ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΚΑΙ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΣΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΣΑΡΩΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

ΕΛΕΝΗ ΠΑΥΛΙΔΟΥ[1], ΧΑΡΙΤΩΝ ΠΟΛΑΤΟΓΛΟΥ[1] , ΣΠΥΡΟΣ ΣΚΛΑΒΟΥΝΟΣ[2]
[1]ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ, ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΉΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ, ΑΠΘ, 54124
[2]ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ, ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ, ΑΠΘ, 54124
email: pavlidou@physics.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παρουσιάζουμε τις δυνατότητες του ηλεκτρονικού σαρωτικού μικροσκοπίου για τον χαρακτηρισμό των γεωμετρικών χαρακτηριστικών σε κλίμακα μικρομέτρων, και την στοιχειακή ανάλυση μέχρι την κλίμακα των μικρομέτρων μη καταστρεπτικά για βιολογικά δείγματα και υλικά υψηλής τεχνολογίας. Επειδή τα αποτελέσματα είναι ποσοτικά πρέπει να διασφαλισθούν σχετικά με τις μετρητικές αβεβαιότητες. Για να βελτιώσουμε την αναλυτική περιοχή και να μειώσουμε την στοιχειακή μετρητική αβεβαιότητα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, έχουμε σχεδιάσει και υλοποιήσει ένα σύστημα για την βαθμονόμηση του οργάνου. Πιό συγκεκριμένα ορίσαμε το σύνολο από ατομικά στοιχεία ενδιαφέροντος και δημιουργήσαμε ένα σύνολο από υλικά γνωστής καθαρότητας και συγκέντρωσης ως ειδικά πρότυπα με τα οποία σε συνδυασμό με λεπτομερείς ρυθμίσεις του μικροσκοπίου επιτυγχάνουμε την επιθυμητή βελτίωση.

1. Εισαγωγή

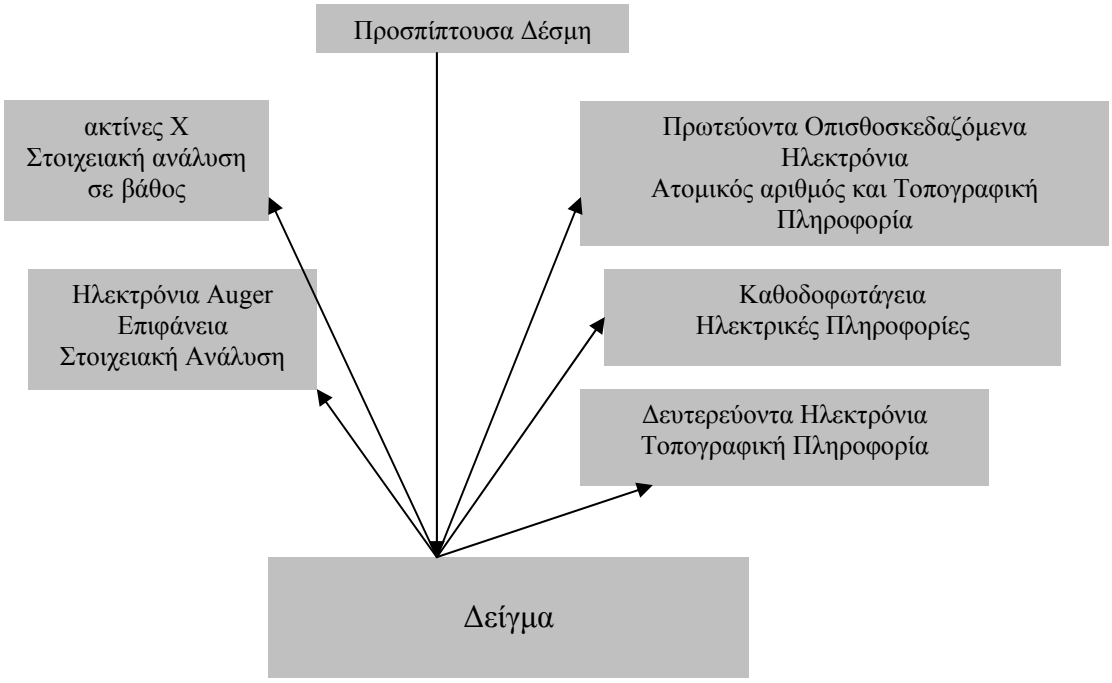
Η χρήση των ηλεκτρονίων στην μικροσκοπία οδήγησε στην κατασκευή καινούργιων μικροσκοπίων και στην εξερεύνηση του μικρόκοσμου με μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα και έγινε απαραίτητο εργαλείο για επιστήμες όπως βιολογία, ιατρική, γεωλογία, φυσική, υλικών, και χημεία, αλλά και για τις αντίστοιχες τεχνολογίες [1,2]. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) είναι ένα από τα πιό εύχρηστα και με πολλές δυνατότητες ηλεκτρονικά μικροσκόπια [3].

Το SEM σε συνδυασμό με το αναλυτικό σύστημα της φασματοσκοπίας ενεργειακού διαχωρισμού (EDS) είναι ένα εξαιρετικό εργαλείο σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών ερευνών. Βρίσκει εφαρμογές σε πεδία που αφορούν βιολογικές και ιατρικές επιστήμες όπως οστά, ιστούς και φυλλώματα, γεωλογικές μελέτες με μικροαναλύσεις ορυκτών και την επιστήμη των υλικών, στην οποία εντάσσονται πολυμερή, κεραμικά, ημιαγωγικά και μεταλλικά κράματα, χάλυβες, επικαλύψεις και πολλά άλλα.

Το SEM χρησιμοποιείται ως σύστημα μικροανάλυσης, κυρίως με το σύστημα WDS (Διαχωρισμός μήκους κύματος). Η χρήση EDS αρχικά λειτούργησε ως σύστημα ποιοτικής ανάλυσης για το προγραμματισμό του WDS. Η χρησιμοποίηση του EDS με αναφορά σε πρότυπα δείγματα σε συνδυασμό με την χρήση ανιχνευτού υψηλής πιστότητας, έδωσε μια νέα λύση για ποσοτικές αναλύσεις μειωμένης αβεβαιότητας με το πλεονέκτημα της ταχύτερης απόκτησης των δεδομένων.

Διάταξη SEM
Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίου

Όταν τα ηλεκτρόνια κτυπούν το δείγμα, τότε εκπέμπονται ηλεκτρόνια και φωτόνια



Σχήμα 1. Σχηματική διάταξη του SEM

Η μελέτη των πολυποίκιλων υλικών επιτυγχάνεται με υψηλής διακριτικής ικανότητας μικρογραφήματα για τον χαρακτηρισμό των εξωτερικών τους επιφανειών αλλά και του εσωτερικού τους μέρους με την κατάλληλη τομή στην υπό μελέτη περιοχή και παρατήρησή της, είτε απευθείας είτε μετά από εγκιβωτισμό ή λεπτή στιλπνή τομή. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης παρέχει εικόνες ως μικρογραφήματα, υπό αναλογική και ψηφιακή μορφή για περαιτέρω επεξεργασία των τοπογραφικών χαρακτηριστικών των επιφανειών των δειγμάτων. Όταν συνδυάζεται με ανάλυση των χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ των εκπεμπομένων από το δοκίμιο, παρέχει πληροφορίες για την στοιχειομετρική κατανομή της επιφάνειας. Είναι δυνατόν να επεξεργαστεί φάσματα από 1024, 2048 ή 4096 κανάλια καλύπτοντας περιοχή από 0 έως 80 keV. Στο Σχήμα 1 δίνουμε τις διάφορες λειτουργίες του SEM.

Φυσικά για να μπορεί το όργανο να ανταποκριθεί σε όλες αυτές τις λειτουργίες απαιτούνται πρόσθετες ρυθμίσεις. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με την αναλυτική λειτουργία του μικροσκοπίου. Όπως κάθε συσκευή η οποία μετράει πρέπει να διακριβώνεται [4-7]. Όμως παρόλη την συστηματική προσπάθεια για την διακρίβωση διαφόρων μετρητικών οργάνων χρειάζεται συστηματική εργασία για να καλυφθεί όλο το φάσμα και το εύρος των μετρούμενων μεγεθών. Οι εταιρείες που προμηθεύουν επιστημονικά όργανα περιλαμβάνουν στον εξοπλισμό τους συστήματα και πρότυπα δείγματα για την βαθμονόμηση των οργάνων ώστε οι μετρήσεις να βρίσκονται σε ορισμένη περιοχή αβεβαιοτήτων. Ένα από τα προβλήματα που εμφανίζει αυτή η διαδικασία είναι το εύρος των ατομικών στοιχείων που καλύπτει, καθώς και την περιοχή των συγκεντρώσεων. Για να βελτιώσουμε την αναλυτική περιοχή και να μειώσουμε την στοιχειακή μετρητική αβεβαιότητα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, έχουμε σχεδιάσει και υλοποιήσει ένα σύστημα για την βαθμονόμηση του οργάνου. Πιό συγκεκριμένα ορίσαμε το σύνολο από ατομικά στοιχεία ενδιαφέροντος και δημιουργήσαμε ένα σύνολο από υλικά γνωστής καθαρότητας και συγκέντρωσης ως ειδικά

πρότυπα με τα οποία σε συνδυασμό με λεπτομερείς ρυθμίσεις του μικροσκοπίου επιτυγχάνουμε την επιθυμητή βελτίωση. Αποτελέσματα από την υλοποίηση αυτού του συστήματος παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία.

2. Μέθοδος

α. Διαδικασία ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης, βαθμονόμιση και αβεβαιότητες

Για την επίτευξη μικρογραφήματος στο SEM, η επιφάνεια του δείγματος σαρώνεται κατά σειρά, από μία καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δοκίμιο, προκαλεί την εκπομπή ηλεκτρονίων και φωτονίων, όπως τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οπισθοσκεδαζόμενα και οι ακτίνες-Χ. Αυτά μεταφέρουν πληροφορίες τοπογραφικές και στοιχειομετρικές της πηγής προέλευσής τους. Η φασματοσκοπία ενεργειακού διαχωρισμού (EDS) λαμβάνει συγχρόνως όλο το φάσμα των ακτίνων-Χ παρέχοντας ένα γρήγορο καθορισμό της στοιχειομετρικής σύστασης του δείγματος. Η αναλυτική αυτή μέθοδος μπορεί να να αναλύσει μέχρι 75 εισαγωγές από επιλογές προτύπων βιβλιοθήκης, πραγματικών, ή σε συνδυασμό. Το SEM επιτρέπει την παρατήρηση πολύ λεπτομερών χαρακτηριστικών με διακριτική ικανότητα 100 nm που εξαρτάται κυρίως από την σημειακή συγκέντρωση της δέσμης των ηλεκτρονίων, παρέχοντας ένα εντυπωσιακά μεγάλο βάθος πεδίου. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ που εκπέμπονται από το δοκίμιο όταν αυτό βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια παρέχει σημειακές και εκτεταμένες ποιοτικές και ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις. Επίσης παρέχουν μικρογραφήματα στοιχειακών κατανομών των επιφανειών.

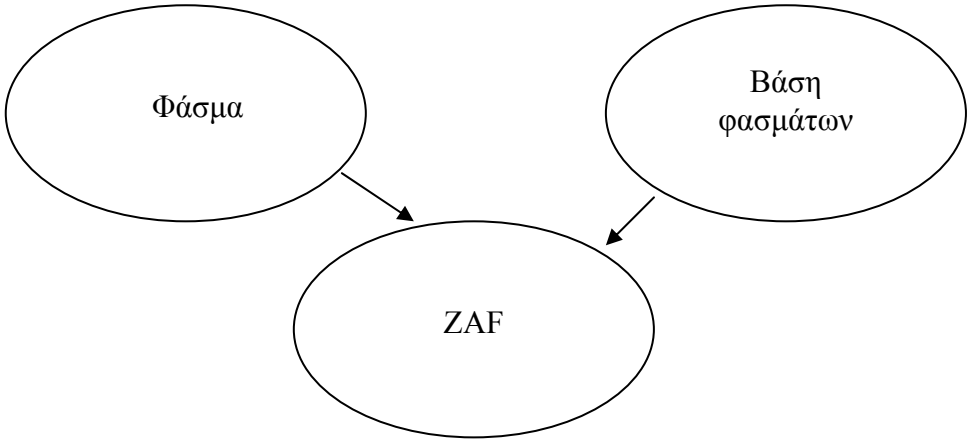
Καθώς ένα μόνο μέρος των φορτισμένων ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στο δείγμα είναι επανεκπεμπόμενο ως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, το επιπλέον φορτίο πρέπει να μεταφερθεί προς το μεταλλικό δειγματοφορέα. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα για τα ηλεκτρικώς αγώγιμα δείγματα, αλλά τα μονωτικά και τα οξείδια, όπως τα κεραμικά πρέπει να καλυφθούν με ένα λεπτό αγώγιμο επιφανειακό στρώμα της τάξης των 1-10 nm. Οι πλέον χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι η επιχρύσωση και η επανθράκωση, με σκοπό τη δημιουργία ομογενούς αγώγιμης επικάλυψης, η οποία επίσης μειώνει την θέρμανση που προκαλεί η δέσμη ηλεκτρονίων. Τα στρώμα αυτό είναι τόσο λεπτό ώστε να μην διακρίνεται στα μικρογραφήματα, αλλά συνεισφέρει στην εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, η οποία δεν ενοχλεί καθώς αντανακλά την τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος.

Το βάθος διείσδυσης των ηλεκτρονίων στο δοκίμιο εξαρτάται από την ενέργεια της δέσμης, την πυκνότητα και την στοιχειομετρική σύσταση του δείγματος. Για τις συνήθεις συνθήκες είναι της τάξης μερικών μικρομέτρων. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση και την ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που συνυπάρχουν στην μελετούμενη επιφάνεια με διακριτική ικανότητα κ.β. 0.1%, η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας, την γεωμετρία και το προερχόμενο υλικό. Το δυναμικό επιτάχυνσης πρέπει να είναι μεταξύ 15 και 30 kV για να επιτυγχάνεται συγχρόνως η ανίχνευση ελαφριών και βαρειών στοιχείων.

Για την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση απαιτείται η εξασθένηση της πρωταρχικής δέσμης στο στόχο και η απορρόφηση των ακτίνων-Χ από το δείγμα να ληφθούν υπ'όψιν εκ των προτέρων, γεγονός που απαιτεί την ποιοτική πρώτα ανάλυση του δείγματος και επαναληπτικές μετρήσεις και υπολογισμούς. Το αναλυτικό πρόγραμμα των EDS συστημάτων χρησιμοποιεί την στατιστική επεξεργασία ZAF των ληφθέντων δεδομένων,

αλλά στην πράξη ανομοιογένειες και πολύπλοκη τοπογραφία της επιφάνειας αυξάνουν την αβεβαιότητα των μετρήσεων. Οι μεγάλες διακυμάνσεις των στοιχειακών συγκεντρώσεων επηρεάζουν επίσης, καθώς η αβεβαιότητα εξαρτάται από την συγκέντρωση των στοιχείων των προτύπων που χρησιμοποιούνται στην στατιστική επεξεργασία.

Η ποσοτική ανάλυση επιτυγχάνεται με λήψη του εκπεμπομένου φάσματος, ταυτοποίηση των υπαρχόντων κορυφών, επιλογή των στοιχείων και σύγκριση τους με τα προφίλ των προτύπων που επιλέγονται από την βιβλιοθήκη του προγράμματος. Πριν από την έναρξη των μετρήσεων σημαντική είναι η βαθμονόμηση του ενεργειακού φάσματος με την ανάλυση πρότυπου στοιχείου επιλεγμένου γιαυτό τον σκοπό. Στο Σχήμα 2 δείχνουμε την διαδικασία ποσοτικής ανάλυσης. Η κατασκευάστρια εταιρεία του αναλυτικού συστήματος παρέχει μία σειρά προτύπων που έχουν κατασκευαστεί και διακριβωθεί από την ίδια η



Σχήμα 2. Διαδικασία ποσοτικής ανάλυσης

οποία όμως περιορίζει την διακριτική ικανότητα της ανάλυσης. Η βελτίωσή της επιτυγχάνεται με την κατασκευή και χρησιμοποίηση προτύπων, στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας και πλησίον των εκάστοτε περιοχών των συγκεντρώσεων των στοιχείων που εκάστοτε αναλύονται. Η σύγκριση των επιφανειών των κορυφών στοιχείων παρόμοιων συγκεντρώσεων είναι μία επίπονη αλλά σημαντική εργασία κυρίως για την περιοχή των ελαφριών στοιχείων μέχρι και το Ca, την οποία αφορούν πληθώρα υλικών όπως των κεραμικών, των ορυκτών και των βιολογικών δειγμάτων. Η επιλογή και παρασκευή των προτύπων είναι μία εξειδικευμένη διαδικασία κατά την οποία αυτά ελέγχονται και στην συνέχεια εγκιβωτίζονται σε εποξική ρητίνη για να λειανθούν. Το τελικό στάδιο της στίλβωσης γίνεται με μία σειρά από διαμαντόπαστες. Στην συνέχεια τα πρότυπα επανθρακώνονται με ένα στρώμα της τάξης των 200 Α άνθρακα. Η επιφάνεια τους δεν πρέπει να εκτίθεται σε περιβαντολογικές επιδράσεις. Τα υλικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται ως πρότυπα πρέπει να είναι σε θέσεις εύκολα προσβάσιμες, χωρις πόρους και προσμίξεις, υψηλής καθαρότητας.

Οι συνθήκες κατά τις οποίες λαμβάνονται τα φάσματα των προτύπων, όπως το δυναμικό επιτάχυνσης, το ρεύμα, το προστατευτικό παράθυρο του ανιχνευτή, η χωροθέτηση του δοκιμίου καθ'ύψος στην στήλη και η οριζοντίωση της επιφάνειας, όπως και η ποιότητα της επανθράκωσης είναι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων.

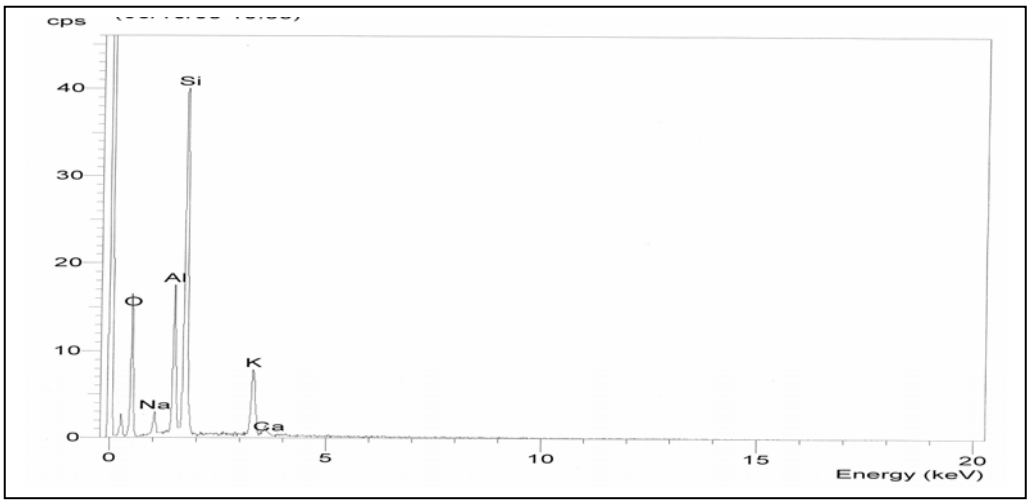
Οι ίδιες συνθήκες λειτουργίας κατά την λήψη των φασμάτων των προτύπων δειγμάτων, καθώς και η στοιχειομετρική περιοχή των ανιχνευόμενων στοιχείων είναι καθοριστικοί παράγοντες μείωσης της αβεβαιότητας. Για το λόγο αυτό, καταγράφονται φάσματα γνωστής περιεκτικότητας υλικών, όπως μεταλλικά κράματα, ορυκτά και καθαρά στοιχεία, από τα οποία κατασκευάζονται τα προφίλ των συγκεκριμένων για κάθε στοιχείο κορυφών που επιλέγονται να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυσή του. Το προφίλ περιέχει ένα μοντέλο σε σχήμα κορυφής, συγκεκριμένης ενεργειακής θέσης για κάθε στοιχείο. Καθορίζεται η σύσταση των ληφθέντων προφίλ κατά βάρος, ποσοστό μάζας και ατομικό αριθμό και συμπεριλαμβάνονται στη βιβλιοθήκη προτύπων με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους. Πριν την συλλογή των φασμάτων προς μικροανάλυση, είναι σημαντικός ο έλεγχος των συνθηκών λειτουργίας του SEM ώστε να έχουν καθοριστεί σωστά. Στην συνέχεια γίνεται η λήψη φάσματος προτύπου στοιχείου για βαθμονόμηση. Επιλέγοντας τις συνθήκες λειτουργίας και την γεωμετρία λήψης των προτύπων, συλλέγεται το φάσμα του της υπό εξέταση επιφάνειας και γίνεται η ταυτοποίηση των υπαρχόντων κορυφών με την ποιοτική της ανάλυση καθορίζοντας τα στοιχεία που την αποτελούν. Στο σημείο αυτό είναι σημαντική για την βελτίωση της αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων η σωστή επιλογή των προφίλ των προτύπων που θα χρησιμοποιηθούν στην στατιστική ανάλυση ZAF, για την ποσοτική ανάλυση.

3. Αποτελέσματα

Τα πρότυπα τα οποία χρησιμοποιούνται είναι εγκιβωτισμένα σε εποξική ρητίνη με κυλινδρική μορφή για περισσότερα πρότυπα και ορθογωνίου παραλληλογράμμου, τα οποία τοποθετούνται σε δειγματοφορέα παραπλεύρως λεπτής στιλπνής τομής, ώστε η ανάλυση τους να είναι σε καθημερινή βάση αλλά και όποτε παραστεί ανάγκη εφικτή. Οι εταιρείες κατασκευής τους είναι οι Micro-Analysis Consultants Ltd και P&H Developments από την Μεγάλη Βρετανία.

ELEMENT wt %	**ORTHOCLASE standard**	**ORTHOCLASE real stand.**	**ORTHOCLASE default stand.**
Si	30.06	30.16	30.42
Al	10.53	10.47	10.28
Na	2.74	2.54	3.27
K	9.46	9.68	9.86
Ca	0.19	0.23	0.29
O	46.55	46.92	45.88

Πίνακας 1 Ανάλυση προτύπου ορθόκλαστου



Σχήμα 3. Φάσμα πρότυπου ορθόκλαστου

Ενα αναλυτικό παράδειγμα παρατίθεται στον πίνακα 1, αντίστοιχα το φάσμα του φαίνεται στο σχήμα 3 όπου φαίνεται η κατα βάρος στοιχειακή σύσταση ενός προτύπου ορυκτού όπως δίδεται από την εταιρεία στην πρώτη στήλη, όπως αναλύεται χρησιμοποιώντας πραγματικά πρότυπα στη δεύτερη στήλη και τέλος με την χρήση βιβλιοθήκης προτύπων από την κατασκευασθείσα του μικροαναλυτή εταιρεία. Το επιθυμητό αποτέλεσμα είναι το πλησιέστερο στο δοθέν με πιστοποίηση και όπως αυτό διακρίνεται είναι το αναλυθέν με τα πραγματικά πρότυπα.

4. Συμπεράσματα

Η εμπειρία από την μακρόχρονη χρήση του SEM και η ανάγκη ποσοτικής στοιχειακή ανάλυσης σε ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων και περιεχομένων στοιχείων οδήγησε στην ανάγκη για καλύτερη βαθμονόμιση. Έτσι επιλέχθηκε μια σειρά από στοιχεία και κατασκευάστηκαν πρότυτα τα οποία προστέθηκαν στην βιβλιοθήκη ανάλυσης με αποτέλεσμα να μειωθούν οι αβεβαιότητες και το SEM να αποτελεί μετρολογικό όργανο.

5. Βιβλιογραφία

[1] Fujita H, “The importance of ultra-high voltage electron microscopy in materials science”, PROCEEDINGS OF THE JAPAN ACADEMY SERIES B-PHYSICAL AND BIOLOGICAL SCIENCES 81 (6): 141-155 JUN 2005

[2] Sigle W, “Analytical transmission electron microscopy”, ANNUAL REVIEW OF MATERIALS RESEARCH 35: 239-314 2005

[3] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and Joseph R. Michael, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”, 3rd ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003

[4] John P. Bentley Principles of Measurement Systems, Prentice Hall PTR , 2004

[5] N. Duhayon et. al., “Assessing the performance of two-dimensional dpnt profiling techniques” J.Vac.Sci.Technol. B 22, 1071 (2004)

[6] Steluta Duta, “The use of certified reference materials in the Romanian traceability scheme”, Accred Qual Assur 5, 243 (2000)
[7] A.E. Vladar, M.T. Postek, S.D. Davilla, “Is your scanning electron-microscope Hi-Fi”, Scanning, 17, 287 (1995).