DANMARKS TEKNISKE HØJSKOLE

LABORATORIET FOR METALLÆRE

LUNDTOFTEVEJ 100 · BYGNING 204 · LYNGBY · TELEFON (01) 88 40 22

R. Norbach.

ELEKTRONMIKROSONDEN.

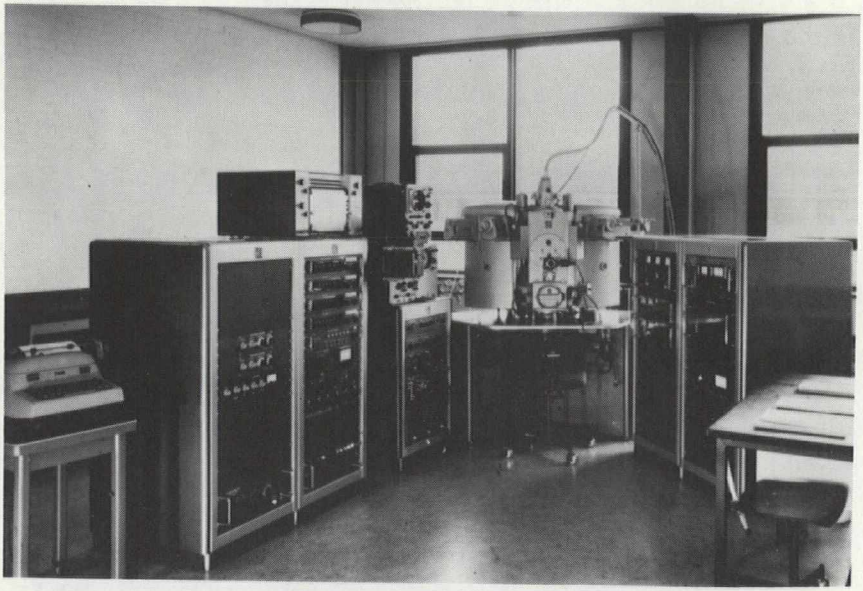


Fig. 1. Elektronmikrosonde type EMX (fabr. Applied Research Laboratories , Inc.) opstillet på Institutet f. Metallære.

ELEKTRONMIKROSONDEN.

Indledning.

Da franskmanden R. Castaing i 1951 med sin disputats publicerede et nyt analyseinstrument, var det ikke så meget de anvendte principper, der overraskede, som den kendsgerning, at det rent teknisk var lykkedes at fremstille et apparatur, hvormed det var muligt at udføre kemiske analyser af meget små stofmængder (vol. ca. 2x2x2 μ^3 svarende til 10^{-13} - 10^{-14} g af et grundstof). Analysemetoden kan endda med visse forbehold kaldes non-destruktiv.

Instrumentet, som blev døbt elektronmikrosonden (Electron Microprobe), opfyldte hermed et længe næret ønske fra mange faggrupper, især indenfor metallurgien, mineralogien og biologien, om at kunne foretage kemiske analyser i mikroskala i faste materialer.

Grundlag.

Elektronmikrosondens arbejdsområde ligger i grænseområdet mellem elektronmikroskopiens og røntgenanalyseteknikkens. Udfra disse teknikker samt kendskabet til den vekselvirkning, der opstår mellem etmateriales atomer og elektronerne fra et højenergetisk elektronstrålebundt, der rettes mod materialet, vidste man, at der foruden en hel del varme - stammende fra elektronernes opbremsning - også produceredes en hel del brugbare signaler, der mer eller mindre kunne anvendes analytisk, nemlig:

1. Røntgenemission
2. Røntgenabsorption
3. Elektronabsorption
4. Elektronrefleksion
5. Elektrongennemstråling
6. Katodeluminicens
7. Røntgen- og elektrondiffraktion

Af disse punkter har 1, 3 og 4 fundet mest udbredelse indtil i dag, da de giver de mest interessante og mest fyldestgørende informationer om en undersøgt prøves grundstofindhold og -fordeling. Men samtlige punkter har været anvendt i elektronmikrosonden med godt resultat, og der er ingen tvivl om, at disse såvel som nye metoder vil vinde frem. Allerede i dag er diffraktionsteknikkerne vældig godt indarbejdede.

Princip.

Røntgenemission fra et atom optræder, når et anslået atom vender tilbage til sin normale tilstand. Et atom siges at være i anslået (exciteret) tilstand, når en eller flere elektroner i atomets elektronbaner mangler. I det øjeblik en elektron fra en af de yderliggende skaller "hopper" ind og udfylder den tomme plads i den pågældende elektronskal frigøres en energi, der alene omsættes til en monokromatisk elektromagnetisk stråling med en bølgelængde (den karakteristiske spektrallinie) bestemt af

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_b - E_s}$$

Her er E_b og E_s elektronens energi i henholdsvis begyndelses- og slutskallen, c lysets hastighed og h Plancks konstant.

Tidsintervallet for elektronspringet og dermed for strålingsimpulsensvarighed er af størrelsesordnen 10^{-8} sek, og man definerer, at atomet i dette tidsrum har udsendt et røntgenkvant med energien $E_b - E_s$, hvis størrelse er forskellig for de forskellige grundstofatomer - jo højere atomnummer, jo højere energi og dermed kortere bølgelængde. Man taler om K_α-, K_β-, L_α-, L_β- osv. stråling afhængig af mellem hvilke elektronskaller, elektronen springer (se fig. 2). Bølgelængdeområdet for K_α-stråling fra de kendte grundstoffer ligger i intervallet 0,1-1000 Å (1 Å = 10^{-8} cm).

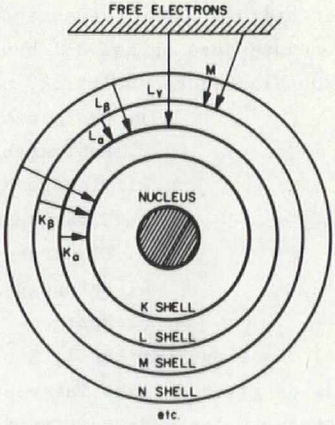
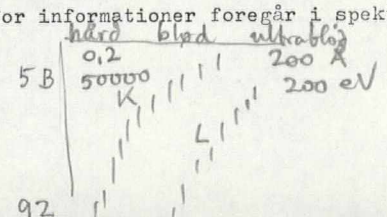


Fig. 2.
Benævnelse af karakteristiske røntgenstrålinger fra et atom.

Antallet af røntgenkvant (røntgenintensiteten), der pr. tidsenhed udsendes fra et bestemt grundstof i et materiale, er dels afhængig af antallet af tilstedeværende atomer, d.v.s. koncentrationen af det pågældende grundstof, dels af den strålingsfremkaldende effekt, der f. eks.som i mikrosonden kan være et elektronbombardement.

Til en kvalitativ analyse kræves således et apparatur til sondring mellem de fra forskellige atomer emitterede røntgenstrålinger, enten ved separation af impulsernes bølgelængde (den dispersive metode) eller ved separation af impulsernes energiindhold (den non-dispersive metode). Til en kvantitativ analyse kræves et tælle-apparatur til bestemmelse af røntgenintensiteten. Registrering af disse tre former for informationer foregår i spektrometre.



Moseley

Vi har LiF - ADP - KAP - Pb-stearat
dÅ 2,01 5,31 (13,2) (50,0)
X-rays 1,0-3,8 2,7-10 6,5-25 25-93

Spektrometre.

I elektronmikrosonden anvendes hyppigst spektrometre arbejdende efter den dispersive metode, idet denne giver den bedste opløsningsevne (o,o3-o,o5 Å). Disse spektrometre er i princippet opbygget som vist på fig. 3. De består af en krystal med en kendt og veldefineret gitterplanafstand og en detektor (proportional tæller) direkte forbundet til en forforstærker.

Bølgelængdebestemmelsen sker ved hjælp af krystallen efter Bragg's diffraktionsteori, d.v.s. at for en bestemt vinkelstilling (φ) mellem krystallets planer og retningen af den indfaldende stråling afbøjes kun stråling af bølgelængder (λ), der opfylder betingelsen (Bragg's lov):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \varphi$$

hvor n er et helt positivt tal og d gitterplanafstanden i det anvendte krystal.

Krystallens placering, der kan aflæses på en ångstrømkalibreret skala, bliver således et mål for den modtagne bølgelængde og dermed for det pågældende grundstof.

Ved at anbringe detektoren i den diffrakterede stråles udbredelsesretning, kan strålingens enkelte impulser detekteres og opsummeres på en digitaltæller, hvis aflæsning bliver et mål for den udsendte røntgenstrålings intensitet.

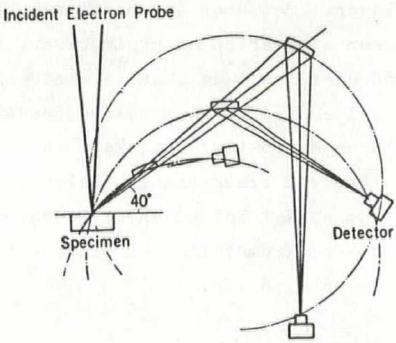


Fig. 3.
Skematisk illustration af røntgenspektrometer

For at opnå et så effektivt og følsomt spektrometer som muligt, må der stilles visse krav til krystallens, detektorens og prøvens indbyrdes placeringer, samt til krystallens mekaniske udformning. Uden at gå i detailler er disse krav: 1. Krystallen skal af analysemæssige grunde i alle stillinger modtage stråling udsendt i een bestemt retning (defineret ved "take-off" vinklen -4o° på fig. 3). 2. Den cirkel, som kan tegnes gennem analysepunkt, krystallens midtpunkt og detektorens slit, kaldes Rowland cirklen, og den skal for alle krystalstillinger have samme radius (R). 3. Krystallens gitterplaner skal for opnåelse af maximal focussering være bøjede med en radius på 2R, og derefter skal krystallen slibes med en radius R, således at dens overflade følger Rowland cirklens periferi. En løsning, der opfylder disse krav, er antydet på fig. 3, hvor krystallen bevæges langs en ret linie samtidig med at den drejes om en midtakse vinkelret på cirklens plan. P.gr.a. krystallens retlinede bevægelse er Rowland cirklen ikke fast placeret, men drejer sig omkring analysepunktet i prøven. Detektorens bevægelse bliver herefter en del af en "kløverblads"-kurve.

På en del elektronmikrosonder anvendes det non-dispersive eller energi dispersive spektrometer; dels giver dette i mange tilfælde en hurtigere metode til kvalitative undersøgelser, dels er det mere følsomt, således at elektronstrålen ikke behøver at være så kraftig, hvilket er en stor fordel ved sensible prøver (f.eks. biologiske præparater). Ved den non-dispersive analysemetode detekteres samtidigt hele det fra prøven udsendte røntgenstrålingsspektrum af en fast placeret detektor (proportional tæller eller halvleder detektor) Detektoren afgiver spændingsimpulser, hvis amplituder er proportionale med energien i de enkelte røntgenkvant. Impulserne adskilles derefter i en flerkanal impulshøjdeanalysator efter deres højder og sorteres automatisk i f.eks. 4oo kanaler, der på kort tid kan aftastes, hvorved røntgenintensiteten i hver kanal registreres og afbildes som en lysplet på en oscilloscopskærm. De frembragte lysletter (her 4oo) fremstiller et billede af det udstrålede røntgenspektrum, som vist på fig. 4.

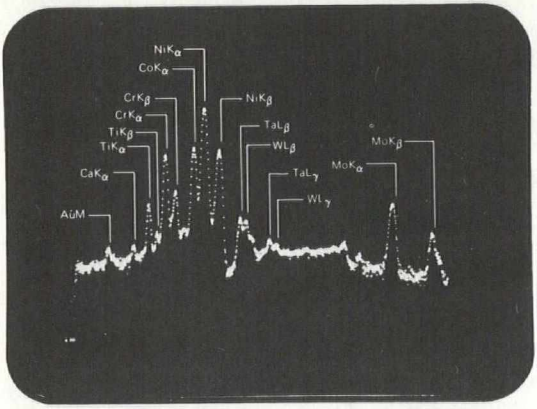


Fig. 4. Typisk multikanal røntgenspektrum optegnet på oscilloscopskærm.

Elektronstrålens indflydelse.

Til excitering af prøvens atomer anvendes accelerede elektroner, der produceres i en elektronkanon og focusseres til en tynd stråle af to elektromagnetiske linser, normalt anbragt lodret over prøven, så strålen rammer vinkelret ned på dennes overflade. Praksis har vist, at de bedste arbejdsbetingelser og dermed det bedste signal/støj-forhold opnås med accelerationsspændinger på 2 á 3 gange den energi, der er nødvendig for at anslå dèt pågældende atom (atomets kritiske excitationspotential). D.v.s. at den anvendte højspænding i elektron-kanonen vil komme til at ligge i intervallet 5-35 kV.

Elektronstrålediametren kan på nyere instrumenter under optimale arbejdsbetingelser focusseres ned til o,1-o,2 μ. Det vil dog ikke sige, at mikrosondens opløsningsevne ved røntgenanalyse er af samme størrelsesorden, idet elektronerne spredes nede i prøven som vist på fig. 5. Figuren viser også skematisk faconen af det område umiddel-bart under overfladen, hvor elektronerne under deres afbremsning stadig har energi nok til at anslå prøvens atomer (det effektive

analyseområde). Elektronernes indtrængningsdybde (1-5 μ) og spredning (2-3 μ) afhænger af den anvendte accelerationsspænding og prøvens sammensætning (middelatomvægten).

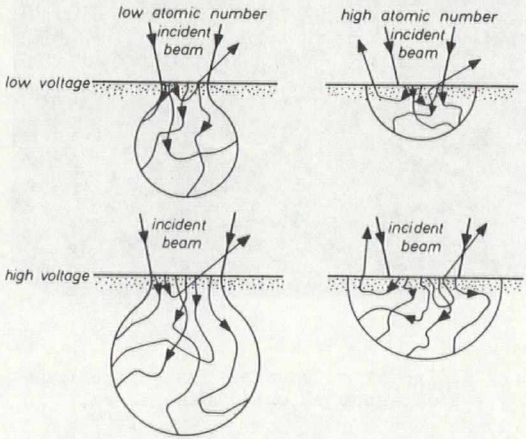


Fig. 5.

Foruden de elektroner, der trænger ind i prøven og giver anledning til røntgenstråling, reflekteres en hel del (1o-5o %) allerede fra de yderste overfladelag bort fra prøven. Antallet af reflekterede elektroner afhænger af prøvens sammensætning, idet der reflekteres desto flere elektroner jo højere middelatomnummer prøven har det pågældende sted. Ujævne overflader og huller i prøven har også indflydelse på antallet af de tilbagekastede elektroner. Informationer fra den her nævnte effekt (atomnummereffekten) opnas ved hjælp af en eller to scintillationsdetektorer. Disse opsamler de reflekterede elektroner, omdanner elektronernes energi til lysenergi, der gennem et fotomultiplikationsrør forstærker og transmitterer lysenergierne til proportionale elektriske signaler. Værdifulde oplysninger kan ad denne vej fås om prøveoverfladens topografi og om de ændringer i materialesammensætningen, der forårsager en middelatomnummerændring på over 2.

Umiddelbart over prøven passerer elektronstrålen et sæt afbøjningsspoler eller afbøjningsplader, hvormed det udefra af elektromagnetisk

eller elektrostatisk vej er muligt at afbøje strålen. Det betyder, at man med stillestående prøve kan styre strålen, inden for et areal på max. o,4 x o,4 mm og således eksakt finde det ønskede analysepunkt. Afbøjningen af elektronstrålen bør ikke overskride o,2 mm på prøveoverfladen, da analysepunktet så vil falde så langt uden for Rowland cirklen, at focusseringsbetingelserne ikke bliver tilstrækkeligt opfyldte.

Strålen kan også indstilles til automatisk at aftaste et større eller mindre areal efter et linierasterprincip (scanning), der -som senere forklaret- hurtigt kan give oplysning om grundstoffordelingen henover det scannede areal.

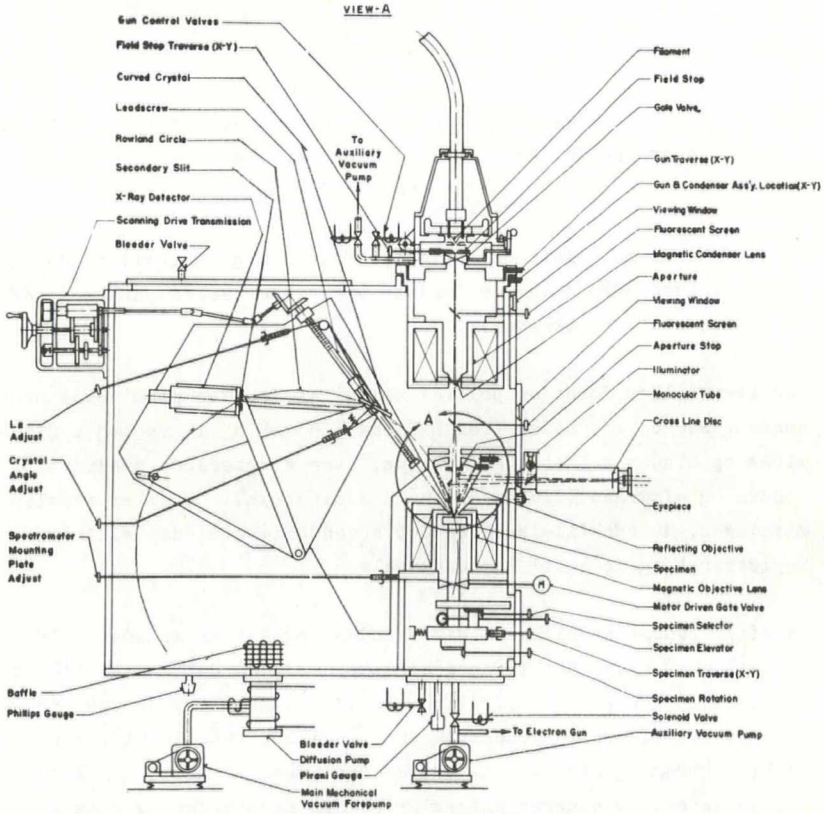


FIG. 6. *EMX Cross Section Schematic*

Opbygning.

Fig. 6 viser skematisk, hvorledes de nævnte dele kan indbygges i spektrometertanken. Denne er holdt nedpumpet til et lavt tryk (under 10^{-4} mm Hg) for at undgå opbremsning og diffusion af elektronerne og absorption af røntgenstrålingen. Et lysoptisk mikroskop er påbygget til hjælp ved opsøgning af de ønskede analyseområder. Antallet af spektrometre varierer for de forskellige mikrosondetyper. 3 stk. dispersive og 1 stk. non-dispersiv spektrometre med mulighed for skiftning mellem to krystaller i hver kan anbefales som en velegnet bestykning. Det giver mulighed for at analysere for 3-4 grundstoffer på samme tid.

Udførelse af analyser.

For at give et indtryk af nogle af de måder resultaterne fra en mikrosondeundersøgelse kan præsenteres på, og hvorledes arbejdsgangen forløber, gennemgås lettest et analyseeksempel.

For et ukendt materiale ønskes oplyst hvilke grundstoffer, det består af, hvorledes disse er fordelt og hvilke fasesammensætninger, de fundne stoffer optræder i.

Der fremstilles først et poleret slib i et for den pågældende mikrosonde passende størrelse (for EMX max. 25 mm$^{\emptyset}$ og 15 mm høj). Slibet ætses og studeres i et lysmikroskop, hvor et passende analyseområde findes og afmærkes (f.eks. med hårdhedsindtryk). Derefter afpoleres ætsningen, da udskillelser fra det anvendte ætsemiddel vil blive registreret og føre til fejlbedømmelser.

Derefter indsættes slibet i mikrosonden, og det afmærkede område indstilles v.hj.a. det lysoptiske mikroskop, så det kommer til at ligge inden for elektronstrålens virkefelt. Strålen, der på forhånd er justeret til de ønskede arbejdsbetingelser (accelerationsspænding, elektronstrøm og strålediameter) sendes nu mod prøven. Samtlige spektrometre, hvis udgangssignaler gennem forstærker og ratemeter

er forbundet til hver sin pen på en potentiometerskriver, køres automatisk gennem deres fulde bølgelængdeområde, hvorved skriveren optegner kurver (røntgenspektre), der som abcisse får bølgelængden og som ordinat røntgenintensiteten. V.hj.a. bølgelængdetabeller identificeres de på kurverne fremkomne intensitetspeak som karakteristiske strålinger fra ganske bestemte grundstofatomer. Hermed er materialets bestanddele bestemt. Alle grundstoffer fra atomnummer 5 (B) og opefter kan registreres på denne måde, såfremt de forefindes i en så høj koncentration (min. ca. o,5 vægt-%), at strålingsintensiteten er signifikant i forhold til baggrundsstøjen.

Efter denne kvalitative bestemmelse over et større område focusseres elektronstrålen mest muligt og indstilles til at scanne over det ønskede areal. Spektrometrene indstilles successivt på bølgelængden for de fundne grundstoffers hovedanalyselinier, efter at deres detektorer gennem forstærkere er forbundet til et oscilloscops z-akse. Dette medfører, at oscilloscopplettens lysstyrke moduleres af det øjeblikkelige detektorsignal. Da elektronstrålebevægelsen i mikrosonden og lysplettens bevægelse på skærmen er synkroniserede, vil der på oscilloscopet fremkomme et billede af det undersøgte område, der giver oplysninger om, hvorledes det målte grundstof er fordelt. Dette billede affotograferes på et polaroidkamera, og man kan på den måde fremstille et billedsæt af området som vist på fig. 7. Foruden grundstoffordelingsbillederne optages på tilsvarende måde et elektronbillede fremstillet af signaler fra de reflekterede elektroner. Dette billede giver dels informationer om atomnummervariationen henover overfladen og dels om topografien af denne. Dette billede har den store fordel, at det meget hyppigt ligner det lysoptiske billede af den ætsede prøve.

Ved hjælp af de optagne billeder kan de fundne forskellige faser nu undersøges kvantitativt. Spektrometrene forbindes til digitaltælleudrustningen, og den modtagne røntgenintensitet (I_p) måles for hver af de ønskede grundstoffer og sammenlignes med tilsvarende målinger (I_{st}) udført på standards af kendt sammensætning (C_{st}). Derefter udføres for alle målingerne en bestemmelse af baggrundsstøjniveauet.

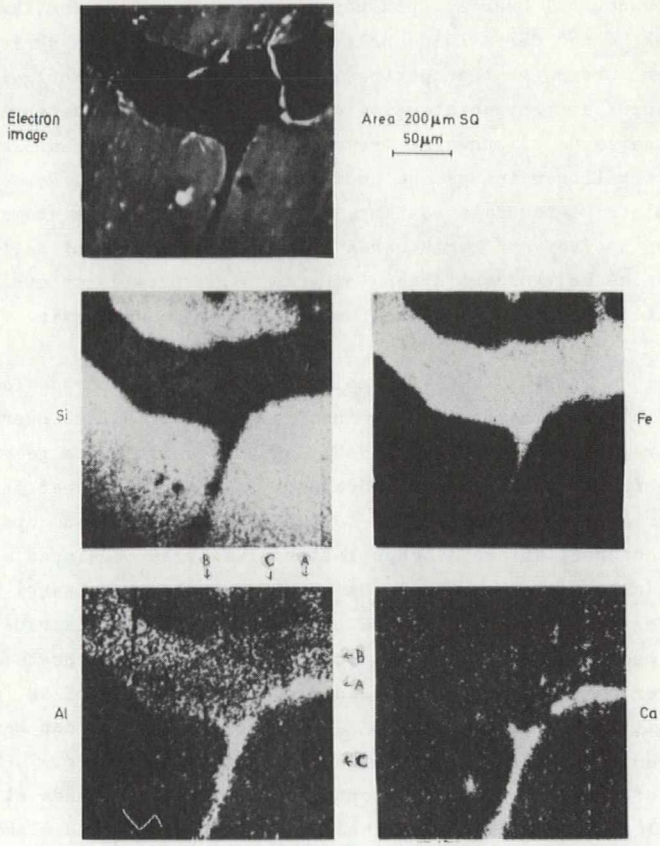


Fig. 7. Elektronbillede og grundstoffordelingsbilleder af Si, Fe, Al og Ca for samme område.

Dette gøres ved at udføre tællinger på en bølgelængde i umiddelbar nærhed af de anvendte analyselinier både for prøven (I_{bp}) og standard (I_{bst}). Udfra de fundne tal kan som en første tilnærmelse koncentrationen for hver af grundstofferne beregnes af:

$$C_p = \frac{I_p - I_{bp}}{I_{st} - I_{bst}} \cdot C_{st} \qquad \text{(vægt-\%)}$$

Ved jævne grundstoffordelinger skulle det være muligt med mange udførte målinger både for analyselinien og for baggrundsstøjen og med statistiske talbehandlinger af måleresultaterne at detektere koncentrationer ned til loo ppm. Denne detektabilitet må man dog i praksis kun forvente at opnå ved specielle ikke alt for komplekse materialer og kun for analyselinier med et signal/støj-forhold bedre end looo/1. For metaller skulle imidlertid vægtprocenter på o,1-o,2 altid kunne detekteres.

Korrektioner.

Detektering af et grundstof er én ting, omregning af målte intensiteter til korrekte koncentrationer en helt anden.

Hvis de anvendte standards i sammensætning væsentlig fraviger den undersøgte prøves sammensætning -f.eks. anvendes hyppigt rene grundstoffer som standard-, medfører flere fysiske forhold, at den ovenfor beregnede værdi af C_p må korrigeres - til tider endda meget kraftigt. Af væsentlige årsager,som en korrektionsberegning må tage højde for, kan nævnes:

1. Dødtidskorrektion.
   Et tælleapparaturs dødtid er det mindste tidsinterval, der må være mellem to på hinanden følgende impulser, hvis begge skal blive detekteret. Ved høje intensiteter vil alle emitterede impulser ikke blive registrerede, og korrektion herfor må udføres.

2. Fluorescenskorrektion.
   Et atom kan exciteres ikke alene ved beskydning med elektroner, men også af en røntgenstråling med tilstrækkelig høj energi (fluorescens). Den registrerede røntgenstråling fra et af de lettere stoffer i en legering vil derfor bestå af flere bidrag. Dels den stråling, der er forårsaget af elektronbombardementet, dels de strålinger, der er forårsaget af røntgenstråling fra hver af de tungere atomer i legeringen (den karakteristiske fluorescens). Endvidere forekommer et, ganskevist lille, bidrag forårsaget af den del af den kontinuerte bremsestråling, der har tilstrækkelig høj

energi til at anslå det pågældende atom (den kontinuerte fluorescens). Da de nævnte fluorescens strålingsbidrag i denne analyse er uønskede, må der korrigeres for dem.

3. Absorptionskorrektion.
Da røntgenstrålingen som tidligere omtalt frembringes et stykke inde i prøven, må den passere et vist materialelag, inden den når ud til overfladen. herved svækkes strålingen som bekendt - den absorberes. Absorptionen er stærkt afhængig af den kemiske sammensætning samt af røntgenstrålingens bølgelængde.

4. Atomnummerkorrektion.
Denne korrektion må udføres for at kompensere dels for antallet af reflekterede elektroner, der er forskellig for prøven og standarden, dels fordi kun en brøkdel af de indtrængende elektroner når at anslå atomer i materialet, inden de p.gr.a. opbremsningen mister for megen energi.

Da de for hver korrektion herved fundne korrektionsfaktorer afhænger af materialets sammensætning, må den samlede beregning foregå iterativt. Det giver et meget omfattende og kompliceret regnearbejde. Men da der efterhånden er udviklet en mængde computerprogrammer til dette brug, tager beregningerne i dag ikke lang tid. De korrigerede resultaters nøjagtighed afhænger imidlertid af det valgte program, idet de eksakte fysiske forhold omkring de forskellige årsager til fejlmålinger ikke er fuldstændig kendte eller definerbare, hvilket har medført, at programmerne er udviklet på noget forskelligt grundlag med noget differende beregningsresultat til følge.

Slutning.

Men trods de her antydede vanskeligheder og unøjagtigheder, man i nogle tilfælde kan komme ud for ved behandlingen af de fundne måleresultater, er der ingen tvivl om, at elektronmikrosonden allerede har vist sin overlegne anvendelighed ved kemiske mikroanalyser, og den har endda dannet grundlaget for udvikling af nye analyseinstrumenter f.eks. scanning elektronmikroskopet og ionmikrosonden.

- : -

Disk: Elsa emissionsspektrograf + Laser (5μ°), men Laseren brænder hul
Tolksdorf: lette elementer.
Langer: 40°W-spids med termokraft N.N.