

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ПРОЦЕНКО І.Ю., ЧОРНОУС А.М.,
ПРОЦЕНКО С.І.

**ПРИЛАДИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як навчальний
посібник для студентів вищих навчальних закладів, що навчаються за
напрямом “Електронні пристрої та системи”*

Суми
Вид-во СумДУ
2007

УДК 621.385.833(075.8)

П 84

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
(лист № 14/18-Г-2135 від 30 листопада 2007 р.)*

Рецензенти:

д-р фіз.-мат. наук, проф. Г.С. Воробйов
(Сумський державний університет);

д-р фіз.-мат. наук, проф. М.О. Галушак
(НТУ нафти і газу, м. Івано-Франківськ);

канд. техн. наук, доц. С.П. Зелев
(ВАТ «СЕЛМІ», м. Суми)

Проценко І.Ю., Черноус А.М., Проценко С.І.

П 84 Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів /За загальною редакцією проф. І.Ю. Проценка: Навчальний посібник. - Суми: Вид-во СумДУ, 2007.-264 с.

ISBN 978-966-657-157-4

У навчальному посібнику розглянуті питання будови та принципу роботи електронно-променевих і спектральних приладів, таких, як просвічуючі та растрові електронні мікроскопи, електронографи, рентгенівські апарати, прилади мікрорентгенівського аналізу, оже-електронної спектроскопії та вторинно-іонної мас-спектрометрії. Викладені експериментальні методи дослідження кристалічної будови та хімічного й елементного складу плівкових матеріалів.

Навчальний посібник призначено для студентів вищих навчальних закладів, що навчаються за напрямом “Електронні пристрої та системи”.

УДК 621.385.833(075.8)

© І.Ю. Проценко,

А.М. Черноус,

С.І. Проценко

© Вид-во СумДУ, 2007

ISBN 978-966-657-157-4

ЗМІСТ

	С.
Передмова.....	7
Частина 1 Будова та принцип роботи електронно-променевих приладів	8
Вступ	8
Розділ 1 Взаємодія пучка електронів з твердим тілом.....	9
1 Розсіювання пучка електронів	9
1.1 Поняття про розсіювання	9
1.2 Пружне розсіювання	11
1.3 Непружне розсіювання	11
2 Область взаємодії пучка електронів з твердим тілом... ..	16
3 Відбиті електрони	25
3.1 Коефіцієнт відбиття	25
3.2 Залежність коефіцієнта відбиття від атомного номера.....	26
3.3 Залежність коефіцієнта відбиття від енергії та кута нахилу пучка	27
3.4 Розподіл за енергіями, кутами та просторовий розподіл.....	28
4 Процеси, обумовлені непружним розсіюванням	31
4.1 Вторинні електрони	31
4.2 Безперервне рентгенівське випромінювання.....	35
4.3 Характеристичне рентгенівське випромінювання.....	37
4.4 Оже-електрони.....	46
4.5 Катодолюмінесценція	49
5 Висновки.....	49
Задачі до розділу 1	51
Список літератури до розділу 1	55
Розділ 2 Конструкція та принцип роботи растрового електронного мікроскопа	56
1 Розвиток растрової електронної мікроскопії.....	56
2 Будова РЕМ	57
3 Побудова зображення.....	63

4	Збільшення.....	65
5	Глибина фокуса.....	67
6	Спотворення зображення.....	69
7	Детектори електронів.....	71
	7.1 Детекторні системи типу сцинтилятор- фотопомножувач.....	72
	7.2 Твердотільні детектори.....	74
	7.3 Зразок у ролі детектора (струм мішені).....	76
8	Детектори рентгенівського випромінювання.....	77
	8.1 Спектрометр із дисперсією за довжинами хвиль... 77	
	8.2 Рентгенівський спектрометр з дисперсією за енергіями.....	81
9	Якість зображення.....	82
10	Методи оброблення сигналу.....	86
	Список літератури до розділу 2.....	90
	Розділ 3 Конструкція та принцип роботи просвічуючого електронного мікроскопа.....	91
1	Створення просвічуючого електронного мікроскопа..	91
2	Ідеальне, або гаусівське, зображення.....	93
3	Дифракційний принцип формування зображення.....	99
4	Конструкція ПЕМ.....	103
5	Якість зображення.....	113
6	Калібрування ПЕМ.....	124
7	Режими роботи ПЕМ.....	129
	Задачі до розділу 3.....	139
	Список літератури до розділу 3.....	141
	Розділ 4 Характеристика інших типів електронних мікроскопів.....	142
1	Електронний мікроскоп із магнітостатичними лінзами.....	142
2	Просвічуючий електронний мікроскоп з електроста- тичними лінзами.....	143
3	Відбиваючий та тіньовий електронні мікроскопи.....	146
4	Емісійні мікроскопи.....	147
5	Надвисоковольтний електронний мікроскоп.....	150

6	Скануючий тунельний мікроскоп	151
7	Скануючий атомно-силовий мікроскоп.....	156
	Список літератури до розділу 4.....	159
Розділ 5 Підготовка зразка для електронно-мікроскопічних досліджень		
	1 Опорні сітки та плівки-підкладки	160
	2 Метод реплік та відтінень	162
	3 Робота з біологічними об'єктами	164
	4 Виготовлення тонких зрізів за допомогою ультра-мікротома	166
	5 Приготування кристалічних об'єктів для дослідження на просвіт.....	168
	6 Особливості підготовки зразків для РЕМ.....	171
	Список літератури до розділу 5.....	175
Частина 2 Використання електронно-променевих і спектральних приладів та методів дослідження плівкових матеріалів		
	Передмова.....	176
Розділ 6 Електронно-мікроскопічні та дифракційні методи досліджень		
	Вступ	178
	1 Режими роботи, типи та основні характеристики ПЕМ .	180
	2 Формування зображення в ПЕМ. Типи мікроскопічних контрастів.....	181
	2.1 Тіньовий контраст	182
	2.2 Дифракційний контраст	183
	2.3 Амплітудний і фазовий контрасти.....	192
	3 Основи растрової електронної мікроскопії	193
	3.1 Будова і принцип роботи, основні характеристики деяких РЕМ.....	193
	3.2 Типи контрастів у РЕМ.....	195
	3.3 Режими роботи РЕМ	199
	4 Використання методів ПЕМ і РЕМ для дослідження кристалічної мікроструктури тонких плівок і покриттів	201

5	Теоретичні та експериментальні основи електроннографії..	202
5.1	Будова, загальна характеристика і принцип роботи електроннографа.....	202
5.2	Основи електроннографії	205
5.3	Уявлення про дифракцію повільних електронів.	214
6	Основи рентгеноструктурного аналізу	215
6.1	Конструкція і принцип роботи рентгенівського дифрактометра	215
6.2	Основи рентгенографії.....	217
7	Задачі до розділу 6	220
	Список літератури до розділу 6.....	222
	Розділ 7 Спектральні методи дослідження.....	224
	Вступ	224
1	Основи кількісного і якісного рентгенівського мікроаналізу (РМА).....	225
1.1	Фізичні основи РМА	225
1.2	Якісний РМА	229
1.3	Кількісний РМА	232
1.3.1	Метод трьох поправок	232
1.3.2	Емпіричний метод, або метод а-коефіцієнтів	238
1.3.3	Метод РМА тонких плівок і малих частинок.	239
2	Основи оже-електронної спектроскопії	246
2.1	Фізичні основи ОЕС.....	246
2.2	Кількісний аналіз методом ОЕС	253
3	Основи вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС). 255	
3.1	Загальна характеристика вторинно-іонного мас-спектрометра	255
3.2	Методика аналізу спектра ВІМС	257
4	Задачі до розділу 7	262
5	Список літератури до розділу 7	263

Передмова

Бурхливий розвиток різних галузей плівкового матеріалознавства (мікро- і наноелектроніка, мікроприладобудування, сенсорна техніка) є постійним стимулом розвитку необхідної експериментальної техніки. Мова йде насамперед про сучасні методи просвічуючої і растрової електронної мікроскопії високої розрізнявальної здатності, про методи аналізу хімічного та елементного складу плівкових матеріалів. Поряд з цим методи електронографії, дифракції повільних електронів, рентгено-фазового аналізу, які були достатньо розвинутими ще до появи ПЕМ, РЕМ і різних спектральних методів аналізу (РМА, ОЕС, РОР, ВІМС і т.п.), не втрачають своєї значущості, а у сукупності зі зазначеними сучасними методами стають ще більш ефективними. Мета даного посібника полягає у вирішенні двох завдань – узагальненні широкої інформації про будову та принцип роботи електронно-променевих і спектральних приладів та у викладенні експериментальних методів аналізу кристалічної структури, фазового й хімічного складу методами ПЕМ, РЕМ, РМА, ОЕС, ВІМС та іншими сучасними методами.

Автори адресують посібник студентам і аспірантам фізико-технічних спеціальностей, проте він може знайти свого читача і серед викладачів ВНЗ та науковців.

Нами був використаний багаторічний досвід читання курсів “Електронні та іонні прилади” і “Прилади і методи дослідження” на старших курсах спеціальності “Електронні прилади і пристрої”.

Ми хочемо подякувати рецензентам проф. Воробйову Г.С., проф. Галушаку М.О. і доц. Зелеву С.П. за цінні зауваження щодо змісту посібника, а також аспірантам Лисенку М.О., Пазусі І.М., Степаненку А.О. та інженеру Ткач О.П. за неоціниму допомогу при підготовці рукопису до друку.

Частина 1 Будова та принцип роботи електронно-променевих приладів

Вступ

За останні 50 років прилади з електронним зондом стали одним із головних і незамінних інструментів для проведення досліджень у галузі фізики, матеріалознавства, інженерії, медицини, біології тощо. Електронним мікроскопам як приладом та електронній мікроскопії як методу досліджень завдячує сучасна мікроелектроніка, де вони використовуються на стадії наукових досліджень із плівкового і напівпровідникового матеріалознавства та у технологічному процесі для виконання контрольних і тестових операцій.

Історично найбільше поширення серед електронних мікроскопів отримали растровий та просвічуючий мікроскопи з електромагнітними лінзами, опису принципу роботи яких буде присвячено другий і третій розділи цього посібника. Важливі питання взаємодії пучка електронів з твердим тілом та підготовки зразків для мікроскопії розглядаються відповідно у першому та п'ятому розділах .

З 1980-х років починають використовуватися мікроскопи нового типу - скануючі, атомно-силовий і тунельний. Цим приладам частково буде присвячено четвертий розділ, де також ми коротко зупинимось на електронних мікроскопах спеціального призначення, які не отримали широкого використання з тих чи інших причин.

Розділ 1 Взаємодія пучка електронів з твердим тілом

1 Розсіювання пучка електронів

1.1 Поняття про розсіювання

Під розсіюванням пучка високоенергетичних електронів у твердому тілі будемо розуміти процес взаємодії між електронами пучка з одного боку та атомами й електронами мішені з іншого. Процес розсіювання електронів поділяється на два типи :

- пружна взаємодія, яка призводить до зміни траєкторії електрона без істотних змін його енергії;
- непружна взаємодія, при якій відбувається передача енергії електронів твердому тілу.

В останньому випадку виникають вторинні електрони, оже-електрони, характеристичне і гальмівне рентгенівське випромінювання, електромагнітне випромінювання (ультрафіолетове та інфрачервоне світло), утворення електрон-діркових пар, збудження плазмонів і коливань кристалічної решітки та інше.

Майже всі види випромінювання (рис. 1.1), що виникають внаслідок взаємодії електронного пучка з твердим тілом, використовують для отримання інформації про його природу (топологию поверхні, кристалічну структуру, елементний склад, електронну структуру тощо) у приладах з електронним зондом. До таких приладів відносяться растрові електронні мікроскопи (РЕМ), рентгенівські мікроаналізатори (РМА), електронні оже-спектрометри (ЕОС).

При обговоренні процесів розсіювання ключовим поняттям є *ймовірність*, або *переріз*, *розсіювання* (Q), що у

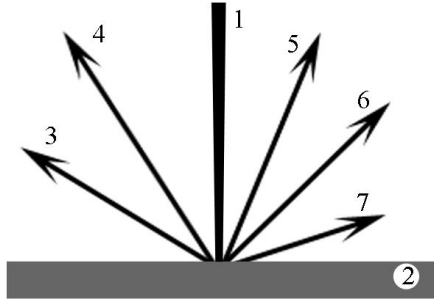


Рисунок 1.1 - Процеси, які обумовлені розсіюванням електронного пучка у твердому тілі: 1 - пучок електронів; 2 - тверде тіло; 3 - відбиті електрони; 4 - вторинні електрони; 5 - рентгенівське випромінювання; 6 - електромагнітне випромінювання; 7- оже-електрони

загальному випадку може розглядатися як ефективний розмір атома для даної взаємодії. Величина перерізу визначається за таким співвідношенням:

$$Q = \frac{N}{n_1 n_2}, \quad (1.1)$$

де N , n_1 – число зіткнень та атомів у одиниці об'єму мішені; n_2 – число електронів, які падають на одиницю площі поверхні мішені.

Знаючи переріз розсіювання, можна розрахувати середню довжину вільного пробігу електрона (СДВП) – середню відстань, що проходить електрон між двома послідовними зіткненнями або актами взаємодії:

$$\lambda = \frac{A}{N_A \rho Q}, \quad (1.2)$$

де A , ρ – атомна маса та густина матеріалу мішені; N_A – число Авогадро.

1.2 Пружне розсіювання

Пружне розсіювання відбувається у результаті взаємодії електрона пучка з ядрами атомів, які частково екрановані зв'язаними електронами. У випадку пружного розсіювання (рис. 1.2) величина швидкості електрона v залишається фактично незмінною. Це означає, що кінетична енергія $E_k = mv^2/2 = \text{const}$. Потрібно відмітити, що електрон, який пружно розсіюється, все ж передає частину своєї енергії порядку 1eВ. Але при енергії пучка в десятки кеВ така втрата неістотна. Тому вважається, що при пружних процесах розсіювання не відбувається втрата енергії електронами пучка.

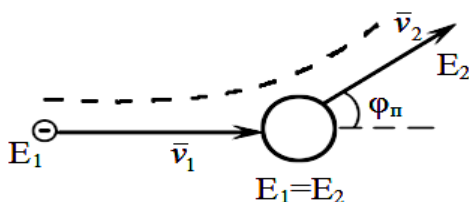


Рисунок 1.2 – Схема пружного розсіювання електрона

Після взаємодії електрон відхиляється від початкового напрямку руху на кут $\varphi_{\text{п}}$ (п – позначення пружного розсіювання). Кут $\varphi_{\text{п}}$ може набувати значення від 2° до 180° , але типова його величина становить 5° . Якщо електрон розсіюється на кути менше 2° , то у цьому випадку проявляються вже непружні процеси.

Переріз пружного розсіювання описується за допомогою моделі Резерфорда і виражається таким співвідношенням:

$$Q = 1,62 \cdot 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \operatorname{ctg}^2 \frac{\varphi_{\Pi}}{2}, \quad (1.3)$$

де Z – атомний номер матеріалу мішені; E – енергія електрона (в кеВ). Розмірність величини перерізу згідно з цією формулою – см^2 .

Аналіз формули (1.3) показує:

- якщо значення φ_{Π} прямує до 0 , то величина перерізу наближається до нескінченності, а це означає, що електрон змінює напрям свого руху на 180° з ймовірністю, меншою ніж на 2° ;
- існує сильна залежність імовірності розсіювання від атомного номера мішені та енергії електронного пучка, причому значення перерізу збільшується пропорційно квадрату атомного номера і зменшується обернено пропорційно квадрату енергії електрона.

Для актів пружного розсіювання, при яких траєкторія електрона відхиляється на кути більше 2° , можна провести розрахунок середньої довжини вільного пробігу, користуючись співвідношеннями (1.2) і (1.3). Аналіз результату розрахунків показує, що величина СДВП збільшується при зменшенні атомного номера матеріалу мішені та збільшенні енергії електрона.

1.3 Непружне розсіювання

Для непружного розсіювання характерним є те, що у результаті взаємодії енергія електрона пучка змінюється, хоча напрям його руху фактично не змінюється ($\varphi_n \ll \varphi_{\Pi}$, де φ_n – кут для непружного розсіювання). Існує багато можливих наслідків непружного розсіювання. Коротко зупинимося на деяких основних.

Збудження плазмонів. Електронний пучок може збудити хвилі у “вільному електронному газі”. Це дуже

ймовірний процес непружного розсіювання, оскільки для збудження плазмонів потрібно передати енергію 10-20 еВ.

Збудження електронів провідності. Енергія, яка передається від електронного пучка, достатня для забезпечення роботи виходу електрона, що знаходиться у зоні провідності твердого тіла, за поверхню зразка. Такі електрони отримали назву вторинних. Більшість із них має енергію до 50 еВ. Сигнали від вторинних електронів використовуються у растровому електронному мікроскопі.

Іонізація внутрішніх оболонок. Електрони, що мають достатньо високу енергію, при взаємодії з атомами можуть вибити зв'язані електрони, які знаходяться на внутрішніх оболонках атомів. Це призводить до переведення атомів у збуджений стан. Унаслідок релаксації відбувається випромінювання рентгенівських квантів та оже-електронів. Сигнали від характеристичного рентгенівського випромінювання використовуються для рентгенівського мікроаналізу, а від оже-електронів – для аналізу елементного складу твердого тіла.

Гальмівне (безперервне) рентгенівське випромінювання. Електрон пучка з високою енергією може гальмуватися у кулонівському полі атома. Різниця між енергією електрона до і після гальмування виділяється на випромінювання рентгенівського кванта. Таке рентгенівське випромінювання отримало назву гальмівного. Енергія рентгенівських квантів може набувати будь-якого значення від 0 до енергії пучка. З цієї причини дане випромінювання отримало назву *безперервного*, а спектр, відповідно, – *безперервний*. Воно не становить цінності як сигнал для мікроскопії та мікроаналізу.

Збудження фононів. Значна частка енергії, яка передається електронами пучка твердому тілу (кристалу), йде на збудження коливань кристалічної решітки

(фононів). Іншими словами, енергія йде на нагрівання твердого тіла. У випадку, коли пучок падає на масивну мішень, то ділянка, якій електрони віддають свою енергію, має надійний тепловий контакт із рештою зразка. За рахунок відтоку тепла від місця падіння пучка температура мішені фактично не змінюється. Наприклад, для струмів пучка порядку 1 нА, який падає на масивний зразок, спостерігається підвищення температури приблизно на 10 К. Для пучка зі струмом 1 мкА, або коли зразок достатньо тонкий, має місце істотний нагрів мішені. Нагрів електронним пучком, що має високу густину струму, використовується у технології електронно-променевого випаровування, зварювання та плавлення.

Розрахунок втрати енергії при непружних процесах електроном пучка у твердому тілі є достатньо складним. Існує ряд теоретичних моделей, що описують цей процес. Найбільше поширення знайшла модель німецького фізика Бете, який на основі квантового підходу отримав вираз для швидкості втрати енергії при проходженні електроном твердої мішені. Співвідношення Бете має такий вигляд:

$$\frac{dE}{dx} = -2\pi e^4 N_A \frac{Z \rho}{A E} \ln \frac{1,166E}{j} = -7,85 \cdot 10^4 \frac{Z\rho}{AE} \ln \frac{1,166E}{j}, \quad (1.4)$$

де $\frac{dE}{dx}$ – швидкість втрати енергії, (кеВ/см); E – середня енергія електрона на шляху (кеВ); e – заряд електрона; j – середній потенціал іонізації; знак “–” вказує на те, що енергія електрона зменшується.

Середній потенціал іонізації показує, яку енергію втрачає електрон за один акт взаємодії, та визначається за формулою

$$j = (9,76Z + 58,5Z^{-0,19})10^{-3}, \text{ кеВ}. \quad (1.5)$$

Дана формула враховує всі можливі процеси втрати енергії.

Координата x у співвідношенні (1.4) визначається на прямій лінії вздовж траєкторії руху електрона. Насправді траєкторія електрона відрізняється від прямої лінії. У зв'язку з цим при розрахунку втрати енергії у співвідношенні (1.4) потрібно вводити поправку на зміну траєкторії. Якщо розрахунок втрат енергії ведеться для тонкоплівкових зразків, то поправку на траєкторію у співвідношення Бете не вводять.

Часто співвідношення Бете виражають через *гальмівну здатність* (S)

$$S = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}. \quad (1.6)$$

Процеси пружного та непружного розсіювання конкурують між собою. За рахунок пружного розсіювання електрон відхиляється від первинного напрямку руху і дифундує в тверде тіло. Непружне розсіювання зменшує енергію електрона доти, поки вона не стане такою, як енергія вільних електронів у кристалі. Зменшення енергії призводить до обмеження області зразка, в яку може проникнути електрон пучка.

Область твердого тіла, де електрони пучка втрачають свою енергію, отримала назву *області взаємодії*.

Для коректної обробки результатів досліджень за допомогою приладів з електронним зондом потрібно знати форму та розміри області взаємодії, а також залежність їх від параметрів мішені й пучка.

2 Область взаємодії пучка електронів з твердим тілом

Електронним бомбардуванням фоторезистів з

подальшим травленням вдалось отримати експериментальні дані про форму та розміри області взаємодії. Так, було встановлено, що область взаємодії (рис. 1.3) має розмір у декілька мікронів з глибиною більшою, ніж ширина. За формою вона подібна до груші,

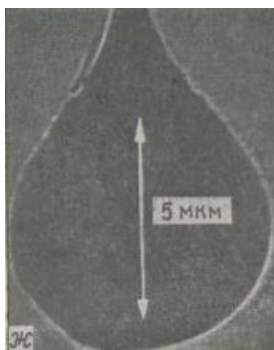


Рисунок 1.3 – Область взаємодії пучка електронів із фоторезистом

що пов'язано з наступним. На перших стадіях взаємодії більш імовірним є непружне розсіювання (електрон не змінює напрямку свого руху). Далі, у міру його руху, в зразку відбувається втрата енергії і збільшується ймовірність пружного розсіювання. За рахунок пружного розсіювання електрон змінює напрям свого руху, що призводить до розширення області взаємодії.

Для того щоб визначити форму та розміри області взаємодії у мішені, існує спосіб моделювання траєкторії електрона, який отримав назву *методу Монте-Карло*.

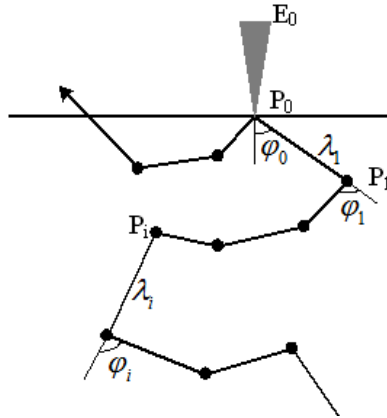


Рисунок 1.4 – Спрощена модель траєкторії руху електронів

При розрахунках методом Монте-Карло вважають, що електрон з енергією E_0 падає на поверхню зразка у деяку точку P_0 (рис. 1.4). Він може пружно або непружно розсіятися або відбитися від зразка. Кожний електрон після акту розсіювання у точці P_i проходить по прямій лінії відстань λ_i . Причому у точці P_i він змінює напрям свого руху на кут φ_i . Відстань від точки P_i до точки P_{i+1} електрон проходить з енергією E_i , яка може бути меншою E_{i-1} , або дорівнювати цій енергії залежно від виду розсіювання. Середня довжина вільного пробігу визначається за співвідношенням (1.2), а втрата енергії розраховується виходячи із співвідношень теорії Бете. У першому наближенні можна використати співвідношення для середнього потенціалу іонізації.

Значення кутів та типу розсіювання вибирають за допомогою генератора випадкових чисел (метод рулетки). Цей метод забезпечує вибірку значень у заданому інтервалі величин таким чином, щоб створити розподіл актів розсіювання подібним до поведінки реальних систем. Розрахунок проводиться доти, поки величина енергії

електрона не зрівняється із значенням енергії вільного електрона у твердому тілі. Кількість траєкторій електронів залежить від того, як швидко буде отриманий статистично правильний результат. Рисунок 1.5 ілюструє типовий результат розрахунку траєкторій для 100 електронів. Відмітимо, що числові значення розміру області взаємодії мають наближений характер, а її розмір нечітко виражений.

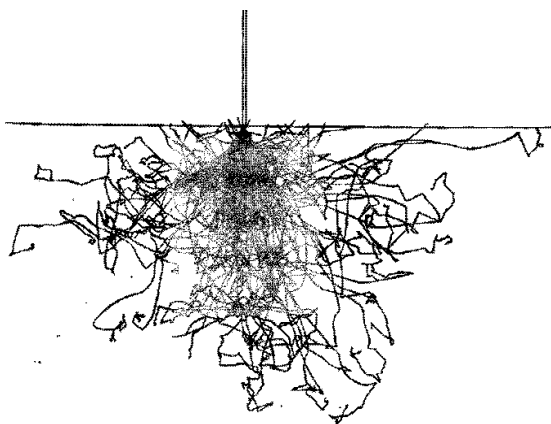


Рисунок 1.5 – Розраховані методом Монте-Карло траєкторії електронів

Дані експериментів та розрахунків показують, що густина втрати енергії непостійна в межах області взаємодії, яка має ядро з високою густиною втрат енергії поблизу місця падіння пучка. Біля краю області взаємодії густина траєкторій електронів зменшується і падає до нуля.

Розглянемо вплив атомного номера мішені на форму та розміри області взаємодії. Розрахунок, проведений методом Монте-Карло для мішеней з різних матеріалів при одній і тій самій енергії пучка, показує, що лінійні розміри

області взаємодії зменшуються зі зростанням атомного номера (рис. 1.6). Даний ефект можна пояснити на основі співвідношення (1.3), з якого випливає, що переріз пропорційний Z^2 . У мішені з високим атомним номером електрони відчувають великі пружні удари, відтак середній кут розсіювання більший, ніж у мішені з малим атомним номером. Траєкторії електронів швидше відхиляються від первинного напрямку руху, а глибина проникнення зменшується. У мішені з малим атомним номером траєкторія менше відхиляється від початкового напрямку руху, що призводить до більшого проникнення електронів у товщу матеріалу.

Розміри області взаємодії залежать також і від енергії пучка (рис. 1.6). Зі збільшенням E_0 розмір області взаємодії збільшується. Даний ефект можна зрозуміти із аналізу співвідношень (1.3) та (1.4). Як видно з (1.3), ймовірність пружного розсіювання обернено пропорційна квадрату енергії. Це призводить до того, що траєкторії поблизу поверхні є більш спрямленими й електрони глибше проникають у товщу матеріалу мішені. Швидкість втрати енергії обернено пропорційна енергії пучка. Тому, маючи більшу енергію, електрони можуть глибше проникати у тверде тіло.

Розрахунки методом Монте-Карло показують, що розмір області взаємодії істотним чином залежить від кута падіння електронного пучка на мішень. Рисунок 1.7 дає можливість зрозуміти, що таке кут падіння та кут нахилу пучка.

Як видно з рисунка 1.8, зі збільшенням кута нахилу Θ лінійні розміри області взаємодії (R) зменшуються. Така поведінка пов'язана з більшою ймовірністю розсіювання електронів за напрямом первинного руху. При нормальному падінні ($\Theta = 0^\circ$) тенденція до розсіювання електронів вперед за напрямом руху примушує їх рухатись

у товщу матеріалу.

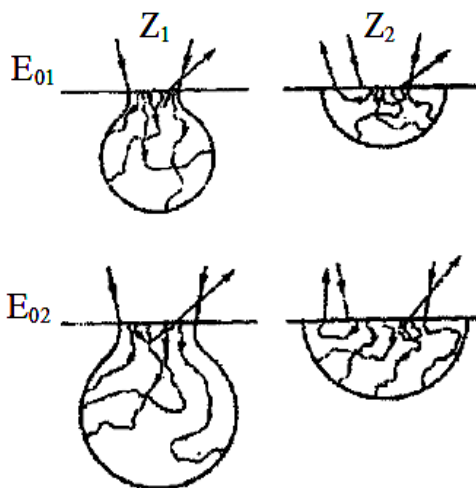


Рисунок 1.6 – Вплив атомного номера мішені та енергії пучка на форму та розмір області взаємодії [1]: $Z_1 \ll Z_2$, $E_{01} \ll E_{02}$

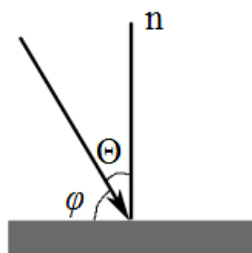


Рисунок 1.7 – Графічне пояснення термінів “кут падіння”(φ) та “кут нахилу”(Θ)

При зміні кута нахилу вищезгадана тенденція зберігається, що призводить до меншого проникнення електронів у мішень.

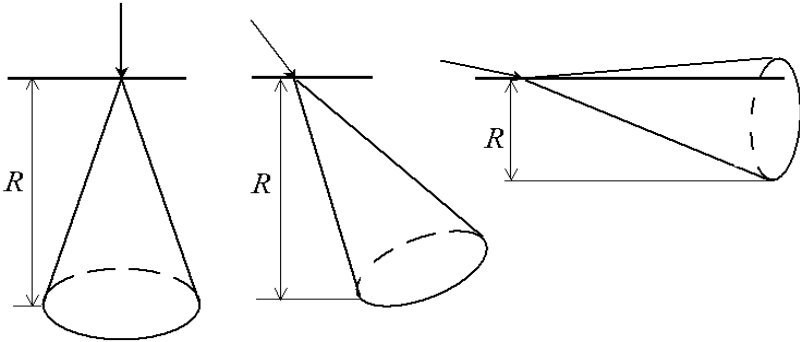


Рисунок 1.8 – До пояснення причини зменшення розміру області взаємодії зі збільшенням кута нахилу

Для пучка, що нахилений до поверхні, область взаємодії R виражається співвідношенням

$$R = R_0 \cos \Theta, \quad (1.7)$$

де R_0 – розмір області взаємодії при нормальному падінні пучка.

При нормальному падінні пучка на мішень, яка має шорстку поверхню, кут нахилу “регулюють” нерівності на поверхні, що, у свою чергу, призводить до різного виходу відбитих електронів та обумовлює контраст на зображенні.

Розглянемо ще одне ключове поняття, що пов’язане з областю взаємодії, – довжина пробігу електрона.

Довжиною пробігу електрона (R) називають відстань, яку він проходить у мішені від точки падіння до точки, де його енергія зрівнюється з енергією вільних електронів у кристалі.

Існує кілька підходів до визначення довжини пробігу. Найбільшого поширення набули означення Бете (R_B) та Канаїє-Окаяме (R_{KO}).

Довжина пробігу згідно з Бете визначається за таким співвідношенням:

$$R_B = \int_{E=E_0}^0 \frac{1}{\frac{dE}{dx}} dE, \quad (1.8)$$

де $\frac{dE}{dx}$ – швидкість втрати енергії (див. (1.4)).

Якщо у співвідношення (1.8) підставити швидкість втрати енергії, то можна визначити довжину пробігу. Потрібно відмітити, що інтеграл у співвідношенні (1.8) має вигляд $\int \frac{E}{\ln(nE)} dE$ (такі інтеграли розраховуються методом чисельного інтегрування).

Швидкість втрати енергії обернено пропорційна густині матеріалу мішені. З цієї причини часто користуються так званою масовою довжиною пробігу

$$\rho R_B = \int_{E_0}^0 \frac{1}{\left(\frac{dE}{dx}\right) \frac{1}{\rho}} dE = \int_{E_0}^0 \frac{1}{S} dE, \frac{\kappa Z}{M^2}. \quad (1.9)$$

Довжина пробігу збільшується зі зростанням енергії електронного пучка і падає при збільшенні атомного номера мішені. Вона зростає при збільшенні атомного номера внаслідок збільшення густини матеріалу мішені.

Аналіз показує, що довжина пробігу згідно з Бете – це середня відстань, яку проходить електрон упродовж траєкторії. Але оскільки при пружній взаємодії відбувається неодноразова зміна напрямку руху упродовж траєкторії, то реальні траєкторії сильно відрізняються від прямої лінії. Таким чином, довжина пробігу згідно з Бете є більшою, ніж максимальний розмір області взаємодії.

Довжина пробігу згідно з Канаїє-Окаймою. Рядом дослідників було розглянуто питання про вплив пружного та непружного розсіювання на довжину пробігу електрона і було зроблено висновок, що емпіричний вираз, запропонований японськими вченими Канаїє та Окаймою, який має вигляд

$$R_{KO} = \frac{0,0276AE_0^{1,67}}{Z^{0,889}\rho}, \quad (1.10)$$

дає більш точне значення для розміру області взаємодії, ніж (1.8).

У даному співвідношенні R_{KO} виражається в мкм, енергія – в кеВ, густина – в г/см³, а атомна маса – в г/моль. Ця довжина може бути інтерпретована як радіус напівсфери з центром у точці падіння, яка огинає кінцеві точки траєкторії електронів.

Таблиця 1.1 ілюструє значення розрахункових та експериментальних величин довжин пробігу для деяких матеріалів. Експериментальні величини (практичний та максимальний пробіг) були отримані для плівок шляхом визначення частки електронів, які пройшли зразок. Практична довжина пробігу може бути розглянута як розмір області взаємодії з великою густиною траєкторій електронів. Максимальний пробіг визначає розмір області взаємодії по лінії, що обмежує всі траєкторії.

Аналіз наведених у таблиці даних дозволяє зробити висновки:

- зі збільшенням енергії пучка величина довжини пробігу збільшується;
- збільшення атомного номера (густини) матеріалу мішені призводить до зменшення довжини пробігу;

Таблиця 1.1 – Порівняння різних значень довжин пробігу

у мікрометрах [2]

Мішень	Енергія пучка, кеВ			
	5	10	20	30
Al				
<i>розрахунок:</i>				
згідно з Бете	0,56	1,80	6,04	12,3
згідно з Канаїє-Окаямою	0,41	1,32	4,20	8,30
<i>експеримент:</i>				
максимальний пробіг	0,48	1,10	—	—
практичний пробіг	0,33	0,85	—	—
Cu				
<i>розрахунок:</i>				
згідно з Бете	0,23	0,71	2,29	4,64
згідно з Канаїє-Окаямою	0,15	0,46	1,47	2,89
<i>експеримент:</i>				
максимальний пробіг	0,18	0,47	—	—
практичний пробіг	0,11	0,34	—	—
Au				
<i>розрахунок:</i>				
згідно з Бете	0,20	0,55	1,66	3,18
згідно з Канаїє-Окаямою	0,08	0,27	0,86	1,70
<i>експеримент:</i>	5			
максимальний пробіг		0,22	—	—
практичний пробіг	0,08	0,15	—	—
	0			
	0,05			

- розрахункові значення з використанням співвідношення Канаїє-Окаями краще збігаються з експериментальною величиною максимальної довжини пробігу;
- довжина пробігу згідно з Бете менше збігається у тих випадках, коли пружне розсіювання має більшу ймовірність (великий атомний номер або низька енергія

пучка);

– довжина пробігу, визначена за співвідношенням Бете, більша (до 50%) від розрахованої за формулою Канаїє-Окаями.

3 Відбиті електрони

3.1 Коефіцієнт відбиття

Експериментально встановлено, що 70% електронів пучка передають свою енергію в області взаємодії і поглинаються мішенню, а решта 30% покидають межі зразка. Такі електрони отримали назву *відбитих*.

Коефіцієнт відбиття електронів η визначається як відношення кількості відбитих (n_e) до загальної кількості електронів, які потрапили на мішень (n_z), або як відношення відповідних струмів, тобто

$$\eta = \frac{n_e}{n_z} = \frac{i_e}{i_z} = \frac{i_z - i_n}{i_z}, \quad (1.11)$$

де i_e , i_z , i_n – струм, який визначається кількістю відбитих, загальних та тих, що пройшли через зразок, електронів відповідно.

Дослідження окремих траєкторій методом Монте-Карло показало, що процес відбиття відбувається за рахунок декількох послідовних актів пружного розсіювання, у яких зміна напрямку руху така, що електрон покидає зразок. Можливі випадки, у яких електрон відразу після першого акту розсіювання відбивається. Як показали дослідження плівок Fe товщиною 10 нм, при бомбардуванні її пучком з енергією 20 кеВ, лише 1 електрон із 340 покидає зразок відразу після першого акту розсіювання.

Таким чином, більшість електронів, перед тим як покинути поверхню зразка, проникають на глибину порядку $0,3R_{KO}$ у тверде тіло.

Відбиті електрони створюють сигнал, який використовують для отримання зображення у РЕМ. Для правильної інтерпретації зображення потрібно знати властивості цих електронів і як на них впливають параметри електронного пучка та мішені.

3.2 Залежність коефіцієнта відбиття від атомного номера

Число траєкторій електронів, що перетинають поверхню твердого тіла, збільшується зі збільшенням атомного номера матеріалу мішені. Якісна крива залежності коефіцієнта відбиття η від Z наведена на рисунку 1.9.

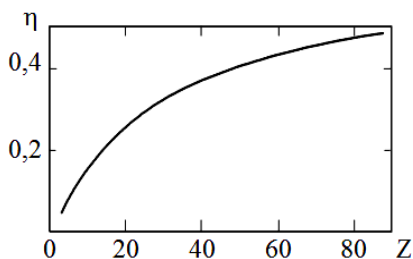


Рисунок 1.9 – Залежність коефіцієнта відбиття електронів від атомного номера мішені

Рівняння, що описує цю залежність, має такий вигляд:

$$\eta = -0,0254 + 0,0165Z - 1,86 \cdot 10^{-4}Z^2 + 8,3 \cdot 10^{-7}Z^3. \quad (1.12)$$

Якщо мішень являє собою однорідне з'єднання кількох хімічних елементів, то для цього випадку

загальний коефіцієнт відбиття визначається за співвідношенням

$$\eta_3 = \sum \eta_i c_i, \quad (1.13)$$

де c_i – масова частка кожного елемента; η_i – коефіцієнт відбиття для кожного i -го елемента.

3.3 Залежність коефіцієнта відбиття від енергії та кута нахилу пучка

Як було показано раніше, розмір області взаємодії істотно залежить від енергії електронного пучка. Цим має бути викликана й енергетична залежність коефіцієнта відбиття. Але експериментальні результати показують, що коефіцієнт відбиття при $\theta \leq 40^\circ$ фактично не залежить від енергії пучка, оскільки його зміна становить лише 10% (рис. 1.10).

При збільшенні кута нахилу розмір області взаємодії зменшується. Це пов'язано зі збільшенням імовірності розсіювання електронів за напрямком первинного руху. При великих кутах нахилу електрони у мішені рухаються ближче до поверхні. Це призводить до збільшення ймовірності їх виходу за межу зразка.

Як бачимо з рисунка 1.10, при кутах нахилу до 20-30° зміна η зі збільшенням кута є незначною. При збільшенні

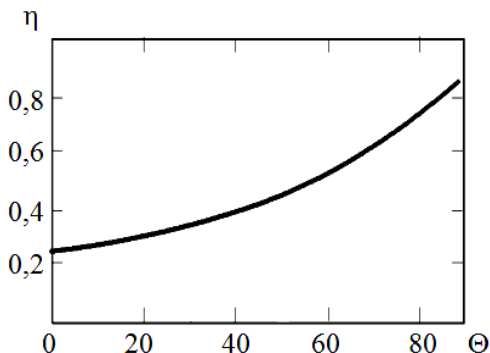


Рисунок 1.10 – Залежність η від Θ [2]

кута до 90° , значення η прямує до одиниці. Для нахилених пучків коефіцієнт відбиття описується таким співвідношенням

$$\eta = \frac{1}{(1 + \cos\Theta)^p}, \quad (1.14)$$

де $p = \frac{9}{\sqrt{Z}}$.

3.4 Розподіл за енергіями, кутами та просторовий розподіл

Розподіл за енергіями. Якщо всі електрони відбилися б від зразка до того, як відбувалися непружні зіткнення, то енергія відбитих електронів дорівнювала б енергії пучка E_0 . Як було показано раніше, значна кількість відбитих електронів виникає після того, як станеться якась втрата частки енергії внаслідок зіткнення.

Рисунок 1.11 ілюструє енергетичний розподіл відбитих електронів. Розподіл зображено у координатах

$d\eta/dW$ від W для мішеней з різним атомним номером. Величина $W=E/E_0$ являє собою зведену енергію (нормовану на енергію пучка). Величина $d\eta/dW$ визначає число відбитих електронів, яке припадає на одиничний енергетичний інтервал. Площа під кривою розподілу визначає повну кількість відбитих електронів. Аналіз результатів, наведених на рисунку 1.11, дозволяє зробити такі висновки:

- при збільшенні атомного номера мішені кількість відбитих електронів зростає;
- максимум на залежності зміщується праворуч, а це означає, що енергія відбитих електронів прямує до E_0 зі зростанням Z (наприклад, число відбитих електронів для C має максимум на розподілі при $W=0,5$, а для Ag при $W = 0,9$).

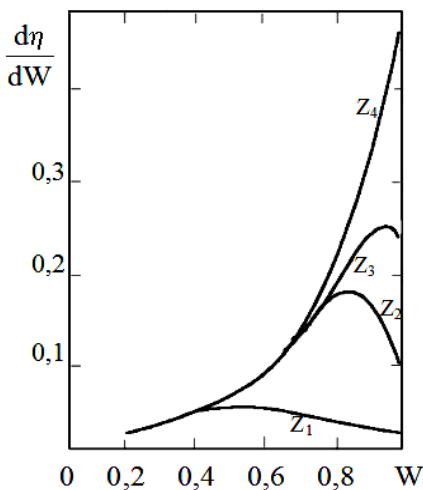


Рисунок 1.11 – Розподіл відбитих електронів за зведеними енергіями у мішенях з різним атомним номером $Z_1 < Z_2 < Z_3 < Z_4$

Кутовий розподіл. Кутовий розподіл відбитих електронів при нормальному падінні пучка описується

законом косинуса

$$\eta = \eta_0 \cos \alpha , \quad (1.15)$$

де η_0 – кількість відбитих електронів, визначених за нормаллю до поверхні; α – кут спостереження (між нормаллю та напрямом вимірювання).

Аналіз співвідношення (1.15) показує, що коли електронний пучок падає перпендикулярно до поверхні, то кількість електронів зменшується до 0 по мірі того, як кут α прямує до 90° .

Просторовий розподіл. Просторовий розподіл показує, яка кількість електронів покидає поверхню зразка на тій чи іншій відстані від точки падіння пучка на мішень.

Відбиті електрони можуть виходити із поверхні зразка на значній відстані від точки падіння. Для пучка, який нормально падає на поверхню плоского зразка, розподіл відбитих електронів вздовж діаметра емісійної області симетричний стосовно точки падіння із максимумом у ній (рис. 1.12а).

При збільшенні атомного номера матеріалу мішені діаметр емісійної області зменшується, а висота максимуму стає більшою. Якщо пучок нахилений під певним кутом до нормалі, то розподіл стає асиметричним і максимум може зміщуватись у протилежний бік від точки падіння (рис. 1.12б). Якщо розглянути тільки ті електрони, що втратили енергію лише на 10%, то розподіл їх буде мати менший діаметр, а максимум буде більш вираженим.

Підсумовуючи вищесказане, відмітимо:

1 Для отримання більш достовірної інформації про об'єкт потрібно вибирати лише ті відбиті електрони, у

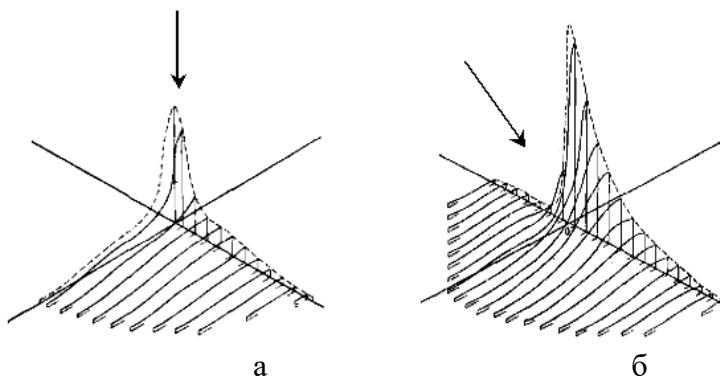


Рисунок 1.12 – Просторовий розподіл електронів. Стрілками показано напрямок падіння пучка

яких втрата енергії мінімальна.

2 Якщо зразок має шорстку поверхню, то вихід відбитих електронів може збільшуватись або зменшуватися залежно від того, під яким кутом знаходиться площина нерівності до падаючого пучка, це призводить до певного контрасту на зображенні.

3 Інтенсивність відбитих електронів є функцією топології поверхні зразка.

4 Найбільш достовірну інформацію про елементний склад зразка можна отримати, якщо він має ідеально рівну поверхню.

4. Процеси, обумовлені непружним розсіюванням

4.1. Вторинні електрони

Якщо побудувати енергетичний розподіл усіх електронів, що покидають твердотільну мішень у результаті взаємодії останньої з пучком електронів, то отримаємо криву, яка наведена на рисунку 1.13. Ділянки

2 і 3 відповідають відбитим електронам, але у випадку ділянки 2 – лише тим, що втратили більше 40% своєї енергії. При низьких енергіях (менше 50 eV) кількість емітованих електронів різко збільшується. Поява максимуму на 1-ій ділянці пов'язана із вторинною електронною емісією.

Коефіцієнт вторинної електронної емісії δ визначається за співвідношенням:

$$\delta = \frac{n_{ee}}{n} = \frac{i_{ee}}{i}, \quad (1.16)$$

де n_{ee} , i_{ee} – кількість і струм вторинних електронів; n , i – загальна кількість і струм електронів, що покинули зразок.

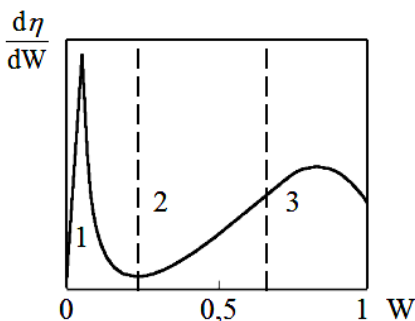


Рисунок 1.13 – Загальний енергетичний розподіл електронів, які емітують із твердого тіла

Вторинні електрони виникають унаслідок взаємодії первинного пучка, що має велику енергію, зі слабозв'язаними електронами провідності. При такій взаємодії відбувається передача енергії порядку декількох eV. Максимум на ділянці 1 розподілу (рис. 1.13) відповідає енергії 3-5 eV. Вторинні електрони можуть утворюватися падаючим електронним пучком у момент падіння його на зразок, а також електронами, що покидають мішень

(рис. 1.14). Глибина генерації вторинних електронів становить 0,01 від розмірів області взаємодії (для металів порядку 5 нм, для діелектриків – 50 нм). Необхідною умовою вторинної електронної емісії є отримання електроном імпульсу або складової імпульсу, нормальної до поверхні.

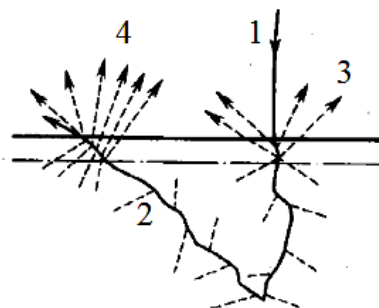


Рисунок 1.14 – Можливі варіанти утворення вторинних електронів [2]: 1 - падаючий пучок; 2 - траєкторії електронів пучка у мішені; 3 - вторинні електрони, утворені при вході у мішень електрона пучка; 4 - вторинні електрони, утворені при виході з мішені відбитого електрона

Коефіцієнт вторинної електронної емісії для двох випадків утворення описується таким співвідношенням:

$$\delta = \delta' + \delta'' \eta, \quad (1.17)$$

де δ', δ'' – коефіцієнти, обумовлені вторинними електронами, які утворені в момент падіння пучка та при виході відбитого електрона зі зразка відповідно; η – коефіцієнт відбиття.

Відношення δ' / δ'' істотним чином залежить від атомного номера матеріалу мішені. Так, для вуглецевої мішені воно становить 0,18, мідної – 0,9 і срібної – 1,5 при

коефіцієнтах відбиття відповідно 0,06, 0,3 та 0,5. Для елементів з малим атомним номером густина вторинних електронів, що генеруються первинним пучком, більше густини вторинних електронів, що генеруються відбитими електронами.

При скануванні електронним пучком по поверхні зразка вторинні електрони піддаються дії локальних поверхневих потенціалів і передають інформацію на зображення про приповерхневі властивості мішені у точці падіння пучка. Вторинні електрони, утворені відбитими електронами, проявляються на зображенні як шум.

Коефіцієнт вторинної електронної емісії є відносно нечутливим до елементного складу зразка, тобто не спостерігається істотної залежності δ від атомного номера. Для більшості матеріалів $\delta \approx 0,1$ при $E_0 = 20$ кеВ, хоча для деяких (наприклад, Au) він становить 0,2. Коефіцієнт вторинної електронної емісії залежить від хімічного складу мішені. У цьому випадку на величину δ впливають природа хімічного зв'язку, сорт атомів, які утворюють сполуку, електропровідність мішені, величина діелектричної проникності. Коефіцієнт вторинної електронної емісії залежить також від кута нахилу пучка (рис. 1.15) й описується законом секансу:

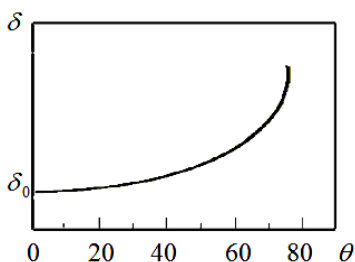


Рисунок 1.15 – Характер залежності коефіцієнта вторинної електронної емісії від кута нахилу пучка

$$\delta = \delta_0 \sec \theta , \quad (1.18)$$

де δ_0 – коефіцієнт вторинної електронної емісії при нормальному падінні пучка.

4.2 Безперервне рентгенівське випромінювання

Гальмування електронів первинного пучка у кулонівському полі атома призводить до виникнення безперервного спектра гальмівного рентгенівського випромінювання з енергіями квантів від нуля до енергії пучка. Зв'язок між довжиною хвилі в нм та енергією кванта визначається за співвідношенням

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{1,24}{\Delta E}, \quad (1.19)$$

де ΔE – енергія, яку втратив електрон; h – стала Планка; c – швидкість світла.

Оскільки довжина хвилі рентгенівського кванта обернено пропорційна енергії, яку втратив електрон, що збуджує квант, то довжини хвилі квантів з максимальною енергією (E_0) будуть мати мінімальне значення; довжина хвилі (λ_{min}), яка отримала назву *короткохвильової межі*, і є сталою для певної енергії пучка.

Рисунок 1.16 ілюструє залежність інтенсивності безперервного рентгенівського випромінювання від енергії електронів та довжини хвилі. Аналіз залежностей, наведених на рисунку, показує:

- величина λ_{min} змінюється залежно від енергії пучка (прискорюючої напруги), причому вона зміщується у бік більш короткої хвилі зі збільшенням E_0 ;
- інтенсивність безперервного рентгенівського випромінювання досягає максимуму при $1,5\lambda_{min}$, який зміщується у бік великих довжин хвиль при зменшенні E_0 ;

– інтенсивність рентгенівського випромінювання збільшується зі зростанням енергії пучка.

Інтенсивність безперервного рентгенівського випромінювання для заданої енергії та довжини хвилі описується співвідношенням Крамера

$$I_r \approx i_3 Z \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right) = i_3 z \left(\frac{E_0 - E}{E} \right), \quad (1.20)$$

де i_3 – струм пучка (див. співвідношення (1.11)).

Зі співвідношення 1.20 бачимо, що зі зростанням енергії кванта E його інтенсивність падає, а при збільшенні атомного номера матеріалу мішені – зростає.

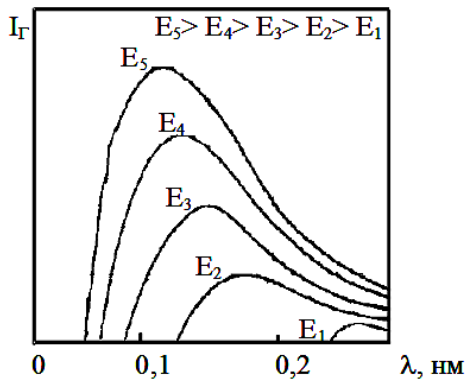


Рисунок 1.16 – Розподіл інтенсивності безперервного рентгенівського випромінювання

Безперервне рентгенівське випромінювання створює фон у спектрах рентгенівського мікроаналізу. Інтенсивність фону має велике значення для визначення межі чутливості приладу. Задача дослідника і конструктора полягає в тому, щоб досягти малої величини

фону. У деяких випадках, наприклад, при рентгенівському мікроаналізі біологічних об'єктів, інтенсивність фону має і корисну інформацію.

4.3 Характеристичне рентгенівське випромінювання

Характеристичне рентгенівське випромінювання утворюється при переході атома зі збудженого у стаціонарний стан. Атом переводиться у збуджений стан можна, наприклад, електроном з високою енергією. Енергії електронів пучка достатньо, щоб вилучити один із електронів, що знаходяться на внутрішніх (*K, L, M, N*) оболонках атома. Рисунок 1.17 ілюструє процес збудження та релаксації атома.

У процесі релаксації, яка відбувається за час порядку 10^{-13} секунди, електрон із однієї з сусідньої

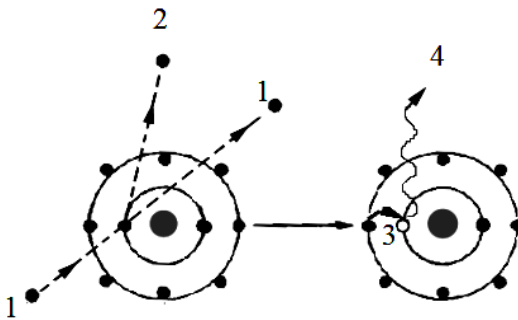


Рисунок 1.17 – Схема процесу збудження та релаксації атома:
1 - первинний електрон; 2 - вилучений електрон; 3 - перехід електрона; 4 - рентгенівський квант

оболонки переходить і займає місце вилученого електрона. Одним із можливих варіантів релаксації є випромінювання залишку енергії у вигляді рентгенівського кванта. Другим варіантом є утворення оже-електрона, про що мова піде

пізніше. Енергія кванта рентгенівського випромінювання та енергія оже-електрона дорівнює різниці між енергіями тих рівнів, між якими відбувається перехід.

Схема виникнення різних серій рентгенівського випромінювання наведена на рисунку 1.18. Якщо

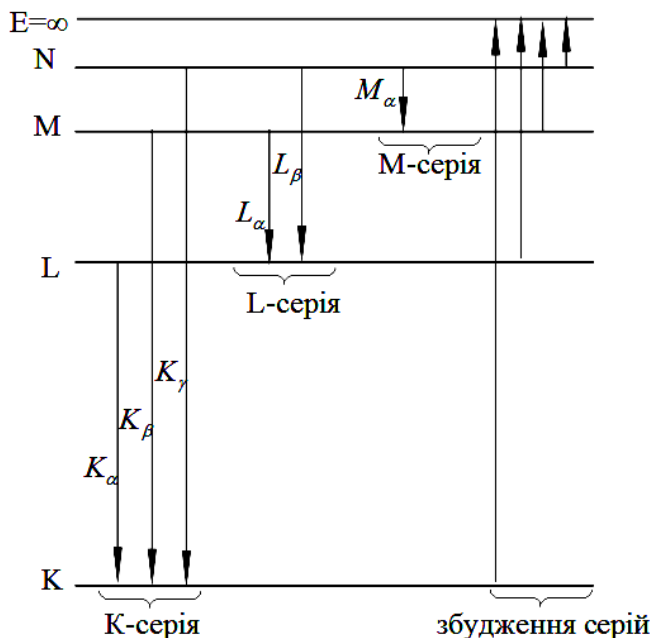


Рисунок 1.18 – Діаграма енергетичних рівнів атома

електрон вилучено з K -оболонки, то вільне місце може бути зайняте електронами з L , M , N і т. д. оболонок. При цьому виникає так звана K -серія рентгенівського випромінювання. Аналогічно виникають й інші серії. Назва серії поєднує в собі назву оболонки, на яку відбуваються переходи при випромінюванні даної серії. Серія K обов'язково супроводжується рештою серій, оскільки при випромінюванні її ліній звільняються рівні на

більш високих оболонках, які, в свою чергу, будуть заповнюватись електронами з більш високих рівнів.

Англійський фізик Мозлі у 1913 році встановив зв'язок між частотою лінії рентгенівського випромінювання та атомним номером мішені. Згідно з Мозлі частота лінії K_α , K_β , L_α визначається відповідно за формулами:

$$\omega_{K_\alpha} = R(Z-1)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \quad (1.21)$$

$$\omega_{K_\beta} = R(Z-1)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right), \quad (1.22)$$

$$\omega_{L_\alpha} = R(Z-7,5)^2 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right). \quad (1.23)$$

У загальному випадку :

$$\omega = R(Z-\sigma)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_{i+k}^2} \right), \quad (1.24)$$

де $R=2,06 \cdot 10^{-16} \text{с}^{-1}$ – стала Рідберга; σ – коефіцієнт, характерний для певної серії випромінювання (для K -серії $\sigma=1$, для L -серії $\sigma=7,5$); n – головне квантове число, у першому наближенні позначає номер оболонки, на якій знаходяться електрони з однаковою енергією.

У стані n може знаходитися не більше $2n^2$ електронів. Оболонка ділиться на напівоболонки, які відрізняються орбітальним квантовим числом l , що характеризує орбітальний кутовий момент. Для перших чотирьох оболонок значення n та l такі:

Номер оболонки	1	2	3	4
----------------	---	---	---	---

Позначення оболонок	K	L	M	N
Головне квантове число	1	2	3	4
Орбітальне квантове число	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
Кількість електронів		8	18	32

Ураховуючи те, що на оболонці не може бути більше $2n^2$ електронів, та принцип заборони Паулі (у даному енергетичному стані не може бути двох електронів з однаковим набором квантових чисел), K -оболонка не має підоболонок, L -оболонка має три підоболонки (L_1 містить 2 електрони, $L_2 - 2$, $L_3 - 4$), M -оболонка має п'ять підоболонок ($M_1 - 2$, $M_2 - 2$, $M_3 - 4$, $M_4 - 4$, $M_5 - 6$), N -оболонка має сім підоболонок ($N_1 - 2$, $N_2 - 2$, $N_3 - 4$, $N_4 - 4$, $N_5 - 6$, $N_6 - 6$, $N_7 - 8$).

Часто закон Мозлі записують у лінеаризованій формі

$$\sqrt{\omega} = C(Z - \sigma), \quad (1.25)$$

де C – константа, яка має різне значення для кожної серії випромінювання.

Закон Мозлі читається наступним чином: корінь квадратний з частоти є лінійною функцією атомного номера елемента.

Лінійний характер залежностей частоти і довжини хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання від атомного номера (рис. 1.18), а також збіг експериментальних значень ω і λ з розрахунковими на основі (1.25) дає можливість використовувати закон Мозлі

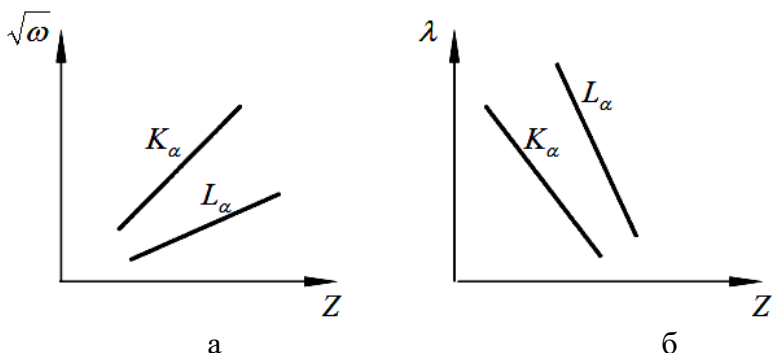


Рисунок 1.19 – Якісна залежність частоти (а) та довжини хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (б) від атомного номера

як загальноутворюючий для рентгенівського мікроаналізу. Це означає, що, визначивши довжину хвилі рентгенівського випромінювання або частоту, можна за допомогою закону Мозлі точно встановити атомний номер елемента. Свого часу цей закон відіграв дуже велику роль при розташуванні елементів у періодичній системі.

Оскільки енергія електрона на кожній оболонці чітко визначена, то мінімальна енергія, яка потрібна для вилучення його з оболонки, теж має точно визначену величину. Вона отримала назву *критичної енергії іонізації*. Для кожної оболонки та підоболонки критична енергія іонізації ($E_{кр}$) має свою величину (таблиця 1.2).

Енергія рентгенівського кванта завжди буде меншою критичної. Це пов'язано з тим, що енергія передається зв'язаному електрону для того, щоб вилучити його за межі атома, а енергія кванта випромінювання дорівнює різниці енергій між переходами. Критична енергія іонізації є важливим параметром при визначенні інтенсивності лінії рентгенівського випромінювання та ймовірності їх утворення.

Існує велика кількість можливих переходів для заповнення вакансій на внутрішніх оболонках, у результаті яких виникає рентгенівське випромінювання, але ймовірність утворення ліній кожної серії, а також ліній у рамках однієї серії є різною. Найбільшу ймовірність утворення має рентгенівське випромінювання K -серії, далі ймовірність зменшується при зміні номера серії. У рамках однієї серії найбільшу ймовірність мають α -лінії. Наприклад, ймовірність утворення K_β - лінії у 10 разів нижча ймовірності утворення K_α - лінії. Таким чином, інтенсивність лінії буде більшою для тієї серії, ймовірність утворення якої вища.

Таблиця 1.2 – Значення критичної енергії іонізації

Оболонка	$E_{кр}$, кеВ	Оболонка	$E_{кр}$, кеВ
K	18,39	M_2	3,026
L_1	13,88	M_3	2,645
L_2	13,27	M_4	2,202
L_3	11,56	M_5	2,112
M_1	3,296		

Переріз іонізації визначається за співвідношенням Бете

$$Q = 6,51 \cdot 10^{-20} \frac{n_{об} b_{об}}{UE_{кр}^2} \ln c_{об} U, \quad (1.26)$$

де $n_{об}$ – число електронів на оболонці або на підоболонці; $b_{об}$, $c_{об}$ – константи для даної оболонки (наприклад, для K -оболонки: $b_{об} = 0,9$; $c_{об} = 0,65$); $U = E_0/E_{кр}$ – перенапруга (для K -оболонки: $4 < U < 25$).

Як видно з рисунка 1.20, переріз іонізації змінюється

найбільш швидко при малих перенапругах.

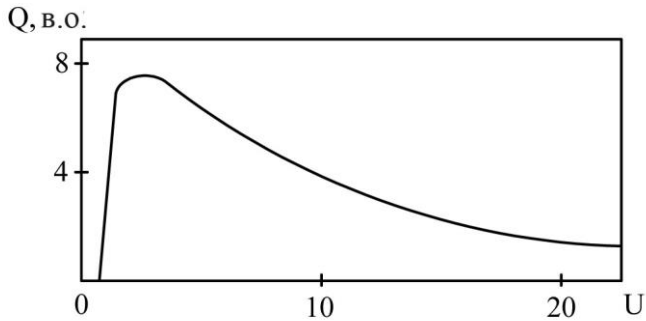


Рисунок 1.20 – Характер зміни перерізу іонізації для внутрішніх оболонок залежно від перенапруги

Інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання I_X виражається за допомогою співвідношення

$$I_X \approx i_3 \left(\frac{E_0 - E_{кр}}{E_{кр}} \right)^{1,5}, \quad (1.27)$$

З урахуванням співвідношення (1.20) відношення пік/фон матиме вигляд

$$\frac{I_X}{I_\Gamma} = \left(\frac{E_0 - E_{кр}}{E_{кр}} \right)^{1,5} / Z \left(\frac{E_0 - E}{E} \right).$$

Припускаючи, що мінімальна енергія безперервного спектра буде дорівнювати критичній енергії іонізації, останнє співвідношення можна привести до вигляду

$$\frac{I_x}{I_\Gamma} = \frac{1}{Z} \left(\frac{E_0 - E_{кр}}{E_{кр}} \right)^{0,5}. \quad (1.28)$$

Таким чином, відношення пік/фон збільшується зі зростанням різниці $(E_0 - E_{кр})$. Оскільки чутливість приладу зростатиме зі збільшенням відношення пік/фон, то, здавалося б, вигідно при проведенні досліджень з рентгенівського мікроаналізу робити якомога більшою різницю $E_0 - E_{кр}$ за рахунок збільшення енергії пучка E_0 . Але зі збільшенням E_0 зростає глибина регенерації характеристичного рентгенівського випромінювання, і рентгенівський промінь при виході зі зразка зазнає більшого поглинання. Це означає, що величина сигналу зменшиться, а чутливість приладу впаде.

Розглянемо поняття глибини регенерації характеристичного рентгенівського випромінювання. Найбільш поширене співвідношення для глибини регенерації, отримане Канаїє та Окаямою, має такий вигляд:

$$R_p = \frac{1}{\rho} 0,0064 (E_0^{1,68} - E_{кр}^{1,68}), \text{ мкм.} \quad (1.29)$$

Аналізуючи (1.29), можна зробити висновок, що при збільшенні атомного номера та густини мішені глибина регенерації рентгенівського випромінювання зменшується. Розрахунки, проведені для K_α -серії мішені з міді в інтервалі енергій пучка від 10 до 40 кеВ, показують, що глибина регенерації змінюється від 0 до 4,5 мкм.

Характеристичне рентгенівське випромінювання виникає у тій ділянці області взаємодії, де енергія електронів пучка більша критичної енергії іонізації. Отже, область регенерації цього випромінювання огинається

площиною з потенціалом, який дорівнює $E_{кр}$. Розмір області, з якої регенерується характеристичне рентгенівське випромінювання, менший порівняно з розміром області взаємодії, але густина регенерації (γ) не постійна з глибиною. Це пов'язано з числом та довжиною траєкторій електронів пучка, що рухаються у мішені. Рисунок 1.21 ілюструє характер залежності густини випромінювання від глибини регенерації.

При проходженні рентгенівського випромінювання з енергією E та початковою інтенсивністю I_0 через товщу матеріалу Q з густиною ρ інтенсивність зменшується за законом

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x}, \quad (1.30)$$

де μ/ρ – масовий коефіцієнт поглинання (наприклад, для міді ($Z=29$) $\mu/\rho = 65,6 \text{ см}^2/\text{г}$; для магнію ($Z=24$) $\mu/\rho = 344 \text{ см}^2/\text{г}$).

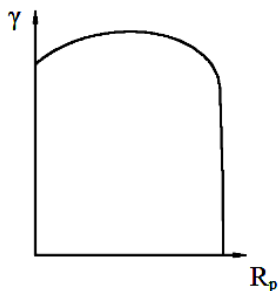


Рисунок 1.21 – Розподіл густини характеристичного рентгенівського випромінювання за глибиною регенерації

Характер залежності масового коефіцієнта поглинання від енергії наведено на рисунку 1.22, на якому значення E^* відповідає енергії, яка потрібна для

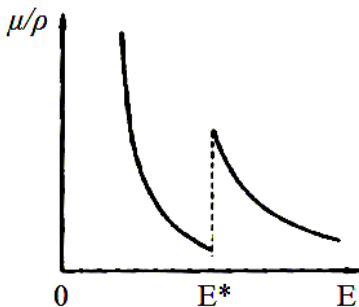


Рисунок 1.22 – Якісна залежність масового коефіцієнта поглинання від енергії рентгенівського кванта

вилучення електрона з оболонки. Вона отримала назву *краю поглинання*. Величина E^* змінюється приблизно від 6 до 8 кеВ у металах. Масовий коефіцієнт плавно зменшується зі збільшенням енергії, за винятком кола біля краю поглинання, де відбувається стрибок його значення.

Поглинання рентгенівського випромінювання супроводжується фотоефектом (у цьому випадку енергія кванта передається зв'язаному електрону, що приводить до анігіляції фотона і випромінювання електрона), а також із меншою ймовірністю комптонівським розсіюванням (зміна енергії кванта за рахунок непружного розсіювання на вільних електронах).

4.4 Оже-електрони

При збудженні внутрішніх оболонок атома не вся енергія йде на утворення характеристичного рентгенівського випромінювання. Частина передається на емісію електронів з внутрішніх оболонок. Ефект вилучення електронів із внутрішніх оболонок отримав назву *оже-ефекту* (назва походить від прізвища французького фізика П. Оже, який відкрив це явище), а електрони називаються

оже-електронами. Схему їх утворення ілюструє рисунок 1.23.

Електрон пучка 1 передає частину своєї енергії одному із електронів внутрішніх оболонок атома 2. У результаті передачі енергії електрон 2 покидає межі атома.

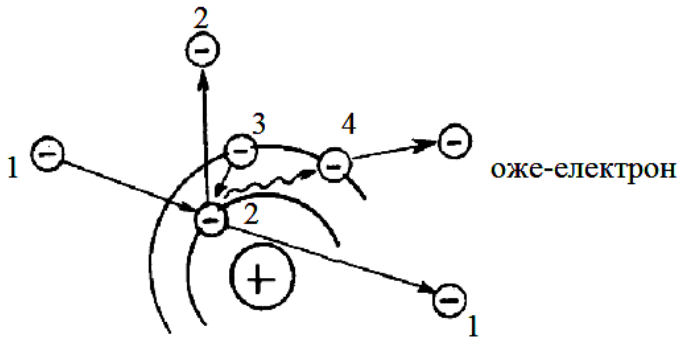


Рисунок 1.23 – Схема утворення оже-електрона

На місці вилученого електрона утворюється вакансія і атом переходить у збуджений стан. У процесі релаксації один із електронів, який знаходився на наступних оболонках (наприклад, електрон 3), переходить і займає місце вакансії. Різниця енергії між переходами виділяється у вигляді кванта рентгенівського випромінювання. Цей квант поглинається одним із електронів, що знаходяться на внутрішній оболонці (у нашому випадку – електрон 4). Електрон 4, отримавши енергію, покидає межі атома і має назву *оже-електрона*. Енергія оже-електрона, як і енергія характеристичного рентгенівського випромінювання, залежить від конкретного сорту атома.

Існує велика кількість можливих електронних переходів, які можуть викликати появу оже-електрона. На практиці більш поширеними є оже-електрони, яким відповідають найбільш імовірні переходи, що

спричинюють найбільш сильне характеристичне рентгенівське випромінювання. У більшості елементів спостерігаються переходи, що призводять до утворення оже-електрона з енергією від 50 до 2 000 еВ. Енергія цих електронів лежить вище межі енергії вторинних електронів.

Описане явище використовується для елементного аналізу твердого тіла у приладах, які називаються електронними *оже-спектрометрами* (див. також розділ 2).

Піки оже-електронів виникають у вигляді збуджень на великому фоні. Фон складають відбиті електрони, які дають безперервний спектр, а також частково оже-електрони, що втратили енергію при русі у зразку. Для того щоб підсилити сигнал, його зображують у диференційній формі dN/dE від E (рис. 1.24).

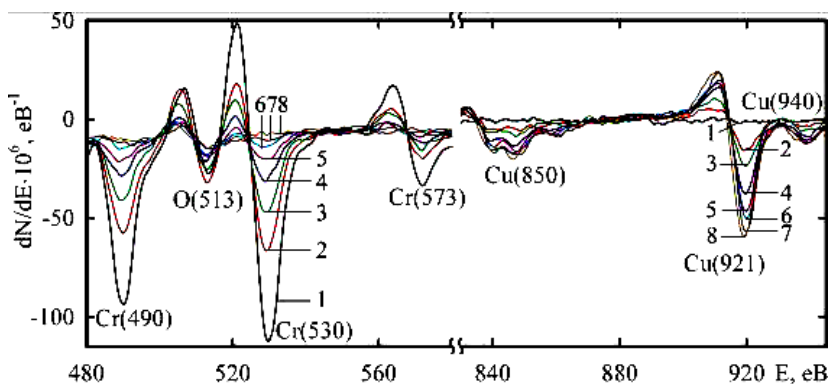


Рисунок 1.24 – Приклади оже-спектрів від двошарової плівки $Cu/Cr(20)$ (у дужках вказано товщину шару Cr у нм). Товщина шару Cu , нм: 0 (крива 1); 0,5 (2); 1 (3); 2 (4); 3 (5); 4 (6); 6 (7) і 10 (8)

Експериментальні результати показують, що глибина виходу оже-електрона становить від 0,1 до 1 нм. З цієї причини оже-сигнал є дуже чутливим до забруднення на

поверхні зразка. У зв'язку з цим оже-аналіз потрібно проводити у вакуумі порядку 10^{-7} Па, який створюється за допомогою безмасляної системи відкачки.

4.5 Катодолюмінесценція

Коли бомбардувати електронним пучком напівпровідники та деякі діелектрики, виникає довгохвильове світлове випромінювання в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектра. Це явище відоме як *катодолюмінесценція*. Воно може бути пояснене за допомогою зонної структури твердого тіла. Коли високоенергетичний електрон пучка непружно розсіюється у діелектрику або напівпровіднику, електрони із валентної зони можуть переходити у зону провідності, внаслідок чого утворюються електрон-діркові пари. Якщо на зразок не подана напруга, що розділяє електрон-діркові пари, то електрон і дірка можуть рекомбінувати. Залишок енергії, що дорівнює ширині забороненої зони, звільняється у вигляді кванта. Оскільки ширина забороненої зони точно визначена для даного типу матеріалу, то випромінювання має різкий максимум при відповідних енергіях і може бути характеристикою складу мішені.

5 Висновки

На рисунку 1.25 схематично зображено області генерації та просторовий розподіл відбитих електронів, вторинних електронів, рентгенівського випромінювання, оже-електронів та катодолюмінесценції, що виникають у результаті взаємодії пучка з твердою мішенню.

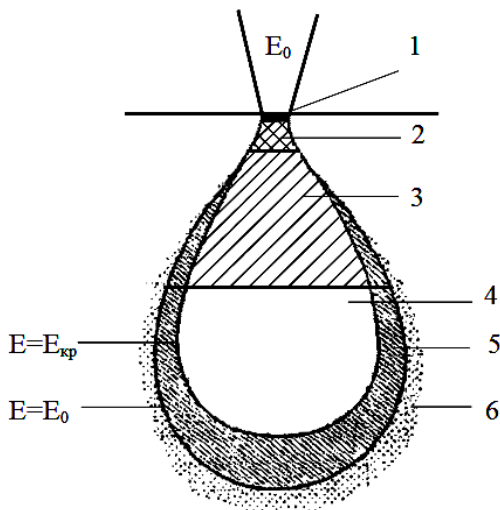


Рисунок 1.25 – Область взаємодії електронів пучка з твердим тілом: 1 - область генерації оже-електронів; 2 - область генерації вторинних електронів; 3 - область генерації відбитих електронів; 4 - область генерації характеристичного рентгенівського випромінювання; 5 - область генерації безперервного рентгенівського випромінювання; 6 - область генерації катодолюмінесценції

Коротко відмітимо основні моменти стосовно генерації носіїв інформації, яка використовується у растровій електронній мікроскопії, рентгенівському мікроаналізі та оже-спектральному аналізі:

- ширина області виходу оже-електронів приблизно дорівнює діаметру пучка і за глибиною становить до 1 нм;
- область виходу відбитих електронів за глибиною дорівнює $0,3R_{ко}$;
- глибина генерації вторинних електронів становить від 5 до 500 нм;
- область генерації характеристичного рентгенівського випромінювання обмежена поверхнею з енергією $E = E_{кр}$;

- область утворення безперервного рентгенівського випромінювання за розміром збігається з розмірами області взаємодії;
- область, де виникає катодолюмінесценція, більша порівняно з розмірами області взаємодії.

6 Задачі до розділу 1

Задача 1 Визначити ймовірність пружного розсіювання електронів з енергією 20 кеВ та ефективний радіус атома при цій взаємодії на кути більше 2; 4; 6; 8; 10; 45; 90; 100; 120; 180° у мішенях Al, Ti, V, Fe, Co, Ni та Cu. Побудувати графіки залежності $Q(\varphi_{\pi})$ та $r_{\text{эф}}(\varphi_{\pi})$.

Задача 2 Знайти середню довжину вільного пробігу електронів з енергією $E = 30$ кеВ при пружному розсіюванні у мішенях Al, Ti, V, Fe, Co, Ni та Mo.

Задача 3 Розрахувати швидкість втрати енергії електроном пучка з початковою енергією 40 кеВ у мішенях з: C, Si, Cr та Mo.

Задача 4 Яку енергію E матиме електрон пучка з початковою енергією $E_0 = 30$ кеВ після проходження плівки Cr товщиною $d = 50$ нм?

Задача 5 Яку середню енергію може втратити електрон при шестикратній непружній взаємодії у мішені Co?

Задача 6 У скільки разів гальмівна здатність ізотопу урану U^{235} більша, ніж для U^{238} , при бомбардуванні мішені пучком електронів з енергією 16 кеВ?

Задача 7 Яку прискорюючу напругу необхідно прикласти

між анодом і катодом електронно-променевої гармати, щоб середня довжина вільного пробігу електрона у мішені з Ni становила 7 нм?

Задача 8 Яку максимальну енергію передає пучок електронів із струмом $i_3 = 10^{-5}$ А за час $\Delta t = 2$ секунди, прискорений електростатичним полем з напругою 75 кВ плівці V товщиною $d = 30$ нм?

Задача 9 У скільки разів розмір області взаємодії більший довжини вільного пробігу при пружній взаємодії електрона з енергією 20 кеВ? Побудувати залежність відношення R/λ від атомного номера Z , попередньо отримавши вираз у вигляді $R/\lambda = CZ^n$ (C -стала, яка об'єднує всі сталі і дані умови задачі).

Задача 10 Відомо, що для мішені з Al гальмівна здатність більша удвічі, ніж для мішені з Au. Визначити, у скільки разів є більшою довжина пробігу згідно з Бете Al, порівняно з Au при одній і тій прискорюючій напрузі?

Задача 11 Зобразити профіль області взаємодії на ідеальній межі поділу двох матеріалів з різко відмінними атомами номерами. Пояснити результат. Вважати, що діаметр пучка набагато більший, ніж ширина міжфазної межі.

Задача 12 Побудувати ряд залежностей розміру області взаємодії від виду матеріалу мішені (Z) при фіксованих значеннях енергії пучка: 5; 15; 25; 45 кеВ у мішенях з C, Ti, Cr, Fe, Mo та Pb.

Задача 13 Довести справедливість співвідношення:

$$I_r = i_3 Z (\lambda/\lambda_{min}-1) = i_3 \cdot Z((E_o-E)/E).$$

Задача 14 Пояснити, коли енергія кванта безперервного рентгенівського випромінювання дорівнює енергії пучка електронів.

Задача 15 Знайти максимальну частоту та мінімальну довжину хвилі безперервного рентгенівського випромінювання, яке утворюється при втраті енергії електроном, що прискорений полем з напругою 10 кВ у твердому тілі.

Задача 16 Досліджуючи металевий зразок, було визначено, що при переході електрона з L оболонки на K -оболонку довжина хвилі рентгенівського випромінювання становить 0,167 нм. Знайти глибину генерації характеристичного рентгенівського випромінювання, якщо енергія пучка становить 70 кеВ.

Задача 17 У скільки разів глибина генерації характеристичного рентгенівського випромінювання для $K\alpha$ -лінії менша, ніж для $L\alpha$ та $M\alpha$ -лінії, в одному і тому самому матеріалі, якщо енергія пучка становить 20 кеВ?

Задача 18 Визначити товщину пластини із заліза, при проходженні якої інтенсивність рентгенівського випромінювання зменшується удвічі, якщо відомо, що масовий коефіцієнт поглинання $\mu/\rho = 380 \text{ см}^2/\text{г}$.

Задача 19 Визначити глибину генерації характеристичного рентгенівського випромінювання, що виникає при переході на L_1 -напівоболонку з M ($E_{кр} = 13,9 \text{ кеВ}$) у мішені з Al, якщо енергія пучка становить 35 кеВ.

Задача 20 З якого матеріалу виготовлена мішень, якщо при бомбардуванні її пучком електронів одержали, що для $K\alpha$ -серії $\omega = 1,22 \cdot 10^{19} \text{ c}^{-1}$?

Задача 21 Визначити ймовірність отримання лінії K -серії при бомбардуванні мішені пучком електронів з енергіями 20, 30, 50; 70 і 80 кеВ. Побудувати залежність імовірності від перенапруги.

Задача 22 Рентгенівський промінь проходить через пластини товщиною 1 мкм з Fe та Cu з однаковою початковою інтенсивністю. Знайти, у скільки разів відрізняється інтенсивність променів, що пройшли через пластини, якщо відомо, що масовий коефіцієнт поглинання дорівнює $380 \text{ cm}^2/\text{г}$ (Fe) та $65,5 \text{ cm}^2/\text{г}$ (Cu).

Задача 23 Знайти відношення пік/фон L -серії для мішені Ni, якщо енергія пучка дорівнює 20 кеВ. Вважати, що енергія безперервного спектра дорівнює критичній енергії іонізації.

Задача 24 Знайти максимальну частоту хвилі, яку випромінює електрон з енергією 10 кеВ при гальмуванні у твердому тілі.

Задача 25 Визначити глибину генерації $K\alpha$ -лінії, якщо відомо, що при бомбардуванні мішені пучком з енергією 50 кеВ $\omega = 3,3 \cdot 10^{19} \text{ Гц}$.

Задача 26 Розрахувати довжину хвилі $K\alpha$ -лінії характеристичного рентгенівського випромінювання у мішенях з Al, Ti, Ge, Sn Pb та Nb. Побудувати графіки залежності $\lambda(Z)$.

Задача 27 Визначити, з якої оболонки атома Mg переходить електрон на K -оболонку, якщо довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання становить 0,85 нм.

Задача 28 У скільки разів відрізняються довжина хвилі та частота характеристичного рентгенівського випромінювання $K\alpha$ та $K\beta$ ліній з мідного антикатада у рентгенівській трубці?

Задача 29 Рентгенівський промінь із довжиною хвилі 1 нм розсіюється електронами, які можна вважати практично вільними. Визначити максимальну довжину хвилі рентгенівського випромінювання у розсіяному пучку.

Список літератури до розділу 1

1. Гоулдстейн Дж., Яковица Х. Практическая растровая электронная микроскопия. –Москва: Мир, 1978. –656 с.
2. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1.–Москва: Мир, 1984. – 303 с.

Розділ 2 Конструкція та принцип роботи растрового електронного мікроскопа

1 Розвиток растрової електронної мікроскопії

Растровий електронний мікроскоп (РЕМ) є одним із найбільш універсальних приладів для вивчення мікроструктурних характеристик твердого тіла. Головною причиною широкого використання РЕМ є висока роздільна здатність приладу порівняно з оптичними мікроскопами. Вона має величину порядку 10 нм, а у кращих лабораторних приладів – 2,5 нм. Інша перевага РЕМ пов'язана з великою глибиною фокуса, що дає можливість отримувати об'ємні зображення та більш повну інформацію про об'єкт.

Зображення, отримане в РЕМ, використовується при наукових дослідженнях у фізиці твердого тіла та матеріалознавстві, для аналізу якості виробів мікроелектроніки, в металургії, криміналістиці, медицині, біології тощо. Ряд джерел інформації, наприклад, характеристичне рентгенівське випромінювання, дозволяє отримати дані про елементний склад мішені поблизу поверхні.

Розвиток растрової електронної мікроскопії бере початок із 1938 року, коли було створено перший прилад у Німеччині під керівництвом фон Арденна. Збільшення цього приладу становило 8000 крат, а роздільна здатність – 50–100 нм. Фактично це був просвічуючий електронний мікроскоп, у об'єктивній лінзі якого розміщувалися дві пари котушок для сканування електронним пучком.

Перший РЕМ, який було використано для дослідження металевих зразків, виготовили у 1942 році американські спеціалісти Зворікін, Хіллер та Свайзер.

Роздільна здатність приладу становила 50 нм. Друга світова війна не дала можливості американцям перейти до модернізації цього приладу та до його серійного випуску, а наукова група фактично розпалася.

У 1948—1952 роках у Кембриджі група вчених під керівництвом Оутлі і Мак-Маллена виготовила прилад із роздільною здатністю 50 нм. Подальші розробки у РЕМ здійснювали Сміт, Еверхарт, Торнлі, Стюарт, Ніксон, Піз.

Перший серійний прилад, розроблений під керівництвом Стюарта, було випущено у 1965 році фірмою Cambridge Scientific Instruments Co.

Зараз у світі РЕМ у чистому вигляді майже не випускають. Переважно випускається прилад, який має назву РЕММА (растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор (МА)). Спочатку РЕМ і МА розробляли як два окремих прилади. Перші рентгенівські мікроаналізatori було сконструйовано групою французьких вчених під керівництвом Гінье (1949 рік). Перший серійний прилад випущено французькою фірмою Самеса у 1956 році, а у 1968 році створено перший прилад, який отримав назву РЕММА.

На сьогоднішній день РЕМ та МА є фактично одним приладом і випускається як комбінований на підприємствах Японії, Німеччини, США, Великої Британії, Франції, України, Росії.

2 Будова РЕМ

Зовнішній вигляд сучасного растрового електронного мікроскопа наведений на рисунку 2.1. Прилад складається з таких основних блоків (див. рис. 2.2): електронно-оптичної системи (1), камери об'єкта (2), детекторної системи (3), блока побудови зображення (4),



Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд мікроскопа PEMMA 102-01 виробництва ВАТ „Selmi” (м. Суми)

вакуумної системи (5), високовольтного генератора (6), високостабільних блоків живлення лінз (7) та системи керування роботою приладу (8), які конструктивно розміщуються на основі (9).

Електронно-оптична система являє собою колону РЕМ, яка дає можливість сформувати пучок електронів, що характеризується такими параметрами:

- струм пучка i_3 (10^{-12} - 10^{-16} А);
- діаметр пучка d (5 нм - 1 мкм);
- розходження, або апертура, пучка β_0 (10^{-4} - 10^{-2} рад).

Традиційно колона мікроскопа (рис. 2.3) складається з електронно-променевої гармати, двох конденсорних та однієї об'єктивної лінз. Конденсорні лінзи формують пучок електронів, а об'єктивна фокусує його на зразок.

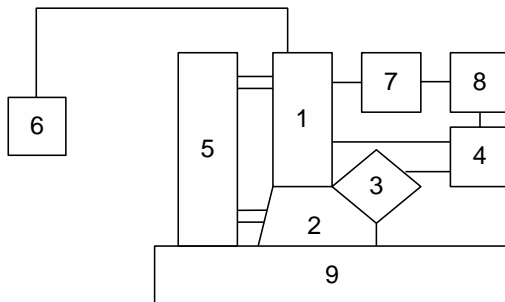


Рисунок 2.2 – Блок-схема растрового мікроскопа

Електронний пучок, сформований електронно-оптичною системою, входить у камеру об'єктів і потрапляє в певне місце на зразку. За рахунок пружного та непружного розсіювання електронів усередині області взаємодії виникають сигнали, які реєструються відповідними детекторами. Як детектор електронів, так і детектор рентгенівського випромінювання розміщуються нижче кінцевої лінзи. Вимірявши величину сигналу відповідним детектором, можна визначити певні властивості об'єкта. Таким чином, у точці падіння пучка ми визначаємо локальні властивості мішені з ділянки на поверхні, що є трохи більшою за розміром, ніж діаметр пучка, та за глибиною, що дорівнює розміру області взаємодії.

Для того щоб дослідити об'єкт загалом, потрібно або послідовно переміщати зразок під електронним пучком від точки до точки, або переміщати електронний пучок. Простіше реалізувати переміщення пучка, що отримало назву *сканування*. Сканування здійснюється за допомогою електромагнітних відхиляючих котушок, розміщених в об'єктивній лінзі (рис. 2.3). Котушки відхиляють пучок від оптичної осі об'єктива, завдяки чому він переміщується у часі через послідовне положення точок на зразку.

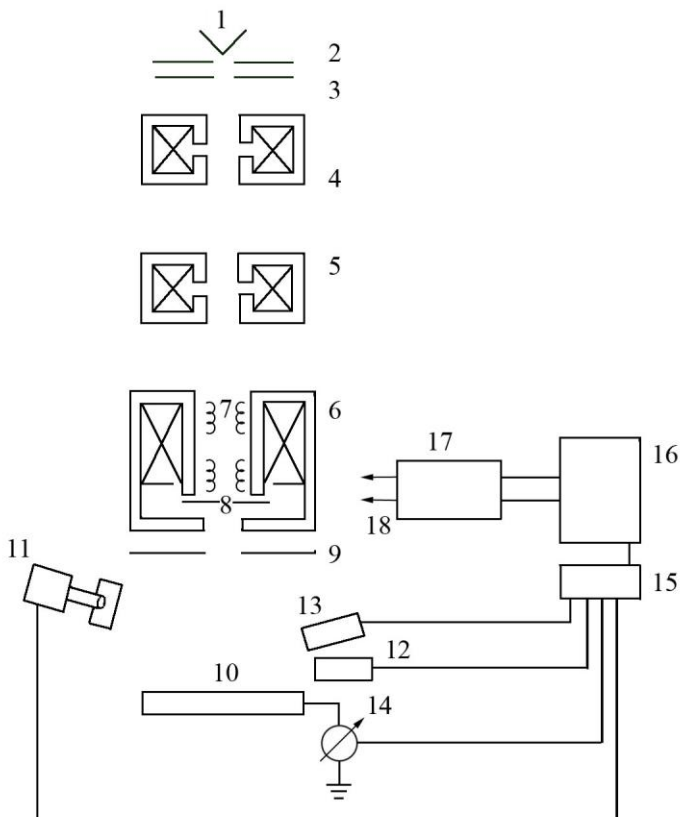


Рисунок 2.3 – Схема комбінованого приладу РЕММА: 1 - катод; 2 - фокусуєчий електрод; 3 - анод; 4 - перша конденсорна лінза; 5 - друга конденсорна лінза; 6 - об'єктивна лінза; 7 - котушка подвійного відхилення; 8 - діафрагма для обмеження розміру пучка; 9 - твердотільний детектор для реєстрації відбитих електронів; 10 - зразок; 11 - детектор Еверхарта-Торнлі для реєстрації відбитих і вторинних електронів; 12 - детектор рентгенівського випромінювання; 13 - детектор катодолумінесценції; 14 - потенціометр для реєстрації струму електронів пучка, що поглинаються зразком; 15 - відеопідсилювач; 16 - електронно-променева трубка; 17 - генератор розгортки для керування збільшенням; 18 - до котушки подвійного відхилення.

Існує два види сканування. У випадку, коли пучок

переміщується на певну фіксовану відстань від точки до точки, сканування має назву цифрового. Можливий і безперервний рух пучка за напрямком x – аналогове сканування. Після сканування впродовж координати x пучок переміщується на одну координату впродовж осі y , після чого знову сканує впродовж осі x і т. д. Аналогове і цифрове сканування дають один і той самий ефект, але цифрове сканування має перевагу, якщо для реєстрації інформації використовують комп'ютер. Розгортка електронно-променевої трубки (ЕПТ) відбувається синхронно зі скануванням пучка електронів по поверхні мішені. Це досягається завдяки тому, що відхиляючі котушки об'єктивної лінзи і відхиляючі котушки ЕПТ живляться від одного і того самого генератора розгортки (генератора пилкоподібної напруги). Таким чином, кожному положенню електронного пучка на зразку відповідає тільки одне, відповідне йому, положення пучка на екрані ЕПТ. Іншими словами, існує однозначна відповідність між кожною точкою (лінією) на зразку та кожною точкою (лінією) на екрані ЕПТ.

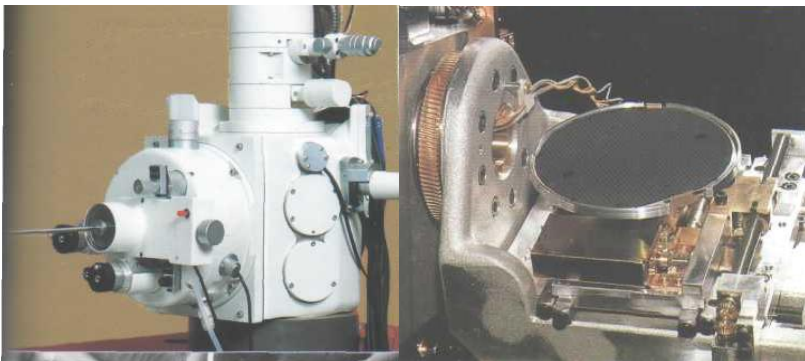
Вакуумні системи переважно виготовляються на основі пароструменевого високовакуумного і механічного форвакуумного насосів. Хоча для відкачування об'єму електронно-променевої гармати можуть застосовуватися магнітно-розрядні насоси (рис. 2.4).

Одним із головних вузлів приладу є камера, до якої поміщаються об'єкти для дослідження (рис 2.5). Столик, де розміщується зразок, забезпечує його тепловий і електричний контакт. Крім цього, точна механічна система камери дозволяє переміщати, нахилити і повертати столик із зразком (забезпечується 4 ступені вільності).

Керування роботою сучасного електронного мікроскопа та реєстрація зображення здійснюються з використанням промислового комп'ютера (див. рис. 2.1).



Рисунок 2.4 – Ілюстрація використання магнеторозрядного насоса для створення вакууму в об'ємі електронно-променевої гармати у мікроскопі JSM-840



а

б

Рисунок 2.5 – Зовнішній (а) та внутрішній (б) вигляди камери об'єктів електронного мікроскопа JSM-840

3 Побудова зображення

Інформація, отримана за допомогою електронно-оптичної та детекторної систем, складається із координат положення пучка на зразку і відповідного набору інтенсивностей сигналів від кожного детектора. Її можна відобразити двома способами.

Сканування упродовж рядка. У цьому випадку пучок рухається по одній лінії. У результаті синхронного сканування по зразку та екрану ЕПТ створюється однозначна відповідність між послідовністю точок у просторі об'єкта й у просторі зображення (екран трубки). Якщо сигнал від одного із детекторів, наприклад, детектора вторинних електронів, використати для відхилення пучка електронів ЕПТ у напрямку y , то на екрані з'явиться крива лінія (рис. 2.6). При такому відображенні на екрані трубки положення по горизонталі відповідає відстані упродовж лінії на зразку, а відхилення по вертикалі відповідає інтенсивності сигналу. Наприклад, якщо використати для модуляції інтенсивності сигнал від

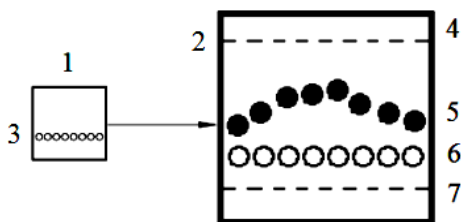


Рисунок 2.6 – Принцип відображення інформації при скануванні упродовж рядка: 1, 2 - області сканування по зразку і по екрану ЕПТ; 3 - положення пучка на зразку; 4 - рівень максимального сигналу; 5 - положення пучка при скануванні впродовж лінії з модуляцією по осі y ; 6 - положення пучка без модуляції по осі y ; 7 - рівень нульового сигналу

від детектора рентгенівського випромінювання, то можна

отримати розподіл того чи іншого елемента на зразку.

Режим сканування упродовж рядка використовується у випадку, коли потрібно знати профіль сигналу, наприклад, перед проведенням досліджень топології поверхні з метою отримання зображення.

Сканування по площині. При формуванні звичайного зображення пучок сканує по зразку за двовимірним растром (x,y) . Аналогічно відбувається сканування променя електронів по екрану ЕПТ (рис. 2.7). При цьому встановлюється однозначна відповідність між положенням пучка на зразку та точками на екрані трубки.

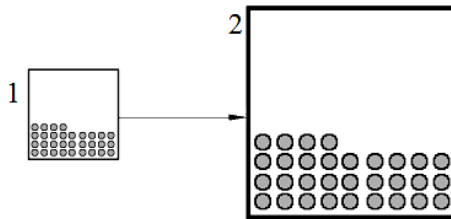


Рисунок 2.7 – Принцип відображення інформації при скануванні по площині: 1, 2 - області сканування по зразку та по екрану ЕПТ

Для відображення інформації про взаємодію електронного пучка з об'єктом використовується яскравісна модуляція, а саме: інтенсивність сигналу від одного з детекторів використовують для керування яскравістю плями на екрані ЕПТ.

Таким чином, створення зображення у РЕМ полягає в побудові картинки на екрані ЕПТ.

У РЕМ, завдяки операції відображення внаслідок синхронності розгорток, встановлюється геометричний зв'язок між будь-яким довільно обраним набором точок, наприклад, трикутник або квадрат на зразку зображено трикутником або квадратом на екрані ЕПТ.

4 Збільшення

Збільшення на зображенні у РЕМ залежить від довжини лінії сканування по поверхні зразка та від розміру екрана ЕПТ. Якщо розмір екрана за горизонталлю позначити через L , а довжину лінії, упродовж якої відбувається сканування на зразку, через l , то збільшення визначатиметься за співвідношенням

$$M = \frac{L}{l}. \quad (2.1)$$

Важливим поняттям у РЕМ, пов'язаним зі збільшенням, є елемент зображення, розмір якого потрібно знати при растрово-мікроскопічних дослідженнях.

Елементом зображення називають область зразка, на яку падає пучок електронів й інформація з якої передається для формування зображення однієї плями на екрані ЕПТ.

Діаметр елемента зображення залежить від збільшення таким чином:

$$D_l = \frac{100}{M}, \text{ мкм.} \quad (2.2)$$

Дане поняття є фундаментальним при трактуванні умови фокусування та глибини фокуса. Зображення точно сфокусоване, коли область, зондована пучком на зразку, менша, ніж елемент зображення. Для отримання оптимальної якості зображення потрібно мати струми пучка максимальні, а діаметр пучка має бути досить малим порівняно з елементом зображення.

Відмітимо деякі важливі моменти, пов'язані зі збільшенням у РЕМ.

Оскільки довжина розгортки L фіксована й у більшості приладів становить 10 см, то збільшення буде регулюватися за допомогою довжини відрізка сканування l . Таблиця 2.1 ілюструє залежність розмірів області сканування та діаметра елемента зображення від збільшення.

Таблиця 2.1 – Залежність площі області сканування (S) та розміру елемента зображення від збільшення

M	S	D_l , мкм
10	1 см ²	10
100	1 мм ²	1
1 000	100 мкм ²	0,1 (100 нм)
10 000	10 мкм ²	0,01 (10 нм)
100 000	1 мкм ²	0,001 (1 нм)

При дослідженні поверхні потрібно використовувати комбінацію зображень, що отримані як при низьких, так і при великих збільшеннях. Для повного описання об'єкта потрібно провести фотографування у режимах різних збільшень та відзняти не одну ділянку на зразку.

Збільшення у РЕМ залежить тільки від струму збудження у відхиляючих котушках. Збільшення не залежить від струму збудження в обмотках об'єктивної лінзи, яким визначається фокусування пучка.

При зміні збільшення зображення не повертається навколо осі, оскільки струм збудження у котушках об'єктива постійний. Поворот зображення буде відбуватися при зміні робочої відстані від полюсного наконечника об'єктивної лінзи до зразка завдяки тому, що змінюється струм збудження у котушках лінзи при фокусуванні пучка.

5 Глибина фокуса

Розглянемо зразок із шорсткою поверхнею (рис. 2.8). При дослідженні такого об'єкта окремі ділянки знаходяться на різних робочих відстанях. А це означає, що діаметр зонда буде різним залежно від робочої відстані, тобто виникає якесь кутове розходження пучка вище та нижче площини оптимального фокусування. Існує деяке оптимальне значення діаметра пучка, при якому ще можливе спостереження чіткого зображення ділянки зразка із шорсткою поверхнею. Зазначене розходження пучка визначається *глибиною фокуса* (F), яка у мкм виражається таким чином:

$$F = \frac{0,2}{\beta_0 M}, \quad (2.3)$$

де β_0 – апертура пучка, що розраховується за формулою

$$\beta_0 = \frac{D}{2B}, \quad (2.4)$$

де D – діаметр апертурної діафрагми; B – робоча відстань (становить 10 мм, а у деяких приладах може бути збільшена до 50 мм).

Про типові значення глибини фокуса та діаметри апертурних діафрагм можна судити з таблиці 2.2.

Аналіз цих даних показує наступне. Для того щоб збільшити глибину фокусу при фіксованому діаметрі пучка, необхідно або зменшити збільшення, або зменшити

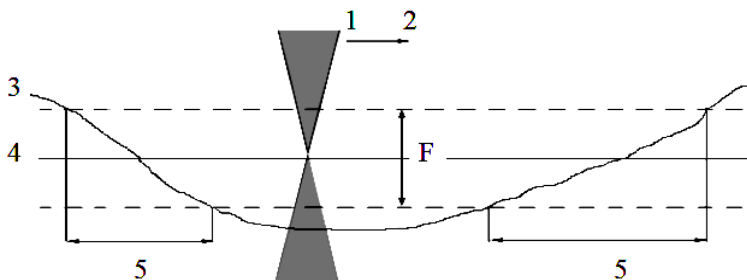


Рисунок 2.8 – Схема, що ілюструє глибину фокуса: 1 - пучок; 2 - напрямок сканування; 3 - фрагмент поверхні зразка; 4 - площина оптимального фокусування; 5 - область чіткого зображення; F - глибина фокуса

Таблиця 2.2 – Значення глибини фокуса у мкм залежно від апертури при різних збільшеннях ($B=10$ мм)

M	$D=100$ мкм ($\beta_0=5 \cdot 10^{-3}$, рад)	$D=200$ мкм ($\beta_0=1 \cdot 10^{-2}$, рад)	$D=600$ мкм ($\beta_0=3 \cdot 10^{-2}$, рад)
10	4 000	2 000	670
50	800	400	133
100	400	200	67
500	80	40	13
1000	40	20	6,7
10000	4	2	0,67
100000	0,4	0,2	0,067

апертуру пучка. Але для спостереження певних неоднорідностей на поверхні потрібне велике збільшення, і тому по шляху змінюють глибину фокуса апертурою пучка.

З урахуванням вищесказаного існує два різних режими роботи для РЕМ:

1 Режим великої глибини фокуса (використовується при вивченні поверхонь із яскраво вираженою топологією). Для цього глибина фокуса повинна бути максимальною за рахунок вибору найменш можливої діафрагми та найбільшої робочої відстані.

2 Режим великої роздільної здатності використовується при роботі з великими збільшеннями. При цьому потрібно мати мінімальну робочу відстань, а діаметр діафрагми вибирається максимально можливим, щоб можна було позбутися апертурних аберацій лінз.

6 Спотворення зображення

Спотворення, що створюються системою сканування. В ідеальному випадку зображення, створене за допомогою системи сканування, повинно бути не спотвореним, а це означає, що відстань між будь-якою парою сусідніх точок (елементів зображення) повинна бути однаковою. Проте реальній розгортці можуть бути притаманні безліч недоліків, які викликають спотворення зображення. Не всі вони можуть бути виявлені при дослідженні зразків, що мають несиметричні неоднорідності на поверхні. Їх можна виявити, коли проводити дослідження об'єктів зі сферичною чи квадратною формою. У цьому випадку коло спостерігається як еліпс, а квадрат як прямокутник. Це є найбільш поширене спотворення, що створюється системою сканування. Воно пов'язане з тим, що відстань між точками вздовж осі x відрізняється від відстані між точками вздовж осі y .

Хоча зображення у РЕМ для ока дослідника виглядає безперервним, насправді ж воно являє собою періодичну сітку, і дослідник розглядає зразок ніби через сітку. Як правило, таке спостереження об'єкта не вносить артефакту

на зображення. Але коли сам зразок має періодичну структуру (наприклад, при дослідженні мікроскопічної сітки), то на зображенні можуть виникати муарові візерунки. Вони являють собою інтерференційну картину від двох решіток із близьким періодом і виникають у тому випадку, коли період сканування наближається до періоду сітки. У цьому випадку на зображенні виникають темні смуги, які не належать зразку.

Спотворення, пов'язані з оптичною системою. Серед них частіше за все у РЕМ зустрічається дисторсія. За визначенням, *дисторсія* – це одна із аберацій оптичної системи, яка виникає внаслідок різного лінійного збільшення частин зображення. У результаті дисторсії зображення квадрата може мати бочкоподібну або подушкоподібну форму (рис. 2.9).

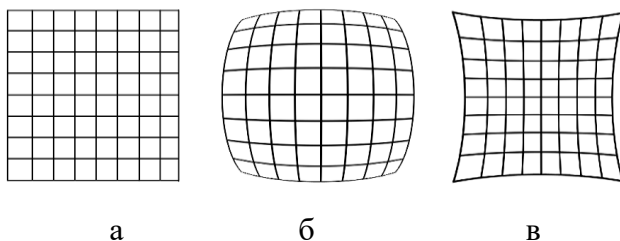


Рисунок 2.9 – До пояснення дисторсії: а - зображення без дисторсії; б, в - спотворене зображення

Дисторсія здебільшого проявляється при роботі з малими збільшеннями. Так, якщо $M = 10$, на краях об'єкта спостерігається 20-відсоткова дисторсія. При збільшенні більше ніж 100 крат дисторсія неістотна. Дисторсія пов'язана з тим, що у скануючій системі площина, по якій сканує пучок, розміщена під прямим кутом до оптичної осі об'єктивної лінзи. А це означає, що зі збільшенням відстані від оптичної осі відстань між сусідньою парою

точок буде змінюватися.

7 Детектори електронів

Електрони, що покидають зразок, бувають двох типів з різко відмінними властивостями. Вторинні електрони емітуються мішенню з енергією, максимум якої припадає на 3-5 еВ. Відбиті електрони мають широкий спектр енергій від нуля до енергії пучка. Для матеріалів з середніми та високими атомними номерами розподіл відбитих електронів має максимум, який становить $(0,8-0,9)E_0$. Для того щоб сформуванати зображення у РЕМ, інформацію від електронного сигналу необхідно перевести в електричний сигнал. Для цього потрібні відповідні детектори.

Будь-яку детекторну систему характеризують три важливі параметри:

- кут φ , під яким детектор приймає сигнал;
- тілесний кут збору: $\Omega = S/r^2$, де S – площа детектора, r – відстань від точки падіння електронного пучка до детектора;
- відсоток електронів, що потрапляють на детектор.

На випадок плоского зразка, розміщеного перпендикулярно до пучка електронів, зміст кутів φ та Ω можна зрозуміти з рис. 2.10.

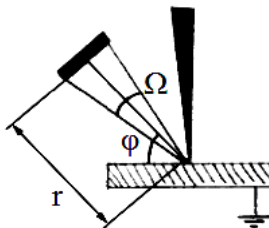


Рисунок 2.10 – До пояснення поняття збору електронів

7.1 Детекторні системи типу сцинтилятор-фотопомножувач

Найбільшого поширення у растрових електронних мікроскопах отримали детектори типу сцинтилятор-фотопомножувач, який було розроблено Еверхартом та Торнлі. На рис. 2.11 зображено схему такого детектора.

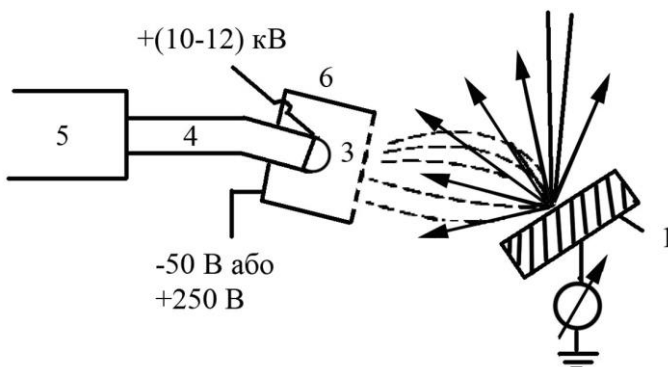


Рисунок 2.11 – Схема детектора електронів Еверхарта-Торнлі: 1 - зразок; 2 - падаючий пучок електронів; 3 - сцинтилятор; 4 - світловід; 5 - фотоелектронний помножувач (ФЕП); 6 - циліндр Фарадея. Суцільною лінією показані траєкторії відбитих електронів, а штрихованою – вторинних

Електрони з великою енергією потрапляють на сцинтилятор. Він являє собою леговану пластмасу або скло, що здатні випромінювати фотони внаслідок потрапляння на них електронів (наприклад, з'єднання CaF_2 рівномірно леговане європієм). У сцинтиляторі електрони генерують фотонний сигнал, який по світловоду передається на ФЕП. Оскільки на даному етапі сигнал є світловим випромінюванням і може проходити через кварцове скло, то ФЕП розміщується за межами камери

об'єкта. Фотони бомбардують перший електрод ФЕП. При цьому вони викликають каскад електронів, які, у свою чергу, на наступних електродах утворюють теж каскад електронів. Таким чином, утворюється імпульс, на виході підсилений у $10^5 - 10^6$ разів.

Для того, щоб можна було використати сигнал від низькоенергетичних вторинних та збільшити ефективність збору відбитих електронів, сцинтилятор покривають плівкою алюмінію товщиною від 10 до 50 нм, на яку подається потенціал $+(10 - 12)$ кВ. З метою позбавлення впливу високої напруги на падаючий пучок сцинтилятор оточується циліндром Фарадея. Для покращання збору вторинних електронів до циліндра Фарадея прикладається додатний потенціал до $+250$ В. Така напруга не впливає на падаючий пучок електронів. Для того щоб позбутися вторинних електронів, на циліндр Фарадея подається потенціал -50 В або знімається висока напруга із сцинтилятора. Відмітимо, що електрони з енергією порядку 20 кеВ і більше можуть збуджувати сцинтилятор без прикладення до нього високої напруги.

Із відбитих електронів сцинтилятором збираються лише ті, які рухаються безпосередньо за напрямом сцинтилятора. Ефективність збору становить від 1 до 10% . Кут виходу для детектора Еверхарта-Торнлі становить 30° . Тілесний кут – $0,05$ ст. рад. Діаметр сцинтилятора дорівнює 1 см. Відстань від точки падіння пучка до сцинтилятора – 4 см. Для вторинних електронів кут виходу та тілесний кут збору визначити дуже складно, оскільки вони прискорюються напругою, що прикладається до сцинтилятора.

Відмітимо основні особливості детекторів даного типу:

– електричний сигнал, отриманий за допомогою детекторної системи, має низький рівень шуму та велике

підсилення;

- детектуються як відбиті, так і вторинні електрони;
- геометрична ефективність збору відбитих електронів становить від 1 до 10 %;
- ефективність збору вторинних електронів становить 50 %;
- у детекторі можна позбутися сигналу від вторинних електронів завдяки циліндру Фарадея.

Для більш повного збору інформації у РЕМ розроблено ряд детекторів, такі як із ширококутовими сцинтиляторами, з послідовним великим числом сцинтиляторів, детектори з перетворювачем тощо.

7.2 Твердотільні детектори

У твердотільному детекторі використовується процес утворення у напівпровіднику електрон-діркових пар при потрапінні на нього високоенергетичних електронів. Наприклад, для створення однієї електрон-діркової пари у Si потрібна енергія 3,8 eV, а від одного електрона з енергією 10 keV виникне 2800 пар. Детектори виготовляють у вигляді кільця, яке розміщується над зразком біля полюсного наконечника об'єктивної лінзи (рис. 2.12, а). Електрична схема детектора наведена на рис. 2.12, б. Поле n-p переходу служить для розділення електрон-діркових пар. Відмітимо, що їх також можна розділити прикладеною напругою до напівпровідника. У цьому випадку використання n-p переходу не обов'язкове.

Твердотільний детектор чутливий лише до електронів з високою енергією. Таким чином, він реєструє сигнал від відбитих електронів. На детектор також впливає і рентгенівське випромінювання, але вклад його є набагато нижчий, ніж відбитих електронів. Відмітимо, що детектор може в принципі фіксувати сигнал і від вторинних

електронів, якщо вони будуть окремо прискорені.

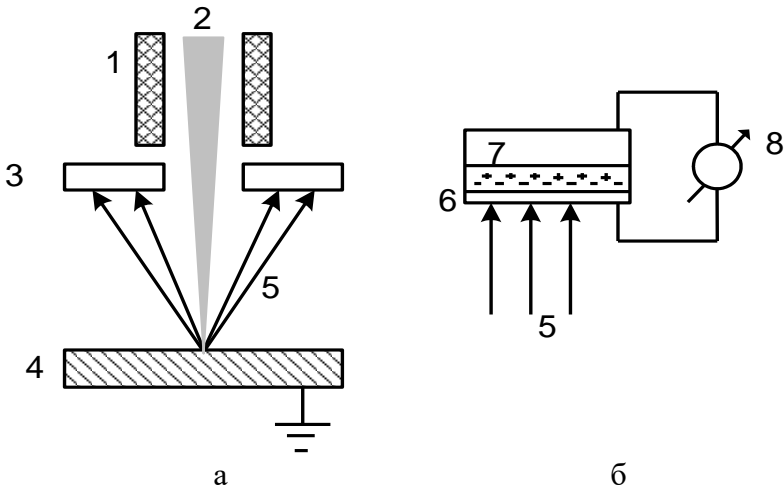


Рисунок 2.12 – Розташування (а) та електрична схема (б) твердотільного детектора: 1 - фрагмент полюсного наконечника об'єктивної лінзи; 2 - падаючий пучок електронів; 3 - детектор; 4 - зразок; 5 - електрони, що емітуються зразком; 6 - плівка золота; 7 - n-p перехід; 8 - індикатор струму в зовнішньому колі

Напівпровідникові детектори дають високе підсилення сигналу, але за рахунок ємності n-p переходу смуга пропускання відносно мала, що ускладнює його використання при швидких розгортках. Для детекторів характерні великі значення кута Ω і, як наслідок цього, висока ефективність збору електронів.

7.3 Зразок у ролі детектора (струм мішені)

Зразок являє собою вузол (рис. 2.13), у який входять ($i_{ex}=i_3$) та виходять ($i_{eux}=i_e+i_{ee}+i_n$) електричні струми (i_e , i_{ee} , i_n – струми відбитих, вторинних та тих, що пройшли мішень (поглинутих мішенню), електронів. Усі електрони, незважаючи на їх енергії, еквівалентні, оскільки, за визначенням, струм – це заряд, що переноситься за одиницю часу. Для зразка у РЕМ струми мають такі величини: $i_e=0,3i_3$, $i_{ee}=0,1i_3$. З урахуванням цього сумарний струм електронів, що покидають поверхню зразка, становить $0,4i_3$. Якщо зразок не електропровідний або не заземлений провідник, то у цьому випадку $i_{ex}>i_{eux}$, тобто він буде заряджатися. Стікання заряду можна забезпечити за допомогою звичайного заземлення. У цьому випадку струм електронів i_n (його часто називають струмом мішені) становитиме $i_3-i_e-i_{ee}$. Таким чином, баланс струмів матиме той вигляд, який задовольняє закон Кірхгофа, а саме: $i_{ex}=i_{eux}$; $i_3=i_e+i_{ee}+i_n$.

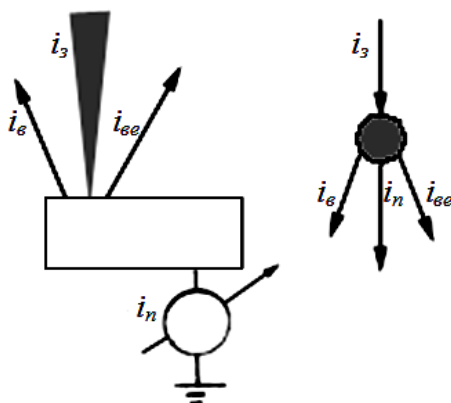


Рисунок 2.13 – Ілюстрація вхідних та вихідних струмів зразка

Для того щоб використати у ролі сигналу струм електронів, що поглинаються, він повинен пройти “шлях” на землю через операційний підсилювач, який може

працювати зі струмами менше 10^{-11} А і мати широку смугу пропускання.

Щоб позбутися струму вторинних електронів, на зразок подають потенціал +50 В. Тоді баланс струмів матиме вигляд $i_3 = i_e + i_n$.

8 Детектори рентгенівського випромінювання

8.1 Спектрометр із дисперсією за довжинами хвиль

Рентгенівське випромінювання довжиною хвилі λ , яке генерується у результаті взаємодії пучка електронів з твердим тілом, можна зареєструвати, використовуючи кристал-аналізатор, на якому відбувається дифракція променів згідно із законом Бреггів

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.5)$$

де n – ціле число; d – міжплощинна відстань; θ – кут падіння рентгенівського випромінювання на поверхню кристала.

Згідно із законом Мозлі (див. співвідношення (1.26)) довжина хвилі є функцією атомного номера. Це означає, що, визначивши її значення, можна стверджувати про матеріал мішені. З іншого боку, відповідно до формули Бреггів довжина хвилі залежить від кута падіння θ . Таким чином, аналіз полягає у безперервному записі інтенсивності рентгенівського випромінювання як функції від кута повороту кристала-аналізатора з подальшим переведенням піків у довжини хвиль згідно із законом Бреггів і використанням закону Мозлі.

Це була фізична картина процесу, для реалізації якого практично використовують схему, наведену на рис. 2.14.

Для забезпечення повного фокусування променів і, як наслідок, підвищення ефективності їх збору зразок, кристал-аналізатор та детектор розміщують по колу радіуса r , що отримав назву *кола фокусування*. Кристал повинен бути зігнутий так, щоб кристалічні площини мали радіус кривизни $2r$. При такій геометрії всі промені з однією довжиною хвилі падатимуть на поверхню кристала під одним кутом θ з подальшим фокусуванням в одній точці.

Для реєстрація променів різних довжин хвиль кристалом-аналізатором потрібно, щоб він переміщувався по прямій лінії від точки падіння пучка, оскільки, для відбиттів першого порядку ($n=1$)

$$\lambda = \frac{d}{r} L, \quad (2.6)$$

де $L=2r \sin \theta$ – відстань від точки падіння пучка до кристалу.

Переміщення кристала супроводжується його поворотом та рухом детектора (рис. 2.14). Щоб забезпечити це, коло фокусування буде повертатися навколо точки падіння пучка.

Реєстрація продифрагованих променів відбувається за допомогою детектора, що має назву пропорційного лічильника. Зареєстрований сигнал підсилюється, перетворюється в одноканальному аналізаторі в імпульс, а потім подається до лічильника, який здійснює рахунок імпульсів. Далі отримана інформація використовується або для аналізу елементного складу, або для отримання зображення.

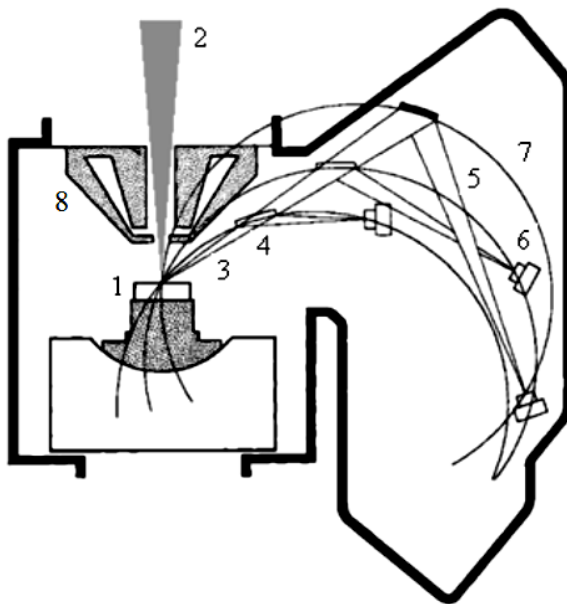


Рисунок 2.14 – Блок-схема кристал-дифракційного спектрометра: 1- зразок; 2 – пучок первинних електронів; 3 - рентгенівське випромінювання; 4 - кристал-аналізатор; 5 - дифрагований промінь; 6 - детектор; 7 - коло фокусування; 8 - полюсний наконечник об'єктивної лінзи

На рис. 2.15 наведена схема газового пропорційного лічильника, який найчастіше використовується як детектор рентгенівського випромінювання в кристалічних спектрометрах. Детектор цього типу складається з трубки, через яку проходить газ (суміш 90% аргону та 10% метану) під тиском 1-3 атмосфери. Використання проточного газу обумовлено складностями забезпечення надійної герметизації тонких вхідних вікон. Усередині трубки натягнений дріт з вольфраму, на який подається потенціал 1-3 кВ. Коли фотон проникає в трубку через тонке вікно, він викликає випромінювання фотоелектрона з газового

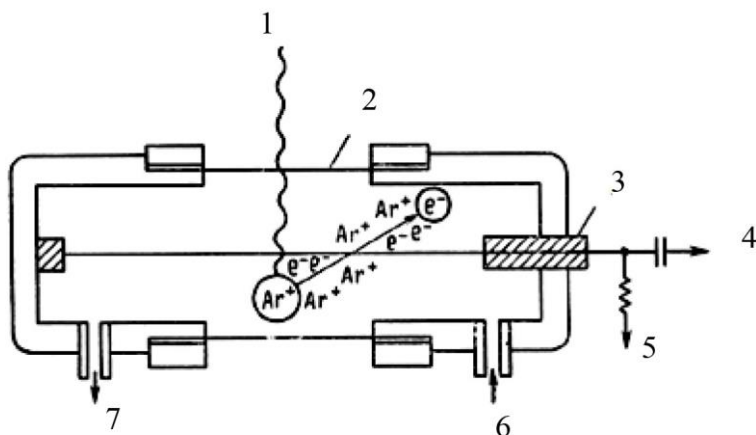


Рисунок 2.15 – Блок-схема газового проточного пропорційного лічильника: 1 - рентгенівське випромінювання; 2 - тонке вікно; 3 - ізолятор; 4 - до підсилювача; 5 - до високовольтного блока; 6 - вхід газу; 7 - вихід газу

середовища, що потім при втраті своєї енергії іонізує інші атоми газу. Звільнені в цьому процесі електрони притягуються до центрального дроту і створюють імпульс струму.

Більшість рентгенівських мікроаналізаторів мають декілька спектрометрів, які, у свою чергу, містять декілька кристалів. Це необхідно для того, щоб одночасно проводити аналіз багатьох елементів, а також для оптимізації умов аналізу в різних діапазонах довжин хвиль. Як кристали використовують слюду, кварц, LiF та ін.

8.2 Рентгенівський спектрометр із дисперсією

за енергіями

Рентгенівське випромінювання, яке виникає при взаємодії пучка електронів зі зразком, проходить через тонке берилієве вікно у непроникний для світла кріостат (рис. 2.16), у вакуумному середовищі якого знаходиться охолоджений кремнієвий напівпровідниковий детектор. Він являє собою кристал Si із власним типом провідності,

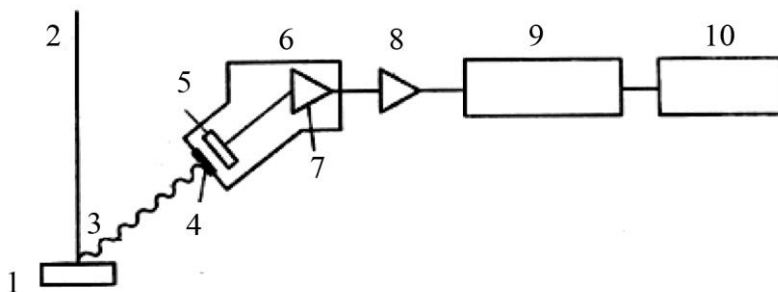


Рисунок 2.16 – Спрощена блок-схема спектрометра з дисперсією за енергією: 1 - зразок; 2 - пучок електронів; 3 - рентгенівське випромінювання; 4 - берилієве вікно; 5 - детектор; 6 - кріостат; 7 - попередній підсилювач; 8 - підсилювач; 9 - багатоканальний аналізатор; 10 - блок виведених даних

по краях якого знаходяться ділянки n - та p -типу, до яких підводиться напруга у зворотному напрямку. Для нейтралізації центрів рекомбінації електронів і дірок, що дає можливість створити велику область із власною провідністю, кремній легують літієм. Конструктивно кристал кремнію монтується на кінці холодопроводу, який приєднується до резервуара з рідким азотом. Низька температура потрібна для зменшення рівня шумів та для обмеження рухливості іонів літію. На неоохолоджений кристал не можна подавати напругу зміщення.

При поглинанні фотона рентгенівського випромінювання утворюється високоенергетичний фотоелектрон, який свою енергію впливає на утворення електрон-діркових пар. Вони розділяються прикладеною напругою і формують імпульс заряду, який потім у попередньому підсилювачі на польовому транзисторі перетворюється в імпульс напруги. Таким чином, амплітуда імпульсів, які формує детектор, пропорційна енергії вхідного рентгенівського кванта. Саме це і покладено в основу принципу роботи спектрометра.

Далі сигнал підсилюється і надходить до багатоканального аналізатора, де відбувається розділення імпульсів за амплітудою. Розподіл імпульсів за амплітудою може бути виведений на екран електронно-променевої трубки або на стрічку самописця, або надходити безпосередньо до комп'ютера для подальшого оброблення.

9 Якість зображення

Як було показано раніше, величина сигналу залежить від атомного номера мішені. При малих атомних номерах отримане зображення буде темним, а при великих – світлим. Відносна зміна інтенсивності сигналу у двох сусідніх точках обумовлює *контраст* (C) на зображенні, який визначається за співвідношенням

$$C = \frac{S_{max} - S_{min}}{S_{max}} = \frac{\Delta S}{S_{max}}, \quad (2.7)$$

де S_{max} , S_{min} – величини сигналу у двох сусідніх точках.

За величиною сигналу можна розрахувати контраст та отримати певну інформацію про зразок, але наявність флуктуацій (шумів) її обмежує. Обмеження інформації на зображенні є звичайним явищем, що типове для всіх

процесів відображення. Існує критерій Роуза, згідно з яким середній спостерігач може розрізнити різницю між сигналами ΔS , яка обумовлена контрастом, якщо вона перебільшує шум у 5 разів. На основі критерію Роуза було отримано порогове рівняння для струму пучка у вигляді

$$i_3 > \frac{4 \cdot 10^{-12}}{\varepsilon C^2 t_k}, \quad (2.8)$$

де t_k – час кадрової розгортки; ε – ефективність збору електронів.

Порогове рівняння дозволяє розрахувати мінімальний струм пучка, який повинен використовуватися для детектування певного рівня контрасту між двома точками для заданого часу кадрової розгортки. Іншими словами, воно дозволяє для заданого струму пучка розрахувати найменше значення контрасту, що можна спостерігати. Об'єкти, у полі зору яких не спостерігається пороговий контраст, не можна розрізнити від випадкових флуктуацій. Наприклад, якщо використати струм пучка 10^{-10} А, то всі об'єкти з контрастом менше 5 % губляться у шумі.

Поряд із пороговим рівнянням для розрахунку параметрів оптимального зображення у РЕМ використовують рівняння яскравості

$$B = \frac{4i_3}{\pi^2 d_3^2 \beta_0^2}. \quad (2.9)$$

Зі співвідношення (2.9) випливає, що $i_3 \sim d_3^2$. Аналіз співвідношень (2.8) та (2.9) показує, що для відображення низького рівня контрасту потрібно істотно збільшити струм пучка, щоб задовольнити порогове рівняння. Але

при цьому виникає необхідність працювати з великим діаметром пучка, що, у свою чергу, призводить до втрати інформації у тонкій структурі на зображенні.

На якість зображення може впливати ряд обмежень, що пов'язані:

- з роботою електронно-оптичної системи;
- з контрастом, що створюють зразок та детекторна система;
- з областю генерації у зразку;
- з природою вторинних електронів.

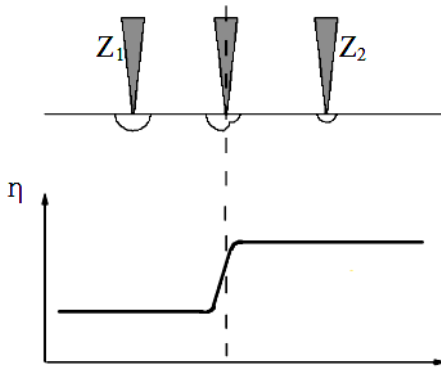
Коротко зупинимося на зазначених обмеженнях.

У випадку 100% контрасту при ефективності збору 25% пороговий струм пучка для спостереження об'єкта при кадровій розгортці 100 с становить $1,6 \cdot 10^{-13}$ А. Яскравість пучка у цьому випадку становить $5 \cdot 10^4$ А/(см² · стр), розходження (апертура) – $5 \cdot 10^{-3}$ рад (при діафрагмі 100 мікрон та робочій відстані 1 см). Для даного випадку мінімальний розмір зонда повинен становити 2,3 нм, але аберація лінз призводить до того, що діаметр зонда збільшується до 5,2 нм. Таким чином, при максимальному контрасті і досить високій ефективності збору інформації мінімальний розмір зонда на рівні 5 нм.

Для більшості зразків, які створюють контраст від 1 до 10 %, розмір просторових неоднорідностей лежить у межах 23 – 230 нм. Ця величина є співрозмірною з мінімальним розміром зонда, необхідним для спостереження контрасту від 1 до 10 %. Тобто у даному випадку сам зразок обмежує можливість приладу.

Розглянемо міжфазну межу у твердому тілі (рис. 2.17), де мішень являє собою стик двох матеріалів з різко відмінними атомними номерами. Хоча межа між матеріалами різко виражена, але на зображенні вона буде розмитою. Таким чином, можливість визначення положення межі обумовлена природою взаємодії

електронного пучка із мішенню.



Положення пучка на лінії сканування

Рисунок 2.17 – До пояснення впливу розміру області взаємодії на зміну сигналу

Інший фактор, який впливає на обмеження зображення, полягає у наступному. Вторинні електрони утворюються падаючим пучком електронів при вході в мішень, а також електронами, що емітуються із мішені. У першому випадку електрони дають інформацію про мікронеоднорідності або тонку структуру мішені. Електрони, утворені відбитими електронами, створюють шум. Це означає, що обмеження на зображення тонкої структури обумовлюється природою виникнення вторинних електронів.

10 Методи оброблення сигналу

Для подолання обмежень, пов'язаних з контрастом, при передачі інформації та побудові зображення було

розроблено ряд методик оброблення сигналу, таких як: зворотного контрасту; диференційного підсилення; нелінійного підсилення; диференціювання сигналу; змішування сигналу; Y-модуляцію та ін. Зупинимося на деяких.

Зворотний контраст. У багатьох РЕМ є пристрій обертання контрасту. Воно досягається завдяки відніманню від певного фіксованого значення вхідного сигналу (S_{ex}). Причому воно повинно відповідати максимальному сигналу (S_{max}). Таким чином, вихідний сигнал буде визначатися так:

$$S_{вих} = S_{max} - S_{ex} . \quad (2.10)$$

У результаті цієї процедури на екрані, ділянки, що спостерігалися світлими та темними, будуть зображатися темними та світлими відповідно (рис 2.18).

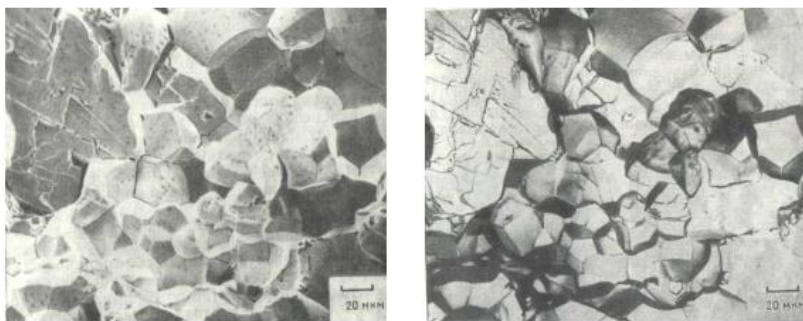


Рисунок 2.18 – До ілюстрації обертання контрасту

Обертання контрасту використовують тоді, коли природа сигналу від детектора така, що контраст має протилежний знак стосовно до очікуваного (якщо, наприклад, зразок використовується як детектор).

Диференційне підсилення. Однією з проблем, що

часто трапляється, є випадок, коли зразок дає слабкий вихідний сигнал, наприклад, якщо досліджуються контакти кремнію з алюмінієм. При переході від однієї компоненти до іншої не простежується чіткої межі. У таких випадках використовують диференційне підсилення, суть якого можна зрозуміти з рисунка 2.19.

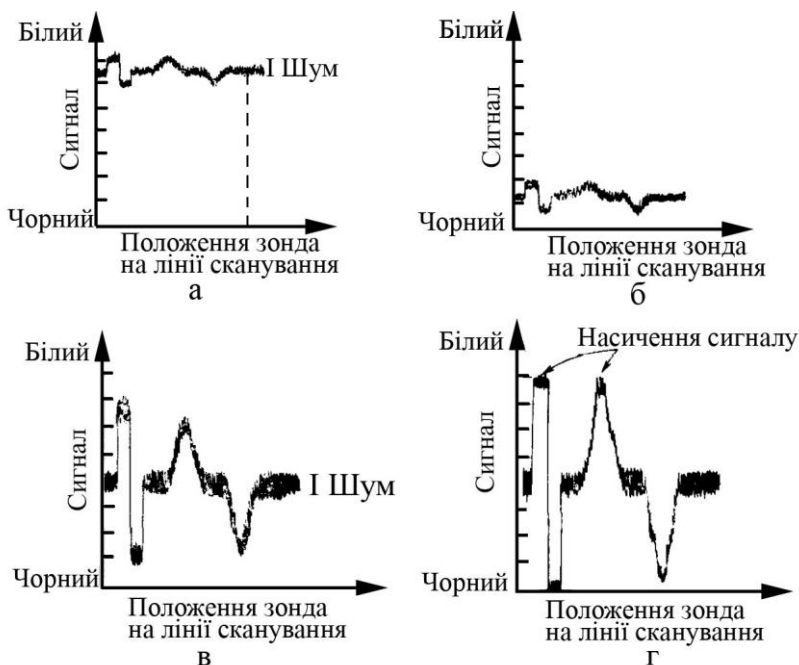


Рисунок 2.19– До пояснення диференційного підсилення

Позиція (а) відповідає сигналу, що створюється слабким вихідним контрастом. При обробці сигналу спочатку від нього віднімають постійний фіксований рівень, у результаті чого отримують сигнал, наведений на позиції (б), а потім здійснюють лінійне підсилення (в). Недолік методу полягає в можливості отримання насичених абсолютно білого або абсолютно чорного сигналів, що призводить до часткової втрати інформації

(позиція (г)).

Схеми диференційного підсилення можуть створювати задовільне зображення при рівнях вихідного контрасту 0,1 %. Рисунок 2.20 ілюструє результат такого методу оброблення.

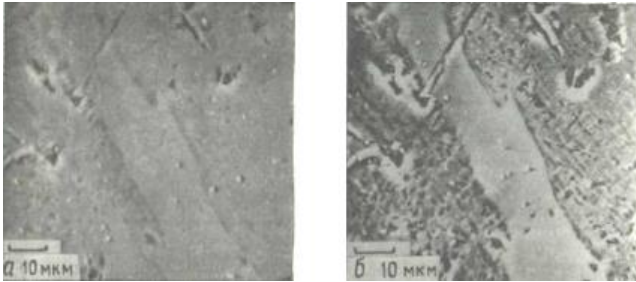


Рисунок 2.20 – Ілюстрація диференційного підсилення

Диференціювання сигналу – це метод оброблення, який дозволяє підкреслити високочастотні компоненти на зразку та відповідно згладити низькочастотні. У цьому випадку вхідний сигнал диференціюється за часом і на виході подається як $S_{вих} = dS_{вх}/dt$. Вихідний сигнал буде мати велике абсолютне значення, коли вхідний змінюється дуже швидко, наприклад, якщо досліджуються межі зерен. Величина вихідного сигналу залежить від напрямку зміни сигналу на вході. Операція диференціювання ефективна лише в тому випадку, коли відношення сигнал/шум істотне.

Змішування сигналів. Кінцевий сигнал на екрані ЕПТ може являти собою суму сигналів, наприклад, від двох детекторів. Можна скомбінувати їх таким чином, щоб вихідний сигнал визначався за співвідношенням

$$S_{вих} = aS_{вх1} + b \frac{dS_{вх2}}{dt}, \quad (2.11)$$

де $a > 0$, $b < 1$.

Завдяки другому доданку контраст на краях (межі зерен, міжфазні межі тощо) буде підсилений, а перший доданок відповідає за збереження загальної інформації про об'єкт.

Y-модуляція. Суть цього методу полягає в наступному. При формуванні зображення (рис. 2.21) на

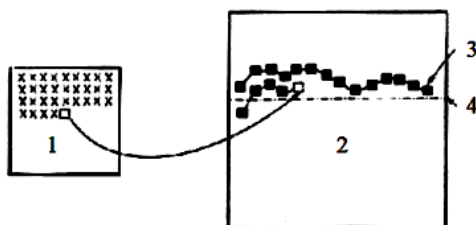


Рисунок 2.21 – Схема утворення зображення у режимі Y-модуляції: 1, 2 - області сканування по зразку та по екрану ЕПТ; 3 - сигнал від попереднього сканування $F(x,y,t)$, 4 - положення горизонтального рядка

зразку розгортка по осях x та y здійснюється за допомогою відповідного генератора. На екрані ЕПТ положення точки по горизонталі визначається горизонтальним положенням при скануванні впродовж лінії (розгортка за напрямком x здійснюється за допомогою одного і того самого генератора). Положення по вертикалі на екрані визначається величиною сигналу у кожній конкретній точці. Тобто відхилену котушку у напрямку y подають сигнали від генератора розгортки та сигнал від одного із детекторів.

На результуючому зображенні інтенсивність сигналу буде фактично однаковою, а воно – істотним чином деформоване через відсутність однозначної відповідності між сітками на зразку та екрані. Рисунок 2.22 ілюструє

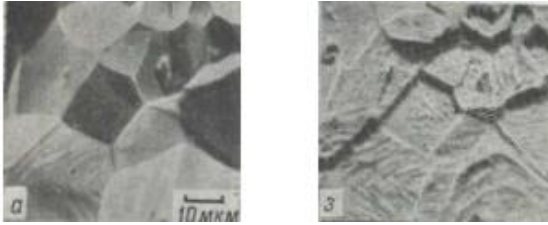


Рисунок 2.22 – Ілюстрація Y-модуляції

результат обробки інформації за допомогою Y-модуляції. Цінність Y-модуляції полягає у тенденції підсилювання дрібномасштабної структури, яка може поліпшити видимість рельєфу поверхні зразка.

Список літератури до розділу 2

1. Гоулдстейн Дж., Яковица Х. Практическая растровая электронная микроскопия. – Москва: Мир, 1978. – 656 с.
2. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1. – Москва: Мир, 1984. – 303 с.
3. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 2. – Москва: Мир, 1984. – 348 с.
4. Энгель Л., Клингеле Г. Растровая электронная микроскопия. – Москва: Металлургия, 1986. – 232 с.
5. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия – Москва: Техносфера, 2006. – 256 с.

Розділ 3 Конструкція та принцип роботи просвічуючого електронного мікроскопа

1 Створення просвічуючого електронного мікроскопа

Активне використання просвічуючих електронних мікроскопів (ПЕМ) розпочалося у 60-х роках ХХ століття. Це було обумовлено основними двома причинами. По-перше, модернізацією існуючих електронних мікроскопів, стандартні зразки яких працювали при прискорюючій напрузі до 100 кВ та забезпечували роздільну здатність до 0,5-1 нм. По-друге, розвитком та вдосконаленням методів препарування об'єктів. Просвічуюча електронна мікроскопія є сьогодні одним із потужних методів дослідження, який плідно використовується у фізиці, хімії, матеріалознавстві, біології, медицині, техніці.

Створення просвічуючого електронного мікроскопа стало можливим завдяки завершенню ряду експериментальних та теоретичних досліджень у фізиці, а саме:

- відкриття Дж. Томсоном у 1897 р. явища відхилення електронного пучка магнітним та електричним полями.;
- визначення заряду та маси електрона Міллікеном у 1913 р.;
- встановлення залежності маси електрона від його швидкості, що було отримано Кауфманом у 1901 р., Ейнштейном у 1905 р. та Лоренцом у 1916 р.;
- створення хвильової теорії матерії де Бройлем у 1924 р.;
- відкриття дифракції повільних (Девіссон і Джермер) та швидких (Томсон і Рейд) електронів у 1927 р.;
- створення магнітної лінзи Бушем у 1926 р.

Таким чином, до 30-х років ХХ століття була

закладена фундаментальна база для створення електронного мікроскопа. І у 1931р. німецькі інженери Кноль та Руска розробили, починаючи з 1928 року, перший електронний мікроскоп із магнітними лінзами, що забезпечував збільшення у 17 крат.

Перші промислові мікроскопи почали випускатися у США фірмою "Radio Corporation of America" (розробка Хільге та Бартона) та у Німеччині фірмою "Simens" (розробка Борисса та Руски). Вони давали роздільну здатність 2 нм.

Перший радянський мікроскоп був створений у 1946 році групою вчених під керівництвом Лебедева та Верцлера (Державний оптичний інститут ЛОМО). З 1948 до 1950 року було випущено 432 мікроскопи ЕМ-3 Красногорським електромеханічним заводом. У 1957 році розпочали будувати завод електронних мікроскопів у Сумах, на якому в 1959 р. був випущений перший ізотопний мас-спектрометр МІ-1205 і розпочався випуск мікроскопа ЕМ-5.

Назвемо деякі важливі моменти у розвитку електронної мікроскопії:

- 1956 рік. Ментер публікує зображення, яке відповідає кристалографічним площинам фтальціаніду платини (1,2 нм).
- 1957 рік. Бассед та Ментер отримують зображення міжатомної відстані 0,693 нм у MoO_3 .
- 1961 рік. Хашімото спостерігає зображення атомів у плівці золота товщиною 19 нм при прискорюючій напрузі 100 кВ.
- 1962 рік. Доуелл отримав зображення міжатомних відстаней 0,32 нм.
- 1965-1966 роки. Співробітники фірми "Джепен електрооптик" на приладі JEM-7 отримали зображення з міжатомною відстанню 0,18 нм.

Більшість приладів використовують для дослідження деталей, розміри яких більше міжатомної відстані. А для вимірювання відстаней на рівні міжатомних використовують не прямі спостереження, а дифракційні методи, які набагато точніші. Для цього використовують прилади, що називаються електроннографами, або мікроскопи у режимі дифракції.

На завершення потрібно відмітити, що, крім магнітних електронних мікроскопів, існує ряд менш поширених типів мікроскопів, такі як: електростатичні, відбиваючі, емісійні, мікроскопи-проектори, надвисоковольтні електронні мікроскопи з прискорювальною напругою 10^6 В.

Зараз у світі до випуску мікроскопів або їх окремих вузлів причетні близько 90 фірм. Найбільш широко використовуються ПЕМ таких фірм: Джеол, Хітачі (Японія); Філіпс (Голландія); Темскан (США); АВТ і Лео (Євросоюз); Сіменс (Німеччина); Селмі (Україна); Тесла (Чехія).

2 Ідеальне, або гаусівське, зображення

Щоб зрозуміти, яким чином формується зображення у ПЕМ, розглянемо ідеальний випадок, а саме: коли використовується об'єктивна лінза без аберацій, об'єкт аморфний, падаючий пучок електронів паралельний та монохроматичний, а довжина хвилі електрона дорівнює нулю. Рух таких електронів у полі магнітної лінзи згідно з класичними уявленнями описується за допомогою сили Лоренца

$$\vec{F}_L = e[\vec{v}\vec{B}], \quad (3.1)$$

де e , \vec{v} – заряд та швидкість електрона; \vec{B} – індукція

магнітного поля.

Сила Лоренца, яка діє на заряд з боку магнітного поля лінзи, перпендикулярна до напрямку руху електрона. З цієї причини у магнітному полі змінюється лише напрям його руху (нахил траєкторії до оптичної осі лінзи). Швидкість електрона у цьому випадку не змінюється.

Рівняння руху електрона під дією електричного (з напруженістю \vec{E}) і магнітного полів має вигляд

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = e(\vec{E} + [\vec{v}\vec{B}]), \quad (3.2)$$

де z – зміщення електрона.

До розв'язку рівняння входить $\sin \alpha$ (α – кут між миттєвим напрямком швидкості та оптичною віссю мікроскопа), який можна розкласти у ряд

$$\sin \alpha = \alpha - \frac{\alpha^3}{3!} + \frac{\alpha^5}{5!} - \dots \quad (3.3)$$

Якщо кут α малий, то $\sin \alpha \approx \alpha$. Наближення, для якого виконується ця умова, отримало назву *діоптрики Гаусса*, а пучки, для яких вона виконується, – *парааксіальних пучків*.

У випадку парааксіальних пучків зображення, створене лінзою, точно і без дефектів відповідає об'єкту. Точки у площині зображення не розмиті. Зображення, сформоване парааксіальними пучками, отримало назву *ідеального*, або *гаусівського*.

Закони, за якими отримується зображення в ідеальній системі, можуть бути застосовані до реальної в тому випадку, якщо область поширення променя близька до оптичної осі. Для розширення поля зору мікроскопа та

забезпечення високої яскравості зображення у реальних оптичних системах використовуються пучки діаметром 1-5 мкм., які відхиляються від умов парааксіальності. Внаслідок цього в рівнянні руху потрібно врахувати другий член, що приводять до виникнення аберації третього порядку. З них найбільше значимими є астигматизм та сферична аберація. Траєкторія руху електрона, прискореного електричним полем, у полі магнітної лінзи являє собою гвинтову лінію, яка лежить у прямому круглому циліндрі, вісь якого збігається з оптичною віссю лінзи. З цієї причини в електронному мікроскопі спостерігається поворот зображення стосовно об'єкта.

Для парааксіальних пучків спосіб визначення положення точки у просторі зображення P_{zi} , яка відповідає положенню точки на об'єкті P_{oi} в ідеальній об'єктивній лінзі (о – об'єкт, з – зображення), проілюстровано на рисунку 3.1. Величина фокальних відстаней буде однаковою ($f_1=f_2=f$) у випадку симетричної лінзи.

Розглянутому випадку приблизно відповідає формування зображення тонкою лінзою. Тому для знаходження збільшення використаємо формулу тонкої лінзи у вигляді

$$\frac{1}{L_o} + \frac{1}{L_z} = \frac{1}{f}. \quad (3.4)$$

Виходячи із подібності трикутників $P_{oi}P_{o0}O$ та $P_{zi}P_{z0}O$, збільшення M буде визначатися за таким співвідношенням:

$$M = \frac{X_{zi}}{X_{oi}} = \frac{L_z}{L_o} = \frac{f}{L_o - f} = \frac{L_z - f}{f}. \quad (3.5)$$

З останнього виразу видно, що більше збільшення забезпечує короткофокусна лінза, при цьому об'єкт повинен бути якнайближче розміщений біля передньої фокальної площини.

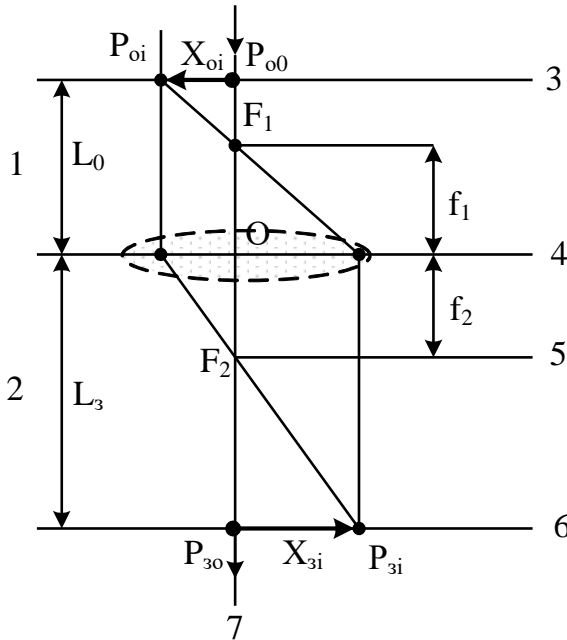


Рисунок 3.1 – Хід променя в ідеальній лінзі: 1 - простір об'єкта; 2 - простір зображення; 3 - предметна площина; 4 - досконала лінза; 5 - задня фокальна площина; 6 - площина гаусівського зображення; 7 - оптична вісь z ; F_1, F_2 - головні фокуси лінзи; f_1, f_2 - фокальні відстані; L_0, L_z - відстань до площин об'єкта й зображення відповідно; X_{oi}, X_{zi} - відстань від оптичної осі до спряжених точок об'єкта й зображення відповідно

Розглянемо зображення, створене реальною об'єктивною електромагнітною лінзою, яка використовується у ПЕМ за умови, коли зразок розміщений близько до передньої фокальної площини (рис. 3.2.).

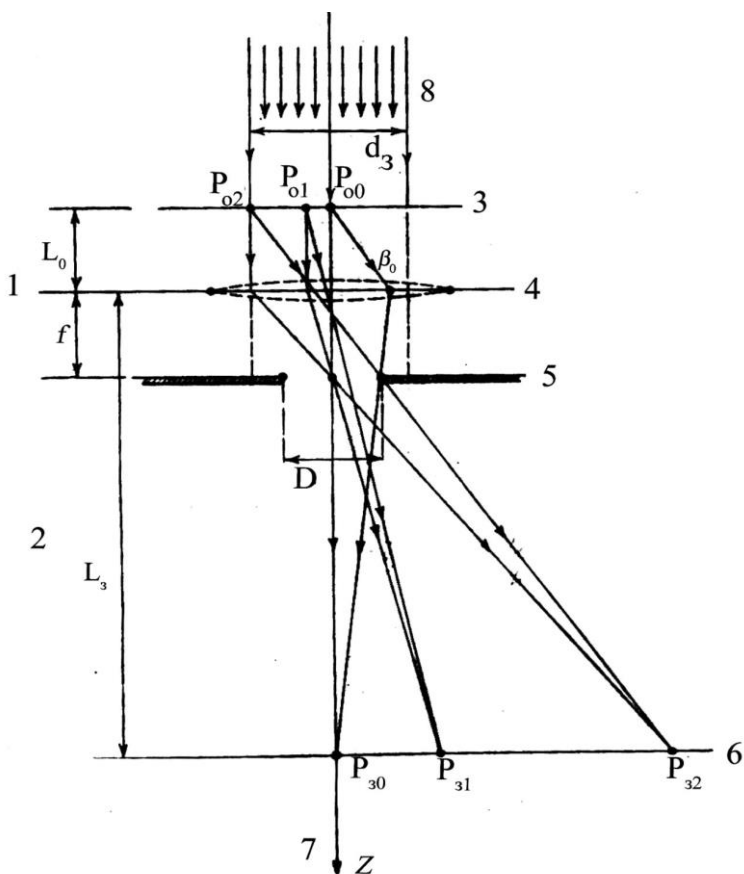


Рисунок 3.2 – Зображення точок об'єкта, що розміщені на різних відстанях від оптичної осі в ідеальній об'єктивній лінзі: 1-7 - мають такий зміст, як і на рис 3.1; 8 - пучок електронів; d_3 - діаметр пучка; D - діаметр апертурної діафрагми; $\beta_0 = D/2f$ - апертура об'єктива

Аналізуючи цей рисунок, можна зробити такі висновки. По-перше, електрони, які розсіяні точками під кутами більше апертурного, відсікаються діафрагмою і не беруть участі у формуванні зображення. По-друге, точка P_{32} формується електронами, розсіяними під кутами

більшими, ніж ті, які створюють зображення точки P_{31} . Внаслідок цього в точці P_{32} зменшується контраст і втрачається різкість. По-третє, якісне зображення можна отримати у випадку, коли діаметр падаючого пучка електронів менший порівняно з діаметром апертурної діафрагми. У цьому випадку електрони не потрапляють у точки об'єкта, що лежать далеко від оптичної осі й тому не розсіюються на великі кути.

Розрахунки показують, що для нормальної роботи електронного мікроскопа апертура об'єктива повинна становити $(3-5)10^{-3}$ рад; відстань від площини об'єкта до площини лінзи – 2,5-3 мм; діаметр пучка електронів – 1-5 мкм; діаметр апертурної діафрагми – 50 мкм; відстань від площини лінзи до площини зображення – 45 мм. При зазначених параметрах лінзи об'єктив даватиме збільшення 200 крат.

Вище було розглянуто, яким чином формується зображення ідеальною об'єктивною лінзою. Аналогічно відбувається формування зображення іншими лінзами мікроскопа. Колони ПЕМ у більшості випадків виготовляють трилінзовими, для яких характерна наявність об'єктива, проміжної та проєктивної лінз. На рис. 3.3 наведено хід променів у колоні мікроскопа із триступеневим збільшенням. Для проміжної лінзи предметною площиною є площина зображення об'єктивної лінзи, а для проєктивної лінзи предметною площиною виступає площина зображення проміжної лінзи. Використання трилінзових колон дає можливість досягти збільшення до 10^5 - 10^6 крат.

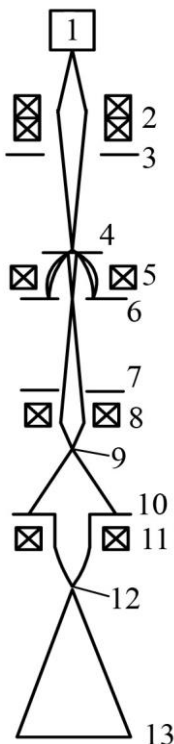


Рисунок 3.3 – Хід променів у трилінзовому електронному мікроскопі: 1 - електронна гармата; 2 - конденсорний блок; 3 - освітлювальна діафрагма; 4 - зразок у предметній площині об'єктивної лінзи; 5 - об'єктивна лінза; 6 - апертурна діафрагма, задня фокальна площина об'єктивної лінзи; 7 - площина першого проміжного зображення, предметна площина для проміжної лінзи (проміжна діафрагма); 8 - проміжна лінза; 9 - фокальна площина проміжної лінзи; 10 - площина другого проміжного зображення, проєкційна діафрагма; 11 - проєкційна лінза; 12 - фокальна площина проєктива; 13 - кінцеве зображення

Об'єктивна лінза формує перше проміжне зображення, збільшене приблизно у 200 крат. Кінцеве зображення на екрані мікроскопа або на фотопластинці формується сильною проєктивною лінзою. Між цими лінзами розташована слабка проміжна (збільшення ~ 10) лінза, яка дозволяє регулювати величину загального збільшення приладу.

3 Дифракційний принцип формування зображення

При розгляді зображення, створеного у ПЕМ, було виявлено, що навіть прості уявлення про природу

виникнення контрасту на зображенні не можна пояснити без використання хвильових властивостей електронів. Механізм формування зображення освітленого тіла плоскопаралельним пучком електронів можна описати з використанням теорії Аббе. Суть її полягає в тому, що в задній фокальній площині лінзи формується дифракційний розподіл амплітуд розсіяного об'єктом випромінювання (дифракція Фраунгофера). Тобто кожна точка задньої фокальної площини розглядається як джерело хвиль Гюйгенса, які поширюються до площини зображення. Згідно з принципом Гюйгенса всі точки поверхні, через яку проходить фронт хвилі, можна розглядати як джерело вторинних когерентних хвиль. Розподіл амплітуд у площині зображення визначається сумою всіх хвиль Гюйгенса, джерелом яких є задня фокальна площина лінзи.

Принцип формування зображення з використанням теорії Аббе можна зрозуміти у випадку, коли об'єкт є одномірною періодичною ґраткою з періодом a . На рис. 3.4 ілюструється картина формування зображення періодичної ґратки об'єктивною лінзою.

Електрони, які розсіяні решіткою під різними кутами, дають дифракційні максимуми у точках 0, 1, -1, 2, -2 і т.д. на апертурній площині. Для точок 0, 1, -1 і т.д. кути розсіювання будуть визначатися за співвідношенням

$$\beta_n = \frac{n}{(\lambda/a)^2}, \quad (3.6)$$

де n – порядок відбиття; λ – довжина хвилі електрона.

Максимуми у задній фокальній площині характеризуються комплексними амплітудами хвиль φ_0 , $\varphi_n e^{i\chi(n)}$, $\varphi_n e^{-i\chi(n)}$ (χ – фаза) і розміщені в точках, координати яких відповідають умові

$$x_A \approx \pm n \frac{\lambda}{a} L_o. \quad (3.7)$$

Амплітуда $\psi(x_3)$ у довільній точці на площині зображення являє собою суму комплексних амплітуд усіх

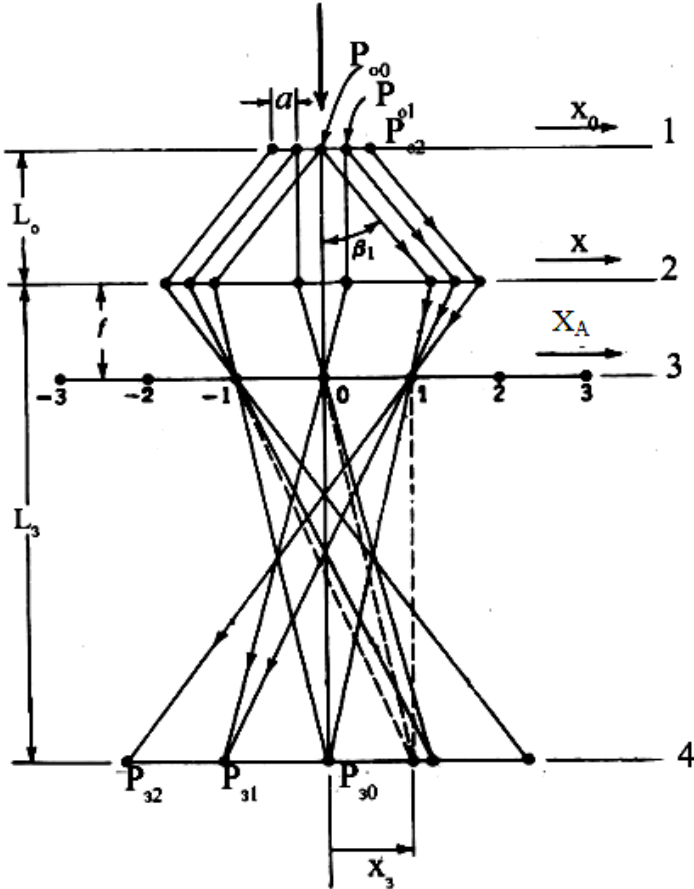


Рисунок 3.4 – Хід променів при формуванні зображення ґратки з періодом a : 1 - площина об'єкта; 2 - лінза; 3 - апертурна площина; 4 - площина зображення

хвиль, які поширюються із точок у задній фокальній площині. Амплітуда у кожній n -ій точці площини зображення буде описуватися співвідношенням:

$$\psi(x_3) = e^{i(\vec{k} \vec{r}_0)} \left(\varphi_0 + 2 \sum_{n=1}^m \varphi_n e^{i\chi(n)} \cos 2\pi \frac{x_3 n}{aM} \right), \quad (3.8)$$

де $\vec{k} = 2\pi / \lambda$ – хвильовий вектор; M – збільшення; \vec{r}_0 – радіус-вектор, проведений із центра хвилі в точку P_{30} .

Інтенсивність у довільній точці на зображенні являтиме собою добуток амплітуди на її комплексно спряжену величину, тобто

$$I = \psi(x_c) \psi^*(x_c) = |\psi(x_c)|^2. \quad (3.9)$$

Проаналізуємо розподіл інтенсивностей у площині зображення, розглянувши лише спектри двох порядків $n = 0, n = 1, n = -1$. У результаті інтенсивність у точках на зображення матиме вигляд

$$I = |\varphi_0|^2 + 4|\varphi_1|^2 \cos^2 2\pi \frac{x_3}{aM} + 4\varphi_0\varphi_1 \cos \chi \cos 2\pi \frac{x_3}{aM}. \quad (3.10)$$

Аналіз співвідношення (3.10) показує наступне.

1 Якщо вважати, що при розсіюванні хвилі фаза χ змінюється приблизно на $\pi/2$, то на сфокусованому зображенні інтенсивність буде змінюватися з періодом $aM/2$. Дійсно, $\cos 2\pi(x_3/aM)$ буде мати максимум, коли $2\pi(x_3/aM) = \pm\pi$, звідки $x_{3max} = \pm(aM/2)$. При значенні фази $\chi = \pm\pi$ до періоду ґратки об'єкта на зображенні додається ще половина періода. Таким чином, період зображення ґратки становить aM , тобто він пропорційний збільшенню

лінзи.

2 Якщо вилучити нульовий порядок, то у формулі (3.10) перший та останній доданки дорівнюватимуть нулю і спостерігатиметься зображення з періодом $aM/2$.

3 Якщо у площину зображення будуть надходити хвилі лише із точок 0 та 1, то спостерігатиметься зображення з періодом aM , але зміщене вбік.

4 Якщо пропускати лише один будь-який максимум, то розподілу інтенсивностей на зображенні не буде, тобто зображення буде неперіодичним і, як наслідок, ґратка не спостерігатиметься.

4 Конструкція ПЕМ

Будова електронного мікроскопа достатньо складна, що обумовлено необхідністю розв'язання ряду технічних задач. По-перше для отримання пучка вільних електронів, прискорених напругою 100 - 125 кВ, потрібно мати стабільний генератор високої напруги. По-друге, у зв'язку з тим, що роль лінз виконують неоднорідні магнітні поля із поворотною симетрією, необхідно виготовляти електромагнітні лінзи та стабільні джерела живлення для них. По-третє, для забезпечення достатньої довжини вільного пробігу електронів (більше, ніж довжина колони) та надійної роботи гармати, колона повинна знаходитися в умовах високого вакууму.

У таблиці 3.1 і на рисунку наведено технічні характеристики і зовнішній вигляд електронного мікроскопа ПЕМ-125К, який випускається ВАТ "Селмі".

Розглянемо блок-схему ПЕМ, яка наведена на рисунку 3.6. На масивній станині (1), яка потрібна для зменшення впливу зовнішніх вібрацій, монтуються колона (2) та вакуумна система (3). Джерело високої напруги (4) розміщується в баці, що заповнений маслом. Використання

масла як діелектрика дає можливість збільшити коефіцієнт діелектричної проникності та унеможливити пробої високої напруги. Лінзи живляться від високостабільних джерел постійного струму (5). Блоки живлення можуть розміщуватися як в окремій стійці, так і на станині.

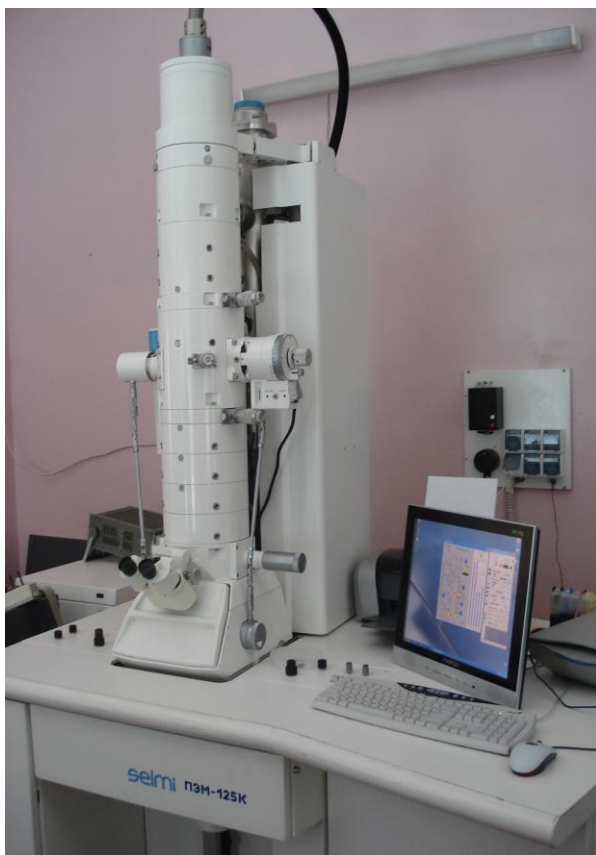


Рисунок 3.5 – Зовнішній вигляд електронного мікроскопа ПЕМ-125К

Таблиця 3.1 – Технічні характеристики мікроскопа

ПЕМ-125К

Параметр	Величина
Роздільна здатність по кристалічній решітці	0,2 нм
по точках	0,3 нм
Діапазон збільшень	100 ... 850000
Прискорююча напруга	25; 50; 75; 100; 125 кВ
Нестабільність прискорюючої напруги	$2 \cdot 10^{-6} \text{ хв}^{-1}$
Нестабільність струму об'єктивної лінзи	$1 \cdot 10^{-6} \text{ хв}^{-1}$
Швидкість забруднення об'єкта	$2 \cdot 10^{-4} \text{ нм/с}$
Кут нахилу пучка	$\pm 3^\circ$
Вакуум в області гармати та камери об'єкта	$1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$
Кут нахилу об'єкта	$\pm 60^\circ$
Потужність	4,5 кВт
Загальна маса мікроскопа	1,7 т

Високий вакуум у колоні створюють за допомогою вакуумної системи. Остання приєднується до колони таким чином, щоб у першу чергу можна було здійснювати відкачування ділянок з найбільш активним виділенням газів (область гармати, зразка та фотокамери). Як правило, система має два високовакуумні насоси. Причому можливе використання двох дифузійних насосів або дифузійного та магнітно-розрядного насосів (ПЕМ-125К), коли один із них здійснює відкачування колони, а інший – електронно-променевої гармати. Для створення попереднього вакууму у мікроскопах інколи застосовують два форвакуумні насоси. Один потрібен для обслуговування дифузійних

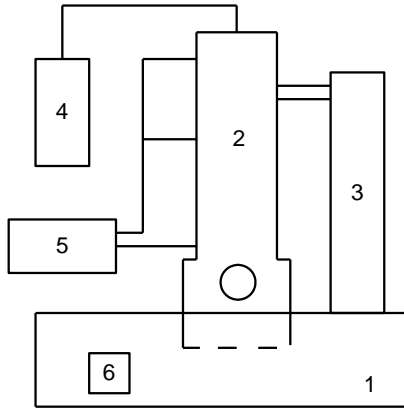


Рисунок 3.6 – Типова блок-схема електронного мікроскопу

насосів, інший – для прокачування шлюзової камери та фотокамери. У момент зйомки на мікроскопі відключається форнасос, а дифнасос обслуговується форбаллоном, який має великий об'єм. Поряд із цим підкреслимо, що на зміну реєструванню фотометодом усе частіше приходиться електронна реєстрація зображення.

Колона ПЕМ складається з освітлювальної системи, системи формування зображення та камери спостереження. Коротко розглянемо влаштування вузлів колони.

Освітлювальна система складається з електронно-променевої гармати та конденсорного блоку.

Для отримання пучка прискорених електронів використовується трьохелектродна гармата (рис. 3.7), що складається з катода, анода та проміжного електрода (керуючий електрод або циліндр Венельта). У більшості приладів як емітер використовують V-подібний катод з вольфрамового дроту діаметром 0,2 мм, а механізм емісії є термоелектричним (на катод подається напруга

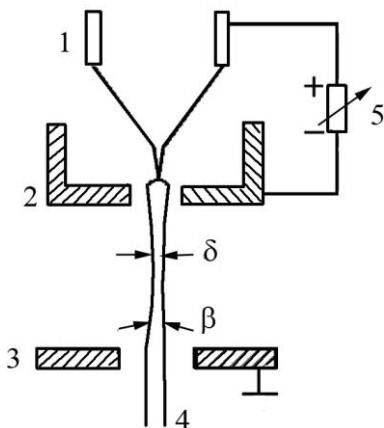


Рисунок 3.7 – Схема електронно-променевої гармати: 1 - катод; 2 - циліндр Венельта; 3 - анод; 4 - пучок електронів; 5 - змінний резистор

розжарювання 6-7 В). Для прискорювання вільних електронів на катод також подається від'ємна висока напруга до 100-125 кВ. Анод при цьому знаходиться під нульовим потенціалом. До циліндра Венельта прикладається від'ємна стосовно катода напруга, що становить декілька відсотків від прискорюючої. По суті, вона є запираючою, або гальмівною, для електронів. Ця напруга визначає параметри пучка, такі як діаметр найменшого перерізу (d), густину струму в цьому перерізі, розходження пучка (β), його яскравість. Вважається, що оптимальним є режим роботи гармати, коли навколо катода зберігається область просторового заряду. Це дозволяє істотно зменшити вплив коливань струму розжарювання на струм пучка і його яскравість. Величина напруги на циліндрі Венельта залежить від струму розжарювання (температури катода). Чим вище остання, тим більше емітується електронів і тим менша повинна бути величина напруги на циліндрі Венельта. Для її

регулювання використовують автозміщення за рахунок того, що між катодом і циліндром Венельта вмикають змінний резистор. Спад напруги на ньому за рахунок проходження струму визначає потрібну величину потенціалу.

Електронна гармата генерує електронний пучок діаметром 50-100 мкм. Далі електрони фокусуються за допомогою двох конденсорних лінз, які забезпечують рівномірну освітленість у точці дослідження і діаметр пучка 1-5 мкм. Використання двох конденсорних лінз дає можливість за допомогою першої лінзи отримати пучок малого діаметра (короткофокусна лінза), а завдяки довгофокусній другій лінзі направити пучок на об'єкт. Перша конденсорна лінза працює у режимі постійного збудження, а зміна умов освітлення здійснюється за рахунок регулювання струму збудження другої лінзи.

Відмітимо, що у ПЕМ можуть використовувати гармати інших типів, що дають можливість отримати більш яскравий пучок електронів і значно менших розмірів. У першому типі як емітер електронів використовується вістря з матеріалу, що має низьку роботу виходу, такого як гексаборид лантану LaB_6 . У другому типі гармат як катоди використовують емітери, які працюють на основі ефекту Шотткі (емісія відбувається з вольфрамового катода внаслідок дії електричного поля). У таких приладах конденсорний блок являє собою одне ціле з гарматою, тобто в освітлювальній системі відсутні електромагнітні конденсорні лінзи. В об'ємі гармат, які використовують гексаборидлантанові катоди, а також катоди з польовою емісією, необхідно створити надвисокий безмасляний вакуум.

Як б не була конструкція освітлювальної системи, потрібна точна юстировка електронного пучка стосовно до осі колони. Це досягається шляхом нахилу освітлювальної

системи та її переміщенням стосовно оптичної осі.

Система формування зображення дозволяє сформувати зображення об'єкта із великим збільшенням. Вона складається з трьох блоків – об'єктивного, проміжного та проективного. Коротко розглянемо особливості будови кожного блока.

Основним вузлом об'єктивного блоку і першою лінзою є об'єктив – сильна, короткофокусна лінза. Взагалі електромагнітна лінза конструктивно являє собою обмотку, яка поміщається у феромагнітний корпус із немагнітним зазором (рис 3.8). Матеріал феромагнітного корпусу (магнітопровід) має велику магнітну проникність та індукцію насичення, малу коерцитивну силу. Таким

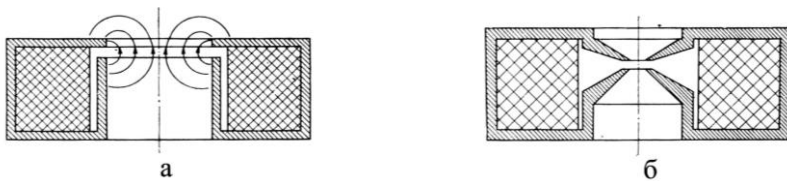
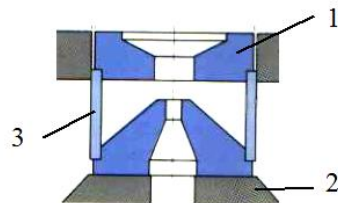


Рисунок 3.8 – Електромагнітна лінза без полюсного наконечника (а) та з полюсним наконечником (б)



а



б

Рисунок 3.9 – Зовнішній вигляд (а) та ескіз (б) полюсного наконечника: 1 - верхній башмак; 2 - нижній башмак; 3 - бронзова втулка

вимогам відповідає сплав нікелю та заліза – пермалой. Сильна лінза, така як об'єктив, має полюсний наконечник (рис. 3.9) із матеріалу з високою магнітною проникністю, завдяки чому є можливість концентрувати магнітне поле у дуже малій ділянці біля оптичної осі.

Для отримання найкращої роздільної здатності мікроскопа його об'єктивна лінза повинна працювати при певному, досить малому значенні апертурного кута. У мікроскопах використовуються рухливі, здатні до юстировки, та змінні *діафрагми* із молібдену. Діафрагми вводяться у щілину полюсного наконечника. Для ПЕМ-125К діафрагми мають діаметри 30, 60, 90 мкм. Нижче обмоток лінзи знаходиться тубус, у якому розміщені механізм юстировки та селекторна діафрагма.

Важливою деталлю об'єктивного блока є *система введення зразка*. Вона конструктивно виготовляється нерозривно з корпусом об'єктивної лінзи. Для введення зразка використовуються *маніпулятор* (рис. 3.10) та спеціальна *шлюзова камера*. У мікроскопі можливе переміщення зразка під електронним пучком, а також може реалізовуватися його нахил за допомогою гоніометра. Переміщення зразка здійснюється за допомогою двох мікрометричних гвинтів, розміщених по боках колони. При цьому за зміною положення зразка можна стежити за допомогою плями на екрані ЕПТ з координатною сіткою. Як правило, ПЕМ має систему охолодження зразків за допомогою рідкого азоту.

Залежно від конструкції мікроскопа існує два способи введення зразка у предметну площину об'єктива: боковий та верхній. Для цих двох способів маніпулятори, або об'єктотримачі, мають різну конструкцію (рис. 3.10). У першому випадку зразок вводиться через щілину в бронзовій втулці полюсного наконечника, а у другому – через верхній башмак, що забезпечується використанням

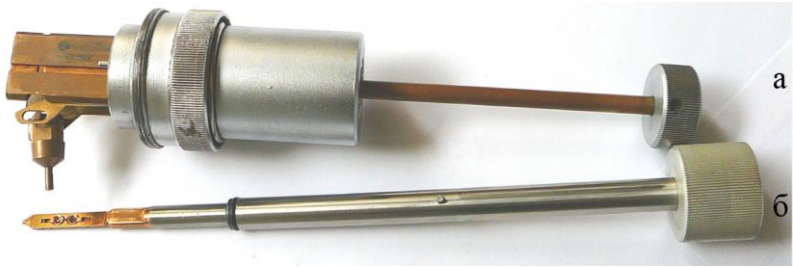


Рисунок 3.10 – Зовнішній вигляд маніпуляторів верхнього (а) та бокового (б) вводитів

патрончика з міді.

Кінцеве збільшення зображення здійснюється *проективною лінзою*. У приладах більш раннього виробництва (наприклад, ЕММА-4) у цій лінзі використовується полюсний наконечник, який можна вилучати при роботі, не демонтуючи колони.

При наявності об'єктива та проектива мікроскоп буде забезпечувати збільшення 2000-5000 крат. Для забезпечення збільшення до 10^5 - 10^6 крат використовують слабку лінзу, що розміщується між об'єктивом та проективом, яка отримала назву проміжної. У сучасних ПЕМ (наприклад, ПЕМ-125К) використовуються три проміжні лінзи.

Камера спостереження знаходиться нижче проективної лінзи. Вона потрібна для візуального спостереження кінцевого зображення на екрані. Вона має ілюмінатори зі скла, яке легуване свинцем. У камері розміщено один або два екрани: один – юстирувальний з пониженою світлочутливістю (синій), другий – робочий (зелений), які керуються ручками збоку колони.

Система реєстрації. Нижче камери спостереження розміщується *фотокамера* для реєстрації зображення на фотопластинці або фотоплівці. За своєю конструкцією фотокамери бувають одно- або двомагазинні. У мікроскопі

ПЕМ-100К використовується реєстрація зображення на фотоплівку, яка, на відміну від фотопластинки, розміщується не у вакуумі.

Крім традиційної системи реєстрації, останнім часом використовується запис зображення в цифровому вигляді у пам'ять комп'ютера за допомогою відеокамери. Таку систему можна розмістити двома способами. У першому випадку (рис. 3.11а) через спеціальний фланець вводиться між проективом та камерою спостереження оптична система, головною деталлю якої є призма з наклеєним кристалом (алюміній-ітрієвий гранат), що випромінює світло при потраплянні електронів. При такій реєстрації

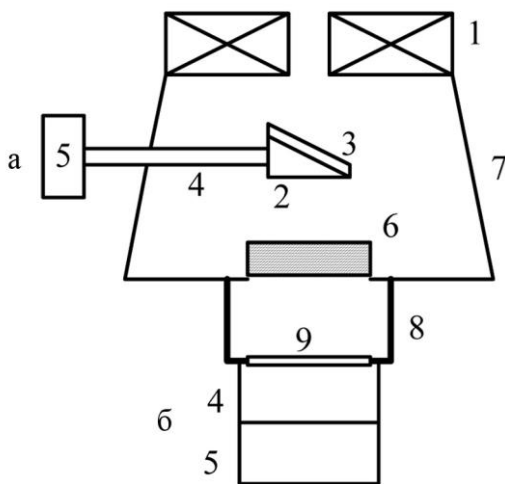


Рисунок 3.11 – До пояснення електронної реєстрації зображення: 1 - проективні лінзи; 2 - призма; 3 - кристал; 4 - фотооптична система; 5 - відеокамера; 6 - екран; 7 - камера спостереження; 8 - фотокамера; 9 - скляне вікно, покрите люмінофором

забезпечуються велике поле зору та відносно низька

роздільна здатність (2-4 нм). У другому випадку (рис. 3.11б) інформація про зображення фіксується нижче камери спостереження, де перетворення електронного сигналу в оптичний здійснюється за допомогою люмінофору. При такій реєстрації забезпечуються мале (до 4-6 см) поле зору та добра роздільна здатність.

5 Якість зображення

Якість зображення та роздільна здатність електронного мікроскопа обмежені факторами двох типів. Перший із них обумовлений інструментальними дефектами. Сюди входять аберация лінз, розміри пучка електронів, стабільність високої напруги і струму живлення лінз, вібрації, що виникають при роботі приладу. Другий тип пов'язаний з областю взаємодії пучка електронів з об'єктом дослідження.

Ідеальна оптична система – це така, в якій формується зображення, геометрично подібне до об'єкта, а пучки зберігають гомоцентричність, тобто точка завжди зображається точкою. На практиці використання широких пучків, що необхідно для отримання більш високої яскравості зображення та розширення поля зору приладу (отримати зображення від достатньо віддалених від оптичної осі точок об'єкта), приводить до виникнення абераций. *Аберацією* називають похибку або обмеження на зображенні, яке створене реальною оптичною системою. Вона проявляється в тому, що зображення виходить нечітким або не відповідає геометрично точно об'єкту.

У випадку, коли у рівнянні руху електрона під дією магнітного поля потрібно враховувати при розкладі у ряд $\sin\alpha$ другий член (див. співвідношення (3.3)), виникають *аберації третього порядку*. Розрізняють п'ять абераций третього порядку: сферичну, кому, астигматизм,

викривлення поля зору та дисторсію. Коли використовують магнітні лінзи, відбуваються обертання траєкторії електронів та пов'язаний з цим поворот зображення. Це призводить до появи специфічної для магнітних лінз аберації: анізотропних коми, астигматизму та дисторсії. Всі зазначені аберації різним чином залежать від апертурного кута об'єктивної лінзи та відстані від точки спостереження до оптичної осі. Аберация, яка залежить від величини апертурного кута, отримала назву *апертурної* і проявляється в тому, що промені, які виходять з однієї точки зразка, не перетинаються в одній точці у площині гаусівського зображення. В результаті точка об'єкта зображається плямою. Ті аберації, що не залежать від апертурного кута, хоча і дають можливість отримати зображення точки точкою, однак остання зміщена стосовно положення в площині гаусівського зображення. При прояві неапертурних абераций чіткість зображення зберігається, але геометричні форми об'єкта спотворюються. Дамо більш детальну характеристику аберациям.

Сферична аберация. Сферична аберация впливає на зображення точок, що лежать на оптичній осі. Причиною виникнення сферичної аберации є порушення умов лінійного збільшення заломлюючої здатності лінзи при віддаленні променя від оптичної осі. Як бачимо з рис. 3.12, у результаті на схемі точка буде зображатися кружком розсіювання радіуса

$$r_{сф} = C_{сф} \beta_0^3 M, \quad (3.11)$$

де $C_{сф}$ – стала сферичної аберации; β_0 – апертурний кут лінзи; M – збільшення.

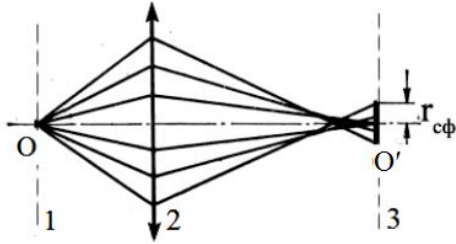


Рисунок 3.12 – Схема виникнення сферичної аберації: 1 - предметна площина; 2 - лінза; 3 - площина гаусівського зображення

У першому наближенні можна вважати, що величина сталої сферичної аберації для магнітних лінз приблизно дорівнює фокусній відстані лінзи. Теоретично мінімальне значення сталої сферичної аберації становить $C_{sfmin}=0,3f$. При зменшенні відстані від об'єкта до площини лінзи величина C_{sf} зменшується.

На відміну від електромагнітних електростатичні лінзи мають значно більшу сталу сферичної аберації ($C_{sf}\approx 10f$).

Ізотропна та анізотропна коми. Виникнення коми відбувається у зв'язку з порушенням симетрії пучка, який пройшов крізь лінзу. Внаслідок цього зображення точки матиме вигляд несиметричної плями розсіювання. Як бачимо з рисунка 3.13, при зображенні точки, яка не лежить на головній оптичній осі, скісні промені потрапляють до лінзи під різними кутами і проходять через різні ділянки лінзи, різним чином зломлюючись. У результаті цього зображення точки являє собою результат накладення кружків розсіювання, діаметри яких пропорційні ra^2 (r – відстань від оптичної осі до точки на об'єкті, а зміст кута α можна зрозуміти з рисунка 3.13). Результуюча фігура схожа на комету, “голова” якої розміщена в точці ідеального гаусівського зображення.

Анізотропна кома з'являється у магнітних лінзах і відрізняється від описаної тим, що хвіст комети направлено не по радіусу, а вбік.

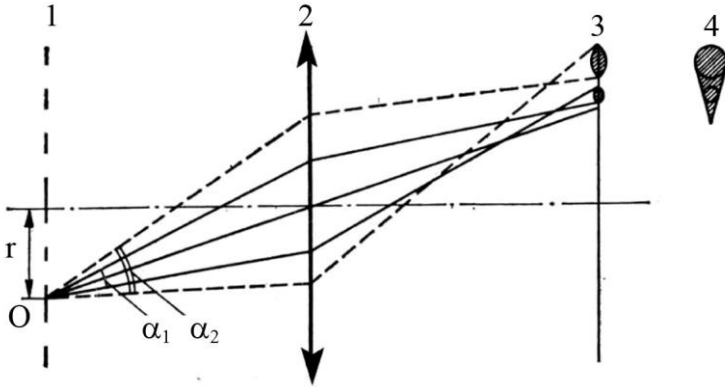


Рисунок 3.13 - Схема виникнення коми: 1 - предметна площина; 2 - площина лінзи; 3 - площина зображення; 4 - зображення точки у вигляді коми

Астигматизм. Розглянемо два плоскі промені (рис. 3.14), що виходять з точки об'єкта A у двох взаємно перпендикулярних площинах, які назовемо *сагітальною* і *меридіанною*. Меридіанна область збігається з площиною рисунка, а сагітальна (заштрихована) – їй перпендикулярна. Промені a і b лежать у меридіанній площині й перетинаються в точці на лінії T , а промені v і z лежать у сагітальній площині і перетинаються на лінії K . Таким чином, для кожного плоского конуса променів існують два лінійні фокуси і, як наслідок, – два лінійні зображення точки A . Одне лінійне зображення (T) лежить у меридіанній площині, інше (K) – у сагітальній площині. У

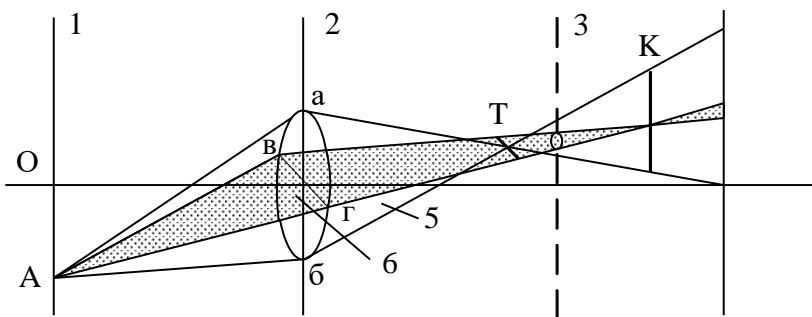


Рисунок 3.14 – Хід променів через лінзу, що має астигматизм: 1 - предметна площина 2 - лінза; 3 - площина найменшого спотворення; 4 - площина зображення; 5 - меридіанна площина 6 - сагітальне зображення

проміжних між ними площинах зображення точки *A* має еліптичний вигляд. Одна із цих проміжних площин має найменшу аберацію (круглого нееліптичного перерізу).

Розглянутий астигматизм проявляється лише для точок, що не лежать на оптичній осі. Важливим при практичній роботі на мікроскопі є астигматизм, який проявляється для точок, що лежать на оптичній осі. Він отримав назву *осьового астигматизму* і виникає в результаті порушення сферичної симетрії лінзи. При осьовому астигматизмі магнітне поле лінзи деформується із круглого в еліптичне і діє в одному з двох напрямків сильніше. До факторів, які призводять до виникнення такого астигматизму, відносяться: неоднорідність матеріалу полюсного наконечника та неможливість отримати ідеально круглий отвір у каналах полюсних наконечників існуючими методами обробки металів. Для того щоб уникнути осьового астигматизму, в лінзах використовують стигматори. Вони складаються з чотирьох перехрещених котушок, збудження яких регулюються за допомогою спеціальних схем.

Анізотропний астигматизм призводить до виникнення еліптичності на зображенні точки, але осі еліпса повернуті стосовно осей еліпса ізотропного астигматизму. Оскільки два астигматизми проявляються одночасно, то на екрані спостерігатиметься еліпс, осі якого повернуті під певним кутом до осей еліпса ізотропного та анізотропного астигматизму. Загалом буде спостерігатися у центрі екрана чітке та різке зображення, але зі збільшенням відстані від центра екрана падає різкість за квадратичним законом.

Викривлення поля зору. Поверхні сагітального, меридіанного та зображення з найменшою аберацією є викривлені, тобто відрізняються від площини ідеального зображення, тому з астигматизмом завжди пов'язане викривлення поля зору. Цей вид аберації викликаний, як і астигматизм, наявністю скісних пучків, що проходять через лінзу. В результаті прояву кривизни поля у гаусівській площині замість точок отримують плями розсіювання. Як бачимо з рисунка 3.15, промені, що вийшли з точок А і В у предметній площині, перетворюються відповідно у точки A_1 і B_1 , що знаходяться на сферичній поверхні, вигнутій у напрямку лінзи. Зміщення точок пропорційне квадрату відстані від оптичної осі до відповідних точок об'єкта.

Дисторсія. Для різновіддалених точок площини лінзи від оптичної осі буде різна фокусна відстань. Фокусна відстань впливає на збільшення (див. співвідношення (3.5)). Зміна збільшення, у свою чергу, викликає дисторсію. Дисторсія не залежить від апертури пучка і проявляється у вигляді спотворення геометричних форм. Зображення без порушення різкості на екрані спостерігається у вигляді бочко- або подушкоподібної форми. В обох випадках зміщення точок (x) зображення стосовно до ідеального пропорційне третьому ступеню їх

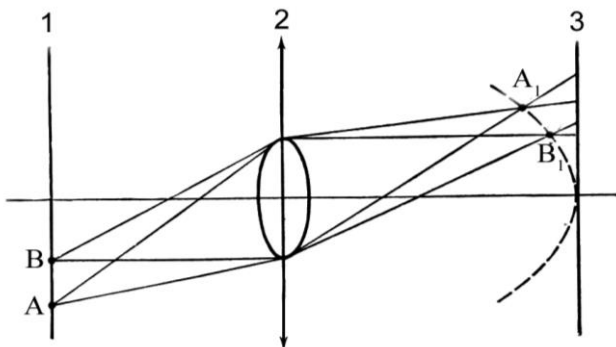


Рисунок 3.15 – Викривлення поля зору: 1 – предметна площина; 2 - площина лінзи; 3 – площина зображення

відстані до оптичної осі (r) $\div x \sim r^3$, але в першому випадку пропорційність від'ємна. Дисторсія проявляється у мікроскопі, якщо він працює у режимі збільшення до 1000 крат. Для магнітних лінз також існує анізотропна дисторсія. Вона викликана тим, що кут повороту зображення різний для точок, різновіддалених від оптичної осі, в результаті чого пряма в ідеальній гаусівській площині буде зображатися у вигляді кубічної параболи, як це показано на рис. 3.16.

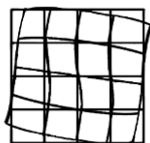


Рисунок 3.16 – Ілюстрація анізотропної дисторсії

Хроматична аберація. Хроматична аберація виникає внаслідок того, що електрони пучка потрапляють у лінзу з різною енергією. Оскільки фокусна відстань лінзи залежить від енергії пучка (швидкості електронів), то електрони з різними енергіями даватимуть зображення на деякій відстані від площини ідеального гаусівського

зображення. Механізм виникнення хроматичної аберації ілюструє рис. 3.17.

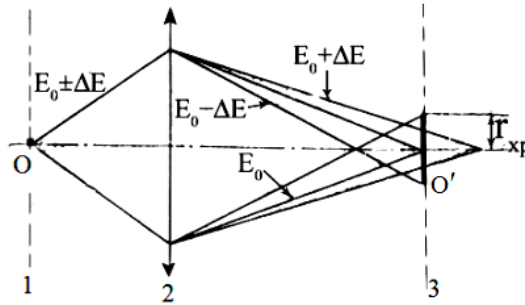


Рисунок 3.17 – Схема виникнення хроматичної аберації: 1 - предметна площина; 2 - лінза; 3 - площина зображення

Зображення у гаусівській площині буде створене електронами, які мають найбільш імовірне значення енергії E_0 . Електрони, енергії яких відрізняються від найбільш імовірної, принесуть інформацію за або перед гаусівською площиною. В результаті буде спостерігатися замість точки кружок розсіювання з радіусом r_{xp} , величина якого визначається за співвідношенням

$$r_{xp} = C_{xp} \beta_0 \frac{\Delta E}{E_0} M, \quad (3.12)$$

де C_{xp} – стала хроматичної аберації; $\Delta E/E_0$ – відносний розподіл енергій електронів пучка.

Причинами нехроматичності пучка є:

- нестабільність високої напруги;
- статистичний характер емісії електронів;
- нестабільність напруги на електродах електростатичних лінз;

– розподіл енергій електронів, обумовлений характером взаємодії електронного пучка зі зразком.

Величина сталої хроматичної аберації – порядку фокусної відстані лінзи. Втрати енергії електронними пучками, пов'язані зі взаємодією із мішенню, призводять до того, що для дослідження зразків на проходження їх необхідно виготовляти якомога меншої товщини.

Обмеження, що накладає зразок. До цього ми розглядали, як впливає на зображення електронно-оптична система, але і сам зразок у деяких випадках обмежує можливість приладу.

По-перше, через велику товщину зразка виникає хроматична аберація, однією з причин якої є поглинання енергії мішенню. Це може призвести до нагрівання зразка і, залежно від перерізу розсіювання, – до більш сильного непружного розсіювання. Останнє веде до пошкодження зразка або до його руйнування. Частіше це відбувається при вивченні органічних речовин (полімери, біоб'єкти тощо). Якщо зразок дуже швидко руйнується, то складно, або в деяких випадках зовсім неможливо, дослідити його структуру. Для боротьби з руйнуванням зразок охолоджують за допомогою рідкого азоту.

Крім вищесказаного, на роздільну здатність приладу впливає забруднення поверхні зразка, яке призводить до збільшення частки непружно розсіяних електронів, завдяки чому втрачається частина інформації. Методом боротьби із забрудненням поверхні зразка є створення в області розміщення об'єкта більш високого вакууму. На швидкість забруднення впливає й охолодження зразка, оскільки зі зменшенням температури поверхні збільшується ймовірність абсорбції поверхнею газів із залишкової атмосфери.

Дрейф зображення об'єкта призводить до отримання розмитої картини після експозиції на

фотопластинці. Дрейф може бути обумовлений нагріванням за рахунок тепла, яке виділяється при протіканні електричного струму по обмотках об'єктивної лінзи. Наслідком нагрівання буде теплове розширення деталей електронного мікроскопа. Механічний дрейф іноді обумовлений рухом маніпулятора після його введення.

Механічні вібрації. Вібрації, як і дрейф, викликають розмиття на зображенні при фотографуванні. Джерелом вібрації є робочі електродвигуни форнасосів, рух транспорту, рідкий азот, який кипить в уловлювачі, рух фотозатвору у фотокамері тощо. При розробці колони мікроскопа необхідно велику увагу приділяти з'єднанням між окремими деталями, особливо це стосується частини колони нижче об'єктивної лінзи. Відмітимо, що технічні можливості збільшення жорсткості колони обмежені. Для того щоб зменшити вплив зовнішніх механічних вібрацій, які можуть передаватися на колону, мікроскопи мають масивні станини, а колони з нею механічно розв'язані через пружинні амортизатори. Рекомендується встановлювати прилад на сталеву плиту товщиною 2-3 см, між якою та підлогою на бетонному фундаменті закладають шар прокладного матеріалу товщиною 10 мм.

Вплив магнітного поля. Наявність зовнішнього магнітного поля, яке проникає до колони мікроскопа, впливає на траєкторію пучка електронів. Джерело магнітного поля може знаходитись як усередині колони, так і зовні. Поява внутрішнього джерела магнітного поля може бути наслідком неправильно зібраної колони (нещільно встановлені полюсні наконечники, не стоять екранні втулки). Виникнення зовнішнього поля може бути обумовлене роботою трансформаторів, електродвигунів, електричною проводкою, іншими силовими приладами, що розташовані поблизу мікроскопа. Сильне поле може виникнути при перекосі фаз у мережі живлення

мікроскопа. Магнітне поле проникає іззовні до колони мікроскопа у випадку, коли неправильно підігнані одна до одної її деталі або гумові ущільнювачі, що мають більшу товщину, ніж потрібно. У цьому випадку між деталями корпусу лінз виникають зазори, крізь які поле проникає до колони. Через матеріал корпусу поле не може проникнути до колони у зв'язку з тим, що він виготовляється із магнітопровідного матеріалу (ферромагнетику).

Нестабільність високої напруги та струмів у лінзах. Істотний вплив на роботоздатність ПЕМ здійснює погіршення стабільності високої напруги та системи живлення лінз. Причому найбільшу нестабільність вносять пульсації струму живлення лінз. Нестабільність прискорюючої напруги еквівалентна зміні збільшення лінз. При умові коли колона від'юстована, нестабільність прискорюючої напруги проявляється у зменшенні різкості на зображенні, причому вона в центрі екрана буде максимальною і зменшуватиметься при збільшенні відстані від центра екрана. Виявити нестабільність високої напруги у випадку, коли мікроскоп не від'юстовано, практично неможливо.

“Заростання” об'єкта та колони. При “заростанні” об'єкт покривається рівномірним шаром сажі або карбїду. У зв'язку з цим падає контрастність на зображенні, зменшується його інтенсивність, знижується роздільна здатність.

Джерелами сажі та карбїдів можуть бути:

- вуглеводні, що випаровуються з гумових ущільнювачів;
- залишки вакуумного масла на них;
- залишки органічних речовин, що використовують для промивки мікроскопа;
- гази залишкової атмосфери, зокрема фракції вакуумного масла, що потрапляють із дифузійного насоса у робочий об'єм.

При взаємодії пучка електронів з молекулами органіки вони розкладаються, і залежно від того, яку енергію отримала молекула, можливе утворення сажі або карбідів.

Ріст шару бруду може призвести до збільшення розміру тонких деталей на зображенні об'єкта і, як наслідок, – до неправильної інтерпретації результатів дослідження; це призводить до забруднення діафрагм та інших деталей колони, що спричинює погіршення стабільності роботи приладу загалом. Основним методом боротьби зі заростанням об'єкта та колони є періодичне (згідно з паспортом приладу) промивання колони мікроскопа. При цьому використовують такі розчинники, як спирт, петралійний ефір, бензин Б-1 (“Колоша”), а також бязь, яка не призводить до появи ворсу. Для промивки глибоких отворів, наприклад, у полюсних наконечниках, бязь намотується на бамбукові палички (бамбук не містить масел, що розчиняються під дією розчинників).

6 Калібрування ПЕМ

Збільшення електронного мікроскопа змінюється у широких межах, що забезпечує спостереження різних за розміром деталей. Найменше збільшення має величину порядку 10^2 - 10^3 крат, що близьке до збільшення оптичного мікроскопа. Максимальне збільшення становить 10^5 - 10^7 крат.

Загальне збільшення приладу дорівнює добутку збільшення об'єктивної, проміжної та проєкційної лінз. Збільшення об'єктивної лінзи залежить від величини її фокусної відстані, яке регулюється за різкістю на зображенні. При деяких умовах спостереження збільшення об'єктива є величиною постійною. Проєкційна лінза, як

правило, працює у режимі максимального збільшення, яке не регулюється. Таким чином, загальне збільшення електронного мікроскопа однозначно визначається та регулюється збільшенням проміжної лінзи або проміжного блоку.

Калібрувальна крива для мікроскопа – це графік залежності збільшення від величини струму в обмотці проміжної лінзи при фіксованому значенні прискорюючої напруги.

Електронні мікроскопи мають пристрої, які забезпечують реєстрацію збільшення приладу на кожний ступінь прискорюючої напруги. В одних приладах реєстрація здійснюється за допомогою стрілкових приладів, при цьому необхідно користуватися калібрувальними кривими. В інших – за допомогою спеціальної електронної схеми з виведенням на цифрову індикацію. У деяких моделях ПЕМ збільшення визначається за положенням перемикача струму проміжної лінзи. У цьому випадку струм збудження лінзи має дискретне значення. У ПЕМ останнього покоління інформація про збільшення виводиться на дисплей комп'ютера.

Розглянемо, яким чином здійснюється калібрування. Розрізняють калібрування у діапазоні малих (до 10^3 - 10^4 крат), проміжних та високих (10^6 крат) збільшень.

Для калібрування збільшення у діапазоні до 10^3 - 10^4 крат використовують мікроскопічну сітку, період якої відомий, або діафрагму з отворами 20-30 мкм. Збільшення для різних значень струму проміжної лінзи знаходять за співвідношенням

$$M = \frac{X_3}{X_0}, \quad (3.13)$$

де X_3 – розмір вікна сітки або діаметр діафрагми

збільшений на екрані (фотопластинці); X_0 – відомий розмір об'єкта.

Розмір збільшеного зображення вимірюється за шкалою на екрані або користуючись знімками на фотопластинці. Потрібно мати на увазі, що збільшення на фотопластинці більше, ніж на екрані (для приладу ЕММА-4 у 1,37 раз). За результатами калібрування будують сім'ю графіків залежності збільшення від струму збудження проміжної лінзи при різних значеннях прискорюючої напруги, наприклад при $U=50; 75; 100$ кВ.

При калібруванні збільшень в інтервалі проміжних величин як тест-об'єкт використовують репліки дифракційних решіток з періодом 600-1200 штрихів на 1 мм.

У цьому випадку спочатку визначають діапазон струмів проміжної лінзи, при яких потрібно відградувати прилад. Мінімальний струм повинен бути таким, щоб при сфокусованому зображенні відстані між сусідніми лініями становили приблизно 2-3 мм. Максимальний струм повинен відповідати збільшенню, при якому відстань між лініями становить 40-60 мм. У вибраному діапазоні струмів здійснюють фотографування тест-об'єкта при різних збільшеннях при $U=\text{const}$. Після чого змінюють прискорюючу напругу і проводять знову зйомку і т.д.

Після проявлення та просушування фотопластинок на них вимірюють відстань між сусідніми штрихами дифрешітки Δl (рис. 3.18). Збільшення зображення визначають за співвідношенням

$$M = n\Delta l, \quad (3.14)$$

де n – число штрихів на 1 мм у дифракційній решітці.

За визначеними значеннями збільшень будують калібрувальні криві. Таблиця 3.2 ілюструє типові значення струму збудження проміжної лінзи (I), Δl та M , що

отримані при градуванні мікроскопа ЕММА-4 при $U=75$ кВ з використанням репліки від дифракційної ґратки, для якої $n=1200$ штрихів на 1 мм.

Таблиця 3.2 – Залежність збільшення від струму збудження проміжної лінзи при $U=75$ кВ

I, A	$\Delta l, мм$	M
0,5	10	12000
0,8	20	24000
1,1	55	66000

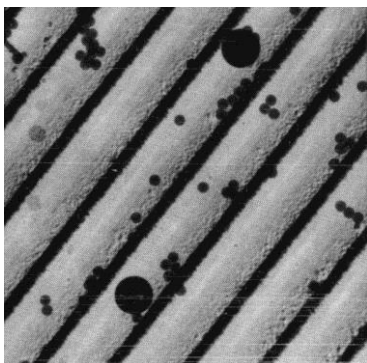


Рисунок 3.18 – Мікроскопічний знімок репліки від дифракційної решітки

Працюючи з репліками дифракційних решіток потрібно мати на увазі таке:

- яскравість електронного пучка повинна бути мінімальною, щоб зберегти репліку від деформації внаслідок нагрівання;
- фотографувати лише ті ділянки, на яких або поблизу яких немає поривів та відшарування від опорної сітки.

Розглянемо, яким чином виготовляють репліки від дифракційних решіток. Очищену поверхню решітки заливають 0,75-1,0% розчином колодію в амілацетаті, після чого решітка ставиться вертикально, а залишок

стікаючого розчину вилучається фільтрувальним папером. Плівка після просихання (30-40 хв) підрізається по краях гострим лезом. Решітка поміщається у дистильовану воду під прямим кутом до її поверхні. Цю операцію треба проводити повільно та обережно. Плівка, відділена від поверхні дифракційної решітки, що являє собою її негативний відбиток-репліку, утримується за краї пінцетом. Її за допомогою пінцета розміщують на мікроскопічну сітку, а потім на предметне скло так, щоб сітка знаходилася між предметним склом та плівкою. Висушену плівку відтіняють у вакуумній камері шляхом нанесення на неї металу. При відстані від випарника до підкладки 70-80 мм можна використати навіску зі срібла масою 10-15 мг. Кут напилення повинен становить 15° .

При калібруванні приладу при високих збільшеннях як тест-об'єкт використовують кристали з відомою міжплощинною відстанню, що перед процедурою калібрування визначають за дифракційною картиною. Загалом методика калібрування аналогічна до розглянутої вище.

У зв'язку з тим, що з часом можуть змінюватися режими роботи генератора високої напруги, магнітні властивості магнітопроводів лінз та інші характеристики, необхідно періодично проводити перевірку калібрувальних кривих приладу. Точність калібрування становить 10%.

7 Режими роботи ПЕМ

ПЕМ може працювати у режимах дифракції, мікродифракції, світлопольного зображення, темнопольного зображення, режимі високої роздільної здатності при вивченні дефектів кристалічної решітки, режимі великих збільшень при отриманні зображення кристалічної решітки, стереоскопічному режимі та

дифракції пучків, що сходяться. Розглянемо деякі режими роботи.

Режим дифракції. У цьому випадку на екрані електронного мікроскопа спостерігається дифракційна картина від кристалічного об'єкта (рис. 3.19). Площа зразка, з якого формується дифракційна картина, приблизно дорівнює площі поперечного перерізу пучка (якщо зразок достатньо тонкий). При роботі у даному режимі конденсорні лінзи ввімкнені, освітлювальна діафрагма введена, апертурна діафрагма і полюсний наконечник проєктивної лінзи вилучені, лінзи, що забезпечують збільшення, вимкнені.

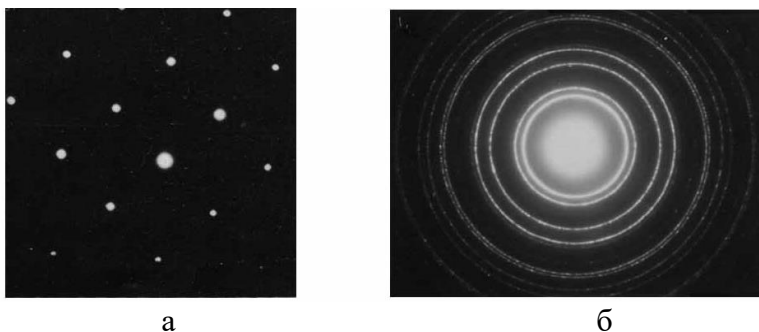


Рисунок 3.19 – Дифракційна картина для монокристалічної плівки золота (а) та полікристалічної плівки нікелю (б)

У режимі дифракції, працюючи на звичайному мікроскопі, не завжди вдається отримати повні та достовірні дані про зразок. На екрані спостерігається від 3 до 6 дифракційних кілець. Останнє не завжди дає можливість отримати повну інформацію для розрахунку параметра кристалічної решітки, визначення фазового складу зразка. Мала кількість дифракційних кілець у першу чергу пов'язана з “обрізанням” внутрішніми отворами лінз частини пучка.

Позбутися цього недоліку можна завдяки використанню так званих дифракційних приставок (рис. 3.20). Дифракційна приставка дає можливість розмістити зразок нижче проєктивної лінзи, здійснювати нахил зразка стосовно до падаючого пучка, проводити дослідження в інтервалі температур зразка від -150 до 800°C .

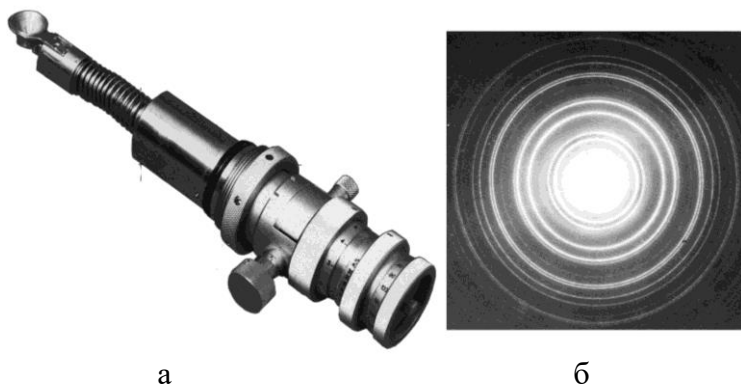


Рисунок 3.20 – Зовнішній вигляд дифракційної приставки (а) та електронограма для плівки алюмінію (б), отримана з її допомогою

Відмітимо, що існує клас приладів під назвою електронографи. Колона цих приладів відрізняється від колони мікроскопів тим, що вона у своєму складі містить лише освітлювальну систему. Електронографи зручніше використовувати для проведення дослідження фазового складу.

Дифракція від вибраної ділянки (мікродифракція). При роботі у режимі мікродифракції є можливість отримувати дифракційну картину від вибраної, незначної за розміром ділянки зразка, площа якої менша, ніж при звичайній дифракції. Цей метод дозволяє отримати результати з малої площі зразка, що важливо при

дослідженні кристалічної решітки та багатофазних зразків.

Розглянемо хід променя у колоні мікроскопа із трилінзовою системою збільшення (рис. 3.21). Як бачимо з рисунка, на екрані спостерігається збільшена проєктивною лінзою дифракційна картина від зразка, отримана у задній фокальній площині об'єктивної лінзи. Відмітимо, що апертурна діафрагма при цьому повинна бути вилучена.

Мікродифракційну картину можна отримати, коли оптична сила проміжної лінзи зменшується доти, поки зображення у задній фокальній площині об'єктива не сфокусується у площині зображення проміжної лінзи. Фактично проміжна лінза працює у режимі нульових збільшень. Практично даний режим лінзи забезпечується включенням режиму мікродифракції та використанням потенціометра з позначкою МК.

Основними джерелами спотворень при дифракції від вибраної ділянки є сферична аберація об'єктивної лінзи та неправильне фокусування об'єктива. Селекторна діафрагма дає можливість вибрати ділянку для дослідження з мінімальними розмірами. Мінімальний діаметр селекторної діафрагми становить 5 мкм.

На рисунку 3.22 наведена дифракційна картина для тонкої плівки, отриманої в режимі мікродифракції.

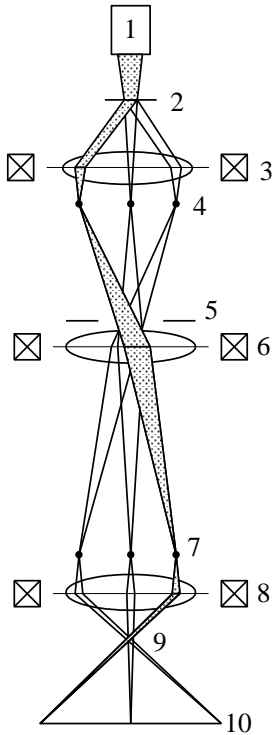


Рисунок 3.21 – Хід променів у колоні ПЕМ при роботі у режимі мікродифракції: 1 - освітлювальна система; 2 - зразок; 3 - об'єктивна лінза; 4 - задня фокальна площина об'єктивної лінзи; 5 - площина першого проміжного зображення, предметна площина проміжної лінзи (селекторна діафрагма); 6 - проміжна лінза; 7 - площини другого проміжного зображення, предметна площина проективної лінзи; 8 - проективна лінза; 9 - фокальна площина проективної лінзи; 10 – екран

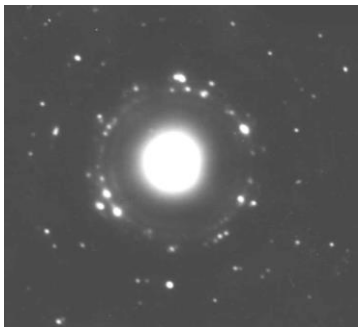


Рисунок 3.22 – Мікродифракційна картина від плівки Си товщиною 50 нм

Метод світлопольного зображення. Даний метод являє собою звичайний режим роботи ПЕМ, коли спостерігається на екрані мікроскопа зображення об'єкта. На рисунку 3.23 наведено для ілюстрації зображення

кристалічної структури плівки Ni, отримане в режимі світлого поля.



Рисунок 3.23 – Мікроснімок структури плівки Ni товщиною 100 нм, отриманий у світлопольному режимі. Збільшення $M=5,3 \cdot 10^4$

При роботі у цьому режимі зображення формується завдяки пучку електронів, що пройшов через зразок (рис. 3.24), коли апертурна діафрагма відтинає дифраговані пучки. У мікроскопі задіюються всі лінзи колони, введені освітлювальна та апертурні діафрагми.

Розглянемо спрощений алгоритм роботи на мікроскопі при вихідних умовах: мікроскоп від'юстований, введений зразок та увімкнена об'єктивна лінза:

Порядок роботи:

- ввести полюсний наконечник проективної лінзи;
- увімкнути проекційну та проміжну лінзи;
- включити режим мікродифракції;
- сфокусувати пучок другим конденсором;
- потенціометром МК отримати мікродифракційну картину;
- ввести апертурну діафрагму (мікродифракційна картина дозволяє поставити діафрагму на оптичну вісь колони).

– відключити режим мікродифракції, у результаті на екрані з'явиться зображення.

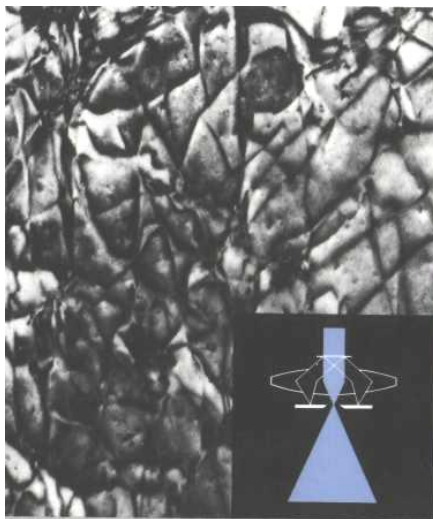


Рисунок 3.24 – До пояснення світлопольного режиму

Яскравість зображення регулюється другим конденсором та струмом пучка. Фокусування зображення здійснюється об'єктивом. Збільшення регулюється проміжною лінзою.

Метод темнопольного зображення. Метод формування зображення дифрагованим пучком отримав назву *темнопольного*. Порівняльні схеми отримання світлопольного і темнопольного зображень проілюстровано на рис. 3.25.

Найпростіше отримати темнопольне зображення, поставивши апертурну діафрагму на шляху пучка (рис. 3.25б). Але оскільки дифракційний пучок нахилений до осі лінзи, її сферична аберация буде істотно обмежувати роздільну здатність. Таким чином, при використанні зміщеної діафрагми зображення має погану роздільну

здатність. У зв'язку з цим під час роботи в темнопольному режимі використовують нахил освітлювальної системи (рис. 3.26). Для спрощення методики роботи у темнопольному режимі ПЕМ мають електромагнітні системи відхилення пучка, що дає результат, аналогічний до нахилу освітлювальної системи.

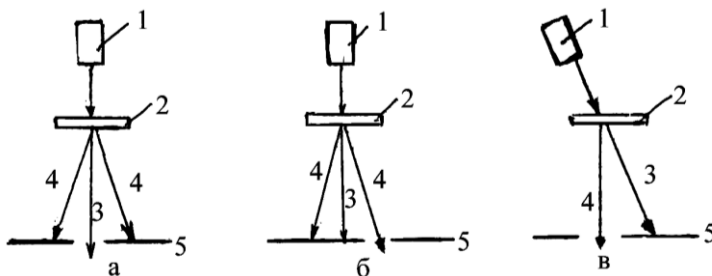


Рисунок 3.25 – Спрощена схема отримання світлопольного (а) та темнопольного зображень (б, в): 1 - освітлювальна система; 2 - зразок; 3 – пучок, що пройшов через зразок; 4 - дифрагований пучок; 5 – апертурна діафрагма

Алгоритм отримання темнопольного зображення можна представити так:

- мікроскоп налаштовується таким чином, щоб пучок електронів, що проходить через зразок, у точності збігався з оптичною віссю колони (це досягається звичайною юстировкою мікроскопа);
- зразок орієнтується так, щоб отримати потрібне зображення у світлопольному режимі;
- створюється необхідний нахил падаючого пучка завдяки регулюванню електромагнітної системи нахилу. Відмітимо, що при цьому мікроскоп працює у дифракційному режимі. Нахил повинен бути таким, щоб падаючий пучок зміщався у напрямку дифрагованого пучка, вибраного для формування зображення.

– дифрагований пучок виводять на вісь колони мікроскопа і далі працюють, як у режимі світлопольного зображення.

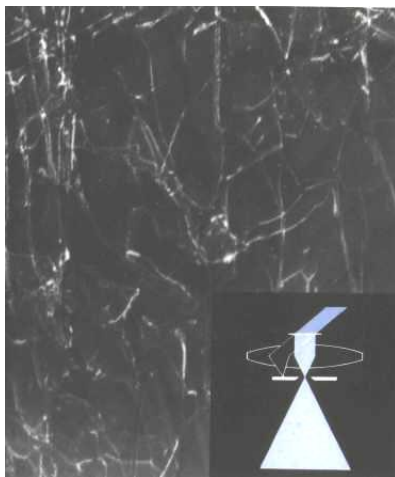


Рисунок 3.26 – До пояснення темнопольного режиму

Темнопольний метод формування зображення широко використовується для полегшення інтерпретації мікродифракційної картини багатофазних зразків, при отриманні зображення де-фектів пакування тощо.

Отримання зображення кристалічної решітки. На рисунку 3.27 подано зображення проекції зарядової густини, що відповідає зображенню кристалічної решітки. Необхідною умовою для отримання такого зображення повинно бути порівняння розрахунку на основі динамічної теорії з результатами спостереження у приладі.

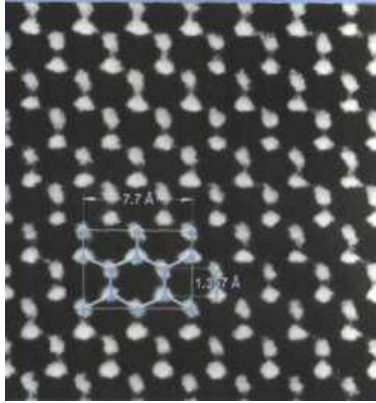


Рисунок 3.27 – Зображення кристалічної решітки, яке отримано на електронному мікроскопі JEM-100CX. Стала сферичної аберації лінзи становить $C_{sf}=0,7$ мм

Для цього потрібно знати або вміти підбрати цілий ряд параметрів, а саме: товщину та орієнтацію зразка, прискорюючу напругу, розмір апертурної діафрагми, коефіцієнти аберації лінз, умови фокусування. Динамічні розрахунки показують, що, наприклад, при прискорюючій напрузі 100 кВ зображення структури можна розглядати як проєкцію зарядової густини зразка товщиною 50 Å. При цьому об'єктивна лінза повинна бути недофокусована на 500 Å. Необхідну умову фокусування можна визначити при компенсації помилок, обумовлених сферичною аберацією та дефокусуванням об'єктивної лінзи. Ця умова відома під назвою шерцерівського фокуса. Недофокусування визначається за співвідношенням

$$\Delta f_{ш} = 2,5 \sqrt{\frac{C_{sf} \lambda}{2\pi}}, \quad (3.14)$$

де λ – довжина хвилі електрона.

Обмеження, накладені на товщину зразка та фокусування лінзи, а також отримання необхідної роздільної здатності вимагають від оператора оптимальної роботи. Для отримання зображення решітки потрібно виконати такі умови, пов'язані з роботою приладу:

- колона мікроскопа повинна бути незабрудненою, особлива умова пред'являється до чистоти гармати та області об'єктотримача;
- прилад повинен бути добре від'юстований, забезпечена стабільна робота гармати та джерел живлення лінз;
- зразок повинен бути достатньо тонкий і незабруднений;
- для підвищення яскравості зображення необхідні висока чутливість екрана та висока яскравість пучка (кращі результати забезпечує використання гексаборид-лантанових катодів);
- апертурна діафрагма повинна мати такий діаметр, щоб не перебільшувати допустимий коефіцієнт сферичної аберації.

При реєстрації зображення потрібно зробити серію знімків. При цьому необхідно спочатку зробити знімок при точній умові фокусування, а потім зробити ряд знімків з однаковим значенням недофокусування та перефокусування. Наприклад, для отримання смуг решітки з міжплощинною відстанню 2 \AA необхідно проводити реєстрацію від -500 \AA недофокусування до $+500 \text{ \AA}$ перефокусування з кроком 100 \AA . При зйомці час експозиції повинен бути мінімальним, особлива увага приділяється проявленню фотопластинки. Рекомендується для аналізу знімків мати мікродифракційну картинку для ділянки, з якої він знятий.

8 Задачі до розділу 3

Задача 1 Побудувати зображення у тонкій симетричній лінзі, для якої відстань до площини об'єкта (L_o) та фокальна відстань (f) співвідносяться таким чином: $L_o=2,5f$; $L_o=2f$; $L_o=1,7f$; $L_o = 1,3f$. Використавши отриманий результат, зобразити графік залежності збільшення лінзи від різниці L_o-f .

Задача 2 Побудувати зображення у несиметричній лінзі $2f_1 = f_2$ для таких випадків: $L_o=2f$, $L_o=1,5f$, $L_o=1,2f$, $L_o=1,12f$. Зобразити графік залежності збільшення лінзи від різниці L_o-f .

Задача 3 На основі формули тонкої лінзи отримати співвідношення $M=f/(L_o-f)$, використовуючи яке, побудувати графік залежності збільшення від величини різниці L_o-f . Вважати, що $f=3$ мм, а значення L_o-f змінюється від 0 до 0,2 мм (вибрати крок 0,01 мм).

Задача 4 На основі формули тонкої лінзи отримати співвідношення $M=(L_3-f)/f$, за допомогою якого побудувати графік залежності збільшення від фокусної відстані. Вважати, що $L_3=100$ мм, а величина f змінюється від 0,5 до 10 мм (вибрати крок 0,5 мм).

Задача 5 Побудувати зображення в оптичній системі із двох тонких симетричних лінз I та II з фокальними відстанями $f_I = f_{II} = f$, а $L_{oI} = L_{oII} = 1,5f$.

Задача 6 Побудувати зображення в оптичній системі із двох тонких лінз, перша з яких є несиметричною ($1,5f_{II}=f_{I2}$; $L_{oI}=1,1f_1$), а друга симетрична ($L_{oII}=1,3f_{II}$).

Задача 7 Оцінити мінімальне значення зміни

прискорюючої напруги, при якому радіус кружка розсіювання хроматичної аберації у 100 разів менший зображення кристалів (із середнім розміром L) тонкоплівкового полікристалічного зразка. Відомо, що стала хроматичної аберації об'єктивної лінзи становить 3 мм, а проєктивна і проміжна лінзи працюють без аберацій при:

7.1 $L = 200$ нм; $\beta_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ рад; $U = 100$ кВ;

7.2 $L = 50$ нм; $\beta_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ рад; $U = 120$ кВ;

7.3 $L = 90$ нм; $\beta_0 = 8 \cdot 10^{-3}$ рад; $U = 75$ кВ.

Задача 8 Знайти мінімальний розмір кружка розсіювання сферичної аберації на екрані мікроскопа з електромагнітними лінзами, який забезпечує збільшення $6 \cdot 10^5$ крат. Відомо, що $\beta_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ рад, фокусна відстань об'єктива 3 мм. Вважати, що решта лінз працює без аберацій.

Задача 9 Знайти мінімальний розмір кружка розсіювання сферичної аберації на екрані мікроскопа з електростатичними лінзами, який забезпечує збільшення $4 \cdot 10^4$ крат. Відомо, що $\beta_0 = 9 \cdot 10^{-3}$ рад, фокусна відстань об'єктива 7 мм. Вважати, що проєктивна лінза працює без аберацій.

Задача 10 Оцінити, у скільки разів відрізняється радіус кружка розсіювання для сферичної та хроматичної аберації об'єктивної лінзи, якщо розмір апертурної діафрагми становить 30 мкм, фокусна стосовно об'єктивної лінзи 3 мм, $\Delta U/U = 3 \cdot 10^{-5}$

Задача 11 Побудувати графік залежності радіуса кружка розсіювання сферичної аберації від діаметра апертурної діафрагми (20; 40; 60; 80 мкм) при збільшенні лінзи 250

крат ($f = 3,5$ мм), якщо стала сферичної аберації електромагнітної лінзи мінімальна.

Задача 12 Побудувати графік залежності r_{xp}/r_{cf} від діаметра апертурної діафрагми (20; 40; 60; 80 мкм), якщо $\Delta E/E = 3 \cdot 10^{-5}$ і $f = 4$ мм.

Список літератури до розділу 3

1. Хейдентайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. –Москва: Мир, 1966. –472 с.
2. Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия. –Москва: Наука, 1983. –320 с.
3. Пилянкевич А.Н., Климовицкий А.М. Электронные микроскопы. –Киев: Техника, 1976. –168 с.
4. Электронная микроскопия / Под ред. Л.А Лебедева. – Москва: ГИТТЛ, 1954. –636 с.
5. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. –Москва: Техносфера, 2006. –256 с.
6. Васичев Б.Н. Электронная микроскопия. –Москва: Знание, 1980. –160 с.
7. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – Москва: Мир, 1978. –300с.

Розділ 4 Характеристика інших типів електронних мікроскопів

Два попередні розділи були присвячені конструкції та принципу роботи растрового і просвічуючого електронних мікроскопів з електромагнітними лінзами, що отримали найбільше застосування для наукових досліджень.

Ці два типи приладів не вичерпують різноманіття всіх існуючих конструкцій електронних мікроскопів, які або не отримали широкого використання, або мають вузький інтервал застосування, або розроблені нещодавно, як, наприклад, скануючий та атомно-силовий мікроскопи. Коротко зупинимось на даних приладах.

1 Електронний мікроскоп із магнітостатичними лінзами

У ПЕМ, описаному вище, магнітний потік створюється завдяки пропусканню електричного струму через обмотки лінз, причому струм подається від спеціальної системи живлення. Ці лінзи отримали назву електромагнітних. Якщо замінити обмотки лінз на постійні магніти, то можна отримати магнітостатичні лінзи. Мікроскоп із такими лінзами називається магнітостатичним і він має ряд переваг, а саме:

- відпадає потреба у схемах живлення лінз;
- магнітний потік більш стабільний порівняно зі створеним електромагнітними лінзами;
- прилад має компактний, малогабаритний розмір.

Конструктивно колона мікроскопа має дві лінзи: об'єктивну і проєктивну. Зразок розміщується у предметній площині об'єктивної лінзи. Наведення на фокус можна здійснювати трьома способами:

- переміщенням об'єкта вздовж оптичної осі об'єктива;
- зміною анодної напруги, внаслідок чого змінюється довжина хвилі електрона, а тим самим - фокусна відстань лінзи;
- зміною магнітного потоку, який проходить через полюсний наконечник лінзи (щілина у полюсному наконечнику поступово закривається кільцями із феромагнітного матеріалу).

Магнітостатичний мікроскоп забезпечує дискретне збільшення 1500, 3000 і 6000 крат, що регулюється завдяки зміні полюсного наконечника в проєктивній лінзі. Але при цьому слід мати на увазі, що для того щоб замінити полюсний наконечник, необхідно проводити демонтаж колони.

2 Просвічуючий електронний мікроскоп з електростатичними лінзами

ПЕМЕЛ не досягли такої досконалості, як ПЕМ з електромагнітними лінзами. Але він має деякі особливості та переваги:

- живлення освітлювальної системи та лінз здійснюється від одного високовольтного генератора, що, у свою чергу, зменшує вимоги до стабільності високої напруги;
- лінзи мають більш просту конструкцію, простіша система для розміщення об'єкта; загалом конструкція колони більш проста;
- прилад більш придатний для вивчення магнітних матеріалів;
- мікроскоп з електростатичними лінзами може використовувати замість електронів протони та ядра атомів, оскільки заломлювальна здатність електростатичної лінзи залежить не від маси частинки, а лише від її заряду.

У деяких наукових лабораторіях Європи створені й працюють гелієві та літієві мікроскопи. У таких електростатичних приладах довжина хвилі випромінювання значно менша ($\lambda \sim 10^{-2}$ Å), ніж довжина хвилі електрона ($\lambda \sim 10^{-1}$ Å).

Поряд із цим мікроскоп з електростатичними лінзами має ряд недоліків, а саме:

- більш низьку прискорюючу напругу (до 50-60 кВ);
- велику фокусну відстань при використанні потоку електронів (до 7-10 мм);
- нижчу роздільну здатність (3-10 нм) та збільшення ($20 \cdot 5 \cdot 10^4$ крат), що обумовлено величинами прискорюючої напруги та фокусної відстані;
- більш істотний вплив мають аберації (велике значення сталих хроматичної та сферичної аберацій).

Оптична схема ПЕМЕЛ принципово не відрізняється від схеми мікроскопа з електромагнітними лінзами. Різниця полягає в тому, що замість магнітних лінз використовують електростатичні. Всі ПЕМЕЛ не мають конденсорних лінз і, як правило, відсутня проміжна лінза. Наведення на різкість здійснюється завдяки зміні відстані між об'єктом та об'єктивом або зміною напруги на об'єктивній лінзі. Збільшення регулюється завдяки зміні напруги на проєкційній лінзі.

Принципова схема ПЕМЕЛ та хід променів у його колоні наведені на рисунку 4.1.

Як бачимо з цього рисунка, електронна гармата в ПЕМЕЛ складається із катода (1), фокусуєчих електродів (2, 3) та анода (4). Діаметр створеного гарматою пучка електронів, що потрапляє на об'єкт (6), обмежується освітлювальною діафрагмою (5). Об'єктивна лінза (7) створює пряме проміжне зображення, апертурна

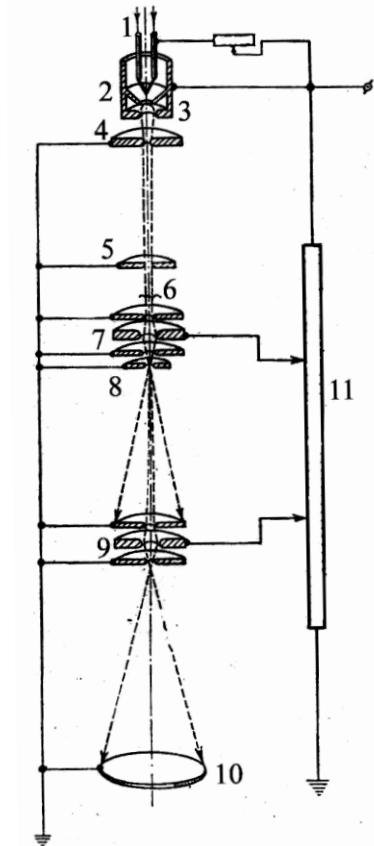


Рисунок 4.1 – Принципова схема ПЕМЕЛ

діафрагма (8) знаходиться біля нижнього електрода об'єктива. Проміжне зображення збільшується проекційною лінзою (9), і, як наслідок, створюється кінцеве зображення на екрані (10).

Об'єктивна та проєктивна лінзи являють собою одиничні (симетричні) електростатичні лінзи, середні електроди яких знаходяться під високою напругою, яка подається від високовольтного випрямляча через дільник напруги (11). Крайні електроди лінз заземлені.

3 Відбиваючий та тіньовий електронні мікроскопи

На відміну від ПЕМ відбиваючий мікроскоп (ВЕМ) дає можливість безпосередньо вивчати поверхню об'єкта дослідження.

Формування зображення у такому мікроскопі ґрунтується на тому, що електронний промінь при потраплянні на поверхню зразка різним чином відбивається від різних точок залежно від елементного складу та рельєфу. Внаслідок цього інтенсивність відбитого потоку різна у відповідних напрямках. Останнє обумовлює контраст на зображенні.

Відомі два типи ВЕМ з дифузним та дзеркальним відбиттям електронів, схеми яких наведено на рисунку 4.2.

Відмінність цих приладів полягає в тому, що у першому з них для отримання зображення використовують електрони, що дифузно відбилися від поверхні зразка, а у другому – дзеркально відбиті. Перший тип, внаслідок втрати енергії електронами у твердому тілі, що призводить до демонохроматизації пучка, дає роздільну здатність $\sim 5000 \text{ \AA}$. Другий – має роздільну здатність $\sim 300 - 400 \text{ \AA}$, оскільки дзеркально відбиті електрони менше демонохроматизовані.

До недоліків приладу можна віднести:

- неоднорідність збільшення на зображенні через нахил площини об'єкта до оптичної осі;
- спотворення зображення, яке обумовлене апертурною та хроматичною абераціями лінз.

Схема тіньового мікроскопа наведена на рисунку 4.3. Завдяки тому, що на зразок потрапляє пучок електронів, які розходяться, на екрані спостерігається проекція (тїнь) об'єкта. Збільшення у тїньовому мікроскопі прямо

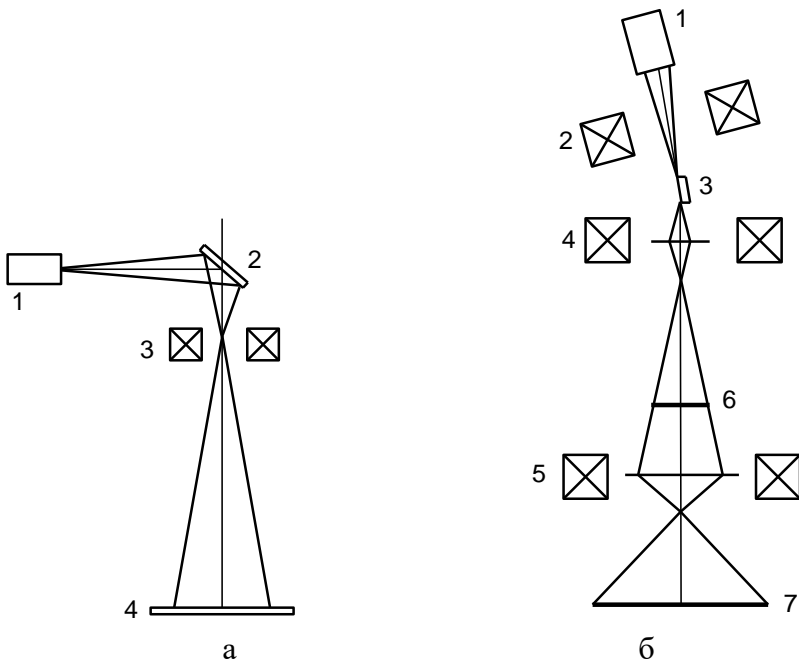


Рисунок 4.2. – Схеми ВЕМ: а - з дифузним відбиттям електронів: 1 - електронна гармата; 2 - об'єкт; 3 - об'єктивна лінза; 4 - екран; б - з дзеркальним відбиттям електронів: 1 - електронна гармата; 2 - конденсорна лінза; 3 - об'єкт; 4 - об'єктивна лінза; 5 - проективна лінза; 6 - проміжне зображення; 7 - кінцеве зображення

пропорційне відстані від зображення до джерела електронів.

4 Емісійні мікроскопи

Як об'єкт дослідження в емісійному електронному мікроскопі використовуються матеріали, що здатні випромінювати електрони. Залежно від виду емісії розрізняють такі типи мікроскопів: термоелектронні, фотоелектронні

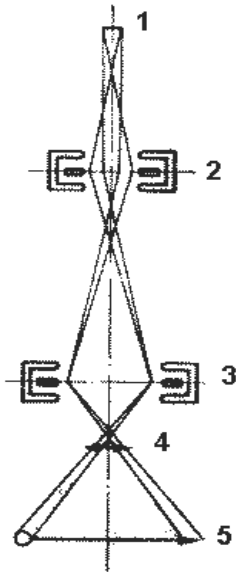


Рисунок 4.3 – Хід променів у тіньовому мікроскопі: 1 - джерело електронів; 2, 3 –електростатичні лінзи; 4 - зразок; 5 - екран

вторинноелектронні, автоелектронні. Відмітимо, що розроблений Кнолем та Рускою у 1931 році мікроскоп за принципом роботи був емісійним.

Емісійні мікроскопи дають можливість розв’язувати два класи задач:

- дослідження емісійних властивостей катодів;
- вивчення твердих об’єктів при високих температурах.

На рисунку 4.4 наведено механізм утворення зображення в емісійному мікроскопі.

Різний ступінь емісії електронів з різних ділянок зразка створює контраст на зображенні. Ділянкам з більшою емісією відповідають на зображенні більш світлі місця. Таким чином, контраст на зображенні в емісійному мікроскопі виникає внаслідок нерівномірної емісії об’єкта.

Залежно від виду емісії, характеру інформації, яку необхідно отримати, мікроскопи мають різне конструктивне оформлення. В них можуть

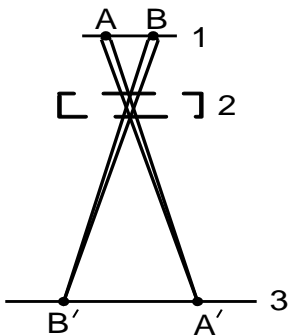


Рисунок 4.4 – Формування зображення в емісійному мікроскопі:
 1 - об'єкт; 2 - оптична система;
 3 - зображення

електростатичні та електромагнітні лінзи, але перша лінза, яка отримала назву емісійного об'єктива, однозначно повинна бути електростатичною для того, щоб прискорити пучок електронів. Зображення, отримане в емісійному мікроскопі, має високу роздільну здатність, велику контрастність. Основний недолік даного типу приладів – великий коефіцієнт сферичної аберації.

Емісійний мікроскоп без лінз отримав назву *мікроскопа-проектора*. Існує два типи мікроскопів-проекторів – циліндричний та сферичний. На рисунку 4.5 наведено схему сферичного мікроскопа-проектора.

У такому мікроскопі можна отримати зображення поверхні вістря або голки за умови, що її кінець має строго сферичну форму. Збільшення у сферичному проекторі пропорційне R/r , (R – радіус колби, r – радіус кінця вістря). При $r \sim 100$ нм у мікроскопі досягають збільшення 10^7 крат.

За допомогою сферичних проекторів можна досліджувати скелети молекул без їх руйнування. Для проведення дослідження на кінець голки наносять ту чи іншу речовину. Роздільна здатність мікроскопа становить менше 1 нм.

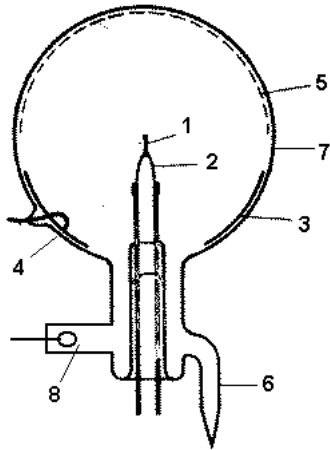


Рисунок 4.5 – Схема сферичного проектора: 1 - вістря; 2 – струмопровідна дуга; 3 – струмопровідний шар, що є анодом; 4 - струмопровід; 5 - екран; 6 - патрубок для відкачування; 7 – колба; 8 - патрубок з гетером

Кращої роздільної здатності можна досягти, замінивши потік електронів з вістря на потік іонів. Такі прилади отримали назву *іонних мікропроекторів*. Унаслідок меншої довжини хвилі де Бройля іона можна отримати вищу роздільну здатність (0,2-0,4 нм).

Циліндричні проектори використовують для дослідження емісійних властивостей матеріалів катодів. Збільшення мікроскопа визначається відношенням радіуса циліндричного балона до радіуса дроту.

5 Надвисоковольтний електронний мікроскоп

У першому наближенні надвисоковольтний мікроскоп відрізняється від звичайного ПЕМ з електромагнітними лінзами високовольтною частиною. Для прискорення електронів у таких приладах використовують напругу порядку 1 МВ.

На рисунку 4.6 наведено зовнішній вигляд надвисоковольтного мікроскопа.

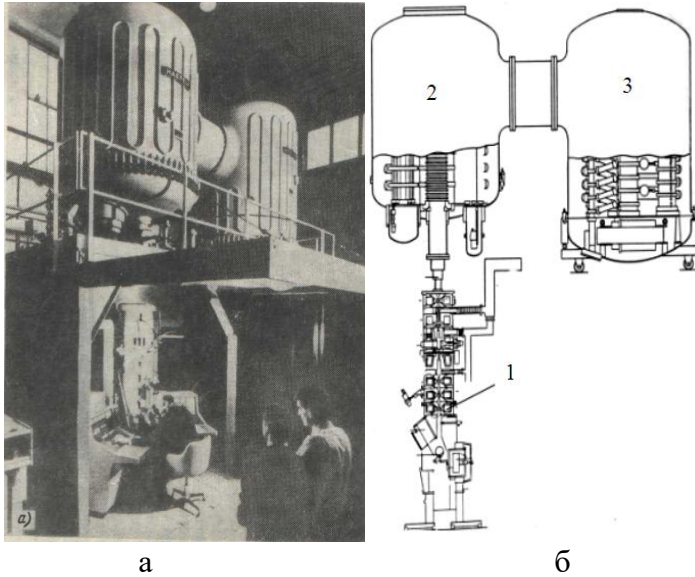


Рисунок 4.6 – Зовнішній вигляд надвисокольтного мікроскопа (а) та його схема, на якому показані основні вузли (б): 1 – колона; 2 – високовольтний прискорювач; 3 – високовольтний генератор

6 Скануючий тунельний мікроскоп

Перший скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) було сконструйовано у 1979 році в лабораторії ІВМ (м. Цюрих, Швейцарія). Конструктори даного приладу Бінінг та Рорер – за цей винахід та результати дослідження поверхні кремнію на атомарному рівні у 1986 році отримали Нобелівську премію.

СТМ має роздільну здатність до декількох сотих ангстрема по нормалі до поверхні зразка та декілька ангстрем уздовж поверхні. Поле зору більшості мікроскопів становить частки мікрона. За допомогою приладів даного типу можна проводити дослідження об'єктів, що знаходяться у вакуумі, на повітрі та в рідині.

Більшість СТМ працює при кімнатній температурі, хоча існують прилади, на яких можна проводити дослідження при гелієвих температурах або при температурах до 1000°С.

Сьогодні СТМ отримав досить широке використання з метою:

- вивчення поверхні матеріалів на атомному рівні;
- дослідження з нанометричною роздільною здатністю шорсткості поверхні;
- дослідження та виготовлення нано- і мікроелектронних приладів (нанотехнології);
- вивчення макромолекул, вірусів та інших біологічних структур.

Принцип роботи СТМ можна зрозуміти, скориставшись рис. 4.7. Розглянемо ідеально плоский

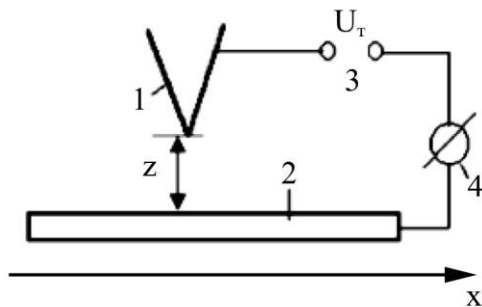


Рисунок 4.7 – До пояснення тунельного ефекту: 1 - голка; 2 - електропровідний зразок; 3 - джерело напруги; 4 - гальванометр

зразок з провідника, до поверхні якого підведена металева голка, що закінчується одним атомом. Відстань між голкою та поверхнею (Z) становить $\sim 3 \text{ \AA}$ (характерна міжатомна відстань). Якщо між голкою та зразком

прикласти різницю потенціалів U_T від 0,1 до 1 В, то в електричному колі з'явиться струм, обумовлений тунельним ефектом. Імовірність тунелювання електрона описується співвідношенням

$$W = e^{-\frac{3}{\hbar}z\sqrt{2mA}}, \quad (4.1)$$

де \hbar – стала Дірака; m – маса електрона провідності; A – робота виходу електрона.

Тунельний струм i_T при цьому буде

$$i_T \sim e\rho v S W U_T, \quad (4.2)$$

де S – площа тунельного контакту; ρ – густина електронів провідності.

Ураховуючи, що тунельний струм протікає лише через кінець голки, що не зовсім правильно, площа тунельного контакту становить 10^{-20} м². При густині електронів провідності $\rho \approx 10^{-18}$ м⁻³/В та швидкості 10^{-10} м/с оцінка за співвідношенням (4.2) показує, що при зазначених параметрах голки величина струму становить від 1 до 10 нА.

Аналізуючи наведені вище співвідношення, можна зробити висновок про те, що струм зменшується за експонентою приблизно на порядок на кожний ангстрем відстані між голкою та поверхнею зразка. Таким чином, при дослідженнях зразка необхідно підвести голку на відстань протікання тунельного струму, закріпити її на п'єзоелементі, що може змінювати свої лінійні розміри під дією керуючої напруги. Проводячи сканування, необхідно підтримувати тунельний струм постійним за допомогою системи зворотного зв'язку. Режим роботи мікроскопа при зазначених вимогах отримав назву *режиму постійного*

тунельного струму. Тут інформація про топологію поверхні зразка подається у вигляді залежності $U_T(x, y)$ (x, y – координати на поверхні), якщо електронні властивості поверхні (робота виходу) однорідні. Якщо зразок на поверхні має острівці оксиду та сорбовані шари, що не проводять електричного струму, то це призводить до появи на зображенні западин з вертикальними стінками. Наявність западин обумовлена великою роботою виходу діелектричних матеріалів порівняно з провідниками та напівпровідниками. Якщо неоднорідності будуть із провідників з меншою роботою виходу, то на зображенні спостерігатиметься виступ. Якщо зразок є неоднорідним провідником, то має місце зміна роботи виходу в точці поверхні.

Блок-схему СТМ, що працює в режимі постійного тунельного струму і складається з трьох п'єзодвигунів, наведено на рис. 4.8. П'єзодвигуни виготовляються з п'єзокераміки, яка забезпечує коефіцієнт перетворення електричної енергії у механічну на 40%. Двигуни X та Y здійснюють переміщення голки поперек поверхні. Напруги для сканування по поверхні (U_x та U_y) подаються від схеми розгортки (6). Двигун Z забезпечує відстань між голкою та зразком на рівні, що підтримує постійний тунельний струм. Напруга U_z на даний п'єзоелемент подається від схеми (7). Напруга U_T та реєстрація тунельного струму подається та здійснюється за допомогою блоку реєстрації (4). Керування мікроскопом загалом проводиться за допомогою комп'ютера (5). Він здійснює також оброблення результатів досліджень та видає на дисплей і принтер картину зображення.

Конструктивні особливості СТМ визначаються, виходячи із задачі досліджень. Наприклад, мікроскоп може

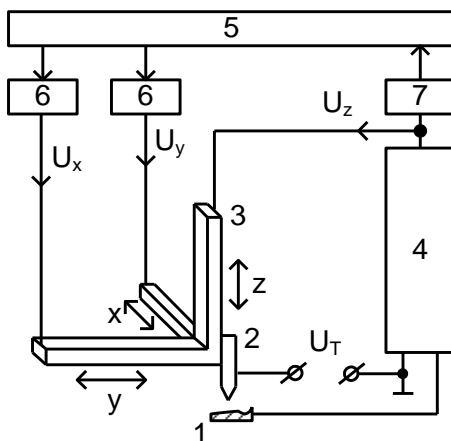


Рисунок 4.8 – Спрощена блок-схема СТМ: 1 - зразок; 2 - голка; 3 - п'єзосканер; 4 - блок реєстрації; 5 - комп'ютер; 6 - схема керування двигуном X, Y; 7 - схема керування двигуном Z

входить до комбінованого приладу. Тоді його конструктивні особливості повинні забезпечувати роботу паралельно із базовим приладом. На конструкцію впливає також середовище, в якому проводяться дослідження, та температура зразка. Від мети використання приладу залежить і розмір мікроскопа. Наприклад, у літературі описуються прилади, лінійні розміри яких становлять 10-20 см.

СТМ являє собою незамінний інструмент для дослідження мікротопології поверхні твердого тіла. На рисунку 4.9 як ілюстрація представлено зображення топології поверхні монокристалу кремнію, яка має яскраво виражені виступи.

Цікавим та перспективним є застосування СТМ для вивчення поверхні на атомарному рівні як неорганічних, так і органічних речовин. Для цього об'єкт досліджень повинен знаходитись у вакуумі, а голка закінчуватись

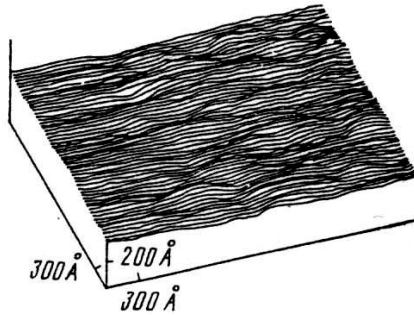


Рисунок 4.9 – Топограма поверхні кремнію [3]

одним атомом. На рисунку 4.10 наведено знімок поверхні з атомною роздільною здатністю кристалу пірографіту.

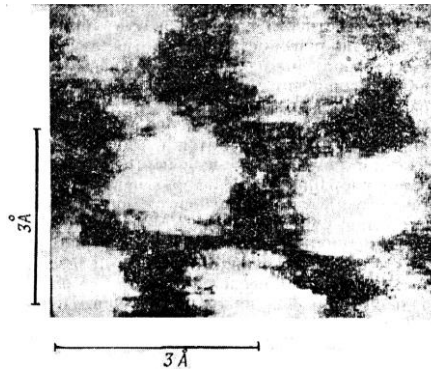


Рисунок 4.10 – Топограма поверхні

7 Скануючий атомно-силовий мікроскоп

Принцип дії скануючого атомно-силового мікроскопа (АСМ) (зовнішній вигляд одного з типів приладу наведено на рис. 4.11) можна зрозуміти з наступних міркувань. Між голкою та зразком, якщо їх наблизити на певну відстань, виникають механічні сили або відштовхування,

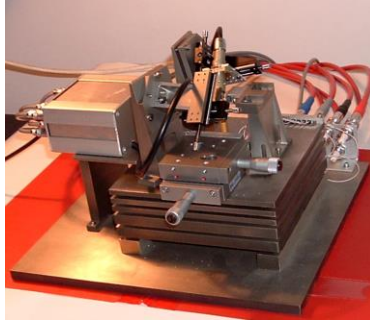


Рисунок 4.11 – Зовнішній вигляд АСМ

або притягування. Величина сили становить 10^{-8} - 10^{-9} Н, а природа обумовлена ван-дер-ваальсівською взаємодією між атомами. Ці сили можна виміряти за допомогою мікроскопічних інструментів, наприклад, пружини із жорсткістю 1 Н/м. Така пружина під дією 10^{-8} - 10^{-9} Н може відхилитися на відстань декілька нанометрів. Величину зміщення можна визначити за допомогою оптичного і емнісного методів або за допомогою скануючого тунельного мікроскопа. В останньому випадку прилад є тандемом із двох п'єзосканерів, один з яких несе зразок, а інший – голку СТМ. Зовнішній вигляд та спрощена блок-схема АСМ, де для реєстрації зміщення пружини використовується оптичний метод, проілюстровано на рисунку 4.12.

Метод атомно-силової мікроскопії є досить зручним для дослідження топології поверхні матеріалів мікроелектроніки. Для ілюстрації на рис. 4.13 наведено зображення двошарового плівкового зрізка Cu/Cr. Параметри атомного силового мікроскопа у першу чергу визначаються жорсткістю пружини.

Деформація пружини під дією атомних сил повинна бути значною. Як правило, пружину виготовляють зі стрічки алюмінію розміром 0,8 x 0,25 x 0,5 мм або з оксиду

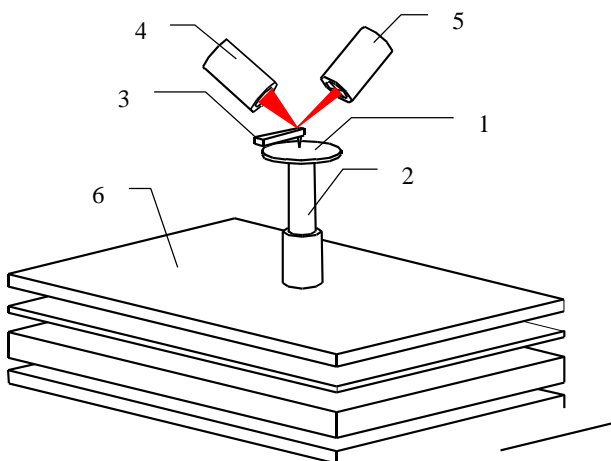


Рисунок 4.12 – Спрощена блок-схема АСМ: 1 - зразок; 2 - п'єзосканер; 3 - пружина з голкою; 4 - напівпровідниковий лазер; 5 - детектор; 6 - антивібраційна підкладка

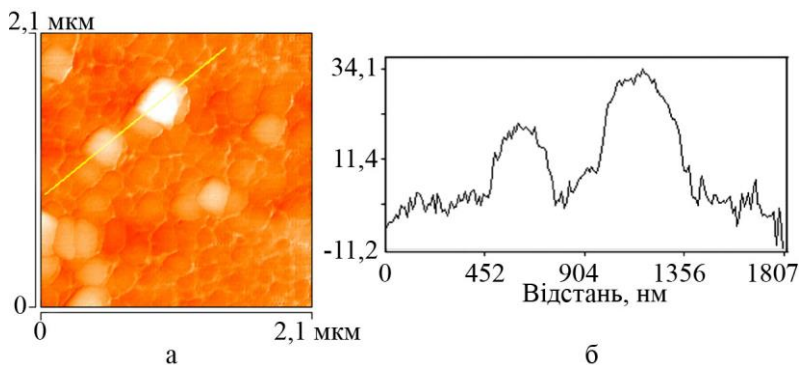


Рисунок 4.13 – Зображення поверхні (а) та профіль топології впродовж лінії (б) для плівкового зразка

кремнію, нанесеного на кремній. Перевагою атомного силового мікроскопа є можливість дослідження поверхні діелектричних матеріалів. Прилад дає можливість спостерігати кристалічну решітку з атомним збільшенням.

Якщо прилад має голку з провідного матеріалу, то

такий мікроскоп об'єднує в собі АСМ та СТМ і є універсальним приладом. При виготовленні голки з феромагнітних матеріалів можна вивчати магнітну структуру феромагнетиків з роздільною здатністю декілька нанометрів з одночасним вивченням рельєфу та електронних характеристик.

Список літератури до розділу 4

1. Электронная микроскопия / Под ред. Л. А Лебедева. – Москва: ГИТТЛ, 1954. – 636 с.
2. Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия. – Москва: Наука, 1983. – 320 с.
3. Эдельман В. С. Сканирующая туннельная микроскопия // Приборы и техника эксперимента. – № 5. – 1989. – С. 25-48.
4. Эдельман В.С. Высоковольтный сканирующий туннельный микроскоп // Приборы и техника эксперимента. – № 4. – 1989. – С. 149-158.
5. Хайкин М. С. Сканирующий туннельный микроскоп с большим полем зрения // Приборы и техника эксперимента. – № 1. – 1989. – С. 161-165.
6. Бамбурин В.Б., Волков Ю.П., Шокшин М.Ф. Миниатюрный сканирующий туннельный микроскоп. // Приборы и техника эксперимента. – № 2. – 1996. – С. 141-142.
7. Сканирующая туннельная микроскопия – новый метод изучения поверхности твердых тел // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 1. – С. 1-7.
8. Лифшиц В. Г. Современные приложения сканирующей туннельной микроскопии для анализа и модификации поверхности. // Соросовский образовательный журнал – 2001. – Т.7, №5. – С. 110-116.

Розділ 5 Підготовка зразка для електронно-мікроскопічних досліджень

1 Опорні сітки та плівки-підкладки

Для розміщення об'єктів у предметній площині об'єктивної лінзи ПЕМ використовують спеціальні сітки у вигляді диска діаметром 3 мм, які отримали назву *опорних* (рис. 5.1). Вони різняться розміром отворів та матеріалом, з якого виготовлені. Для дослідження структурних характеристик плівкових матеріалів найбільше поширення отримали опорні сітки з розміром вікна 100x100 мкм.

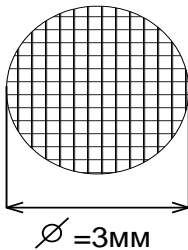


Рисунок 5.1 – Опорна сітка для електронної мікроскопії

Опорні сітки виготовляють шляхом фотолітографії з електролітично осадженої міді, нікелю, платини тощо. У більшості випадків один бік сітки матовий (для кращого утримування зразка на сітці). Працювати із сіткою потрібно за допомогою добре відточеного пінцета. Сітка при цьому повинна бути трохи зігнута. Сітки з об'єктами досліджень зберігають у спеціальних контейнерах, де кожна комірка має свою адресу. Тим боком, на якому розміщений об'єкт, сітка не повинна торкатися країв комірки контейнера.

Багато об'єктів необхідно розміщати на тонких плівках, оскільки вони мають розміри менші отворів сітки. Такі плівки повинні мати товщину не більше 10 нм, бути

суцільними і прозорими для електронів. Плівки-підкладки виготовляються з пластиків (колодій), вуглецю, оксидів кремнію, сплаву барію з алюмінієм. Вибір матеріалу плівки-підкладки залежить від природи зразка, матеріалу сітки, задач досліджень, способу препарування, наявності тонкої структури та фону підкладки. Найбільше поширення отримали плівки вуглецю.

Плівки вуглецю конденсуються у вакуумі на підкладки з NaCl або KCl за допомогою спеціального пристрою, який має два електроди (1) з вуглецю, що заточені так, як це показано на рис. 5.2. Від блока живлення (2) між електродами пропускається електричний струм до 100 А, який можна регулювати. У місці контакту заточеного вістря з плоскою поверхнею загоряється дуга, завдяки якій випаровується вуглець на підкладку (3).

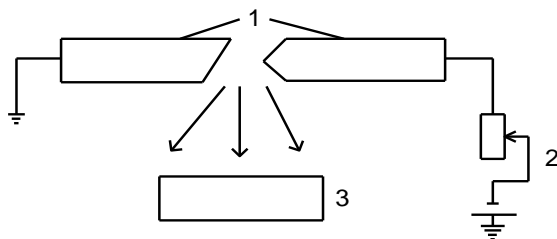


Рисунок 5.2 – До пояснення принципу роботи пристрою для отримання плівок вуглецю

Зразки малих розмірів можна нанести на опорну плівку завдяки диспергації суспензії ультразвуковим методом, шляхом центрифугування та звичайним насипанням. Деякі типи зразків перед нанесенням на плівку-підкладку, повинні бути розінтегровані. Розділити зразок на окремі частинки можна за допомогою ультразвуку або при нагріванні (метод для розділення бактерій). Якщо стоїть завдання провести дослідження

структури або фазового складу плівок металів, то останній конденсується у вакуумі безпосередньо на плівку-підкладку.

2 Метод реплік та відтінень

Виготовлення реплік або відбитків використовується при необхідності дослідження поверхні масивних об'єктів методом ПЕМ. Репліка являє собою тонку плівку із прозорого матеріалу для електронів, яка у точності відповідає топографії поверхні зразка. Існує декілька способів виготовлення реплік. Розглянемо найбільш поширені, а саме одноступеневий та двоступеневий методи (рис. 5.3).

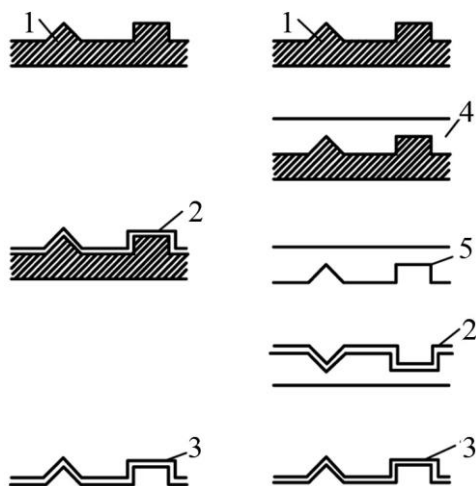


Рисунок 5.3 – Одноступеневий (а) та двоступеневий (б) методи виготовлення реплік: 1 - зразок; 2 – сконденсована репліка; 3 - кінцева репліка; 4 – зразок, покритий пластиком; 5 - пластиковий відбиток поверхні зразка

При одноступеневому методі репліка знімається безпосередньо з поверхні зразка. При двоступеневому на

поверхню зразка наносять пластик для отримання попереднього відбитка, з поверхні якого знімається кінцева репліка. Необхідно, де тільки можливо, використовувати одноступеневий метод. Але при його використанні можливе руйнування зразка або його поверхні. Двоступеневий метод дає можливість зберегти поверхню зразка.

Кінцеві репліки можна отримати такими способами:

- шляхом розчинення зразків у реагентах;
- шляхом занурення у рідину;
- з використанням адгезивної плівки;
- за допомогою електрополірування зворотного боку зразка.

У більшості випадків репліка являє собою плівку вуглецю. Крім вуглецю, використовують оксиди кремнію, формвар, сплав платини з вуглецем.

Для реалізації *одноступеневого методу* (рис 5.3) можна використати таку схему:

1 Покриття поверхні зразка шаром вуглецю 10-20 нм.

2 Занурення зразка у воду, для того щоб плівка вуглецю спливла на поверхню. Якщо це не вдається, плівку покривають шаром формвару, просушують, після чого знову поміщують у воду. Подвійна вуглецево-пластиковіа плівка легко спливає.

3 Виловлення двошарової плівки на сітку.

4 Розчинення пластикової плівки спеціальними реагентами.

Методика застосування *двоступеневого методу* (рис. 5.3) полягає в нанесенні на підготовлену поверхню зразка пластику.

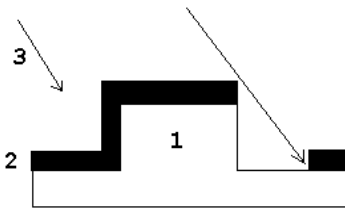
Це можна зробити одним із трьох способів:

- у вигляді розчину пластику в органічному розчиннику;
- полімеризацією шару на поверхні зразка;
- притисканням до зразка термопластику при нагріванні.

Далі на вільну поверхню пластикової попередньої репліки можна нанести шар вуглецю товщиною 10-20 нм, а потім розчистити пластик, наприклад, ацетоном.

Для підвищення контрасту на зображенні поверхні репліки повинна бути відтінена.

Для цього у вакуумі під певним кутом на поверхню плівки наносять шар металу (рис. 5.4). Як бачимо з



*Рисунок 5.4 – Схема відтінення:
1 - неоднорідність на поверхні; 2 - плівка матеріалу, за допомогою якої здійснюється відтінення; 3 - напрямок відтінення*

рисунка на деякі ділянки плівка не конденсується. Такі області прозорі для електронів і на екрані більш світлі. Щоб отримати кінцеве зображення, необхідно виготовляти проміжний негатив для обертання контрасту.

3 Робота з біологічними об'єктами

Перед виготовленням зразків біологічних об'єктів для дослідження у ПЕМ та РЕМ необхідно здійснити їх фіксацію, зневоднення, заливання та контрастування.

Фіксація необхідна для збереження тонкої структури біологічного об'єкта, оскільки після смерті організму катастрофічно змінюється структура його тканин. Дрібні частини, такі як спори, клітини, бактерії, водорості, безпосередньо поміщаються у фіксатор. Більш масивні об'єкти, такі як органи тварин, після видалення із істоти поміщаються у фіксуюче середовище, після чого відразу здійснюється його поріз скальпелем на дрібні шматочки. Метою розрізання є збільшення швидкості проникнення

фіксатора у віддалені від поверхні частини органів. Існує спосіб, пов'язаний із введенням за допомогою шприца фіксатора, коли орган ще не вилучений із живої істоти. Необхідно підкреслити, що вилучення органів та введення фіксаторів у живі органи відбувається при загальній анестезії істоти. Як фіксатор використовують формалін або тетраоксид осмію. Після фіксації орган на 10-15 хвилин поміщається у дистильовану воду.

Наступним етапом є *зневоднення* біологічного зразка. Метою зневоднення є видалення усієї вільної води, яка знаходиться у біологічному об'єкті. Для цього об'єкт поміщається на годину у спирт або ацетон.

Після зневоднення йде процес *заливання*, який супроводжується затвердінням об'єкта для подальшого препарування, оскільки з м'якого об'єкта виготовити тонкі зрізи складно. Ідеальне середовище для заливання повинне задовольняти такі умови:

- до затвердіння повинно розчинятися у спирті або ацетоні;
- мати мінімальну в'язкість;
- легко проникати у товщу зразка;
- затвердівати рівномірно, без зморщок;
- зберігати тривимірну структуру зразка при бомбардуванні його електронним пучком.

Як середовища для заливання використовують спеціальні епоксидні смоли, желатин та поліефірні смоли.

Метою *контрастування* є підвищення контрасту зображення об'єкта. Біологічні об'єкти складаються з хімічних елементів, які мають малу атомну масу (С, N, O, H). Тому при контрастуванні у тканину вводяться атоми важких металів (U, Mo, Ag або W тощо).

Контрастування проводять:

- за життя тварини шляхом добавки до їжі азотнокислого срібла;

- під час зневоднення, завдяки добавлянню до спирту (ацетону), наприклад, фосфор-вольфрамової кислоти або уранолациту;
- шляхом відтінення біологічних об'єктів у вакуумі;
- завдяки поміщенню об'єкта у ванну з розчином, що містить солі або кислоти на основі U, Mo, W.

4 Виготовлення тонких зрізів за допомогою ультрамікротома

Для дослідження біологічних об'єктів на просвіт необхідно виготовити препарати, що мають достатньо малу товщину (до 100 нм) для просвічування об'єкта електронним пучком. Для виготовлення тонких зрізів використовують прилад ультрамікротом, схема якого наведена на рис. 5.5.

Ультрамікротом монтується на масивній станині (1) у приміщенні зі стабільною температурою, де відсутні протяги та низький вплив зовнішніх вібрацій. Зразок (2), заточений спеціальним чином, кріпиться на тримачі (3), що монтується на кінці важеля (штоку) (4). Шток здатний обертатися навколо точки O за траєкторією (5). Виготовлення зрізу відбувається під час руху штоку вниз. Ніж (7) кріпиться на тримачі (8). Ніж виготовляється зі скла або алмазу, причому при виготовленні зрізів з біологічних об'єктів можливе використання як скляних, так і алмазних ножів, а при виготовленні зрізів із металів використовують алмазні ножі. На ніж кріпиться ванночка з рідиною (9), з якої зрізи виловлюються безпосередньо на мікроскопічну сітку. У процесі роботи оператор може спостерігати за процесом різання в оптичний мікроскоп (11), при освітленні лампою (10). Груба подача зразка під ніж здійснюється механічним способом. Плавна подача забезпечується завдяки тепловому розширенню штоку або

із застосуванням п'єзоелектричного ефекту. З використанням цих методів можна отримати достатньо тонкі зрізи з мінімальною товщиною 50 нм.

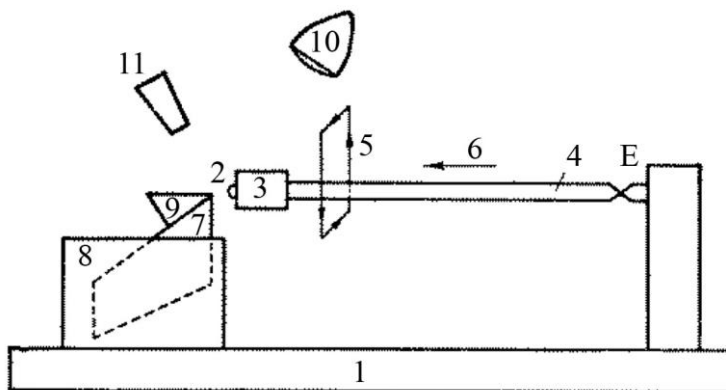


Рисунок 5.5 – Спрощена схема ультрамікротома

Зовнішній вигляд сучасного мікротома виробництва ВАТ “Selmi” наведений на рисунку 5.6.

За допомогою ультрамікротома можна виготовляти тонкі зрізи з біологічних об'єктів та деяких металевих матеріалів. Якщо виготовляти зрізи із фольги, порошоків та стружок, то перед препаруванням необхідно провести заливання зразків легкоплавким сплавом (сплав Вуда, м'який припій).



Рисунок 5.6 – Ультрамікроскоп УМТП-7

5 Приготування кристалічних об'єктів для дослідження на просвіт

Методи виготовлення тонких об'єктів із металів та напівпровідників для дослідження в ПЕМ діляться на дві групи:

- 1 Виготовлення тонких плівок.
- 2 Зменшення товщини масивного зразка шляхом вилучення речовини.

Відмітимо, що властивості тонкоплівкових зразків (структура, фазовий склад, параметри решітки) істотним чином залежать від умов конденсації (ступінь вакууму, швидкість конденсації, температура підкладки) та товщини плівкового зразка, у зв'язку з чим отримана інформація від тонкоплівкового зразка в ПЕМ не завжди повно буде відповідати масивному об'єкту.

Існують декілька методів стоншення зразка: хімічне травлення, іонне бомбардування, електрополірування.

Відмітимо, що зменшити товщину зразка можна також прокаткою, але у цьому випадку виникають напруження, міняється орієнтація зерен, відбувається

перерозподіл дислокацій та інше. Тому такі методи стоншення не завжди дають очікуваний результат.

Будь-який метод стоншення повинен відповідати наступним вимогам:

- мати малу швидкість і бути контрольованим;
- приводити до однорідної зміни товщини зразка та мати тенденцію згладжувати порушені ділянки поверхні;
- у результаті стоншення повинна бути отримана чиста поверхня зразка.

Хімічне травлення. Стоншення зразка відбувається завдяки дії хімічних травників на матеріал зразка. Відмітимо, що травники діють на різні кристалічні площини з різною швидкістю. Це приводить у випадку полікристалічних зразків до нерівномірного травлення зерен з різною орієнтацією. Тому метод хімічного травлення найбільш придатний для зменшення товщини монокристалічних об'єктів або для початкового стоншення полікристалів. Зазначимо, що при травленні дуже складно регулювати швидкість процесу, особливо на кінцевих стадіях. У більшості випадків як реактив використовують неконцентровані кислоти.

Іонне бомбардування. Даний метод забезпечує, крім зменшення товщини зразка, й очищення його поверхні. Метод придатний для зняття тонких шарів. Іонне бомбардування проводиться у вакуумі шляхом травлення поверхні під дією високоенергетичних іонів (до 5 кеВ) аргону або іншого інертного газу. Даний метод використовується в тому числі й при підготовці поверхні для РЕМ-досліджень, доведення та очищення поверхні зразка після електрополірування та хімічного травлення. Відмітимо, що метод іонного бомбардування не дає позитивного результату для сплавів та багатофазних зразків із елементів, що дуже відрізняються атомними номерами.

Електрополірування. Для проведення електрополірування зразок повинен мати товщину порядку 10^{-5} м. У процесі травлення необхідно так підібрати умови, щоб травлення було рівномірним, у крайньому разі на площі декількох квадратних мм. Задачею методу електрополірування є створення на зразку ділянок, які мають отвір (рис. 5.7).



Рисунок 5.7 – Схема зразка із отвором

Найбільш простим способом отримання зразків для ПЕМ шляхом електрополірування є метод вікна, суть якого можна зрозуміти з рисунка 5.8.

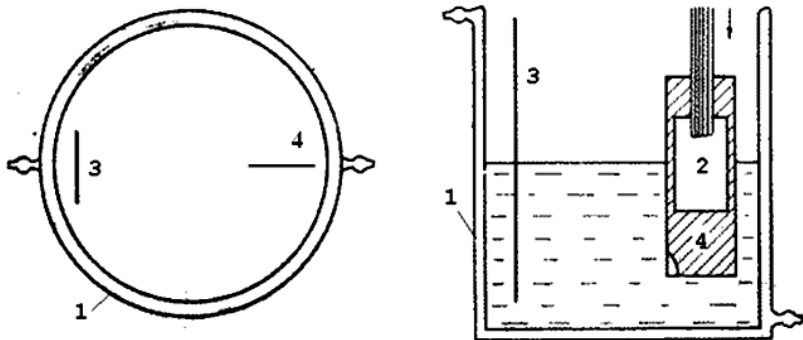


Рисунок 5.8 – До пояснення методу вікна: 1 – чаша з подвійними стінками; 2 – вікно; 3 – катод; 4 – зразок, покритий лаком

Зразок покривають лаком (полістирол або лейколіт) з обох боків. Ділянка площею порядку 1 см^2 у центрі зразка залишається непокритою. Після цього зразок підвішується вертикально в електроліт, залитий у скляну чашку (як

правило, двостінну). Між катодом та зразком прикладається напруга до 50 В. При цьому густина струму повинна бути 10^{-4} А/м². Температура електроліту залежно від його складу та матеріалу зразка знаходиться в інтервалі від -20° до +30° С.

Стоншення зразка швидше відбувається по краях вікна (як правило, у верхній його частині). При появі отворів у верхній частині вікна струм вимикають і зразок промивають у ванні з дистильованою водою. Складовими електролітів є ортофосфорна, азотна, сірчиста, оцтова і плавикова кислоти, триоксид хрому (“хромпик”) та інші. Вибір матеріалу електроліту та його концентрація залежать від матеріалу зразка. Розбавляють кислоти у гліцерині, аміаку, воді або метиловому спирті.

На закінчення відмітимо, що жоден із методів препарування не універсальний. У більшості випадків методи доповнюють один одного.

6 Особливості підготовки зразків для РЕМ

Однією з великих переваг РЕМ є те, що багато зразків можуть бути досліджені фактично без попередньої підготовки. Товщина зразка не має істотного значення. Єдине обмеження, пов'язане з товщиною, шириною і довжиною, обумовлене розмірами камери об'єктів у РЕМ. Для отримання картини топографічного контрасту на металевих та напівпровідникових зразках підготовка полягає у ретельному знежиренні поверхні об'єкта з метою запобігання забруднення вуглеводнями колони мікроскопа. Очищення поверхні можна здійснити такими методами:

- промиванням розчинниками (спирт, толуол, ацетон);
- промиванням розчинниками із використанням ультразвукового диспергування;
- хімічне травлення;

- механічне очищення;
- іонне травлення;
- електрополірування.

Вибір методу очищення поверхні залежить від задач дослідження та обумовлений ступенем забруднення зразка, тому можливе використання одного із зазначених методів, хоча можлива і їх комбінація. При підборі методів очищення поверхні першими використовуються ті, які дають мінімально необхідне очищення та здійснюють найменше пошкодження зразка. Якщо це не дало бажаного результату, то використовують більш грубий метод.

У деяких випадках необхідно, щоб зразок мав дзеркальну поверхню, наприклад при дослідженні у режимі катодолюмінісценції та рентгенівського мікроаналізу або при РЕМ-дослідженні багатофазних зразків, при яких не бажаний вплив топологічного контрасту на зображенні. Отримати дзеркальну поверхню можна шляхом механічного та хімічного полірування, а також електрополіруванням.

Механічне полірування дає дзеркальну поверхню, але на поверхні більшості металів та керамік утворюється шар товщиною порядку 100 мкм, якій містить велику кількість дефектів, що виникають у процесі полірування. Наявність такого шару призводить до втрати контрасту та потрібної інформації. З цієї причини для отримання оптимально дзеркальної поверхні механічне полірування використовують у комбінації з електрополіруванням, хімічним травленням та іонним бомбардуванням.

Якщо електричний пучок бомбардує неелектропровідний матеріал, то електрони, що поглинаються мішенню, збираються на поверхні через відсутність стоку зарядів. Накопичення електронів обумовлює утворення області просторового заряду. Це, у свою чергу, призводить до спотворення зображення,

термічного та радіаційного пошкоджень зразка. У виняткових випадках на зразку може накопичитися така кількість електронів, що вони будуть утворювати електронне дзеркало, яке гальмує пучок. У зв'язку з цим зразки неелектропровідних матеріалів покривають тонкою металевою плівкою. Товщина плівки повинна бути достатня для забезпечення відтоку струму, оскільки чим менша товщина, тим більший її опір. З іншого боку, плівка не повинна змінювати контраст на зображенні. Найбільше поширення отримали плівки з вуглецю, міді, алюмінію, срібла і золота.

Покриття у вигляді тонкої плівки також створює контакт об'єкта зі столиком, що забезпечує відвід тепла, а значить і зменшує термічне пошкодження об'єкта. Відмітимо, що термічне пошкодження об'єкта буде незначним, коли працювати у режимі растрової електронної мікроскопії. Це пов'язано з відносно низьким струмом пучка ($\sim 10^{-12}$ А). При роботі у режимі рентгенівської мікроскопії пошкодження можуть бути значними, оскільки при цьому необхідно працювати з великими струмами пучка (10^{-12} - 10^{-6} А).

Необхідно підкреслити, що металева плівка, нанесена на об'єкт, призводить до зміни кількості вторинних електронів. Наприклад, шар золота товщиною 10 нм може як підвищити коефіцієнт вторинної електронної емісії для органічних зразків, так і зменшити для кераміки.

Один із методів боротьби із зарядженням зразка полягає у збільшенні не поверхневої, а об'ємної провідності. Збільшення об'ємної провідності у біологічних об'єктах можна досягти шляхом введення іонів металів у об'єм зразка, наприклад під час закріплення його в осмії, додавши у розчин солі марганцю. Використання методів збільшення об'ємної провідності необмежене завдяки широким можливостям плівкових

технологій.

У РЕМ можна дослідити такі об'єкти, як ґрунт та глина. Для цього необхідно перед дослідженням провести їх просушування у печі, на повітрі, у невологовому середовищі, шляхом заміщення. Після просушування виготовляють тест-об'єкти.

На закінчення розглянемо, яким чином здійснюється препарування для РЕМ-досліджень мікрочастинок. Для цього існує декілька способів.

Найбільш простим є спосіб нанесення частинок на липку з обох боків стрічку, попередньо наклеєну на столик об'єкта. Для цього на стрічку має бути нанесена вуглецева або срібна паста для забезпечення електричного контакту.

Для частинок розміром більше 50 мкм існує спосіб безпосереднього поміщення їх на столик об'єкта за допомогою вольфрамової голки або мікропінцету. Причому частинку “садять” на краплю полімеру, який повинен проводити електричний струм. За процесом прикріплення частинки спостерігають в оптичний мікроскоп.

Частинки розміром порядку 50 мкм можна нанести на столик об'єкта у розчині деіонізованої води, а потім просушити.

Для частинок розміром менше 10 мкм спосіб препарування полягає у використанні опорної сітки з плівкою-підкладкою (метод аналогічний до препарування для ПЕМ-досліджень). Недоліком даного методу є отримання широкого спектра вторинних та відбитих електронів, рентгенівських піків від столика об'єкта та матеріалу сітки. Для цього необхідно використовувати сітки з берилію і тримач об'єктів з графіту.

Для приготування зразків для РЕМ-досліджень, крім вищезгаданих, використовують також метод реплік та відтінь.

Список літератури до розділу 5

1. Техника электронной микроскопии / Под ред. Д. Кия. – Москва: Мир, 1965. – 407 с.
2. Проценко І.Ю., Саенко В.А. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості). – Суми: СумДУ, 2002. – 187 с.
3. Беккерт К., Клемм Х. Способы металлографического травления. – Москва: Металлургия, 1988. – 265с.
4. Физико–химические свойства элементов. Справочник / Под. ред. В.Г. Самсонова.– Київ: Наукова думка, 1965. – 870 с.
5. Гоулдстейн Дж., Ньюберн Д. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. – Москва: Мир, 1984. – Т.2. -348 с.
6. Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия. – Москва: Наука, 1983. – 320 с.
7. Пилянкевич А.Н., Климовицкий А.М. Электронные микроскопы. – Киев: Техника, 1976. – 168 с.
8. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – Москва: Мир, 1978. – 300с.

Частина 2 Використання електронно-променевих і спектральних приладів та методів дослідження плівкових матеріалів

Передмова

Широке застосування плівкових матеріалів починаючи з 1930-х років стимулювало розвиток різних методів їх аналізу. Це, перш за все, методи аналізу кристалічної структури, такі як електронна мікроскопія (ПЕМ, РЕМ, ТЕМ, АСМ), дифракція електронів (швидкі й повільні електрони) та рентгенівських променів (велико- і малокутова, гострофокусна рентгенографія), а також методи аналізу хімічного й елементного складу поверхні та об'єму плівкових матеріалів, такі, як якісний і кількісний рентгенівський мікроаналіз (РМА), оже-електронна спектроскопія (ОЕС, а також її різновиди ОІС та ОФС), резерфордівське зворотне розсіювання, вторинно-іонна мас-спектрометрія (ВІМС) та багато інших (на даний момент відомо близько 50 різних методів). Суть цих методів ґрунтується на вимірюванні певних характеристик випромінювань або частинок у результаті їх відбиття чи випромінювання твердим тілом при опроміненні його електронами, рентгенівськими променями, фотонами, іонами або нейтральними частинками. Слід зауважити, що зазначені методи дослідження мають не тільки прикладний аспект з точки зору аналізу функціональних виробів і плівкових матеріалів. При вивченні їх фізичних властивостей і різноманітних розмірних ефектів, які мають фундаментальний характер, ми переконалися, наскільки визначальну роль відіграють перелічені методи інтерпретації кристалічної структури і хімічного складу для коректного трактування різних ефектів, в т.ч. і

розмірних (яскравим прикладом цього можуть служити проблеми фазового розмірного ефекту, ефекти зміни параметра решітки в малих частинках або тонких плівках та ін.). Таким чином, ми переконуємося, що теоретичні моделі можуть претендувати на успіх, якщо їх доповнювати експериментальними методами, які реалізуються на основі експериментальних приладів і пристроїв.

Автори посібника упродовж багатьох років брали участь у різних проектах і програмах, пов'язаних із аналізом кристалічної структури і хімічного складу різних видів плівкових матеріалів (одно- і двошарові плівки, багатошарові плівкові системи, мультишари, плівкові сплави і т.п.). Тому ми усвідомлюємо необхідність дати студентам, а посібник розрахований на старшокурсників, теоретичні й практичні основи експериментальних методів, оскільки приладова база постійно змінюється і вдосконалюється. Відносно невеликий обсяг викладеного матеріалу обумовлений не тільки кількістю академічних годин, а й тією обставиною, що ця галузь фізики і технології тонких плівок надзвичайно швидко розвивається, відтак зміст посібника необхідно постійно оновлювати, що практично легше здійснити при відносно невеликих обсягах матеріалу.

Посібник може бути використаний не лише студентами, а й аспірантами, викладачами, науково-технічним персоналом.

Розділ 6 Електронно-мікроскопічні та дифракційні методи досліджень

Вступ

У 1924 році Л. де Бройль уперше висунув гіпотезу про те, що корпускулярно-хвильова природа фотонів є універсальною властивістю всіх матеріальних тіл. Довжина хвилі мікрочастинки чи макроскопічного об'єкта визначається однією і тією самою формулою

$$\lambda = h / m_0 v,$$

де m_0 і v – маса спокою і швидкість частинки.

Якщо скористатися співвідношенням для кінетичної енергії електрона, який пройшов різницю потенціалів U , то можна отримати дещо іншого вигляду формулу для λ

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = eU \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}}.$$

Якщо λ розрахувати в \AA , а U – у В, то попередня формула спрощується до вигляду

$$\lambda = \sqrt{150/U},$$

а із урахуванням релятивістського ефекту маси –

$$\lambda = \frac{h\sqrt{1-v^2/c^2}}{\sqrt{2m_0 eU}} = \sqrt{\frac{150(1-v^2/c^2)}{U}}.$$

При $U = 50$ кВ різниця між точними значеннями (остання формула) і наближеними (попередня) становить лише 2%, а при $U = 200$ кВ – не менше 10%. Таблиця 6.1

дає уявлення про залежність λ від прискорюючої напруги.

У зв'язку із хвильовими властивостями електронів вони, як і фотони, можуть утворити картини дифракції та інтерференції, що стало методологічною основою створення електронно-оптичних приладів (ПЕМ, РЕМ, електронोगрафи).

Перший ПЕМ з магнітними лінзами запропонували німецькі інженери М. Кноль і Е. Руска (публікації робіт 1931 і 1932 рр.). За створення ПЕМ Е. Руска в 1986 р. отримав Нобелівську премію разом із Біннінгом і Рорером, які винайшли АСМ.

Таблиця 6.1 – Залежність довжини хвилі електрона від прискорюючої напруги

U, В	1	10^3	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^5$	10^6
v , км/с	$6,0 \cdot 10^2$	$1,87 \cdot 10^4$	$1,24 \cdot 10^5$	$2,33 \cdot 10^5$	$2,82 \cdot 10^5$
λ , нм	1,23	0,039	0,005	0,002	0,001

Досягнення у конструюванні ПЕМ були дуже вражаючими, що дало можливість у кінці 1940-х рр. виготовити прилад високої розрізняючої здатності ($\delta \leq 2,0$ нм). Паралельно науковці розробляли теорію електронно-мікроскопічного зображення (теорію контрастів), і в 1940-х р. були розвинуті уявлення про тіньовий контраст і започатковані про дифракційний. У 1956 р. було вперше отримано зображення окремих дислокацій у металах і перше зображення кристалографічних площин із відстанню між ними $d_{hkl} = 1,2$ нм (Pt) і $d_{hkl} = 0,693$ нм (MoO_3). На даний момент отримано зображення, яке відповідає $d_{hkl} \approx 0,10$ нм.

1 Режими роботи, типи та основні характеристики ПЕМ

Як відмічалось у попередніх розділах, у сучасних ПЕМ частіше за все використовуються режими роботи для отримання світлопольного і темнопольного зображень кристалічної структури, для зображення решітки з фазовим контрастом, а також у режимі дифракції та мікродифракції. Останні два режими можуть бути реалізовані за допомогою відбитих або тих, що пройшли через зразок, електронів.

ПЕМ можна прокласифікувати за величиною прискорюючої напруги: високовольтні (до 200 кВ) і надвисоковольтні (порядку 1 МВ). При переході до надвисоких напруг (починаючи із 600 кВ) необхідно використовувати інші, не трансформаторні, як у випадку високовольтних ПЕМ, методи отримання прискорюючої напруги (високовольтні генератори і прискорювачі). Надвисоковольтні ПЕМ мають певні переваги над звичайними мікроскопами, однак і ряд недоліків. Основна перевага полягає в різному діапазоні товщин зразків – до 14 мкм при дослідженні легких металів ($U = 2,5$ МВ) і 2 – 3 мкм для інших металів ($U = 1$ МВ) порівняно з граничною товщиною (тобто, 0,1 мкм) при використанні звичайного ПЕМ. Можна вказати основний недолік, пов'язаний із радіаційним руйнуванням зразка і, як результат цього, зменшенням величини розрізняювальної здатності, оскільки $\delta \sim U^{-3/2}$. Наприклад, при $U = 1,5$ МВ $\delta \approx 3,0$ нм, хоча ця величина, швидше за все, теоретична. У зв'язку із дороговизною надвисоковольтних ПЕМ на даний момент їх налічується у світі декілька екземплярів.

До числа основних характеристик (параметрів) ми будемо відносити прискорюючу напругу, розрізняювальну здатність (хоча, як зауважили ми раніше, вони пов'язані

між собою) та діапазон збільшень (M). Інформація про ці параметри вітчизняних (ВАТ “SELMI”, м. Суми) і деяких такого самого класу японських мікроскопів наведена в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Основні характеристики деяких ПЕМ

Прилад	U , кВ	δ , нм	M , тис.	Прилад	U , кВ	δ , нм	M , тис.
1 ЕВМ-100АК	50	0,5	до 600	6 JEM-100SK	до 100	0,4-0,50	до 200
	75	0,5	до 500				
	100	0,5	до 400				
2 ЕММА-4	-//-	0,45	-//-	7 JEM-100CX	-//-	0,14-0,30	до 800
3 ПЕМ-100М	-//-	0,5	до 400	8 JEM-2000EX	до 200	0,14-0,27	до 1000
4 ПЕМ-125	до 125	0,2-0,3	до 850	9 JEM-4000EX	до 400	0,14-0,19	до 1200
5 ПЕМ-125К	-//-	0,2-0,4	до 1300	Вакуум у колоні $\sim 10^{-5}$ Па			
Вакуум у колоні $\sim 10^{-3}$ Па, в області гармати – 10^{-4} Па							

2 Формування зображення в ПЕМ. Типи мікроскопічних контрастів

Раніше ми вказували на деяку аналогію між оптичним і електронним мікроскопами стосовно ходу променів та побудови зображення (див. рис. 3.3). Але аналогія на цьому закінчується, оскільки механізми формування зображення різні: оптична система людського ока формує зображення завдяки сприйманню випромінених чи відбитих об'єктом оптичних променів, а магнітна система ПЕМ формує зображення шляхом фокусування пучка електронів. Тому фундаментальною проблемою ПЕМ є теорія мікроскопічного зображення, або т.зв. теорія контрастів на зображенні.

2.1 Тіньовий контраст

Розвиток і становлення теорії контрастів має довгу історію. Зокрема, до 1940-х рр. вона базувалася на уявленні про т.зв. ефективну товщину (це добуток густини на товщину) об'єкта, або, іншими словами, мова йде про *тіньовий контраст* (адсорбцію), оскільки інтенсивність електронних променів, які пройшли через зразок, залежить від ефективної товщини. У “чистому” вигляді цей контраст проявляється на великих локальних товщинах і має характер геометричної тіні. На рис. 6.1а ілюструється саме такий випадок, коли частинки олова, які утворилися в результаті механізму конденсації $\text{HP} \rightarrow \text{P} (\rightarrow \text{K})$, мають великий діаметр і тому на екрані ПЕМ ми спостерігаємо їх геометричну тінь. Зображення кристалітів ГЦК-Со, які утворилися у матриці ГЦП-Со, також сформовано завдяки

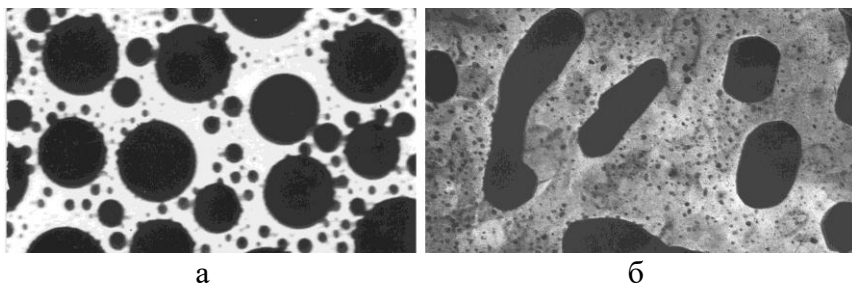


Рисунок 6.1 – Ілюстрація формування зображення тіньовим контрастом малих частинок Sn (а) та кристалітів ГЦК-Со, які утворилися у матриці ГЦП-Со з малою ефективною товщиною (б). Зображення областей ГЦП-Со сформовано завдяки дифракційному контрасту

тіньовому контрасту (рис. 6.1б) Цей контраст проявляє себе при формуванні зображення з низькою розрізнявальною здатністю і в діапазоні відносно малих збільшень ($M \sim 10^4$).

1.1 Дифракційний контраст

Другий тип контрасту на зображенні – *дифракційний*

– проявляє себе тоді, коли при проходженні через діафрагму потрапляє і на екран (на рис. 6.2 це промінь 3, хоча при нахиленні електронної гармати це може бути і промінь 4). Цей тип контрасту відіграв основну роль при формуванні зображення із середньою й низькою розрізняювальними здатностями і в діапазоні збільшень $M \sim (10^4 - 10^5)$.

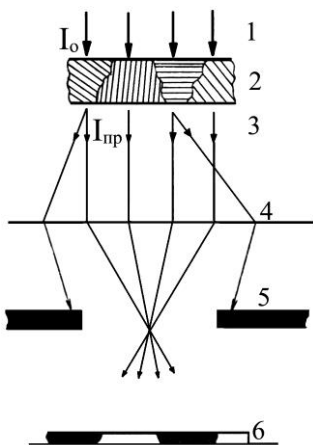


Рисунок 6.2 – Схема формування зображення кристалів дифракційним контрастом: 1 – первинний пучок електронів інтенсивністю I_0 ; 2 – полікристалічний зразок; 3 – промені, які пройшли через зразок; 4 – промені, відсічені об'єктивною діафрагмою (5); 6 – екран із зображенням. Дифракційний контраст виникає завдяки променям 3 і 4

Дифракційний контраст має такі різновиди:

- типу контурів екстинції (екстинція (грец.) – ослаблення);
- на плоских дефектах;
- на дислокаціях і на центрах напружень;
- типу муарових візерунків;
- на інших структурних особливостях (сліди термічного травлення, спіралі росту, області когерентного спряження кристалітів і т.п.).

Демо більш розгорнуту характеристику цим різновидам дифракційного контрасту.

Конттури екстинції виникають у трьох випадках:

- монокристал неоднорідний за товщиною, в результаті

чого на світлопольному знімку спостерігається інтерференція електронів при їх відбитті від верхньої і нижньої поверхонь (чергування темних і світлих смуг), яка аналогічна до інтерференції оптичних променів під назвою "смуги рівної товщини" (рис. 6.3);

– монокристал однорідний за товщиною, але зігнутий в окремих місцях, унаслідок чого спостерігається дещо викривлена картина інтерференції (рис. 6.3);

– у полікристалічній плівці межі зерен орієнтовані під певним кутом до площини плівки, в результаті чого також спостерігаються смуги рівної товщини.

Необхідно особливо підкреслити, що у формуванні зображення за допомогою дифракційного контрасту велику роль відіграють інтерферометричні ефекти (на рис. 6.3 це проілюстровано на прикладі контурів екстинції, які є не якимось дефектами кристалічної будови, а проявом оптичних ефектів). В інших різновидах дифракційного контрасту завжди мають місце супутні інтерференційні ефекти. Відтак необхідно мати на увазі, що зображення дефектів пакування (ДП), двійників, дислокації і тощо – це не їх "живий вигляд", а лише картина інтерференції, яка виникає при взаємодії електронних хвиль і дефектів. Під таким кутом зору необхідно сприймати подальші ілюстрації.

До числа плоских дефектів, як правило, відносять ДП і двійники.

ДП виникають у процесі конденсації тонких плівок, при їх термооброблянні чи опроміненні пучками заряджених частинок. Рис. 6.4 ілюструє схему утворення ДП віднімання (позиція б) чи впровадження (позиція в) та контраст на ДП термічного і радіаційного походження

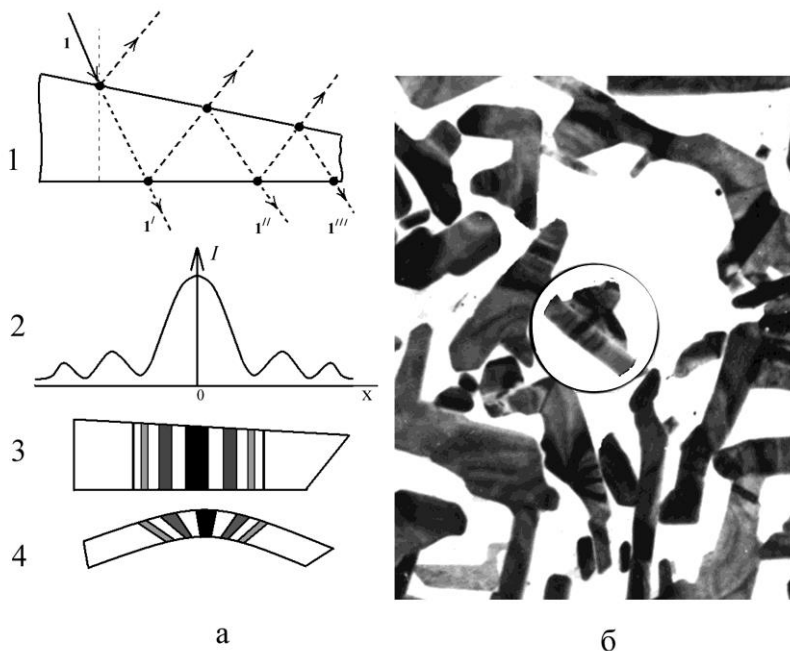


Рисунок 6.3 – Формування контурів екстинції у монокристалічних плівках: а – схематичне зображення сформоване променями I' - I''' інтерференційної картини при багатократному відбиванні електронних хвиль від поверхонь монокристалу (1), якісна залежність інтенсивності максимумів від відстані від нульового максимуму (2) і схематичне зображення контурів екстинції у монокристалі неоднорідного за товщиною (3) та однорідного за товщиною, але зігнутого (4); б – мікроснімок монокристалічної плівки Ві з контурами екстинції в окремих монокристалах

(позиції г, д відповідно). Слід звернути увагу, що ДП мають різну ширину – від однієї відсутньої або зайвої площини до декількох десятків таких площин. Наприклад, ширина ДП на рис. 6.4д становить 8 нм, що відповідає приблизно 80 кристалографічним площинам при відстані між ними в 0,1 нм (відстань між ДП у даному випадку

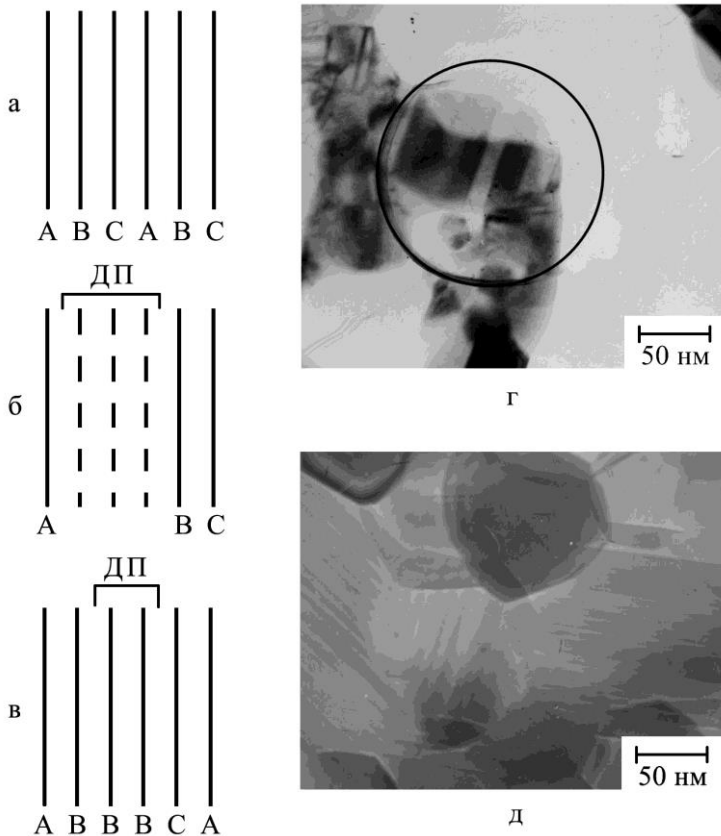


Рисунок 6.4 – Утворення і спостереження ДП у плівкових матеріалах: а – бездефектне чергування кристалографічних площин; б – утворення ДП віднімання в результаті “зникнення” площин ВСА в кристалі; в – утворення ДП впровадження в результаті “появи”двох зайвих площин ВВ; г – ДП термічного походження в плівці Ni; д – ДП радіаційного походження (після опромінення електронами) у плівці ГЦП-Sc

також приблизно 8 нм). Але це наближені величини, оскільки ми спостерігаємо не реальне зображення ДП, а той "інтерференційний образ", який виникає внаслідок складних процесів взаємодії електронних хвиль у результаті їх пружного і непружного розсіювання на ДП.

Двійники в кристалах виникають у процесі конденсації або термообробки. Граничний випадок ДП у вигляді однієї площини являє собою двійник. Але відомий і окремий випадок утворення двійника у вигляді великокутової межі зерен (рис. 6.5а). Атоми, які розміщені в площині двійникової межі, когерентні з обома зернами, причому відстань від них до перших близьких сусідів залишається незмінною вздовж усієї межі. Точно так, як одиночні ДП можна трактувати як двійники, так і

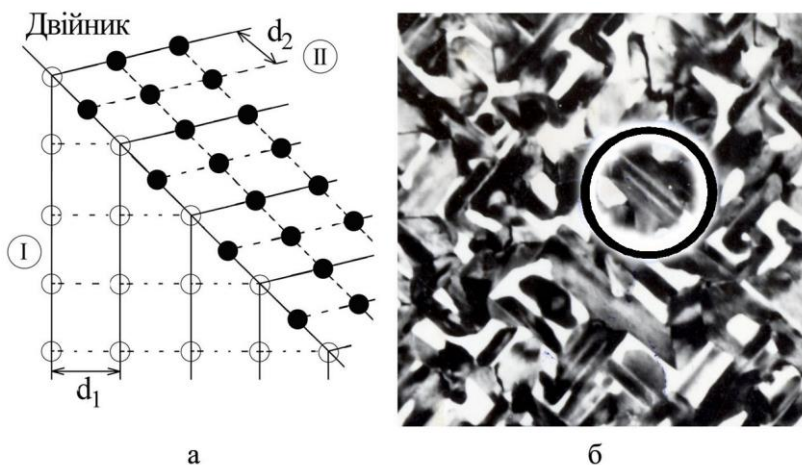


Рисунок 6.5 – Схематична будова великокутової двійникової межі зерен (а) і мікроскопічне зображення двійників у монокристалічних плівках Ві (б): I, II – номери зерен; d_1 , d_2 – міжплощинні відстані ($d_1 \cong 2d_2$); ○, ● – атоми I і II зерен відповідно

двійникову межу можна розглядати як ДП. Вказана подібність проявляється і на зображенні двійників. Як і у випадку ДП (рис. 6.4г, д), це чергування декількох світлих і темних смуг (рис. 6.5б). До великої міри це ускладнює трактування мікрознімків, але у випадку монокристалічних зразків двійники дають додаткові відбиття (екстрарефлекси), які розміщені біля основних рефлексів на відстані $1/3$ між ними.

Крайові та гвинтові дислокації є центрами механічних напружень у кристалі, але поле напружень не завжди дає контраст (повинні виконуватися умови: $\vec{g}\vec{b}=0$, де \vec{g} - вектор оберненої решітки, \vec{b} - вектор Бюргера або \vec{b} повинен бути не паралельним до відбиваючих площин). Слабкий контраст від дислокацій буде виникати завжди, незалежно від того, дає чи не дає контраст поле напружень. Якщо довжина дислокацій сумірна із товщиною кристала ($l \cong d$), то вони мають особливість закріплюватися своїми кінцями на зовнішніх поверхнях кристалу, і на мікрознімках ми їх спостерігаємо у вигляді темних точок або групи точок (дислокаційні стінки чи ліс дислокацій), що проілюстровано на рис. 6.6а, б.

У тому випадку, коли $l > d$, дислокації фіксуються як упорядковані чи неупорядковані відрізки темних ліній (рис. 6.6в). У режимі високої розрізнявальної здатності мікроскопа інколи вдається візуалізувати окремі дислокації (на рис. 6.6г – крайова дислокація). Центри напружень можуть також з'являтися при виникненні чи впровадженні частинок іншої фази в об'ємі зерна. Мікроскопічна картина в цьому випадку має невиразний характер, без особливих ознак. На рис. 6.7 проілюстровано випадок, коли зерна ГЦП-Со (білий колір) створюють механічні напруження в сусідніх зернах ГЦК-Со. Однак при

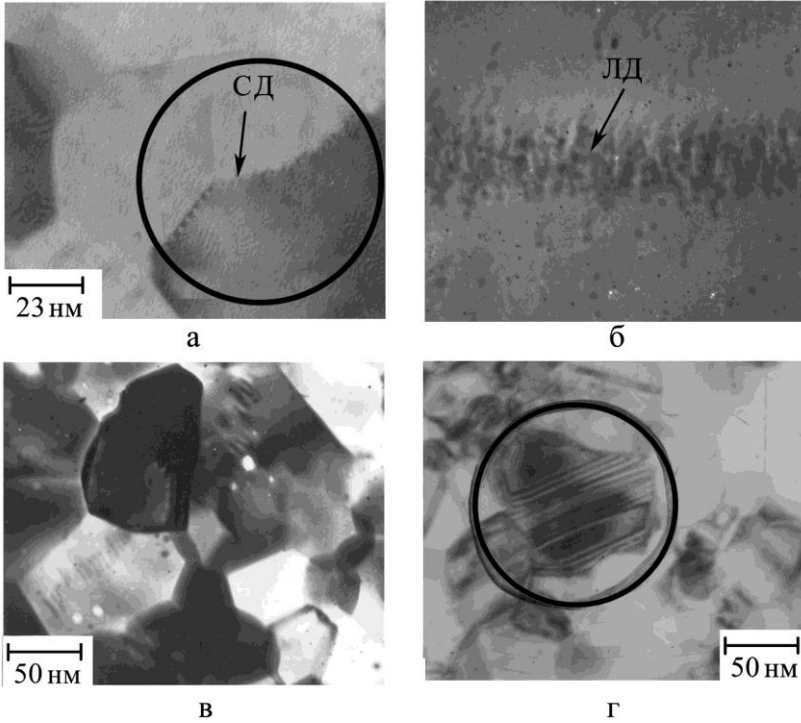


Рисунок 6.6 - Дифракційний контраст на крайових і гвинтових дислокаціях: а – дислокаційна стінка; б – ліс дислокацій; в – зображення дислокацій при $l > d$; г – візуалізація крайової дислокації

ізотропному стисненні чи розширенні середини зерна виникають кругові контури екстинції.

Муарові візерунки (рис. 6.8) з'являються, якщо два кристали накладені один на інший (наприклад, епітаксіальна плівка на підкладці), в результаті чого виникає подвійна дифракція від першого і другого кристалів. Муарові візерунки бувають двох типів – паралельні і поворотні (рис. 6.8 ілюструє механізм їх

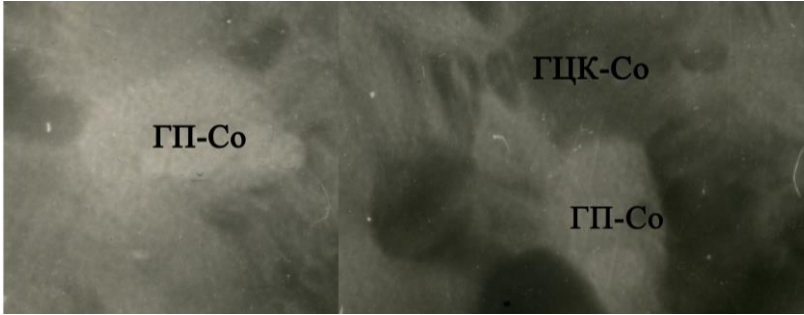


Рисунок 6.7 – Контраст від механічних напружень у зернах ГЦК-Со, обумовлених утворенням зерен ГЦП-Со з більшою густиною

геометричних міркувань:

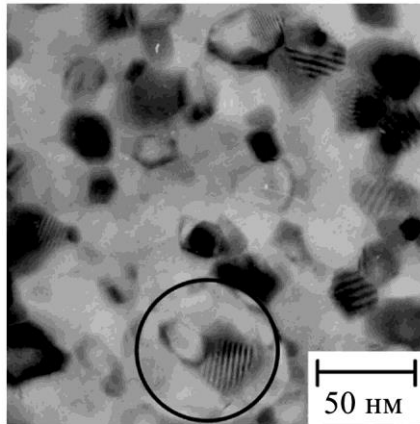
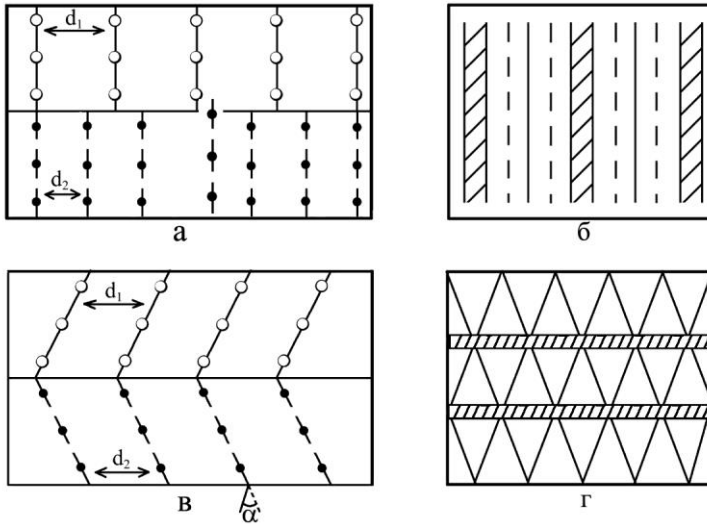
$$D = \frac{d_1 d_2}{d_1 - d_2} \quad \text{при паралельному візерунку}$$

та

$$D = \frac{d}{\alpha} \quad (d_1 = d_2) \text{ і}$$

$$D = \frac{d_1 d_2}{d_1^2 + d_2^2 + 2d_1 d_2 \cos \alpha} \quad \text{при поворотному візерунку.}$$

Слід звернути увагу, що екстенційні контури, контраст на ДП і двійники мають зовні дуже подібний вигляд – у всіх цих випадках спостерігається смугаста картина. Характерною ознакою контурів екстинції, як уже відмічалось, є швидке затухання інтенсивності смуг, на відміну від муарових візерунків, у яких спостерігається строго періодична структура з білих і темних смуг із постійною інтенсивністю вздовж усієї смуги. Крім того, муарові візерунки можуть мати місце у двошарових системах на відміну від ДП і двійників.



Д

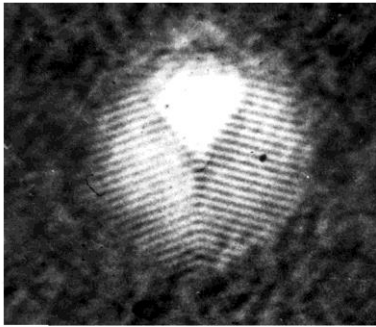
Рисунок 6.8 – Формування муарових візерунків на мікроснімках: а, в – схема кристалічної будови двошарової системи і відповідна картина муарового візерунка при паралельній (а, б) і поворотній орієнтації (в, г); д – муарові візерунки у системі $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{ScH}_2$, в якій параметри решітки різняться удвічі ($a_{\text{Sc}_2\text{O}_3} \cong 2a_{\text{ScH}_2}$); \circ , \bullet – атоми верхнього і нижнього шарів

Дифракційний контраст на структурних особливостях (сліди термічного травлення, спіралі росту і т.п.) – менш розповсюджений різновид (на рис. 6.6а можна спостерігати сліди травлення пучком електронів кристалів Sc_2O_3 , які мають темний контраст).

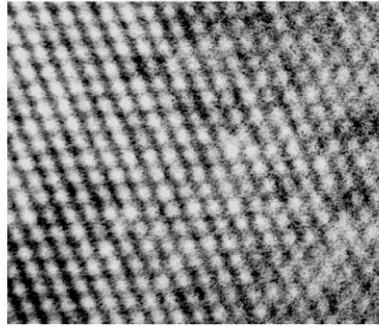
2.3 Амплітудний і фазовий контрасти

Згідно з поширеною точкою зору *амплітудний і фазовий* контрасти є основними на мікроскопічних зображеннях. Перший із них поєднує в собі як тіньовий (проявляє себе на локальних ділянках), так і дифракційний контраст (проявляється при формуванні зображення дефектів, областей з напруженнями тощо), і проявляє себе у тому випадку, коли лінійні розміри об'єкта набагато перевищують міжатомні, а товщини зразка – відносно великі. Таким чином, за цих умов основна площа знімка формується завдяки амплітудному контрасту, оскільки супутні йому тіньовий і дифракційний контрасти проявляються лише локально.

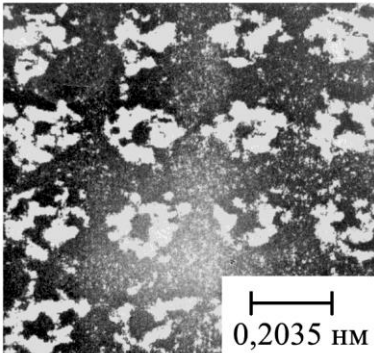
При амплітудному контрасті зображення формується пучком електронів, які пройшли через зразок, і частиною пучка розсіяних (дифрагованих) електронів. Це означає, що амплітуда (а швидше за все, і фаза) первинного пучка не зберігається. У випадку фазового контрасту, який проявляє себе при високій розрізнявальній здатності, у діапазоні великих збільшень ($M \sim 10^6$) і при товщинах $d \leq 5$ нм, розсіяний і той, що пройшов зразок, пучки зводяться у площині зображення, і вони зберігають свої як фазу, так і амплітуду. Фазовий контраст дозволяє отримати зображення кристалографічних площин (рис. 6.9а) і навіть “зображення” окремих атомів (рис. 6.9б,в). Узнявши слово ”зображення” в лапки, ми тим самим підкреслили: як і на рис 6.9б,в, ми спостерігаємо не зображення атома, а його



а



б



в

Рисунок 6.9 – Формування зображення кристалографічних площин і атомів за допомогою фазового контрасту: а – частинки Ag діаметром 3 нм (збільшення $M = 7 \cdot 10^5$); б – монокристалічна плівка Si ($M = 10^6$, прилад ПЕМ-125); в – моношар атомів Si на підкладці із плівки вуглецю ($M = 100 \cdot 10^6$)

місцерозташування, яке проявилось в результаті складного процесу взаємодії хвилі та квантового об'єкта-атома. Зауважимо також, що мікроскопічні зображення на рис. 6.9 можна трактувати як найбільше досягнення ПЕМ на даний момент.

3 Основи растрової електронної мікроскопії

3.1 Будова і принцип роботи, основні характеристики деяких РЕМ

Скануючий растровий мікроскоп складається із стенда, на якому змонтовані колона, система управління і

реєстрування інформації; вакуумної системи та блока живлення. Оскільки принцип роботи РЕМ і реєстрування інформації детально викладений в частині 1, то у цьому підрозділі буде акцентована увага лише на деяких деталях. Для отримання в РЕМ інформації пучок електронів, сформований освітлювальною системою (до великої міри аналогічної до ПЕМ), фокусується в певному місці зразка. Як відмічалось у розділі 2, він характеризується трьома основними параметрами: сила струму ($i = 10^{-12} - 10^{-16}$ А), діаметр ($d = 5$ нм – 1 мкм) і кут його розходження ($\alpha = 10^{-4} - 10^{-2}$ ст.рад.), які тісно пов'язані між собою і входять в основні співвідношення растрової мікроскопії.

В області взаємодії пучка електронів з речовиною відбувається пружна і непружна взаємодія, яка спричиняє генерацію різних випромінювань (або сигналів для детекторів): пружні, вторинні, поглинуті й ті, що пройшли зразок, електрони; характеристичне і гальмівне (безперервне) рентгенівське випромінювання та катодолномінісцентне випромінювання (рис. 4.1). Фіксуючи величину (інтенсивність) цих сигналів, можна визначити певні характеристики об'єкта дослідження: локальну топографію, хімічний склад, енергетичні властивості напівпровідникового зразка і т.д. Для дослідження зразка по всій поверхні здійснюється сканування пучка вздовж осей X і Y за допомогою електромагнітних котушок.

За аналогією з характеристикою ПЕМ (таблиця 6.2) наведемо основні параметри деяких РЕМ (таблиця 6.3).

Цю інформацію доповнимо такою: тиск залишкових газів у вітчизняних РЕМ – $10^{-3} - 10^{-4}$ Па, а у зарубіжних $10^{-4} - 10^{-5}$ Па. Але для більш детального знайомства із різними типами РЕМ (а також - ПЕМ) можна скористатися відповідними альбомами з великим обсягом інформації.

Таблиця 6.3 – Основні характеристики деяких РЕМ

Прилад	U , кВ	δ , нм	M , тис.	Реєстрація випромінювання, інформація
1 РЕМ-100У	до 40	7-10	до 200	ВЕ, РВ
2 РЕММА-200А	--/	7,0	до 400	--/
3 РЕМ-101М РЕМ-102Е	--/	до 5,0	--/	ВЕ, топографія у відбитих електронах; потенціальний контраст; наведений струм; поглинуті електрони та ін.
4. JSM-840 (Японія)	--/	4-10	до 300	--/

3.2 Типи контрастів у РЕМ

Стосовно РЕМ означення контрасту (C) можна сформулювати таким чином (див також (2.7)):

$$C = \frac{S_2 - S_1}{S_2},$$

де S – інтенсивність сигналу, а $0 \leq C \leq 1$.

Формування зображення в РЕМ здійснюється за допомогою двох типів контрастів – *залежного від атомного номера контрасту* (інші назви: контраст хімічного складу, Z -контраст, де Z – порядковий номер елемента) та *топографічного контрасту*, які мають по два механізми або режими реалізації (у першому випадку також можна говорити про різновиди цих контрастів).

Перший механізм формування Z -контрасту реалізується за допомогою пружно відбитих електронів. Суть механізму пояснено на рис. 6.10. Спочатку

розглянемо електронні потоки, які випромінюються за двох (1 і 2) положень електронного пучка, однокомпонентним зразком (рис. 6.10а).

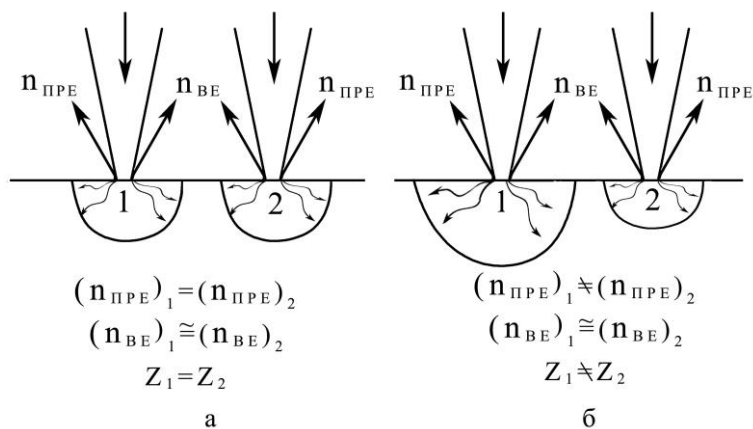


Рисунок 6.10 – Механізм формування Z -контрасту пружно розсіяними електронами: а – однокомпонентний зразок; б – зразок із різним хімічним складом у точках 1 і 2

Оскільки, у цьому випадку концентрації відбитих ($n_{\text{ПРЕ}}$) і вторинних ($n_{\text{ВЕ}}$) електронів однакові, тобто

$$\begin{aligned} (n_{\text{ПРЕ}})_1 &= (n_{\text{ПРЕ}})_2, \\ (n_{\text{ВЕ}})_1 &= (n_{\text{ВЕ}})_2, \end{aligned}$$

то контраст між точками 1 і 2 не спостерігається, і це означає, що хімічний склад зразка в цих точках однаковий, тобто

$$Z_1 = Z_2.$$

Розглянемо неодноразомпонентний зразок, коли в точках 1 і 2 різний хімічний склад (уявити модельно такий

зразок можна, допустивши, що в одній його половині Z_1 елемент, а в другій – Z_2 елемент). Фізична суть Z -контрасту полягає в тому, що число відбитих електронів монотонно збільшується при збільшенні Z , а число вторинних електронів не сильно залежить від Z (у тому випадку, коли має місце така залежність, можна говорити про різновид Z -контрасту). Тоді ми можемо записати

$$\begin{aligned}(n_{ПРЕ})_1 &\neq (n_{ПРЕ})_2, \\ (n_{ВЕ})_1 &\cong (n_{ВЕ})_2, \\ Z_1 &\neq Z_2.\end{aligned}$$

Як відмічалось, кількість відбитих електронів збільшується при збільшенні Z , то на мікрознімках області із великими номерами Z будуть більш світлі порівняно із областями з малими значеннями Z .

Виходячи із означення контрасту, можна записати

$$C = \frac{S_2 - S_1}{S_2} = \frac{(n_{ПРЕ})_2 - (n_{ПРЕ})_1}{(n_{ПРЕ})_2} \sim (n_{ПРЕ})_2 - (n_{ПРЕ})_1,$$

тобто експериментально цей тип контрасту реалізується шляхом віднімання сигналів, які надходять із двох точок.

Другий механізм (режим) формування Z -контрасту, пов'язаний із вторинними електронами, називається "режим вторинних електронів". Він реалізується у тому випадку, коли $n_{ВЕ}$ помітно залежить від Z (це можна трактувати як виняток). Характерною особливістю є те, що при цьому режимі у формуванні контрасту беруть участь і розсіяні електрони (хоча назва " Z -контраст від ВЕ" не відображає цієї обставини). Якщо порівняти зображення в РЕМ, отримане при використанні ВЕ і ПРЕ, то воно буде набагато якісніше порівняно із зображенням, отриманим

лише за допомогою ПРЕ.

На мікрознімках, які будуть подані нижче, цей ефект ілюструється.

Розглянемо фізичну природу топографічного контрасту. Як і у випадку Z -контрасту, він також може бути реалізований у режимах або лише розсіяних електронів, або розсіяних і вторинних. Якщо при формуванні Z -контрасту використовується залежність $n_{\text{ПРЕ}}$ $n_{\text{ВЕ}}$ від Z , то у випадку топографічного контрасту використовується інша залежність – $n_{\text{ПРЕ}}$ і $n_{\text{ВЕ}}$ від кута падіння первинного пучка. Топографічний контраст найбільш часто зустрічається в РЕМ загального призначення. У формування зображення за допомогою цього виду контрасту дають внесок такі ефекти:

- загальний коефіцієнт відбиття монотонно зростає залежно від кута нахилу пучка первинних електронів; цей ефект обумовлює компоненту топографічного контрасту, спричинену кількістю електронів;
- кутовий розподіл електронів залежить від нахилу зразка; цей ефект обумовлює траєкторну компоненту топографічного контрасту в режимі відбитих електронів;
- повний коефіцієнт емісії ВЕ змінюється залежно від кута нахилу поверхні таким чином, що на нахилених ділянках поверхні зразка утворюється більше ВЕ, ніж на перпендикулярних до пучка первинних електронів; цей ефект обумовлює компоненту, залежну від кількості електронів.

Топографічний контраст у режимі відбитих електронів має різний характер (складається в основному із світлих та темних ділянок і в дуже малій кількості проміжного (сірого) кольору ділянок).

Добавка ВЕ призводить до появи деякого сигналу, що згладжує різкий контраст у попередньому режимі формування контрасту. Крім того, добавка ВЕ дає більшу

інформацію з точки зору топографії (дозволяє вяснити, чи є та чи інша неоднорідність випуклістю або западиною).

3.3 Режими роботи РЕМ

Відповідно до типів та характеру випромінень у РЕМ реалізується декілька режимів роботи. Зокрема, в межах двох контрастів такими режимами є: хімічний склад (зображення формується лише ПВЕ); вторинні електрони (зображення формується в основному ВЕ) та топографія.

На рис. 6.11 представлена серія мікроснімків ілюструє зазначені режими роботи. Звертає на себе вагу той факт, що в режимі ВЕ досягається ефект підвищеної інтенсивності зображення порівняно із режимом ПРЕ.

Мікроснімки отримані від зразків у вигляді тонких плівок різних металів (товщина до 1 мкм), сконденсованих в умовах відкритого космосу (космонавт С. Савицька), що і обумовлює їх значне забруднення (позиції хімічного складу і ВЕ) і велику дефектність у зв'язку з опроміненням космічними частинками. На мікроснімках видно, що різні дефекти залягають в основному в об'ємі плівки, оскільки в режимі топографії не виявляються.

Крім режимів роботи мікроскопічного характеру, за допомогою РЕМ реалізуються інші режими роботи – катодолюмінісценція в області УФ та ІЧ випромінювання, рентгенівського випромінювання та ін.

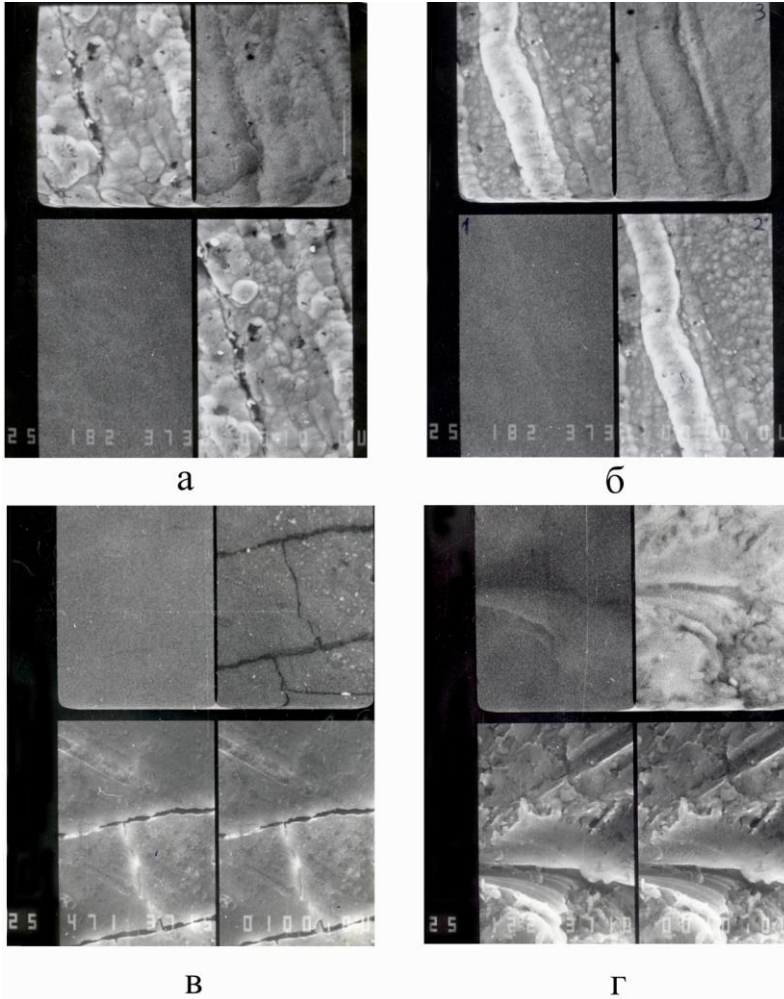


Рисунок 6.11 – Приклади мікрознімків, отриманих методом РЕМ в режимі топографії (лівий нижній кут – а, б і лівий верхній кут – в, г); хімічного складу (правий верхній кут – а - г) та вторинних електронів (лівий верхній і правий нижні кути – а, б; лівий і правий нижні кути – в, г). Позначки на знімках зліва направо: прискорююча напруга в кВ; поточний кадр; загальна кількість кадрів; масштабна мітка

4 Використання методів ПЕМ і РЕМ для дослідження кристалічної мікроструктури тонких плівок та покриттів

Коли мова йде про кристалічну мікроструктуру, то мають на увазі два аспекти цього питання. З одного боку, мікроструктура може визначатися кристалографічними характеристиками і параметрами кристалічної ґратки (тип і параметри кристалічної ґратки, міжплощинні відстані, мікронапруження). З іншого боку, під мікроструктурою також розуміють форму, морфологію поверхні, розміри та орієнтацію зерен, їх дефектну структуру. Зрозуміло, що мікроструктуру першого типу можна визначити дифракційними методами і ПЕМ у режимі прямого розрізнення кристалографічних площин. Методи ПЕМ і РЕМ дозволяють вивчити мікроструктуру другого типу.

Якщо узагальнити досягнення ПЕМ, РЕМ і додатково ТЕМ, то можна зробити висновки стосовно інформації, яка отримується цими методами:

- розміри, концентрацію і габітус (огранка) кристалічних зерен; процеси їх рекристалізації;
- тип текстури і ступінь монокристалічності плівкового зразка;
- межі зерен, їх характер (мало- чи великокутові), блоки мозаїки (ОКР);
- лінійні дефекти, дислокації, центри макронапружень;
- морфологія зразка, його еволюція в процесі хімічної, температурної і механічної обробок;
- структурні характеристики аморфних і наноматеріалів.

Метод РЕМ набуває все більшого застосування, оскільки включає в себе методи мікроаналізу і з точки зору розрізняювальної здатності наближається до методу ПЕМ при дослідженні реплік. Таким чином, за допомогою цього методу отримується така інформація:

- морфологія поверхні плівок, покриттів або масивних зразків;
- пряме спостереження морфологічних змін поверхні при різних видах обробки;
- хімічний і елементний склад зразків, дифузійні процеси в них.

Можна зробити висновок, що методи ПЕМ і РЕМ забезпечують отримання всього комплексу даних стосовно різних аспектів кристалічної будови.

5 Теоретичні та експериментальні основи електроннографії

5.1 Будова, загальна характеристика і принцип роботи електроннографа

Раніше відмічалось, що ПЕМ може працювати в режимі дифракції або мікродифракції, але конструктивні особливості (наявність магнітних наконечників у проміжних і проекційній лінзах) не дають можливості забезпечити високу точність визначення міжплощинних відстаней і параметрів ґратки. Причина цього у відносно малих діаметрах дифракційних кілець і в їх витягнутості (еліптичності) в одному із напрямів. У електроннографі (ЕГ) ці недоліки автоматично відпадають, оскільки цей прилад являє собою ПЕМ, де відсутні проміжні і проекційна лінзи (в деяких випадках може бути відсутньою і об'єктивна лінза). Це дає можливість розширити поле зору (тобто збільшити діаметр та кількість кілець) і позбавитися їх еліптичності.

Таким чином, ЕГ вертикального типу (в окремих випадках його виготовляють як прилад горизонтального типу, але суттєвих конструктивних відмінностей між ними немає) має ті самі вузли, що і ПЕМ: стенд з колоною із

системою охолодження лінз та пультом управління, вакуумної системи, системи реєстрування інформації (фотографічний чи електронний варіант) та блока живлення. Конструкція об'єктотримача дозволяє отримувати електронोगрами як на проходження електронами зразка, так і на відбиття (довільна товщина), але в останньому випадку і так відносно мала точність визначення міжплощинних відстаней d_{hkl} ($\pm 0,0005$ нм в умовах прецизійної зйомки, що, наприклад, значно гірше величини $\pm 0,00001$ нм при рентгенівському аналізі) стає ще меншою. Але основна перевага електронोगрафії полягає в тому, що вона органічно доповнює рентгенографію (див. підрозділ б), оскільки в цих двох методах різні діапазони досліджуваних товщин і розмірів кристалітів (L), коли електронोगрама має кільцевий характер, а рентгенограма не розмита:

$$d \leq 200 \text{ нм (0,2 мкм)}, L \leq 100 \text{ нм (ЕГ)};$$

$$d > 1-2 \text{ мкм}, L \geq 1000 \text{ нм (РГ)}.$$

Стосовно товщини досліджуваних зразків дивись також пункт б.1.

Принцип роботи ЕГ полягає в наступному. Сфокусований пучок електронів, сформований освітлювальною системою, спрямовується на зразок (рис. 6.12), де відбувається їх відбиття від кристалографічних площин під різними дифракційними кутами (Θ). Ці кути пов'язані із d_{hkl} співвідношеннями (рис. 6.13а)

$$O'O'' = d_{hkl} \cos\left(\frac{\pi}{2} - \Theta\right) = d_{hkl} \sin \Theta,$$

або

$$OO'' = 2d_{hkl} \sin \Theta.$$

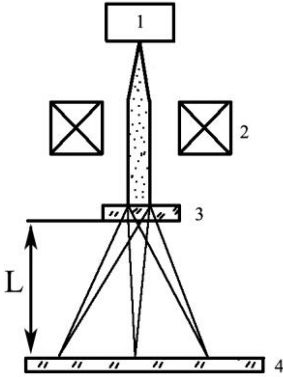


Рисунок 6.12 – Хід електронних променів у електроннографі: 1 – електронна гармата, 2 – конденсорна лінза, 3 – зразок, 4- екран, L – відстань між зразком та екраном

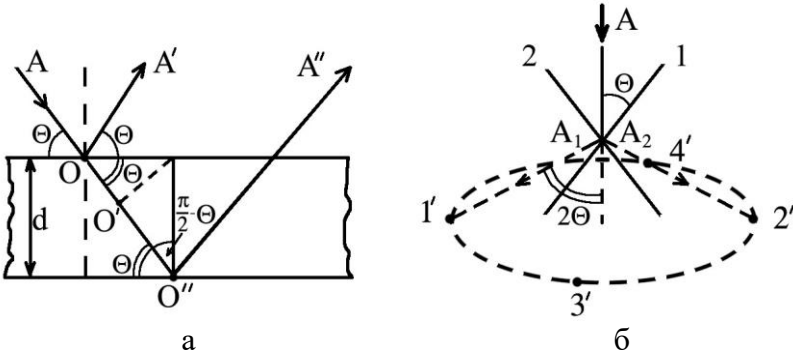


Рисунок 6.13 – Розсіювання електронних хвиль на кристалографічних площинах: а – до отримання формули Бреггів; б – схема формування симетричних точкових дифракційних відбиттів, які у своїй сукупності утворюють кільце (1, 2 – номери площин; 1', 2' - рефлекси від площин 1, 2; 3', 4' - рефлекс від площин, симетричних 1 і 2). Θ – кут ковзання, 2Θ – кут дифракції

Якщо різниця ходу променів 1' та 1'' дорівнює цілому числу довжин хвиль, то це обумовить дифракційний максимум у вигляді точки на кільці відповідно до рівняння Бреггів (2.5), яке ми подамо у такому вигляді:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda, \quad (6.1)$$

де n – порядок відбиття (в електронографії $n = 1$).

Оскільки у полікристалічному зразку велика кількість зерен, то завжди площини із d_{hkl} потрапляють у відбиваюче положення зі статистичною орієнтацією, що забезпечить рівномірний розподіл точкових рефлексів на дифракційному кільці (рис. 6.13б ілюструє приклад утворення 4-х симетричних рефлексів).

5.2 Основи електронографії

В основу електронографії покладено чотири основні формули. Перша із них - рівняння Бреггів у вигляді формули (6.1). Друге співвідношення пов'язує між собою діаметри кілець (D_{hkl}) і міжплощинні відстані (d_{hkl}) за допомогою т.зв. сталої приладу $C = 2\lambda L$. Для отримання цього співвідношення скористаємося геометрією рис 6.14, із якої випливає, що

$$\operatorname{tg} 2\Theta = \frac{R_{hkl}}{L}.$$

Оскільки кути Θ в електронографії мають малі величини (до 4°), то

$$\operatorname{tg} 2\Theta \cong 2 \sin \Theta \cong 2\Theta \cong \frac{R}{L}.$$

Поряд з цим рівняння (6.1) можна спростити до вигляду:

$$d_{hkl} 2\Theta \cong n\lambda \Rightarrow 2\Theta \cong \frac{n\lambda}{d_{hkl}}.$$

Маючи два співвідношення для 2Θ , можна записати для випадку $n = 1$

$$2R_{hkl}d_{hkl} \cong 2L\lambda = C$$

або через діаметр даного кільця:

$$D_{hkl}d_{hkl} \cong 2L\lambda = C, \quad (6.2)$$

де C - стала приладу, яка не залежить від номера дифракційного кільця.

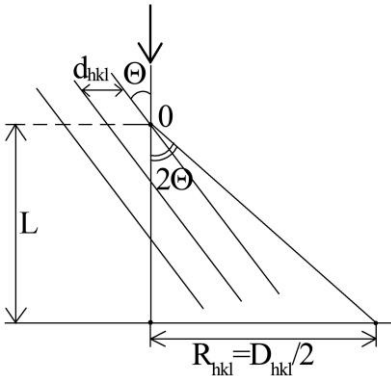


Рисунок 6.14 – До отримання співвідношення для сталої приладу

Оскільки L за своєю суттю є фокусною відстанню лінзи, яка може змінювати свою величину залежно від умов фокусування, то формула (6.2) дає неточне значення сталої C . Тому більш коректно і правильно буде розрахувати C , використовуючи т.зв. еталон. Залежно від необхідної точності знаходження d_{hkl} як еталон можна використовувати рекристалізовану плівку Al (товщина – 30 – 40 нм), що забезпечить Δd_{hkl} близько $\pm 0,002$ нм (якщо цей еталон буде нанесений на зразок, то можна досягти $\Delta d_{hkl} = \pm 0,001$ нм). Більш високоточним є еталон із плівок MgO , $NaCl$, $TlCl$. Для всіх еталонів загальною вимогою є

точна інформація про d_{hkl} і їх слабка залежність від товщини зразка і розміру кристалітів. При нанесенні цих еталонів на зразок (одночасна зйомка електронोगрами) можна досягти максимальної точності $\Delta d_{hkl} = \pm 0,0005$ нм (це т.зв. прецизійне вимірювання d_{hkl}).

Оскільки формула (6.2) має загальний характер безвідносно до зразка, то її можна переписати таким чином:

$$C = D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0, \quad (6.2')$$

де індекс "нуль" означає еталон.

Таблиця 6.4 ілюструє методику розрахунку C .

Зауважимо, що вимірювання діаметрів D_{hkl}^0 необхідно здійснювати з якомога високою точністю (наприклад, $\pm 0,1$ мм). Для цього використовуються спеціальні прилади – компаратори, мікрофотометри та ін.

Таблиця 6.4 – Визначення сталої приладу за допомогою еталона із плівки Al

№/№	D_{hkl}^0 , м	hkl	d_{hkl}^0	$D_{hkl}^0 d_{hkl}^0$, м·нм
1	...	111	0,2338	...
2	...	200	0,2025	...
3	...	220	0,1432	...
4	...	311	0,1221	...
				$\bar{C} = \dots$

Таким чином, знайшовши сталу приладу, ми пройшли перший етап фазового аналізу. Другим етапом буде розрахунок d_{hkl} невідомого зразка на основі вимірювання D_{hkl} за допомогою отриманої електронोगрами і формули

$$d_{hkl} = \frac{C}{D_{hkl}}. \quad (6.2'')$$

Третій етап найбільш складний, оскільки на ньому вирішується основне завдання фазового аналізу - встановлення типу кристалічної ґратки та індексів Міллера (hkl) для усіх ліній. Для цього необхідно скористатися формулами для т.зв. квадратичних форм (одна із цих форм буде третьою формулою електронографії). Для кожної із семи кристалографічних сингоній квадратичні форми зовні відрізняються, хоча фізична суть у них однакова – це зв'язок між величинами d_{hkl} , параметрами a_{hkl} і c_{hkl} та індексами Міллера. Для найбільш простих сингоній квадратичні формули мають такий вигляд:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2} \quad (\text{кубічна сингонія}),$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_{hko}^2} + \frac{l^2}{c_{ool}^2} \quad (\text{тетрагональна сингонія}), \quad (6.3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a_{hko}^2} + \frac{l^2}{c_{ool}^2} \quad (\text{гексагональна сингонія}),$$

де параметри ґратки в межах даної сингонії - стали величини.

Подальший аналіз буде проведений на прикладі кубічної сингонії, яка поєднує в собі три типи кристалічних ґраток (ґратки Браве): просту кубічну (ПК), об'ємноцентровану кубічну (ОЦК) та гранецентровану кубічну (ГЦК) (рис. 6.15).

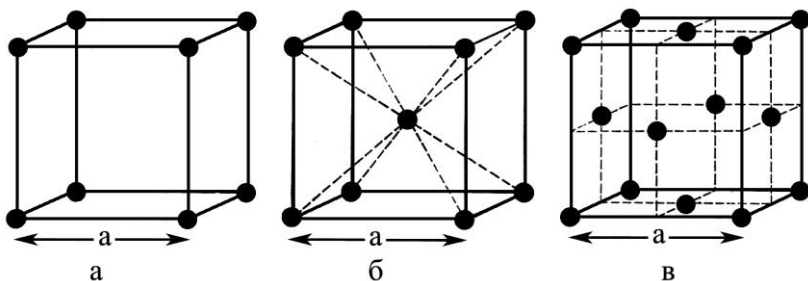


Рисунок 6.15 – Типи кристалічних ґраток кубічної сингонії: а – ПК, б – ОЦК, в – ГЦК

Скориставшись квадратичною формою, можна отримати очевидне співвідношення

$$\frac{1}{d_{h_1k_1l_1}^2} : \frac{1}{d_{h_2k_2l_2}^2} : \frac{1}{d_{h_3k_3l_3}^2} : \dots = \quad (6.4)$$

$$= (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) : \dots,$$

яке являє собою третю формулу електронографії.

Оскільки у правій частині маємо відношення суми квадратів індексів Міллера, то це для кожного типу ґраток будуть певні числа. Щоб їх розрахувати, необхідно скористатися деякими даними кристалографії. Зокрема, із теорії кристалів відомо, що ПК дає дифракційні відбиття із усіма можливими індексами, тобто: (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220) і т.д. У випадку ОЦК ґратки структурно забороненими відбиттями (тобто, вони не спостерігаються на електронограмі) є ті, в яких сума $(h+k+l)$ – число непарне, а у випадку ГЦК ґратки не спостерігаються лінії, для яких h, k і l – числа різної парності (прийнято вважати, що 0 – парне число). Ці дані дозволяють розрахувати відношення $(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)/(h_k^2 + k_k^2 + l_k^2)$ й установити тип решітки (таблиця 6.5).

Хоча інколи ряд чисел у вигляді відношення суми квадратів індексів зручніше подати у вигляді $(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)/(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$. Тоді для кожного типу кубічної ґратки він простіший, а саме:

ПК, ОЦК: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, ... (6.5)

ГЦК: 1, 1,33; 2,66; 3,67; 4; 5,33; ...

Отримавши міжплощинні відстані і взявши відношення їх квадратів у вигляді

$$\frac{d_{h_2k_2l_2}^2}{d_{h_1k_1l_1}^2}, \frac{d_{h_3k_3l_3}^2}{d_{h_2k_2l_2}^2} \dots \text{відповідно до формули (6.4),}$$

або у більш зручній формі

$$\frac{d_{h_2k_2l_2}^2}{d_{h_1k_1l_1}^2}, \frac{d_{h_3k_3l_3}^2}{d_{h_1k_1l_1}^2} \dots \text{відповідно до останнього зауваження, ми}$$

можемо установити відповідність типу ґратки ГЦК чи ОЦК або ПК. Для того, щоб розрізнити два останні типи ґраток, необхідно провести додатковий аналіз, суть якого полягає в аналізі інтенсивностей ліній та їх взаємного положення на електронограмах. Крім цього, необхідно завжди мати на увазі той факт, що в однокомпонентних металевих речовинах ПК ґратки не спостерігаються.

Стосовно інтенсивностей, то експериментальні й розрахункові дані говорять про те, що найбільш інтенсивною лінією може бути довільна лінія (рис. 6.16 ілюструє розподіл інтенсивностей ліній на електронограмах від ПК, ОЦК і ГЦК ґраток). Зауважимо, що при розрахунках електронограм треба мати на увазі, що три типи кристалічних ґраток (ПК, ОЦК і ГЦК) об'єднують 24 структурні види кубічних решіток, наприклад: ОЦК типу $\alpha\text{-Fe}$, CsCl , Mn_2O_3 ; ГЦК типу Al ,
Таблиця 6.5 – Відношення суми квадратів індексів Міллера

для ПК, ОЦК і ГЦК ґраток

№	ПК			ОЦК			ГЦК		
	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_k^2 + k_k^2 + l_k^2}$	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_k^2 + k_k^2 + l_k^2}$	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_k^2 + k_k^2 + l_k^2}$
1	100	1	0,50	110	2	0,50	111	3	0,75
2	110	2	0,68	200	4	0,68	200	4	0,50
3	111	3	0,75	211	6	0,75	220	8	0,72
4	200	4	0,80	220	8	0,80	311	11	0,91
5	210	5	0,83	310	10	0,83	222	12	0,75
6	211	6	0,75	222	12	0,85	400	16	0,78
7	220	8	0,89	321	14	0,87	331	19	0,80
8	300 або 221	9	–	400	16	–	420	20	–

NaCl, *CaF₂*, *Cu₂O* і т.д.; ПК типу *W₃O*, *Cr₂O₃*, шпінелі (γ -*Fe₂O₃*) і т.д. Для кожного структурного виду має місце свій розподіл інтенсивностей. Так, у ГЦК ґратках типу *Al* найбільша інтенсивна лінія (111); типу *NaCl* – (110) і т.д.

Стосовно взаємного розміщення ліній на електронограмах, то воно має притаманний кожному типу ґраток характер (рис. 6.17 ілюструє це на прикладі ПК, ОЦК і ГЦК ґраток). Зокрема, у випадку ПК ґратки лінії монотонно зближуються (за геометричною прогресією) при збільшенні кута відбиття; для ОЦК ґратки характерним є розрив між лініями (110) і (200) з подальшим зближенням інших ліній; розподіл ліній ГЦК структури також має свою особливість – спочатку дві лінії, знову дві з лінією (222) поряд, потім далі попарно із постійним зменшенням відстані між парними лініями. Зазначені особливості розподілу ліній та їх інтенсивностей необхідно враховувати для коректного розшифрування

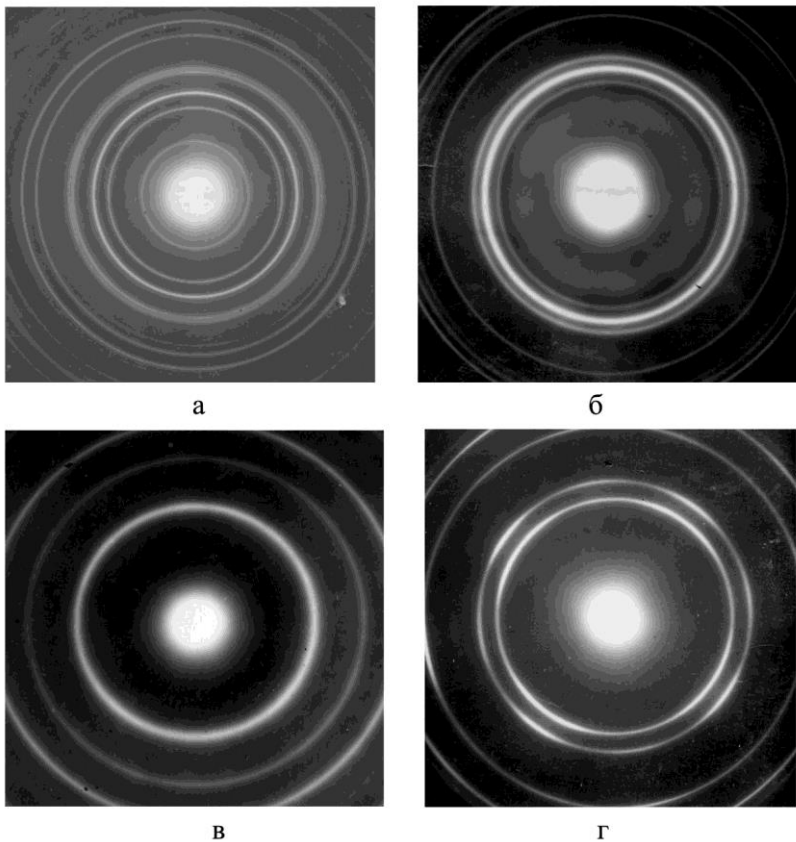


Рисунок 6.16 – Електронограми від різних ґраток кубічної сингонії: а, б – ПК (Cr_2O_3 і CrO_3); в – ОЦК (Cr); г – ГЦК (Ni)

електронограми.

У випадку тетрагональної і гексагональної сингоній, які також мають багато структурних типів, відносно просто розшифрувати електронограму за допомогою ліній, в яких нульові або третій, або два перші індекси Міллера (див. формулу (6.3)). Оскільки кінцевою метою фазового аналізу є не тільки установлення типу кристалічної ґратки,

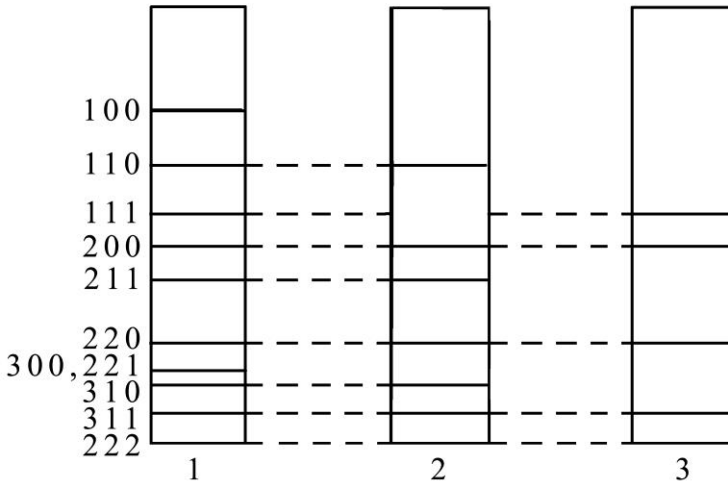


Рисунок 6.17 – Схема електронограм від ПК (а), ОЦК (б) і ГЦК (в) ґраток

а й розрахунок їх параметрів, то четвертою формулою слід вважати варіанти (6.3), а саме:

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} - \text{кубічна сингонія};$$

$$a_{hk0} = d_{hk0} \sqrt{h^2 + k^2} \quad i \quad c_{00l} = l \cdot d_{00l} - \text{тетрагональна сингонія}; \quad (6.6)$$

$$a_{hk0} = 2d_{hk0} \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad i \quad c_{00l} = l \cdot d_{00l} - \text{гексагональна сингонія}$$

Однак для фазового аналізу інших шести сингоній в самому загальному випадку необхідно користуватися т.зв. номограмами Бьордстема, усі можливі варіанти яких наведені у літературних джерелах до шостого розділу.

5.3 Уявлення про дифракцію повільних

електронів

Хоча дифракція повільних електронів (ДПЕ) була відкрита Девісоном і Джермером ще в 1920-х рр., проте експериментальне застосування знайшла лише в 1960-х рр. Цей метод є інструментом для безпосереднього вивчення структури поверхні, початкової стадії епітаксiального росту, адсорбції поверхнею плівки хімічно активних газів. При ДПЕ дифракція електронів відбувається в 2–3 атомних шарах, а дифракційна картина може бути сформована як пружно, так і непружно розсіяними електронами (рис. 6.18). Оскільки у методі ДПМ використовуються прискорюючі напруги $U \leq 200$ В, то розсіювання електронів дуже чутливе до адсорбованих газів. У зв'язку з цим робочий вакуум повинен бути $\sim 10^{-7} - 10^{-8}$ Па.

Найбільш фундаментальне відкриття, яке здійснено методом ДПМ (сумісно з іонним проектором), - це реконструкція поверхні кристала в результаті поверхневої дифузії атомів.

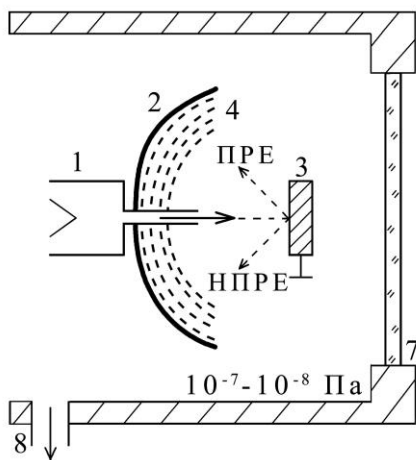


Рисунок 6.18 – Схема електроннографа повільних електронів: 1 – електронна гармата; 2 – флуоресцентний екран; 3 – зразок; 4 – сітки для уповільнення електронів, які не формують картину ДПЕ; 5 – електронний пучок; 6 – корпус приладу; 7 – вікно; 8 – відкачування залишкової атмосфери

6 Основи рентгеноструктурного аналізу

6.1 Конструкція і принцип роботи рентгенівського дифрактометра

Раніше відмічалось, що електронографія і рентгенографія доповнюють одна одну, оскільки розраховані на різні діапазони товщин. При цьому, незважаючи на те, що останнім часом знайшов широке застосування метод Брегга-Бретано, який дозволяє досліджувати зразки малої товщини (такі, як і при використанні методу електронографії), традиційний метод рентгенографічного аналізу, розрахований на товсті зразки ($d \sim 1$ мкм), не втратив свого значення.

До комплексу типового рентгенівського апарата (дифрактометра) входять стенд, на якому змонтовані рентгенівська трубка ((РТ) – основний прилад дифрактометра), пульт управління, гоніометр, системи відкачування вакуумної камери й охолодження РТ; блоки живлення; шафа індикації робочих параметрів апарата; система реєстрації дифракційних картин (рентгенограм) та ін.

РТ – високовольтний електронно-вакуумний прилад, який складається із катода, анода (*Cu*) із запресованим у нього антикатодом (*Pt, W, Mo, Ni, Cu, Cr*) і системою охолодження водою та елементів фокусування електронного пучка (рис. 6.19).

Рентгенівське випромінювання (гальмівне і характеристичне) виникає при потраплянні сфокусованого пучка електронів на антикатод при різниці потенціалів між катодом та анодом $U \geq 30$ кВ. При русі первинних електронів у електричному полі атомів виникає гальмівне рентгенівське випромінювання, а в результаті переходу електронів між атомними оболонками збуджується характеристичне випромінювання матеріалу антикатада,

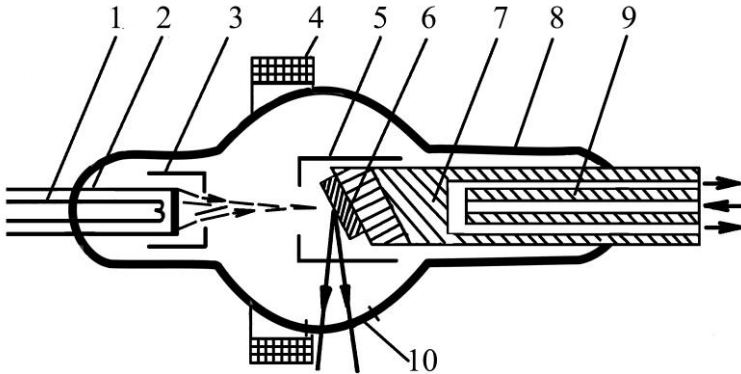


Рисунок 6.19 – Конструкція рентгенівської трубки: 1 – нитка розжарювання (до 2800 K); 2 – катод; 3, 5 – фокусуючі електроди; 4 – фокусуючі котушки; 6 – антикатод; 7 – корпус анода; 8 – скляна колба (вакуум $10^{-4} - 10^{-5}$ Па); 9 – система охолодження анода; 10 – вікно для пропускання рентгенівських променів (скло C47-1, Be)

завдяки якому і формується дифракційна картина після його відбиття від кристалографічних площин зразка (він знаходиться за межами РТ на атмосфері або у спеціальній вакуумній камері для термообробки зразків). У цьому й полягає призначення антикатада, який виготовляється із хімічно чистішого матеріалу порівняно із матеріалом корпусу анода.

Гоніометр входить до системи реєстрації дифракційної картини. На його поворотному пристрої змонтований приймач відбитих від кристалографічних площин рентгенівських фотонів, який фіксує т. зв. дифракційні кути 2θ (рис. 6.13б дозволяє зрозуміти, чому кут дифракції удвічі більший від кута ковзання).

6.2 Основи рентгенографії

Діапазон довжин хвиль рентгенівських променів $\Delta\lambda=10^{-8} - 10^{-14}$ м ($10 - 10^{-5}$ нм) дозволяє отримувати дифракційні картини від кристалічних зразків. До цього діапазон своїми довжинами хвиль потрапляє як гальмівне (суцільний спектр), так і характеристичне (лінійчастий спектр). У зв'язку з цією особливістю рентгенівських променів історично було започатковано два методи досліджень, які не втратили своєї актуальності. Перший із них – це метод Лауе, суть якого полягає в у спектроскопії гальмівного рентгенівського випромінювання, тобто у встановленні діапазону довжини хвиль. Для цього гальмівне випромінювання направляється на монокристал певної речовини з відомими d_{hkl} . Велика кількість кристалографічних площин завжди відповідає умові рівняння Бреггів (співвідношення (6.1)), що дасть можливість визначити експериментально кути дифракції і величину λ .

Другий із них метод Дебая-Шерера, який покладено в основу рентгено-фазового аналізу полікристалів, багато в чому подібний до розглянутого вище електроннографічного методу. Оскільки полікристалічний зразок містить велику кількість кристалітів, то завжди частина із них буде зорієнтована таким чином, що сформується система дифракційних максимумів з різними кутами дифракції. Приклади дифракційних картин (рентгенограм) представлені на рис. 6.20.

В основу РГ покладено фактично ті самі рівняння, що й у випадку ЕГ, але суттєва відмінність полягає у відсутності поняття стала приладу (формула (6.2)), оскільки рентгенівські кути дифракції можуть становити величину порядку 10 і 100 градусів, що забезпечує високу точність розрахунків $\sin \theta$. У такому разі, скориставшись рівнянням Бреггів, ми можемо записати

$$\frac{4 \sin^2 \Theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2},$$

а рівняння (6.4) подати у вигляді

$$\begin{aligned} \sin^2 \Theta_1 : \sin^2 \Theta_2 : \sin^2 \Theta_3 : \dots &= (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : \\ &: (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) : \dots \end{aligned} \quad (6.7)$$

Це друге рівняння рентгенографії, яке відіграє таку саму роль, як і (6.4) в електроннографії.

Оскільки відношення суми квадратів індексів Міллера утворює ряд дробових (таблиця 6.5) або цілих чисел (співвідношення (6.5)), то це дозволяє установити тип кристалічної решітки і розрахувати за формулами (6.6) або подібними до них параметри кристалічної ґратки. Формулу (6.6) ми трактуємо як третє рівняння РГ. При розшифруванні рентгенограм від складних сингоній необхідно користуватися теоретичними номограмами Бьордстрема.

Можливості РГ не вичерпуються лише проведенням рентгенофазового аналізу. Оскільки кутова ширина дифракційної лінії $\Delta\Theta$ обернено пропорційна середньому розміру кристалітів, то це дає можливість вивчати ступінь дисперсності зразків. За величиною $\Delta\Theta$ та асиметрією дифракційних максимумів можна також розрахувати тип і концентрацію дефектів пакування, рівень мікронапружень кристалічної ґратки, характер і ступінь орієнтації текстури тощо.

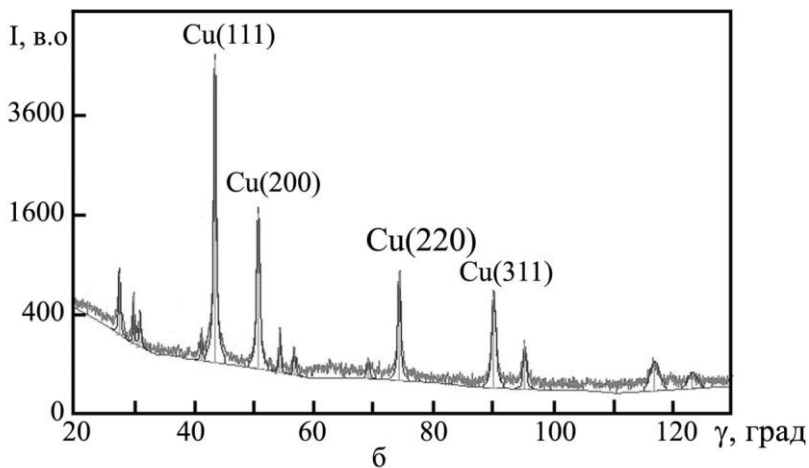
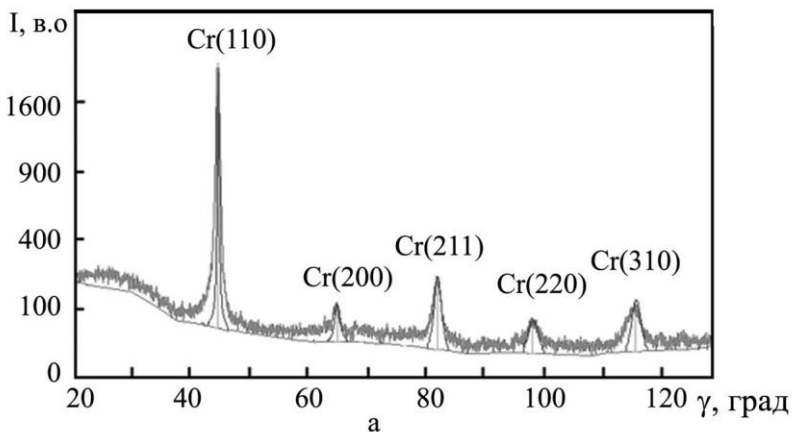


Рисунок 6.20 – Приклад рентгенограм від полікристалічних зразків ОЦК-Cr (а) і ГЦК-Cu (б)

Закінчуючи цей підрозділ, вкажемо також на такий прикладний аспект РГ, як використання її в медицині. У цьому відношенні надзвичайно великий внесок зроблений видатним вченим Австро-Угорської імперії, вихідцем із України І.П. Пулюєм (1845-1918), який отримав ступінь доктора наук у Страсбурзькому університеті й у

1880-90-х рр. працював завідувачем кафедри фізики, ректором Німецької Політехніки у Празі. У 1896 р. він опублікував декілька робіт про дослідження властивостей рентгенівських променів (на цьому етапі він до деякої міри випереджав доцента Берлінського університету К. Рентгена, з іменем якого пов'язують відкриття і пояснення природи рентгенівських променів). І. Пулюю у цей період організував виготовлення рентгенівських трубок (тоді вони називалися трубки Пулюя), які знайшли своє застосування в медицині (як свідчать документи І. Пулюю вдалося отримати найбільш якісні на той час рентгенівські знімки людських органів).

Широке застосування рентгенівські промені також знайшли у такому неруйнівному методі контролю якості металевих виробів, як дефектоскопія.

7 Задачі до розділу 6

Задача 1 Знайти параметр ґратки $NaCl$, густина якого $\rho=2,17 \cdot 10^3$ кг/м³ і молярна маса $\mu=58,45 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Відповідь: $a=5,64$ Å.

Задача 2 Обчислити молярну масу алюмінію (ГЦК решітка), параметр ґратки якого $a=4,0$ Å.

Відповідь: $\mu=27 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Задача 3 α - залізо має ОЦК ($a_\alpha=2,86$ Å), а γ - залізо ГЦК ґратку ($a_\gamma=3,56$ Å). Як зміниться густина заліза при його переході з α - в γ - фазу?

Відповідь: $\Delta V/V \approx 4\%$.

Задача 4 Розрахувати коефіцієнти упаковки (компактності)

ПК, ОЦК та ГЦК ґраток.
Відповідь: 0,52; 0,68; 0,74.

Задача 5 Знаючи постійну кубічної ґратки a , обчислити d_{100} і d_{110} для ПК, ОЦК та ГЦК кристалів.
Відповідь: a , $a/\sqrt{2}$.

Задача 6 Скільки площин типу $\{111\}$ має кубічна ґратка?
Показати їх на рисунку.
Відповідь: 8 площин.

Задача 7 Обчислити довжину хвилі рентгенівських променів, які відбиваються в другому порядку від системи, площин (100) кристала $NaCl$ під кутом ковзання $2\theta=17^\circ 22'$.
Відповідь: $\lambda \approx 0,84 \text{ \AA}$.

Задача 8 Для пучка рентгенівських променів з довжиною хвилі $\lambda=1,537 \text{ \AA}$, який падає на кристал алюмінію, спостерігається бреггівське відбиття першого порядку від площини (111) під кутом ковзання $19^\circ 20'$. Розрахувати за цими експериментальними даними число Авогадро N_A , якщо густина алюмінію $2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а молярна маса дорівнює $2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/моль}$.

Відповідь: $N_A = \frac{8n\mu \sin^3 \theta}{3\sqrt{3}\rho\lambda^3} = 6,1 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, де n – число атомів на комірку.

Задача 9 Записати міллерівські індекси h , k , l площин, відбивання від яких дає три перші лінії рентгенограм для ОЦК та ГЦК ґраток.

Задача 10 Обчислити кути дифракції 2θ для перших двох

ліній дебаєграми, знятої на зразку алюмінію ($a=4,04 \text{ \AA}$) і ванадію ($a=3,03 \text{ \AA}$), якщо довжина хвилі $\lambda=1,54 \text{ \AA}$.

Задача 11 Пучок електронів з кінетичною енергією 25кВ, проходячи через тонку полікристалічну плівку ГЦК кристала, утворює на екрані на відстані $L=200\text{мм}$ систему дифракційних кілець. Діаметр першого кільця $D=13\text{мм}$. Обчислити приблизно постійну ґратки.

Відповідь: $a\approx 4,1 \text{ \AA}$.

Задача 12 В електронограмі дебаївського типу від кристала з кубічною ґраткою відношення діаметрів перших двох дифракційних кілець дорівнює 0,855. Визначити тип ґратки кристала.

Відповідь: ГЦК.

Список літератури до розділу 6

1. Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия.- М.: Наука, 1983.- 320 с.
2. Хейденрах Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии.- М.: Мир, 1966.- 471 с.
3. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии.- М.: Мир, 1972.- 300с.
4. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1.- М.: Мир, 1984.- 303 с.
5. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок.- М.: Мир, 1989.- 342 с.
6. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация.- М.: Мир, 1971.- 256 с.
7. Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу.- Харьков: ХГУ, 1967.- 476 с.
8. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.- М.: Ф-М, 1961.- 863 с.

9. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ. Приложение.- М.: Металлургия, 1970.-107 с.
10. Ермолов И.Н., Останин Ю.Я. Методы и средства неразрушающего контроля качества.- М.: ВШ, 1988.- 340 с.
11. Проценко І.Ю., Шумакова Н.І., Овчаренко Ю.М. Фізика твердого тіла.- Суми: СумДУ, 2002.- 76 с.

Розділ 7 Спектральні методи дослідження

Вступ

Сучасні методи мікроаналізу базуються на вимірюванні характеристик частинок і випромінювань, які генеруються у зразках, опромінених електронами, іонами, фотонами та ін. Ідентифікація елементів здійснюється за енергіями частинок випромінювань, а концентрація - виходячи із інтенсивності сигналу. Залежність хімічного складу від товщини отримується у процесі розпилення зразка зарядженими іонами.

У самому загальному випадку задачі мікроаналізу можна сформулювати таким чином: контроль і встановлення хімічного чи елементного складу на поверхні металевих, напівпровідникових і діелектричних малих частинок, плівок, покриттів, масивних матеріалів; пошаровий аналіз; дослідження поверхні та об'ємної дифузії, процесів окислення, корозії і т.п.

Із великої кількості відомих методів мікроаналізу ми основну увагу зосередимо на методах якісного і кількісного рентгенівського мікроаналізу (РМА), електронної спектроскопії (ОЕС) і вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Обґрунтуванням і підставою такого вибору може послужити, з одного боку, їх висока ефективність і широке застосування, а з іншого - наявність даної приладової бази на кафедрі прикладної фізики Сумського державного університету.

1 Основи кількісного і якісного рентгенівського мікроаналізу (РМА)

1.1 Фізичні основи РМА

Незалежно від характеру мікроаналізу невідомого зразка його першою стадією є ідентифікація присутніх елементів, тобто якісний аналіз. Хоча він відносно простий метод, без нього неможливе застосування інших, більш точних методів.

Для проведення якісного або кількісного аналізу використовується неруйнівна техніка рентгенівського випромінювання на основі рентгеноспектральних мікроаналізаторів або растрових мікроскопів. Дані таблиці 7.1 характеризують можливості вітчизняних приладів (ВАТ“Selmi”, м. Суми) з точки зору проведення РМА.

Таблиця 7.1 – Основні характеристики вітчизняних мікроаналізаторів

№/ №	Прилад	U, кВ	δ , нм	Максимальна маса атома, а.о.м.	Вакуум, Па
1	ЕМАЛ-2 (енерго мас-аналізатор лазерний)	25	2500	550	10^{-5}
2	РЕММА-202 (растровий електронний мікроскоп мікроаналізатор)	0,5-40	15	від 10 (бор) до 238 (уран)	10^{-3}
3	РЕММА-202М	--/	6	--/	–
4	РЕММА-102	--/	5	--/	–

У методиці РМА використовуються два типи

спектрометрів. До 1968 р., коли в мікроаналізаторах були вперше застосовані детектори, використовувалися лише спектрометри із дисперсією по довжині хвиль, принцип роботи якого полягає в наступному (див. також частину 1).

Частка рентгенівського випромінювання, яке генерується під дією первинного пучка електронів, потрапляє на поверхню кристала – дифрактометра. У результаті відбиття від поверхні кристала рентгенівські промені дифрагують відповідно до рівняння Бреггів (6.1), реєструються пропорціональним лічильником, подаються на детектор і перетворюються в стандартний імпульс. Звичайний якісний МРА полягає у безперервному записуванні розподілу інтенсивності рентгенівського випромінювання залежно від кута повороту кристала-дифрактометра. Потім положення піків співвідносяться із довжинами хвиль згідно із законом Бреггів (оскільки як кристал-дифрактометри використовується Si, то для нього добре відомі міжплощинні відстані). Skorиставшись законом Мозлі, який пов'язує величину λ максимальної інтенсивності піка із порядковим номером (Z) елементів у невідомому зразку у вигляді

$$\lambda = B/(Z - C),$$

де B і C – відомі константи для кожної серії випромінювань, можна визначити порядковий номер елемента.

Рисунок 7.1 ілюструє у самому загальному випадку механізм утворення K -, L -, та M - серій рентгенівського випромінювання у результаті електронних переходів. Ступінь складності діаграми переходів залежить від порядкового номера елемента. Зокрема, якщо побудувати

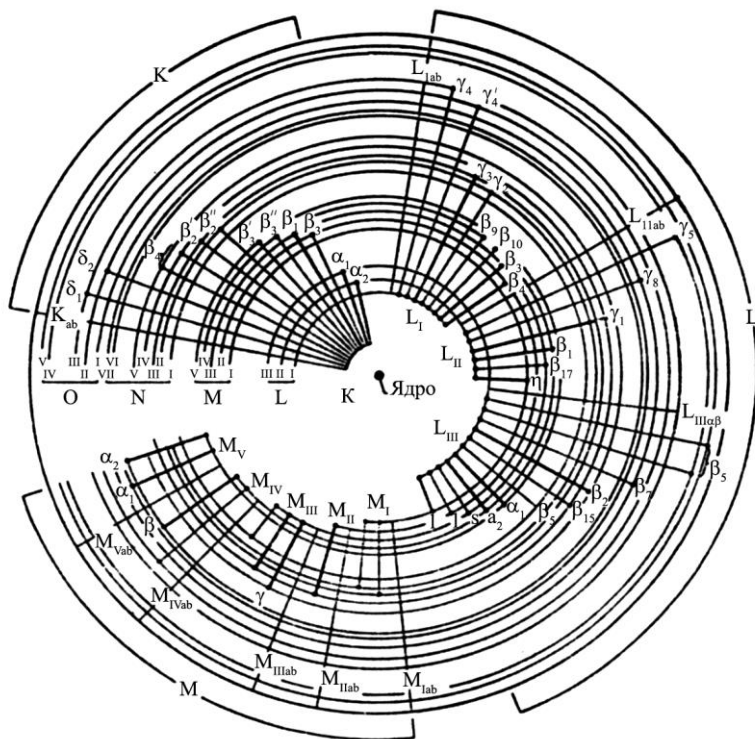


Рисунок 7.1 – Узагальнена діаграма електронних переходів, які обумовлюють утворення K -, L - та K - серій рентгенівського випромінювання

діаграму для атома вуглецю ($Z=8$), то на ній буде лише K_{α} серія, оскільки в атомі на K - і L - оболонках знаходяться відповідно два і шість електронів, а на M -оболонці немає електронів, які б зайняли ці вакансії на L -оболонці. У випадку Na ($Z=11$) будуть випромінюватися як K_{α} , так і K_{β} -лінії, оскільки у нього на M -оболонці знаходиться один електрон. Складність діаграми випромінювання зростає при збільшенні величини Z , і, наприклад, у Cu , Ti і Tb лінії $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$ не розрізняються спектрометром із дисперсією за

довжинами хвиль.

На рисунку 7.2 показані залежності енергії рентгенівських фотонів з даною довжиною хвилі від порядкового номера елемента, на основі яких разом із діаграмою електронних переходів (рис. 7.1) можна встановити хімічний склад невідомого зразка.

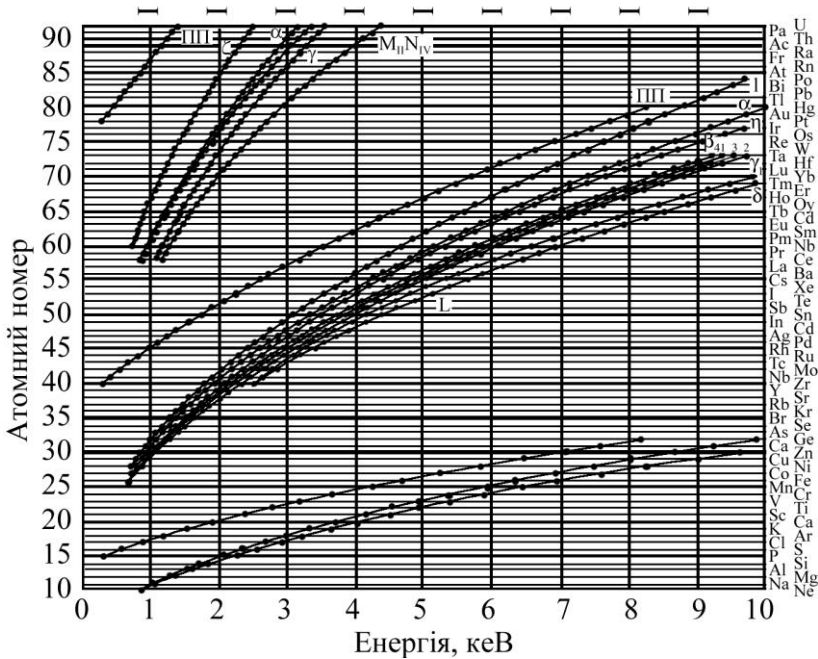


Рисунок 7.2 – Залежність енергії рентгенівських фотонів від порядкового номера елементів

Другий тип спектрометра, який використовується при мікроаналізі, має назву спектрометра із дисперсією з енергією. Принцип його роботи полягає у наступному.

Рентгенівське випромінювання від зразка проходить через тонке вікно із берилію у кріостат, в якому знаходиться охолоджений кремнієвий детектор, легований

літєм. При поглинанні кожного рентгенівського фотона утворюється фотоелектрон, який більшу частину своєї енергії витрачає на утворення електрон-діркової пари, яка розділяється шляхом прикладання напруги. Після підсилення напруги сигнал надходить до багатоканального аналізатора, де відбувається розподіл імпульсів за амплітудами. Після цього вміст комірок пам'яті аналізатора надходить до комп'ютера для ідентифікації піків і встановлення хімічного складу невідомого зразка.

Відмітимо, що охолодження кристалу Si дозволяє зменшити шуми, а також рухливість атомів Li , які нейтралізують центри рекомбінації електронів і дірок.

1.2 Якісний РМА

При проведенні якісного аналізу користуються такими критеріями:

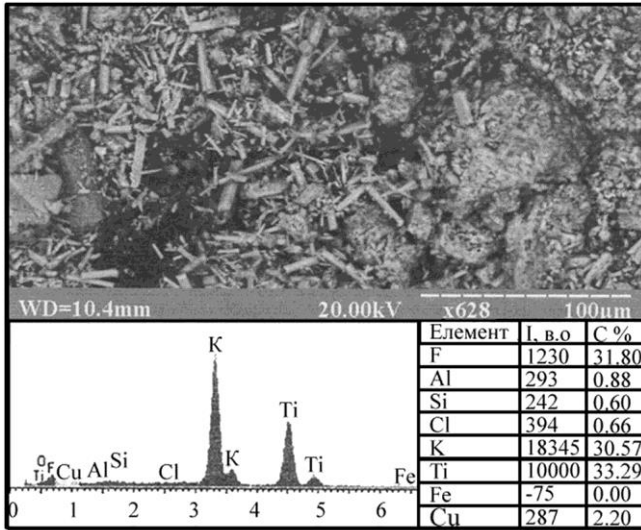
- основними елементами називають такі, що присутні у зразку в кількості не менше 10 ваг.%;
- малі добавки відповідають концентрації 0,5÷10 ваг.%;
- у тому випадку, якщо концентрація менша 0,5 ваг.%, говорять про сліди елемента.

Якісний МРА можна здійснити як на основі спектрометра із дисперсією за енергією, так і за дисперсією за довжиною хвилі (кристал-дифрактометр), який більш ефективний порівняно з першим типом спектрометра (більш детально див. розділ 2). Його недолік полягає в першу чергу в тому, що ефективність $Si(Li)$ - детектора постійна лише в діапазоні енергій 3–10 кеВ, в той час як при низьких енергіях (<3 кеВ) лінії рентгенівських серій різних елементів не розрізняються. При високих енергіях (>3 кеВ) відбувається розширення ліній, яке можна назвати приладовим, оскільки воно спричиняється $Si(Li)$ – детектором. Якщо воно менше

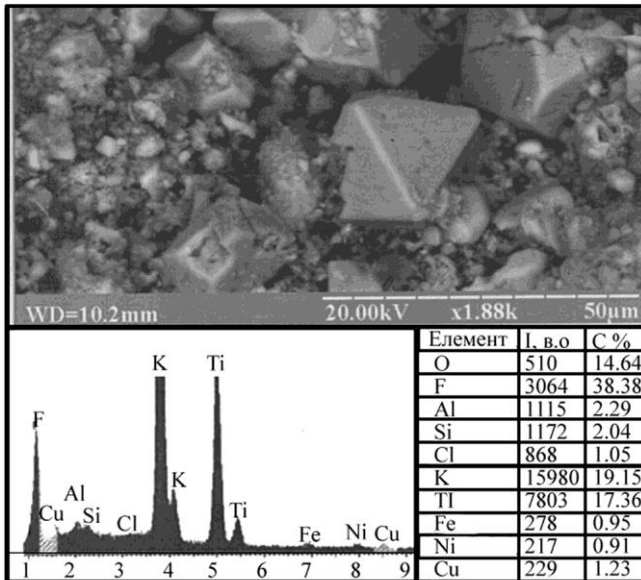
150 eV (звичайна розрізнявальна здатність спектрометра), то це не вплине на точність РМА. Обмеження у розрізнявальній здатності спектрометра із дисперсією за енергією обумовлює ще одну проблему, пов'язану із перекриттям піків. Інколи перекриття настільки суттєве, що призводить до неправильної ідентифікації піків і неможливості їх розрізнення, навіть у випадку, коли відомо, що обидва піки присутні. Ця проблема особливо проявляє себе гостро при ідентифікації малих добавок. Одним із методів боротьби із перекриттям піків є проведення калібрування спектрометра не за лінією $Cu_{K\alpha}$ (енергія > 10 keV), а шляхом використання низько- та високоенергетичних К- ліній чистих Mg і Zn . На рисунку 7.3 наведені приклади РМА кристалічної структури на основі Ti , Ni та K .

При якісному аналізі за допомогою кристал-дифракційних спектрометрів ідентифікація елементів у невідомому зразку здійснюється шляхом визначення кутів, при яких виконується рівняння Бреггів. Методика РМА за допомогою кристал-дифракційного спектрометра абсолютно відмінна від РМА за допомогою спектрометра із дисперсією за енергією. Це пов'язано з наступними особливостями РМА. По-перше, розрізнявальна здатність цього методу значно краща (< 10 eV), ніж у спектрометра із дисперсією за енергією (150 eV). Це обумовлює збільшення відношення пік/фон у 10 разів, що призводить до реєстрування значно більшої кількості піків.

По-друге, повний набір ліній даного елемента поєднує в собі не тільки всю серію рентгенівських ліній, а й відбиття більш високих порядків, пов'язаних із основною лінією. З цієї причини для фіксації ліній із порядком відбиття $n = 3, 4, 5, 6, \dots$ використовується другий кристал. Але цей підхід не вирішує проблеми, коли



а



б

Рисунок 7.3 – Результати РМА кристалічної структури порошків на основі Ti та K (а) і Ti, K та Ni (б)

лінія в n-му порядку відбиття збігається з лінією, наприклад, у першому порядку відбиття. Прикладом такого збігу можуть бути лінії K_{α} сірки ($\lambda = 0,5372$ нм при $n = 1$) та K_{α} міді ($\lambda = 3 \cdot 0,1789$ нм = $0,5367$ нм при $n = 3$). Оскільки кристал-дифракційний спектрометр не розрізняє ці лінії, то для їх коректної ідентифікації необхідно вести додатковий енергетичний аналіз, оскільки енергії рентгенівських фотонів, які відповідають зазначеним довжинам хвиль, істотно відрізняються.

На закінчення цього пункту підкреслимо, що, незважаючи на складність аналізу кристал-дифракційним спектрометром порівняно із аналізом спектрометром із дисперсією за енергією, він має низку переваг перед останнім. Це, перш за все, висока розрізнявальна здатність, краще відношення пік/фон, можливість аналізувати елементи із $4 \leq Z \leq 11$ тощо.

1.3 Кількісний РМА

Аналітичні методи кількісного аналізу дозволяють проводити аналіз хімічного складу масивного зразка із площі ~ 1 мкм², але у випадку плівок і покриттів ця площа становить $\sim 0,1$ мкм². Найбільшого розвитку в сфері кількісного РМА отримали методи трьох поправок, а-коефіцієнтів (емпіричний метод) та аналізу малих частинок і тонких плівок.

1.3.1 Метод трьох поправок

Метод трьох поправок знайшов широке застосування при дослідженні металів і сплавів. Його запропонував у 1951 р. французький вчений Р. Кастен (R. Castaing) * у своїй дисертаційній роботі. В основу методу покладено запропоноване ним співвідношення

$$n = (N_A \rho c_i / A_i) \int_{E_0}^{E_{кр}} \frac{Q}{(-\frac{dE}{dx})} dE, \quad (7.1)$$

де n – середнє число актив іонізації i -го елемента на один електрон; dE/dx – середні втрати енергії на відрізок dx ; N_A – число Авагадро; A_i та c_i – атомна маса та концентрація i -го елемента; ρ – густина зразка; $E_{кр}$ – критична енергія збудження певної характеристичної (K , L чи M) рентгенівської лінії i -го елемента; Q – ймовірність іонізації певної електронної оболонки атомів зразка (іншими словами – переріз іонізації) електроном заданої енергії на одиничному шляху пробігу; $(N_A \rho c_i / A_i)$ – число атомів i -го елемента в одиниці об'єму (атомна концентрація); знак “мінус” враховує, що при $dx > 0$ енергія електрона зменшується ($dE < 0$).

Оскільки частина первинних електронів відбивається від поверхні зразка, то необхідно у співвідношення (7.1) ввести коефіцієнт відбиття R як відношення інтенсивності рентгенівського випромінювання зразка до інтенсивності, яка б випромінювалася за умови, що всі первинні електрони залишилися у зразку. Враховуючи, що середня інтенсивність рентгенівського випромінювання (I) i -го елемента на один первинний електрон пропорційна величині n (співвідношення (7.1)), то можна записати

* У 1950-х рр. в лабораторії Р. Кастена проходив стажування В.Т. Черепін (зараз чл.-кор. НАН України, співробітник ІФМ НАН України) – провідний фахівець України з розробки спектральних приладів і методів аналізу і, зокрема, методу вторинно-іонної мас-спектрометрії.

$$I = CR\rho c_i \int_{E_{кр}}^{E_0} Q/(dE/dx)dE, \quad (7.2)$$

де E_0 – енергія первинного електрона; C – стала величина.

Для отримання аналітичного зв'язку між рівнянням (7.2) і концентрацією c_i Р. Кастен запропонував метод еталона (інша назва – зразок порівнювання). Суть методу полягає в тому, що вимірюється інтенсивність рентгенівського випромінювання одним і тим самим детектором від зразка із невідомою концентрацією i -го елемента (I_i) та еталона (I_{0i}), причому енергія E_0 , струм електронного пучка і кут виходу рентгенівського випромінювання підтримуються постійними. Якщо взяти відношення I_i до I_{0i} , то співвідношення (7.2) перепишеться таким чином:

$$c_i / c_{0i} = (R\rho \int_{E_{кр}}^{E_0} Q/(dE/dx)dE) \frac{I_i}{I_{0i}}. \quad (7.2')$$

У першому наближенні, коли еталон складається із чистого i -го елемента, величини R , ρ , Q та dE/dx можна вважати однаковими для невідомого зразка й еталона. В такому разі (7.2') перетворюється до простого вигляду

$$c_i / c_{0i} \cong \frac{I_i}{I_{0i}}. \quad (7.3)$$

Це перше наближення Р. Кастена, яке можна використовувати для попередньої оцінки хімічного складу. Для отримання більш коректного результату необхідно ввести поправки на різницю величин R , ρ , Q та dE/dx у зразку й еталоні та на поглинання рентгенівського

випромінювання у твердому тілі.

У методі трьох поправок була здійснена корекція для деяких ефектів:

- різниці в розсіюванні та гальмуванні електронів у досліджуваному зразку та еталоні (фактор Z_i);
- поглинання рентгенівського випромінювання атомами з масою A_i (фактор A_i);
- поправка на флуоресценцію (фактор F_i).

Із урахування цих поправок співвідношення (7.3) можна переписати таким чином:

$$c_i / c_{oi} \cong (ZAF)_i \cdot I_i / I_{oi}. \quad (7.4)$$

Найбільш складним питанням у методі трьох поправок є розрахунок цих поправок. Проблема полягає в тому, що зазначені фактори залежать від багатьох параметрів. Наприклад, фактор атомного номера обумовлюється явищами відбиття і гальмування електронів. Загалом, якщо не вводити поправку на ці ефекти, то при МРА легких елементів у матриці важких елементів отримуються дуже завищені значення концентрації, а при аналізі важких елементів у матриці з легкого елемента, навпаки, дуже занижені значення концентрації.

З великою точністю співвідношення для Z_i можна записати таким чином:

$$Z_i = (R_i / R_i^*)(S_i / S_i^*),$$

де R_i та R_i^* - коефіцієнти зворотного розсіювання для i -го елемента в еталоні й зразку відповідно; S_i та S_i^* - гальмівна здатність електрона в еталоні й зразку.

Наведене співвідношення майже завжди дає

правильне значення Z_i , але на його величину значно впливає різниця між середніми атомними номерами зразка та еталона (збільшення цієї різниці призводить до збільшення величини Z_i). Крім цього, похибка визначення Z_i залежить від величини прискорюючої напруги електронів (для досягнення найбільшої точності необхідно використовувати значні напруги).

На величину поправки A_i впливають три основні фактори: енергія E_0 , кут виходу рентгенівського випромінювання і масовий коефіцієнт поглинання $(\mu/\rho)_i$. Для зведення до мінімуму величини A_i необхідно вести аналіз при малих значеннях $(\mu/\rho)_i$ та кута виходу, а також при відносно малих прискорюючих напругах первинних електронів. Єдиний спосіб зменшення поправки A_i полягає у виборі еталона, в якого $\bar{Z}_{et} \cong \bar{Z}_{зразка}$.

Поправка на флуоресценцію пов'язана як із характеристичним, так і гальмівним рентгенівським випромінюванням.

Перший ефект проявляє себе, якщо E характеристичного піка j -елемента більше $E_{кр}$ i -го елемента. Поправка F_i буде абсолютно незначною, якщо $E - E_{кр} > 5$ кеВ, але в інших випадках необхідно робити поправку на флуоресценцію, оскільки енергія рентгенівського випромінювання від атомів j -го елемента обумовить збільшення інтенсивності рентгенівського випромінювання порівняно лише з електронним збудженням. Збільшення інтенсивності рентгенівського випромінювання атомами i -го елемента за рахунок флуоресцентного випромінювання атомів j -го елемента можна розрахувати за допомогою співвідношення

$$I_{ij}^f / I_i = c_f Y_0 \cdot Y_1 \cdot Y_2 \cdot Y_3 P_{ij},$$

де I_{ij}^f та I_i - інтенсивності i -го елемента під дією флуоресценції j -го елемента та інтенсивність випромінювання під дією електронів відповідно; c_j - концентрація атомів j -елемента; $Y_0 - Y_3$ - відомі функції; P_{ij} - фактор, який враховує пік виникаючої флуоресценції (наприклад, якщо K або L лінії збуджують відповідно K або L лінії, то $P_{ij}=1$; для $L-K$ або $K-L$ - флуоресценцій $P_{ij}=4,76$ або $0,24$ відповідно).

Незважаючи на дуже складний вид функції $Y_0 - Y_3$, їх завжди можна розрахувати до числа, що відкриває можливість визначити величину I_{ij}^f / I_i та F_i .

Якщо здійснити порівняльний аналіз впливу трьох поправок, то якраз найменш важливою із них є поправка $(F_i)_{XB}$ за рахунок характеристичного випромінювання, оскільки в реальній експериментальній ситуації c_j може бути дуже малою або вторинна флуоресценція може взагалі не відбуватися.

Другий ефект флуоресценції виникає за рахунок суцільного (гальмівного) рентгенівського випромінювання, кванти якого мають енергію, достатню для збудження будь-якого характеристичного випромінювання в діапазоні енергій від E до $E_{кр}$. Теоретичні дослідження свідчать про те, що розрахунок інтенсивності вторинного випромінювання, що збуджується суцільним спектром рентгенівського випромінювання, надзвичайно складний. Точний його розрахунок потребує значного обсягу програмного матеріалу. У зв'язку з цим були проведені дослідження, в яких випадках можна знехтувати поправкою $(F_i)_{CB}$ при РМА. Було встановлено, що у багатьох випадках поправкою $(F_i)_{CB}$ можна знехтувати. Зокрема, мова йде про аналіз важких елементів у легкій матриці (тобто важка компонента в оксидах); про те, що зміна прискорюючої напруги і похибка у визначенні кута виходу випромінювання не впливають на величину $(F_i)_{CB}$;

при $c_i > 0,5$, $\bar{Z}_{et} \cong \bar{Z}_{зразка}$ та при великих кутах виходу випромінювання $(F_i)_{св}$ також не відіграє істотної ролі.

Закінчуючи розгляд методу трьох поправок, відмітимо, що його можна застосувати до будь-якого класу зразків. Але при величині енергії рентгенівського випромінювання < 1 кеВ він дає результати зі значною похибкою. З цієї самої причини використання низькоенергетичних рентгенівських ліній забезпечує меншу точність, ніж у випадку високоенергетичних ліній.

1.3.2 Емпіричний метод, або метод a -коефіцієнтів

Емпіричний метод, як правило, РМА пов'язують із іменами Т. Зібольда і Р. Огілві, але його теоретичні основи були закладені Р. Кастеном під назвою другого наближення рівняння (7.2'), яке словами можна сформулювати таким чином: істинна вагова частка концентрації c_i і виміряна відносна інтенсивність I_i/I_{0i} пов'язані залежністю гіперболічного характеру. Зібольд і Огілві виразили цю залежність таким співвідношенням:

$$[c_i / (1 - c_i)] \cdot [(1 - I_i / I_{0i}) / I_i / I_{0i}] = a, \quad (7.5)$$

де a – емпіричний коефіцієнт, який розраховується за результатами аналізу еталона.

Розв'язок (7.5) стосовно c_i у випадку бінарного сплаву має такий вигляд:

$$c_i = a \frac{I_i}{I_{0i}} / (1 + \frac{I_i}{I_{0i}} (a - 1)). \quad (7.6)$$

Основний недолік цього методу полягає в тому, що його складно застосувати до зразків із кількістю компонент

більше двох. У випадку трьох компонент рівняння (7.5) можна переписати таким чином:

$$\begin{aligned} [c_1/(1-c_1)] \cdot [(1-I_i/I_{0i})/I_i/I_{0i}] &= a_{123}, \\ a_{123} &= (a_{12}c_2 + a_{13}c_3)/(c_2 + c_3), \end{aligned} \quad (7.5')$$

тобто емпіричний коефіцієнт для потрібної системи визначається, виходячи із окремих бінарних систем 12, 13 і 23. Таким чином, для РМА потрібної системи необхідно мати три бінарні гомогенні еталони. Перехід до багатокомпонентних систем потребує відповідно збільшення кількості еталонів для бінарних систем (зокрема, при кількості n компонент необхідно мати $(n-1)n$ еталонів). Емпіричний метод за своєю ефективністю відповідає методу трьох поправок. З цієї причини їх часто застосовують у сукупності.

1.3.3 Метод РМА тонких плівок і малих частинок

Кількісний РМА масивних матеріалів обмежений дослідженням зразків із плоскою поверхнею, розміщеною під відомим кутом стосовно до первинного пучка електронів і рентгенівського спектрометра. За таких умов величини I_i та I_{0i} різняться між собою тільки у зв'язку з різним хімічним складом.

Поряд із цим існує широкий клас зразків неправильної форми, які не задовольняють наведені геометричні вимоги. До цього класу відносять малі частинки (МЧ), шорсткі поверхні, поверхні зломів масивних зразків і, за деяких умов, тонкі плівки у вільному стані (їх у методиці РМА прийнято називати фольгами) або на підкладці, порошкові або пористі матеріали.

Розглянемо особливості *РМА фольг і тонких плівок на підкладці* (плівка/П, де П - підкладка). Методи аналізу в

цих випадках значно відрізняються. Зразок вважається тонкою плівкою або фольгою, якщо його товщина менша від поздовжнього розміру області взаємодії електронів у масивному зразку такого самого хімічного складу.

РМА тонких фольг являє собою просту аналітичну задачу. Це пов'язано з тим, що у тонких зразках пружне розсіювання і втрати енергії зменшуються до такої міри, що можна знехтувати впливом усіх трьох поправок, а РМА провести методом відносної чутливості Г. Кліффа і Г. Лорімера, використовуючи фактор відносної елементної чутливості елемента i до елемента j

$$K_{ij} = (c_i / c_{0j}) \cdot (I_{0j} / I_i), \quad (7.7)$$

де c_i та c_{0j} – вагова концентрація i -го елемента та відома концентрація j -го елемента, який використовується як еталон (як правило - Si); I_i та I_{0j} – скориговані на фон інтенсивності рентгенівського випромінювання, K_{ij} – фактор відносної елементної чутливості, який вимірюється на еталонах у вигляді тонких фольг відомого хімічного складу.

Із рівняння (7.7) отримуємо співвідношення c_i

$$c_i = K_{ij} \cdot (I_i / I_{0j}) c_{0j}. \quad (7.7')$$

При наявності у зразку n елементів, концентрація одного із яких (x) невідома, рівняння (7.7') нормується на одиницю, що дає можливість розрахувати c_x . Відмічаємо, що співвідношення (7.7') спрацьовує до певної критичної товщини фольги, починаючи з якої необхідно вводити поправку на поглинання первинних електронів і на флуоресценцію.

У випадку плівки на підкладці мають місце складніші процеси взаємодії первинних електронів (рис. 7.4), що

значно ускладнює проведення РМА. Тут можливі варіанти,

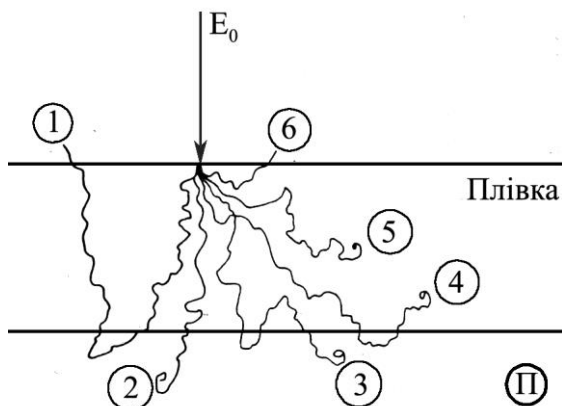


Рисунок 7.4 – Можливі траєкторії електронів у тонкій плівці на підкладці: 1, 6 – відбиті електрони; 2–5 – електрони, які залишаються в плівці або підкладці

коли електрони збуджують рентгенівське випромінювання в плівці одразу або після відбиття від підкладки; після розсіювання в плівці або, пройшовши плівку, розсіюються від підкладки; можуть неоднократно пересікати межу поділу плівка/П, перед тим як втратити енергію. Частота кожного із зазначених процесів залежить від товщини і хімічного складу плівки та підкладки. У зв'язку із складністю проблеми найбільш ефективним методом аналізу залишається моделювання можливих траєкторій електронів методом Монте-Карло. Ряд авторів отримали аналітичний вираз для відношення I_i/I_{0i} , який багатопараметричний і має надзвичайно складний вигляд, а тому його недоцільно наводити у даному посібнику, оскільки систематичне викладання обох методів не наводиться навіть у цитованих нами фундаментальних монографіях, його можна знайти лише в оригінальних статтях.

У ряді випадків, коли аналізується одношарова плівка на підкладці із масовою товщиною до 30% об'єму взаємодії електронів у масивному зразку, можна користуватися емпіричним методом Г. Яковіца і Д. Ньюбері, в основу якого покладено порівняння кривих експериментального і розрахункового розподілів інтенсивності рентгенівського випромінювання за глибиною зразка.

При *PMA малих частинок* немає можливості розрізати їх, відполірувати й отримати плоску поверхню, як у випадку масивних зразків. Це є головною причиною виникнення т.зв. геометричних ефектів при аналізі малих частинок, які поділяють на дві групи: масовий ефект та ефект поглинання.

Масовий ефект виникає тоді, коли розміри МЧ наближаються до розмірів області взаємодії у твердому тілі й електрони можуть виходити за межі частинок (рис. 7.5), що призведе до зменшення величини I_i порівняно із масивними зразками (рис. 7.6 ілюструє цей ефект на прикладі атомів *Fe* у МЧ скла різного діаметра). Масовий ефект завжди призводить до зниження I_i і стає значним при $D < 5$ мкм, якщо $E_0 \leq 20$ кеВ.

Ефект поглинання виникає в результаті того, що довжина пробігу рентгенівського фотона в МЧ, на якому відбувається його поглинання, буде відрізнятися порівняно із масивними зразками. Але оскільки поглинання

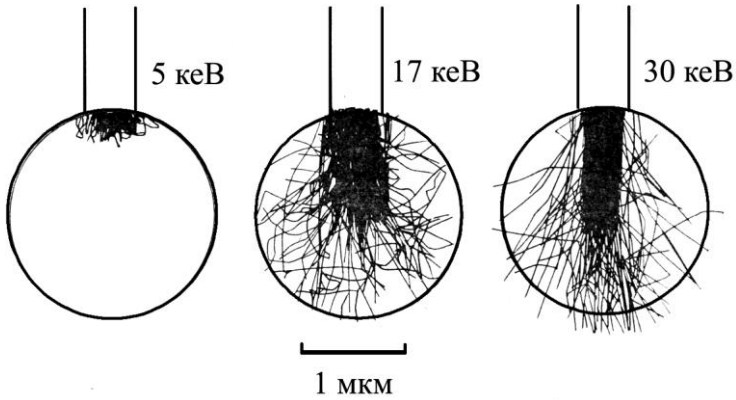


Рисунок 7.5 – Електронні траєкторії в області взаємодії електронів у МЧ АІ, розраховані Д. Ньюбері та С. Грінвольдом методом Монте-Карло

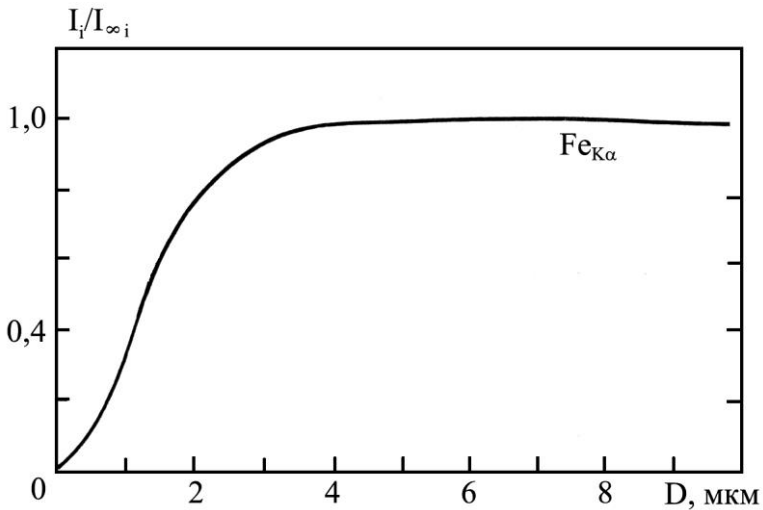


Рисунок 7.6 – Залежність відносної інтенсивності рентгенівського випромінювання атомів Fe від діаметра (маси) МЧ скла. $I_{\infty i}$ – інтенсивність випромінювання масивного зразка

експоненціально залежить від довжини пробігу, то

геометрія МЧ може сильно впливати на величину рентгенівського випромінювання. Тут мають місце два різновиди ефекту поглинання: ефект положення пучка електронів та ефект розміру МЧ. Перший із них пов'язаний із місцеположенням точки потрапляння первинного пучка електронів відносно детектора. Рисунок 7.7 ілюструє цей ефект. Для зменшення впливу ефекту положення пучка РМА проводиться растром при швидкому скануванні, в результаті чого збуджується спектр при всіх положення зонда. Рисунок 7.8 ілюструє залежність I_i/I_{0i} для атомів Si в Fe , коли фіксується точка потрапляння первинного пучка, але змінюється кут входу (ψ) рентгенівських променів.

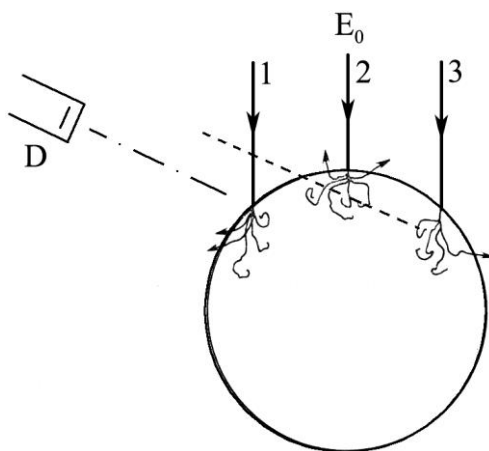


Рисунок 7.7 – Різниця в шляху поглинання рентгенівського випромінювання при потраплянні первинного пучка на передній відносно детектора (Д) бік (1), на вершину (2) або на протилежний детектору бік (3) МЧ

Другий ефект поглинання – ефект розміру частинок – проявляється залежністю $I_i/I_{\infty i}$ від діаметра МЧ. Через кривизну МЧ зменшується довжина шляху, на якому

відбувається поглинання рентгенівських фотонів, і в діапазоні діаметрів $D = 2\text{--}6$ мкм відношення $I_i/I_{\infty i}$ може бути більше одиниці (на рис. 7.8 це проілюстровано залежністю, отриманою при $\psi = 90^\circ$).

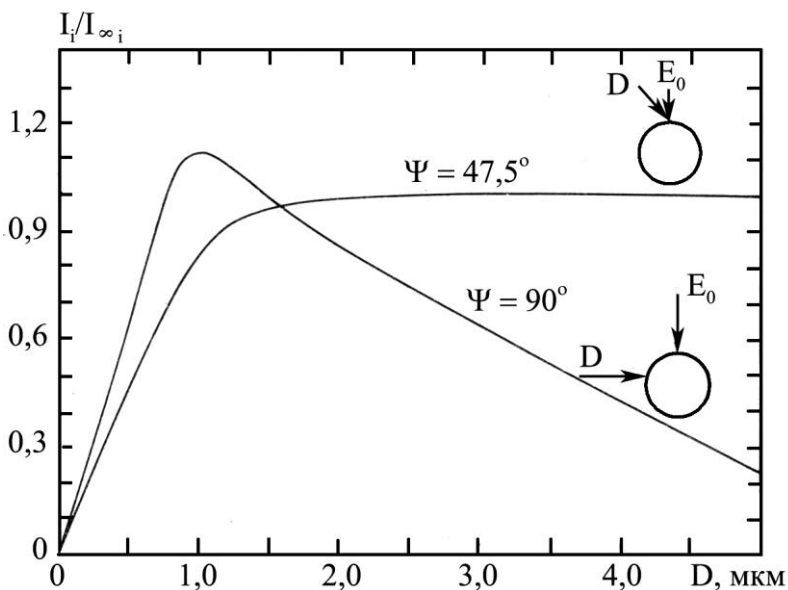


Рисунок 7.8 – Залежність відносної інтенсивності рентгенівського випромінювання атомів Si в Fe від діаметра МЧ. Швидке спадання інтенсивності I_i при $\psi = 90^\circ$ обумовлене аномальним поглинанням МЧ рентгенівського випромінювання

Закінчуючи питання про кількісний РМА, відмітимо декілька прикладних аспектів цієї проблеми. По-перше, в сучасних технологіях велике значення мають матеріали, отримані із порошків металів, неметалів, хімічних з'єднань. Важливою характеристикою порошків, яка визначає фізико-хімічні та механічні властивості виробів із них, є хімічний і фазовий склад та характер розподілу фаз і компонент у виробі. У зв'язку з цим методи РЕМ і РМА, як

методи неруйнівного контролю структури і складу матеріалів, використовуються на усіх стадіях отримання матеріалів порошкової металургії. Залежно від розміру частинок порошки умовно поділяють на такі класи: 0,001–0,1 мкм (ультрадисперсні); 0,1 – 10 мкм (тонкодисперсні); 10 – 200 мкм (середньодисперсні); 200 – 1000 мкм (крупнодисперсні). З точки зору РМА середньо- і крупнодисперсні порошки можна віднести до категорії масивних зразків, а для класифікації тонкодисперсних порошоків необхідно вести додатковий аналіз. Оскільки при підготовці порошкових зразків їх пресують, розміщують у в'язкі середовища або закріплюють на металевих підкладках, то для них неможливо підготувати еталони у вигляді порошоків і тому використовують масивні еталони. В силу різних причин метод трьох поправок неможливо використати при РМА порошоків.

Свої особливості має РМА пористих матеріалів і біологічних об'єктів. Однак коло цих питань виходить за рамки даного посібника.

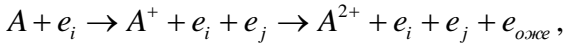
2 Основи оже-електронної спектроскопії

2.1 Фізичні основи ОЕС

Серед найбільш поширених методів аналізу хімічного складу поверхні можна назвати метод ОЕС, різновидами якого є методи ОІС та ОФС, коли первинними частинками для збудження атомів є іони або фотони відповідно.

У процесі непружного розсіювання електронів на внутрішніх оболонках атомів може виникнути гальмівне або характеристичне рентгенівське випромінювання. Але, як показав французький вчений П. Оже (1924р.), можлива ситуація, коли міжелектронні переходи будуть відбуватися

без випромінювання рентгенівських фотонів, оскільки їх поглинатимуть т. зв. оже-електрони. Рисунок 7.9 ілюструє процес утворення оже-електронів (див. також рис. 1.23). Його можна представити у вигляді такої схеми:



де A – атомна маса.

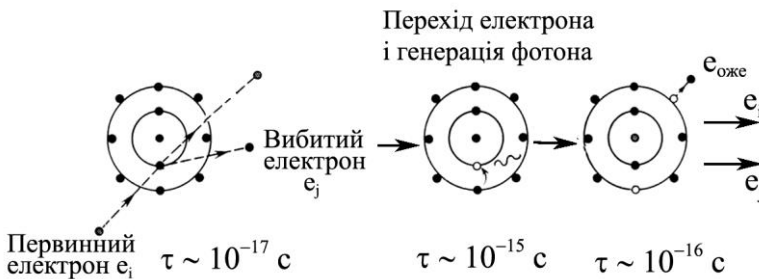


Рисунок 7.9 – Схема утворення оже-електронів. τ – час релаксації процесів

Залежно від характеру електронних переходів користуються такою системою позначень. Якщо первинний електрон спричиняє утворення вакансій в K -оболонці, яку займає електрон, наприклад, із L_1 -підоболонки, а вивільнений при цьому фотон передає свою енергію іншому електрону на L_1 - чи L_3 -підоболонці, то такий процес називають KLL -оже-переходом, або конкретніше – KL_1L_1 - чи KL_1L_3 -переходами. Такі KLL -переходи найбільш прості з точки зору теоретичного аналізу.

Проведення ОЕС-аналізу потребує відповідного устаткування, основним вузлом якого є аналізатор, розміщений у надвисокому вакуумі. Найбільше поширення

знайшли два типи аналізаторів – чотирисітковий з гальмівним полем та типу циліндричного дзеркала (рис. 7.10). Обидва типи аналізаторів можуть мати дві електронні гармати, одна із яких є джерелом первинних електронів, а інша служить для зняття поверхневого заряду, та іонної гармати, яка служить для пошарового

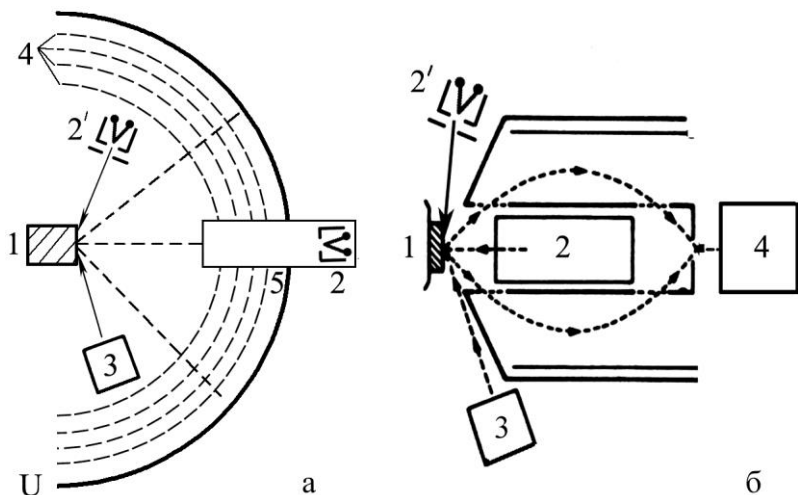


Рисунок 7.10 – Схема чотирисіткового аналізатора (а) та типу циліндричного дзеркала (б): 1 – зразок; 2 – електронна гармата; 2' - електронна гармата для зняття заряду; 3 – іонна гармата для пошарового травлення; 4 – детектор електронів; 5 – екран для реєстрації ДПЕ; U – від'ємна напруга на сітках

травлення зразка. Після опромінення зразка електронами у спектрометрах першого типу відбувається сепарація електронів типу e_i та e_j та $e_{оже}$ за енергіями завдяки від'ємній напрузі, прикладеної до сіток. Затримані електрони подаються на колектор, їх струм підсилюється і формується оже-спектр. У спектрометрі типу циліндричного дзеркала випромінені зразком електрони

проходять через вхідну апертуру внутрішнього циліндра, відхиляються, а потім через вихідну апертуру цього самого циліндра направляються до електронного перемножувача. Енергія цих електронів пропорційна потенціалу (напрузі), прикладеному до зовнішнього циліндра, а діапазон енергій ΔE визначається розрізнявальною здатністю $R = \frac{\Delta E}{E}$, яка,

як правило, має величину 0,2-0,5%. Відмітимо, що в чотирисітковому аналізаторі чутливість на два порядки нижча порівняно зі спектрометром типу циліндричного дзеркала, але він має ту перевагу, що суміщає в собі ОЕС і ДПЕ.

Складною задачею в ОЕС є визначення енергії оже-електронів. Історично було розроблено три методи розрахунку енергії: неемпіричний, напівемпіричний та емпіричний. Перший метод розробили в 1928 р. англійські вчені Асаад і Бурхон. Використовуючи метод самоузгодженого поля із урахуванням кореляційних ефектів, вони розраховували оже-спектри KLL , які збігалися із експериментальними з точністю до декількох еВ, але у випадку $KL_1L_{2,3}$ -спектрів розходження досягло 20 еВ. Цей метод ефективніший при вивченні спектрів більш легких атомів і молекул. Напівемпіричний метод Ширлі та Ларкінса дає узгодження теорії й експеримента в межах 6 еВ. Емпіричний метод має свої межі застосування і поступається за точністю напівемпіричному. Повний спектр випромінених електронів не дозволяє розрізнити сигнали від оже-електронів у вигляді незначних особливостей на великому фоні e_i та e_j електронів (рис.7.11). Незважаючи на те, що ще в 1953р. була зрозуміла ідея ОЕС з точки зору хімічного аналізу, лише в 1968 р. Г. Харрісон подолав технічні ускладнення

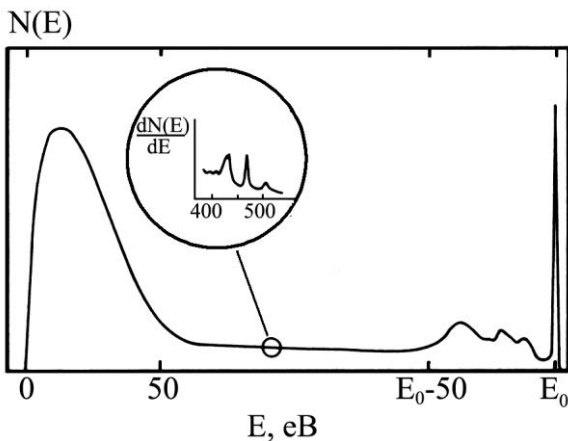


Рисунок 7.11 – Спектр електронів з початковою енергією $E_0 = 2 \text{ кеВ}$, які розсіялися у зразку. На вставці - оже-електронний спектр. Енергетична шкала нелінійна

виділення слабкого оже-сигналу шляхом електронного диференціювання фону (рис. 7.11, вставка).

Електронне диференціювання виконується шляхом одночасного накладання малої змінної напруги на напругу зовнішнього циліндра та синхронного реєстрування сигналу в фазі електронного перемножувача у фазі із синхронізованим підсилювачем. Вісь y пропорційна $dN(E)/dE$, а вісь x – кінетичній енергії E електронів. У цій методиці збуджуюча напруга $\Delta U = k \sin \omega t$ накладається на напругу аналізатора, що призводить до модуляції струму зібраних електронів $I(U)$. $I(U + \Delta U)$ може бути записаний у вигляді ряду Тейлора

$$I(U + k \sin \omega t) \cong I_0 + I' k \sin \omega t + I'' k^2 \frac{\sin^2 \omega t}{2!} + \dots$$

} цими доданками можна знехтувати

Використовуючи синхронізований підсилювач для реєстрування із вибірковістю за фазою, можна здійснити селекцію компоненти сигналу, яка відповідає частоті ω і дорівнює I' або $dN(E)/dE$. При цьому необхідно, щоб величина k була меншою за ширину оже-лінії (~ 5 eV). Приклад диференціювання спектра $N(E)$ для масивного *Co* представлений на рис. 7.12. Інші приклади оже-спектрів високої розрізняювальної здатності для плівок *Cu* і *Cr* показані на рис. 7.13. Вони були отримані одним із авторів (Проценком С.І.) при стажуванні в ІЯФ Польської АН (м. Краків).

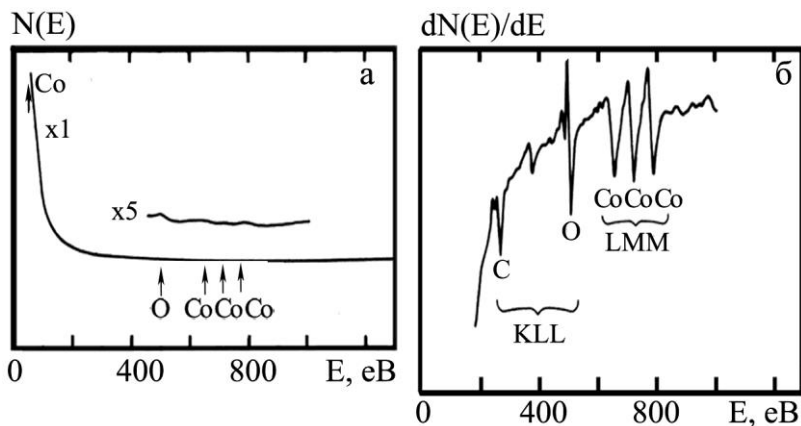


Рисунок 7.12 – Порівняння спектрів $N(E)$ (а) та $dN(E)/dE$ (б) для електронів із $E_0 = 2$ кеВ після опромінення кобальтового зразка

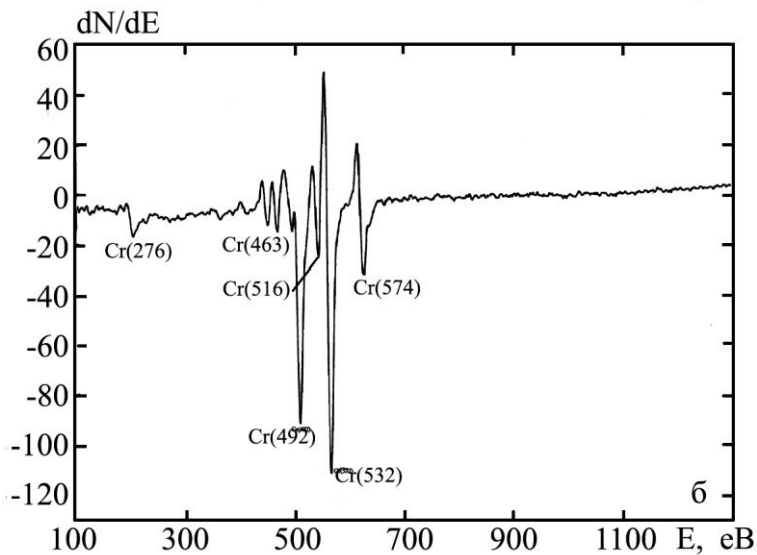
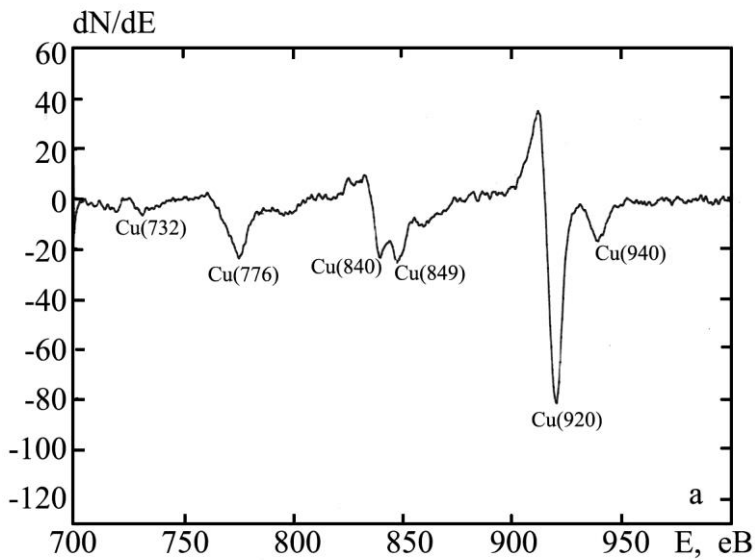


Рисунок 7.13 – Приклади оже-спектрів від плівок Cu(а) і Cr(б)

2.2 Кількісний аналіз методом ОЕС

Метод ОЕС застосовується для аналізу хімічного складу газів і твердих тіл. У першому випадку вивчаються основні й збуджені стани атомів, механізм оже-ефекту і т.п. Але найбільше застосування ОЕС знайшла при дослідженні хімічного складу твердих тіл. Якщо сумісно використовувати ОЕС і ОФС, то можна досліджувати всі елементи періодичної системи за винятком водню і гелію, оскільки для оже-переходів необхідно три електрони.

При кількісному аналізі необхідно знати енергетичне положення ліній, площі під контуром лінії, залежність амплітуди від кута вильоту електронів.

Методологія кількісного аналізу ОЕС базується на співвідношенні, яке пов'язує між собою силу струму оже-електронів (інтенсивність ліній) і концентрацію елементів. У самому загальному випадку воно має такий вигляд:

$$I_{i,m} = A c_i p_i p_m F, \quad (7.8)$$

де A – параметр, який залежить від кута падіння первинного пучка і координат зони збудження; c_i – концентрація i -го елемента; p_i – параметр, який описує оже-процес в атомі (переріз іонізації, ймовірність переходів без випромінювання); p_m – коефіцієнт, який враховує процес розсіювання первинних і оже-електронів на поверхні і в об'ємі зразка; F – параметр оже-спектрометра (стала приладу).

Відомі три підходи отримання кількісних даних: –безеталонний аналіз, який базується на співвідношенні (7.8);

–метод коефіцієнтів елементної чутливості, в якому p_i і p_m виражені через оже-струм стандартних зразків чистих речовин (еталонів);

–метод еталонів, у якому здійснюється калібрування спектрометра за допомогою набору еталонів з різною концентрацією c_i .

Робоче співвідношення безеталонного методу містить багато невідомих параметрів і тому кількісний аналіз зводиться до визначення відносної концентрації елементів

$$\frac{c_i}{c_j} \sim \frac{I_i T(E_i) \sigma_i}{I_j T(E_j) \sigma_j}, \quad (7.9)$$

де $T(E)$ – функція пропускання; σ - переріз виходу оже-електронів.

В основу методу коефіцієнтів елементної чутливості покладено співвідношення

$$c_i \cong \frac{I_i}{I_{\text{ПЕ}}} \frac{1}{S_i}, \quad (7.10)$$

де $I_{\text{ПЕ}}$ – струм первинних електронів; S_i – відома функція, яку можна замінити на S_{0i} .

Останній метод, незважаючи на його ефективність, не завжди можна реалізувати через відсутність еталонів. На завершення відмітимо, що метод ОЕС дуже ефективний при дослідженні багатшарових плівкових структур, отриманих у технологічних умовах, оскільки він чутливий до домішок з малою атомною масою (O , C , N та ін. атоми).

3 Основи вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС)

3.1 Загальна характеристика вторинно-іонного мас-спектрометра

Мас-спектрометр вторинних іонів забезпечує:

- контроль хімічного та елементного складу поверхні металів, напівпровідників, тонких плівок, покриттів, композиційних матеріалів;
- пошаровий аналіз;
- дослідження процесів корозії, поверхні та об'ємної дифузії.

Безсумнівною перевагою цього методу порівняно із іншими спектральними методами є отримання прямої інформації про елементний склад зразків.

Серійні прилади, які випускає ВАТ “SELMI” (м. Суми), мають дві модифікації (таблиця 7.1).

Таблиця 7.1 – Основні параметри мас-спектрометрів вторинних іонів

№/№	Параметри	МС-7201	МС-7201М
1	Розрізнявальна здатність ($\Delta M/M$)	2,1 М	3,0 М
2	Діапазон масових чисел	1 – 200	1–250
3	Чутливість, А	10^{-12}	$2 \cdot 10^{-12}$
4	Струм пучка первинних іонів, мкА	5	15

Мас-спектрометр складається із таких основних вузлів: камери-шлюзу, іонної гармати, аналізатора, вторинної оптики, системи підсилення і реєстрування сигналів. На рис. 7.14 зображений зовнішній вигляд

приладу МС-7201, а на рис. 7.15 – його схема, із якої можна зрозуміти принцип роботи приладу.

Первинний пучок іонів із H_2 , O_2 або Ar утворюється в джерелі з розрядом Пеннінга, формується електро-

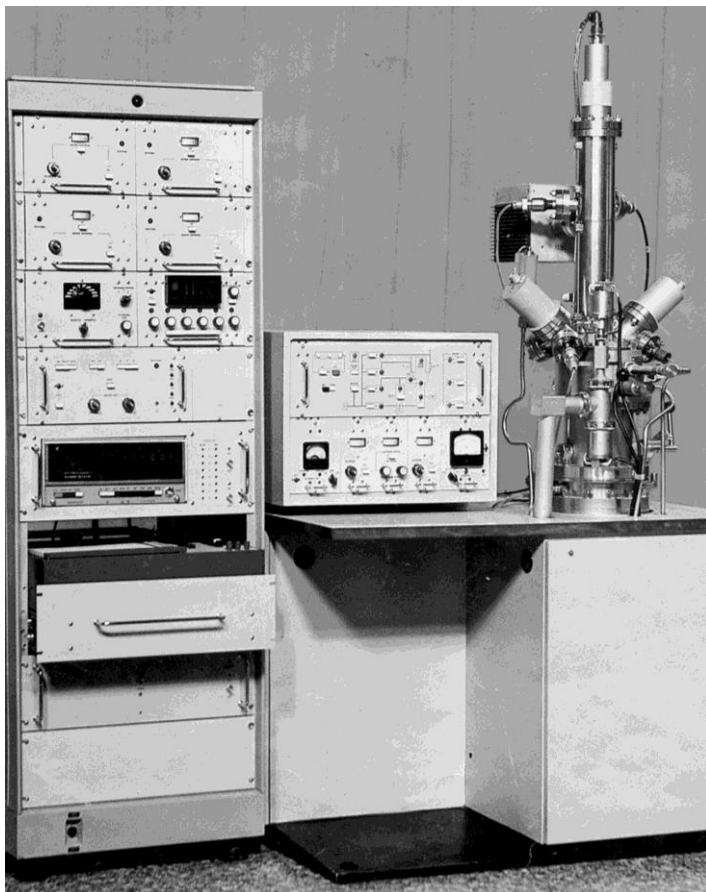


Рисунок 7.14 – Зовнішній вигляд мас-спектрометра вторинних іонів МС-7201

статичною лінзою і потрапляє на поверхню зразка. З його

поверхні вибиваються вторинні іони, фокусуються лінзою і направляються в мас-аналізатор. Розподілені за атомними числами (а.о.м.) $\frac{m}{e}$ іони надходять в іонно-електронний перетворювач, далі в перемножувач (ВЕР), підсилювач постійного струму і пристрій реєстрації.

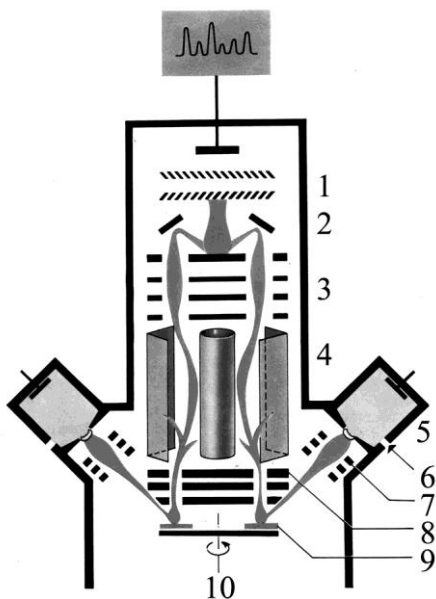


Рисунок 7.15 - Блок-схема мас-спектрометра вторинних іонів: 1 – ВЕР; 2 – відбивачі; 3 – іонно-електронний перетворювач; 4 – аналізатор; 5 – джерело первинних іонів; 6 – напуск газу; 7 – електростатична лінза для фокусування первинних іонів; 8 – об’єктивна лінза; 9 – зразки; 10 – поворотний пристрій предметного столика

3.2 Методика аналізу спектра ВІМС

Першим етапом розшифрування спектра ВІМС є ідентифікація піків, які відповідають атомарним, молекулярним і кластерним іонам. Якщо встановлено основний склад зразка, то на другому етапі здійснюють ідентифікацію ліній, масові числа яких відповідають найбільш розповсюдженим ізотопам основних

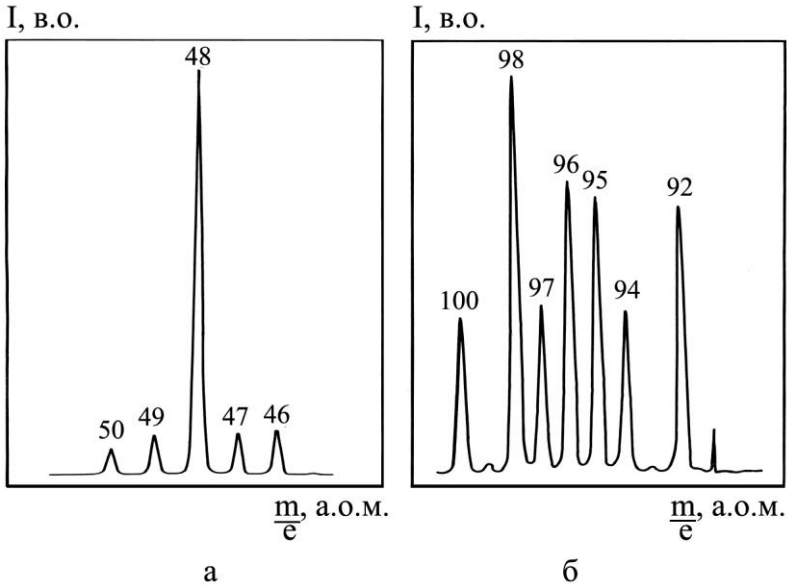


Рисунок 7.16 – Мас-спектри (ВІМС) масивних зразків *Ti* (а) і *Mo* (б)

компонентів зразка. На рис. 7.16 представлені як приклад спектри ВІМС *Ti* і *Mo*, які мають 5 і 7 стабільних ізотопів відповідно. Відмітимо, що майже всі метали мають стабільні і нестабільні ізотопи. Так, наприклад, у *Ti* фіксується 8 ізотопів, із них 5 – стабільні, у *Ag* всього 19 ізотопів, із них лише 2 – Ag^{107} (природна розповсюдженість – 51,35%) і Ag^{109} (48,65%) стабільні; у *Cu* всього 11 ізотопів, із них лише 2 – Cu^{63} (69,1%) і Cu^{65} (30,9%) стабільні; у *Nb* всього 19 ізотопів, із яких лише 1 – Nb^{93} (100%) стабільний.

Правильність ідентифікації багатьох ізотопних елементів контролюється порівнянням відношень висот піків на мас-спектрі із природного розповсюдження ізотопів цих елементів.

На третьому етапі ідентифікують багатоатомні (як

правило - двоатомні) іони основних елементів. Легко показати, що, наприклад, від двоатомних іонів Ti_2^+ буде фіксуватися 9 ліній, а від триатомних іонів Ti_3^+ - 13 ліній і т.д. У першому випадку це будуть такі лінії:

$$(Ti_2^{92})^+ = 1 \text{ лінія};$$

$$(Ti_2^{94})^+ = (Ti^{47} \cdot Ti^{47})^+ + (Ti^{48} \cdot Ti^{46})^+ = 2 \text{ лінії};$$

$$(Ti_2^{96})^+ = (Ti^{46} \cdot Ti^{50})^+ + (Ti^{47} \cdot Ti^{49})^+ + (Ti^{48} \cdot Ti^{48})^+ = 3 \text{ лінії};$$

$$(Ti_2^{98})^+ = (Ti^{49} \cdot Ti^{49})^+ + (Ti^{50} \cdot Ti^{48})^+ = 2 \text{ лінії};$$

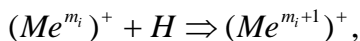
$$(Ti_2^{100})^+ = (Ti^{50} \cdot Ti^{50})^+ = 1 \text{ лінія}.$$

Відмітимо, що в кожному ряді атомні іони мають дуже близькі, але неоднакові атомні числа, що й спричиняє своєрідне розщеплення на 2 або 3 лінії.

Подальший, четвертий, етап пов'язаний із ідентифікацією ліній, які відповідають молекулярним і кластерним іонам оксидів, гідридів, нітридів, а також гідроксидів і т.п.

Відмітимо деякі особливості, які мають місце при розшифруванні спектрів ВІМС.

При використанні первинних іонів Ar^+ і O^+ у вакуумі $10^{-4} - 10^{-5}$ Па буде спостерігатися зменшення висоти піків від багатоатомних іонів, а в умовах надвисокого вакууму - підсилення інтенсивності піків від двоатомних іонів. Майже завжди проявляє себе т.зв. водневий ефект, суть якого полягає в тому, що має місце реакція присднання тим чи іншим ізотопом з а.о.м. m_i атома водню:



що спричиняє збільшення атомного числа на одиницю і

відповідний перерозподіл інтенсивностей піків, тобто I_{m_i} зменшується, а $I_{m_{i+1}}$ - збільшується (на прикладі спектра ВІМС від плівки Ti цей ефект ілюструється рисунком 7.17, який необхідно порівнювати із рис. 7.16а).

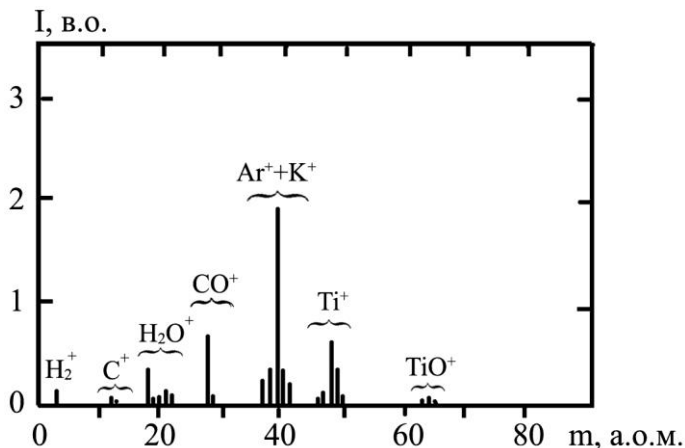


Рисунок 7.17 – Спектр ВІМС від поверхні плівки Ti , на якому реєструється водневий ефект (лінії Ti^+), лінії від Ar (первинні іони) і молекули H_2 , H_2O і CO , які потрапляють на поверхню плівки із залишкової атмосфери

В окремих випадках можуть спостерігатися лінії Na^{23} і Ca^{44} від домішок, занесених на зразок оператором або тих, що потрапили із залишкової атмосфери. Крім цього, якщо первинний пучок іонів якимось чином потрапляє на сталевий об'єктотримач, то можуть бути зафіксовані лінії Fe^{56} і Fe^{58} . На мас-спектрі ВІМС від плівки Ti (рис. 7.17) простежуються також лінії від TiO і домішкових у залишковій атмосфері молекул CO , H_2 та атомів C .

Для отримання кількісних даних про хімічний склад зразка і розподіл елементів за його глибиною необхідно користуватися або еталонами, або методом коефіцієнтів

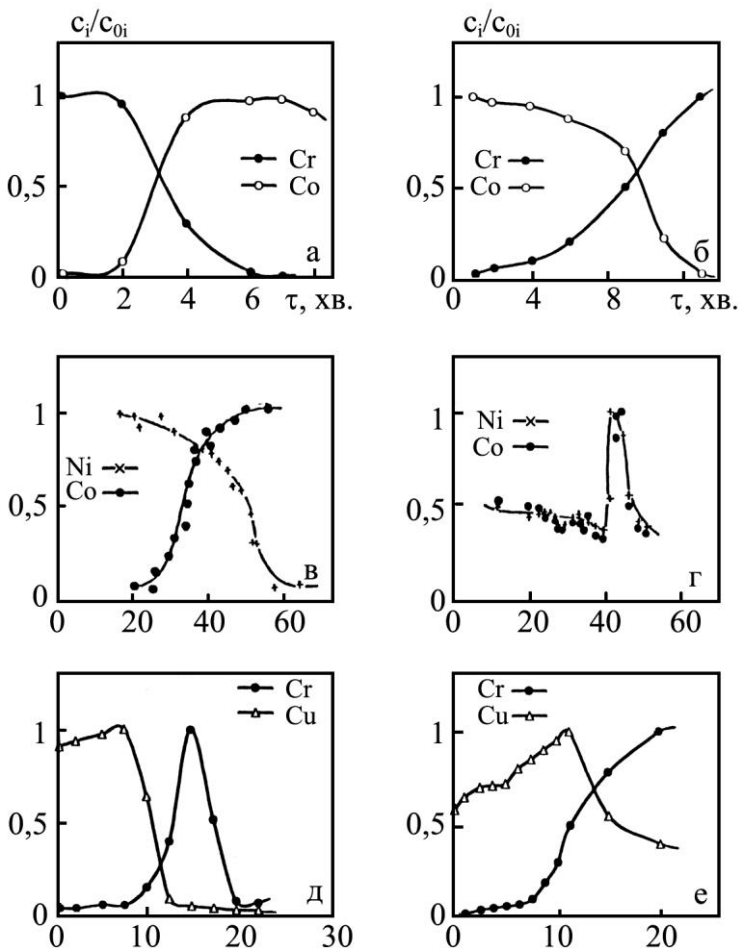


Рисунок 7.18 – Приклади дифузійних профілів різних двошарових систем. τ – час травлення пучком первинних іонів

відносної елементної чутливості. Це дає можливість будувати дифузійні профілі і вивчати процеси взаємної дифузії у дво- і багатошарових плівкових системах. На рис. 7.18 представлені приклади дифузійних профілів для різних двошарових систем. Для оцінки величини

коефіцієнтів взаємної дифузії (D) можна скористатися співвідношенням

$$D \cdot \tau_{\text{диф}} \cong \Delta x^2,$$

де $\tau_{\text{диф}}$ – час конденсаційно-стимульованої або термодифузії; Δx – довжина дифузійного пробігу, яка розраховується за співвідношенням $\Delta x \cong \tau_{\text{тр}} \cdot \omega_{\text{тр}}$ ($\tau_{\text{тр}}$ $\omega_{\text{тр}}$ – час і швидкість травлення зразка первинними іонами).

Використовуючи експериментальні результати, можна визначити, що величини коефіцієнтів взаємної дифузії лежать у межах $10^{-18} - 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$.

Відмічаючи ефективність методу ВІМС, вкажемо на його основний недолік, який полягає в тому, що це, за своєю суттю, руйнівний метод аналізу, в процесі якого можуть стимулюватися термодифузія, утворення кратерів і розмивання меж поділу шарів.

4 Задачі до розділу 7

Задача 1 Зобразити схематично двоелектронні оже-процеси, які пов'язані із переходами KL_1L_1 та LM_1M_1 .

Задача 2 Зобразити схематично перехід $L_1 L_2M_1$ (перехід Костера-Кроніга) і вияснити, чи можливий цей перехід без випромінювання фотонів.

Задача 3 У методиці ОЕС для отримання $dN(E)/dE$ на фон накладається збуджуюча напруга $\Delta U = k \sin \omega t$, в результаті чого струм зібраних електронів стає модульованим: $I = I(U + k \sin \omega t)$. Розкласти в ряд Тейлора модульований струм до доданків четвертого порядку малості. Обґрунтувати, якими доданками цього ряду можна знехтувати.

Задача 4 Побудувати теоретичний мас-спектр *Cu*, *Ag*, і *Ti* із урахуванням однозарядних одно-, дво- і триатомних іонів.

Задача 5 Визначити час, необхідний для розпилення шару *Si* товщиною $d=50$ нм іонним пучком з густиною струму 10^{-1} А/м² та енергією $E_0=45$ кеВ іонів *Ar*. Скористатися розрахунковими даними [5, рис. 4.2] залежності виходу розпиленого *Si* від енергії E_0 та атомного номера.

Список літератури до розділу 7

1. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1.- Москва: Мир, 1984.- 303 с.
2. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 2.- Москва: Мир, 1984.- 348 с.
3. Эндрю К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. – Москва: Мир, 1971.- 256 с.
4. Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу. – Харьков: ХГУ, 1967.- 476 с.
5. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок.- Москва: Мир, 1989.- 342 с.
6. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел.- Москва: Наука, 1985.- 288 с.
7. Черепин В.Т., Васильев М.А. Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов.- Киев: Наук. думка, 1975.- 240 с.

Наукове видання

**Проценко Іван Юхимович, Черноус Анатолій
Миколайович, Проценко Сергій Іванович**

Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів

Навчальний посібник

Дизайн обкладинки І.М. Пазухи

Редактор Н.А. Гавриленко

Комп'ютерне верстання: М.О. Лисенко, І.М. Пазуха,
А.О. Степаненко, О.П. Ткач

Підп. до друку 23.09.2007.

Формат 60x84/16. Папір офс. Гарнітура Times New Roman Cyr. Друк. офс.

Ум. друк. арк. 15,35. Обл.-вид. арк. 11,09.

Тираж 200 пр. Вид. № 242.

Зам. №

Видавництво СумДУ при Сумському державному університеті
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
ДК № 2365 від 08.12.2005.

Надруковано у друкарні СумДУ

40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2.