

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА К КУРСУ ДИСТАНЦИОННОГО ОБРАЗОВАНИЯ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ  
РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

А.В. Гаршев, В.И. Путляев

Москва 2008

Целью курса является теоретическое и практическое освоение слушателями наиболее распространенных методов анализа материалов с использованием растровых электронных микроскопов. В курсе будут рассмотрены устройства основных узлов электронных микроскопов, описана работа детекторов и рассмотрены примеры исследования некоторых материалов.

Курс предназначен для студентов старших курсов, дипломников, магистров и аспирантов ВУЗов, занимающихся исследовательской работой в области материаловедения, металловедения, разработки ультрадисперсных материалов, а также ученых-синтетиков, использующих электронную микроскопию как метод исследования материалов. В курс включена информация необходимая как для обработки уже имеющихся данных, полученных на растровом электронном микроскопе, так и для практической работы на приборе. Для полного понимания и осмысления изложенной информации целевая аудитория должна дополнительно прослушать курсы лекций по структурным методам анализа конденсированного состояния вещества и по физическим методам анализа элементного состава материалов.

## Оглавление

1. Взаимодействие ускоренных электронов с веществом.....	4
<i>Приведены описания физических процессов, имеющих место при взаимодействии электронов с массивными и тонкими образцами. Рассмотрены принципиальные возможности электронных микроскопов в случае их применения для анализа материалов. В раздел включены некоторые комментарии по истории развития электронной микроскопии.</i>	
2. Устройство электронных микроскопов .....	25
<i>Описано техническое оснащение, общая конструкция электронных микроскопов и характеристики аналитической информации, получаемой с использованием различно оснащенных микроскопов.</i>	
3. Растровая электронная микроскопия (РЭМ).....	43
<i>Рассматриваются особенности возникновения топографического и элементного контраста, обсуждаются некоторые проблемы интерпретации аналитической информации при исследовании трехмерных объектов.</i>	
4. Количественный и полуколичественный рентгеноспектральный микроанализ на РЭМ.....	61
<i>Описываются физические принципы анализа, кратко рассказывается об истории развития метода и основных подходах к обработке аналитической информации.</i>	
5. Подготовка образцов для исследования на РЭМ.....	82
<i>Основной темой данной лекции является подготовка диэлектрических и электропроводящих массивных и порошковых образцов для анализа на растровом электронном микроскопе.</i>	

## Лекция 1. Взаимодействие ускоренных электронов с веществом

Приступая к описанию предмета электронной микроскопии, остановимся кратко на истоках этого метода, без которого немислимо современное научное исследование. Интенсивное использование электронных микроскопов в повседневной исследовательской практике не должно вводить нас в заблуждение, что этот метод легко и сразу пробил себе дорогу в научную лабораторию. Электронная микроскопия знала времена более чем прохладного отношения к себе. Неудивительно, что Нобелевская премия в области физики за разработку методов электронной микроскопии была вручена Эрнсту Руска (Ernst Ruska, 1906-1988) лишь в 1986 году, т.е. за 2 года до его смерти за работы, начатые полвека назад. И помимо этого удручающего факта, история возникновения и развития электронной микроскопии изобилует столь неожиданными сюжетными поворотами, что заслуживает хотя бы пунктирного изложения в нашем курсе лекций.



Профессор Эрнст Руска  
(фотография из официальной автобиографии,  
представленной Нобелевскому комитету в 1986 г.)

Несомненно, что толчком к развитию электронно-микроскопических методов послужила теоретическая работа французского физика Луи де Бройля, посвященная корпускулярно-волновому дуализму частиц (1925 год). Согласно де Бройлю любой движущейся частице, в частности, электрону отвечает волна, длина которой однозначно определяется импульсом частицы:  $\lambda = \frac{h}{p}$ , здесь  $\lambda$  – длина волны,  $p$  – импульс частицы,  $h$  – постоянная Планка, равная  $6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек. Длина электронной волны значительно меньше длины волны видимого света, и это заставляет задуматься о применении электронного пучка вместо светового потока в микроскопах для достижения большего увеличения и лучшего

разрешения. В 1927 году Дэвиссон и Гермер и, независимо от них, Томсон и Рейд экспериментально подтвердили положения теории де Бройля, реализовав опыт по дифракции электронов. Работами Буша (1926-27 гг.) по фокусировке электронных пучков были фактически заложены основы электронной оптики, а эксперименты Штарка (1898 г.) по изучению взаимодействия ускоренных электронов с металлическими фольгами и измерению тока утечки дали физические основы для детектирования электронного сигнала. Таким образом, уровень развития науки и техники к 30-ым годам 20 века был достаточен для появления первого электронного микроскопа. Тем не менее, это произошло как минимум на десятилетие позднее, лишь благодаря инженерному и научному таланту немецких физиков М. Кнолля и Э. Руски. Первый просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ), сконструированный ими в 1932 году, позволял увеличивать объекты ~ в 17 раз (рис.1).

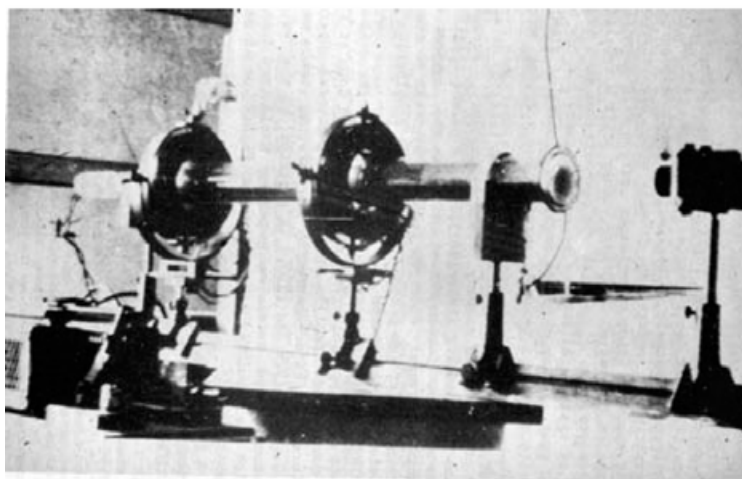


Рис.1.1. Горизонтальный двухлинзовый электронный микроскоп, построенный Руска и Кноллем в 1932 г. в Берлине. В 1933 г. была добавлена третья линза и получены изображения металлической фольги и ткани с разрешением, превышающем возможности светового микроскопа (взято из R.F. Egerton. Physical Principles of Electron Microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer, 2005)

В 1936 г. английская компания Metropolitan Vickers объявила о начале серийного производства электронных микроскопов, однако реальное производство было налажено немецкой компанией Siemens (рис.2), под маркой Elmiskop, просуществовавшей почти полвека. Говорят, что эксперты, отправленные с заданием провести анализ потенциального рынка электронных микроскопов, вернулись с неутешительным известием: *от 6 до 10 микроскопов полностью насытят рынок таковых*. Впрочем, возможно это лишь легенда, ведь нечто подобное рассказывается и про становление рынка персональных компьютеров.



Рис.1.2. Первый коммерческий ПЭМ компании Сименс имел 3 охлаждаемые водой магнитные линзы, питаемые от батарей. Ускоряющее напряжение составляло 80 кВ, разрешение оценивалось в 10 нм (взято из R.F. Egerton.

Physical Principles of Electron Microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer, 2005)

Если работы по созданию ПЭМ опирались на уже готовую концепцию *светового биологического микроскопа* (а потому соответствующие приборы позиционировались для применения в области биологии, медицины и, возможно, металловедения), то история сканирующих (или растровых)<sup>1</sup> электронных микроскопов неразрывно связана с историей *телевидения*. Концепция сканирующего электронного микроскопа была предложена несколькими исследовательскими группами в Германии, Англии и США, имеющими отношение к развитию телевизионной техники. В 1935 году М. Кнолль сконструировал растровый микроскоп, схема которого приведена на рис. 1.3, для своего времени это была передовая конструкция, использующая сфокусированный до диаметра ~100 мкм поток электронов; с применением электронной схемы для регистрации тока вторичных и обратно рассеянных от образца электронов с индикацией на флуоресцентном экране электронно-лучевой трубки.

<sup>1</sup> В англоязычной литературе подобный вид микроскопии называют *сканирующей электронной микроскопией* (scanning electron microscopy, сокращенно SEM). В немецкой и русской научной литературе чаще используется термин *растровая электронная микроскопия* (сокращенно РЭМ) от немецкого Rasterelektronenmikroskopie).

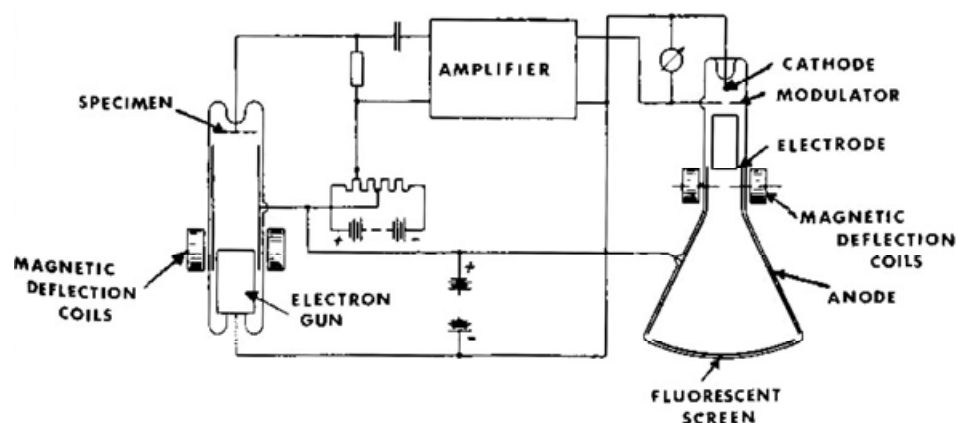


Рис. 1.3. Схема первого растрового электронного микроскопа Кнолля.

В 1938 г. М. фон Арденне построил первый сканирующий просвечивающий электронный микроскоп. Первое растровое изображение было получено с кристалла ZnO при ускоряющем напряжении 23 кВ и увеличении 8000 крат. Изображение состояло из 400x400 линий сканирования и записывалось в течение 20 мин (!) на фотопленку или бумажный барабан, которые передвигались механически синхронно с электронным лучом. Прибор был оснащен и электронно-лучевой трубкой, но она использовалась лишь для предварительного просмотра образца. Прототип современного РЭМ с регистрацией изображения во вторичных электронах на экране электронно-лучевой трубки (рис.1.4.) был создан в 1942 г. В. Зворыкиным<sup>2</sup> в лаборатории RCA (Радиокорпорация Америки, Нью-Джерси, США) для анализа качества иконоскопа, передающей телевизионной трубки, изобретенной Зворыкиным ранее.

Следующая значительная веха в развитии электронной микроскопии связана с разработкой современного детектора электронов Эверхартом и Торнли (1955-1960 гг.), работающих в группе проф. Оатли (Кембриджский университет, Великобритания). Этой группой совместно с компанией AEI был произведен первый коммерческий растровый микроскоп, проданный в 1958 г. в Канаду. Устойчивое серийное производство было организовано в рамках компании Кембридж Инструментс в 1965 г. (в настоящее время эта компания отнюдь не лидер в производстве электронных микроскопов). 70-80-е годы 20 века

<sup>2</sup> Владимир Козьмич Зворыкин (1889-1978) – наш соотечественник, уроженец г. Муром, выпускник Петербургского Технологического института. После Октябрьской революции эмигрировал в США. "Подарок американскому континенту" - так сказал о Зворыкине его коллега по работе в области электроники. Основания к тому, чтобы присвоить эмигранту из России столь пышное определение, безусловно, были. Зворыкину принадлежит изобретение "чуда XX века" - электронного телевидения. Его новаторские идеи были использованы также при создании электронных микроскопов, фотоэлектронных умножителей и электронно-оптических преобразователей, разнообразных приборов медицинской электроники - от миниатюрных "радиопилюль" до читающего телевизионного устройства для слепых (цит. В.П. Борисов. Природа, №7, 1998). К сожалению, объем лекции не позволяет нам рассказать более подробно о жизни этого человека.

были ознаменованы бумом в электронно-микроскопической индустрии: выпуском микроскопов занимаются такие гиганты как Philips, Hitachi, Carl Zeiss; в то же время возникает масса венчурных компаний, среди которых наиболее впечатляющих успехов добилась японская JEOL.

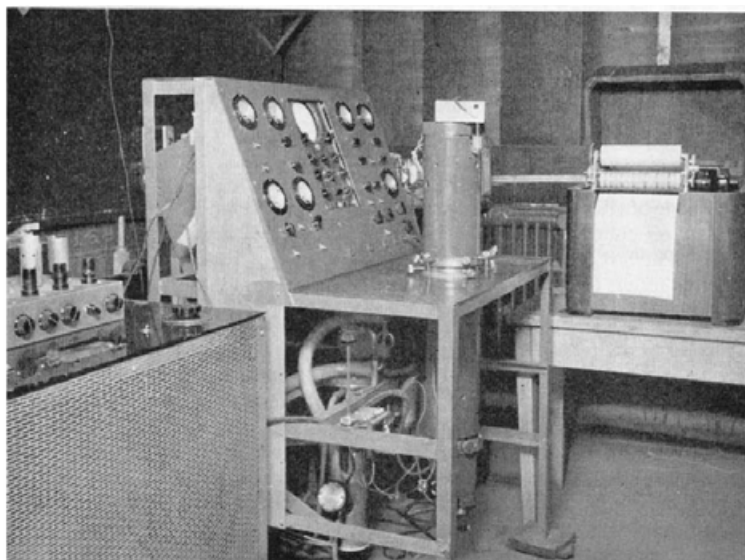


Рис.1.4. Микроскоп, построенный Зворыкиным в RCA (1942 г.). Имел электростатические линзы и электронику на вакуумных лампах, достигнутое разрешение 50 нм. В центре снимка – колонна микроскопа; электронная пушка располагалась внизу, образец –верху колонны. Изображение записывалось на факсимильный аппарат (на снимке справа) (взято из R.F. Egerton. Physical Principles of Electron Microscopy. An introduction to TEM, SEM, and AEM. Springer, 2005)



В. К. Зворыкин демонстрирует изобретенную им передающую телевизионную трубку - иконоскоп

В настоящее время, просвечивающие и растровые электронные микроскопы производятся несколькими компаниями в мире, наиболее известные из них – FEI (бывшее подразделение Philips, Нидерланды), JEOL (Япония), Hitachi (Япония), Carl Zeiss (Германия), на территории бывшего СССР электронные микроскопы выпускает объединение СЭЛМИ (г.Сумы, Украина). С момента изобретения микроскопы сильно видоизменились, сейчас это уже не просто прибор для получения изображений с увеличениями большими или аналогичным оптическому микроскопу - с помощью ПЭМ и РЭМ исследователь может получить информацию о кристаллической структуре и химическом составе образца, многие современные просвечивающие микроскопы позволяют добиться субангстремного разрешения, появились новые перспективные методики, например, электронная голография, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов. Совершенно отдельно стоит сказать про рентгеноспектральный микроанализ. Микроанализаторы, как приборы для



анализа исключительно локального химического состава образцов, используют интенсивный электронный пучок в первую очередь для генерации характеристического рентгеновского излучения, но не для визуализации образца (в старых моделях микроанализаторов для цели использовался встроенный оптический микроскоп). Долгое время микроанализаторы и электронные микроскопы развивались параллельно и независимо друг от друга, в последние годы разница между этими двумя приборами практически размыта. Исторические аспекты рентгеноспектрального микроанализа будут затронуты в соответствующей лекции.

Применение электронных микроскопов для анализа материалов и корректная интерпретация получаемой информации невозможны без знания физических явлений, имеющих место при взаимодействии ускоренных электронов с веществом. С этой точки зрения отличие просвечивающей микроскопии от растровой заключается в *различной энергии электронов*. Ускоряющие напряжения в этих приборах, сообщаемые электронам соответствующую кинетическую энергию, теоретически и экспериментально подобраны для эффективной генерации сигнала и максимально удобного получения аналитической информации. Вкратце, в ПЭМ электроны проходят сквозь тонкий образец, что требует от электронов высоких энергий (существуют электронные микроскопы использующие электроны с энергией до 1 МэВ), в РЭМ, фактически, анализируется поверхность, поэтому в здесь используются электроны с энергией от 0,1 до 30 - 60 КэВ, в зависимости от регистрируемого в данный момент сигнала.

В соответствии с соотношением де Бройля:  $\lambda = h/p$ , где  $p$  – импульс электрона, который в случае малых энергий рассчитывается по формуле:  $p = \sqrt{2meE}$ , а для больших

энергий с учетом релятивистской поправки -  $p = \sqrt{\left(\frac{eE}{c}\right)^2 + 2meE}$ , здесь  $h$  - постоянная

Планка,  $c$  – скорость света в вакууме,  $e$  - заряд электрона,  $m$  – масса покоя электрона,  $U$  – ускоряющее напряжение. Так, длина волны электрона ускоренного в электрическом поле с разностью потенциалов в 200 кВ составляет 0,0025 нм, а с разностью потенциалов в 400 кВ – 0,0016 нм. Это существенно меньше межатомного расстояния в любом кристалле, поэтому волновые эффекты (дифракция, интерференция) будут неизбежно осложнять картину взаимодействия электронов с веществом.

Ускоренные электроны взаимодействуют с ионами, атомами и свободными электронами, составляющими кристалл, посредством целого ряда механизмов рассеяния. В процессе таких взаимодействий изменяется *направление и/или энергия* электронов, при этом

процессы передачи энергии образцу и возникновение вторичных излучений характеризуются определенными вероятностями. На рис. 1.5 приведены всевозможные излучения, возникающие при взаимодействии пучка электронов с веществом, а на рис. 1.6. пояснена терминология, применяемая для описания различных типов потоков электронов.

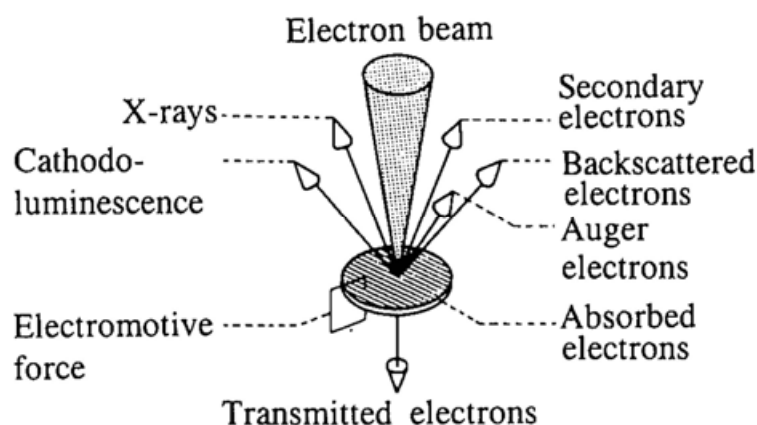


Рис. 1.5. Взаимодействие ускоренных электронов с тонким образцом. В случае объемного образца будут отсутствовать прошедшие электроны.

Существует два вида взаимодействия электрона с веществом: упругое (изменяется направление траектории движения электрона без потери энергии) и неупругое (уменьшается кинетическая энергия электрона). Процесс рассеяния принято описывать с помощью поперечного сечения  $\sigma$  – вероятностью процесса рассеяния:

$$\sigma = N/(n_t n_i), \quad (1.1)$$

где  $N$  – число столкновений определенного типа на единицу объема,  $n_t$  – число атомов-мишеней на единицу объема и  $n_i$  – число падающих частиц на единицу площади. Используя понятие сечения рассеяния, можно рассчитать и среднюю длину свободного пробега электрона в образце между двумя соударениями определенного типа –  $\lambda$  в простом веществе:

$$\lambda = A/(\sigma N_A \rho), \quad (1.2)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $A$  – атомная масса,  $\rho$  – плотность. Учитывая, что может происходить сразу несколько процессов взаимодействия разных типов, общая средняя длина свободного пробега  $\lambda_\Sigma$  может быть определена через длины свободного пробега каждого из процессов  $\lambda_i$ :

$$\lambda_\Sigma^{-1} = \sum_i \lambda_i^{-1}. \quad (1.3)$$

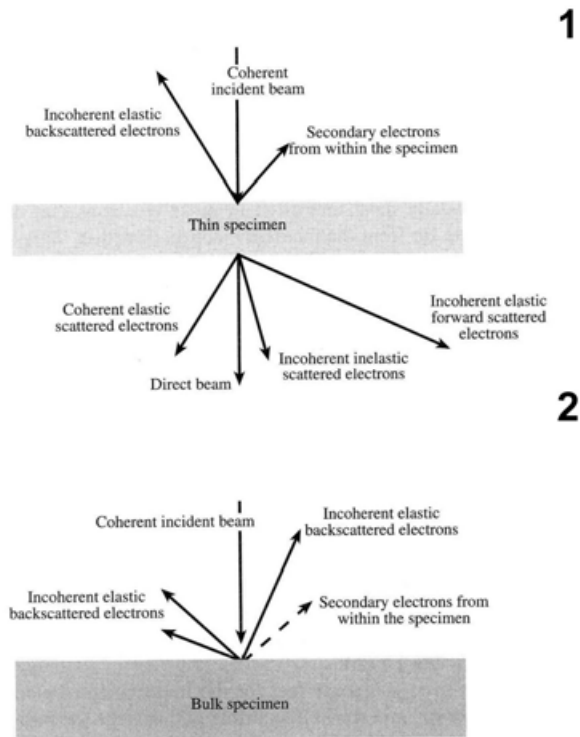


Рис. 1.6. Терминология, применяемая для описания различных типов потоков электронов, возникающих в процессе взаимодействия с веществом: 1 – в случае тонкого образца; 2 – в случае объемного образца.

Тогда, с учетом уравнения (1.2), вероятность столкновения определенного типа –  $P$  можно описать в следующем виде:

$$P = (\sigma N_A \rho t) / A, \quad (1.4)$$

где  $t$  – общая толщина образца.

Далее кратко рассмотрим физические аспекты упругого и неупругого взаимодействия. Упругое рассеяние принято связывать с рассеянием на кулоновском поле ядер и электронной плотности (Рис. 1.7). Используя грубое приближение, что электрон – частица, можно получить уравнение сечения резерфордского рассеяния для изолированного атома:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{16 E^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}}, \quad (1.5)$$

где  $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ ,  $\theta$  – угол рассеяния, измеренный относительно траектории электронов до взаимодействия ( $0 \leq \theta \leq \pi$ ),  $Z$  – атомный номер,  $E$  – энергия электрона в киловольтах. С учетом релятивистских эффектов и экранировки ядер электронами с внутренних орбиталей, дифференциальное сечение резерфордского рассеяния можно записать так:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z^2 e^4}{16E^2} \right] \left[ \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\theta_0^2}{4} \right]^{-2} \left[ 1 - \beta^2 \frac{\theta}{2} + \pi\alpha\beta \left( \sin \frac{\theta}{2} - \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \right], \quad (1.6)$$

где  $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ ,  $\theta$  – угол рассеяния, измеренный относительно траектории электронов до взаимодействия ( $0 \leq \theta \leq \pi$ ),  $Z$  – атомный номер,  $E$  – энергия пучка электронов в киловольтах,  $\theta_0$  – параметр экранирования, который можно рассчитать по формуле  $\theta_0 = 0,1167 Z^{1/3} E^{1/2}$ ,  $\beta = v/c$  или  $\beta = (1 - (1 + E/511)^{-2})^{1/2}$  (511 кэВ – масса покоя электрона) и  $\alpha$  – табулированный коэффициент, для легких элементов  $\alpha \approx Z/137$ . Формула (1.4) расчета поперечного сечения резерфордского рассеяния в широком интервале углов рассеяния позволяет получить значения близкие к точным значениям поперечного сечения рассеяния, полученного Моттом. Дифференциальное поперечное сечение резерфордского рассеяния можно выразить следующим образом:

$$\sigma_R(\theta) = \frac{Z^2 \lambda_R^4}{64\pi^2 a_0^2} \frac{d\Omega}{\left[ \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\theta_0^2}{4} \right]}, \quad (1.7)$$

где  $\lambda_R$  – длина волны электрона, рассчитанная с учетом релятивистских эффектов,  $a_0$  – Боровский радиус.



Рис. 1.7. Два механизма упругого взаимодействия электрона с изолированным атомом. Кулоновское взаимодействие с электронной оболочкой атома отклоняет электрон на малые углы, а взаимодействие с ядром приводит к отклонению на большие углы вплоть до обратного рассеяния.

Общее поперечное сечение упругого рассеяния  $\sigma_e$  с учетом релятивистских эффектов и экранировки может быть получено из уравнения (1.7) с учетом того, что  $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$  в интервале углов  $0 \leq \theta \leq \pi$ :

$$\sigma_e = \frac{Z^2 \lambda_R^4}{16\pi^3 a_0^2} \frac{1}{\delta(1+\delta)}, \quad (1.8)$$

где  $\delta = \frac{\theta_0^2}{4}$ .

Полученное значение общего поперечного сечения упругого рассеяния используется для расчета углов упругого рассеяния и средней длины свободного пробега. Так  $P(\theta)$  вероятность рассеяния на углы от 0 до  $\theta$ , рассчитывается по формуле:

$$P(\theta) = (1 + \delta) \left[ 1 - \left( \frac{2\delta}{1 - \cos \theta + 2\delta} \right) \right]. \quad (1.9)$$

Численные оценки для меди показывают, что угол наиболее вероятного рассеяния электронов начальной энергии 100 кэВ составляет  $2 - 3^\circ$ .

Важным является также получение приближенных значений длины свободного пробега электрона  $\lambda_e$ :

$$\lambda_e = A/(\sigma_e N_A \rho). \quad (1.10)$$

Результаты расчетов  $\lambda_e$  для простых веществ и различных энергий электронов приведены на рис. 1.8.

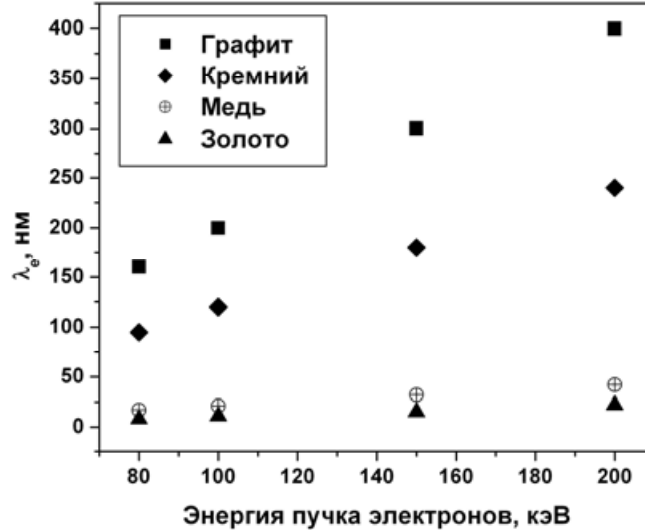


Рис. 1.8. Средние длины свободного пробега упругого рассеяния электрона.

Они указывают на то, что в случае просвечивающей электронной микроскопии, рассеяние будет многократным (от 1 до  $\sim 25$  взаимодействий), за исключением случаев изучения веществ с низкой плотностью и малой атомной массой, а в случае растровой микроскопии взаимодействие, в большинстве случаев, будет множественным (более 25 упругих взаимодействий). Моделирование множественного взаимодействия методом Монте-Карло

показывает образование «груши» возбуждения в материале при взаимодействии с пучком электронов. Сравнение результатов модели и реальной области возбуждения в полимерах<sup>3</sup> показали сходные формы области возбуждения и подтверждают образование «груши». На рис. 1.9 приведена форма груши и области, в которых происходит генерация различных электромагнитных сигналов. Каждый тип излучения можно регистрировать специальными детекторами, в зависимости от характеристик излучения и его интенсивности можно судить о различных свойствах образца. Основное отличие от рассеяния электронов объемным образцом состоит в том, что при достаточно малой толщине образца и достаточно большой энергии электронов, угол отклонения траекторий электронов от траектории первичного электронного пучка оказывается малым, что приводит к достижению более высоких латеральных разрешений - не происходит образования «груши» в материале. Малая толщина образца также приводит к резкому падению интенсивности сигналов по сравнению с интенсивностями тех же излучений в растровой микроскопии на объемных образцах.



Рис. 1.9. Области генерации сигналов.

На данный момент нами рассмотрено только образование обратно рассеянных электронов в процессе упругого взаимодействия. Несмотря на то, что нами было применено очень грубое предположение о корпускулярной природе электрона, дифференциальное поперечное сечение резерфордского рассеяния вполне применимо для оценки значений поперечного сечения рассеяния электронов, а также позволяет сделать некоторые предположения о принципиальных возможностях электронной микроскопии. Так, прямо рассеянные на большие углы электроны несут в себе информацию о массе ядра, с которым они взаимодействовали, и, следовательно, высокое разрешение просвечивающих микроскопов позволяет получать изображения атомного разрешения с  $Z$  – контрастом. Аналогичную информацию несут и обратно рассеянные электроны, однако их выход из

<sup>3</sup> В полимерах, например полиметилметакрилате, под воздействием пучка электронов происходят необратимые химические реакции. Визуализация области взаимодействия с электронами осуществляется растворением (травлением) полимера.

образца в случае тонких фольг очень мал (около 0,1 %), но составляет значительную долю (до 50 %) в случае объемных материалов, что активно используется в растровых микроскопах.

Чтобы учесть волновую природу электрона, введено понятие атомного фактора рассеяния  $f(\theta)$ :

$$|f(\theta)|^2 = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}. \quad (1.11)$$

Атомный фактор рассеяния содержит в себе информацию об амплитуде волны рассеянного электрона, а величина  $|f(\theta)|^2$  пропорциональна интенсивности рассеяния. Фактор атомного рассеяния дополняет понятие резерфордского дифференциального сечения рассеяния, так как, в отличие от последнего, применим для описания рассеяния на малые углы. Обычно, фактор атомного рассеяния записывают в виде:

$$f(\theta) = \frac{\left[1 + \frac{E}{m_0 c^2}\right]}{8\pi^2 a_0} \left[\frac{\lambda}{\sin \frac{\theta}{2}}\right]^2 (Z - f_x), \quad (1.12)$$

где  $\lambda$  – длина волны электрона, а  $f_x$  – фактор рассеяния рентгеновского излучения. Таким образом, фактор рассеяния зависит от длины волны падающих электронов, угла падения и массы ядра рассеивающего атома. Целесообразно отметить следующие свойства  $f(\theta)$ :

- уменьшается при увеличении угла падения;
- уменьшается в случае уменьшения длины волны электрона (увеличению энергии электрона);
- увеличивается с  $Z$  в некотором интервале  $\theta$ .

Атомный фактор рассеяния будет нам полезен в дальнейшем, в лекциях по дифракции электронов.

Выводы, сделанные из теоретического описания процессов взаимодействия, подтверждаются и практическими экспериментами. На рис. 1.10 показана экспериментально полученная зависимость коэффициента отражения электронов  $\eta$  от атомного номера  $Z$ . Коэффициент  $\eta$  определяется как отношение числа отраженных электронов к общему числу падающих на образец электронов. В случае, если материал состоит из нескольких элементов, то для него  $\eta_{\text{общ}} = \sum_i \eta_i C_i$ , где  $C_i$  – весовая доля элемента, а  $\eta_i$  – коэффициент отражения чистого элемента. На рис. 1.11 приведены зависимости коэффициента отражения электронов

$\eta$  от угла  $\theta$  между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца. Приближенное выражение для нахождения коэффициента отражения электронов  $\eta$ :

$$\eta(\theta) = \frac{1}{(1 + \cos \theta)^p}, \quad \text{где } p = 9/Z^{1/2} \text{ для простых веществ.}$$

На рисунке также отмечена особенность, возникающая на угле  $\theta$ , соответствующем углу Брегговского отражения.

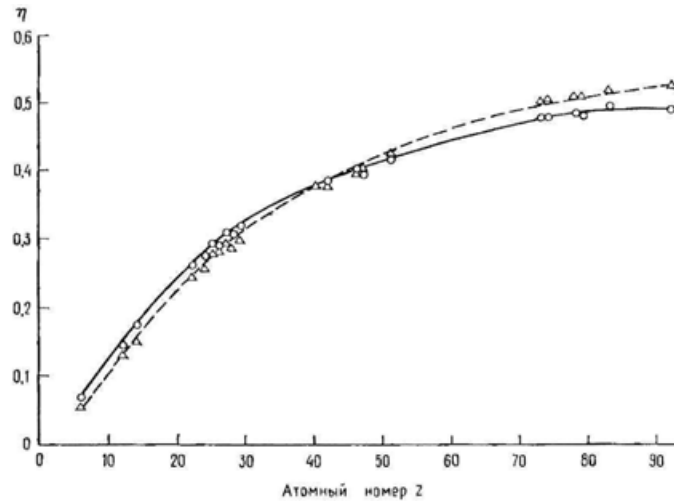


Рис. 1.10. Зависимость коэффициента отражения  $\eta$  от атомного номера  $Z$ :  $\circ$  -  $E_0 = 10$  кэВ, и  $\Delta$  -  $E_0 = 49$  кэВ.

Угол  $\theta$  между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца –  $0^\circ$ .

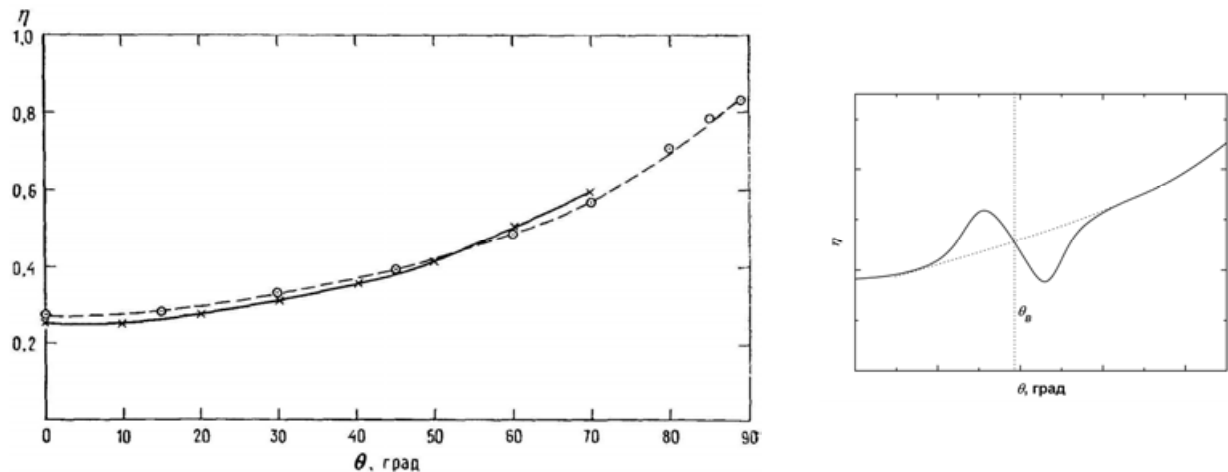


Рис. 1.11. Зависимости коэффициента отражения  $\eta$  от угла  $\theta$  между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца, для железа, при  $E_0 = 30$  кэВ:  $\circ$  – расчет произведенный по методу Монте-Карло,  $\times$  - экспериментально полученные данные. Справа приведена особенность, возникающая на угле  $\theta$ , соответствующем углу Брегговского отражения.

Помимо зависимости  $\eta$  от угла падения электронов, существует также угловая зависимость распределения интенсивности потока обратно рассеянных электронов. Так, измеряемые значения  $\eta$  будут соответствовать закону  $\eta(\varphi) = \eta_0 \cos \varphi$ , где  $\eta_0$  – коэффициент,



полученный при измерении интенсивности вдоль нормали к плоскости, а  $\varphi$  – угол при котором производится измерение. На рис. 1.12 приведена зависимость распределения интенсивности потока отраженных электронов от углов  $\varphi$  и  $\theta$ , такая зависимость может быть объяснена разными путями электронов, преодолеваемыми от места соударения до поверхности образца, а также увеличением количества прямо рассеянных электронов при увеличении угла  $\theta$ . Необходимо, также, отметить, что глубина  $a$  с которой отраженный электрон может выйти на поверхность не является строго определенной и характеризуется лишь вероятностью вылета отраженного электрона. На рис. 1.13 приведена вероятность вылета отраженного электрона в зависимости от глубины  $a$ , здесь следует отметить, что область выхода обратно отраженных электронов, отмеченная на рис. 1.9, можно нанести по глубине соответствующей лишь некоторому значению вероятности выхода отраженных электронов.

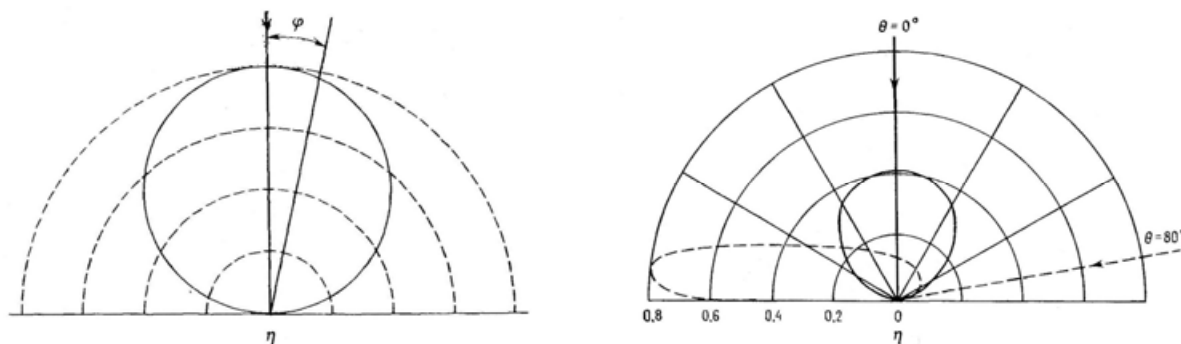


Рис. 1.12. Угловые зависимости интенсивности потока отраженных электронов. Рассматривается образец с гладкой поверхностью.

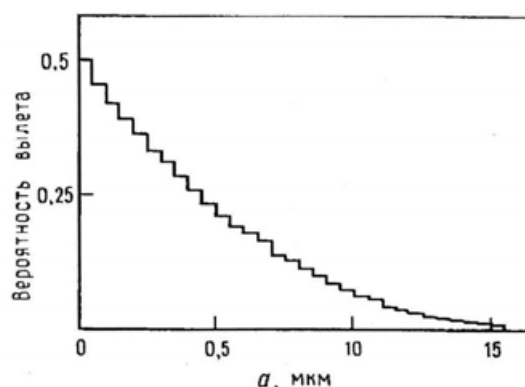


Рис. 1.13. Вероятность вылета отраженного электрона в зависимости от глубины  $a$ . Результат математического моделирования для меди при условии начальной энергии электронов – 30 кэВ.

Рассмотрим теперь неупругое рассеяние электронов, которое происходит вследствие взаимодействия пучка электронов с электронами ионов или атомов вещества. При этом падающий электрон передает часть своей энергии образцу, которая затем из вещества

выделяется. С точки зрения получения полезного аналитического сигнала, нас интересуют процессы передачи и выделения строго определенного, характеристического, количества энергии. Тогда, регистрируя количество выделенной электромагнитной энергии определенного сорта и импульса, а также определяя количество прошедших сквозь образец электронов, потерявших энергию, можно производить элементный анализ веществ. Так, неупруго рассеянные электроны несут в себе информацию о химическом составе и зарядовом состоянии химических элементов, что позволяет использовать регистрацию их потока в задачах аналитической просвечивающей электронной микроскопии. Неупругое взаимодействие ускоренных электронов с веществом сопровождается также образованием рентгеновского и видимого электромагнитного излучения, вторичных и Оже-электронов.

Теоретическое описание траекторий электронов при неупругом взаимодействии достаточно сложно и моделирование проводится численно, как правило, с использованием метода Монте-Карло.

Все же кратко рассмотрим каждый процесс неупругого взаимодействия в отдельности. Взаимодействие пучка электронов со слабо связанными электронами проводимости приводит к образованию вторичных электронов, которые принято разделять на два вида: медленные, с энергией  $E_{SE}$  от 1 до 50 эВ, и быстрые, энергия  $E_{SE}$  которых может достигать значений энергии первичного электрона. Вторичные электроны используются в качестве одного из основных информационных сигналов в растровой микроскопии, и реже используются в просвечивающих. Поперечное сечение рассеяния для процесса возникновения медленных вторичных электронов:

$$\sigma(E_{SE}) = \frac{e^4 k_F^3}{3\pi E (E_{SE} - E_F)^2}, \quad (1.13)$$

где  $k_F$  – волновой вектор, соответствующий энергии Ферми  $E_F$ ,  $E_{SE}$  – энергия вторичного электрона и  $E$  – энергия первичного пучка электронов (формула приведена в расчете на один электрон проводимости и на единицу объема). Малая энергия медленных вторичных электронов приводит к малому интервалу распространения этих электронов в веществе – не более нескольких нанометров.

Дифференциальное релятивистское сечение поперечного рассеяния для процесса возникновения быстрых вторичных электронов можно рассчитать по формуле:

$$\frac{d\sigma(E_{SE})}{d\varepsilon} = \frac{\pi e^4}{E^2} \left[ \frac{1}{\varepsilon^2} + \frac{1}{(1-\varepsilon)^2} + \left( \frac{E'}{E'+1} \right)^2 - \frac{2E'+1}{(E'+1)^2 \varepsilon(1-\varepsilon)} \right], \quad (1.14)$$

где  $\varepsilon = \Delta E/E_0 \leq 0,5$  и  $E' = E_0/511$  кэВ. Расчет угла рассеяния первичного электрона после столкновения можно провести с использованием уравнения:

$$\sin^2 \theta = \frac{2\varepsilon}{2 + E' - E'\varepsilon}, \quad (1.15)$$

а угол рассеяния вторичного электрона относительно траектории первичного электрона из уравнения:

$$\sin^2 \varphi = \frac{2(1 - \varepsilon)}{2 + E'\varepsilon}. \quad (1.16)$$

Оценка углов рассеяния быстрых вторичных электронов приводит к выводу, что при траектории первичного пучка перпендикулярно поверхности плоского образца, быстрые вторичные электроны будут распространяться в веществе и вне его преимущественно вдоль плоскости поверхности. Указанные особенности быстрых и медленных вторичных электронов приводят к следующим выводам:

- регистрацией медленных вторичных электронов можно достигать высокого латерального разрешения в растровой микроскопии;
- быстрые вторичные электроны значительно ухудшают латеральное разрешение.

В целях улучшения латерального разрешения в современных растровых микроскопах создают системы для работы при низких ускоряющих напряжениях, уменьшая тем самым количество быстрых вторичных электронов при практически неизменном количестве регистрируемых медленных вторичных электронов.

Как и в случае отраженных электронов, для вторичных электронов рассчитаны вероятности их вылета в зависимости от глубины (Рис. 1.14), а также вводится коэффициент вторичной эмиссии -  $\delta$ , аналогичный  $\eta$ , но определяемый как отношение числа вторичных электронов к общему числу падающих на образец электронов. Здесь следует оговориться, что в число детектируемых вторичных электронов попадает некоторое незначительное количество отраженных электронов, которые за счет неупругих взаимодействий потеряли более 90% своей энергии (Рис. 1.15). Как показывают экспериментальные данные, в отличие от коэффициента отражения  $\eta$ , коэффициент вторичной эмиссии  $\delta$  практически не зависит от элементного состава вещества. На рис. 1.16 для сравнения приводятся значения этих коэффициентов.

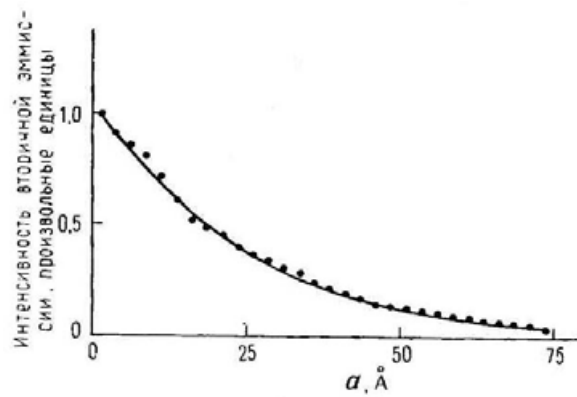


Рис. 1.14. Вероятность вылета вторичного электрона в зависимости от глубины  $a$ . Результат математического моделирования по методу Монте-Карло.

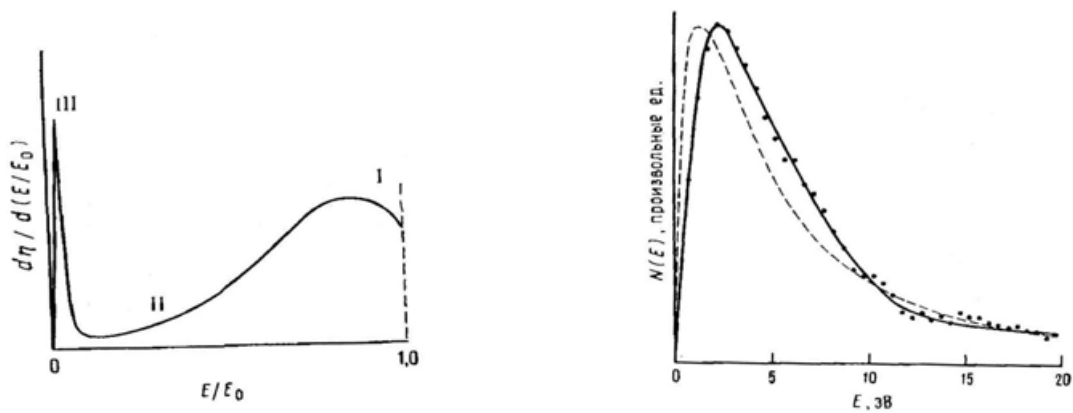


Рис. 1.15. Распределение эмитированных из материала электронов по энергиям (слева): области I и II – соответствуют отраженным электронам, область III – вторичным электронам. Справа приведено распределение вторичных электронов: точки – экспериментальные данные, пунктир – рассчитанные.

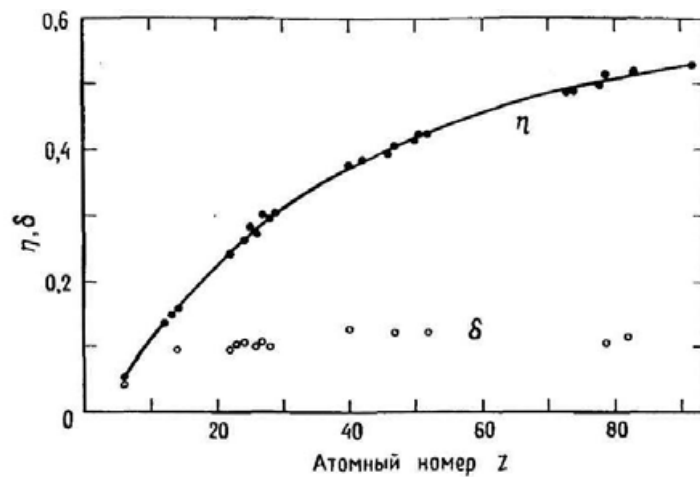


Рис. 1.16. Сравнение зависимостей коэффициентов  $\eta$  и  $\delta$  от атомного номера  $Z$ , для случая  $E_0 = 30$  кэВ. Угол  $\theta$  между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца –  $0^\circ$ .

Коэффициент вторичной эмиссии  $\delta$  зависит от угла падения пучка электронов (Рис. 1.17), но, в отличие от  $\eta$ , зависимость описывается уже формулой  $\delta(\theta) = \frac{\delta_0}{\cos(\theta)}$ .

После подробного рассмотрения механизмов образования вторичных и рассеянных электронов, которые являются основными «поставщиками» информации в электронной микроскопии, вскользь затронем и некоторые другие виды электромагнитной энергии, возникающими при взаимодействии электронов с веществом. Это рентгеновское излучение, Оже-электроны и видимое излучение (катодолюминесценция).

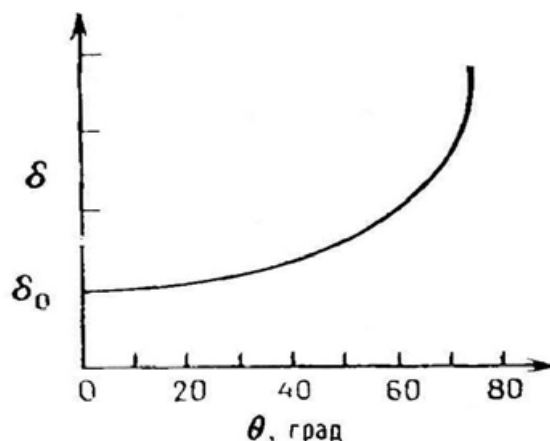


Рис. 1.17. Зависимость коэффициента  $\delta$  от угла  $\theta$  между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца.

При взаимодействии электронов с веществом возникает два вида рентгеновского излучения – непрерывное и характеристическое. Особенности возникновения характеристического рентгеновского излучения будут описаны в 4 лекции, т.к. регистрация этого излучения лежит в основе широко распространенного метода рентгеноспектрального микроанализа, а в настоящей лекции рассмотрим лишь схему образования рентгеновского излучения. Непрерывное или тормозное рентгеновское излучение возникает за счет торможения электронов в кулоновском поле ядер, это излучение непрерывно во всей области энергий от 0 до  $E_0$  (Рис. 1.18). Характеристическое рентгеновское излучение возникает при выбивании ускоренным электроном связанного электрона атома. При последующей перестройке в электронной структуре ионизированного атома, выделяется строго определенный по энергии квант рентгеновского излучения или Оже-электрон (Рис. 1.19).

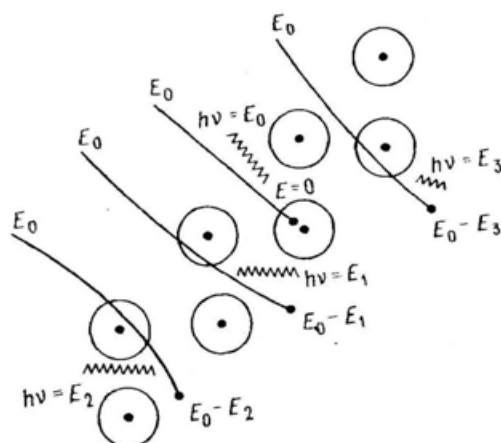


Рис. 1.18. Схема возникновения непрерывного рентгеновского излучения.

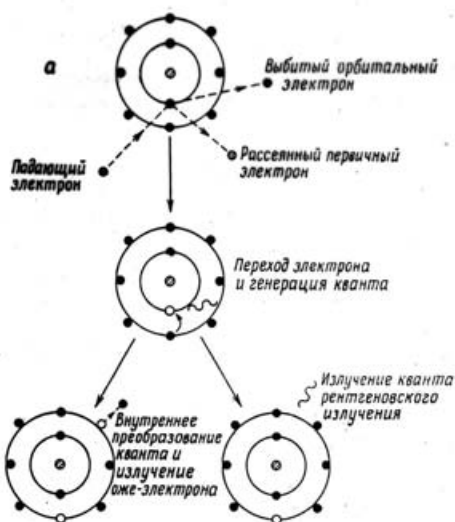


Рис. 1.19. Схема возникновения характеристического рентгеновского излучения и Оже-электрона

Как и энергия характеристического рентгеновского излучения, энергия Оже-электрона зависит от структуры атома и является полезным сигналом при элементном анализе.

Еще одним видом полезного сигнала является катодолуминесценция – явление, при котором облучение электронами диэлектриков и полупроводников приводит к рождению длинноволнового, ультрафиолетового и видимого светового излучения. Этот процесс возможен благодаря образованию в материалах электронно-дырочных пар, аннигиляция которых приводит к выделению фотона (Рис. 1.20). Количество фотонов зависит не только от полупроводниковых свойств материала, но и от формы поверхности образца. То есть, регистрируя фотоны, можно получать информацию не только о фундаментальных свойствах материала, но и о влиянии поверхности на прохождение процессов люминесценции.

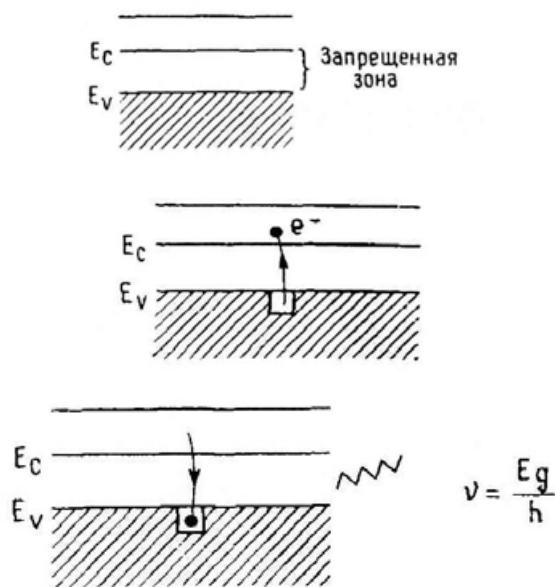


Рис. 1.20. Схема процесса катодолуминесценции. Сверху вниз – начальное состояние, образование электронно-дырочной пары в процессе неупругого взаимодействия, аннигиляция электронно-дырочной пары и выделение фотона.  $E_g$  – энергия ширины запрещенной зоны,  $h$  – постоянная Планка.

### Контрольные вопросы

1. По какой причине развитие растровых электронных микроскопов было связано с развитием телевидения?
2. Какие электромагнитные излучения возникают при взаимодействии электронов с веществом?
3. Почему латеральное разрешение рентгеноспектрального анализа в просвечивающем микроскопе выше, чем разрешение при анализе в растровом микроскопе?
4. Как зависит коэффициент вторичной эмиссии  $\delta$  от атомного номера  $Z$ ?
5. Сравните латеральные изображения полученные регистрацией обратно отраженных и вторичных электронов в растровом микроскопе.

### Задания для самостоятельной работы

1. Объясните, почему значение коэффициента отражения электронов  $\eta$  практически не зависит от энергии падающих электронов.
2. Предположите, как изменится распределение интенсивности потока вторичных электронов при изменении угла падения первичного пучка электронов.
3. Вследствие каких взаимодействий происходит возбуждение фононов и плазмонов? Как эти взаимодействия повлияют на энергию первичного пучка электронов?

4. Будет ли наблюдаться особенность, связанная с Бреговским отражением, на зависимости коэффициента вторичной эмиссии  $\delta$  от угла между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца?

#### **Рекомендуемая литература**

1. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Перевод с английского языка. Москва, Мир, 1984, Книга 1, стр. 21-97.
2. Основы аналитической электронной микроскопии / Под ред. Грена Дж.Дж., Гольдштейна Дж.И., Джоя Д.К., Ромига А.Д. Перевод с английского языка. Москва, «Металлургия», 1990, стр. 12-37.
3. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science/ Dawid B. Williams and C. Barry Carter. New Yurk: Plenum Press, 1996. Basics, pp. 19-47.
4. [http://profbeckman.narod.ru/RR0.htm#Лекция\\_9.\\_ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ\\_ИЗЛУЧЕНИЯ\\_С\\_ВЕЩЕСТВОМ\\_](http://profbeckman.narod.ru/RR0.htm#Лекция_9._ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ_ИЗЛУЧЕНИЯ_С_ВЕЩЕСТВОМ_)
5. <http://www.microscopy.ethz.ch/history.htm>
6. <http://www.matter.org.uk/tem/>



## Лекция 2. Устройство электронных микроскопов.

Основываясь на базовых знаниях о процессах взаимодействия электронов с веществом (материал первой лекции) можно предполагать, что все виды электромагнитных излучений, возникающих в процессах такого взаимодействия, несут информацию о свойствах вещества. И, на первый взгляд, принципиальная конструкция микроскопов не сложна, а основной задачей производителей микроскопов является создание устройств для выделения и уверенной регистрации определенного вида излучения и трансформации интенсивности этого излучения (сигнала) в полезную аналитическую информацию. Однако, количество факторов «мешающих» уверенной регистрации фактически приводит к тому, что производители электронных микроскопов не в силах создать одновременно и качественные электронные микроскопы и качественные детекторы сигналов, поэтому производством детекторов сложных конструкций занимаются совершенно другие компании. Этот нюанс следует учитывать и при рассмотрении принципиальных конструкций прибора. Так, в настоящей лекции более подробно рассматриваются конструкционные особенности электронных микроскопов и схемы установки детекторов на микроскоп, а описание конструкций детекторов будет рассмотрено более детально при описании методов анализа в следующих лекциях.

Вначале рассмотрим схему просвечивающего электронного микроскопа, которое функционально аналогично оптическому микроскопу, работающему в проходящем свете (Рис. 2.1.): осветительная система, состоящая из электронной пушки<sup>4</sup> и конденсора, формирующего форму падающего на образец пучка; исследуемый образец; объективная линза, формирующая изображение; система из промежуточных и проекционной линз, обеспечивающих требуемое увеличение и проецирующих изображения на флуоресцентный экран для наблюдения или на фотопленку (или матрицу цифровой фотокамеры) для регистрации. Схема растрового микроскопа заметно более проста и может быть описана как урезанная до образца схема просвечивающего микроскопа. Только пушка просвечивающего электронного микроскопа, в режиме работы, подходящем для исследования, разгоняет электроны до энергий от 80 до 200 – 400 кэВ, а для работы на растровом микроскопе такие энергии не требуются. Более того, для применения некоторых методик в растровой

---

<sup>4</sup> Следует отметить, что электронная пушка классически располагается в верхней части микроскопа, но производились также серийные просвечивающие электронные микроскопы с нижним расположением пушки. Такие микроскопы производила компания Vacuum Generator (США) в 80-х - 90-х годах прошлого века. Несмотря на очень приличные для своего времени параметры микроскопа VG HB-501 ([http://msc.engr.wisc.edu/VG\\_HB\\_501.html](http://msc.engr.wisc.edu/VG_HB_501.html)), компания обанкротилась в тех же 90-х годах. Микроскопы VG до сих пор успешно работают в некоторых университетах США, Англии и Германии.

микроскопии необходимы электроны очень малых энергий. Поэтому пушка растрового микроскопа разгоняет электроны от 5 до 30-40 кэВ.

Более подробно устройство просвечивающего микроскопа показано на рис. 2.2. В электронной пушке микроскопа установлен анод и там же, в устройстве Венельта, установлен катод. Катод является источником электронов, а анод, «разгоняет» электроны до требуемой энергии (анод разделен на несколько динодов, закрепленных в трубке ускорения электронов)<sup>5</sup>. Колонной микроскопа принято называть часть прибора от пушки до камеры.

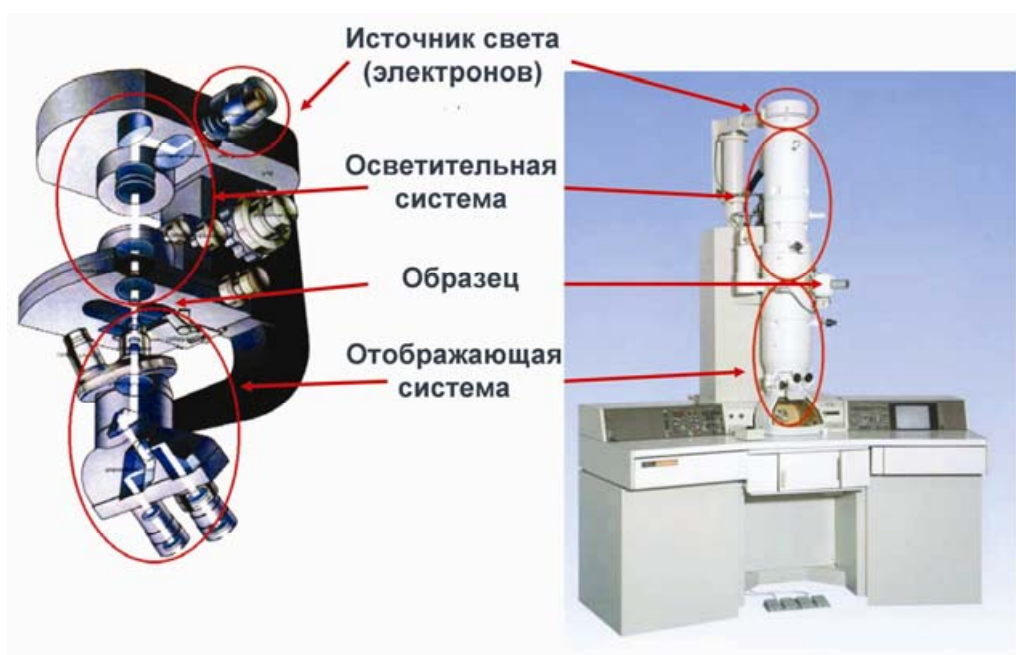


Рис. 2.1. Аналогия в схеме оптического и электронного микроскопов.

В колонне находятся несколько магнитных линз (формирующих падающий на образец пучок и изображение) и диафрагм, монтируются детекторы вторичных и обратно рассеянных электронов, детекторы микроанализа, гониометр и шлюз. Последний находится внутри гониометра и предназначен для перемещения образца из условий атмосферного давления в высоковакуумную часть электронного микроскопа. Кроме перечисленных на рисунке элементов, современный электронный микроскоп содержит магнитные системы отклонения пучка, и изменения его формы. Изменение формы пучка до достижения им круговой симметрии необходимо для получения неискаженного изображения, соответствующие устройства называются стигматорами и устанавливаются в просвечивающих электронных

<sup>5</sup> Компания JEOL выпускает единственную в своем роде серийную модель просвечивающих микроскопов, позволяющих работать с электронами очень высоких энергий — до 1000 кэВ. Количество динодов в этом микроскопе более 10. В этой модели высоковольтный трансформатор находится непосредственно над пушкой микроскопа. Высота такого микроскопа около двух этажей. Однако, вариант стыковки трансформатора с микроскопом, в последние 10-20 лет, применяется этой компанией и для более простых моделей.

микроскопах после конденсора (перед попаданием пучка на образец) и после объективной линзы.

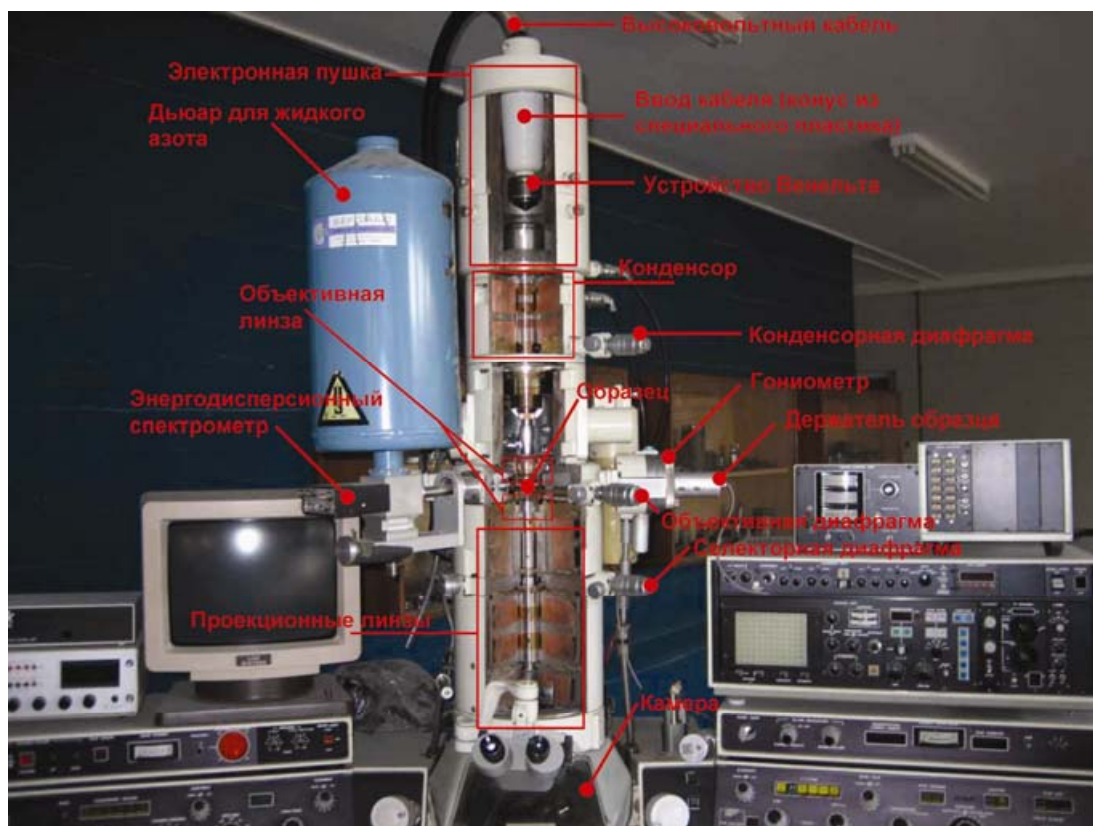


Рис. 2.2. Основные узлы просвечивающего электронного микроскопа.

Все узлы микроскопа находятся под вакуумом различной глубины. В зависимости от устройства прибора, давление в пушке поддерживается от  $10^{-7}$  до  $10^{-4}$  Па, в колонне от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  Па, а в камере от  $10^{-2}$  до 0,1 Па. Относительно высокий вакуум в пушке и колонне электронного микроскопа достигается использованием последовательно установленными насосами: форвакуумный насос, каскад из диффузионных или турбомолекулярных и ионных насосов. Давление в различных частях микроскопа измеряется термопарными лампами (от атмосферного давления до 0,1 Па), магнитными датчиками давления (от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  Па) и ионизационными лампами (включая сам ионный насос) - от  $10^{-4}$  до  $10^{-7}$  Па. При включении микроскопа происходит последовательное, автоматическое вакуумирование частей микроскопа. Процедура занимает от нескольких часов до 1-1,5 суток, поэтому регулярно используемые приборы постоянно поддерживаются в откачанном состоянии. В целях дегазации после длительного пребывания в выключенном состоянии иногда требуется провести отжиг колонны микроскопа, который осуществляется подачей тока на магнитные

линзы микроскопа (такой режим предусмотрен всеми современными моделями микроскопов).

После краткого описания основных узлов микроскопа, более рассмотрим некоторые его узлы более подробно. Начнем с устройства катодов, основные характеристики которых представлены в таблице 2.1. Наиболее простым источником электронов в электронных микроскопах является термоэмиссионный катод из вольфрама, рабочим элементом в котором служит V-образная вольфрамовая проволока. Интенсивность потока электронов в таком источнике изменяется посредством увеличения/уменьшения тока накала катода и изменения напряжения смещения<sup>6</sup>. Этот источник наименее прихотлив к вакууму (давление в пушке должно поддерживаться не выше  $1 \cdot 10^{-3}$  Па) и его может сменить любой опытный пользователь. Однако вольфрамовый катод не долговечен, его срок работы обычно не превышает 2 месяцев и обладает недостаточной (для многих случаев) электронной яркостью (количество электронов приходящихся на единицу телесного угла).

Таблица 2.1. Сравнение характеристик различных источников электронов

Характеристика	Термоэлектронная эмиссия		Полевая эмиссия	
	W	LaB <sub>6</sub>	Термополевая эмиссия, W (100)	Холодная полевая эмиссия, W (310)
Диаметр мнимого источника	30 мкм	5-10 мкм	~ 10 нм	~ 10 нм
Яркость, измеренная при напряжении 100 кВ, A/(см <sup>2</sup> ·ср)	$5 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^6$	$10^7$ - $10^8$	$2 \cdot 10^6$
Разброс энергий электронов, эВ	2,3	1,5	0,3 – 0,8	0,3 – 0,5
Стабильность тока эмиссии	1%	1%	2%	5-10%

Более интенсивный поток электронов обеспечивается термоэмиссионным катодом из LaB<sub>6</sub>, рабочим элементом в нем является монокристалл гексаборида лантана. Электронная пушка с таким катодом должна поддерживаться при давлении не выше  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. При квалифицированном использовании источника, замена осуществляется один раз в 2,5-3 года

<sup>6</sup> За изменением тока пучка можно интерактивно проследить меняя установки в симуляторе электронной пушки, представленном на сайте <http://www.matter.org.uk/tem/>, в разделе C: Electron Gun→C3: Gun Simulation.

опытным пользователем. Схема питания термоэмиссионных катодов представлена на рис. 2.3. Третий источник электронов – катод с полевой эмиссией. Он состоит из холодной или подогреваемой иглы, с острия которой приложенным потенциалом «стягиваются электроны» (используется эффект туннелирования электронов). Схема питания катодов с термополевой эмиссией приведена на рис. 2.4. Этот источник эксплуатируется при давлении не выше  $1 \cdot 10^{-6}$  Па, пушка микроскопа с таким катодом может откачиваться с использованием нескольких ионных насосов. Замена катода с полевой эмиссией производится только сервисным инженером, а в некоторых моделях ПЭМ она может быть произведена лишь на заводе-изготовителе. Сложности в эксплуатации катодов с полевой эмиссией компенсируются узким распределением по энергии ускоренных электронов и сроком службы – более 2-х лет. Следует отметить, что литературные данные о яркости, абсолютном токе эмиссии и стабильности эмиссии всех видов катодов сильно разнятся, и в основном, эта ситуация касается источников с полевой эмиссией. Возможно, это связано с сильной зависимостью абсолютного тока эмиссии от конструкции катодного узла. Некоторыми производителями заявляется о значительном увеличении тока эмиссии для катодов с полевой эмиссией и достижения токов 20 – 100 мкА.

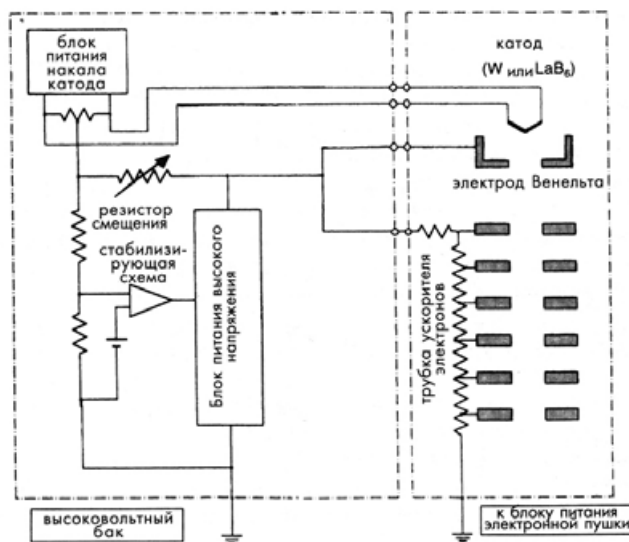


Рис. 2.3. Схема питания термоэмиссионных катодов.

Для исследователя, проводящего анализ образцов, важен совершенно другой параметр – ток зонда на образце, а он зависит от многих параметров, в том числе и свойств образца. Измерение тока зонда производится с использованием специального устройства - цилиндра Фарадея. Для примера, в растровых микроскопах с термоэлектронным источником ток зонда

составляет 10-20 мкА, с термополевыми – до 20 нА, а с холодной полевой эмиссией до 2,5 нА.

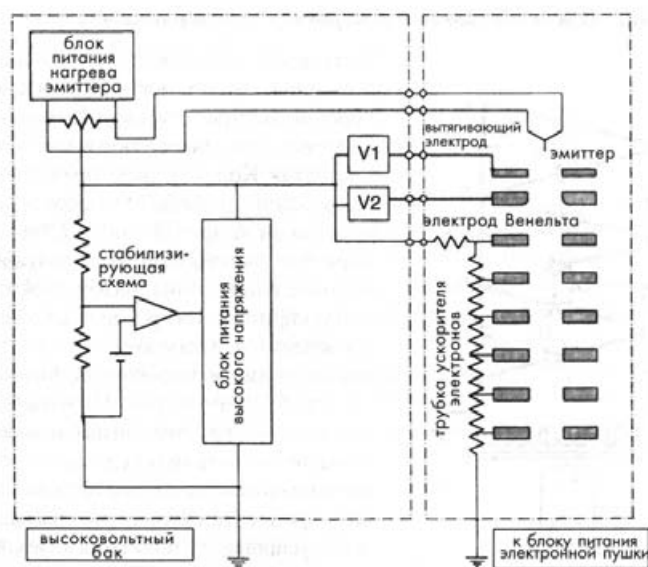


Рис. 2.4. Схема питания катодов с термополевой эмиссией.

Тип источника электронов, несомненно, очень сильно влияет на возможность достижения высокого разрешения или проведения анализа объектов. Однако, следующим не менее важным фактором, влияющим на функциональные возможности микроскопа, является качество изготовления магнитных линз. Для магнитных линз применимы те же понятия, что и для оптических. На рис. 2.5 изображена схема основных параметров толстой линзы и проиллюстрирован ход лучей, для описания которого, в идеальном случае, будет применимо уравнение Ньютона:  $y_2/y_1 = f_1/x_1 = f_2/x_2$ .  $F1$  и  $F2$  называются соответственно передним фокусом (фокус в пространстве объекта) и задним фокусом (фокус в пространстве изображения), а  $H1$  и  $H2$  – главными плоскостями в пространстве объекта и пространстве изображения.

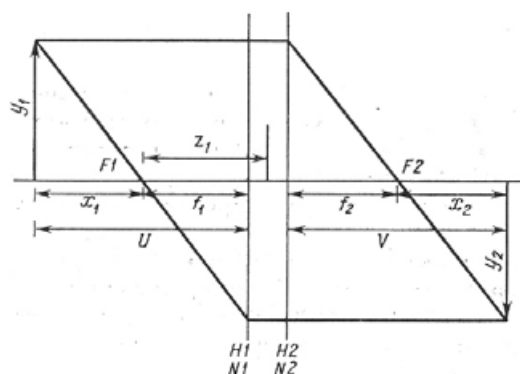


Рис. 2.4. Ход лучей в толстой линзе (иллюстрация уравнения Ньютона).  $N1$ ,  $N2$  – узловые плоскости,  $H1$ ,  $H2$  – главные плоскости,  $F1$ ,  $F2$  – фокальные плоскости,  $f_1$ ,  $f_2$  – фокальные расстояния линзы, а  $z_1$  – координата переднего фокуса.

Специфика конструкции электромагнитных линз в микроскопе позволяет применять приближение для тонких линз:  $f_1/U + f_2/V = 1$ . А так как показатели преломления в пространстве объекта и изображения равны между собой, то это уравнение можно записать в виде:  $1/U + 1/V = 1/f$ . Используя это уравнение можно выделить три случая формирования изображения: 1)  $U < f$  – изображение мнимое, прямое и увеличенное; 2)  $f < U < 2f$  – изображение действительное, перевернутое и увеличенное; 3)  $U > 2f$  – изображение действительное, перевернутое и уменьшенное. Для описания параметров оптической линзы применяются также следующие понятия: *поперечное увеличение*, *угловое увеличение*, *входной и выходной зрачок системы линз*, *опорная сфера Гаусса*, *продольное увеличение*, *глубина фокуса* (область значений фокусных расстояний), - в качестве одного из заданий для самостоятельной работы предлагается найти в литературе и сформулировать определения этих терминов.

Следует все же не забывать, что мы имеем дело не с видимым светом, а с потоком электронов. На рис. 2.6 проиллюстрировано взаимодействие магнитной линзы с ускоренными электронами.

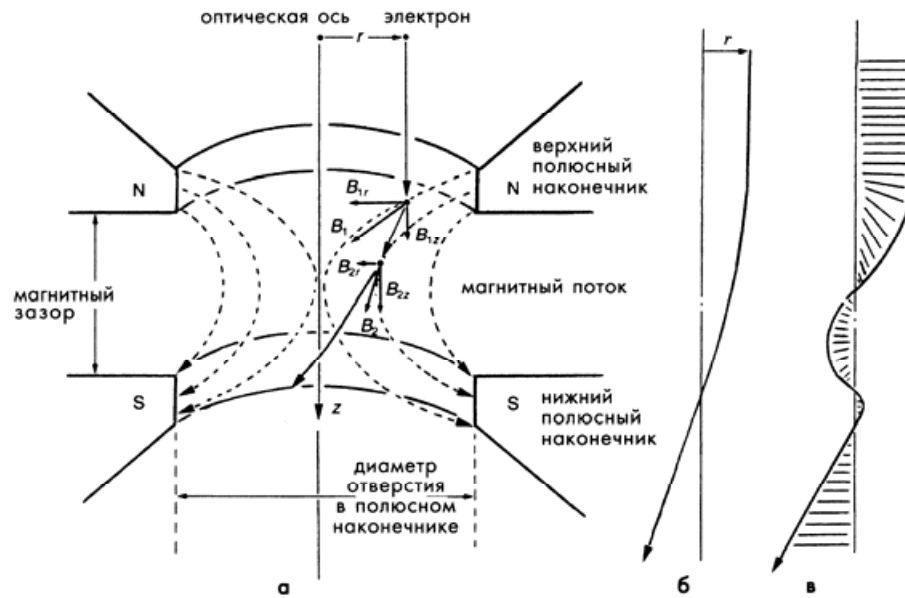


Рис. 2.6. Принцип работы магнитной линзы: а) взаимодействие электронов с магнитным полем линзы, б) идеальная траектория электронов, в) реальная траектория электронов (спираль).

В основе принципа работы магнитной линзы лежит свойство взаимодействия движущихся электронов и магнитного поля, при этом на электроны летящие параллельно оптической оси действует сила Лоренца -  $F$ :

$$F = -ev \times B = m \frac{d^2 r}{dt^2}, \quad (2.1)$$

где  $B$  – магнитное поле сконцентрированное в зазоре,  $e$  - заряд электрона,  $v$  - скорость электрона. Направление силы  $F$  задается правилом левой руки (направление тока противоположно направлению электронов), на рис. 2.6 сила направлена на читателя. Сила  $F$  обуславливает движение электрона по спирали. Однако, электроны летят не параллельно оптической оси, с ненулевой вращательной скоростью, взаимодействие которой с компонентой поля  $B_z$  приводит к возникновению силы, толкающей электрон к оптической оси, создавая тем самым фокусирующий эффект магнитной линзы. Таким образом, траектория движения электронов изменяется, и в магнитном поле линзы электронный пучок будет фокусироваться по спирали, а радиальное расстояние  $r$  от электрона до оптической оси может быть получена численным решением уравнения:

$$\frac{d^2 r}{dz^2} + \frac{e}{8mE} B_z^2(z) r = 0, \quad (2.2)$$

где  $E$  – ускоряющее напряжение с учетом релятивистской поправки. Аналогичным образом можно определить и  $\theta$ - угол поворота меридиональных лучей в пучке электронов:



$$\theta = \left( \frac{e}{8mE} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{z_1}^{z_2} B_z(z) dz = 0, \quad (2.3)$$

Зависимость  $B_z(z)$  зачастую очень сложна, поэтому решение уравнений (2.2) и (2.3) возможно лишь в численном виде. Но уравнение (2.2) относительно легко решается, если применить приближение постоянного поля, при котором постулируется следующая зависимость  $B_z(z)$ :

$$B_z(z) = \begin{cases} B_s, & \text{для } -S/2 \leq z \leq S/2 \\ 0, & \text{для } z < -S/2, \text{ и } z > S/2 \end{cases} \quad (2.4)$$

где  $B_s$  – напряженность магнитного поля в зазоре,  $S$  – величина магнитного зазора (расстояние от верхнего до нижнего полюсного наконечника), за начало координат взята точка на оптической оси отстоящая на равные расстояния от полюсных наконечников. Тогда решение уравнения (2.2) можно записать в виде:

$$r = r_0 \cos \left[ \left( \frac{e}{8mE} \right)^{\frac{1}{2}} B_s (z - S/2) \right], \quad (2.5)$$

Напряженность поля в линзе регулируется изменением пропускаемого через электромагниты тока, а его стабильность поддерживается посредством водяного охлаждения линз и силовой частей электропитания линз микроскопа. Значение  $B_s$  можно рассчитать зная ток  $I$  и количество витков  $N$  в электромагните:

$$B_s = \mu_0 \frac{NI}{S} = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{NI}{S}, \quad (2.6)$$

где значение  $B_s$  – получается в теслах, если взять  $S$  – в метрах, а  $I$  – в амперах. Примененные нами условия (2.4) достаточно грубы, однако, используя их, мы получили вывод о зависимости траектории электрона от магнитного зазора в линзе, но в дальнейшем не сможем объяснить появление *сферических* (коэффициент  $C_s$ ) и *хроматических* (коэффициент  $C_c$ ) aberrаций в линзе.

Рассмотрим явление сферических aberrаций, которое заключается в слишком сильном преломлении лучей, выходящих из осевой точки под большим углом. Явление проиллюстрировано на рис. 2.7. Плоскость гауссова изображения – плоскость для которой выполняется уравнение  $1/U + 1/V = 1/f$ .

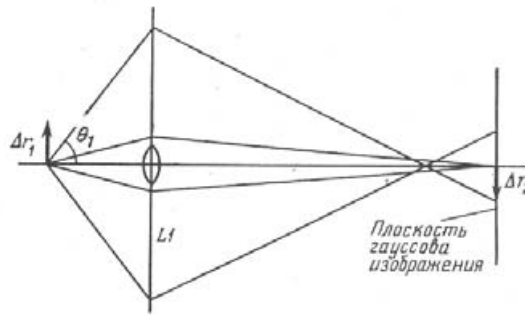


Рис. 2.7. Сферическая аберрация.

Для сильных увеличений экспериментально выявлено, что  $\Delta r_1$  пропорционально  $\theta_1^3$ , коэффициент в этой зависимости принято называть *коэффициентом сферических аберраций*  $C_S$ :

$$\Delta r_1 = C_S \theta_1^3. \quad (2.7)$$

Строгая математическая зависимость  $C_S$  от  $B_z(z)$  выглядит достаточно сложно (в общем случае  $C_S$  будет зависеть от  $B_z^5(z)$ ), и может быть найдена исключительно численными методами. Сферическая аберрация является наиболее существенным дефектом, влияющим на качество изображений при высоком разрешении, в микроскопах без специальной коррекции она составляет от 0,5 до 2,5 мм.

Хроматическая аберрация является следствием чувствительности фокусного расстояния линзы к длине волны, а следовательно флуктуациям  $\Delta E$  энергии электронов. Для случая магнитных линз хроматические аберрации будут появляться также вследствие колебаний тока  $\Delta I$ , которые отвечают за колебания  $\Delta B$  магнитного поля линз, а в просвечивающем микроскопе возможна также потеря энергии электрона при взаимодействии с образцом. Тогда, дифференцируя уравнение, предложенное Либманом для описания фокусирующих свойств всех «тонких» магнитных линз:

$$\frac{1}{f} = \frac{A_0 (NI)^2}{E(S + D)}, \quad (2.9)$$

( $A_0$  – обычно принимают равной константе,  $D$  – диаметр отверстия полюсного наконечника) получаем зависимость  $\Delta f$  от  $\Delta E$  и  $\Delta I$ :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta E}{E} - 2 \frac{\Delta I}{I}. \quad (2.10)$$

Коэффициент хроматической аберрации  $C_C$  определяется как  $C_C = a \cdot f$ , где  $a$  – численный коэффициент близкий к единице. Тогда, уравнение (2.10) можно записать в виде:

$$\Delta f = C_c \left[ \frac{\Delta E}{E} - 2 \frac{\Delta I}{I} \right]. \quad (2.10)$$

Используя эту формулу, можно получить значение смещения  $\Delta r_1$ , для случая хроматических aberrаций (Рис. 2.8):

$$\Delta r_1 = C_c \theta_1 \left( \frac{\Delta E}{E} - 2 \frac{\Delta I}{I} \right). \quad (2.10)$$

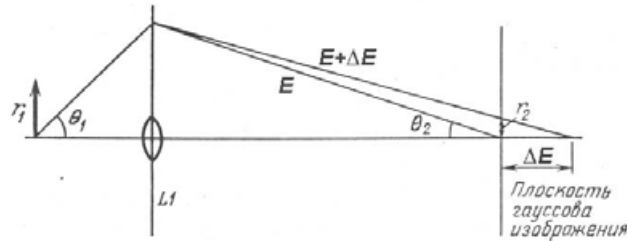


Рис. 2.8. Хроматическая aberrация.

Более быстрые электроны отклоняются слабее в поле магнитной линзы, чем медленные электроны. Таким образом, более быстрые электроны фокусируются за плоскостью гауссова изображения. Характерные значения  $C_c$  для линз – 1 – 1,5 мм. На рис. 2.9 приведены экспериментально полученные зависимости  $C_s$  и  $C_c$  от положения образца относительно вершины нижнего полюсного наконечника. Из представленных графиков видно, что существует оптимальное положение образца для достижения минимальных значений  $C_c$ , а  $C_s$  монотонно уменьшается с приближением образца к нижнему полюсному наконечнику.

Следует отметить, что существует также возможность появления в линзе *астигматизма*, который связан с асимметрией магнитного поля линзы. Астигматизм характеризуется коэффициентом астигматизма  $C_a$ , который равен разности в фокусных расстояний линзы для лучей, лежащих во взаимно перпендикулярных плоскостях (Рис. 2.10.).

В отличие от описанных выше эффектов сферических и хроматических aberrаций, астигматизм может быть убран оператором прибора. В электронных микроскопах коррективка астигматизма осуществляется изменением тока 4-х дополнительных, слабых, цилиндрических линз. Система таких линз называется стигматором.

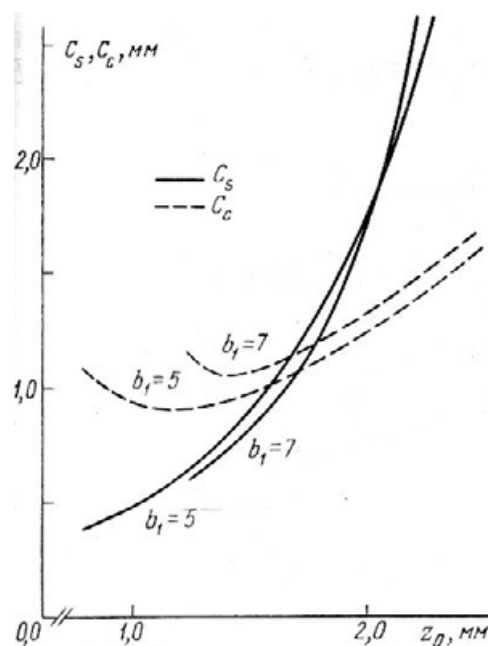


Рис. 2.9. Характерные зависимости  $C_C$  и  $C_S$  от положения образца в объективной линзе,  $b_1$  – диаметр отверстия верхнего полюсного наконечника в мм, диаметр отверстия нижнего полюсного наконечника равен 2 мм.

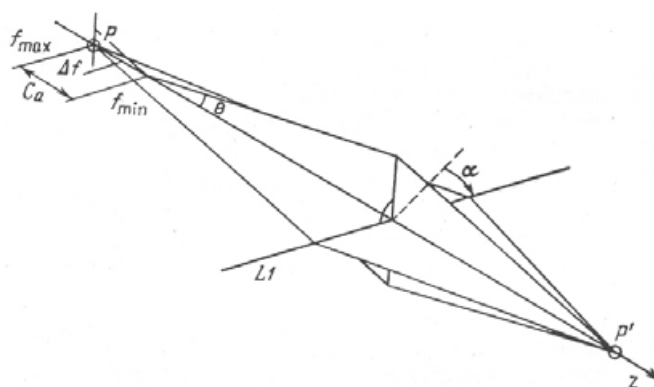


Рис. 2.10. Астигматизм магнитной линзы.

Описанные выше отклонения от идеальности, присущи всем магнитным линзам электронных микроскопов. Фактически можно выделить всего два типа магнитных линз в микроскопах: *проекционные* и *объективные*. Проекционные линзы – линзы, которые проецируют изображение, созданное предыдущей линзой. Причем, фокус проекционных линз пространственно может находиться как внутри линзы, так и за ее пределами. Объективная линза – линза формирующая изображение реального объекта. Вследствие того, что угловое увеличение обратно пропорционально поперечному увеличению, увеличение изображения происходит в проекционных линзах при распространении лучей под очень

малыми углами к оптической оси. Но в случае объективной линзы эти углы заметно выше, вследствие чего, aberrации этой линзы будут определяющими для достижения высоких разрешений. Для уменьшения влияния aberrаций объективной линзы, образец в просвечивающем микроскопе размещен в поле объективной линзы (такие линзы называются иммерсионными). В таком случае, положение главных плоскостей линзы и значения коэффициентов aberrаций будут зависеть от положения образца в линзе.

В последнее 10 лет активно развивается электронная оптика, применяемая для корректировки aberrаций – это так называемые корректоры сферических aberrаций и монохроматоры. По своей сути корректоры и монохроматоры являются электромагнитами специальной конструкции, устанавливаемыми в просвечивающие<sup>7</sup> микроскопы до или после объективной линзы. На рис. 2.11. проиллюстрирован принцип работы корректоров и представлен внешний вид их элементов. Корректоры aberrаций позволяют снизить сферические aberrации в микроскопах оснащенных катодами с полевой эмиссией до 1-10 мкм. Таким образом устраняется определяющее влияние значения  $C_s$  на разрешающую способность электронных микроскопов, а информационный предел улучшается до значений менее 0,1 нм. Применение монохроматоров позволяет улучшить аналитические свойства микроскопа, в частности появляется возможность определения ширины запрещенной зоны материала и степеней окисления химических элементов по спектрам характеристических потерь энергии электронов. На рис. 2.12 показан принцип работы и вид монохроматора, применяемого в микроскопах компании FEI Company.

В колоннах микроскопов или после них также устанавливаются фильтры, являющиеся еще и аналитическим прибором. Как вы помните из первой лекции, взаимодействие ускоренных электронов с веществом происходит упруго (без изменения энергии) либо с изменением энергии. Современные фильтры и спектрометры предназначены для регистрации электронов прошедших через образец и имеющих энергию отличную от первоначальной, а также регистрации вторичных электронов и характеристического рентгеновского излучения. Все они позволяют получать информацию об элементном составе образца и отличаются конструкцией и расположением в микроскопе, в настоящее время выпускаются коммерческие фильтры внутриколонного и постколонного типа (Рис. 2.13).

---

<sup>7</sup> Применение корректоров и монохроматоров в растровых микроскопах лишено смысла, вследствие особенностей решаемых на этих приборах задач.

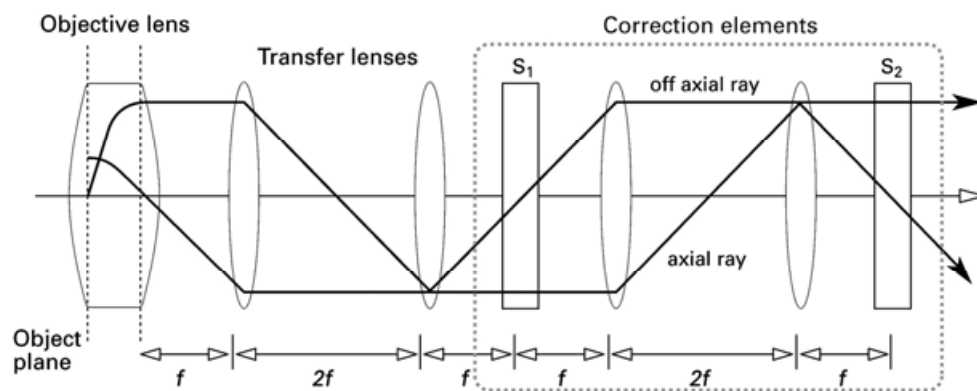
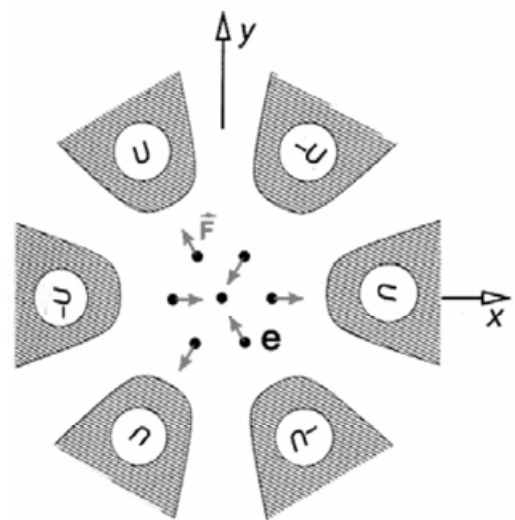
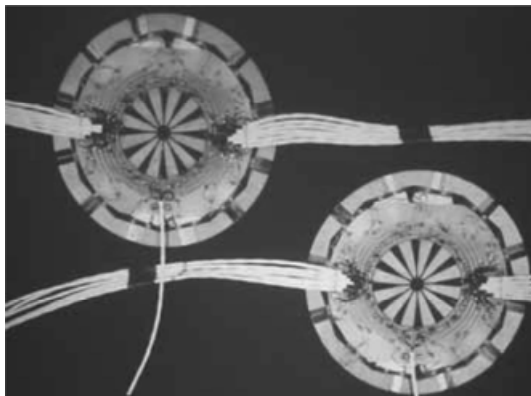


Рис. 2.11. Внешний вид двенадцатипольного магнита и принцип работы гексапольного магнита в корректоре (сверху) и схема траекторий лучей в корректоре (снизу), S1 и S2 - гексаполи.

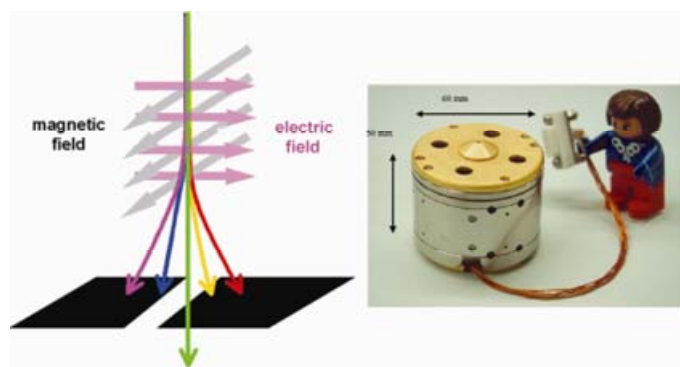


Рис. 2.12. Внешний вид и принцип работы монохроматора.

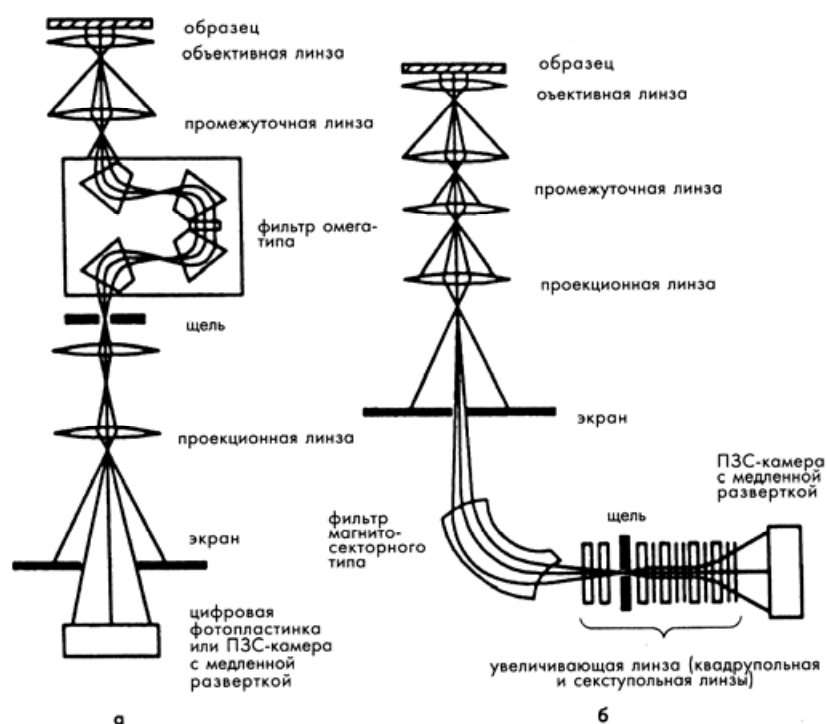


Рис. 2.13. Типы фильтров: а) внутриколонного типа<sup>8</sup>, б) постколонного типа<sup>9</sup>.

Назначения спектрометра характеристических потерь энергии электрона (EELS) – элементный анализ, определение степеней окисления элементов, теоретически возможно определение энергии Ферми в материале. Последние две функции спектрометра возможны только на самых современных микроскопах, оснащенных катодом монохроматором. Спектрометр потерь энергий электронов устанавливается под камерой микроскопа и позволяет получать зависимость количества электронов от энергии связи электрон – ион. Энергодисперсионный спектрометр для рентгеноспектрального микроанализа позволяет проводить полуколичественный анализ состава образцов методом регистрации характеристического рентгеновского излучения. Устанавливается этот спектрометр на колонну микроскопа непосредственно у образца, а для проведения анализа часто требуется повернуть образец на некоторый угол (обычно 45°), который определяется конструкциями микроскопа и спектрометра (Рис. 2.14.).

<sup>8</sup> Владелец патента на внутриколонный  $\Omega$ -фильтр является компания Carl Zeiss (Германия).

<sup>9</sup> Владелец патента на параллельный спектрометров характеристических потерь (PEELS) является компания Gatan (США).

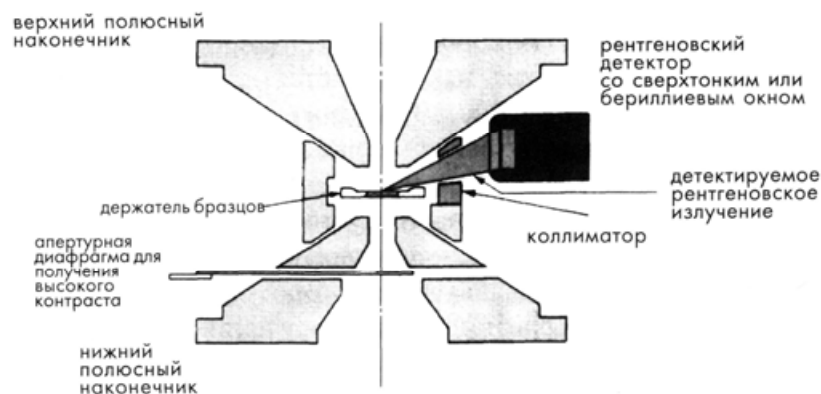


Рис. 2.14. Расположение энергодисперсионного спектрометра в ПЭМ.

Наблюдение изображений в просвечивающем микроскопе первоначально осуществляется с использованием флуоресцентного экрана, изображение на котором можно наблюдать невооруженным глазом или через оптический бинокляр. Для фиксирования изображений долгое время применялись фотопленки и фотопластинки, которые в настоящее время активно заменяются на полупроводниковые камеры и цифровые фотопластинки. Следует отметить, что камеры высокого разрешения (от 50 до 100 мкм) часто не устойчивы к воздействию ускоренных электронов и рентгеновского излучения, и защита камеры либо ухудшает разрешение либо значительно увеличивает ее стоимость. Изображения, получаемые с использованием таких камер зачастую по разрешению хуже регистрируемых на высококачественную пленку, которая обеспечивает разрешение около 10 мкм (причем, в этом случае возможно еще и дополнительное увеличение снимков при фотопечати). В то же время, регистрация изображений в электронном виде может позволить очень существенно сократить время получения конечного изображения по сравнению с методом фотографической регистрации, требующим химической обработки фотопленок. Это, в свою очередь, позволяет проводить на просвечивающем электронном микроскопе тщательные исследования на наноразмерном уровне микроструктуры материалов, склонных к превращениям под действием электронно-лучевого нагрева в условиях высокого вакуума (в колонне электронного микроскопа), таких, как значительная часть биологически активных наноконкомпозитов - заменителей костной ткани, строительных материалов, содержащих связанную воду; а также объектов, способных отклонять электронный пучок в ходе исследования - материалов с высокой диэлектрической проницаемостью и ферромагнетиков. Кроме того, конструктивные особенности устанавливаемых на просвечивающие электронные микроскопы систем регистрации изображения в электронной форме часто позволяют



применять при их использовании программную коррекцию дрейфа изображения, что также исключительно важно исследования упомянутых типов образцов.

При регистрации интегральных (собираемых со всей освещенной электронами области) аналитических сигналов (например, при регистрации спектров EELS, характеристического рентгеновского излучения или при работе режиме растровой просвечивающей электронной микроскопии) в просвечивающем микроскопе применяются фотоумножители и энергодисперсионные детекторы.

Как уже отмечалось ранее, устройство растровых электронных микроскопов значительно проще и схематично конструкция растрового микроскопа схожа с конструкцией просвечивающего микроскопа до уровня образца. Основные отличия растрового электронного микроскопа от просвечивающего заключается в методе получения изображения, и детекторах, которые устанавливаются на эти микроскопы, а также в расположении этих детекторов. Следует отметить, что большинство просвечивающих микроскопов может быть оснащено приставками для работы в растровом режиме. Детекторы вторичных и обратно рассеянных электронов устанавливаются в такой просвечивающий микроскоп в районе объективной линзы.

### **Контрольные вопросы**

1. Каковы основные различия источников электронов, применяемых в электронных микроскопах?
2. По каким причинам установка монохроматора на приборы с термоэмиссионным катодом будет вредна для экспериментатора?
3. Чем вызваны сферические и хроматические аберрации магнитных линз, сформулируйте определение коэффициентов аберраций?
4. Можно ли осуществить поворот изображения, получаемого в магнитной линзе от объекта, без поворота самого объекта? Если можно, то каким образом?

### **Задания для самостоятельной работы**

1. Нарисуйте схему формирования мнимого изображения в идеальной толстой линзе.
2. Сформулируйте понятия поперечное увеличение, угловое увеличение, входной и выходной зрачок системы линз, опорная сфера Гаусса, продольное увеличение, глубина фокуса (область значений фокусных расстояний).

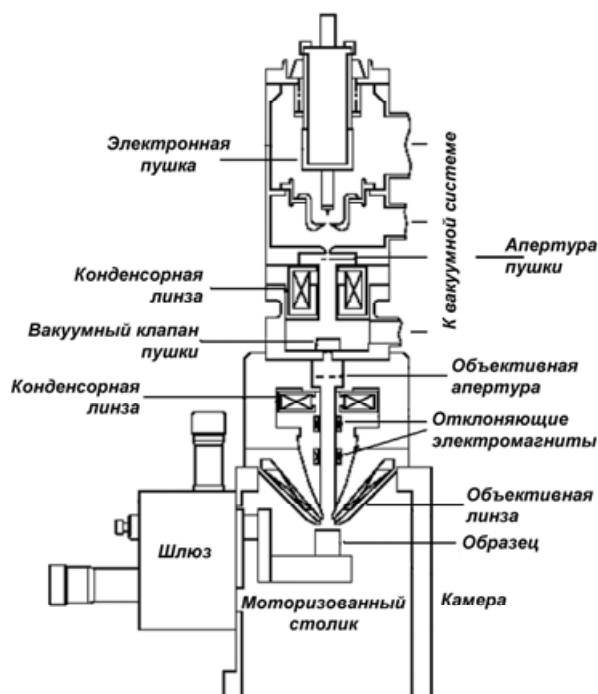
3. Оцените расфокусировку изображения объекта в магнитной линзе вследствие хроматических аберраций, если:  $f = 1,5$  мм, стабильность высокого напряжения  $10^{-4}\%$ , а колебания тока линз составляют  $10^{-5}\%$ .
4. Вследствие каких причин детекторы обратно рассеянных электронов мало информативны в просвечивающей микроскопии?
5. Кольцевые детекторы высокоугловых прошедших электронов устанавливаются в верхней части камеры просвечивающих микроскопов, предположите какой полезный сигнал можно получить с использованием этого детектора.

#### **Рекомендуемая литература**

1. Дж. Спенс, Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения. Перевод с английского языка / Под ред. В.Н. Рожанского. Москва. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. Глава 2. Глава 7. стр. 35-65, стр. 217-231.
2. Д. Синдо, Т. Оикава, Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Перевод с английского языка / Москва. Техносфера, 2006, 256 с.
3. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science/ Dawid B. Williams and C. Barry Carter. New York: Plenum Press, 1996. Basics, 173 p.
4. <http://www.photoweb.ru/lenswork1.htm#11>
5. <http://portal.grsu.by/portal/optics/?s=0/0>
6. <http://www.matter.org.uk/tem/>

### Лекция 3. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Как уже было отмечено во второй лекции, устройство растровых микроскопов гораздо проще устройства просвечивающих микроскопов. Схема, с указанием основных узлов микроскопа, приведена на рис. 3.1, а на рис. 3.2,*а* и рис. 3.2,*б* внешний вид современного растрового микроскопа и вид камеры того же микроскопа, наблюдаемый с помощью цифровой полупроводниковой камеры. Расположение узлов может быть различным без изменения их функционального назначения, в некоторые микроскопы устанавливают специальные устройства для возможности работы с электронным пучком низких энергий  $\sim 100$  эВ. В классическом варианте все детектирующие устройства устанавливаются в камере микроскопа, для чего в ней делают специальные посадочные места. В некоторых конструкциях детекторы размещаются в колонне микроскопа. Ускоряющее напряжение в растровых микроскопах – от 100 В до 30 кВ. В большинстве современных микроскопах возможно поддержание в камере микроскопа как высокого ( $10^{-1} - 10^{-2}$  Па) так и низкого вакуума (10 – 200 Па). Отдельные модели растровых микроскопов оснащают специальной системой анализа образцов при давлении паров  $H_2O$  до  $\sim 3000$  Па<sup>10</sup>, что позволяет анализировать биологические объекты без специальной подготовки и при комнатной температуре.



<sup>10</sup> Технология анализа образцов в растровом микроскопе, при таких давлениях паров воды в камере, называется ESEM, патент на нее принадлежит компании FEI Company (Philips).

Рис. 3.1. Схема основных узлов растрового микроскопа.

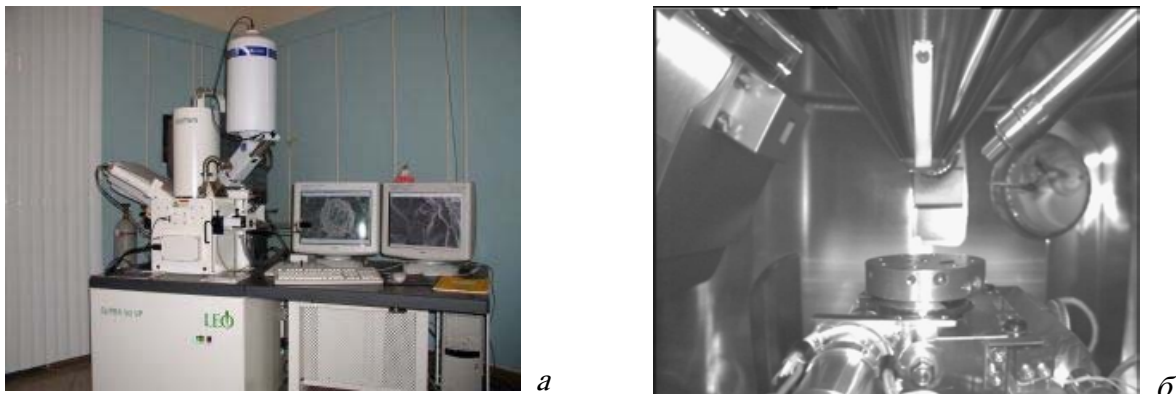
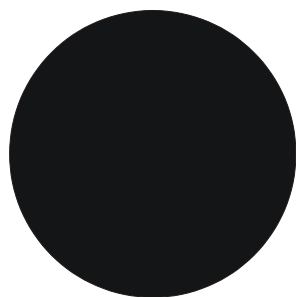


Рис. 3.2. Внешний вид современного растрового микроскопа - а, и вид камеры «изнутри» - б.

Для более ясного представления принципа работы растрового микроскопа необходимо пояснить понятие «растровое изображение». Допустим у нас есть идеальный диск темного цвета, который находится на белом листе (Рис. 3.3, а), и вам необходимо получить с него «слепок» в виде матрицы, количество ячеек в ней будет задаваться вами, а значения в ячейке – 0 или 1 будут задавать цвет белый или черный. Накладывая мнимую сетку и выбирая размер ячейки (размер матрицы), можно получить «слепок» диска различного вида: матрица  $63 \times 63$  – рис. 3.3, б; матрица  $126 \times 126$  – рис. 3.3, в; матрица  $252 \times 252$  – рис. 3.3, г.<sup>11</sup> Изображения на рис. 3.3, б - рис. 3.3, г являются растровыми отображениями нашего идеального диска, которые мы получили визуальным отображением.

Вернемся теперь к электронным микроскопам, в которых получение изображения объекта схоже с получением изображения диска с тем лишь отличием, что в каждой ячейке матрицы «записывается» еще и интенсивность окрашивания. В растровых микроскопах сфокусированный пучок электронов «передвигается» по поверхности в 2-х координатах ( $x$ ,  $y$ ) посредством его отклонения специальными магнитами (Рис. 3.4). Пучок последовательно проходит всю выделенную оператором область по горизонтали или вертикали с варьируемым временем задержки в точке. При этом, аналогично визуальному отображению диска, можно изменять количество ячеек в сетке растра, только в ячейку виде значения помещаются не 0 или 1, а значение интенсивности сигнала, полученного детектором. Увеличение количества ячеек в сетке при сохранении площади объекта, либо уменьшение площади объекта при сохранении количества ячеек приводит к увеличению изображения объекта.

<sup>11</sup> Здесь опущено описание особенностей выбора присвоения значения ячейки матрицы между 0 или 1 на границе диска. С алгоритмами этой операции можно ознакомиться, например, на сайте: [http://solidstate.karelia.ru/~solidline/item\\_5.htm](http://solidstate.karelia.ru/~solidline/item_5.htm).



*a*



*б*



*в*



*г*

Рис. 3.3. Идеальный диск – *a*, и его визуальные отображения различного вида: матрица  $63 \times 63$  – *б*, матрица  $126 \times 126$  – *в*, матрица  $252 \times 252$  – *г*.

В старых моделях растровых микроскопов при отображении картинки применялись электронно-лучевые трубки, в которых путь луча  $L$  копировал  $l$  - путь зонда в микроскопе. Зонд - сфокусированный поток электронов, в англоязычной литературе - *probe*. В современных микроскопах, управляемых с использованием персональных компьютеров, интенсивность сигнала в зависимости от координат  $x$  и  $y$  записывается в файл растрового формата<sup>12</sup>. Здесь следует отметить, что область растра может быть заметно искажена, для исправления искажений используются, например, металлические сетки с перпендикулярными перекрестьями и известным периодом. По периоду сетки калибруется и соответствие реального увеличения на экране и увеличения заданного оператором.

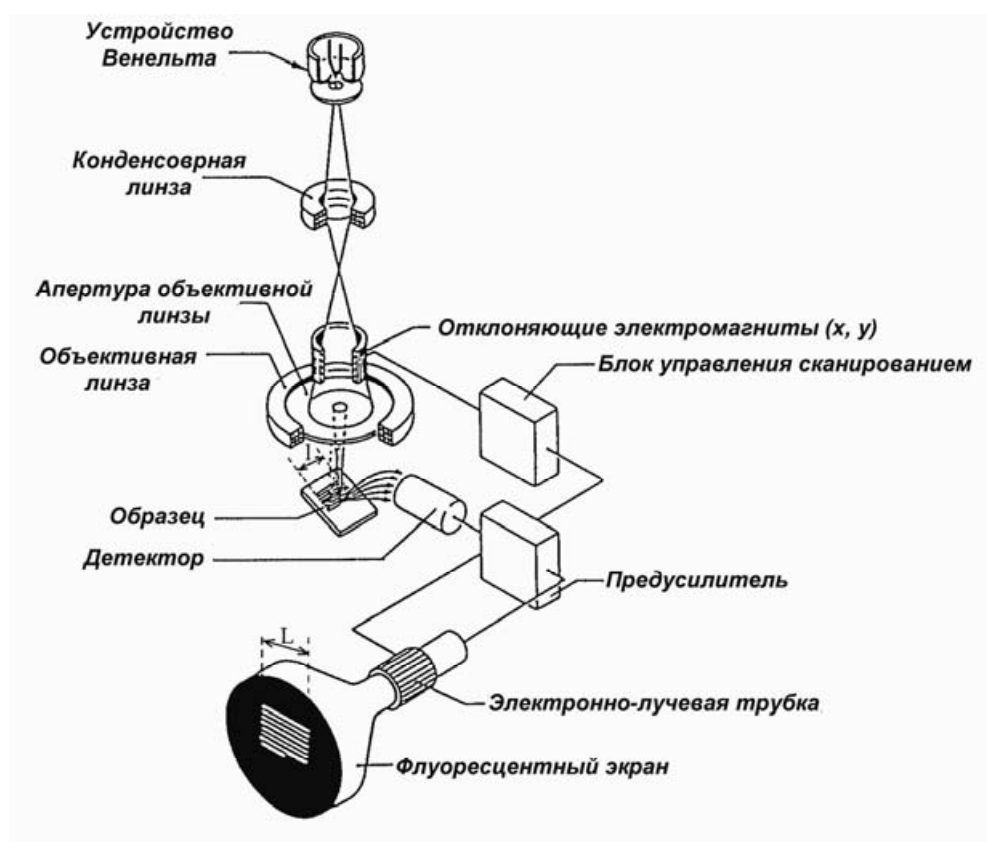


Рис. 3.4. Схема работы растрового электронного микроскопа с электронно-лучевой трубкой, получаемое увеличение  $M = L/l$ .

Предел увеличения и достигаемое в приборе разрешение напрямую зависит от минимально достижимого размера зонда<sup>13</sup>, который характеризуется диаметром зонда на поверхности образца -  $d_z$ . Этот параметр определяется несколькими конструктивными

<sup>12</sup> Описание некоторых типов графических растровых файлов приведены на сайтах: [http://solidstate.karelia.ru/~solidline/item\\_7.htm](http://solidstate.karelia.ru/~solidline/item_7.htm), <http://skyfamily.ru/sprav/string/faile/index.htm>. Для записи изображений в современных растровых микроскопах используется формат TIF.

<sup>13</sup> В англоязычной литературе – *spot size*.

особенностями микроскопа: диаметром источника электронов –  $d_0$ , следовательно и типом источника электронов; силой магнитных линз; качеством изготовления линз (величиной сферических и хроматических aberrаций). На рис. 3.5 показаны источники электронов с термоэмиссионным катодом и катодом с полевой эмиссией. Для термоэмиссионного катода диаметр источника составляет 30 – 100 мкм, катода с полевой эмиссией – менее 5 нм. Основным назначением конденсорной линзы (в современных микроскопах их может быть несколько) является уменьшение размеров источника. Магнитными линзами микроскопа диаметр источника электронов уменьшается с  $d_0$  до размеров  $d_2$  – на поверхности образца (см. рис. 3.6):

$$d_2 = \frac{d_0 F_2}{F_1} \frac{WD}{F_3}. \quad (3.1)$$

Оценить влияние сферических и хроматических aberrаций можно по размеру минимально достижимого диаметра пучка от точечного источника –  $d_s$  и  $d_c$  (величины этих диаметров обсуждались во второй лекции – формулы 2.7, 2.10). Астигматизм линз практически не влияет на диаметр зонда, внося основной вклад только в расфокусировку.

Реальный размер зонда на образце  $d_3$  можно оценить воспользовавшись формулой:

$$d_3 = \sqrt{d_2^2 + d_s^2 + d_c^2 + d_D^2}, \quad (3.2)$$

где  $d_D$  – увеличение диаметра пучка электронов вследствие волновых дифракционных эффектов на апертурах. Предельное разрешение растрового микроскопа  $d_R$ , будет численно равно  $d_3$  – на расстоянии более  $d_3$  можно разделить точки из которых набирается сигнал. Это является очень грубой оценкой разрешения прибора, т.к. мы не учитывали распределение интенсивности потока электронов в сечении зонда и то, что электрону присущи также и волновые свойства. В действительности пучок электронов будет покрывать гораздо большую площадь, нежели круг диаметром  $d_3$ . Поэтому за диаметр зонда приняли диаметр диска, в котором сосредоточено 80 % всех электронов – для одномерного случая пояснение приведено на рис. 3.7. На практике разрешение прибора проверяют на стандартном образце – наночастицам золота напыленными на графит. Размеры диаметра зонда можно регулировать меняя размер объективной апертуры или ток конденсорной линзы<sup>14</sup>, как вы понимаете, этим мы также меняем и ток зонда (рис. 3.8.). На рис. 3.9 представлены зависимости тока зонда от его размера для разных ускоряющих напряжений.

<sup>14</sup> В некоторых моделях растровых электронных микроскопов с катодом с полевой эмиссией ток конденсорной линзы может устанавливаться только дискретно, ток зонда при этом можно менять также дискретно изменяя диаметр апертур. Конструкция микроскопов с термоэмиссионным катодом позволяет всегда плавно регулировать ток конденсорной линзы.



Рис. 3.5. Диаметр источника для термоэмиссионного катода - а, и катода с полевой эмиссией - б.

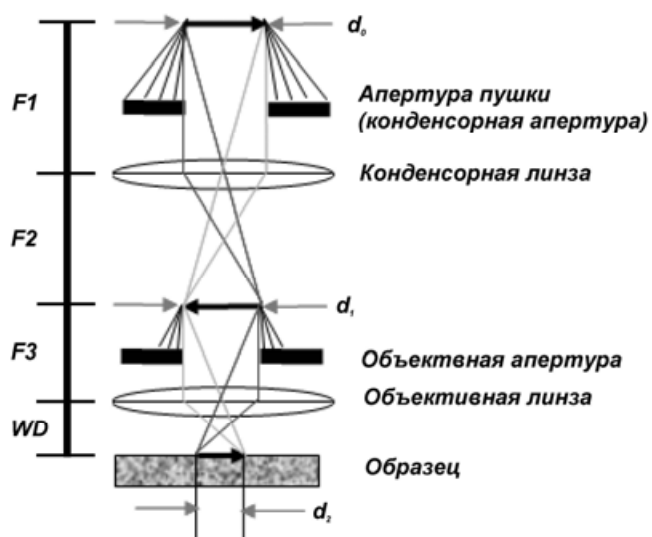


Рис. 3.6. Оптическая схема растрового микроскопа, WD – традиционное обозначение расстояния от объективной линзы до образца (от английского *working distance*).

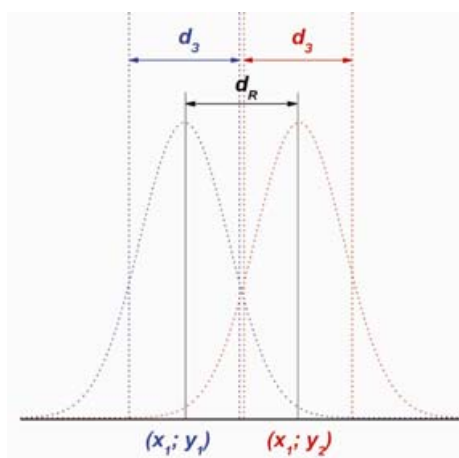


Рис. 3.7. Предельное разрешение  $d_R$  в растровом микроскопе.



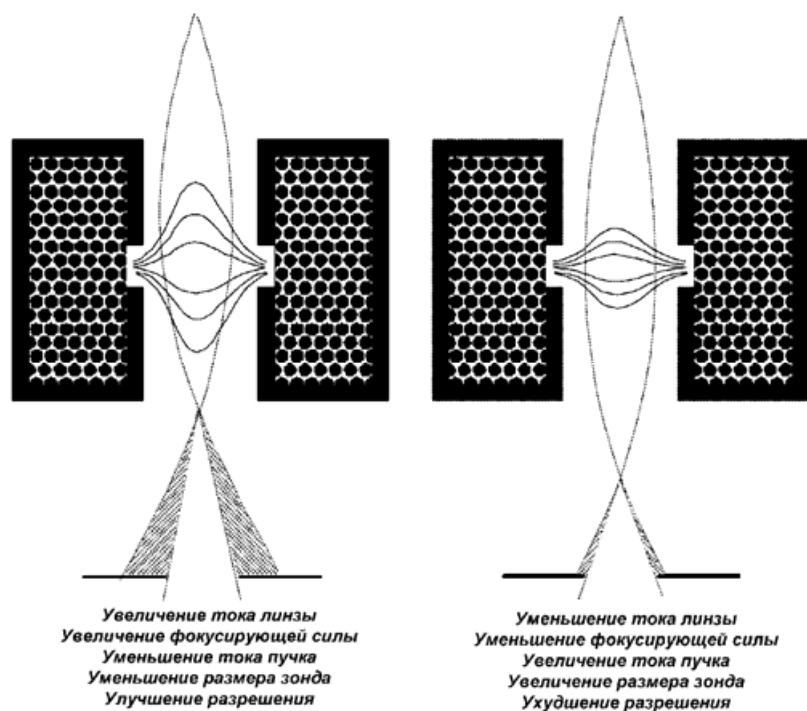


Рис. 3.8. Влияние тока объективной линзы на размер и ток зонда.

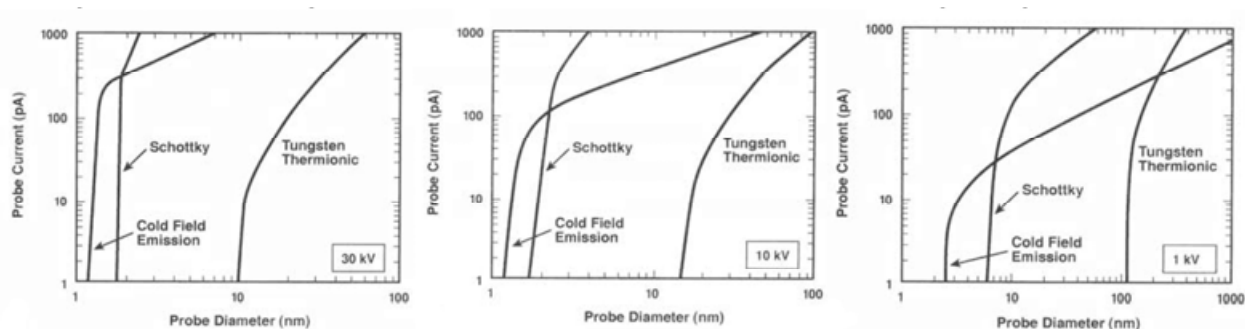


Рис. 3.9. Ток зонда в зависимости от размеров и ускоряющего напряжения, катод Schottky – катод с термополевой эмиссией.

Следует упомянуть еще об одной особенности растровых микроскопов – у них большая, по сравнению с оптическими микроскопами, глубина фокуса  $D_F$ . Которая может регулироваться как током конденсорной линзы, так и изменением размеров апертур. На рис. 3.10 поясняется понятие глубины фокуса (рассмотрен идеальный случай без учета аберраций и астигматизма).

$$\alpha \cong \operatorname{tg} \alpha = \frac{d_F}{D_F} = \frac{D_A}{2 \cdot WD}, \quad (3.3)$$

при условии, что угол  $\alpha$  мал.

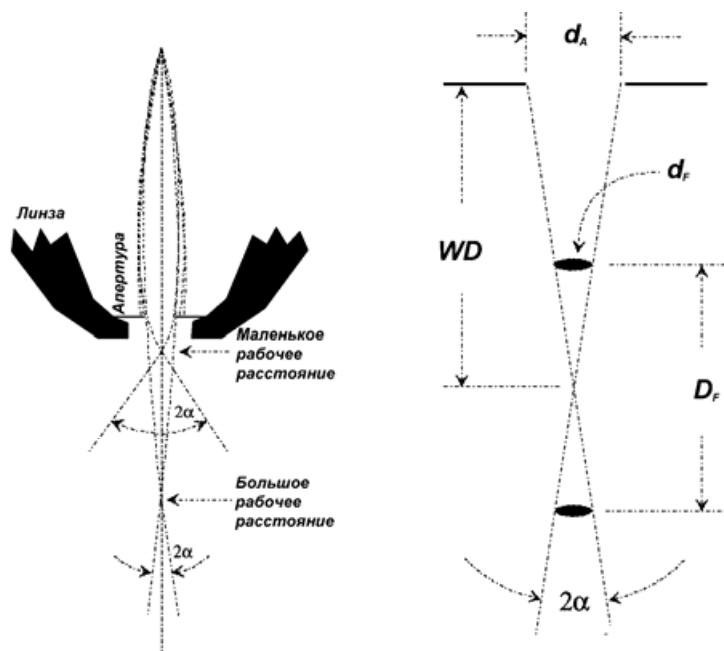


Рис. 3.10. Глубина фокуса  $D_F$  и ее зависимость от расстояния от объекта до линзы.

Глубина фокуса практически всегда оказывает влияние на резкость изображений при анализе шероховатых образцов, возможность улучшения резкости изображений изменением размеров апертуры показана на рис. 3.11.

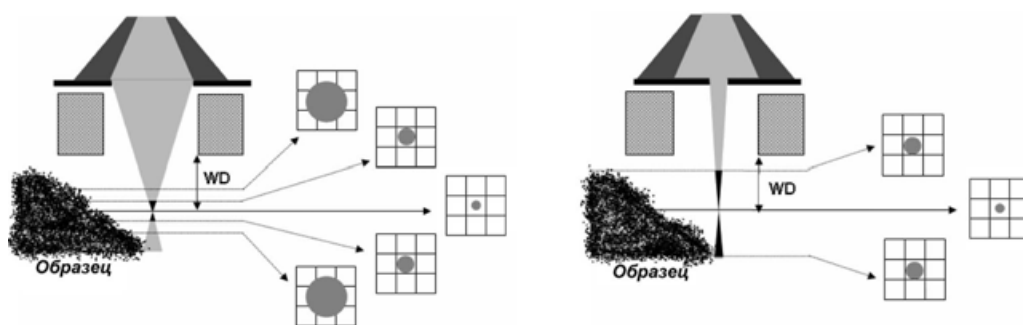


Рис. 3.11. Изменение глубины фокуса с изменением размера апертуры. Показано соотношение размеров зонда и сетки раstra.

Перейдем теперь к более детальному описанию работы растрового электронного микроскопа, уделяя некоторое внимание рассмотрению схем устройств детекторов, а также полезной информации, получаемой при анализе материала. Информативность будет зависеть от: типа сигнала, который мы будем использовать для получения изображения, типа детектора, которым мы будем пользоваться для регистрации интенсивности сигнала и условий, в которых необходимо проводить анализ.

Вспоминая материал, изложенный в первой лекции, можно сказать, что в растровых электронных микроскопах (взаимодействие электронов с массивным образцом – рис. 3.12.) в

качестве полезных сигналов возможна регистрация следующих видов электромагнитного излучения: вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, видимое (УФ, ИК) излучение, Оже-электроны, характеристическое рентгеновское излучение.



Рис. 3.12. Взаимодействие ускоренных электронов с массивным образцом.

Осуществление анализа образцов методом Оже-спектроскопии невозможно реализовать в обычном растровом электронном микроскопе, фактически это отдельный прибор с очень специальными методиками, которые в настоящем курсе рассматриваться не будут. Анализ образцов регистрацией характеристического рентгеновского излучения будет уделено внимание в следующей лекции. В рамках текущей лекции более подробно рассмотрим устройство детекторов и информации получаемой при регистрации вторичных, обратно рассеянных электронов, видимого (УФ, ИК) излучения. Начнем с рассмотрения методов анализа материала, основанных на регистрации видимого излучения от образца. Схема такого детектора достаточно проста, но, как вы уже наверное догадываетесь, главное — это качество изготовления оптических деталей: зеркал, линзы и монохроматора спектрометра (Рис. 3.13.). Именно от качества оптики зависит разрешение, с которым можно регистрировать спектр с образца. Регистрация видимого излучения очень важна в случае изучения материалов катодов для всевозможных устройств, а также материалов, элементный состав которых близок, а эмиссионные свойства различаются. Это часто встречается в минералах, где, зачастую, присутствует железо в различных степенях окисления.

Регистрация вторичных электронов обычно осуществляется с использованием классического или модифицированного детектора Эверхарта-Торнли (Everhart<sup>15</sup>-Thornley) или полупроводниковых детекторов, последние, из-за своего расположения, у японских производителей микроскопов именуются «*through the lens*», а у европейских — «*in lense*». На рис. 3.14 показана работа классического детектора Эверхарта-Торнли.

<sup>15</sup> <http://www.ee2.caltech.edu/People/Faculty/everhart.html>

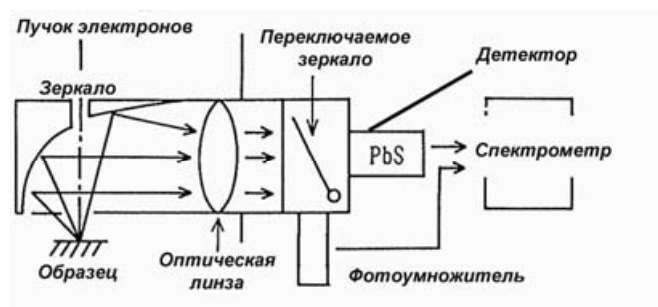


Рис. 3.13. Детектор видимого, УФ и ИК излучения.

Коллектор называют еще сеткой Фарадея<sup>16</sup>, потенциал на ней от -50 до 250 В, электроны прошедшие через эту сетку попадают на сцинтиллятор потенциал которого (10-12 кВ) ускоряет электроны. Потенциал на сцинтилляторе создают только для образования необходимого количества света, световой сигнал от сцинтиллятора попадает на фотоумножитель, где переводится в электрический сигнал, обрабатываемый затем в предусилителе. Все напряжения подбираются производителем и, обычно, оператор не имеет надобности их изменять в случае работы при высоком вакууме в камере микроскопа.

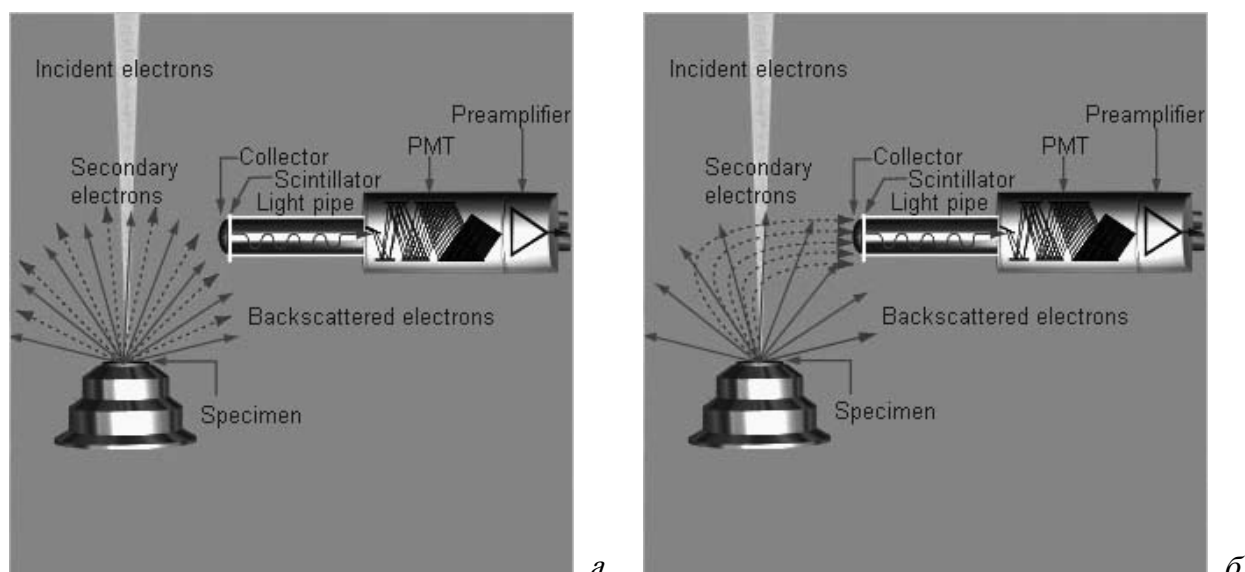


Рис. 3.14. Детектор Эверхарта-Торнли: а – в выключенном состоянии, б – во время работы (PMT<sup>17</sup> – фотоумножитель) (Изображения взяты из раздела “Help” программы INCA для захвата и обработки сигналов с рентгеновских спектрометров производства Oxford Inc.).

В случае низкого вакуума, когда в камере микроскопа создается давление паров определенного газа более 10 Па, обычный детектор Эверхарта-Торнли, вследствие возможного пробоя, работать не может. В этом случае классические детекторы вторичных электронов модифицируют. Фактически у них удаляют коллектор и сцинтиллятор, и

<sup>16</sup> Дословно, в переводе с английского *Faraday cage* – клетка или тюрьма Фарадея.

<sup>17</sup> <http://en.wikipedia.org/wiki/Photomultiplier>

увеличивают длину световода. Пояснение работы такого детектора представлено на рис. 3.15, детектор фиксирует фотоны образующиеся в парах газа. Количество образующихся фотонов, конечно же, меньше случая классического детектора вторичных электронов. Несмотря на это, все производители микроскопов заявляют о сохранении разрешения при переходе из работы в режиме высокого вакуума в режим низкого вакуума, для всех образцов на практике это не подтверждается. Видимо, это связано с уменьшением интенсивности сигнала, вследствие поглощения электронов молекулами газа, а также рассеиванием электронов на молекулах газа вблизи поверхности образца.

Схема расположения твердотельных полупроводниковых детекторов вторичных электронов представлена на рис. 3.16. Эти детекторы используют эффект образования электронно-дырочных пар при взаимодействии полупроводниковых материалов с электронами высоких энергий. Как вы помните, вторичные электроны обладают малой энергией и для их ускорения применяется электростатическая линза. Процесс регистрации вторичного электрона после его образования будет выглядеть следующим образом – электрон втягивается полем магнитной линзы в полюсной наконечник, ускоряется в электростатической линзе, затем, на выходе из объективной линзы отклоняется ее полем и попадает на кольцевой полупроводниковый детектор. Здесь, следует отметить, что обратно рассеянные электроны также попадают в объективную линзу, однако, вследствие больших энергий пролетают в отверстие детектора вторичных электронов.

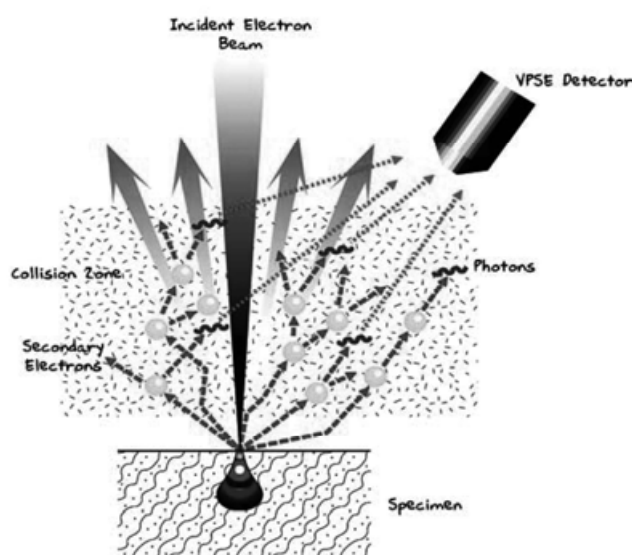


Рис. 3.15. Работа детектора вторичных электронов в режиме низкого вакуума. (Изображение взято из рекламного информационного раздела сайта компании Carl Zeiss)

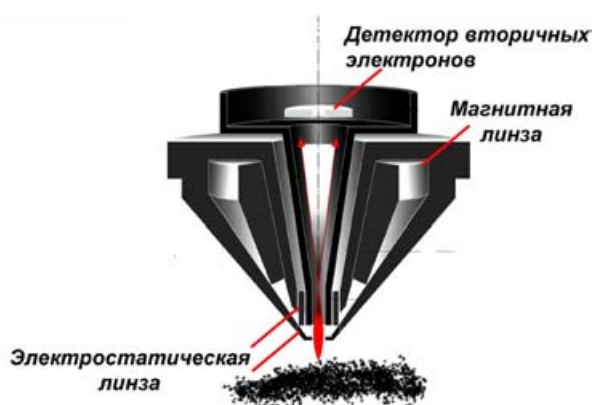


Рис. 3.16. Расположение твердотельного детектора вторичных ионов в растровом микроскопе. (Изображение взято из рекламно-информационного раздела сайта компании Carl Zeiss).

Изображение во вторичных электронах позволяет наблюдать рельеф поверхности исследуемого образца, называемый обычно топографическим контрастом. Разрешение получаемых изображений зависит от типа источника электронов, ускоряющего напряжения, физических свойств образца и качества его подготовки. К примеру, в растровых электронных микроскопах с термоэмиссионным катодом максимально возможное разрешение на стандартном образце – 10-15 нм, в микроскопах с катодом с полевой эмиссией – 1-3 нм. Регистрация вторичных электронов - самая распространенная методика растровой микроскопии, которая требует минимальной подготовки образца. С примерами изображений можно ознакомиться на сайте [www.nanometr.ru](http://www.nanometr.ru) в разделе “Галерея”.

Рассмотрим теперь детекторы для регистрации обратно рассеянных электронов. Их можно разделить по задачам - на детекторы для получения элементного (химического) контраста и детекторы для анализа кристаллического строения материалов, взаимной ориентации кристаллов и текстуры. Последние используют эффект дифракции обратно рассеянных электронов на кристаллической структуре материала (в англоязычной литературе - EBSD).

Детекторы для получения химического контраста можно разделить на два типа: классические твердотельные полупроводниковые детекторы, и детекторы Робинсона<sup>18</sup>, в которых используются сцинтилляторы специальной формы и фотоумножители. Достоинства детекторов первого типа – возможность получения и топографического и химического контраста (Рис. 3.17.) Тогда как основным достоинством детекторов Робинсона является возможность получения изображения в обратно рассеянных электронах даже при малых

<sup>18</sup> Патент на эти детекторы принадлежит В.Н.Е. Робинсону и Н.Г. Катмору, [http://patents1.ic.gc.ca/details?patent\\_number=1205580#imageview](http://patents1.ic.gc.ca/details?patent_number=1205580#imageview).

ускоряющих напряжениях  $\sim 1-3$  кВ. Обсуждая зависимость коэффициентов выхода обратно рассеянных электронов от состава, важно подчеркнуть почти прямую пропорциональность (вплоть до  $Z = 22$ ) между потоком электронов и атомным номером. Также следует отметить, что наблюдение отличий в химическом составе материалов следует проводить на образце с гладкой поверхностью.

Приведенный на рис. 3.17, твердотельный детектор установлен между образцом и полюсным наконечником, но в последнее время стали также устанавливать эти детекторы и в колонне микроскопа, пространственно разнося их с аналогичными детекторами вторичных электронов. Латеральное разрешение изображений, полученных в обратно отраженных электронах изменяется в пределах от  $\sim 50$  нм до 1-2 мкм в зависимости от используемого детектора. Разрешение областей с разным химическим составом составляет 0,1 а.е.м. для вещества с  $Z=30$  у всех детекторов обратно рассеянных электронов.

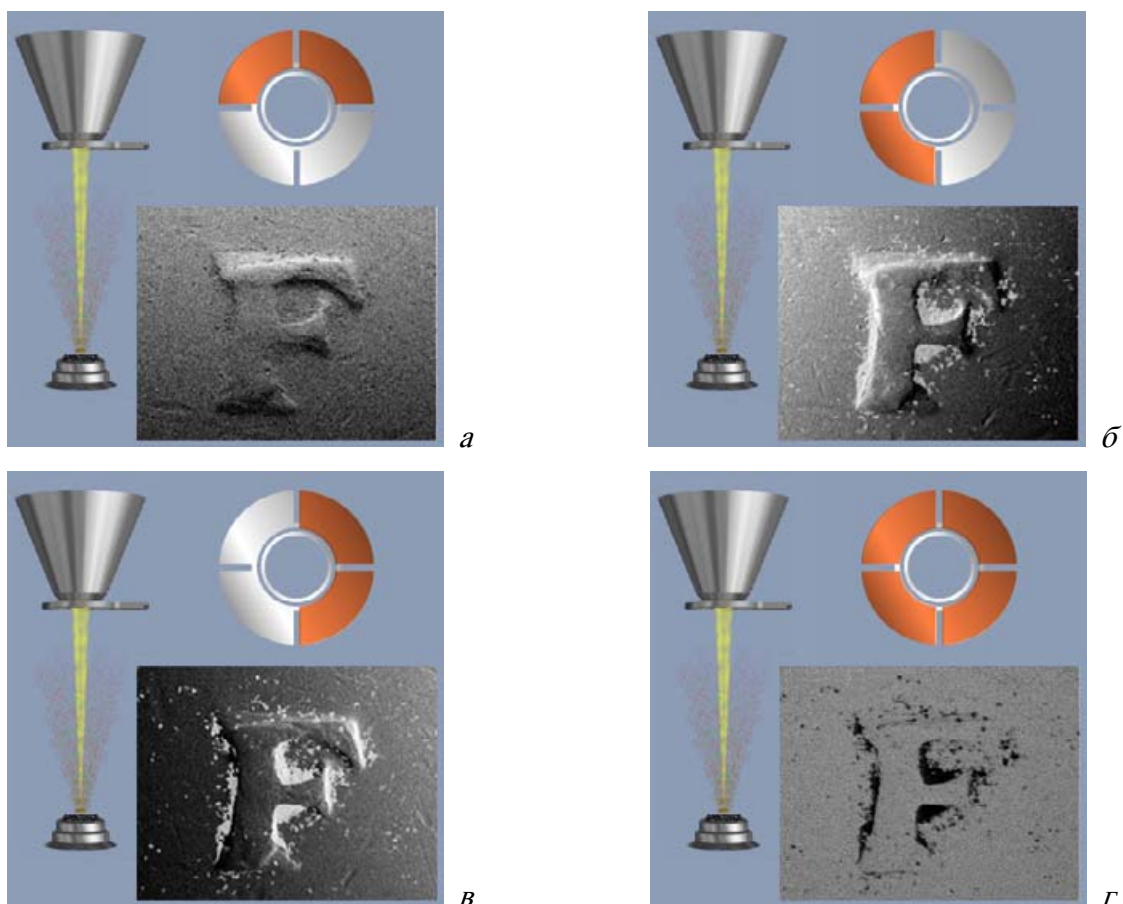


Рис. 3.17. Получение изображений с топографическим – *а, б, в* и химическим – *г* контрастом. Закрашенные сегменты – те с которых снимается сигнал. (Изображения взяты из раздела “Help” программы INCA для захвата и обработки сигналов с рентгеновских спектрометров производства Oxford Inc.).



Наиболее интенсивно развивающейся в последнее время методикой в растровой электронной микроскопии является разработка методов автоматического анализа картин дифракций обратно рассеянных электронов. Бесспорно это связано с компьютеризацией управления приборами в 80-х – 90-х годах прошлого века, разработкой новых CCD камер и применением преобразования Хуга (Hough), что привело к полной автоматизации процесса обработки аналитической информации. На рис. 3.18 приведена схема расположения детектора и фотографии его размещения в камере микроскопа.

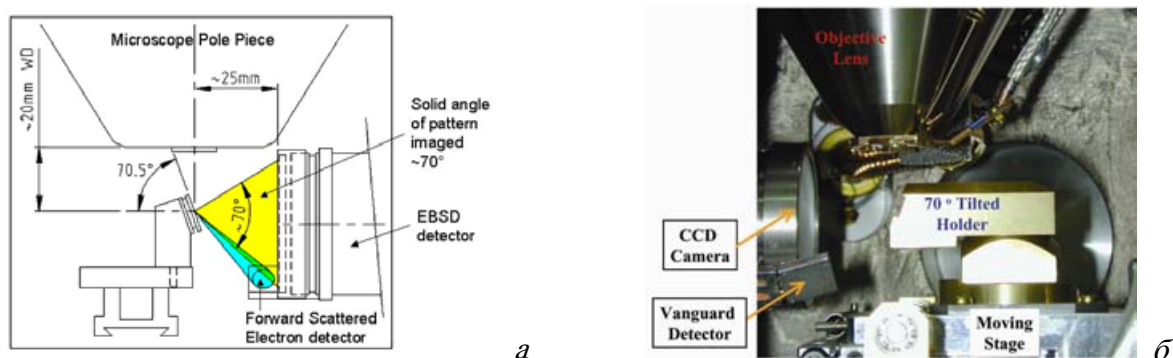


Рис. 3.18. Расположение детектора дифракции обратно рассеянных электронов в микроскопе: а – схема, б – фотография (*vanguard detector* – детектор вперед рассеянных электронов).

При описании картин электронной дифракции пользуются формулой Брега-Вульфа:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.4)$$

где  $d$  – период кристаллической решетки,  $\theta$  – угол падения и отражения излучения,  $\lambda$  – длина волны электрона,  $n$  – порядок отражения.

Схема получения картины дифракции отраженных электронов и реально полученное изображение приведены на рис. 3.19. Изображение 3.19, б уже прошло специальную обработку – увеличение контраста, суммирование нескольких изображений в одно.

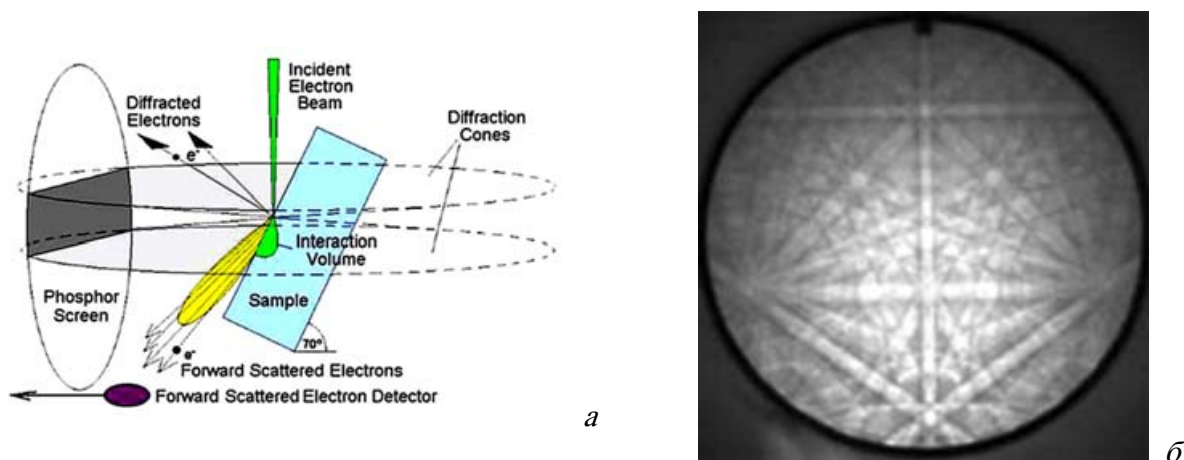


Рис. 3.19. Схема формирования картины дифракции - а и ее реальный вид для Ge - б.



Далее проводят преобразование Хуга - каждой линии приписывают значение в полярной системе координат ( $\rho$ ,  $\theta$ ) (рис. 3.20):

$$x \cdot \cos \theta + y \cdot \sin \theta = \rho. \quad (3.5)$$

Затем, точкам пересечения линий приписывают индексы Миллера, а по их расположению определяют ориентацию кристалла. Для визуализации текстуры или взаимной ориентации кристаллитов в образце необходимо провести такой анализ в каждой точке поверхности. Даже с современными возможностями электронной техники, такой процесс занимает несколько часов. Латеральное разрешение такого метода анализа  $\sim 1$  мкм, и на настоящий момент это единственный метод позволяющий с таким разрешением анализировать текстуру и ориентацию кристаллитов в массивных образцах.

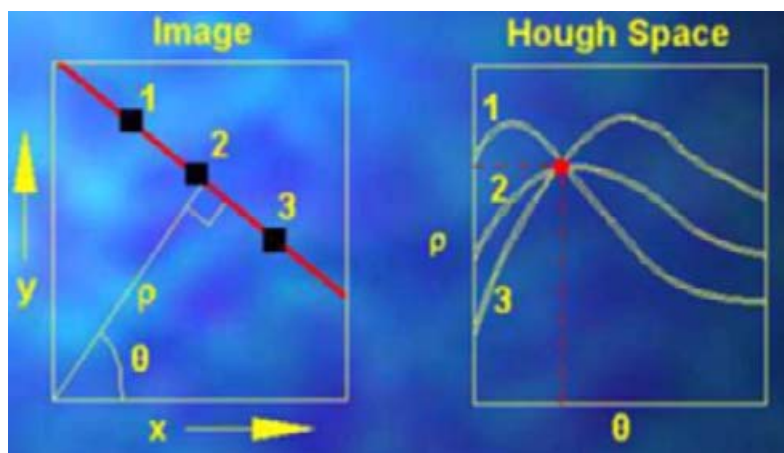


Рис. 3.20. Преобразование Хуга.

В заключении лекции, перечислим основные параметры анализа образцов на растровом микроскопе, осознанное варьирование которых важно для получения качественного изображения и анализа микроструктуры материала:

- увеличение *ускоряющего напряжения* в растровых микроскопах с термоэмиссионными катодами приводит к увеличению разрешения во вторичных электронах, но в случае приборов с катодами с полевой эмиссией этот эффект мал и для достижения высокого разрешения в них используют низкие ускоряющие напряжения при которых уменьшается область генерации полезного сигнала;
- изменение *размеров и тока зонда* позволяет регулировать глубину фокуса и интенсивность сигнала, эти параметры, обычно, подбираются согласно с решаемой аналитической задачей;
- изменение *расстояния от образца до полюсного наконечника WD* приводит к изменению глубины фокуса и предельно допустимого разрешения; в случае работы с

детекторами установленными в колонне микроскопа положение образца будет сильно влиять на интенсивность сигнала – чем ближе к линзе, тем выше интенсивность сигнала;

- выбор *параметров захвата изображения* влияет только на качество аналитической информации, увеличение времени детектирования или усреднения сигнала приводит к улучшению качества изображения; современные микроскопы, оснащенные ПК позволяют проводить всевозможные преобразования изображений как в процессе захвата информации так и с уже имеющимися цифровыми файлами;

- выбор *режимов работы детекторов* позволяет извлечь максимальное количество полезной аналитической информации; оператору, обычно, доступна регулировка параметров работы детекторов обратно рассеянных электронов и детекторов вторичных электронов, работающих в режиме низкого вакуума; возможно комбинирование сигналов, получаемых с различных детекторов.

#### **Контрольные вопросы**

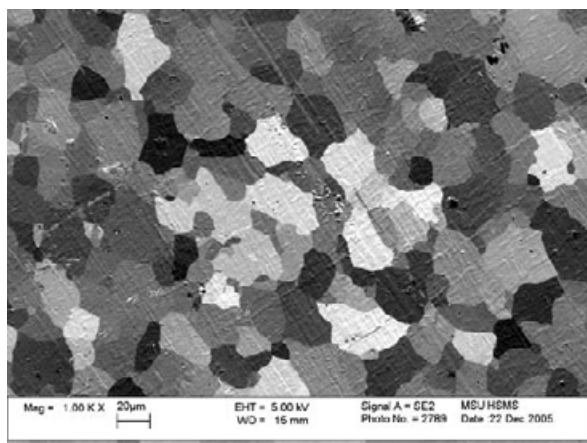
1. Какие электроны называются вторичными, а какие обратно рассеянными?
2. По какой причине нельзя использовать детектор Эверхарта-Торнли, но можно использовать твердотельный полупроводниковый детектор обратно рассеянных электронов в случае анализа образцов в режиме низкого вакуума?
3. Какие конструктивные особенности растрового микроскопа позволяют использовать полупроводниковые твердотельные детекторы для регистрации вторичных электронов?
4. Как изменится глубина фокуса при уменьшении WD?

#### **Задания для самостоятельной работы**

1. Регистрацией обратно рассеянных электронов получено изображение шлифа сплава, анализ фазового состава указал на наличие двух фаз соответствующих  $Z = 52$  и  $70$ . Каким областям соответствуют эти фазы?



2. Объясните принцип работы фотоумножителя.
3. Какой образец является тест-объектом для контроля разрешения в растровой микроскопии, по какой причине он выбран для этих целей?
4. Почему астигматизм объективной линзы практически не влияет на размер зонда?
5. Изображение получено регистрацией вторичных электронов детектором Эверхарта-Торнли. Предположите по какой причине возник контраст, если этот образец состоит только из одного элемента – металла.



#### Рекомендуемая литература

1. Д. Синдо, Т. Оикава, Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Перевод с английского языка / Москва. Техносфера, 2006, стр. 219 – 224.
2. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Перевод с английского языка. Москва, Мир, 1984, Книга 1, стр. 98-189.
3. Основы аналитической электронной микроскопии / Под ред. Грена Дж.Дж., Гольдштейна Дж.И., Джоя Д.К., Ромига А.Д. Перевод с английского языка. Москва, «Металлургия», 1990, стр. 12-37.
4. [http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope)

5. <http://www.matter.org.uk/tem/>
6. <http://epmalab.uoregon.edu/lecture.htm>
7. <http://www.oxinst.com/wps/wcm/connect/Oxford+Instruments/Groups/Product+Groups/NanoAnalysis/EBSD/EBSD+Systems>
8. <http://mse.iastate.edu/microscopy/home.html>
9. [http://www.sfc.fr/Material/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/ElectronMicroscope/EM\\_HistOverview.htm](http://www.sfc.fr/Material/hrst.mit.edu/hrs/materials/public/ElectronMicroscope/EM_HistOverview.htm)

#### Лекция 4. Рентгеноспектральный микроанализ.

Рентгеноспектральный микроанализ является одним из наиболее популярных методов количественного и полуколичественного неразрушающего<sup>19</sup> элементного анализа. Метод заключается в регистрации характеристического рентгеновского излучения испускаемого ионизированным атомом. В настоящее время, невозможно представить современный электронный микроскоп не оснащенный системой для осуществления такого анализа, настолько прочно метод анализа вошел в обиход исследователей. В настоящей лекции большее внимание уделено не столько математическим описаниям закономерностей различных процессов, сколько их физической природе. Причин тому несколько, во-первых строгое математическое описание с корректными пояснениями невозможно изложить в рамках одной лекции а во-вторых математические описания необходимы скорее разработчику программ анализа, ученому - пользователю этих программ, достаточно понимать какие параметры анализа они могут регулировать в процессе исследования и к чему это приведет.

Развитие рентгеноспектральных методов анализа, основанных на регистрации спектров испускания атомов, были положены Мозли<sup>20</sup>, который установил зависимость  $\nu$  - частоты испускаемого ионизированным атомом рентгеновского излучения от  $Z$  - его атомного номера:

$$\nu = 2,48 \cdot 10^{15} (Z - 1)^2, \quad (4.1)$$

приведенный закон справедлив для  $K_\alpha$  серии спектра испускания атомов, аналогичные зависимости могут быть написаны для L и  $M^{21}$  серий (Рис. 4.1). Возникновение серий рентгеновских квантов, близких по энергиям пояснено на рис. 4.2. Ускоренный электрон выбивает связанный атомом электрон с нижних электронных уровней, на место выбитого электрона переходят электроны с более высоких уровней. Ионизированный атом в возбужденном состоянии находится около  $10^{-14}$ с. По мере увеличения заряда ядра и количества электронов у атома появляются и новые электронные уровни. Так у водорода единственный электрон находится на K-уровне, начиная с лития появляется L-уровень, у калия начинает заполняться M-уровень, N-уровень полностью заполняется у лютеция, а O и P

<sup>19</sup> Этот метод анализа принято относить к неразрушающим, т.к. сохраняется объект исследования, но не начальный образец. Практически всегда, для проведения анализа необходимо провести процедуру пробоподготовки образца, включающую, например, измельчение, подготовку шлифов и напыление проводящего слоя.

<sup>20</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Henry\\_Moseley](http://en.wikipedia.org/wiki/Henry_Moseley)

<sup>21</sup> Исторически сложились обозначения символами K, L, M, N, O, P как электронных уровней атома, так и серий испускания возбужденного атома.

– уровни полностью не заполнены ни у одного из элементов периодической системы Менделеева. Энергия связи К-электронов изменяется от 13,6 эВ у водорода до 116 кэВ у урана, L-электронов – от 3 эВ у лития до ~ 20 кэВ у урана, а M-электронов – от нескольких электронов у натрия до ~ 4 кэВ у урана. Здесь следует отметить, что существуют очень близкие по энергиям L, M, N, O и P – подуровни, которые изображены на рис. 4.2 а. Вследствие этого, в спектре испускания атома будут присутствовать серии рентгеновских квантов. Соотношения количества рентгеновских квантов различных энергий определяется вероятностными характеристиками перехода электрона на соответствующие уровни.<sup>22</sup>

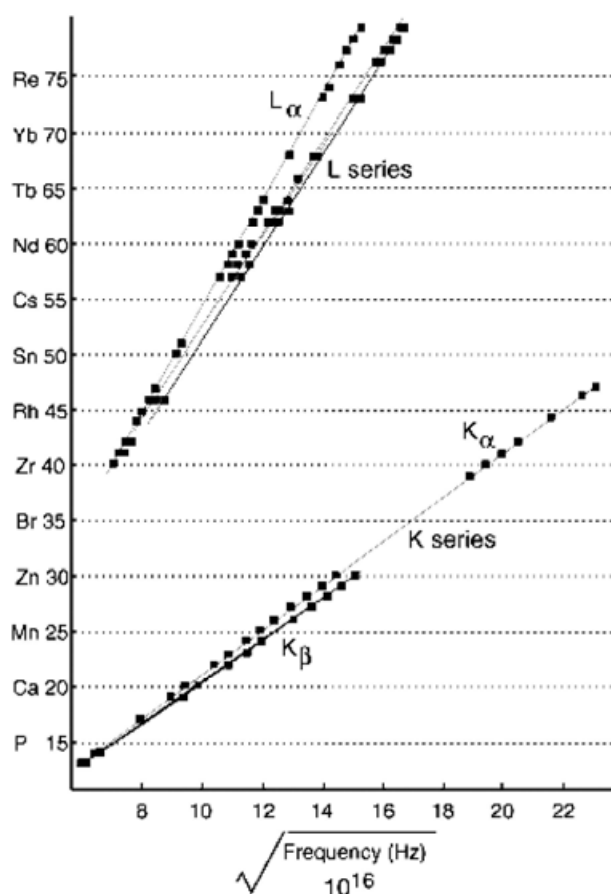
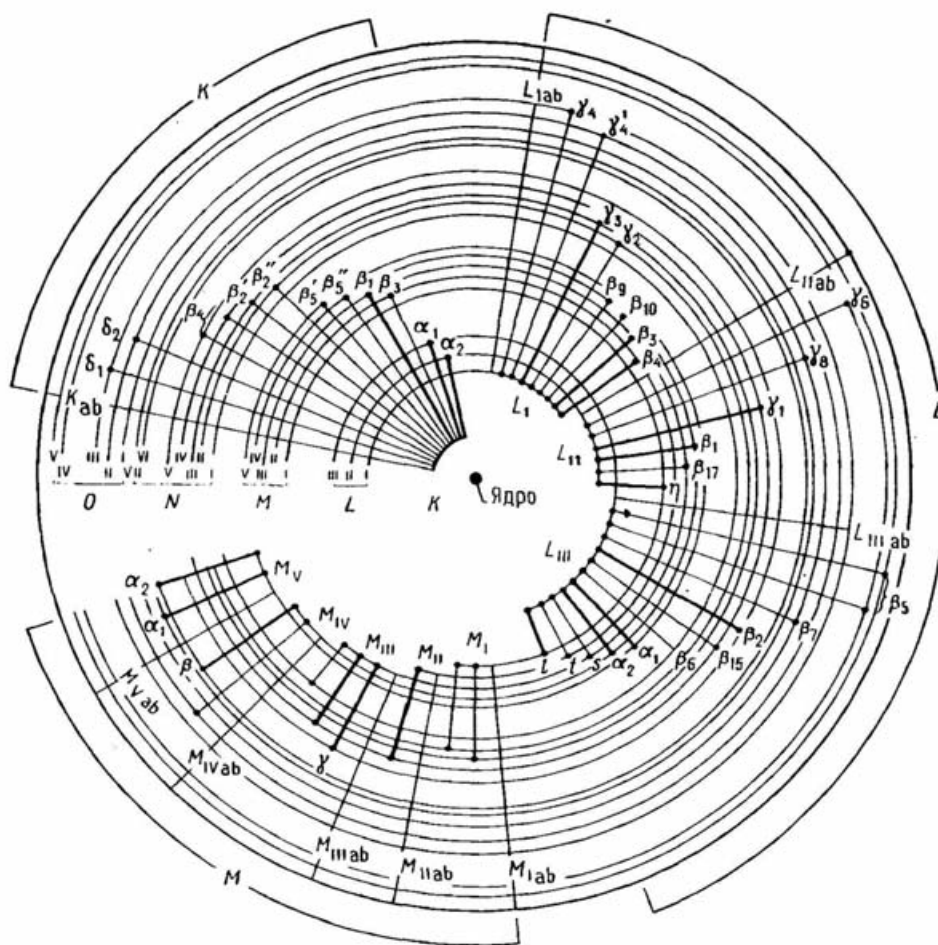


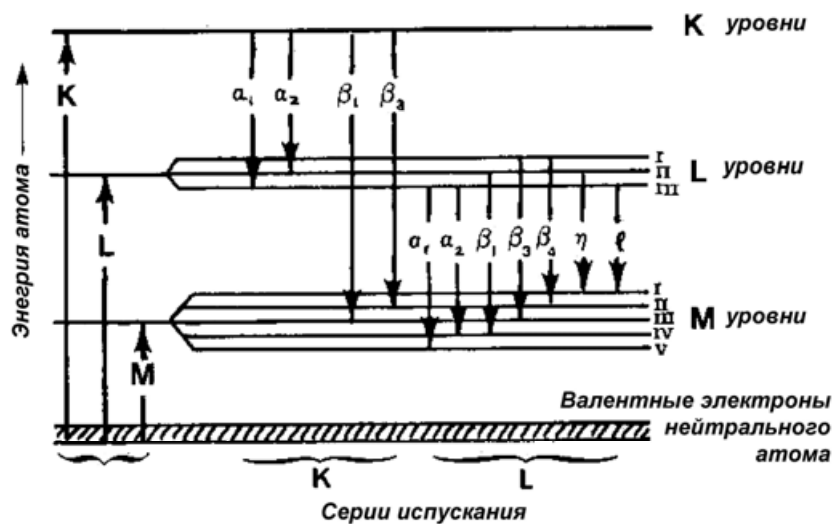
Рис. 4.1. Графическое отображение закона Мозли.

Выход флуоресцентного рентгеновского излучения сильно зависит от атомного номера (Рис. 4.3). К примеру, выход флуоресцентного излучения К-серии  $\omega_K$  уменьшается с ~0,8 до ~0,1 с уменьшением  $Z$  от 40 до 16. У более легких элементов  $\omega_K$  еще меньше, например, у углерода он составляет ~ 0,001.

<sup>22</sup> В спектрах испускания будут присутствовать как кванты, соответствующие разрешенным так и запрещенным, с точки зрения теоретической квантовой физики, переходам.



**а**



**б**

Рис. 4.2. Возникновение серий испускания атомом рентгеновского излучения близкого по энергиям: *а* – схема орбиталей и *б* – соотношение серий по энергиям (для атома с  $Z > 29$ ).

Соотношение количества рентгеновских квантов разных энергий, например  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ , в одной серии можно оценить по заселенности подуровней  $L_{III}$  и  $L_{II}$  – 2:1. Однако такая оценка

не всегда применима, так соотношение для  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\beta}$  у алюминия составляет  $\sim 1:10$ , а у меди  $\sim 1:5$ . На рис. 4.4. приведены, экспериментально полученные, соотношения интенсивностей рентгеновских линий в K, L и M сериях некоторых элементов.

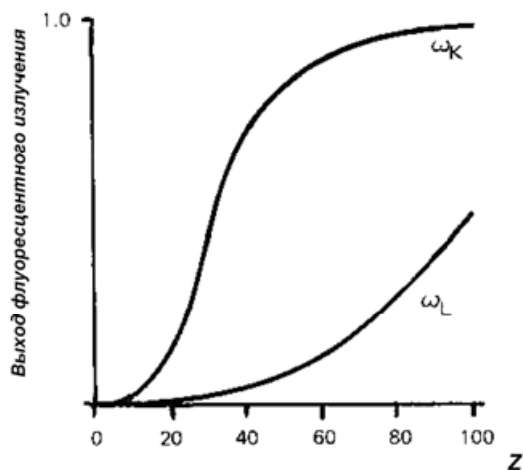


Рис. 4.3. Зависимость выхода флуоресцентного рентгеновского излучения -  $\omega$  от  $Z$  – атомного номера.

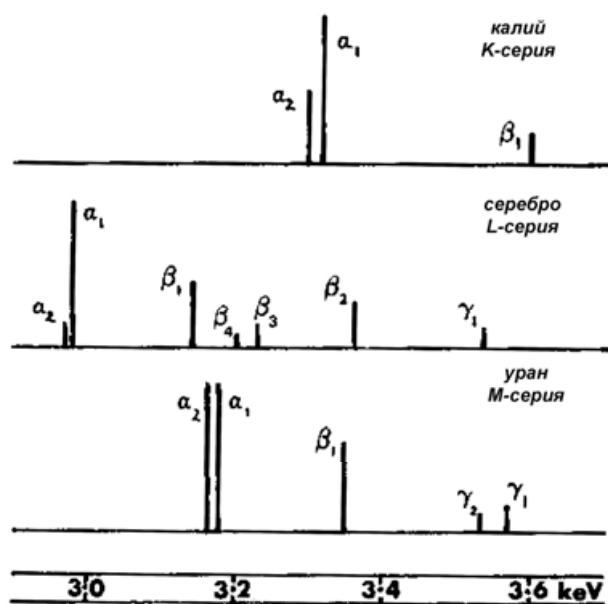


Рис. 4.4. Сравнение интенсивности линий в сериях различных элементов.

Кроме основных рентгеновских линий в спектре могут присутствовать сателлиты, появление которых вызвано двойной ионизацией атомов в возбужденном состоянии. Электронные переходы в дважды ионизованных возбужденных атомах немного отличаются по энергии от аналогичных переходов однократно ионизованных атомов не более чем на несколько десятков эВ. Возникновение сателлитов наиболее вероятно у легких атомов, т.к. у них немного больше время жизни однократно ионизованного возбужденного состояния.



Интенсивность дополнительных линий у алюминия составляет  $\sim 10\%$  от интенсивности основной линии. Здесь следует отметить, что на рис. 4.4. приведены положения линий, соответствующим идеализированным переходам, у реальных атомов переходы будут «размыты». Чем тяжелее атом, тем сильнее размытие линии, так, уширение  $K_{\alpha}$  – линий у кальция составляет 1 эВ, а у урана 103 эВ. Уширение  $L_{\alpha}$  – линий у циркония составляет 1,7 эВ, а у урана 12,4 эВ.

В реальных телах мы имеем дело с анализом не столько отдельно расположенных атомов сколько атомов связанных химическими связями. Наличие таких связей приводит к изменению энергий и вероятностей электронных переходов. На рис. 4.5 приведены линии кислорода и титана в различных соединениях.

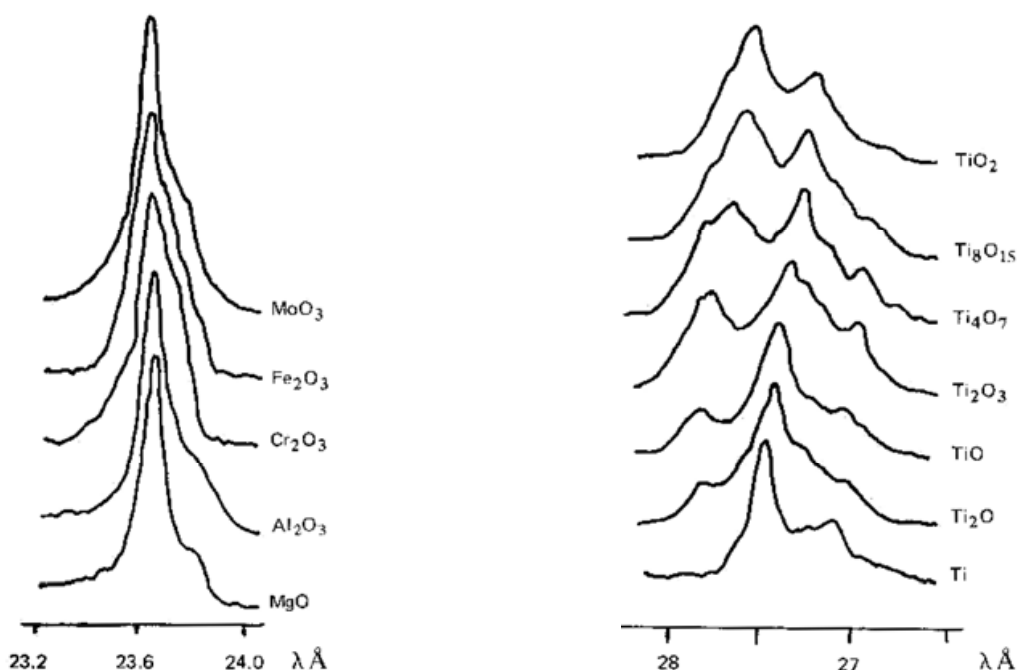


Рис. 4.5. Эмиссия рентгеновского излучения в различных соединениях: а – линия кислорода, б – L-серия титана.

Здесь стоит отметить, что большинство методических экспериментальных измерений проводились исследователями в начале и середине прошлого века на металлических фольгах, содержащих не более двух сортов атомов. Выводы, исходящие из этих экспериментов, переносятся на более сложные по составу образцы с оговорками об их электрической проводимости и равномерном распределении всех сортов атомов, что возможно лишь в металлических стеклах и стехиометрических, однофазных веществах. Касательно не проводящих объектов с нанесенными проводящими покрытиями и без них, следует отметить, что некоторые методические эксперименты для них вовсе не проводились, по-видимому, из-за сложностей проведения корректного эксперимента.

Рассмотрим теперь характер зависимости интенсивности непрерывного рентгеновского излучения (см. Лекцию 1), которое определяет величину фонового излучения в спектре. Максимальная энергия этого излучения будет равна энергии первичного пучка электронов, что соответствует переводу энергии электрона в рентгеновское излучение в единственном соударении. Заключение о максимальной энергии непрерывного рентгеновского излучения принято называть *пределом Дуэйна-Ханта* (Duane-Hunt). Так как наивысшие по энергии кванты непрерывного рентгеновского излучения образуются при единственном соударении, то образовываться они будут, в основном, на поверхности. Следовательно, зависимость интенсивности или количества квантов от частоты непрерывного рентгеновского излучения для тонкой пленки будет выглядеть так, как это изображено на рис. 4.6. В малом интервале частот  $(\nu + d\nu)$  интенсивность рентгеновского излучения  $I_\nu$  можно задать формулой:

$$I_\nu d\nu = aZ(\nu_0 - \nu)d\nu, \quad (4.2)$$

где  $a$  – некоторая константа. Уравнение 4.2 может быть записано в виде зависимости количества фотонов  $N(E)$  от энергии (уравнение Крамерса):

$$N(E)dE = bZ \frac{E_0 - E}{E} dE, \quad (4.3)$$

где  $b$  – размерная константа Крамерса, значение которой близко к  $2 \cdot 10^{-9}$  фотонов  $\text{с}^{-1} \text{эВ}^{-1} \text{е}^{-1}$ .

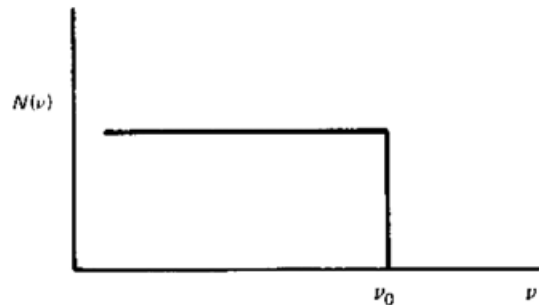


Рис. 4.6. Распределение энергии рентгеновского излучения, эмитированного тонкой пленкой.

Выразив энергию через длину волны  $dE = -hc \frac{d\lambda}{\lambda^2}$ , уравнение 4.3 можно записать в виде:

$$N(\lambda)d\lambda = hcbZ \left( \frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda\lambda_0} \right) d\lambda. \quad (4.4)$$

Зависимость  $N(\lambda)$  представлена на рис. 4.7, в реальных массивных образцах максимум в зависимости интенсивности будет смещен в сторону меньших длин волн, приблизительно до

значений  $1,5\lambda_0$ . Описание фона и последующее его вычитание из спектра является одной из важнейших операций в рентгеноспектральном микроанализе. Для примера, на рис. 4.8 приведены экспериментально полученные зависимости интенсивности непрерывного рентгеновского излучения от ускоряющего напряжения и атомной массы элемента.

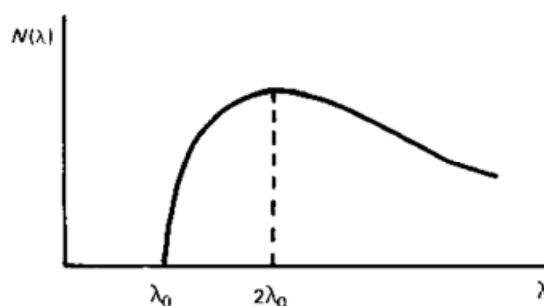


Рис. 4.7. Распределение энергии рентгеновского излучения, испускаемого массивным образцом.

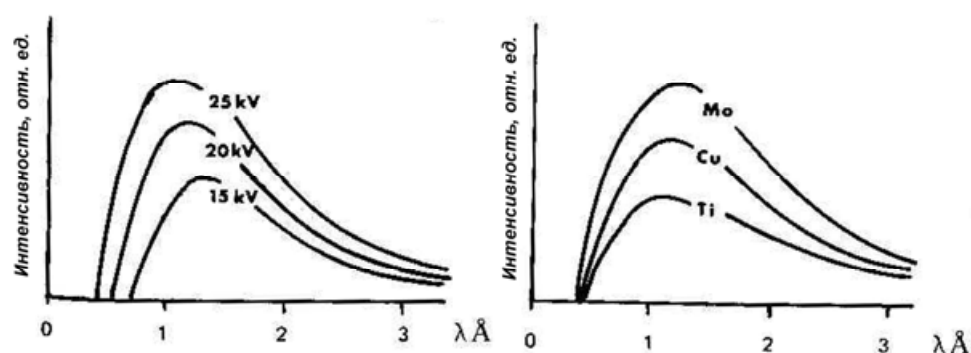


Рис. 4.8. Распределение энергии рентгеновского излучения, испускаемого образцом: в зависимости от ускоряющего напряжения, молибден – слева, и атомного номера при ускоряющем напряжении 25 кВ – справа.

Помимо решения задачи описания фона непрерывного излучения, реальный анализ осложнен еще и зависимостями интенсивности характеристического рентгеновского излучения от глубины нахождения области испускания сигнала  $\Delta z$  (рис. 4.9.) и от ускоряющего напряжения (рис. 4.10). Эти зависимости следует учитывать исследователю при анализе тонких пленок и образцов, содержащих элементы с сильно различающимися значениями  $Z$ . Влияние энергии первичного пучка электронов на интенсивность испускаемого рентгеновского излучения проиллюстрировано в виде зависимости сечения ионизации К – уровня  $Q$  от энергии электронов  $U$ . По этой зависимости можно предположить существование некоторого оптимального значения ускоряющего напряжения для эффективной ионизации К-уровня для каждого простого вещества. Анализируя реальный

образец, исследователь должен самостоятельно подбирать ускоряющее напряжение таким образом, чтобы все определяемые атомы находились в подходящих условиях для оптимальной генерации излучения.

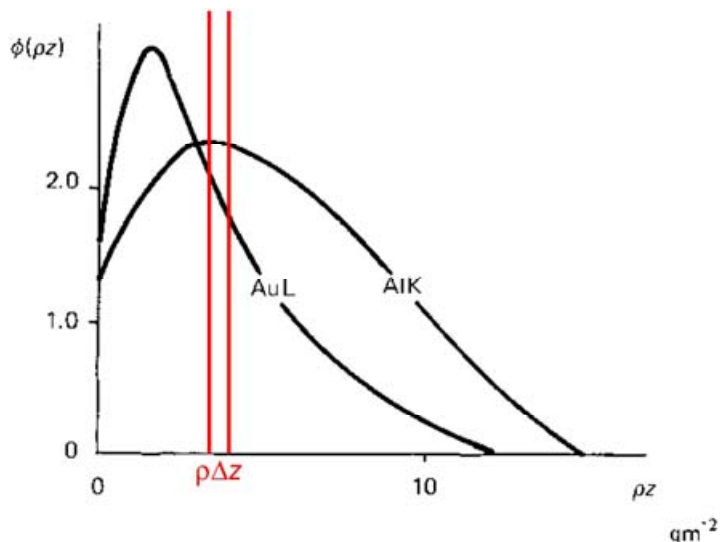


Рис. 4.9. Интенсивность испускаемого характеристического рентгеновского излучения в зависимости от глубины нахождения слоя  $\Delta z$ . Зависимости получены для энергии пучка электронов 20 кэВ.

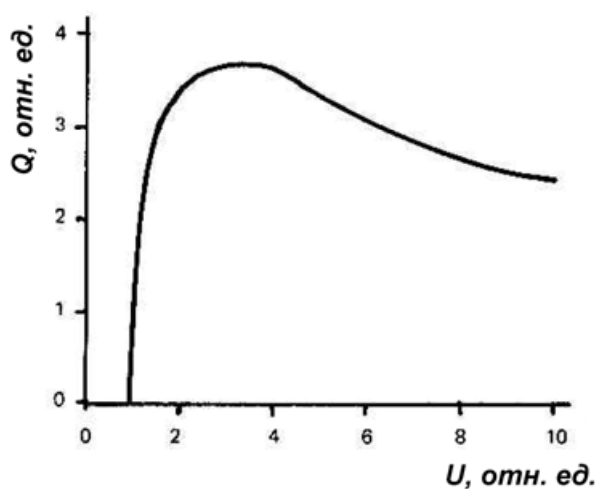


Рис. 4.10. Характер зависимости сечения ионизации К-уровня от энергии пучка электронов.

После обсуждения некоторых особенностей генерации рентгеновского излучения в образце, перейдем к рассмотрению некоторых «мешающих» проведению анализа факторов.

Первым таким фактором является поглощение рентгеновского излучения, выделенного образцом, которое может происходить вследствие: Комптоновского рассеяния, Релеевского рассеяния и фотоэлектронных процессов. Первые два явления, в нашем случае, не проявляются в значительной мере. Комптоновское рассеяние существенно для

рентгеновского излучения с энергией много выше рассматриваемых в данной лекции. Релеевское рассеяние важно для коллимированного рентгеновского излучения. Наиболее важным для нас будет учет фотоэлектронных процессов, суть которых заключается в поглощении рентгеновского излучения атомом вещества, которое сопровождается выделением электрона. Массовый коэффициент поглощения  $\mu/\rho$  атомом рентгеновского излучения зависит от энергии этого рентгеновского излучения (Рис. 4.11.). Значения зависимостей известны и табулированы<sup>23</sup> для всех атомов от лития до урана (Рис. 4.12).

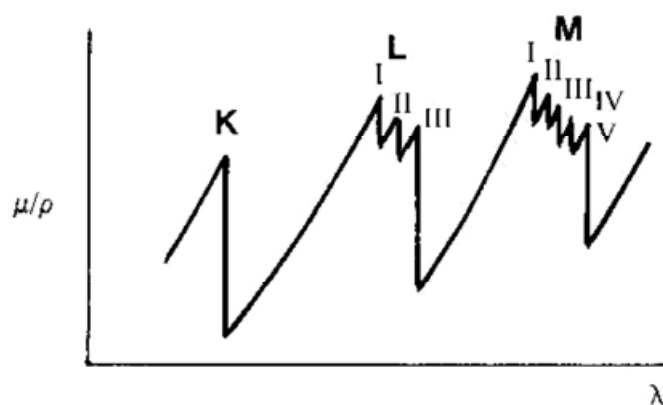


Рис. 4.11. Характер зависимости массового коэффициента поглощения от длины волны.

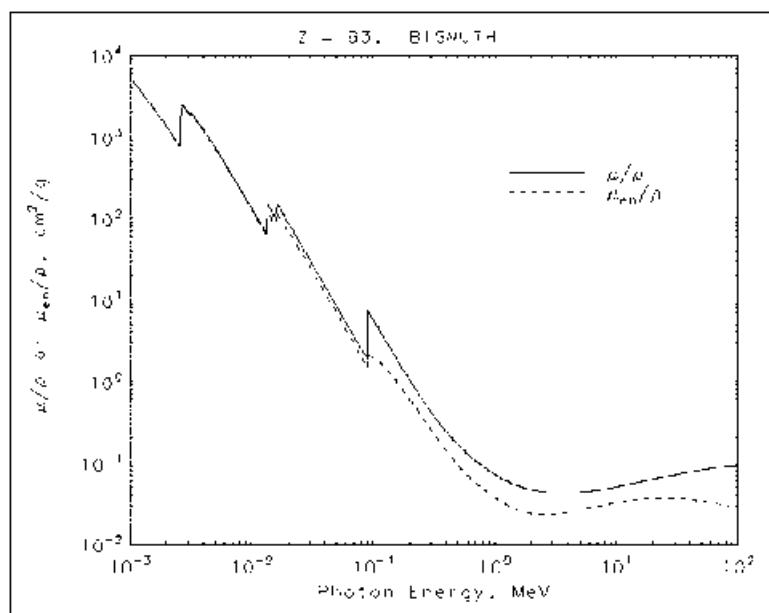


Рис. 4.12. Зависимость массового коэффициента поглощения для висмута (NIST).

<sup>23</sup> Узнать значения можно, например, на сайте Национального института стандартов <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>

Интенсивность монохроматического рентгеновского излучения прошедшего через тонкую фольгу из атомов одного сорта зависит от начальной интенсивности  $I_0$ , массового коэффициента поглощения  $\mu/\rho$  и толщины слоя  $x$ :

$$I = I_0 \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x\right). \quad (4.5)$$

На практике анализ фольг из простых веществ проводится крайне редко. Для образцов, содержащих несколько ( $i$ ) сортов атомов, формула 4.5 трансформируется:

$$I = I_0 \exp\left[(-\rho x)_{\text{вещество}} \sum_i c_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i\right] = I_0 \exp\left[(-\rho x)_{\text{вещество}} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{вещество}}\right], \quad (4.6)$$

$c_i$  – массовая концентрация элемента.

Вторым фактором оказывающим влияние на интенсивность регистрируемого рентгеновского излучения является геометрический фактор, а именно угол при котором происходит регистрация сигнала –  $\psi$  (Рис. 4.13.). Для этого случая уравнение 4.5 записывается в виде:

$$I = I_0 \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho z \frac{1}{\sin \psi}\right). \quad (4.7)$$

Тогда интенсивность рентгеновского излучения выходящего из некоторого малого интервала телесного угла:

$$dI = \phi(\rho z) \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho z \frac{1}{\sin \psi}\right) d(\rho z), \quad (4.8)$$

а полную интенсивность можно найти проинтегрировав 4.8:

$$I = \int_0^\infty \phi(\rho z) \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho z \frac{1}{\sin \psi}\right) d(\rho z). \quad (4.9)$$

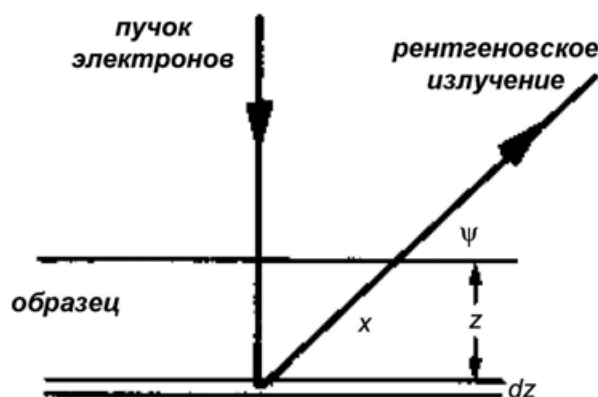


Рис. 4.13. Пояснение к влиянию геометрического фактора при рентгеноспектральном микроанализе.

Третий существенный фактор, который следует учитывать в процессе микроанализа – рентгеновская флуоресценция в образце. Суть этого явления можно пояснить на примере образца, состоящего из 2 сортов атомов А и В. При воздействии на образец ускоренных электронов атомы обоих сортов генерируют рентгеновское излучение  $K\alpha$  и  $K\beta$  (Рис. 4.14). Причем энергия рентгеновских фотонов испускаемых атомом В выше критического значения возбуждения атомов сорта А<sup>24</sup>. То есть атомы А будут переходить в возбужденное состояние не только при взаимодействии с электронами высоких энергий, но и при взаимодействии с рентгеновским излучением  $K\alpha$  и  $K\beta$  испускаемым атомами сорта В. Это приведет к изменению вида зависимости  $\phi(\rho z)$  для рентгеновского излучения испускаемого атомами, возбужденными электронами и введению фактора абсорбции  $f(\chi)$ . На практике вводят еще и дополнительные коэффициенты  $\gamma$  и  $\delta$  для коррекции флуоресценции при взаимодействии с характеристическим рентгеновским излучением и с непрерывным рентгеновским излучением, соответственно.

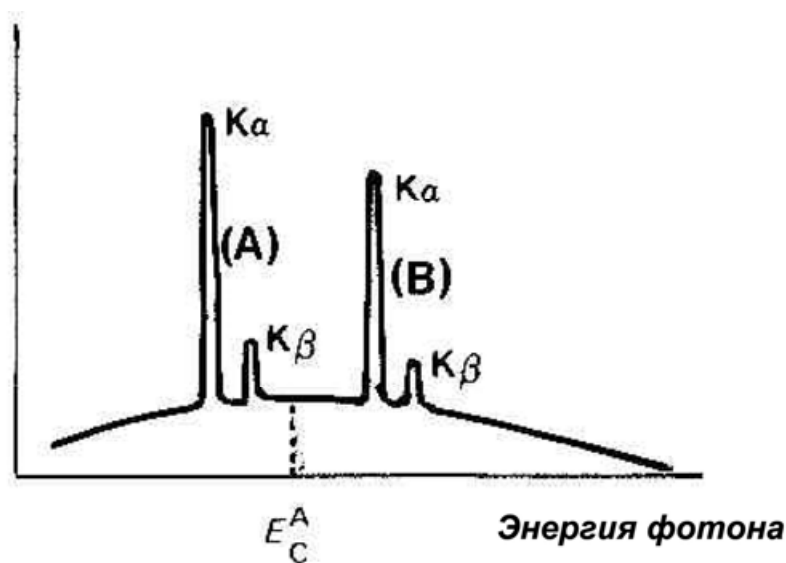


Рис. 4.14. Спектр испускаемый образцом, состоящим из 2-х сортов атомов.

Учет указанных трех факторов привел к появлению так называемого метода ZAF-коррекции. Первым метод ZAF – коррекции предложил использовать Кастен (Castaing<sup>25</sup>). Суть приближения заключается в следующем - содержание элемента А в образце  $A_xB_y$  определяется как отношение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения

<sup>24</sup> Метод элементного анализа, в основе которого лежит возбуждение атомов рентгеновским излучением называется рентгенофлуоресцентной спектроскопией.

<sup>25</sup> [http://fr.wikipedia.org/wiki/Raimond\\_Castaing](http://fr.wikipedia.org/wiki/Raimond_Castaing)

испускаемого атомом A из образца  $A_xB_y$  к интенсивности интенсивностей характеристического рентгеновского излучения испускаемого атомом A из простого вещества A:

$$\frac{I_A^{AB}}{I_A^A} = \frac{\phi(\Delta\rho z)_A^{AB}}{\phi(\Delta\rho z)_A^A} \frac{\int_0^\infty [\phi(\rho z) d(\rho z)]_A^{AB}}{\int_0^\infty [\phi(\rho z) d(\rho z)]_A^A} \frac{f(\chi)_A^{AB}}{f(\chi)_A^A} \frac{(1+\delta+\gamma)_A^{AB}}{(1+\delta+\gamma)_A^A}. \quad (4.10)$$

Тогда, массовая концентрация элемента A –  $c_A$  может быть найдена как:

$$C_A = \frac{\phi(\Delta\rho z)_A^{AB}}{\phi(\Delta\rho z)_A^A}, \quad (4.11)$$

где  $\phi(\Delta\rho z)$  - функция скорректированная по атомному номеру (Z-коррекция), абсорбции – A, и флуоресценции – F. Отсюда и название метода ZAF - коррекции.

Одной из наиболее полезных эмпирических закономерностей, выявленных исследователями, является оценка разрешения микроанализа. Область формирования рентгеновского сигнала будет зависеть от энергии первичного пучка электронов  $E_0$ , критической энергии возбуждения перехода  $E_C$ , атомного номера элемента простого вещества  $Z$ , плотности вещества  $\rho$ . Максимальную глубину  $z_r$  выхода монохроматического рентгеновского излучения можно оценить по формуле, предложенной Кастеном:

$$z_r = 0,033(E_0^{1,7} - E_C^{1,7}) \frac{1}{\rho} \frac{A}{Z} [\text{мкм}], \quad (4.12)$$

где  $A$  – масса ядра атома. Считая отношение  $A/Z$  – приблизительно равной константе, глубина выхода рентгеновского излучения будет зависеть только от энергии первичного пучка электронов  $E_0$  и критической энергии возбуждения перехода  $E_C$ . Пространственное разрешение микроанализа будет зависеть от тех же параметров. Моделированием методом Монте-Карло Бишопом (Bishop) и Ридом (Reed) были получены значения областей генерации 99% рентгеновских квантов, эти значения описываются зависимостью:

$$d = \frac{0,077}{\rho} (E_0^{1,5} - E_C^{1,5}), \quad (4.12)$$

за разрешение микроанализа обычно принимают значение  $\sim 3d$ . Для нахождения приблизительного значения разрешения, Ридом была создана номограмма (Рис. 4.15.), которая позволяет быстро и достаточно точно оценить разрешение микроанализа<sup>26</sup>.

<sup>26</sup> Такого рода номограммы встречаются достаточно часто, например в таблице Менделеева от компании JEOL: [http://www.jeolusa.com/SERVICESTUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core\\_Download/Default.aspx?EntryId=386](http://www.jeolusa.com/SERVICESTUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core_Download/Default.aspx?EntryId=386)



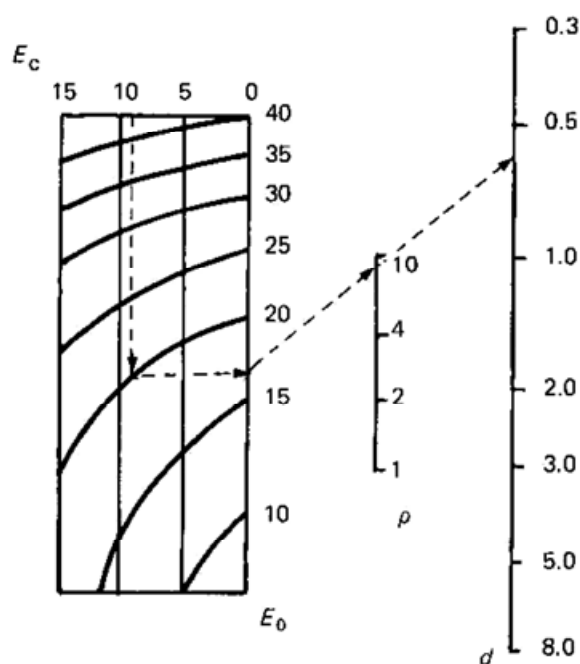


Рис. 4.15. Номограмма для определения разрешения микроанализа.

Все, описанные выше, процессы будут оказывать существенное влияние при практическом проведении рентгеноспектрального микроанализа. Следует отметить, что в лекции описаны лишь обоснования причин возникновения тех или иных явлений и факторов, в действительности, алгоритмы учета этих факторов и введения дополнительных параметров гораздо сложнее. Для учета каждого из факторов существует несколько методов, разработанных в середине прошлого века. Обычно, пользователю микроскопа не «дозволено» влиять на операции, которая совершает программа анализа при расшифровке спектра – это связано, видимо, с проблемами сохранения «Know-How» применяемых в модифицированных алгоритмах уточнения всех коэффициентов в спектрометрах разных предприятий-изготовителей.

Перейдем теперь к описанию инструментов, создаваемых для регистрации рентгеновского излучения. Основная задача производителей – создать прибор для измерения зависимостей интенсивности рентгеновского излучения от его энергии. Как вы, наверное, знаете существует два принципиально различных типов детекторов: с волновой дисперсией и с энергетической дисперсией.

Первый из указанных типов использовался еще при разработке методов рентгеноспектрального метода анализа. Его принципиальное устройство было «позаимствовано» у разработчиков рентгеновских дифрактометров, в которых используется закон Брэгга-Вульфа:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4.13)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол падения и отражения,  $n$  – порядок отражения,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения. Если мы возьмем кристалл с известным значением межплоскостного расстояния, то в некотором угловом интервале  $\Delta\theta$  будут отражаться рентгеновские лучи с энергией  $\Delta\lambda$ . Таким образом, можно перемещая или кристалл и/или детектор регистрировать зависимость интенсивности сигнала от  $\theta$ , а следовательно и  $\lambda$ . Применение гнутых кристаллов приводит к улучшению фокусировки рентгеновских лучей и улучшению разрешения спектрометра – схема анализатора, в котором используется такого рода кристаллы называется схемой с фокусировкой по Иогансону. На рис. 4.16 приведено пояснение к схеме Иогансона и компьютерная модель волнового спектрометра. Для экономии места в этом спектрометре подвижен как кристалл, так и детектор (Рис. 4.17.), несмотря на это один кристалл может использоваться для анализа в ограниченном интервале значений  $\theta$ . Наиболее распространенные типы кристаллов и их параметры приведены в Таблице 4.1. В современных моделях спектрометров используют комбинацию из двух детекторов, сцинтилляционного и газо-проточного пропорционального детекторов, вследствие различных параметров регистрации низко- и высокоэнергетического рентгеновского излучения.

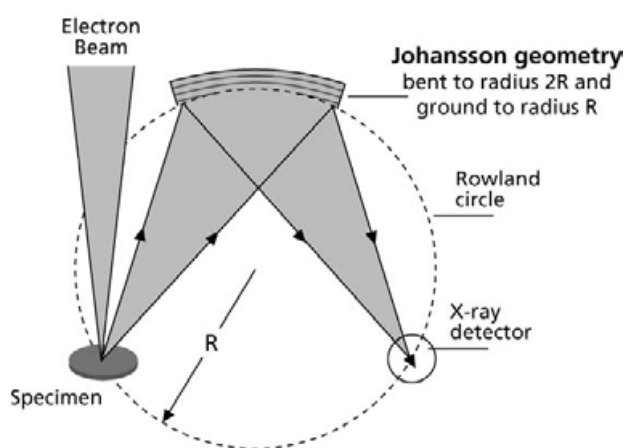


Рис. 4.16. Схема фокусировки по Иогансону и компьютерная модель волнового спектрометра<sup>27</sup>.

<sup>27</sup> Взято из рекламно-ознакомительной брошюры компании Oxford Inst.

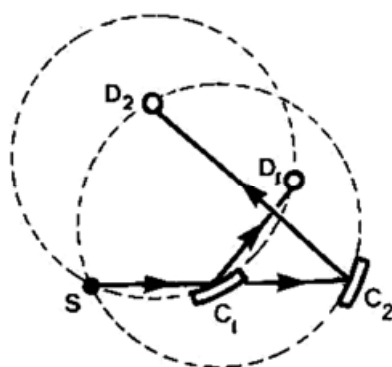


Рис. 4.17. Максимальный и минимальный Брегговские углы кристалла-анализатора.

Таблица 4.1. Наиболее распространенные типы кристаллов-анализаторов и их параметры.

Crystal Designation	Crystal Type	2d Spacing, Å	Analyzing Range, Å	Analyzing Range, eV	Element Range $K\alpha$
LIF(220)	Lithium Fluoride	2.8473	0.8087 - 2.6306	15,330 - 4,712	V to Y
LIF(200)	Lithium Fluoride	4.0267	1.1436 - 3.7202	10,841 - 3,332	Ca to Ge
PET	Pentaerythritol	8.74	2.4827 - 8.0765	4,994 - 1,535	Si to Ti
TAP	Thallium acid phthalate	25.75	7.3130 - 23.79	1,695 - 521.2	O to Si
LSM-060	W-Si	~61	~17 - ~56	~729 - ~221	C to F
LSM-080	Ni-C	~78	~22 - ~72	~564 - ~172	B to O
LSM-200	Mo-B <sub>4</sub> C	~204	~58 - ~190	~214 - ~65	Be and B

Принципиально новый спектрометр с волновым разрешением сконструировала компания EDAX. В них использована фокусирующая рентгеновская линза Кумахова, с помощью которой создается параллельный пучок рентгеновского излучения. Схема работы такого спектрометра и внутренний вид представлены на рис. 4.18.

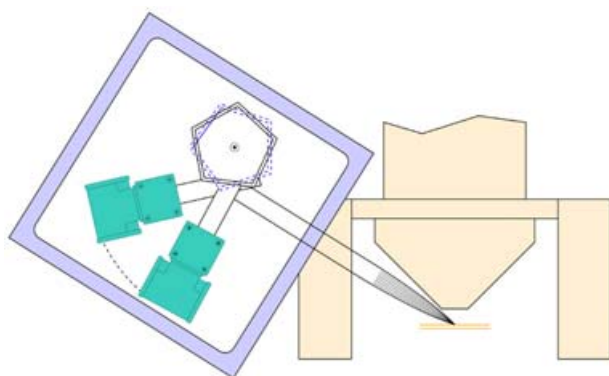


Рис. 4.18. Волновой спектрометр компании EDAX.

Изменение конструкции спектрометра теоретически позволяет улучшить его разрешение при анализе концентраций легких элементов (низкие анализируемые энергии переходов). Однако энергетические разрешения гарантируемые изготовителем аналогичны волновым спектрометрам с классической геометрией Иогансона.

Анализ элементного состава с использованием волнового спектрометра сопряжен с несколькими проблемами. Во-первых для осуществления анализа всегда необходимы подходящие стандартные образцы. Во-вторых образец должен быть достаточно гладким, в противном случае будет наблюдаться расфокусировка спектрометра (Рис. 4.19). В-третьих для использования волнового спектрометра необходимо наличие источника электронов с высоким током зонда.

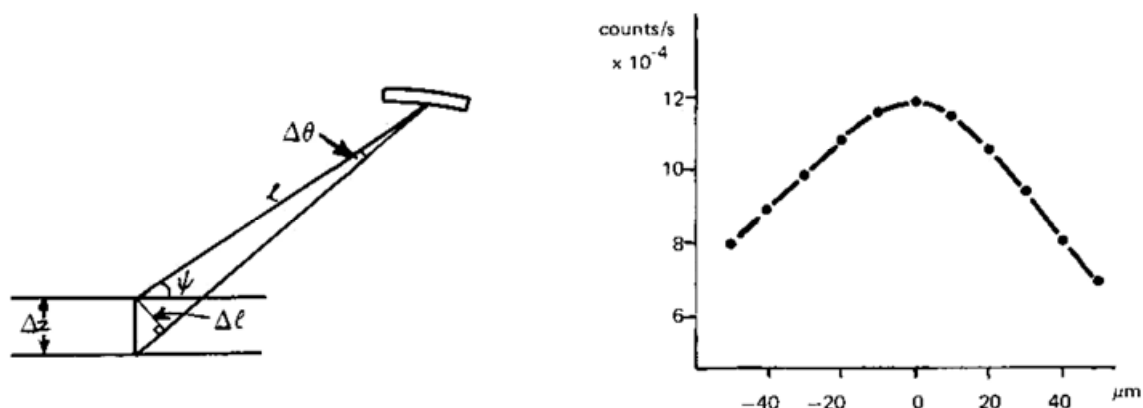


Рис. 4.19. Расфокусировка волнового спектрометра при сдвиге образца и зависимость интенсивности сигнала от положения образца.

Регистрация сигнала волновым спектрометром осуществляется согласно схеме представленной на рис. 4.20. Так называемое «мертвое время» определяется скоростью обработки сигнала электроникой.

Выполнение ранее сформулированных условий реализации микроанализа позволяет получать спектры с разрешением не хуже 25-30 эВ и проводить элементный качественный анализ с чувствительностью от 20 до 2000 ppm.

Перейдем теперь к описанию работы энергодисперсионных спектрометров. Принцип их работы заключается в образовании электронно-дырочных пар в полупроводнике при взаимодействии на него рентгеновским излучением. При этом на между поверхностями кристалла возникает некоторый потенциал (Рис. 4.21.), каждый скачок соответствует рентгеновскому кванту, величина скачка зависит от энергии рентгеновского кванта. Для более точного измерения энергии кванта кристалл, обычно это кремний легированный

литием, должен поддерживаться при постоянной температуре. Термостатирование кристалла осуществляется охлаждением его жидким азотом или элементом Пельтье.

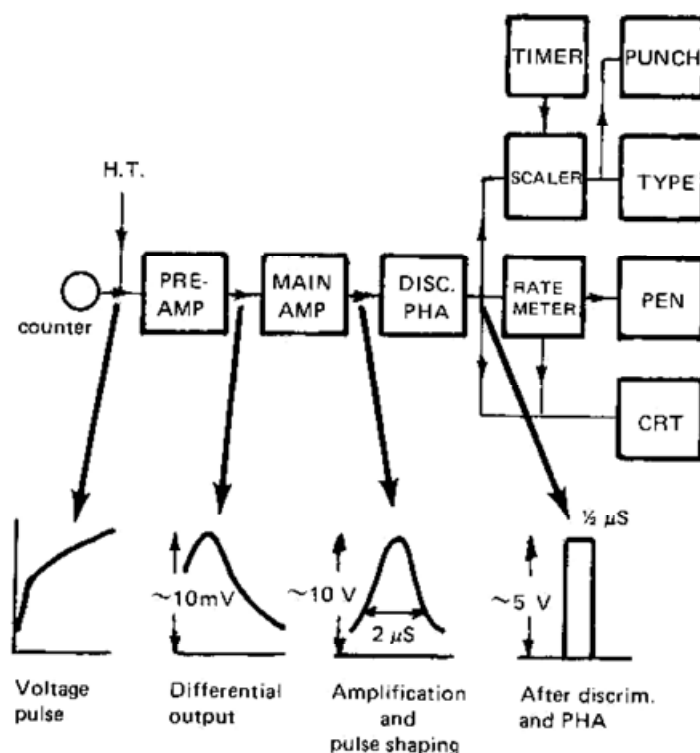


Рис. 4.20. Схема формирования импульсов в системе микроанализа с волновой дисперсией.

«Мертвое время» энергодисперсионного детектора будет определяться временем, затрачиваемым прибором на регистрацию рентгеновских квантов одной энергии, а также временем затрачиваемым на приведение кристалла в начальное положение, когда потенциал между его противоположными сторонами приводится к некоторому нулевому значению. Соответственно разрешение спектрометра будет тем лучше, чем длиннее время измерения количества рентгеновских квантов одной энергии (Рис. 4.22). Требование к образцу для проведения энергодисперсионного анализа гораздо мягче случая волнового микроанализа. Интенсивности пучка электронов требуются на 1-2 порядка ниже, можно осуществлять анализ шероховатых образцов, положение образца по высоте может варьироваться на несколько миллиметров. Энергодисперсионный спектрометр позволяет проводить элементный анализ гораздо быстрее, т.к. одновременно фиксируется весь спектр, а не интенсивность отдельной линии. Существенный проигрыш энергодисперсионного анализа по сравнению с волновым лишь в одном – в энергетическом разрешении спектра. Этот единственный недостаток выливается в существенные ограничения энергодисперсионного

анализа образцов, содержащих элементы с близкими по энергиям переходами. На рис. 4.23 приведены сравнения разрешения кристаллов анализаторов волнового спектрометра и Si(Li) детектора энергодисперсионного спектрометра.

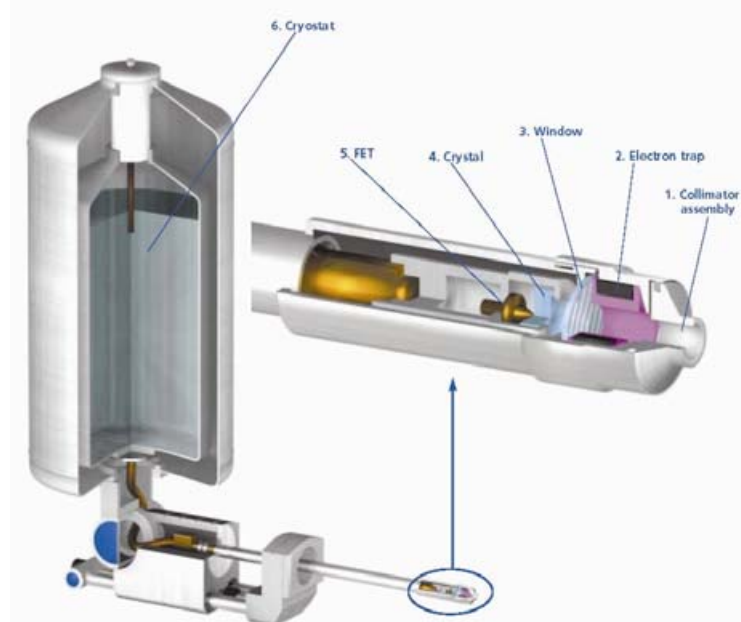
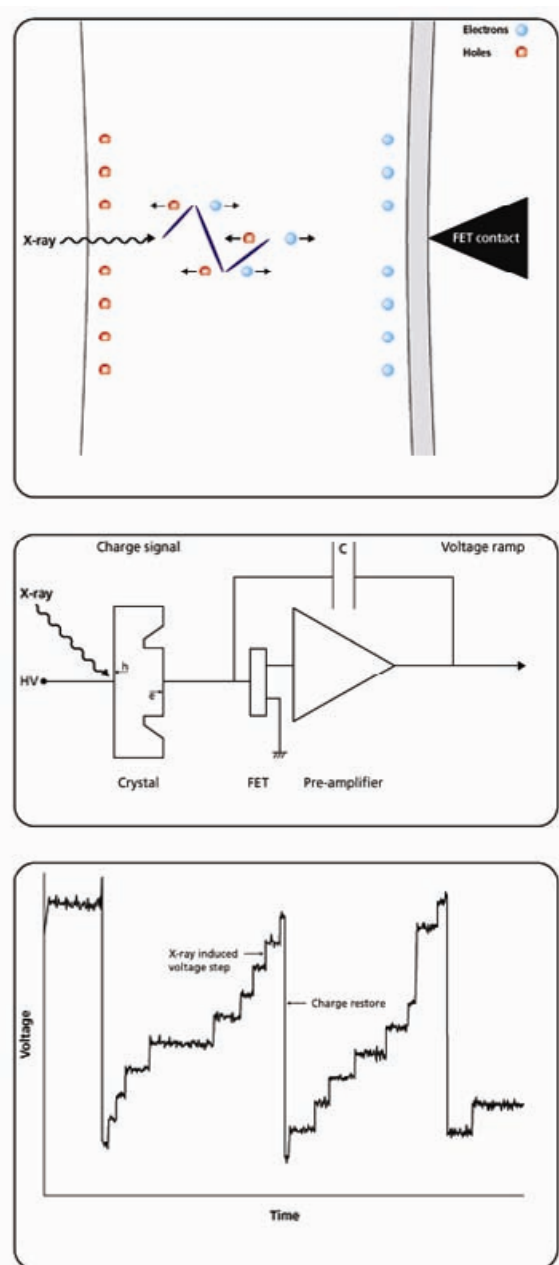


Рис. 4.21. Схема формирования импульсов в системе микроанализа с энергетической дисперсией и компьютерная модель энергодисперсионного детектора.

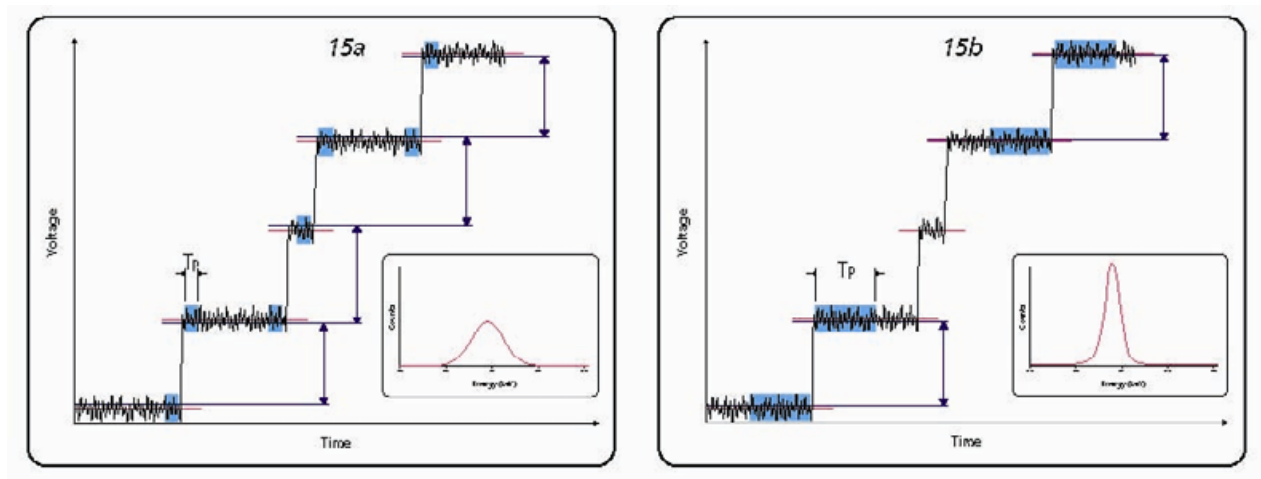


Рис. 4.22. Пояснение зависимости разрешения от постоянной времени.

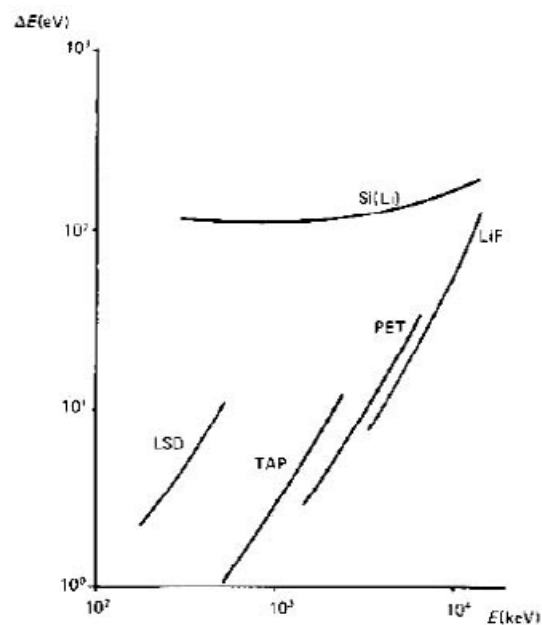


Рис. 4.23. Сравнение энергетических разрешений волнового и энергодисперсионного микроанализа.

### Контрольные вопросы

1. Вследствие какого типа взаимодействия возникает непрерывное рентгеновское излучение?
2. Назовите основные поправки вводимые в методе ZAF-коррекции и объясните их физический смысл?
3. По какой причине анализ волновым спектрометром целесообразно осуществлять только с полированных образцов?

4. Какой кристалл-анализатор лучше выбрать для анализа содержания бария по  $L_{\alpha 1}$  линии – 4466,26 кэВ?

#### **Задания для самостоятельной работы**

1. Можно ли проводить анализ элементного состава образца, содержащего оксид титана и оксид бария с использованием энергодисперсионного детектора (энергии электронных переходов можно узнать на сайте [http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic\\_Table/X-ray\\_Elements.html](http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/X-ray_Elements.html))?
2. Анализ по какой линии меди позволит достигнуть большего пространственного разрешения при ускоряющем напряжении 30 кВ (параметры меди - [http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic\\_Table/Cu\\_Web\\_data.htm](http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/Cu_Web_data.htm))?
3. Назовите причины по которым анализ не корректно проводить анализ концентрации углерода в чугунах?
4. Могут ли в спектре образца присутствовать линии  $K_{\beta}$  без соответствующих этому же элементу линий  $K_{\alpha}$  и наоборот  $K_{\alpha}$  без  $K_{\beta}$ ?

#### **Рекомендуемая литература**

1. Д. Синдо, Т. Оикава, Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Перевод с английского языка / Москва. Техносфера, 2006, стр. 219 – 224.
2. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Перевод с английского языка. Москва, Мир, 1984, Книга 1, стр. 98-189.
3. Основы аналитической электронной микроскопии / Под ред. Грена Дж.Дж., Гольдштейна Дж.И., Джоя Д.К., Ромига А.Д. Перевод с английского языка. Москва, «Металлургия», 1990, стр. 12-37.
4. Рентгеноспектральный микроанализ и его применение в минералогии / Л. А. Павлова, Л. Ф. Парадина ; АН СССР, Сиб. отд-ние, Якут. ин-т геол. наук, Якутск Якут. науч. центр СО АН СССР, 1990, 185 с.
5. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава; Перевод с англ. А. И. Козленкова, Москва, Мир, 1986, 351 с.
6. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/moseley.html>
7. [http://en.wikipedia.org/wiki/Moseley%27s\\_law](http://en.wikipedia.org/wiki/Moseley%27s_law)
8. <http://www.tokyo-boeki.ru/science/pdfs/EDSHardwareExplained.pdf>
9. <http://www.tokyo-boeki.ru/science/pdfs/WDSEExplained.pdf>



10. <http://xdb.lbl.gov/xdb.pdf>
11. <http://microanalyst.mikroanalytik.de/info1.phtml>
12. <http://www.parallax-x-ray.com/index.shtml>

## 5. Подготовка образцов для исследования на РЭМ

В рамках предыдущих лекций 1-4 были рассмотрены теоретические основы работы растровых электронных микроскопов. В настоящая лекция будет посвящена исключительно подготовительной работе, которая предшествует помещению образца в микроскоп, а также выбору режимов анализа образцов.

Первое о чем должен задуматься исследователь – это о *размерах* анализируемого образца. Далеко не все образцы могут быть размещены в камере растрового микроскопа. Рекордсменом по размеру камеры и максимальному весу образца, пожалуй, является микроскоп производства Hitachi, в камеру которого можно поместить образец диаметром 300 мм и высотой 110 мм. Обычно, размеры анализируемых объектов должны быть скромнее – высота не более 20 мм диаметр не более 60 мм. На высоту накладываются более серьезные ограничения в случае, если необходимо проводить рентгеноспектральный микроанализ с волновым разрешением.

Ограничения естественным образом накладываются и на минимальный размер анализируемых объектов. Несмотря на то, что электронная микроскопия – это один из методов определения размеров, исследователь должен хотя бы предположить объекты какого размера будут изучены. Это связано как с выбором прибора на котором будет проводиться анализ, так и с выбором метода растровой электронной микроскопии для анализа вещества. В таблице 5.1 приведены паспортные разрешения приборов и их разрешения на реальных объектах.

Таблица 5.1. Соотношения значений паспортных разрешений приборов в сравнении с их практически достигаемым разрешением при анализе реальных объектов.

Тип источника электронов	Паспортное разрешение (золото на углероде)		Разрешение на реальных объектах	
	высокий вакуум	низкий вакуум	высокий вакуум	низкий вакуум
термоэмиссионный катод	5 нм	10 – 15 нм	5-15 нм	15-20 нм
катод с термополевой эмиссией	1 нм	1 нм	2-7 нм	2-10 нм
катод Шоттки	лучше 1 нм	-	1-4 нм	-

Таким образом, с объектов размером более 20-50 нм, еще возможно получение информативных растровых микрофотографий, детали меньше 20-30 нм можно визуализировать с использованием просвечивающих электронных микроскопов.<sup>28</sup>

Второй, общий вопрос, которым должен задаться исследователь – *устойчивость* объекта к воздействию ускоренных электронов и в условиях низкого давления. Устойчивость объекта является относительным показателем, так некоторое время назад проводилось изучение возможного разрушения объекта в течение долгого рентгеноспектрального анализа «в точке». Исследователям за ~ 8 часов работы растрового микроскопа с полевой эмиссией удалось локально, в радиусе 50 нм, оплавить объемный образец никеля. Конечно же, для обычного анализа такого долгого времени набора аналитической информации не требуется. Но, если временно опустить вопросы зарядки образца, с указанной проблемой можно столкнуться при анализе полимерных материалов, биологических объектов и лекарств. В последних двух случаях возможно еще и разрушение объектов при помещении их в откаченную камеру микроскопа, однозначно это всегда касается биологических объектов без специальной подготовки. К примеру, если поместить мелкое насекомое в камеру микроскопа, откаченную до высокого вакуума, то его хитиновый покров разрушится внутренним давлением. Поэтому анализ биологических объектов необходимо проводить с компенсацией этого внутреннего давления, для этого микроскоп должен обладать функцией работы в режиме низкого вакуума или естественной среды.

Третье, не менее важное, условие необходимое для проведения электронно-микроскопического анализа – это *электропроводность* исследуемого объекта. На рис. 5.1 представлена зависимость суммарного выхода электронов из образца от ускоряющего напряжения. В случае, если образец электропроводящий, то избыточный отрицательный или положительный заряд на объекте компенсируется его заземлением. Если же образец является диэлектриком, то избыточный заряд скапливается на поверхности образца, что ухудшает качество изображения, а иногда и вовсе не позволяет получить изображение. Можно заметить, что в соответствии с этой зависимостью, для любого вещества можно подобрать такое значение ускоряющего напряжения при котором количество электронов покинувших объект будет равно количеству электронов на него попавших. В этом случае, подходу чисто теоретически, при ускоряющих напряжениях равных  $E_1$  и  $E_2$ , можно анализировать объект без предварительного напыления, однако, на практике это редко удается.

---

<sup>28</sup> Указанные размеры получены опытным путем и по нашему мнению соответствуют комфортной работе оператора и приемлемому качеству микрофотографий.

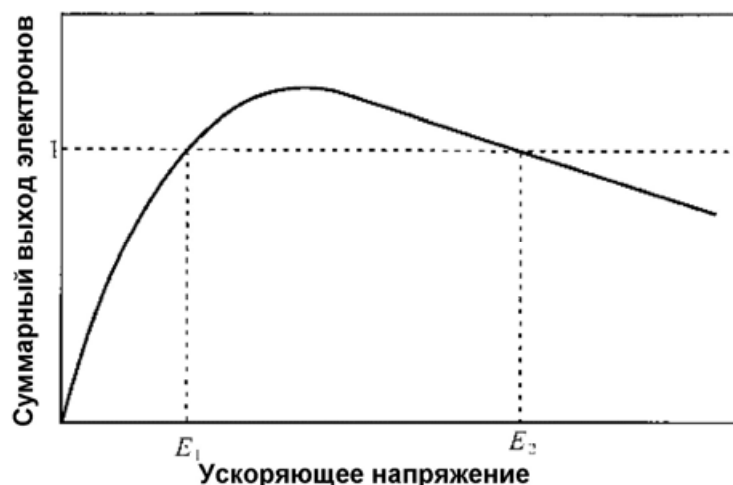


Рис. 5.1. Зависимость суммарного выхода электронов из образца от ускоряющего напряжения

И наконец, для количественного элементного анализа важно *качество поверхности* образца. Поверхность должна быть более или менее гладкой – на площади  $2 \times 2$  мм шероховатость не должна превышать 0,5 мкм.

Перечислив основные требования к анализируемому образцу, перейдем к описанию возможных операций для приведения образца к «удовлетворительной» для анализа форме. Это подразумевает, что вы знаете задачу<sup>29</sup>, решаемую в настоящий момент, а также знаете происхождение объекта и его агрегатное состояние.

Самая простая пробоподготовка осуществляется для электропроводящих и диэлектрических порошков – порошок наносится на двусторонний электропроводный скотч или слой клея. Затем, в случае необходимости, осуществляется напыление на образец проводящей пленки. Подготовленные таким образом образцы подойдут для анализа топографии и размеров частиц, а также качественного элементного состава материала. Анализ суспензии может быть проведен аналогичным образом, только суспензия наносится на гладкую, электропроводящую поверхность, например, кремния.

Гораздо сложнее пробоподготовка *объемных* образцов для решения задачи определения размеров кристаллитов, неоднородностей элементного состава, рентгеноспектрального микроанализа и дифракции обратно рассеянных электронов. Первое, что чаще всего необходимо сделать – разрезать образец. В настоящее время в мире существует множество компаний, которые производят всевозможные станки для резки материалов. Все эти устройства можно разделить по методу резки: дисковая резка (Рис. 5.2),

<sup>29</sup> В рамках данной лекции не будет обсуждаться пробоподготовка образца для решения наиболее распространенных задач, все задачи рассмотреть просто невозможно - их слишком много.

резка нитью или полотном (Рис. 5.3), резка электрической дугой (Рис. 5.4), ультразвуковая резка (Рис. 5.5) и резка локальным травлением кислотой (Рис. 5.6)<sup>30</sup>.



Рис. 5.2. Устройство для резки диском.

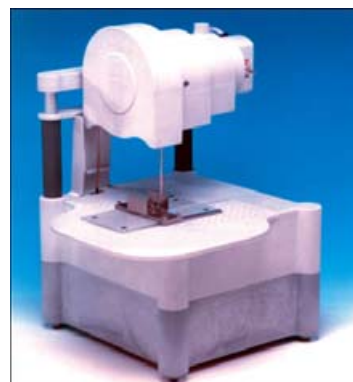


Рис. 5.3. Устройство для резки полотном.



Рис. 5.4. Прибор для искровой резки.



Рис. 5.5. Устройство для резки ультразвуком



Рис. 5.6. Устройство для резки химическим травлением.

<sup>30</sup> Изображения взяты с сайтов компаний-производителей приборов: [www.struers.ru](http://www.struers.ru), [www.southbaytech.com](http://www.southbaytech.com).

В силу простоты исполнения оборудования и возможности обработки всех известных материалов, чаще всего применяется резка дисками, нитью и ультразвуковая резка. Остальные методы менее распространены из-за специфичных назначений, одно из которых исключение малейших загрязнений образца абразивом и веществами охлаждающих жидкостей. После резки следует шлифование образцов. Шлифовальное оборудование производится, обычно, теми же организациями, что и отрезные станки, а для пробоподготовки образцов к анализу на растровом микроскопе к станкам применяются минимальные требования (Рис. 5.7). Основная задача состоит в правильном подборе абразивных материалов и фетров. Наиболее актуальна при шлифовке аккуратность при смывании частиц предыдущего (более крупного) абразива, это очевидное обстоятельство позволяет сократить время данной стадии подготовки до 10-15 минут на образец. Частота и количество смен абразивного материала подбирается для каждого объекта индивидуально. После шлифования образца его поверхность необходимо очистить от частиц абразива, например в ультразвуковой ванне.



Рис. 5.7. Миниатюрный шлифовальный станок..

Если образец электропроводящий, то после такой обработки на нем уже можно сделать рентгеноспектральный микроанализ (определение элементного состава) и получить изображение в обратно рассеянных электронах (определение неоднородностей по составу). Подготовленный образец будет также «условно» пригоден и для получения картин каналирования обратно рассеянных электронов (определение разориентации зерен, фазовый анализ) и получения изображений во вторичных электронах (анализ размеров кристаллитов и мелких включений). «Условная» пригодность объясняется наличием разориентированного приповерхностного слоя (Рис. 5.8) образующегося в процессе шлифования. Глубина слоя с

разрушенной структурой зависит от выбранного абразива и силы нажима на образец, правильный выбор режима шлифования позволяет минимизировать влияние на качество изображения<sup>31</sup>. Это возможно не для всех материалов, поэтому разработаны дополнительные методы очистки поверхности - химическая, электролитическая и ионная полировка. В процессе такой обработки разориентированный слой удаляется без механического взаимодействия.

Для некоторых видов керамических и металлических материалов возможна визуализация границ зерен без применения сложного оборудования для финишной полировки – это химическое травление поверхности и термотравление. Оба метода основаны на том, что материал на границе зерна более дефектен и реакционноспособен. Подбор реагентов для химического травления осуществляется в соответствии со свойствами материала, а термотравление обычно реализуется посредством кратковременной выдержки материала при температуре 0,7 – 0,8 от его температуры плавления (Рис. 5.9).

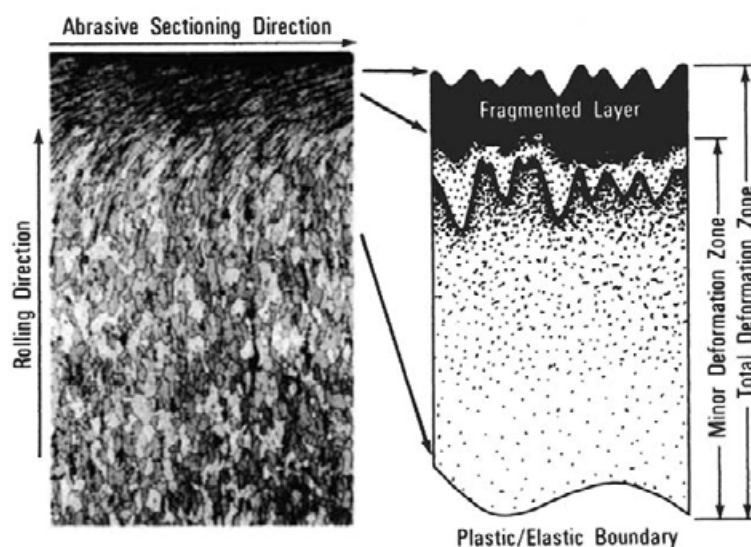


Рис. 5.8. Образование разупорядоченного приповерхностного слоя в процессе шлифования образца.

В случае электропроводящего образца на этом подготовка заканчивается, а вот на поверхность диэлектрика придется напылить еще и проводящую пленку. На рис. 5.10 показаны эффекты, возникающие в процессе анализа образца – диэлектрика в режиме высокого вакуума и без напыления проводящей пленки, а на рис. 5.11 схематически показан эффект такого напыления. В качестве материала для напыления электропроводящей пленки может подойти практически любой материал.

<sup>31</sup> [http://www.edax.com/snippet.cfm?Snippet\\_Id=1452](http://www.edax.com/snippet.cfm?Snippet_Id=1452)

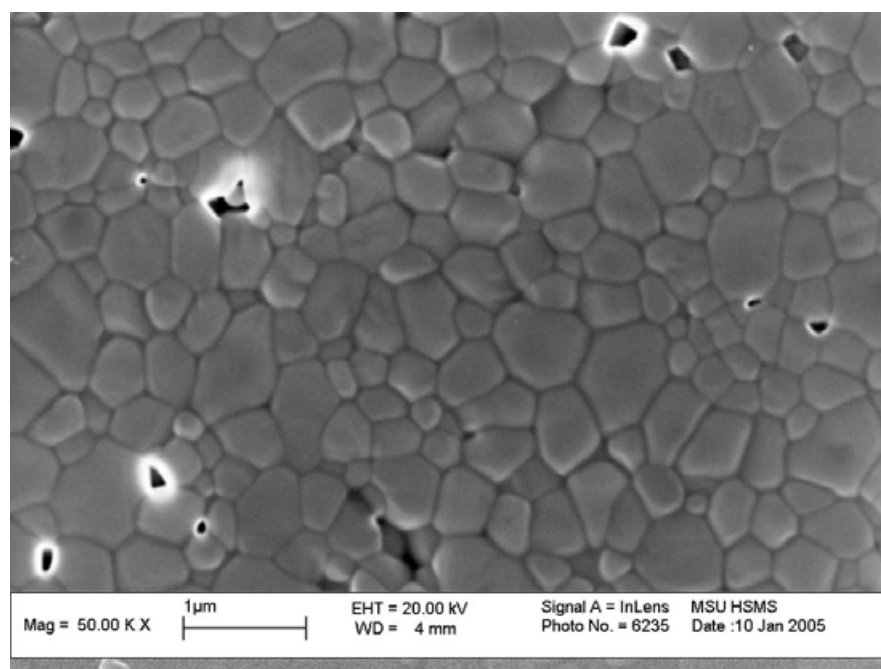


Рис. 5.9. Микрофотография полученная во вторичных электронах с образца фосфатной керамики, подвергнутой термотравлению (проведено напыление проводящей пленки).

А наибольшее распространение получили методы температурного и магнетронного (ионного) напыления пленок. Основные критерии выбора материала и метода напыления следующие:

- частицы напыляемого материала должны быть мельче анализируемых деталей (обычно, такие материалы обладают высокими температурами плавления);
- проводящая пленка должна обладать хорошими эмиссионными свойствами (атомная масса элемента должна быть большой);
- для осуществления количественного рентгеноспектрального микроанализа пленка материала не должна поглощать большого количества рентгеновского излучения, должна быть однородной по толщине и составу (атомная масса элемента должна быть не большой, а напыление пленки должно осуществляться в вакууме или атмосфере газа высокой чистоты).

В соответствии со сформулированными критериями, для напыления проводящих пленок, их можно разделить на два целевых направления для решения задач:

- 1) получения изображений во вторичных электронах и анализа топографии объектов (большая атомная масса компонента пленки для высокой интенсивности вторичных электронов);



- 2) определения элементного состава, получения изображений каналирования обратно рассеянных электронов (маленькая атомная масса компонента пленки для уменьшения поглощения излучения, выходящего из образца).

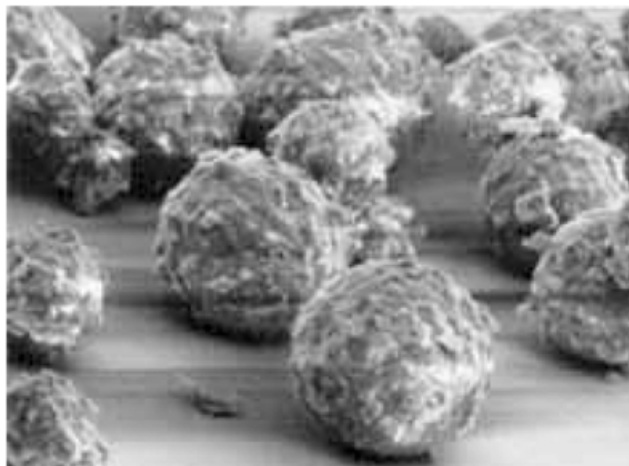


Рис. 5.10. Продольные линии на изображении, которые вызваны зарядкой образца.

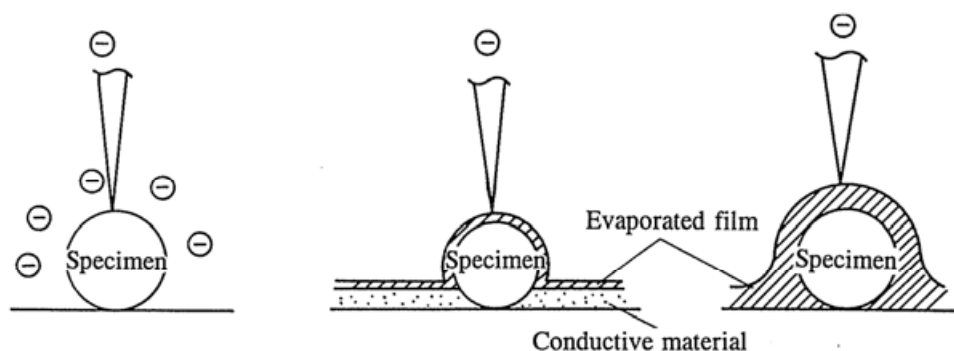


Рис. 5.11. Снятие эффекта зарядки образца напылением проводящей пленки.

Методы напыления проводящих пленок для различных применений, в том числе и для подготовки образцов на РЭМ, были отработаны в середине прошлого века. И материалы пленок были подобраны экспериментальным путем. Так для получения картин высокого разрешения используют магнетронное распыление в высоком вакууме никеля, титана, тантала, вольфрама, сплава платины/палладия. Проще, с точки зрения условий, обстоит дело с напылением золота, платины, серебра, но напыление этими металлами приводит к образованию неравномерной пленки которая вносит значительное изменение топографии объекта, заметное при увеличениях более  $\times 50000$ . Для осуществления микроанализа подходит напыление алюминием в условиях высокого вакуума и термическое или магнетронное напыление углерода. Последнее наибольшим образом подходит для подготовки образца к изучению элементного состава методом рентгеноспектрального

микроанализа, вследствие равномерного слоя и небольшого поглощения рентгеновского излучения.

Зачастую исследователь должен решить задачу определения элементного состава материала или получения изображения сечения сравнительно небольших объектов, размером 0,1 – 1,5 мм. В таком случае применяется метод заливки образца в эпоксидную смолу (для легкоплавких материалов) или сплав Вуда (для материалов с высокой температурой плавления). Затем осуществляют шлифовку материала и, в случае необходимости, осуществляют напыление проводящей пленки. На рис. 5.13 приведен пример анализа распределения элементов в базальтовом волокне толщиной 5 мкм, волокно было залито в эпоксидную смолу, на его поверхность напылена пленка углерода, а анализ проводился при ускоряющем напряжении 10 кВ.

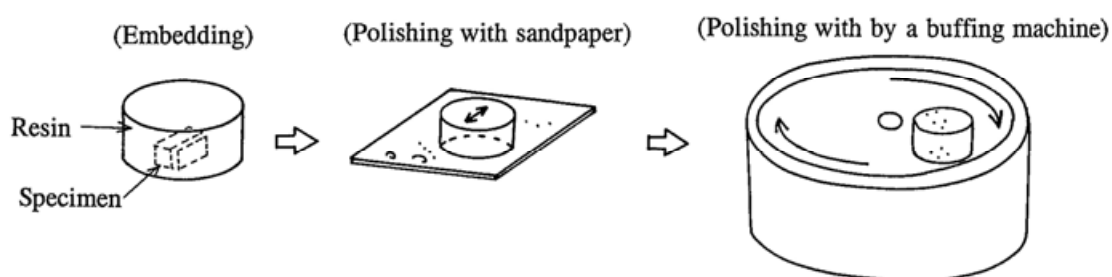


Рис. 5.12. Приготовление шлифов образца небольших размеров.

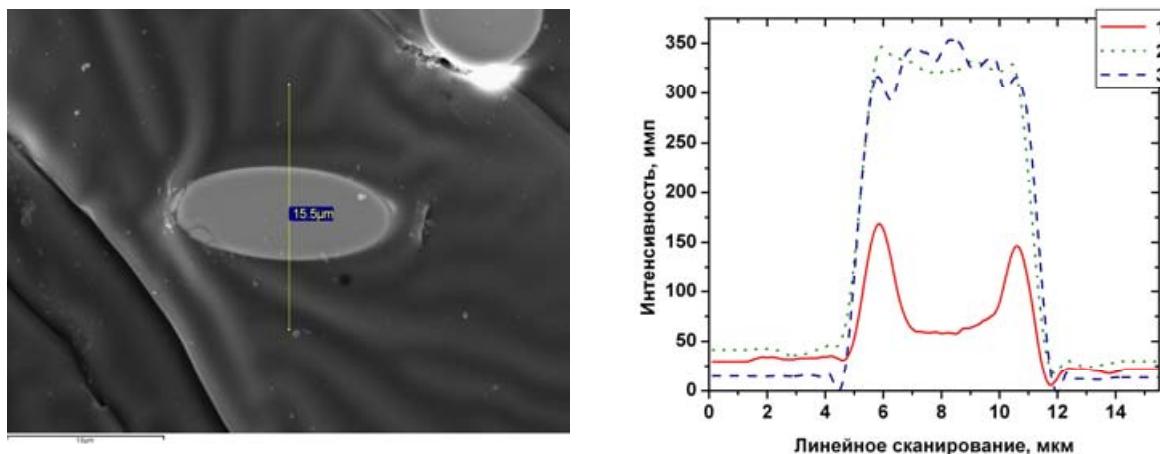


Рис. 5.13. Микрофотография шлифа базальтового волокна во вторичных электронах (слева) и распределение элементов по диаметру волокна (справа): 1 – Na, 2 – Ca, 3 – Mg.

Аналогичного результата можно добиться микротомированием образцов залитых в специальные составы. Суть метода заключается в, «нарезке» образца стекляннм или алмазным ножом на микротоме (Рис. 5.14.).

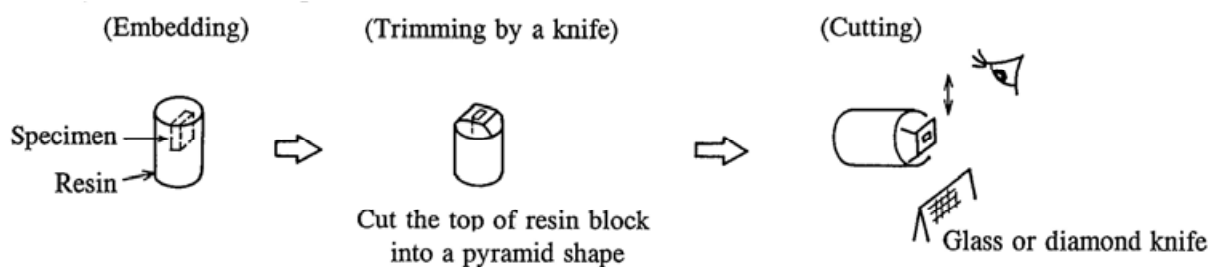


Рис. 5.14. Микротомирование образца.

Полученный таким образом объект помещается на двусторонний проводящий скотч, и в случае необходимости, на его поверхность наносят электропроводящую пленку.

Следует уделить внимание и подготовке биологических объектов. Так ранее были разработаны методики подготовки образцов сушкой вблизи критической точки плавления воды. В настоящее время, эти методики практически не применяются вследствие развития анализа образцов в режиме низкого вакуума и естественной среды. Таким образом, не требуется сушки в специальных условиях и напыления проводящего слоя, а вся пробоподготовка сводится к нанесению объекта на углеродный электропроводящий скотч.

### Контрольные вопросы

1. Какие характеристики объекта необходимо знать для проведения электронно-микроскопического анализа хорошего качества?
2. Можно ли получить качественное изображение диэлектрического образца без напыления проводящей пленки?
3. Чем обусловлен выбор материала и метода напыления электропроводящей пленки?
4. Как и зачем удаляют разориентированный слой после механического шлифования?

### Задания для самостоятельной работы

1. Можно ли проводить анализ элементного состава биологического объекта?
2. В каком случае напыление вольфрамом будет меньше влиять на результаты рентгеноспектрального микроанализа 1) смеси силиката натрия и оксида магния или 2) смеси силиката кальция и оксида титана (энергии электронных переходов можно узнать на сайте [http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic\\_Table/X-ray\\_Elements.html](http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/X-ray_Elements.html))?
3. До какой температуры необходимо охладить влажный образец, чтобы его можно было анализировать при давлении азота в камере микроскопа 70 Па (см. табличные данные)?

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ВОДЯНОГО ПАРА (мм рт. ст.) В РАВНОВЕСИИ СО ЛЬДОМ										
Де- сятки	Температура, °C									
	Единицы									
	-9	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0
-50	0,008	0,009	0,011	0,013	0,015	0,017	0,019	0,022	0,025	0,029
-40	0,033	0,037	0,042	0,047	0,052	0,058	0,066	0,074	0,083	0,093
-30	0,105	0,119	0,134	0,150	0,167	0,185	0,203	0,227	0,252	0,280
-20	0,311	0,345	0,383	0,425	0,471	0,521	0,576	0,636	0,701	0,772
-10	0,850	0,935	1,027	1,123	1,238	1,357	1,486	1,627	1,780	1,946
0	2,125	2,321	2,532	2,761	3,008	3,276	3,566	3,879	4,216	4,579

4. Чем можно объяснить значительное ухудшение разрешения микрофотографий образцов в режиме низкого вакуума?

#### Рекомендуемая литература

1. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Перевод с английского языка. Москва, Мир, 1984, Книга 2, стр. 162-317.
2. М. Беккерт, Х. Клемм. Способы металлографического травления. Справочник. / Перевод с нем. Н.И. Туркиной и Е.Я. Капуткина, Москва, Металлургия, 1988, 400 с.
3. <http://www.southbaytech.com/appnotes/91%20Ion%20Beam%20Sputtering%20Practical%20Applications%20to%20Electron%20Microscopy.pdf>
4. <http://www.southbaytech.com/appnotes/92%20Evaluating%20Surface%20Roughness%20of%20Ion%20Beam%20Sputtered%20Iridium%20Using%20a%20Large%20Area%20Stage.pdf>
5. <http://www.southbaytech.com/appnotes/110%20-X%20Prep%20of%20CEO2%20films%20on%20NiW%20.PDF>
6. [http://www.leco.com/resources/application\\_note\\_subs/metallography\\_met\\_tips.htm](http://www.leco.com/resources/application_note_subs/metallography_met_tips.htm)
7. [http://www.fischione.com/product\\_support/index.asp#literature](http://www.fischione.com/product_support/index.asp#literature)
8. [http://www.jeolusa.com/SERVICESUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core\\_Download/Default.aspx?EntryId=257](http://www.jeolusa.com/SERVICESUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core_Download/Default.aspx?EntryId=257)
9. [http://www.jeolusa.com/SERVICESUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core\\_Download/Default.aspx?EntryId=1](http://www.jeolusa.com/SERVICESUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core_Download/Default.aspx?EntryId=1)