší k jádru.
- Orbitální energie je řízena v první řadě principem kvantových čísel, n .
- Vnitřní orbity formují uzavřené slupky K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), atd. v řadě zvyšující se vzdálenosti od nuklea a snižující se energie.

- Počet elektronů v každé slupce je limitován rovnicí $2n^2$. $K=2$, $L=8$, $M=18$ atd.
- V případě L , M a vyšších slupek mají různé kvantové konfigurace lehce rozdílné energie, a tak se každá slupka dělí dále na pod-slupky.
- Charakteristické rentgenové záření je produkováno elektronovou transmisí mezi energetickými hladinami ve vnitřních slupkách.
- Jelikož jsou tyto obyčejně plné, nezbytným předpokladem je odstranění vnitřního elektronu.
- Vnitřní elektrony mají většinou energii potřebnou k opuštění místa okolo několika kilo-elektronvoltů. Rentgenové záření má energie podobného řádu.
- Vysoce energetické elektrony, jimiž je vzorek bombardován v EMPA, jsou zpomalovány skrze interakce s vnějšími atomovými elektrony.
- Rovněž jsou odkloněny atomovými nuklei, což ovlivňuje jejich prostorovou distribuci.
- Některé se vracejí zpět od cíle pod více než 90° = „zpětný rozptyl“.
- Interakce mezi elektrony a nuklei dává vzniknout příležitostnému RTG záření (může mít energii až E_0 – energii dopadajícího elektronu).
- Tento mechanismus je zcela odlišný od charakteristického RTG záření a produkované spektrum neobsahuje linie.

1 – Schematický diagram vnitřních atomových elektronových slupek, charakteristické RTG paprsky jsou produkovány pohybem mezi těmito slupkami



2.2 Charakteristické RTG spektrum

- Charakteristické RTG záření je emitováno jako výsledek elektronové transmise mezi vnitřními slupkami atomů.
- Relevantní energie mohou být zobrazeny jako energetický diagram.
- RTG fotonová energie je rovná rozdílu mezi energiemi iniciálními a finálními hodnotami transmise.
- Uvnitř dané slupky jsou linie ve skupině, jež mají největší intenzitu, označeny α , druhé nejvíce významné ve skupině β atd., a uvnitř každé skupiny číslicemi 1,2, atd. indikují relativní intenzitu, z nichž 1 je nejvíce intenzivní.
- RTG záření vykazuje vlastnosti jak vln, tak částic: v emisním procesu je lze popsat jako částice (fotony) s určitou energií, zatímco v dalších procesech (jako např. difrakci) jsou jejich vlastnosti popsatelné jako vlny.
- Energie dané linie variuje přibližně jako čtvrtina atomového čísla emitovaného prvku (Moseleyho pravidlo).
- V EMPA jsou používány RTG s energiemi až do 10 keV.



2.3 Ionizace vnitřních slupek

- Před vznikem RTG záření musí nejdříve existovat v patřičné slupce vakance.
- Ionizace vnitřní slupky může být vytvořena mnoha způsoby, z nichž jedna, nejvýznamnější, je bombardování elektrony (další jsou bombardování protony a RTG zářením).
- V EMPA jsou nejvíce spjaty s K liniemi a K ionizací.
- Při bombardování elektrony musí být pro odstranění K elektronu jejich energie vyšší než „kritická excitační energie“ K slupky (E_K), která odpovídá vazebné energii elektronu a variuje zhruba jako Z^2 .

2.4 Augerův efekt a vznik fluorescence

- Atom ionizovaný ve vnitřním obalu se navrácí k normálnímu stavu elektronovou transmisí z vnějších vrstev.
- Vyvinutá energie se projevuje obvykle ve vzniku RTG fotonu, ale může být použita k vypuzení dalšího vázaného elektronu, což je popisováno jako „Augerův efekt“.



- V EMPA je hlavním příznakem tohoto ovlivnění RTG intenzit, ale rovněž jde o bázi komplementární analytické metody – Augerovy analýzy.
- Fluorescence vzniká nejpravděpodobněji ionizací, jež je následována emisí RTG fotonu spíše než Augerova elektronu.
- Tento jev se výrazně zvyšuje se zvyšujícím se Z .
- Fluorescence dalších slupek je obdobná.

2.5 Kontinuální RTG spektrum

- Když elektron prochází skrze silné elektrické pole blízko atomovému jádru, může prodělat kvantový skok k nižším energetickým stavům, se vznikem RTG fotonu.
- Jelikož volné elektrony okupují kontinuální prostředí energetických úrovní, foton může mít jakoukoliv energii až k iniciální energii elektronu E_0 a produkované spektrum je kontinuální a odlišné od přerušovaných linií charakteristického spektra.

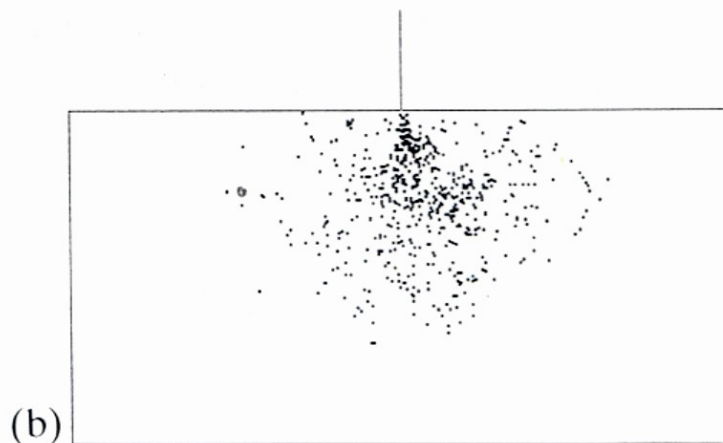
2.6 Neelastický rozptyl

- V EMP nebo SEM je vzorek bombardován proudem elektronů akcelerovaných k energii typicky v rozmezí 10–30 KeV.
- Tato energie je rozptylována v interakcích zahrnujících přesun energie k vázanému elektronu a mřížce.
- Tento jev se nazývá jako „neelastický rozptyl“. Ztráta energie se projevuje náhle, ale lze předpokládat, že se bude snižovat rovnoměrně jako funkce uražené vzdálenosti.

2.7 Elektronový dolet

- Elastické interakce s atomovými nuklei zahrnují velké ohyby, ale malý transfer energie, vzhledem k velké hmotnosti jádra v porovnání s elektronem.
- Počítačová modelování elektronových trajektorií jsou prospěšná pro vyšetřování prostorové distribuce elektronů na kontaktu.
- Pro tyto účely je používána metoda „Monte Carlo“. Zjednodušeně při ní dochází k rozdělení elektronových drah do krátkých sekcí.

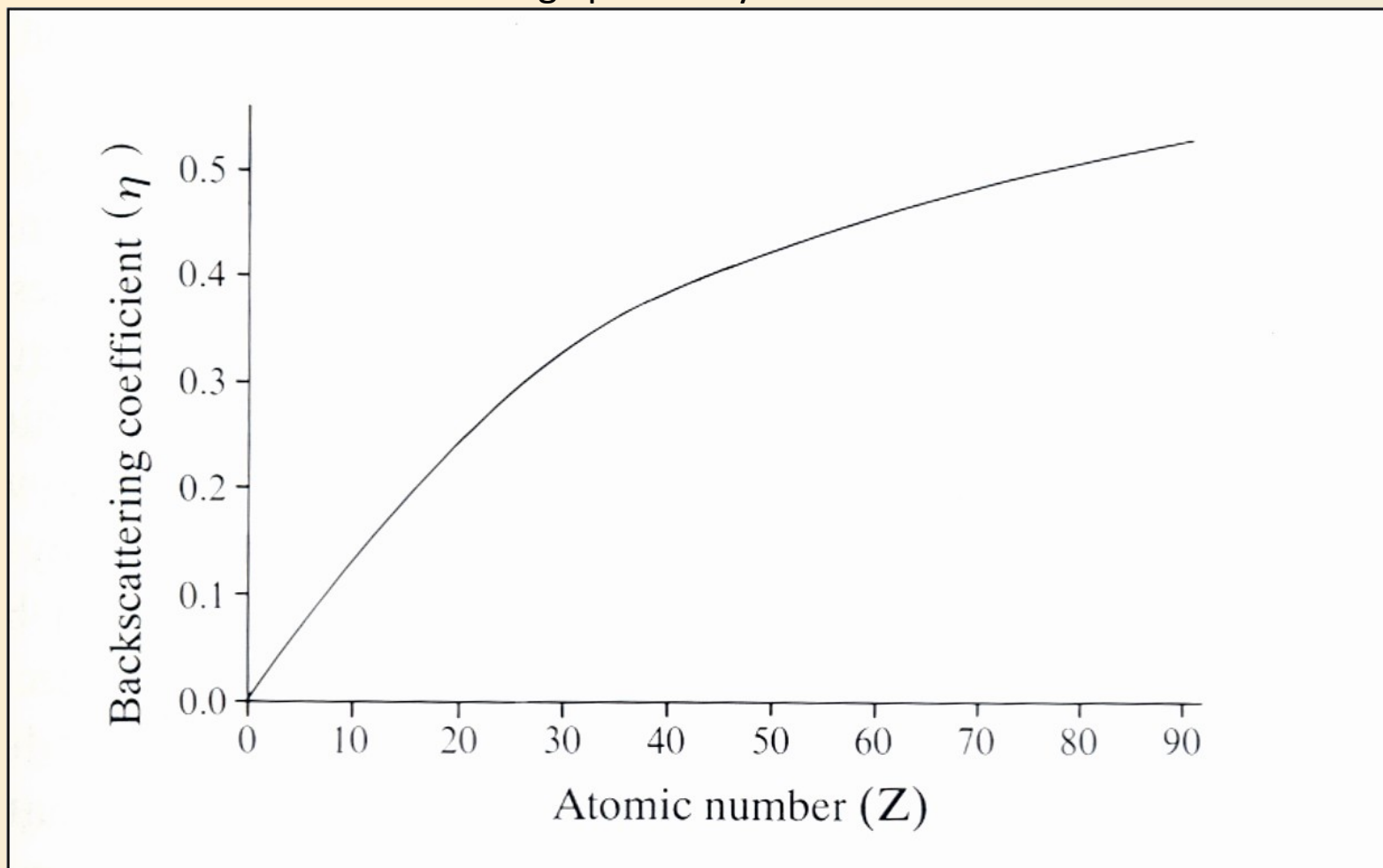
2 – Počítačová simulace metody Monte Carlo: a) trajektorie elektronů, b) emise RTG (každá tečka reprezentuje emisi fotonu), 20 keV dopadající elektrony, křemíkový cíl



2.7.1 Zpětný rozptyl

- Existuje určitá pravděpodobnost, že se dopadající elektrony vychýlí zpět pod úhlem větším než 90° a znovu se objeví na povrchu cíle.
- K tomuto zpětnému rozptylu dochází rovněž jako výsledek mnohanásobného ohybu skrze menší úhly.
- Zlomek dopadajících elektronů, jež opouštějí vzorek v této cestě je známý jako koeficient zpětného rozptylu (η) a je silně závislé na atomovém čísle, jelikož se zvětšující se pravděpodobností vysoko-úhlového ohybu se zvyšuje i Z.
- Zpět odražené elektrony mohou mít energie dosahující až k E_0 (energie dopadajícího elektronu) a distribuci jejich energie lze vyjádřit vzhledem k Z.
- Pro prvky s vysokým Z existuje relativně velká pravděpodobnost zpětně rozptýlených elektronů jako výsledek jednotlivých vysoko-úhlových ohybů a udržování většiny z jejich iniciální energie.

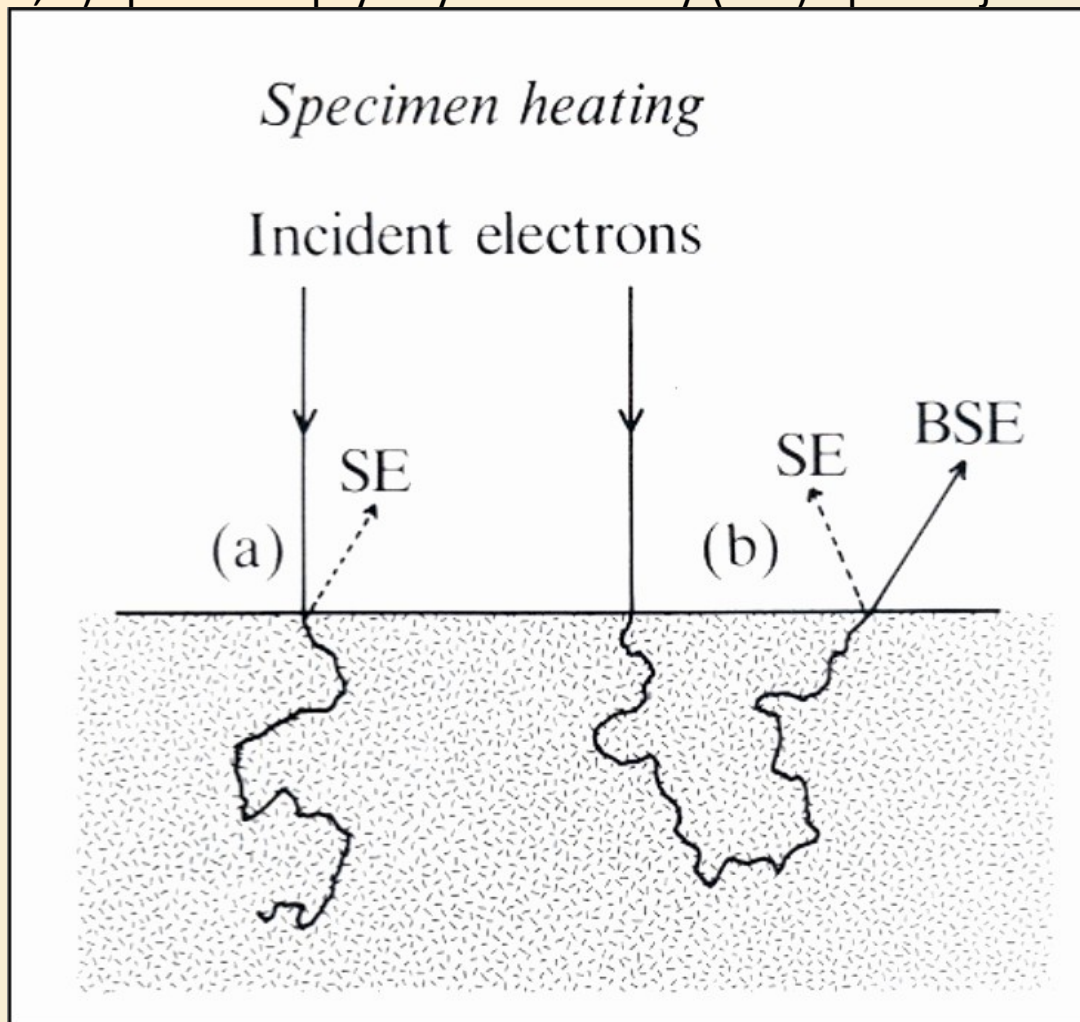
3 – Koeficient zpětně rozptýlených elektronů oproti atomovému číslu, jde o frakci dopadajících elektronů, jež opouštějí cíl a je takřka nezávislá na dopadající elektronové energii přes obvyklé rozmezí



2.8 Sekundární elektronová emise

- Elektrony, jež jsou vypuzeny jako výsledek elektronového bombardování, jsou známy jako „sekundární elektrony“ a jsou rozlišitelné od zpětně rozptýlených elektronů pro mnohem nižší energii, průměrně pouze o několika elektronvoltech.
- Na základě úmluvy jsou elektrony opouštějící vzorek, s energiemi nižšími 50 eV, považovány jako sekundární.
- Ačkoliv jsou sekundární elektrony produkovány podél celé dráhy dopadajících elektronů ve vzorku, pouze ty originálně uvnitř několik nanometrů pod povrchem jsou schopny opustit vzorek, s ohledem k jejich velmi nízkým energiím.
- Některé z unikajících sekundárních elektronů jsou produkovány dopadajícími elektrony, jak vstoupí do vzorku a další (obvykle více) zpětně rozptýlenými elektrony, jakmile se objeví.
- Sekundární elektronový koeficient, δ , je definován jako počet sekundárních elektronů produkovaných na dopadající elektron.
- Jeho hodnota se obvykle pohybuje okolo 0,1 až 0,2 pro dopadající elektronové energie okolo 10–30 keV.

4 – Produkce sekundárních elektronů (SE): a) dopadajícími elektrony vstupujícími do cíle, b) zpětně rozptýlenými elektrony (BSE) opouštějícími cíl



2.9 Katodoluminiscence

- V některých typech vzorků stimuluje elektronové bombardování emisi světla procesem zvaným „katodoluminiscence“ (CL).
- Dopadající elektrony vystřelí vázaný elektron do vyšších energetických hladin, ze kterých návratem na jejich originální hladinu dochází k tomu, že nadbytečná energie se „vyzáří“ ve formě světelného kvanta (oproti rentgenové energii jsou zahrnuty pouze slabě vázané vnější elektrony).
- Některé minerály jsou výrazně katodoluminiscentní, ale intenzita a barva světla jsou často silně ovlivněny defekty v krystalové struktuře a „nečistými“ atomy, jež se chovají jako „aktivátory“, jelikož dávají za vznik přídatným energetickým hladinám (Mn je typický příklad).
- CL spektrum je obtížné kvantitativně interpretovat, nicméně jako pomocná aplikace je použitelné.

2.10 Zahřívání vzorku

- Zlomková energie dopadajícího elektronového paprsku, jež se znovu objevuje ve formě RTG záření, světla, atd. je malá, většina je jí přeměněna na teplo v cíli.
- Pro kovy je termální konduktivita obvykle v rozmezí 1-4 a pod normálními podmínkami ΔT je zanedbatelná.
- Na druhou stranu, pro materiály nízké teplotní vodivosti, zahrnující některé minerály, může být teplota zvýšena znatelně, např. pro slídu jsou kalkulovány teplotní zvýšení 160 K pro $E_0 = 20$, $i = 10$ nA a $d = 1$ μm .
- Teplotní efekt může být redukován snížením d (průměr paprsku) anebo i (proudu), případně potažením povrchu vhodným vodičem.

3 Elektronově optická kolona

3.1 Představení

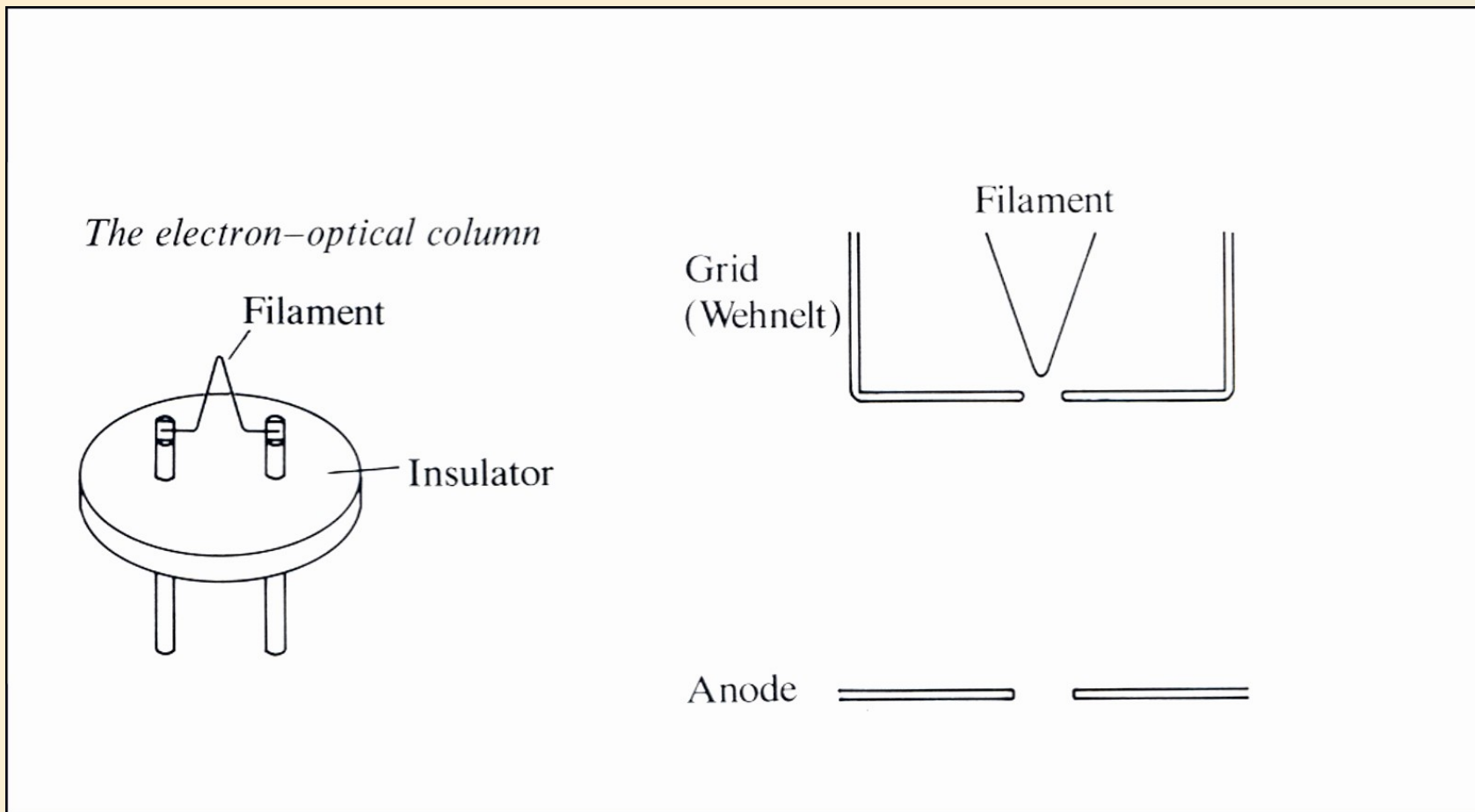
- SEM a EMPA zahrnují „elektronovou optickou kolonu (nebo trubici)“ pro účely generování elektronového paprsku, zaměření na vzorek, jeho skenování ve formě obrázků atd.
- Design kolony je velmi podobný v obou typech zařízení a popis částí této je shodný.
- Ačkoliv se i zde vyskytují rozdíly, vznikající z primárního zaměření obou technik, tyto jsou pak dostatečně vysvětleny.

3.2 Elektronová zbraň

- Zdroj elektronů v EMP i SEM zařízení je elektronová „zbraň“ sestávající z elektronového „emitéru“ s negativním potenciálem o několika kilovoltech, který akceleruje elektrony směrem ke vzorku.

- Nejpoužívanější emitér je žhavá wolframová anoda o průměru asi 0,1 mm, spirálovitě ohnutá a namontována na izolátor.
- Je zahřívána proudem o cca 2,5 A k teplotě, kdy elektrony ve wolframu mají dostatečnou termální energii k překročení potenciální bariéry na povrchu.
- Katoda se chová jako žhavicí vlákno elektronové zbraně, anoda sestává z uzemněného plátu se závěrkou pro průlet paprsku.
- Rovněž je zde třetí elektroda – nosič či tzv. „wehneltův válec“ disponující negativním vlivem o několika stovkách voltů vztažený ke katodě.
- Takto vzniká pole limitující efektivní emitující oblast katody blízko k vrcholu.
- Emisní proud se rapidně zvyšuje s prvním zvyšujícím se katodovým zahříváním proudu, ale pak se ustálí na hodnotě o 50–100 μA .
- K dosažení dobré stability je důležité operovat v této oblasti k dosažení dobré stability.
- Při nižších teplotách dochází k rozšíření průměru fokusovaného paprsku.
- Životnost wolframové katody je ovlivňována ztenčováním vrstvy wolframu díky jejímu odpařování a typicky dosahuje několika stovek hodin.
- Při výměně katody (při selhání staré) je důležité správně vycentrovat zaměření a nastavit správnou výšku, jelikož tyto parametry ovlivňují saturační teplotu.

5 – Vlevo wolframová katoda používaná jako elektronová zbraň v SEM, vpravo elektronová zbraň (triodový tip): elektrony jsou akcelerovány směrem k anodě, wehneltův válec kontroluje emise z katody



3.2.1 Jas

- Důležitý pojem v elektronové optice je „jas“, označující emitovaný proud na jednotku plochy zdroje, na jednotku prostorového úhlu kuželu formovaného paprskem.
- Jedná se o konstantní vlastnost všech ohnisek, ať je síla objektivu jakékoliv.
- Proto se hustota proudu v obraze elektronového zdroje zvyšuje, jakmile je zdroj „oddálený“, ale prostorový úhel paprsku se rovněž zvětšuje, což naopak vede k tomu, že jas je konstantní.
- Světelnost či jas, β , ovlivňuje proud, jelikož clona u finálního objektivu předurčuje prostorový úhel kužele elektronů, který se sbíhá ke vzorku.

3.2.2 Vysoce světelné elektronové zdroje

- Prostorové rozlišení skenovacího obrazu je řízeno průměrem paprsku, a ve vysoce rozlišujících SEM aplikacích zaměřených na obrazovou kvalitu je limitováno proudem použitelným v paprsku velmi malého průměru: značná výhoda tedy může být odvozena od alternativního elektronového zdroje, jenž dosahuje vyšší světelnosti.
- Nejobvyklejší je lanthan-hexa-boridová (LaB_6), která má nižší pracovní funkce a operuje při nižších teplotách, což poskytuje světelnost o řád hodnot vyšší.
- Tyto emitéry lze vyměnit za běžné wolframové katody, ale vyžadují vyšší kvalitu vakua (10^{-6} torrů) než konvenční typy.
- Některé SEM používají zdroj „emisního pole“ (FE – field emission) sestávající z ryzího wolframu, z něž jsou elektrony „taženy“ silným elektrickým polem.
- Příklad pak pracuje při cca 1300 K a je relativně imunní k plynné adsorpci a poskytuje stabilnější proud.
- Emitéry pole vyžadují extrémně vysoké vakuum (10^{-10} torrů).
- Na rozdíl od proudu je stabilita paprsku menší než u konvenčních typů, což je nevýhodou při kvantitativních EMPA analýzách, kde není vyšší světelnost žádným benefitem.

3.3 Elektronové čočky

- Efektivní zdrojový průměr získaný s konvenčním (termionickým) typem elektronové zbraně je okolo 50 μm .
- Magnetické elektronové čočky jsou používány k projekci obrázků tohoto na povrch vzorku, obrázek je „odzvětšovaný“ faktorem dosahujícím 10^2 až 10^4 .
- Magnetické objektivy sestávají z měděné cívky umožňující vést stejnosměrný proud, obklopené železnou clonou s otvorem, okolo něž je magnetické pole koncentrováno.
- Interakce mezi pohybujícími se elektrony a poli čoček způsobuje, že jsou elektrony odkloněny směrem k ose (jako světlo procházející skrze konvexní skleněné čočky).
- Síla (ohnisková vzdálenost) čoček může být kontrolována variováním proudu v cívce.
- Elektrony vlastně sledují spirálové cesty, nicméně v sondovacím systému je tato skutečnost nepodstatná.

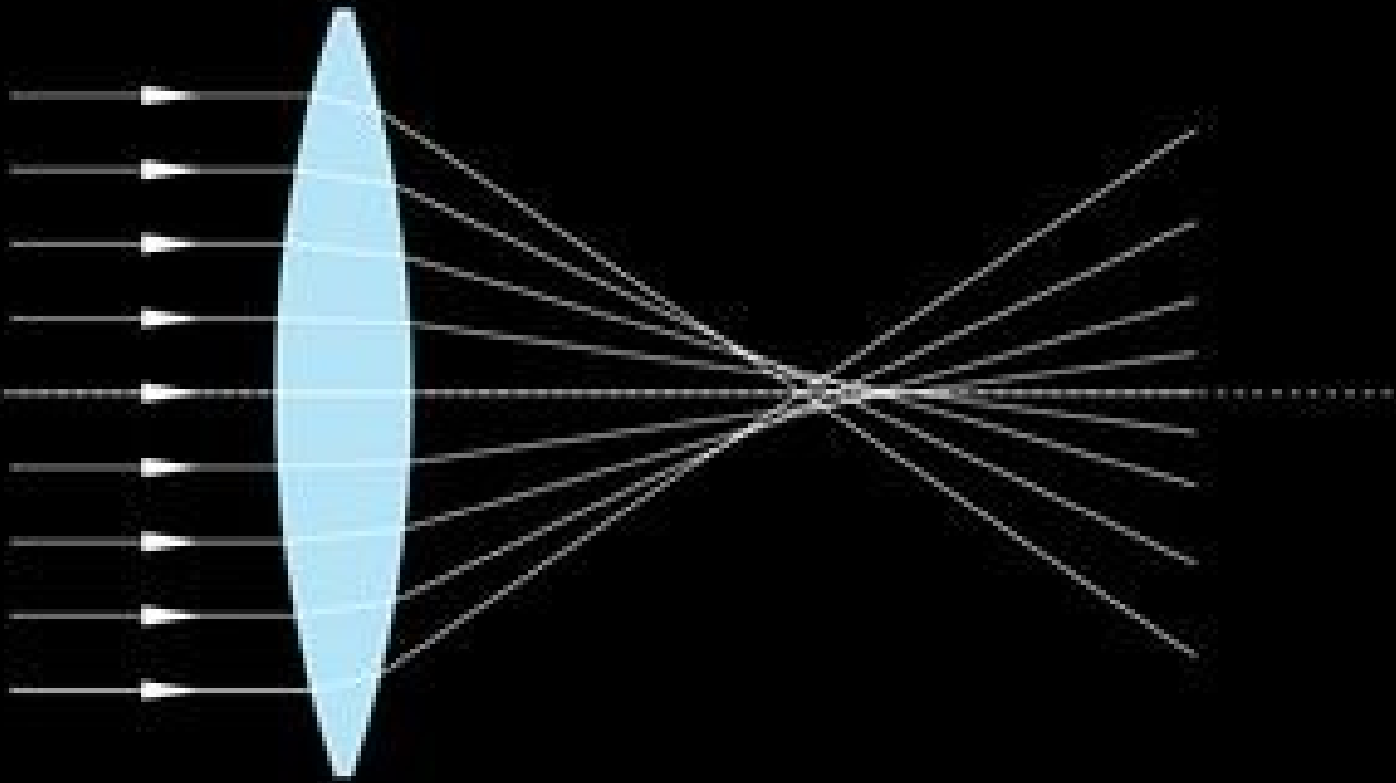
- Pro jednotlivou čočku je faktor oddálení roven poměru zdroj-čočka vzdálenosti k vzdálenosti obraz-čočka.
- K dosažení dostatečného oddálení je potřeba několika, obvykle tří čoček.
- Efektivní velikost emisního pole je typicky okolo 10 nm, proto je za potřebí daleko nižšího oddálení.
- První dvě čočky v systému jsou označovány jako „kondenzory“.
- V SEM je finální čočka (anebo „objektiv“) obvykle zužujícího se tvaru proto, aby ponechal čistý prostor pro elektronový detektor, RTG spektrometr atd.
- Malinko odlišná kritéria pro design panují u EMP, což reflektuje potřebu umístění obvyklého optického mikroskopu a vícenásobného hmotnostně disperzního spektrometru.
- EMP objektivy jsou mini-objektivy: jejich malá fyzikální velikost umožňuje více místa pro ostatní komponenty a je kompenzována použitím vysokého proudu v cívkách.

3.3.1 Aberace

- Magnetické elektronové objektivy trpí sférickou aberací, jež způsobuje, že vnější paprsky jsou silněji fokusovány nežli ty blíže osy.
- Praktické řešení tohoto defektu neexistuje, ale může být do jisté míry kontrolován možnostmi clony limitující průměr paprsku.
- Sférická aberace se snižuje se snižující se ohniskovou vzdáleností: obrázky ze SEM s vysokým rozlišením mohou být získány zmenšením „pracovní vzdálenosti“ mezi vzorkem a objektivem.
- V EMPA je tato vzdálenost fixní.
- Další důležitou aberací je astigmatismus, který je způsobován malými nedokonalostmi objektivů anebo elektrickým polem spjatým se skvrnami nečistot.
- Efektem astigmatismu je, že dvě prodloužená ohniska jsou formována při lehce odlišných ohniskových vzdálenostech.
- Mezi těmito ohnisky se vyskytuje minimální průřez paprskem, avšak průměr je větší než pro obdobné paprsky bez astigmatismu.
- Tento jev bývá redukován „stigmátorem“, což je cívka produkující astigmatismus v takovém řádu, aby vyrušil ten již přítomný.

- Ohnisková vzdálenost magnetického objektivu se mění s elektronovou energií, která je determinována především akceleračním napětím, a variuje vzhledem k termální energii rozšířené od elektronů emitovaných ze zdroje.
- Tato vada se označuje jako chromatická aberace (označení odpovídá fotografické optice trpící stejným neduhem způsobeným vlnovými délkami světla) a její efekt je zanedbatelný oproti aberaci zmíněné dříve, až na velmi nízké akcelerační napětí, kde může být znatelná.
- Další rozšiřování paprsku může být způsobeno transformátory.
- Vibrace mohou rovněž degradovat rozlišení, mohou být způsobeny prací např. vakuových pump.
- Dá se jim předejít instalací anti-vibračních zařízení.

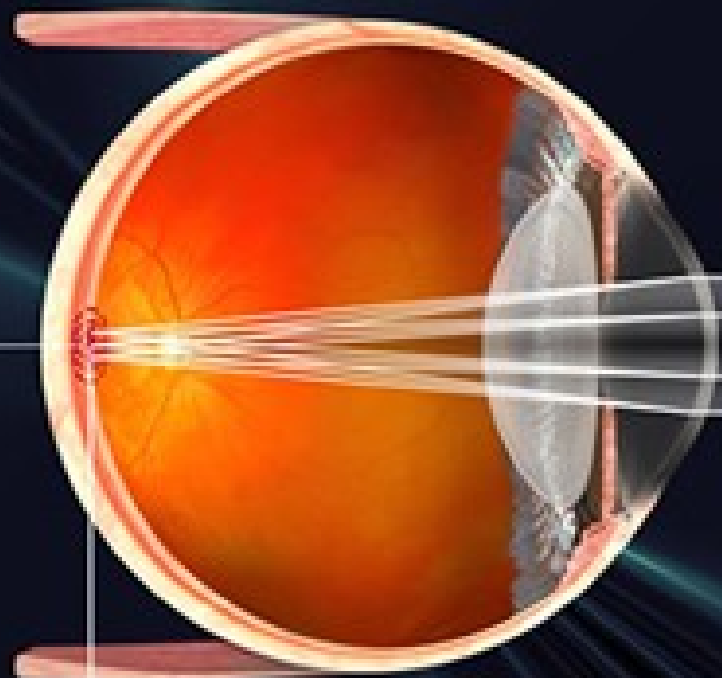




INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



zorné pole



ohnisko



blzký objekt



vzdálený objekt



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

3.3.2 Clony

- Clona limitující průměr paprsku ve finálním objektivu je esenciální pro kontrolu sférické aberace.
- Sestává z tenkého disku (anebo mezistěny) s centrálním otvorem pro procházející paprsek, jenž je často platinový anebo molybdenový, občas karbonový.
- Clona obvykle umístěna nad objektivy.
- Může být přítomno několik clon s různými velikostmi.
- Pro vysoké prostorové rozlišení by měla být vybrána malá clona, ale když je akceptovatelný větší průměr paprsku, lze dosáhnout většího proudu s větší clonou.
- Clona by měla být čistá, jinak paprsek bude vzhledem k elektrostatickému náboji způsobenému kontaminací podléhat deformacím, což povede k astigmatismu.

3.4 Průměr paprsku a proud

- Průměr paprsku je determinován efektivní velikostí zdroje, oddálením elektronových objektivů a sférickou aberací (jiné aberace jsou obvykle nevýznamné).
- Oddálení je určováno nastavením kondenzátorových objektivů.
- Zvýšeného oddálení k dosažení menšího průměru paprsku lze dosáhnout za použití silnějších objektivů, což ústí ve více rozbíhavý paprsek, takže frakce celkového paprsku procházející skrze finální objektiv clonou se zmenšuje.
- Rovněž musí být použita menší clona, aby bylo dosaženo redukce sférické aberace.
- Proto je na „výběr“ mezi průměrem paprsku a proudem.
- Maximální proud, jehož je možné dosáhnout, variuje s průměrem paprsku.
- Větší proud lze získat při menším průměru paprsku zmenšením pracovní vzdálenosti, což zmenší rovněž i sférickou aberaci (v EMP je tato fixní).
- V SEM je minimální dosažitelný průměr paprsku obvykle méně než 10 nm.
- Většího proudu při daném průměru paprsku lze dosáhnout použitím vysoce světelného elektronového zdroje jako LAB₆.

3.5 Uspořádání kolony

- Směr elektronových paprsků vycházejících z elektronové zbraně je velmi senzitivní k pozici katody vzhledem k mřížkové cloně.
- Rovněž komponenty elektronové optické kolony (elektronová zbraň, objektivy atd.) jsou náchylné na malé nevyrovnanosti.
- Mechanické centrování nastavení je ve většině současné techniky překryto magnetickými cívkami, jež vedou paprsek podél správné cesty.
- Korekcí je rovněž vyžadováno pro nastavení centrování finálního objektivu clony.
- Správného centrování je možné dosáhnout nalezením pozice, kdy se nevyskytuje laterální pohyb paprsku při variaci ohniska, což indikuje, že je paprsek spjat s osami objektivu.

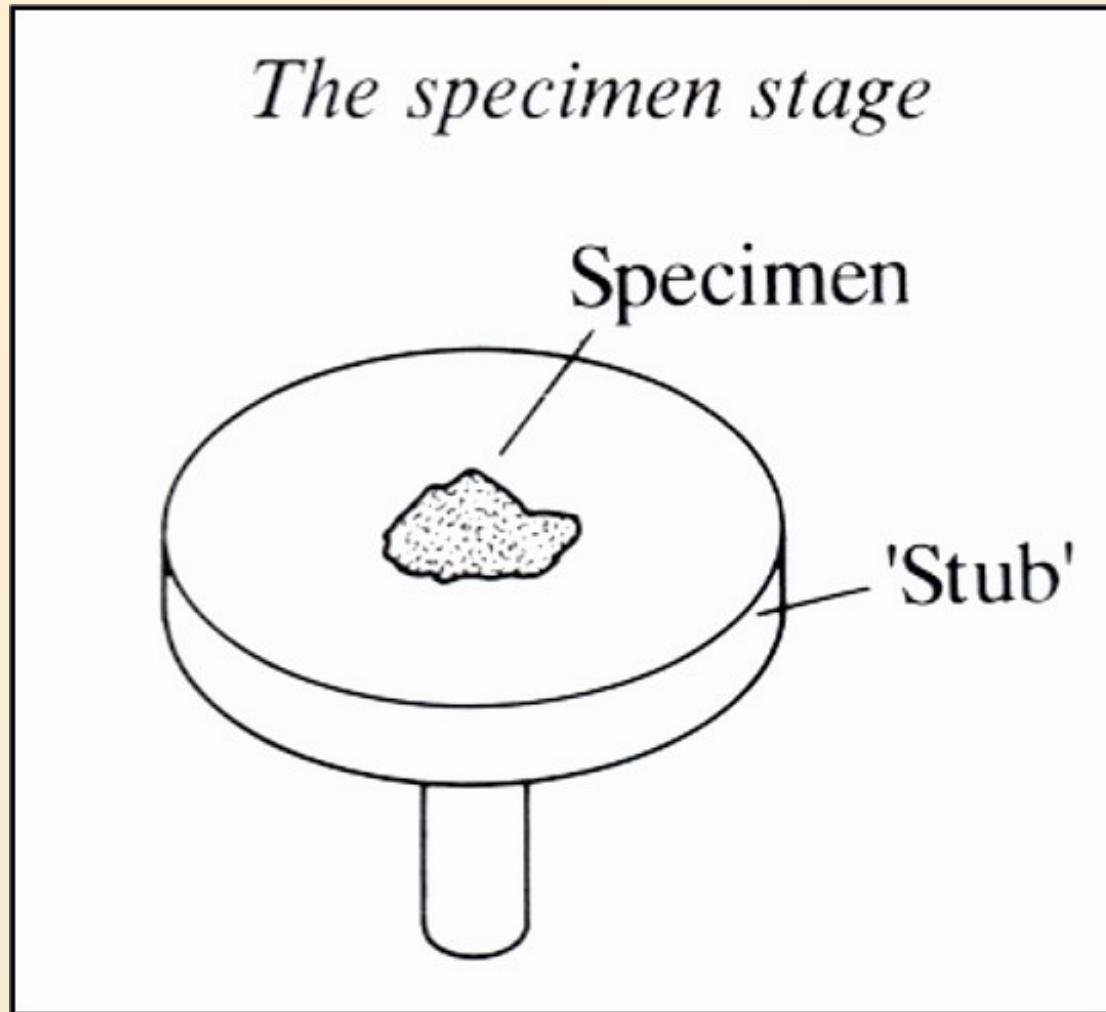
3.6 Regulace paprsku proudem

- Proud v elektronovém paprsku dosahující vzorku je obzvláště důležitá proměnná v kvantitativních RTG analýzách.
- Nejsnazší metodou je záznam toku proudu ze vzorku do pozadí, který ovšem nepodává skutečné indikace paprsku v dopadajícím proudu, jelikož SE a BSE ve vzorku redukuje zdánlivý proud různým způsobem v závislosti na kompozici a topografii vzorku.
- Mnohem lepší je měření proudu pomocí „Faradayova poháru“ sestávajícího z hluboké trubice v pevném vodícím bloku, pokud možno vyrobeného z materiálu o nízké atomové hmotnosti (uhlík) k minimalizování zpětného rozptylu.
- Tato možnost je obvykle poskytována EMP zařízeními.
- V SEM se jedná o přídatné zařízení.
- Korekce používající nastavení cívek jsou nepraktické a tak je alternativou umístit Faradayův pohár před a za každé RTG měření intenzity.
- Lepší řešení je nicméně kontinuální měření – může být dosaženo s dvojitou clonou: část paprsku prochází skrze první větší clonu a je izolována na druhé menší, takže nashromážděný proud může být měřen. Zbytek procházející skrze druhou clonu formuje finální paprsek.

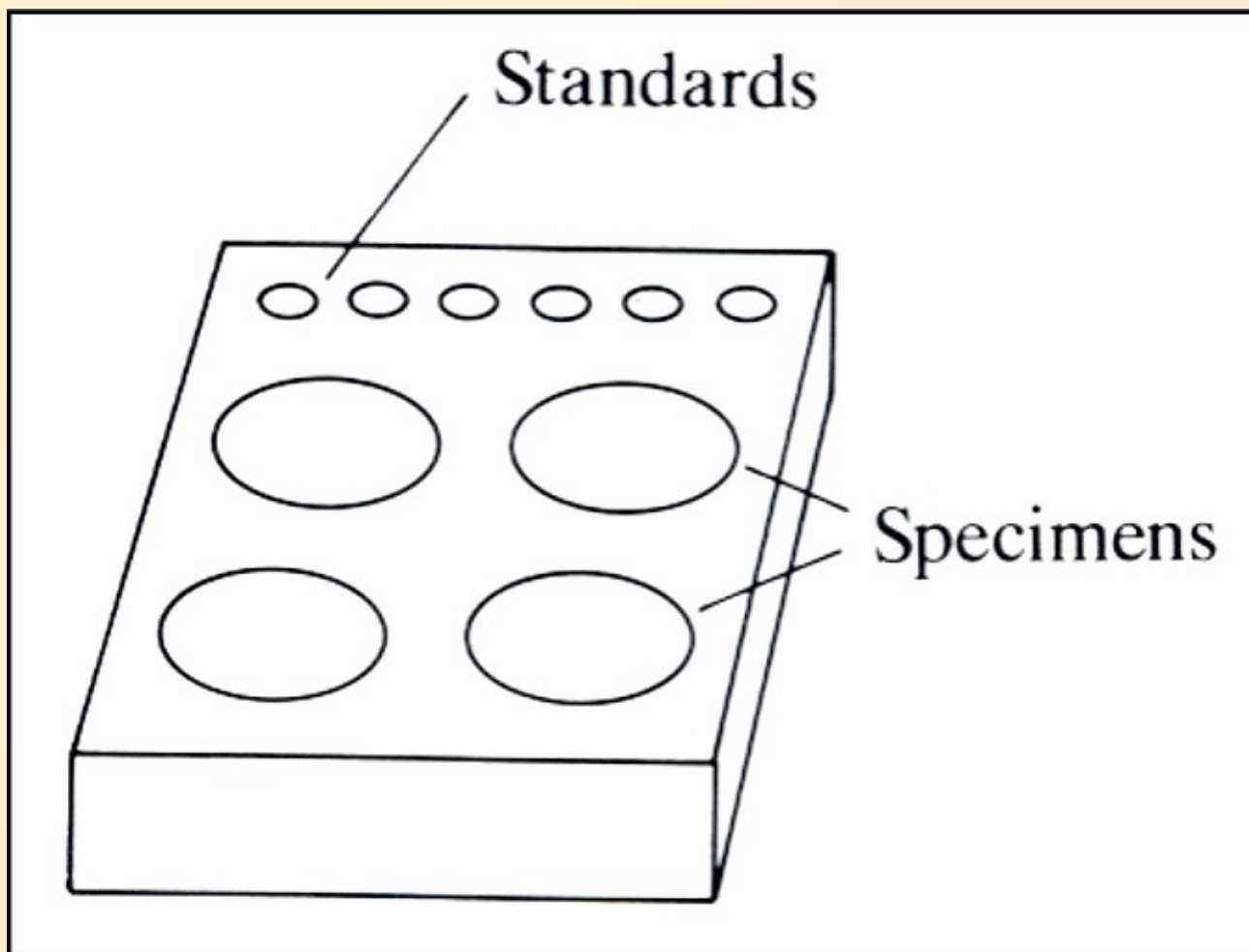
3.7 Komora pro vzorek

- Komora pro vzorek napomáhá situovat vzorek do správné pozice vzhledem k finálnímu toku elektronů, světelnému mikroskopu či RTG spektrometru, zatímco umožňuje pohyb, takže různé části vzorku mohou být fotografovány anebo měřeny.
- SEM vzorky jsou obvykle přilepeny k „stojánku s hlavou“ sestávajícího z železného disku s projekčním stojánkem.
- Tento je namontován na mechanismus komory, který zahrnuje lineární pohyb v x a y směrech (kolmých k ose kolony) a ve směru z (paralelní s osou kolony).
- Sklon a rotace jsou mnohdy rovněž dostupné a jsou použitelné k optimalizaci orientace vzorku vzhledem k paprsku a elektronovým detektorům.
- Pro RTG analýzy (obvykle kvantitativní) jsou vyžadovány konstantní geometrie a preferovaný obvyklý elektronový dopad, dosažitelný různým umístěním.
- Typická EMP destička na vzorky sestává z několika vzorků a standardů aranžovaných vedle sebe s jejich čelním povrchem ležícím v rovině.
- Destička je připevněna na mechanismus umožňující kolmé pohyby.

6 – „Štoček“ používaný pro montování vzorků v SEM



7 – Typický „držák“ vzorků pro EMPA, držící množství menších standardů a několik vzorků (kulaté v tomto případě, mohou být případně i pravoúhlé)



- V moderních zařízeních jsou komory ovládány počítačem.
- Pohyb je prováděn příkazem z počítače, který dá informaci motorku k pohybu v daném směru a velikosti.
- Minimální pohyb je obvykle okolo 1 μm , nebo i jemnější, např. za použití chlazené komory používající dusík.

3.8 Optický mikroskop

- Optický mikroskop v proudových EMP zařízeních používá reflektujících objektivových čoček montovaných sou-ose k elektronovému paprsku.
- Umožňuje pozorovat „obyčejný“ dopad, zatímco dochází k bombardování elektrony.
- Přiblížení tohoto typu mikroskopu je obvykle okolo 400. Funkcí není pouze umožnění pozorování vzorku, ale rovněž slouží k ujištění, že jsou RTG paprsky ve správně zaměřeny.
- Mikroskop je rovněž použitelný ke zkoumání katodoluminiscence, zatímco elektrony dopadají na vzorek.
- Často je k mikroskopu rovněž připojena kamera, jež umožňuje převádět obraz přímo na obrazovku monitoru.
- V SEM bez mikroskopu je jedinou možností získání obrázků skenování elektronů, takovéto obrázky nejsou nicméně vhodné k definování zdrojové pozice.
- V některých zařízeních je možné fokusovat mikroskop automaticky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

3.9 Vakuový systém

- V SEM a EMP zařízeních musí být zbraň a kolona „vakuována“ pro vyvarování se oxidace wolframové katody a propadu vysokého napětí ve zbrani, a umožnění elektronovému paprsku procházet od zdroje ke vzorku bez překážek.
- Maximální přípustný tlak je okolo 10^{-4} torrů.
- Jednoduchý vakuový systém používá mechanických rotačních pump a olejových difuzních pump.
- Vakuové systémy v SEM i EMP pracují na stejném principu s následujícími operacemi: 1 – zbraň izoluje výbojku k umožnění ventilace zbraně a pumpování nezávisle na přemístění katody, 2 – vzorek se vzduchově uzavře k umožnění vyměnění vzorků bez ventilace celé kolony, 3 – separuje se trubice pro WD (disperzi vlnové délky) spektrometry, umožňující vakuování pouze rotačními pumpami.
- Pro některé účely může být lepší vakuum dosaženo olejovou difuzní pumpou.
- Při pumpování by měl tlak v koloně dosáhnout 10^{-5} torrů a více.

3.9.1 Kontaminace

- I ve velmi dobře vypumpovaném systému se vyskytují reziduální uhlovodíkové molekuly, jež mohou být absorbovány na povrchu vzorku a polymerizovány elektronovým paprskem při bodu dopadu.
- Při mnoha analýzách se nejedná o významný jev, avšak absorpce dlouhých vlnových délek RTG procházejícího skrze kontaminovanou vrstvu může být znatelná.
- Následující měření mohou být aplikovány k minimalizaci kontaminace: 1 – umístění bezolejné vysoko vakuové pumpy namísto difuzní pumpy, 2 – montáž plynné kapsy do zadní strany rotační pumpy, 3 – použití kapalného dusíku (musí být vzato zřetel při větrání komory, mohou vznikat kondenzace).

3.9.2 Enviromentální SEM

- Jestliže je komora pro vzorek udržována při vysokém vakuu, může být pracováno při relativně vysokých tlacích, např. 10^{-1} torrů.
- Průsak vody do hlavní kolony lze minimalizovat použitím dvojité clony, mezilehlý prostor může být pumpován rotační pumpou.
- Rozptyl paprsku může být limitován lokalizací vzorku blízko k cloně.
- Příklad tohoto typu je znám jako „enviromentální“ SEM.
- ESEM obrazy jsou formovány zpětně rozptýlenými elektrony anebo RTG (oba mají dostatečnou energii k vyvarování se absorpce ve vzduchu).
- Sekundární elektrony jsou rapidně absorbovány, ale mohou být detekovány skrze jejich ionizační efekt na plyn ve vzorkové komoře.

3.10 Skenování

- Skenovací obrazy jsou produkovány splýváním paprsků přes vzorek v jakoby „televizním rastru“, zatímco lze zobrazovat výstup elektronového detektoru na obrazovce synchronně skenovaných katodových trubic.
- Obvykle je elektronový paprsek ohýbán prostřednictvím dvou sad cívek lokalizovaných nad finálními objektivy, jež dovolují otočit paprsek okolo centra pole objektivu.
- Frekvence obrazů variují od TV hodnot (60 Hz) k nižším frekvencím, což má za následek lepší kvalitu obrazu.
- Pro pomalé skenování je používáno CRT s relativně dlouhou setrvačností obrazu, díky čemuž trvá nějaký čas, než se obraz ustálí.
- Poměr obrazů a frekvencí linií skenu určuje číslo linií v obrazu, které obvykle dosahuje 500–1000 (vyšší může být použito při nahrávání fotografie).
- Skenovací prostředky jsou poskytovány v EMP stejně tak, jako v SEM, ačkoli v EMP jsou sekundární k analytické funkci instrumentu.

- V dnešní době jsou analogické skenovací systémy prakticky nahrazeny digitálním, kde je ohyb paprsku odvozené v počítači pomocí konvertoru digitální na analogický (DAC – digital to analogue converter).
- Paprsek se pohybuje v krocích, ačkoliv tyto jsou obvykle tak malé, že jsou těžce rozeznatelné.
- Výstup elektronového detektoru je převáděn do digitální formy analogicko-digitálním konvertorem (ADC – analogue to digital converter), takže je intenzita signálu v každém bodě obrazu (čili pixelu) zaznamenána jako číslo.
- Výstup RTG spektrometru sestává z pulsů, jež mohou být započítány do každého pixelu.
- Digitální obrazy jsou pak ukládány do paměti počítače, mohou být samozřejmě uloženy na hard disk nebo pevná média.
- Existuje několik cest k získání permanentního záznamu skenovacího obrazu. Tradičním přístupem je fotografování obrazovky s vysokým rozlišením.
- Obrazy používající falešné barvy, i když pro obvyklé SEM nejsou esenciální, mají pro určité záměry jisté výhody, např. pozoruhodné prvkové mapování.

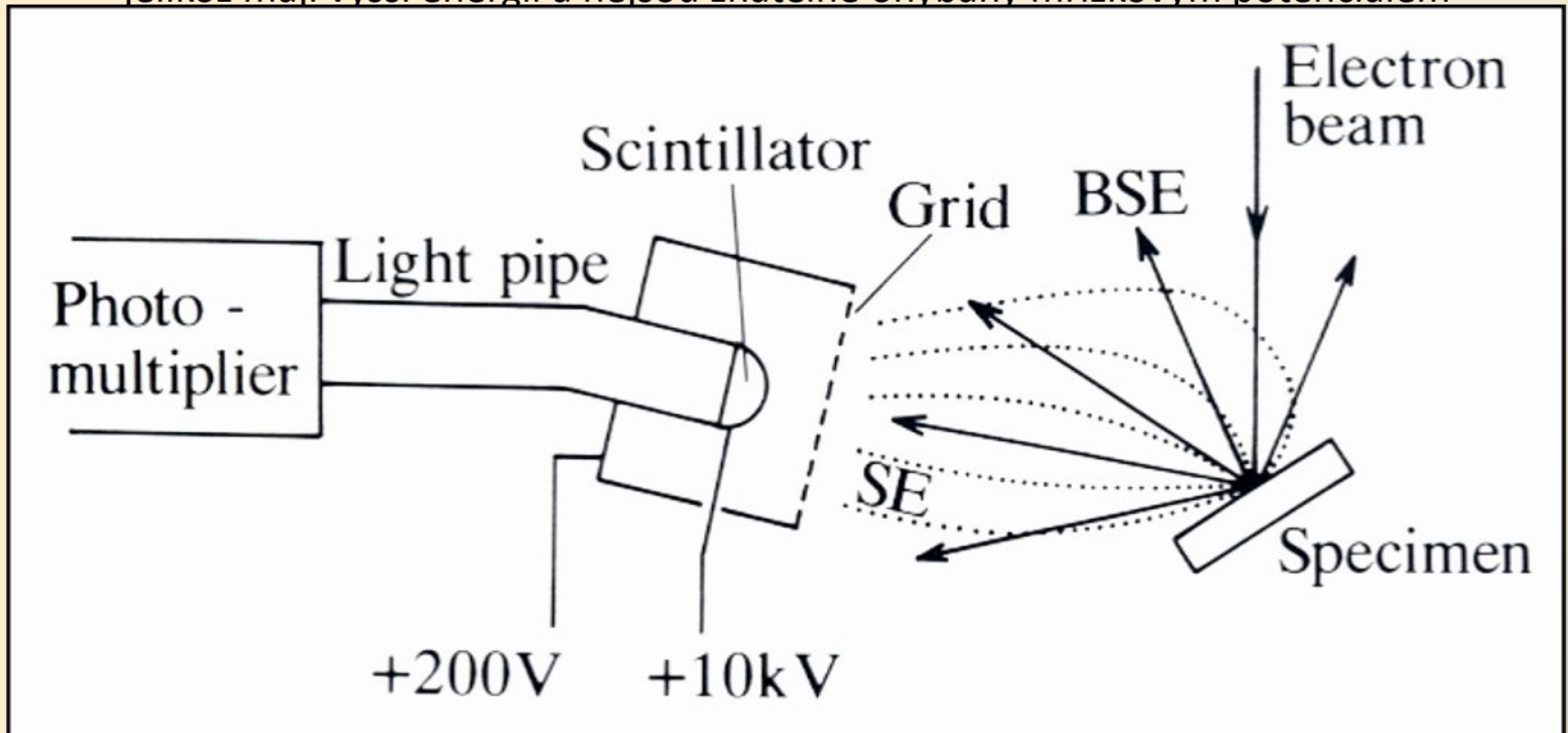
3.11 Elektronové detektory

- Základní forma SEM obrazu je odvozena od sekundárních elektronů ejektovaných ze vzorku elektrony v dopadajícím paprsku.
- Obvykle jsou tyto detekovány v „scintilačním detektoru“, jež sestává z plastického anebo krystalického materiálu, jež, jestliže je bombardován elektrony, produkuje světlo.
- Světlo je převáděno na elektrický signál fotonásobičem, výstupem, jež je zesílen na požadovanou úroveň pro modulace CRT.
- Sekundární elektrony musí být akcelerovány na několik kilo elektronvoltů, aby produkovaly dostatečný výstup v scintilačním násobiči.
- Uspořádání detektoru nejčastěji používané v SEM je Everhart-Thornleyeho (E-T) typu. Disponuje sítí v předu scintilačního násobiče, která může mít vliv na kontrolu kolekce elektronů.
- Sekundární elektrony (jež jsou emitovány s nízkými energiemi) jsou přitahovány a tyto procházejí skrze prostory v síti, kde jsou akcelerovány směrem k scintilačnímu detektoru.

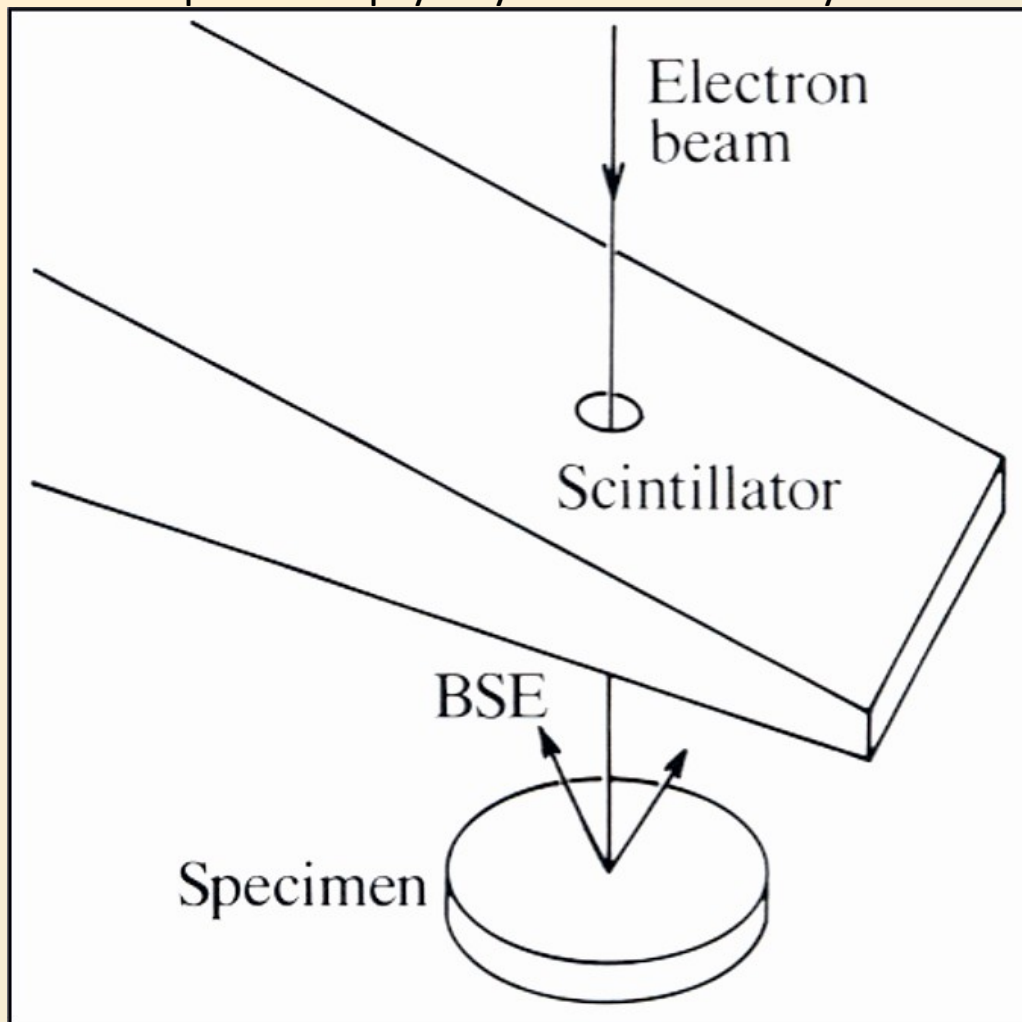


- E-T detektor je náchylný na zpětně rozptýlené elektrony.
- Jestliže je síť umístěna pod negativním sklonem, sekundární elektrony jsou odpuzovány a pouze zpětně odražené elektrony, jež nejsou ovlivněny sítí pro jejich vysokou energii, jsou detekovány.
- Jestliže je vyžadována pouze detekce BSE, může být instalován větší scintilační detektor v blízkosti vzorku.
- Tyto detektory leží pod velkým prostorovým úhlem, což umožňuje lepší BSE obrazy a jsou používány nižší proudy paprsků.
- Velký prostorový úhel může být získán umístěním detektoru přímo nad vzorek, kdy paprsek prochází skrze otvor ve cloně.
- Takové souosé detektory jsou rozděleny do sektorů, umožňujících produkovat různé typy signálu kombinací výstupů sektorů v různých cestách.
- Často bývají navíc instalovány na pohyblivou paži, v EMP může být několik individuálních detektorů uspořádaných okolo vzorku mezi spektrometry různých vlnových délek atd.

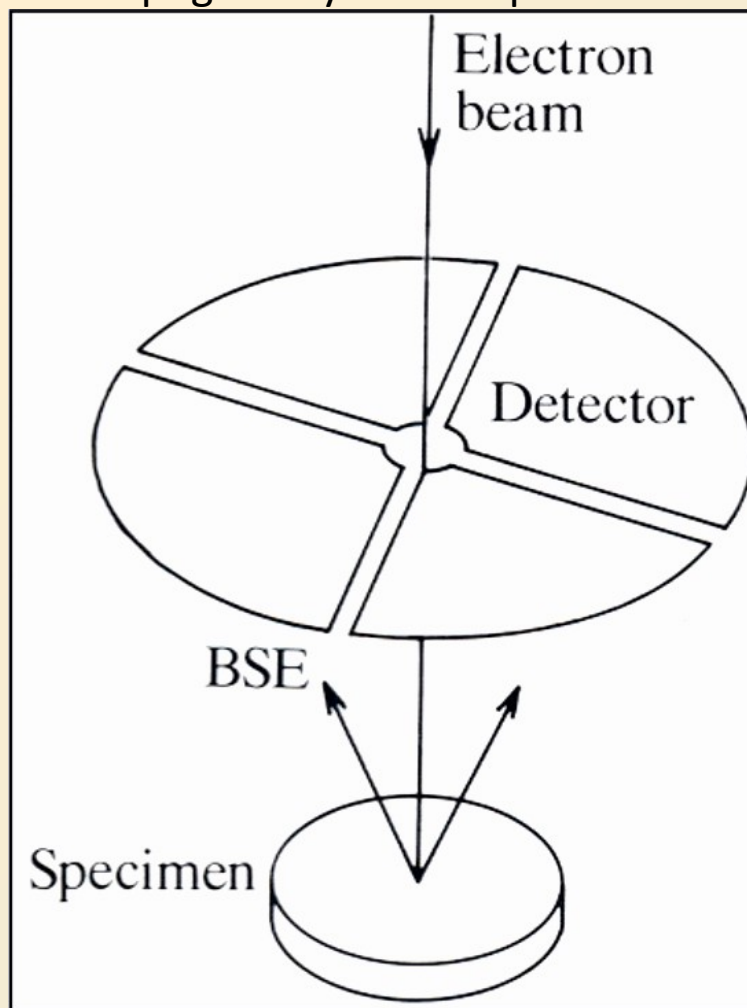
8 – Everhart – Thornleyův typ detektoru používaný v SEM. Sekundární elektrony o nízké intenzitě jsou přitahovány 200 V na mřížce a akcelerovány o 10 kV na scintilátoru, světlo je produkováno průchodem scintilátorem podél transparentní „světlovodu“ k externímu fotonásobiči, který převádí světlo na elektrický signál. Zpětně rozptýlené elektrony (BSE) jsou rovněž detekovány, avšak méně efektivně, jelikož mají vyšší energii a nejsou ztlačeny mřížkovým potenciálem



9 – Scintilační detektor zpětně rozptýlených elektronů s vyšší efektivitou než E-T typ



10 – Kruhový detektor zpětně rozptýlených elektronů rozdělený do sektorů umožňující rozlišení mezi topografickým a kompozičním kontrastem



3.12 Další typy detektorů

3.12.1 Augerův elektronový spektrometr

- Augerovy elektrony jsou emitovány s energiemi (nejčastěji mezi 0–3 keV) charakteristickými pro příslušné prvky.
- K jejich detekci je vyžadován elektronový spektrometr.
- Obvykle tuto úlohu zastává cylindrické elektrostatické zrcadlo: energie elektronu dosahující detektoru skrze výstupní štěrbinu je určována potenciálem zrcadla a spektrum je získáváno „seskupováním“ tohoto potenciálu.
- Tento signál může být v matematickém smyslu diferenciován k rozlišení mezi malými Augerovy píky a zpětně rozptýleným elektronovým pozadím.
- Skenovací snímky poukazující na prvkovou distribuci jsou získávány nastavením spektrometru na individuální linie a použitím výstupu k přizpůsobení CRT.
- Augerova analýza vyžaduje velmi čistý povrch vzorku, je tedy vyžadováno velmi vysoké vakuum (např. 10^{-10} torrů).
- Obvyklý SEM tyto parametry nesplňuje, a proto je pro tyto účely používán skenovací Augerův mikroskop (SAM).

3.12.2 Katodoluminiscenční detektory

- CL z elektrony bombardovaného vzorku může být sledována přímo optickým mikroskopem.
- Od-ostřením paprsku lze pozorovat CL emisi ze značných oblastí a lze pořizovat fotografie kamerou vybaveným mikroskopem.
- Alternativně lze světlo detekovat fotonásobičem (PM – photomultiplier), jež je mnohem citlivější než lidské oko.
- Skenované CL obrázky mohou být produkovány modulováním displejem CRT s PM výstupem.
- Světlo může být zaostřeno na vstupní okno fotonásobiče s objektivem namontovaným v komoře vzorku.
- Barevné filtry v před PM umožňují rozlišení skupin různých vlnových délek, alternativně, pokud je vyžadováno více detailní spektrum, lze připojit spektrograf.

3.12.3 Mikro RTG fluorescence

- Dopadem elektronů na cíl složený z odpovídajících prvků jako je molybden anebo wolfram umístěných blízko k vzorku, může být SEM převedeno na RTG fluorescenční analyzátor.
- Aby bylo dosaženo dostatečné intenzity, je nezbytný silný proud paprsků.
- Prostorové rozlišení dané geometrickými činiteli je typicky okolo 100 μm .

3.13 Počítačová kontrola

- V dřívějších dobách byly EMPA a SEM ovládány kompletně manuálně.
- Později byly cenové podmínky „malých počítačů“ příznivější, a tak začaly být používány, i přes jejich velmi nízké rychlosti operací, jež byly zapříčiněny limitací standardy proudu.
- S dobou se zlepšovala sofistikovanost i rychlost počítačem řízených zařízení.
- K tomu docházelo především u EMP spíše než SEM, jelikož benefity byly největší v oblasti kvantitativních analýz, nicméně trend se rozšířil i k SEM, především poté, co byly počítače schopny zaznamenávat digitální obrázky s dostatečnou rychlostí.
- V dnešní době může být většina funkcí obou instrumentů ovládána počítačem.



4 RTG spektrometry

4.1 Představení

- RTG spektrometry jsou dvojího typu.
- Nejstarší se označují jako WD spektrometry a dispergují vlnovou délku a používají Braggova odrazu.
- Energeticky disperzní (ED) spektrometry sestávají z pevného detektoru, jenž produkuje pulzy proporční k velikosti RTG fotonové energie, která je tříděna elektronicky pomocí výšky v ohledu k produkci spektra.
- Pulsy jsou zpracovány rychlým sledem a celé spektrum je efektivně paralelně zaznamenáno.
- To kontrastuje s WD spektrometry, jež pracují v řadovém režimu, spektrometr je nastaven na jedinou vlnovou délku v čase.
- WD spektrometr disponuje lepším spektrálním rozlišením, ale ED spektrometr je rychlejší a snáze použitelný. EMP zařízení obvykle zahrnuje několik WD spektrometrů (pro různé rozsahy vlnových délek), ale často je vybaveno rovněž ED spektrometrem.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

4.2 ED spektrometry

4.2.1 ED detektory

- V ED spektrometru je detekčním médiem polovodič (obvykle Si, ale občas i germanium) s elektronickou vazebnou strukturou, v níž je valenční skupina obvykle plně okupována elektrony.
- Jestliže je jeden z nich zvýšen k vodivé skupině, stává se pohyblivým, a proto přispívá k elektrické konduktivitě materiálu, zatímco „mezera“ ve valenční skupině se chová jako mobilní pozitivní náboj.
- Při pokojové teplotě má pouze velmi málo elektronů dostatečnou termální energii k zaplnění této volné pozice, konduktivita je proto velmi nízká.
- Když je RTG foton absorbován, generuje Augerův a foto-elektron, jež částečně rozptýlí jejich energii zvýšením valenčních elektronů ke kondukční skupině.
- Příchod každého fotonu proto vytváří krátký puls proudu způsobený pohybem elektronu a prázdného místa v opačných směrech pod vlivem změny napětí aplikovaného na detektor.
- RTG fotony různých energií lze rozlišit měřením velikosti vycházejících pulzů.

- I nejčistší Si polovodiče ovšem obsahují nečistoty, jež mají nežádoucí efekty.
- Ty jsou vyrovnávány pomocí lithia při procesu zvaném jako „drifting“.
- Čelní povrch je pokryt tenkým zlatým povlakem.
- Zadní strana je připojena k unipolárnímu tranzistoru (FET – field effect tranzistor), jež se chová jako „před-zesilovač“.
- RTG záření dosahuje detektoru skrze „okno“, obvykle z beryllia o mocnosti 8 μm , izolujícího detektor od okolí. Je schopno vydržet atmosférický tlak.
- Sklíčko absorbuje jistou RTG energii, čemuž lze předejít použitím ještě tenčích skel vytvořených organickým filmem.
- Detektor může být dokonce úplně beze skla, avšak pak hrozí kontaminace.

4.2.2 Energetické rozlišení

- Počet „elektron-volná pozice“ dvojic je subjektem statistického výkyvu a RTG dané energie produkuje rozšíření výšky pulzu ve formě Gaussovy distribuce.
- Energie může být počítána jako $\Delta E = (kE)^{0,5}$,
- Kde k nabývá hodnotu 2,53 pro silikon.

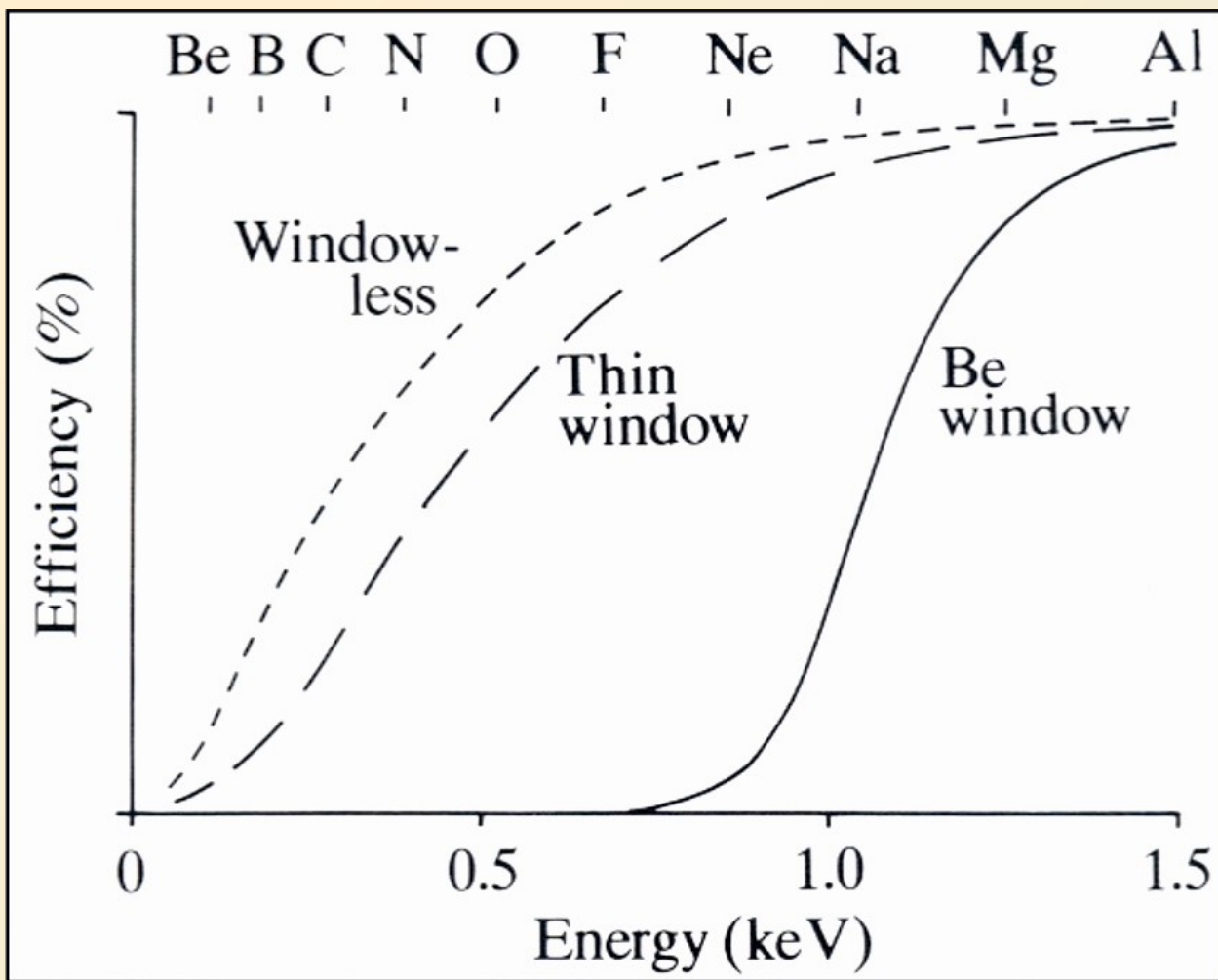
4.2.3 Detekční efektivita

- RTG sbírací efektivita ED spektrometru je determinována zorným prostorovým úhlem detektoru.
- Prostorový úhel může být maximalizován umístěním detektoru co nejbližší ke zdroji.
- Velký prostorový úhel je pro jisté aplikace výhodný, avšak někdy je nutné efektivitu snížit, např. při současném použití ED a WD spektrometrů musí být proud paprsku pro WD spektrometr vysoký, ale ED spektrometr může být satureován nadměrným množstvím pulsů.
- V takových případech může být senzitivita detektoru redukována variabilně clonou.
- Případně může být detektor namontován na zařízení umožňující změnu jeho vzdálenosti od zdroje.
- Efektivita detekce RTG dosahuje u spektrometru okolo 100% přes široké energetické rozmezí.
- Nad 20 KeV klesá z důvodu částečné absorpce uvnitř tloušťky detektoru (Ge detektory jsou efektivnější).
- K absorpci rovněž dochází ve vrstvě zlatého kontaktu na povrchu detektoru a v „mrtvé vrstvě“ ze silikonu ležící mezi zlatou vrstvou a aktivní oblastí.
- Tyto dva fenomény jsou přítomny i v bezesklém módu a limitují senzitivitu dosažitelnou při nízkých energiích.

4.2.4 Zpracování pulsu a mrtvý čas

- Vycházející pulsy z FET předzesilovače jsou zesíleny na velikost vhodnou pro analýzy pulsových výšek.
- K minimalizaci efektu šumu je signál průměrován v časovém intervalu, typicky několik desítek mikrosekund, a je definovaný parametrem známým jako „časová konstanta“ anebo „čas zpracování“.
- Zatímco je každý puls zpracováván, systém je „mrtvý“ – neodpovídá na další pulsy přicházející z detektoru.
- Čas od příchodu pulsu do momentu, kdy je systém opět připraven pracovat, se nazývá „mrtvý čas“, t , a je vztažen k časové konstantě.
- Mrtvý čas ED systému je rozšiřitelný, tedy jestliže přicházejí další pulsy během zpracování předchozího, perioda mrtvého času se prodlužuje dalším časem t .
- Pro takový systém platí, že vystupující impulsová frekvence (frekvence zpracovaných pulsů nahromaděných ve spektru) se nejdříve zvětšuje se zvyšující se vstupující impulsovou frekvencí, pak dosáhne maxima a následně s dalším zvyšováním ve vstupující impulsové frekvenci klesá (frekvence příchodu pulsů z detektoru).

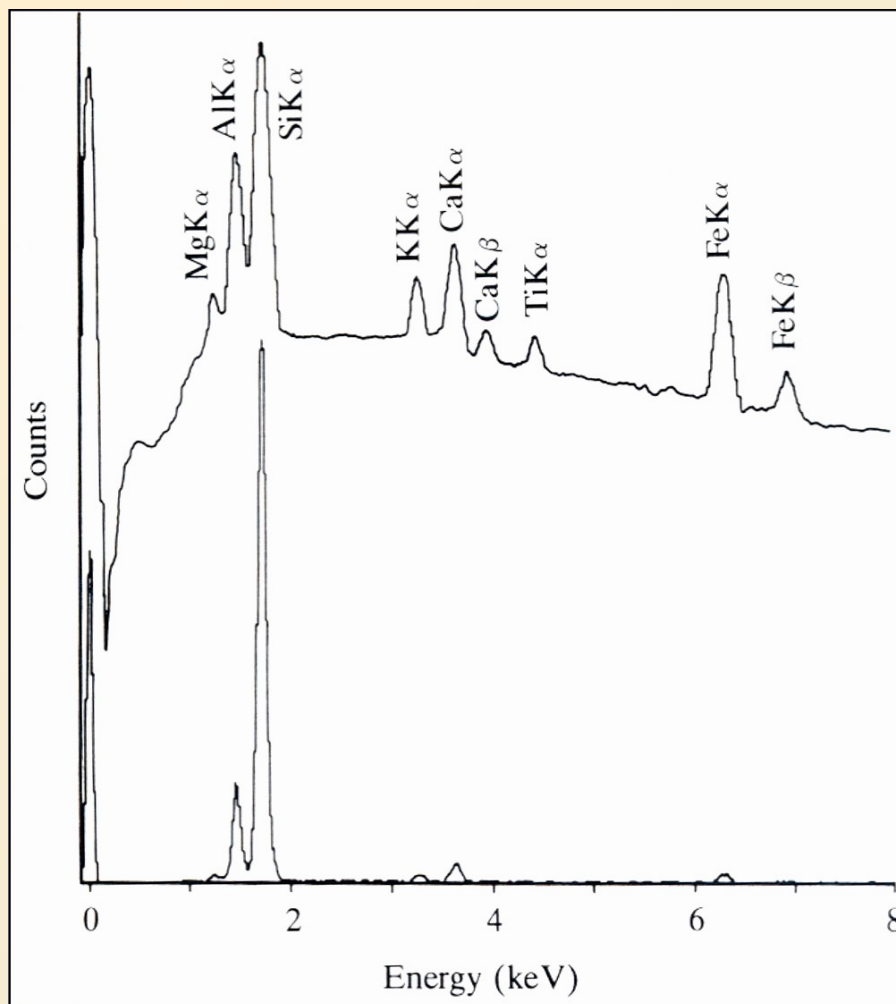
11 – Detekční efektivita ED detektorů v oblasti nízké energie, s různým typem vstupního okna (pouze schematické)



4.2.5 Zobrazení spektra

- Sled zesílených pulsů z detektoru je konvertován do spektra pomocí „multi-kanálového šířkového pulzního analyzátoru“, jež měří výšku každého přicházejícího pulsu a přiděluje ji ke „kanálu“.
- Typická šířka kanálu je buď 10 anebo 20 eV.
- Obvykle je použito pro celé spektrum 1024 kanálů. Při 10 eV pro kanál je energetické pokrytí spektra 0–10 keV, což zahrnuje nejdůležitější RTG linie.
- Energetická škála (výška pulsu) je kalibrována s ohledem na neznámé RTG linie.
- Zaznamenané spektrum nabývá formu pole čísel reprezentujících obsah každého kanálu.
- Spektrum je zobrazováno jako histogram s kanálovým číslem (nebo RTG energií) na x-ové ose a kanálovou náplní na y-nové ose.
- Obvykle je možné variabilní zobrazení příslušných vlastností.
- Spektrum může být samozřejmě uloženo na hard disk a později opět zobrazeno.
- Vhodné je rovněž zobrazení dvou spekter v tentýž čas, kdy snadno vyniknou rozdíly.

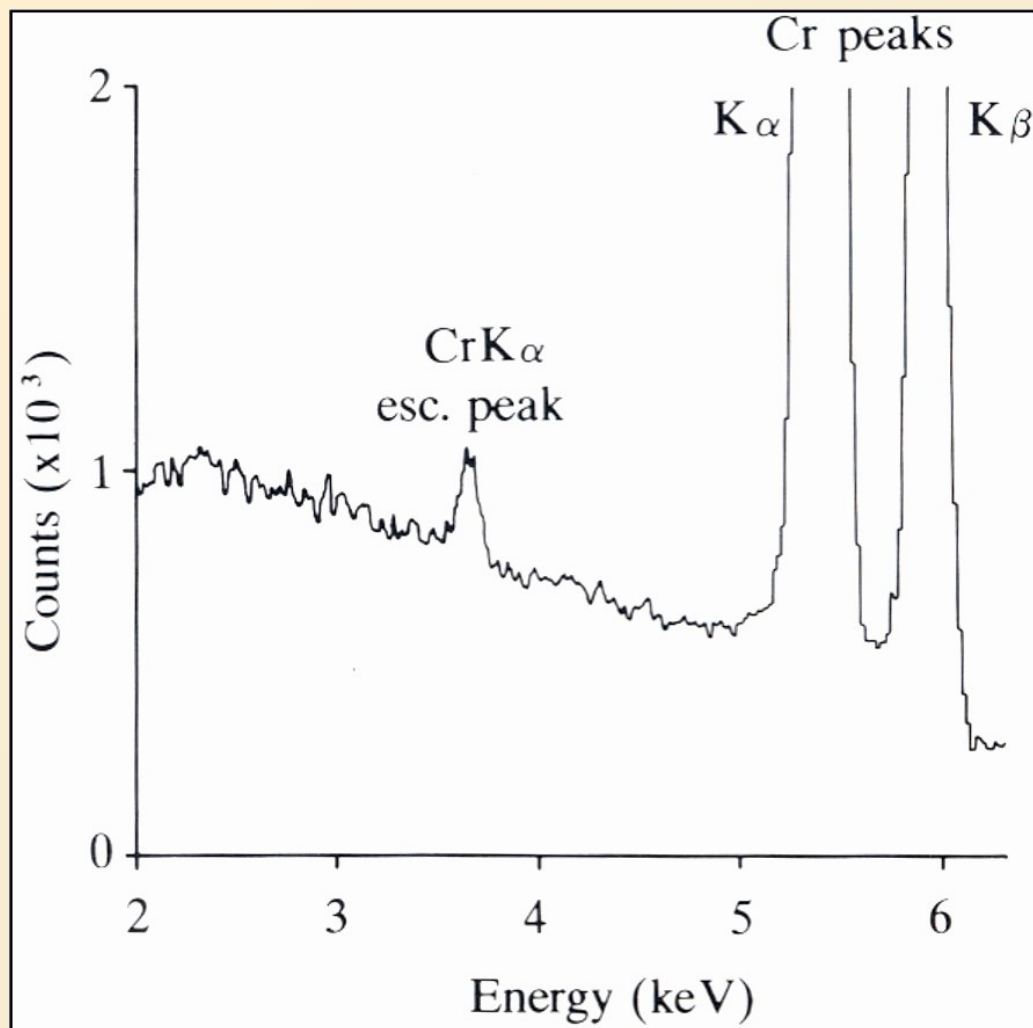
12 – ED RTG spektrum silikátu, sestávající z histogramu pulsů na 20 eV kanál, používající logaritmickou a lineární škálu (resp. vyšší a nižší křivky)



4.2.6 Artefakty v ED spektru

- V ED spektru se vyskytují jisté artefakty, jichž je vhodné se vyvarovat.
- Jedním z nich je „únikový pík“ vyskytující se při 1,72 keV pod původním píkem, produkovaný následovným mechanismem.
- Po absorpci RTG fotonu v detektoru může být emitován Si K foton (spíše než Augerův elektron) a ačkoliv je obvykle absorbován uvnitř detektoru, existuje jistá pravděpodobnost jeho úniku, obzvláště pokud se iniciální absorpce vyskytuje poblíž přední části detektoru.
- Jestliže k tomu dojde, výchozí pulsová výška je redukována vzhledem ke ztrátě energie nesené Si K fotonem, a zjevná energie dopadajícího fotonu je adekvátně nižší.
- Pravděpodobnost úniku závisí na energii dopadajícího fotonu (který determinuje, jak hluboko penetruje detektor), ale obvykle je menší než 1%, takže únikový pík je zřetelný jen v případě, že je i pík původní velký. S Ge detektorem není obvykle únikový pík možné odhalit.

13 – Únikový pík v ED spektru chromu, vyskytující se 1,74 keV pod hlavním píkem



- Další podobným fenoménem spjatým s Si /Li detektory je výskyt rušivého Si K píku ve spektru, který poukazuje na přítomnost malého množství Si (frakce okolo 1%), i když vzorek žádné neobsahuje.
- Velikost Si píku variuje s obsahem spektra.
- ED detektory mají široký úhel přijetí a nerozlišují mezi RTG paprsky produkovaným v bodě dopadu elektronového paprsku a těmi generovanými jinde bludnými elektrony.
- Spektrum může proto obsahovat nechtěné „příspěvky“ z dalších oblastí vzorku, nosiče vzorku atd.
- Tyto efekty mohou být minimalizovány zaměřovačem umístěným vpředu detektoru, který omezuje rozsah akceptovaného úhlu.
- Dosažení perfektní diskriminace je nemožné a rušivé píky se mohou vyskytovat vždy.
- Některé zpětně odražené elektrony mohou mít dostatečnou energii k penetraci okna detektoru (obzvláště, pokud jde o ultratenký typ), což má za následek rušivé výchozí pulsy a zvyšující se úroveň pozadí.
- Tomuto efektu lze předejít montáží elektronové pasti ve formě permanentního magnetu namontovaného v předpolí detektoru.

4.3 Spektrometry s disperzí vlnové délky

- WD spektrometry jsou odlišné od ED typu tím, že je RTG záření dispergováno ve vztahu k jeho vlnové délce.
- WD spektrometry disponují vysokým spektrálním rozlišením, ale relativně malou intenzitou v porovnání s ED typem, což znamená, že jsou komplementární.

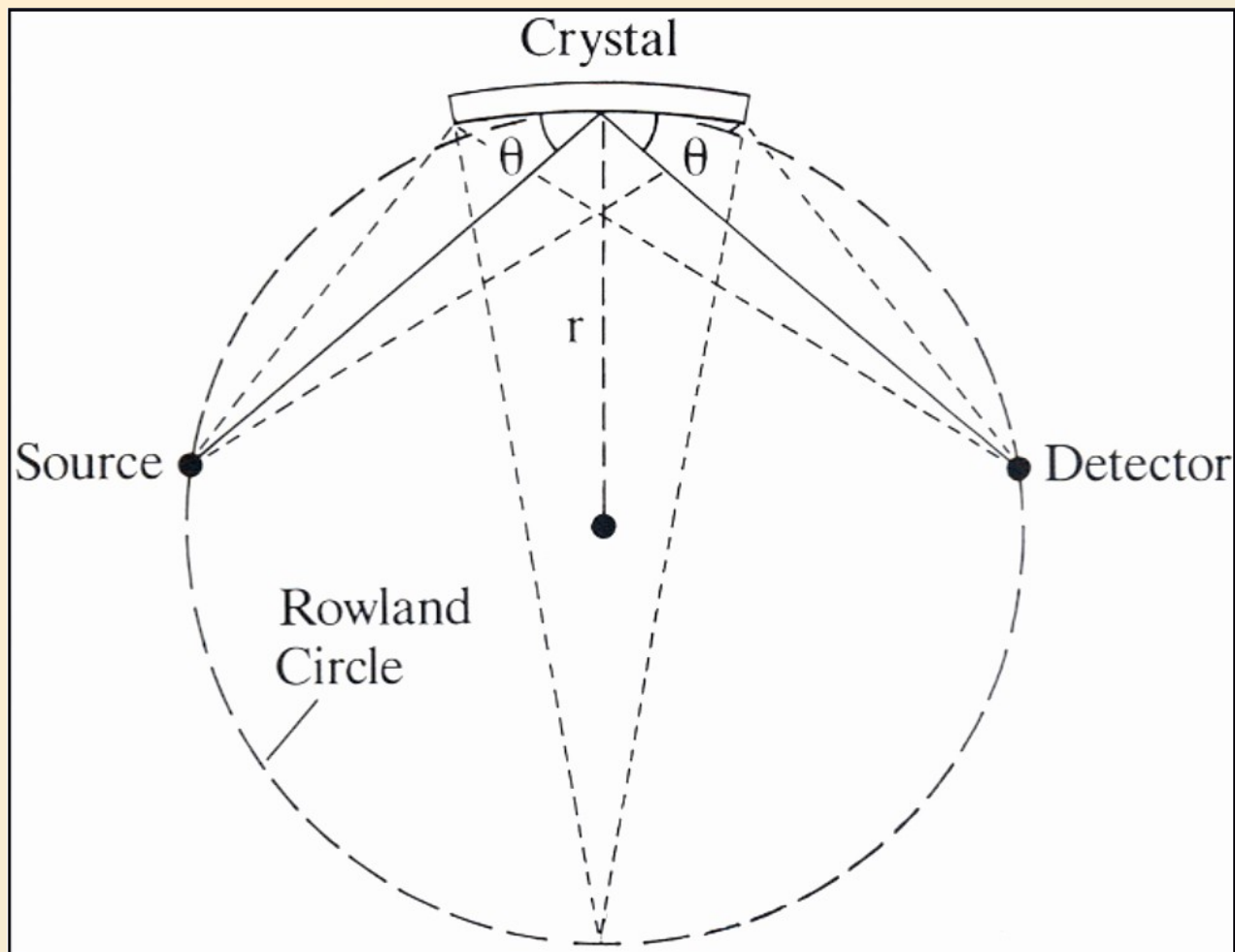
4.3.1 Braggova reflexe

- RTG paprsky dopadající na krystal jsou v krystalu rozptylovány na atomy.
- Tyto podmínky ústí v odraz RTG dané vlnové délky atomovou vrstvou s mezirovinným rozmístěním při určitém úhlu dopadu a reflexi zvané jako „Braggův úhel“.
- Jelikož se rozpětí vlnových délek překrývá, někdy je možný výběr mezi dvěma krystaly pro dané RTG linie.
- V současné době jsou multi-vrstvy produkovány evaporací náhradních vrstev těžkého a lehkého prvku (např. W a Si) s kontrastní RTG rozptylovou silou.
- K pokrytí rozsahu zájmových vlnových délek v analýzách lehkého prvku je vhodné použití několika různých multi-vrstev optimalizovaných pro různé vlnové délky vhodným výběrem prvku a tloušťky vrstvy.

4.3.1.1 Efekty de-fokusace

- Fokusační geometrie WD spektrometru je správná, pouze pokud RTG zdroj leží ve správné pozici, jež leží na ose kolony a zároveň je vzorek umístěn ve správné poloze.
- Pohyb zdroje v z směru způsobuje změnu v Braggově úhlu, jež vede k posunu pozice píku vzhledem ke škále vlnové délky.
- Toto je obzvláště důležité v kvantitativních analýzách.
- V elektronové mikrosondě může být vzorek přenesen k ohnisku elektronového mikroskopu ve smyslu pohybu komory, proto se lze de-fokusačnímu efektu vyvarovat.
- V případě SEM bez mikroskopu je rovina vzorku hůře definována, hloubka pole skenovaného obrazu je mnohem větší než v případě „obyčejného“ mikroskopu

14 – Geometrie Rowlandova kruhu: konstantní Braggův úhel je získán, jestliže zdroj, krystal a detektor leží na obvodu kruhu



4.3.2 Design WD spektrometru

- V praxi není centrum Rowlandova kruhu (umožňuje získávat konstantní Braggův úhel, jestliže zdroj, krystal a detektor leží na kruhu) umístěno ve fixní poloze.
- Namísto toho se krystal pohybuje podél lineární dráhy, správný Braggův úhel je získán mechanickým propojením, které rovněž posouvá detektor podél odpovídající cesty.
- Zdrojová krystalová vzdálenost je lineární funkcí vlnové délky.
- Požadovaná vlnová délka je získána posunutím krystalu podél jeho dráhy.
- Škála vlnové délky je kalibrována s ohledem na známé RTG linie.
- WD spektrometry jsou obvykle spjaty s více než jedním krystalem za účelem rozšíření rozsahu vlnové délky.
- V některých případech jsou na věžích na krystalovou lafetu („držák“) umístěny dva anebo více krystalů, u nichž lze měnit polohu, ale někdy je výměnný mechanismus umístěn tak, že spektrometr musí být ve správné pozici před tím, než může být krystal změněn.
- V ani jednom případě není vhodné měnit krystal za běhu kvantitativní analýzy, jelikož přemístění nemusí být perfektně přesné.

- RTG zájmových vlnových délek je náchylné k absorpci ve vzduchu: WD spektrometry proto obvykle operují ve vakuu, ačkoliv může být dostatečný tlak dosažen i rotačními pumpami (např. 10^{-1} torrů), spektrometry jsou separovány od vysokého vakua v koloně pomocí okna transparentního pro RTG paprsky.
- Zařízení elektronové mikrosondy je obvykle propojeno až s pěti vertikálními WD spektrometry umístěnými okolo kolony.
- Výhodou tohoto uspořádání je, že se lze vyvarovat změnám krystalů a lze ušetřit čas při multi-prvkových analýzách měřením několika píků zároveň.
- SEM obvykle není adaptovaný k připojení několika WD spektrometrů a proto je méně efektivní pro WD analýzy.
- Důležitým parametrem je „RTG úhel vyzáření“, jež je definován jako úhel mezi povrchem vzorku a RTG dráhou ke spektrometru.
- Jestliže je příliš nízký, absorpce vznikajícího RTG záření je přílišná.
- Na druhou stranu, vysoký úhel je v konfliktu s dalšími činiteli zahrnující žádoucí krátkou pracovní vzdálenost posledního objektivu.
- Rozumný kompromis je hodnota okolo 40° .

4.3.3 Čítací zařízení

- Ve WD spektrometru jsou RTG paprsky detekovány „čítacím zařízením“, sestávající z plynem naplněné trubice s koaxiálním držením lanka.
- Ionizace plyných atomů RTG paprsky generuje volné elektrony a pozitivní ionty, jež jsou přitahovány k anodovému lanku a k tělu čítače, jež se chová jako katoda.
- Elektrony jsou dostatečně akcelerovány k způsobení následné ionizace, způsobující „lavinu“, jež ústí v puls elektrického náboje objevujícího se na anodě.
- Velikost pulsu je závislá na iniciálním množství iontů produkovaných RTG fotonem.
- Obvykle jsou čítací zařízení naplněna argonem (občas xenonem), jejichž vlastnosti jsou však zlepšeny přidáním malého množství poly-atomického plynu (např. 10% metanu).
- RTG paprsky vstupují skrze „okno“ do vnější stěny.
- Pro dlouhé vlnové délky musí být okno tenké (k minimalizaci absorpce).
- Tato forma čítače je známá jako „tokový čítač“.
- Pro velmi dlouhé vlnové délky je vhodné redukovat hustotu plynu, takže RTG absorpce se nevyskytuje v blízkosti okna: toho může být dosaženo rovněž snížením tlaku nebo použitím argon-metanové směsi s vyšším množstvím metanu.

- Pro krátké vlnové délky může být použito silnější, nepropustné okno, tento čítač je hermeticky uzavřený a obvykle je naplněn xenonem, vzhledem k vyšší absorpci krátkých vlnových délek RTG paprsků – tento typ je označován jako uzavřený či zapečetěný čítač.
- Někdy je používán tokový čítač s argonem s plynným tlakem okolo 2 atmosfér (ke zvýšení absorpce) namísto toho pro krátké vlny.
- Tandemové uspořádání s tokovým čítačem vpředu a uzavřeným čítačem za ním poskytuje efektivní detekci všech vlnových délek.
- Toto uspořádání je obzvláště vhodné pro SEM osazené pouze jedním WD spektrometrem.
- V multi-spektrometrovém zařízení má obvykle každý spektrometr čítač vyhrazený primárně jak pro dlouhé tak krátké vlnové délky.

4.3.3.1 Analýzy pulsové výšky

- Amplituda vystupujícího pulsu z čítacího zařízení je proporční k energii detekovaných RTG fotonů – jedná se o velké zjednodušení – ionizace plynu je předmětem statistické fluktuace, což způsobuje pulsy variabilní ve výšce.
- Ideálně je distribuce pulsové výšky přizpůsobena funkci Gaussovy distribuce.
- Průměrná výška pulsu je proporční k RTG energii, E , a šířka distribuce variuje jako $E^{0,5}$.



- Vzhledem ke vzniku kontaminace na anodovém lanku se mohou vyskytovat rozšíření a asymetrie.
- Při velké pulsové frekvenci se rovněž může vyskytovat deprese dané pulsové výšky.
- Analyzátor pulsové výšky (PHA – pulse-height analyser) propouští pouze pulsy s výškou ležící v jistém „okně“.
- Výška výchozích pulsů z čítacího zařízení záleží také na hustotě plynu.
- Analýza pulsové výšky je proto náchylná ke změnám v teplotě anebo tlaku, jestliže je používán tokový čítač (uzavřené čítače jsou proti tomuto efektu imunní).
- Tento problém může být vyřešen použitím stabilizátoru hustoty plynu.

4.3.3.2 Únikový pík

- Existuje určitá pravděpodobnost, že fluorescentní Ar K foton, emitovaný následující absorpcí příchozího RTG fotonu, může uniknout z čítače bez absorpce.
- Toto dává vzniknout tzv. „únikovému píku“ v distribuci pulsové výšky, obdobnému tomu u ED spektra.
- Vyskytuje se pouze pro RTG paprsky vyšší energie než relevantní excitační energie.
- Existence únikového píku redukuje účinnost analýzy pulsové výšky pro potlačení vysokořádových reflexí, když leží uvnitř PHA okna podle zájmových reflexí prvního řádu, čehož se lze vyvarovat pouze použitím jiného čítacího plynu.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

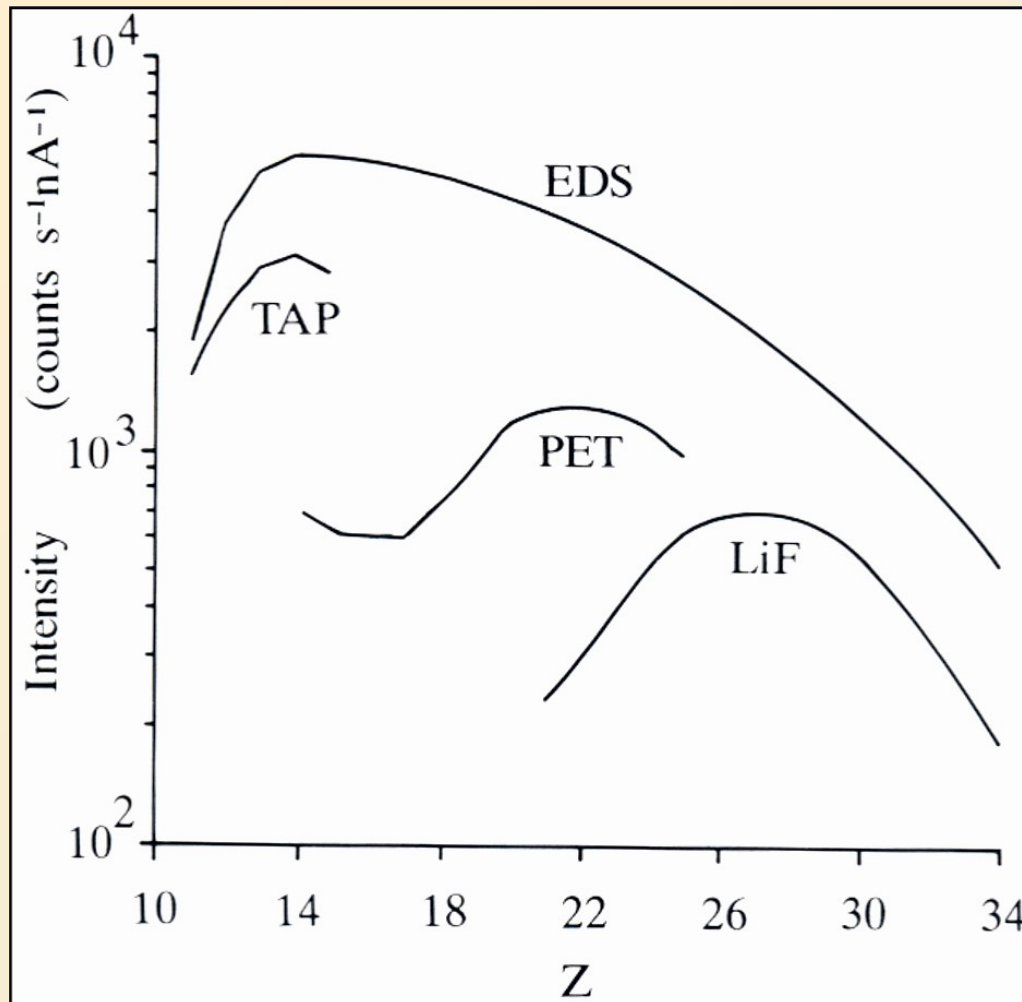
4.3.4 Počítání pulsu a mrtvý čas

- Ve WD analýzách jsou RTG intenzity měřeny počítáním výchozích pulsů z čítacího zařízení, po amplifikaci a selekci pomocí analyzátoru pulsové výšky.
- Pro kvantitativní analýzy je počítán počet pulsů přicházejících v daném časovém intervalu.
- Selekcce čítacího času je vztažena k pulsové frekvenci a totálnímu množství impulsů potřebných pro požadovanou statistickou preciznost.
- „Mrtvý čas“, definovaný jako časový interval (t) po příchodu pulsů, během kterého je systém nereaktivní vzhledem k následujícím pulsům (typicky několik mikrosekund), způsobuje, že měřené pulsové tempo (n') je menší, než skutečné pulsové tempo (n) o množství, které se stává při vysokém impulsovém tempu znatelné.

4.4 Porovnání mezi ED a WD spektrometry

- Impulsové tempo pro jednotku proudu paprsku pro čisté prvky, jež je získatelné s krystaly normálně používanými v WD spektrometrech.
- Pro dané krystaly se účinnost snižuje se vzrůstající vlnovou délkou, jelikož se prostorový úhel snižuje se zvyšujícím se úhlem Braggova úhlu.
- Pulsové tempo pro jednotku proudu paprsku získatelné WD spektrometrem je znatelně nižší než to typickým ED spektrometrem, ale na druhou stranu je tento fakt vyvážen lepším prostorovým rozlišením.
- Významným parametrem je pík k poměru pozadí, který je vztažen k rozlišení, jelikož pulsové tempo pozadí je závislé od šířky skupiny kontinua, jež je zaznamenáváno spektrometrem.
- Typické hodnoty získané WD spektrometrem leží od několika stovek do +1000 (pro čisté prvky) a je přibližně desetkrát vyšší než u ED spektrometrů.

15 – Intenzity $K\alpha$ linií pro čistý prvek o atomovém čísle Z jak jsou zaznamenány ED a WD spektrometry s odlišnými krystaly (akcelerační napětí 20 kV), LiF – fluorid lithný, PET – pentaerythritol, TAF thallium acid ftalát



5 Skenovací elektronová mikroskopie

5.1 Představení

- Skenovací elektronový mikroskop sestává esenciálně z následujícího:
- zdroj elektronů,
- prostředky pro fokusování těchto do jemného paprsku,
- příslušenství pro rozklad paprsku do rastru,
- příslušenství pro detekci elektronů emitovaných vzorkem a obrazový zobrazovací systém.
- RTG spektrometr je volitelným přídatným zařízením, umožňující použití SEM pro prvkové mapování a analýzy.
- Nejčastěji používané typy obrazu jsou sekundární elektronové (SE) obrazy, které poukazují na topografické vlastnosti a zpětně rozptýlené elektronové (BSE) obrazy, které jsou používány k odhalení variací ve složení.
- RTG obrazy, nebo „mapy“, jež zobrazují distribuci specifického prvku, jsou popsány dále.

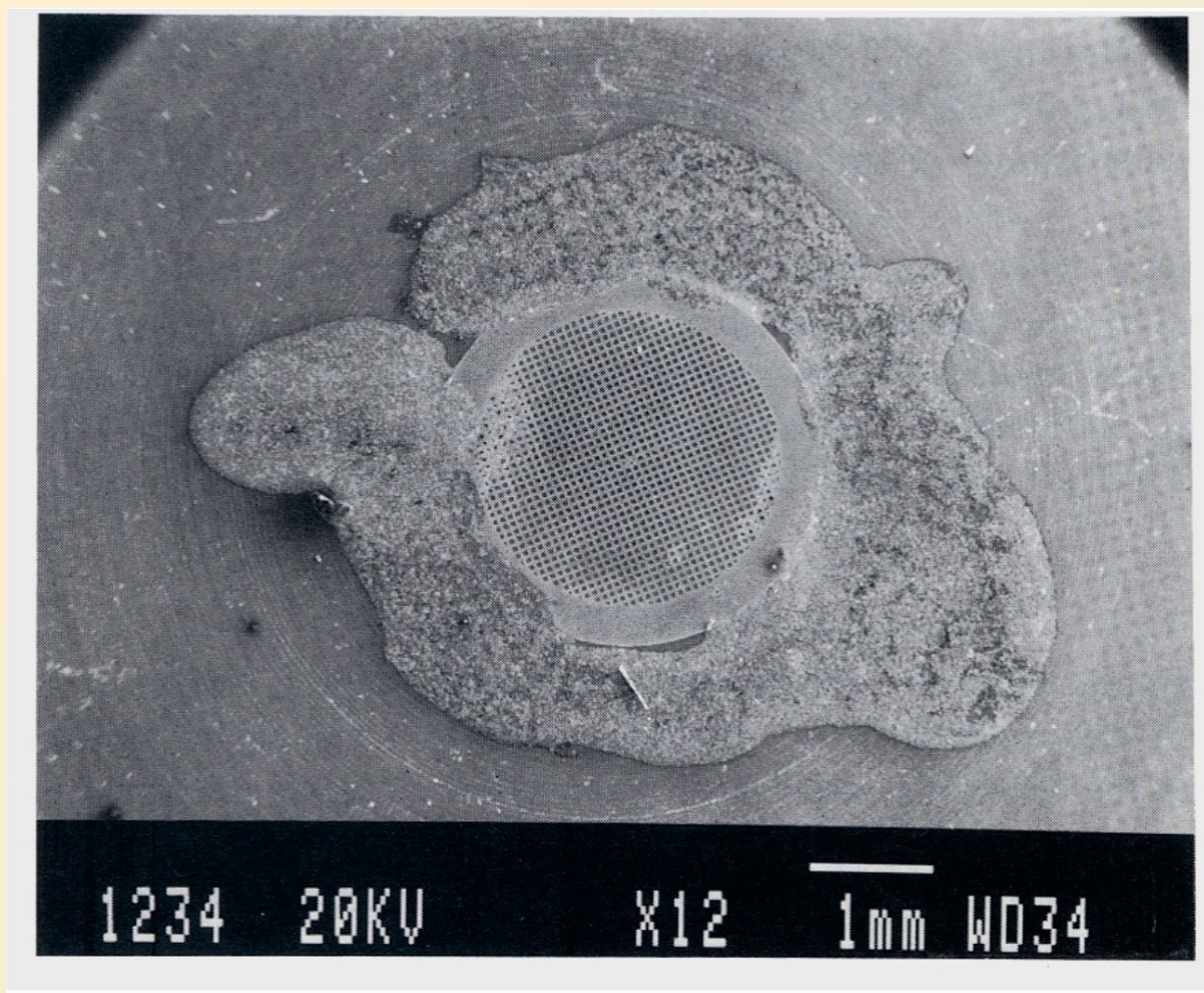


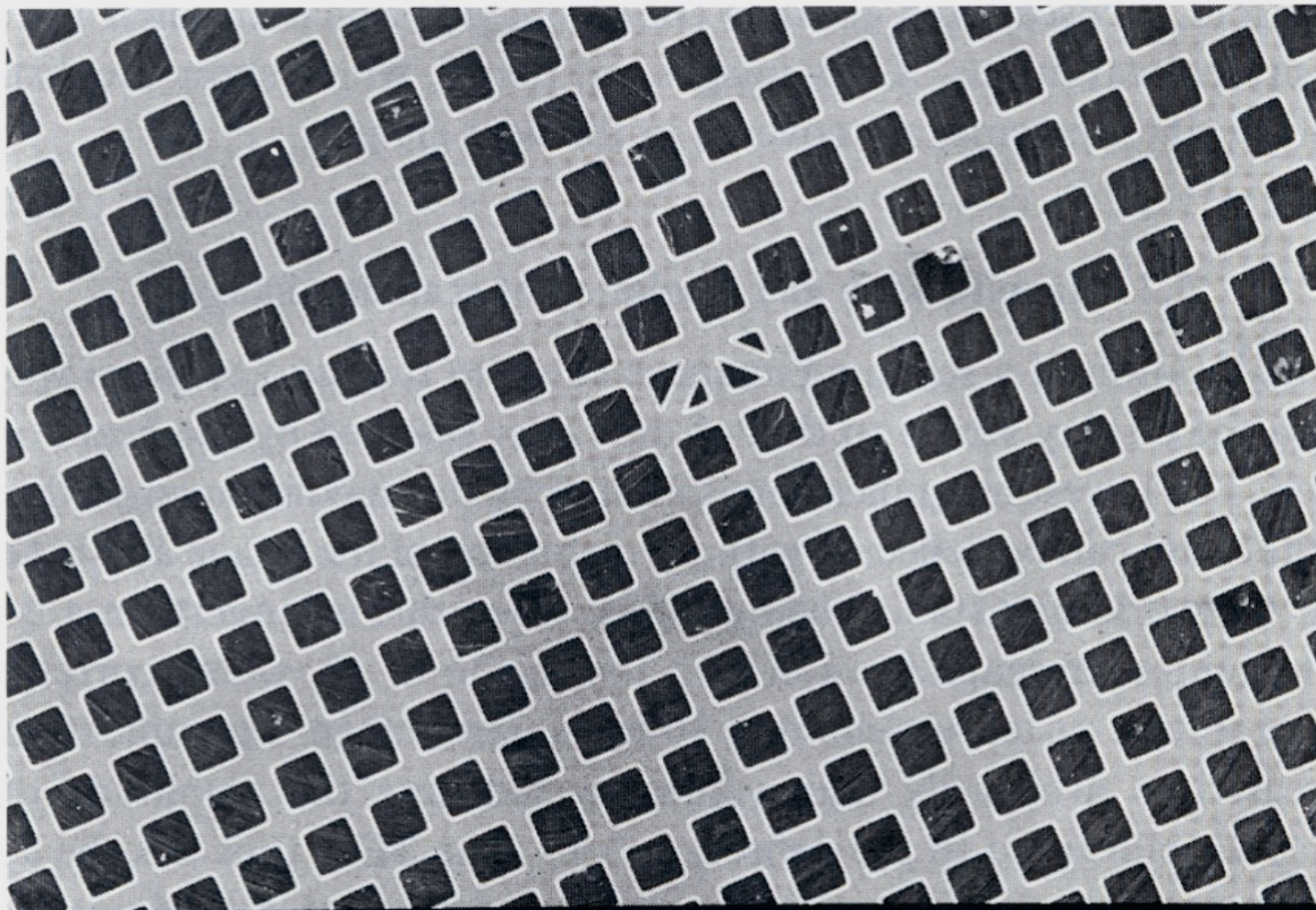
5.2 Zvětšení a rozlišení skenovacích obrazů

- Zvětšení skenovaných obrazů je rovno poměru velikosti obrazu na obrazovce displeje k rastru skenovanému paprskem vzorku.
- Nejnižší přiblížení je limitováno maximálním úhlem, skrze něj může být paprsek ohýbán bez narušení obrazu a je závislé na pracovní vzdálenosti, přičemž je nejnižší, když je pracovní vzdálenost nejdelší.
- V typickém SEM je minimální přiblížení v řádu 10, což koresponduje s 1 cm čtverečního rastru, předpokládající 10 cm čtverečních obrazu.
- Přiblížení může být zvýšeno na velkou hodnotu redukováním amplitudy skenované vlnové křivky přiváděné do vychylovacích cívek.
- SEM má proto schopnost „zoomovat“ přes široké rozpětí.
- Nicméně, maximální použitelné přiblížení je určeno rozlišením.
- Prostorové rozlišení může být definováno adekvátně k praktickým účelům jako velikost nejmenšího detailu čistě viditelného ve vzorku.
- Je limitováno průměrem elektronového paprsku a interakcí mezi dopadajícími elektrony a vzorkem.

- Průměr paprsku je determinován několika instrumentálními faktory a ve většině SEM může být redukován pod 10 nm, jestliže je to vyžadováno (nebo pod 1 nm v případě specializovaných instrumentů s vysokým rozlišením).
- V mnoha aplikacích je nicméně ultimátní rozlišení nepotřebné a větší průměr paprsku může být používán s výhodou možnosti vyššího proudu.
- Proud paprsku a velikost jsou kontrolovány primárně kondenzorovým nastavením objektivů a finální clony objektivů.
- Limity rozlišení, předurčené interakcí paprsku a vzorku, mají rozpětí od cca 1 μm v RTG obrazech až k 1 nm u SE obrazů. Je nesmyslné používat přiblížení, jež je tak vysoké vzhledem k rozlišení, že výsledný obraz vypadá rozmazaně.
- Aplikováním kritéria, kdy by velikost rastru neměla být méně než 100 násobek rozlišení, dostáváme maximální použitelné přiblížení pro většinu účelů mezi 1000 a 100 000 (pro 10 nm rozlišení).

16 – Obrázky TEM mřížky (400 ok na palec) při různých přiblíženích, demonstrující široké zoomové rozpětí SEM

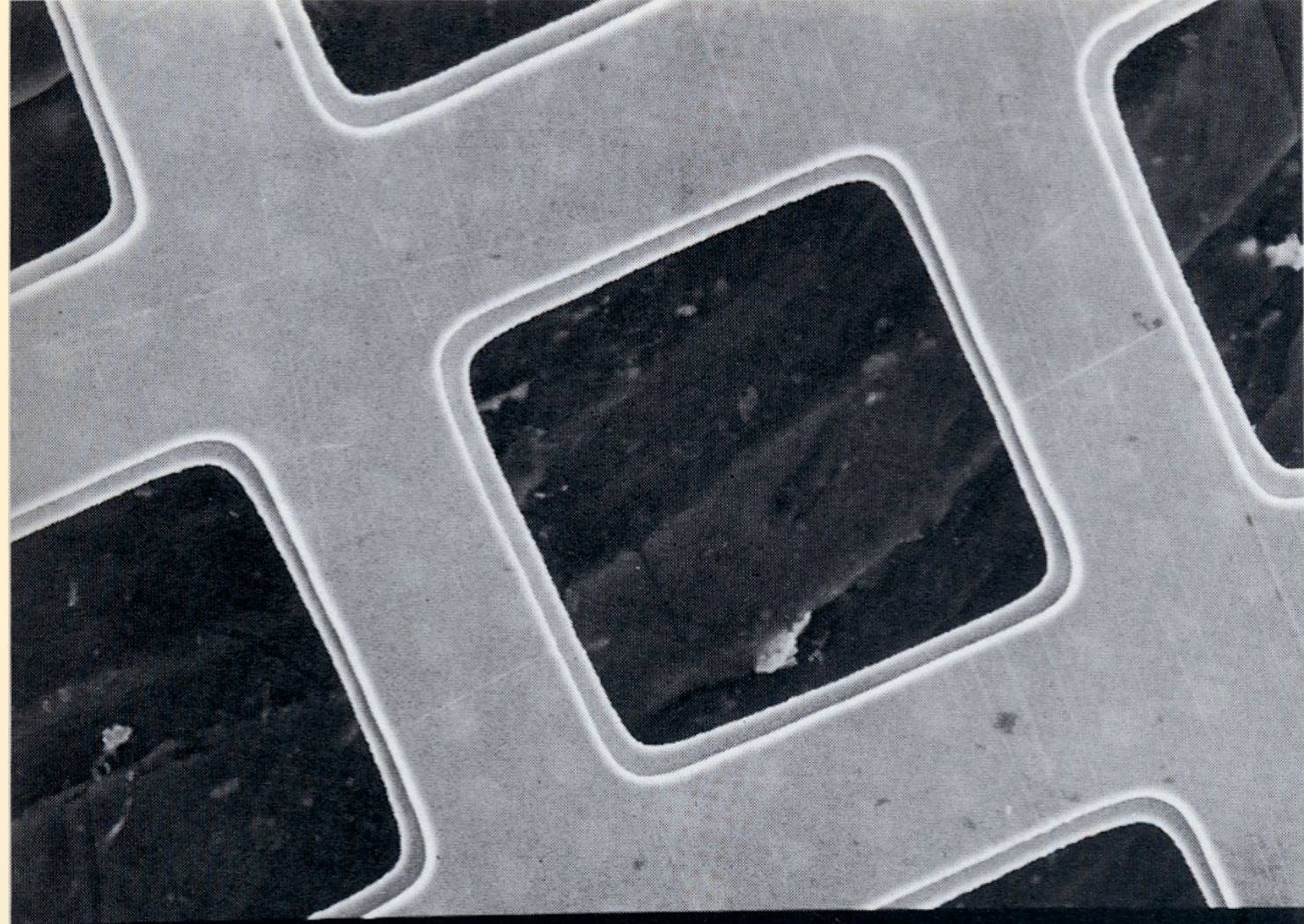




1235 20KV X100 100µm WD34



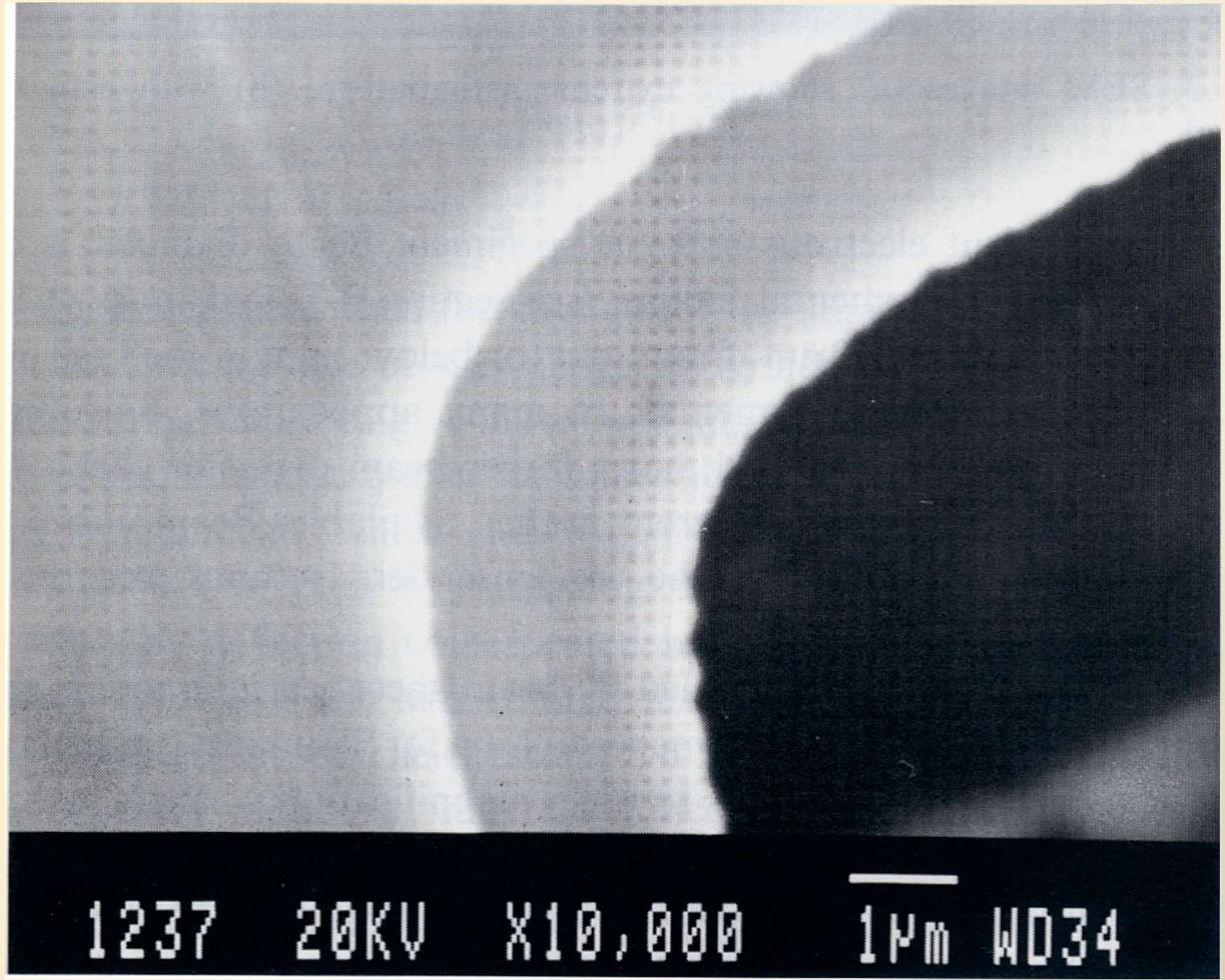
INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



1236 20KV X1,000 10µm WD34

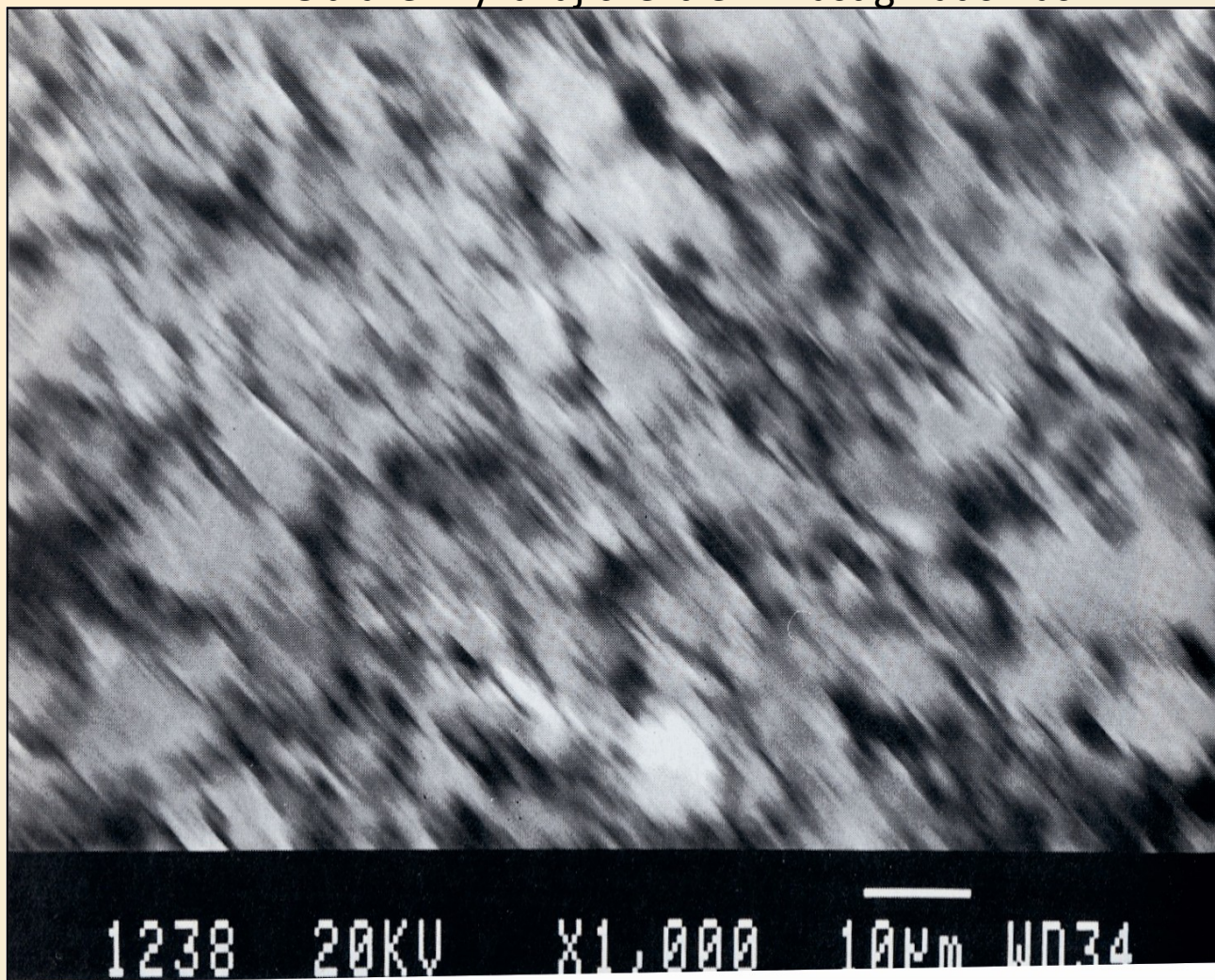


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

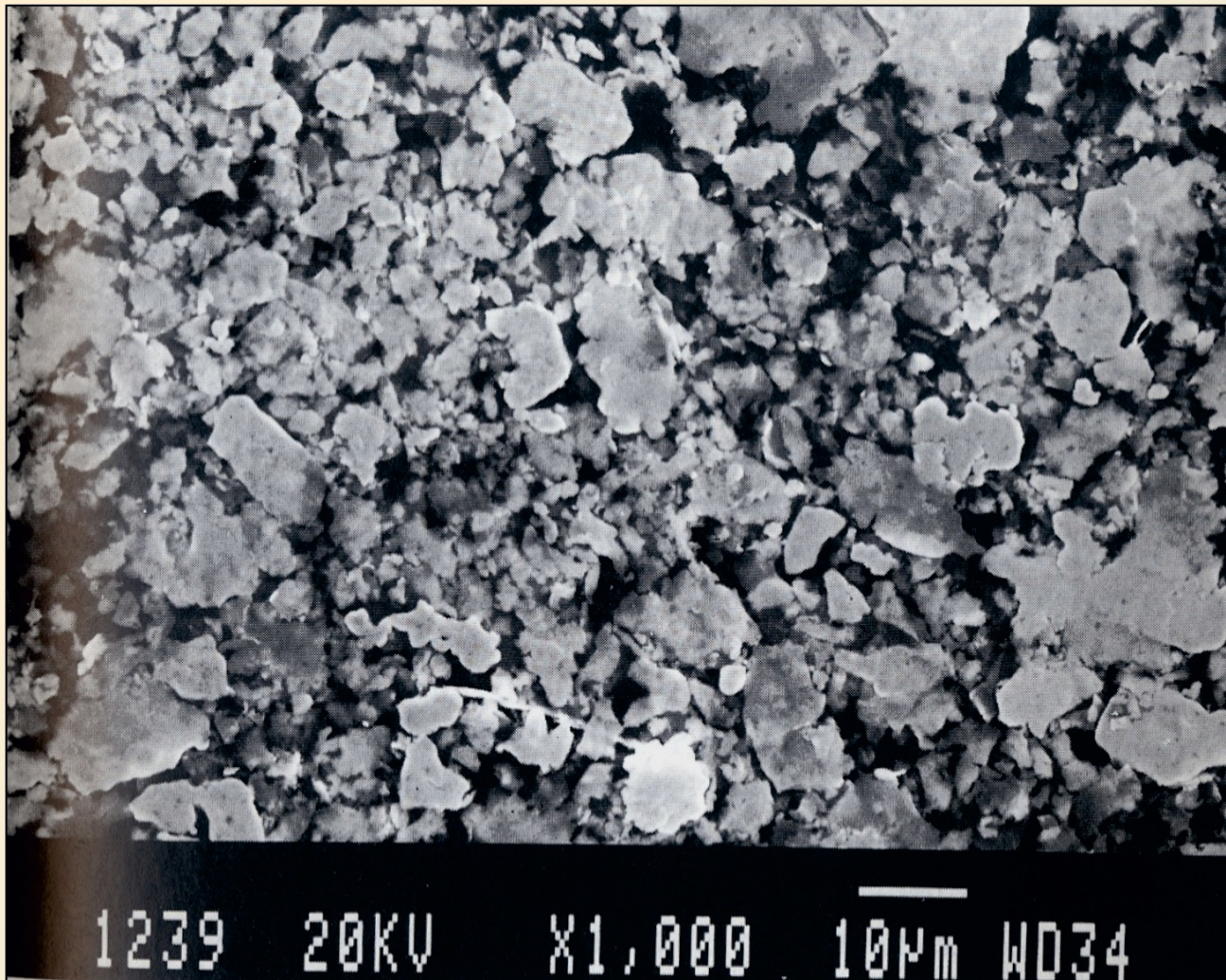


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

17.1 – Obrázek vykazující extrémní astigmatismus



17.2 – Obrázek s korekcí astigmatismu



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

5.3 Fokusování

- Obraz je nejostřejší, když je síla finálního objektivu nastavena na ohnisko paprsku při povrchu vzorku.
- K dosažení správného ohniska může být síla objektivu variabilní k poskytnutí maximální ostrosti při skenování vzorku.
- Astigmatismus (optická vada), jež způsobuje narušení a neostrost, může být upraven nastavením stigmátoru.
- Pro dané akcelerované napětí je odpovídající síla objektivu přímo závislá na pracovní vzdálenosti a obráceně, pracovní vzdálenost může být dedukována z nastavení objektivů, jež poskytuje ostrý obraz.
- Toto je užitečné pro získání správné pracovní vzdálenosti ve vztahu k RTG spektrometru, jestliže jsou požadovány analýzy.
- Síla magnetického objektivu požadovaná pro danou ohniskovou vzdálenost závisí na akcelerovaném napětí, a jestliže je toto změněno, nastavení objektivů musí být pozměněno k udržování ostrého obrazu.
- V některých zařízeních je tato vlastnost dosažena automaticky. Někdy je rovněž použitelný autofokus, ačkoliv k dosažení ideálních výsledků je vyžadován zákrok obsluhy.

- Hlavní aplikace SEM je vytváření obrazů trojrozměrných objektů.
- Paprsek může být perfektně fokusován pouze v jedné rovině, nicméně hloubka pole je v porovnání s optickým mikroskopem vysoká, takže v mnoha případech je adekvátní ostrost získatelná skrze obraz.
- S nakloněným vzorkem může být ostré fokusování udrženo přes celou skenovanou oblast.

5.4 Šum ve skenovaném obraze

- Skenované obrazy jsou často „zašuměné“: vykazují náhodné výkyvy v světlosti bod od bodu, což znesnadňuje rozeznání jemných detailů.
- Šum má dva zdroje: statistické výkyvy v množství detekovaných elektronů a elektronický šum v detekčním systému.
- Prvnímu se nelze vyvarovat, avšak lze jej minimalizovat použitím nejvyššího možného proudu paprsku a maximalizováním efektivity elektronové detekce.
- Druhý variuje s charakteristikami systému detektoru.
- Efekt šumu a šířky pásma může být značně redukován použitím nižší skenovací frekvence, zatímco obraz je zobrazován na CRT s dlouhodobým setrváním obrazu, což umožňuje vidět celý obraz navzdory relativnímu dlouhému času obrazového skenu.



- Další redukce šumu může být dosaženo pouze použitím stále pomalejšího skenování, což znamená použití buď petrografického nahrávání anebo počítačového obrazového úložiště.
- Žádný benefit nepřináší snížení hladiny šumu pod schopnosti oka detekovat rozdíly v světlosti, ale navýšení kontrastu zvyšuje i šum a tomu by měla být při nahrávání věnována pozornost.

5.5 Digitální obrazy

- V analogickém typu skenovacího systému jsou paprsek a CRT bod ohýbány kontinuální pilovitou vlnovou formou a elektronový signál použitý k regulaci CRT jasu je rovněž v analogické formě.
- V digitálním systému je vlnová forma skenu odvozena překladem čísla generovaného v počítači k napětí, při použití DAC (konvektoru digitálního obrazu na analogický, DAC – Digital to analogue convector).
- Vlnová forma má vzhled jakoby schodiště, s paprskem zůstávajícím v jedné pozici pro určitou „prodlevu“ před pohybem k další pozici.
- Typicky řada obsahuje 1024 kroků. Výstup detektoru je digitalizován ve smyslu konvektoru analogického obrazu na digitální (ADC – analogue to digital convector) a je uložen jako číslo v počítačové paměti pro každý bod obrazu – pixel.
- Pro zobrazení obrazu je toto číslo konvertováno zpět na napětí za pomoci DAC upravujícího jas CRT.



- Výsledek je velmi podobný analogickému obrazu s výjimkou detailního prohlížení, kdy může být rozeznáno, že obraz je tvořen jednotlivými oddělenými body.
- Rovněž „odstíny šedé“ jsou „kvantovány“, tyto aspekty obecně nedegradují obrazovou kvalitu, za což může „nedokonalost“ lidského oka rozlišovat mezi více než 16 odstíny šedé v jednom obraze.
- S digitálním skenovacím systémem mohou být uložené obrazy zobrazeny při TV frekvenci, zatímco jsou tvořeny opakované obrazové skeny a výsledky jsou přidány k uloženým datům.
- Toto umožňuje vylepšování obrazu v kvalitě se snižujícím se šumem, co „živý“ analogový obraz neumí.
- Další výhody jsou snadnost ukládání obrazů, použitelnost sofistikovaného zpracování obrazu a možnost použití nepravých barev pro zdůraznění zájmového aspektu.

5.6 Topografické obrazy

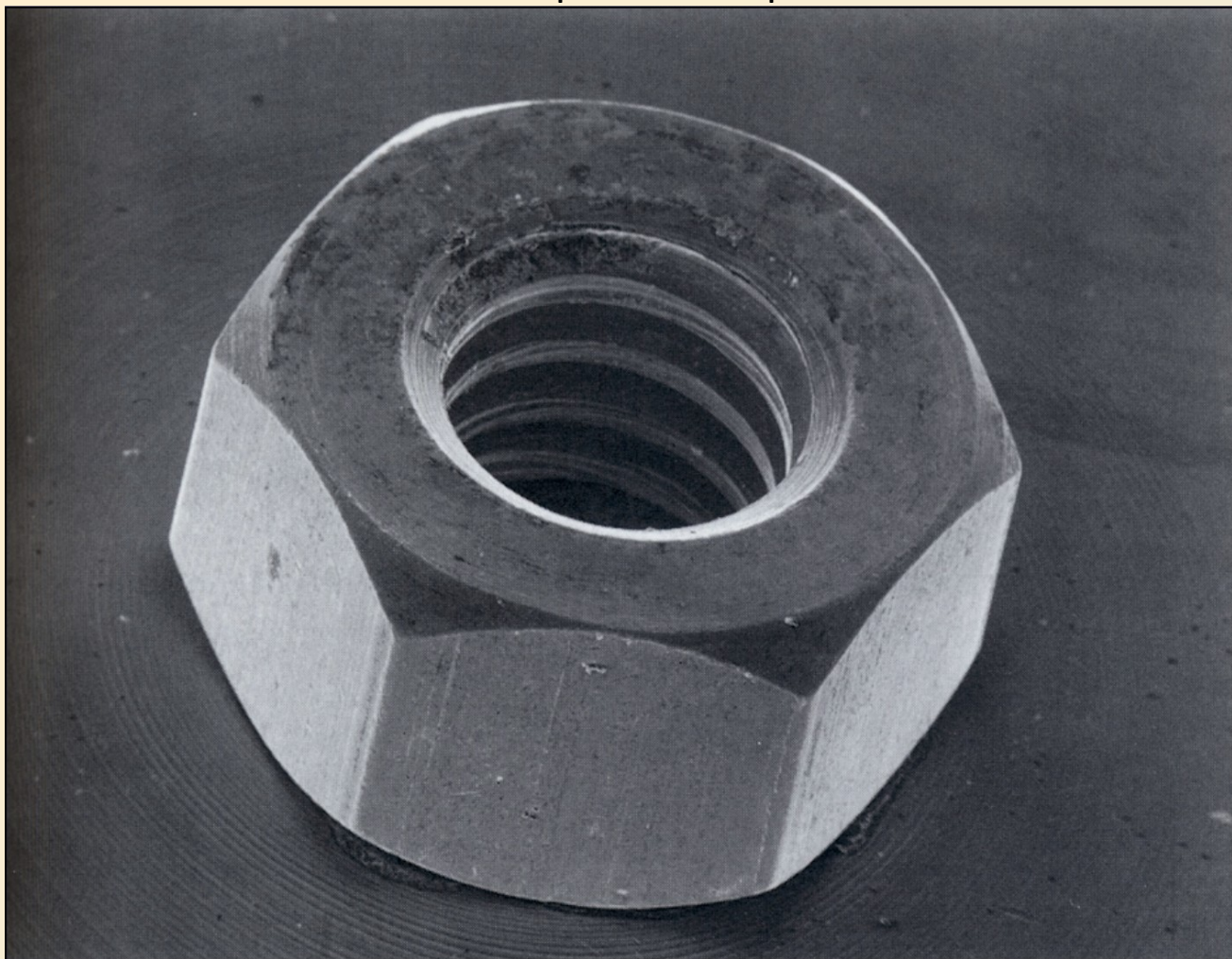
- Hlavní funkcí SEM je produkce obrazů trojrozměrných objektů. Výhodou oproti optickému mikroskopu je vyšší hloubka ostrosti a vyšší maximální rozlišení.
- Lidský mozek je schopný obvykle intuitivně interpretovat topologické informace, jež SEM zobrazuje.
- Jak se tak BSE obrazy projevují topografický kontrast, ačkoliv obvykle jsou SE obrazy používány pro tento typ obrazů a BSE obrazy pro zobrazování kompozičních rozdílů.

5.6.1 Sekundární elektronové obrazy

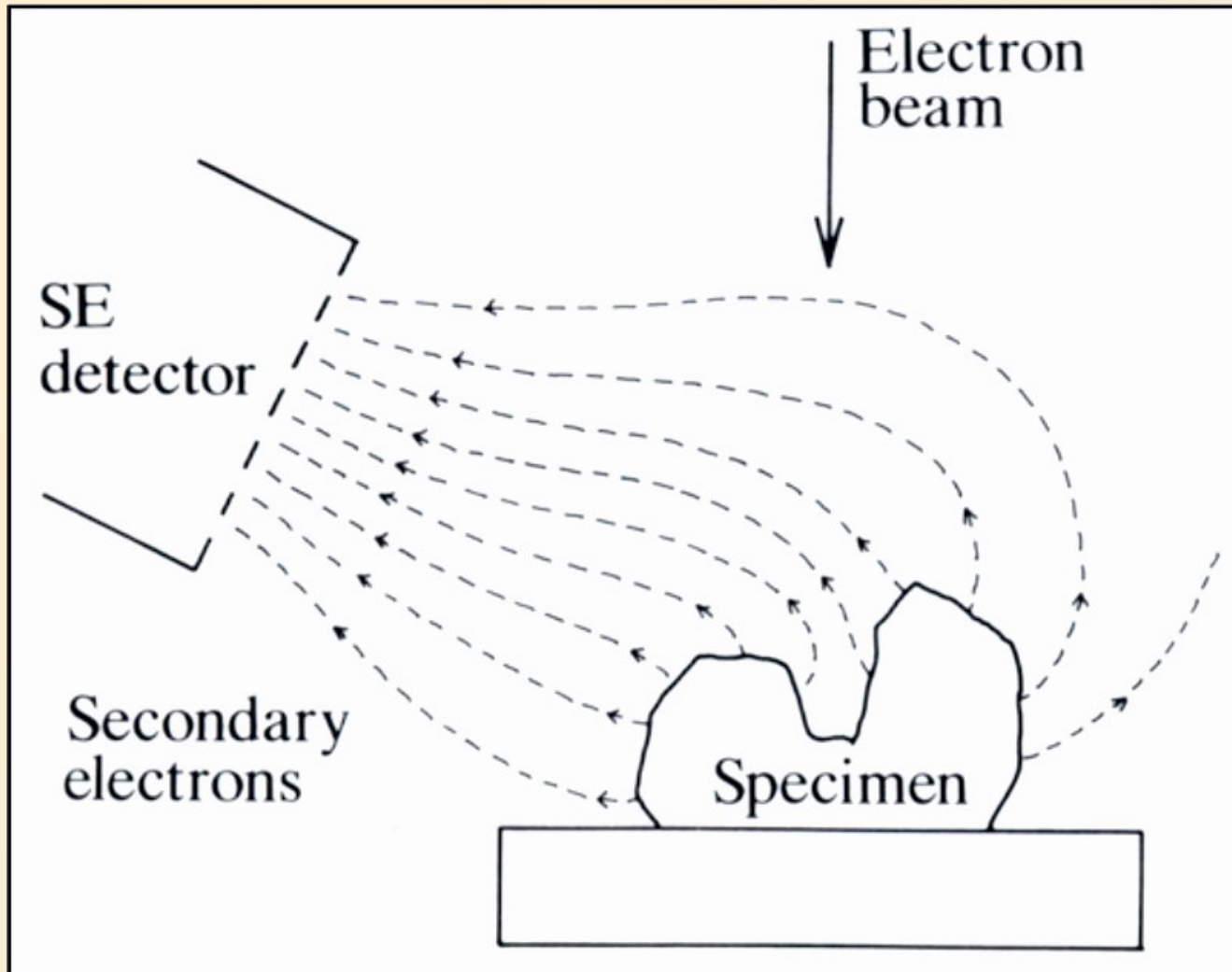
- Sekundární elektrony jsou emitovány z velké blízkosti povrchu vzorku s energiemi několika eV.
- Zvýšení v SE poli, spjaté se snížením úhlu mezi paprskem a povrchem vzorku dává vzniknout trojrozměrným efektům v SE obrazech.
- ET typ elektronového detektoru, jestliže operuje s pozitivně předpojatou mřížkou, přitahuje sekundární elektrony, zahrnující ty emitované z vzdálené strany pole a z vnitřní trubice, ačkoliv tyto elektrony jsou méně efektivně sbírány než ty z oblastí v přímém směru z pohledu detektoru.
- Kontrast v SE obraze se zvyšuje s variací v elektronovém výtěžku s povrchovým úhlem. Elektronový výnos je nejvyšší, když elektrony dopadají pod kosým úhlem.
- Výsledný obraz obsahující topografické informace je snadno interpretovatelný.
- Detektor by měl být umístěn v blízkosti vrchu skenovacího rastru, což vede ke schopnosti produkovat efekty s „vrchním světlem“.
- Jestliže je umístěn níže, „vrcholy“ a „údolí“ se jeví invertně.

- Nejvíce SE může uniknout ze vzorku při jeho okrajích, což způsobuje jakoby jasný zjev.
- Tento „okrajový efekt“ je nejvíce markantní při vysokém akceleračním napětí, vzhledem k vyšší penetraci elektronů.
- SE emise není silně závislá na složení a v případě potažení vzorku je řízena hlavně vlastnostmi potahového materiálu.
- SE obrazy nicméně do jisté míry reflektují atomové číslo a jeho variace, hlavně vzhledem k produkci sekundárních elektronů pomocí zpětně odraženými elektrony narážejícími do pólového nástavce elektronového objektivu atd. (tento efekt může být minimalizován pokrytím pólového nástavce prvkem o nízkém atomovém čísle).
- Everhart-Thornleyův detektor má rovněž výstup zahrnující „přispění“ od přímého směru zpětně odražených elektronů, ačkoliv tento je v případě, kdy detektor pracuje v módu SE, nevýznamný.

18 – Obrázek matice vykazující silný trojrozměrný efekt, který je dán závislostí SE emise na úhlu parsku k dopadu



19 – Sběr SE z trojrozměrného vzorku detektorem s pozitivním předpětím mřížky

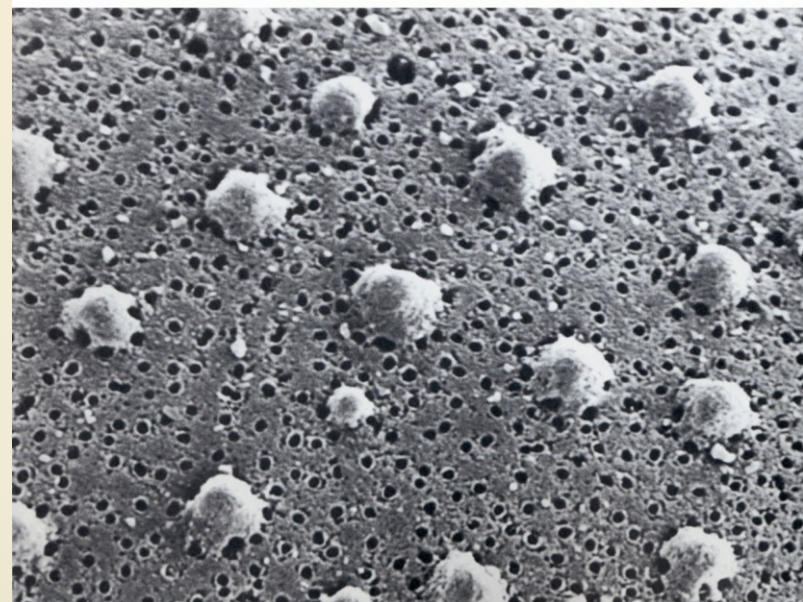
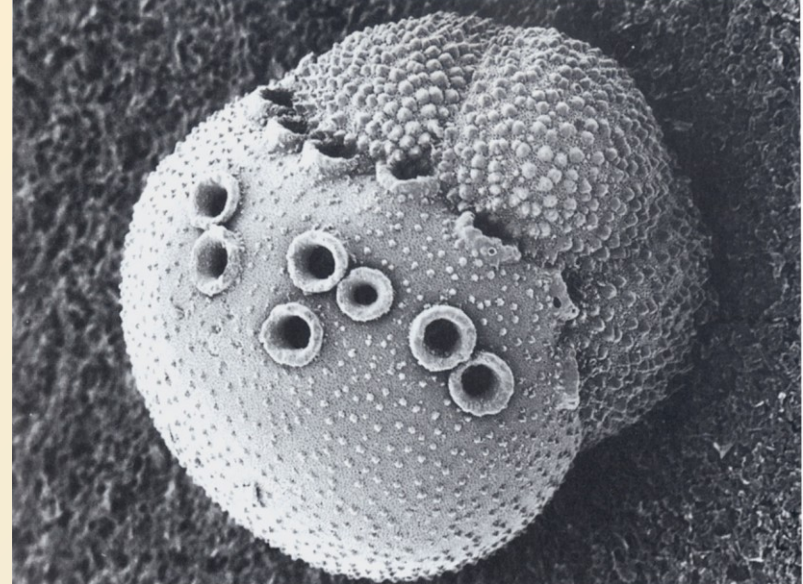


20 – SE snímek krystalů minerálu cannoitu, rozměry 280 x 200 mikronů.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

21 – SE obraz miocenního organismu
Globigerinatella insueta: a) 200 x
přiblíženo, b) 2000 x přiblíženo

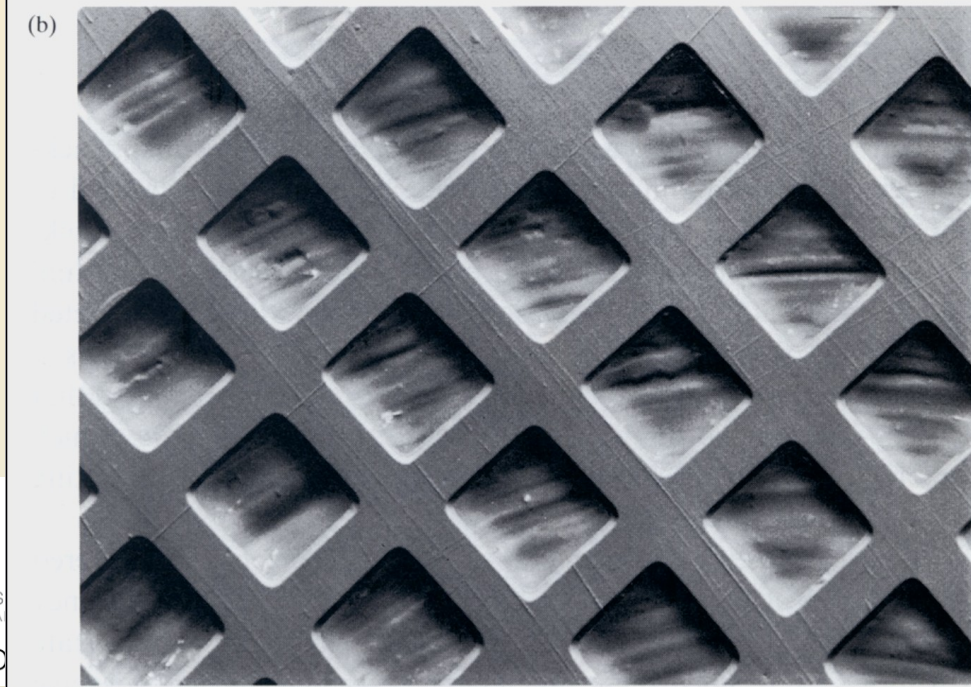


5.6.2 Obrazy zpětně odražených elektronů

- Vzhledem k relativně vysoké energii BSE (tisíce elektronvoltů) se tyto pohybují po takřka přímých liniích.
- S detektorem umístěným na jedné straně vzorku se vyskytují silné stínové efekty – BSE nejsou detekovány, jestliže jsou emitovány ze strany „vrcholu“, unikající od detektoru (na rozdíl od SE, které jsou k detektoru přitahovány).
- BSE výnos vykazuje závislost na úhlu mezi paprskem a povrchem vzorku podobně jako u SE, takže vznikající jas této oblasti, jež může být „viděn“ detektorem, variuje s úhlem povrchu.
- Výsledný efekt podává dobrý dojem o topografii.
- E-T detektor, jestliže není nastavený sklon mřížky, detekuje BSE, ale ne SE.
- Nicméně, mnohem vyšší BSE detekční efektivita je získatelná buď scintilačním detektorem velké oblasti nebo prstencovým „solid state“ detektorem.
- Jelikož tyto jsou relativně bez směru, poskytují obrazy, které postrádají stínový efekt dosažitelný umístěním detektoru na jedné straně vzorku a jsou používány hlavně pro obrazy rozlišující kompozici.

- Nicméně v případě kruhového detektoru rozděleného do sektorů, může být topografický kontrast zdůrazněn a kompoziční kontrast potlačen použitím rozdílů v signálu z opačného sektoru.
- S obvyklým typem BSE detektoru, jež nejsou citlivé na elektrony nízké energie, je pro BSE obrazy žádoucí použití akceleračního napětí od 15 kV anebo vyššího.
- Nicméně by měl být brán na zřetel fakt, že prostorové rozlišení v BSE obrazech se zhoršuje s rostoucím akceleračním napětím.
- Při vysokých přiblíženích jsou SE obrazy, vzhledem k jejich výrazně vyšším prostorovému rozlišení, vhodnější.

22 – BSE obraz měděné mřížky (400 ok/palec), namontované na hliníkový štoček: a) kompoziční mód, používající celkový BSE signál, vykazující jas na základě atomového čísla, b) topografický mód, kde je signál na jedné straně vzorku odečten od toho na druhé straně, zobrazující kontrast topografický ve formě stínování, avšak chybí rozdíl mezi jasností stříbra a mědi.



5.6.3 Prostorové rozlišení

- Sekundární elektrony mají natolik malou energii, že nejsou schopny v pevném materiálu přeletět na vzdálenosti vyšší než cca 10 nm, proto jsou schopny uniknout pouze ty, jež jsou generovány blízko povrchu, a SE emise podnícená přímo dopadajícím paprskem se vyskytuje při anebo velmi blízko k bodu vstupu.
- Prostorové rozlišení obrazu je formováno převážně takovými elektrony, které jsou proto závislé především na průměru paprsku.
- S výjimkou vysokých přiblížení je prostorové rozlišení obvykle určováno velikostí pixelu (nebo vzdáleností mezi liniemi v analogovém obraze).
- Jestliže je průměr paprsku menší než velikost pixelu, nepřináší to již žádný další benefit.
- Proto je vhodné použití takového průměru, který se blíží velikosti pixelu, pro maximalizování proudu.
- K dosažení vysokého prostorového rozlišení musí být průměr paprsku nastaven vhodným výběrem operačních parametrů adekvátně malý.
- Nicméně redukování průměru paprsku způsobuje nevyhnutelné ztráty proudu. Praktický limit proudu paprsku pro SE obrazy je okolo 1pA.

- Specifikace SEM s respektem k rozlišení je typicky v řádu okolo 5 nm, ale těchto hodnot lze dosáhnout pouze za příznivých podmínek.
- Rozptylové pole často znatelně degraduje rozlišení, jestliže jsou použity buď dlouhé pracovní vzdálenosti anebo nízké akcelerační napětí.
- Diskuse se zatím týkala pouze SE vytvořených dopadajícími elektrony do vzorku.
- SE jsou však produkovány rovněž BSE a pro prvky o vysokém atomovém čísle je tento způsob vzniku ještě významnější, než přímý vznik dopadajícím paprskem.
- Tyto BSE spjaté SE se mohou objevovat ve znatelné vzdálenosti od bodu dopadu paprsku.
- Při nízkých přiblíženích toto přispění k SE signálu nemá na rozlišení podstatný efekt.
- Při středním přiblížení jsou relativně jemné detaily reprodukovány přímo generovanými SE překryty na méně čistý obraz formovaný s BSE-spjatými SE.
- Tyto efekty mohou být znatelně redukovány použitím nízkého akceleračního napětí, které snižuje elektronový rozsah.
- Na druhou stranu, vysoké přiblížení skenované oblasti může být menší než oblast, přes kterou se BSE-spjaté SE objevují, v tomto případě zcela přispívají k difúznímu pozadí.
- Tento efekt lze potlačit použitím vysokého akceleračního napětí, vzhledem k velkému rozsahu dopadajících elektronů.

5.6.4 Hloubka ostrosti

- SEM má mnohem větší hloubku ostrosti než optický mikroskop, vzhledem k malým rozdílům elektronového paprsku, který dopadá na velikost clony finálního objektivu a pracovní vzdálenosti.
- Pro typické, „málo přiblížené“ obrazy, může být velikost pixelu v řádu od 1 μm nebo více.
- Hloubka ostrosti je přibližně rovnocenná šířce skenovaného rastru.
- Vysoké přiblížení (a rozlišení) hloubky ostrosti je obvykle okolo desetiny šířky rastru.

5.6.5 Stereoskopické obrazy

- Stereoskopický efekt může být produkován nahráváním dvou obrazů stejné oblasti se vzorkem nakloněným směrem k elektronovému detektoru při lehce odlišných úhlech.
- Rozdíly mezi obrazy jsou analogické k těm, jež umožňují lidskému oku a mozku stereoskopické binokulární vidění, a trojrozměrný efekt tak může být získán umístěním párových fotografií do stereoskopického prohlížeče.

- Přiřazením kontrastních barev (např. červené a zelené) do obrazů a při jejich zkombinování do 3D obrazu může být stereoskopický efekt získán pomocí barevných brýlí.
- Rovněž je možné produkovat „živý“ stereo obraz použitím speciálního skenovacího systému, jež mění úhel dopadajícího paprsku mezi postupné skeny a zobrazuje obraz alternativně na separovaném CRT při rychlé frekvenci, takže oba obrazy jsou viděny simultánně.
- Stereoskopický efekt závisí na rozdílech v relativní pozici rysů v obraze. Kvantitativní data na výšce variací vzorku mohou být derivována z měření přemístění rozeznatelných rysů.

5.6.6 Nabíjené artefakty

- Vzhledem k jejich nízké energii jsou sekundární elektrony velmi lehce ohýbány jakýmkoliv nábojem přítomným na povrchu vzorku.
- Izolování vzorku může být provedeno potažením potahovým materiálem, čímž se předejde náboji.
- Nicméně jestliže je potažení na některých místech defektní, nebo se na povrchu vzorku vyskytuje nečistota, nábojové artefakty se v SE obraze objeví.
- Jestliže je nabíjení silné, celý obraz bude mít tendenci k hromadění napříč obrazovkou, jak se vzorek nabíjí, se skokem zpět, jakmile se náboj vybije.

5.6.7 Operace při nízkém napětí

- Nutnosti potažení se lze vyvarovat uvažováním, že SE výnos se zvyšuje se snižující se dopadající elektronovou energií, takže jestliže je použito dostatečně nízkého akceleračního napětí, sekundární a zpětně rozptýlené elektrony opouštějící vzorek jsou vyrovnané s těmi přicházejícími v paprsku.
- Izolovaný vzorek může být proto pozorován bez potažení.
- V případě žhaveného elektronového zdroje je k dispozici menší proud při nízkém akceleračním napětí v paprsku daného průměru, z důvodu závislosti jasu na akceleračním napětí.
- Rovněž prostorové rozlišení podléhá degradaci bludného magnetického pole, termálnímu energetickému rozšíření elektronů atd.

5.6.8 Aplikace „enviromentálního“ SEM

- SEM může operovat s relativně slabým vakuem ve vzorkové komoře.
- To umožňuje, aby vzorek obsahoval volatilní komponenty, jako např. vodu nebo olej, které mohou být zkoumány.
- Rovněž může být nepotažený vzorek použit bez setkání se s nabíjecími efekty.
- Toto je výhodné zejména pro velké vzorky, jež je obtížné potahovat a ty, jejichž potahování není vhodné, např. vzhledem k mřížce.

5.7 Kompoziční obrazy

- Frakce elektronů v paprsku, jež jsou zpětně rozptýlené, je silně závislá na atomovém čísle, Z .
- Výstup BSE detektoru reflektuje tuto závislost v poněkud upravené formě, jelikož detektor je silně energeticky senzitivní a distribuce energie zpětně rozptýlených elektronů variuje se Z .
- Jas v BSE obraze je proto funkcí Z .
- Pro kompoziční obrazy by měl být vzorek velmi dobře vyleštěn, takže topografické efekty jsou minimální.
- SE obrazy rovněž vykazují nějaký kompoziční kontrast vzhledem k sekundární elektronové emisi způsobené zpětně rozptýlenými elektrony.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

5.7.1 Rozlišení atomového čísla v BSE obrazech

- Kompoziční BSE obrazy jsou velmi nápomocné samy o sobě jako petrografická technika, ale zrovna tak dobře poslouží k výběru bodů pro RTG analýzu.
- Občas je snazší rozlišit rozdílné minerály na základě jejich atomového čísla než na základě optických vlastností (zrovna tak někdy naopak).
- V mnoha případech má daný minerál rozpětí složení a proto mu nemůže být přidělena unikátní hodnota Z , toto se projevuje zejména u feromagnetických silikátů (magnetit, hematit), u nichž Z variuje značně s poměry Fe/Mg.

5.7.2 Prostorové rozlišení v BSE obrazech

- Prostorové rozlišení v BSE obrazech je znatelně horší než v případě SE, jelikož BSE cestují mnohem větší vzdálenosti před tím, než se uvnitř vzorku objeví.
- Šířka efektivní zdrojové oblasti je okolo poloviny celkového rozpětí dopadajících elektronů ve vzorku a variuje zhruba jako (elektronová energie).
- Nejlepší prostorové rozlišení je proto získatelné s nízkým akceleračním napětím, s výhradou omezení stanovených citlivostí BSE detektoru při nízkých energiích.

- BSE elektrony, jež se objevují ve vzdálenosti od bodu dopadu paprsku, ztrácejí citelnou energii cestováním skrze vzorek.
- Na druhou stranu, elektrony opouštějící vzorek trpí ohybem o velkém úhlu a brzy po vstupu ztrácí malou část jejich iniciální energie.
- Uspořádáním k detekování pouze těchto „nízko-ztrátových“ elektronů může být získáno výrazně zvýšené prostorové rozlišení.

5.7.3. Aplikace leptání

- Díky leptání vzorku mohou být kompoziční rozdíly převedeny do topografického kontrastu a lze dosáhnout i vyššího prostorového rozlišení za pomoci SE než za použití BSE.
- Tato technika může být použita např. pro jemné mikrostruktury pyroxenů.

5.8 Techniky zlepšující obraz

- Zobrazovací systém SEM obvykle disponuje opatřením pro modifikaci obrazu umožňující zlepšení viditelnosti zájmových vlastností.
- Obvyklá procedura ke zlepšení kontrastu je posun úrovně černé směrem dolů a zvýšení přebytku, kdy jsou zdůrazněny změny v jasu.



- Rozdílné efekty mohou být získány variováním funkce „gama“.
- S hodnotou gama vyšší než 1, je kontrast v tmavých částech obrazu zvýšen při úbytku ve světlé oblasti, zatímco hodnoty menší než 1 vedou k relativnímu zlepšení kontrastu ve světlých polohách.
- Další možností je aplikování diferenciace k elektronovému signálu, což má za efekt zdůraznění hranic, kde se náhle mění jas.

5.9 Další typy obrazů

- Převážná část SEM prací zahrnuje použití SE a BSE obrazů poukazující převážně na topografické, resp. kompoziční kontrasty.
- Lze vytvářet i mnohé další typy obrazů, některé z nich jsou zmíněny v následujícím textu.

5.9.1 Absorbované proudové obrazy

- Proud „tekoucí“ ze vzorku na dno je rovný dopadajícímu proudu paprsku minus ztráta proudu vzhledem k zpětnému rozptylu a sekundární elektronové emisi.
- Tento proud může být zesílen a použit k produkci obrazů „absorbovaného proudu“.
- Kontrast v takových obrazech je reversní v porovnání s normálními obrazy, jelikož oblasti, z nichž jsou emitována vysoká množství elektronů, se jeví spíše tmavá nežli světlá.



- Absorbovaný signál proudu je řízen samostatně množstvím elektronů opouštějících každý bod v obraze, proto absentují stínové efekty objevené v SE a BSE obrazy získané směrovanými detektory.
- Topografický kontrast vzniká z variací v místním úhlu povrchu (který ovlivňuje jak BSE tak SE).
- Kompoziční rozdíly rovněž ovlivňují obraz, hlavně skrze přínos zpětně rozptýlených elektronů.

5.9.2 Magnetický kontrast

- Je možné produkovat SEM obrazy, v nichž jsou odkryty magnetické domény vzhledem k interakcím mezi elektrony a magnetickým polem spojeným se vzorkem.
- Hlavním kontrastním mechanismem je ohyb sekundárních elektronů ihned nad povrchem vzorku, což ovlivňuje efektivitu, s níž jsou detekovány.
- Nakloněná mřížka E-T detektoru přitahuje SE příliš silně, což dává za výsledek pouze slabému magnetickému kontrastu.
- Vylepšení lze dosáhnout umístěním clony do popředí detektoru.

5.9.3 Obrazce související s krystalovou mřížkou

- S krystalovým vzorkem se BSE výnos chová anomálně, jestliže elektronový paprsek dopadá při úhlu blízkém úhlu Braggovu (pro odpovídající elektronové vlnové délky) relativně k sadě hustěji uspořádaných atomových rovin, následkem čehož jsou elektrony kanálově propojeny mezi atomovými vrstvami a penetrují dále než je obvyklé.
- Jestliže je paprsek skenován při nízkém přiblížení, úhel dopadu pokrývá rozmezí několika stupňů a vzniká obrázek sestávající z linií odpovídajících Braggově úhlu.
- Variace v BSE signálu jsou jen několik % a musí být aplikováno vylepšení kontrastu, aby byly linie čistě viditelné.
- Obrazce související s krystalovou mřížkou (ECP – electron channeling pattern) je charakteristikou struktury krystalu a orientace mřížky může být odvozena ze struktury.

5.9.4 Katodoluminiscenční obrazy

- V mnoha nejen geologických pracích jsou CL obrazy prováděny jednoduchým zařízením, v němž široké elektrony z chladné katody bombardují vzorek a CL emise je pozorována optickým mikroskopem.
- Nicméně použití SEM umožňuje korelovat CL emise s paralelně získanými informacemi jinou cestou (např. RTG záření anebo BSE obrazy).
- Digitální nahrávání skenovaných CL obrazů umožňuje obrazy zpracovávat a odhalit více detailů.
- Rovněž pro některé účely může být vhodné vybrat vlnovou délku s filtry nebo monochromátorem, kdy mohou být detekovány vlnové délky mimo viditelné rozmezí.
- Ve skenovací CL je důležitým parametrem čas luminiscenčního úpadku: jestliže je použita příliš vysoká skenovací frekvence, obrázek může být rozmazaný vzhledem k faktu, že prodleva na pixel je kratší, než doba tlumení.

5.9.5 Skenovací Augerova mikroskopie

- Kombinace Augerova elektronového spektrometru se SEM dává vzniknout „skenovacímu Augerovu mikroskopu (viz. 3.12.1).
- Prvkové distribuční mapy jsou formovány signálem získaným se spektrometrem nastaveným na Augerovy linie zájmových prvků.
- Pro tuto povrchově-sensitivní techniku je nevhodné použití vodivého potažení vzorku, a proto je problémem nabíjení vzorku.
- Nicméně tomuto se lze vyvarovat při použití nižšího akceleračního napětí, nízkého proudu paprsku či naklánění vzorku, což zvyšuje počet zpětně rozptýlených elektronů a sekundárních elektronů.
- Prostorové rozlišení je s ohledem na hloubku velmi velké, což je dáno malými „únikovými hloubkami“ Augerových elektronů.
- Laterální rozlišení v SAM obrazech je limitováno přínosem Augerových elektronů produkovaných zpětně rozptýlenými elektrony opouštějícími vzorek, avšak i tak je obvykle znatelně lepší než to, jež je dosažitelné za pomoci RTG snímků.