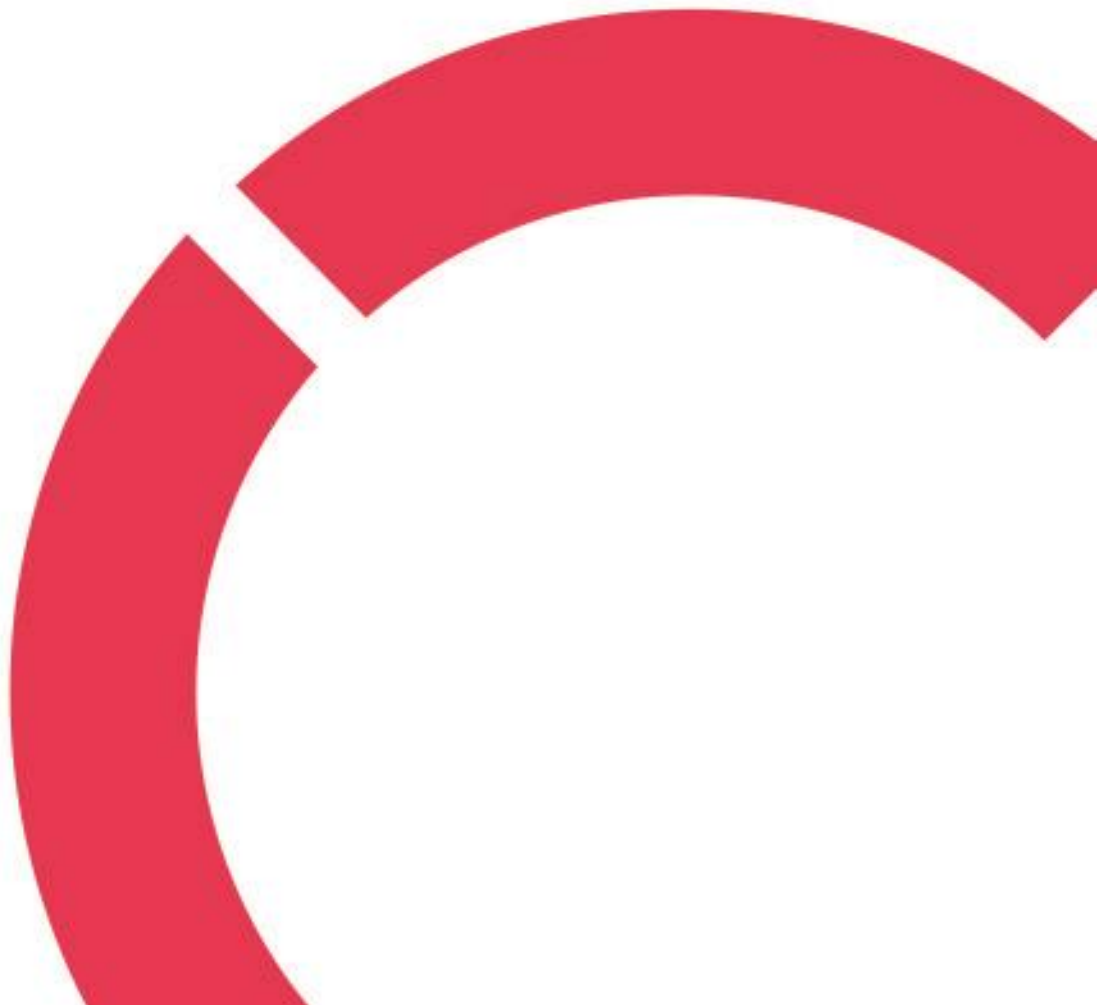


**Nea Kiiveri**

**POIKKILEIKKAUSLAITTEEN KÄYTTÖNOTTO JA  
OPTIMOINTI**

**Opinnäytetyö  
CENTRIA-AMMATTIKORKEAKOULU  
Kemiantekniikka  
Toukokuu 2023**



## TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

<b>Centria-ammattikorkeakoulu</b>	<b>Aika</b> Toukokuu 2023	<b>Tekijä/tekijät</b> Nea Kiiveri
<b>Koulutus</b> Kemiantekniikka		<input checked="" type="checkbox"/> AMK <input type="checkbox"/> YAMK
<b>Työn nimi</b> POIKKILEIKKAUSLAITTEEN KÄYTTÖÖNOTTO JA OPTIMOINTI		
<b>Työn ohjaaja</b> Reija Harlamow		<b>Sivumäärä</b> 59
<b>Työelämäohjaaja</b> Harri Kola & Niina Määttä		
<p>Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli suorittaa uuden poikkileikkauslaitteen käyttöönotto sekä optimointi toimeksiantajayritykselle. Optimoinnin aikana pyrittiin parantamaan näytteiden esikäsittelymenetelmää sekä käytettäviä poikkileikkauslaitteen parametreja, jotta voitaisiin vähentää tiettyjä pyyhkäisyelektronimikroskoopilla suoritettavan kuvausanalyysin aikana ilmeneviä haasteita.</p> <p>Pyyhkäisyelektronimikroskooppi on materiaalien karakterisointiin käytettävä laite. Poikkileikkaus on poikkileikkauslaitteella suoritettava näytteen esikäsittelymenetelmä pyyhkäisyelektronimikroskooppi-kuvausta varten. Poikkileikkauskuvan tarkoitus on laajentaa kuvauksen aikana näytteestä saatavaa tietoa.</p> <p>Työn kirjallisessa osassa käsitellään poikkileikkauksen ja pyyhkäisyelektronimikroskooppi kuvauksen teoriaa, laitteiden toimintaperiaatetta sekä lopputulokseen vaikuttavia tekijöitä. Kokeellisessa osassa sovellettiin teoriaa käytännössä ja etsittiin toimivia ratkaisuja tutkimalla eri parametrien muutosten vaikutusta lopputulokseen.</p> <p>Työn tuloksena tavoiteltiin havaintoja näytepastan valmistuksesta sekä poikkileikkaus- ja SEM-kuvausparametreihin liittyen. Kokeellisen osan tuloksia arvioitiin visuaalisesti, koska tuloksille ei ollut numeerista vastetta, johon niitä olisi voitu verrata. Työn tuloksena saatiin tärkeää tietoa näytteiden esikäsittelyyn liittyvistä mahdollisuuksista, sekä havaintoja poikkileikkauslaitteiden käyttäytymisestä ja laiteongelmien ratkaisemisesta. Uusi poikkileikkauslaite saatiin otettua käyttöön ja poikkileikkauksen käytettävää aikaa lyhennettiin optimoinnin avulla. Työ täytti sille asetetut vaatimukset.</p> <p>Työstä syntyneet tulokset esiteltiin tilaajayritykselle täydessä laajuudessaan salaisina liitteinä. Julkaistavassa dokumentissa koesuoritukset, tulokset ja johtopäätökset esitetään sanallisesti kuvaillen ilman tarkkoja yksityiskohtia.</p>		

### Asiasanat

Käyttöönotto, näytteen esikäsittely, optimointi, poikkileikkaus, poikkileikkauslaite, pyyhkäisyelektronimikroskooppi, validointi, verifiointi

## ABSTRACT

<b>Centria University of Applied Sciences</b>	<b>Date</b> May 2023	<b>Author</b> Nea Kiiveri
<b>Degree programme</b> Chemical engineering		
<b>Name of thesis</b> IMPLEMENTATION AND OPTIMIZATION OF A CROSS SECTION POLISHER		
<b>Centria supervisor</b> Reija Harlamow	<b>Pages</b> 59	
<b>Instructor representing commissioning institution or company</b> Harri Kola & Niina Määttä		
<p>The purpose of this thesis was to implement and optimize a cross section polisher for the commissioning company. The aim was to improve the pre-processing and equipment parameters to reduce certain challenges that could be seen during the scanning electron microscope imaging.</p> <p>Scanning electron microscope is a device used for characterizing materials. Cross-sectioning is a sample pretreatment method for scanning electron microscope imaging performed with a cross section polisher. The purpose of the cross-sectional image is to expand the information obtained from the sample during imaging analyses.</p> <p>The theoretical part of the thesis work discusses the theory of cross-sectioning and SEM imaging, the operating principle of the devices and the factors affecting the final result. In the experimental part the theory was applied in practice and effective solutions were sought by examining the impact of changes in different parameters on the outcome.</p> <p>As a result of the thesis work, observations related to the preparation of the sample paste and the cross-section and scanning electron microscope image parameters were sought. The results of the experimental part were evaluated visually as there was no numerical response to which the results could have been compared. The work resulted in important information on the possibilities of pre-treatment of samples, as well as observations on the behavior of cross section polishers and on how to solve equipment related problems. A new cross section polisher was implemented and the time spent on cross sectioning was reduced by optimization. The work met the requirements set for it.</p> <p>The results of the work were presented to the client company in their full extent as secret appendices. In the published document the test performances, results and conclusions are presented in a narrative description without exact details.</p>		

### Key words

Cross section, cross section polisher, implement, optimization, pre-processing, scanning electron microscope, validation, verification

## **KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY**

### **BED**

(Backscattered Electron Detector) tarkoittaa elektronipylväässä sijaitsevaa detektoria, jolla voidaan havaita ja kerätä takaisinsironneita elektroneja.

### **BED-C**

(Backscattered Electron Detector - Composition) Robinson-tyyppinen sisäänvedettävä takaisinsironta-elektronidetektori.

### **BIB**

(Broad Ion Beam) tarkoittaa poikkileikkauslaitteen ionitykin muodostamaa laajaa ionisädetä.

### **CCD**

(Charge-Coupled Device) joissakin SEM- ja poikkileikkauslaitemalleissa kuvanmuodostustyökaluna käytettävä kameratyyppi.

### **CPM**

(Counts Per Minute) tarkoittaa säteilylähteen laskentanopeuden yksikköä, joka kuvaa säteilymittarin tunnistamien ionisaatioiden määrää minuutissa.

### **CPS**

(Counts Per Second) tarkoittaa säteilylähteen laskentanopeuden yksikköä, joka kuvaa säteilymittarin tunnistamien ionisaatioiden määrää sekunnissa.

### **EDS**

(Energy Dispersive Spectrometer) viittaa analyysiin, jossa mitataan eri alkuaineille ominaista, eri energian omaavaa röntgensäteilyä energiadiispersiivistä spektrometriä hyödyntäen.

### **ET-DETEKTORI**

(Everhart-Thornley Detector) Thomas E. Everhartin ja Richard F. M. Thornleyn mukaan nimetty SEM:ssa käytettävä sekundaarielektroni- ja takaisinsirontaelektronidetektori.

**FEG**

(Field Emission Gun) tarkoittaa kenttäemissiotykyä, joka on yksi pyyhkäisyelektronimikroskoopin elektronitykkityypeistä.

**FIB**

(Focused Ion Beam) tarkoittaa poikkileikkauslaitteen ionitykin muodostamaa tarkkaa ja kapeaa ionisädettä.

**LED**

(Lower Electron Detector) tarkoittaa akselin ulkopuolelle sijoitettavaa detektoria, joka havaitsee ja kerää takaisinsironneita ja sekundaarielektroneja.

**PCD**

(Probe Current Detector) poikkileikkauslaitteessa sijaitseva sädevirran mittari.

**SED**

(Secondary Electron Detector) sekundaarielektronidetektori, joka havaitsee matalaenergisii sekundaarielektroneja ja luo topografisia SEM-kuvia.

**SEM**

(Scanning Electron Microscope) tarkoittaa pyyhkäisyelektronimikroskooppia, joka luo kuvan näytteestä elektronisäteen avulla.

**TMP**

(Turbomolecular Pump) tarkoittaa erästä tyhjiöpumpputyypistä, jota käytetään korkean tyhjiön luomiseen ja ylläpitämiseen.

**UED**

(Upper Electron Detector) tarkoittaa ylempää elektronidetektoria, jolla voidaan havaita toissijaisia elektroneja sekä korkean tulokulman takaisinsironneita elektroneja.

**WDS**

(Wavelength dispersive X-ray Spectroscopy) tarkoittaa spektroskooppista tekniikkaa, jonka avulla voidaan selvittää näytteen kemiallinen koostumus SEM:n avulla.

**TIIVISTELMÄ**  
**ABSTRACT**  
**KÄSITTEIDEN MÄÄRITTELY**  
**SISÄLLYS**

<b>1 JOHDANTO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 POIKKILEIKKAUSNÄYTTEIDEN ESIKÄSITTELY .....</b>	<b>3</b>
<b>3 POIKKILEIKKAUS.....</b>	<b>5</b>
3.1 Poikkileikkauslaite .....	7
3.2 Leikkausparametrit .....	8
3.2.1 Kiihdytysjännite .....	9
3.2.2 Argonkaasun virtaus.....	10
3.2.3 Ionivirta.....	10
<b>4 NÄYTTEEN HIILIPINNOITUS.....</b>	<b>11</b>
<b>5 PYYHKÄISYELEKTRONIMIKROSKOPIA (SEM) .....</b>	<b>13</b>
5.1 SEM:n rakenne ja toimintaperiaate.....	14
5.1.1 Elektronipylväs.....	16
5.1.2 Näytekammio.....	23
5.1.3 Ohjausjärjestelmä .....	24
5.2 SEM-kuvaus.....	24
5.2.1 Kiihdytysjännite .....	25
5.2.2 Anturin virta ja säteen pistekoko .....	26
5.2.3 Työskentelyetäisyys.....	27
5.3 Alkuaineanalyysi EDS-menetelmällä .....	27
<b>6 ANALYYSIMENETELMÄN KÄYTTÖÖNOTTO JA VALIDOINTI.....</b>	<b>32</b>
<b>7 KOKEELLINEN OSUUS .....</b>	<b>33</b>
7.1 Poikkileikkauslaitteen käyttöönotto .....	36
7.2 Poikkileikkausparametrien optimointi .....	38
7.3 Poikkileikkausnäytteen esikäsittely .....	39
7.3.1 Näytemäärän optimointi.....	39
7.3.2 Näytteen pinnanlaadun parantaminen .....	40
7.3.3 Partikkelien liukuman vähentäminen .....	43
<b>8 TULOKSET.....</b>	<b>45</b>
8.1 Poikkileikkauslaitteen käyttöönotto .....	45
8.2 Poikkileikkausparametrien optimointi .....	47
8.3 Näytemäärän optimointi.....	47
8.4 Näytteen pinnanlaadun parantaminen .....	50
8.5 Partikkelien liukuman vähentäminen .....	54
<b>9 JOHTOPÄÄTÖKSET .....</b>	<b>56</b>
<b>LÄHTEET .....</b>	<b>60</b>

## **KUVIOT**

KUVIO 1. Kaaviokuva poikkileikkauslaitteen käyttöönotto- ja optimointiprosessista.....	34
--	----

## **KUVAT**

KUVA 1. SEM:lla otetut pinta- ja poikkileikkauskuvat prekursoripartikkeleista .....	6
KUVA 2. BIB- ja FIB-tekniikan ero poikkileikkauksessa .....	8
KUVA 3. Yksinkertaistettu SEM:n rakennekuva .....	15
KUVA 4. SEM-kuvan muodostuminen .....	16
KUVA 5. Elektronisäteen ja näytteen välisestä vuorovaikutuksesta syntyvät signaalit.....	21
KUVA 6. Tyypillisten röntgensäteiden ja spektriviivojen synty .....	29
KUVA 7. Yksinkertaistettu kooste opinnäytetyössä suoritetuista kokeista.....	36
KUVA 8. Työtä varten suunnitellut 3D-tulostetut muotit .....	41
KUVA 9. Pinnanlaatuun liittyvissä kokeissa käytetty kehikko B .....	42
KUVA 10. 5 mg:n näytemäärä poikkileikkausalueella .....	48
KUVA 11. 10 mg:n näytemäärä poikkileikkausalueella .....	49
KUVA 12. 40 mg:n näytemäärä poikkileikkausalueella .....	49
KUVA 13. 100 mg:n näytemäärä poikkileikkausalueella .....	50
KUVA 14. Saksilla esikäsitellyn näytteen poikkileikkausalue.....	51
KUVA 15. Lasikehikolla esikäsitellyssä näytepastassa näkyvät ilmakuplat .....	51
KUVA 16. Poikkileikkausalue katkonaista leikkaustilaa käytettäessä .....	52
KUVA 17. 3D-tulostetun muotin tulostusjälki SEM-kuvassa .....	53

## **TAULUKOT**

TAULUKKO 1. Liukumakokeissa käytetyt teippausmenetelmät .....	44
---	----

## 1 JOHDANTO

Pyyhkäisyelektronimikroskooppi eli SEM on 1960-luvulla kaupallistettu tehokas ja monipuolinen laite, jolla voidaan luoda korkealaatuisia ja yksityiskohtaisia kuvia esimerkiksi tutkittavan näytteen pintarakenteesta, sen fyysisistä ominaisuuksista ja kemiallisesta koostumuksesta. SEM soveltuu useille erilaisille näytetyypeille, mikä mahdollistaa sen hyödyntämisen monella alalla. Näytteen esikäsittely voi olla erittäin vähäistä tai todella monimutkaista riippuen käsiteltävän näytteen fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista sekä siitä, mitä näytteestä halutaan tutkia. Näytteet voivat olla lähes minkä tyyppisiä tahansa: kuivia tai kuivattavia, orgaanisia tai epäorgaanisia, kiinteitä, pellettejä tai jauheita. Näytteiden tulee olla kuivia, sähköä johtavia ja kooltaan tarpeeksi pieniä, ja niiden on kestävä tyhjiöolosuhteita. (Ul-Hamid 2018, 7, 9, 11.)

Poikkileikkaus on esikäsittelymenetelmä, joka tarjoaa täydentävää tietoa SEM-kuvauksen rinnalle. Näytteelle voidaan suorittaa poikkileikkaus mekaanisilla leikkauslaitteilla, kuten mikrotomilla, yksinkertaisesti saksilla tai skalpellilla leikkaamalla tai ionisuihkujauhatukseen perustuvilla poikkileikkauslaitteilla. Mekaaniseen valmistusmenetelmän käyttöön liittyy useissa tapauksissa riski näytteen kontaminaatiosta, sen mahdollisten kerrosten rajojen sotkeutumisesta tai pehmeiden ja kovien kerrosten puristumisesta. (Erdman & Salinas-Rodríguez 2020, 1-2.) Nykyaikaiset ionisuihkujauhatusmenetelmään perustuvat poikkileikkauslaitteet ovat olleet kaupallisilla markkinoilla vuosikymmenen ajan (Payne & Moore 2018, 40). Poikkileikkauslaitteet eivät ole edullisia, mutta ne vähentävät huomattavasti kontaminaatoriskiä eivätkä aiheuta vääristymiä näytteeseen. Argonionisuihkulla näytteen pintaa niin sanotusti hiova poikkileikkauslaite soveltuu useille näytetyypeille, myös sellaisille, jotka ovat herkkiä ionisäteelle tai ympäristön suhteen. (SEM Sample Preparation.)

Opinnäytetyön tavoitteena oli suorittaa uuden poikkileikkauslaitteen käyttöönotto sekä esikäsittelyn ja leikkausparametrien optimointi. Uuden laitteen käyttöönoton on tarkoitus tehostaa esikäsittelyä käytettävän ajan sekä näytevolyymin suhteen. Optimoinnin tarkoituksena oli löytää esikäsittely- sekä laiteparametrit, joiden avulla voitaisiin vähentää tiettyjä SEM-kuvauksen aikana ilmeneviä haasteita. Työssä käsiteltävät haasteet liittyvät näytepartikkelien riittämättömään määrään, epätasaiseen näytepintaan ja näytepartikkeleiden liukumiseen.



Työ suoritettiin toimeksiantona erään yrityksen laboratoriotiloissa. Kokeellisessa osassa suoritettiin uuden poikkileikkauslaitteen käyttöönotto ja tutkittiin erilaisten esikäsitteily- ja laiteparametrien muutosten vaikutusta lopputulokseen eli pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otettavaan poikkileikkauskuvaan. Esikäsitteilyä koskevissa kokeissa keskityttiin yrityksen jauhemaisen näytteen esikäsitteilyyn kaksi-komponenttisen hartsin eli epoksihartsin avulla. Opinnäytetyön aihe valikoitui tekijän omasta mielenkiinnosta elektronimikroskopiaa kohtaan sekä yhteistyöyrityksen laitehankinnan myötä syntyneen tarpeen johdosta. Opinnäytetyön tutkimusongelmien ratkaisu tai työstä saatava tieto vaikuttaa käytettävän analyysimenetelmän tehostamiseen sekä työn nopeuttamiseen. Opinnäytetyön kirjallinen osuus käsittelee esikäsitteilyn, poikkileikkauksen sekä SEM-kuvauksen teoriaa ja laitteiden toimintaperiaatetta. Teoriassa tutustutaan myös siihen, kuinka lopputulokseen voidaan vaikuttaa kunkin vaiheen parametrejä säätämällä. Kirjallinen osuus sisältää toimeksiantajayrityksen laboratorion tarpeisiin vastaavan kattavan suomenkielisen kuvauksen SEM:n toiminnasta. Kirjallisessa osiossa on pyritty käyttämään rinnakkain suomen- sekä englanninkielisiä termejä termistön sekoittamisen välttämiseksi. Työn tulokset esitellään tilaajayritykselle täydessä laajuudessaan salaisina liitteinä. Koesuoritukset, tulokset ja johtopäätökset kuvaillaan julkaistavassa versiossa sanallisesti ja ilman tarkkoja yksityiskohtia. Julkiseen osaan liitetyt työn aikana syntyneet SEM-kuvat on valikoitu niin ettei näytteiden koostumus, koko tai rakenteelliset yksityiskohdat ole nähtävissä. Työn lähteinä käytettiin laitevalmistajan manuaaleja, analyysitarjoajien nettisivuja, aihetta sivuavia tutkimuksia sekä yhteistyötahon sisäistä materiaalia.

## 2 POIKKILEIKKAUSNÄYTTEIDEN ESİKÄSITTELY

Poikkileikattavat näytteet tulee useimmissa tapauksissa esikäsitellä, jotta saavutetaan sopiva koko, muoto tai pinnan tasaisuus ennen poikkileikkausta. Esikäsitelymenetelmä riippuu tutkittavan näytteen fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista. (Havancsák, Nagy, Szigethy, Varga, & Dankházi.) Suuria näytteitä voidaan hioa tai leikata, pieniä näytteitä voidaan tukea tukilevyllä tai hartsilla ja jauhemaisia tai kuitumaisia näytteitä voidaan upottaa hartsiin. Suurten näytteiden pinnan tasaisuuteen voidaan vaikuttaa esimerkiksi ohuella hartsipinnoitteella. Esikäsitelytapaa valittaessa on otettava huomioon, mitä näytteestä halutaan tutkia sekä näytteen ominaisuudet kuten kovuus, sähkönjohtokyky sekä onko näyte heterogeeninen vai homogeeninen. Sopiva esikäsitelytapa löydetään yleensä vain kokeilemalla. (IB-19530CP manual, luku 6.1.) Esikäsitelymenetelmän tulisi olla sellainen, ettei se muuta näytteen ominaisuuksia eikä sen aikana ole riskiä näytteen kontaminoitumisesta. Todenmukaisten tulosten saavuttamiseksi esikäsitely ei myöskään saa häiritä tai muuten vaikuttaa näytteen SEM-kuvaukseen. (Cross-Sectional Preparation and Analysis.)

Jauhemaiset näytteet tulee esikäsitellä niin, että näytteelle on mahdollista suorittaa poikkileikkaus. Käsittelemätön jauhenäyte ei pysy tyhjiössä tapahtuvan poikkileikkauksen aikana paikoillaan, jolloin onnistunutta poikkileikkausta on mahdotonta suorittaa. Haastavien materiaalien, kuten hienojakoisten jauheiden, esikäsitelymenetelmäksi suositellaan usein epoksihartsiin upotusta. Tämä esikäsitelymenetelmä perustuu siihen, että jauhemainen näyte tarttuu kovettuvaan liimaseokseen niin, etteivät partikkelit siirry tai irtoa tyhjiössä poikkileikkausprosessin aikana. (Payne & Moore 2018, 40, 44.)

Työssä käytettävä kaksikomponenttinen hartsi koostuu hartsista ja kovettajasta (EpoFix Cold-Setting Embedding Resin). Poikkileikkausta varten jauhemainen näyte sekoitetaan kovettuvaan liimaseokseen. Liimaseoksen, eli hartsin ja kovettajan tulisi pitää partikkelit tiiviisti paikoillaan, jolloin niille on mahdollista suorittaa poikkileikkaus. (Payne & Moore 2018, 44.) Hartsia myydään kylmä- ja kuuma-asennettavina. Kuuma-asennettavaa hartsia käsitellään usein korkeassa paineessa ja yli 150 °C lämpötiloissa, kun taas kylmäasennettavaa hartsia voidaan käsitellä normaaleissa olosuhteissa huoneenlämmössä. (Mounting.) Kylmäasennettavina hartseina käytetään yleensä epoksihartseja ja akryylihartseja (Cold mounting). Tässä työssä on oleellista keskittyä epoksihartsin ominaisuuksiin ja toimintaperiaatteeseen. Näytteiden esikäsitelyssä käytettävä epoksihartsi koostuu hartsista ja kovettajasta. Hartsin ja kovettajan sekoitussuhde on erityisen tärkeä, koska ne polymeroituvat kemiallisen reaktion kautta sekoitussuhteen ollessa oikea. Tämän reaktion aikana nestemäinen seos muuttuu kiinteäksi aineeksi.

Muutokseen kulunutta aikaa kutsutaan kovettumisajaksi. Kovettumisaika riippuu käytetyn hartsin määrästä sekä ympäristön lämpötilasta. (Epoxy Chemistry.) Esikäsitteilyn aikana on tärkeää noudattaa valmistajan ohjeistusta sekoitussuhteesta ja sekoitusajasta. Kovettajan liiallinen määrä hartsiin nähden saa seoksen kovettumaan liian nopeasti, jolloin sitä ei voida työstää. Liian vähäinen määrä kovettajaa taas jättää seoksen juoksevaksi, jolloin sen jatkokäsittely on mahdotonta. (Cold mounting.)

Poikkileikkaus- ja SEM-näytteissä hyödynnetään usein hiiltä hiiliteipin ja hiilipinnoitteen muodossa tai lisäämällä sitä näytteseokseen (Echlin 2009, 27). Hiilimustaa eli hienojakoista hiilijauhetta voidaan lisätä esimerkiksi poikkileikkausnäytteiden liimaseokseen parantamaan sen sähkönjohtavuutta (Element Pi LLC). Huonot sähkönjohto-ominaisuudet aiheuttavat näytteen pintaan staattisen pintavarauksen, joka lisää näytteen varautumista sekä partikkeleiden liukumista. Varautuminen ja liukuminen vaikeuttavat selkeän poikkileikkauskuvan ottamista sekä etenkin partikkeleiden liike voi vääristää alkuaianalyysin tuloksia. (Reduce Charging in SEM Using Low Voltage Imaging.)

### 3 POIKKILEIKKAUS

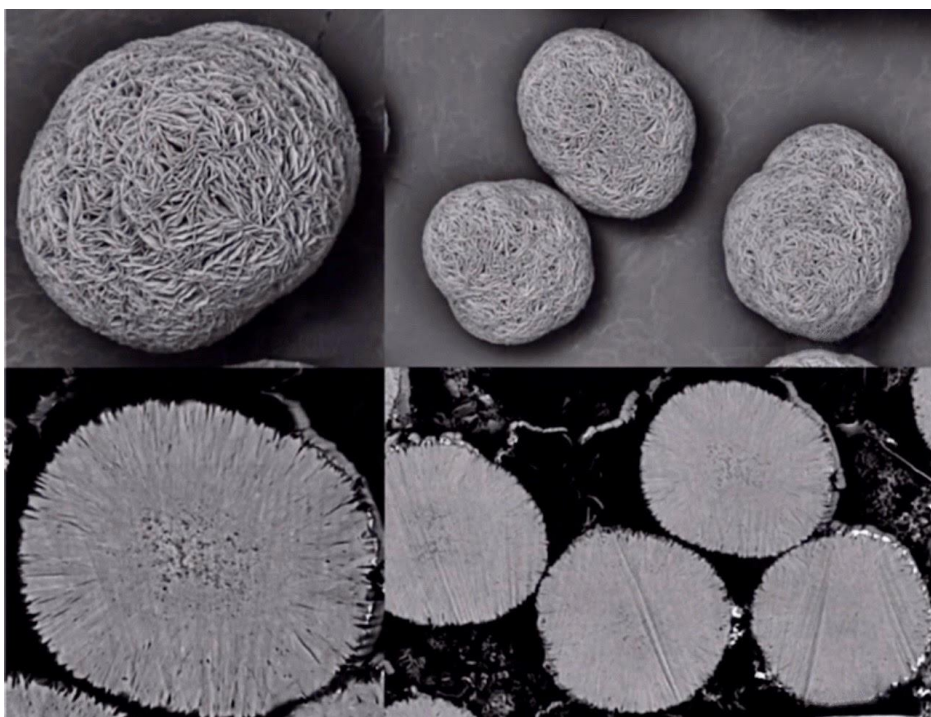
Poikkileikkaus on poikkileikkauslaitteella suoritettava esikäsittelymenetelmä pyyhkäisyelektronimikroskooppia varten. Poikkileikkauksen tarkoitus on täydentää ja laajentaa SEM-kuvauksen aikana saatavaa tietoa. Kuvassa 1 on esitettyä yllä kokonainen partikkeli ja sen alla vastaavan partikkelin poikkileikkaus. Poikkileikkauskuvasta voidaan nähdä partikkelin rakenne, kerrokset ja ydin. (Cross-section.) Onnistuneesta poikkileikkauskuvasta voidaan saada tärkeää tutkimus- ja kehitystietoa. Poikkileikkauskuvia otetaan, sillä useissa tapauksissa pelkästään näytteen pinnan havainnointi ei anna riittävää tietoa sen rakenteesta ja koostumuksesta. (Erdman, Campbell & Asahina 2018, 22.) Opinnäytetyön toimeksiantajayritys pyrkii saamaan poikkileikkauskuvia näytteen yksittäisistä partikkeleista sekä useamman partikkelin ryhmistä, jotta voidaan muodostaa kokonaiskuva tutkittavasta näytteestä sekä sen sisältämistä partikkeleista.

Poikkileikkauksia voidaan valmistaa näytteen ominaisuuksista ja halutusta lopputuloksesta riippuen hyvin nopealla ja vähällä esikäsittelyllä tai monimutkaisella ja aikaa vievällä esikäsittelymenetelmällä. Näytteen poikkileikkaus voidaan valmistaa helposti käsin yksinkertaisilla työkaluilla kuten skalpellilla, partaterällä, hiomapaperilla tai saksilla leikkaamalla. Mekaanisesti käsin valmistettu poikkileikkaus voi kuitenkin vaurioittaa näytteen rakennetta, näyte voi kontaminoitua tai poikkileikkauspinta voi jäädä epätasaiseksi. Monimutkaisemmat menetelmät, kuten jäädytysmurtumatekniikka tai mikrotomia ovat kalliimpia, vaativat enemmän aikaa ja ovat lopputuloksen kannalta osin arvaamattomia. Tänä päivänä suositetaan ionisuihkujauhatusmenetelmään perustuvia poikkileikkauslaitteita. Poikkileikkauslaitteet vähentävät kontaminaatiota sekä näytteen pintojen vääristymiä ja niillä on mahdollista päästä erittäin tasaiseen lopputulokseen. (Payne & Moore 2018, 40.)

Poikkileikkauslaitteella suoritettava poikkileikkaus soveltuu monenlaisille näytetyypeille ja -materiaaleille. Poikkileikkaus voidaan suorittaa esimerkiksi paperille, puulle, metallille, polymeereille, erilaisille elektroniikkatuotteille, komposiiteille, erilaisille biomateriaaleille, jauheille, partikkeleille, keramiikalle tai näytteille, jotka ovat kovia, pehmeitä, huokoisia tai näiden yhdistelmiä. (Broad Ion Beam cutting (BIB).) Tutkittavaa näytettä koskevat rajoitukset liittyvät lähinnä poikkileikkauslaitteen näytepitimen kokoon ja esikäsittelymahdollisuuksiin. Esimerkiksi johtavan japanilaisen laitevalmistajan JEOL:n poikkileikkauslaitteilla voidaan käyttää vakionäytepidintä, jonka leveys on 11 mm, pituus 10 mm ja paksuus 2 mm tai suurta näytepidintä, jonka leveys on 25 mm, pituus 15 mm ja paksuus 10 mm.

Tasomaisessa pintaleikkauksessa voidaan käyttää suurta pyörivää näytepidintä, jonka halkaisija on 40 mm ja paksuus 15 mm. (IB-19530CP CROSS SECTION POLISHER™.)

Tässä opinnäytetyössä tarkastelun kohteena oli erityisesti JEOL:n poikkileikkauslaitteet, sillä työssä käsitelty käyttöönottoprosessi suoritettiin kyseisen valmistajan laitteelle. Työn aikana käsitelty poikkileikkausprosessi tapahtuu tyhjiöolosuhteissa poikkileikkauslaitteen näytekammiossa. Tämän työn aikana käytettävä laite sisältää ionitykin, joka hyödyntää laajaa ionisädetä eli BIB-tekniikkaa, jonka toimintaperiaate kuvataan tarkemmin luvussa 3.1. Näytepitimeen kiinnitetään näytettä suojaava ja ionisuihkua ohjaava suojalevy, jonka ylimenevään osaan poikkileikkausalue syntyy. Ionisäde osuu käsiteltävään näytteeseen suojalevyn reunan mukaisesti muodostaen tasaisen leikkausjäljen. (IB-19530CP manual, 1.)



KUVA 1. SEM:lla otetut pinta- ja poikkileikkaukset prekursori-partikkeleista (Mukaiillen Sun, Dolocan, Weeks, Heller & Mullins 2020, B. Copyright 2023 American Chemical Society)

Poikkileikatulta näytteeltä toivotaan tasaista pintaa, jolloin leikkausjälki ei häiritse näytteiden jatkokäsittelyä. Leikkausjälki voi näkyä näytteen pinnassa epätasaisuutena, juovina tai raitoina. Leikkauspinnan epätasaisuus johtuu näytteen sisältämien materiaalien kovuuseroista. Pehmeät materiaalit reagoivat ionisäteeseen herkemmin kuin kovat materiaalit, jolloin pehmeämpi aine muokkaantuu nopeammin

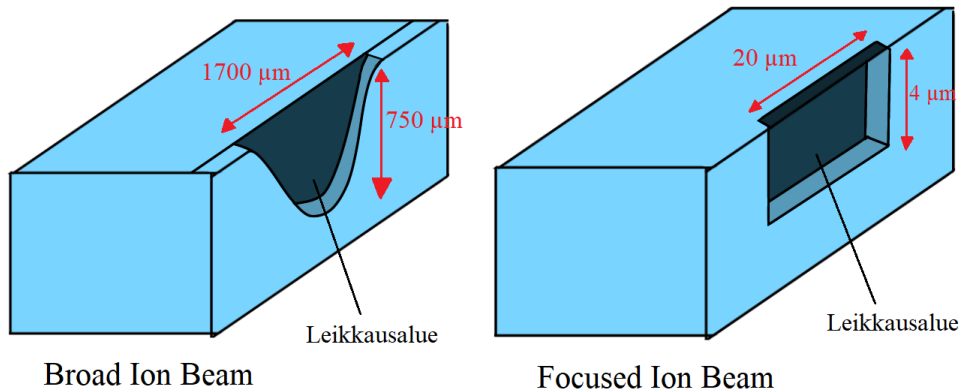
kuin kova. Jauhatusnopeuksien eron johdosta näytteen eri osista poistuu materiaalia vaihtelevalla nopeudella, joka aiheuttaa epätasaisuutta poikkileikkausalueelle. (Erdman, Campbell & Asahina 2006, 24.) Pinnan epätasaisuus voi vaikuttaa negatiivisesti energiadisersiivistä röntgenspektroskopiaa hyödyntävään alkuaineanalyysiin eli EDS:aan sekä poikkileikkauksen edustavuuteen. Epätasaisuus voi häiritä näytteen pienten yksityiskohtien tarkastelua sekä nostaa EDS:n havaitsemisrajaa. Mikromittakaavan epätasaisuus näytteen pinnassa voi vääristää mitattua alkuainekoostumusta jopa 34 %:a kun taas pinnan topografiset ominaisuudet, kuten näytteessä olevat kallistukset ja kulmat voivat aiheuttaa 85 %:n koostumuseroja. Epätasainen pinta vaikuttaa myös analyysien toistettavuuteen ja vertailuun. (Shirley & Jarochowska 2022.) Pinnan karheuden suositellaan olevan alle 50 nm ja mieluiten alle 20 nm (Newbury & Ritchie 2012, 24).

Poikkileikkauksen laatuun vaikuttaa myös poikkileikkauksilaitteen näytekamion paine. Poikkileikkaus suoritetaan tyhjiöolosuhteissa, jonka tarkoituksena on poistaa ei-toivotut kaasumolekyylit laitteen näytekammiosta. Mikäli näytekammiossa vallitsee matala tyhjiö, on sinne silloin jäänyt ns. Jäännöskasua, joka lyhentää ionisäteen argonionien keskimääräistä vapaata matkaa. Keskimääräinen vapaa matka kuvaa sitä matkaa, jonka atomi, ioni tai molekyyli voi kulkea tyhjiössä, ennen kuin se törmää toiseen hiukkaseen, jonka johdosta sen suunta tai energia muuttuu. Kun ionisäteen argonionien suunta muuttuu ne eivät saavuta näytteen pintaa, jolloin poikkileikkauksen jälki muuttuu epätasaiseksi. Mitä korkeampi tyhjiö on mahdollista saavuttaa, sitä pidempi hiukkasten kulkema keskimääräinen vapaa matka on. (Franchetti 2013; What is ion milling?.)

### 3.1 Poikkileikkauslaite

Poikkileikkauslaite on laite, jota käytetään poikkileikkausten valmistamiseen. (Payne & Moore 2018, 40). Poikkileikkauksilaitteessa voidaan hyödyntää fokusoitua tai laajaa ionisädettä eli FIB- tai BIB-tekniikkaa (KUVA 2). FIB muodostuu sanoista Focused Ion Beam, joka kuvaa ionisäteen mallia. FIB:ssa ionitykki luo hyvin tarkasti kohdistetun ionisäteen, jolla saadaan tarkkoja paikkakohtaisia poikkileikkauksia alle 100 nm tarkkuudella. (FIB CROSS SECTIONING.) FIB käyttää poikkileikkaukseen tyyppillisesti galliumioneja suurella 10–15 kilovoltin kiihdytysjännitteellä (Yan & Takayama 2019, 12). FIB:n ionisäteen pistekoko on alle 10 nm (Nguyen 2012, 152). BIB taas muodostuu sanoista Broad Ion Beam, joka kuvaa laajaa, halkaisijaltaan jopa 1-2 millimetrin ionisädettä. BIB-tekniikkaa hyödyntävät laitteet käyttävät yleensä argonioneja ja FIB:a alhaisempaa kiihdytysjännitettä näytteen pinnan muokkaamiseen. (Broad Ion-Beam (BIB)). Poikkileikkauksen aikana BIB-tekniikkaa hyödyntävä ionitykki

luo ionisäteen, joka kohdistuu valitulle alalle näytepitimeen kiinnitetyn näytteen pinnalle. Ionisäteen argonionit niin sanotusti iskeytyvät kiihdytysjännitteen suuruudesta riippuvaisella vauhdilla näytteen pintaan ja näin ollen muokkaavat sitä. (IB-19530CP manual, 1.)



KUVA 2. BIB- ja FIB-tekniikan ero poikkileikkauksessa (mukaiillen Desbois, Urai & De 2010, 10)

Työssä käytetyt poikkileikkauslaitteet koostuivat turbomolekulaaripumpusta, näytekammioista, ionilähteestä, näytepitimestä, kamerasta ja monitorista (IB-19530CP manual, 1). Turbomolekulaaripumppu eli TMP on variaatio tyhjiöpumpusta, jonka roottori sisältää kaasunsiirtokanavallisia kiekkoja. TMP-systeemi luo ja ylläpitää korkeaa tyhjiötä poikkileikkauslaitteen näytekammiossa. (Turbomolecular pumps what you need to know 2020.) Näytekammio on poikkileikkauslaitteen sisällä oleva tila, jossa poikkileikkausprosessi tapahtuu. Näytekammion sisällä sijaitsee ionitykki. Näytekammio avautuu luukun avulla, johon on kiinnitetty näytepidin sekä kameralla varustettu optinen mikroskooppi, jonka avulla haluttu poikkileikkausalue valitaan. Poikkileikkauslaitteen monitorin avulla voidaan vaikuttaa näytekammion tilaan, ionisäteeseen ja leikkausparametreihin. (Erdman, Campbell & Asahina 2006, 24.)

### 3.2 Leikkausparametrit

Työssä käytettävien poikkileikkauslaitteiden leikkausparametrejä säädetään laitteiden kosketusnäytöllisestä ohjauspaneelistä. Ohjauspaneelin pääsivulta voidaan säätää leikkaustoimintoja ja parametrien asetuksia sekä seurata leikkauksen aikaisia arvoja kuten näytekammion vakuumin tilaa, jäljellä olevaa

aikaa tai ionivirran mikroampeeri-arvoja. (IB-19530CP manual, luku 4.1.) Poikkileikkauslaitteelle voidaan asettaa erilaisia automatisoituja toimintoja kuten automaattinen käynnistys, katkonainen leikkaus (eng. intermittent milling mode) tai viimeistelytila (eng. fine mode), jotka vaikuttavat poikkileikkaukseen. Eräissä poikkileikkauslaitteissa on myös jäähdytetyn leikkauksen mahdollisuus, jossa näytepiti-  
men lämpötila laskee  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ :seen. Katkonaisen leikkauksen aikana laite käynnistää ja sammuttaa ionitykin käyttäjän valitsemien aikojen mukaisesti. Tämä vähentää näytteen lämpötilan nousua ja siksi se soveltuu hyvin esimerkiksi säde- tai lämpöherkille näytteille. Kun automaattinen käynnistys kytketään päälle, laite käynnistää ionitykin ja aloittaa poikkileikkauksen automaattisesti, kun käyttäjän valitsema näytekamion paine saavutetaan. Viimeistelytila aktivoituu, kun korkealla kiihdytysjännitteellä suoritettavalle poikkileikkaukselle asetettu aika päättyy. Viimeistelytilassa kiihdytysjännite vähenee ja argonkaasun virtaus muuttuu käyttäjän valitsemien asetusten mukaisesti. (IB-19530CP manual, 3, 8; IB-19520CCP CROSS SECTION POLISHER™.)

### 3.2.1 Kiihdytysjännite

Poikkileikkauslaitteen kiihdytysjännitteellä kuvataan sitä voimaa, jolla elektronitykistä lähtevät positiiviset argonionit tunkeutuvat näytteen pintaan ja näin ollen muokkaavat sitä. Kiihdytysjännite vaikuttaa näytteen pinnan hiomisnopeuteen, joka voidaan ilmoittaa yksikössä millimetriä per tunti. Kiihdytysjännitteellä säädetään poikkileikkauksen syvyyttä ja voimaa. Korkea kiihdytysjännite muokkaa pintaa nopeammin, mutta altistaa erityisesti herkäät näytteet vaurioille. Alhaisella kiihdytysjännitteellä näytteen poikkileikkaus tapahtuu hitaammin, mutta se soveltuu hauraille ja helposti vahingoittuville näytteille. Poikkileikkauslaitteen kiihdytysjännite ilmoitetaan yleensä kilovoltteina tai kiloelektronivoltteina. (IB-19530CP manual, 7–18.) Käytettävissä oleva kiihdytysjännitealue riippuu laitteesta. Heikkotehoisemmillä poikkileikkauslaitteilla on mahdollista käyttää vain 2–6 kilovoltin kiihdytysjännitteitä, kun taas nykyaikaisilla laitteilla kiihdytysjännitealue on tyypillisesti 2–8 kilovolttia. (IB-09010CP Cross Section Polisher; IB-19530CP CROSS SECTION POLISHER™.) Tehokkaammalla ionilähteellä varustellut laitteet voivat käyttää 2–10 kilovoltin kiihdytysjännitealuetta (IB-10500HMS CROSS SECTION POLISHER™ High Throughput Milling system). Sopiva kiihdytysjännite riippuu tutkittavan materiaalin ominaisuuksista ja rajoituksista.



### 3.2.2 Argonkaasun virtaus

Argonkaasun virtaus kuvaa laitteeseen virtaavaa ja sen hyödyntämää argonkaasun määrää. Virtaus mitataan ja säädetään laitteessa olevalla kaasun massavirran säätimellä. (IB-19530CP CROSS SECTION POLISHER™.) Kiihdytysjännitteen arvo vaikuttaa tarvittavan argonkaasun määrään ja argonkaasun määrä vaikuttaa ionivirran arvoon. Monesti alhaisempi kiihdytysjännite vaatii suuremman argonkaasun virtauksen kuin korkeampi kiihdytysjännite. Oikean argonkaasuvirtauksen löytäminen on tärkeää, koska se vaikuttaa ionisäteeseen ja näin ollen myös kriittisesti leikkausjälkeen. Esimerkiksi liian alhainen kaasuvirtaus saa ionisäteen käyttäytymään epävakaisesti, jolloin syntyvä leikkausjälki on epätasainen. (IB-19530CP manual, luku 7.20.)

Ideaalinen argonkaasun virtaus voi vaihdella näytekammion sekä ionilähteen kunnon mukaan, eli sopiva argonkaasun määrä on laitekohtainen. Sopiva virtauksen määrä selvitetään argonkaasun optimoinnilla. Argonkaasun optimointia varten käyttäjän tulee valita kaasun optimointiin tarkoitelta välilehdeltä haluttu kiihdytysjännite, argonkaasun alue sekä virtauksen stabilointiin käytettävä aika. Argonkaasun alue tulisi valita niin, että ionivirta olisi tasainen. Stabilointiaika kuvaa sitä aikaa, joka kuluu kaasun syötön aloituksesta kaasuvirran optimoimiseen liittyvän mittauksen alkuun. Stabilointiajaksi voidaan valita mitä tahansa 0–60 minuutin väliltä, mutta suositeltava alkuarvo on 10 minuuttia. Mitä pidempää stabilointiaikaa käytetään, sitä parempi optimoinnin aikana syntyvä argonkaasun virtausmääräkäyrän toistettavuus on. Optimointi eli virtausmääräkäyrän mittaus kestää noin kolme minuuttia ja se alkaa automaattisesti kaasuvirran stabiloinnin jälkeen. Sopiva argonkaasuvirtauksen määrä luetaan virtausmääräkäyrältä. Yleisen ohjeen mukaan korkeita kiihdytysjännitteitä käytettäessä optimointikäyrältä valittuun arvoon lisätä +1. Alhaisempia kiihdytysjännitteitä käytettäessä tulisi käyttää valmiiksi annettua arvoa. (IB-19530CP manual, luku 7.20.)

### 3.2.3 Ionivirta

Ionivirta kuvaa elektronisäteen virran arvoa ja se ilmoitetaan usein mikroampeereina tai milliampeereina. Näytteeseen vaikuttava ionivirta mitataan poikkileikkauslaitteen näytekammiossa sijaitsevalla anturivirran detektorilla eli PCD:lla kun ionitykki on käynnissä ja PCD on asetettu ionisäteen kulke- malle reitille. (IB-19530CP manual, luku 7.13.) Ionivirran määrään vaikuttaa käytettävä kiihdytysjännite, poikkileikkauslaitteen ionitykin kunto sekä käytettävän argonkaasun paine ja määrä. Ionivirta kasvaa kiihdytysjännitteen tai argonkaasunsyötön lisääntyessä. (Manni 2012, 30–31.)

#### 4 NÄYTTEEN HIILIPINNOITUS

Poikkileikkausnäyte voidaan pinnoittaa lisäämällä ohut sähköä johtava hiili- tai metallikerros näytteen pinnalle. Pinnoituksen tarkoituksena on lisätä näytteen sähkönjohtavuutta, vähentää varautumista sekä parantaa sekundaarielektronien saantoa. Yleisimpiä pinnoitemateriaaleja ovat kulta, hiili, alumiini, platina, kromi, volframi ja palladium. (Metal Coating.) Pinnoittamattoman, johtamattoman näytteen pinnalle voi muodostua negatiivinen tai positiivinen staattinen pintavaraus, joka vaikeuttaa SEM-kuvausta (Quorum Technologies Ltd). Pinnan varautuminen voi näkyä esimerkiksi epätasaisena kirkkautena, kirkkaina raitoina tai kuvan vääristyminä. Negatiivista varautumista tapahtuu, kun näytteestä emittoituvien elektronien määrä on pienempi kuin näytteen pinnalle saapuvien elektronien määrä. Pinnalle saapuvat elektronit absorboituvat näytteeseen ja pinnan potentiaalinen negatiivinen muutos näkyy etenkin sekundaarielektronidetektorilla ja liiallisena kirkkautena SEM-kuvassa. Positiivinen varaus syntyy, kun näytteestä emittoituu enemmän elektroneja kuin siihen osuvan elektronisäteen mukana saapuu. Positiivisen varauksen myötä sekundaarielektronien emissio vähenee ja tämä näkyy tummana tai tummina alueina SEM-kuvassa. Sähköä johtavien eli maadoitettujen näytteiden sähköiset nettovaraukset eivät muutu, koska näytteeseen kohdistuvat ylimääräiset elektronit kulkevat helposti maahan eli näytteestä lähtevien elektronien määrä on yhtä suuri kuin näytteeseen saapuvien elektronien määrä. (Overcome charge-up effects in Scanning Electron Microscopes (SEMs); Reduce Charging in SEM Using Low Voltage Imaging)

Näytteiden latautumiseen voidaan vaikuttaa esimerkiksi matalan tyhjiön, pinnoitteen, tai alhaisemman kiihdytysjännitteen avulla. Matalalla tyhjiöllä (eng. low vacuum mode) tarkoitetaan SEM:n näytekammion tarkoituksellista paineen nostamista ilman tai vesihöyryn avulla. (Reduce Charging in SEM Using Low Voltage Imaging.) Matalatyhjiötekniikkaa ei ole mahdollista käyttää kaikissa laitteissa ja sillä katsotaan olevan negatiivinen vaikutus SEM-kuvan resoluutioon. Näytekammioon ohjatut kaasumolekyylit voivat aiheuttaa elektronien sirontaa sekä huonontaa sekundaarielektronien saantoa. (Burnstock & Jones 2000, 207.) Alhaisempaa kiihdytysjännitettä käytettäessä elektronisäteen elektronit osuvat näytteen pintaan hitaammalla nopeudella, joka tarkoittaa vähäisempää vuorovaikutusta näytteen pinnan kanssa. Mitä alhaisempaa kiihdytysjännitettä käytetään, sitä heikommin elektronit voivat tunkeutua näytteen pintaan. Alhainen kiihdytysjännite aiheuttaa myös vähemmän sädeaurioita, jonka vuoksi se sopii johtamattomille ja sädeherkille näytteille. (Dusevich, Purk & Eick 2010, 48.) Alhainen kiihdytysjännite ei sovellu näytteiden EDS-analysointiin, koska kiihdytysjännitteen on oltava tarpeeksi

korkea alkuaineiden tunnusomaisten röntgensäteiden virittämiseen. EDS-analyysiin valitaan tyypillisesti kiihdytysjännite, joka on 1,5–2 kertaa suurempi kuin tutkittavien alkuaineiden röntgensäteiden energia. (Can I Trust My Quantitative EDS Data? 2020.)

Näytteen pinnoituksella voidaan vähentää ei-toivottua latautumista, mutta se voi vaikuttaa negatiivisesti EDS-analyysiin, jos pinnoitemateriaali näkyy ensisijaisena alkuaineena. Tästä johtuen pinnoitemateriaalin valinnassa tulee huomioida tutkittavan näytteen ominaisuudet sekä halutun lopputuloksen vaatimukset. Esimerkiksi kauan säilytettävien näytteiden pinnoitukseen ei voida käyttää hapettavia metalleja ja näytteen nanorakenteita tutkittaessa tulisi valita materiaali, jolla on pieni raekoko. (Quorum Technologies Ltd; Reduce Charging in SEM Using Low Voltage Imaging.) Kun SEM-kuvalta toivotaan korkeaa resoluutiota, pinnoitemateriaaliksi valikoituu useissa tapauksissa kulta sen korkean sähkönjohtokyvyn ja pienen raekoon takia. EDS-analyysin soveltuu taas paremmin hiili, koska se ei häiritse muiden alkuaineiden röntgenmittausta alhaisen atomilukunsa vuoksi. (Carbon Coating for EM and EDX Sample Preparation 2021.) Pinnoitteen tyypillinen paksuus vaihtelee 2–20 nanometrin välillä. (Höflinger 2013).

Näytteen pinnoitusta varten tarvitaan yleensä erillinen laite. Pinnoitus toteutetaan pääsääntöisesti haihdutusmenetelmällä tai sputterointimenetelmällä. Haihdutusmenetelmässä pinnoitemateriaali kuumentetaan korkeassa tyhjiössä höyrystyslämpötilaan, jolloin materiaalista haihtuvat atomit kerääntyvät käsiteltävän näytteen pinnalle. Sputterointimenetelmä perustuu pinnoitemateriaalin hiontaan kaasun positiivisten ionien avulla. (Echlin 2009, 262.) Tätä opinnäytetyötä koskeva hiilipinnoitus tapahtuu poikkileikkuslaitteen näytekammiassa laitteeseen liitettävän adapterin avulla. Poikkileikkuslaitteen näytepitimeen kiinnitetään adapteri, johon asetetaan hiilikiekko. Hiilikiekon etupuolelle kiinnitetään poikkileikattu näyte erilliseen näytepitimeen. Hiilipinta syntyy, kun ionitykin luoma laaja ja korkeaenerginen argonionisäde kohtaa hiilikiekon pinnan ja ns. hioo sitä niin että sen hiukkaset irtoavat ja luovat näytteen pinnalle erittäin ohuen hiilikerroksen. Muodostuneen pinnoitteen paksuutta voidaan säätää muuttamalla poikkileikkuslaitteen käyttämää kiihdytysjännitettä sekä prosessiin käytettävää aikaa. (Ion beam sputter coating with CROSS SECTION POLISHER™ 2021.) Työssä pinnoitemateriaalina käytetään hiiltä, sillä se soveltuu käytettäväksi EDS-analyysia vaativien näytteiden kanssa, koska sen röntgensäteet eivät ole ristiriidassa muiden alkuaineiden aiheuttamien röntgensäteiden kanssa (Carbon Coating for EM and EDX Sample Preparation 2021). Hiili on muihin pinnoitemateriaaleihin verrattuna halpaa, joten sen käyttö on kannattavaa, kun näytemäärä on suuri. Vuonna 2014 hiilen kilohinta on ollut 22,07 € kun taas kullan kilohinta on samana vuonna ollut 31 000 € (Gold Price in EUR per Kilogram for Last 10 Years; Carbon Element Facts.)

## 5 PYYHKÄISYELEKTRONIMIKROSKOPIA (SEM)

Pyyhkäisyelektronimikroskoopin eli SEM:n kehitystyö alkoi 1900-luvun alussa, kun havaittiin perinteisen valomikroskoopin rajoitukset orgaanisten solujen tarkkojen yksityiskohtien tutkimustyössä (Ul-Hamid 2018, 11). Valomikroskoopin käyttöä rajoitti sen hyödyntämä optinen valo, jonka avulla ei voitu nähdä valon aallonpituutta pienempiä yksityiskohtia. Ensimmäinen elektronimikroskoopin prototyyppi esiteltiin vuonna 1931 saksalaisen fyysikon ja tohtoriopiskelija Ernst Ruskan sekä sähkötekniikan insinööriin ja tohtori Max Knollin toimesta ja se pystyi luomaan 400-kertaisen suurennoksen. Jo vuonna 1933 Ruskan kehittämällä transmissiomikroskoopilla voitiin luoda 12 000-kertainen suurennos ja vuoteen 1938 mennessä laitetta oli kehitetty niin että voitiin siirtyä sen massatuotantoon. (Sack 2019.)

Nykyaikaisen valomikroskoopin kokonaissuurennos on noin 1000-kertainen ja sen erotuskyky on enintään 0,2  $\mu\text{m}$  (Valomikroskopia 2006). Tämä tarkoittaa sitä, että jos objektien välinen etäisyys on pienempi kuin 0,2  $\mu\text{m}$ , valomikroskooppi ei pysty enää erottelemaan niitä erillisinä kohteina, vaan objektit ikään kuin sulautuvat yhdeksi. Nykyaikaisen SEM:n kokonaissuurennos voi olla jopa 1 000 000-kertainen ja erotuskyky 0,1 nm. Esimerkiksi ihmissilmä ei kykene havaitsemaan kooltaan 200  $\mu\text{m}$  pienempiä objekteja eli ihmissilmän erotuskyky on 200  $\mu\text{m}$ . SEM-kuva syntyy, kun elektronytökin muodostama elektronisäde on vuorovaikutuksessa näytteen pinnan kanssa. Vuorovaikutuksen aikana syntyy erilaisia signaaleja, jotka voidaan havaita erilaisilla detektoreilla. Kuva voidaan nähdä tietokoneen näytöltä, kun laite kerää ja käsittelee signaaleja. (Ul-Hamid 2018, 2–3, 77.)

Pyyhkäisyelektronimikroskooppia käytetään erilaisten näytteiden mikrorakenteen ja kemiallisten ominaisuuksien tutkimiseen (Singh 2016, 141). SEM:a voidaan käyttää esimerkiksi erilaisissa tutkimustyöissä, metallurgiassa, eri tuotantoteollisuuksien aloilla, lääketieteessä, petrokemiassa, geotieteiden aloilla, nanoteknologiassa ja kaivosteollisuudessa. Muita sovelluksia ovat esimerkiksi mikrokemialliset analyysit, materiaalien tunnistaminen, erilaiset virheanalyysit, korroosiotiede, kivimineralogia, polymeeritiede ja puolijohdesuunnittelu. (Ul-Hamid 2018, 9.) Kolme yleisintä käyttötarkoitusta on näytteen morfologian, topografian tai koostumuksen tutkiminen. (Swapp 2017). Morfologian avulla tutkitaan näytteen pinnan muotoa, rakennetta sekä materiaalien jakautumista (Ahmed 2022.) Topografian avulla tutkitaan näytteen pinnan karheutta ja profiilia eli siinä esiintyviä korkeuseroja. (Ponz, Ladaga & Bonetto 2006, 170). SEM-kuva voi tarjota tietoa tutkittavan näytteen pinnan morfologiasta, sen kemiallisesta koostumuksesta ja näytteen muodostavien aineiden kiderakenteen sekä järjestäytymisen

näytteen sisällä. SEM:a hyödynnetään usein näytteen pinnan visuaaliseen tarkasteluun sekä kemiallisen koostumuksen analysointiin erilaisten alkuainekartoitusten sekä pisteanalyysien avulla. (Swapp 2017.)

SEM-analytiikkaa suositaan, koska sen avulla voidaan tutkia laajasti erilaisia näytteitä. SEM-kuvattavat näytteet tarvitsevat yleensä vain vähän tai ei ollenkaan esikäsitelyä. Näytteen tulee olla kooltaan tarpeeksi pieni, sähköä johtava, tyhjiöolosuhteita kestävä ja kuiva. (Ul-Hamid 2018, 309.) Näytteen kokoa rajoittaa SEM:n näytekammion sekä käytettävissä olevien näytepitimien koko. Näytekammion koko vaihtelee laitteen mukaan. (Swapp 2017.) Näytteen tulisi olla sähköä johtava, koska ei-johtavien näytteiden kuvauksen aikana voi ilmetä erilaisia haasteita johtuen varaussähköistymisen tai varautumisen ilmiöistä. Ilmiöt johtuvat elektronisäteen aiheuttamasta negatiivisen sähkövarauksen kertymästä näytteen pinnalle. Johtamattoman tai huonosti johtavan näytteen kohdalla kertyvä varaus voi aiheuttaa SEM-kuvaan vääristymiä tai kontrastin epätasaisuutta. Latauksen kertymisen estämiseksi näyte voidaan pinnoittaa ohuella sähköä johtavalla kalvolla, esimerkiksi hiilellä tai kullalla tai se voidaan yrittää kuvata käyttämällä alhaisempaa kiihdytysjännitettä tai alhaisemmalla vakuumitasolla. (COXEM Co. Ltd. 2022.)

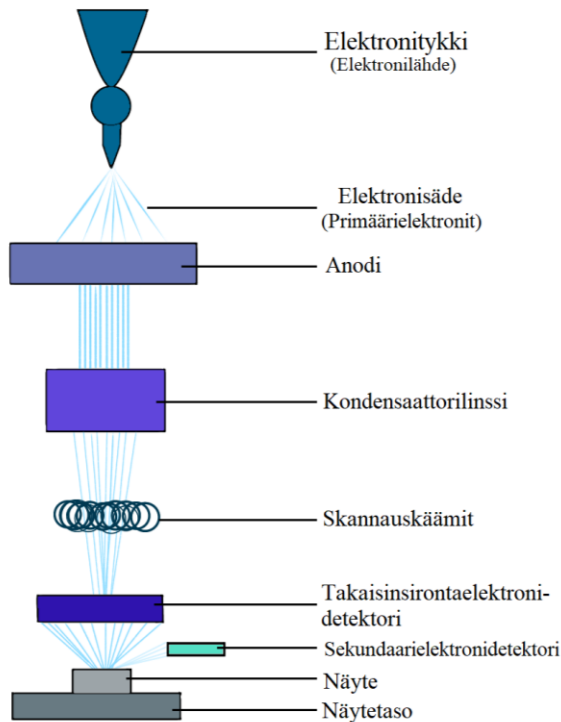
SEM:n näytekammio sekä elektronipylväs toimivat vakuumitilassa eli tyhjiössä, jonka vuoksi kuvattavan näytteen tulee kestää tyhjiöolosuhteita. Näytteessä olevat erilaiset irtonaiset osat voivat irrota tyhjiöolosuhteissa. Laitteessa vallitseva tyhjiö rajoittaa esimerkiksi käsittelemättömien biologisten näytteiden kuvaamista. Käsittelemättömien eli kuivaamattomien biologisten näytteiden sisältämä neste haihtuu ja herkäät materiaalit voivat kaasuuntua. Näytteestä näytekammioon päätyvä kaasua voi häiritä elektronisäteiden kulkua, mikä vaikuttaa negatiivisesti SEM-kuvan resoluutioon ja kontrastiin. Näin ollen kosteat näytteet tulisi esikäsitellä kuivaamalla tai jäädyttämällä. (ThermoFisher Scientific; XL30.)

## **5.1 SEM:n rakenne ja toimintaperiaate**

SEM:n pääkomponentteja ovat elektronipylväs, näytekammio ja ohjausjärjestelmä. SEM:n elektronipylväeseen on saatavilla erilaisia detektoreja, joita voidaan asentaa sen mukaan mitä SEM:lla halutaan tutkia. Tarvittavat detektorit ja käytetty elektronityyppi vaikuttavat jossain määrin SEM:n rakenteeseen sekä toimintaperiaatteeseen, mutta yleensä elektronipylväs sisältää elektronitykin, erilaisia sähkömagneettisia linssejä, detektoreita ja skannauskämit (KUVA 3). SEM:n kokonaisuuteen kuuluu myös va-

kuumipumppuja, vedenjäähdytin ja muuta elektroniikkaa, jota ilman mikroskooppi ei toimi. Elektronipylväs ja näytekammioiden pidetään aina tyhjiössä, jotta elektronit eivät törmäisi kaasumolekyyleihin, vaan saavuttaisivat näytteen pinnan (Ul-Hamid 2018, 15–4.)

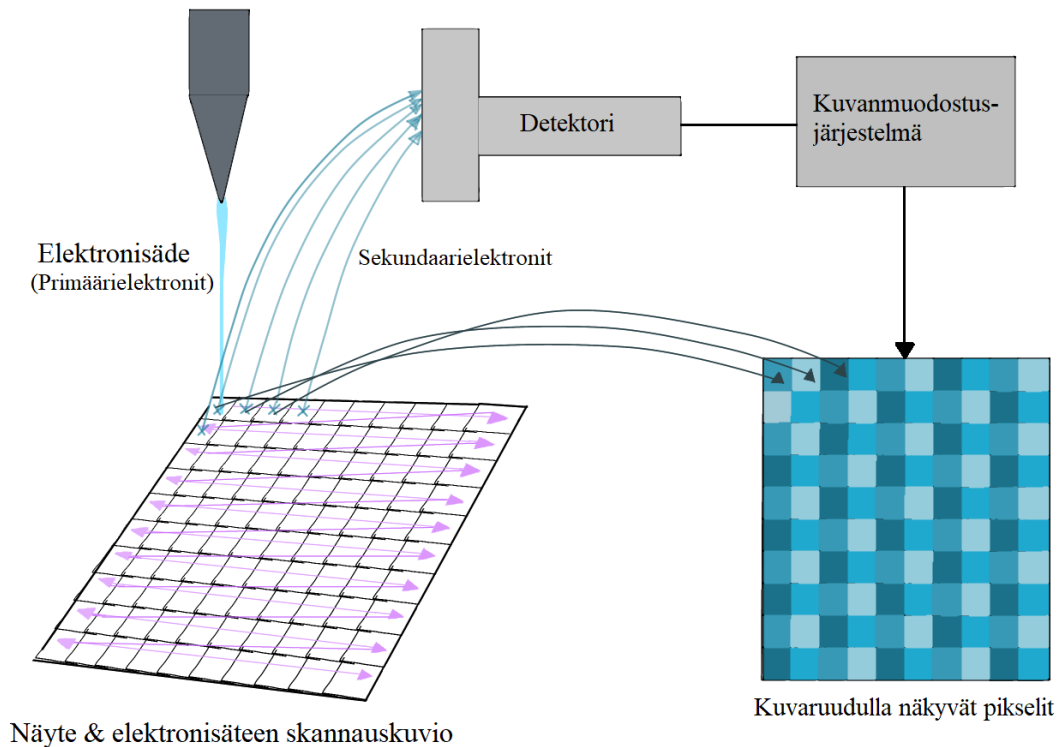
Pyyhkäisy-elektronimikroskoopi



KUVA 3. Yksinkertaistettu SEM:n rakennekuva (mukaiillen Lumen Learning)

Digitaalinen SEM-kuva muodostuu nähtäväksi tietokonejärjestelmän näytölle, kun elektronitykin luoma elektronisäde kulkee elektronipylvään läpi osuen näytekammiassa sijaitsevan näytteen pintaan (KUVA 4). SEM:n käyttäjä voi hallita ja säädellä elektronisäteen ominaisuuksia elektronipylväessä sijaitsevien erilaisten sähkömagneettisten linssien sekä skannauskäämien avulla käyttäen ohjausjärjestelmää. Osuessaan näytteen pintaan elektronisäteen primäärielektronit tunkeutuvat näytteeseen 0,1–5  $\mu\text{m}$  syvyyteen riippuen käytetystä kiihdytysjännitteestä ja tutkittavan näytteen ominaisuuksista. Elektronisäteen ja näytteen pinnan välinen kontakti tuottaa erilaisia signaaleja, joita voidaan havaita, mitata ja vahvistaa erilaisilla detektoreilla. Signaalin voimakkuus on verrannollinen tietystä pisteestä irronneiden elektronien määrään ja kuvaruudulla näkyvä kirkkaus on verrannollinen signaalin voimakkuuteen. Havaituille signaaleille talletetaan mitattu intensiteetti sekä sijaintitiedot x- ja y-akselilla. SEM:n tieto-

konejärjestelmän kuvaruudulla on jokaista sijaintipistettä vastaava piste, joihin kuvanmuodostus perustuu. Syntynyt kuva esittää siis elektronisignaalien intensiteettijakaumakarttaa. (Ul-Hamid 2018, 77–78.)



KUVA 4. SEM-kuvan muodostuminen (mukaillen Marturi 2013, 23)

### 5.1.1 Elektronipylväs

Korkean sylinterin muotoisen elektronipylvään yläosassa sijaitsee elektronitykki, joka toimii elektronilähteenä ja luo elektronisäteen. (Ul-Hamid 2018, 15). Nykyaikaisissa SEM:ssa käytetään lähinnä kolmea erilaista elektronitykkityyppiä; volframikatodeja, lantaaniheksaboridikatodeja ( $\text{LaB}_6$ ) ja kenttäemissiotykkejä, jotka jakautuvat karkeasti termisiin tai kenttäemissiotykkeihin (Semitracks). Elektronitykin tehtävänä on tuottaa primäärielektroneja, jotka kulkevat elektronipylväässä alaspäin kohti näytteen pintaa. Elektronisäde syntyy potentiaalieron vuoksi. Elektronipylväässä vallitsee tyhjiö, jotta elektronisäteen elektronit kulkisivat mahdollisimman suoraviivaisesti kohti näytteen pintaa. Jos elektronipylväässä on ylimääräisiä kaasumolekyylejä, primäärielektronit osuvat niihin ja vuorovaikutus näytepinnan kanssa heikentyy. (Ul-Hamid 2018, 17.)

Volframikatodykissä emitterinä käytetään volframilangasta valmistettua filamenttia, joka kiinnitetään lasista tai keraamisesta materiaalista valmistettuun alustaan. Emitteri on V:n muotoinen ja sen kärjen halkaisija on noin 100  $\mu\text{m}$ . Tässä elektronitykkityypissä filamentti toimii katodina, josta elektronit emittoituvat sitä kuumennettaessa jopa 2 500 °C:n lämpötilaan. Lämmityksen aikana kärjen elektronit vastaanottavat lämpöenergiaa ja emittoituvat sen pinnasta. Lantaaniheksaboriditykin emitteri muodostuu yhdestä  $\text{LaB}_6$ -kiteestä.  $\text{LaB}_6$ -filamentti toimii noin 2 125 °C:n lämpötilassa ja on noin 5–10 kertaa intensiivisempi kuin volframifilamentti. Kiteen muodon ansiosta se haihtuu tasaisesti käytön myötä.  $\text{LaB}_6$ -emitterin käyttöikä sekä hinta ovat noin kymmenen kertaa suurempia kuin volframikatodin ja se vaatii korkeamman alipaineen. (Ul-Hamid 2018, 23, 28–29.)

Kenttäemissiotykki muodostuu teräväkärkisestä, säteeltään 0,1–1  $\mu\text{m}$ :n volframilangasta valmistetusta katodista, joka on negatiivisessa potentiaalissa anodin suhteen. Kenttäemissiotykkejä suositaan, koska ne tuottavat pienen elektronisäteen, joka ei vaadi koon muuttamista elektronipylväässä ja näin ollen voidaan yksinkertaistaa SEM:n rakennetta ja suunnittelua. Kenttäemissiotykki soveltuu korkearesoluutioon kuvaamiseen ja pienemmän apertuurin käyttäminen kenttäemissiotykin kanssa parantaa syväterävyyttä. Ne ovat kuitenkin kalliita ja työlämpiä huoltaa kuin aiemmin mainitut elektronitykkityypit ja ne vaativat korkean tyhjiön. Kaksi useimmiten käytettyä emitterityyppiä ovat kylmäkenttäemitteri (eng. cold field emitter) ja Schottky-kenttäemitteri (eng. Schottky field emitter). Kylmäkenttäemitteri toimii pelkän sähkökentän avulla ilman ulkoista lämmitystä. Schottky-kenttäemitteri puolestaan on kenttäavusteinen terminen elektronitykki, joka hyödyntää Schottky-ilmiötä. Emitteriin kohdistetaan suuri poistojännite sekä lämpö, jolloin katodin käyttölämpötila on noin 1 500 °C. Emitteri on jatkuvasti aktiivinen, jonka ansiosta sillä on todella vakaa anturin virta. Vakaan anturin virran vuoksi Schottky-kenttäemissiotykkiä suositaan röntgenspektroskopiaa ja aallonpituusdispersiivistä röntgenspektroskopiaa hyödyntävissä analyysimenetelmissä eli EDS- ja WDS-analyyysien kaltaisissa soveluksissa, jotka vaativat korkeita ja tasaisia anturivirtoja. (Ul-Hamid 2018, 30–36.)

Tässä työssä käsitellään SEM:a, joka sisältää JEOL:n patentoiman In-Lens Schottky kenttäemissiotykin. Kenttäemissiotykki eli FEG muodostaa erittäin kapean ja tarkan elektronisäteen sähkökentän avulla. Tykki sisältää korkeaenergisii elektroneja emittoivan volframifilamenttiemitterin, jonka kymmenen nanometrin kokoisesta kärjestä elektronisäde siirtyy kohti elektronipylvään alaosaan. (Erdman, Kikuchi, Laudate & Robertson 2009, 28.) Schottky-ilmiötä hyödyntävissä In-Lens Schottky kenttäemissiotykeissä korkeaenergisii elektroneja vapautuu potentiaaliesteen aleneman vuoksi, kun voimakas sähkökenttä kohdistuu kuumalle, noin 1500 °C metallipinnalle. Metallipinnan korkea lämpötila vähentää jäännöskaasumolekyylien adsorptiota eli kiinnittymistä emitterin pinnalla, jolloin anturin virta



(eng. probe current) pysyy vakaana. Schottky FEG:in katodina toimii yksittäinen zirkoniumoksidilla päällystetty volframikide. Tykin synnyttämä elektronisäde on kirkas ja tästä syystä se soveltuu hyvin korkearesoluutioisten kuvien ottamiseen. Tykki mahdollistaa korkean anturivirran käytön, jolloin se soveltuu korkean suorituskyvyn analyyseihin, kuten EDS- ja WDS-analyyseihin. (Schottky-emission electron gun, SE electron gun.)

Elektronitykin alapuolella sijaitsee anodi eli positiivinen metallilevy, jonka tehtävä on auttaa elektronisäteen muodostamisessa. Kenttäemissiotykin alapuolella on kaksi anodia, joista ensimmäisessä on poistojännite, joka saa elektronit irtoamaan elektronilähteestä. Toiseen anodiin kohdistuu kiihdytysjännite, joka määrittää nopeuden, jolla elektronit liikkuvat alaspäin kolonnissa. Molemmat anodit osallistuvat elektronisäteen kokoamiseen ja suuntaamiseen. (The University of Iowa.) Termisissä elektronitykeissä primäärielektronit kulkevat katodilta kohti anodia niiden välisen kiihdytysjännitteen vuoksi (Kogure 2013, 280).

Elektronipylväässä käytetään tyypillisesti kahden tyyppisiä elektromagneettisia linssejä; kondensaattori- ja objektiivilinssejä, jotka koostuvat metallisten napojen sisällä olevista lankakeloista. Molempia linssejä käytetään elektronisäteen ohjaamiseen ja säätämiseen. Elektronisäteen ohjaaminen tapahtuu säätämällä linsseihin kohdistettua virtaa, joka luo magneettikentän ja näin ollen mahdollistaa magneettikentälle herkkien elektronien kontrolloinnin. Anodin alapuolella sijaitsee kondensaattorilinssi tai -linssit, jonka päätehtävänä on säätää muodostuneen elektronisäteen kokoa aukon koolla sekä määrittää näytteeseen osuvien elektronien lukumäärän. Elektronisäteen koko on suoraan verrannollinen kuvan resoluutioon eli yksityiskohtien määrään. (Nanakoudis 2019c; University of Nebraska-Lincoln.) Kondensaattorilinssejä ohjataan säätimellä, joka on nimetty laitteesta riippuen pistekoon, säteen virran tai anturin halkaisijan säätimeksi. Kun linssiin kohdistetaan suuri virta, kondensaattorilinssi levittää primäärielektronit niin että apertuuri estää suurta osaa niistä kulkeutumasta seuraavalle linssille. Tällöin anturin virta ja koko (eng. probe size & current) pienenee. Suuri virta soveltuu esimerkiksi pienelle polttovälille tai kun elektronit fokuoituvat lähelle linssiä, koska tarkennus on voimakasta. Virran pienentäminen heikentää tarkennusta ja päästää suuren määrän primäärielektroneja seuraavalle linssille, jolloin anturin virta ja pistekoko kasvaa. Alhainen virta soveltuu pitkälle polttovälille tai linssistä pois päin fokuoituneille elektroneille. (Ul-Hamid 2018, 39.)

Apertuureilla tai aukoilla tarkoitetaan elektronipylvään sisällä sijaitsevaa ohueen suorakaiteen muotoiseen palaan tarkoin mitoitettuja ja porattuja reikiä, joiden läpi elektronisäde kulkee. Aukkojen koko vaihtelee 10–500  $\mu\text{m}$ :n välillä ja käyttäjä voi vaihtaa aukon kokoa tarpeen mukaan. Aukon tehtävä on

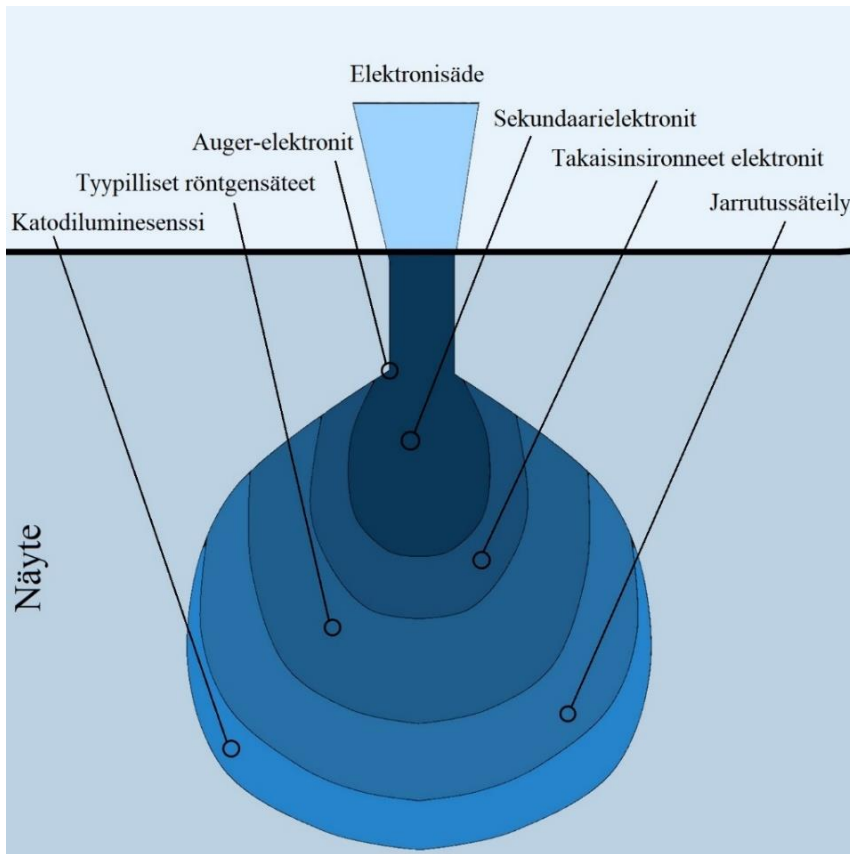
säätää lävitseen kulkevien elektronien määrää sekä konvergenssikulmaa. Aukko estää elektronisäteen akselin ulkopuolisia elektroneja kulkeutumasta näytteen pintaan, jolloin erilaiset poikkeamat vähenevät ja kuvan resoluutio paranee. Aukon koko vaikuttaa anturin kokoon (eng. probe size) ja anturin virtaan (eng. probe current). Pieni aukko pienentää anturin virtaa, jolloin kuvan resoluutio paranee, mutta signaalin voimakkuus heikkenee. Suurta virtaa vaativiin sovelluksiin esimerkiksi alkuaineanalyysiin suositellaan käytettäväksi suurta aukkoa. (Ul-Hamid 2018, 41.)

Kondensaattorilinssin alapuolelle sijoittuu sähkömagneettiset skannauskäämit. Skannauskäämit on liitetty skannausgeneraattoriin, jonka tehtävänä on muodostaa haluttuun kohtaan rasteri eli alue, josta harmaasävyinen pikseleistä muodostuva kuva syntyy. Skannauskäämeillä ohjataan elektronisäteen tulokulmaa sekä kulkua x- ja y-akselilla niin, että säde ns. pyyhkii eli skannaa näytteen pintaa. Näytteen pintaa skannataan tai pyyhitään elektronisäteellä halutulta alueelta ensin x-akselilla vasemmalta oikealle, jonka jälkeen säde palaa lähtöpisteeseen ja siirtyy pisteen verran alaspäin y-akselilla. Kuvio toistuu, kunnes halutun alueen kuva on valmis. Kuvan muodostumiseen tarvittava aika riippuu kuvan sisältämien pikselien määrästä sekä elektronisäteen viipymääjasta kussakin pisteessä. Ensimmäinen käämi muuttaa elektronisäteen reittiä optisella akselilla, kun taas seuraava käämi palauttaa säteen akselilleen rasterin kääntöpisteessä. Koska kuvan suurennos riippuu rasterin sekä näytön koosta, skannauskäämeillä vaikutetaan myös suurennokseen. Näytön koko pysyy usein muuttumattomana, joten suurennosta muutetaan lisäämällä tai lyhentämällä skannauksen pituutta. Skannauskäämien virta muuttuu, kun käyttäjä muuttaa suurennosta ohjausjärjestelmän tai -paneelin. (Ul-Hamid 2018, 52–54, 367.)

Elektronipylvään viimeinen ja lähinnä näytettä sijaitseva objektiivilinssi fokusoi elektronisäteen pienelle alalle näytteen pinnalle kohtaan, jota halutaan tutkia. Objektiivin aukko vaikuttaa esimerkiksi kuvan syväterävyyteen. Objektiivin aukon ollessa pieni, on mahdollista saavuttaa suurempi syväterävyys. SEM:n käyttäjä säätää objektiivilinssiä manuaalisesti tarkennussäätimien avulla. Tyypillisesti SEM:n objektiivilinssinä käytetään joko neulanreikä-, immersio- tai snorkkelilinssiä. Neulanreikälinssi on halkaisijaltaan pieni objektiivi, jota käytetään usein melko pienillä suurennoksilla. Neulanreikälinssin napakappaleet ovat toisiinsa nähden epäsymmetriset niin että ylänapakappaleen sisäläpimitta on suurempi kuin alanapakappaleen. Epäsymmetria vähentää magneettikentän vaikutusta näytteeseen. Neulanreikälinssin avulla voidaan kuvata suuriakin näytteitä käyttäen suurta työskentelyetäisyyttä. Neulanreikälinssin ja näytteen välinen etäisyys sekä linssin polttoväli ovat suuria, joka voi aiheuttaa vääristymiä kuvassa tai heikentää sen resoluutiota. Immersiolinssi eli upotusobjektiivi on hienojen yksityiskohtien ja nanomateriaalien kuvaamisessa suosittu objektiivilinssi. Immersiolinssiä käytetään tuomalla näyte objektiivin syvennykseen, jolloin magneettikenttä peittää näytteen. Immersiolinssillä on pieni

polttoväli sekä työskentelyetäisyys. Nämä ominaisuudet vähentävät vääristymiä ja lisäävät kuvan resoluutiota. Syntyneiden signaalien havainnointi on kuitenkin vaikeampaa kuin muilla objektiivilinsseillä. Snorkkelilinssiä käytettäessä tutkittava näyte asettuu objektiivin alapuolelle niin että objektiivin magneettikenttä ylittää näytteen pinnalle. Snorkkelilinssissä yhdistyy neulanreikä- ja immersiolinssityyppien hyvät ominaisuudet. Snorkkelilinssin avulla voidaan tutkia suuria näytteitä ilman, että kuvan resoluutio kärsii. Elektronisäteen reitti kulkee snorkkelilinssin aukon kautta, joka rajoittaa näytteen pintaan osuvan elektronisäteen halkaisijaa. Säteen rajoittaminen vähentää vääristymiä sekä tehostaa näytteeseen kulkevan virran hallintaa. (Ul-Hamid 2018, 41–45.)

Lähellä näytepidintä sijaitsevat detektorit. Detektoriksi kutsutaan laitetta, joka havaitsee näytteestä syntyvät signaalit ja muuttaa ne sähkövirraksi. Detektoreja voidaan asentaa elektronipylvääseen riippuen halutuista ominaisuuksista ja siitä, mitä laitteelta vaaditaan. Erilaiset detektorit havaitsevat erilaisia signaaleja (KUVA 5). Yleisimmin käytetään detektoreja, jotka havaitsevat sekundaarielektroneja, takaisinsironneita elektroneja sekä alkuaineille ominaisia röntgensäteitä. Signaalit syntyvät, kun ionitykin luoman säteen elektronit tunkeutuvat tutkittavan näytteen pintaan ja ovat vuorovaikutuksessa näytteen atomien kanssa. Detektorit muuttavat havaitut signaalit sähkövirraksi, joka mitataan tietokonejärjestelmällä ja muutetaan kuvaksi tai röntgenspektriiksi tietokoneen näytölle. Detektorien kyky havaita vain tiettyjä elektroneja perustuu suureen energiaeroon eri elektronien välillä. (Ul-Hamid 2018, 4, 59, 66.)



KUVA 5. Elektronisäteen ja näytteen välisestä vuorovaikutuksesta syntyvät signaalit (mukaillen Ezzahmouly, Elmoutaouakkil, Ed-Dhahraouy, Hamza, Elouahli, Mazurier, ElAlbani & Hatim 2019, 3)

Detektorit voivat olla ns. kiinteitä, jolloin ne ovat kokoaikaisesti näytekammiassa, irrotettavia, jotka asennetaan tarpeen mukaan tai sisään vedettäviä, jotka voidaan aktivoida käyttöön SEM:n hallintajärjestelmän avulla (Ul-Hamid 2018, 59). Yleisimmin käytetyt detektorit ovat Everhart-Thornley detektori, sekundaarielektronidetektori, takaisinsirontaelektronidetektori ja energiaa hajottava detektori (Nanakoudis 2019b; components in a SEM). Monissa tapauksissa yksi detektori pystyy havaitsemaan useampia elektroneja. LED- ja UED-detektorit havaitsevat sekundaarielektroneja sekä takaisinsironeita elektroneja, mutta niillä on eri sijainti elektronipylväässä. (University of York.)

Sekundaarielektronit havaitaan sekundaarielektronidetektorilla eli SED:lla, ET-detektorilla, LED:lla tai UED:lla. Sekundaarielektronit ovat peräisin näytteen pinnalta tai hyvin lähellä pintaa olevilta alueilta. Sekundaarielektronit ovat näytteen pinnasta kimmottomasti sironneita elektroneja ja ne ovat energialtaan pienempiä kuin takaisinsironneet elektronit. Sekundaarielektroneita hyödynnetään erityisesti näytteen pinnan topografian eli pinnan muotojen tutkimiseen. (Nanakoudis 2019b; Ul-Hamid 2018, 59.)

Takaisinsironneet elektronit havaitaan takaisinsirontaelektronidetektorilla eli BED:lla, alemmalla elektronidetektorilla eli LED:lla, ylemmällä elektronidetektorilla eli UED:lla tai sisään vedettävällä Robinson-detektorilla eli BED-C:lla (University of York). Takaisinsironneet elektronit ovat korkeaenergiisiä ja elastisesti sironneita elektroneja näytepinnan alla olevista atomeista. (Components in a SEM.) Takaisinsironneiden elektronien avulla voidaan selvittää näytteen atomilukujen eroja, koska niiden saanto riippuu alkuaineen painosta. Tyypillisesti raskaammat alkuaineet voivat kääntää ytimensä avulla kohti saapuvan elektronin suuntaa, jolloin se siroaa takaisinpäin. Mitä raskaampi alkuaine on kyseessä, sitä suurempi takaisinsironneiden elektronien saanto on ja sitä kirkkaampi alue SEM-kuvaan syntyy. (Nanakoudis 2019a; Luyk 2019.)

Röntgensignaaleja mitataan yleisimmin energiaeroja mittaavalla röntgenspektrometrillä eli EDS-detektorilla. Röntgensignaali muodostuu alkuaineelle tyypillisestä röntgensäteilystä sekä taustasäteilystä. EDS-detektori havaitsee kvantit, mittaa niiden energia- ja intensiteettijakaumaa ja muuttaa röntgensignaalit energiaspektriiksi (Ul-Hamid 2018, 265.) Röntgenkvantti muodostuu, kun elektroni siirtyy korkeammasta energiatilasta matalampaan energiatilaan. Siirtymä aiheuttaa energiaeron, joka vapautuu röntgensäteilyn muodossa. (Nanakoudis 2019a.) Useimmiten EDS-detektorit sisältävät pii-litiumkristalleja, jotka absorboivat röntgensäteistä peräisin olevaa energiaa. Tämä saa aikana kiteistä vapautuu sähköä johtavia elektroneja, jotka aiheuttavat poikkeamia sähkövarauksessa. Yksittäisten röntgensäteiden energia muunnetaan sähköjännitteeksi ja sähköpulsseiksi. (Goodge 2017.) Syntyneet sähköpulsstit lasketaan ja pulssia vastaava röntgenfotonienergia voidaan selvittää. Röntgenfotonienergia vastaa tietyille alkuaineelle ominaista  $K\alpha$ -säteilyä, joka emittoituu elektronin siirtyessä elektronikuorelta L elektronikuorelle K. Elektronin siirtymää vastaava energia-arvo on vakio, jolloin sitä vastaava pulssi voidaan tunnistaa tietyksi alkuaineeksi. Mitä useammin tietty pulssin arvo havaitaan, sitä suurempi alkuainepitoisuus tutkittavassa näytteessä on. Jokaisella alkuaineella on ainutlaatuiset tunnusomaiset röntgenenergiat, jotka eroavat muista alkuaineista, ne voidaan tunnistaa mittaamalla pulssin korkeuden suuruus. EDS-analyysin aikana signaalin suuruus vastaa kyseisestä erillisestä paikasta lähetettyjen tunnusomaisten röntgensäteiden määrää ja osoittaa kemiallisen alkuaineen pitoisuuden kyseisessä paikassa. (Ul-Hamid 2018, 78, 271–272.)

### 5.1.2 Näytekammio

Näytekammio on ilmalukolla ja erilaisilla instrumenteilla varustettu tila, joka sijaitsee elektronipylvään alapuolella. Näytekammion instrumentteja ovat esimerkiksi näytetaso ja siihen kiinnitettävä näytepidin, erilaiset detektorit sekä kamerat. Näytekammion koko riippuu käytettävästä laitteesta ja se määräytyy näytekammion, näytekammion oven ja näytetason mittojen mukaan. Näytetaso on 15–75 astetta kallistuva, 360 astetta pyörivä ja x-, y- ja z-suunnassa liikkuva näytekammion osa, johon näytepidin voidaan asettaa. Näytetason liikutettavuus on tärkeä ominaisuus, jonka avulla näytepidintä voidaan siirtää, laskea ja nostaa tarpeen mukaan. Näytteen pinnasta voidaan saada parempi elektronisignaali saanto kallistamalla näytepidintä kohti detektoria. Näytepitimen kiertäminen mahdollistaa näytteen tarkastelun toisesta näkökulmasta, joka voi tarjota siitä tärkeää tietoa. Erikoisnäytetasojen avulla voidaan käsitellä näytteitä, jotka vaativat erityistä vakautta, kuumia tai kylmiä lämpötiloja tai joita tutkitaan kuormituksen, kuten puristuksen tai taivutuksen alaisina. Näytetasoon kiinnitettäviä näytepitimiä on saatavilla eri kokoisina, muotoisina ja tyyppisinä. Näytepidin voidaan valita tutkittavan näytteen ominaisuuksien ja määrän mukaan. Suuren näytemäärän käsittelyyn voidaan käyttää monipaikkaista näytepidintä, johon saadaan kiinnitettyä useita näytteitä samanaikaisesti, isojen näytteiden kanssa voidaan käyttää suurta, kuppimaista pidintä ja yksittäiset näytteet voidaan kiinnittää yksipaikkaiseen näytepitimeen. (Ul-Hamid 2018, 56–58.)

Näytekammiossa vallitsee elektronipylvästä alhaisempi tyhjiö. Tyhjiön avulla näytekammioista ja elektronipylvästä halutaan poistaa ylimääräiset kaasumolekyylit, jotta elektronisäteen elektronit eivät törmäisi niihin, vaan pääsisivät kulkemaan mahdollisimman suoraviivaisesti pylvään läpi kohti näytteen pintaa. Tyhjiön toinen tärkeä tehtävä on estää elektronitykin hapettumisvaurioiden syntymistä. Tyhjiöitä ylläpidetään ja säädetään tyhjiöjärjestelmällä, joka koostuu erilaisista vakuumpumpuista, venttiileistä, ilmalukoista ja alipainemittareista. Näytekammion noin  $10^{-1}$  Pa:n alkutyhjiö muodostetaan mekaanisella pumpulla, joka pumppaa kammiossa olevaa ilmaa ulos poistoaukon kautta. Lopullisen  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Pa:n suurtyhjiön muodostamiseen käytetään öljydiffuusiopumppua tai turbomolekyylipumppua eli TMP:a. Öljydiffuusiopumppu on rakenteeltaan yksinkertainen, mutta se voi aiheuttaa näytekammioon kontaminaatioita öljyhöyryn vuoksi. TMP on rakenteeltaan monimutkaisempi ja se luo puhtaamman tyhjiön kuin öljydiffuusiopumppu. Pumpun sisällä olevat lavat pyörivät noin 20 000 kierrosta minuutissa ja liikuttavat laitteeseen virtaavia kaasumolekyylejä. Erittäin korkeita tyhjiöitä varten voidaan käyttää yhtä tai useampaa ioninsieppauspumppua. SEM:n tyhjiöjärjestelmä on automatisoitu ja se sisältää suoja mekanismeja esimerkiksi sähkökatkoja varten. (Ul-Hamid 2018, 72–73.)

### 5.1.3 Ohjausjärjestelmä

Nykyaikaisia elektronimikroskooppeja hallitaan pitkälti tietokoneilla, joihin on asennettu mikroskooppivalmistajan luoma ohjelmistojärjestelmä. Ohjelmistolla voidaan esimerkiksi säätää elektronitykin, elektronisäteen ja näytekammion tilaa sekä näytepitimen liikkeitä, hallita käytettäviä detektoreja, säätää haluttuja kuvausasetuksia kuten suurennosta ja tarkennusta, seurata SEM:n käyttämiä asetuksia ja kuvaruutua sekä tallentaa tietoja ja kuvia. Tietokoneen ohjausjärjestelmän lisäksi tiettyjä toimintoja voidaan ohjata myös erillisen ohjauspaneelin kautta. Tiettyjä toimintoja kuten alkuaineanalyysijä voidaan ohjata erillisen, siihen tarkoitetun tietokoneohjelman kautta. SEM:n toiminnan kannalta kriittisiä prosesseja, kuten elektronipylvään linssien kohdistukseen liittyvät asetukset ja säätötila voidaan rajata peruskäyttäjiltä pois erilaisten käyttäjätilien ja niille luotujen rajoitusten avulla. (Ul-Hamid 2018, 71–72).

## 5.2 SEM-kuvaus

SEM-kuva tarkoittaa pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otettua, elektronisäteen avulla muodostettua korkearesoluutioista harmaasävyistä kuvaa. SEM-kuvan ottaminen tapahtuu käyttäjän toimesta. Käyttäjä operoi laitteen parametrejä ja asetuksia ohjausjärjestelmän avulla. Parametrien muutoksilla voidaan vaikuttaa kuvan resoluutioon, terävyyteen sekä kirkkaus- ja kontrastiominaisuuksiin. Syntyvän kuvan resoluutioon vaikutetaan muuttamalla elektronisäteen ominaisuuksia kuten anturin kokoa (eng. probe size), säteen virtaa (eng. beam current), säteen lähestymiskulmaa (eng. convergence angle) ja kiihdytysjännitettä (eng. accelerating voltage). Tärkeimpiä SEM-kuvan laatuun vaikuttavia tekijöitä ovat mm. kiihdytysjännite, anturin virta ja säteen pistekoko (eng. probe current & spot size), työskentelyetäisyys (working distance), objektiivien aukon koko sekä näytepitimen tila (eng. specimen tilt). (Ul-Hamid 2018, 5, 129, 134, 146.)

Kuvan laatua voidaan kuvailla erilaisilla termeillä. Resoluutiolla tarkoitetaan yksityiskohtien määrää kuvassa. Laitteen kyky tallettaa yksityiskohtia riippuu kuvan sisältämien pikselien määrästä. Mitä enemmän kuvassa on pikseleitä, sitä hienompia yksityiskohtia siitä voidaan erottaa. Spatiaalinen resoluutio kuvaa laitteen kykyä erottaa kaksi vierekkäistä objektiota toisistaan ja sitä käytetään usein myös kuvaamaan kuvan laatua. (Zhang & Gourley 2009; Ul-Hamid 2018, 131.) Kuvan terävyydellä kuva-

taan sen yksityiskohtien selkeyttä. Jos kuvalla on alhainen terävyys, sen yksityiskohdat näyttävät sumeilta. (De & Masilamani 2013, 150.) Syväterävyys tarkoittaa laitteen kykyä tarkentaa objektin eri syvyyksiin samanaikaisesti niin että linssistä nähden eri etäisyyksillä olevat alueet pysyvät tarkkoina (Ul-Hamid 2018, 141). Astigmatismi on eräänlainen taittovirhe, jota voi ilmetä SEM-kuvissa esimerkiksi aukon (eng. aperture) kontaminaatioiden, linssien virheiden tai käämien epäsymmetrisyyden vuoksi. Astigmatismi johtuu edellä mainittujen tekijöiden aiheuttamasta poikkeamasta elektronipylvään sähkömagneettikentässä ja sitä korjataan stigmaattoreilla. Astigmatismissa kahden toisiinsa nähden kohtisuoran tason linjat ovat eri polttopisteissä eli pisteessä, jonka kautta linssin läpi liikkuvat säteet kulkevat. Tämä näkyy kuvan muotojen vääristyminä ja venyminä vaaka- ja/tai pystysuunnassa. (Ul-Hamid 2018, 48.)

Kuvan muodostamiseen käytettävä aika eli skannausnopeus vaikuttaa kuvan kohinaan sekä terävyyteen. Skannausnopeutta ohjataan SEM:n ohjausjärjestelmän tai -paneelin avulla valitsemalla nopea, erittäin nopea, hidas tai erittäin hidas nopeus. Elektronisäde liikkuu valitulla alueella pisteestä pisteeseen tietyn kaavan mukaisesti. Skannausnopeudella tarkoitetaan sitä aikaa, jonka elektronisäde viipyy pisteessä. Hitaalla skannausnopeudella muodostetut kuvat ovat selkeitä ja vähemmän sumuisia, mutta mikäli näyte on altis liukumalle se voi näkyä kuvassa näytteen muodon ja koon vääristymänä. Nopealla skannausnopeudella kuva muodostuu nopeasti, mutta se on usein sumuinen ja epäselvä. (Ul-Hamid 2018, 53.)

### 5.2.1 Kiihdytysjännite

Kiihdytysjännite (eng. accelerating voltage) kuvaa sitä potentiaaliero, joka syntyy jännitteen avulla elektronitykin ja anodin välille. Kiihdytysjännite ilmoitetaan yleensä kilovolteina tai kiloelektronivolteina. Kiihdytysjännitteellä voidaan säätää sitä voimaa, jolla elektronitykistä lähtevät primäärielektronit kulkevat elektronipylvään läpi ja lopulta osuvat näytteen pintaan. Kun kiihdytysjännitettä säädetään, elektronitykkiin kohdistuva jännite muuttuu. Kiihdytysjännitteen arvo vaikuttaa kuvan resoluutioon, kirkkauteen, väriaberraatioon eli värien taittovirheeseen, reunaefektiin, varauksen muodostumiseen, säteen aiheuttamaan kontaminaatioon, elektronisaantoon sekä röntgensignaalien voimakkuuteen. (Ul-Hamid 2018, 17, 146.) Kiihdytysjännitteen suuruus kuvaa elektronisäteen vuorovaikutusta näytteen pinnan kanssa. Mitä korkeampi kiihdytysjännite on, sitä syvemmälle näytteeseen elektronisäteen elektronit voivat tunkeutua. (Pretorius 2010, 225.) Tästä syystä yleisenä ohjeena voidaan pitää, että al-



haisen kiihdytysjännitteen avulla saadaan enemmän tietoa näytteen pinnasta, kun taas korkea kiihdytysjännite helpottaa pinnan alla olevien kerrosten sekä näytteen ytimen tutkimista (SEM electron beams).

Kiihdytysjännite vaikuttaa anturin halkaisijaan (eng. probe diameter). Korkea kiihdytysjännite aiheuttaa pienemmän anturin halkaisijan, jolloin saavutetaan suurempi spatiaalinen resoluutio ja kirkkaamman kuvan. Korkeaa kiihdytysjännitettä käytetään lähinnä EDS-analyysissä raskaiden alkuaineiden kohdalla, mutta tavalliseen SEM-kuvaamiseen se soveltuu vain harvoin. Korkean kiihdytysjännitteen avulla elektronisäteen primäärielektronit tunkeutuvat syvemmälle näytteen pintaan, joka vaikuttaa sekundaarielektronien ja takaisinsironneiden elektronien saannon suhteeseen. Takaisinsironneiden elektronien saanto kasvaa, joka vaikuttaa kuvan kontrastiin sekä häivyttää näytteen pinnan mikrokokoluokan rakenteita näkyvistä. Korkea kiihdytysjännite myös lisää sähköisen varauksen kertymistä, näytteen sädekontaminaatiota ja -vaurioita sekä lisää reunaefektiä. Reunaefekti näkyy näytteen reunojen tai kourumien kirkastumisena. Alhaista kiihdytysjännitettä käytettäessä elektronisäteen ja näytepinnan välinen vuorovaikutus rajoittuu hyvin lähelle näytteen pintaa, jolloin saadaan tarkkoja kuvia pinnan yksityiskohdista. Elektronit eivät pääse tunkeutumaan syvälle näytteeseen, joka vähentää elektronisäteestä johtuvaa kontaminaatiota sekä vaurioita. Alhaista kiihdytysjännitettä käytetään usein hauraiden tai pehmeiden näytteiden, kuten polymeerien tai erilaisten biologisten näytteiden esimerkiksi solujen tutkimiseen. Useimmissa SEM:ssa kiihdytysjännitettä voidaan käyttää 2–30 kilovoltin alueella. (Edge effect; Ul-Hamid 2018, 17, 146–147.)

### 5.2.2 Anturin virta ja säteen pistekoko

Anturin virta (eng. probe current) kuvaa näytteeseen kohdistuvaa elektronisädettä. Anturin virta määrittelee säteilevien toissijaisten sekä takaisinsironneiden elektronien määrän. Anturin virran määrän määrittää anturin koko (eng. probe size). Anturin kokoon taas vaikuttaa aukkojen määrä ja koko sekä kondensaattorilinssin virta. Sopiva anturin virta on näytekohtainen ja se tulee määrittää kokeilemalla. Anturin virta vaikuttaa syntyvän kuvan resoluutioon ja kirkkauteen. Kun kuvanmuodostukseen käytetään sekundaarielektroneja, suuri anturin virta lisää kirkkautta ja laskee resoluutiota, kun taas alhainen anturin virta lisää kuvien resoluutiota, mutta vähentää kirkkautta. (Lim & Lee 2008, 1200.)

Pistekoko (eng. spot size) eli anturin halkaisija kuvaa näytteeseen osuvan säteen halkaisijaa. Pistekoko määräytyy kiihdytysjännitteen, työskentelyetäisyyden ja objektiivien aukkojen koon mukaan. Korkea

kiihdytysjännite pienentää pistekokoa, suuri työskentelyetäisyys kasvattaa pistekokoa, pieni aukko pienentää pistekokoa ja suuri aukko kasvattaa pistekokoa. Pistekoko vaikuttaa olennaisesti SEM-kuvan resoluutioon. Pistekoko vaikuttaa siihen, miten tarkasti pienet yksityiskohdat voidaan erottaa ja tallentaa kuviin, joten pistekoon tulisi olla mahdollisimman pieni. Pistekoon pienentäminen alentaa myös säteen virtaa, joka laskee signaali-kohinasuhdetta ja kontrastiresoluutiota. Suuri pistekoko kasvattaa myös sädevirtaa, joka voi lisätä vaurioita etenkin hauraisiin tai pehmeisiin näytteisiin. (Spot size in scanning electron microscopy (SEM): why it matters!.)

### 5.2.3 Työskentelyetäisyys

Työskentelyetäisyydellä (eng. working distance) tarkoitetaan elektronipylvään viimeisen linssin ja tarkennetun näytteen välistä etäisyyttä millimetreinä. Käyttäjä voi muuttaa työskentelyetäisyyttä ohjausjärjestelmän avulla liikuttamalla näytetasoa z-akselilla ylös- tai alaspäin. Kun näyte sijaitsee lähellä objektiivin linssiä eli kun työskentelyetäisyys on pieni, kuvan resoluutio on suuri, mutta syväterävyys huononee sekä näkökenttä pienenee. Pieni työskentelyetäisyys mahdollistaa suurten suurennosten kuvaamisen, kun taas suurella työskentelyetäisyydellä saadaan kuva kauempaa näytteen pinnasta. Kuvan resoluutio pienellä työskentelyetäisyydellä paranee, kun pistekokoa pienennetään. Kun näytepidin sijaitsee kaukana objektiivilinssistä eli kun työskentelyetäisyys on suuri, syväterävyys paranee ja näkökenttä kasvaa. Suurella työskentelyetäisyydellä näytettä ei voida tutkia kovin suurilla suurennoksilla ja kuvan resoluutio jää yleensä huonommaksi kuin pientä työskentelyetäisyyttä käytettäessä. Suurella työskentelyetäisyydellä elektronien synnyttämien signaalien voimakkuus vähenee, joka voi aiheuttaa SEM-kuvaan kohinaa tai rakeisuutta. (Ul-Hamid 2018, 151, 171.)

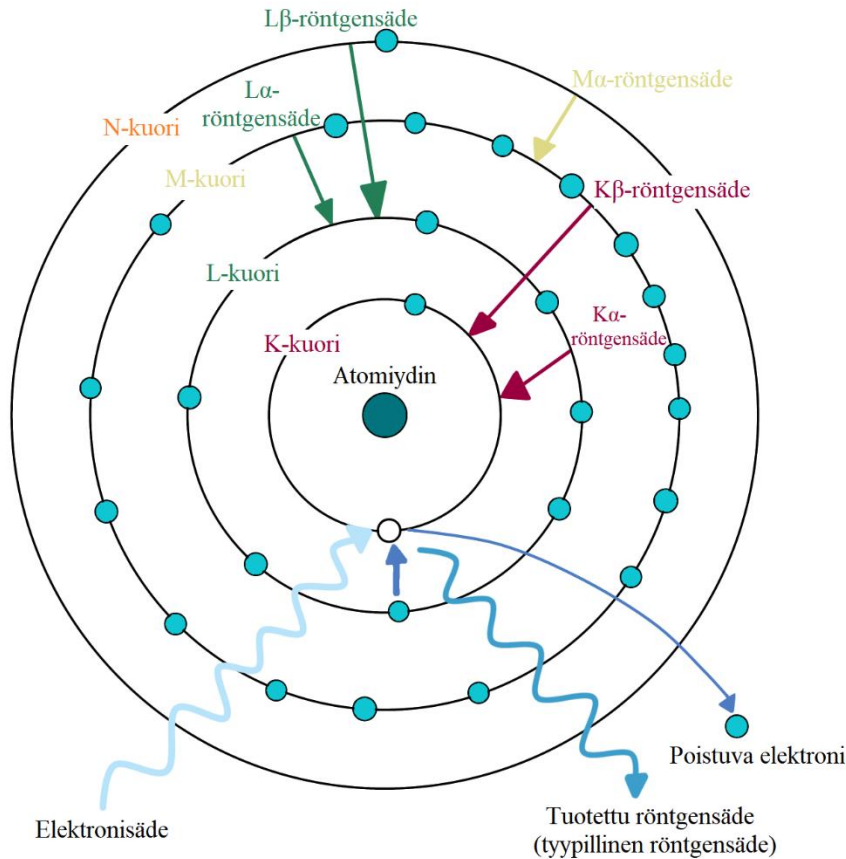
### 5.3 Alkuaineanalyysi EDS-menetelmällä

EDS-analyysi on näytteiden alkuainekoostumuksen määrittämiseksi tarkoitettu menetelmä, jossa hyödynnetään elektronimikroskopiaa sekä energiadiispersiivistä röntgenspektroskopiaa. EDS:aa voidaan käyttää mikrokemiallisiin analyysihin, alkuaineiden tunnistamiseen ja niiden pitoisuuden määrittämiseen, viiva-analyysiin tai alkuainekartoitukseen. (Ul-Hamid 2018, 9.) EDS-analyysi on hyödyllinen työkalu, jota sovelletaan laadunvarmistuksessa ja tuotantovirheiden tunnistamisessa. Alkuainekoostumus voi paljastaa näytteen kontaminaatiotekijän tai mahdolliset tuotantoprosessin aikana syntyneet koostumusvirheet, jotka voivat vaikuttaa tuotteen ominaisuuksiin tai puhtauteen. (Lee 2020.) EDS-analyysi suoritetaan SEM:n avulla käyttäen EDS-analyysiin tarkoitettua detektoria ja tietokoneohjelmaa. (Ul-Hamid

2018, 9.) EDS-detektori havaitsee ja mittaa syntyneiden röntgensäteiden energiaa elektronisäteen osuessa näytteen pintaan. Nykyaikaiset tietokoneohjelmat helpottavat syntyneen tiedon analysoimista muuntamalla detektorin havaitseman röntgensädesuhteen intensiteetin kemialliseksi koostumukseksi. (Mohammed & Abdullah 2018, 79.) Tavallisesti EDS-analyysissa voidaan havaita alkuaineita berylliumin ja uraanin väliltä. Erittäin kevyitä alkuaineita kuten vetyä, heliumia tai litiumia ei voida havaita, koska niiden alhainen elektronimäärä ei riitä tunnistettavan röntgensäteen muodostamiseen. Natriumia kevyemmät alkuaineet voidaan havaita, mutta ei riittävän tarkasti. (Reed 1995, 1.)

Alkuaineille tyypilliset röntgensäteet syntyvät, kun nopeasti liikkuva elektronisäteestä peräisin oleva elektroni törmää atomin K-kuoren elektroniin, joka siirtyy ja jättää K-kuorelle avoimen paikan eli tyhjän energiatason. Ulomman elektronikuoren elektroni täyttää paikan, ja emittoi ominaisfotoniksi kutsutun röntgenfotonin, jonka energiataso vastaa korkeamman ja alemman atomienergiatason välistä energiaeroa. Elektronin siirtyminen energiatasojen välillä synnyttää röntgensäteitä, jotka ovat ominaisia tietylle alkuaineelle. (Mudgal, Moore & Srinivasan 2020). Röntgensädeviivojen lisäksi näytteen elektronit tuottavat taustaksi kutsutun jatkuvan röntgenspektrin, joka rajoittaa pienten röntgenpiikkien tunnistamista. (Reed 1995, 1.)

Emittoidulle röntgenfotonille ominaista energiaa kutsutaan alfa- tai beeta-spektriviivaksi riippuen siitä, miltä kuorelta tyhjän energiatason täyttävä elektroni on peräisin (KUVA 6). Kun K-elektronikuoren vakanssin eli tyhjän paikan täyttää L-kuorelta peräisin oleva elektroni, kutsutaan tästä syntyvää ominaisenergiaa  $K\alpha$ -spektriviivaksi. Ominaisenergiaa kutsutaan  $K\beta$ -spektriviivaksi, jos tyhjä paikka täyttyy M-kuoren elektronilla. Elektronin siirtymä aiheuttaa ulommalle kuorelle vastaavan vakanssin.  $L\alpha$ -spektriviiva kuvaa fotonin ominaisenergiaa, joka syntyy, kun M-kuoren elektroni täyttää L-kuoren vakanssin ja  $L\beta$ -spektriviiva kuvaa ominaisenergiaa, joka syntyy, kun N-kuoren elektroni täyttää L-kuoren vakanssin. Useissa tapauksissa alfa-linjalla on korkeampi laskentanopeus eli detektorilla havaittava cpm- tai cps-arvo kuin beetalinjoilla, koska korkeamman energiatason elektronit korvaavat matalamman energiatason vakansseja korkeammalla taajuudella kuin kauemmilta elektronikuorilta peräisin olevat elektronit. K-linjalla on korkeampi laskentanopeus sekä energia kuin saman alkuaineen L-linjalla koska, K-elektronikuoren ja ulompien kuorten välinen energiaero on korkeampi kuin L-, M- ja N-kuorten välinen energiaero. (Analytical Background: X-ray Fluorescence Phenomenon.)



KUVA 6. Tyypillisten röntgensäteiden ja spektriviivojen synty (mukaillen Matsusada Precision Inc., 2021)

EDS-analyysi vaatii useissa tapauksissa normaaleja kuvausolosuhteita korkeamman kiihdytysjännitteen sekä anturin virran. Korkeampi kiihdytysjännite kasvattaa röntgenpiikkien intensiteettiä, kun elektronisäteelle ohjataan riittävästi energiaa röntgensäteiden virittämistä varten. Elektronien kriittisellä virittymisenergialla tarkoitetaan pienintä mahdollista primäärielektronien eli elektronisäteen elektronien energiaa, jolla on mahdollista luoda vakanssi elektronikuorelle. Kriittinen virittymisenergia riippuu atomiluvusta. (Reed 1995, 5.) Korkeammat arvot ja pitkä analysointiaika voivat aiheuttaa näytteeseen näkyvää kontaminaatiota sekä elektronisäteen aiheuttamaa vahinkoa riippuen näytteen ominaisuuksista ja kyvystä vastustaa vahinkojen syntyä. (Ul-Hamid 2018, 273.)

EDS-analyysin tarkkuuteen ja mittauksen tehokkuuteen vaikuttaa olennaisesti se, miten paljon röntgensäteitä havaitaan. Laskentanopeus eli cpm- tai cps-arvo kuvaa kuinka monta kertaa detektorin havaitsee alkuaineelle tyypillisen röntgensäteen minuutin tai sekunnin aikana. Röntgensäteen intensiteetti mitataan laskemalla detektorin havaitsemat pulssit, jotka syntyvät näytteen pinnasta satunnaisesti säteilevistä fotoneista. Mitä suurempi laskentanopeus, sitä suurempi näytteen tilavuuden alkuainepitoisuus

on. Syntyneiden piikkien korkeus kuvaa piikin edustaman alkuaineen pitoisuutta. (Ul-Hamid 2018, 271, 284.) Todenmukaista röntgenspektriä ei voida muodostaa, jos laskentanopeus on liian alhainen. Liian korkea laskentanopeus taas heikentää detektorin energioresoluutiota eli sen kykyä erottaa vierekkäiset piikit, joka voi vaikeuttaa päällekkäin olevien röntgenpiikkien erottamista toisistaan etenkin kevyiden alkuaineiden kohdalla. (Ul-Hamid 2018, 276; Introduction to EDS analysis, 33.)

EDS-analyysi vaatii yleensä tietyn työskentelyetäisyyden, joka riippuu näytekammion rakenteesta sekä detektorin tyypistä. Oikealla työskentelyetäisyydellä alkuainemääritykset ovat tehokkaita ja tulokset oikeellisia. Huono työskentelyetäisyys voi vääristää röntgenpiikkejä, lisätä analyysiä häiritsevää ja ei-toivottua taustasäteilyä, vääristää röntgenspektriä sekä vaikuttaa negatiivisesti syntyviin pulsseihin. Sopiva työskentelyetäisyys määritellään yleensä järjestelmän asennuksen aikana. Käytettävä anturin virta säädetään toivotun pulssitiheyden eli laskentanopeuden mukaan. EDS-analyysiä varten anturin virran suositellaan olevan korkeampi kuin tavanomaisen SEM-kuvauksen aikana. Kiihdytysjännitteen tulee olla noin 1,5–2 kertaa suurempi kuin oletetun alkuaineen korkeimman piikin arvo. Alhaisempia kiihdytysjännitteitä voidaan käyttää, kun ollaan kiinnostuneita L- tai M-kuoren spektriviivoista tai kun halutaan lisätä spatiaalista resoluutiota eli kasvattaa elektronien tai röntgensäteiden vuorovaikutustilavuuden enimmäisleveyttä. (Introduction to EDS analysis, 27; Ul-Hamid 2018, 388.)

EDS-analyysissä voi ilmetä ongelmia liittyen alkuaineiden epätarkkoihin tai virheellisiin tunnistuksiin etenkin kevyiden alkuaineiden suhteen. Toisinaan, tutkittavan näytteen sisältämien eri alkuaineiden piikit voivat mennä osittain päällekkäin ja peittää toisensa, joka hankaloittaa tunnistamista. EDS:n alkuaineiden havaitsemisraja on tyypillisesti noin 0,2–0,5 % ja haluttu alkuaine voi jäädä tunnistamatta ollessaan tämän rajan ulkopuolella. (Wolfgong 2016, 300–301.) Useat tai pitkät yksittäiset mittaukset voivat aiheuttaa näytteen liukumista eli liikkumista kuvaruudulla, joka häiritsee alkuainemittausta sekä näytteen topografian määrittystä. Liukumista voi aiheuttaa myös näytteen sähköinen varautuminen tai näytteessä olevan kosteuden kaasuuntuminen. (Ul-Hamid 2018, 285; Smart Drift Correction 2012.) Erityisesti alkuainekartoitus ja viiva-analyysi, joissa alkuainepitoisuus mitataan jokaisesta mittausalueen pikselistä häiriintyvät näytteen liukumisesta, koska mittauspisteiden sijainti muuttuu. (Ul-Hamid 2018, 285). EDS-analyysi on herkkä näytteen pinnan suhteen. Onnistunut alkuainemääritys vaatii yleensä hyvin tasaisen analysoitavan pinnan, koska pienikin epätasaisuus tai kulma voi vaikuttaa negatiivisesti elektronisäteiden ja näytteen pinnan väliseen vuorovaikutukseen. Elektronien huonon vuorovaikutuksen aiheuttama epätasainen röntgensäteilyn intensiteetti häiritsee alkuainemääritystä, koska tietokoneohjelmisto tulkitsee detektorin havaitsemat intensiteettierot näytteen koostumuseroina. (Newbury & Ritchie 2012, 6.)

EDS soveltuu alkuainekartoitukseen, pisteanalyysiin, viiva-analyysiin sekä alueanalyysiin. Käytettävä menetelmä riippuu siitä, kerätäänkö näytteen alkuainepitoisuudet pisteistä, viivojen avulla, alueittain vai karttoina. Alkuainekartan avulla voidaan havaita visuaalisesti alkuaineiden jakautuminen tietyllä alueella esimerkiksi yksittäisen partikkelin sisällä. Näytteestä voidaan mitata samanaikaisesti useiden eri alkuaineiden pitoisuuksia, koska jokaisen halutun alkuaineen mitattu spektri talletetaan halutun alueen jokaiseen mittauspisteeseen eli pikseliin, jolloin ne voidaan esittää erillisinä kuvina. Viiva-analyysillä tarkoitetaan alkuainekartoituksen tyyppiä, jossa mitattavan alueen läpi asetetaan kulkemaan lineaarinen viiva, jota pitkin mittaus suoritetaan. EDS-spektri mitataan asetetun viivan kohdalta jokaisesta pikselistä. Viiva-analyysiä hyödynnetään useissa tapauksessa alkuainevaihtelun, epäpuhtauksien, saostumien ja raerajojen määrittämiseen. (Ul-Hamid 2018, 284–285.) Pisteanalyysissä näytteen alkuainekoostumus keskitetään tiettyyn pisteeseen tai pisteisiin. Kun pisteanalyysi suoritetaan useammasta mittauspisteestä, havaitut röntgenspektrit voidaan asettaa päällekkäin ja eri sijaintien alkuainekoostumusta voidaan analysoida ja verrata toisiinsa. Alueanalyysissä käyttäjä määrittää ympyrän, suorakaitteen tai itse piirtämänsä mittausalueen jolta alkuainepitoisuus halutaan mitata. (Epoxy Chemistry.)

## 6 ANALYYSIMENETELMÄN KÄYTTÖÖNOTTO JA VALIDOINTI

Validointi on prosessi, jonka avulla voidaan osoittaa, että jonkin menetelmän tai laitteen sopivuus sekä suorituskkyky täyttävät käyttötarkoituksen vaatimukset (Analyysimenetelmien validointi). Laite tai menetelmä voidaan ottaa käyttöön, kun validoinnin lopputulokset hyväksytään ja prosessin aikana syntyneet johtopäätökset on käsitelty. Laboratoriomenetelmille tai -laitteille asetettavat yksilölliset vaatimukset eli tavoiteltavat tulokset voivat olla peräisin asiakkailta, viranomaistaholta tai ne voivat muualla käyttäjälaboratorion omia tarpeita. Käyttäjälaboratorio määrittelee validoinnin hyväksymiskriteerit. Validointiprosessi alkaa validointisuunnitelman laatimisella. Suunnitelmassa tulee esittää validoinnin kohde, tavoite, käsiteltävä näyteaineisto, prosessiin osallistuvat henkilöt sekä näiden vastuut, tavoiteaikataulu, käytettävät laitteet, tilat, laajuus, parametrit sekä vaatimusten asettaminen. Validointia suppeampaa varmentamismenetelmää kutsutaan verifiointiksi tai uudellevalidoimiseksi. Verifiointia on jo aikaisemmin validoidun menetelmän käyttöönotto tai aikaisemmin validoidun menetelmän muuttaminen. Yleinen käytäntö on, että laite- ja reagenssivalmistajien valmiita menetelmiä muuttaessa, laitteiden vaihtuessa tai vanhan menetelmän päivityksen yhteydessä uusi menetelmä tai laite lähinnä verifioidaan. (Hägg 2017, 6, 8, 12.)

Työssä käsiteltävän laitteen käyttöönottoprosessia edeltää yrityksen tarve ja päätös laitehankinnasta sekä tarvittavien asennustöiden kuten pumppujen asentamisen, virtapiuhojen kytkemisen sekä tarvittavien kaasulinjamuutostöiden suorittaminen laitteen saavuttua. Poikkileikkauslaitteen asentaminen tulee suorittaa erityisellä varovaisuudella sen sisältämien herkkien osien vuoksi. Asennustöiden jälkeen laitevalmistajan valtuuttama asentaja suorittaa laitteelle testejä ja optimointitoimia, joilla varmistetaan laitteen toimivuus. Yrityksen omaan käyttöönottoprosessiin sisältyy riskienarviointi sekä tulosten toistettavuuden ja laitteen toiminnan varmistaminen. Toistettavuus ja toimivuus varmistetaan yleensä esimerkiksi mittaamalla tunnettua näytesarjaa ja vertaamalla saatuja tuloksia toisiinsa.

Tässä opinnäytetyössä toistettavuutta ja tulosten laatua tuli arvioida visuaalisesti, sillä SEM-kuvissa ei ole numeerista vastetta, jonka vuoksi virallista verifiointia ei myöskään suoritettu. Työssä sovellettiin olemassa olevaa menetelmää sekä suoritettiin uuden laitteen käyttöönotto, jolloin validointiin ja verifiointiin tutustuminen sekä näiden käsitteiden erojen ymmärtäminen oli olennaista. Työssä keskityttiin varmentamaan poikkileikkauksen ja SEM-kuvauksen laatua sekä sujuvuutta.

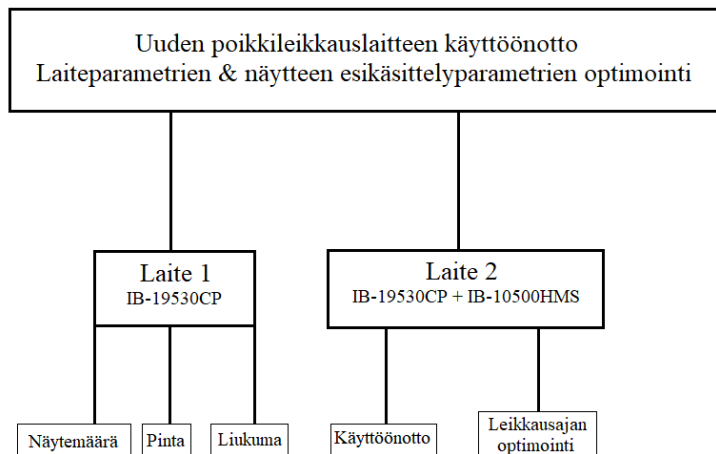
## 7 KOKEELLINEN OSUUS

Työn kokeellisessa osuudessa hyödynnettiin teoriatietoa käytännön työhön. Kokeellisessa osuudessa tutkittiin näytteen esikäsittelyyn sekä poikkileikkaukseen liittyvien parametrien muutosten vaikutusta lopputulokseen eli poikkileikkauskuvaan. Kokeellisen osuuden suoritus koostui pääosin seuraavista toisiaan seuraavista osioista: näytteen valmistus, poikkileikkaus, SEM-kuvaus ja mahdollisesti EDS-analyysi. Lopputulosta tarkasteltiin JEOL:n valmistamalla JSM-7900F Schottky-ilmiötä hyödyntävällä pyyhkäiselektronimikroskoopilla (SEM) ja työn onnistumista arvioitiin visuaalisesti, sillä tavoitelluissa tuloksissa ei ollut numeerista vastetta, johon saatuja tuloksia olisi voitu verrata. Työhön liittyvät kokeet suoritettiin yrityksen laboratoriotiloissa ja tutkittavina näytteinä käytettiin yrityksen jauhemaisia näytteitä. Suurin osa työn kokeista suoritettiin näytteellä, jonka poikkileikkauskuvissa ja EDS-analyyseissä on ilmennyt haasteita, johtuen sen kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista. Kokeet suoritettiin yrityksen kahdella JEOL:n valmistamalla poikkileikkauslaitteella. Toimeksiantajayrityksen laitekantaan kuului jo aiemmin laite 1, mutta korkean käyttöasteen vuoksi laboratorioon muodostui tarve toiselle laitteelle. Tässä työssä laitteeksi 2 nimetyn poikkileikkauslaitteen käyttöönotto ja alustava optimointi suoritettiin tässä opinnäytetyössä. Vanhempi poikkileikkauslaite oli malliltaan JEOL:n IB-19530CP, johon viitataan seuraavissa osioissa laitteella 1 Uudemmassa poikkileikkauslaitteessa oli vanhempaa laitetta vastaava runko, johon oli lisätty uusi IB-10500HMS-systeemi. Uudempaan laitteeseen viitataan työssä laitteella 2.

Näytteen esikäsittelyssä tai poikkileikkauslaitteen parametreissa tehdyt muutokset pyrittiin toteuttamaan yksi kerrallaan, jotta SEM-kuvien tarkastelussa voitiin varmistaa tulosten syntyneen juuri tietyn parametrin muutoksen johdosta. Molempia toimeksiantajan laboratoriossa olevia laitteita käytettiin rinnakkain hyväksi parametrien optimoinnissa. Kokeellinen osuus aloitettiin uudella, käyttöönotettavalla poikkileikkauslaitteella, mutta käyttöönotossa ilmenevien ongelmien vuoksi esikäsittelyparametreihin liittyvät kokeet suoritettiin vanhemmalla, jo käytössä olevalla laitteella (KUVIO 1). Kuvaan 7 on koostettu opinnäytetyön aikana toteutuneet koesuoritukset. SEM:lla suoritettavassa tulosten tarkastelussa käytettiin yrityksessä normaalisti käytettäviä kuvausarvoja tai pyrittiin mukailemaan EDS-analyysissä käytettäviä arvoja, vaikka EDS-analyysi itsessään ei sisältynyt kuin osittain opinnäytetyöhön.



KUVIO 1. Kaaviokuva poikkileikkauslaitteen käyttöönotto- ja optimointiprosessista



Käyttöönotto suoritettiin yrityksen uudelle poikkileikkauslaitteelle (laite 2), jossa on JEOL:n vuonna 2017 julkaisema IB-19530CP-poikkileikkauslaitteen runko ja saman valmistajan vuonna 2021 julkaisema korkean suoritustehon jauhatussysteemi IB-10500HMS. Korkean suoritustehon jauhatussysteemi mahdollistaa käytettäväksi korkeammat kiihdytysjännitteet sekä paremman ionisäteen virrantiheyden optimoimalla ionilähde-elektrodit. Ionilähteiden optimoinnin ansiosta valmistaja lupaa IB-10500HMS-systeemillä varustetun poikkileikkauslaitteen olevan 2,4 kertaa tehokkaampi jauhatusnopeuden suhteen kuin edeltävien IB-19530CP ja IB-19520CCP laitteiden. (IB-10500HSM.) Uuden poikkileikkauslaitteen on tarkoitus nopeuttaa kasvavan poikkileikkausnäytemäärän esikäsittelyyn kuluva aikaa. Uuden laitteen tehokkaamman ionilähteen vuoksi näytteiden poikkileikkausaikaa voidaan lyhentää ja laitteiden samanaikaisella käytöllä voidaan tehostaa näytteiden läpimenoaikaa. Läpimenoajalla tarkoitetaan aikaa, joka kuluu näytteen saapumisesta laboratorioon siihen, että tulokset voidaan lähettää eteenpäin.

Tässä työssä poikkileikkauksen aikana käytettäviä parametrejä optimoitiin poikkileikkauksen tehostamisen vuoksi. Uusi poikkileikkauslaite mahdollistaa aikaisempaa suuremman kiihdytysjännitteen käyttämisen ja paremman ionivirran poikkileikkauksen aikana, joka mahdollistaa poikkileikkaukseen käytettävän ajan lyhentämisen. Yrityksen asettamiin vaatimuksiin ja tarpeisiin vastaavat poikkileikkausparametrit tuli löytää optimoinnin kautta, sillä poikkileikkauslaitteet ja käsiteltävien näytteiden käyttäytyminen poikkileikkauksen aikana ovat yksilöllisiä. Tulosten laadun ylläpitäminen ja ajankäytön tehostaminen kuuluvat osaksi validointia.

Näytteen esikäsittelyssä käytettävän näytemäärän optimoinnin tarkoituksena oli vähentää liian vähäisen partikkelimäärän vuoksi uusittavien poikkileikkausanalyysien määrää. Mitä vähemmän näyteseos sisältää näytepartikkeleja, sitä alhaisempi onnistuneen ja edustavan SEM-kuvan todennäköisyys on. Hitaan sekä työlään esikäsittelyprosessin vuoksi poikkileikkausanalyysien uusiminen on ei-toivottavaa. Poikkileikkausnäytteen näytemäärä riippuu usein esikäsittelijän näkemyksestä riittävästä määrästä. Etenkin, jos esikäsittelijällä ei ole kokemusta näytepastan valmistuksesta tai poikkileikkauskuvien ottamisesta, riittävän näytemäärän arvioiminen voi olla haastavaa. Opinnäytetyön aikana pyrittiin löytämään ratkaisu siihen, miten voidaan varmistaa riittävä näytemäärä ja vähentää liian vähäisestä partikkelimäärästä johtuvia ongelmia. Näytemäärään liittyvien kokeiden aikana tavoitteena oli löytää yksinkertainen menetelmä riittävän näytemäärän varmistamiseksi, joka ei hidasta tai monimutkaista esikäsittelyä. Tavoitteena oli löytää näytejauheen vähimmäis- sekä enimmäismäärä milligrammoina, sekä havainnollistaa liian vähäisestä ja liian suuresta näytemäärästä aiheutuvat ongelmat SEM-kuvauksen aikana.

Poikkileikkausnäytteen pinnanlaatuun eli sen tasaisuuteen pyrittiin työn aikana vaikuttamaan poikkileikkauksen aikana jaksottaisen leikkaustilan avulla sekä luomalla näytteeseen mahdollisimman tasainen pinta jo ennen poikkileikkauksen suorittamista. Tasainen pinta yritettiin luoda leikkaamalla näytepasta saksilla ennen poikkileikkausta, valamalla näytepasta 3D-tulostettuun muottiin ja erilaisten kehikoiden avulla. Näiden lisäksi tutkittiin myös hiilimustajauheen sekä sekoitusajan vaikutusta näytepastaan ja poikkileikkausalueeseen. Työn luvussa 3 kerrotaan, kuinka tasainen näytepinta on toivottava ominaisuus edustavia SEM-kuvia ajatellen, sillä näytteessä ilmenevät epätasaisuudet voivat häiritä alkuaineanalyysijä, vääristää partikkelin rakennetta sekä peittää alleen näytteen hienoja yksityiskohtia.

Näytepartikkelien liukumaan pyrittiin vaikuttamaan varmistamalla näytteen riittävä kiinnitys teippaamalla näytepasta kiinni molybdeenipalikkaan ja näytepitimeen kupari- ja hiiliteipin avulla, hiilimaalilla luodun pinnoitteen avulla sekä poikkileikkauslaitteessa suoritettavan näytteen hiilipinnoituksen avulla. Lisäksi muiden kokeiden ohessa tehtiin havaintoja siitä, kuinka hiilimustajauheen poisjättäminen näytepastaseoksesta vaikuttaa näytteen partikkeleiden liukumaan. Liukumisella tarkoitetaan partikkelin liikehdintää tai ajautumista SEM-kuvauksen aikana. Näytteen liukumisen on havaittu olevan yksi yleisimmistä syistä yrityksen näytteiden poikkileikkauskuvien tai EDS-analyysien epäonnistumiseen. Työn luvuissa 2 ja 5.3 käydään läpi, miten liukuminen vääristää partikkelin muotoa ja kokoa sekä kuinka pienikin sijainnin muutos voi aiheuttaa epävarmuutta ja virhettä alkuaineanalyysiin.

<u>Uuden poikkileikkauslaitteen käyttöönotto</u>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Toiminnan varmistaminen</li> <li>- Kaasuvirtauksen optimointi</li> <li>- Kaasulinjakokeet</li> <li>- Kaasulinjan muutostyöt</li> <li>- Kaasuhuuhtelu &amp; kaasuvirtauksen optimointi</li> <li>- Laitteiden samanaikainen käyttö</li> </ul>	
<u>Poikkileikkausajan optimointi</u>	<u>Näytemäärän optimointi</u>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Perusleikkauksen aika</li> <li>- Viimeistelytilan aika</li> <li>- Menetelmän toistettavuus</li> <li>- Menetelmän soveltuvuus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Normaali näytepasta</li> <li>- Hiiletön näytepasta</li> </ul>
<u>Pinnanlaadun parantaminen</u>	<u>Liukuman vähentäminen</u>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kehikot</li> <li>- Jaksottainen poikkileikkaus</li> <li>- 3D-tulostetut muotit</li> <li>- Sekoitusajan vaikutus</li> <li>- Hiiletön näytepasta</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Teippauskokeet</li> <li>- Kahden alueen poikkileikkaus</li> <li>- Hiiletön näytepasta</li> <li>- Hiilimaalikokeet</li> <li>- Hiilipinnoitus</li> </ul>

KUVA 7. Yksinkertaistettu kooste opinnäytetyössä suoritetuista kokeista

Kokeellisen osan haasteeksi muodostuivat erilaiset laiteongelmat liittyen poikkileikkauslaitteeseen ja SEM:in, sekä käytettävissä oleva aika laitteiden ollessa toimintakuntoisia. Kaasulinjan muutostöiden myötä työhön liittyviä kokeita tuli siirtyä suorittamaan vanhemmalle poikkileikkauslaitteelle. Koska vanhempi poikkileikkauslaite sekä SEM ovat lähes ympärivuorokautisessa käytössä, tuli opinnäytetyöhön liittyvien näytteiden esikäsittely, poikkileikkaus sekä SEM-kuvaus ajoittaa niin, etteivät ne häiritse tai viivytä yrityksen työntekijöitä. Aikataulutaminen oli välttämätöntä, jotta laboratoriossa vietetty aika saatiin käytettyä tehokkaasti.

## 7.1 Poikkileikkauslaitteen käyttöönotto

Luvussa 6 tarkemmin esiteltyjen uuden poikkileikkauslaitteen asennustoimenpiteiden ja niihin liittyvien testien jälkeen suoritettiin laboratorion omat, eli opinnäytetyön aikana suoritettavat kokeet, validointitoimet ja parametrien optimointi. Käyttöönoton tavoitteena oli saada uusi laite (laite 2) toimimaan edeltäjänsä (laite 1) vastaavalla tavalla. Käyttöönottoon liittyvät kokeet aloitettiin uuden laitteen toiminnan varmistamisella normaalin esikäsittelymenetelmän mukaisesti valmistetulla näytteellä (esitelty tarkemmin luvussa 7.3). Ensimmäinen poikkileikkaus laitteella 2 suoritettiin laitteella 1 käytettävien poikkileikkausparametrien mukaisesti. Kokeen aikana haluttiin seurata laitteen 2 näytekamion painetta, ionivirran arvoa sekä arvioida poikkileikkauksen laatua SEM:n avulla. Ensimmäisen kokeen aikana

laite 1 käynnistettiin 30 minuutin kuluttua uudemman laitteen käynnistyksestä. Laitteiden samanaikainen käyttö aiheutti epänormaaleja muutoksia molempien laitteiden ionivirtaan. Laitteen toiminnan varmistamiseen liittyvä koe toistettiin käyttäen toista näytettä, mutta laitteiden ionivirtojen arvot käyttäytyivät ensimmäistä koetta vastaavalla tavalla.

Molempien laitteiden argonkaasunvirtausta optimoitiin, koska tällä tavoin on aikaisemmin pystytty vaikuttamaan ionivirrassa esiintyviin ongelmiin. Optimointien aikana syntyneet optimointikäyrät muodostuivat huonosti, jääden normaalia matalammiksi ja muodoltaan tasaisemmiksi. Kun kaasuvirtausten optimointi ei vaikuttanut odotetusti laitteiden arvoihin, ongelman aiheuttajaksi epäiltiin laitteiden yhteistä kaasulinjaa, joka voisi aiheuttaa epätasaisen kaasunsaannin. Kaasulinjan jakautumisen vaikutusta päädyttiin seuraamaan kytkemällä laite 2 pois kaasulinjasta, jotta linjaan jäävän laitteen kaasunsaanti tasaantuisi.

Kaasulinjan aiheuttamien ongelmien vuoksi laitetta 2 ei kytketty takaisin kaasulinjaan, vaan näytteiden esikäsittelyä koskevat kokeet aloitettiin laitteella 1. Kokeiden edetessä laitteella ilmeni toistamiseen ongelmia epätasaisen ionivirran suhteen. Ionivirta muuttui epästabiiliksi laitteen käynnistyksen jälkeen ja leikkausjälki jäi usein epätasaiseksi. Esikäsittelyä koskevat kokeet keskeytettiin ja laiteongelmiin keskittyvät kokeet aloitettiin. Laitteen 1 argonkaasun virtausta optimoitiin, koska kaasulinjaan tehtyjen muutosten epäiltiin voineen vaikuttaa tarvittavan kaasun määrään. Optimointi suoritettiin yhteensä kolme kertaa, jonka jälkeen suoritettiin ionitykin perusteellinen huolto.

Laitteiden kaasulinjaa päätettiin muuttaa niin, että linja haaroitettiin ennen paineensäätöä ja molemmille laitteille hankittiin erilliset, tarkemmalla säätöalueella toimivat paineensäätimet. Tarvittavien muutostöiden jälkeen laitteet käynnistettiin ja laitteen 1 näytekammion paineen annettiin tasaantua, jonka jälkeen sille suoritettiin argonkaasun optimointi poikkileikkauksessa käytetyille kiihdytysjännitteille. Laitteen 2 näytekammion luukku oli ollut avoinna kauan, joten näytekammion pyrittiin käsin poistamaan sinne joutunutta pölyä ja likaa ennen näyteluukun sulkemista. Näytekammion sulkemisen jälkeen paineen annettiin tasaantua ja näytekammion kaasuhuuhtelu toteutettiin laitevalmistajan ohjeiden mukaisesti. Laitteen 2 argonkaasunvirtausta ei optimoitu käynnistyksen jälkeen, vaan laite jätettiin vakuumitilaan tasaantumaan. Uudemman poikkileikkauksilaitteen argonkaasunvirtauksen optimointi suoritettiin laskevassa järjestyksessä kahden kilovoltin välein alkaen kymmenestä kilovoltista ja päättyen neljään kilovolttiin.

Optimoinnin jälkeen laitteiden toimintaa ja kaasulinjamuutosten vaikutusta testattiin laitteiden samanaikaisella käytöllä. Kokeessa käytettiin kahta rinnakkaista näytettä, joille asetettiin yhtä pitkät leikkaus- ja viimeistelyajat. Kiihdytysjännitteinä käytettiin kummankin laitteen kapasiteetin korkeinta arvoa. Laitteet käynnistettiin niin, että laitteen 1 poikkileikkaus eteni viisi minuuttia laitteen 2 edellä, jotta tulosten kirjaaminen olisi helpompaa. Poikkileikkausten aikana seurattiin molempien laitteiden ionivirran arvoa sekä näytekamion paineen tasoa. Tuloksia kirjattiin perusleikkausten ajalta viiden minuutin välein ja viimeistelytilojen ajalta kymmenen minuutin välein

## 7.2 Poikkileikkausparametrien optimointi

Työssä optimoitiin poikkileikkaukseen käytettävää aikaa niin, että uudemman laitteen leikkausjälki vastasi vanhemmalla laitteella saavutettavaa laatua. Ajan optimointi suoritettiin korkean kiihdytysjännitteen ns. perusleikkaukselle sekä alhaisemman kiihdytysjännitteen viimeistelytilalle. Tulosten tarkastelu suoritettiin SEM:lla. SEM-kuvista arvioitiin leikkausalueen kokoa, laatua ja leikkausjälkeä. Näytteiden leikkausaluetta ja yksittäisiä partikkeleita kuvattiin käyttäen erilaisia kuvausasetuksia ja detektoreita riippuen siitä, mitä tietoa kuvasta haluttiin saavuttaa. Tuloksia tarkasteltiin visuaalisesti ja niitä verrattiin toisiinsa sekä vanhemmalla poikkileikkauslaitteella saatuihin tuloksiin.

Ajan optimointi toteutettiin neljässä osassa, joista ensimmäisessä tutkittiin perusleikkauksen jälkeä, korkean kiihdytysjännitteen tehoa ja perusleikkauksen yhdistämistä vanhemmalla laitteella käytettyihin viimeistelytilan asetuksiin. Toinen osa käsitteli sopivan viimeistelytilan ajan löytämistä ja tätä varten valittiin kokeiden ajan vakiona pysyvä perusleikkaukseen käytettävä aika ensimmäisen osan tulosten perusteella. Kokeita toistettiin, jotta voitiin sulkea satunnaiset onnistumiset ja epäonnistumiset pois. Kolmannessa osassa testattiin menetelmän toistettavuutta valituilla ajoilla ja neljännessä osassa menetelmän toimivuutta testattiin näytteillä, jotka poikkesivat alkuperäisestä näytteestä. Kolme ensimmäistä osaa varten tehtiin normaalilla esikäsittelymenetelmällä valmistettu laaja näytesarja, joka pyrittiin valmistamaan niin, että näytteiden koostumuksissa oli mahdollisimman vähän eroavaisuuksia, jolloin ainut muuttuva tekijä oli poikkileikkaukseen käytetty aika, ja tuloksia voitiin arvioida sen perusteella. Neljättä vaihetta varten valmistettiin erilaisia näytepastoja käyttäen kolmea erilaista näytejauhetta. Näytteiksi pyrittiin valitsemaan toisistaan fyysikaalisesti tai kemiallisesti eroavia näytteitä, joita yrityksen laboratoriossa sillä hetkellä käsiteltiin.

### 7.3 Poikkileikkausnäytteen esikäsittely

Poikkileikkausnäytteiden esikäsittelyllä tarkoitetaan tässä työssä näytepastaseoksen valmistamista ja siihen liittyviä työvaiheita. Työvaiheisiin kuuluu tarvittavien välineiden valmistelu, näytepastan valmistus, näytteen kovetus sekä kovettuneen näytepastan tasoittaminen ennen poikkileikkausta. Normaalilla poikkileikkausparametreilla tarkoitetaan laitteella 1 tällä hetkellä käytettävää aikaa ja kiihdytysjännitettä.

Kokeellisessa osassa viitataan normaaliin esikäsittelymenetelmään, joka tarkoittaa yrityksen nykyistä tapaa esikäsitellä poikkileikkausnäytteet. Tässä menetelmässä esikäsitelijä valmistaa lämpölevyn päällä hartsista ja kovettajasta liimaseoksen, johon lisätään hiilimustajauhetta. Seokseen lisätään lopuksi näytejauhetta pienelle alueelle. Hartsin ja kovettajan sekoitussuhde on vakio, mutta hiilimustajauheen ja näytejauheen määrää ei ole ohjeistettu tarkasti. Näytteen kovettamista varten esikäsitelijä valmistelee preparaattilasin lisäämällä sen päälle kaksipuolista kupariteippiä. Kupariteipin päälle asetetaan piikiekkolevyn palaset, joiden päälle esikäsitelijä lisää sopivan kokoisen pisaran näytepastaseosta cocktailtikun avulla. Näytepastapisaroiden päälle asetetaan ohuet muovipalat, joiden tarkoituksena on levittää näytepisarat ohuiksi sekä suojata niitä kontaminaatioilta.

Preparaattilasi asetetaan 30 minuutin ajaksi 60 °C:seen säädettyyn lämpökaappiin, jonka jälkeen se siirretään huoneenlämpöön kovettumaan. Tavallisesti näytteiden annetaan kovettua huoneenlämmössä vuorokauden ajan. Kun näytepasta on kovettunut, sitä suojaava muovipala voidaan irrottaa varovasti. Poikkileikkausta varten näytepastassa tulee olla yksi mahdollisimman tasainen pinta, joka helpottaa sopivan poikkileikkausalueen löytämistä. Tasainen pinta saavutetaan hiomalla näytepastan yhtä sivua hienoa hiomapaperia vasten. Hionnan aikana irronnut ylimääräinen materiaali poistetaan näytteen pinnalta varoen paineilman avulla.

#### 7.3.1 Näytemäärän optimointi

Näytemäärän optimointia varten valmistettiin kaksi näytesarjaa, joista ensimmäinen valmistettiin käyttämällä normaalia esikäsitelymenetelmää ja erilaisia näytemääriä. Näytteet valmistettiin ja poikkileikattiin yhtäläisiä esikäsitely- ja leikkausparametrejä käyttäen. Erityisesti esikäsitelyn hyvä toistettavuus oli tärkeää, jotta muiden muuttujien, kuten sekoitusajan tai lämpökäsittelyn muutokset eivät näkyisi lopputuloksessa. Näytepastan liimaseoksen sekoitussuhde pidettiin vakiona, mutta käytettävän

hiilimustan määrää oli muutettava näytemäärän mukaan, jotta seosten koostumukset säilyivät samankaltaisina. Toista näytesarjaa varten valmistettiin ns. hiiletön näytestä kahta erilaista menetelmää käyttäen. Hiilettömällä näytestä tarkoitetaan tässä työssä näytestä, johon ei lisätä esikäsittelyvaiheessa hiilimustajauhetta. Menetelmässä A näytestä lisättiin liimaseokseen, kun taas menetelmässä B liimaseos lisättiin näytestä joukkoon. Näytteille suoritettiin poikkileikkaukset laitteella 1, sille normaaleja leikkausparametrejä käyttäen. SEM-kuvauksen aikana tarkasteltiin partikkeleiden määrää ja tiheyttä hyvällä poikkileikkauksella.

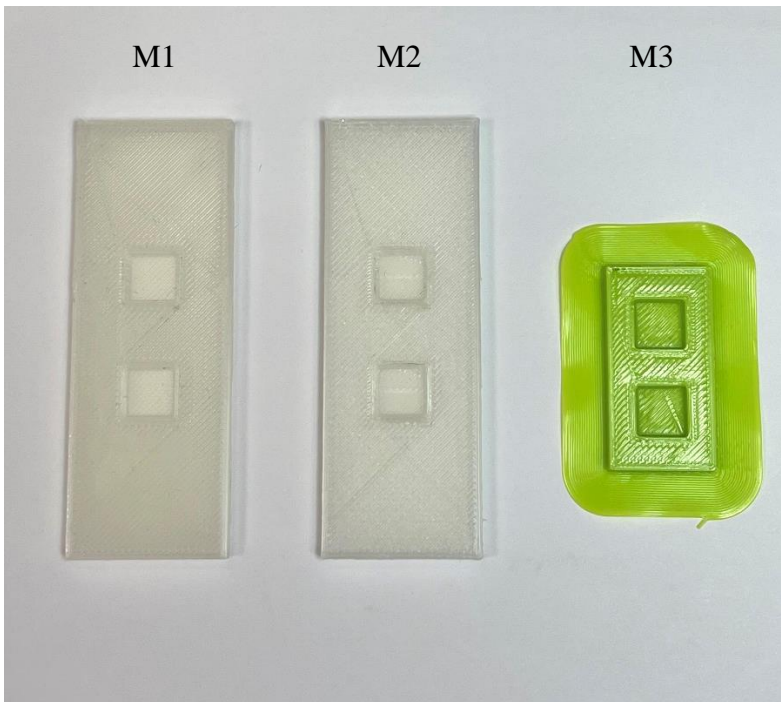
### 7.3.2 Näytteen pinnanlaadun parantaminen

Näytteiden poikkileikkaukset suoritettiin laitteella 1, sille normaaleja poikkileikkauksparametrejä käyttäen. SEM-kuvauksen aikana näytteiden pinnan tasaisuutta, laatua sekä leikkausjälkeä arvioitiin visuaalisesti. SEM-kuvista tarkasteltiin erityisesti partikkeleiden pintaa sekä leikkausalueen kokoa ja muotoa.

Ensimmäisessä näytestä koskevassa kokeessa normaalilla esikäsittelymenetelmällä valmistettu kovettunut näytestä leikattiin saksilla siten, että toinen näytestä pitkästä sivusta leikkaantui silmämääräisesti arvioituna tasaisesti.

Toista koetta varten suunniteltiin Autodesk Fusion 360 -suunnitteluohjelmiston avulla piirustukset sekä 3D-malli näytestä tarkoitettulle muotille. Muotista valmistettiin Centria-ammattikorkeakoulun TKI-asiantuntijan toimesta kolme erilaista versiota (KUVA 8). Muotit 1 ja 2 valmistettiin PLA-materiaalista piirustuksia mukailen, niin että jokaiselle muotin syvennyksen reunalle tuli pieni viiste. Muotin 1 pohjaan lisättiin kaksi katkaisuviivaa, kun taas muotti 2 valmistettiin ilman katkaisuviivoja. Muotti 3 valmistettiin joustavasta, korkeamman tulostuslämpötilan materiaalista piirustuksia mukailen, niin että syvennyksien reunoihin lisättiin viisteet. Pidemmän tulostusajan vuoksi muotin 3 syvennyksien koko pidettiin ennallaan, mutta muotin muita mittoja pienennettiin. Kokeen aikana normaalilla esikäsittelymenetelmällä valmistetut näytestä seokset valettiin muotteihin 1 ja 3, jonka jälkeen näytteet kovettiin. Muotin 1 pohjalle lisättiin pala kupariteippiä helpottamaan näytteen irrottamista. Muotin 3 pohjalle puolestaan lisättiin teipin sijasta ohut lanka, jonka avulla kovettunut näyte nostettiin pois muotista. Muottiin 1 lisätyn näytteen annettiin kovettua 30 minuutin ajan 60 °C:seen asetetussa lämpökaapissa, jonka jälkeen se kovettui vuorokauden ajan huoneenlämmössä. Vuorokauden kuluttua näytestä yritettiin irrottaa muotista ja havaittiin, että näyte on kovettunut muotin reunoihin niin, ettei sitä

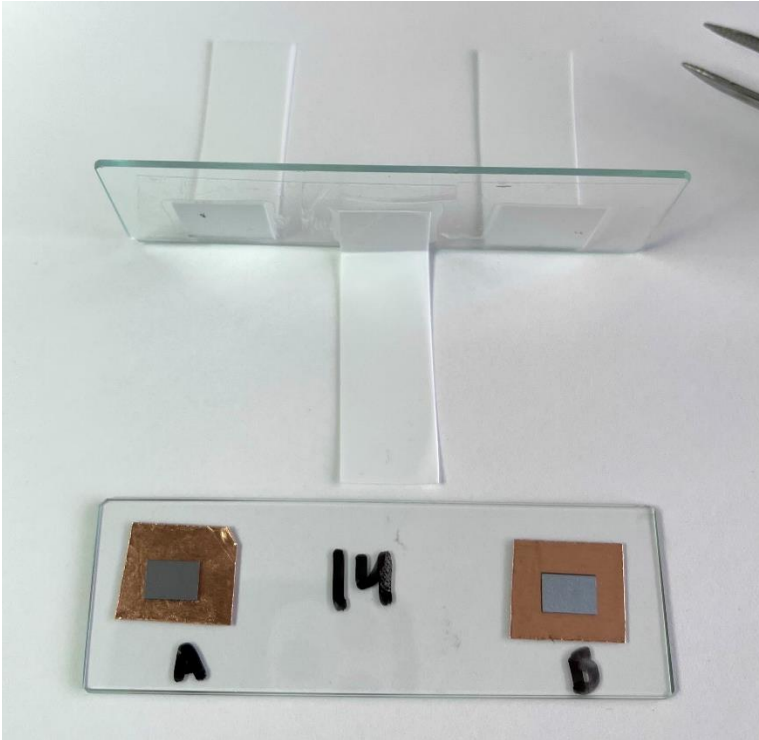
ollut mahdollista poistaa ehjänä. Näyte yritettiin poistaa muotin katkaisuviivojen avulla, mutta näytepastasta ei säilynyt yhtään tasaista pintaa jolle poikkileikkaus olisi voitu suorittaa. Muotin 3 näytteelle suoritettiin 30 minuutin lämpökaappikäsittely, jonka jälkeen näytepasta poistettiin muotista. Näytepastan annettiin kovettua puhtaalla preparaattilasilla vuorokauden ajan ennen poikkileikkauksen suorittamista. Näytteen leikkausalueen valitseminen poikkileikkauslaitteen optisella mikroskoopilla varustetulla CCD-kameralla, eli varauskytketyllä kameralla oli haastavaa.



KUVA 8. Työtä varten suunnitellut 3D-tulostetut muotit

Kolmas koe suoritettiin kahdessa osassa käyttäen erilaisia laboratoriossa valmistettuja kehikon prototyyppijä. Kehikko A valmistettiin ohuesta muovista ja teipistä, kun taas kehikko B valmistettiin lisäämällä muoviset tuet preparaattilasiin, niin että se pysyi pystyasennossa. Kuvassa 9 on nähtävissä kehikko B, joka on valmisteltu 14. näytteen rinnakkaisnäytteitä A ja B varten. Kokeita varten valmistettiin kaksi preparaattilasia, joiden päälle asetettiin normaalin esikäsittelymenetelmän mukaisesti valmistetut näytepastat. Kehikot asetettiin preparaattilasien päälle siten, että näytepastapisarot saatiin ohuen muovipalan avulla levitettyä vasten kehikoita. Näytteiden siirtäminen tuli suorittaa erityisellä varovaisuudella, jotta kehikot eivät päässeet liikkumaan siirron aikana. Näytteet asetettiin 30 minuutiksi lämpökaappiin, jonka jälkeen ne siirrettiin huoneenlämpöön vuorokaudeksi kovettumaan.





KUVA 9. Pinnanlaatuun liittyvissä kokeissa käytetty kehikko B

Neljännessä kokeessa normaalin esikäsitteilymenetelmän mukaisesti valmistetulle näytteelle suoritettiin jaksottainen poikkileikkaus poikkileikkauksilaitteen intermittent milling -tilaa käyttäen. Perusleikkaukselle valittiin asetukset, joiden mukaisesti ionitykki oli kerrallaan päällä kahdeksan sekuntia, jonka jälkeen se sammui kahdeksi sekunniksi. Viimeistely suoritettiin ilman ajan jaksotusta.

Hiilimustajauheen vaikutusta pinnan tasaisuuteen tutkittiin vertailemalla normaalin näytepastan poikkileikkausta hiilettömän näytepastan poikkileikkaukseen. Tätä varten valmistettiin rinnakkaiset näytteet normaalia esikäsitteilymenetelmää käyttäen sekä rinnakkaiset näytepastaseokset, joihin ei lisätty hiilimustajauhetta esikäsitteilyvaiheessa. Muut esikäsitteilyyn liittyvät muuttujat, kuten sekoitus- ja kovettumisaika pyrittiin säilyttämään molempien näytteiden kohdalla samana. Sekoitusaajan vaikutusta pinnan tasaisuuteen tutkittiin valmistamalla normaalin esikäsitteilymenetelmän mukainen näytepastaseos, josta kerättiin poikkileikkavat näytteet sekoituksen eri vaiheissa. Näytteet kerättiin nollan, kahden ja viiden minuutin kohdalla, jonka jälkeen seuraavat esikäsitteilyvaiheet sekä poikkileikkaukset suoritettiin kaikkien näytteiden kohdalla samalla tavalla.

### 7.3.3 Partikkelien liukuman vähentäminen

Näytteiden poikkileikkaukset suoritettiin laitteella 1, sille normaaleja poikkileikkausparametrejä käyttäen. Liukumamittaukset suoritettiin SEM-kuvauksen aikana x- ja y-akselilla SEM:n mittatyökalun avulla. Partikkelien liukumamittaus pyrittiin suorittamaan edustaville saman kokoluokan partikkeleille nollan, viiden ja kymmenen minuutin kohdalla.

Poikkileikatut näytteet teipattiin teippaukseen liittyvissä kokeissa kaksipuolisella kupariteipillä ja kaksipuolisella valmiiksi muotoon leikatulla hiiliteipillä käyttäen neljää erilaista teippausmenetelmää tau-lukon 2 mukaisesti. Menetelmässä A näytepitimen pohjalle asetettiin hiiliteippi, jota vasten molybdeenipalikkaan kiinnitetty näyte voitiin painaa. Menetelmässä B näytestä kiinnitettiin molybdeenipalikkaan lisäämällä kupariteippiä näytestä päälle vaak- ja pystysuunnassa. Menetelmässä C yhdistettiin kaksi edellä mainittua ja menetelmässä D näytepitimen sekä näytestä teippauksen lisäksi molybdeenipalikkaan päälle lisättiin pala hiiliteippiä. Näytteinä käytettiin normaalilla esikäsittelymenetelmällä valmistettuja näytteitä ja hiilettömiä näytestä. Näytteiden liukumaa mitattiin teippauksen kanssa sekä ilman teippausta ja näiden tuloksia vertailtiin. Kahdelle rinnakkaiselle näytestä suoritettiin liukumamittaus toistensa peilikuvina, niin että näytteen A liukuma mitattiin ensiksi teippauksen kanssa, jonka jälkeen mittaus suoritettiin ilman teippausta. Rinnakkaisen näytteen B liukuma taas mitattiin ensiksi ilman teippausta ja tämän jälkeen teippauksen kanssa.

Teippauskokeiden aikana tutkittiin myös lyhyesti, onko poikkileikkauksessa käytettävillä kiihdytysjännitteillä vaikutusta partikkeleiden liukumaan. Tässä kokeessa normaalilla esikäsittelymenetelmällä valmistetulle näytestä suoritettiin kaksi poikkileikkausta vierekkäisille alueille käyttäen kuuden ja kahdeksan kilovoltin kiihdytysjännitteitä. Näytteen poikkileikkaus ja SEM-kuvaus tuli suorittaa huolellisesti, jotta leikkausalueet eivät sekoittuisi.

TAULUKKO 1. Liukumakokeissa käytetyt teippausmenetelmät

Menetelmä	Näytteen kiinnitystapa
Menetelmä A.	Hiiliteippi näytepitimen pohjalla
Menetelmä B.	Kupariteippi näytepastan ympärillä
Menetelmä C.	Hiiliteippi näytepitimen pohjalla sekä kupariteippi näytepastan ympärillä
Menetelmä D.	Hiiliteippi näytepitimen pohjalla, kupariteippi näytepastan ympärillä ja pala hiiliteippiä näytelepalikan päällä

Hiilimaalikokeessa poikkileikkausalueen päälle pyrittiin luomaan hienoja hiilihiutaleita sisältävän hiilimaalin avulla ohut pinnoite, joka vaikuttaisi näytteeseen samalla periaatteella kuin poikkileikkuslaitteen avulla tehtävä hiilipinnoitus. Hiilimaalia yritettiin lisätä poikkileikkausalueelle erittäin ohut kerros käsin vanupuikon avulla, jonka jälkeen maalin annettiin kovettua seuraavaan päivään.

Hiilipinnoituskokeet suoritettiin poikkileikkuslaitteella 1, jota varten laitteeseen kiinnitettiin hiilipinnoitusadapteri, (eng. carbon coating adapter) johon asetettiin hiilikiekko ja pinnoitettava näyte. Näyte kiinnitettiin irrotettavaan näytepitimeen, joka puolestaan kiinnitettiin ruuveilla adapteriin. Hiilipinnoituskokeita varten poikkileikkuslaitteeseen asetettiin arvot laitevalmistajan manuaalin suosituksia soveltaen. Hiilipinnoituskokeet aloitettiin käyttäen kahdeksan kilovoltin kiihdytysjännitettä viiden minuutin pinnoitusajalla. Pinnoitukseen kuluvaa aikaa ja käytettävää kiihdytysjännitettä oli tarkoitus optimoida kokeen myöhemmissä vaiheissa. Seuraavissa hiilipinnoituskokeissa pinnoitukseen käytettävää aikaa nostettiin 15 minuuttiin riittävän hiilipinnan muodostumisen varmistamiseksi. Prosessoitavan alueen kohdistus suoritettiin samalla menetelmällä kuin normaalin poikkileikkausalueen kohdistus. Molybdeenipalikkaan kiinnitettiin kupariteipin avulla puhdas, valkoinen muovipala, jonka värjäytymisen avulla voitiin arvioida hiilipinnoituksen onnistumista. Pinnoitetuille näytteille suoritettiin erilaisia alkuainekartoituksia. Alkuainekartoitusten mittaajaksi valittiin viisi minuuttia, jonka jälkeen tulokset talletettiin ja näytteiden analyysien aikaiset liukumat mitattiin. Normaalille näytteelle suoritettiin kolme erillistä alkuainekartoitusta eri alkuaineiden suhteen käyttäen kolmea erilaista kiihdytysjännitettä. Hiilettömälle näytteelle suoritettiin alkuainekartoitus sen sisältämälle lisäaineelle.

## 8 TULOKSET

Tässä luvussa käydään sanallisesti kuvaillen läpi kokeellisen osan aikana syntyneet tulokset. Toimeksiantajayrityksen kanssa on sovittu, että julkiseen versioon sisällytetään sellaisia työn aikana syntyneitä SEM-kuvia, joista ei voida nähdä työssä käytettyjen näytteiden yksityiskohtia. Julkaistavista SEM-kuvista poistetaan sellaiset tiedot, joista olisi mahdollista tulkita näytteen fysikaalisia tai kemiallisia ominaisuuksia, kuten rakenteellisia yksityiskohtia tai kemiallisia koostumuksia. EDS-analysien aikana syntynyttä materiaalia ei esitellä julkisesti. Kokeellisessa osassa tuotettu data sekä sen aikana syntyneet yksityiskohtaiset SEM-kuvat ja tulokset esiteltiin täydessä laajuudessaan yritykselle salaisina liitteinä.

### 8.1 Poikkileikkauslaitteen käyttöönotto

Uuden poikkileikkauslaitteen asennustöiden jälkeen suoritettujen ensimmäisten poikkileikkauskokeiden aikana laitteen 2 näytekammion paine ja ionisäteen virta pysyivät tasaisina. Vanhemman poikkileikkauslaitteen käynnistyksen jälkeen uuden laitteen ionisäteen virta laski lähelle nollaa perusleikkauksen sekä viimeistelyn aikana. Samaan aikaan käynnissä olleen laitteen 1 ionivirta alkoi käyttäytyä epästabiiilisti. Koe toistettiin ja molempien laitteiden ionivirran käyttäytyminen toisti ensimmäisessä kokeessa havaittua epätasaisuutta. Molempien laitteiden kaasuvirtausten optimoinnit suoritettiin kolmella kiihdytysjännitteellä. Optimointien aikana havaittiin optimointikäyrien muodostuvan huonosti etenkin alhaisilla kilovolteilla. Optimointikäyriin ei muodostunut selkeitä piikkejä, vaan muodostuneet käyrät olivat muodoltaan matalia ja tasaisia.

Kaasulinjan vaikutusta tutkivien kokeiden aikana kaasulinjaan jääneen laitteen 1 ionivirta tasaantui ja seurattavat arvot pysyivät normaalilla tasolla useamman kokeen ajan. Argonkaasuvirtauksen optimoinnit aloitettiin uudelleen laitteelle 1, sen ionivirran muuttuessa epätasaiseksi kokeiden edetessä. Ensimmäisen optimoinnin jälkeen seurattiin paineen ja ajan vaikutusta ionivirran muutoksiin. Ajan suhteen kokeet toistivat samaa tulosta, jossa mikroampeeriarvo nousi korkeaksi ja muuttui epätasaiseksi 11–20 minuuttia laitteen käynnistyksen jälkeen. Toisen optimoinnin jälkeen mikroampeeriarvo jäi poikkileikkauksen aikana huomattavasti edellistä optimointia alhaisemmaksi. Ionivirran tasaannuttua sen arvossa ei tapahtunut äkillisiä muutoksia, vaan se laski tasaisesti ajan kuluessa, ollen poikkileikkauksen lo-

pussa vain. Leikkausjälki oli edelleen epätasainen. Kolmannen optimoinnin aikana arvojen käyttäytymistä seurattiin ohuen piikiekkolevypalan avulla, jotta voitiin selvittää oliko kokeissa käytetyillä näytteillä vaikutusta epätasaiseen ionivirtaan. Ionivirran epätasaisuus säilyi koostumukseltaan sekä rakenteeltaan tasaisen piikiekkolevypalan kanssa, eikä optimoinnista saatu toivottuja tuloksia, joten päädyttiin suorittamaan ionitykin perusteellinen huolto.

Tykin huoltoa seuraavat kokeet osoittivat huollon, kohdistuksen ja optimoinnin onnistuneen, sillä ionivirran mikroampeeri-arvo pysyi tasaisena ja leikkausjälki parantui. Esikäsittelyyn liittyviä kokeita voitiin jatkaa, kun poikkileikkauksilaitteen paineen taso ja ionivirta pysyivät hyvällä ja vakaalla tasolla. Tykin huoltotoimenpiteet tuli kuitenkin toistaa lähes heti hiilipinnoituskokeiden alkamisen jälkeen.

Laitteen 1 kaasuvirran optimointi onnistui optimointikäyrien perusteella eikä toisen laitteen käynnissä olo vaikuttanut seurattavien arvojen perusteella optimoitavaan laitteeseen. Laitteen 2 näytekamion paineen arvo oli käynnistyksen jälkeen huono, ja arvon havaittiin heikentyvän kaasuhuuhtelun aikana. Kaasuhuuhtelulla ei havaittu olevan negatiivisia vaikutuksia kummankaan laitteen ionivirran arvoihin. Laitteen 2 optimoinnin aikana ei ilmennyt häiriöitä ja optimointikäyrät muodostuivat toivotun muodon mukaisesti.

Kaasulinjan muutostöiden jälkeen laitteen 2 kaasuntarve nousi huomattavasti aikaisemmasta jokaisen optimoidun kilovoltin kohdalla, ollen myös korkeampi kuin vanhemman laitteen vastaavilla kilovolteilla. Eri laitteiden kaasuntarve on kuitenkin yksilöllinen, eikä optimoinnin tuloksia voi suoraan verrata toisiinsa. Samanaikaisten poikkileikkausten aikana kummallakaan laitteella ei ilmennyt vikoja, häiriöitä tai normaalista poikkeavia tuloksia. Molempien laitteiden ionivirran arvot nousivat normaalille tasolle, eikä suuria tai äkkinäisiä muutoksia esiintynyt. Laitteen 2 ionivirta oli perusleikkauksen ajan laitetta 1 korkeampi ja käyttäytyi vanhempaan laitteeseen verrattuna hieman epätasaisemmin. Viimeistelyn aikana laitteen 1 ionivirta pysyi sille normaalilla tasolla, mutta laitteen 2 ionivirta jäi erittäin alhaiseksi. Laitteelle 2 tuli kokeen jälkeen suorittaa uusi argonkaasuvirtauksen optimointi, jotta ionivirran arvo saatiin nousemaan. Perusleikkauksen aikana laitteen 2 näytekamion alipaine nousi matalalle alueelle, mutta viimeistelytilan aikana paineen taso laski toivotulle alueelle. Laitteen 1 paineen arvo pysyi hyvänä perusleikkauksen sekä viimeistelytilan aikana. Uudemman laitteen paineen arvo palasi normaalille alueelle laitteen ollessa ns. lepotilassa poikkileikkauksen valmistuessa. Yhtäaikaaisella käytöllä ei ilmennyt negatiivisia vaikutuksia kumpaankaan laitteeseen, joten niiden voitiin todeta olevan käyttökuntoisia, jolloin voitiin aloittaa uudemman laitteen optimointi.

## 8.2 Poikkileikkausparametrien optimointi

Kokeiden tuloksista havaittiin, että ilman viimeistelyä suoritettun poikkileikkauksen leikkausjälki ja näytteiden pinta jäi jokaisella tutkitulla ajalla epätasaiseksi, joka näkyi partikkeleiden pinnassa sekä erityisesti taustassa. Ensimmäisen osan näytteille suoritettiin perusleikkausten jälkeen viimeistely vanhemmalla laitteella käytettyä aikaa mukaillen. Viimeistelyn vaikutus näkyi selvästi näytteiden laadussa, jolloin niitä voitiin järjestää paremmuusjärjestykseen leikkausjäljen ja pinnanlaadun mukaan.

Toisessa vaiheessa kokeiltiin erilaisia perusleikkauksen ja viimeistelytilan yhdistelmiä edellisen osan tulosten pohjalta. Tulosten käsittelyn aikana päädyttiin tulokseen, jossa 30 minuutin perusleikkaus kymmenen kilovoltin kiihdytysjännitteellä yhdistettynä 30 minuutin neljän kilovoltin kiihdytysjännitteellä suoritettuun viimeistelyyn vastaa vanhemmalla laitteella tällä hetkellä saavutettavaa laatua. 30 minuutin perusleikkaus yhdistettynä 45 minuutin viimeistelytilaan sekä 30 minuutin perusleikkaus yhdistettynä 60 minuutin viimeistelytilaan toivat myös visuaalisesti hyviä tuloksia.

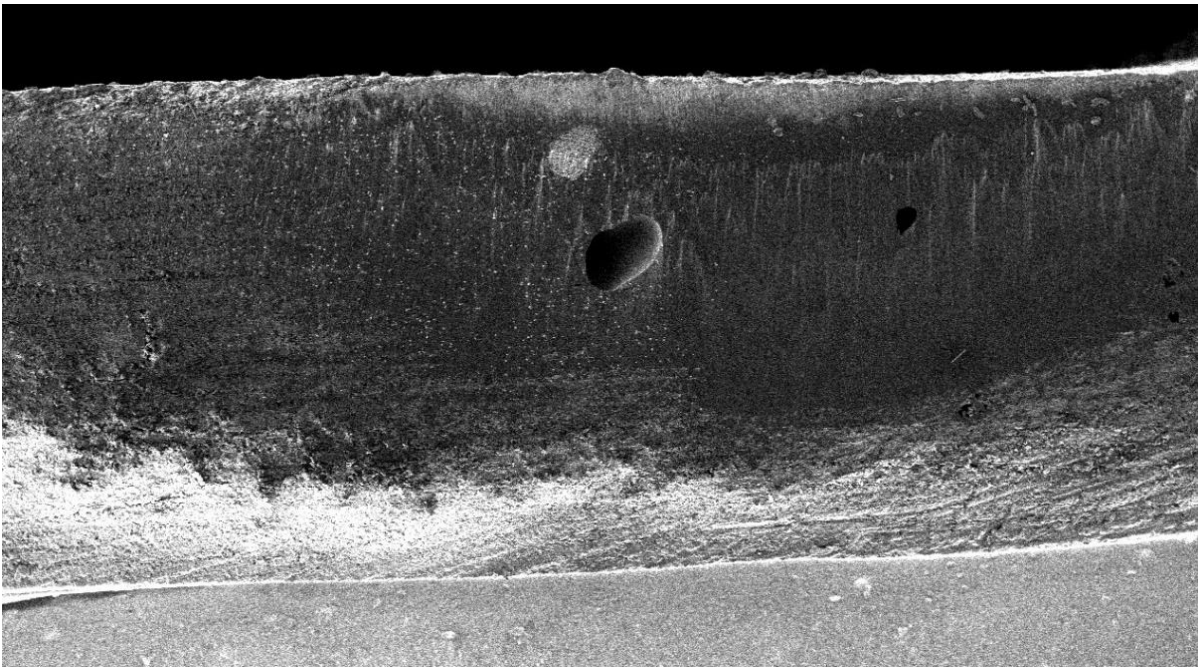
Toistettavuuskokeissa seurattiin valitun menetelmän toistettavuutta. Tuloksia verrattiin vanhemmalla laitteella poikkileikattuun näytteeseen, joka vastasi hyvin sillä laitteella saatavaa tulosta. Näytteet olivat pinnanlaadun ja leikkausjäljen suhteen vanhemman laitteen laatua vastaavat tai paremmat. Leikkausalueet olivat laajoja sekä syviä, eikä niissä esiintynyt suuria epätasaisuuksia. Taustan epätasaisuudet sijoittuivat lähinnä leikkausalueiden sivureunoihin, joka on ollut yrityksen poikkileikkausnäytteissä yleistä. Tulosten perusteella menetelmän toistettavuus oli hyvä, eivätkä tulokset olleet sattumanvaraisia. Viimeisessä osassa testattiin menetelmän soveltuvuutta muille näytteille käyttäen erilaisia näytepastoja, joille suoritettiin poikkileikkaus optimoituja arvoja käyttäen. Kokeissa huomattiin, että kaikista näytteistä saatiin edustavat ja hyvälaatuiset poikkileikkauskuvat. Näytteiden leikkausalueet olivat pääasiassa laajoja ja syviä, jokaisen näytteen kohdalla leikkausjälki säilyi hyvänä ja myös haastavien partikkeleiden pinta oli kuvissa tasainen.

## 8.3 Näytemäärän optimointi

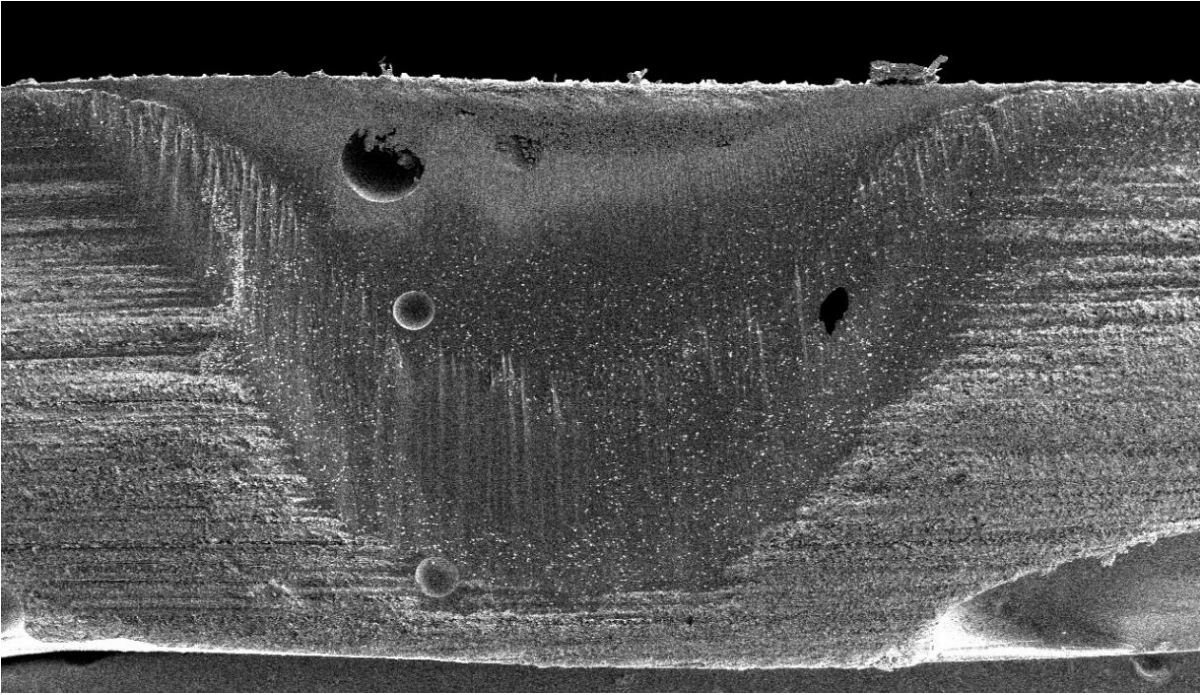
SEM-kuvauksen aikana havaittiin, että suuren näytemäärän johdosta partikkelien väliset etäisyydet lyhentyvät, joka voi luoda haasteita, mikäli kuvassa toivotaan näkyvän vain yksi partikkeli tummalla taustalla. Muutoin kuvauksen aikana ei havaittu suuresta partikkelimäärästä johtuvia ongelmia. Suurella näytemäärällä tarkoitetaan yli 70 milligramman näytemäärää normaalien esikäsittelymenetelmän

mukaisessa näytepastassa ja yli gramman näytemäärää hiilettömässä näytepastassa (KUVA 13). Alhaisen näytemäärän näytepastoissa partikkelimäärä oli usein riittämätön, jolloin hyvälle leikkausalueelle ei sijoittunut riittävästi keskeltä leikkaantuneita partikkeleita. Alhaisella näytemäärällä tarkoitetaan alle 20 milligramman näytemäärää normaalin esikäsittelymenetelmän mukaisessa näytepastassa (KUVAT 10 ja 11).

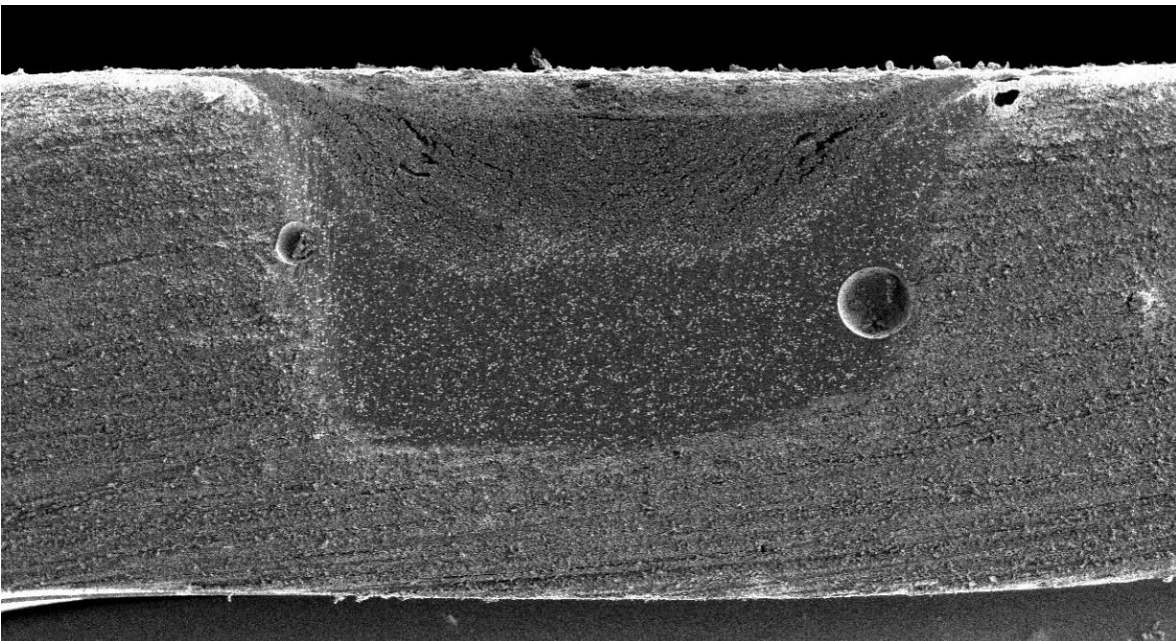
Näytepartikkelit voitiin nähdä SEM-kuvissa vaaleina pisteinä tummalla poikkileikkausalueella. Kuvassa 10 näytepartikkelit sijoittuvat poikkileikkausalueen vasempaan reunaan, ilmakuplan vasemmalle puolelle. Näytepartikkeleista vain pieni osa sijoittui hyvällä poikkileikkausalueelle ja niiden väliset etäisyydet toivat haasteita partikkeliryhmien SEM-kuvaamiseen. Kuvassa 11 näytepartikkelit olivat tasaisesti jakautuneet poikkileikkausalueelle, jolloin kuvaajalla oli kuvaan 10 verratessa suurempi mahdollisuus löytää tarkoitukseen sopiva partikkeli hyvältä poikkileikkausalueelta. Kuvan 12 poikkileikkausalue oli hyvälaatuinen ja partikkelit olivat jakautuneet alueelle tasaisesti. Edustavien partikkelien määrä oli suuri, jolloin ei tarvinnut käyttää ylimääräistä aikaa hyvän partikkelin löytämiseen. Kuvassa 13 näytteen partikkelimäärä oli korkea ja ne sijaitsivat lähellä toisiaan, jolloin yksittäisen partikkelin kuvaaminen oli haastavampaa.



KUVA 10. 5 mg:n näytemäärä poikkileikkausalueella

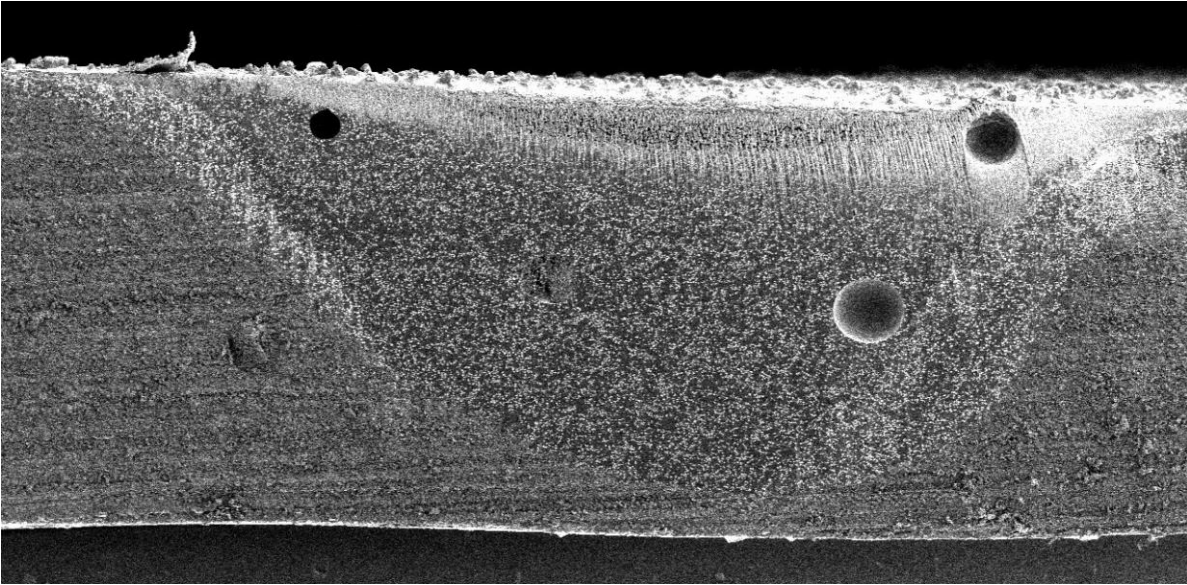


KUVA 11. 10 mg:n näytemäärä poikkileikkausalueella



KUVA 12. 40 mg:n näytemäärä poikkileikkausalueella





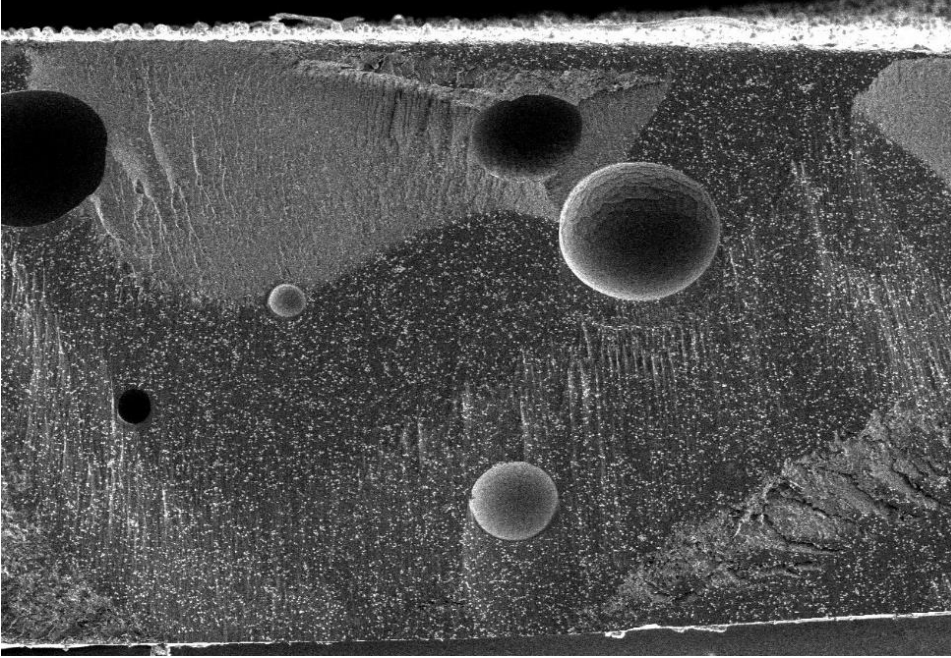
KUVA 13. 100 mg:n näytemäärä poikkileikkausalueella

Erityisesti tässä työssä käsitellylle näytteelle optimaalinen näytemäärä normaalia esikäsittelymenetelmää käytettäessä oli 30-50 milligrammaa (KUVA 12). Tälle näytemääräalueelle sijoittuneet näytteet olivat huomattavasti muita näytteitä helpompia ja nopeampia kuvata, sillä partikkeleiden määrä oli riittävä, ja ne olivat jakaantuneet tasaisesti poikkileikkausalueelle. Partikkelin välinen etäisyys mahdollisti tarkat kuvat yksittäisistä partikkeleista, mutta myös sopivia partikkeliryhmiä oli löydettävissä. Poikkileikkauslaitteen leikkausajan optimointiin liittyvissä kokeissa havaittiin, että 40 milligramman näytemäärä soveltuu useimmille näytteille, lukuun ottamatta erityisen hienoja jauheita, joille tämä määrä jäi hieman vähäiseksi.

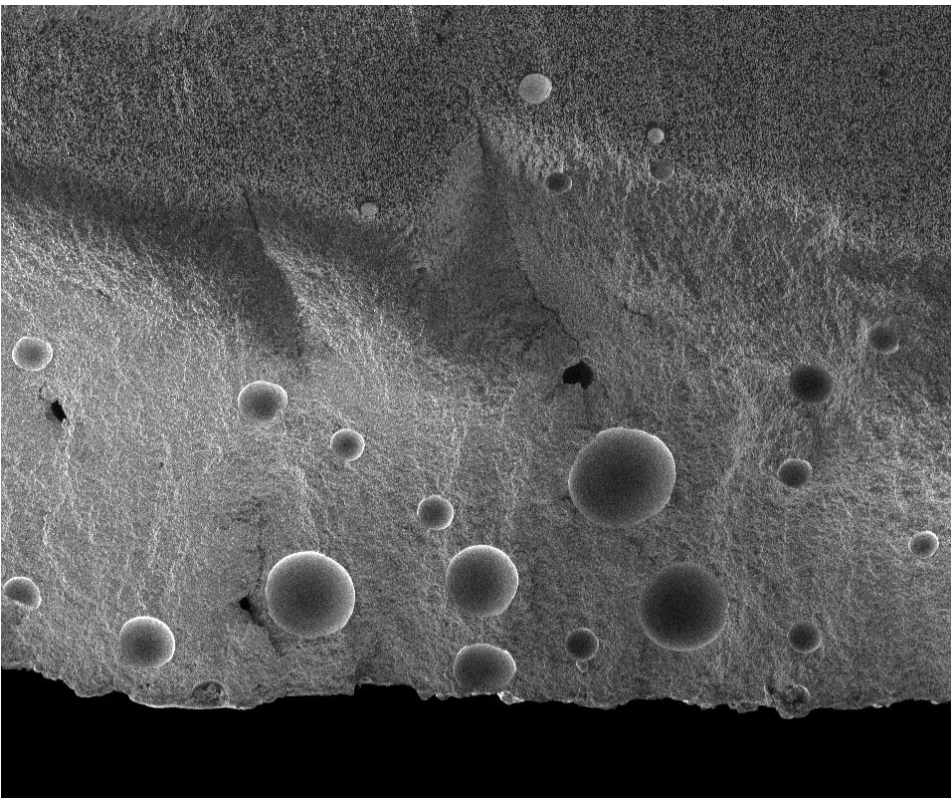
#### 8.4 Näytteen pinnanlaadun parantaminen

Saksien avulla esikäsittelyn näytteen leikkausalue oli muodoltaan epäsäännöllinen ja näytteessä oli nähtävissä paljon normaalia enemmän ilmakuplia, epätasaisuutta, korkeuseroja ja aluetta, joka ei ole leikkaantunut kunnolla (KUVA 14). Näytteen partikkelit olivat pinnaltaan suhteellisen epätasaisia. Muovikehikkoa käytettäessä leikkausalueella näkyi paljon pieniä reikiä. Näytteen leikkausalueen muoto ei ollut normaali, vaan epäsäännöllinen. Partikkeleiden pinta oli huono. Lasikehikolla käsitellyn näytteen leikkausalue oli muodoltaan erikoinen ja näytepastassa oli näkyvissä paljon ilmakuplia (KUVA 15). Näytteen partikkelien pinnasta ei saatu tarkkoja SEM-kuvia, joista olisi voitu arvioida niiden pinnan tasaisuutta. Jaksottaista leikkaustilaa käytettäessä näytteen leikkausjälki ja pinnanlaatu heikkeni normaaliin menetelmään verrattuna. Leikkausalue oli erittäin huono ja epätasainen, ja sen

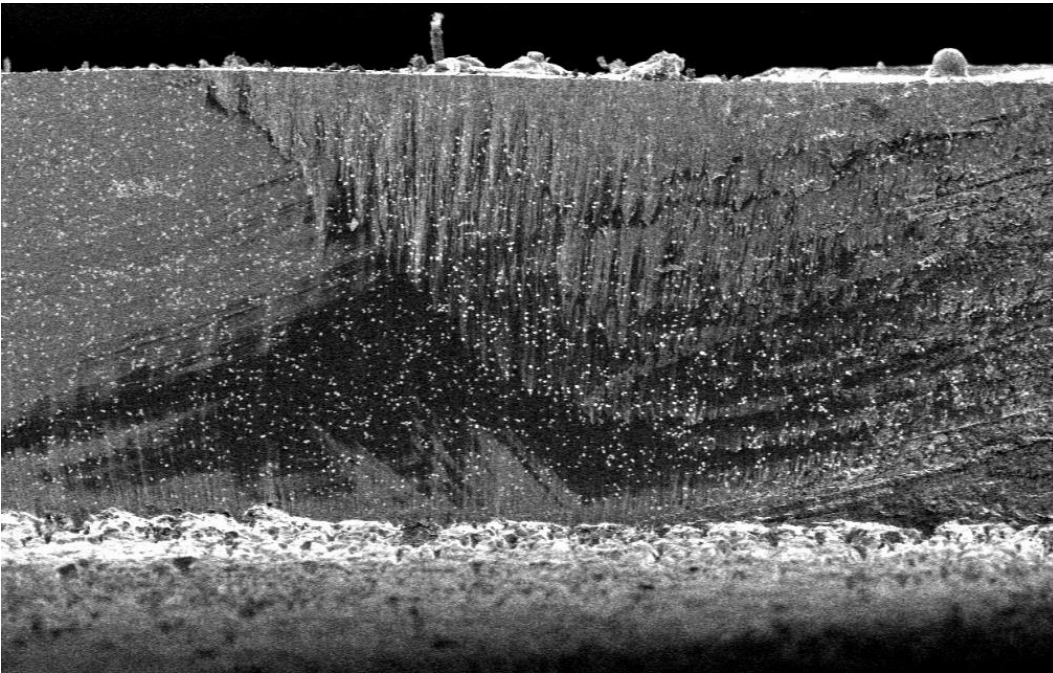
muoto poikkesi selvästi normaalilla poikkileikkausmenetelmällä käsitellyistä näytteistä. Näyte oli vä-  
riltään epätasaisen harmaa ja leikkausjälkiä kulki hajanaisesti sen pinnan halki (KUVA 16). Näytteen  
partikkelien pinta oli huono.



KUVA 14. Saksilla esikäsitellyn näytteen poikkileikkausalue

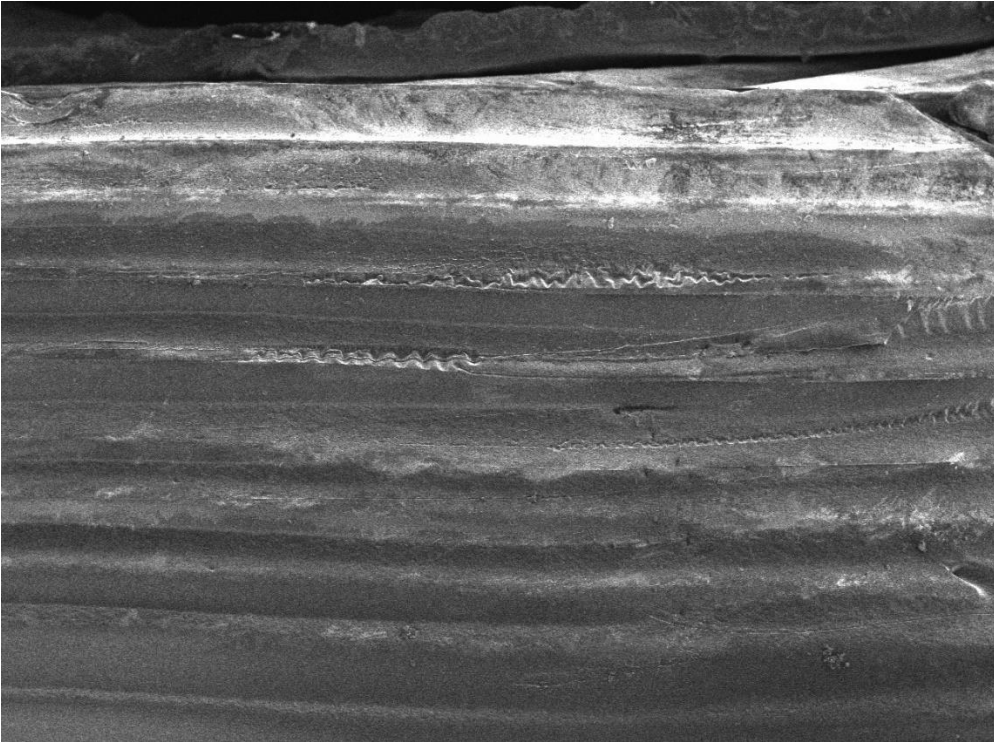


KUVA 15. Lasikehikolla esikäsitellyssä näytestä näkyvät ilmakuplat



KUVA 16. Poikkileikkausalue katkonaista leikkaustilaa käytettäessä

3D-tulostettuihin muotteihin liittyvien kokeiden aikana havaittiin ongelmia niihin tehtyjen viisteiden sekä näytepastan irrottamisen suhteen, erityisesti PLA-materiaalista valmistetun muotin A kanssa. Näytepasta jäi niin tiukasti kiinni PLA-muottiin, ettei sitä saatu ehjänä irti, jolloin poikkileikkausta ei voitu suorittaa eikä SEM-kuvia ottaa. Joustavammasta materiaalista valmistettu muotti C toimi muotina hyvin, kun näytepasta irrotettiin jo varhaisessa kovettumisvaiheessa. Muotin viisteet sekä syvennyksen reunoilla näkyvä tulostusjälki vaikuttivat kuitenkin negatiivisesti poikkileikkaukseen sekä SEM-kuvaukseen. Viisteiden vuoksi sopivaa poikkileikkausaluetta oli haastavaa löytää ja valmiista poikkileikkauksesta voitiin jo visuaalisella tarkastelulla päätellä leikkausalueen olevan huono. SEM-kuvauksen aikana huomattiin leikkausalueen olevan hyvin epäselvä, jonka vuoksi näytteestä ei saatu kuvia, joissa olisi nähty leikkausaluetta tai partikkeleita (KUVA 17).



KUVA 17. 3D-tulostetun muotin tulostusjälki SEM-kuvassa

Sekoitusajakaan liittyvissä kokeissa havaittiin sekoitusajan pituuden vaikuttavan näytepinnan tasaisuuteen. Mitä pidempää sekoitusajaa käytettiin, sitä tasaisempi leikkausalue syntyi. Nollan minuutin näytteen leikkausalueen taustassa sekä partikkeleiden pinnassa näkyi paljon epätasaisuutta, joka voitiin nähdä myös BED-C-detektorilla otetuissa SEM-kuvissa. Kahden minuutin näyte oli selkeästi alunäytettä tasaisempi, mutta näytteen pinta oli edelleen hieman epätasainen LED-detektorilla otetuissa kuvissa. Näytteen leikkausalue jäi matalaksi, mutta suurimmat epätasaisuudet sijoittuivat selkeästi enemmän leikkausalueen alareunaan. Viiden minuutin näytteessä oli paljon aikaisempia näytteitä tasaisempi leikkausjälki sekä partikkelien pinta. Leikkausalue oli laaja ja suuremmat epätasaisuudet sijoittuivat lähinnä leikkausalueen reunoille. Ns. leikkausalueen etualalla näkyi normaalista poikkeavia rakoja tai kuoppia, ja näytteen yläreuna näytti niiden johdosta jopa hieman hauraalta. Pitkän sekoitusajan näytteissä ilmeni enemmän liukumaa kuin muissa kokeen näytteissä.

Hiilimustajauheen poisjättäminen näytestä lisäsi partikkeleiden liukumaa, joka hankaloitti partikkelien pinnanlaadun havainnointi. Pinnoitetuissa hiilettömissä näytteissä partikkelien laatu oli kuitenkin hyvä.

## 8.5 Partikkelien liukuman vähentäminen

Rinnakkaisille näytteille peilikuvina suoritettujen teippausten liukumamittauksissa ilmeni, että näytteen A liukuma oli vähäisempää teipattuna, jolloin liukumaa esiintyi enemmän y-akselilla. Ilman teippejä suoritettussa mittauksessa pystysuuntainen liukuma lähes kolminkertaistui teipattuun näytteeseen verrattuna. Näytteen B liukuma oli ensimmäisessä kokeessa yhtä suurta teipattuna kuin ilman teippejä. Ensimmäisessä kokeessa partikkelin vaakasuuntainen liukuma oli suurempaa kuin pystysuuntainen. Koe toistettiin näytteelle B, ja tällä kertaa liukuma pysyi vaakasuunnassa lähes samana näytteen ollessa teipattuna sekä ilman teippejä. Toisessa kokeessa pystysuuntainen liukuma oli suurempaa teipattuna kuin ilman teippejä.

Kahden poikkileikkausalueen näytteessä kuuden kilovoltin leikkausalueella liukuma oli vähäistä ja tasaista molemmilla akseleilla. Kahdeksan kilovoltin leikkausalueella liukumaa esiintyy enemmän x-akselilla ja sen suuruus lähes kymmenkertaistui verrattuna kuuden kilovoltin leikkausalueeseen. Näytteen liukumamittaus toistettiin molemmille alueille ilman teippiä sekä teipin kanssa. Teippaamattoman kuuden kilovoltin kiihdytysjännitteen leikkausalueen x-akselin suuntainen liukuma pysyi ensimmäistä mitausta myötäilevänä, mutta y-akselin suuntainen liukuma lisääntyi voimakkaasti. Teipattuna kummankin akselin suuntainen liukuma lisääntyi aikaisemmasta, ollen hieman suurempaa y- kuin x-suuntaan. Kahdeksan kilovoltin kiihdytysjännitteen leikkausalueella x-akselin suuntainen liukuma väheni toisessa mittauksessa ilman teippausta, mutta y-akselin suuntainen liukuma lisääntyi, ollen suurempi kuin x-akselin suuntainen liukuma. Kahdeksan kilovoltin leikkausalueen partikkeleiden liukuma kasvoi runsaasti näytteen teippauksen jälkeen, ollen vaakasuunnassa hieman suurempaa kuin pystysuunnassa.

Hiilettömän näytestä partikkeleiden liukumaa mitattiin viiden ja kymmenen kilovoltin kiihdytysjännitettä käyttäen. Kymmenen kilovoltin kiihdytysjännitteellä partikkelien liukuma oli y-akselilla suurempaa ilman teippejä kuin teippien kanssa. X-akselilla liukumaa esiintyi vähemmän teippaamattomassa näytteessä. Viiden kilovoltin kiihdytysjännitettä käytettäessä liukumaa esiintyi enemmän teipattulla näytteellä. Viiden kilovoltin liukuma oli suurempaa vaakasuunnassa. Kokeissa käytettyjen hiilettömien näytestä partikkeleilla havaittiin suurta liukumaa verrattuna normaalin esikäsittelymenetelmän mukaisesti valmistettuihin näytteisiin. Hiilimustajauheen pois jättämisellä oli suora liukumista lisäävä vaikutus näytestä partikkeleihin ja osa hiilettömien näytestä partikkeleiden liukumamittauksista tuli keskeytettäväksi, koska SEM:n nopeimmillakaan kuvanottoasetuksilla ei onnistuttu taltioimaan liikkuvan partikkelin yksityiskohtia niin, että x- ja y-suuntaista liukumaa olisi voitu mitata tarkasti.

Hiilimaalikokeista ei saatu vertailtavia tuloksia, sillä tarpeeksi ohuen maalikerroksen lisääminen poikkileikkausalueelle käsin osoittautui haasteelliseksi. SEM:n avulla voitiin nähdä alueen reunat, johon poikkileikkaus oli syntynyt, mutta maalikerroksen paksuuden vuoksi partikkeleita ei ollut nähtävissä.

Ensimmäinen hiilipinnoituskoe epäonnistui, koska hiilikiekon prosessoitavan alueen kohdistaminen epäonnistui ja hiilipartikkeleita irtosi näytepinnalle niin vähän, ettei pinnoituksella ollut juurikaan vaikutusta partikkeleiden liukumaan, jonka vuoksi näytteelle ei suoritettu EDS-analyysiä tai liukumamittauksia. Muut hiilipinnoituskokeet antoivat lupaavia tuloksia liukuman vähentämisen suhteen normaaleilla näytteillä ja hiilettömällä näytteillä. Erityisesti hiilettömällä näytteillä on esiintynyt aikaisempien kokeiden aikana suurta liukumaa, mutta hiilipinnoituksen lisäämisen jälkeen liukuma väheni huomattavasti. SEM-kuvauksen aikana joidenkin pinnoitettujen näytteiden partikkelien näkyvyys oli huono alhaista kiihdytysjännitettä käytettäessä, mutta kuva terävöityi korkeammalla kiihdytysjännitteellä. Liukuman vähenemisen johdosta pinnoitetuille näytteille päätettiin suorittaa erilaisia alkuainekartoituksia. EDS-analyysien aikaisista liukumamittauksista voitiin huomata, että suurimmalla osalla tutkitavista partikkeleista liukumaa esiintyi x-akselilla, kun taas pystysuuntaista muutosta ei ollut.

## 9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli suorittaa uuden poikkileikkauslaitteen käyttöönotto ja optimoida sen poikkileikkausparametrejä, parantaa poikkileikkausnäytteiden pinnalaatua, vähentää näytepartikkeleiden liukumaa SEM-kuvauksen aikana ja löytää yksinkertainen keino välttää poikkileikkausnäytteen liian vähäisestä partikkelimäärästä johtuvat ongelmat SEM-kuvauksen aikana.

Uuden poikkileikkauslaitteen käyttöönotosta opittiin, että laitteet vaativat laitekohtaiset kaasulinjat, koska yhteinen kaasulinja ja paineensäätö aiheuttaa epätasaisuutta laitteiden kaasunsaannissa. Epätasainen kaasuvirtaus näkyy ionivirran epätasaisuutena ja huonona leikkausjälkenä. Kaasulinjan muutostöiden ohessa vaihdettujen, pienemmän säätöalueen paineensäätimien avulla kaasun virtausta voidaan hienosäätää ja paineessa tapahtuvat muutokset on helpompi havaita. Kaasulinjamuutosten jälkeen vanhemman poikkileikkauslaitteen paineensäädin ei säilyttänyt asetettua painetta, vaan laski hieman halutusta arvosta. Vanhemmalle laitteelle olisi mahdollisesti pitänyt toteuttaa vastaava runsas kaasuhuuhtelu (eng. purge) kuin uudelle laitteelle, jolloin paineensäätimen läpi olisi virrannut riittävästi kaasua ennen optimointia ja poikkileikkauksia. Pieni epätasaisuus uudemman poikkileikkauslaitteen ionivirrassa voi johtua laitteen pitkästä käyttökiellosta ja arvo voi tasaantua, kun laite saadaan aktiiviselle käytölle. Uudemman laitteen näytekammion paineen käyttäytyminen voi viitata esimerkiksi kosteuteen tai epäpuhtauteen laitteelle johtavassa kaasuputkessa tai ionitykissä, sillä näytekammion alipaine laskee kaasuvirtauksen lisääntyessä ja nousee hyvälle tasolle ionitykin ollessa pois päältä.

Poikkileikkaukseen käytettävän ajan optimointiin liittyvien kokeiden aikana havaittiin viimeistelytilan olevan välttämätön tasaisen lopputuloksen aikaansaamiseksi. Näytepinnan laatu ei huomattavasti parantunut perusleikkauksen aikaa pidennettäessä, kun taas viimeistelytilan ajan muutokset näkyivät selkeästi näytepinnassa. Optimoinnin aikana oli tärkeää etsiä perusleikkausta varten lyhyin mahdollinen aika, jotta näytteen päälle asetettavan suojalevyn vaihtoväli pysyisi mahdollisimman pitkänä. Kokeiden aikana huomattiin, että kymmenen kilovoltin korkea kiihdytysjännite kuluttaa suojalevyä huomattavasti nopeammin kuin aikaisemmin käytetty kiihdytysjännite. Perusleikkaukseen käytettävää aikaa voisi olla mahdollista lyhentää edelleen, sillä yrityksen poikkileikkavat näytepastat eivät ole erityisen kovia tai suurikokoisia.

Poikkileikkausnäytteen optimaalinen partikkelimäärä riippuu näytteen fysikaalisista ominaisuuksista, joista suurimmat määrittävät tekijät ovat näytteen partikkelikoko sekä näytejauheen hienous. Partikkelimäärän kasvaessa myös onnistuneesti leikkaantuneiden partikkelien määrä kasvaa, jolloin kuvaajan on mahdollista etsiä ja löytää laadultaan parhaimmat partikkelit. Vähäinen partikkelimäärä vähentää mahdollisuuksia löytää hyvä ja edustava partikkeli etenkin, jos näytteessä ilmenee muita työn aikana käsiteltyjä haasteita. Pinnan tasaisuuden ja poikkileikkauksen onnistumisen vaikutus korostuu, mikäli näyte sisältää vain vähäisen määrän partikkeleita. Suurempi partikkelimäärä lisää todennäköisyyttä, että partikkeleita osuu tasaiselle leikkausalueelle, jos leikkausalue jää osin epätasaiseksi tai leikkausjälki on huono. Tästä syystä voidaan todeta, että mikäli esikäsittelijä on epävarma lisäämänsä näytejauheen määrästä, on poikkileikkauksen onnistumisen todennäköisyyden vuoksi kannattavampaa, että näytepastan partikkelimäärä on suuri, kuin että se jää liian vähäiseksi. Näytemäärän lisäksi esikäsittelijän on syytä kiinnittää huomiota näyteeseoksen riittävään sekoitukseen, koska hyvällä sekoituksella varmistetaan partikkelien tasainen jakaantuminen poikkileikkausalueelle, jolloin vähäinenkin näytemäärä voi riittää edustaviin SEM-kuviin. Hiilettömien näytepastojen valmistuksessa käytetyissä menetelmissä ei havaittu lopputuloksen suhteen suuria eroavaisuuksia lukuun ottamatta partikkelimäärää.

Pinnanlaatua käsittelevissä kokeissa käytetyistä apuvälineistä ei havaittu olevan sellaista hyötyä, jonka vuoksi esikäsittelyyn kannattaisi käyttää lisätyötä ja -aikaa työssä mainittuja menetelmiä käyttäen kokeissa kuvattujen työsuoritusten mukaisesti. Kehikoiden ja saksien avulla käsiteltyjen näytteiden leikkausalueen valitseminen poikkileikkauksilaitteen kameralla kuitenkin helpottui ja nopeutui huomattavasti, sillä näytteiden pinnassa ei esiintynyt häiritseviä epätasaisuuksia tai korkeuseroja. Saksien käyttö esikäsittelyssä olisi verrattain epävarma menetelmä erityisesti tulosten toistettavuutta ajatellen. Saksien käytöllä riski näytepastan hajoamisesta olisi suuri. Payne ja Moore (2018, 40) toteavat tämänkaltaisten metodien voivan myös aiheuttaa ei-toivottuja jälkiä tai kontaminaatiota näytteeseen.

Kehikoiden hyötyjä tutkittaessa näytteissä havaittiin normaalia suurempi määrä erikokoisia reikiä. Nämä reiät ovat todennäköisesti peräisin näytepastan liimaseoksen eksotermisen polymerointireaktion aikana syntyneistä ilmakuplista, jotka ovat yrittäneet kulkeutua kovettumisprosessin aikana ulos näytteestä, mutta jääneet kehikon ja näytepastan väliin. Ilmakuplat ovat muuttuneet rei'iksi ja koloiksi, kun kehikkoa vasten olevalle näytepastalle on suoritettu poikkileikkaus. Kehikoihin liittyviä kokeita voisi jatkaa esimerkiksi kehikolla esikäsitellyn näytepastan tyhjiökäsittelyllä, jossa liimaseoksesta poistetaan muodostuvat ilmakuplat tyhjiöolosuhteissa. Tyhjiökäsittelyssä tulisi huomioida oikeat olosuhteet, jotta välttyään haihtuvien aineiden aiheuttamalta kiehumiselta, joka puolestaan lisää ilmakuplien määrää.



Näytepastalle tarkoitettu muotti voisi olla pinnanlaadun parantamisen kannalta toimiva ratkaisu, mikäli muotin malli ja käytetty materiaali revisioidaan. Muotin materiaalin tulisi olla joustavaa, vähäistä lämmitystä kestävä ja sellaista, josta näytepastan valmistuksessa käytettävä liimaseos irtoaa helposti. Taipumattomasta materiaalista valmistettu muotti todennäköisesti vaatisi muotti- tai irrotusöljyä tai suuremman viisteen yhdelle sivulle. Irrotusöljyn käyttö vaatisi näytepastan puhdistuksen, koska poikkileikkauslaitteeseen tai SEM:in ei saa päätyä kosteutta tai öljyä. Puhdistus taas vaatisi lisätyötä, pidentäisi näytteen läpimenoaikaa sekä altistaisi näytepastan kontaminaatioille. Useimmiten öljyistä valmistettujen muotti- tai irrotusöljyjen puhdistusaineilla voisi myös olla negatiivisia vaikutuksia näytepastan liimaseokseen. Muotin puhdistuksen tulisi olla helppoa, jotta vältettäisiin näytteiden välinen ristikontaminaatoriski. Muotin syvennysten oikea mitoitus on tärkeää ja valmistuksessa on huomioitava, että syvennysten seinämien tai vähintään yhden seinämän on oltava täysin tasainen. Tasaisessa seinämässä ei saa olla viistettä, mutta yhden suuremman viisteen tekeminen yhdelle tai useammalla sivulle voisi helpottaa näytemateriaalin irrottamista.

Sekoitusajan tehostaminen vaikutti positiivisesti pinnanlaatuun ja sen tasaisuuteen, joka vahvistaa näytteen sisältämien eri kovuusluokan komponenttien tasaisen sekoittumisen tärkeyden. Näytteen sähkönjohto-ominaisuuksia parantavan hiilimustajauheen poistaminen esikäsitteilyvaiheesta vaikutti näytepintaan jokseenkin positiivisesti, mutta lisäsi partikkeleiden liukumaa. Hiilimustajauhe voi aiheuttaa kovuuseroja näytepastaan, jolloin sen poistaminen vähentää kovuuseroja ja poikkileikkaus muodostuu tasaisemmin. Hiiletön näytepasta vaatisi kasvavan liukuman vuoksi hiilipinnoitteen, johon liittyvää optimointityötä on vielä jatkettava. Näytteen pinnanlaatuun voitaisiin vaikuttaa myös esimerkiksi poikkileikkauksen viimeistelyasetusten tarkemmalla optimoinnilla, jonka aikana säädettäisiin kiihdytysjännitettä ja viimeistelyyn käytettyä aikaa niin, että lopputulos olisi mahdollisimman tasainen. Viimeistelytilan optimoinnissa tulee huomioida suurten näytemäärien vaatima tehokkuus ajankäytön suhteen.

Partikkeliin liukumakokeissa ei saatu täyttä varmuutta sille, vähentääkö näytteen kiinniteippaaminen näytepintaan liukumista. Teippauskokeista sekä kahden leikkausalueen kokeista saadut tulokset olivat jokseenkin ristiriitaisia eikä selkeää syy-seuraussuhdetta havaittu. Tästä syystä pohdittiin, että liukumaan todennäköisesti vaikuttaa enemmän kuvattava partikkeli ja sen ominaisuudet, kuin näyte kokonaisuutena. Tutkimusta voisi jatkaa selvittämällä, onko partikkeliin sijainnilla, koolla tai esimerkiksi SEM:n elektronisäteiden tulokulmalla vaikutusta liukuman määrään ja näin ollen selvittää ja oppia tunnistamaan näytteen otollisimmat alueet ja partikkelit SEM-kuvausta ajatellen.

Hiilimaalikokeissa havaittiin, että sen lisääminen poikkileikkausalueelle vaatii sellaista tarkkuutta, jota on hankala saavuttaa käsin. Hiilimaalin liittyviä kokeita voisi jatkaa esimerkiksi korvaamalla sillä hiilimustajauheen esikäsittelyvaiheessa tai pohtimalla vaihtoehtoisia keinoja hiilimaalin lisäämiselle. Kokeissa käytettyjen hiilettömien näytepastojen partikkeleilla havaittiin suurta liukumaa verrattuna normaalin esikäsittelymenetelmän mukaisesti valmistettuihin näytteisiin ja tämän esikäsittelymenetelmän käyttö vaatisi hiilipinnoituksen, johon liittyvää optimointityötä on vielä jatkettava. Poikkileikkauslaitteella suoritettu hiilipinnoitus antoi lupaavia tuloksia liukuman vähentämisen suhteen, mutta kokeet tuli keskeyttää poikkileikkauslaitteen likaantumisen myötä. Tulevaisuudessa olisi tärkeää optimoida riittävä hiilen määrä, jotta ylimääräiseltä hiilikiekon kulutukselta ja poikkileikkauslaitteen likaantumiselta vältytään. Näiden kokeiden aikana saavutettu liukuman väheneminen on tuloksena hyvä ja riittävä yrityksen tämänhetkisiin tarpeisiin. Tulevaisuudessa vaatimukset ja tarpeet voivat muuttua, jolloin näytteiden liukumaa tulee vähentää entisestään. Hiilipinnoituskokeiden paras tulos saavutettiin normaalilla esikäsittelymenetelmällä valmistetulla näytepastalla, jonka leikkausalueelle luotiin hiilipinnoite.

Uuden poikkileikkauslaitteen käyttöönotto sekä poikkileikkaukseen käytettävän ajan optimointi suoritettiin onnistuneesti työn aikana ilmenneistä haasteista huolimatta. Ongelmat ja haasteet ovat tyypillisiä käyttöönottoprosesseissa ja tämän vuoksi on hyvä varata riittävästi aikaa ongelmanratkaisuun ja laatia aikataulusuunnitelmia. Poikkileikkaukseen käytettävää aikaa saatiin lyhennettyä ja uusi poikkileikkauslaite on siirtynyt päivittäiseen käyttöön yrityksessä. Työn aikana löydettiin käytetylle näytteelle optimaalinen näytemäärä. Näytteiden pinnanlaatu ei opinnäytetyön aikana huomattavasti parantunut, mutta kokeiden tulosten perusteella voitiin hylätä toimimattomia menetelmiä, jolloin pinnanlaatuun liittyvissä kokeissa voidaan jatkossa keskittyä ratkaisun löytämisiin muita menetelmiä käyttäen. Partikkeleiden liukumaa vähennettiin työn aikana onnistuneesti hiilipinnoituksen avulla. Hiilipinnoituksen optimointityötä on kuitenkin jatkettava hiilipinnoituskokeiden jäädessä kesken laitteen likaantumisesta johtuvien haasteiden vuoksi. Työtä ei suoritettu täysin alkuperäisen koesuunnitelman mukaisesti, koska käyttöönotto vei laiteongelmien vuoksi aikaa ja toi esille ennalta-arvaamattomia muutostarpeita. Muitakin aiheeseen liittyviä optimointimahdollisuuksia, joihin ei tämän työn puitteissa ja laajuudessa ehditty koskea, jäi jäljelle.

## LÄHTEET

- Ahmed, U. 2022. How is Scanning Electron Microscopy Used to Study Material Morphology?. *AZoOptics*. Saatavissa: <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=2184>. Viitattu 18.2.2023
- Analytical Background: X-ray Fluorescence Phenomenon*. University of Georgia. Saatavissa: [http://cais.uga.edu/wp-content/uploads/2019/01/XRF\\_Background.pdf](http://cais.uga.edu/wp-content/uploads/2019/01/XRF_Background.pdf). Viitattu 25.2.2023
- Analyysimenetelmien validointi*. Finntesting. Saatavissa: <https://kemianseurat.fi/finntesting/analyysi-menetelmien-validointi/>. Viitattu 3.1.2023
- Asahina, S., Campbell, R. & Erdman, N. 2018. Precise SEM Cross Section Polishing via Argon Beam Milling. *Microscopy Today*. 14, 3, 22–25. Saatavissa: <https://doi.org/10.1017/S155192950005762X>. Viitattu 18.11.2022
- Broad Ion Beam cutting (BIB)*. Top Analytica. Saatavissa: <https://www.topanalytica.com/en/broad-ion-beam-cutting-bib>. Viitattu 14.4.2023
- Broad Ion-Beam (BIB)*. Chalmers University of Technology. Saatavissa: <https://www.chalmers.se/en/researchinfrastructure/CMAL/instruments/FIB/BIB/Pages/default.aspx>. Viitattu 16.1.2023
- Burnstock, A. & Jones, C. 2000. *Radiation in Art and Archeometry*. Yhdistynyt kuningaskunta: Elsevier. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-044450487-6/50056-0>. Viitattu 11.2.2023
- Can I Trust My Quantitative EDS Data?*. JEOL USA. 2020. Saatavissa: [https://www.jeolusa.com/LinkClick.aspx?fileticket=C\\_OhrHri6sw%3d&tabid=320&portalid=2&mid=5103](https://www.jeolusa.com/LinkClick.aspx?fileticket=C_OhrHri6sw%3d&tabid=320&portalid=2&mid=5103). Viitattu 12.2.2023
- Carbon Coating for EM and EDX Sample Preparation*. Vac Coat Ltd.. 2021.. Saatavissa: <https://vaccoat.com/blog/carbon-coating-for-em-edx-sample-preparation/>. Viitattu 24.11.2022
- Carbon Element Facts*. Chemicool. Saatavissa: <http://www.chemicool.com/elements/carbon.html#>. Viitattu 12.2.2023
- Cold mounting*. Struers. Saatavissa: <https://www.struers.com/en/Knowledge/Mounting/Cold-mounting#>. Viitattu 3.1.2023
- Components in a SEM*. Nanoscience Instruments. Saatavissa: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/components/>. Viitattu 13.2.2023
- COXEM Co. Ltd.. 2022. Analysis of Non-Conductive Samples in Table-Top SEM. *AZoM*. Saatavissa: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=21221>. Viitattu 7.1.2023
- Cross-section*. Eurofins. Saatavissa: <https://www.nanolabtechnologies.com/cross-section/>. Viitattu 21.10.2022
- Cross-Sectional Preparation and Analysis*. LPD Lab Services. Saatavissa: [https://www.lpdlabservices.co.uk/analytical\\_techniques/optical\\_microscopy\\_and\\_image\\_analysis/index.php](https://www.lpdlabservices.co.uk/analytical_techniques/optical_microscopy_and_image_analysis/index.php). Viitattu 10.2.2023

- De, K. & Masilamani, V. 2013. Image sharpness measure for blurred images in frequency domain. *Procedia Engineering* 64, 149–158. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.09.086>. Viitattu 6.3.2023
- Desbois, G., Urai, J. & De, C. 2010. *In-situ and direct characterization of porosity in Boom Clay (Mol site, Belgium) by using novel combination of ion beam cross-sectioning, SEM and cryogenic methods*. Belgia. Belgian Nuclear Research Centre. Raportti 5/2010. Saatavissa: <https://core.ac.uk/download/pdf/36415061.pdf>. Viitattu 26.4.2023
- Detector*. Microscopy Australia. Saatavissa: [https://myscope-explore.org.au/2\\_8\\_detector.html#nextBtn](https://myscope-explore.org.au/2_8_detector.html#nextBtn). Viitattu 20.10.2022
- Dusevich, V.M., Purk, J.H. & Eick, J.D. 2010. Choosing the Right Accelerating Voltage for SEM (An Introduction for Beginners). *Microscopy Today*, 18(1), 48–52. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1017/S1551929510991190>. Viitattu 5.3.2023
- Echlin, P. 2009. *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Cambridge: Springer. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-85731-2>. Viitattu 10.2.2023
- Edge effect*. JEOL. Saatavissa: <https://www.jeol.com/words/semterms/20121024.012800.php>. Viitattu 5.3.2023
- Element Pi, LLC. 2021. *CP-8000+ Ion Mill Cross Section Polisher*. Saatavissa: <https://elementpi.com/microscopy-sample-preparation/cp-8000-ion-mill-cross-section-polisher/>. Viitattu 24.1.2023
- Epofix Cold-Setting Embedding Resin*. EMS Technical Data Sheets. Saatavissa: <https://www.emsdata.com/docs/technical/datasheet/1232>. Viitattu 27.12.2022
- Epoxy Chemistry*. West System. Saatavissa: <https://www.westsystem.com/instruction-2/epoxy-basics/epoxy-chemistry/>. Viitattu 10.2.2023
- Erdman, N. & Salinas-Rodríguez, A. 2020. *New Cross-Section Sample Preparation Method Applied to Microstructural and Chemical Investigation of Steel Coatings using FE-SEM*. Saatavissa: [https://jeolusa.s3.amazonaws.com/resources\\_sp/Galvalume%20coating%20analysis.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAQJOI4KIAZPDULHNL&Expires=2145934800&Signature=8Ur5L7xcubRg-VcnAIVa03Oinhns%3D](https://jeolusa.s3.amazonaws.com/resources_sp/Galvalume%20coating%20analysis.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAQJOI4KIAZPDULHNL&Expires=2145934800&Signature=8Ur5L7xcubRg-VcnAIVa03Oinhns%3D). Viitattu 28.4.2023
- Erdman, N., Campbell, R. & Asahina, S. 2006. Precise SEM Cross Section Polishing via Argon Beam Milling. *Microscopy Today*. 14(3), 22–25. Saatavissa: <https://doi.org/10.1017/S155192950005762X>. Viitattu 16.1.2023
- Erdman, N., Kikuchi, N., Laudate, A. & Robertson, V. 2009. *Multispectral imaging in an FEG-SEM: the field-emission gun scanning electron microscope enables fast and accurate analysis of materials with high spatial resolution*, *Advanced Materials & Processes*, 167(9), 28–31. Saatavissa: <https://link.gale.com/apps/doc/A207350685/AONE?u=anon~f8269c04&sid=googleScholar&xid=8d9cc937>. Viitattu 4.1.2023

Ezzahmouly, M., Elmoutaouakkil, A., Ed-Dhahraouy, M., Hamza, K., Elouahli, A., Mazurier, A., ElAlbani, A. & Hatim, Z. 2019. Micro-computed tomographic and SEM study of porous bioceramics using an adaptive method based on the mathematical morphological operations. *Heliyon* 5(12), 1-8. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02557>. Viitattu 26.4.2023

*FIB CROSS SECTIONING*. Nanophysics. Saatavissa: <https://www.nanophysics.nl/services-view/fib-miling/>. Viitattu 31.10.2022

Franchetti, G. 2013. *Vacuum I*. Saatavissa: <https://cds.cern.ch/record/1542476/files/Vacuum-IEdited1-pdfx.pdf>. Viitattu 26.4.2023

*Gold Price in EUR per Kilogram for Last 10 Years*. Jewellery Quarter Bullion Ltd. Saatavissa: <https://www.bullionbypost.eu/gold-price/10year/kilograms/EUR/>. Viitattu 12.2.2023

Goode, J. 2017. *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS)*. University of Minnesota-Duluth. Saatavilla: <https://serc.carleton.edu/18414>. Viitattu 15.2.2023

Havancsák, K., Nagy, N., Szigethy, A., Varga, G. & Dankházi, Z. *Sample preparation strategies for EBSD measurement using Ar<sup>+</sup> ion beams*. Technoorg Linda. Saatavilla: <https://www.technoorg.hu/news-and-events/articles/sample-preparation-strategies-for-ebds-measurement-using-ar-ion/#>. Viitattu 6.11.2022

Hägg, M. 2017. *Validoinnin suunnittelun opas*. Saatavissa: <https://www.finans.fi/Koulutukset/Documents/FINANS-p%C3%A4iv%C3%A4%202017%20Margareta%20H%C3%A4gg.pdf>. Viitattu 3.1.2023

Höflinger, G. 2013. *Brief Introduction to Coating Technology for Electron Microscopy*. Leica Microsystems. Saatavissa: <https://www.leica-microsystems.com/science-lab/brief-introduction-to-coating-technology-for-electron-microscopy/>. Viitattu 24.11.2022

*IB-09010CP Cross Section Polisher*. JEOL. Saatavissa: <https://www.jeol.com/products/scientific/cp/IB-09010CP.php>. Viitattu 14.4.2023

*IB-10500HMS CROSS SECTION POLISHER™ High Throughput Milling system*. JEOL. Saatavissa: <https://www.jeol.com/products/scientific/cp/IB-10500HMS.php>. Viitattu 14.4.2023

*IB-19520CCP CROSS SECTION POLISHER™*. JEOL. Saatavissa: <https://www.jeol.com/products/scientific/cp/IB-19520CCP.php>. Viitattu 14.4.2023

*IB-19530CP CROSS SECTION POLISHER™*. JEOL Ltd. Saatavissa: [https://www.jeolusa.com/portals/2/brochures/IB19530CP\\_Cross%20Section%20Polisher.pdf](https://www.jeolusa.com/portals/2/brochures/IB19530CP_Cross%20Section%20Polisher.pdf). Viitattu 8.2.2023

*IB-19530CP manual*. JEOL. Viitattu 8.2.2023

*Introduction to EDS analysis*. Bruker Reference Manual. Saatavissa: [https://www.dartmouth.edu/emlab/docs/introduction\\_to\\_eds\\_analysis.pdf](https://www.dartmouth.edu/emlab/docs/introduction_to_eds_analysis.pdf). Viitattu 2.3.2023

*Ion beam sputter coating with CROSS SECTION POLISHER™*. JEOL USA. 2021. Saatavissa:

[https://jeolusa.s3.amazonaws.com/resources\\_sp/AU\\_coating\\_by\\_CP\\_Tech\\_Note\\_02042021%20\(002\).pdf?AWSAccessKeyId=AKIAQJOI4KIAZP-DULHNL&Expires=2145934800&Signature=glVi3%2BG14b91uUc69cPVx96%2Byvw%3D](https://jeolusa.s3.amazonaws.com/resources_sp/AU_coating_by_CP_Tech_Note_02042021%20(002).pdf?AWSAccessKeyId=AKIAQJOI4KIAZP-DULHNL&Expires=2145934800&Signature=glVi3%2BG14b91uUc69cPVx96%2Byvw%3D). Viitattu 8.2.2023

Kogure, T. 2013. Electron Microscopy. *Developments in Clay Science* 5, 663–676. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00011-1>. Viitattu 12.3.2023

Lee, R. 2020. Bringing Speed and Simplicity to SEM-EDS Analysis. *Technology Networks*. Saatavissa: <https://www.technologynetworks.com/analysis/blog/bringing-speed-and-simplicity-to-sem-eds-analysis-343790>. Viitattu 2.3.2023

Lim, S-J. & Lee, C-H. 2008. Analysis of probe current in scanning electron microscopy. *2008 International Conference on Control, Automation and Systems*. 1200–1203. Saatavissa: DOI:10.1109/ICCAS.2008.4694330. Viitattu 5.1.2023

Lumen Learning. *Instruments of Microscopy*. Saatavissa: <https://courses.lumenlearning.com/suny-microbiology/chapter/instruments-of-microscopy/>. Viitattu 26.4.2023

Luyk, E. 2019. *Backscattered Electrons in SEM Imaging*. ThermoFisher-blogi. Saatavissa: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/backscattered-electrons-in-sem-imaging/>. Viitattu 13.2.2023

Manni, J. 2012. *Fokusoimattoman ionisuihkun käyttö mikroanalytiikan näytteenkäsittelyssä*. Turku: Turun yliopisto, Fysiikan ja tähtitieteen laitos. Materiaalitiede. Pro Gradu -tutkielma. Saatavissa: [https://www.topanalytica.com/wp-content/uploads/2022/06/Pro\\_Gradu\\_-\\_Jere\\_Manni\\_2012.pdf](https://www.topanalytica.com/wp-content/uploads/2022/06/Pro_Gradu_-_Jere_Manni_2012.pdf). Viitattu 14.4.2023

Marturi, N. 2013. *Vision and visual servoing for nanomanipulation and nanocharacterization in scanning electron microscope*. Saatavissa: [https://www.researchgate.net/publication/281534044\\_Vision\\_and\\_visual\\_servoing\\_for\\_nanomanipulation\\_and\\_nanocharacterization\\_in\\_scanning\\_electron\\_microscope](https://www.researchgate.net/publication/281534044_Vision_and_visual_servoing_for_nanomanipulation_and_nanocharacterization_in_scanning_electron_microscope). Viitattu 14.4.2023

*Metal Coating*. The University of Iowa. Saatavissa: <https://cmrf.research.uiowa.edu/metal-coating>. Viitattu 24.11.2022

Mohammed, A. & Abdullah, A. 2018. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics – HERVEX*. November 7–9, ISSN 1454-8003, 77–85. Saatavissa: <https://fluidas.ro/hervex/proceedings2018/77-85.pdf>. Viitattu 11.2.2023

*Mounting*. Struers. Saatavissa: <https://www.struers.com/en/Knowledge/Mounting#mountingabout>. Viitattu 3.1.2023

Mudgal, P., Moore, C. & Srinivasan, R. 2020. *Characteristic radiation*. Saatavissa: <https://doi.org/10.53347/rID-25429>. Viitattu 25.2.2023

Nanakoudis, A. 2019a. *EDX Analysis with SEM: How Does it Work?*. ThermoFisher-blogi. Saatavissa: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/edx-analysis-with-sem-how-does-it-work/>. Viitattu 20.10.2022

- Nanakoudis, A. 2019b. *SEM: Types of Electrons and the Information They Provide*. ThermoFisher-blogi. Saatavissa: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/sem-signal-types-electrons-and-the-information-they-provide/>. Viitattu 20.10.2022
- Nanakoudis, A. 2019c. *What is SEM? Scanning Electron Microscopy Explained*. ThermoFisher-blogi. Saatavissa: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/>. Viitattu 19.10.2022
- Newbury, D.E. & Ritchie, N.W.M. 2012. Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative? *Scanning*, 35(3), 141–168. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/sca.21041>. Viitattu 3.3.2023
- Nguyen, N-T. 2012. *Micromixers. Fundamentals, Design and Fabrication*. 2. Elsevier. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/C2011-0-69734-0>. Viitattu 31.10.2022
- Overcome charge-up effects in Scanning Electron Microscopes (SEMs)*. ST Instruments B.V. Saatavissa: <https://www.stinstruments.com/materials-science/overcome-charge-up-effects-in-scanning-electron-microscopes-sems/>. Viitattu 24.11.2022
- Payne, A. S. & Moore, A.J. 2018. Preparation of Cross Sections of Difficult Materials for SEM Imaging. *Microscopy Today* 26, 40–45. Saatavissa: <https://doi.org/10.1017/S1551929518000500>. Viitattu 18.10.2022
- Ponz, E., Ladaga, J.L. & Bonetto, R.D. 2006. Measuring surface topography with scanning electron microscopy. I. EZEImage: a program to obtain 3D surface data. *Microscopy & Microanalysis*. 12(2), 170–177. Saatavissa: <https://doi.org/10.1017/S1431927606060028>. Viitattu 18.2.2023
- Pretorius, E. 2010. Influence of acceleration voltage on scanning electron microscopy of human blood platelets. *Microscopy Research and Technique*. 73(3), 225–228. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/jemt.20778>. Viitattu 5.1.2023
- Principle of Elemental Analysis*. Matsusada Precision Inc. 2021. Saatavissa: <https://www.matsusada.com/column/sem-tech3.html>. Viitattu 14.4.2023
- Quorum Technologies Ltd. 2022. *Why is Sample Coating so Important for SEM Imaging?*. AZoM. Saatavissa: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=21339>. Viitattu 24.11.2022
- Reduce Charging in SEM Using Low Voltage Imaging*. Nanoscience Instruments. Saatavissa: <https://www.nanoscience.com/applications/materials-science/reduce-charging-in-sem-using-low-voltage-imaging/>. Viitattu 11.2.2023
- Reed, S. 1995. *Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)*. University of California. Saatavissa: <https://cfamm.ucr.edu/media/126/download?attachment>. Viitattu 24.2.2023
- Sack, H. 2019. *Ernst Ruska and the Electron Microscope*. SciHi Blogi 9.3.2019. Saatavissa: <http://scihi.org/ernst-ruska-electron-microscope/>. Viitattu 19.10.2022
- Schottky-emission electron gun, SE electron gun*. JEOL. Saatavissa: <https://www.jeol.com/words/sem-terms/20121024.042659.php>. Viitattu 4.1.2023

*SEM - Scanning Electron Microscope*. Westmoreland Mechanical Testing & Research Inc. Saatavissa: <https://www.wmtr.com/en.SEM.html>. Viitattu 2.3.2023

*SEM electron beams*. ThermoFisher Scientific. Saatavissa: <https://www.thermo-fisher.com/fi/en/home/materials-science/learning-center/applications/sem-technology-electron-beam-voltage.html>. Viitattu 5.1.2023

*SEM Sample Preparation*. JEOL USA. Saatavissa: <https://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Sample-Preparation-Tools/Cross-Section-Polisher#>. Viitattu 18.10.2022

Semitracks. *Scanning Electron Microscope*. Saatavissa: <https://www.semitracks.com/reference-material/failure-and-yield-analysis/failure-analysis-die-level/scanning-electron-microscope.php>. Viitattu 19.10.2022

Shirley, B. & Jarochowska, E. 2022. *Chemical characterisation is rough: the impact of topography and measurement parameters on energy-dispersive X-ray spectroscopy in biominerals*. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10347-022-00645-4>. Viitattu 26.4.2023

Singh, A. 2016. *Engineered Nanoparticles*. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/C2013-0-18974-X>. Viitattu 16.2.2023

*Smart Drift Correction*. EDAX Inc. 2012. Saatavissa: [https://www.edax.com/-/media/ametekedax/files/eds/technical\\_notes/smart-drift-correction.pdf?dmc=1&la=en](https://www.edax.com/-/media/ametekedax/files/eds/technical_notes/smart-drift-correction.pdf?dmc=1&la=en). Viitattu 3.3.2023

*Spot size in scanning electron microscopy (SEM): why it matters!* Thermofisher. Saatavissa: <https://www.thermofisher.com/fi/en/home/global/forms/industrial/spot-size-sem.html>. Viitattu 6.3.2023

Sun, H., Dolocan A., Weeks, J. & Mullins, C. 2020. Stabilization of a Highly Ni-Rich Layered Oxide Cathode through Flower-Petal Grain Arrays. *ACS Nano* 14(12), A-I. Saatavissa: <https://dx.doi.org/10.1021/acsnano.0c06910?ref=pdf>. Viitattu 12.3.2023

Swapp, S. 2017. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. University of Wyoming. Saatavissa: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html). Viitattu 16.2.2023

The University of Iowa. *Scanning Electron Microscopy*. Saatavissa: <https://cmrf.research.uiowa.edu/scanning-electron-microscopy>. Viitattu 19.10.2022

ThermoFisher Scientific. *SEM Sample Preparation*. Saatavissa: <https://www.thermo-fisher.com/fi/en/home/materials-science/learning-center/applications/sample-preparation-techniques-sem.html>. Viitattu 7.1.2023

*Turbomolecular pumps what you need to know*. Leybold-blogi. Saatavissa: <https://www.leybold.com/en/knowledge/blog/turbomolecular-pumps-what-you-need-to-know>. Viitattu 16.1.2023

Ul-Hamid, A. 2018. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Saudi Arabia: Springer. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7>. Viitattu 12.3.2023



- Ultra High Resolution FE SEM*. JEOL. Saatavissa: <https://documents.uow.edu.au/content/groups/public/@web/@aiim/documents/doc/uow154681.pdf>. Viitattu 5.3.2023
- University of Nebraska-Lincoln. *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Saatavissa: <https://www.unl.edu/ncmn-cfem/xzli/em/semoptic.htm>. Viitattu 20.10.2022
- University of York. *Scanning Electron Microscopy*. Saatavissa: <https://www.york.ac.uk/nanocentre/facilities/feSEM/>. Viitattu 13.2.2023
- Valomikroskopia*. Solunetti. 2006. Saatavissa: <https://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/valomikroskopia/>. Viitattu 19.10.2022
- What is ion milling?*. AJA International. Saatavissa: <https://www.ajaint.com/what-is-ion-milling.html>. Viitattu 26.4.2023
- Wolfgong, W.J. 2016. *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries*. Elsevier. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800950-5.00014-4>. Viitattu 27.2.2023
- XL30*. MIT Materials Research Laboratory. Saatavissa: <http://prism.mit.edu/discvac.htm>. Viitattu 7.1.2023
- Yan, J. & Takayama, N. 2019. *Micro and Nanoscale Laser Processing of Hard Brittle Materials*. Elsevier. Saatavilla: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816709-0.00001-X>. Viitattu 31.10.2022
- Zhang, A. & Gourley, D. 2009. *Creating Digital Collections*. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/B978-1-84334-396-7.50005-5>. Viitattu 6.3.2023