Určení strukturních parametrů krystalických látek metodami scanovací elektronové mikroskopie (SEM)

Pracovní úkol:

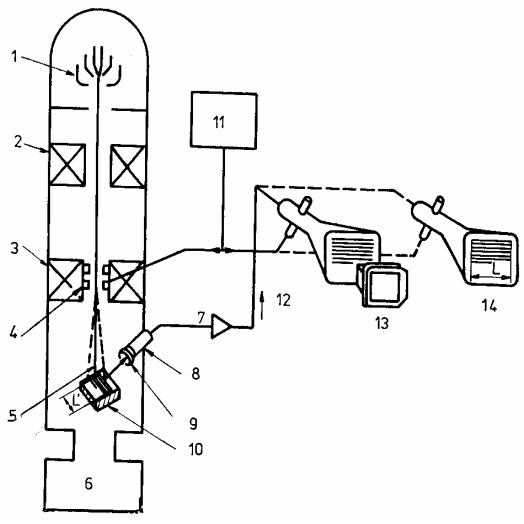
1. Změřte střední velikost zrna připraveného výbrusu polykrystalického vzorku. K vyhodnocení snímku ze scanovacího elektronového mikroskopu použijte kruhovou metodu.

2. Určete frakční objem dendritických částic v eutektické slitině Mg-Cu-Zn. Použijte specializované programové vybavení pro obrazovou analýzu.

I. Princip vzniku obrazu v elektronovém mikroskopu

Pod pojmem scanovací (řádkovací) elektronový mikroskop (SEM) si lze představit přístroj, který postupně vytváří zvětšený obraz vzorku nikoliv optikou světelných paprsků, ale s využitím ostře fokusovaného svazku elektronů; tento dopadající svazek vyvolává fyzikální signál, který je teprve zdrojem informací o místě dopadu primárního elektronového svazku na povrch vzorku. Elektronový svazek je tedy jakousi sondou, která se pohybuje po povrchu vzorku a dává vznik signálu jenž nese informace o charakteristikách místa vzorku, po kterém tento svazek přešel.

Princip činnosti scanovacího elektronového mikroskopu (SEM) je schématicky znázorněn na obr 1.



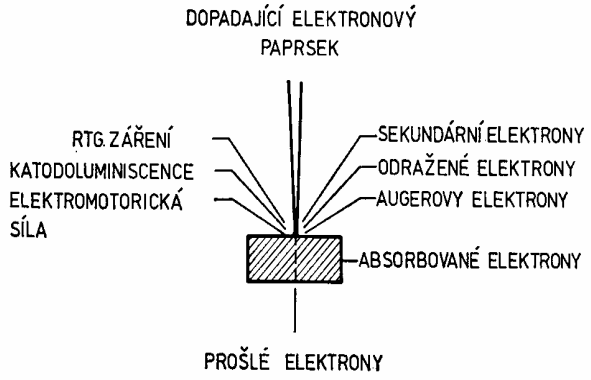
Obr. 1 Schématické znázornění činnosti a hlavních funkčních prvků SEM

1 - elektronová tryska (zdroj PE)
2 - kondenzorová čočka
3 - objektivová čočka
4 - vychylovací cívky řádkovacího systému
5 - primární svazek elektronů
6 - vakuový systém
7 - zesilovač
8 - detektor
9 - kolektor
10 - vzorek
11 - generátor řádkovacího systému
12 - obrazový signál
13 - kamera
14 - obrazovka

Elektrony emitované wolframovou katodou jsou urychlovány kladným napětím na anodě a vytvářejí primární svazek, který je elektormagnetickými čočkami ostře fokusován na povrch sledovaného vzorku. Vychylovací cívky řádkovacího systému umožňují, aby tento svazek bod po bodu a řádek po řádku systematicky přejížděl (řádkoval (scanoval)) vymezenou, zpravidla čtvercovou plošku, podobným způsobem, jaký se používá v televizní technice.

S pohybem primárního elektronového svazku je synchronizován pohyb elektronového svazku obrazovky mikroskopu. Jas obrazovky je potom modulován intenzitou signálu ze snímacího detektoru, odpovídající jednotlivým bodům dopadu primárního svazku. Kontrast na obrazovce se tedy vytváří jako výsledek rozdílné intenzity signálu v jednotlivých bodech dopadu primárního svazku a zvětšení je dáno poměrem strany obrazovky k délce úseku řádkovaného na povrchu vzorku. V závislosti na druhu zpracovávaného signálu (detektoru) je možno získat informace nejen o povrchové topografii útvarů vytvářejících povrchový reliéf, ale také o lokálních změnách v chemickém složení a o některých dalších fyzikálních vlastnostech vzorku.

Elektrony primárního svazku (PE) dopadají v SEM na povrch vzorku s energií několika tisíc eV. Pronikají do určité hloubky pod povrch a jsou látkou rozptylovány a absorbovány. Rozptyl elektronů je *pružný* a *nepružný*. Při *pružném rozptylu PE* v povrchové vrstvě pevné látky neztrácejí svou energii, mění pouze směr pohybu a pod určitým úhlem jsou odraženy zpět nad povrch vzorku (zpětně odražené elektrony). Při *nepružném rozptylu* jsou PE v krystalovém prostředí brzděny, přičemž předávají svou energii volným elektronům a krystalové mřížce. Pro účely SEM má význam interakce PE s elektrony pevné látky. Elektrony pevné látky jsou předanou energií excitovány, což vede podle způsobu excitace ke vzniku sekundárních elektronů, Augerových elektronů, charakteristického rtg. záření, atd. (viz obr. 2).



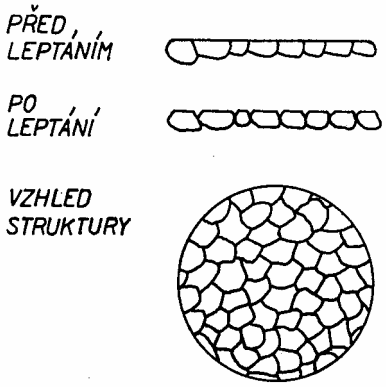
Obr. 2 Druhy fyzikálních signálů vyvolaných dopadem primárního elektronového svazku

Jak jsme již uvedli při popisu principu činnosti SEM, fokusovaný svazek PE vyvolá v místě dopadu řadu signálů, ze kterých je třeba vybrat nejvhodnější signál pro zobrazení určitého požadovaného stavu vzorku (topografie, chemické složení, fyzikální vlastnosti, atd.). To lze provést vhodnou volbou detekčního systému. Pro běžné účely je jím nejčastěji polovodičový detektor sekundárních elektronů. Jako sekundární elektrony se označují elektrony emitované z povrchu vzorku, které mají energii menší než 50 eV. Jejich intenzita závisí na atomovém čísle pevné látky, na úhlu dopadu a na energii PE. Sekundární elektrony nesou informace o topografii a o chemickém složení sledovaného vzorku. Právě tyto dvě charakteristiky využijeme při naší úloze.

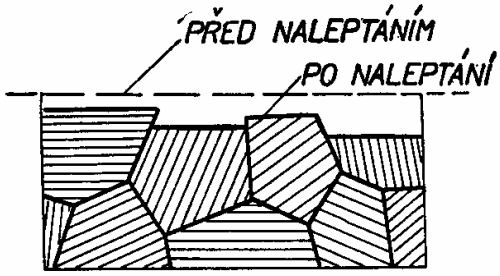
II. Měření velikosti zrna

Aby bylo možné pozorovat vlastní strukturu materiálu, je nutné odstranit u mechanicky leštěných vzorků z jejich povrchu tzv. Beilbyho vrstvu a vhodným způsobem vyvolat strukturu. Nejčastěji se k vyvolání struktury používá chemického leptání. Chemickým leptáním se rozumí působení chemických činidel na vyleštěný povrch vzorku. Při chemickém leptání dochází nejčastěji ke vzniku reliéfu vlivem různé rozpouštěcí schopnosti jednotlivých strukturních částí. U čistého kovu nebo homogenní slitiny je možné odlišit jednotlivé krystaly vyvoláním hranic zrn. V oblasti styku jednotlivých zrn je porušeno pravidelné uspořádání krystalografické mřížky. Atomy základního kovu v místě styku jednotlivých hranic zrn mají větší volnou energii než atomy v ploše krystalů a reagují tedy jinak s chemickým leptadlem než silně vázané atomy uvnitř zrn. Na obr. 3 je schématicky naznačen vznik reliéfu při naleptání hranic zrn.

Vyvolání hranic zrn může být rovněž způsobeno nestejným naleptáním ploch jednotlivých zrn. Krystaly čistého kovu nebo homogenní slitiny se navzájem odlišují různou prostorovou orientací vzhledem k rovinnému povrchu vzorku. Rovinou výbrusu jsou jednotlivé krystaly proťaty pod různými úhly. Krystaly kovů jsou známy svou anizotropií, tj. jejich fyzikální a chemické vlastnosti jsou v různých krystalografických směrech různé. Rozpouštětí schopnost jednotlivých krystalů kovu (homogenní slitiny) je proto různá v závislosti na orientaci krystalové mřížky k rovině výbrusu. Na obr. 4 je schématicky znázorněno vyvolání hranic zrn způsobené rozdílnou orientací jednotlivých krystalů.



Obr. 3
Schéma vzniku reliéfu při naleptaní hranic zrn



Obr. 4
Schéma vyvolaní hranic zrn vlivem rozdilné orientace jednotlivých krystalů

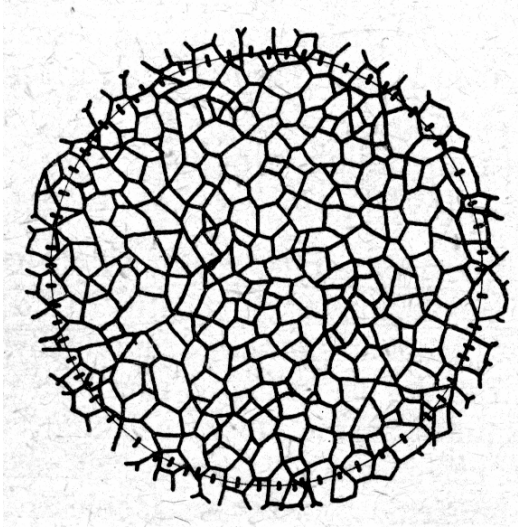
Výsledkem chemického leptání je tedy vznik reliéfu na povrchu výbrusu, který můžeme dobře sledovat pomocí signálu sekundárních elektronů v SEM.

Postup měření:

- Pomocí SEM sledujte strukturu výbrusu a zhotovte 5 typických snímků.
- Na počítači proveďte matematické zpracování obrazu (snížení šumu, vyhlazení obrazu, zesílení hran, atd.) pro analýzu a měření strukturních parametrů
- Na takto upraveném obrazu změřte střední velikost zrna *d* kruhovou metodou podle vzorce

$$d = \frac{3\pi}{2}\frac{D}{n},$$

kde D je průměr kružnic, n je počet proťatých zrn (viz obr.5)

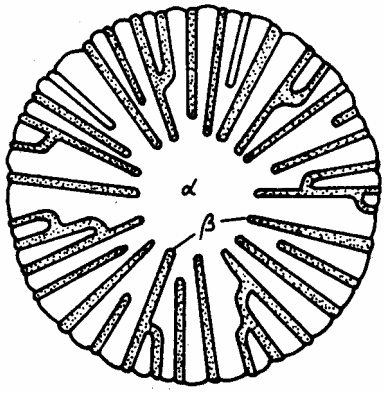


Obr. 5

- Měření opakujte pro všech 5 snímků a určete průměrnou hodnotu velikosti zrna. Stanovte relativní chybu měření.

II. Stanovení frakčního objemu druhé fáze

Signál sekundárních elektronů závisí rovněž na průměrném atomovém čísle v tom smyslu, že je tím silnější, čím je průměrné atomové číslo vyšší. Oblasti, kde jsou koncentrovány prvky s nižším atomovým číslem se v obrazu projeví menší intenzitou než oblasti s vyšším atomovým číslem. Vhodným příkladem může být studium struktury eutektických slitin. Eutektická slitina představuje obvykle směs dvou tuhých roztoků s odlišným chemickým složením a často i různou strukturou. V závislosti na složení a způsobu tepelného zpracování dochází při tuhnutí slitiny ke vzniku různých mikrostruktur. Při rychlém tuhnutí tzv. eutektických materiálů se pozoruje typická dendritická lamelární morfologie (viz obr. 6) tvořená fází α a heterogenně nukleovanou druhou fází β. Vzájemný poměr obou fází závisí zejména na podmínkách tuhnutí a je důležitým parametrem ovlivňujícím fyzikální vlastnosti eutektické slitiny. Z mikrostrukturního hlediska tedy v eutektické slitině existují dvě "oblasti" s rozdílným chemickým složením α a β. Právě vzájemný poměr objemů obou "oblastí" můžeme snadno stanovit analýzou obrazu získaného sekundárními elektrony.



Obr. 6
Dendritická struktura v eutektické slitině

Postup měření:

- Pomocí SEM pozorujte strukturu eutektické slitiny Mg-Cu-Zn a typický mikroskopický obraz struktury uložte do paměti počítače.
- Uložený (šedotónový) snímek binarizujte programem na zpracování obrazu.
- Určete frakční objem dendritických částic změřením podílu jejich plochy na snímku.
- Z výsledků měření stanovte statistické charakteristiky struktury (histogram rozdělení velikostí částic, průměrnou velikost částice, atd.)

Pokyny pro měření:

1) Před vložením vzorku do mikroskopu zkontrolujte čistotu jeho povrchu. Případné nečistoty negativně ovlivňují kvalitu obrazu v SEM.
2) Při zpracovávání obrazu se přesvědčte, zda je správně nastavena kalibrace zvětšení mikroskopu.
3) Při ukládání obrazu do paměti počítače dbejte na správné vložení parametrů snímku (zvětšení mikroskopu, pracovní vzdálenost vzorku, atd.)
4) Zvětšení obrazu volte tak, aby na obraze byl dostatečný počet strukturních objektů (krystalických zrn, dendritických částic). Malý počet objektů zvyšuje chybu stanovení statistických charakteristik.

Literatura:

1) F. Píšek: Nauka o materiálu II, SNTL, Praha 1959, kap. 8, str. 161-170.
2) J. Brož a kol.: Základy fyzikálních měření II A, SPN, Praha 1983, str. 225 - 227.
3) F. Jandoš, R. Říman, A. Gemperle: Využití moderních laboratorních metod v metalografii, SNTL, Praha 1985, str. 172-177 a 195- 200.

Úloha se měří v laboratoři elektronové mikroskopie v přízemí budovy Ke Karlovu 5. Student se k měření dostaví do pracovny č. dv. F137-F140, 1. patro, budova Ke Karlovu 5.