

VISSZASZÓRTELEKTRON-DIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATOK AZ EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEMEN – 2. RÉSZ

Havancsák Károly, Kalácska Szilvia, Baris Adrienn, Dankházi Zoltán, Varga Gábor
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, Központi Kutató és Műszer Centrum

EBSD-alkalmazások

A korszerű pásztázó elektronmikroszkópban az EBSD-mérés során a minta felületén pontról-pontra nagy sebességű, automatikus orientáció-meghatározás történik. A 12. ábrán látszik, hogy az intenzitásváltozás magas háttérintenzitáson helyezkedik el. Ahhoz, hogy a jelerősítők erősítési tartományait ki lehessen használni, és kellően kontrasztos Kikuchi-ábrát kapjunk, a mérések háttér-meghatározással kezdődnek. Az így meghatározott háttérértéket minden Kikuchi-ábrából automatikusan levonja a berendezés. A mérések során a berendezés az előre meghatározott lépésközzel megméri az adott térfogatelemhez tartozó Kikuchi-ábrát és elvégzi a Kikuchi-sávok indexelését. A lépésközök nagyságát az előzetesen megbecsült szemcseméret és a kitűzött feladat jellege szabja meg. Kis szemcsék és nagy felbontású mérés esetén még akár 30 nm-es lépésközzel is érdemes dolgozni. A térfogatelemek orientáltságára vonatkozó adatokat a számítógép a memóriájában tárolja. Ezek az adatok alkalmasak arra, hogy segítségükkel *orientációs térképet* készítsünk a minta pásztázott felületéről. Az orientációs térkép készítésének több módja és több célja lehet. Ezek az alábbiak:

- A textúrakomponensek helyfüggésének ábrázolása inverz pólus ábrás térképezéssel.
- A Kikuchi-ábra képminőség-paraméterének (image quality = IQ) térképi ábrázolása.
- A szemcsék orientációjának megjelenítése pólus-ábrán.
- A szemcsehatárok jellemzése a két oldalán elhelyezkedő szemcsék orientációkülönbsége alapján.
- Fázistérképezés.
- A textúrakomponensek 3D-ábrázolása.

A felsorolásból kitetszik, hogy nagy hatású eszköz birtokában vagyunk, hiszen mindegyik vizsgálati lehetőség az anyagtudományi kutatás fontos része.

A gyors és rutinszerűen végezhető orientációs térképezés tulajdonképpen az utóbbi 20 esztendőben vált lehetővé a visszaszórtelektron-diffrakciós mérések és a pásztázó technika összekapcsolásával, valamint nem utolsósorban a nagy kapacitású és gyors számítástechnikai lehetőségek felhasználásának köszönhetően.

Minta-előkészítés, felületkezelés

A fentiekben összefoglalt ismeretek alapján belátható, hogy a minta felületének kialakításától döntően függ a mérés eredményessége. A kis mélységből (< 50 nm) származó jel detektálását könnyen megzavarhatják a

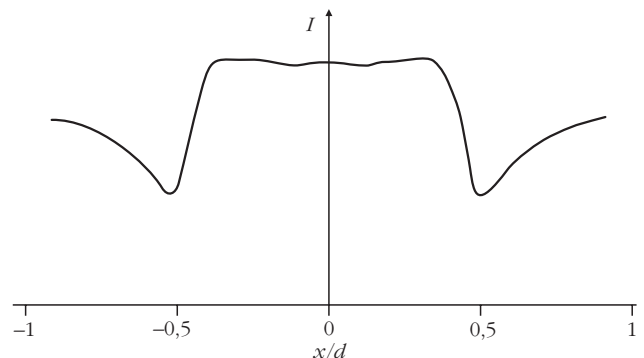
felületi egyenetlenségek, a rácssíkok torzulása, az idegen anyagok stb., tehát az EBSD-mérés előtt a mintának pontos és alapos felület-előkészítési eljárásról kell átesnie.

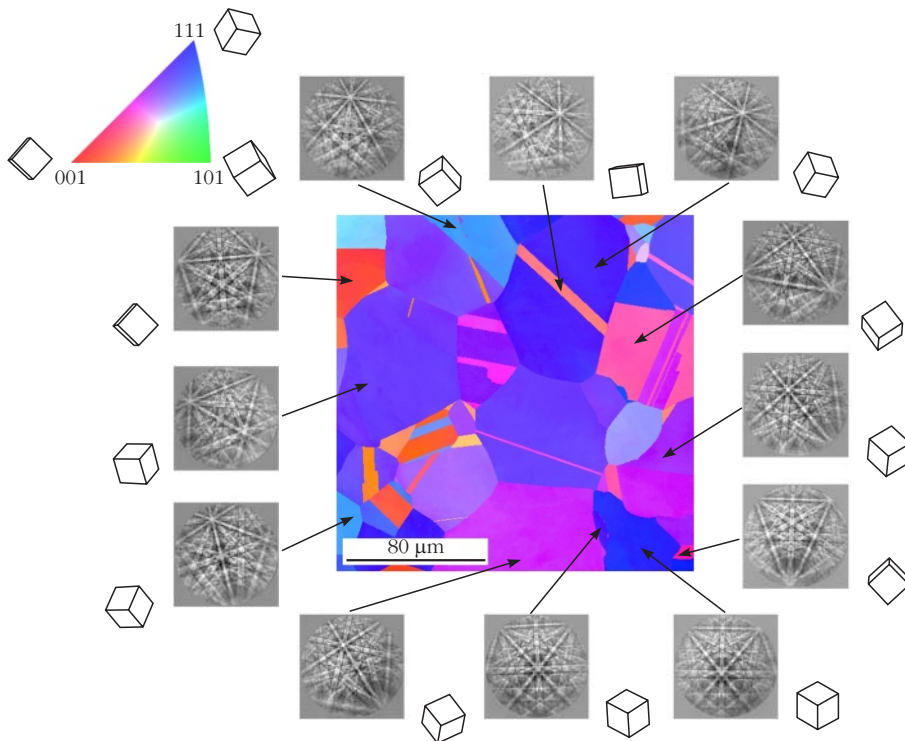
Elsőként egyre finomodó mechanikus csiszolási lépésekkel simíthatók el a felszíni egyenetlenségek. A folyamat hátránya, hogy hatására vastag (1-100 nm), nagymértékben deformált, amorf réteg képződik a minta felületén (az úgynevezett Beilby-réteg), amit a következő lépésként alkalmazott mechanikus polírozással lehet vékonyítani, de általában nem lehet teljesen eltüntetni. A polírozó szemcsék anyaga többnyire alumíniumoxid, szilícium-dioxid vagy gyémánt (de sok egyéb polírozó anyag is létezik), méretük pedig az 5 μm – 20 nm tartományba esik. Kellő tapasztalattal és türelemmel így már jó minőségű felületet kaphatunk, amelyen az orientációs térképezés megvalósítható, ám a mechanikus felületmegmunkálás gyakran napokat vesz igénybe, és nem minden anyagtípusnál juthatunk tökéletes eredményre ezzel a módszerrel.

Polírozás helyett gyorsabb megoldás lehet a kémiai maratás, amely rövid idő alatt képes a felszíni amorf réteget leválasztani a kristályos anyagról. A módszer azonban igen érzékeny a kristály szerkezetére, a szemcsehatárok mentén ugyanis intenzívebb az anyagleválasztás, így a sík csiszolat feldurvulhat, a felszín egyenetlenné válhat. További nehézséget jelent, hogy a különböző anyagokra más és más maró hatású vegyületek használandók, tehát a szükséges kémiai ismereteken túl megfelelő vegyi felszereléssel kell rendelkezni.

A kétsugaras rendszerek nagy előnyeként lehet megemlíteni, hogy az elektronnyaláb mellett a felület megmunkálására alkalmas ionnyalábbal is rendelkeznek. A fókuszált ionsugaras megmunkálás (Focused Ion Beam = FIB) során a mintán Ga ionok segítségével jó minőségű, deformációtól mentes felület készíthető.

12. ábra. A Kikuchi-sávok keresztirányú intenzitáseloszlása a dinamikus modellre alapozott szimulációk alapján.





13. ábra. Hőkezelt Ni mintán mért inverz pólusábrás orientációs térkép és néhány szemcsén mért Kikuchi-ábra.

hető, ám az ilyen modern pásztázó elektronmikroszkóphoz való hozzáférés gyakran korlátozott, továbbá az eljárás költséges, az ionsugár által feltárt terület pedig nem nagyon haladhatja meg a $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ -t.

Az utóbbi két évtizedben egyre gyakoribb a különböző energiájú (100 eV – 10 keV), közel párhuzamos ionnyalábokat (például Ar^+ , Kr^+) felhasználó felületpolírozó készülékek alkalmazása. Az ilyen készülék alkalmazhatóság szempontjából felülmúlja az előbbieken felsorolt lehetőségeket, hiszen a minta felületét kis szögben érő, közel párhuzamos ionnyaláb gyorsan és hatékonyan távolítja el a polírozás során kialakult deformált réteget. A megmunkálás alatt az ionnyaláb nagy területen képes dolgozni ($\sim 10 \text{ mm}^2$). Az ELTE TTK Központi Kutató és Műszer Centrum SEM laboratóriumával együttműködő Technoorg Linda Kft. SEMPprep SC-1000 típusú készülékét [5] a világpiacon is a legjobbak között tartják számon. Az eljárás újszerűsége miatt ugyan még nem áll rendelkezésre annyi tapasztalat, mint a többi kezelés esetében, azonban aktív kutatási területről lévén szó, az új eredmények publikálása folyamatos e témában. A jelen cikkben közölt valamennyi EBSD-mérés előtt a SEMPprep SC-1000 készülékkel, Ar ionos megmunkálással készítettük elő a minták felületét.

Textúrakomponensek helyfüggésének ábrázolása

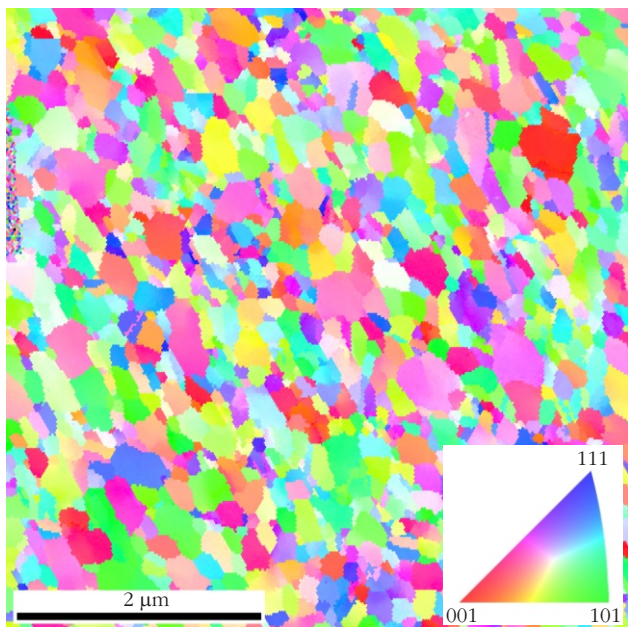
Az anyagtudományban a textúra a szemcsék orientációs eloszlását jellemzi. Ha nincs kitüntetett orientáció, akkor azt mondjuk, hogy nincs textúra. Általában azonban az anyagok előállítási módja valamilyen textúra kialakulására vezet, ami jelentősen befolyásolja

az anyag tulajdonságait. A geológiai minták esetében a textúra a kőzet kialakulásának termodinamikai viszonyaira jellemző. Ezért az anyagtudományban és a geológiában a textúravizsgálatoknak kiemelkedő jelentősége van. Az EBSD-mérés gyors és viszonylag egyszerű, ugyanakkor nagy pontosságú módját adja ennek.

Amint az előző fejezetben láttuk, a SEM működési módja olyan, hogy az EBSD-mérés során pontról-pontra vizsgálja a kristályszerkezetet. A pont alatt természetesen a $\sim 1 \text{ nm}$ átmérőjű nyaláb kis környezetét ($\sim 50 \text{ nm}$) kell érteni. A programban előre megadott lépésközzel a berendezés megméri az adott pontban a Kikuchi-ábrát. Egy korszerű rendszer ma már percenként 3000-4000 ábrát tud megmérni és feldolgozni. Egy $50 \times 50 \mu\text{m}^2$

terület feltérképezése, 200 nm-es lépésközzel, 10-15 perc alatt elvégezhető. A mérés végétével eldönthető, hogy az eredményt milyen formában kívánjuk megjeleníteni. Lehet inverz pólusábrás megjelenítést, vagy pólusábrát választani. Az inverz pólusábra azt jelenti, hogy az egykristály koordinátarendszerében mutatjuk meg, hogy a minta egy kitüntetett iránya (például a minta felületének normálisa) milyen irányba mutat. Lehet ezt úgy is fogalmazni, hogy az egykristály melyik iránya mutat a mintanormális irányába. Az egyes irányokat különböző színek jelzik. Ilyen inverz pólusábrás orientációs térképet látunk a 13. ábra középső részén. Az ábra bal felső sarkában a köbös kristályok esetében használatos 001, 101, 111 körcíkket látjuk, amelynek színezése segít a szemcseirányítottság értelmezésében. A köbös kristály szimmetriái miatt elegendő ezt a nyolcad körcíkket megadni. Az inverz pólusábrás megjelenítés a szemcsék orientációjának nem egyértelmű megadása, hiszen a megjelölt irány körül bármilyen irányban foroghat a szemcse. Sokszor mégis célszerű ezt az ábrázolásmódot választani, különösen akkor, ha tudjuk, hogy a textúra körszimmetrikus (mint például újrakristályosodott minta, vagy húzási textúra esetében). A teljes ábrázoláshoz három különböző mintairány inverz pólusábrás ábrázolását kell megadni. Ezt azonban ritkán tesszük.

A 13. ábra közepén bemutatott inverz pólusábrás orientációs térképet újrakristályosított nikkelmintán mértük, 100 nm-es lépésközzel. A mérési idő 50 perc volt. Az ilyen ábrázolás a szemcsék méretét és alakját is jól tükrözi. Az ábrán több különböző orientációjú szemcse egy-egy pontján mért Kikuchi-ábrákat is megmutatjuk.



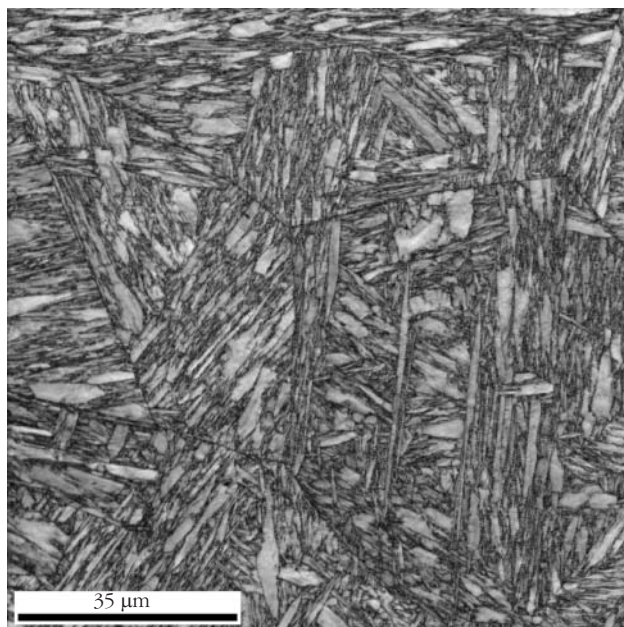
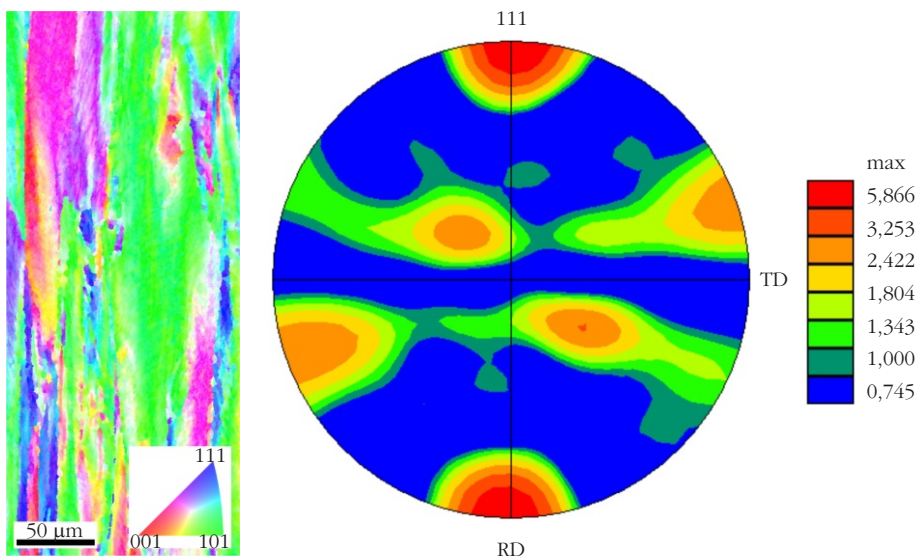
14. ábra. HPT-deformációval előállított nanoszemcsés Ag minta inverz pólusábrás orientációs térképe.

Az utóbbi években egyre inkább előtérbe kerül a nanoszemcsés anyagok vizsgálata, hiszen a szemcse-méret csökkentésével jelentősen javítani lehet a mechanikai tulajdonságokon. A nanoszemcsés anyagok előállításának egyik lehetősége az intenzív képlékeny alakítás módszere. Ennek egyik fajtája a nagy nyomással egy időben alkalmazott csavarás (high-pressure torsion = HPT). Ilyen eljárással készített ezüstminta inverz pólusábrás orientációs térképét láthatjuk a 14. ábrán.

Az ábrán látszik, hogy 50-100 nm nagyságú szemcsék esetén is alkalmas az EBSD-módszer a szemcse-szerkezet jellemzésére.

A számítógépes program a Kikuchi-mintázatot minősíti is. Minden Kikuchi-ábrához képminőség-paramétert (image quality = IQ) rendel. Az IQ-paraméter értéke sok mindentől függ, de elsősorban a felület

16. ábra. Húzott Ni drót hosszirányú EBSD-ábrája (balra) és a hozzá tartozó (111) pólusábra (jobbra).



15. ábra. A Kikuchi-ábra IQ-értékei martenzites szerkezetű acélmintán mérve.

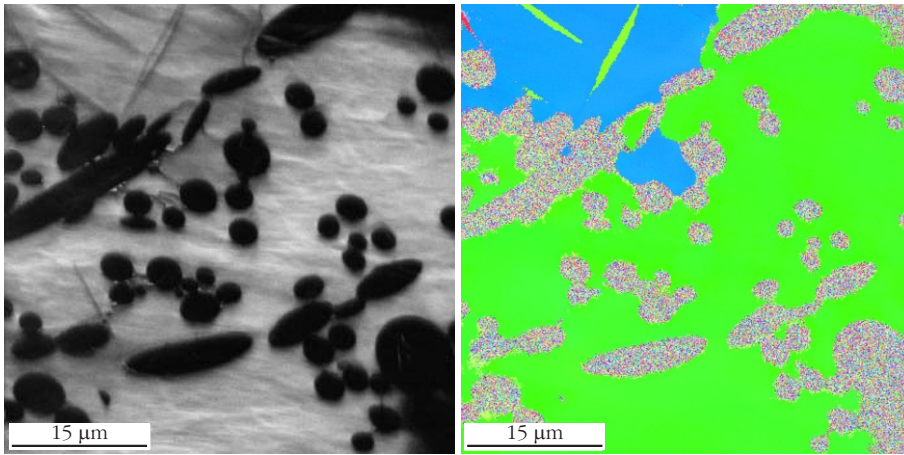
minőségétől, illetve a szemcsék deformáltságától, a diszlokáció-sűrűségtől stb. Az IQ-értékeket is ábrázolhatjuk. Ezt mutatja a 15. ábra, amelyet martenzites szerkezetű acélmintán mértünk. A SEM szekunder-elektron-képhez nagyon hasonló képet kapunk. Az ábrán jól látszanak a szemcsehatárok, a felületi egyenetlenségek, de a szemcséken belüli deformáltabb tartományok is, illetve jelen esetben a szemcsén belüli martenzites tűkristályok.

Pólusábra

Az EBSD-mérés a térfogatelemek orientációjának meghatározásához minden információt tartalmaz. Eről az inverz pólusábrás megjelenítéshez képest teljesebb információt ad a sztereografikus pólusábra [6]. Köbös kristály esetén három kristályirány pólusábrája

jellemzi a textúrát: általában az (100), (110) és az (111) irányok pólusábráját szokták megadni. Mi itt példaként a 16. ábrán húzással előállított Ni drót hosszirányban mért EBSD-képét (16. ábra, balra), és az ennek alapján készített (111) pólusábrát (16. ábra, jobbra) mutatjuk be.

Az ábra bal oldalán az látszik, hogy a szemcsék a húzási deformáció következtében erősen deformáltak és hosszirányban elnyújtottak. A jobb oldali pólusábrán pedig láthatjuk, hogy húzás során olyan textúra jön létre, amelyben az (111) irányok kitűntetik a húzás irányát (RD).



17. ábra. Kompozit anyag fázisainak IQ-képe (balra) és az EBSD-térkép (jobbra).

Fázistérképezés

Az EBSD-térképezés lehetőséget ad arra is, hogy többfázisú anyagok fázisainak térbeli eloszlását, a fázisok méretét, kristályszerkezetét és az egyes szemcsék orientációit megjelenítsük.

Példaként a 17. ábrán kompozit anyag EBSD-mérésének eredményét mutatjuk be, amely Mg alapú mátrixban alumíniumoxid (Al_2O_3) erősítő fázist tartalmazott. A 17. ábra bal oldala egy $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ nagyságú terület IQ-képét mutatja, míg a 17. ábra jobb oldalán ugyanezen terület EBSD-térképét láthatjuk. Az IQ-ábra sötét foltjai az alumíniumoxid-fázisok alakját és eloszlását mutatják. A 17. ábrán jobbra a Mg mátrix szemcséinek mérete és orientációja is látszik, ugyanakkor az is látható, hogy az alumíniumfázis a felbontás alatti méretű nanokristályokból vagy amorf szemcsékből áll.

FIB-tomográfia és EBSD

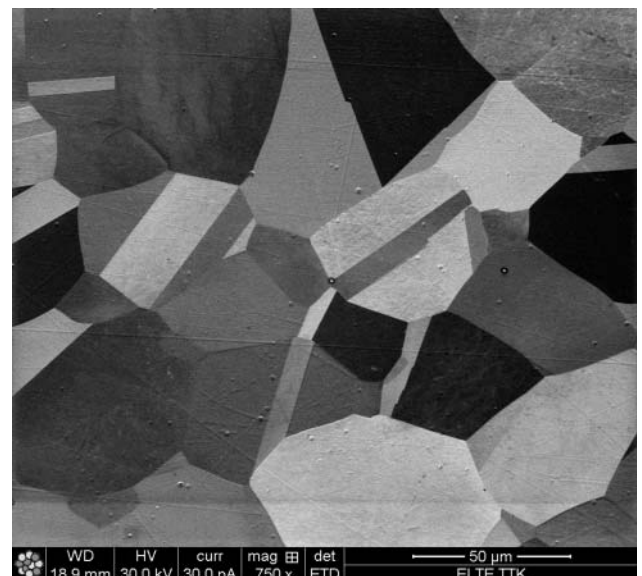
A pásztázó elektronmikroszkópok, a számítástechnika és a tomográfias eljárások fejlődésének köszönhetően az EBSD-módszerrel ma már lehetőség nyílik a minta a szemcseszerkezetének három dimenziós (3D-s) megjelenítésére is. A módszer segítségével olyan lényeges paramétereket határozhatunk meg, mint a szemcsék térfogata, felületének nagysága, kerületi hossza, az összes szomszédok száma, a szemcsehatárok jellege és nem utolsósorban a szemcsék alakja és orientációja. Ezen felül ötvözetek vizsgálatakor ez a technika használható a fázisok feltérképezésére, azok méretének, eloszlásának és mikroszerkezetének meghatározására. A sokrétű felhasználási lehetőségeket mutatja, hogy porózus anyagokon végzett 3D-rekonstrukció során lehetőség van a pórusméret-eloszlás meghatározására is.

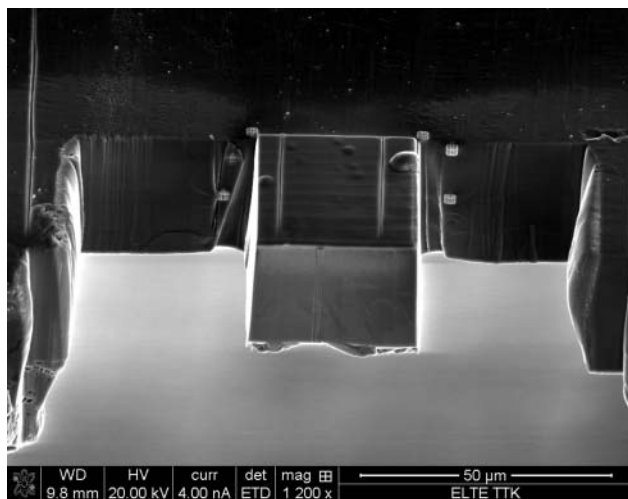
A pásztázó elektronmikroszkóppal készített 3D-s térképezés, más eljárásokkal együtt az úgynevezett FIB-tomográfia családba tartozik [7]. A név is jelzi, hogy a fókuszált ionnyaláb meghatározó jelentőségű e módszerben. A fókuszált ionnyaláb a pásztázó elektronmikroszkópia igen hasznos segédeszköze, nagy mértékben terjeszti ki a mikroszkóp lehetőségeit. Maximálisan 30 keV energiájú Ga ionnyalábjával megmunkálható a mikrosz-

kópba helyezett minta. Többek között keresztmetszeti felület alakítható ki, és ezzel lehetőség nyílik nemcsak a minta eredeti felületének, hanem a belső szerkezet vizsgálatára is. Ha a szemcseszerkezetet akarjuk megjeleníteni, akkor több lehetőség közül választhatunk. A legegyszerűbb lehetőség a szekunderelektron-kép készítése. Így láthatók a szemcsék és a szemcsehatárok, hiszen a különböző orientációs felületek szekunderelektron-emissziója különböző. Ez a különbség azonban csekély.

Sokkal nagyobb kontrasztkülönbségek látszanak az egyes szemcsék között, ha Ga ionokkal pásztázuk a felületet. Ilyenkor persze kis áramokat használunk (10-100 pA), hogy az ionok roncsoló hatását elkerüljük. A szokásos elektronnyalábos gerjesztéshez hasonlóan a Ga ionok is kiváltanak szekunder elektronokat, amit a pásztázó mikroszkópban szokásos módon képalkotásra lehet felhasználni. Az ionos gerjesztésnek azonban fontos sajátossága, hogy a szemcsék orientációjától függően az ionnyaláb más-más mélységeig képes a mintába behatolni. Abban az esetben, amikor a szemcseorientáció olyan, hogy az ionnyaláb az atomi rétegek között halad, az átlagosnál sokkal mélyebbre jutnak az ionok (csatornahatás = channeling). Mivel a szekunder elektronok néhány eV energiával rendelkeznek, ezért ha mélyen keletkeznek, akkor nem képesek a felületre kijutni. Ilyenkor erről a területről a szekunderelektron-detektor kevesebb jelet ad, vagyis ez a terület sötétebb képet mutat. Ilyen ionok által gerjesztett szekunderelektron-képet látunk a 18. ábrán.

18. ábra. Hőkezet Ni minta szemcseszerkezete ionokkal gerjesztett szekunderelektron-képen [8].





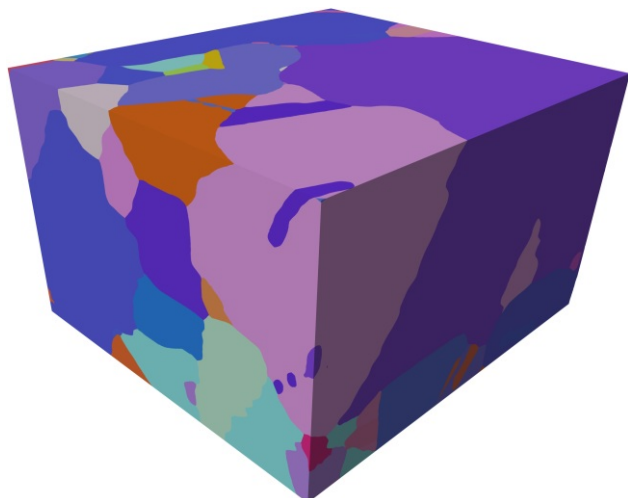
19. ábra. FIB-bel előkészített térfogat a 3D-s megjelenítéshez szükséges szeletelés előtt [8].

Jól látszik, hogy a különböző orientációjú szemcsék, a fentiekben elmondott okok miatt jelentősen különböző fényességet mutatnak. Ez a módszer a szemcseszerkezet megjelenítésére kiváló, azonban a szemcsesorientáció meghatározására nem alkalmas. Mint ahogyan azt a korábbi fejezetekben láthattuk, a szemcsék orientációjának megjelenítésére az EBSD-technika alkalmas.

A három dimenziós szemcse-rekonstrukció destruktív anyagvizsgálati eljárás, mivel a minta keresztmetszeti felületét lépésről-lépésre nagy energiájú fókuszált ionnyaláb segítségével szeleteljük. Minden egyes szeletről felvételek készíthetők, amelyeket alkalmas tomográfiás programmal összerakva 3D-s megjelenítés érhető el. Attól függően, hogy mi a cél, a megjelenítés történhet ionnyalábbal gerjesztett szekunder elektronokkal vagy EBSD-felvételek segítségével [8].

A 19. ábrán látható az a térfogat, amelynek lépésről-lépésre történő ionnyalábos szeletelésével és a felületek mikroszkópi leképezésével előkészíthető a három dimenziós ábrázolás. Példaként EBSD-képek segítségével létrehozott 3D-s megjelenítést mutatunk be.

20. ábra. Nikkelminta $28,5 \times 26,4 \times 20,6 \mu\text{m}^3$ térfogatú részlete [8].



A szeletről szeletre elvégzett EBSD-mérések során készített 2D-s képeket számítógépes program alkalmazásával egymás után illesztve kapjuk meg a rekonstruált 3D-s képet. A szeletek vastagsága függ a szemcseméret-eloszlástól. A tapasztalat szerint a legkisebb méretű objektumról legalább 10 szelet szükséges a megfelelő minőségű rekonstrukcióhoz. A 20. ábrán hőkezelt nikkellemezen végzett mérésorozat eredményeként kapott mintarészlet látható.

Összefoglalás

A visszaszórtelektron-diffrakció a pásztázó elektronmikroszkópok opcionális mérési lehetőségeként az utóbbi két évtizedben terjedt el, elsősorban az anyagtudomány és a geológia nagyhatékonyságú mérési módszereként.

Láttuk, hogy a diffrakciós mérések mással alig pótolható információt szolgáltatnak az anyagot alkotó szemcsék kristályszerkezetéről, azok irányítottságáról, a fázisok elrendeződéséről és a szemcsék térbeli elhelyezkedéséről. Magyarországon egyelőre csak néhány laboratóriumban van ilyen mérésre felszereltség. Az ELTE TTK Központi Kutató és Műszercentrumának SEM laboratóriumában [9] nagy felbontású kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóp működik (FEI Quanta 3D SEM/FIB), amely EDAX Hikari-kamerájával EBSD-mérésekre is alkalmas. Cikkünkben ezen a készüléken végzett EBSD-vizsgálatok eredményei közül válogattunk. A berendezés négyéves megléte óta az EBSD-vizsgálatokat sikerrel alkalmaztuk nanoszerkezetű, többfázisú kompozit, különböző fázisokat tartalmazó meteorit, porózus szerkezetű geológiai, középkori régészeti stb. minták vizsgálatában. Mivel az EBSD nyújtotta információ a felület sekély rétegéből származik, ezért a mérést megelőző felület-megmunkálásnak nagy szerepe van a sikeres vizsgálatokban. Az új Ar ionsugaras felületpolírozás gyors, olcsó és megbízható módja az EBSD-vizsgálatokhoz szükséges minőségű felületek kialakításának.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak *Lendvai Jánosnak*, aki a szöveget elolvasva számos hasznos javaslattal járult hozzá a jobb érthetőséghez. Köszönet illeti a Technoorg Linda Kft. munkatársait, elsősorban *Szigethy Dezsőt*, *Radi Zsoltot* és *Bakai Zoltánt*, akik a SEMPRep SC 1000 berendezést rendelkezésünkre bocsátották, és az EBSD-minták elkészítéséhez segítségét nyújtottak.

Irodalom

1. <http://www.technoorg.hu/uploads/semprep.pdf>
2. L. Reimer: *Scanning Electron Microscopy*. Springer, ISBN 3-540-63976-4, 1998.
3. L. Holzer, M. Cantoni: Review of FIB-tomography. In: *Nanofabrication using focused ion and electron beams: Principles and applications*. (I. Utke, S. A. Moshkalev, Ph. Russell szerk.) Oxford University Press, NY, USA, ISBN 9780199734214, 2012.
4. A. Baris: *3D Characterization of Polycrystalline Microstructure Using a Dual Beam SEM-FIB System*. ELTE Master's Thesis, 2014. http://sem.elte.hu/generic/documents/Hirek/Baris_thesis_2014.pdf
5. <http://sem.elte.hu>