Chemická analýza struktury povlaků s rozlišením 170 nm

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D., VUT Brno

V současnosti je zažitá představa, že rozlišení prvkové EDS analýzy na elektronových mikroskopech činí cca 2 μm. Při užití běžných postupů na mikroskopech s wolframovým vláknem je to pravda, neboť při těchto měřeních je obvykle užíváno urychlovacího napětí 20 kV.

Uvažujeme-li hustotu zinku 7,14 g/cm^{3}a hustotu železa 7,87 g/cm^3 [1]. Intermetalické fáze soustavy Fe-Zn se pohybují v rozmezí koncentrací 70 – 94 % pro jednoduchost tedy uvažujme střední hustotu intermetalik jako vážený průměr hustoto obou kovů, s vahou Zn = 0,85 a Fe = 0,15. Získáme hodnotu 7,25 g/cm^3 (zdůrazněme, že přesná hodnota hustot intermetalik nyní není důležitá)

V případě materiálů s vysokou hustotou (tedy kovů) se tvar interakčního objemu mění z hruškovitého na polokulovitý[2], lze tedy říci že průměr interakčního objemu je přibližně dvojnásobkem jeho hloubky.

Při užití zjednodušeného vztahu pro hloubku interakčního objemu $h[\mu m] = (E^{1,5} \times 0,1)/\rho$, kde ρ je hustota [g/cm^3] a E je urychlovací napětí [kV] získáme hloubku interakčního objemu 1,23 μm. Půdorys interakčního objemu má potom skutečně průměr 2,46 μm.

Nabízí se otázka, zda lze snížit hodnotu urychlovacího napětí. V případě běžných elektronových mikroskopů tím značně klesne proud svazku a tedy i intenzita signálu, zhorší se kvalita snímku a na některých pracovištích tento zásah může vyvolat i problémy kvantifikace díky nedostupnosti kalibrace.

Nejdůležitějším momentem však je poloha běžně užívaných Kα spektrálních čar. Pro zinek má hodnotu 8,637 keV a pro železo 6,403 keV [1]. Pro buzení těchto čar je nutné mít urychlovací napětí nastaveno minimálně na tutéž hodnotu, aby čára byla vůbec pozorovatelná. Běžná praxe [2] doporučuje dvoj- až trojnásobek hodnoty za účelem správné kvantifikace. Je tedy zřejmé, že při kalibraci podle K – čar je užití menšího napětí než 15 kV, nebo dokonce 10 kV, nemyslitelné.

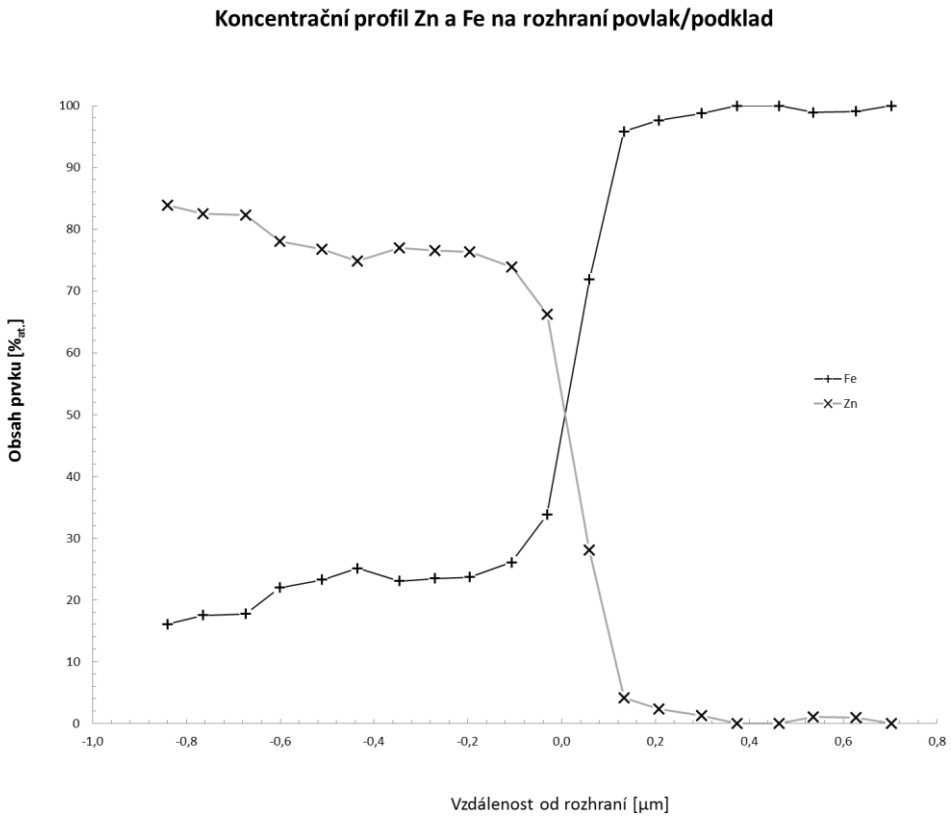
Při užití čar Lα (Fe: 0,705 keV, Zn: 1,012 keV[1])vyvstává problém s kalibrací a zejména s překryvy s čarami ostatních prvků (O, C, Na, Sb, a další) v této nízkoenergetické oblasti, což vyžaduje vysoké spektrální rozlišení použité aparatury.

Když už přichází v úvahu možnost měření s užitím čar série L, je třeba překonat problémy s povrchovou kontaminací organickými látkami (i při sebelepším čištění vzorku k ní dochází kvůli kontaminaci z vakuového systému mikroskopu) a také nevyhnutelnou oxidací vzorku.

Naše pracovitě je vybaveno elektronovým mikroskopem se polem řízeným zdrojem elektronů (field emission gun, FEG) a velmi solidní EDS aparaturou (položířka čáry (FWHM)Kα Mn činí maximálně 127 eV). FEG zdroj umožňuje dosahovat vysokých proudů svazku a kvalitního obrazu i při velmi nízkých urychlovacích napětích. Systém EDS analýzy umožňuje kalibraci při nejméně 4 kV. Kontaminace uhlíkem je odstraňována plazmatickým čistícím systémem a při řádné přípravě vzorků a standardu není problém nevyhnutelnou oxidaci zahrnou do kalibrace. Kalibračním standardem jsou monokrystaly intermetalické sloučeniny $FeZn_{13}$ (tzv. ζ – fáze), která má velmi úzký interval homogenity při složení 92,86 $\%_{at.}$Zn + 7,14 $\%_{at.}$ Fe (v hmotnostních procentech je to 93,84 % Zn a 6,16 % Fe) .

Při užití urychlovacího napětí 4 kV jsou splněny excitační požadavky pro obě L – čáry, při řádné kalibraci a statistickém zpracování lze dosáhnout přesnosti analýz ± 0,1 %. Pomocí uvedeného zjednodušeného vztahu vychází hloubka interakčního objemu 0,11 μm. Vzhledem k tomu, že urychlovací napětí i energie obou čar jsou již velmi nízké, je vhodné pro výpočet použít přesnějšího Anderson – Haslerova vztahu [3], který uvažuje rozdíl mezi hranou spektrální série a energií budícího svazku elektronů. Tímto vztahem získáme hloubku , ze které vychází signál zinku 81,5 nm a pro železo je to 85,7 nm. Za předpokladu polokulového interakčního objemu (viz výše) činí tedy rozlišení při měření koncentračního profilu maximálně 170nm .

Uvedeno metodou je tedy možné spolehlivě zkoumat koncentrační profil vrstev tlustých menších, než 1 μm, jako je tomu např. u fáze Γ a Γ_1 na rozhraní žárově zinkovaného povlaku a podkladové oceli. (obr. 1)



Obr. 1: Koncentrační profil zinku a železa na rozhraní žárově zinkovaného povlaku. V elvé části je dobře patrný přechod od fáze Γ$_1$ (19 %$_{at.}$ Fe) do fáze Γ (23 %$_{at.}$ Fe).

Reference

[1] Richtera, L.: Periodický systém prvků. VŠCHt, Praha, 2013.
[2] Goldstein J. et al.: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.s. 286. Springer, New York 2007.
[3]Anderson, C.A., Hasler, M.F.: Proceedings of the 4th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis (R. Castaign, P. Deschamps and J. Phillibert, eds.), s. 310. Hermann, Paris 1966.