

**Zaawansowane techniki  
badawcze  
w skaningowym  
mikroskopie  
elektronowym**

# Program wykładów

1. Oddziaływanie elektronów z ciałem stałym
2. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM
3. Mikroanaliza rentgenowska EDS i WDS
4. Dyfrakcja elektronowa w SEM - EBSD
5. Mikroskopia elektronowa w zmiennej próżni  
VP-SEM/ESEM

# Literatura

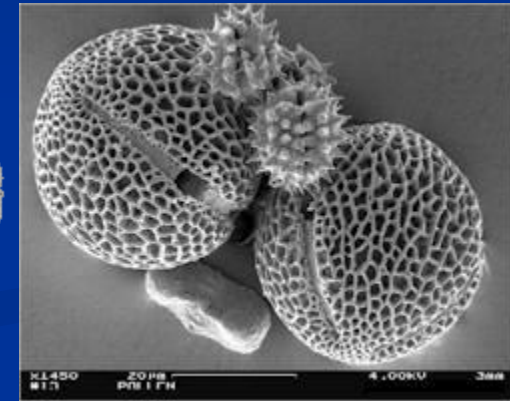
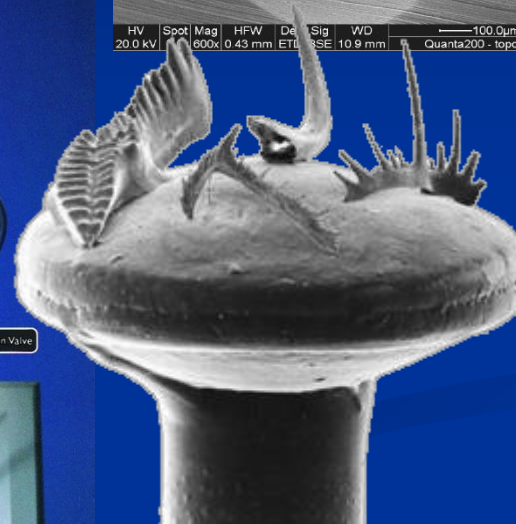
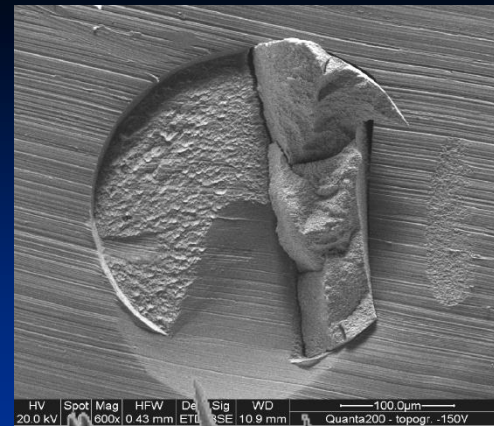
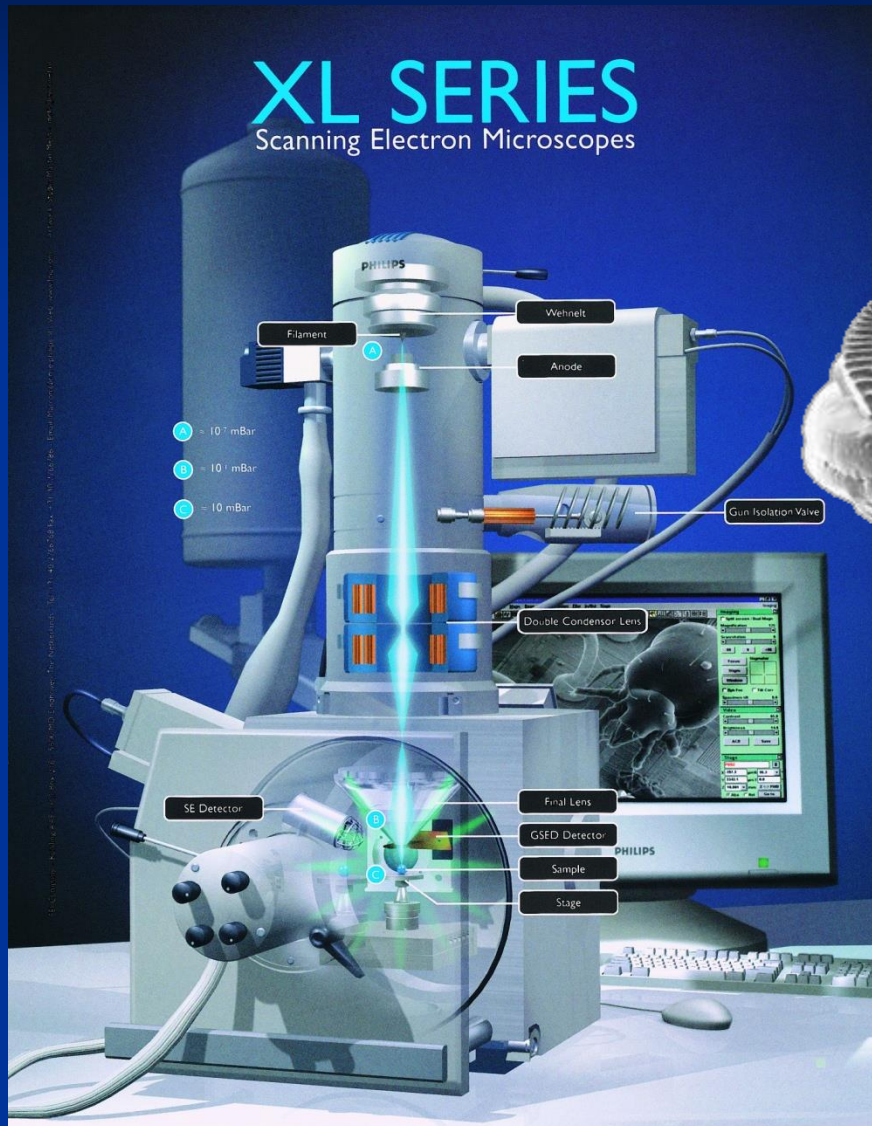
- Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (Third Edition), Joseph Goldstein, Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer and Joseph Michael, Kluwer Academics/Plenum Publishers, 2003
- Electron Microscopy and Analysis, (Third Edition), Peter Goodhew, John Humphries, Richard Beanland, Taylor & Francis, London, 2001
- Electron Microprobe Analysis, (Second Edition), S.J.B. Reed, Cambridge University Press, 1993
- Low Voltage Electron Microscopy: Principles and Applications Edited by David C. Bell and Natasha Erdman, John Wiley and Sons 2013
- Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscope, Debbie Stokes, John Wiley & Sons, 2008
- Scanning Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis (Second Edition), L.Reimer, Springer 1998



**Skaningowy Mikroskop  
Elektronowy ze zmienną  
próżnią QUANTA 3D FEG +  
EDAX Pegasus XM4i  
(EDS+EBSD)**



# Skaningowa mikroskopia elektronowa



To nie tylko atrakcyjne zdjęcia, ale dużo, dużo więcej...  
Pełna charakterystyka mikrostrukturalna!

# I. Oddziaływanie elektronów wiązki z ciałem stałym

Def.:

**Rozpraszanie** – oddziaływanie między elektronami wiązki a atomami i/albo elektronami próbki, w wyniku czego następuje **zmiana trajektorii** i/albo **energii** elektronów wiązki.

**Dwa rodzaje rozpraszania:**

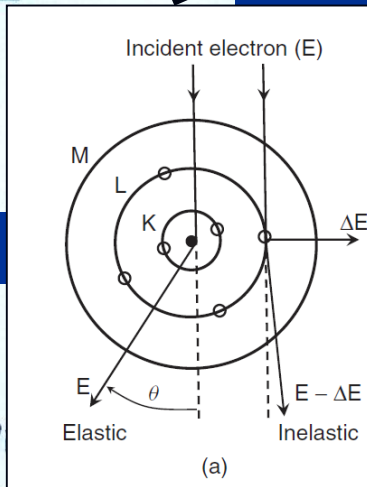
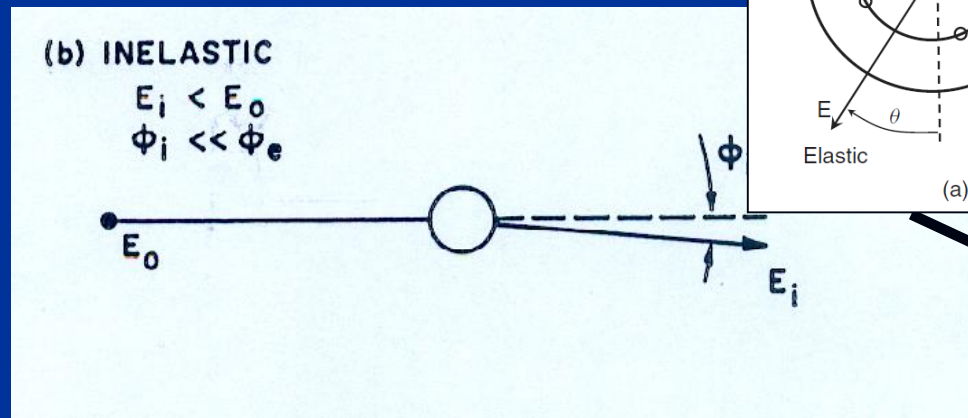
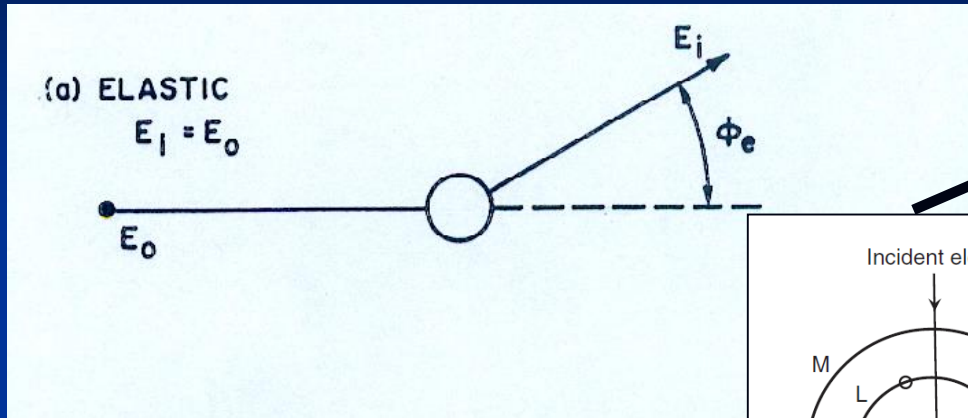
**Rozpraszanie sprężyste (elastyczne):**

- Zmiana toru, po którym porusza się elektron
- Nieznaczna zmiana energii elektronu

**Rozpraszanie niesprężyste (nieelastyczne):**

- Znaczna zmiana (strata) energii elektronu poprzez transfer energii do materiału próbki
- Nieznaczna zmiana trajektorii elektronów wiązki

# Rozpraszanie sprężyste



# Rozpraszanie niesprężyste

# Przekrój czynny (prawdopodobieństwo zdarzenia)

## Cross section $Q$ lub $\sigma$

$$Q = \frac{N}{n_{target}} \times n_{incident} \quad (cm^2)$$

gdzie:

$N$  – liczba zdarzeń na jednostkę objętości ( $cm^{-3}$ )

$n_{target}$  – liczba miejsc w próbce (targecie) biorących udział w zdarzeniu ( $cm^{-3}$ )

$n_{incident}$  – liczba oddziaływujących cząstek na jednostkę pow. ( $cm^{-2}$ )

$Q$  – efektywna wielkość (pow.) atomu biorącego udział w zdarzeniu ( $cm^2$ )



Średnia droga swobodna  $\lambda$  „Mean Free Path” MFP – średnia odległość, jaką przebywa cząstka (elektron) pomiędzy poszczególnymi zdarzeniami

$$\lambda = \frac{A}{N_o \rho Q} \quad (cm)$$

A – ciężar atomowy (g/mol)

$N_o$  – liczba Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$  atomów/mol)

$\rho$  – gęstość próbki (g/cm<sup>3</sup>)

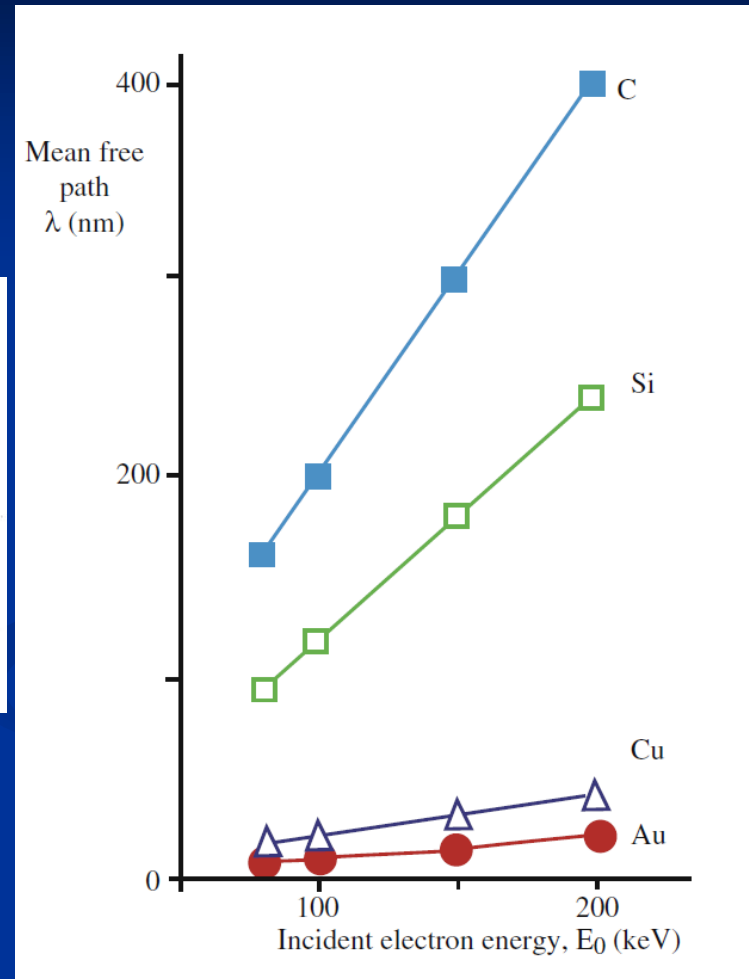
Q – przekrój czynny (cm<sup>2</sup>)

$$Q \approx \frac{1}{\lambda}$$

# Średnia droga swobodna dla rozpraszania elastycznego

**Table 3.1.** Elastic Mean Free Path, in Nanometers  
(Scattering Events Greater than  $2^\circ$ )

Element	10 keV	20 keV	30 keV	40 keV	50 keV
C	5.5	22	49	89	140
Al	1.8	7.4	17	29	46
Fe	0.3	1.3	2.9	5.2	8.2
Ag	0.15	0.6	1.3	2.3	3.6
Pb	0.08	0.34	0.76	1.4	2.1
U	0.05	0.19	0.42	0.75	1.2



Energia elektronu  $E_0 \uparrow$  –  $\lambda$  (nm) rośnie !

Liczba atomowa  $Z \uparrow$  –  $\lambda$  (nm) maleje !

# Rozpraszanie elastyczne

jest rezultatem zderzeń wysokoenergetycznych elektronów wiązki z jądrami atomów częściowo ekranowanymi przez elektrony rdzenia (*core electrons*) i/albo chmurą elektronów na powłokach elektronowych

## ZMIANA TRAJEKTORII ELEKTRONU!!!

Składowa kierunku wektora prędkości  $\vec{v}$  ulega zmianie, ale bezwzględna wartość prędkości  $|\vec{v}|$  pozostaje stała, dlatego też  $E_0$  nie zmienia się.

$$E_0 = \frac{1}{2} m_e c^2$$

$m_e$  – masa elektronu  
 $c$  – prędkość światła

## NIEZNACZNA

## ZMIANA ENERGII ELEKTRONU!!!

$$0 < \theta_e < 180^\circ$$

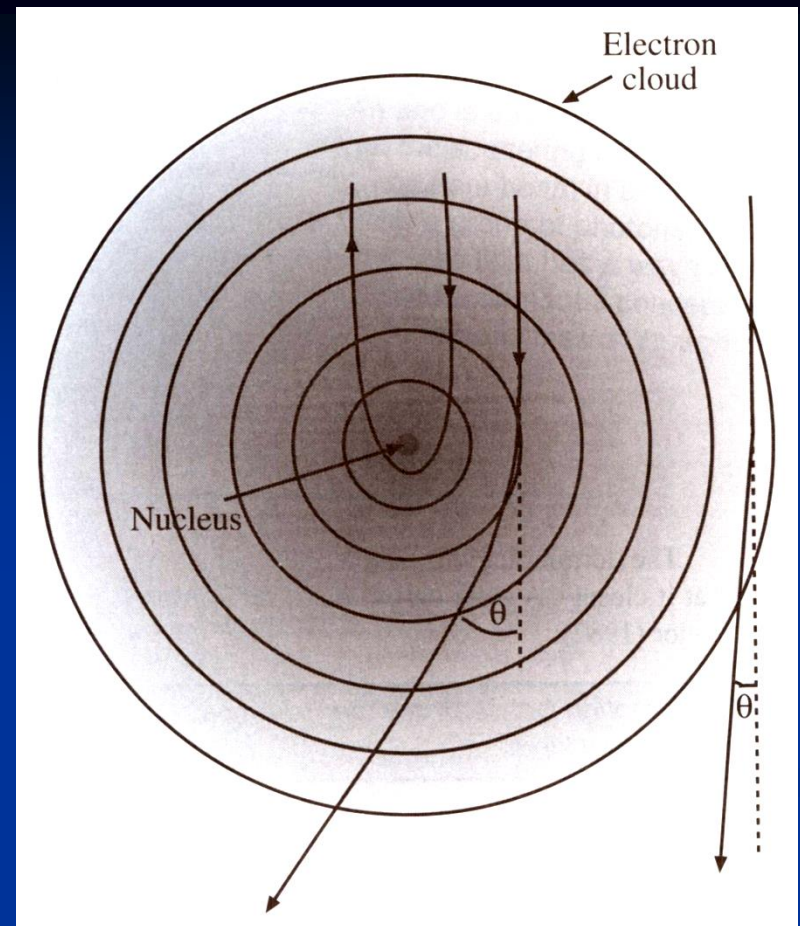
Typowy zakres zmian

kątowych  $\theta_e = 5^\circ$

Transfer energii

pomijalnie mały!!!

1 eV  $\ll$  10 keV energii elektronów wiązki



Dwa mechanizmy:

- oddziaływanie Coulombowskie z „chmurą” elektronów – niskokątowe rozpraszanie sprężyste
- oddziaływanie Coulombowskie z jądrem atomowym – wysokokątowe rozpraszanie sprężyste (ew. całkowita zmiana trajektorii elektronu)

# PRZEKRÓJ CZYNNY NA ROZPRASZANIE ELASTYCZNE (prawdopodobieństwo odchylenia trajektorii elektronu bez/z niewielką stratą energii)

$$Q_e(>\theta) = 1.62 \times 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \cot^2 \frac{\theta}{2}$$

rozpraszanie  $> \theta$   
[elektron(atom / cm<sup>2</sup>)]

gdzie:

$Q(>\theta_e)$  – prawdopodobieństwo, że podczas rozpraszania elastycznego elektron zostanie odchylony o kąt  $\theta$

Z – liczba atomowa

E – energia elektronu w keV

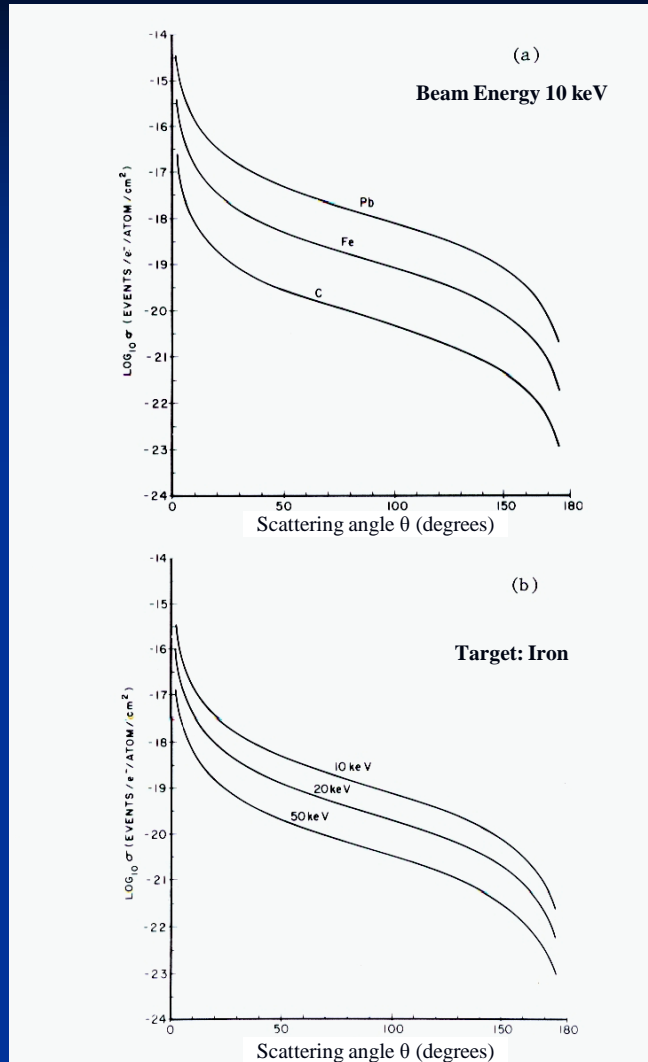
Z powyższej zależności wynika, iż:

a)  $Q_e(>\theta)$  rośnie do  $\infty$ , gdy  $\theta$  zbliża się do 0 (im mniejszy kąt rozpraszania  $\theta$ , tym większy przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne – mniej elektronów zmieni trajektorię pod kątem np. 160° niż dla kąta 5°)

b)  $Q_e(>\theta) \uparrow$  z  $Z^2$

c)  $Q_e(>\theta) \downarrow$  z  $E^2$

Obliczenia dla energii  
charakterystycznych  
w SEM



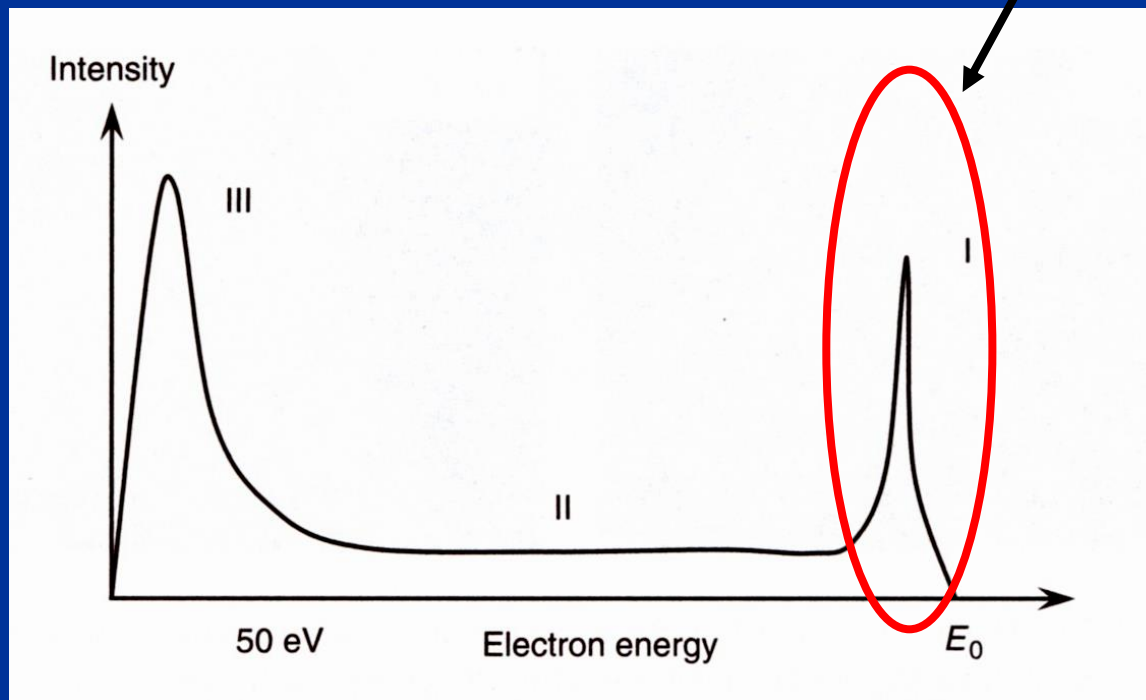
$$Q_e(> \theta) = 1.62 \times 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \cot^2 \frac{\theta}{2}$$

# Rozpraszanie elastyczne

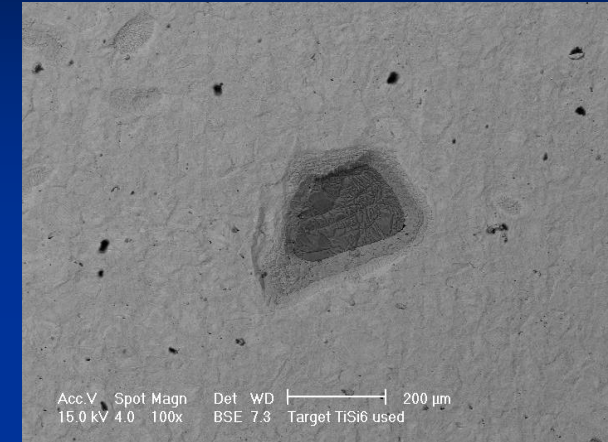
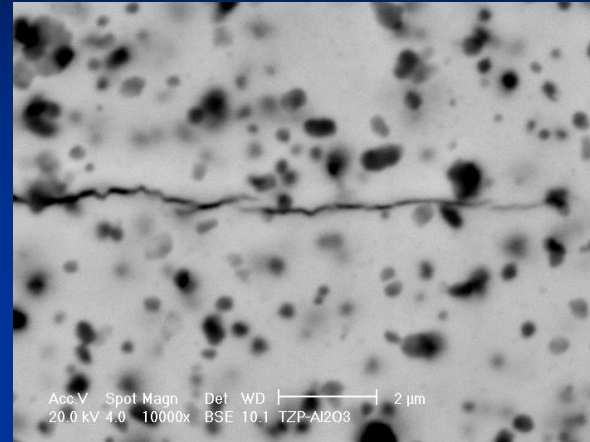
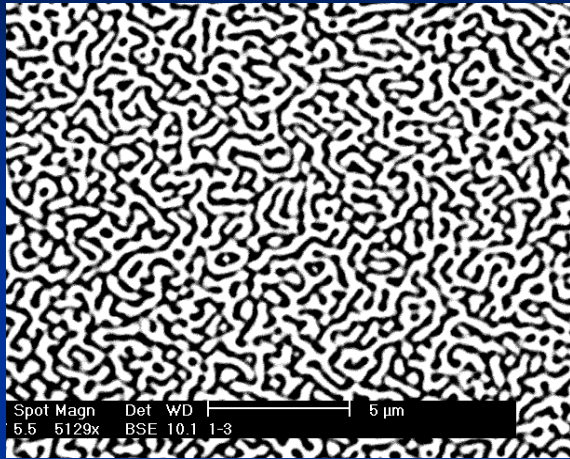
efektem w SEM są wysokoenergetyczne elektrony  
wstecznie rozproszone ( $\leq E_0$ )!!!

*BackScatter Electrons BSE*

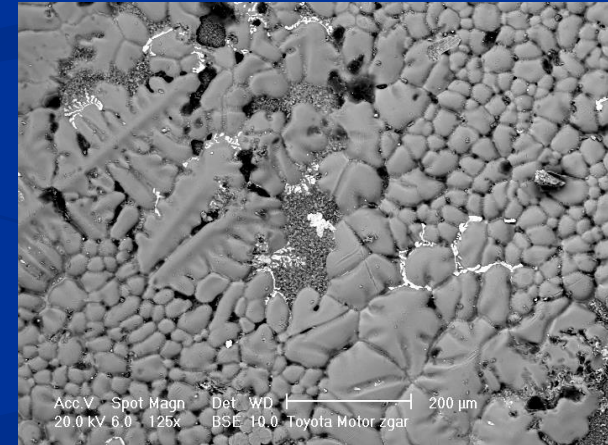
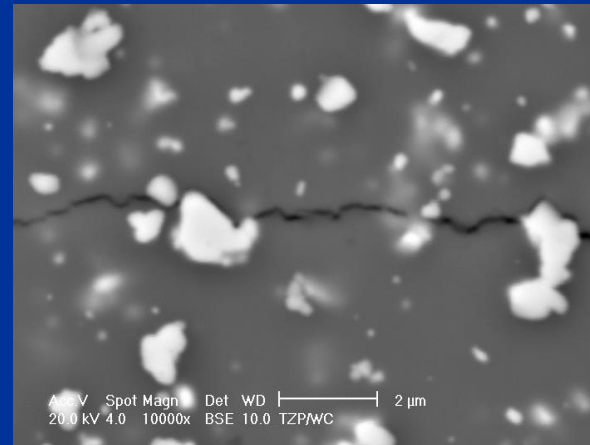
To ten zakres widma  
elektronowego



# Elektrony wstecznie rozproszone BSE (*BackScatter Electrons*)

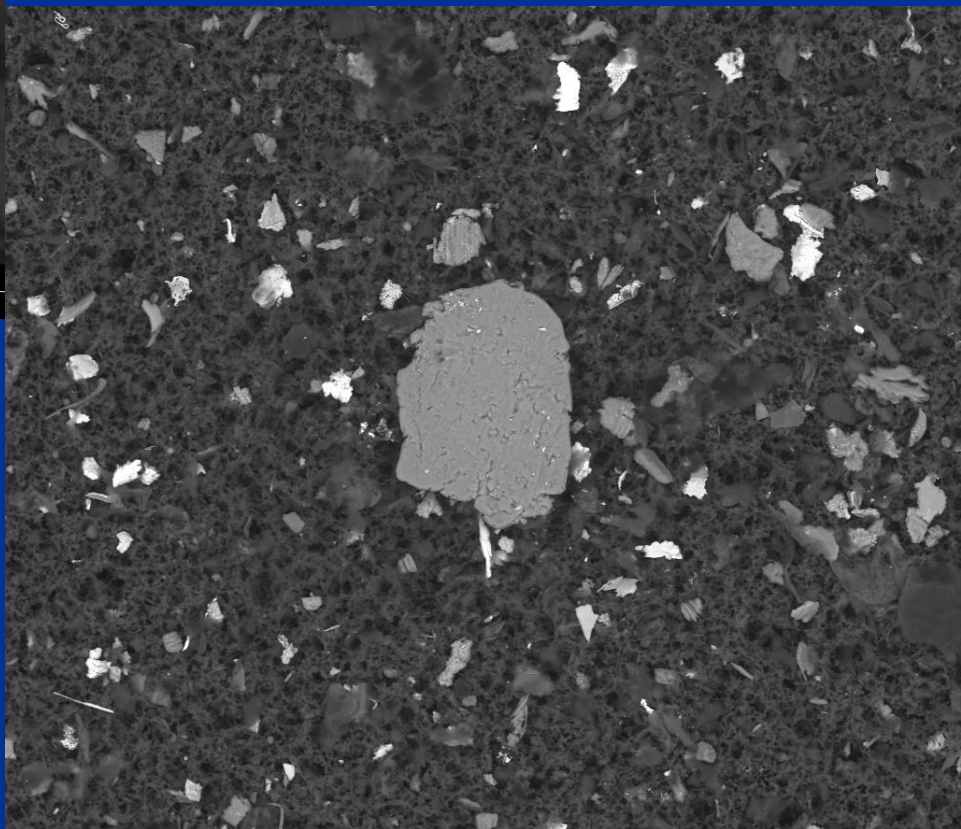


EUTEKTYKA - mieszanina dwu i więcej składników strukturalnych stopu (czystych metali, roztworów stałych, związków międzymetalicznych) o stałym składzie chemicznym, powstająca podczas krzepnięcia roztworu ciekłego o składzie eutektycznym. Stopy eutektyczne mają niższą temp. krzepnięcia od tworzących je składników.



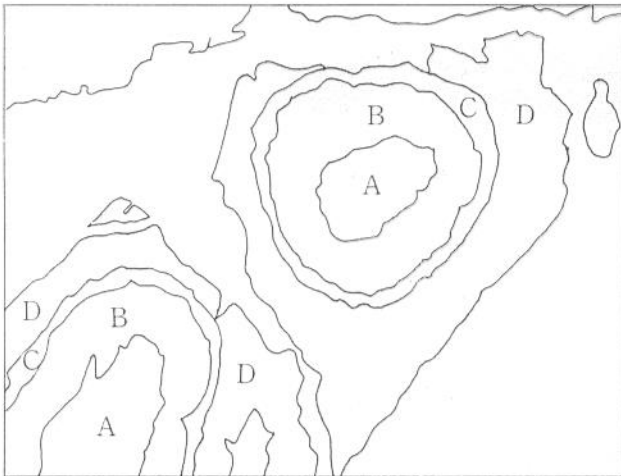


spot	HV	WD	mag	det	HFV	
3.0	15.00 kV	10.6 mm	6 500 x	vCD	45.9 µm	10 µm L-0150

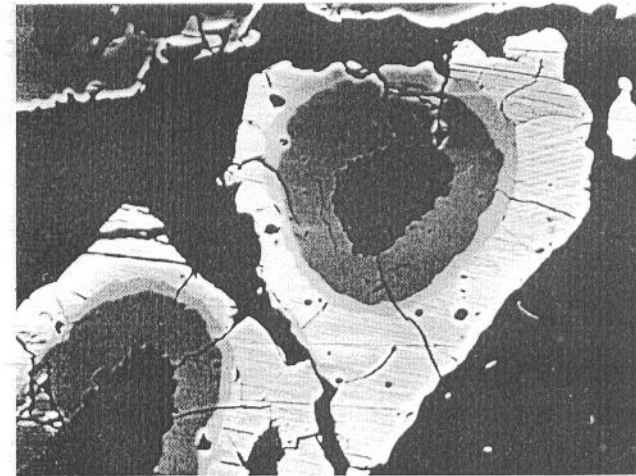


spot	HV	WD	mag	det	HFV	
3.0	15.00 kV	10.6 mm	1 000 x	vCD	298 µm	100 µm L-0150 duza plytka

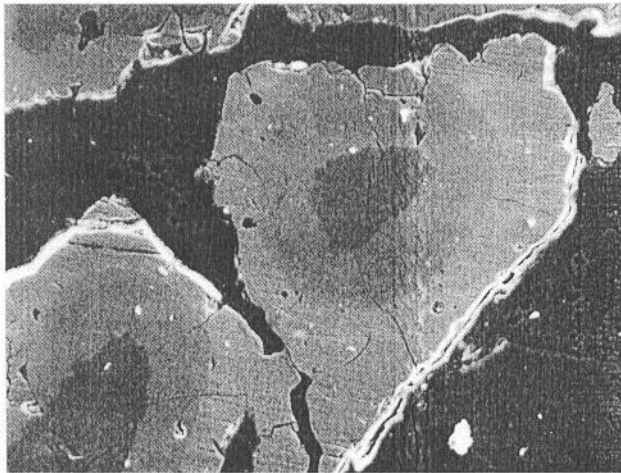




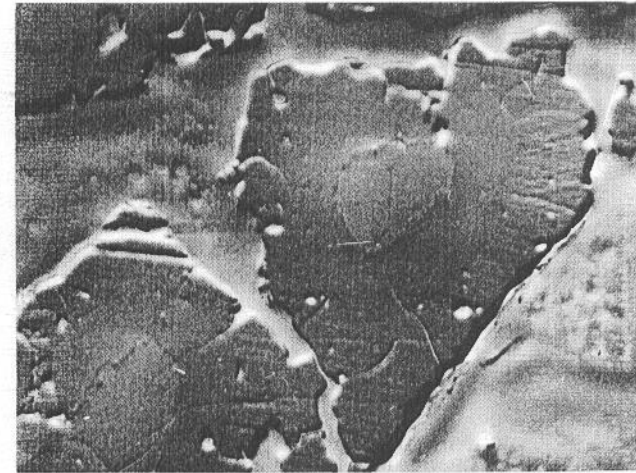
a) Composition distribution



c) Backscattered electron composition image



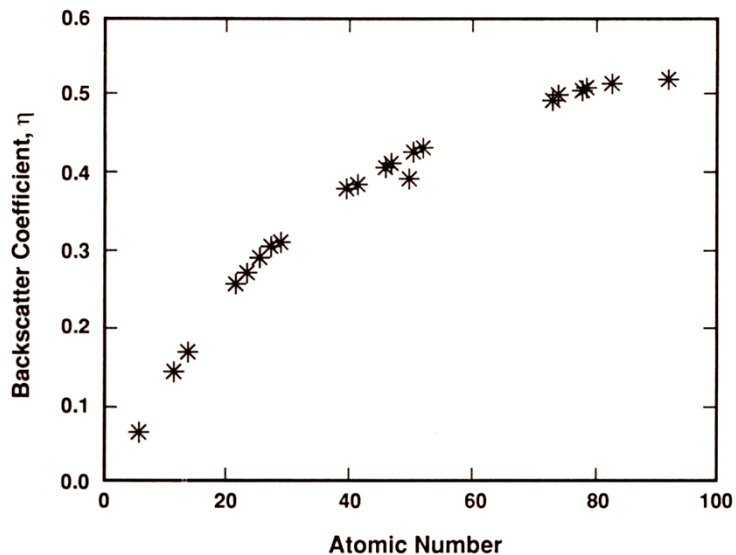
b) Secondary electron image



d) Backscattered electron topographic image

	A	B	C	D
<b>Skład chemiczny</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>CaSiO<sub>3</sub></b>	<b>Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub></b>
<b>Średnia liczba atomowa</b>	<b>10.76</b>	<b>13.45</b>	<b>14.02</b>	<b>14.40</b>

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.886 \times 10^{-4} Z^2 + 8.3 \times 10^{-7} Z^3 \quad \text{Reuter (1972)}$$



**Figure 3.8.** Variation of the backscattered electron coefficient  $\eta$  as a function of atomic number at  $E_0 = 20$  keV. (Data of Heinrich, 1966.)

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_{Beam}} = \frac{i_{BSE}}{i_{Beam}}$$

$\eta$  - współczynnik emisji BSE

$n_{BSE}$  - liczba elektronów BSE

$i_{BSE}$  - prąd elektronów BSE

$n_{Beam}$  - liczba elektronów wiązki

$i_{Beam}$  - prąd elektronów wiązki

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.886 \times 10^{-4} Z^2 + 8.3 \times 10^{-7} Z^3 \quad \text{Reuter (1972)}$$

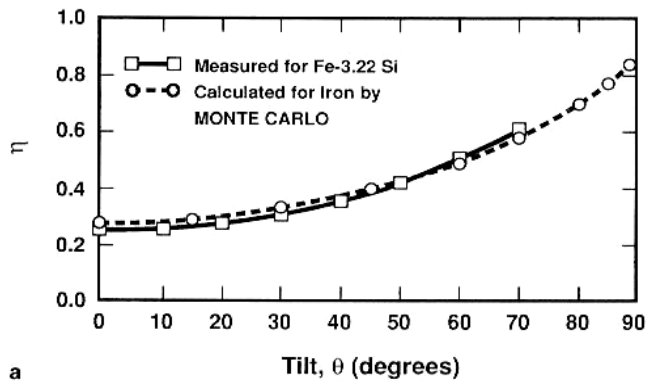
$$\eta = \sum_i C_i \eta_i$$

Dla próbek mieszanych:

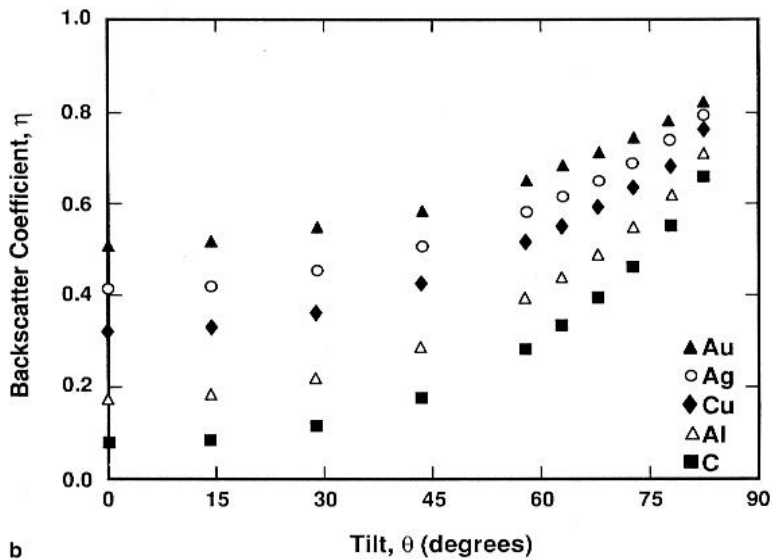
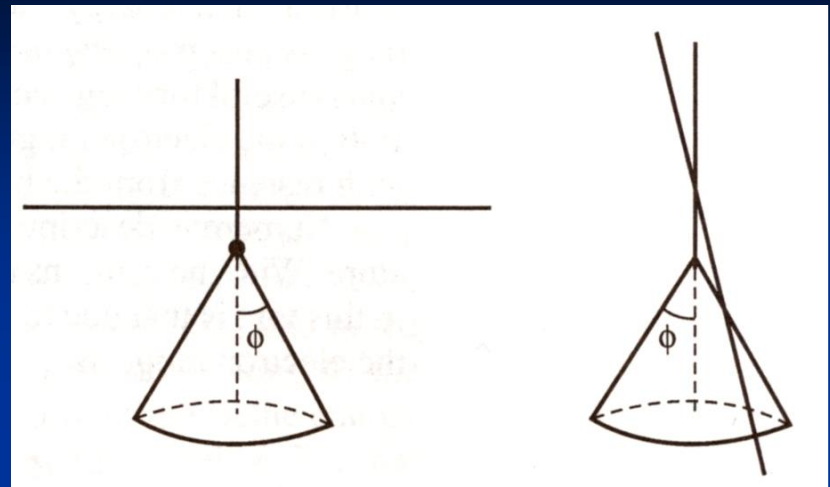
$i$  -  $i$ -ty składnik;

$C_i$  - stężenie wagowe  $i$ -tego składnika;

$\eta_i$  - współczynnik emisji BSE dla  $i$ -tego składnika



**Figure 3.10.** (a) Backscattered electron coefficient as a function of tilt as measured for iron and as calculated by Monte Carlo electron trajectory simulation (Newbury *et al.*, 1973).

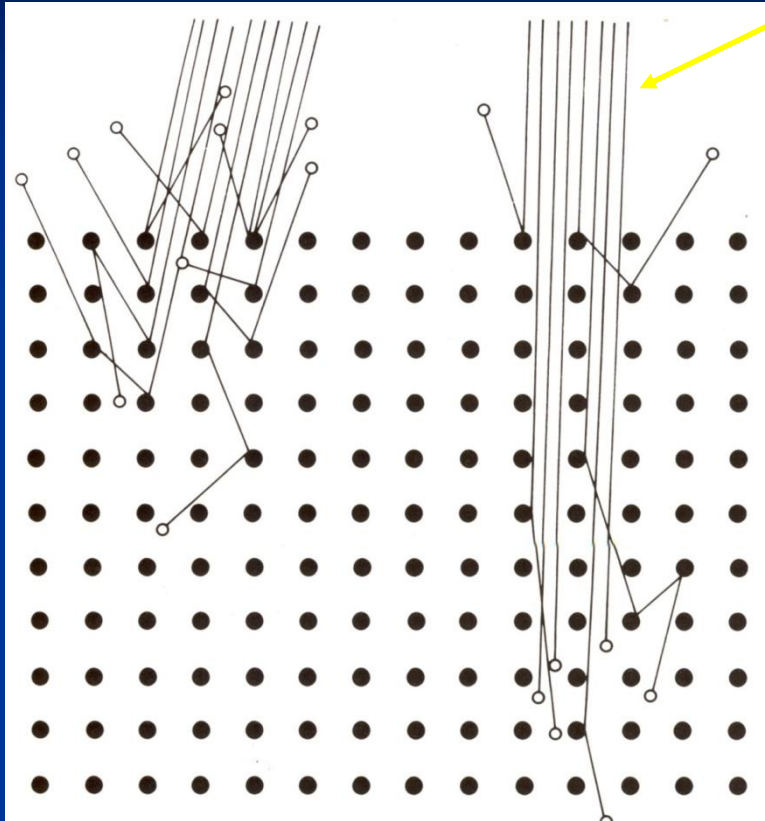


**Figure 3.10.** (Continued) (b) Backscattered electron coefficient as a function of tilt as calculated for several elements by Monte Carlo electron trajectory simulation.

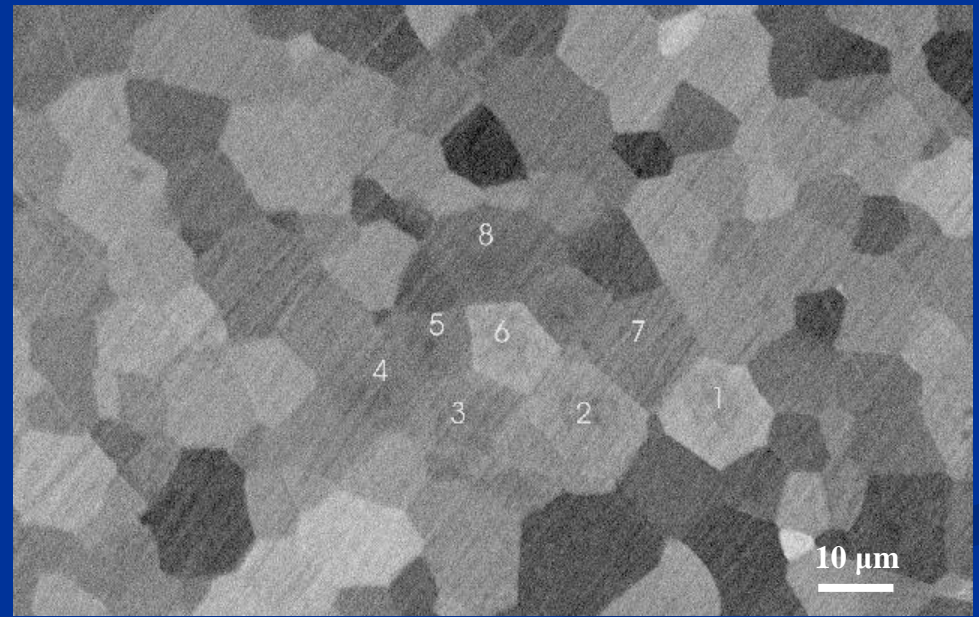
$$\eta(\theta) = \frac{1}{(1 + \cos \theta)^p}$$

gdzie: 
$$p = \frac{9}{\sqrt{Z}}$$

# Channeling contrast

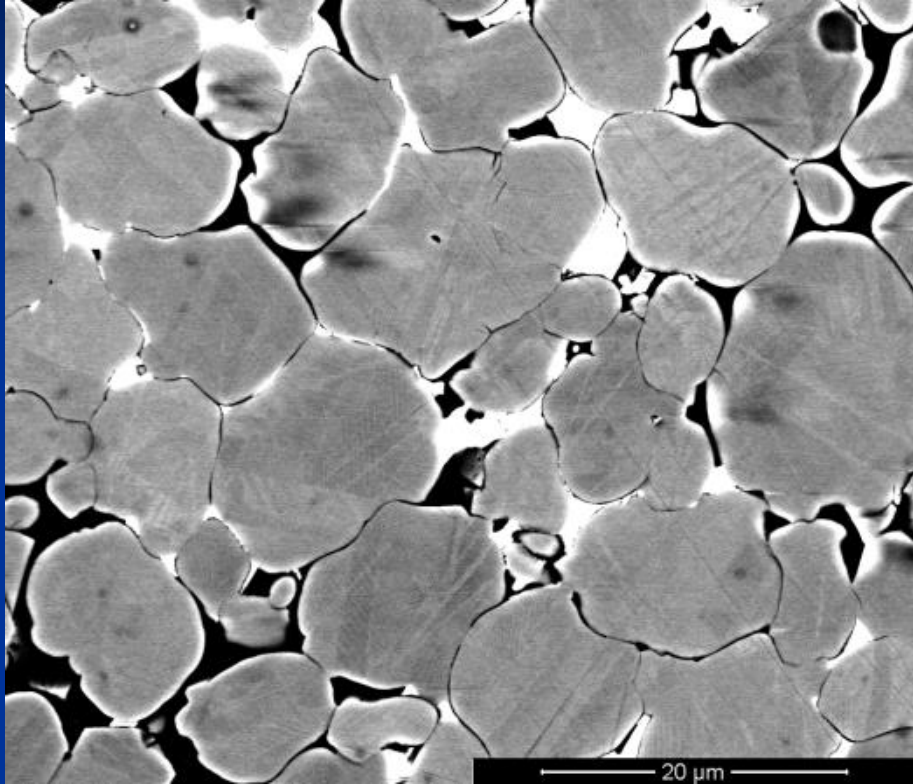


Wiązka  $\parallel$  do  
płaszczyzny  
sieciorowej

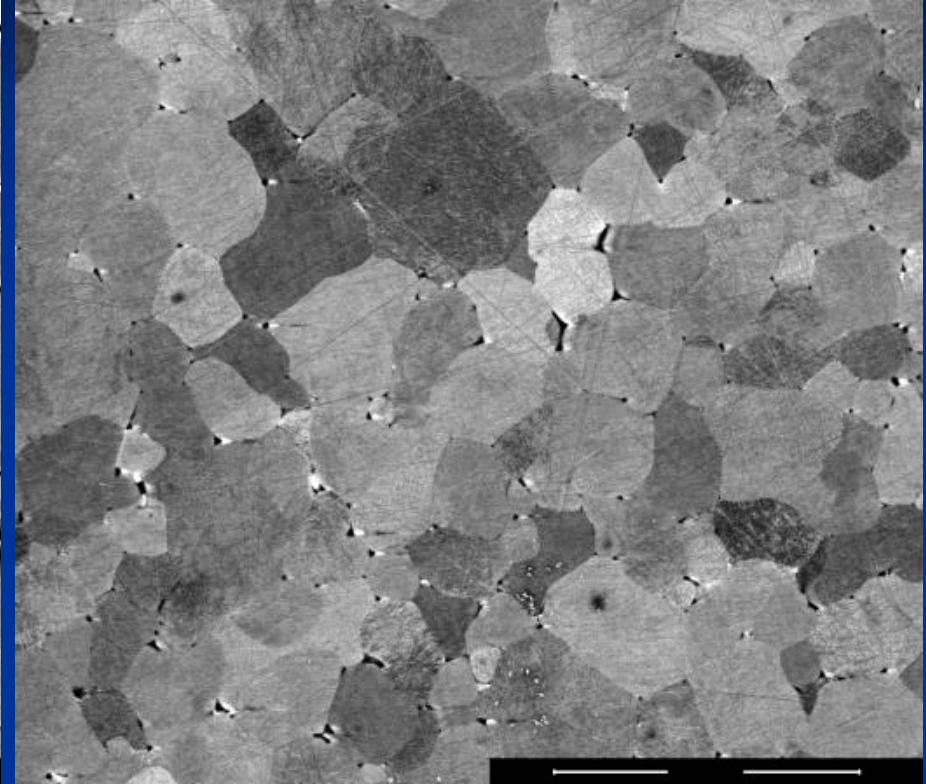


Dla materiałów amorficznych  
 $\eta$  zależy tylko od  $Z$

Dla materiałów krystalicznych  
 $\eta$  zależy również od kąta padania  
wiązki elektronowej



**BSE – COMPO (Z)**



**BSE – COMPO**  
**(orientation contrast**  
**„channeling”)**

# Rozpraszanie nieelastyczne

Klasyfikacja w zależności od tego czy elektrony w tarczy są wzbudzone **zbiorowo** czy **pojedynczo**

## Elektrony wzbudzone zbiorowo:

- wzbudzenie plazmonowe:

Wysokoenergetyczny elektron wiązki wzbudza lokalne fluktuacje („fale”) w gazie elektronowym poruszającym się pomiędzy jonami sieci krystalicznej. Lokalne fluktuacje „ $\Delta n$ ” gęstości elektronów „ $n$ ” wywołują oscylacje o częstotliwości „ $\omega_p$ ”.

Energia tych oscylacji jest skwantyfikowana:  $\Delta E = h\omega_p$ , gdzie  $h$  – stała Plancka.

Dla większości materiałów  $\omega_p = 10^{16}$  rad/s., co odpowiada zmianie energii  $\Delta E = 10 - 30$  eV.

Plazmony nie są zlokalizowane w jednym punkcie, bo pochodzą od elektronów nie związanych z poszczególnymi atomami, np. dla Al podczas wzbudzenia plazmonowego – przekaz energii 15 eV.

Zjawisko to obserwowane jest w TEM (widma EELS) i w SEM.

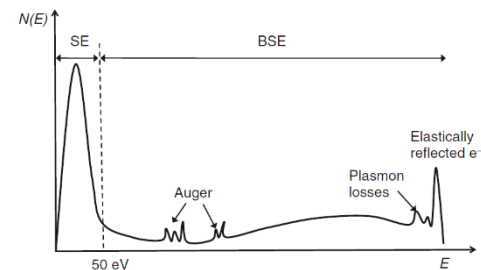
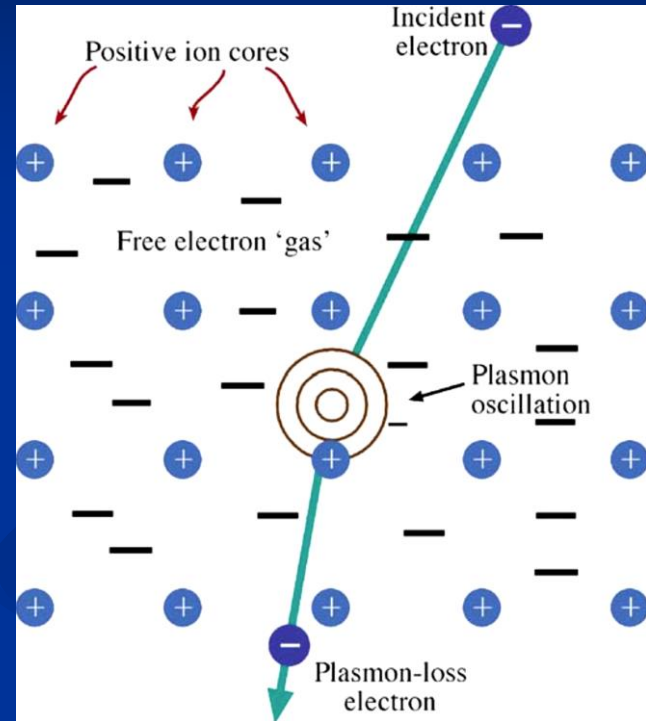


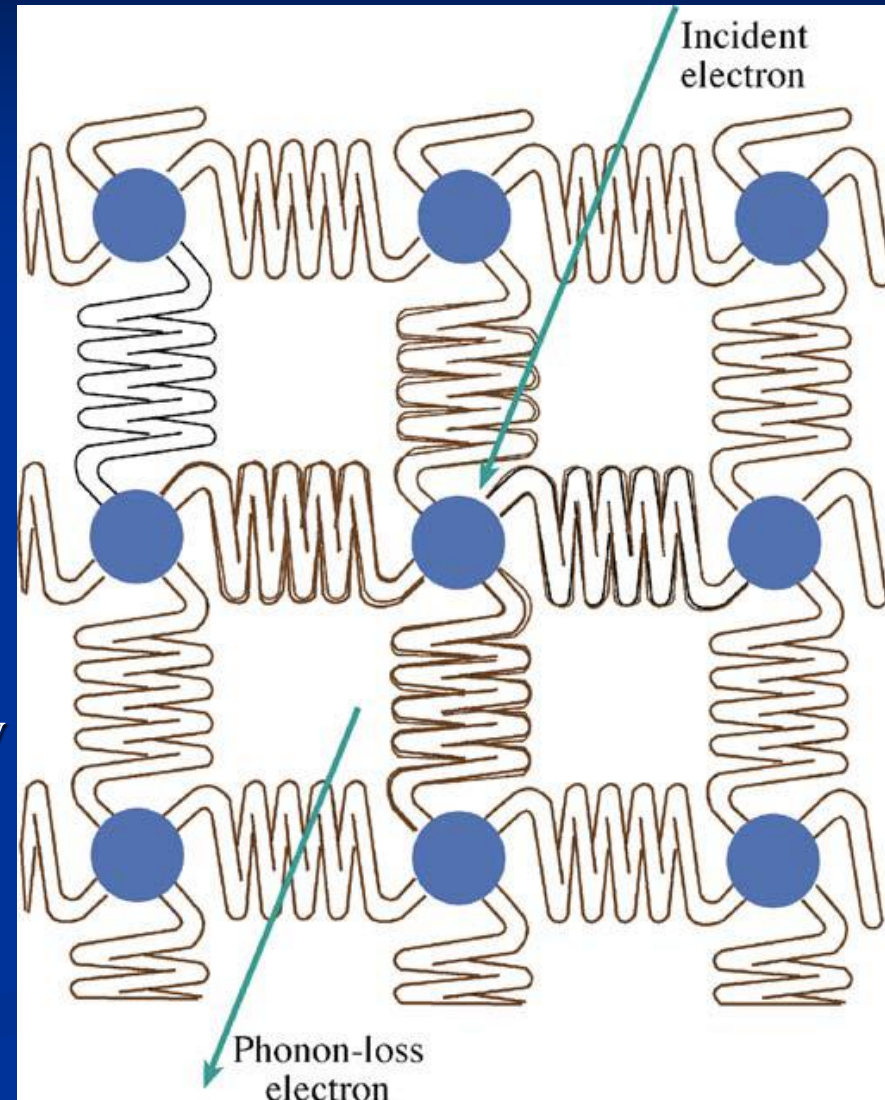
Figure 1.11 Energy spectrum  $N(E)$  (arbitrary units) of electron emission, showing secondary (SE), backscatter (BSE), Auger electrons regions.

## ■ **wzbudzenie fononowe**

Energia deponowana w tarczy przez wiązkę elektronów wzbudza oscylacje sieci krystalicznej (fonony); końcowym efektem jest **emisja promieniowania cieplnego**.

Strata energii związana z takim rozpraszaniem jest niewielka (0.2 eV), ale odchylenie kątowe trajektorii spore. Objawia się to np. rozproszonym tłem między punktami dyfrakcji elektronowej w TEM).

Redukcja zjawiska poprzez chłodzenie próbki

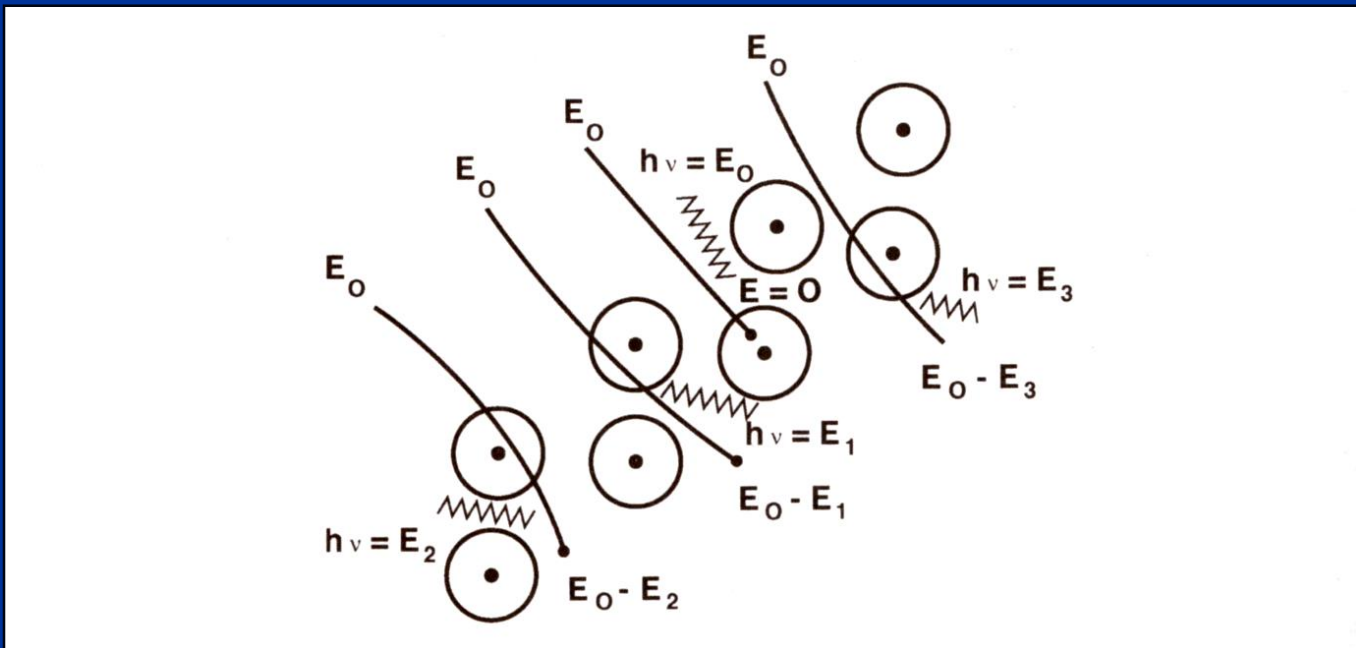


- „bremsstrahlung” – emisja ciągłego promieniowania rtg.

Elektron wiązki, wyhamowany w polu elektrycznym jądra atomu tarczy, traci część energii poprzez oddziaływanie Coulombowskie.

Energia tracona w takim procesie jest emitowana w postaci fotonów prom. rtg.

Ponieważ straty energii, jakim ulegają elektrony wiązki przyjmują wszystkie wartości od 0 do energii elektronów wiązki  $E_0$ , dlatego też emitowane promieniowanie charakteryzuje się **ciągłym spektrum energetycznym**.





# Elektrony wzbudzone pojedynczo:

- **elektrony wtórne (Secondary Electrons SE) (WAŻNE!!!)**  
wzbudzenie elektronów pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego: następuje emisja niskoenergetycznych, słabo lub w ogóle nie związanych z jądrem atomowym tzw. elektronów „wtórnych”; przekaz energii od 0 do 50 eV;  
**obrazy w SEM (!)**
- **szybkie elektrony wtórne (Fast Secondary Electrons FSE)**  
zderzenia pomiędzy elektronami wiązki a elektronami próbki;  
podczas takich kolizji następuje znaczny transfer energii;  
elektrony tarczy, które przejęły znaczną część energii nazywają się FSE (w odróżnieniu od SE).  
rozpraszanie nieelastyczne generujące FSE powoduje tylko nieznaczne odchylenie trajektorii elektronów wiązki o kąt  $\alpha < 1^\circ$ , natomiast FSE opuszczają miejsce kolizji pod kątem  $\beta$ , przy czym  $\beta \gg \alpha$ ,  $70^\circ < \beta < 85^\circ$ ;  
**niepożądany efekt w TEM**
- **jonizacja wewnętrznych powłok elektronowych (WAŻNE!!!)**  
wybicie przez elektron wiązki elektronu silnie związanego z jądrem atomowym (elektronu o wysokiej energii wiązania);  
powrót do stanu równowagi następuje poprzez:
  - **emisję elektronów Augera,**
  - **emisję kwantu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego.**

Rozpraszanie sprężyste (elastyczne)

przeważa dla wysokich „Z”, np. Pt

Rozpraszanie niesprężyste (nieelastyczne)

przeważa dla niskich „Z”, np. Mg

## Rozpraszanie nieelastyczne:

Szereg dyskretnych procesów, w których zmienna ilość energii przekazywana jest podczas każdego, pojedynczego oddziaływania.

Zamiast obliczać „ $\sigma$ ” dla pojedynczego procesu:

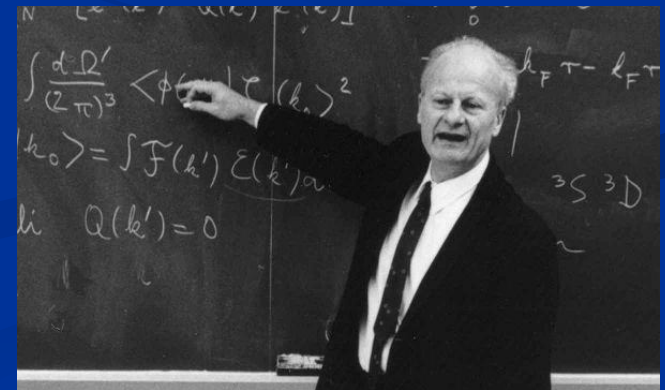
**wszystkie procesy rozpraszania niesprężystego grupuje się razem i oblicza się tzw: „continuous energy loss”**

**jądrową zdolność hamowania** (Hans Bethe, 1933)

$$\frac{dE}{ds}$$
$$ds$$

strata energii elektronu na jednostkę długości drogi, jaką przebył elektron [keV/cm]

„s” - droga jaką porusza się elektron **NIE JEST LINIĄ PROSTĄ (!!!)** – ze względu na rozpraszanie elastyczne



## Prawo ciągłych strat energii Bethego (1933)

$$\frac{dE}{ds} = -2\pi e^4 N_0 \frac{Z\rho}{AE_i} \log_e \left( \frac{1.166E_i}{J} \right) =$$

$$-7.85 \times 10^4 \frac{Z\rho}{AE_i} \log_e \left( \frac{1.166E_i}{J} \right)$$

gdzie:

E – energia elektronu

$N_0$  – liczba Avogadro

Z – liczba atomowa

A – ciężar atomowy (g/mol)

$\rho$  – gęstość (g/cm<sup>3</sup>)

$E_i$  – energia elektronu wiązki (keV)

J – średni potencjał jonizacyjny

**J – średni potencjał jonizacyjny  
jest to średnia strata energii na  
jedno oddziaływanie, zakładając  
wszystkie możliwe straty energii**

$$J = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19})10^{-3} \quad [\text{keV}]$$

Średni potencjał jonizacyjny J rośnie monotonicznie z liczbą atomową Z

W użyciu są inne wyrażenia na J, szczególnie dla niskich Z

Dla układów złożonych Z zastępujemy  $Z_{av}$

Np: AB<sub>2</sub> 33% at A

66% at B

$$Z_{av} = \frac{(Z_A + 2Z_B)}{3}$$

**Table 3.1.** Energy Loss Due to Inelastic Scattering

Element	$Z$	$A$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$J$ (keV)	$dE/ds$ (keV/cm)	$dE/ds$ (eV/nm)
Carbon	6	12.01	2.1	0.100	$2.24 \times 10^4$	2.24
Iron	26	55.85	7.87	0.285	$6.32 \times 10^4$	6.32
Silver	47	107.9	10.5	0.487	$6.94 \times 10^4$	6.94
Uranium	92	238.03	18.95	0.923	$9.27 \times 10^4$	9.27

# Symulacja trajektorii elektronów metodą „Monte Carlo”

## Określa

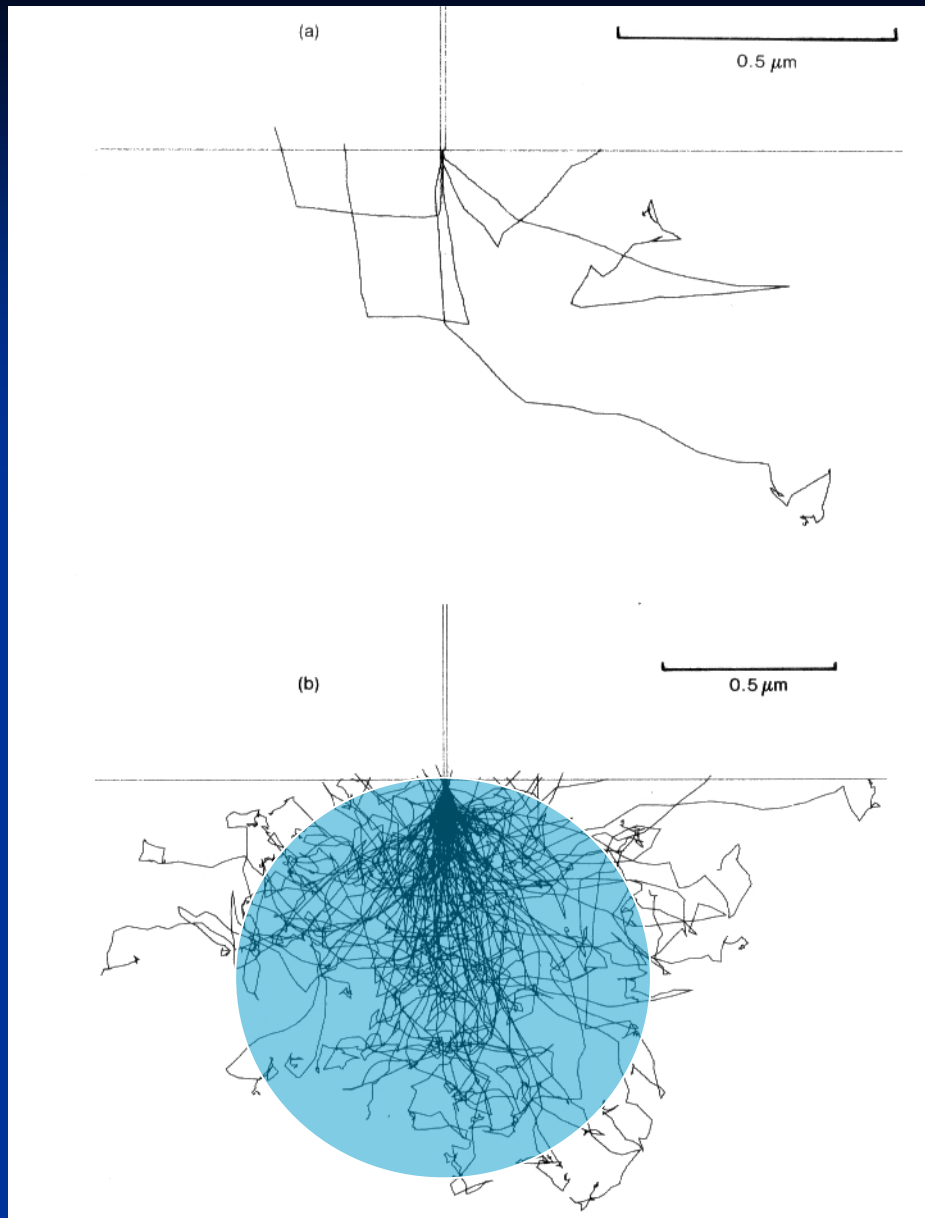
- głębokość wnikania elektronów wiązki w próbkę,
- głębokość, z jakiej są emitowane sygnały wzbudzone podczas oddziaływania elektron – próbka (BSE i X-rays).

## Wybór pomiędzy

- rodzajem rozpraszania (rozpraszanie sprężyste, rozpraszanie niesprężyste)
- kątem  $\theta$  pod jakim zmieniają się kolejne wycinki trajektorii elektronu

Wybór następuje w ściśle określonym zakresie wartości energii  $E_0$  i kąta  $\theta$

Te wartości generowane są przez **generator liczb losowych** prowadząc do rozkładu zdarzeń zbliżonego do rzeczywistego zachowania elektronu.



**Fe**

$E_0 = 20 \text{ kV}$

Nachylenie wiązki elektronowej =  $0^\circ$

5 trajektorii elektronów

Poprawna statystyka  $10^3 - 10^4$  trajektorii

**Fe**

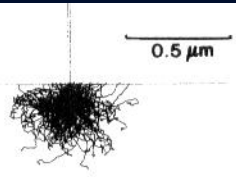
$E_0 = 20 \text{ kV}$

Nachylenie wiązki elektronowej =  $0^\circ$

1000 trajektorii elektronów

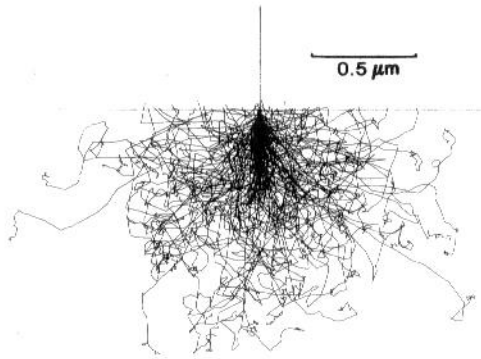
Granica obszaru penetracji nie jest ściśle zdefiniowana!!!

Fe



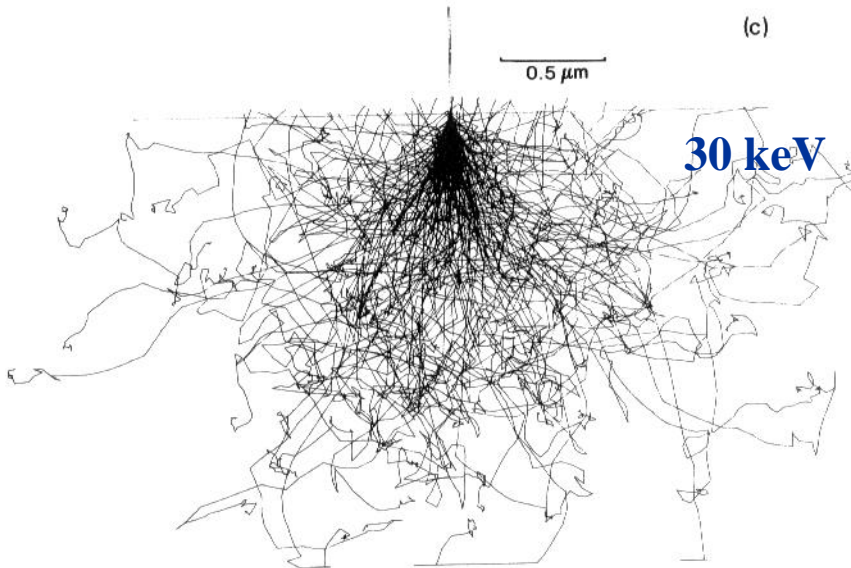
10 keV

(b)



20 keV

(c)



30 keV

$$Q_e \approx \frac{1}{E_0^2}$$

$$Q_e \approx \frac{1}{\lambda}$$

$$E_0 \uparrow \quad Q_e \downarrow \rightarrow E_0 \uparrow \quad \lambda \uparrow \quad !!!$$

$\lambda$  - MFP elektronu wzrasta z energią wiązki elektronowej

$$\frac{dE}{dx} \approx \frac{1}{E_0}$$

Równanie  
Bethego

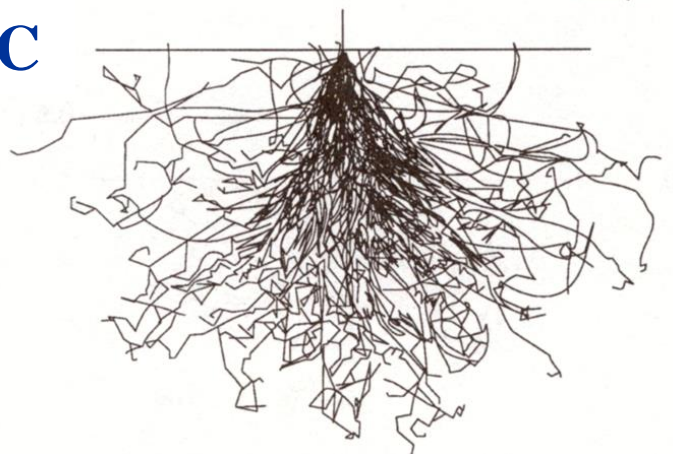
Im energia wiązki elektronowej **większa**,  
tym średnia strata energii elektronów na  
jednostkę długości drogi **mniejsza**:

**elektrony penetrują głębiej w  
materiał tarczy !!!**



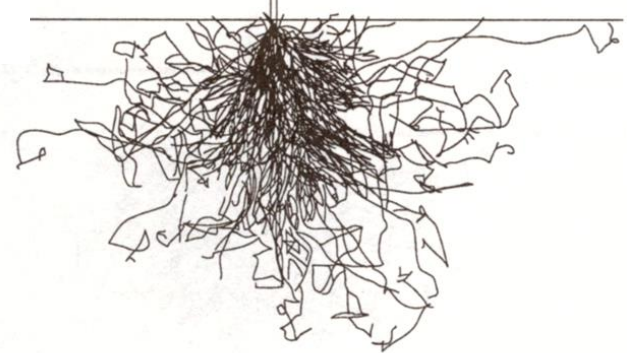
20 keV

C



0.5 μm

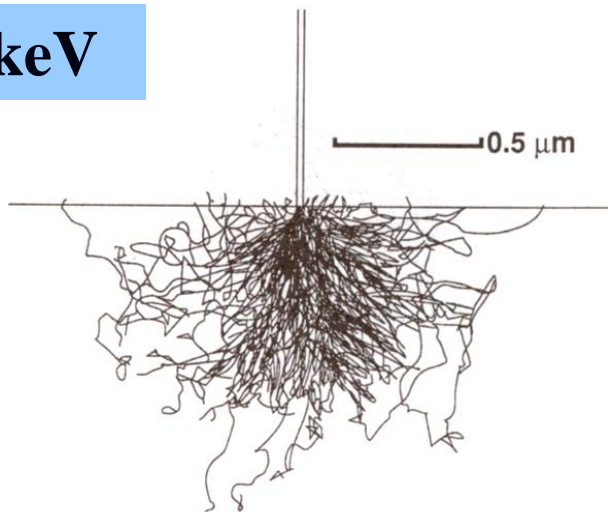
Fe



0.5 μm

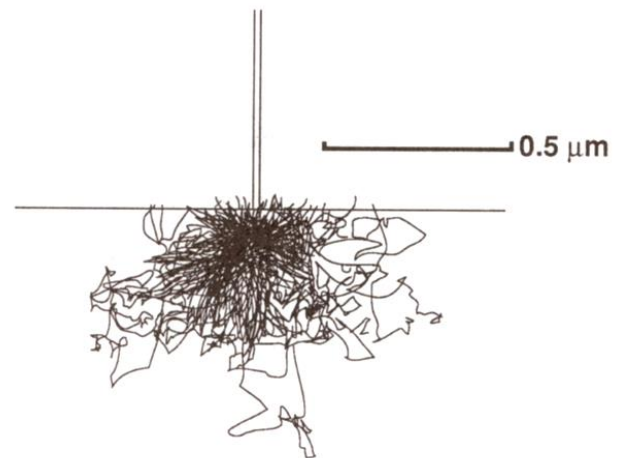
20 keV

Ag

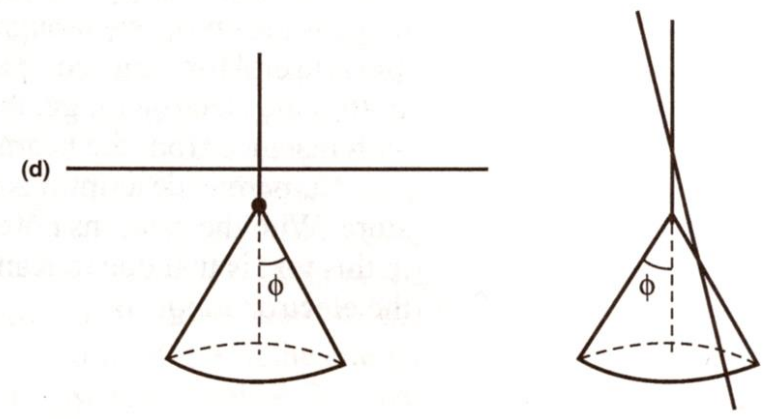
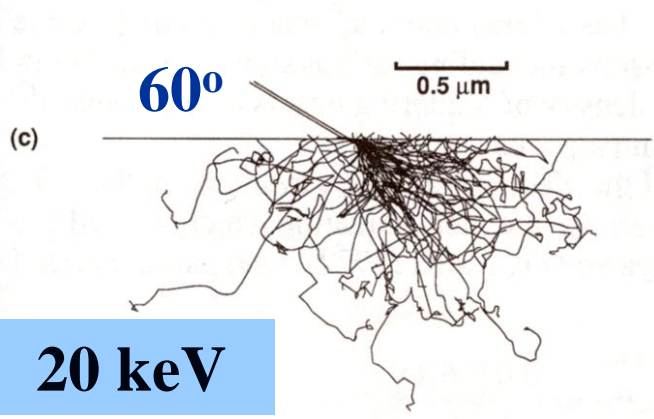
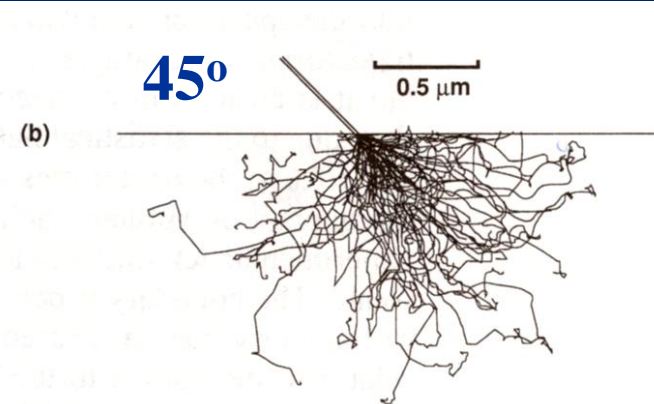
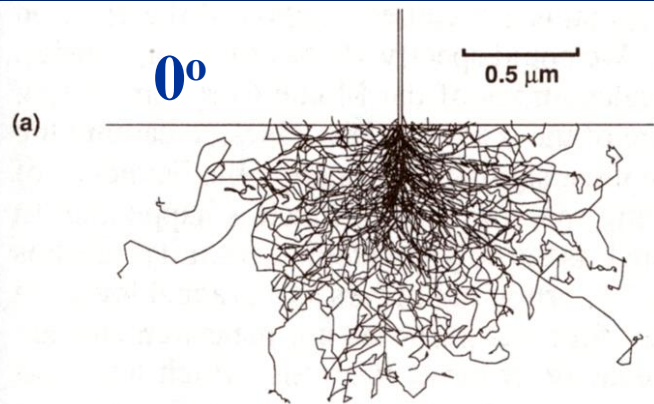


0.5 μm

U



0.5 μm



**20 keV**

## Zakres penetracji elektronów w próbce – Kanaya i Okayama (1972) wzór empiryczny

$$R_{K-O} = \frac{0.0276A}{Z^{0.89}\rho} E_o^{1.67} \quad \mu\text{m}$$

gdzie:

A – ciężar atomowy (g/mol),

Z – liczba atomowa

$\rho$  – gęstość (g/cm<sup>3</sup>)

$E_o$  – energia elektronów wiązki (keV)

Zasięg penetracji elektronów (w  $\mu\text{m}$ ) obliczony za pomocą prawa ciągłych strat energii

	5 keV	10 keV	20 keV	30 keV
Al	<b>0.41</b>	<b>1.32</b>	<b>4.2</b>	<b>8.3</b>
Cu	<b>0.15</b>	<b>0.46</b>	<b>1.47</b>	<b>2.89</b>
Au	<b><u>0.085 (!)</u></b>	<b>0.27</b>	<b>0.86</b>	<b>1.70</b>

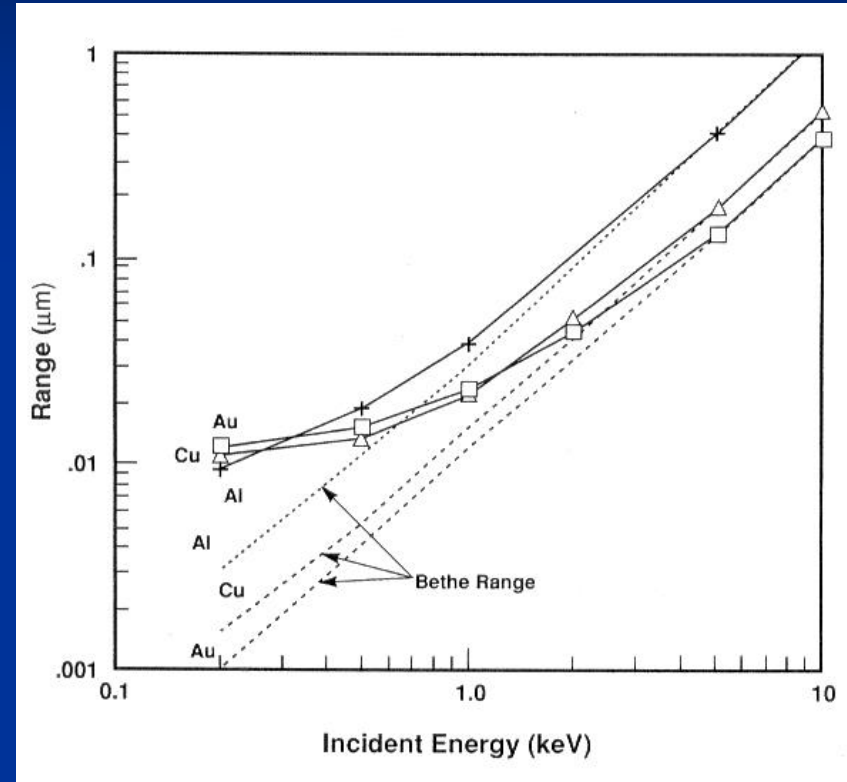
# Zasięg penetracji elektronów dla energii < 5 keV PROBLEM!!!

**Dla niskich energii elektronów  
prawo ciągłych strat energii  
Bethego przestaje działać!**

Rzeczywisty zasięg penetracji  
elektronów dla niskich keV i  
średnich/dużych Z jest dużo  
większy niż wynika to z prawa  
Bethego

Dlaczego?

Przy niskich energiach  
elektronów liczba  
zdarzeń niesprężystych  
znacząco maleje!



Mikroanaliza staje się problematyczna ze względu  
na pogarszający się stosunek sygnału X do szumów

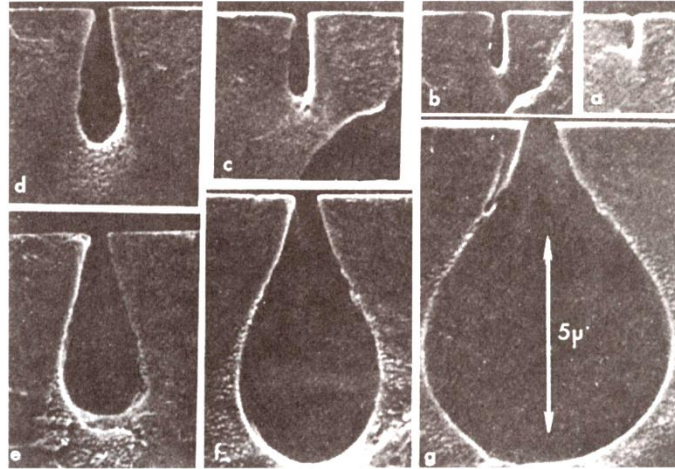
Dlatego należy pracować od 5 keV SEM/EDS/WDS

Zmodyfikowany wzór Bethego dla niskich energii wiązki <5 keV  
(Joy & Luo, 1989)

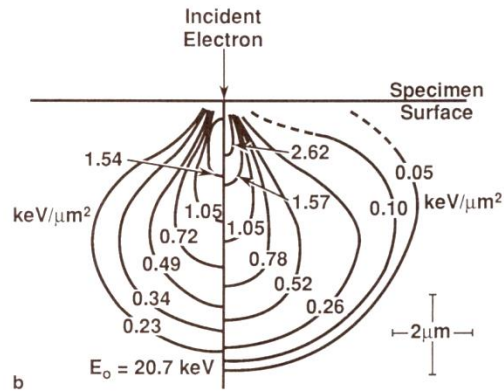
$$\frac{dE}{ds} = -7.85 \times 10^4 \frac{Z\rho}{AE_i} \left( \frac{1.166E_i}{J^*} \right) \left( \frac{\text{keV}}{\text{cm}} \right)$$

$$J^* = \frac{J}{1 + \frac{kJ}{E}}$$

$$k = 0.731 + 0.0688 \log_{10} Z$$



a



b

**Polimetakrylan  
metylu (PMMA)**

