

LABORATORIA  
APARATURA  
BADANIA

ISSN-1427-5619

1 / 2018

DWUMIESIĘCZNIK

PREMIUM QUALITY

MADE IN GERMANY

**Retsch**<sup>®</sup>

MILLING SIEVING ASSISTING

NOWOŚĆ  
MŁYN NOŻOWY  
GM 200

Funkcja doładowania  
dla zwiększenia  
mocy

**Retsch**<sup>®</sup>  
GM 200

## Rozwiązania w preparatyce próbki

Firma RETSCH aktywnie działa w dziedzinie rozdrabniania i homogenizacji próbek przygotowywanych w laboratoriach na potrzeby dalszej analizy, a także pomiaru i oceny wielkości cząstek materiałów sypkich. Przeszło 100-letnie doświadczenie wykorzystujemy, by produkować urządzenia cechujące się niezwykłą wydajnością, łatwością obsługi, bezpieczeństwem i trwałością.

[www.retsch.pl](http://www.retsch.pl)

part of **VERDER**  
scientific

# Metody spektroskopowe w mikroskopii elektronowej

Paulina Boryło\*, Bartłomiej Sobel\*\*

Metoda analizy składu chemicznego z wykorzystaniem wiązki elektronów zaliczana jest do nieniszczących metod oceny składu chemicznego. Polega ona na wzbudzeniu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków wchodzących w skład badanego materiału przez wykorzystanie wiązki elektronów silnie zogniskowanej na powierzchni analizowanej próbki. Promieniowanie to powstaje na skutek nieelastycznego rozpraszania elektronów wiązki pierwotnej (elektrony pochodzące z działła elektronowego), w wyniku którego wybijane są elektrony z wewnętrznych powłok atomów próbki. W rezultacie powstaje luka (tj. nieobsadzony poziom energetyczny), która zostaje wypełniona przez elektron z powłoki o wyższej wartości energetycznej. Różnica energii elektronu przy zmianie powłoki zostaje uwolniona w postaci kwantu energii promieniowania rentgenowskiego. Elektrony mogą przechodzić w wolne luki z różnych orbit zewnętrznych atomu, co daje serię o różnych długościach fali i różnych natężeniach powiązanych z prawdopodobieństwem przejścia. O serii emitowanego promieniowania rentgenowskiego decyduje miejsce powstania

luki, natomiast o emitowanej linii w danej serii – powłoka, z której nastąpiło przejście elektronu.

Skaningowy mikroskop elektronowy (ang. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) (rys. 1) wyposażony w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. *Energy Dispersive Spectrometry*, EDS), poza oceną struktury i morfologii, umożliwia analizę składu powierzchni badanej próbki. W mikroskopii SEM do uzyskania informacji wykorzystywana jest wiązka elektronów generowana przez działło elektronowe. Interakcja wiązki elektronów – nazywanych elektronami pierwotnymi (ang. *Primary Electrons*, PE) – z materiałem badanej próbki generuje szereg sygnałów takich jak np. elektrony wtórne oraz wstecznie rozproszone, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie i katodoluminescencję (rys. 2).

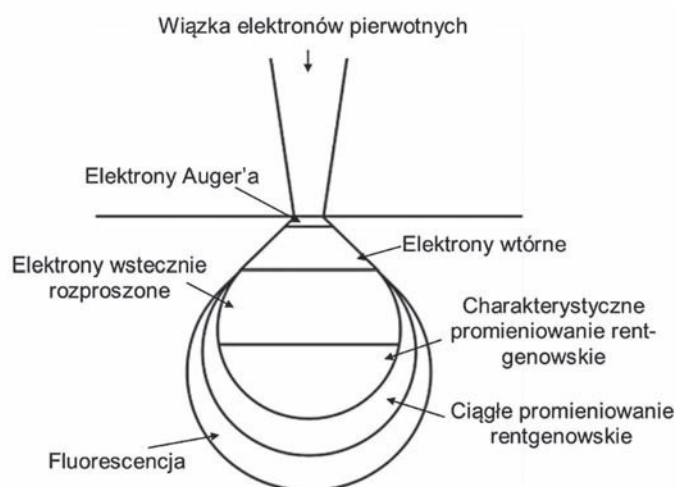
Obszar interakcji PE z badanym materiałem może być różny i zależy od wartości napięcia przyspieszającego, średniej liczby atomowej badanego obszaru czy kąta pochylenia próbki względem wiązki elektronowej (rys. 3). Zmiana samej wartości napięcia przyspieszającego może znacznie wpłynąć na otrzymane rezultaty. Dobór

odpowiednich parametrów badania ma szczególnie duże znaczenie w przypadku analizy cienkich warstw i powłok oraz materiałów zawierających dwie lub więcej faz, ponieważ przy doborze niewłaściwych parametrów obszar interakcji wiązki może obejmować nie tylko analizowany obszar materiału, ale także materiał podłoża czy też inną fazę materiału.

Do ilościowej analizy charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego z badanego obszaru konieczny jest dokładny pomiar jego energii lub długości fali oraz natężenia linii widmowych. Do detekcji charakterystycznego promieniowania



Rys. 1. Skaningowy mikroskop elektronowy *Supra 35* firmy Zeiss wyposażony w detektory EDS oraz WDS firmy EDAX (Laboratorium Badania Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych)



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie sygnałów emitowanych przez próbkę w wyniku interakcji z wiązką elektronową



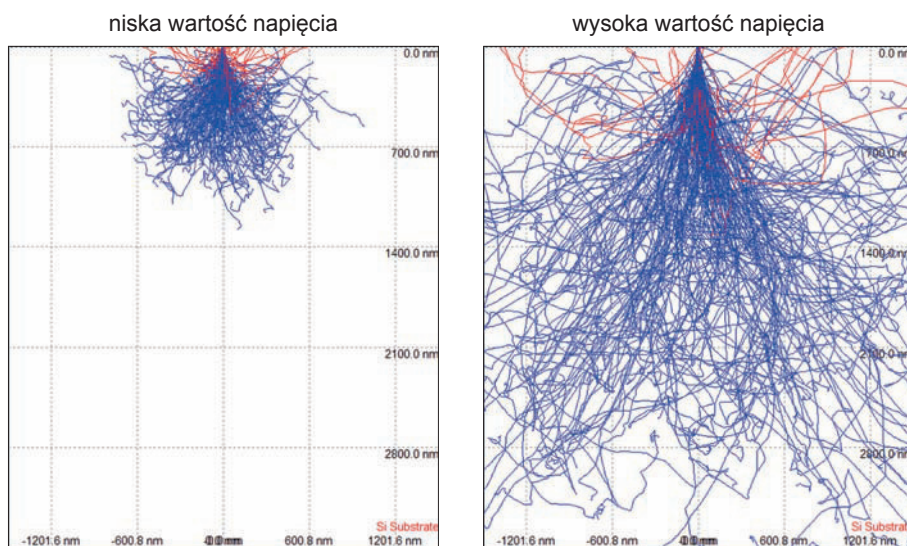


rentgenowskiego mogą być wykorzystywane dwie metody badawcze: wcześniej już wspomniana spektroskopia energii oraz spektroskopia długości fali (ang. *Wavelength Dispersive Spectrometry*, WDS). Obie te metody się uzupełniają, ponieważ długość fali oraz energia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego są ze sobą powiązane. Mikroanaliza rentgenowska bazuje na podstawowych stwierdzeniach:

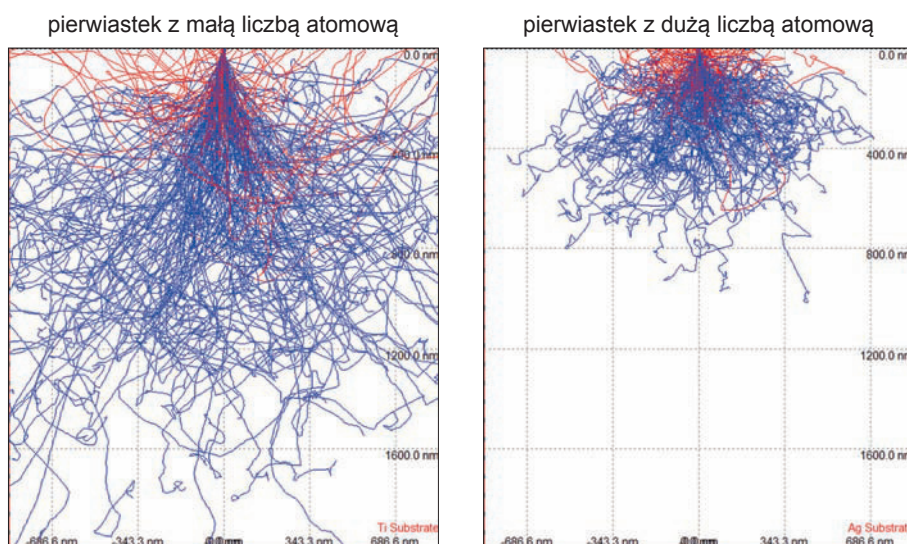
1. Energia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego zależy tylko od liczby atomowej (Z) badanego materiału – mikroanaliza jakościowa;
2. Ilość fotonów (intensywność) charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego zależy jedynie od stężenia pierwiastków w badanym obszarze – mikroanaliza ilościowa.

W przypadku metody EDS pomiar jest oparty na pomiarze rozkładu widma energetycznego charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Zwykle element aktywny detektora EDS jest wykonany z półprzewodnika Si(Li). W czasie trwania pomiaru rejestrowane jest całe spektrum emitowanego promieniowania rentgenowskiego (rys. 4). Metoda ta pozwala na analizę składu z wybranego obszaru, punktowo, profilowo wzdłuż wyznaczonej linii oraz mapowanie rozkładu poszczególnych pierwiastków na powierzchni próbki. Metoda EDS jest wykorzystywana zarówno w skaningowej, jak i transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

a) wartość napięcia przyspieszającego:

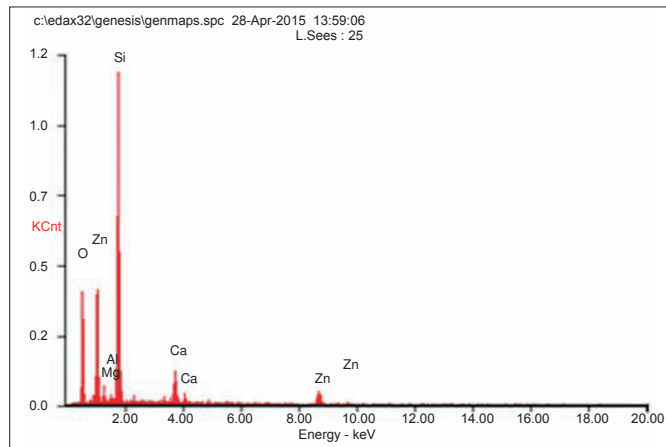


b) średnia liczba atomowa pierwiastków w próbce:



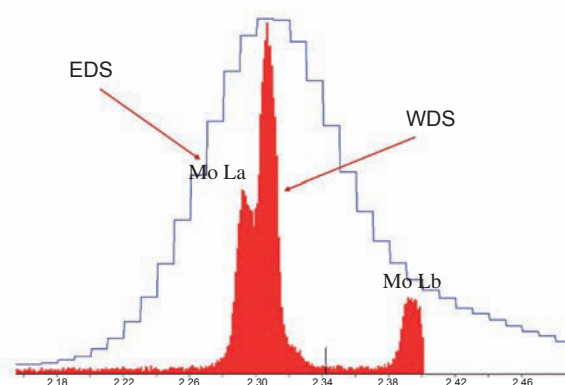
Rys. 3. Obszar interakcji wiązki pierwotnej z materiałem próbki w zależności od wartości napięcia przyspieszającego (a) oraz średniej liczby atomowej pierwiastków w próbce (b)

W przypadku metody WDS z kolei wykorzystuje się dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na kryształach analizującym, zgodnie z prawem Bragga. Ugięte promieniowanie rentgenowskie jest rejestrowane przez detektor (zwykle proporcjonalny licznik gazowy). Zarówno metoda WDS, jak i EDS posiadają szereg wad oraz zalet. W przypadku wyboru metody badawczej należy uwzględnić takie parametry



Rys. 4. Przykładowe widmo dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (wynik analizy jakościowej dla cienkiej warstwy ZnO osadzonej na szkle)

try jak rozdzielczość, czułość i precyzję danej metody oraz jej czasochłonność. Jednym ze sposobów określenia rozdzielczości energetycznej danej metody jest pomiar szerokości wybranej linii widmowej w połowie jej wysokości (ang. *Full Width at Half Maximum*, FWHM). W tym przypadku rozdzielczość energetyczną metody określa stosunek odległości maksimów dwóch pików do szerokości półwkowej, a odległość pomiędzy maksimami nie może być mniejsza niż wartość parametru FWHM. Kolejnym istotnym parametrem jest czułość detektora, czyli tzw. granica wykrywalności. Parametr ten jest określany jako minimalne stężenie masowe pierwiastka jakie można zmierzyć w sposób doświadczalny. Ważnym kryterium przy doborze metody pomiarowej jest także czasochłonność pomiaru. W przypadku metody EDS możliwe jest dokonanie pomiaru dla całego analizowanego widma jednocześnie, co znacznie skraca czas oczekiwania na wyniki pomiaru. W metodzie WDS z kolei pomiar trwa znacznie dłużej, ponieważ kryształ analizujący w danej chwili może dokonać pomiaru tylko jednego pierwiastka. Aby zbadać kolejny pierwiastek konieczne jest obrócenie kryształu do właściwej pozycji, co ma znaczący wpływ na precyzję pomiarów: metoda WDS jest znacznie bardziej precyzyjna niż metoda EDS, także w przypadku pierwiastków lekkich. Ponadto metoda WDS pozwala jednoznacznie zidentyfikować poszczególne linie widmowe oraz precyzyj-

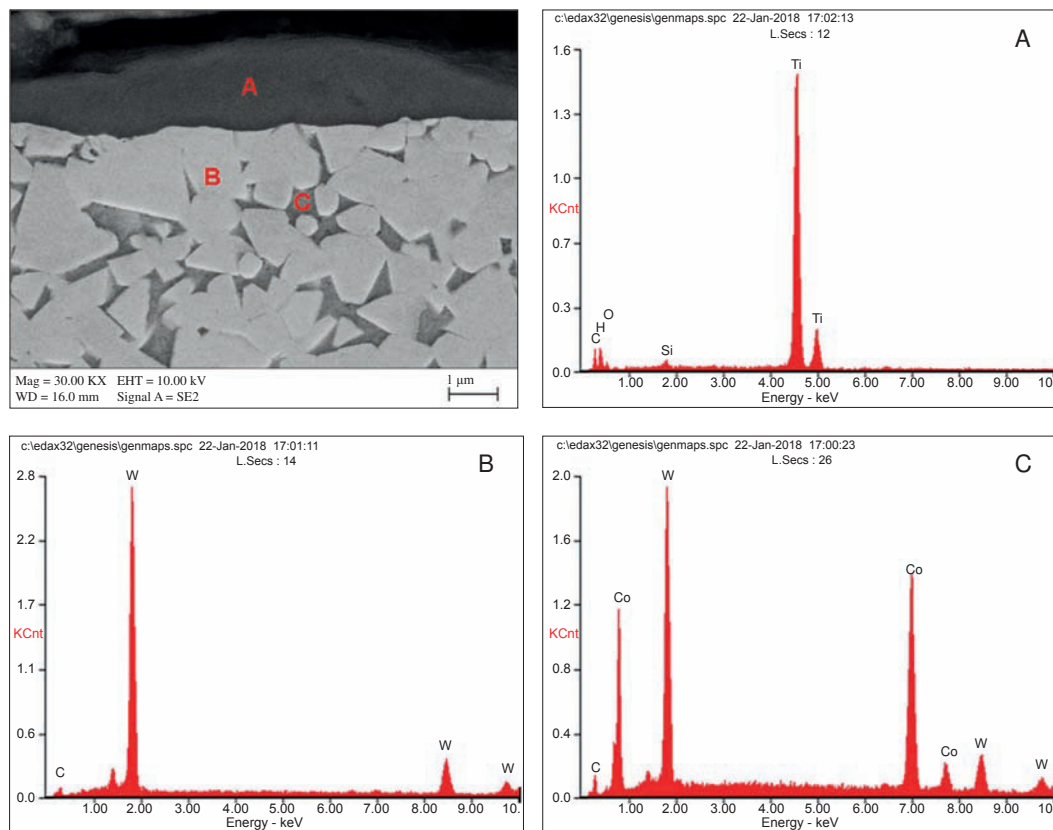


Rys. 5. Porównanie szerokości linii widmowych w metodzie WDS oraz EDS

niej przeprowadzić analizę ich natężenia (rys. 5). Metoda EDS z kolei charakteryzuje się większą szybkością wykonywania pomiarów i jest bardziej przydatna przy analizie jakościowej badanego materiału.

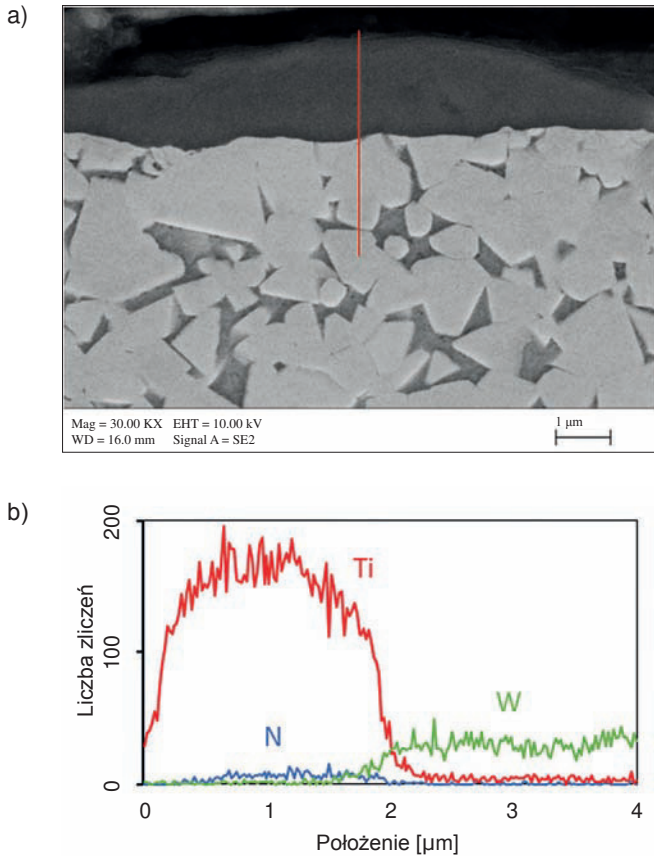
Metody EDS oraz WDS umożliwiają przeprowadzenie analizy punktowo, liniowo (profilowo) oraz powierzchniowo. Analiza punktowa (rys. 6) jest przeprowadzana przy nieruchomej wiązce elektronów, która jest zogniskowana na wybranym

mikroobszarze. Najczęściej stosowana jest do precyzyjnej analizy ilościowej, szczególnie w przypadku identyfikacji pierwiastków o małym stężeniu. Analiza profilowa (rys. 7) oraz powierzchniowa jest przeprowadzana przy wiązce skanującej. W przypadku analizy liniowej wiązka porusza się po wyznaczonej linii i pozwala określić zmianę natężenia emitowanego promieniowania rentgenowskiego w stosunku do pokonanej drogi. Analiza profilowa jest szczególnie przydatna przy jakościowej analizie materiałów z warstwami powierzchniowymi oraz materiałów gradientowych. Analiza powierzchniowa (rys. 8) umożliwia określenie rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków



Rys. 6. Zdjęcie SEM w trybie detekcji elektronów wtórnych oraz widma dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego w zaznaczonych punktach A, B oraz C

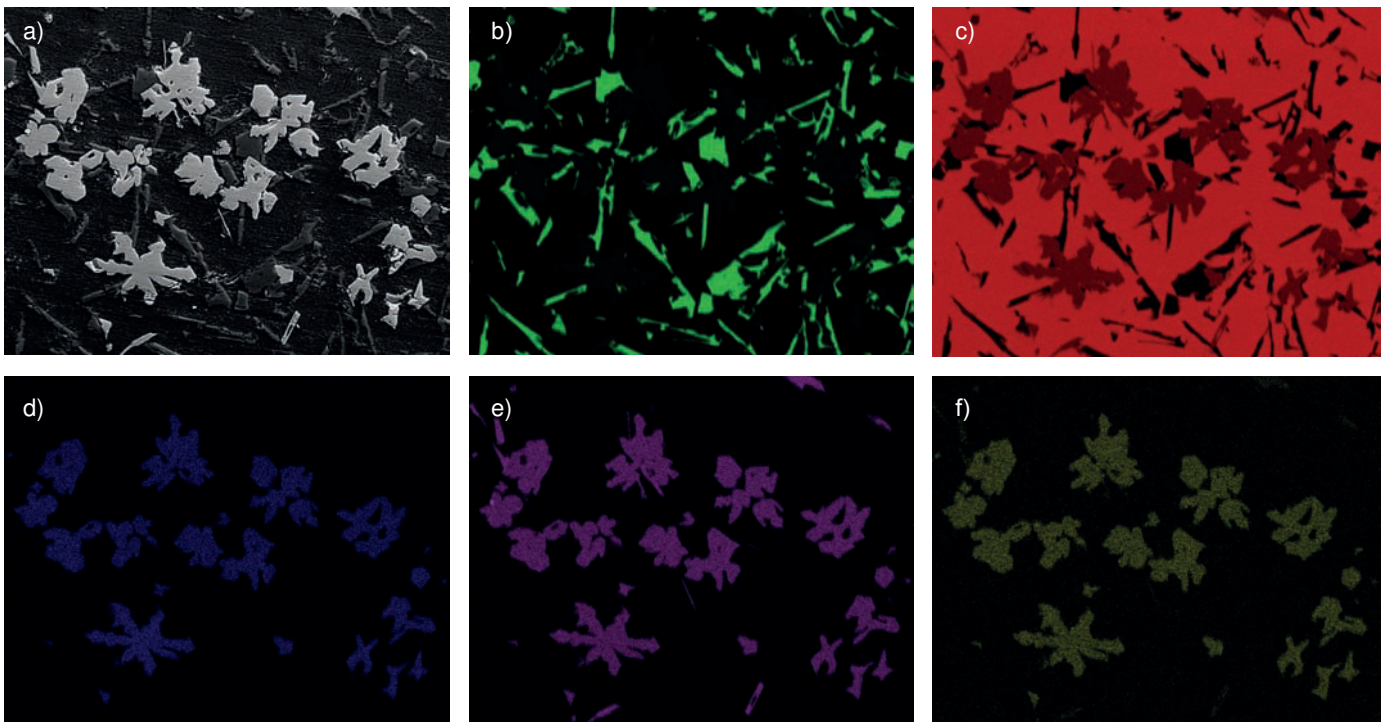




Rys. 7. Analiza profilowa rozkładu pierwiastków, obraz SE z zaznaczoną linią pomiaru (a) oraz zmiana stężenia pierwiastków w funkcji położenia (b)

na badanym mikroobszarze. Wyniki są przedstawiane jako mapa rozkładu pierwiastków na powierzchni próbki. W tym przypadku widoczna jest również intensywność emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla poszczególnych pierwiastków. W przypadku metody EDS istotnym kryterium jest dobór odpowiedniej wartości napięcia przyspieszającego, którego wartość jest silnie powiązana z objętością obszaru, w którym generowane jest charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie. Przyjmuje się, że wartość zastosowanego napięcia powinna wynosić ok. 2,7 razy więcej niż największa wartość energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego dla cynku – materiału analizowanych pierwiastków. Należy także pamiętać, że

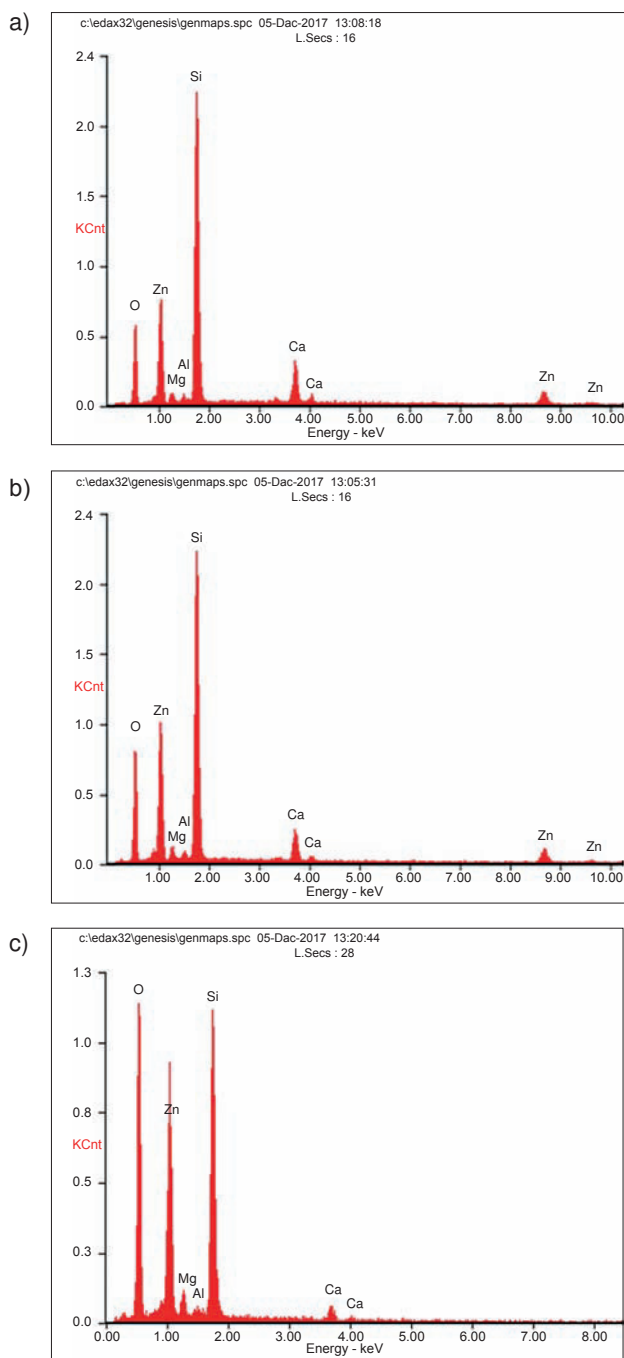
wraz ze zwiększaniem wartości napięcia zmienia się obszar interakcji elektronów pierwotnych wiązki z badanym materiałem. Ma to znaczący wpływ na wartości uzyskane z ilościowej analizy chemicznej EDS. Na rys. 9 oraz w tab. 1 przedstawiono wyniki analizy EDS dla cienkiej warstwy ZnO o grubości ok. 60 nm, wytworzonej na szkłe. Analizę przeprowadzono przy zmiennej wartości napięcia przyspieszającego od 10 do 25 kV. Przy napięciu 20 oraz 25 kV widoczna jest przewaga pierwiastków znajdujących się w podłożu, natomiast w przypadku 10 kV, gdzie obszar interakcji jest znacznie mniejszy niż przy większych wartościach napięcia, zauważalny jest znaczący wzrost wartości dla cynku – materiału charakterystycznego dla warstwy (tab. 1).



Rys. 8. Zdjęcie SEM w trybie detekcji elektronów wtórnych (a) oraz mapki rozkładu pierwiastków: krzem (b), aluminium (c), chrom (d), żelazo (e) oraz mangan (f)

Tabela 1. Porównanie wyników analizy ilościowej EDS cienkiej warstwy ZnO osadzonej na szkle przy różnych wartościach napięcia przyspieszającego

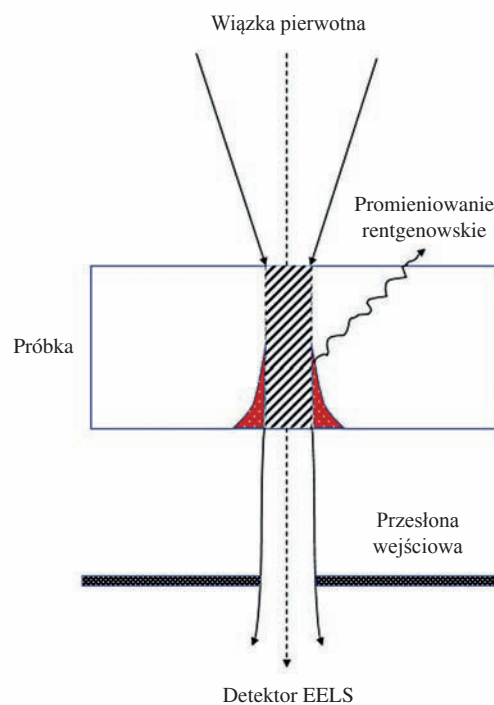
Pierwiastek	Masa atomowa, %		
	25 kV	20 kV	10 kV
O	54	54	51
Zn	2	6	13
Mg	2	2	2
Al	1	1	1
Si	35	34	30
Ca	4	4	3



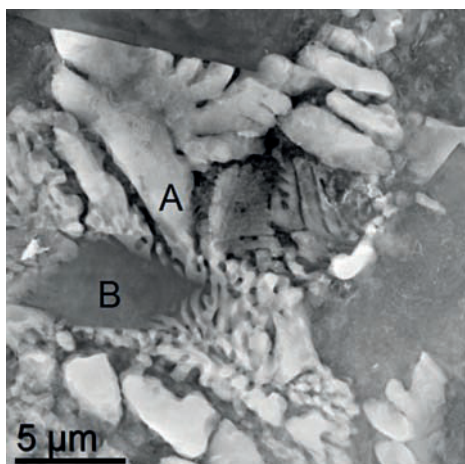
Rys. 9. Analiza składu chemicznego osadzonej na szkle cienkiej warstwy ZnO przy napięciu przyspieszającym: 25 kV (a), 20 kV (b) oraz 10 kV

Charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, które powstaje na skutek wybicia elektronu z powłoki elektronowej przez elektrony o dużych energiach jest wykorzystywane również w transmisyjnej mikroskopii elektronowej (ang. *Transmission Electron Microscopy*, TEM). Podobnie jak w mikroskopie skaningowym, analiza dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego umożliwia uzyskanie informacji na temat składu chemicznego badanego materiału. Analizy mogą być wykonywane punktowo, wzdłuż linii (analiza punktowa) oraz powierzchniowo (mapy rozkładu pierwiastków). Różnica między analizą EDS w mikroskopie skaningowym i transmisyjnym dotyczy rozmiaru i kształtu obszaru oddziaływania elektronów wiązki z materiałem (rys. 10). W przy-

padku mikroskopii transmisyjnej obszar ten jest znacznie mniejszy ze względu na nanometryczną grubość próbki wykorzystywanej do badań. Obszar, zaznaczony na czerwono, w którym generowane jest promieniowanie charakterystyczne ma średnicę nieznacznie tylko większą niż średnica wiązki elektronowej, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie znacznie lepszej rozdzielczości. Na rys. 11 przedstawiono obraz wykonany techniką skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej STEM, z zaznaczeniem dwóch punktów (A i B), w których przeprowadzona została analiza punktowa EDS. Następnie przedstawione zostały wyniki analizy jakościowej (rys. 12) oraz ilościowej (tab. 2 i 3). Kolejną analizą wykonywaną przy użyciu techniki EDS jest profilowa analiza składu



Rys. 10. Schemat oddziaływania elektronów wiązki z próbką badaną w transmisyjnym mikroskopie elektronowym



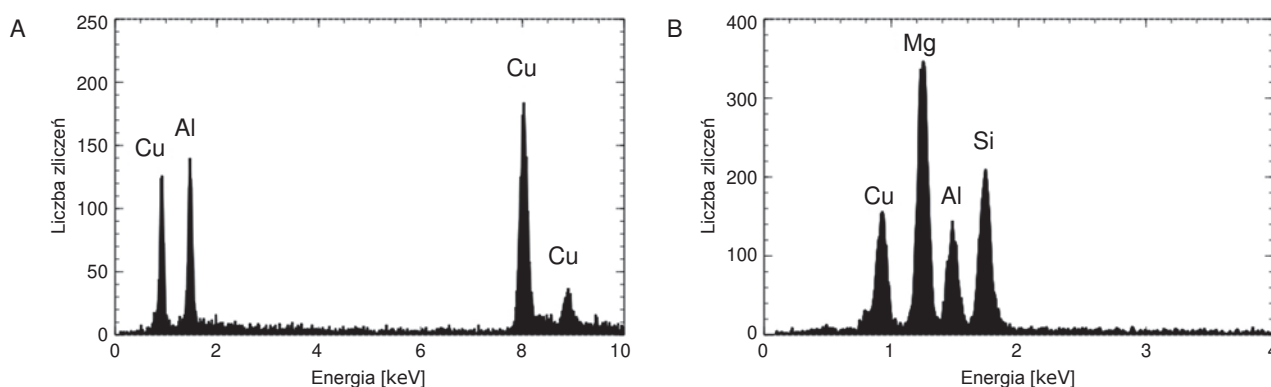
Rys. 11. Obraz STEM stopu aluminium z zaznaczeniem punktów w których przeprowadzona została analiza EDS

Tabela 2. Wynik analizy ilościowej EDS w punkcie A na rys. 11

Pierwiastek	Masa atomowa [%]
Al	38
Cu	62

Tabela 3. Wynik analizy ilościowej EDS w punkcie B na rys. 11

Pierwiastek	Masa atomowa [%]
Al	16
Cu	21
Mg	41
Si	22

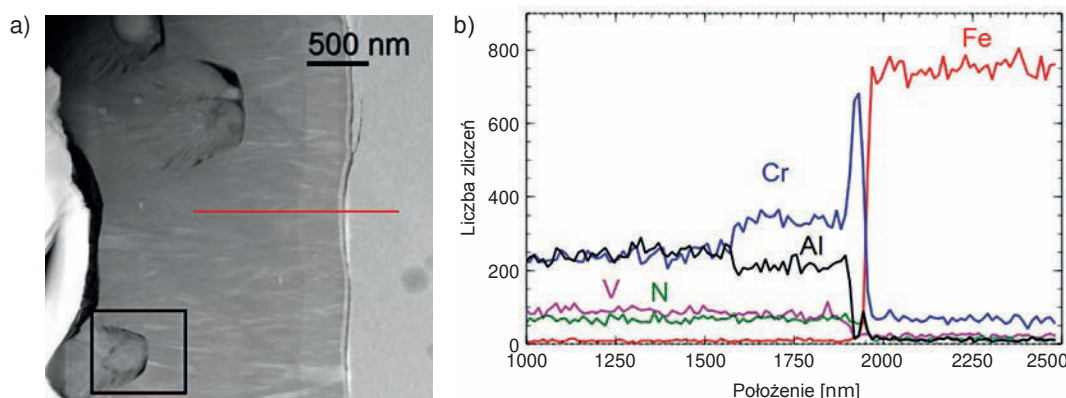


Rys. 12. Widmo dyspersji energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (wynik analizy jakościowej EDS w punktach A i B na rys. 11)

chemicznego, która została przedstawiona na obrazie STEM-HAADF (rys. 13); jest to badanie często wykonywane podczas charakteryzowania powłok. Dzięki analizie profilowej można określić zmianę składu chemicznego wzdłuż wskazanej linii.

Ostatnią analizą dyspersji energii jest mapowanie, którego przykłady dla stopu aluminium oraz stali przedstawiono na rys. 14-17.

Spektroskopia strat energii elektronów (ang. *Electron Energy Loss Spectroscopy*, EELS) jest kolejną techniką badawczą, w której umożliwia się oddziaływanie wiązki elektronów



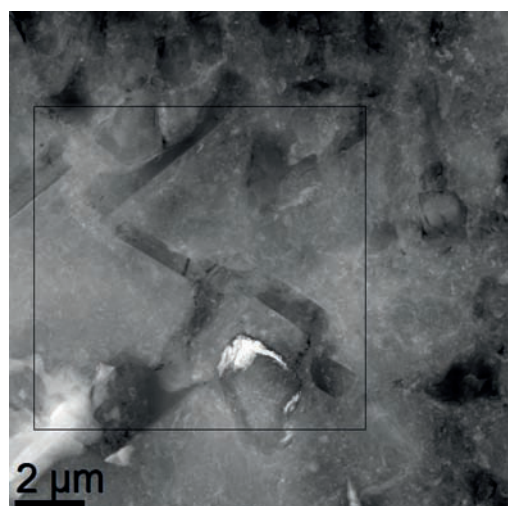
Rys. 13. a) Analiza profilowa EDS powłoki AlCrVN, osadzonej na podłożu ze stali: czerwona linia wskazuje miejsce analizy, czarna ramka to obszar wykorzystany do korekcji dryftu w trakcie pomiaru, b) wynik analizy

o wysokiej energii z materiałem próbki (w mikroskopie TEM jest to próbka w stanie stałym o niewielkiej grubości,

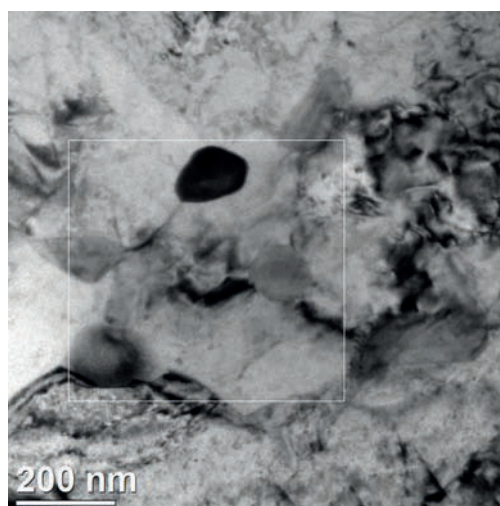
rzędu pojedynczych nanometrów), a następnie analizuje widmo dyspersji energii rozproszonych niesprężyste

elektronów. Idea działania spektrometru EELS polega na porównaniu utraconej przez elektrony wiązki energii

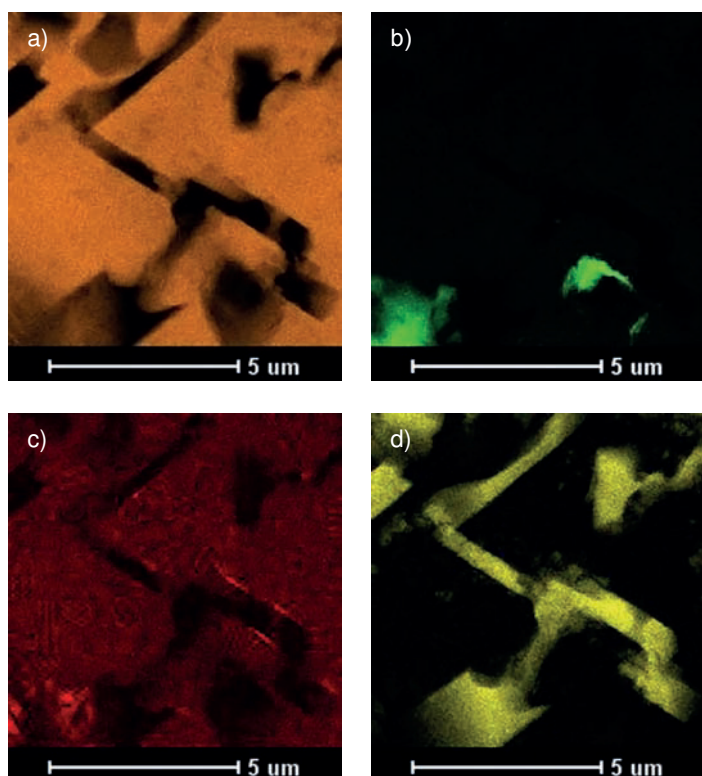




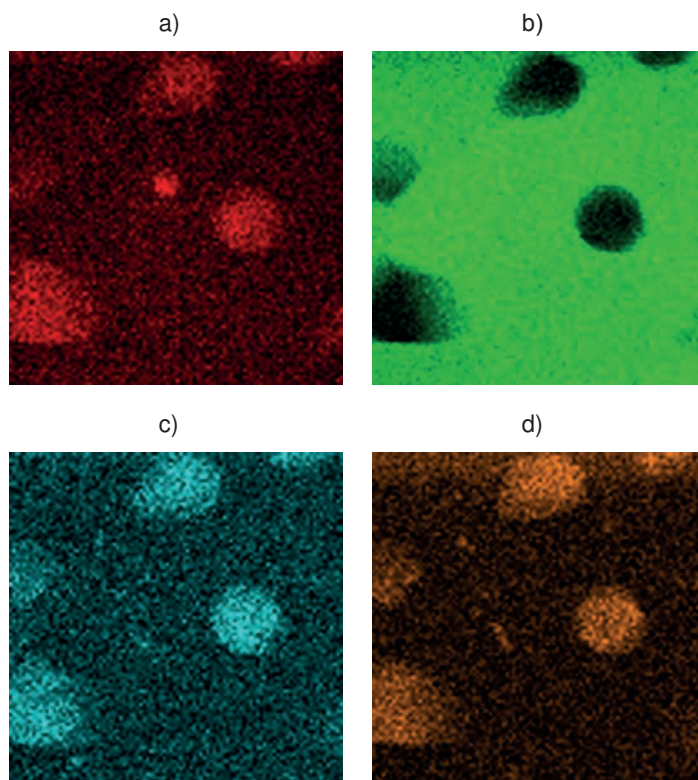
Rys. 14. Obraz STEM-HAADF stopu aluminium z zaznaczeniem obszaru w którym wykonano mapowanie techniką EDS



Rys. 16. Obraz TEM stali z zaznaczeniem obszaru, w którym wykonano mapowanie techniką EDS



Rys. 15. Mapy rozkładu powierzchniowego dla obszaru przedstawionego na rys. 14: a) Al, b) Cu c) Mg, d) Si



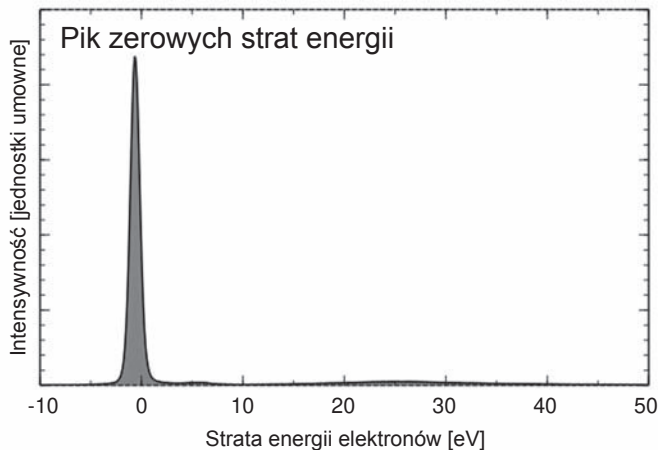
Rys. 17. Mapy rozkładu powierzchniowego dla obszaru przedstawionego na rys. 16: a) C, b) Fe, c) Mo, d) V



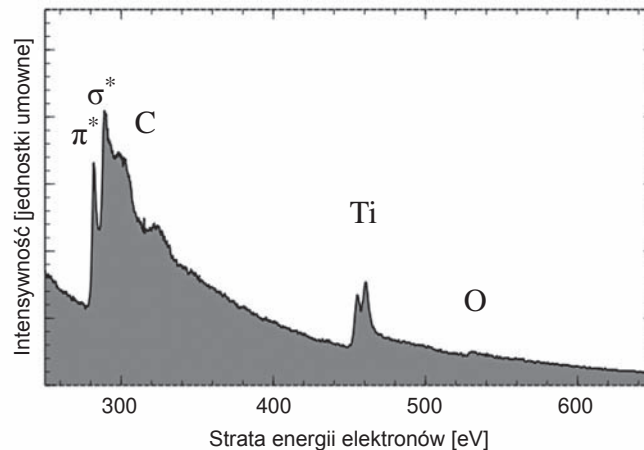
facebook.pl / labportal

Wejdź i polub nas!

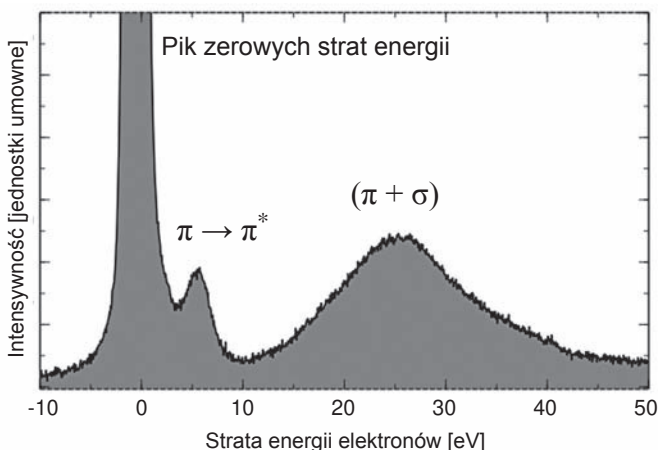




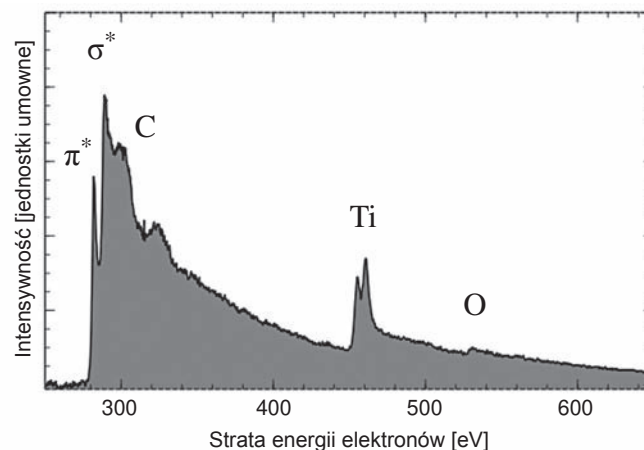
Rys. 18. Widmo EELS przedstawiające całą wysokość pików zerowych (zakres niskich energii, ang. Low Loss)



Rys. 20. Widmo EELS uzyskane dla nanocząstek TiO<sub>2</sub> osadzonych na nośniku węglowym (zakres wysokich energii, ang. Core Loss)



Rys. 19. Widmo EELS materiału węglowego przeskalowane w kierunku intensywności



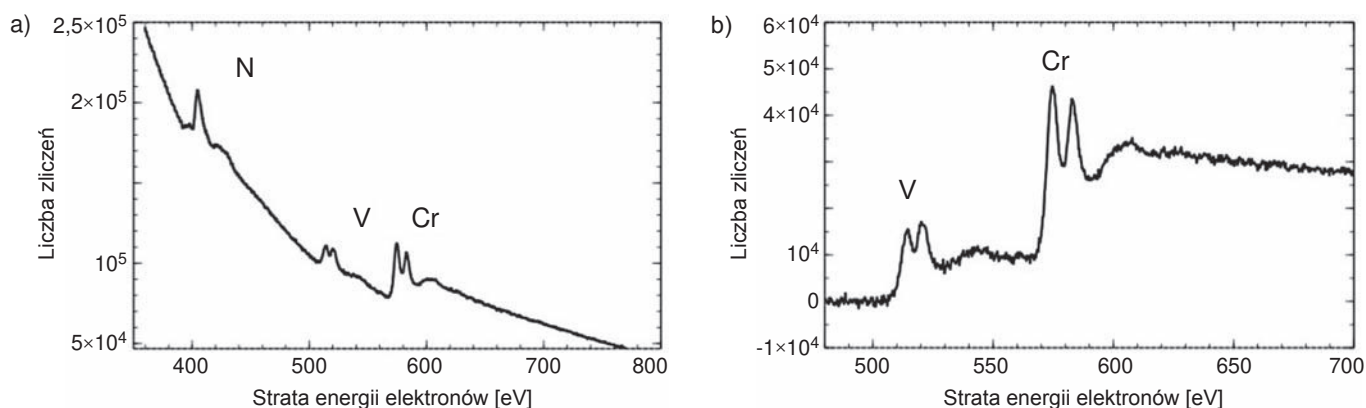
Rys. 21. Widmo EELS uzyskane dla nanocząstek TiO<sub>2</sub> osadzonych na nośniku węglowym (bez tła)

w wyniku nieelastycznego oddziaływania z elektronami transmisyjnej próbki, z energią charakterystyczną dla każdego pierwiastka chemicznego. Podobnie jak w przypadku spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS, możliwe jest wykonanie analizy punktowej (jakościowej i ilościowej), analizy profilowej oraz map rozkładu pierwiastków. Spektroskopia EELS charakteryzuje się jednak znacząco lepszą rozdzielczością – zarówno przestrzenną, jak i energetyczną.

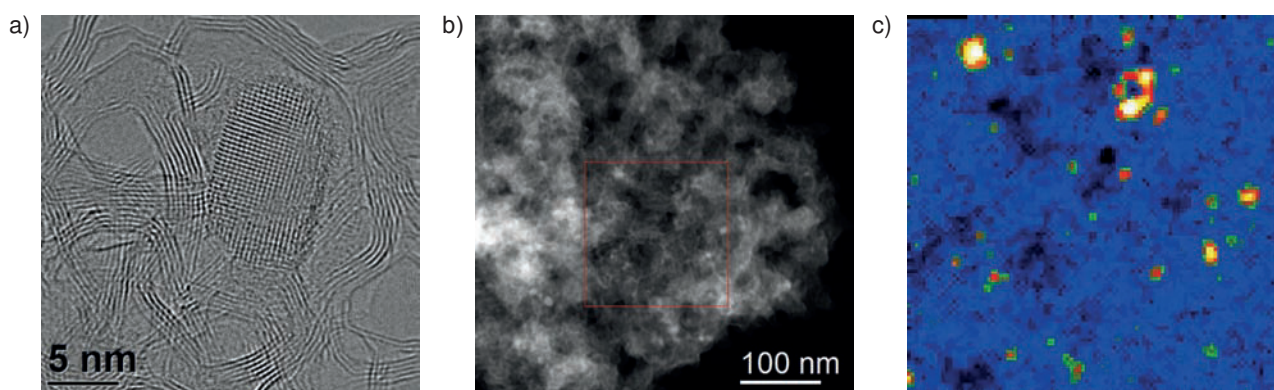
Umożliwia również wiarygodną analizę pierwiastków lekkich. Najbardziej widocznym składnikiem widma EELS jest pik zerowy (rys. 18) pochodzący od elektronów pierwotnych (nierozproszonych). Jest on intensywniejszy od wszystkich pozostałych składników widma. Aby możliwa była jego interpretacja, konieczne jest analizowanie go w ograniczonym zakresie energii (na przykład do 50 eV) oraz przeskalowania w osi y (intensywność sygnału) (rys. 19). Dopiero po takiej modyfikacji

możliwe jest ukazanie dodatkowych, istotnych składników widma, charakteryzujących badany materiał (w tym przypadku materiał węglowy): pasmo odpowiadające przejściom  $\pi \rightarrow \pi^*$  (ok. 6 eV) i pasmo odpowiadające kolektywnym oscylacjom elektronów walencyjnych ( $\pi + \sigma$ , ok. 23 eV). Analiza kształtu widma EELS w zakresie niskich energii umożliwia również wyznaczenie grubości próbki. Rys. 20 przedstawia zakres wysokich energii widma EELS, uzyskanego dla nanocząstek TiO<sub>2</sub> osadzonych na nośniku

węglowym. Położenie krąweży absorpcji pozwala na potwierdzenie występowania pierwiastków (Ti, O, C), a nawet określenie wiązań chemicznych. Widmo w tym zakresie charakteryzuje się wysokim poziomem eksponentalnie zanikającego tła. Na rys. 21 przedstawiono to samo widmo już po redukcji tła, a na rys. 22 – drugi przykład dla stopu aluminium. Ostatnim przykładem jest mapa rozkładu tytanu uzyskana techniką EELS – uzyskanie takiego rezultatu techniką EDS nie byłoby możliwe.



Rys. 22. Wyznaczone dla próbki z rys. 13a: widmo EELS (a) oraz po usunięciu tła (b)



Rys. 23. a) Wysokorozdzielczy obraz krystalicznej cząstki  $TiO_2$  osadzonej na nośniku węglowym, b) obraz STEM-HAADF z zaznaczonym obszarem analizy, c) mapa rozkładu tytanu

Rys. 23a przedstawia przykładową nanocząstkę  $TiO_2$  o rozmiarze ok. 10 nm, osadzoną na warstwach węglowych. Ze względu na stosunkowo małą różnicę wartości liczby atomowej tytanu i węgla, nie można rozróżnić obu składników na obrazie STEM-HAADF (rys. 23b). Na mapie EELS cząstki tytanu są wyraźnie widoczne (rys. 23c).

Autorzy dziękują Pani mgr inż. Justynie Wiśniewskiej za możliwość wykorzystania rys. 13 i 22.

**Polecana literatura**

[1] J. Goldstein, et. „Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis” 2003 Springer.  
 [2] D.B. Williams, C.B. Carter, „The transmission electron microscope. In Transmission electron microscopy”, pp. 3-17 (1996) Springer.  
 [3] R. Brydson, „Electron energy loss spectroscopy” 2001 Garland Science.  
 [4] W. Dziadur, J. Mięka „Mikroskopia elektronowa Tom II, Mikroskopia skaningowa” 2016 Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej.

[5] A. Szummer, et. „Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej” 1994 Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.  
 [6] M. Żelechower, „Wprowadzenie do mikroanalizy rentgenowskiej” 2007 Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.  
 [7] L.A. Dobrzański, E. Hajduczek „Mikroskopia świetlna i elektronowa” 1987 Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.  
 [8] Gatan, Inc. – EELS; <http://www.gatan.com/techniques/eels>.  
 [9] EDAX; <http://www.edax.com>.

\* Paulina Boryło – Zakład Materiałów Nanokrystalicznych i Funkcjonalnych oraz Zrównoważonych Technologii Proekologicznych, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach  
 \*\* Bartłomiej Sobel – Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach