Mágneses anyagok elektronmikroszkópos vizsgálata

1. Transzmissziós elektronmikroszkóp

1.1. A mágneses kontraszt eredete a TEM-ben

Az elektronmikroszkópban 100-200 kV-os (esetleg 1 MV-os) gyorsítófeszültséggel gyorsított elektronok kettős természetűek. Részecskeként sebességük megközelítheti a fény sebességét (100 kV-nál 164.000 km/s, 1 MV-nál 282.000 km/s), hullámként pedig az jellemzi őket, hogy hullámhosszuk sokkal kisebb, mint a szilárd testekben előforduló atomközi távolságok (0.0388 angström 100 kV-nál, 0.0123 angström 1 MV-nál). Mindkét tulajdonság alkalmas arra, hogy az elektron és a mágneses indukció kölcsönhatását szemléltessük.

Részecskeként tekintve egy mágneses térben haladó elektronra a Lorentz-erő hat:

$$F_L = q_e (v_e \times \mathbf{B})$$

ahol q_e és v_e az elektron töltése és sebessége, **B** pedig a mágneses indukció. A Lorentz-erőt a teljes elektron úthosszon összegezni kell, nem csak a minta belsejében.

Rúd alakú domének esetén a három lehetséges elrendezés közül csak az egyik ad kontrasztot, a másik kettőnél a Lorentz-elhajlás kiátlagolódik (1. ábra)



1. ábra

A lágymágneses rétegek az 1. típusba tartoznak, míg a mágneses adatrögzítők legtöbbször a 2. vagy a 3. típusba sorolhatók. Természetesen a minta megfelelő szögben való megdöntésével a kontraszt növelhető.

1.2. Hagyományos Lorentz-mikroszkópia

(A) Defókuszált képalkotás

Ha a minta produkál is esetleg eredő elhajlást, ez nem fog kontrasztként megjelenni egy hagyományos, fókuszált képen. Elfókuszálva a képet kirajzolódnak (2. ábra) az egyenletesen magnetizált, szórt tértől mentes domének (1a. ábra) körvonalai.





Tekintettel arra, hogy ez az eljárás a Lorentz-erőn alapul, *defókuszált Lorentz-mikroszkópiának* nevezik, pontosabban *Fresnel-féle* Lorentz-mikroszkópiának, mivel a mechanizmus hasonló az optikában ismert Fresnel-féle fényelhajlási kísérlethez.

A defókuszált mód tárgyalásakor a hullám-optikai megközelítés rendkívül hasznos. Ebből a nézőpontból ugyanis a mágnesezettség az elektron-hullám *fázisát* befolyásolja. Ha B_0 a mágneses indukcióvektor (**B**) átlagos, a nyalábra merőleges komponense, és s_b a nyaláb irányába mutató egységvektor, akkor a fázisváltozás egyszerűen felírható:

$$grad \boldsymbol{\varphi}_e = \left(\frac{2\pi q_e D}{h}\right) \mathbf{B}_0 \times \mathbf{s}_b$$

ahol φ_e az elektronhullám fázisa, *D* a rétegvastagság és *h* a Planck-állandó. Eszerint egy egyenletesen mágnesezett domén megfelel az optikában egy lineárisan változó vastagságú üveglemeznek (2b. ábra).

Jól lokalizált, koherens elektronforrást használva elektrondiffrakciós szegélyek jelennek meg egy "konvergens" fal Fresnel-képén (3. ábra). Az ilyen bonyolult képek azonban csak közvetett információt hordoznak a két domén közötti falról.



3. ábra

Ha rendelkezésre áll valamilyen modell a falakról vagy a mikromágneses szerkezetről, akkor a képek tartalma összehasonlítható a hullámoptikai számítások eredményeivel, ám a gyakorlatban a legtöbb esetben a defókuszált Lorentz-mikroszkópia nem szolgáltat *közvetlen* mikromágneses információt.

Ez alól az egyetlen kivétel a Bloch-falak aszimmetriája, amely egykristály rétegek "divergens" falainak felvételein látszik (4. ábra). Vigyázni kell azonban, mert az egykristályokról készített TEM-felvételek egyéb kontrasztokat is tartalmaznak (pl. diszlokációk, extinkciós kontúrok, stb.).



4. ábra

Általánosságban elmondható, hogy a hagyományos Lorentz-mikroszkópia lehetővé teszi a doménszerkezet vizsgálatát vékony rétegekben, de nem elég jó a felbontása a doménfalak vizsgálatához. Ugyancsak nem lehet ezzel a módszerrel a mágneseződés irányát meghatározni, erre egyéb, indirekt vizsgálatok eredményeiből következtethetünk:

- a falak és a külső mágneses tér reakcióinak vizsgálata
- polikristályos mintáknál a mágnesezettség jellegzetes fluktuációja, az ún. fodrozódás általában merőleges a fő mágnesezettségi irányra (ld. 3. ábra)
- külön vizsgálat során elvégzett kisszögű diffrakcióval meghatározható a Lorentzelhajlás, és így az átlagos mágnesezettségi irány is.

(B) Klasszikus fókuszált képalkotási módok

Az optikában használatos fáziskontraszt-mikroszkópiához hasonlít a *Foucault-módszer*, amelynél egy diafragmával eltakarják az apertúra felét (5. ábra). Ezzel a módszerrel erős domén-kontrasztot lehet elérni, a kép minősége azonban a diafragma pontos helyzetétől függ, amit csak próbálgatással lehet meghatározni.



A kapott képek a Kerr-effektuson alapuló optikai képekre hasonlítanak, ám azoknál egy nagyságrenddel jobb felbontást adnak. A doménfalak részletei azonban itt sem figyelhetők meg.

A következőkben olyan módszert ismertetünk, amely sokkal jobb felbontással már kvantitatív információt is nyújt a mágneses tulajdonságokról.

1.3. Differenciális fáziskontraszt-mikroszkópia

(A) Hagyományos pásztázó technika

Ez a módszer a hagyományos fáziskontraszt-mikroszkópia *pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópon* alapuló változata. A mintát egy vékony elektronnyaláb pásztázza. A mikroszkóp diffrakciós síkjában egy osztott detektor van, amely a diffraktált nyalábot elektronikus jelekké alakítja (6a. ábra).



6. ábra

Ha a detektor két félből áll, akkor a két jel közötti különbség arányos lesz a nyaláb elhajlásával, és így a mágnesezettségnek a detektor tengelyével egy irányba eső komponensével. Ezt a módszert *differenciális fáziskontraszt-mikroszkópiának* (differential phase contrast microscopy, DPC) nevezik. Eredményül egy olyan képet kapunk (6b. ábra), amely a Kerr- vagy Faraday-effektuson alapuló képekhez nagyon hasonlít, de azoknál sokkal nagyobb felbontású (a felbontás elérheti a 10nm-t is).

Ha forgatjuk a detektort, akkor a mikroszkóp a mágnesezettség másik komponensére is érzékeny lesz (7. ábra). A gyakorlatban egy négy részre osztott detektort használnak, amelynek jelei tetszés szerint kombinálhatók.



7. ábra

Ha a külső szórt terek elhanyagolhatók (pl. lágymágneseknél), akkor két ilyen kép kombinálásával a mágnesezési irányok kvantitatív meghatározása is lehetséges. Nagy felbontásnál az elektronokat gondosan kollimálni kell. A megvilágító rendszer hasonló szerepet tölt be, mint a hagyományos elektronmikroszkópoknál, így a két mikroszkóp elektron-optikai rendszere nem tér el egymástól jelentős mértékben.

A differenciális fáziskontraszt-mikroszkópiának két további előnye is van: a nagyítás a pásztázás amplitúdójával szabadon megválasztható, és a képalkotás során (a differenciális módnak köszönhetően) a rugalmatlan elektronszórásból származó hatások kioltják egymást. Emiatt a módszer a hagyományos elektronmikroszkópiában megszokott próbatesteknél vastagabb minták vizsgálatát is lehetővé teszi.

Meg kell azonban azt is említeni, hogy nem minden szerkezeti hatás eredményez szimmetrikus szóródást, így bizonyos jelenségek nem átlagolódnak ki. Emiatt a képen a mágneses kontraszt mellett megjelenhet a szemcseszerkezetből vagy a minta széleiből

származó kontraszt is. Ez a jelenség vékony minták esetén felerősödik. Kör alakú detektor használatával, amelynél a centrális nyalábhoz közeli elektronok nem vesznek részt a képalkotásban, ezek a mellékhatások jelentős mértékben kiküszöbölődnek.

Mindezek a nehézségek mellett a differenciális fáziskontraszt-mikroszkópia nagy felbontású és kvantitatív információt ad az átlagos indukcióról. Mindazonáltal meg kell említeni, hogy amint azt már az 1. ábrával kapcsolatban is felmerült, nem biztos, hogy a mágnesezettségi vektor háromdimenziós mezőjét meg tudjuk határozni. Ez csak abban az esetben lehetséges, ha a DPC kép mellett rögzítjük a minta alatti és feletti szórt mágneses tereket is. Erre a problémára a későbbiek során még visszatérünk.

(B) Differenciális fáziskontraszt-mikroszkópia a hagyományos TEM-ben

Hagyományos transzmissziós elektronmikroszkópban is készíthetünk DPC-képet oly módon, hogy az elektronnyaláb pásztázása helyett a nyaláb behatolási szögét változtatjuk szisztematikusan az apertúra-síkban, kvadráns elrendezésben. Az így kapott képekből utólag digitális úton állítjuk elő a differenciális képet. A módszer előnye, hogy egy hagyományos TEM is elegendő hozzá, hátránya a megnövekedett időszükséglet.

1.4. A Lorentz-mikroszkópia speciális követelményei

A mintaelőkészítés különösen fontos a transzmissziós elektronmikroszkópiában. A tömbi anyagokat el kell vékonyítani, lehetőleg elektropolírozással vagy ionos vékonyítással. A felületnek simának kell lennie. A hasznos vastagság legyen kisebb 100 nm-nél a hagyományos, és néhány száz nanométernél a nagyfeszültségű elektronmikroszkópiánál.

A hagyományos mikroszkópi technikákhoz képest egy jelentős eltérésre fel kell hívni a figyelmet. Az erős objektívlencse nagy tengelyirányú mágneses teret hoz létre, ami tönkreteheti a vizsgálandó doménszerkezetet. Így ezt a lencsét vagy ki kell kapcsolni, vagy a mintát megfelelő távolságra kell vinni tőle. Mindkét eset a mikroszkóp felbontóképességének romlásával jár. A másik lehetőség pedig az, hogy egy ún. Lorentz-objektívet kell használni, amely ugyan kisebb felbontással rendelkezik, de az ideális mintapozícióban elhanyagolható mágneses tere van.

A legtöbb doménvizsgálatot hagyományos, 100-200 kV-os mikroszkópokban végzik. Az ennél nagyobb gyorsítófeszültségek alkalmazása javítja a kép minőségét, hiszen erősödik az elhajlási effektus. Az optimális gyorsítófeszültség 300-500 kV lenne. Ebben az esetben növekszik a mélységélesség is. A rugalmatlanul szórt elektronokat pedig energiaszűrőkkel ki lehet küszöbölni.

Lehetőség van arra is, hogy a mikroszkóp tengelyére merőleges gyenge mágneses teret állítsunk elő. Ennek a térnek az elektronokra gyakorolt hatását egy vagy két tekercs segítségével ki lehet küszöbölni, erre a célra speciális mágnesező mintatartók léteznek. A legegyszerűbb megoldás az, amikor a gyengén gerjesztett objektívlencsét használják erre a célra, és a kívánt mágnesezési irányt a minta döntésével érik el. Ezzel a módszerrel a minta síkjában maximum 100 kA/m érhető el.

Fontos, hogy a mikroszkóp rendelkezzen dönthető mintatartóval, mert ennek segítségével lehet a mágneses kontrasztot a szerkezeti kontrasztoktól megkülönböztetni. Ajánlatos, hogy a mintatartónak 6 szabadsági foka legyen.

Gyakori probléma az intenzitás hiánya. Jó minőségű képeket csak téremissziós katódokkal lehet elérni, differenciális fáziskontraszt-mikroszkópia pedig nem is létezhet nélkülük. Gyakran a megfigyelni kívánt jelenség még így sem látszik a fotoernyőn, csak hosszabb exponálás után a fényképen. Érdemes digitális adatgyűjtést és feldolgozást alkalmazni.

2. Elektron-visszaverődésen és -szóródáson alapuló módszerek

2.1. Bevezetés

Az elektronok visszaverődésén ill. szórásán alapuló módszerek elterjedését a pásztázó elektronmikroszkóp megjelenése tette lehetővé. Ebben kétféle elektront használunk fel a képalkotásra: (i) a minta atomjairól gyakorlatilag rugalmasan visszaverődő ún. visszaszórt elektronokat (BSE, back scattered electrons), illetve (ii) a minta gerjesztett atomjai által kibocsátott ún. szekunder elektronokat (SE, secondary electrons). A visszaszórt elektronok energiája a rugalmas ütközés következtében gyakorlatilag megegyezik a primer elektronok energiájával (1-30 keV), a szekunder elektronok energiája ennél három nagyságrenddel kisebb (max. 50 eV). Mágneses minta esetén az elektronok természetesen elhajlást mutatnak, amit az irányérzékeny detektorokkal érzékelni lehet. Tekintettel arra, hogy a mágneses hatás az egyes elektrontípusokra eltérő lehet, a begyűjtött elektronokat energia szerint szét kell választani. A szekunder elektronok ugyanis pl. jobban érzékenyek a minta feletti szórt mágneses terekre, míg a nagyobb energiájú visszaszórt elektronok inkább a belső mágnesezettséggel kapcsolatos információkat hordoznak. Ezen kívül a szekunder elektronok polarizációs állapota a mágnesezési iránytól függ, így segítségükkel kvantitatív információt is szerezhetünk az anyagról. Nem vagy csak gyengén vezető minták felületét vezetővé kell tenni vékony fémréteg felvitelével.

1.2. I. típusú vagy szekunder elektron kontraszt

A 8a. ábrán egy tipikusnak mondható elrendezést láthatunk, amely segítségével a szórt mágneses tereket tehetjük láthatóvá. A minta merőlegesen helyezkedik el a maximum 10 keV energiájú elektronnyaláb alatt. A szekunder elektronokat aszimetrikusan elhelyezett detektor gyűjti be.



Az elektronok intenzitása a mágneses tér $H_y(\mathbf{r})$ komponensétől függ, amely az elektronokat vagy a detektor irányába vagy azzal ellenkező irányba téríti el. Kvantitatív analízis során az *y* tengely körül elforgatott minta által szolgáltatott mágneses jel az összes elektrontarjektória integrálásából adódik:

$$S_{y}(x,y) = \int_{0}^{\infty} H_{y}(\mathbf{r}) dz$$

Tekintettel arra, hogy ez az integrál az x és y koordináták folytonos függvénye, az I. típusú kép akkor is életlen és diffúz lesz, ha a vizsgált domének éles határokkal rendelkeznek. A 8b. ábrán erre láthatunk egy tipikus példát. Ilyenkor általában a mágneses ábra alapvető periodicitását figyelhetjük meg.

Hagyományos detektor esetén a maximális kontrasztot a következő képlettel számíthatjuk:

$$C = 8\mu_0 q_e S_{\max} / (\pi m_e v_e)$$

ahol S_{max} az S_y integrál maximális értéke, q_e , m_e és v_e a szekunder elektronok töltése, tömege és sebessége. Látható, hogy a kontraszt növekszik, ha az elektron-energia csökken. Javítható a kontraszt a detektor alakjának gondos megválasztásával, illetve energiaszűréssel. A tapasztalat azt mutatja, hogy akkor kapunk jó képet, ha S_y 0,2 és 0,02 között van. 2 µm-es periodicitással elhelyezkedő domének esetén az integrál akkor esik a kívánt értéktartományba, ha a szórt tér nagysága eléri a 10-100 kA/m értéket, így ez a módszer nem vetekedhet a Bitter-módszer érzékenységével. Előnye viszont az eljárásnak, hogy a szórt tér kvantitatív mérését teszi lehetővé. Ha rendelkezésünkre áll a doménábra valamilyen modellje, akkor az elektronkontrasztból a modell paramétereit meghatározhatjuk.

1.3. II. típusú vagy visszaszórási kontraszt

Lágymágneses anyagoknál az előbb leírt kontraszt nem figyelhető meg, mivel alacsony értékű szórt terük és kis anizotrópiájuk van. Mégis, ha a mintát megfelelő szögben megdöntjük, és a *visszaszórt* elektronokat detektáljuk, akkor jól kivehető doménkontrasztot láthatunk.

A jelenség magyarázatában a 9a. ábra segít. A mintába becsapódó elektronok az anyag belsejében lévő indukció miatt eltérülnek. Egy részük a minta felszíne felé halad, így növeli a kilépő elektronok számát, míg másik részük a test belseje felé mozog, csökkentve a visszaszórt-elektron hozamot. A jelenség szimmetriája a következő egyenlettel írható le:

$$S_b = S_0 + F_I(\boldsymbol{\vartheta}_0, \boldsymbol{E}_0) \mathbf{B}(\mathbf{k} \times \mathbf{n})$$

ahol S_b a visszaszórt intenzitás, S_0 ennek alapértéke, **B** a mágneses indukcióvektor, **k** a primer elektronok haladási iránya, **n** pedig a felület normálvektora. Az F_I faktor a \mathfrak{P}_0 beesési szög és az E_0 primer elektron-energia függvénye. Az érzékenység akkor a legnagyobb, ha a mágnesezettség a beesés síkjára merőleges.



Az F_I faktor szögfüggősége miatt a legnagyobb kontrasztot kb. ϑ_0 =40 foknál kapunk. Az effektus a primer elektronok E_0 energiájától egy kb. 3/2-es kitevőjű hatványfüggést mutat. Mindezek ellenére a kontraszt elég gyenge, konvencionális elektronmikroszkópoknál mindössze néhány tized százalék, és egy 200 kV-os nagyfeszültségű pásztázó elektronmikroszkópnál sem megy 1 % fölé. Mindenképpen szükség van tehát a kapott képek digitális feljavítására. Kisebb feszültségek alkalmazásánál az a gond is fellép, hogy a képen a szerkezeti kontraszt miatt a mágneses kontraszt csak kis mértékben látható. Ezen

segít a szerkezeti kontraszt digitális úton történő leválasztása. Ilyenkor azonban ügyelni kell arra, hogy a két kép ne csússzon el egymáshoz képest.

Az optikai úton történő doménszerkezet-kimutatáshoz képest a visszaszórt elektronok detektálásán alapuló módszer lényegesen nagyobb felbontást biztosít (100 kV-on 1 μm, 200 kV-nál pedig 3 μm). Az elektronok mélyebb behatolása pedig lehetővé teszi a vékony felületi rétegek, pl. oxidok vagy szennyezők hatásának kiküszöbölését.

Az eddig bemutatott módszer az elektronok vertikális eltérülése révén mutatott mágneses kontrasztot. Van azonban egy másik hatás is, amely azon alapul, hogy a doménfalak mellett az elektronok vagy feldúsulnak, vagy egy elektronban elszegényedett tartomány jön létre (10a. ábra), így - a defókuszált Lorenzt-mikroszkópiához hasonlóan - domén*fal*-kontraszt jön létre.



10. ábra

A doménfalak vastagságát a képekről nem tudjuk meghatározni, mert a mutatott vastagság a szóródás mértékével, és így a vizsgálat felbontóképességével hozható összefüggésbe. Ha az elektronmikroszkópot lassú letapogatású üzemmódban használjuk, stroboszkópos doménfelvételeket készíthetünk. Ha a letapogatás során a doménfalakat oszcilláltatjuk, akkor meander-szerű ábrákhoz juthatunk (11. ábra).



11. ábra

A visszaszórt kontraszt egy kevésbé ismert változata a visszaszórt elektronok mágnesesen indukált szögeltérésén alapul, amely két részre osztott visszaszórt elektron-detektorral detektálható. Mindössze arra van szükség, hogy a kettéosztott detektor két jelének ne az összegével, hanem különbségével alkossunk képet (12. ábra).

Ennek a technikának az a rendkívüli előnye, hogy ilyen típusú detektorral gyakorlatilag az összes kereskedelmi elektronmikroszkóp fel van szerelve. A kapott kép zajban szegény, így viszonylag kisebb árammal és gyorsítófeszültséggel is dolgozhatunk.



Az esetlegesen elmosódott képet itt is digitális módszerekkel javíthatjuk fel. Igazán jó képet viszont csak téremissziós forrással rendelkező elektronmikroszkóppal nyerhetünk.