

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Львівський національний університет імені Івана Франка

О. Я. Тузяк, В. Ю. Курляк

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТА ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ

Навчальний посібник

*Рекомендовано
Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України*

Львів 2012

УДК 537.533.35(075.8)

ББК В373.1я73

Т 81

Рецензенти:

д-р фіз.-мат. наук, проф. *В. В. Кідалов*
(Бердянський державний педагогічний університет, м. Бердянськ);

д-р фіз.-мат. наук, проф. *А. М. Черноус*
(Сумський державний університет, м. Суми);

д-р фіз.-мат. наук, проф. *Г. А. Ільчук*
(Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів)

Рекомендовано

*Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів.
Лист №1/11-2648 від 28.02.2012 р.*

Т 81 **Тузяк О. Я.**

Основи електронної та зондової мікроскопії : навч.
посібник / О. Я. Тузяк, В. Ю. Курляк. – Львів : ЛНУ
імені Івана Франка, 2012. – 296 с.

ISBN 978-966-613-950-7.

Викладено фізичні принципи роботи електронних та зондових мікроскопів. Розглянуто будову і режими роботи просвічувального та сканувального електронних мікроскопів, а також тунельного та атомно-силового мікроскопа. Значну увагу приділено розгляду процесів, які лежать в основі аналітичної електронної мікроскопії. Показано можливості цих методів аналізу з погляду розділення.

Для студентів фізичних і технічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

УДК 537.533.35(075.8)

ББК В373.1я73

© Тузяк О.Я., Курляк В.Ю., 2012

© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2012

ISBN 978-966-613-950-7

Зміст

Список скорочень	8
Передмова	9
Вступ.....	11
Розділ 1. Основні поняття оптичної та електронної мікроскопії	13
1.1. Методи формування зображення.....	14
1.2. Пікселі	15
1.3. Оптичний мікроскоп	16
1.4. Збільшення	19
1.5. Розділення	20
1.6. Глибина поля і глибина фокуса.....	23
1.7. Аберації оптичних систем	25
1.8. Світло та електрони.....	28
Контрольні запитання і завдання	31
Розділ 2. Взаємодія електронного пучка з речовиною	32
2.1. Властивості електронів	32
2.2. Генерування електронних пучків.....	36
2.3. Відхилення електронів електромагнітними лінзами.....	42
2.4. Розсіяння електронів атомами.....	45
2.5. Пружне розсіяння	47
2.6. Непружне розсіяння	49
2.6.1. Розсіяння на фононах.	49
2.6.2. Розсіяння на плазмонах.	49
2.6.3. Збудження одного валентного електрона.....	50
2.6.4. Збудження остовних орбіталей	50
2.6.5. Непружне розсіяння і поглинання.....	51
2.7. Вторинні ефекти	52
2.7.1. Вторинні електрони	52
2.7.2. Зворотно розсіяні (пружно відбиті) електрони.....	53
2.7.3. Релаксація збуджених атомів.....	53
2.8. Сім'я електронних мікроскопів.....	57
Контрольні запитання і завдання	60
Розділ 3. Дифракція електронів	61
3.1. Геометрія дифракції електронів.....	62

3.1.1. Бреггівська дифракція.	63
3.1.2. Розсіювальна здатність атома.....	66
3.1.3. Структурний фактор.....	66
3.1.4. Дифракція у просвічувальному мікроскопі.....	68
3.2. Дифрактограми та їхній аналіз.....	72
3.3. Використання оберненої ґратки у дифракційному аналізі... 76	
3.3.1. Поняття оберненої ґратки.....	76
3.3.2. Побудова сфери Евальда.....	78
3.3.3. Дифракція на скінченному кристалі.....	79
3.4. Інші типи дифрактограм.....	82
3.4.1. Дифракційна картина Кікучі.....	83
3.4.2. Дифрактограми від збіжного пучка електронів.....	85
Контрольні запитання і завдання.....	87
Розділ 4. Просвічувальний електронний мікроскоп.....	88
4.1. Будова приладу.....	88
4.1.1. Електронна гармата.....	89
4.1.2. Конденсорна система.....	90
4.1.3. Камера зразків.....	92
4.1.4. Об'єктивна та проміжна лінзи.....	92
4.1.5. Проекторна система. Зображення.....	93
4.1.6. Камера.....	95
4.1.7. Юстування.....	96
4.2. Механізми контрасту.....	97
4.2.1. Контраст маса–товщина.....	97
4.2.2. Дифракційний контраст.....	99
4.2.3. Фазовий контраст.....	108
4.3. Електронна мікроскопія високої напруги.....	110
4.4. Приготування зразків для ПЕМ.....	111
Контрольні запитання і завдання.....	112
Розділ 5. Сканувальний електронний мікроскоп.....	113
5.1. Принцип роботи.....	114
5.2. Отримання сигналу в СЕМ.....	117
5.2.1. Реєстрація вторинних електронів.....	122
5.2.2. Реєстрація зворотно розсіяних електронів.....	123
5.3. Оптика СЕМ.....	125
5.4. Робота СЕМ.....	127

5.5. Граничне розділення СЕМ.....	130
5.5.1. Мінімальний розмір зонда	131
5.5.2. Мінімальний корисний струм пучка.....	132
5.5.3. Високоєфективні мікроскопи	135
5.6. Топографічні зображення	136
5.7. Композиційні зображення	142
5.8. Кристалографічна інформація в СЕМ	144
5.8.1. Контраст від каналювання	145
5.8.2. Дифракційні картини в СЕМ	146
5.9. Використання інших сигналів у СЕМ	148
5.9.1. Режим поглинутого струму.....	148
5.9.2. Катодолумінесценція.....	150
5.9.3. Використання інших сигналів та режимів контрасту..	151
5.10. Отримання, опрацювання та збереження зображення.....	152
5.10.1. Інтерактивне опрацювання даних	152
5.10.2. Опрацювання даних аналогового мікроскопа.....	154
5.10.3. Опрацювання даних цифрового мікроскопа.	155
5.11. Приготування зразків для дослідження СЕМ	155
5.12. Мікроскопія низьких напруг	157
5.13. Сканувальна електронна мікроскопія в середовищі	157
Контрольні запитання і завдання.....	158
Розділ 6. Аналіз за допомогою електронного мікроскопа.....	160
6.1. Генерування Х-випромінювання у зразку.....	161
6.2. Реєстрування та підрахунок Х-квантів	168
6.2.1. Спектрометр з дисперсією по енергії	169
6.2.2. Спектрометр з дисперсією по довжині хвилі.....	177
6.2.3. Порівняння спектрометрів з дисперсією по довжині хвилі та з дисперсією по енергії.....	183
6.3. Якісний рентгенівський аналіз об'ємного зразка	184
6.4. Якісний рентгенівський аналіз тонких зразків у ПЕМ	191
6.5. Кількісний аналіз в електронному мікроскопі.....	195
6.5.1. Межа чутливості	196
6.5.2. Кількісний аналіз об'ємних зразків	197
6.5.3. Кількісний аналіз тонких зразків	201
6.6. Спектроскопія енергетичних втрат електронів	203
6.6.1. Реєстрація спектра енергетичних втрат електронів.....	203

6.6.2. Якісний аналіз спектра	205
6.6.3. Кількісний аналіз спектра	206
6.6.4. Додаткова інформація зі спектра енергетичних втрат електронів.....	208
6.7. Коротке порівняння методик.....	211
Контрольні запитання і завдання	211
Розділ 7. Зондова мікроскопія	213
7.1. Загальні принципи і поняття сканувальної зондової мікроскопії	213
7.2. Сканери зондових мікроскопів.....	215
7.2.1. Будова і робота сканера.....	215
7.2.2. Неідеальність сканера. Власна нелінійність.....	217
7.3. Сканувальна тунельна мікроскопія.....	223
7.3.1. Поняття про явище тунелювання.	224
7.3.2. Робота сканувального тунельного мікроскопа.....	226
7.3.3. Режими роботи сканувального тунельного мікроскопа.....	229
7.3.4. Сканувальна тунельна спектроскопія	230
7.3.5. Зонди для сканувального тунельного мікроскопа.	232
7.4. Сканувальна силова мікроскопія	233
7.4.1. Контактна атомно-силова мікроскопія	236
7.4.2. Безконтактна та напівконтактна атомно-силова мікроскопія.....	241
7.4.3. Зонди для атомно-силової мікроскопії.	246
7.4.4. Дослідження властивостей поверхні методами атомно-силової мікроскопії	251
7.5. Розділення у зондовій мікроскопії.....	257
7.6. Приготування зразків для зондової мікроскопії	259
Контрольні запитання і завдання	260
Розділ 8. Електронна мікроскопія та інші методики	261
8.1. Досягнення в електронній мікроскопії	261
8.2. Доповнювальні методики отримання зображення	265
8.2.1. Світлова конфокальна мікроскопія	265
8.2.2. Польова іонна мікроскопія.....	268
8.3. Додаткові аналітичні методики – альтернативні системи аналізу.....	270

8.3.1. Польовий іонний мікроскоп з атомним зондом.....	271
8.3.2. Мас-спектрометрія вторинних іонів	272
8.3.3. Спектроскопія резерфордівського зворотного розсіяння.....	274
8.3.4. Фотоелектронна та оже-електронна спектроскопії.....	276
8.3.5. Раманівська спектроскопія.	284
8.4. Доповнювальні дифракційні методики	285
8.5. Порівняння методик	286
Контрольні запитання і завдання	288
Список рекомендованої літератури	289
Предметний покажчик	292

Список скорочень

- АЕМ – аналітична електронна мікроскопія
- АСМ – атомно-силова мікроскопія
 - бАСМ – безконтактна атомно-силова мікроскопія
 - кАСМ – контактна атомно-силова мікроскопія
 - нАСМ – напівконтактна атомно-силова мікроскопія
- ДВЕВ – дифракція високоенергетичних електронів на відбивання
- ДПЕ – дифракція повільних електронів
- ЕЗМА – електронно-зондовий мікроаналіз
- ЕСХА – електронна спектроскопія для хімічного аналізу
- МСВІ – мас-спектрометрія вторинних іонів
- ОЕС – оже-електронна спектроскопія
- ОМ – оптична мікроскопія
- ПЕМ – просвічувальний електронний мікроскоп
- ПІМ – польовий іонний мікроскоп
 - ПІМаз – польовий іонний мікроскоп з атомним зондом
- РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
- СДДХ – спектрометр з дисперсією по довжині хвилі
- СДЕ – спектрометр з дисперсією по енергії
- СЕВЕ – спектроскопія енергетичних втрат електронів
 - пСЕВЕ – паралельна спектроскопія енергетичних втрат електронів
- СЕМ – сканувальний електронний мікроскоп
- СЗМ – сканувальна зондова мікроскопія
- СОМ – сканувальна оже-мікроскопія
- СПЕМ – сканувальний просвічувальний електронний мікроскоп
- СРЗР – спектроскопія резерфордівського зворотного розсіяння
- СТМ – сканувальний тунельний мікроскоп
- УФЕС – ультрафіолетова електронна спектроскопія
- ФЕС – фотоелектронна спектроскопія

Передмова

Останніми роками електронну та зондову мікроскопію як методи дослідження в україномовній навчальній літературі розглядали лише поверхово та фрагментарно, тому під час викладання різних спеціальних курсів автори зіткнулися з браком посібників з цієї тематики. Особливі труднощі виникали з матеріалами щодо зондової методики. Для того, щоб зробити виклад методів електронної та зондової мікроскопії систематичним та доступним, було написано цю книгу.

Мета пропонованого посібника – ознайомлення студентів середніх та старших курсів, які навчаються за напрямками "Фізика" та "Прикладна фізика", з фізичними принципами роботи електронних і зондових мікроскопів та основами аналітичних методів, що супутні цим видам мікроскопії.

Під час розгляду електронної мікроскопії природно виникає потреба її спільного викладу з основами мікроаналізу, зумовлена їх використанням для розв'язування подібних завдань. Крім того, функції електронних мікроскопів та мікроаналізаторів часто перекриваються. Наприклад, сканувальні електронні мікроскопи, обладнані рентгенівськими спектрометрами, використовують для аналізу, а мікрозондові прилади, розроблені для аналізу, дають змогу отримати зображення. Тому в посібнику описано також аналітичні методики, супутні мікроскопійним методам дослідження.

У першому розділі посібника наведено основні поняття оптики лінз та їхніх аберацій. Викладено ключові означення та поняття оптичної мікроскопії, які далі буде узагальнено під час розгляду електронної мікроскопії.

Другий розділ присвячено взаємодії падаючого пучка електронів з твердим тілом. Уведено поняття, що характеризують розсіювання, розглянуто основні механізми пружного та непружного розсіювання електронів у твердому тілі. Особливу увагу приділено прояву вторинних процесів, які лежать у основі сканувальної та аналітичної електронної мікроскопії (поява вторинних та зворотно роз-

сіяних електронів, а також оже-електронів та X-випромінювання). Крім того, розглянуто генерацію електронного пучка (принцип роботи різних електронних гармат) та спосіб його фокусування (роботу магнітних лінз).

У третьому розділі йдеться про основи дифракції електронів, розглянуто різні види дифрактограм, у тім числі дифрактограми від збіжного пучка електронів та дифрактограми Кікучі.

Четвертий розділ повністю присвячений роботі просвічувального електронного мікроскопа: розглянуто його основні складові, режими роботи та механізми контрасту.

П'ятий розділ стосується сканувальної електронної мікроскопії. У ньому викладено принцип та режими роботи сканувального електронного мікроскопа.

У шостому розділі наведено основи якісного та кількісного рентгенівського мікроаналізу масивних (за допомогою сканувального) та тонких (за допомогою просвічувального електронного мікроскопа) зразків. Крім того, описано супутню аналітичну методику – спектроскопію енергетичних втрат електронів.

У сьомому розділі посібника проаналізовано зондову мікроскопію. У ньому описано будову та принцип роботи тунельного та атомно-силового сканувальних мікроскопів. Розглянуто безконтактний, контактний та напівконтактний режими роботи атомно-силового мікроскопа, а також роль зондів у мікроскопах цього виду.

У восьмому розділі запропоновано візуалізаційні, аналітичні та дифракційні методики дослідження, які доповнюють попередні розділи посібника. Також наведено коротке порівняння розділення різних аналітичних і мікроскопійних методів, а також описано нові досягнення, адже електронна мікроскопія постійно розвивається.

Видання розраховане на студентів та аспірантів, які хочуть дізнатися про принципи роботи електронного та зондового мікроскопів, а також на дослідників-початківців. Книга написана просто і не повинна викликати труднощів під час читання. Автори прагнули дати якісне та водночас широке уявлення про предмет. Сподіваємося, що цей посібник зацікавить широке коло читачів та стане для них першим кроком у світ мікроскопійних методів дослідження.

Вступ

Розвиток мікроскопійних методів дослідження розпочався ще у XV ст., коли винайшли збільшувальне скло. Після створення у XVII ст. оптичного мікроскопа вдалося побачити окремі клітини, мікроби та бактерії. Однак є причини, які змушують дослідників шукати та використовувати відмінні від оптичних методики дослідження. Першою причиною є прагнення досягти ліпшого просторового розділення, адже якими б досконалыми не були оптичні мікроскопи, за їхньою допомогою ніколи не вдасться побачити атомні структури, оскільки довжина хвилі видимого світла (~ 600 нм) майже у 2 000 разів більша, ніж розмір атома (~ 0.3 нм). Другою причиною є намагання дослідити внутрішню структуру матеріалів, непрозорих для видимого світла. Третя причина – необхідність досліджувати фізичні характеристики, які нечутливі до електромагнітного випромінювання.

Відкриття хвильових властивостей електрона у 20-х рр. XX ст. стало основою для створення електронних мікроскопів. Сьогодні електронну мікроскопію вважають уже класичною методикою. Електронна мікроскопія високого розділення дає змогу бачити атомні площини і ряди, вимірювати міжплощинні відстані, однак побачити окремий атом за її допомогою не можна.

Останньою за часом появи серед мікроскопійних методик дослідження є зондова мікроскопія, яка має найліпше розділення і дає змогу побачити окремі атоми, а її застосування допомогло отримати унікальні результати в різних галузях фізики, хімії та біології. Якщо перші такі мікроскопи були лише індикаторами для якісних досліджень, то сучасний зондовий прилад уже інтегрує багато методик дослідження. За допомогою мікроскопа можна здійснювати точні переміщення та досліджувати великі ділянки зразка, забезпечуючи субмолекулярне розділення. Нині зондові мікроскопи часто застосовують для дослідження топології та властивостей поверхні зразків.

Електронна мікроскопія має низку переваг порівнянно з іншими методами. Наприклад, від традиційної оптичної її відрізняє значно ліпша роздільна здатність та глибина поля. Зображення, отримані сканувальним електронним мікроскопом, є тривимірними, і їх легко інтерпретувати. Порівняно із зондовою електронна мікроскопія дає змогу досліджувати суттєво більші ділянки поверхні, працювати з сильно рельєфними поверхнями, використовувати широкий діапазон збільшень, отримувати інформацію не лише про поверхню, а й про прилеглі до неї шари. Саме тому електронна та зондова мікроскопії є методиками, які не конкурують між собою, а радше доповнюють одна одну.

Розділ 1

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ОПТИЧНОЇ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

Мікроскоп – це оптична система, яка перетворює “об’єкт” у “зображення”. Ми зазвичай зацікавлені, щоб зображення було більшим від об’єкта, тобто збільшеним. У цьому посібнику йдеться про низку методів формування збільшених у багато разів зображень дуже малих об’єктів. Чимало з цих ідей є тотожними тим, які використовують уже понад 400 років в оптичному мікроскопі. Поняття про розділення, збільшення, глибину поля та аберацію лінз важливі в електронній мікроскопії. Ми введемо їх у більш звичному контексті – для оптичного мікроскопа. Під час розгляду електронного мікроскопа у наступних розділах показано, що багато з цих понять стають простішими при переході від світла до електронів. Тобто, хоча, на перший погляд, електронні мікроскопи складніші (і звісно дорожчі), принцип їхньої роботи простий, як у збільшувальної лінзи.

У посібнику детально йтиметься про такі методики: зондова мікроскопія, сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ), просвічувальна електронна мікроскопія (ПЕМ) й аналітичні методи на їхній основі. На найпростішому рівні СЕМ можна уявити собі як спосіб отримання зображення поверхні, подібне до того, яке формується оком. ПЕМ досліджує внутрішню структуру твердих тіл і показує мікро- чи ультраструктурні деталі, незвичні для людського ока, тому недостатньо розуміти, як він працює, потрібно також уміти інтерпретувати сформовані ним зображення.

1.1. Методи формування зображення

Для формування зображення є три основні шляхи. Найлегша для сприйняття *проекція*, прикладом якої є утворення тіні, коли об'єкт розташований між точковим джерелом світла та екраном (рис. 1.1).

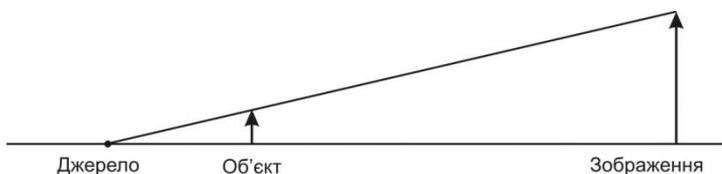


Рис. 1.1. Утворення проекції (або тіні). Кожна точка об'єкта проектується у відповідну точку зображення.

Інший метод – *оптичний*, коли зображення формується системою звичайних лінз (рис. 1.2). Цей термін не є точним, оскільки “оптичний” означає “з використанням світла”, а одна з ключових ідей цієї книги полягає в тому, що аналогічні зображення можна створювати за допомогою електронів чи йонів. Тому ми будемо використовувати терміни “електронно-оптичний” чи “йонно-оптичний” там, де це потрібно. В обох цих методах усі частини зображення формуються водночас.

Сканування – третій метод формування зображення. У цьому методі кожна з точок зображення з'являється одна за одною. Приклад такого типу зображення – телевізійна картинка, коли тисячі точок зображення з'являються поступово, але процес відбувається з такою високою частотою, що зображення сприймається оком як таке, що виникло водночас. Сканування також лежить у основі цілого класу методик, об'єднаних назвою *зондова мікроскопія*.

У наступних розділах наголошено на одній з електронно-оптичних методик отримання зображення – ПЕМ, одній зі сканувальних – СЕМ, а також для порівняння описано проекційну методику – польовий іонний мікроскоп (ПІМ).

1.2. Пікселі

Одне з найважливіших понять, пов'язаних із зображеннями, виникає під час розгляду сканованого зображення, типового для телебачення. Європейський стандарт зображення становить приблизно 700×625 окремих (дискретних) точок, а мінімальний обсяг інформації про зображення – це одна з цих точок. Їх ще називають пікселями (pixel) – від скороченого англійського словосполучення *picture element*.

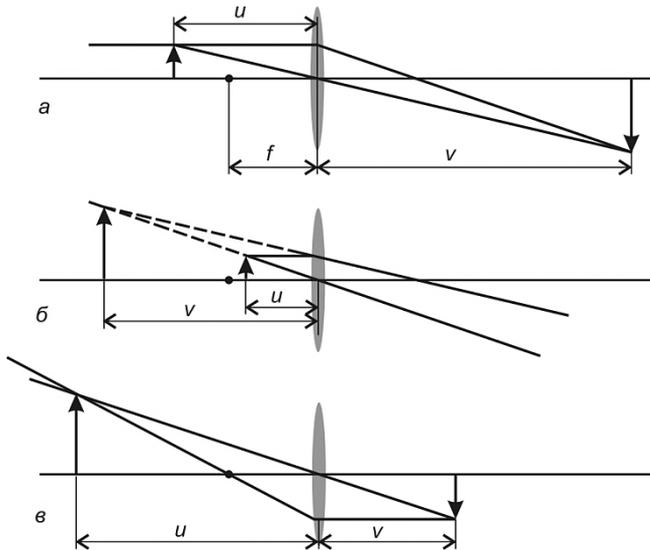


Рис. 1.2. Хід променів, що ілюструє утворення зображення однією лінзою з фокусною відстанню f .

Одна телевізійна картинка складається з-понад 200 000 пікселів, кожен з яких може мати різну яскравість чи колір. Найменша деталь, яку можна зобразити на картинці, має розмір окремого пікселя, тобто для ТВ-картинки це $1/625$ від висоти екрана. Поняття пікселя з'явилося разом з поняттям сканованого зображення, однак виявилось універсальним і застосовним також до зображень, отриманих іншими способами.

1.3. Оптичний мікроскоп

Оптичні і сканувальні мікроскопи, зазвичай, використовують певні лінзи. Найпростіший оптичний мікроскоп, який використовують з початку XVII ст., складається з однієї випуклої лінзи, чи “збільшувального скла”. Хід променів для нього показаний на рис. 1.2, відображає поняття фокусної відстані f і збільшення M . Зображення, що отримують, є збільшеним, дійсним та оберненим, якщо відстань u між лінзою й об’єктом більша від f і менша від $2f$ (див. рис. 1.2, *a*). Зображення є прямим, але уявним, якщо об’єкт перебуває від лінзи на відстані меншій, аніж її фокусна відстань (див. рис. 1.2, *б*). Якщо ми хочемо зареєструвати зображення на фотопластинці чи побачити на екрані, воно повинно бути дійсне, тому ми не зважатимемо на випадки виникнення уявних зображень.

Якщо об’єкт перебуває далі, ніж $2f$ від лінзи (див. рис. 1.2, *в*), виникає зменшене зображення, тобто збільшення менше від 1. Зазначимо, що рис. 1.2, *a* та *в* є майже ідентичні (дзеркально відображені відносно площини лінзи), якщо ми поміняємо місцями слова “об’єкт” і “зображення”. Це репрезентація однієї з важливих рис оптичної системи – її вплив на світлові промені не залежить від напрямку, у якому вони проходять. У цьому полягає суть принципу “зворотності ходу”, який сформулював у 1886 р. Герман фон Гельмгольц.

Зроблені вище висновки про зображення, отримане за допомогою випуклої лінзи з фокусною відстанню f , описують рівнянням тонкої лінзи:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{u} + \frac{1}{v}, \quad (1.1)$$

де u – відстань від лінзи до об’єкта; v – від лінзи до зображення. З подібності трикутників на рис. 1.2, *б* випливає, що збільшення M лінзи дорівнює u/v . З підстановки у рівняння тонкої лінзи випливає, що

$$M = \frac{f}{u-f} = \frac{v-f}{f}. \quad (1.2)$$

Отже, для великого збільшення величина $u-f$ повинна бути малою і додатною, тобто об'єкт потрібно розташувати перед фокусом лінзи.

Під час використання одної лінзи неможливо досягнути великого збільшення об'єкта, не спотворюючи його: насправді зображення на рис. 1.2, *a* має бути вигнуте так, щоб усі його точки були на однаковій відстані від центра лінзи. Якщо збільшення велике, то цей ефект буде значним і зображення у площині виявиться спотвореним. Тому для збільшення у значну кількість разів використовують комбінацію лінз (об'єктиви), і повного збільшення досягають у кілька етапів. На рис. 1.3 показано хід променів у простому дволінзовому мікроскопі. Об'єкт перебуває в точці *O*, проміжне зображення отримують у точці *B*, а кінцеве зображення – у точці *C*.

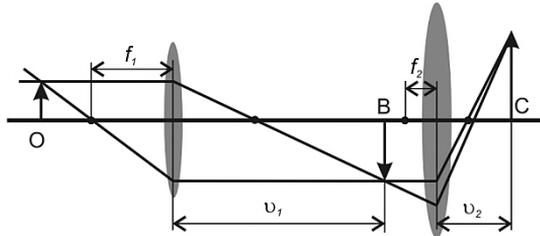


Рис. 1.3. Хід променів у простому дволінзовому мікроскопі.

Перша лінза – об'єктив – створює обернене зображення в точці *B* зі збільшенням $(v_1 - f_1)/f_1$, а друга лінза – окуляр – дає кінцеве пряме зображення зі збільшенням $(v_2 - f_2)/f_2$. Зображення простежується на екрані в точці *C*, і повне збільшення становить

$$M = \frac{(v_1 - f_1)(v_2 - f_2)}{f_1 f_2}. \quad (1.3)$$

Якщо досягнутого збільшення недостатньо, то найпростіше додати третю лінзу – поставити в систему ще один окуляр.

Досі ми за замовчуванням припускали, що наш об'єкт є джерелом світла, тобто світиться, і зображали промені, які йдуть від об'єкта до екрана. Насправді такі зразки трапляються зрідка, і їх, зазвичай, треба освітлювати відповідним зовнішнім джерелом. Якщо зразок достатньо прозорий, тоді його слід освітлювати ззаду, якщо непрозорий – спереду. З огляду на це оптичні мікроскопи поділяють на два класи: на просвітлення (рис. 1.4, а, його використовують біологи, коли розглядають тонкі зрізи живої тканини), і на відбивання (рис. 1.4, б, його використовують матеріалознавці й геологи під час дослідження поверхневої структури твердих тіл). Електронно-оптичні мікроскопи теж поділяють на два типи – СЕМ і ПЕМ, їх застосовують, по суті, у всіх галузях науки.

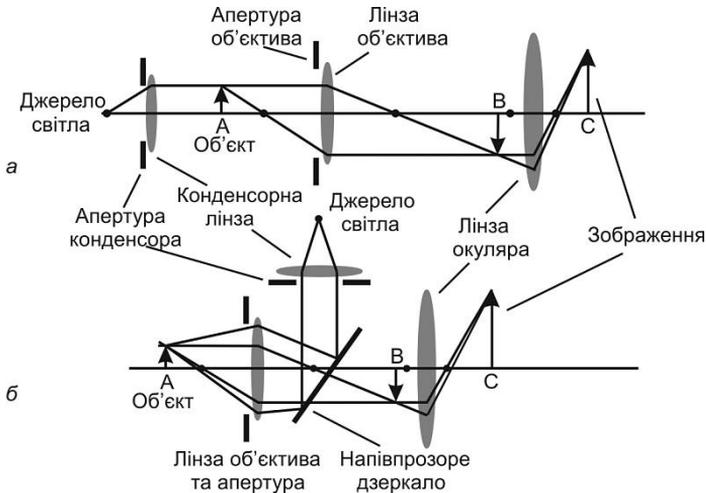


Рис. 1.4. Оптичні системи двох стандартних типів проєкційних мікроскопів: а – на просвітлення, б – на відбивання.

Обов'язковими складовими будь-якої освітлювальної системи є джерело світла і конденсорна система. *Конденсор* необхідний для того, щоб збирати світло, яке розходить від джерела, і спрямовувати його на маленьку ділянку зразка, яку досліджують. У такий спосіб досягають дві мети: по-перше, об'єкт локально стає яскравішим, тому його легше побачити, поліпшується його контраст, по-друге, мікроскопіст контролює кут, під яким світло падає на зразок:

промінь може сходитися на ньому, або освітлювати зразок паралельними променями. В електронній мікроскопії поняття контрасту та кута сходження є важливими.

У перших оптичних мікроскопах джерелом світла було сонячне або звичайне розсіяне денне світло, а для того щоб спрямувати його на зразок, використовували сферичне дзеркало. Для багатьох застосувань цього достатньо, однак для більш відповідальних досліджень потрібне вбудоване джерело світла і конденсорна лінза, як показано на рис. 1.4. Якщо додати дві змінні діафрагми біля конденсорної та об'єктивної лінз, то можна контролювати площу, котре освітлюється, та кутове розходження світла, відбитого від зразка.

1.4. Збільшення

З теоретичного погляду збільшення оптичного мікроскопа може бути великим. Однак, оскільки зручний прилад має бути компактним і не потребувати багатьох налаштувань, прийнято змінювати f_1 чи f_2 у рівнянні (1.3), а не v_1 чи v_2 . Це означає, що задля зміни збільшення одну лінзу замінюють іншою, з іншою фокальною відстанню, що створює фіксований обмежений набір можливих збільшень. Альтернативно можна змінювати відстань між компонентами мікроскопа, однак це менш зручно. Така проблема не виникає в електронних мікроскопах, де всі параметри легше налаштувати.

Як уже було зазначено, повне збільшення мікроскопа можна легко збільшити додаванням додаткових лінз, проте для широкого кола застосувань дволінзова система, показана на рис. 1.3, є достатньою. Пояснюють це тим, що найменші деталі, які можна розрізнити оптичним мікроскопом, мають розмір приблизно 200 нм (2×10^{-7} м, 1000 нм = 1 мкм, 1000 мкм = 1 мм). Про об'єктивну причину наявності цієї межі йтиметься у наступному розділі (критерій Релея), наразі розглянемо її наслідки. Неозброєним оком можна побачити деталі з розміром понад 0.2 мм. Отже, немає сенсу збільшувати деталі, які можна розрізнити (200 нм), до розміру, більшого

від 0.2 мм (200 мкм). Тому будь-яке збільшення у понад 1 000 разів (1 000×) не дає змоги спостерігати нові деталі, а робить більшими вже видимі. Сьогодні порівняно легко забезпечити збільшення у 1 000× за допомогою лише дволінзової системи, зображеної на рис. 1.3 (для цього досить узяти 80×-об'єктивну лінзу та 15×-окулярну). Відповідно, немає необхідності створювати оптичний мікроскоп з трьома чи більше стадіями збільшення, оскільки це не поліпшить розділення, а навпаки, погіршить його завдяки появі додаткових аберацій.

1.5. Розділення

Для того щоб порівняти електронний мікроскоп з оптичним, нам потрібно знати, від чого залежить їхнє *розділення* (роздільна здатність) – найменша відстань між двома точками зразка, які за допомогою мікроскопа виглядають як два окремі об'єкти. Наголосимо, що це не обов'язково те ж саме, що найменша точка, яку можна побачити в мікроскоп, адже вона може бути меншою, ніж граничне розділення.

Навіть якщо б усі лінзи в мікроскопі були ідеальні і не вносили у зображення ніяких спотворень, розділення все ж було б обмежене дифракційним ефектом. Світло у будь-якому мікроскопі повинне пройти через ряд вузьких отворів. Це можуть бути самі лінзи або апертури, показані на рис. 1.4. Апертура – це круглий отвір у металевому диску. Цей диск, чи інше оточення отвору (апертури), називають діафрагмою.

Коли світло проходить через апертуру, відбувається дифракція: паралельний пучок світла малого діаметра (який виглядає як крапка) перетворюється у серію світлових конусів, які спостерігають на екрані у вигляді кілець, відомих як кільця Ейрі (*George Biddell Airy*). На рис. 1.5 показано цей ефект на двох маленьких отворах, якщо світлом є лазерний промінь. Для світла певної довжини хвилі діаметр центральної плями є обернено пропорційний до діаметра апертури, від якої виникає дифракція. Тобто чим менша апертура, тим більшим є центральне кільце Ейрі. Такий

самий ефект виникає і в разі порівняно великих апертур, які трапляються в оптичних мікроскопах. Дифракція обмежує роздільну здатність мікроскопа, оскільки світло від кожної маленької точки об'єкта зазнає дифракції, особливо на об'єктивній апертурі. Тому навіть нескінченно мала точка об'єкта на зображенні перетворюється у маленький диск Ейрі. Щоб зробити цей диск меншим, тобто щоб зображення кожної точки об'єкта було подібним на точку, апертура повинна бути якомога більшою.

Розглянемо роздільну здатність мікроскопа детальніше, зокрема диск Ейрі. На рис. 1.6 показано зміну інтенсивності світла для послідовності кілець. Центральна пляма є яскравішою, ніж будь-яке інше кільце, і, по суті, містить 84 % усієї інтенсивності світла. Відповідно, бічними кільцями можна знехтувати, вважаючи, що все світло падає в точку з діаметром d_1 , який є обернено пропорційним діаметру апертури.

Визначимо, наскільки віддалені мають бути дві такі точки зображення, щоб їх можна було розрізнити. Ця відстань буде розділенням. Лорд Релей запропонував критерій, який справджується у більшості випадків, тому його широко застосовують і формулюють так: якщо максимум інтенсивності одного диска Ейрі (від однієї точки) збігається з першим мінімумом другого (від іншої точки), ці дві точки можна розрізнити. Це тве-

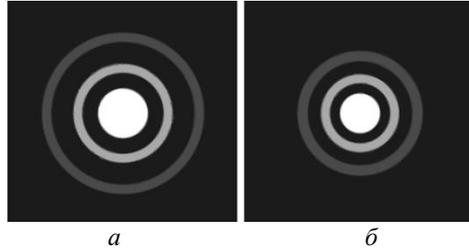


Рис. 1.5. Кільця Ейрі, які з'являються на екрані під час дифракції лазерного променя на маленьких отворах діаметром 75 (а) і 100 мкм (б).

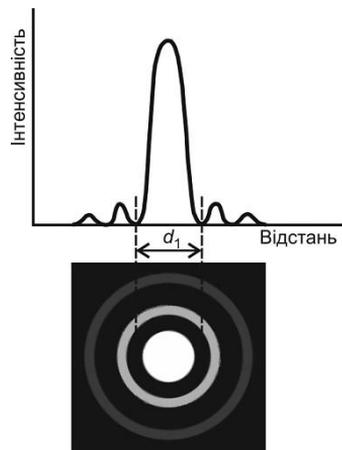


Рис. 1.6. Зміни інтенсивності світла для послідовності кілець Ейрі.

рдження зображено на рис. 1.7, де показано, що граничне розділення становить $d_1/2$.

З дифракційної теорії (описаної у підручниках з оптики) випливає співвідношення

$$r_1 = \frac{d_1}{2} = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin \alpha}, \quad (1.4)$$

де λ – довжина хвилі світла; μ – показник заломлення середовища між об'єктом та об'єктивною лінзою; α – половинний кут апертури (характеристика апертури мікроскопа, зміст якої зрозуміло з рис. 1.8). Добуток $\mu \sin \alpha$ часто називають числовою апертурою.

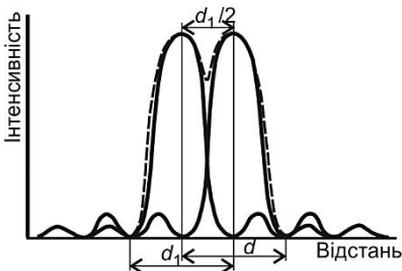


Рис. 1.7. Інтенсивність кільця Ейрі від двох отворів: від кожного окремо – суцільні лінії; від двох отворів одночасно – штрихова лінія.

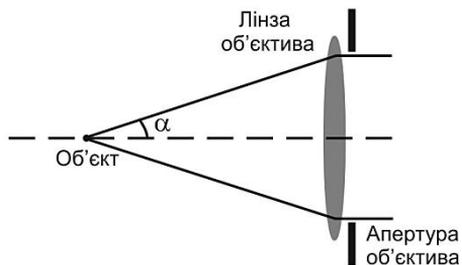


Рис. 1.8. Означення половинного кута α , що створюється апертурою (у цьому випадку – об'єктивною) на об'єкті.

Задля отримання найліпшого розділення (тобто найменшого r_1) можна або зменшити λ , або збільшити μ чи α . В оптичному мікроскопі довжину хвилі можна зменшити до 400 нм, якщо використати фіолетове світло (або навіть до 200 нм, якщо використати ультрафіолетове світло); $\sin \alpha$ можна наблизити до 1, взявши якомога більшу апертуру, а показник заломлення μ можна збільшити, якщо скористатися масляно-імерсійною об'єктивною лінзою. Однак зробити числову апертуру набагато більшою від 1.6 неможливо, оскільки $\sin \alpha$ повинен бути меншим від 1, а навіть дуже екзотичні матеріали мають показник заломлення приблизно 1.7. Отже, межа роздільної здатності під час застосування фіолетового світла стано-

виль приблизно 150 нм. Навіть використавши складні методи обробки зображення, не можна перетнути цю фізичну межу.

1.6. Глибина поля і глибина фокуса

У будь-якому мікроскопі зображення є чітким, якщо об'єкт лежить у відповідній площині (строго на поверхні сфери). Якщо розглядають об'єкт, частина якого лежить поза цією площиною, тоді відповідна їй частина зображення буде розмитою (несфокусованою). Інтервал між положеннями об'єкта, за яких наше око не помічає змін у різкості зображення, називають *глибиною поля* (або ж *глибиною різкості*). У більшості мікроскопів ця відстань є досить малою, тобто можна отримати чітке зображення лише плоского об'єкта. Якщо ж спостерігають неплоский об'єкт (або прозорий значної товщини), і збільшення оптичного мікроскопа значне, то спостерігатимуть несфокусовані ділянки. Ця риса є корисною, якщо ми хочемо виділити певні ділянки зображення завдяки іншим, однак буде серйозним недоліком, якщо ми хочемо чітко бачити всі частини тривимірного об'єкта.

У 90-х рр. ХХ ст. розвиток оптичних приладів і використання сканування привели до створення конфокальних оптичних мікроскопів, які використовують внутрішню малу глибину поля для отримання “тривимірного” зображення, яке перебуває у фокусі для значного інтервалу глибин. Про ці мікроскопи детальніше йтиметься далі. Глибину поля можна оцінити з рис. 1.9, на якому зображено промені, що сходяться на зразку. Оскільки дифракційний вплив обмежує розділення до r_1 (що обчислюють за формулою (1.4)), то він не змінюватиме різкості зображення, якщо об'єкт змістити на відстань h , показану на рис. 1.9. З рисунку видно, що

$$h = \frac{1.22\lambda}{\mu \sin \alpha t g \alpha}. \quad (1.5)$$

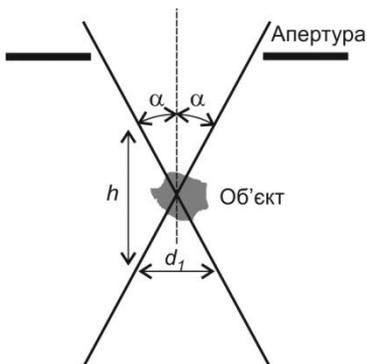


Рис. 1.9. Глибина поля оптичної системи, h – відстань, у межах якої пучок розходить не більше, ніж діаметр плями d_1 , який визначають дифракція та аберації.

становитиме приблизно 3 мкм.

Згодом стане очевидно, що використання електронів для мікроскопії має переваги, серед яких поліпшення розділення та глибини поля одночасно. Причиною цього є те, що швидкі високоенергетичні електрони мають довжину хвилі, набагато меншу від довжини хвилі світла (див. розділ 2), і мікроскопи працюють, зазвичай, з дуже малими значеннями α .

З глибиною поля часто плутають *глибину фокусу* – область положень зображення, у яких воно буде чітким у разі фіксованого положення об'єкта. На рис. 1.10 схематично показано, як співвідносяться між собою глибина поля та глибина фокуса.

Глибина фокуса зазвичай не така важлива для мікроскопіста, як глибина поля, але у будь-якому випадку вона є більшою, як показано у наступних розрахунках. Рівняння (1.1) можна продиференціювати за сталої фокусної відстані, і отримаємо

$$\frac{dv}{du} = \frac{-v^2}{u^2} = -M^2. \quad (1.6)$$

Отже, єдиним ефективним способом збільшення глибини поля є зменшення кута сходження, який у більшості випадків визначають апертурою об'єктива, як показано на рис. 1.8. Зверніть увагу, що умови, за яких глибина поля стає максимальною, одночасно погіршують розділення (формула (1.4)). Для оптичного мікроскопа, коли α може бути близько 45° , глибина поля не дуже відрізняється від розділення. Навіть якщо кут сходження об'єктива становить лише 5° , глибина поля буде лише 40 мкм, а розділення

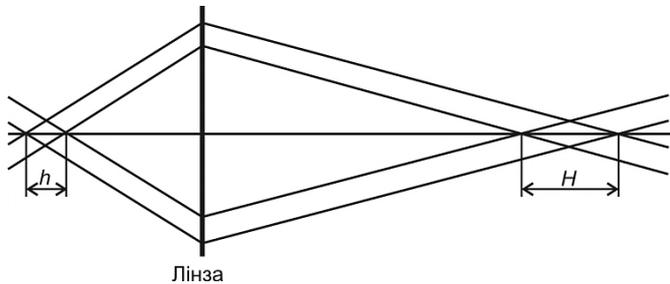


Рис. 1.10. Глибина поля h та глибина фокусу H ;
 h – область положень об'єкта; H – область положень
 зображення (розташування екрана).

Отже, dv (ефективний зсув положення зображення) відноситься до зміни положення об'єкта du як квадрат величини збільшення. Знак мінус з'являється, оскільки зсув u та v відбувається у протилежних напрямках. Тобто якщо для величини du використати глибину поля, розраховану, наприклад, з рівняння (1.5), то відповідна глибина фокуса буде у M^2 разів більшою. Отже у разі прийняттого збільшення глибина фокуса буде великою, а за значних збільшень, які характерні для електронної мікроскопії, вона буде величезною (іноді понад 10 м). Тому мікроскопісти не відчувають складнощів з розташуванням екрана чи фотоплівки.

1.7. Аберації оптичних систем

Під час обговорення розділення та глибини поля припускали, що всі компоненти мікроскопа є ідеальними і можуть фокусувати світло від будь-якої точки об'єкта у подібну єдину точку зображення. Насправді досягнути цього важко, оскільки завжди наявні аберації лінз.

Оптичні лінзи мають сферичні поверхні. Будь-яка окрема сферична лінза має два типи аберацій – хроматичну, яка з'являється внаслідок немонохроматичності світла й ахроматичну (монохроматичну), що виникає навіть у випадку монохроматичного світла. Кожна з цих аберацій по-своєму спотворює зображення кожної

точки об'єкта, що призводить до втрати якості і розділення зображення загалом. Для того щоб виправити ці аберації, потрібно замінити одну лінзу на складні лінзи, що містять кілька елементів зі скла з різними показниками заломлення. Така методика корекції незастосовна для електронних мікроскопів, однак вони володіють такими ж видами аберацій, які суттєво впливають на розділення приладу. Тому ці найважливіші аберації розглянемо детальніше.

Хроматична аберация з'являється, якщо у пучку світла є хвилі різної довжини (біле світло), і пов'язана з тим, що заломлення світла лінзою залежить від його довжини хвилі. Це означає, що лінза має різні фокусні відстані для світла різної довжини хвилі. Тобто промені з великою довжиною хвилі, яка відповідає червоному світлу, будуть фокусуватися у певній точці – “червоному” фокусі, а сині промені – у “синьому”. На рис. 1.11 показано, що незалежно від того, де спостерігається зображення, кожену деталь оточуватиме кольорове гало. Наприклад, якщо екран розміщений у точці А, зображення точки виглядатиме як синя крапка з червоним гало, а якщо екран розмістити у точці В – червона з голубим гало. Зображення білої крапки отримати не вдасться. Якщо екран буде у проміжній точці С, утвориться найменше зображення, але це буде не точка, а *диск найменшого розсіяння*.

Усі способи боротьби з аберациями спрямовані на зменшення розміру цього диска. В оптичному мікроскопі є два способи виправлення хроматичної аберации: або комбінувати лінзи різної форми з різними коефіцієнтами заломлення, або за допомогою фільтрів чи спеціальних ламп усунути розкид довжин хвиль, залишивши лише одну. Обидва методи часто використовують, якщо потрібне добре розділення.

Монохроматичні аберации виникають через те, що промені від точки об'єкта до відповідної точки зображення проходять різний шлях. Найпростішим їхнім проявом є сферична аберация, зображена на рис. 1.12: крайні промені фокусуються ближче до лінзи, аніж промені, що проходять близько до осі.

Промені, що пройшли через віддалену від оптичної осі частину лінзи, фокусуються ближче до неї, ніж промені, які пройшли через центральну частину лінзи. Тобто оптичний шлях променя від точки

об'єкта до сфокусованої точки зображення повинен завжди бути однаковим. Тому крайні промені сфокусуються ближче до лінзи, ніж параксіальні (ті, що майже паралельні до оптичної осі). Диск найменшого розсіяння простежується у проміжній позиції фокуса.

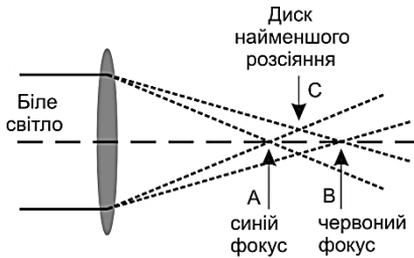


Рис. 1.11. Хід променів, які відображають появу хроматичної аберації лінзи.

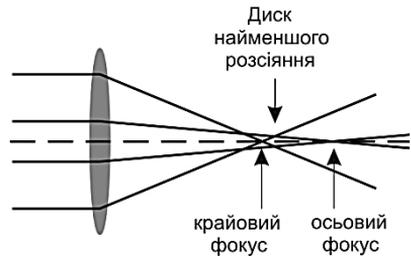


Рис. 1.12. Діаграма ходу променів, що відображає сферичну аберацию.

До монохроматичних абераций належить також астигматизм. Для точок об'єкта, поміщених не на оптичній осі, критерій довжини шляху показує, що для променів у горизонтальній площині фокус не буде збігатися з фокусом для променів у вертикальній площині, зображений на рис. 1.2, а. Подібний ефект виникає, якщо фокусні відстані лінзи є неоднаковими у різних площинах (рис. 1.13): ця лінза володіє різними оптичними властивостями у вертикальному та горизонтальному напрямках.

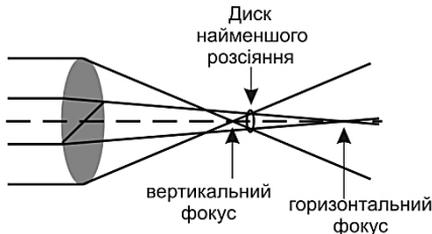


Рис. 1.13. Діаграма ходу променів, що відображає утворення астигматизму.

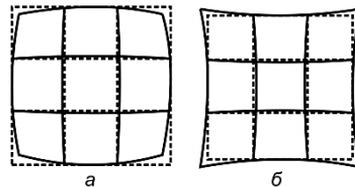


Рис. 1.14. Вигляд квадратної сітки за наявності бочкоподібної (а) та подушкоподібної (б) дисторсій.

Усі монохроматичні аберації усуваються, якщо використовують лише центральну частину лінзи (якщо апертура лінзи мінімальна). Проте це погіршує розділення мікроскопа.

У підручниках з оптики йдеться про низку інших аберацій, однак з погляду електронної мікроскопії ці три є найсуттєвішими. Іноді спостерігають ще один вид аберацій – дисторсію. Вона виникає у зв'язку з тим, що збільшення лінзи є різним для променів, які віддалені на різну відстань від оптичної осі. Можливі два випадки: збільшення зростає з відстанню від оптичної осі, спричиняючи подушкоподібну дисторсію, або збільшення зменшується з відстанню від осі, тоді з'являється бочкоподібна дисторсія (рис. 1.14). Ці ефекти є важливими, якщо планують вимірювання з отриманих мікрофотографій, тому виробники оптичних та електронних мікроскопів намагаються апаратно їх мінімізувати.

1.8. Світло та електрони

У багатьох випадках електронна оптика є аналогічною до світлової. Тому всю термінологію й оптичні схеми, які розглянуті у цьому розділі, можна використати для опису роботи електронного мікроскопа.

Для багатьох цілей зручно уявляти собі світло як електромагнітну хвилю з довжиною хвилі λ , а електрони – як частинки. Обидва способи опису (хвиля і частинка) застосовні до обох об'єктів: світло можна описати мовою фотонів, або як випромінювання з довжиною хвилі 400–700 нм, а електрони – як випромінювання з довжиною хвилі між 0.001 та 0.01 нм. Перша очевидна різниця між електронами і світлом – їхні довжини хвиль різняться у багато тисяч разів. Потенціал застосування цього у мікроскопії є суттєвим.

Інша важлива відмінність полягає в тому, що електрони значно сильніше розсіюються газами, ніж світло. Тому для того, щоб використовувати електрони в мікроскопі, всі оптичні шляхи повинні бути відкачані до тиску, меншого від 10^{-3} Па (приблизно 10^{-8} від атмосферного). При атмосферному тиску повітря електрони навряд чи зможуть подолати кілька міліметрів.

Як лінзи в електронному мікроскопі використовують зазвичай магнітні поля. Під час проходження електронів через такі лінзи показник заломлення μ змінюється несуттєво. Отже, припускають, що μ дорівнює одиниці. Крім того, кути, на які заломлюються “промені”, здебільшого мають кілька градусів, і з великим ступенем точності можна вважати $\sin \alpha = \operatorname{tg} \alpha = \alpha$ (у радіанах) (рис. 1.8). Унаслідок цих спрощень теоретичне значення для розділення електронного мікроскопа (рівняння (1.4)) можна записати у такому вигляді:

$$r_1 = \frac{0.61\lambda}{\alpha}. \quad (1.7)$$

Отримуємо розділення приблизно 0.02 нм для таких параметрів: $\lambda = 0.0037$ нм (відповідає довжині хвилі електрона з енергією 100 кеВ), $\alpha = 0.1$ рад (приблизно 5°). Це набагато менше, ніж розмір окремого атома. Зазначимо, що в ПЕМ таке розділення недосягне через наявність аберацій. В оптичному мікроскопі можна виправити хроматичну і ахроматичну аберації шляхом підбору комбінації лінз, проте з електронними лінзами зробити це важко. Хроматичні аберації можна зменшити, якщо брати електрони з вузьким діапазоном енергій. Виправити монохроматичні аберації, особливо сферичну, неможливо. Єдиний спосіб мінімізувати її – обмежити проходження електронів близько до оптичної осі, тобто біля центра лінз, використавши малу об’єктивну апертуру. Зумовлене сферичною аберацією погіршення розділення пропорційне до куба половинного кута апертури, а коефіцієнтом пропорційності є так званий коефіцієнт аберації C_s :

$$r_2 = C_s \alpha^3. \quad (1.8)$$

Отже, використання малої апертури зменшує сферичну аберацію, однак погіршує дифракційнообмежене розділення. Сумарне розмиття запишемо так:

$$r = C_s \alpha^3 + 0.61\lambda/\alpha. \quad (1.9)$$

Оскільки доданки у рівнянні (1.9) мають протилежну залеж-

ність від α , графічно його зображають кривою з мінімумом (рис. 1.15). У першому наближенні можна вважати, що оптимальним (яке відповідає мінімальному розмиттю r) буде значення половинного кута апертури α^* , при якому обидва доданки (1.9) рівні між собою. Отримаємо дещо завищену оцінку $\alpha^*_1 = 0.88(\lambda/C_s)^{1/4}$.

Оптимальний розмір апертури (тобто значення кута α^*), для якого сумарне розділення є найліпшим, можна визначити точніше, мінімізувавши r (1.9) по α . Отримаємо

$$\begin{aligned} \alpha^* &= 0.67\lambda^{1/4} C_s^{-1/4}; \\ r^* &= 1.21\lambda^{3/4} C_s^{1/4}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

За сприятливих обставин розділення можна поліпшити, а множник 1.21 – зменшити аж до 0.7. (Наголосимо, що подібний розрахунок роблять під час оцінки граничного розділення СЕМ у розділі 5). Використовуючи оптимальну апертуру, за допомогою хорошого ПЕМ можна розділити дві точки, розташовані на відстані приблизно 0.2 нм одна від одної. Це приблизно збігається з між-атомними відстанями у твердому тілі. Оскільки задля зменшення сферичної аберації використовують малі α , то електронним мікроскопам завжди притаманна велика глибина поля. Рівняння (1.5)

можна переписати, використавши наближення, котрі справджуються для електронів:

$$h = \frac{1.22\lambda}{\alpha^2}. \quad (1.11)$$

Звідси випливає, що зі зменшенням α глибина поля зростає дуже швидко. Це одна з головних переваг електронної мікроскопії.

Іншою суттєвою відмінністю між електронами і світлом є те, що електрони несуть заряд. Це не лише означає, що лінзами

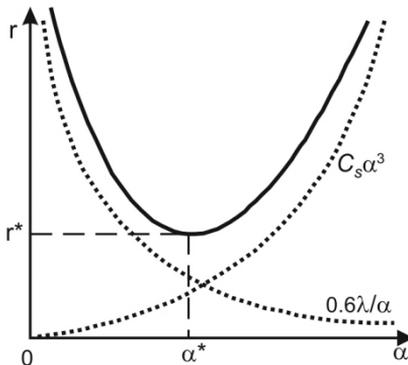


Рис. 1.15. Погіршення розділення через сферичну аберацію (об'єктивної лінзи) та дифракцію (на об'єктивній апертурі). Суцільна крива показує сумарний ефект.

для електронів можуть були електромагнітні поля, але також дає змогу легко керувати пучком електронів – сканувати ним поверхню зразка вперед і назад, як це відбувається у рентгенівській чи телевізійній трубках. Застосування такого підходу привело до розроблення СЕМ, який, як показано у розділі 5, значно вплинув на дослідження поверхні.

В обох типах електронних мікроскопів, просвітлювальному та сканувальному, використовують електромагнітні лінзи та котушки, які можуть відхиляти електронний промінь. Такі лінзи дають змогу отримувати зображення зразка з великим збільшенням (наприклад, до 1 000 000×). Для зміни величини збільшення такі лінзи не треба замінити іншими чи переміщати. Отже, електронна мікроскопія має ліпше розділення, збільшення, більшу глибину поля і ліпшу гнучкість, ніж оптична, хоча вартість електронних мікроскопів є досить високою.

Контрольні запитання і завдання

1. Якщо маленький об'єкт розташований на відстані 2 мм від опуклої лінзи з фокальною відстанню 1 мм, то на якій відстані від лінзи буде розміщене зображення?
2. Де поміщене зображення, створене тонкою опуклою лінзою, якщо об'єкт розмістити у її фокусі?
3. Скільки опуклих лінз з фокальною відстанню 1 мм і відстанню до об'єкта 1.1 мм потрібно, щоб отримати зображення, збільшене у 1 000 000 разів?
4. В оптичному мікроскопі об'єкт розміщений на відстані 2 мм від лінзи діаметром 2 мм. Об'єкт перебуває на повітрі (показник заломлення 1) і довжина хвилі світла становить 520 нм. Яке найліпше розділення можна досягти за допомогою цього мікроскопа?
5. Розрахуйте глибину поля при роздільній здатності мікроскопа 1 мкм, апертурі діаметром 1 мм і робочій відстані 20 мм. Яка глибина фокуса в разі збільшення 100×?
6. Якщо є лінзи з максимальним корисним збільшенням 40×, то скільки їх потрібно, щоб отримати збільшення: 100×, 10 000×, 1 000 000×?

Розділ 2

ВЗАЄМОДІЯ ЕЛЕКТРОННОГО ПУЧКА З РЕЧОВИНОЮ

Коли ми розглядали оптичну мікроскопію, то нехтували більшістю взаємодій між світлом і зразком. Для нас достатньо було, що світло проходить крізь зразок чи відбивається від нього, і зображення є чітким. Ми припускали, що зразок не змінюється під час його спостереження, і для багатьох зразків таке припущення є обґрунтованим. Однак у випадку електронів взаємодія з матеріалом, через який вони проходять, у деяких випадках призводить до негативних наслідків – електронний промінь може спричинити нагрівання зразка, хімічні зміни чи руйнування. Тому важливим з погляду розуміння принципу роботи електронного мікроскопа і трактування інформації, отриманої за його допомогою, є знання природи можливих взаємодій між електронним пучком та іншими частинами мікроскопа (наприклад, лінзами чи камерою) і між електронами та зразком. З огляду на це нам потрібно детальніше розглянути природу електрона і всі численні можливі взаємодії між електроном та атомом.

2.1. Властивості електронів

Два схематичні способи зображення будови типового ізольованого атома показано на рис. 2.1. Ядро має позитивний заряд й оточене негативно зарядженими електронами, які зрівноважують цей позитивний заряд. Коли атоми розташовані близько один до одного у твердому тілі, більшість електронів залишаються “локалізованими”, тобто можна вважати, що вони належать певному атому. Проте є і такі електрони (зовнішні), які будуть усупільнені, і їхня кількість залежить від того, яким зв’язком зв’язані сусідні

атоми. Для опису станів та енергій локалізованих електронів розроблено низку позначень, ми опишемо два найпоширеніші.

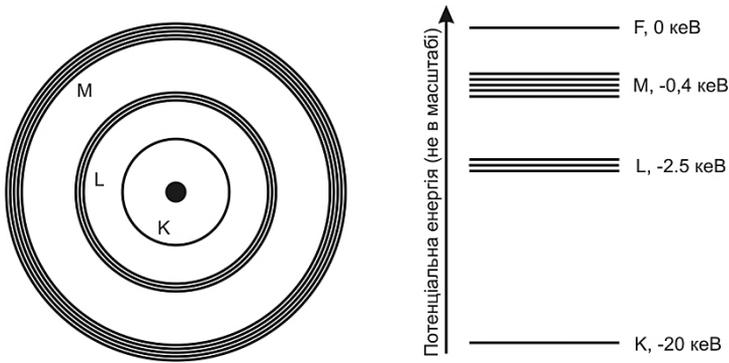


Рис. 2.1. Два альтернативні способи репрезентації перших трьох електронних оболонок ядра молібдену.

Потенціальну енергію вільного електрона, дуже віддаленого від атома (F), вважають нулем. Тоді енергії локалізованих електронів будуть негативні, як показано на рис. 2.1. Найглибші електрони (ті, що розташовані на К-оболонці), є найсильніше зв'язані, тому, щоб вони змогли покинути атом, їм необхідно надати енергію приблизно 20 кеВ. Натомість, у спектроскопії використовують поняття позитивної “енергії зв’язку електрона” (енергії атома, у якого немає цього заданого електрона), яка є протилежною за знаком до енергії, зображеної на рис. 2.1. Ми будемо використовувати позасистемні одиниці енергії – електрон-вольти (еВ). Один електрон-вольт – це енергія, якої набуває електрон у разі проходження різниці потенціалів у 1 В. Перехід до одиниць системи SI (Дж) виконують множенням на $1.6 \cdot 10^{-19}$.

У табл. 2.1 наведено дві поширені схеми (“KLM” і “spdf”) опису 16 найнижчих енергетичних рівнів, а також максимально можливу кількість електронів на кожному з них. Ці стани необов’язково заповнені електронами. Легкі елементи, такі як гелій, який має лише два електрони, матиме заповнену лише К-оболонку, а вищі оболонки – L, M і вище – будуть порожні. Уран, атомне

число якого 92, тобто й електронів у нього 92, матиме електрони на оболонках K, L, M, N, P і Q.

Таблиця 2.1

Електронні стани

Оболонка	Підоболонка		Максимально можлива кількість електронів
	KLM	spdf	
K	K	1s	2
L	L1	2s	2
	L2	2p	2
	L3	2p	4
M	M1	3s	2
	M2	3p	2
	M3	3p	4
	M4	3d	4
	M5	3d	6
N	N1	4s	2
	N2	4p	2
	N3	4p	4
	N4	4d	4
	N5	4d	6

Для зв'язаних атомів (як у твердому тілі) діаграму енергетичних рівнів треба модифікувати – через принцип Паулі усуспільнені електрони не можуть займати однакові стани. Це приводить до утворення *енергетичних зон*, серед яких найважливішими є зона провідності та валентна зона. У металах зона провідності містить “море” електронів, які зумовлюють провідність. Для того щоб зрозуміти принцип дії електронного мікроскопа, нема потреби детально розглядати зв'язок в атомах, але потрібно розуміти значення таких термінів:

1) остовні електрони – електрони з найменшою енергією, найближчі до ядра, зазвичай, з K чи L-оболонки. Ці електрони мають чітко визначені енергії і є локалізовані;

2) зовнішні електрони – електрони з найбільшою енергією (тобто ті, які мають найменші енергії зв'язку). В ізольованому атомі вони розташовуються у найвіддаленіших заповнених оболонках;

3) зона провідності: діапазон, у якому лежать енергії усупільнених зовнішніх електронів. Ці електрони делокалізовані.

Зовнішні електрони дуже легко відірвати від їхніх атомів, оскільки для цього потрібна лише невелика енергія. Саме ця доступність і мала маса “вільних” електронів дає змогу використовувати їх в електронній мікроскопії. Тому розглянемо характеристики вільних електронів детальніше.

Електрон, якщо розглядати його як частинку, несе одиничний негативний заряд $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл і має масу спокою m_e приблизно $9.1 \cdot 10^{-31}$ кг. Якщо окремий електрон проходить різницю потенціалів V вольтів, він прискорюється і набуває енергії eV . Якщо *прискорювальна напруга* V велика, то швидкість електрона може наблизитися до швидкості світла, і тоді стають помітні релятивістські ефекти. Один з них – зростання маси згідно з залежністю

$$m = \frac{m_e}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}. \quad (2.1)$$

Якщо розглядати електрон як хвилю, тоді її довжину описують співвідношенням де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (2.2)$$

де h – стала Планка. Крім того, енергія eV , отримана електроном, може бути прирівняна до зміни релятивістської енергії

$$eV = (m - m_e)c^2. \quad (2.3)$$

Комбінування рівнянь (2.1) - (2.3) засвідчує, що довжина хвилі електрона залежить від різниці потенціалів, чи прискорювальної напруги, у такий спосіб:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2eVm_e + e^2V^2/c^2},$$

і після підстановки констант h , e , m_e та c набуває вигляду:

$$\lambda_{(нм)} = \sqrt{\frac{1.5}{V + 10^{-6}V^2}}. \quad (2.4)$$

При значеннях прискорювальних напруг, найліпших з погляду електронної мікроскопії (20 кВ і вище), електрони прискорюються до швидкості, котра становить значну частину швидкості світла, тому релятивістські ефекти стають помітні. Відповідно, довжину хвилі потрібно розраховувати за формулою (2.4), а не за наближеним $\lambda_{(нм)} = \sqrt{1.5/V}$.

У табл. 2.2 бачимо, що вплив релятивістських ефектів у разі високих прискорювальних напруг посилюється, і при 1 тис. кіловольтів релятивістська поправка може становити 25 %.

Таблиця 2.2

Довжини хвиль електронів

V, кВ	Довжина хвилі λ , нм	
	нерелятивістська	релятивістська
20	0.0086	0.0086
40	0.0061	0.0060
60	0.0051	0.0049
80	0.0043	0.0042
100	0.0039	0.0037
200	0.0027	0.0025
300	0.0022	0.0020
400	0.0019	0.0016
500	0.0017	0.0014
1000	0.0012	0.0009

2.2. Генерування електронних пучків

Існує багато способів змусити електрони покинути тверде тіло і прискорюватися під час руху до зразка, однак для використання у конструкції електронної гармати особливо корисними виявилися три. Найпоширеніша система джерела електронів використовує *термоелектронну емісію* розігрітої нитки. Наприклад, при температурах понад 2 700 К вольфрамова нитка випромінює багато світла

та електронів. В електричній жарівці використовують лише світло, а в *термоемісійній електронній гарматі* електрони прискорюються різницею потенціалів в десятки чи сотні кіловольтів й утворюють потік електронів контрольованої енергії (тобто відомої довжини хвилі). Будову термоемісійної гармати показано на рис. 2.2.

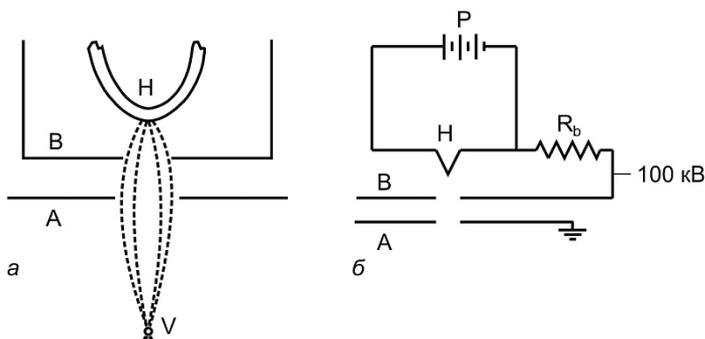


Рис. 2.2. Геометрична та електрична схема термоемісійної гармати: *a* – електрони емітуються з маленької області на вістрі розігрітої вольфрамової нитки (H) і прискорюються до анода (A). Поля, створювані між ниткою і анодом, модифікуються циліндром Венельдта (B), що діє як сітка. Вони призводять до того, що електрони фокусуються у точці V, яку називають віртуальним джерелом; *б* – нитка нагрівається внаслідок проходження струму від джерела P, і напруга на сітці визначена опором R_b .

У вольфрамі електрони з найвищою енергією перебувають на вершині зони провідності. Ці електрони провідності не можуть вийти за межі твердого тіла, оскільки для цього їм потрібно надати енергію, яка дорівнює *роботі виходу* – це енергія нерухомого вільного електрона на малій відстані від поверхні.

З підвищенням температури ядра атомів починають коливатися зі щораз більшою амплітудою. Оскільки електрони провідності перебувають у термодинамічній рівновазі з атомами, їхня кінетична енергія також зростає, а частина отримує настільки велику енергію, що її достатньо для виходу за межі твердого тіла – відбувається термоелектронна емісія.

Густина струму термоелектронної емісії описує закон Річардсона–Дешмана:

$$j = AT^2 e^{-\frac{\chi}{kT}}, \quad (2.5)$$

де A – стала Річардсона, котра залежить від матеріалу катода; T – абсолютна температура (К); k – стала Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); χ – робота виходу для матеріалу катода.

Шматок вольфраму (зігнута дротина) відіграє роль катода. Ця нитка (Н) нагрівається до 2 800 К завдяки проходженню струму і володіє негативним потенціалом відносно анода й решти мікроскопа. Зазначимо, що коли прикладений до нитки потенціал є недостатнім для виникнення термоемісії, то формується слабкий пучковий струм (рис. 2.3). Його називають *темновим струмом* $I_{\text{темновий}}$, оскільки він протікає до того, як нитка розігріється достатньо для випромінювання світла. Зі зростанням струму нитки струм пучка

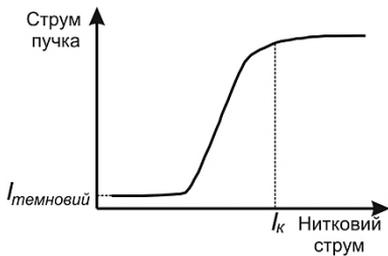


Рис. 2.3. Крива струму електронної емісії для тріодної гармати.

різко зростає, однак коли струм через нитку досягає критичного значення I_k , пучковий струм виходить на насичення.

Термоемітовані електрони з нитки прискорюються до анода, і пучок високоенергетичних електронів проходить крізь круглий отвір у його центрі в колону мікроскопа. Встановлення

циліндра Венельдта, який має потенціал, трохи більш негативний, ніж нитка, дає змогу контролювати площу на кінці нитки, звідки виходять електрони. Циліндр Венельдта діє як сітка у вентильному тріоді (чи база у біполярному транзисторі), тому цю гармату ще називають тріодною.

Важливою рисою цієї гармати є те, що траєкторії емітованих електронів, зазвичай, перетинаються в одній просторовій точці – *кросовері*, тобто гармата діє також як лінза. Діаметр пучка у кросовері залежить від площі нитки, з якої емітуються електрони, і може контролюватися різницею потенціалів між ниткою і сіткою (тобто значенням опору R_b на рис. 2.2). Діаметр кросовера, за аналогією з диском найменшого розсіяння, який ми ввели раніше, є ефективним

розміром електронного джерела, його величина дуже суттєва в разі розрахунку роздільної здатності електронного мікроскопа.

Коло з тріодом, показане на рис. 2.2, б, обмежує струм емітованого електронного пучка. Зі зростанням струму емісії збільшується також напруга сітки і це зменшує подальшу емісію. Це явище відоме під назвою самоконтрольованого механізму. Ним пояснюють специфічну форму кривої емісії, показану на рис. 2.3. Коли струм через нитку зростає, відбувається початкове зростання емісійного струму пучка. Однак згодом він перестає зростати, тому немає змісту пропускати через нитку струм понад I_k – це просто підвищує температуру нитки (тобто зменшує час її життя), а струм емісії залишається на тому ж рівні.

Термоемісійну гармату можна застосовувати для дуже широкого кола завдань, коли *яскравість* генерованого пучка є визначальною. В електронній мікроскопії яскравість – це густина струму пучка в одиничному тілесному куті, її вимірюють у $[A/(m^2 \cdot \text{стерадіан})]$. Тобто яскравість є мірою того, скільки електронів за секунду може бути спрямовано на задану ділянку зразка. Для пучка з густиною струму j_c з кутом сходження β яскравість B визначають так:

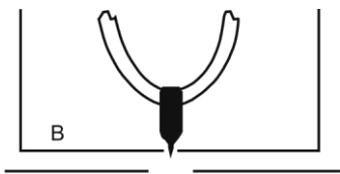
$$B = \frac{j_c}{\pi\beta^2}.$$

Оскільки для термоелектронної гармати густина струму визначена співвідношенням (2.5), то яскравість залежатиме від температури нитки та роботи виходу її матеріалу. Оскільки яскравість зростає швидко з підвищенням T і зменшенням χ , то для нитки треба вибрати матеріал, що має якомога вищу температуру плавлення і якомога меншу роботу виходу. Вольфрам має високу температуру плавлення (3 653 К) і роботу виходу, характерну для більшості металів (4.5 eV), він є найпоширенішим матеріалом для нитки. Вольфрамові нитки дають яскравість порядку $10^9 A/(m^2 \cdot \text{стерадіан})$. Яскравість можна збільшити на порядок і більше, якщо використати стрижень гексабориду лантану (LaB_6), робота виходу якого – 2.7 eV. Термоелектронні гармати з LaB_6 потребують вищого вакууму і працюють в електронних мікроскопах, які використовують

для аналітичних досліджень з високою роздільною здатністю, де необхідний яскравий електронний пучок.

Іншим різновидом електронної гармати є *гармата Шоткі*. Термоелектронну емісію можна посилити, приклавши електростатичне поле до поверхні катода. Поле знижує висоту потенціального бар'єра, який утримує електрони в межах катода – у цьому й полягає ефект Шоткі. У підсумку густина струму емісії зростає приблизно на порядок порівняно зі струмом термоемісії. На цьому ефекті ґрунтується робота електронної гармати Шоткі. Схема гармати зображена на рис. 2.4. Емітером є гостре (радіус кривини – 0.4–1.0 мкм) вістря, що виступає на 0.3 мм з отвору у циліндрі Венельдта (В), котрий придушує термоемісійний струм з плечей вістря. На поверхні циліндра є прискорювальне поле, створене тягнучим електродом з позитивним знаком відносно вістря (А).

Гармата Шоткі складається із загостреного кристала вольфраму, припаяного до V-подібної вольфрамової нитки. Вістря покривають оксидом цирконію, який має малу роботу виходу, а також дає достатню термоемісію вже при 1 800 К. Оскільки вістря дуже гостре, то електрони емітуються з дуже малої ділянки, що приводить до відносно високої густини струму на поверхні (10^7 А/м²) та, відповідно, вищої яскравості джерела. Оскільки ZrO швидко забруднюється газами з атмосфери, то гармата Шоткі потребує вакууму навіть ліпшого, ніж термоемісійна гармата з LaB₆. Це



А
Рис. 2.4. Будова гармати Шоткі.

джерело електронів, що використовує і нагрівання, і тягнуче електричне поле, є своєрідним перехідним етапом між термоемісійною (для роботи якої потрібна лише висока температура) та автоемісійною (для роботи якої потрібно лише сильне електричне поле) електронними гарматами.

Автоемісійну електронну гармату (або гармату з холодною польовою емісією) використовують, коли потрібна дуже висока яскравість джерела. Якщо металева поверхня зазнає дії електричного поля високої напруженості ($> 10^9$ В/м), то є висока ймовір-

ність того, що електрон покине поверхню, навіть не отримавши енергії, що дорівнює роботі виходу. Це можливе тому, що виникатиме передбачений квантовою механікою ефект, відомий як *тунелювання* (про нього детальніше йтиметься у розділі 7). Він, до речі, виникає і в гарматі Шоткі.

У ході автоелектронної емісії зі шматка вольфраму можна отримати набагато більше електронів, ніж у разі термоемісії – яскравість можна збільшити на порядки до значення понад 10^{13} А/(м²·стерадіан). Густина струму автоелектронної емісії, згідно з законом Фоулера–Нордгейма, залежить від напруженості прикладеного електричного поля F :

$$j(\text{А/м}^2) = 6.2 \cdot 10^{-6} \frac{F^2 \sqrt{E_f / \chi}}{E_f + \chi} e^{-\frac{6.8 \cdot 10^9 \chi^{3/2}}{F}},$$

де E_f – рівень енергії Фермі, який є близько 5 еВ для вольфраму за кімнатної температури; χ – робота виходу матеріалу вістря. Для поля, напруженість якого становить $5 \cdot 10^9$ В/м, струм автоелектронної емісії за кімнатної температури перевищує той, що можна отримати за допомогою термоемісії.

Емітер, зазвичай, з вольфраму, виготовляють у формі гострого вістря. Діаметр його повинен становити приблизно 0.1 мкм, що у десятки разів менше, ніж діаметр звичайної голки, тобто вістря автоемісійної гармати – дуже тонка річ. Щоб ця структура перебувала в робочому стані, потрібен надвисокий вакуум. Вакуум у гарматі повинен бути ліпшим 10^{-8} Па, тобто вищим, ніж у термоемісійній гарматі чи гарматі Шоткі. Будова автоемісійної гармати нагадує будову гармати Шоткі, однак суттєво відрізняється від будови термоемісійного джерела (рис. 2.5). Тут електрони витягує з тонкого вістря перший анод, а під час руху їм надає прискорення другий анод зі значно вищим потенціалом.

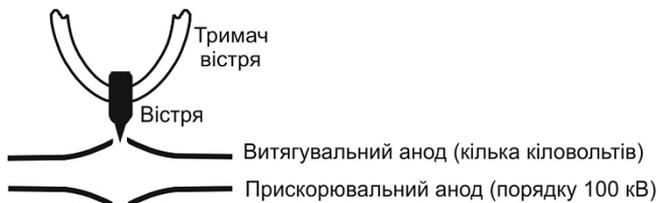


Рис. 2.5. Будова автоемісійної гармати.

Важливою рисою автоемісійних джерел є чітко визначені енергії емітованих електронів. Термоемісійні гармати, на відміну від гармат з холодною польовою емісією, мають більший енергетичний розкид емітованих електронів. Це особливо важливо, як буде показано у розділі 6, для інтерпретації спектрів енергетичних втрат електронів. Отже, автоемісійні гармати є важливими в аналітичних застосуваннях та в електронній мікроскопії високого розділення не лише завдяки високій яскравості цих джерел, а також тому, що вони дають практично “чистий” монохроматичний пучок електронів.

У табл. 2.3 наведено зведені характеристики та умови роботи електронних гармат трьох згаданих типів.

2.3. Відхилення електронів електромагнітними лінзами

У 20-х роках ХХ ст. стало зрозуміло, що пучок електронів можна фокусувати за допомогою як електростатичного, так і магнітного полів. Обидва типи полів використовували в електронних лінзах, однак сьогодні загальноприйнятим у комерційних електронних мікроскопах стало використання електромагнітних лінз, тому електростатичні лінзи ми не розглядатимемо.

Ключем до розуміння принципу роботи цієї, по суті, дуже простої лінзи, є напрям сили, яка діє на рухомий електрон у магнітному полі. Якщо електрон, що рухається зі швидкістю v , влітає у магнітне поле індукції B , то на нього діє сила Лоренца: $F = evB$ у напрямі, перпендикулярному до напрямку вектора швидкості і век-

тора індукції магнітного поля. У векторному записі це виглядає так:

$$\mathbf{F} = e[\mathbf{v} \times \mathbf{B}].$$

Таблиця 2.3

Робочі параметри різних типів електронних гармат

	Термоємійна (W-нитка)	Термоємійна (стрижень LaB ₆)	Гармата Шоткі (вістря ZrO/W)	Автоємійна (W вістря)
Робота виходу, eV	4.5	2.4	3.0	4.5
Робоча температура, К	2 700	1 700	1 700	300
Напруженість електричного поля, В/м	мала	мала	$\approx 10^8$	$> 10^9$
Густина струму (при 100 кВ), А/м ²	5	10^2	10^5	10^6
Яскравість (при 100 кВ), А/(м ² ·ср)	10^{10}	$5 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{12}$	10^{13}
Ефективний діаметр пучка, нм	$> 10^5$	10^4	15	3
Вакуум, Па	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-9}
Час роботи, год	100	1000	> 500 0	> 5000
Розкид емітованих електронів за енергією (при 100 кВ), eV	3	1.5	0.7	0.3

Типова електромагнітна лінза створює магнітне поле, майже паралельне до напрямку руху електронів. Електрон, що влітає у лінзу, зазнає дії магнітного поля B (рис. 2.6). Вектор індукції можна розкласти на проекції $B_{\text{акс}}$ уздовж осі мікроскопа і $B_{\text{рад}}$ у радіальному напрямі. Спочатку складова $B_{\text{акс}}$, паралельна до напрямку руху електрона, не діє на нього, однак є вплив сили $B_{\text{рад}}ev$ з боку слабкої радіальної складової. Ця сила спричиняє те, що електрон рухається вздовж осі по спіралі. Відколи він починає рухатися по спіралі, в електрона з'являється складова швидкості $v_{\text{колова}}$, перпендикулярна до площини малюнка, і він починає відчувати дію сили $B_{\text{акс}}ev_{\text{колова}}$ у радіальному напрямі. Отже, радіус спіральної трає-

кторії електрона стає щораз меншим, а це призводить до того, що паралельний пучок променів, який влітає у лінзу, збігається в точку, так само як світло фокусується скляною лінзою. Якщо магнітне поле простягається лише на коротку відстань уздовж осі, то лінза поводить як “тонка” і є застосовні всі формули геометричної оптики, згадані у розділі 1.

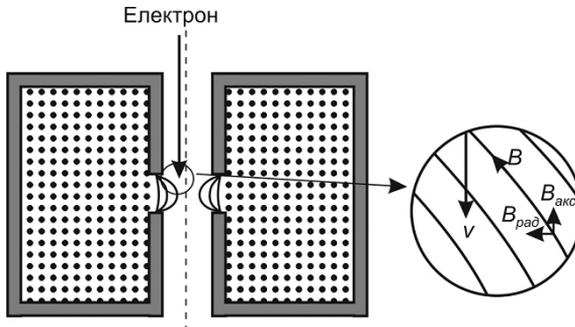


Рис. 2.6. Дія типової електромагнітної лінзи.

Для того щоб створити магнітне поле необхідної індукції і форми, необхідний пристрій, схожий на зображений на рис. 2.6. Якщо електрон влітає у лінзу на певній відстані від її осі, то вектор його швидкості утворює певний кут з вектором індукції магнітного поля, а сам електрон зазнає дії магнітного поля, як це показано на вставці. Котушка складається з великої кількості витків дроту, оточених сталевим кожухом, у якому є лише дуже маленький отвір, уздовж якого створюється поле. Змінюючи струм, що тече через котушку (зазвичай, з діапазону 0–1 А), можна змінювати індукцію магнітного поля, тобто фокусну відстань такої лінзи.

Хоча лінзи у будь-якому електронному мікроскопі можуть відрізнятися формою і розміром, їхня загальна структура збігається з зображеною на рис. 2.6. Важливою характерною рисою, аналога якій немає в оптичному мікроскопі, є спіральний рух електронів у електромагнітній лінзі. Оскільки під час проходження лінзи електрон зрідка проходить цілу кількість витків гвинтової спіралі, то наявність лінзи приводить до обертання отриманого зображення. Це не аберация, бо зображення не спотворюється, однак може

спричинити низку особливих проявів, передусім у ПЕМ, тому про цю рису треба пам'ятати, досліджуючи мікрофотографії та дифракційні картини. У сучасних мікроскопах іноді використовують комбінацію лінз, яка компенсує обертання зображення, тобто ефект є непомітним.

Електромагнітні поля також використовують для відхилення цілого електронного променя, наприклад, у разі зміни напрямку сканування в електронному мікроскопі (тобто відхилення променя). Для цього поле повинне бути перпендикулярним до пучка, однак індукція цього поля може бути значно меншою, тому для відхилення достатньо маленьких соленоїдів. Більшість мікроскопів має понад десять котушок, створених для оптимального керування пучком у колоні мікроскопа.

2.4. Розсіяння електронів атомами

В електронних мікроскопах первинні електрони входять у зразок, і ті самі чи інші електрони покидають його, утворюючи сигнали, які використовують для формування зображення. Потрібно глибоко розуміти взаємодії, які можливі між високоенергетичними електронами пучка й атомами зразка. Без цього розуміння неможливо інтерпретувати зображення, дифрактограми чи аналітичні спектри, отримані за допомогою кожного з різновидів мікроскопів.

Є низка термінів, спільних для всіх процесів розсіяння, тому охарактеризуємо їх. Імовірність того, що певна частинка у певний спосіб розсіється на іншій частинці, описують за допомогою *перерізу взаємодії* σ або *середньої довжини вільного пробігу* λ .

Переріз має зміст площі частинки-мішені для частинки-снаряда в разі певного механізму розсіяння і визначений імовірністю розсіяння за цим механізмом. Пояснимо це за допомогою такого уявного експерименту. Кулька A налітає на кульку B (з площею перерізу S) десять разів. Ситуація, коли A відбилася від B і полетіла у зворотному напрямі (відбулося пружне розсіяння), реалізувалася двічі, в інших восьми випадках напрям руху A змінювався не так радикально (відбулося непружне розсіяння). Це означає, що ефе-

ктивний переріз кульки B для кульки A в разі пружного розсіяння становить $0.2S$, а ефективний переріз кульки B для кульки A в разі непружного розсіяння – $0.8S$. Саме тому, що під час проведення експерименту площа перерізу частинки B фізично не змінювалася, і кажуть, що ефективний переріз *має зміст* площі. Крім того, можна зробити ще такий очевидний висновок: переріз взаємодії та її ймовірність є величинами прямо пропорційними.

Якщо в одиниці об'єму зразка є N частинок і переріз певної взаємодії (наприклад, розсіяння) електрона з цими частинками рівний σ , то ймовірність того, що окремий електрон розсіється під час проходження шляху dx , дорівнює $N\sigma dx$. Якщо припустити, що, пройшовши шлях λ , електрон зазнає розсіяння (тобто ймовірність розсіяння дорівнює 1), то отримаємо

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma}, \quad (2.6)$$

де λ має розмірність довжини і є середньою відстанню, яку проходить електрон до того, як зазнає розсіяння, або ж відстанню, яку він проходить між двома послідовними актами розсіяння. Очевидно, що ймовірність розсіяння електрона за певним механізмом обернено пропорційна до середньої довжини вільного пробігу електрона в разі цього механізму розсіяння.

Середні довжини вільного пробігу для багатьох механізмів розсіяння є порядку товщини зразка для просвічувальної електронної мікроскопії. Це означає, що під час проходження такого тонкого зразка електрони або зазнають лише одного акту розсіяння, або взагалі не розсіюються. З іншого боку, якщо ми маємо товстий зразок (як у випадку сканувальної електронної мікроскопії), то електрон зазнає багаторазового розсіяння, доки загальмує остаточно (*термалізується*). Термалізованими називають електрони, енергія яких є порядку kT , тобто теплової енергії руху навколишніх електронів.

Терміни одноразове розсіяння, численні розсіяння та багаторазові розсіяння часто використовують для опису ситуацій, у яких електрони розсіюються не більше одного разу, кілька разів чи ба-

гато разів, відповідно. У випадку одноразового чи численних зіткнень імовірність того, що певний електрон під час проходження шляху x зазнає n актів розсіювання, задають розподілом Пуасона:

$$p(n) = \frac{1}{n!} \left(\frac{x}{\lambda} \right)^n e^{-x/\lambda}. \quad (2.7)$$

Тобто імовірність того, що електрон зазнає точно двох актів розсіювання на шляху t за середньої довжини вільного пробігу λ , дорівнюватиме $p(2)$, і її розраховуватимуть за такою формулою:

$$p(2) = \frac{1}{2} \left(\frac{t}{\lambda} \right)^2 e^{-t/\lambda}.$$

Зазначимо, що $p(0)$ – це імовірність не зазнати жодного розсіювання за механізмом, який розглядаємо, а $1-p(0)$ – імовірність зазнати один чи більше актів розсіювання.

Розподіл Пуасона не коректний для опису багаторазових розсіювань, оскільки у цьому випадку первинні електрони можуть зазнавати багатьох зіткнень за кількома різними механізмами. У таких випадках доцільніше користуватися іншими підходами, наприклад, методом Монте-Карло, результати роботи якого показано на рис. 2.7.

2.5. Пружне розсіювання

Пружне розсіювання – це процес, унаслідок якого може змінитися напрям руху електрона, а його енергія залишиться незмінною (або зміниться настільки незначно, що ми не можемо зареєструвати цю зміну). Цей тип розсіювання є результатом кулонівських взаємодій (тобто у них беруть участь заряджені частинки) між первинним електроном і ядром та електронами навколо ядра. Воно відоме як резерфордівське розсіювання і дає розподіл розсіяних електронів з різким піком. Якщо енергія первинних електронів E_0 , то ймовірність розсіювання на кут θ

$$p(\theta) \sim \frac{1}{E_0^2 \sin^4 \theta}. \quad (2.8)$$

Тобто ймовірність розсіяння на маленький кут набагато більша, ніж на великий. Звернемо увагу також на те, що зі зростанням енергії електрона зменшується ймовірність пружного розсіяння на будь-який кут.

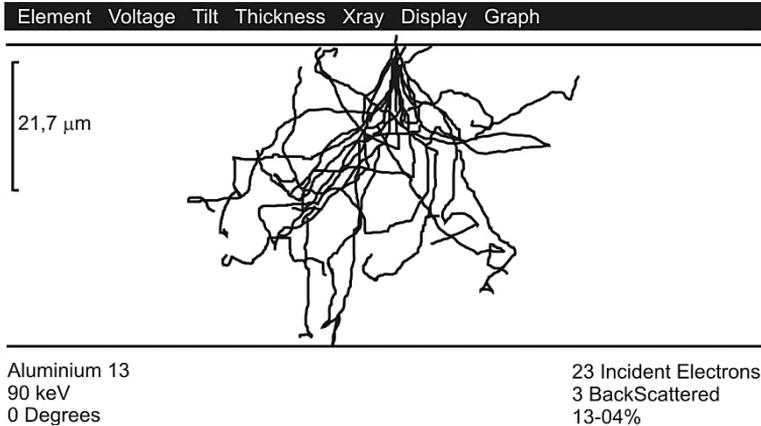


Рис. 2.7. Траєкторії електронів у алюмінії, розраховані методом Монте-Карло. Зображено 23 електрони, з яких 3 вийшли назад з твердого тіла і є зворотно розсіяними.

Середня довжина вільного пробігу в разі пружного розсіяння значно залежить від атомного номера того атома, який розсіює. Наприклад, для електронів з енергією 100 кеВ вона становить близько 5 нм для золота (атомний номер $Z=79$) і 150 нм для вуглецю ($Z=6$).

Пружне розсіяння є важливим з погляду електронної мікроскопії, оскільки це основний механізм, за яким з'являються відбиті (зворотно розсіяні) електрони, а також оскільки саме пружно розсіяні електрони формують дифрактограми.

2.6. Непружне розсіяння

Непружне розсіяння – це дуже загальний термін, яким позначають процеси, що відбуваються з такою втратою енергії первинного електрона, яку можливо зареєструвати. Межа реєстрації втрат енергії: 0.1 eV і більше. Є багато процесів, які спричиняють втрату енергії первинного електрона і передавання її електронам чи атомам зразка. Ми розглянемо лише чотири найімовірніші механізми розсіяння. Важливо розуміти, що саме непружне розсіяння (точніше, комбінація різних механізмів непружного розсіяння) є причиною того, що електрон у твердому тілі зрештою термалізується (зупиняється). Майже вся кінетична енергія, яку мав первинний електрон, перейде у тепло. Маленька частка її вийде у вигляді X-променів, світла чи вторинних електронів. Це може виявитися дуже корисним для аналізу зразка, як показано у розділах 5 і 6.

2.6.1. Розсіяння на фононах. Фонони – це кванти пружних коливань атома у твердому тілі. Первинний електрон може втрачати енергію, збуджуючи фонон, і в такий спосіб трохи нагрівати тверде тіло. Енергія, що втрачається в цьому разі, є досить мала – зазвичай, менше 1 eV, відповідно, довжина вільного пробігу для високоенергетичних електронів досить велика, порядку мікрометрів. Ці факти не означають, що розсіяння на фононах є несуттєвим. По-перше, всі електрони, що залишилися у твердому тілі, імовірно, збуджуватимуть фонони після того, як втратять основну частину енергії внаслідок інших механізмів розсіяння, і саме у такий спосіб електронний пучок нагріває тверде тіло. По-друге, під час розсіяння на фононах електрони розсіюються на досить великі кути до 10° . Це дуже суттєво для контрасту зображення (див. розділ 4).

2.6.2. Розсіяння на плазмонах. Плазмон – це колективне коливання (хвиля у “морі”) електронів у зоні провідності металу. У разі збудження плазмонів первинний пучок втрачає 3–50 eV і середня довжина вільного пробігу для такої взаємодії є малою – сотні нанометрів для більшості матеріалів. Відповідно, розсіяння на плазмонах часто відбувається під час взаємодії електронів пучка з твердим тілом. У розділі 6 доведено, що ці втрати енергії визначають

спектри енергетичних втрат, але не є корисними для аналізу, оскільки вони не дають змоги з'ясувати природу елемента, на атомах якого відбулося розсіяння. Рівняння Пуасона (2.7) можна використати для розрахунку кількості плазмонів, яку може збудити електрон під час проходження тонкого зразка.

2.6.3. Збудження одного валентного електрона. Можливо, однак менш імовірно, що первинний електрон передасть частину енергії одному валентному електрону, а не всьому “морю” електронів провідності. Середня довжина вільного пробігу для цього процесу досить велика (мкм), втрати енергії малі (близько 1 еВ), і типовий кут розсіяння теж малий, тому цей процес не є інформативним з погляду електронної мікроскопії.

2.6.4. Збудження остовних орбіталей. Рідкісним, тобто малоімовірним, однак дуже інформативним різновидом непружного розсіяння є вибивання електронним пучком електрона з внутрішньої оболонки атома. Оскільки енергія зв'язку такого К- чи L-електрона дуже велика, то втрата енергії первинного електрона буде дуже значною. Наприклад, потрібно 283 еВ, щоб вибити К-електрон з вуглецю, 69 508 еВ – з вольфраму і 1 100 еВ – L-електрон з міді. Середня довжина вільного пробігу для цього механізму розсіяння досить велика (мкм), так що процес відбувається набагато рідше, ніж, скажімо, розсіяння на плазмонах. Однак вторинні ефекти, які виникають унаслідок релаксації збудженого в такий спосіб атома, практично ідеальні для аналізу, як показано у розділах 6 та 7. Переріз взаємодії первинного електрона з електронами остовних орбіталей, як і більшості процесів розсіяння, зменшується зі зростанням енергії первинних електронів (E_0). Він також є меншим для елементів з більшим атомним номером (Z), оскільки E_c (критична енергія збудження X-випромінювання) зростає зі збільшенням Z , і

$$\sigma \sim \frac{1}{E_c E_0}. \quad (2.9)$$

Детально про генерування X-випромінювання йтиметься далі.

2.6.5. Непружне розсіяння і поглинання. Зрозуміло, що у всіх зразках, окрім найтоншого, відбуватиметься більше ніж один акт непружного розсіяння. У твердому зразку відбудеться багато таких подій, доки електрон зупиниться чи покине поверхню, у яку проник. Траєкторії руху кількох вибраних електронів, розраховані методом Монте-Карло, де враховані кути розсіяння та ймовірності такого розсіяння, показані на рис. 2.7. Можна бачити, що більшість електронів гальмує і залишається у твердому тілі, проте певна кількість є зворотно розсіяними – вони покидають зразок.

Об'єм, у якому термалізується близько 95 % первинних електронів, називають *об'ємом взаємодії*, детальніше він описаний у розділах 5 і 6. Схематично залежність розміру цієї області від атомного номера та енергії первинних електронів зображена на рис. 2.8.

У випадку товстого зразка зрозуміло, що називають *поглинанням*. Якщо ж ми говоримо про тонкий зразок, через який багато чи більшість електронів проходять, то цей термін треба уточнити. Типова геометрія системи для реєстрації електронів зображена на рис. 2.9.

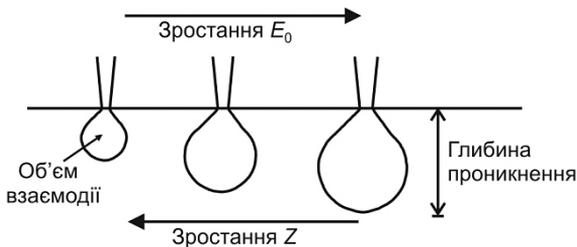


Рис. 2.8. Схематична залежність об'єму взаємодії та глибини проникнення первинних електронів як функція їхньої енергії E_0 та атомного номера зразка Z .

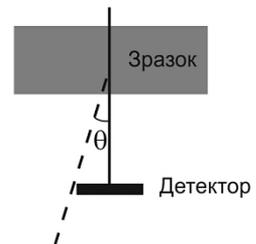


Рис. 2.9. Геометрія системи для детектування електронів.

Під словом «абсорбовані» ми маємо на увазі «не зареєстровані у нашому експерименті». Для цієї геометрії це означає, що вони розсіялися на кут понад θ . Якщо переріз розсіяння електрона атомом на кут θ і більше є σ_a , то поглинання можна описати законом Ламберта–Бугера

$$\frac{I}{I_0} = e^{-N\sigma_a x}. \quad (2.10)$$

Цей закон описує відносну частку інтенсивності пучка I/I_0 , який залишається після поглинання потоку в шарі товщиною x ; N – це кількість атомів мішені в одиниці об'єму, яку зручно виразити через число Авогадро N_A у вигляді $N = N_A \rho / A$, де ρ – густина, A – атомна маса мішені. Ефективний переріз у рівнянні (2.10) значно залежить від кута збору, який забезпечує детектор.

2.7. Вторинні ефекти

Вторинні ефекти можна означити як ефекти, спричинені первинним пучком високоенергетичних електронів, які можна зареєструвати ззовні зразка. Вторинні ефекти, з якими матимемо справу, – це електрони або електромагнітне випромінювання. Їх схематично зображено на рис. 2.10 (ВЕ – вторинні електрони, ЗРЕ – зворотно розсіяні електрони, ОЕ – оже-електрони, Д – електрони, що продифрагували). Для наших цілей їх зручно розділити на п'ять типів залежно від природи кожного ефекту.

2.7.1. Вторинні електрони. Цей термін використовують, щоб описати електрони, які виходять зі зразка з енергіями нижче 50 еВ. Це можуть бути і первинні електрони, які на кінці траєкторії досягли поверхні з енергією у кілька електрон-вольтів. Однак імовірніше, що це електрони, яким передалася незначна енергія (через один з процесів, описаних раніше) в області, розміщеній у безпосередній близькості до поверхні.

Вихід вторинних електронів, тобто відношення кількості емітованих електронів до кількості первинних, може бути 1 і більше. Отже, вторинні електрони є дуже численними, тому їх найчастіше використовують для формування зображення у сканувальній електронній мікроскопії. Детальніше про їхнє генерування та реєстрацію йтиметься у розділі 5.

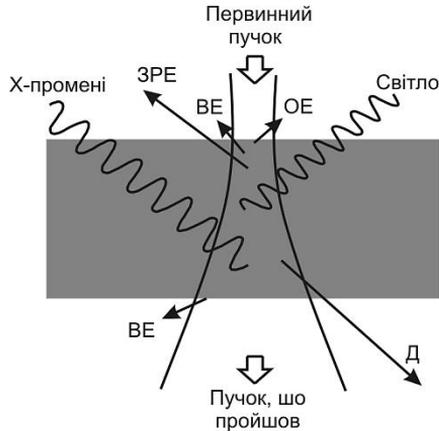


Рис. 2.10. Короткий перелік проявів процесів розсіяння.

2.7.2. Зворотно розсіяні (пружно відбиті) електрони. Як показано на рис. 2.7, деякі первинні електрони можуть покинути поверхню до того, як віддадуть усю свою енергію. Виявляється, що це найімовірніше, коли вони все ще мають більшу частину своєї початкової енергії. Зворотно розсіяні електрони, зазвичай, є не такими численними, як вторинні, однак більшість з них має високі енергії. Їх використовують для формування зображення, дифракції й аналізу у СЕМ (розділ 5).

2.7.3. Релаксація збуджених атомів. Якщо локалізований електрон був вибитий з атома, то цей атом переходить у збуджений високоенергетичний стан. Через певний час цей порожній електронний стан (вакансія) заповнюється і атом релаксує, виділяючи надлишок енергії. Є три головні шляхи релаксації. Якщо вакантний електронний стан є на зовнішній оболонці, то енергія, яка виділиться назовні, буде мала і виділиться у вигляді світіння (фотона), яке може бути видимого діапазону. Цей ефект відомий під назвою *катодолюмінесценції*.

З іншого боку, якщо електронна вакансія з'являється в основній оболонці (глибока вакансія), то під час релаксації виділятиметься більша енергія, і є дві можливості: або вона виділиться у

вигляді кванта характеристичного X-випромінювання (фотон рентгенівського діапазону, ми вживатимемо ці терміни паралельно), або будуть емітовані характеристичні оже-електрони. Ці два процеси схематично зображені на рис. 2.11.

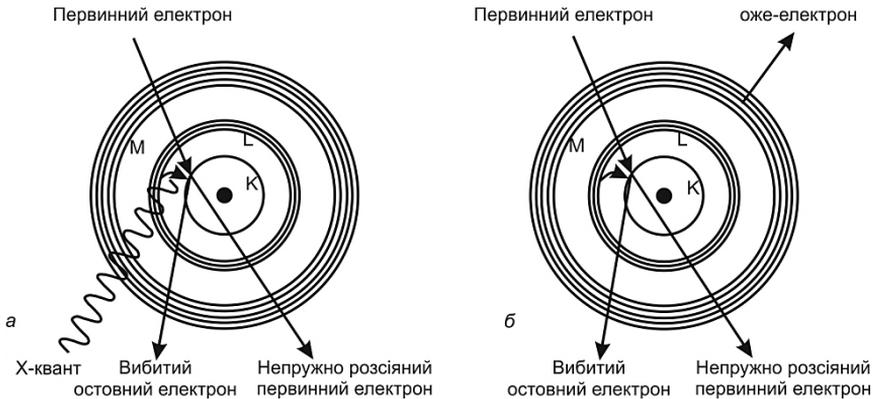


Рис. 2.11. Два шляхи, якими може релаксувати атом зі збудженою внутрішньою оболонкою.

В обох випадках вибито електрон з К-оболонки, однак у випадку *a* емітується X-квант (у цьому конкретному випадку K_{α} випромінювання), а у випадку *б* емітується оже-електрон (у цьому випадку – KLM оже-електрон). Якщо виділився X-квант, то це означає, що один зовнішній електрон перейшов на цю внутрішню вакансію (рис. 2.11, *a*). Енергію кванта випромінювання визначають як різницю енергій двох збуджених станів, вона є величиною, характерною для певного виду атома (звідси і назва – характеристичне випромінювання). Наприклад, якщо було вибито електрон з К-оболонки атома молібдену (рис. 2.1), і на його місце перейшов електрон з L-оболонки, то різниця енергій ΔE становитиме 17 400 eВ і може емітуватись у вигляді X-кванта, який на рентгенівському спектрі формуватиме лінію K_{α} молібдену.

Довжину хвилі цього X-випромінювання можна розрахувати за формулою

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}, \quad (2.11)$$

вона дорівнює 0.071 нм. Якщо б вакансію заповнив електрон з М-оболонки, то різниця енергій була б більшою – 19 600 еВ, і тоді емітоване Х-випромінювання було б K_{β} -лінією молібдену з довжиною хвилі 0.063 нм. Ці енергії і довжини хвиль є різними для кожного виду атома (різних хімічних елементів), тому, реєструючи їх, ми можемо визначити, які хімічні елементи були в досліджуваному зразку. Завдяки цій однозначній відповідності можлива аналітична електронна мікроскопія та електронний мікроаналіз (розділ 6).

Також з табл. 2.1 бачимо, що для кожного атома повинно бути багато різних характеристичних Х-променів, оскільки в кожному атомі є чимало потенційних переходів між орбіталами. Однак ряд так званих правил відбору забороняє деякі переходи: наприклад, 2s електрон не може заповнити 1s вакансію. Найкорисніші з погляду аналізу зразка Х-промені наведені у розділі 6.

Процеси емісії характеристичного Х-кванта та оже-електрона є конкурентними, цю ситуацію схематично відображає рис. 2.12. Як бачимо, для хімічних елементів з меншим атомним номером імовірнішим є оже-процес, а для важчих – генерування Х-кванта.

Первинний електрон може збуджувати Х-випромінювання навіть без вибивання основного електрона під час гальмування в кулонівському полі ядра та навколишніх електронів, адже при русі зарядженої частинки з прискоренням випромінюється електромагнітна хвиля. Цей процес спричиняє появу так званого гальмівного Х-випромінювання, яке з'являється у вигляді неперервного фону на будь-якому Х-спектрі, що емітується з опроміненого електронами зразка. Під час гальмування електрон може втратити будь-яку частину своєї енергії (аж до повної кінетичної), тому таке Х-випроміню-

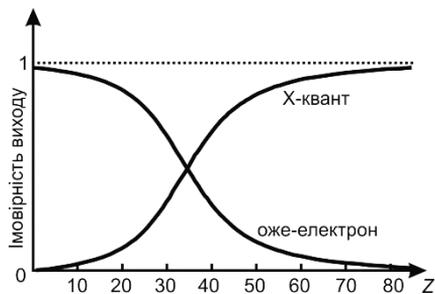


Рис. 2.12. Імовірність випромінювальної (з народженням Х-кванта) та безвипромінювальної (з емісією оже-електрона) релаксації вакансії на К-оболонці залежно від атомного номера.

вання вже не буде характерним для певного атома. На рис. 2.13 зображено типовий спектр рентгенівського випромінювання.

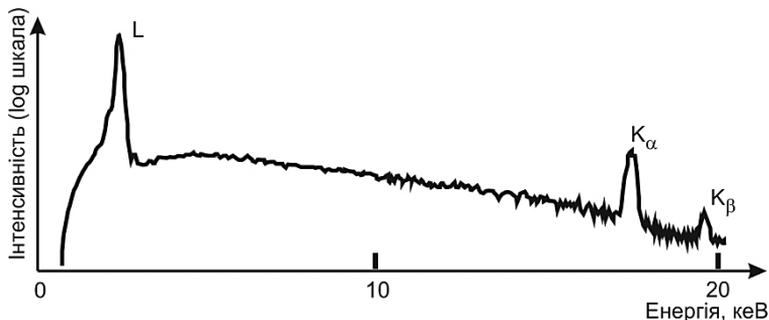


Рис. 2.13. Спектри X-випромінювання, збудженого у твердому зразку Мо пучком електронів з енергією 30 кеВ; К і L-піки добре помітні й накладені на фон гальмівного рентгену.

Інтенсивність (кількість зареєстрованих квантів за одиницю часу) наведена у логарифмічному масштабі, тому інтенсивність гальмівного (фонового) випромінювання виглядає досить значною порівняно з характеристичними піками, хоча насправді це не так.

Альтернативою появи характеристичного X-кванта є тричастинковий оже-процес (рис. 2.11, б): емісія електрона з зовнішньої оболонки атома завдяки енергії, яка виділилася під час заповнення одним з електронів з вищої орбіталі основної вакансії, утвореної електроном пучка. Імовірність оже-емісії (або ж середній вихід оже-електронів) залежить також від того, на якій саме оболонці первинний електрон створив вакансію (рис. 2.14). Вимірювання енергії характеристичних оже-електронів є фізичною основою для оже-електронної спектроскопії, яка детальніше обговорена у розділі 8.

Отже, корпускулярна складова вторинних ефектів містить три групи електронів різного походження та характерних енергій. Залежність кількості емітованих зразком електронів від їхньої енергії зображена на рис. 2.15. Зазначимо, що енергетичний спектр не є неперервним, оскільки енергія первинних електронів значно більша від 50 еВ. Як бачимо, зі зразка виходить порівняно багато вторинних та зворотно розсіяних електронів, а оже-електронів, які

служать для аналізу, є порівняно небагато. Саме тому у сканувальній електронній мікроскопії для формування зображення використовують сигнали численних вторинних і зворотно розсіяних електронів.

2.8. Сім'я електронних мікроскопів

Інформації, викладеної у цьому розділі, достатньо для формування поняття про всі різновиди електронних мікроскопів, тобто про їхню сім'ю. Кожен з них має електронну гармату, систему конденсорних лінз та певний тип детектора сигналу. На рис. 2.16 схематично показано різні типи електронних мікроскопів, які можна отримати з комбінації цих та деяких інших складових. Зображений у центрі діаграми СЕМ потребує сканувальних котушок і електронного детектора, тоді як ПЕМ потребує об'єктної та окулярної лінз і екрана для спостереження. З цих двох основних типів розвинулися інші різновиди електронних мікроскопів, деякі з яких описані у розділі 8.

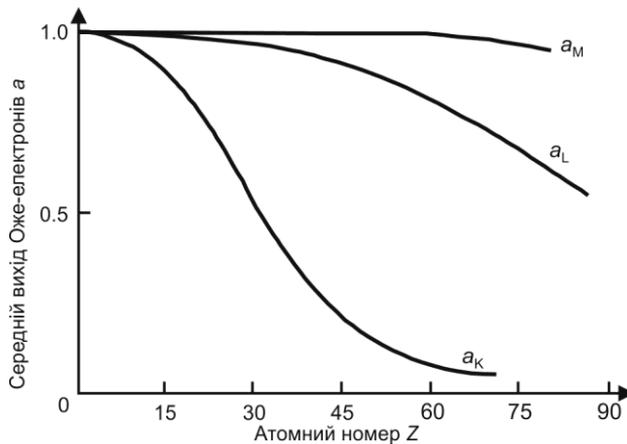


Рис. 2.14. Середній вихід оже-електронів у разі релаксації вакансії, утвореної на оболонці K (a_K), L (a_L) чи M (a_M) залежно від атомного номера збудженого атома.

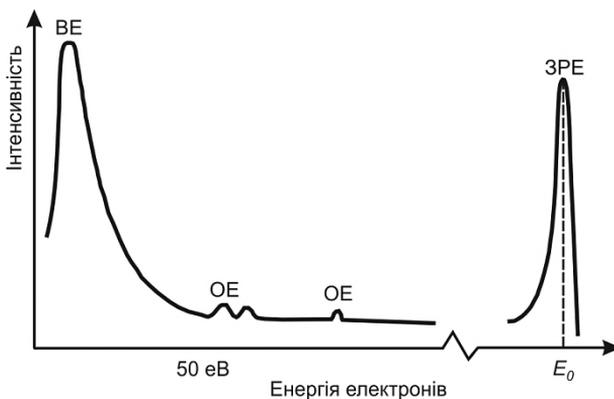


Рис. 2.15. Ідеалізований спектр електронів, що емітуються зі зразка. Показано відносний вихід вторинних (BE), оже- (OE) і зворотно розсіяних електронів (ЗРЕ).

СЕМ стає мікроаналізатором, коли додати детектор Х-випромінювання, чи сканувальним просвічувальним електронним мікроскопом (СПЕМ), якщо детектор електронів помістити під зразком. У такий же спосіб детектор Х-випромінювання і/або спектрометр енергетичних втрат електронів (СЕВЕ) можна додати до ПЕМ і отримати аналітичний електронний мікроскоп (АЕМ). Додавши сканувальні котушки до цієї конфігурації, отримуємо ПЕМ/СПЕМ, а додавши лінзи після зразка у СПЕМ на іншому кінці діаграми, можна віртуально отримати такий же прилад. Отже, два кінці рис. 2.16 перекриваються. У подальших розділах детальніше опишемо ПЕМ, СЕМ, ПЕМ/СПЕМ та СПЕМ.

	Аналітичний ПЕМ/СПЕМ	АЕМ	ПЕМ	SEM	Мікро-аналізатор	СПЕМ	Аналітичний СПЕМ
Гармата							
Конденсорні лінзи							
Сканувальні котушки							
Детектори							
Зразок							
Лінзи							
Екран або ПЗЗ							
СЕВЕ							

Рис. 2.16. Сім'я електронних мікроскопів. Дві базові системи формування зображення (SEM і ПЕМ) зображені у центрі. Додавання більшої кількості детекторів чи лінз додає низку аналітичних можливостей; X – рентгенівський детектор; E – детектор електронів; ПЗЗ – пристрій із зарядовим зв'язком.

Контрольні запитання і завдання

1. Наскільки (порівняно з масою спокою) зростає маса електрона, прискореного до енергії 300 кеВ?
2. Як ви вважаєте, енергія оже-піка є вищою, нижчою чи такою ж, як відповідного піка Х-спектру? Поясніть.
3. Яка частина електронів не зазнає розсіяння на шляху 100 нм, якщо середня довжина вільного пробігу для всіх розсіянь становить 80 нм? Яка частина зазнає трьох розсіянь?
4. Розрахуйте довжину хвилі де Бройля кульки масою 0.1 кг, що рухається зі швидкістю 2 м/с.
5. Розрахуйте довжину хвилі Х-кванта з енергією 2 166 еВ. З'ясуйте з таблиці 6.1, якому елементу він може належати.
6. Яких переваг і недоліків треба очікувати, якщо електронну гармату у ПЕМ розмістити не на вершині колони, а внизу?

Розділ 3

ДИФРАКЦІЯ ЕЛЕКТРОНІВ

У попередньому розділі з'ясовано, що електронний промінь, який пройшов через тонкий зразок, містить дві компоненти: пружно і непружно розсіяні електрони. Аналізуючи просторовий розподіл розсіяних електронів (його ще називають електронною дифрактограмою), можна отримати багато інформації про розташування атомів у зразку.

З рівняння (2.8) випливає, що інтенсивність пружного розсіяння на атомі певного виду має максимум, коли кут розсіяння становить 0, і монотонно спадає зі зростанням цього кута. Отже, ми можемо очікувати, що дифрактограми від твердого зразка поводитимуться подібно. На рис. 3.1, *a* зображено дифрактограму тонкої плівки аморфного вуглецю, а рис. 3.1, *б* – залежність інтенсивності від кута розсіяння. Як бачимо, хоча інтенсивність розсіяного пучка загалом зменшується зі збільшенням кута розсіяння, поведінка цієї інтенсивності складніша, ніж можна очікувати з рівняння (2.8), оскільки з'являються певні максимуми на графіку.

Як можна побачити з рис. 3.1, *в* і *г*, дифрактограми кристалічних матеріалів навіть складніші. Кожен їхній окремий атом розсіює так, як передбачає рівняння (2.8), а коли такі атоми наблизити один до одного (як у твердому тілі), то між електронами, що розсіялися на різних атомах, виникає сильна взаємодія.

Отже, щоб розшифрувати дифрактограми твердого тіла, треба детальніше розглянути, як взаємне розташування атомів впливає на розсіяння електронів. Певну інформацію про середню міжатомну відстань в аморфному матеріалі можемо отримати вже з картин типу рис. 3.1, *a*. З дифрактограм від кристалічних зразків можемо отримати набагато більше інформації, тому далі розглянемо винятково кристалічні зразки.

3.1. Геометрія дифракції електронів

У розгляді електронної дифракції важливими є два параметри: кутовий розподіл розсіяних електронів та інтенсивність розсіяння. Геометрія електронних дифрактограм досить проста, і, знаючи її, можемо отримати дані про структуру кристала та його орієнтацію. Якщо знатимемо чинники, що визначають інтенсивність розсіяння електронів, то зможемо отримати детальнішу інформацію з дифрактограм. А також, що важливіше, зможемо розуміти та інтерпретувати картини, отримані від кристалічних матеріалів у просвічувальному електронному мікроскопі, про що йтиметься у розділі 4. Однак у посібнику ми не спинятимемося на детальному розрахунку інтенсивності дифракції.

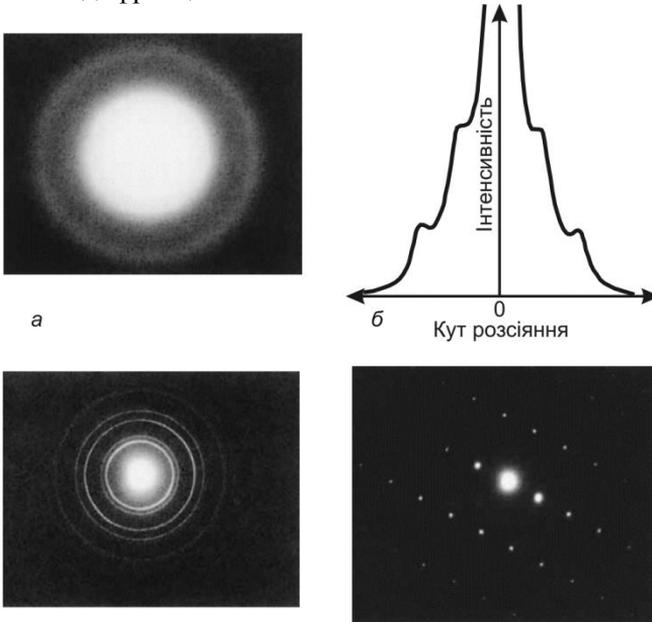


Рис. 3.1. Електронна дифрактограма, отримана від тонкої плівки аморфного вуглецю (а); залежність інтенсивності від кута розсіяння, отримана з рис. а (б); дифрактограма від золотого дрібнозернистого полікристалічного зразка (в); дифрактограма монокристала алюмінію (z).

3.1.1. Бреггівська дифракція. Розглянемо взаємодію електронного пучка з ідеальним кристалом, всі атоми якого розташовані у вузлах кубічної ґратки. Переріз дуже тонкого зразка з такого матеріалу показаний на рис. 3.2. Інтенсивні потоки електронів можуть виходити з іншого боку зразка, не зазнавши розсіяння (Т), чи продифрагувавши (D) на атомних площинах, відстань між якими становить d . У всіх інших напрямках (N) інтенсивних потоків електронів не спостерігатиметься.

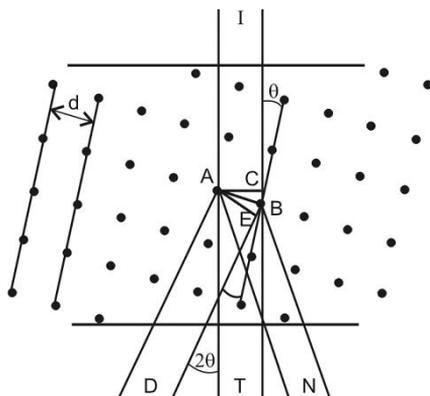


Рис. 3.2. Розсіяння падаючого пучка електронів кристалічним зразком.

Якщо електронний пучок I падає на цей зразок, то він зазнає пружного розсіяння на деяких атомах, що утворюють зразок, наприклад, на позначених A і B. Ми можемо трактувати електронний пучок як сукупність хвиль (корпускулярно-хвильовий дуалізм) і розуміти його дифракцію як дифракцію світла чи X-променів.

Падаючий пучок електронів має локальну когерентність, іншими словами, фази окремих електронів-хвиль збігаються. Будь-які з розсіяних хвиль, фаза яких збігатиметься, підсиляться – електронний пучок стане інтенсивнішим, а тих, у яких фаза не збігатиметься – ні. Розсіяні хвилі у напрямі D мають збіжну фазу, якщо пройдені ними шляхи відрізняються на ціле число довжин хвиль. Тобто $CB + BE = n\lambda$, де n – ціле, а λ – довжина хвилі електрона. Водночас з рис. 3.2 бачи-

мо, що $BE = CB = d \sin \theta$, тобто умову підсилення можна записати так:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3.1)$$

Ця рівність відома як закон Брегга, її широко застосовують у разі розгляду дифракції не лише електронів, а також X-променів. Вона означає, що не варто очікувати виходу зі зразка інтенсивних пучків пружно розсіяних електронів, якщо їхній кут розсіяння не дорівнює θ (тобто не є розв'язком рівняння (3.1)).

Розглянемо детальніше зміст d , n і θ . З рис. 3.2 бачимо, що d – це відстань між атомами, які розсіюють електрони. Тобто у кристалі це відстань між ланцюжками атомів, а у тривимірному кристалі – відстань між площинами, у яких розміщені атоми, тобто *міжплощинна відстань*. Загалом у кристалі можна вибрати кілька наборів площин, і для кожного з них міжплощинна відстань буде іншою.

Для інтерпретації справжніх складних дифрактограм треба домовитися про формальну систему ідентифікації площин і напрямів у кристалі. Використовуватимемо стандартну систему індексації Міллера. Коротко кажучи, у цій системі запису напрям позначають трьома числами у квадратних дужках, зазвичай, цілими, які задають напрям, використовуючи осі x , y і z елементарної комірки кристала, наприклад $[110]$. Площину у кристалі позначають трьома числами у круглих дужках, які задають величини, обернені до довжин відрізків, що їх ця площина відтинає на осях кристала, наприклад (110) .

Кожен пучок, що продифрагував, можна асоціювати з тим набором площин, на якому відбулася дифракція. Тому пучки, що продифрагували, також можна проіндексувати індексами Міллера, які в цьому випадку записують без дужок, наприклад, 110 . Від'ємні числа записують за допомогою рисочки зверху, наприклад $(\bar{1}10)$. У разі використання цієї системи запису для, наприклад, кубічного кристала, міжплощинну відстань для набору з індексами (hkl) запишемо так:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (3.2)$$

де a – довжина сторони найменшого кубика, у вершинах якого розміщені атоми. З набору таких кубиків можна побудувати весь кристал – це *елементарні комірки*.

Ціле число n у рівнянні (3.1) – це *порядок дифракції*, і для вибраної площини дифракція виникає, коли $n = 1, 2, 3, \dots$ і т.д. Однак в електронній дифракції обмежуються розглядом лише першого порядку, тобто $n = 1$. Інші порядки отримують за допомогою запису множників до індексів Міллера. Тобто коли ми маємо дифракцію другого порядку від площини (131), то уявляємо собі площину з половиною міжплощинної відстані і називаємо це дифракцією першого порядку від площини (262). Тому рівняння (3.1) записуємо

$$\lambda = 2d \sin \theta. \quad (3.3)$$

Тепер детальніше розглянемо значення кута θ для дифракції електронів. З огляду на дуже малу довжину хвилі електронів в електронній мікроскопії рівняння (3.3) можна ще спростити. Якщо підставити типові величини λ і d у це рівняння, скажімо, $\lambda = 0.0037$ нм (значення для електронів, прискорених напругою 100 кВ, з табл. 2.2) і $d = 0.4$ нм (одна з характерних міжплощинних відстаней для алюмінію), то отримаємо $\sin \theta = 0.0046$, тобто $\theta = 0.26 = 0.0046$ радіана. Для таких кутів, типових у електронній дифракції, можна наближено записати $\sin \theta = \theta$, тоді рівняння (3.3) набуває вигляду

$$\lambda = 2d\theta. \quad (3.4)$$

Оскільки кут θ є дуже малим (кути на рис. 3.2 дуже перебільшені), то значна дифракція спостерігатиметься лише від атомних площин, практично паралельних до електронного пучка. Це робить геометрію електронних дифрактограм набагато простішою від дифрактограм X-випромінювання, для яких θ може бути дуже великим.

3.1.2. Розсіювальна здатність атома. Інтенсивність відбитих Х-променів чи електронних пучків є пропорційною до розсіювальної здатності атома в кристалічній ґратці. Оскільки Х-промені дифрагують на електронних оболонках атома, то амплітуда розсіяння приблизно пропорційна до величини f_R , яка пропорційна до амплітуди коливань збуджених електронів. Натомість електронні пучки взаємодіють головню не з електронними оболонками атомів, а з потенціальним полем ядра. Взаємодія між двома зарядженими частинками (електроном та ядром атома) значно сильніша, ніж між електромагнітним випромінюванням і електронною оболонкою атома, тому інтенсивність електронної дифрактограми приблизно у 10^8 разів вища, ніж рентгенівської. Це означає, що експозиція (час витримки) в ході рентгеноструктурного аналізу (для отримання рентгенівської дифрактограми) може досягати кількох годин, тоді як в електронній мікроскопії для цього достатньо кількох секунд.

Чим сильніше електрони оболонки екранують ядро атома, тим менший ефективний заряд ядра. Тому можна вважати, що розсіювальна здатність атома для електронних пучків пропорційна до $Z-f_R$, де Z – заряд ядра атома. Оскільки вузли кристалічної ґратки мають скінченні розміри, то їхня розсіювальна здатність залежить і від кута розсіяння. У разі великих кутів відхилення на інтенсивність дифрагованих променів впливає відмінність у фазах хвиль, що відбилися від різних ділянок атома: із зростанням кута відбивання інтенсивність дифракції зменшується.

Точно розрахувати амплітуду атомного розсіяння можна за такою формулою:

$$f(\theta) = \frac{m_0 e^2}{2h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin\theta} \right)^2 (Z - f_R),$$

де m_0 , e , λ – маса, заряд та де Бройлівська довжина хвилі електрона.

3.1.3. Структурний фактор. У кристалі можна вибрати різні набори площин, кожному з яких відповідатимуть певна міжплощинна відстань та густина атомів на одиницю площі, тому треба очікувати, що інтенсивність дифракції електронів буде різна для різних наборів площин. Точне теоретичне значення інтенсивності

дифракції можна отримати з теорії динамічної електронної дифракції, проте це виходить за межі нашого розгляду. Простіша модель, так звана кінематична теорія дифракції, може досить коректно передбачити ті площини кристала, інтенсивність дифракції від яких буде нульова. Амплітуда електронного пучка, що продифрагував на площині (hkl) елементарної комірки кристала

$$A_{hkl} \sim F_{hkl} A_0, \quad (3.5)$$

де A_{hkl} – амплітуда продифрагovanого пучка; A_0 – амплітуда падаючого пучка; F_{hkl} – структурний фактор площини (hkl) . Цей структурний фактор отримують простим додаванням внеску кожного атома площини в розсіяння електронів з урахуванням фази кожної розсіяної хвилі. Оскільки структура кристала є періодичною, то це треба зробити лише для елементарної комірки, а не цілого зразка. Структурний фактор виражають сумою

$$\begin{aligned} F_{hkl} = & f_1(\theta) \exp[-2\pi i(hu_1 + kv_1 + lw_1)] \\ & + f_2(\theta) \exp[-2\pi i(hu_2 + kv_2 + lw_2)] \\ & + \dots \\ & + f_n(\theta) \exp[-2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)], \end{aligned}$$

де ми нумеруємо атоми елементарної комірки 1, 2, 3, ... n , і j -й атом має координати (виражені в частках осей елементарної комірки) u_j , v_j , w_j . Множник $f_j(\theta)$ – це просто фактор розсіяння j -го атома, який дає амплітуду розсіяння в потрібному напрямі від атома, а експоненційний множник визначає фазу кожного розсіяного пакета. Якщо в елементарній комірці є n атомів, то отримаємо

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j(\theta) \exp[-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)]. \quad (3.6)$$

У деяких випадках доданки можуть дати нуль у сумі, тобто від цієї площини не спостерігатиметься продифрагovanого пучка. Це так звані *заборонені відбиття*. Як приклад, розглянемо 100 відбиття для матеріалу з гранецентрованою кубічною коміркою (ГЦК), наприклад, для золота.

У цій кристалічній структурі, де атоми розташовані в кожній вершині кубічної комірки та по центрі кожної грані, група атомів у позиціях $[0,0,0]$, $\left[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$, $\left[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right]$, і $\left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right]$ є тим мінімумом, який цілком описує кристал.

Підставивши координати цих чотирьох атомів у рівняння (3.6), отримаємо нуль:

$$\begin{aligned}
 F_{hkl} = f(\theta) & \left(\begin{array}{l} \exp[-2\pi i(1 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0)] \\ + \exp\left[-2\pi i\left(1 \cdot 0 + 0 \cdot \frac{1}{2} + 0 \cdot \frac{1}{2}\right)\right] \\ + \exp\left[-2\pi i\left(1 \cdot \frac{1}{2} + 0 \cdot 0 + 0 \cdot \frac{1}{2}\right)\right] \\ + \exp\left[-2\pi i\left(1 \cdot \frac{1}{2} + 0 \cdot \frac{1}{2} + 0 \cdot 0\right)\right] \end{array} \right) = \\
 & = f(\theta) \left(\begin{array}{l} \exp[0] \\ + \exp[0] \\ + \exp[-\pi i] \\ + \exp[-\pi i] \end{array} \right) = 0.
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Закон Брегга з урахуванням структурного фактора дає змогу розрахувати напрями всіх дифрагованих пучків електронів.

Рівняння для структурного фактора часто підсумовують у законах дифракції: наприклад, у випадку ГЦК кристала дифракція відбувається лише на площинах з усіма парними чи всіма непарними індексами Міллера (табл. 3.1).

3.1.4. Дифракція у просвічувальному мікроскопі. Усі мікроскопи на просвіт (як оптичні, так і електронні) є схожими в тому, що досліджуваний об'єкт освітлюється джерелом, яке має просторову когерентність. Унаслідок цієї когерентності на об'єкті між окремими пучками, на які можна уявно розділити потік опромінення, виникають певні фазові співвідношення. Ці співвідно-

шення фаз визначені геометрією освітлювальної системи й оптичним шляхом між джерелом випромінювання та освітлюваною точкою об'єкта. В об'єкті, що просвічується, промені більше чи менше поглинаються та дифрагують залежно від зміни його властивостей від однієї до іншої точки. Ті промені, що пройшли об'єкт, серед яких є невідхилені та відхилені (через розсіяння чи дифракцію) від початкового напрямку, виходять із різних точок об'єкта та інтерферують завдяки когерентності. Позаду об'єкта виникає модифіковане хвильове поле, яке містить усю інформацію про об'єкт. Розподіл енергії випромінювання, зумовлений дифракцією та інтерференцією, реєструє відповідний давач, розміщений у площині, що перпендикулярна до оптичної осі, а отримане зображення називають дифракційною картиною об'єкта.

Таблиця 3.1

Перші 12 дозволених рефлексів (дифракційних максимумів) у ГЦК структури та відповідні міжплощинні відстані

Індекси	$h^2+k^2+l^2$	d/a	Індекси	$h^2+k^2+l^2$	d/a
111	3	$1/\sqrt{3}$	222	12	$1/3\sqrt{2}$
200	4	1/2	331	19	$1/\sqrt{19}$
220	8	$1/2\sqrt{2}$	422	24	$1/2\sqrt{6}$
311	11	$1/\sqrt{11}$	333	27	$1/3\sqrt{3}$
440	32	$1/4\sqrt{2}$	442	36	1/6
531	35	$1/\sqrt{35}$	533	43	$1/\sqrt{43}$

Нехай у приладі існує спеціальна освітлювальна система, яка складається з джерела випромінювання (в оптичному мікроскопі це лампа, у електронному – катодна система) і лінзи (конденсора), що перетворює розбіжний пучок від джерела випромінювання у паралельний. Отже, на об'єкт падає плоска хвиля.

Далі припустимо, що оптичні властивості об'єкта періодично змінюються в просторі – він складається з прозорих і непрозорих смуг однакової ширини, що чергуються. Такий об'єкт назовемо ґраткою. Ґратка, на яку падає паралельний пучок світла, як відомо,

спричиняє дифракцію світла в певних напрямках. Задача полягає в такому: знайти метод визначення параметрів дифракційної картини та інтерпретувати її так, щоб отримати якомога більше інформації про об'єкт. Для цього в мікроскопі за досліджуваним об'єктом розміщують збільшувальні лінзи.

На рис. 3.3 зображено хід променів у разі такого розміщення лінзи та об'єкта. Усі паралельні промені, що виходять із різних точок об'єкта, лінза збирає в точку на фокальній площині, яка розміщена між лінзою та екраном. Так у цій точці площини виникає особливий розподіл енергії, який, згідно з Аббе, називають первинним зображенням об'єкта.

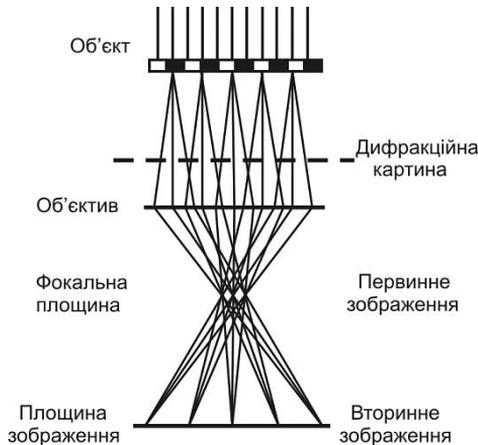


Рис. 3.3. Схема виникнення зображення у просвічувальному мікроскопі. Об'єкт має періодичну структуру.

У розглянутому випадку у фокальній площині, розміщеній перпендикулярно до площини малюнка, виникає сім'я паралельних ліній, яку треба розглядати як дифракційну картину (на рис. 3.3 зображені дифракційні максимуми лише нульового і першого порядків).

За фокальною площиною промені знову розходяться. Однак промені, що розійшлися в різних напрямках з одної й тієї ж ділянки об'єкта, сходяться в іншій площині, яка також показана на рисунку (площина зображення). Ці промені виходять з різних "дифракцій-

них” точок первинного зображення, тому вони проходять різні шляхи, а оскільки вони, до того ж, когерентні, то інтерферують між собою. Тобто у площині зображення виникає вторинне дійсне зображення об’єкта, яке є результатом інтерференції променів, що вийшли із первинного зображення. Чим більша кількість променів робить внесок у зображення точки (тобто чим більша кількість дифрагованих променів потрапляє в об’єктивну лінзу), тим більше зображення “відповідає” об’єкту.

Згідно з правилом Лумера, якщо оптична система формує зображення без спотворень і вловлює все дифраговане об’єктом світло, то зображення правильно передає розподіл амплітуд і фаз розсіяного об’єктом випромінювання.

Вловити об’єктивом усі дифраговані промені є практично недосяжною метою. Водночас, принаймні у випадку складного об’єкта, важко передбачити, наскільки сильно вплине на якість зображення використання лише частини дифрагованого випромінювання. Велика перевага електронної мікроскопії порівняно з оптичною полягає в тому, що зображення об’єкта в разі великого збільшення достатньо добре “відповідає” об’єкту навіть без урахувань внесків дифракційних максимумів високих порядків.

Як в оптичному, так і в електронному мікроскопі у фокальній площині об’єктива виникає дифракційна картина об’єкта, як показано на рис. 3.3. Проте в світловій мікроскопії дифракційну картину рідше використовують для досліджень. Електронні дифрактограми, які ми розглядаємо, зазвичай, отримують у просвічувальному електронному мікроскопі, інструменті, який ми детальніше розглянемо у розділі 4. Тобто ПЕМ може забезпечити два принципово різні види інформації про зразок – збільшене зображення і дифрактограми.

Щоб зрозуміти геометрію електронної дифракції, ми можемо ігнорувати систему лінз, яка слабко збільшує дифрактограму, і розглянути набагато простішу оптичну схему, зображену на рис. 3.4.

Пучок електронів падає на кристалічний зразок. Деякі з них проходять зразок без взаємодії і потрапляють у точку O екрана, який розміщений на відстані L від зразка. Інші електрони дифрагують на кут 2θ на площинах кристала з міжплощинною відстанню d

і потрапляють на екран у точці A , що на відстані r від O . Очевидно, що для малих кутів дифракції

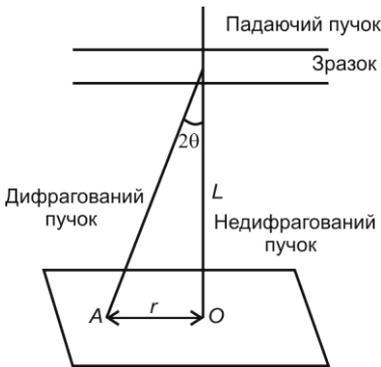


Рис. 3.4. Схематична діаграма геометрії формування дифрактограми.

$$\frac{r}{L} = 2\theta. \quad (3.8)$$

Комбінуючи це з рівнянням (3.4), отримаємо

$$\frac{r}{L} = \frac{\lambda}{d}, \text{ чи } rd = L\lambda. \quad (3.9)$$

Оскільки довжина камери L і довжина хвилі електронів не залежать від зразка і є величинами сталими для приладу, то добуток $L\lambda$ називатимемо *сталю камери*. Можна побачити, що відстань r від дифракційної плями до непродифрагованої є обернено пропорційна до міжплощинної відстані. Якщо стала камери відома, то, виміривши r , можемо розрахувати d . У реальному мікроскопі, оскільки між зразком і екраном розміщені лінзи, величина L не є фізичною відстанню між зразком і екраном, її дослідник може змінювати.

3.2. Дифрактограми та їхній аналіз

Вище з'ясовано, що електрони дифрагуватимуть на площинах кристала, якщо ці площини приблизно паралельні до електронного пучка. Тобто, як показано схематично на рис. 3.5, *a*, монокристалічний зразок, орієнтований так, що ряд наборів площин є паралельним до пучка, дасть дифрактограму, що складається з упорядкованого набору точок. Якщо зразок містить кілька кристалів з різною орієнтацією, як на рис. 3.5, *б*, то дифрактограма є сумою окремих дифрактограм і складніша. Раніше доведено, що дифракція мож-

лива лише на певних кристалічних площинах. Це означає, що кількість можливих міжплощинних відстаней d , а отже, і відстаней r , – величина обмежена, і точки не є випадково розподілені, а потрапляють на кільця (кожне з яких має константу r).

Види дифрактограм. На рис. 3.5, *в* показано випадок, коли зразок містить дуже багато кристалів з випадковою орієнтацією. У цій ситуації точки на кільцях розташовані так близько, що кільця здаються неперервними, і дифрактограма, яку в цьому разі отримують, нагадує зображену на рис 3.1, *в*.

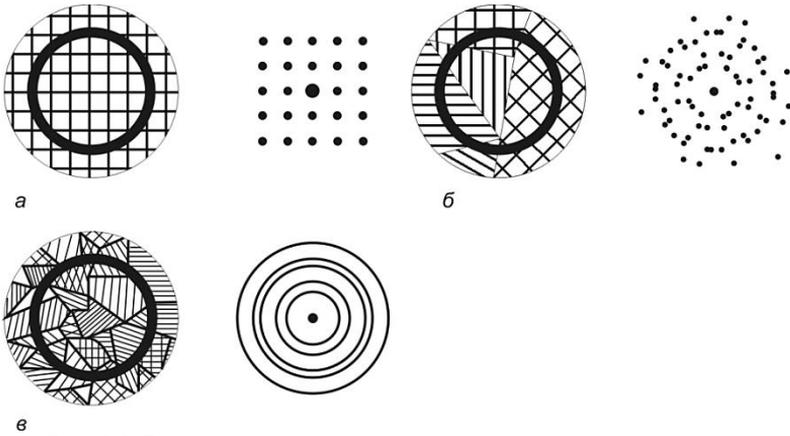


Рис. 3.5. Види дифрактограм, що відповідають зразкам з різною мікроструктурою: *а* – ідеальний монокристал; *б* – невелика кількість зерен – зверніть увагу, що навіть за наявності п'яти зерен точки починають формувати кільця; *в* – багато випадково орієнтованих зерен – точки зливаються в кільця.

Вище ми припускали, що дифрактограму отримують від цілого зразка, та насправді це не так. Або використовуючи відповідні апертури, або освітлюючи лише маленьку частину зразка, ми можемо отримати дифракційну картину від дуже малої області – такої, як зерно полікристалічного зразка, чи преципітат одного матеріалу в матриці з іншого. Спосіб, у який це робиться у ПЕМ, обговорено в розділі 4.

Аналіз дифрактограм. Аналіз дифрактограм є цікавим з багатьох причин. Серед них: точне вимірювання сталої камери мікроскопа, спроба ідентифікації невідомого матеріалу за його міжплощинними відстанями чи геометрією дифракції. Дифракція дає змогу отримати дифракційно контрастне зображення (див. розділ 4). Точність і тип вимірювань, які виконують, залежать як від зразка, так і від потрібної інформації.

Точність вимірювань міжплощинних відстаней за допомогою ПЕМ не є такою прецизійною, як у сучасних методиках X-дифракції, оскільки важче виміряти кут дифракції з тією ж точністю і дуже важко створити ідентичні умови під час спостереження різних зразків. Найточніші вимірювання можливі в разі використання стандарту з відомою сталою ґратки. І зразок, і стандарт повинні бути точно на відцентрованій висоті (див. розділ 4), коли реєструють дві дифрактограми. Між цими двома експериментами не треба робити жодних виправлень у фокусуванні чи довжині камери. Сьогодні доступні комп'ютерні пакети, за допомогою яких можна виміряти відстань між точками чи кільцями точніше, ніж за допомогою лінійки (приблизно з точністю 0.1 %). Навіть без цього можливо отримати значення міжплощинної відстані з точністю до одного чи двох відсотків, що цілком достатньо для більшості цілей, наприклад, для порівняння вимірних величин зі значеннями індексів порошкової дифракції відомих кристалічних матеріалів, що зберігаються в JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Далі ми наведемо приклади найтипівіших вимірювань і опис процедур, які використовують для отримання різної інформації.

Калібрування сталої камери найчастіше відбувається за допомогою полікристалічної золотої фольги. Такі зразки легко готувати шляхом випаровування золота на дуже тонку карбонову або формварову плівку й отримати зерно досить малого розміру, яке дасть суцільне кільце на дифрактограмі (як зображено на рис. 3.1, в). Золото має гранецентровану кубічну структуру зі сталою ґратки $a = 0.4078$ нм. Кільця можна проіндексувати за табл. 3.1. Оскільки радіус кільця r обернено пропорційний до міжплощинної відстані d , то центральне кільце, 111, має найбільшу міжплощинну відстань (0.2354 нм). Ця відстань відома для кожного кільця, тому вимірю-

вання r дає змогу отримати сталу камери $L\lambda$ одразу з рівняння (3.9). Перевірка того, що всі кільця дають однакове значення сталої ґратки, є хорошим способом переконатися, що дифракційна картина точно сфокусована.

Дифрактограма від полікристалічного зразка невідомої природи дуже схожа на рентгенівську дифрактограму монокристала, і розраховують її подібним способом. Як описано раніше, електрони можуть дифрагувати лише на певних площинах кристала. Застосувавши закони дифракції (див. табл. 3.1), порівняно просто у випадку кристалів з кубічною симетрією з'ясувати, чи їхня кристалічна ґратка примітивна, чи об'ємоцентрована, чи гранецентрована. У більшості випадків інформація, що стосується складу матеріалу, може бути використана для звуження задачі – від ідентифікації абсолютно невідомого матеріалу перейти до вибору між кількома відомими. Склад матеріалу часто визначають у ПЕМ за допомогою рентгенівської спектроскопії з дисперсією за енергією, як описано у розділі 6. Те, що у ПЕМ можливе поєднання інформації, отриманої з дифракції, та інформації про склад, робить його потужним засобом ідентифікації невідомих матеріалів.

Дифрактограми монокристала часто використовують для визначення кристалографічної орієнтації зразка у мікроскопі. Це може бути важливим у разі аналізування кристалографічних дефектів, оскільки майже завжди є потреба в дотриманні певної дифракційної умови, щоб дефекти стали видимі і щоб можна було зрозуміти їхню природу.

Є кілька чинників, які можуть ускладнити сумісне індексування більше, ніж однієї дифрактограми чи узгодження дифрактограми і зображення. Першим є обертання дифрактограми відносно зображення, що їй відповідає. Як відомо з попереднього розділу, зображення, отримане магнітними лінзами, є повернуте відносно зразка. Оскільки струм у лінзах мікроскопа повинен бути різним у разі отримання зображення та в разі отримання дифрактограми, то простежуватиметься відповідний поворот. Крім того, поворот зображення залежатиме від збільшення, а поворот дифрактограми – від використаної довжини камери. Кожен мікроскоп, зазвичай, має протабульовані значення відносних поворотів між зображенням і

дифрактограмою. Проте ліпше зафіксувати певну довжину камери і збільшення зображення та дотримуватися їх у разі отримання взаємопов'язаних наборів зображень та дифрактограм.

Другим джерелом складнощів є різниця між записаним зображенням і його виглядом на екрані мікроскопа. Плівку розміщують у камері мікроскопа фотоемульсією доверху, у бік електронного пучка. Далі зображення друкується чи сканується емульсією до низу, у бік фотопаперу чи матриці пристрою із зарядовим зв'язком. Це приводить до появи відбитка, що є дзеркальним відображенням картини, яку дослідник бачить на екрані, і спричиняє труднощі в разі зіставлення записів щодо зображення в мікроскопі та того ж зображення перед вами.

3.3. Використання оберненої ґратки у дифракційному аналізі

Для розуміння принципів отримання дифрактограм достатньо простої геометрії. Якщо ми бажаємо заглибитися у предмет, то треба описувати дифракцію в термінах *оберненої ґратки*. Ідея її досить проста, її широко використовують у кристалографії, дифракції та фізиці твердого тіла.

3.3.1. Поняття оберненої ґратки. Обернена ґратка – це математичний образ, який застосовують для з'ясування співвідношень між різними параметрами кристалічної ґратки і величинами, що визначають ту чи іншу фізичну властивість кристала. Обернену ґратку формує сукупність точок (вузлів), кожна з яких відображає набір паралельних атомних площин і має ті ж індекси (з точністю до сталого множника).

На рис. 3.6, *a* показано частину кристалічної ґратки – набір площин, орієнтованих перпендикулярно до сторінки. В оберненій ґратці кожна площина реальної ґратки матиме вигляд точки, що лежить на відстані $1/d$ від центра (O), на перпендикулярі до площини. Вектор, що описує розміщення точки оберненої ґратки відносно O, часто позначають *g*. Він відомий ще як вектор дифракції.

Тому для реальної ґратки на рис. 3.6, *а* відповідною оберненою ґраткою буде та, що зображена на рис. 3.6, *б*. Для тривимірної ґратки ми, очевидно, можемо побудувати відповідну тривимірну обернену ґратку. Якщо застосуємо те ж перетворення ще раз, отримаємо пряму ґратку знову. Еквівалентність двох зображень ґратки на рис. 3.6 полягає в тому, що за відомою прямою ґраткою ми можемо побудувати обернену, і навпаки.

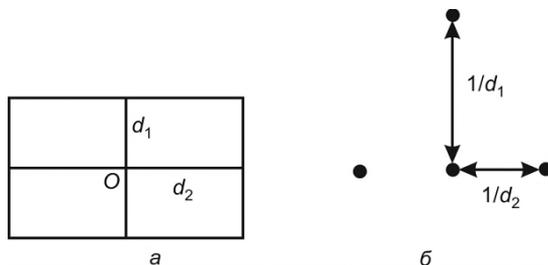


Рис. 3.6. Двовимірне зображення прямої ґратки (*а*) і відповідної оберненої ґратки (*б*).

Щоб зрозуміти, чому обернена ґратка може бути корисною в разі дифракції, пригадаємо, що дізналися про дифракцію.

Дифракція з'являється від площин, що є приблизно паралельні до електронного пучка (рис. 3.7, *а*). Дифрактограма складається з точок, розташованих на відстані, пропорційній до $1/d$, уздовж прямої, перпендикулярної до площин (рис. 3.7, *б*).

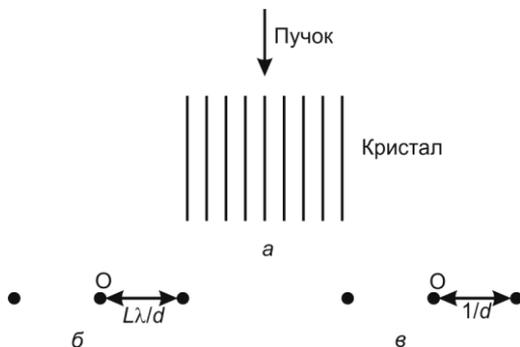


Рис. 3.7. Зв'язок між електронною дифракцією і оберненою ґраткою: *а* – кристал; *б* – дифрактограма; *в* – обернена ґратка.

Якщо ми розглянемо площини ґратки на рис. 3.7, *a*, то зможемо побудувати обернену ґратку (див. рис. 3.7, *в*) і побачимо, що це послідовність точок, віддалених на відстань $1/d$ одна від одної, розташованих на перпендикулярі до площин.

Як бачимо, існує певна схожість між дифрактограмою та оберненою ґраткою. Насправді дифрактограма – це у першому наближенні промасштабований переріз оберненої ґратки перпендикулярно до пучка. З рівняння (3.6) випливає, що масштабним множником є стала камери $L\lambda$.

Отже, ми маємо потужний метод побудови електронної дифрактограми для будь-якого відомого кристала. Нам просто треба побудувати обернену ґратку кристала, і з неї можемо отримати дифрактограму для будь-якої орієнтації кристала, зорієнтувавши відповідно ґратку і зробивши її переріз (пам'ятаючи, що, згідно із законами дифракції, вона не відбуватиметься на деяких площинах).

3.3.2. Побудова сфери Евальда. Зв'язок між оберненою ґраткою і дифрактограмою можна показати формальніше за допомогою побудови сфери Евальда (рис. 3.8). Сфера (Евальда, чи дзеркальна) радіусом $1/\lambda$ побудована навколо точки *A*. Дифрагувальний кристал зображений його оберненою ґраткою, електронний пучок – вектором довжини $1/\lambda$, паралельним до напрямку пучка, який закінчується в початку координат оберненої ґратки. На рис. 3.8 сфера Евальда проходить через точку оберненої ґратки на відстані $1/d$ від початку координат оберненої ґратки. З геометричних міркувань знаходимо, що

$$\sin \theta = \frac{\left(\frac{1}{d}\right) / 2}{\left(\frac{1}{\lambda}\right)} = \frac{\lambda}{2d},$$

або

$$\lambda = 2d \sin \theta,$$

тобто така побудова задовольняє закон Брегга. Отже, ми можемо переформулювати умову дифракції: дифракція відбуватиметься, коли сфера Евальда торкається точки оберненої ґратки.

Хоча це не цілком таке ж означення дифракції, як те, що ми отримали вище, ці два твердження на практиці еквівалентні для дифракції електронів на кристалі. Це зумовлено великим радіусом сфери Евальда (270 nm^{-1} для електронів з енергією 100 keV) порівняно з векторами оберненої ґратки (зазвичай, близько 5 nm^{-1}). Тобто в першому наближенні для малих кутів дифракції сферу Евальда можна вважати площиною.

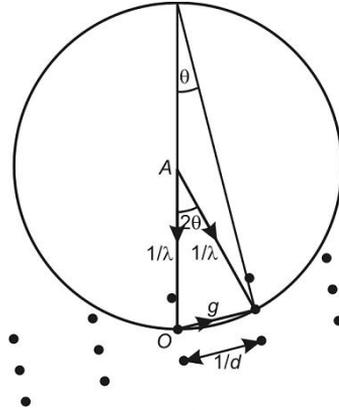


Рис. 3.8. Побудова сфери Евальда.

3.3.3. Дифракція на скінченному кристалі. Для того щоб зрозуміти деякі риси дифрактограм, а також природу зображень кристалічних матеріалів, які отримують за допомогою ПЕМ, розглянемо випадок кристала, що не є орієнтованим точно під кутом Брегга. На підставі попереднього розгляду можна передбачити, що за таких умов дифракції не спостерігатимуть. Ми з'ясували: для того, щоб вона відбувалася, дзеркальна сфера повинна торкатися оберненої ґратки. Однак для реальних кристалів цю умову можна послабити і все одно отримати дифракцію зі значною інтенсивністю.

Якщо ми припустимо, що дифракція є слабкою, тобто що ймовірність розсіяння будь-якого електрона мала, то інтенсивність дифракції від кристала скінченної товщини можна обчислити за допомогою кінематичної теорії електронної дифракції.

Розглянемо електронний пучок, що падає на зразок товщини t , як показано на рис. 3.9.

Уявно розділимо кристал на частини, перпендикулярні до електронного пучка, і амплітуду та фазу електронного розсіяння розраховуватимемо для кожного шару. Інтенсивність розсіяння від

кристала (I_g) отримують підсумовуванням розсіяння від кожного шару, беручи до уваги різницю фаз хвиль, розсіяних на різних глибинах. Можна довести, що інтенсивність дифракції має такий вигляд:

$$I_g = \left(\frac{\pi}{\xi_{\mathfrak{g}}} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi t s)}{(\pi s)^2}, \quad (3.10)$$

де s – відхилення від кута Бреґга; t – товщина зразка; $\xi_{\mathfrak{g}}$ – стала матеріалу для певного значення g , відома як довжина екстинкції. Її розраховують так:

$$\xi_{\mathfrak{g}} = \frac{\pi V_c \cos \theta_{\mathfrak{B}}}{\lambda F_g}, \quad (3.11)$$

де V_c – об'єм однієї комірки; λ – довжина хвилі електрона; $\theta_{\mathfrak{B}}$ – кут Бреґга; F_g – структурний фактор. Довжина екстинкції є дуже важливим параметром, який визначає багато характеристик зображення. Наприклад, контраст за певної товщини зразка, розмір дефекту і поява смуг дефектів упаковки – усіх їх визначає $\xi_{\mathfrak{g}}$.

На рис. 3.10 для зразка зі сталою товщиною показано залежність інтенсивності продифрагованого променя від параметра s (тобто від відхилення від кута Бреґга $\theta_{\mathfrak{B}}$). З кінематичної теорії випливає, що інтенсивність дифракції має максимум при куті Бреґга (коли $s = 0$), а також простежується дифракція певної інтенсивності при s , відмінному від нуля. Ширина головного піка, як видно з рис. 3.10, на піввисоті становить $1/t$. Отже, ми бачимо, що чим тонший кристал, тим сильніше його орієнтація може відрізнятись від умови Бреґга, однак дифракція все одно спостерігатиметься.

У термінах побудови сфери Евальда ми можемо зобразити це послаблення умови дифракції для тонкого кристала, як зображено на рис. 3.11. Точки оберненої ґратки розтягуються і стають відрізками у напрямі, нормальному до площини зразка, а їхня довжина є обернено пропорційною до товщини зразка.

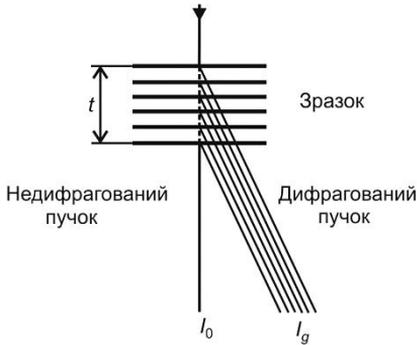


Рис. 3.9. Схематична діаграма, що показує різницю шляху між електронами, розсіяними на різних глибинах кристала.

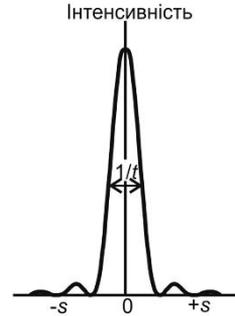


Рис. 3.10. Зміни інтенсивності дифракції з відхиленням від кута Брегга для кристала товщиною t .

З порівняння рис. 3.8 і 3.11 бачимо, що ймовірність дотику сфери Евальда до відрізків оберненої ґратки (а отже, і ймовірність дифракції) збільшилася. Також бачимо, що чим тонший зразок, тим довші відрізки, а отже, тим більше дифракційних плям з'явиться на дифрактограмі.

На рис. 3.12 показано серію дифрактограм від одного й того ж клиноподібного кристала за різних товщин, де чітко видно, що зі зростанням товщини зразка зменшується кількість дифракційних плям.

У тонкому кристалі електронна дифракція може з'явитися, навіть якщо зразок відхилений на п'ять градусів від кута Брегга.

Це означає, що орієнтація кристала може бути визначена з дифракційних картин лише з точністю до кількох градусів. На щастя, існують інші дифракційні ефекти, які дають змогу отримати набагато вищу точність, наприклад, дифрактограми від збіжного пучка і лінії Кікучі.

Ідею зображати зміни в умовах електронної дифракції за допомогою відрізка в кожній точці оберненої ґратки можна узагальнити для кристала, що є тонким у будь-якому вимірі. У цьому випадку

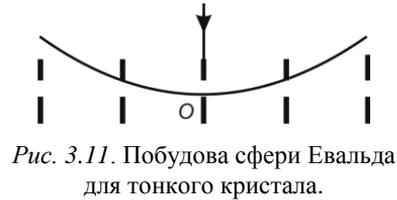


Рис. 3.11. Побудова сфери Евальда для тонкого кристала.

умова дифракції в точці оберненої ґратки розширюється по кожному виміру на величину, обернено пропорційну до товщини кристалічної пластини в цьому вимірі. Наприклад, для пластинчастого кристала, орієнтованого паралельно до пучка (рис. 3.13, *а*), точки оберненої ґратки розтягуються перпендикулярно до пучка, і на дифрактограмі – яка є перетином сфери Евальда й оберненої ґратки – спостерігатимуться смуги на плямах.

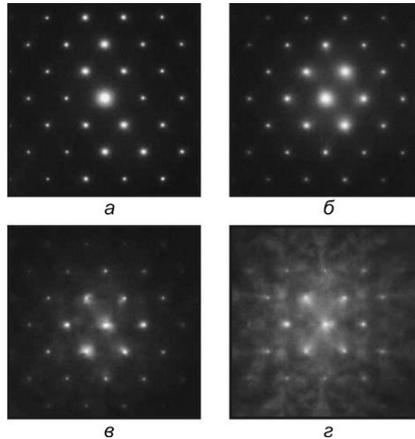


Рис. 3.12. Електронні дифрактограми кристала кремнію. Падаючий пучок паралельний до осі [110]. Картини дифракції від *а* до *г* отримані для областей кристала, товщина яких поступово зростає.

Приклад дифрактограми від кристала алюмінію з вмістом тонких пластинкоподібних частинок іншої фази, орієнтованих паралельно до пучка, показано на рис. 3.13, *б*.

3.4. Інші типи дифрактограм

Хоча дифрактограми, описані вище, використовують найчастіше, існують також інші дифракційні ефекти, з яких можна отримати корисну інформацію.

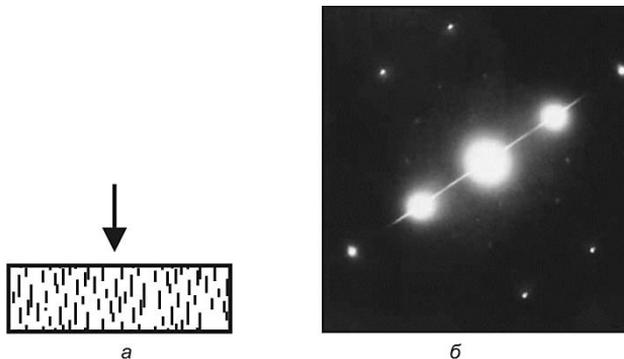


Рис. 3.13. Дифракція на зразку (відпалений алюмінієво-мідний сплав), який містить тонкі кристалічні пластини, паралельні до електронного пучка: *а* – схематичне зображення зразка; *б* – дифрактограма при наявності зв'язаних пластинкоподібних частинок, що орієнтовані, як показано на рис. *а*.

3.4.1. Дифракційна картина Кікучі. У разі зростання товщини кристала зростає також розсіяний фон дифрактограми, спричинений непружно розсіяними електронами. Інтенсивність непружно розсіяних електронів залежить від кута розсіяння і має максимум, як показано на рис. 3.14. У кристалічному зразку деякі з цих непружно розсіяних електронів можуть згодом зазнати пружного розсіяння, і саме така взаємодія спричиняє появу дифрактограм Кікучі.

На рис. 3.15, *а* розглянуто електрони, які були непружно розсіяні у точці *P* зразка. Далі деякі з цих електронів потрапляють на площини *Q* та *R* під кутом Брегга (θ) і тому можуть зазнати бреггівської дифракції. Тобто непружно розсіяний промінь інтенсивності I_S , який пішов би до точки *S*, тепер відхиляється у точку *T*, а непружно розсіяний промінь інтенсивності I_T , який мав би іти



Рис. 3.14. Залежність інтенсивності непружного розсіяння від кута розсіяння.

до точки T , тепер відхиляється у точку S . Тобто інтенсивність непружного розсіяння відрізняється від передбаченої на рис. 3.14.

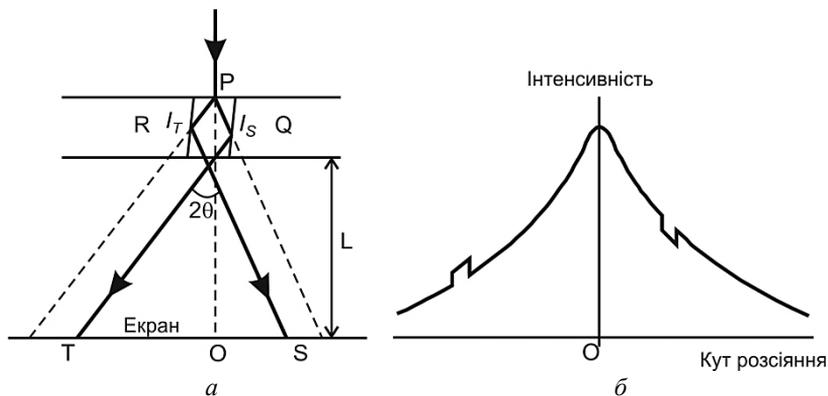


Рис. 3.15. Хід променів, що ілюструє геометрію появи дифракції Кікучі (а); інтенсивність непружного розсіяння в разі появи ліній Кікучі (б).

У точці S інтенсивність змінюється на $I_T - I_S$, у точці T – на $I_S - I_T$. Оскільки OS менший від OT , то з рис. 3.14 випливає, що I_S є більшою від I_T . Тому в точці S маємо сумарне зменшення інтенсивності непружного розсіяння (темна лінія Кікучі), а в точці T – сумарне зростання (світла лінія Кікучі), як показано на рис. 3.15, б. Кутове розділення ліній, як видно з рис. 3.15, становить 2θ і є таким же, як розділення дифракційних плям від цих площин. Дифракційні плями і лінії Кікучі часто з'являються на одній дифракційній картині, хоча інтенсивність ліній Кікучі зростає зі зростанням товщини зразка, а інтенсивність дифракційних плям у цьому разі зменшується.

З рис. 3.15 можна побачити, що лінії Кікучі є симетричні з обох боків дифракційних площин, і, якщо зразок нахилений, лінії перемістяться так, ніби вони жорстко прив'язані до зразка. Тобто в разі нахилу зразка лінії Кікучі на картині зміщуються, а розташування дифракційних плям не змінюється. Для малого нахилу α лінії змістяться на відстань δ по дифракційній картині, і геометрична побудова дасть $\delta = L\alpha$. Для типової довжини камери (100 см) це означає зміщення 30 мм на градус нахилу. Тому розташування ліній Кікучі можна використати для визначення орієнтації з точністю до частки

градуса, а також для вимірювання малих змін орієнтації у зразку, таких як малокутова межа зерна.

3.4.2. Дифрактограми від збіжного пучка електронів. Дифракційні картини, про які йшлося вище, отримують від паралельного пучка електронів, що падає на зразок. Однак якщо на зразку сфокусувати збіжний електронний пучок, тоді, як показано на рис. 3.16, дифракційні плями стануть дисками, і з аналізу їхньої тонкої структури можна отримати інформацію про товщину зразка, його кристалічну структуру та сталі ґратки.

Якість картини буде найліпшою, якщо ділянка, на якій відбувається дифракція, є бездефектною і має однакову товщину та орієнтацію. Тому, зазвичай, освітлюється лише мала частина зразка з діаметром до кількох десятих нанометра. Використання області такого малого розміру робить цю методику дуже вдалою для дослідження малих частинок. Також, як кристалографічний інструмент, вона є доповненням до методів, що ґрунтуються на використанні Х-променів, які дають схожу інформацію, однак для великих зразків.

Вище ми інтерпретували дифракційну картину як переріз оберненої ґратки і довели, що ми можемо ігнорувати кривину сфери Евальда – великий її радіус означає малу кривину, а отже, схожість на площину (у якій радіус кривини нескінченний). Однак для відносно великих кутів дифракції це не правильно, оскільки в цьому випадку важливим стає значно більший тілесний сектор сфери, поверхню якого (частину поверхні сфери Евальда) вже не можна вважати плоскою. Відповідно, сфера перерізатиме інші шари оберненої ґратки, і вузли оберненої ґратки за такого перерізу формуватимуть

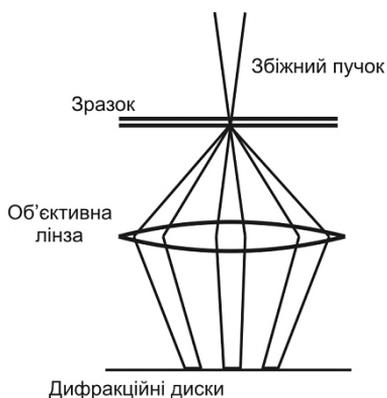


Рис. 3.16. Діаграма ходу променів для дифракції від збіжного пучка.

кільця. На рис. 3.17 бачимо таке: якщо кут збору досить великий, то ми отримаємо відповідні кільця дифракційних плям, відомі як кільця зон Лауе вищого порядку.

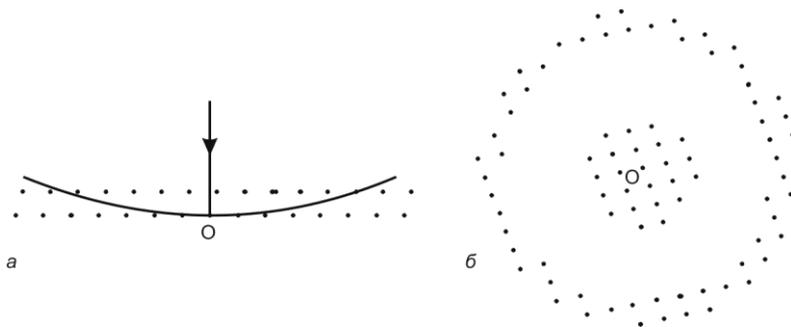


Рис. 3.17. Переріз зон Лауе вищого порядку сферою Евальда (а); схематичне зображення дифракційної картини, що в цьому разі отримують (б).

Важливість цих зон у тому, що вони дають інформацію про кристал у напрямі, паралельному до електронного пучка, на додаток до двовимірної інформації, що отримують зі зони Лауе нульового порядку, яку використовують для звичайних точкових дифрактограм. Коли збуджуються зони Лауе вищого порядку, то тонкі лінії дифракції від зон Лауе вищого порядку, зазвичай, спостерігають у межах дифракційних дисків. Ці лінії утворюються у спосіб, що дуже схожий на спосіб утворення ліній Кікучі (рис. 3.15), і їхнє розташування є дуже чутливим до сталої ґратки кристала. Їх можна використати для вимірювання відносних чи абсолютних сталих ґратки з дуже високою точністю, що дає змогу непрямо визначити локальні напруження ґратки чи зміни в хімічному складі. Однак треба бути обережним, оскільки сталі ґратки тонкого та об'ємного зразків можуть трохи відрізнитися, особливо, якщо у зразку існує внутрішнє напруження.

З повної симетрії картин дифракції від збіжного пучка електронів, отриманих вирівнюванням падаючого електронного пучка вздовж кількох відомих кристалографічних напрямів, можна отримати точкову і просторову групу симетрії кристала. Для такої ро-

боти часто є корисним порівняння отриманих картин з картинами для відомих структур.

Контрольні запитання і завдання

1. Який кут Брегга відповідає першому та другому порядку дифракції від площин з $d = 0.08934$ нм за довжини хвилі електрона 0.00164 нм (прискорювальна напруга 400 кВ).
2. Що зміниться на дифракційній картині в разі збільшення прискорювальної напруги?
3. Назвіть п'ять площин з найменшими індексами, на яких може відбуватися дифракція у (а) примітивному кубічному кристалі (розташування атомів $[0\ 0\ 0]$) та (б) об'ємцентрованому кубічному кристалі? (позиції атомів $[0\ 0\ 0]$, $[0.5\ 0.5\ 0.5]$).
4. Як би ви отримали електронну дифрактограму від одного зерняти у полікристалічному зразку, якщо їхній середній розмір становить (а) 5 мкм (б) 20 нм?
5. Ваш мікроскоп має серйозну проблему з забрудненням, що приводить до появи аморфної органічної плівки на зразку в областях, які досліджують електронним пучком. Як це виявиться на дифрактограмі після тривалого часу?
6. Якщо ви спостерігаєте зсув лінії Кікучі на 0.1 мм на екрані вашого мікроскопа, то наскільки точно ви можете вирівняти зразок до заданого кристалографічного напрямку, використовуючи камеру довжиною 46 см?
7. Чим кільця зон Лауе вищого порядку на мікродифракційній електронограмі відрізняються від кілець, отриманих у разі дифракції від збіжного пучка?

Розділ 4

ПРОСВІЧУВАЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ МІКРОСКОП

Ще на початку ХХ ст. відкрито хвильову природу електрона (досліди Девіссона та Джермера, 1927). Довжину хвилі кожного електрона можна розрахувати за формулою де Бройля (2.2), причому для електрона з енергією 50 еВ довжина хвилі становить 0.17 нм, а в разі енергії 50 кеВ – уже 5 пікометрів. Такі високоенергетичні електрони можуть проникати у тверде тіло на глибину порядку мікрометрів. Якщо це тверде тіло кристалічне, то електрони дифрагуватимуть на атомних площинах усередині нього. Тобто електрони, що пройшли крізь тонкий зразок, формуватимуть електронну дифрактограму.

Мікроскоп, у якому тонкі зразки освітлюються пучком високоенергетичних електронів, називають просвічувальним електронним мікроскопом. Він нагадує оптичний мікроскоп на просвіт, однак його будова обернена до будови оптичного: джерело електронів розміщене зверху колони мікроскопа, а система реєстрації – внизу, а в оптичному – навпаки.

ПЕМ дає змогу отримувати зображення тонкого зразка, збільшене у 1 000–1 000 000 разів. Крім того, цей прилад можна використовувати для отримання електронних дифрактограм, які корисні для дослідження властивостей кристалічних зразків.

4.1. Будова приладу

У розділі 2 описано більшість основних частин ПЕМ. Освітлення відбувається за допомогою електронної гармати, фокусування пучка – за допомогою електромагнітних лінз. До решти необхідних складових належить екран (зазвичай, шар матеріалу, що світиться під дією електронів), видимий через вікно зі свинцевого

скла, і камера, що працює у вакуумі всередині мікроскопа. Ці компоненти змонтовані у вертикальній колоні мікроскопа (рис. 4.1). Електрони рухаються по трубці, діаметр якої не перевищує міліметра, а решту товщини колони мікроскопа займають котушки, полюсні наконечники та трубки системи водяного охолодження.

Перші мікроскопи використовували одну конденсорну лінзу як коліматор для контролю електронного пучка до того, як він досягне зразка, та одну чи дві об'єктивні й проекторні лінзи для збільшення отриманого зображення. Таким чином, вони були точною електронно-оптичною аналогією оптичних мікроскопів (рис. 1.4, а). Нині звичною є наявність двох конденсорних лінз та чотирьох–п'яти проекторних. Електроніка для контролю роботи електронної гармати, шести чи семи лінз та центрувальних котушок є досить складною. Мікроскоп, зображений на рис. 4.1, має багато засобів керування та відображення інформації. Однак, зрозумівши оптичні принципи, легко керувати навіть найсучаснішим ПЕМ.



Рис. 4.1. Просвічувальний електронний мікроскоп JEM-3100F (JEOL Ltd.).

Сучасні мікроскопи мають вбудований комп'ютер. Унаслідок цього зменшується кількість необхідних досліднику зовнішніх засобів керування. Однак це не впливає на оптику мікроскопа чи кількість параметрів, які треба, явно чи неявно, контролювати. Розглянемо детальніше будову мікроскопа на прикладі приладу, зображеного на рис. 4.1.

4.1.1. Електронна гармата. У верхній частині приладу міститься електронна гармата. Найчастіше ПЕМ мають термоелектронну гармату, яка дає змогу прискорювати електрони вибраною різницею потенціалів з інтервалу 40–200 кВ. Необхідна енергія електронів залежить від роду зразка та інформації, яку ми хочемо

отримати. Для деяких застосувань, особливо якщо зразок є відносно товстий чи потрібно досягнути дуже високого розділення, доцільно використовувати набагато вищі енергії електронів. Для таких цілей розроблено низку мікроскопів середньої (300–400 кВ) та високої (600–3 000 кВ) напруги. Дуже високоенергетичні мікроскопи трапляються щораз рідше, оскільки вдосконалення лінз та розвиток методик приготування зразків дають змогу поліпшити розділення низькоенергетичних. Крім того, сучасні автоемісійні гармати допомагають отримати дуже вузькі електронні пучки (порядку 1 нм на зразку), тому нині вони набувають щораз більшого поширення.

4.1.2. Конденсорна система. Під електронною гарматою розміщені дві чи більше конденсорні лінзи. Разом вони фокусують пучок, що виходить з гармати, і контролюють його діаметр, коли він падає на зразок (рис. 4.2). Це дає змогу оператору контролювати площу області, на яку падає пучок і, отже, інтенсивність освітлення.

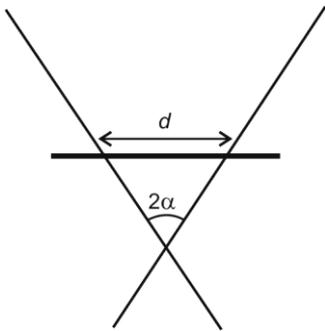


Рис. 4.2. Пучок, що фокусується після зразка (недофокусований), освітлює ділянку діаметра d . Кут збіжності пучка α .

Між конденсорними лінзами міститься апертура (конденсорна апертура), що дає змогу контролювати кут сходження. Найпростіше уявляти собі конденсори як регулятори яскравості, однак насправді вони дають змогу керувати як областю зразка, яку досліджують пучком, так і типом дифракційної картини, що утворюється. Розглянемо детальніше широко використовувану двоконденсорну освітлювальну систему. Перша конденсорна лінза (C1) зменшує кросовер гармати. Друга лінза (C2) керує кутом збіжності пучка, що виходить з блока конденсорів, як показано на рис. 4.3. Точка розміром s_1 у кросовері гармати (G) зменшена до s_2 першою конденсорною лінзою C1.

Перша конденсорна лінза (C1) зменшує кросовер гармати. Друга лінза (C2) керує кутом збіжності пучка, що виходить з блока конденсорів, як показано на рис. 4.3. Точка розміром s_1 у кросовері гармати (G) зменшена до s_2 першою конденсорною лінзою C1.

Другу конденсорну лінзу С2 використовують для фокусування пучка. Вона може також зменшити розмір плями до s_3 .

Паралельний пучок падає на велику ділянку зразка (промені i), зі зростанням кута збіжності діаметр пучка зменшується, доки не досягне мінімуму (промені ii), коли пучок сфокусований на зразку. Якщо кут збіжності й далі збільшувати, то фокус пучка переміститься в область перед зразком(промені iii), і освітлювана площа знову зросте. Недофокусований, сфокусований та перефокусований пучки позначені на рис. 4.3 (i), (ii) та (iii) відповідно.

Найменша з можливих освітлюваних ділянок визначена ефективним розміром джерела в гарматі, силою С1 і конденсорною апертурою. Цей розмір обмежений знизу дифракцією на конденсорній апертурі та абераціями в системі конденсорів.

Коли пучок сфокусований на зразку, його кут збіжності заданий конденсорною апертурою. Розмір конденсорної апертури також впливає на якість зображення, оскільки електрони, що йдуть на великій відстані від оптичної осі, зазнають сильного впливу сферичної аберації. Крім того, апертура сильно впливає на інтенсивність електронного пучка.

Досліднику треба змінювати освітлення конденсорною лінзою залежно від типу інформації, яка йому потрібна. Для досягнення найліпшого результату треба знайти компромісне значення конденсорної апертури.

Зображення з дифракційним контрастом отримують за таких умов: конденсорна апертура є середнього розміру; для збільшення освітленості розмір плями є великим (однак не настільки великим, щоб погіршити якість зображення); пучок є практично паралель-

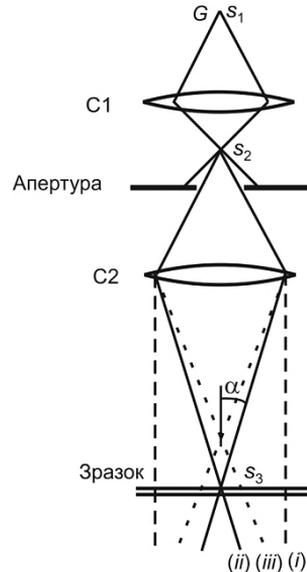


Рис. 4.3. Дволінзова конденсорна система.

льним задля рівномірної освітленості (однак достатньої інтенсивності, щоб уникнути великих часів експозиції, протягом яких зразок може зміститися).

Для отримання дифрактограми від збіжного пучка потрібні: пляма маленького розміру (щоб зменшити вплив деформацій та дефектів у зразку); велика конденсорна апертура (щоб отримати великий диск у дифрактограмі від збіжного пучка); пучок, сфокусований точно на зразку за допомогою S_2 .

4.1.3. Камера зразків. Під конденсором розміщена камера зразків, яка є однією з найважливіших частин мікроскопа. Дуже маленький зразок повинен бути у певній фіксованій позиції всередині об'єктивних лінз. Його також можна переміщати на міліметри та нахилити на великі кути. Крім того, Х-промені повинні мати змогу залишати цю область, якщо мікроскоп працює в аналітичному режимі. Механізми, що реалізують переміщення і повороти, повинні забезпечити відносну незмінність (не більше 0.1 нм) вибраного оптимального положення зразка під час отримання мікрофотографії (час експозиції залежить від збільшення та типу зображення). Переміщенню 0.1 нм за секунду відповідає 1 мм за чотири місяці – зразок мусить бути справді дуже стабільним.

4.1.4. Об'єктивна та проміжна лінзи. Об'єктивна лінза дуже сильна, і зразок розміщується між її полюсними наконечниками. Роль об'єктивної лінзи полягає у формуванні першого проміжного зображення і дифрактограми. Це зображення потім збільшується наступною проекторною лінзою, і його спостерігають на екрані.

Дія об'єктивної лінзи показана на рис. 4.4. Як наголошено вище, дифракційна картина обов'язково формується у задній фокальній площині лінзи. Перша проекторна лінза (яку часто називають проміжною, чи дифракційною, лінзою) може перебувати в двох різних режимах роботи, показаних на рис. 4.4, *a* та *б*. У режимі зображення вона сфокусована на площині зображення об'єктива (рис. 4.4, *a*). Збільшення кінцевого зображення на екрані мікроскопа визначене силою решти проекторних лінз (не зображені на рис. 4.4). У режимі дифракції проміжна лінза сфокусована на задній фокальній площині

об'єктива (рис. 4.4, б), і картина дифракції проектується на екран. Збільшення дифрактограми залежить від проекторних лінз та ефективної довжини камери такої системи.

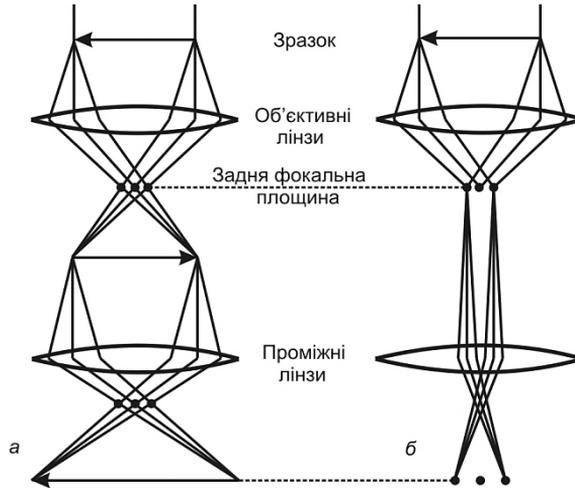


Рис. 4.4. Об'єктивна і перша проміжна лінзи в режимі зображення (а) та в режимі дифракції (б).

Необхідним елементом об'єктивної системи є тримач апертури, який дає змогу вставити у колону в задній фокальній площині будь-яку з трьох–чотирьох наявних маленьких апертур.

Об'єктивна апертура визначає кутовий діапазон розсіяних електронів, що можуть іти далі вниз колоною і брати участь у формуванні зображення. Отже, діаметр об'єктивної апертури визначає граничне розділення, задане рівнянням (1.7). Задля ліпшого розділення апертура повинна бути більшою. Сучасний 200 кВ мікроскоп з коефіцієнтом сферичної аберації 1.2 мм дає змогу отримати розділення 0.2 нм у разі половинного кута апертури $4.5 \cdot 10^{-3}$ радіанів (приблизно чверть градуса). Однак у деяких випадках дуже високе розділення не є необхідним, тоді об'єктивну апертуру використовують для контролю контрасту зображення. Далі розглянемо основні механізми утворення контрасту у ПЕМ.

4.1.5. Проекторна система. Зображення. Перше зображення, створене об'єктивною лінзою, зазвичай, має збільшення у 50–100

разів. Далі воно збільшується низкою проміжних і окулярних лінз і зрештою проектується на флуоресцентний екран. Використовуючи три або чотири лінзи, кожна з яких дає збільшення до двадцяти разів, легко досягнути повного збільшення аж у мільйон разів. Для досягнення малого збільшення всі лінзи не потрібні, у цьому випадку одна або більше проекторних лінз будуть вимкнені.

Деякі спеціалізовані мікроскопи оснащені енергетичним фільтром під зразком, у разі ввімкнення якого зможуть проходити лише пружно розсіяні електрони або електрони, що зазнали конкретної втрати енергії. Це дає велику перевагу в електронній мікроскопії високого розділення, оскільки непружно розсіяні електрони погіршують якість зображення. Фільтр також є корисним для кількісної інтерпретації інтенсивностей дифрактограм, оскільки на нефільтрованої дифракційній картині завжди є розсіяний фон від інтенсивності непружно розсіяних електронів. Енергетичні фільтри також можуть бути розміщені під камерою як частина спектрометра енергетичних втрат електронів. Вони можуть значно поліпшити якість зображень і дифракційних картин, особливо від товстих зразків, оскільки для них непружне розсіяння дає дифузний фон і втрату контрасту, а енергетичний фільтр, що пропускає лише електрони, які зазнали пружного розсіяння (електрони без енергетичних втрат), усуває цей ефект і дає змогу отримати значно чіткіше зображення.

Дифракційні картини. Часто потрібно досліджувати чи записувати дифрактограму від вибраної області зразка. Це можна зробити двома суттєво відмінними способами. У методі дифракції від вибраної області вибирають певну ділянку зразка (зазвичай, круглу), хоча освітлюють більшу область. В альтернативному методі – дифракції від збіжного пучка (ще відомий як мікродифракція) – пучок збирається у маленьку пляму так, що дифрактограма утворюється від цілої (маленької) освітленої області.

Дифракцію від вибраної області можна отримати шляхом вставки апертури у площину або самого зразка, або першого зображення, створеного об'єктивною лінзою. Перше механічно здійснити майже неможливо, тоді як друге потребує дуже малої апертури,

яку важко виготовити, розташувати й утримувати в чистоті. Зазвичай, область вибирають за допомогою апертури нижче в колоні, у площині останніх проміжних зображень. У такий спосіб можна використовувати навіть дуже велику апертуру. Наприклад, у разі використання в площині проміжного зображення зі збільшенням $200\times$, апертура діаметром 200 мкм виділить область розміром лише 1 мкм. З рис. 4.5 бачимо, що вибір великої області L на проміжному зображенні оптично еквівалентний вибору набагато меншої області S на зразку. Апертуру, використану з такою метою, називають апертурою обраної області, або дифракційною апертурою. Діаметр обраної області доцільно обмежити 0.5–1.0 мкм, оскільки один з ефектів сферичної аберації полягає в тому, що електрони, які проходять через зразок в околі 1–4 мкм від обраної області, можуть робити внесок у дифракційну картину (залежно від сферичної аберації мікроскопа). Ця похибка мала, коли діаметр вибраної області становить, скажімо, 50 мкм, однак стає дуже суттєвою, якщо вибрана область має діаметр лише 1 мкм.

Єдиним способом отримати хорошу дифрактограму від області менше 1 мкм у діаметрі є використання методу дифракції від збіжного пучка. У цьому випадку вибраний діаметр такий самий, як і діаметр пучка на зразку, розмір якого визначений конденсорною системою. У сучасних мікроскопах можна сфокусувати електронний пучок (тобто і вибрані області) до діаметра 1 чи 2 нм, хоча у старіших приладах межа, якої вдається досягти, становить лише 100 нм.

4.1.6. Камера. Камера, зазвичай, є просто апаратом із заслінкою (найчастіше в колоні мікроскопа), який дає змогу керувати експозицією дрібнозернистої фотоплівки, розміщеної під екраном у цій камері. З огляду на велике збільшення ПЕМ має дуже велику глибину фокуса, тому є багато місця для

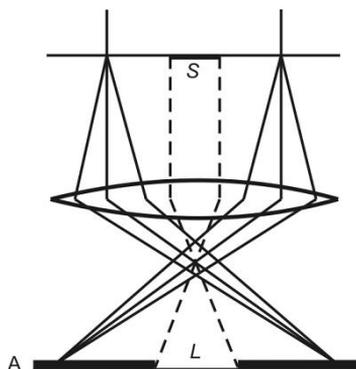


Рис. 4.5. Апертура обраної області А.

розміщення різних систем реєстрації зображення. Зі зростанням доступності та вдосконаленням технологій цифрового зображення щораз поширенішими стають матриці пристроїв зі зарядовим зв'язком (ПЗЗ). У найпростіших цифрових камерах використовують цифрові відеосистеми, спрямовані на фосфоресцентний екран. У цих камер є певні обмеження через слабкий рівень освітлення від фосфоресцентного екрана. Є також значно складніші камери, що можуть фіксувати зображення від фосфоресцентного екрана через оптоволоконні лінії.

ПЗЗ матриця часто має систему охолодження для зменшення шуму, тому доступними стають великі часи експозиції. Також поєднуючи вихід такої камери з комп'ютером, що має програмне забезпечення для опрацювання зображення і керує лінзами мікроскопа, процедури юстування можна проводити швидко.

Багато аналітичних мікроскопів оснащено електронними детекторами під камерою. Це можуть бути сцинтиляційні лічильники, вихід яких пропорційний до струму пучка, та які можна використовувати для формування зображення СПЕМ. Також це можуть бути спектрометри енергетичних втрат електронів, що дають інформацію про впливи, яких зазнали електрони під час проходження через зразок, і в деяких випадках допомагають отримати енергетичнофільтровані зображення.

4.1.7. Юстування. Одним з найважливіших етапів отримання хороших зображень в електронній мікроскопії є орієнтація електронного пучка вздовж оптичної осі кожної з лінз. Лише у випадку точного юстування можна мінімізувати аберації і досягнути оптимального розділення мікроскопа. Зрозуміло, що електромагнітні лінзи, відповідно, теж повинні бути механічно добре від'юстовані, і це виконує виробник. Однак завжди є потреба в незначному коректуванні, яке виконує оператор за допомогою маленьких електромагнітних відхильних котушок, розташованих у певних точках колони.

Процедура юстування може відрізнитися для різних мікроскопів, однак метою її є вирівнювання пучка вздовж оптичної осі, особливо в чутливій ділянці біля об'єктивної лінзи. Наступні котушки дають змогу прикладати малі поля для виправлення астигматизму в

конденсорі, об'єктивній та проекторній системах. Усі ці налаштування виконує оператор перед тим, як отримати мікрофотографії з великим збільшенням.

4.2. Механізми контрасту

Досі ми розглядали оптичну та просвічувальну електронну мікроскопію з погляду геометричної оптики. Діаграми ходу променів використовували, щоб довести таке: якщо об'єкт (зразок) міститься у певній площині, в іншій площині буде відповідне зображення. Екран чи камера розміщені у площині зображення і не потребують точного позиціонування, оскільки глибина фокусу, зазвичай, дуже велика. Геометричною оптикою зручно користуватися для розгляду таких понять, як збільшення, глибина поля і фокальна відстань мікроскопа, однак її недостатньо для інтерпретації кінцевого зображення. Для цього розглянемо можливі механізми контрасту, що визначають, якою буде певна деталь на зображенні – яскравою чи темною.

Є три головні механізми контрасту, що беруть участь у формуванні зображення ПЕМ. У будь-якому випадку важливо те, що кінцеве зображення може бути утворене лише тими електронами, які пройшли об'єктивну апертуру. Очевидно, що розмір та розташування об'єктивної апертури є визначальними для природи контрасту зображення. Розглянемо кожен з механізмів по черзі.

4.2.1. Контраст маса–товщина. Імовірність пружного розсіяння електронів залежить від коефіцієнта розсіяння, що зростає зі збільшенням атомного номера, і від загальної кількості атомів, яка пропорційна до товщини зразка. Тому контраст зображення визначений товщиною і густиною зразка.

Якщо зразок є достатньо тонким, то можна припустити, що, окрім кількох зворотно розсіяних, первинні електрони, що входять зверху зразка, з'являться знизу. Однак їхній кутовий діапазон і розкид енергії визначений пружними та непружними розсіяннями всередині зразка. Дія апертури у задній фокальній площині об'єктивної лінзи полягає у відкиданні всіх електронів, що були розсіяні за

будь-яким механізмом на кут понад α (рис. 4.6): електрони, що розсіялися на кут понад α , затримуються апертурою і не роблять внеску у зображення. Якщо апертура центрована біля оптичної осі, як показано на рис. 4.6, без зразка буде видно яскравий фон. Цей спосіб називають отриманням зображення у *світлому полі*. Области зразка, що є дещо товстішими чи мають більшу густину, розсіюватимуть сильніше (тобто більше буде електронів, відхилених на кут понад α) і на зображенні виглядатимуть темнішими. Цей ефект показаний схематично на рис. 4.7. В тонкій області (зліва) лише кілька електронів розсіялися і 47 з початкових 50 електронів продовжать рух. У товстішій ділянці такого самого матеріалу (у центрі) розсіялося більше електронів, і лише 43 залишилися у пучку. Для ділянки такої ж товщини, але більшої густини, відбудеться більше актів розсіяння і рух через об'єктивну апертуру продовжать лише 37 електронів.

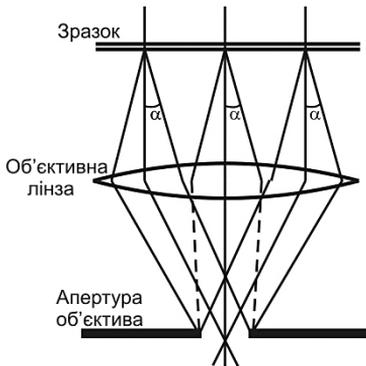


Рис. 4.6. Об'єктивна апертура розміщена в задній фокальній площині об'єктивної лінзи.

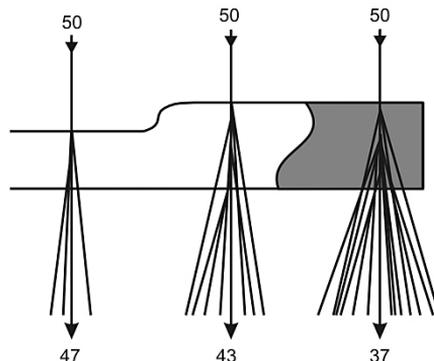


Рис. 4.7. Розсіяння електронів від різних ділянок тонкого зразка.

Механізм контрасту маса–товщина широко використовують у біології. У тонкий зразок уводять важкі метали, наприклад осмій, що контрастує певні деталі. Якщо забрати об'єктивну апертуру, то контраст майже повністю зникне, оскільки майже всі електрони зможуть робити внесок у зображення. Слабкий контраст залишиться завдяки тому, що отвір мікроскопа (діаметр становить усього приблизно 1 мм) відіграватиме роль великої апертури.

Для просвічувальної мікроскопії контраст маса–товщина є визначальним, оскільки всі зразки (аморфні чи кристалічні, біологічні чи неорганічні) мають його. Інші механізми контрасту можуть виявлятися у конкретних випадках.

І пружне, і непружне розсіяння високоенергетичних електронів змінюють їхній напрям руху несуттєво, тому кут α , створюваний об'єктивною апертурою, повинен становити менше одного градуса. Фактичний діаметр апертури визначений фокальною відстанню (i , відповідно, збільшенням) об'єктивної лінзи. Для сучасних мікроскопів використовують апертури з діаметром 20, 50 і 100 мкм.

У сканувальних просвічувальних електронних мікроскопах такого ж ефекту можна добитися, використовуючи кільцевий детектор, що реєструє електрони, котрі розсіялися на відносно великі кути. Оскільки розсіювальний фактор атома пропорційний до квадрата його атомного номера Z , атоми з вищим Z виглядають яскравішими. Такий Z -контраст дає можливість отримати інформацію про склад складних сполук.

4.2.2. Дифракційний контраст. Розглянемо механізм виникнення дифракційного контрасту в загальних рисах. Нехай у нас є кристалічний об'єкт, наприклад, маленький монокристал. Полікристалічні об'єкти (напилені поверхні, порошкові препарати, тонкі металеві фольги) можна уявити собі такими, що складаються з багатьох монокристалів різної орієнтації. Тому далі обмежимося монокристалом.

Дифракція електронів на маленькому монокристалі залежить головню від двох чинників:

а) геометричної форми (геометрії) кристала;

б) структури кристала, який складається з періодично розміщених у просторі елементарних комірок кристалічної ґратки.

Дифракційні ефекти, пов'язані з геометрією об'єкта, зазвичай, не спостерігають. Це зумовлено досить малими кутами, під якими дифрагують електрони. Ці дифракційні явища виявляються безпосередньо поблизу первинного пучка.

Дифракцію, зумовлену структурою кристала, називають електронною, і щодо попереднього випадку її характеризує великий ди-

фракційний кут. Дифраговані пучки електронів можуть брати безпосередню участь у формуванні зображення лише у виняткових випадках (наприклад, коли параметр ґратки дуже великий), оскільки, щоб усунути вплив похибок лінз на сформоване ними зображення, апертуру лінз роблять малою. Дифраговані електрони забирають від первинного пучка частину енергії, зменшуючи густину енергії на зображенні (на вторинному зображенні (див. рис. 3.3)). Якщо по всьому об'єму кристала не виконуються одночасно умови Бреґґа (з огляду на згин об'єкта чи дефекти кристалічної структури), то зміни густини енергії внаслідок дифракції електронів на кристалічній ґратці локально неоднорідні. Цю локальну неоднорідність густини енергії на зображенні називають дифракційним контрастом.

На аморфних об'єктах електронна дифракція у тому вигляді, у якому її описує дифракційна теорія, не виникає. Однак і в цьому випадку пучок електронів розсіюється на атомних ядрах та відхиляється від свого вихідного початкового напрямку. Оскільки в аморфних тілах, на противагу кристалам, атоми чи молекули не розміщені у просторі строго періодично, то і дифракції в дискретних напрямках, що характерна для просторової ґратки, також нема. Таке невпорядковане відхилення електронів від початкового напрямку називають розсіянням. У випадку розсіяння, як і у випадку дифракції на кристалічному об'єкті, частину розсіяного випромінювання затримує апертурна діафраґма. Контраст, що в цьому разі виникає на зображенні, називають *абсорбційним контрастом*. Принципової різниці між дифракційним і абсорбційним контрастами не існує, оскільки причина в обох випадках – розсіяння електронів на атомних ядрах. Як впливає з дифракційної теорії контрасту, яка відображає взаємозв'язок між типом кристалічної ґратки і напрямками дифракції, дифракційний контраст виявляється в різних ефектах. Ці ефекти є важливим джерелом інформації в разі дослідження кристалічних об'єктів. Нижче описано механізми виникнення та застосування дифракційного контрасту.

4.2.2.1. Кінематична теорія дифракційного контрасту. Основне припущення кінематичної теорії дифракції полягає в тому, що інтенсивність первинного пучка не зменшується, незважаючи на

його дифракційне розсіяння. Тобто ця теорія застосовна лише для тонких монокристалічних зразків.

З теорії дифракції електронного пучка відомо, що інтенсивність розсіяння значно зростає в разі певних орієнтацій зразка. Об'єктивну апертуру тоді використовують для того, щоб дати змогу невідхиленому пучку або пучку, що продифрагував, сформувати зображення, створюючи сильний контраст від ділянок, які сильно розсіюють. Щоб зрозуміти контраст таких зображень, необхідно оцінити основні характеристики електронної дифракції. Одним із важливих параметрів опису дифракції електронів є довжина екстинкції (рівняння (3.10)). Зазвичай, чіткі зображення отримують лише в разі порівняно малого значення цієї величини – кілька десятків нанометра. Дослідження рівнянь (3.10) і (3.11) засвідчує, що це виконується лише для відбиттів порівняно низького порядку, тому більшість зображень з дифракційним контрастом формуються за такої орієнтації кристала, коли на дифракційній картині є лише невідхилений пучок та один продифрагований пучок низького порядку.

На рис. 4.8 відображено умови формування зображення, які використовують найчастіше. Зразок нахилений так, що лінія Кікучі проходить через невідхилений пучок (див. рис. 4.8, *a*), паралельна лінія Кікучі тоді йде крізь сильно відхилений пучок. У разі отримання світлопільного зображення об'єктивну апертуру використовують для того, щоб спинити всі відхилені промені і щоб у формуванні зображення брали участь лише невідхилені електрони (див. рис. 4.8, *b*). Якщо апертуру змстити, то її можна використати для того, щоб обрати конкретний дифрагований пучок, як показано на рис. 4.8, *в*. Сформоване в такий спосіб зображення називають темнопільним – якщо нема зразка, то фон виглядає темним. Однак якщо темнопільне зображення створюване зміщенням апертури, то є ймовірність появи аберацій, оскільки всі електрони, що формують зображення, йдуть далеко від оптичної осі, у цьому разі сильною є сферична аберация. Ліпший метод отримання темнопільного зображення, який дає змогу уникнути цієї проблеми, полягає в нахилі падаючого пучка електронів так, що обраний дифрагований пучок йде вздовж оптичної осі і проходить крізь центровану апер-

туру (див. рис. 4.8, *з*). Досягнути цього технічно легко, однак треба належно орієнтувати пучок і зразок. Матеріал діафрагми повинен бути цілком непрозорим.

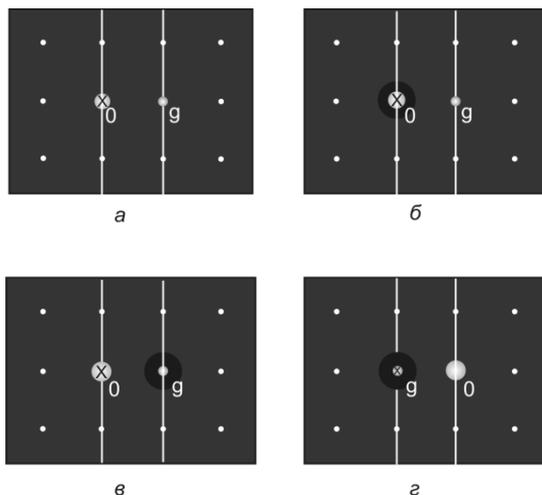


Рис. 4.8. Поширені умови формування зображення: *а* – дифракційна картина, центрована по оптичній осі мікроскопа (позначена хрестиком); *б* – світлопільне зображення; *в* – темнопільне зображення з низьким розділенням; *з* – стандартне темнопільне зображення.

Використання дифракційного контрасту дає змогу досягти низьки результатів. Будь-що, що змінює площини, на яких відбувається бреггівська дифракція, стає видимим, включно з дислокаціями, дефектами упаковки та іншими кристалографічними дефектами. Зміни складу багатокомпонентних сполук можуть змінювати структурний фактор, що визначає інтенсивність. Недоліки такої чутливості виявляються під час дослідження зігнутих зразків. У цьому випадку умови дифракції змінюватимуться від краю до краю поля зору, що ускладнює інтерпретацію.

Розглянемо явища, що виникають у ході дослідження ідеальних кристалів. Ідеально плоский монокристалічний зразок може дати зображення з інтенсивністю різного рівня, що залежить від його точної орієнтації. Припустимо, що один набір кристалічних

площин майже паралельний до електронного пучка, тому закон Брегга для нього виконується (рівняння (3.1)). Ми назвемо такі площини робочими й описуватимемо їх вектором оберненої ґратки g . Спрощена модель (рис. 4.9) відображає таке: якщо для цих площин точно виконується умова Брегга, то простежуватиметься сильна дифракція (велику частину електронів відхилитиме зразок), і внаслідок цього світлопільне зображення виглядатиме темним (невідхилений пучок буде мало інтенсивним).

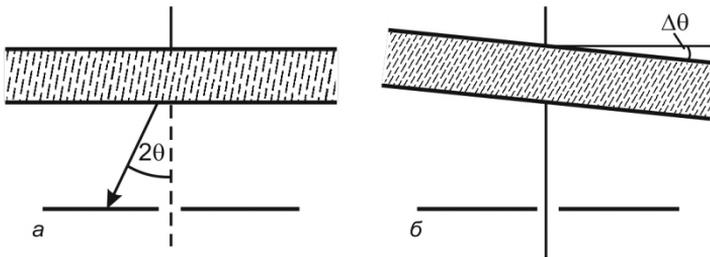


Рис. 4.9. Кристалічний зразок, на один набір міжатомних площин якого електронний пучок падає точно під кутом Брегга (а). Той же зразок (б), нахилений на невеликий кут $\Delta\theta$.

Якщо зразок трохи нахилити (всього на частку градуса; на рис. 4.9, б кут значно збільшений), то закон Брегга більше не виконуватиметься, а міжатомні площини можуть виявитися настільки віддаленими від умови Брегга, що практично весь пучок пройде через апертуру; дифракція буде слабкою, а отримане зображення – світлим.

Реальні зразки не є ідеально плоскими і пружно вигнуті до певної міри. Тому зображення повинне містити темні ділянки, що відповідають ділянкам зразка, які розміщені при куті Брегга – їх називають *контурами екстинкції*. Їхнє утворення схематично зображене на рис. 4.10. Світлі ділянки відповідають частинам зразка, що розсіюють незначно. Через дифракцію від набору площин з'являється багато контурів екстинкції. Вони є невід'ємною частиною контрасту деформованих кристалічних зразків, а їхню ширину використовують для визначення протяжності деформації.

У попередньому розділі (рівняння (3.10)) ми ввели вираз для інтенсивності дифракції як функції товщини. У дещо спрощеному вигляді ця залежність виглядає так:

$$I_g = \frac{\sin^2(\pi t s)}{(\xi_g s)^2}, \quad (4.1)$$

де s – параметр відхилення, що описує відстань в оберненому просторі, від умови Брегга; ξ_g – довжина екстинкції. Цей вираз є коректним лише для дуже тонких зразків, коли інтенсивність продифрагованих пучків незначна, за так званих кінематичних умов. Однак використання цього виразу дає нам змогу якісно інтерпретувати дрібні деталі контуру екстинкції.

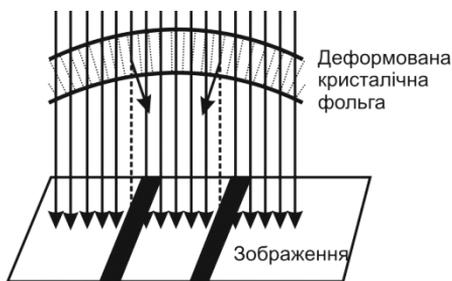


Рис. 4.10. Світлопільне зображення деформованої кристалічної фольги має темні лінії (контури екстинкції) в ділянках, де для зразка виконується умова Брегга.

Залежність I_g від s називають *кривою коливання*, оскільки зміну s можна отримати, коливаючи плоский кристалічний зразок біля кута Брегга. Крива коливання, отримана з рівняння (4.1) за сталої товщини t показана схематично на рис. 4.11. Як бачимо, кінематичне наближення

дає нескінченний результат при s , що прямує до нуля, оскільки інтенсивність, розрахована з рівняння (4.1), зростає дуже швидко.

Деформований зразок дає змогу без коливань отримати низку значень s , тому на контурі екстинкції треба очікувати появи додаткових контурів згину. Ці контури часто помітні з обох боків основного контуру екстинкції. Контури екстинкції є одним з основних артефактів зображення, які треба вміти розпізнавати у кристалічному зразку. Їх легко відрізнити від справжніх дефектів кристала шляхом легкого нахилу зразка. Контури екстинкції, що є просто лініями, які відображають розташування площин схожої орієнтації, з'являться і перемістяться по зображенню в разі нахилу зразка,

коли умова Брегга виконуватиметься для різних площин. Дефекти у кристалі в разі нахилу зразка, звісно, не перемішатимуться, хоча зображення їх може дещо змінитися.

З використанням рівняння (4.1) можна пояснити також інший часто спостережуваний артефакт зображення. За сталого значення s (тобто у разі фіксованої орієнтації) інтенсивність змінюється періодично разом з t , зануляючись кожного разу, коли добуток ts є цілим. Тому стандартний клиноподібний зразок дає контури товщини, що на світлопильному зображенні будуть темними за товщин $t = n/s$. Зверніть увагу, що кінематична теорія не може пояснити, чому контури існують навіть у разі точного дотримання кута Брегга. Коли $s = 0$, то кінематична теорія передбачає, що інтенсивність зростає пропорційно зі збільшенням товщини. Пояснення контрасту за малих значень s дає динамічна теорія.

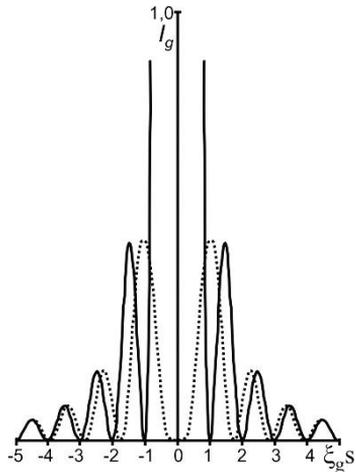


Рис. 4.11. Крива коливання, розрахована у кінематичному (суцільна лінія) та динамічному (пунктирна лінія) наближенні для двох пучків.

4.2.2.2. Динамічна теорія дифракційного контрасту. Кінематична теорія достатньо добре пояснює експериментальні дані лише у випадку дуже тонких зразків. Якщо товщина кристалічного зразка перевищує третину довжини екстинкції (яка для більшості матеріалів є близько кількох десятків нанометра), то відбуватиметься значна взаємодія між електронними пучками під час їх проходження через тверде тіло. Наприклад, розсіяні електрони можуть розсіятися знову в початковому напрямі пучка. Насправді така подія дуже ймовірна, оскільки електрони, які продифрагували, повинні рухатися під кутом Брегга до дифракційних площин, тому вони навряд чи пройдуть велику відстань перед наступним розсіянням. Це робить кінематичне наближення некоректним, і йому на

заміну приходять динамічне наближення. У найпростішій версії цієї теорії розглядають взаємодію лише двох пучків – нерозсіяного пучка й одного розсіяного, який визначений вектором оберненої ґратки g . Ця двопротенева теорія припускає, що всі інші розсіяні пучки є дуже слабкі. Теорії з урахуванням взаємодії багатьох пучків також розробляли, і виявилось, що головні висновки двопротеневої теорії дійсні й за наявності інших слабких пучків, тому ми їх тут не розглядатимемо. Є низка різних способів математично сформулювати двопротеневу теорію, наприклад:

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_0}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_0} \Phi_0 + \frac{i\pi}{\xi_g} \Phi_g e^{2\pi i s z}; \\ \frac{d\Phi_g}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_g} \Phi_0 e^{-2\pi i s z} + \frac{i\pi}{\xi_0} \Phi_g. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Ці диференціальні рівняння Хові-Уелана (Howie-Whelan) описують зміну амплітуд Φ нерозсіяної та розсіяної хвиль як функцію відстані в ідеальному кристалі (z). Перший доданок кожного рівняння з'являється через розсіяння невідхиленого пучка (індекс 0), а інший доданок – від продифрагованого пучка (індекс g). Вони доводять, що під час проходження через кристал амплітуда кожної хвилі змінюється завдяки внеску іншої.

Такий підхід можна зробити навіть точнішим, врахувавши можливість, що електрони є “поглинуті”, чи, точніше, непружно розсіяні на великий кут і спинені апертурою. Це можна врахувати, замінивши дійсний параметр екстинкції ($1/\xi$) на комплексний $1/\xi + i/\xi'$. Хоча ми й не використовуємо таке наближення тут, зазначимо, що рівняння (4.2) та їхнє уточнення застосовують для опису всіх дифракційних контрастів і вони дуже добре узгоджуються з експериментом.

Рівняння (4.2) можна розв'язати аналітично для ідеального кристала. Щоб отримати інтенсивність у будь-якій точці зображення, рівняння треба проінтегрувати по всій товщині й отримати Φ_0 та Φ_g на поверхні виходу зі зразка. Інтенсивність світлопільного зображення тоді буде $\Phi_0 \Phi_0^*$, а темнопільного – $\Phi_g \Phi_g^*$, де зірочкою

позначено комплексно спряжені величини. Сумарна темнопільна інтенсивність продифрагованого пучка для ідеального кристала товщини t :

$$I_g = \frac{\sin^2(\pi t s')}{(\xi_g s')^2}, \quad (4.3)$$

що ідентично розв'язку в кінематичному наближенні (рівняння (4.1)), окрім параметра s' , який називають ефективним параметром відхилення. Співвідношення між s' та s визначене такою формулою:

$$s' = \sqrt{s^2 + \left(\frac{1}{\xi_g}\right)^2}. \quad (4.4)$$

Рівняння (4.3) коректно описує інтенсивність дифрагованого пучка, коли s прямує до нуля і виникає сильна дифракція. Можна вивести точну криву коливання, як показано на рис. 4.11. Наявність контурів товщини також можна зрозуміти чіткіше – на світлопільному зображенні світлі контури виникають, коли більшість продифрагованих електронів відхилилися назад у нерозсіяний пучок. Рівняння (4.3) та (4.4) можна використати для визначення довжини екстинкції та товщини кристала з двопроменевої дифракторами у збіжному пучку.

Щодо цього механізму контрасту, наголосимо на двох важливих речах. По-перше, дифракційний контраст та контраст маса–товщина можуть виявлятися одночасно, наприклад, тонша ділянка буде світлішою, ніж решта зображення. По-друге, низка проявів ефекту може виникнути в будь-якому зразку.

4.2.2.3. Приклади дифракційного контрасту. Дифракційний контраст широко використовують для отримання зображення дефектів та інших фаз у кристалічних матеріалах. Якщо основний зв'язок між зображенням і дифрактограмою зрозумілий, то можливості надзвичайно широкі. Ми опишемо кілька прикладів.

Маленькі кристалічні частинки. Вони можуть відрізнятися від матриці атомним номером, сталою ґратки, кристалічною структурою чи орієнтацією, а також вносити в матрицю напруження, такі як дислокація, викривлюючи міжатомні площини. Будь-який з цих ефектів можна використати для утворення зображення частинок і їхнього розподілу. Наприклад, преципітат можна побачити, якщо в нього відмінна від матриці структура і він сильно розсіює. З іншого боку, ту саму деформовану частинку можна побачити, якщо матриця є пружно здеформована і дифрагувальні міжатомні площини нахилені.

Маленька западина. Це крайній випадок локальної зміни густини зразка. Тому зображення западини може з'явитися завдяки контрасту маса–товщина, якщо виконується кінематичне наближення (тобто мала товщина чи велике значення s). Тоді западина виглядатиме яскравіше, ніж її фон на світлопільному зображенні, хоча ефект може бути незначним.

Композиційний контраст. Його можна отримати в матеріалах, у яких кристалічна структура є незмінною, а склад змінюється (тобто твердих розчинах). Оскільки структурний фактор залежить від складу зразка, то зміни його складу можна легко побачити за допомогою розсіяного пучка. Наприклад, у потрійних чи четвірних напівпровідниках III–V дифрагований пучок 002 має інтенсивність, що, грубо кажучи, пропорційна до різниці атомних номерів Z між елементами III- та V-ї груп (якщо нехтувати абсорбцією).

4.2.3. Фазовий контраст. І дифракційний контраст, і контраст маса–товщина є амплітудними механізмами контрасту, бо використовують лише амплітуду розсіяних хвиль. Тепер ми розглянемо фазовий контраст, коли деталі зображення з'являються внаслідок інтерференції хвиль з різними фазами. Цей механізм контрасту використовує зсуви фаз, які з'являються під час розсіяння.

Фазовий контраст виникає, коли електрони з різними фазами проходять до об'єктивної апертури. Оскільки більшість механізмів розсіяння електронів урахує зміну фази, то це означає, що фазовий контраст певним чином наявний на кожному зображенні. Не-

можливо використати апертуру настільки маленьку, що не давала б змоги брати участь у формуванні зображення жодному відхиленому електрону. Тому компонента фазового контрасту є на всіх зображеннях, і в разі великих збільшень має вигляд крапкового фону. Фазовий контраст стає корисним, коли два чи більше розсіяних пучків ідуть через об'єктивну апертуру й інтерферують. Для цього потрібна більша апертура, ніж та, яку використовують для дифракційного контрасту чи контрасту маса–товщина.

Кожна пара пучків, що інтерферують, спричинить появу низки смуг на зображенні. Найпростіший спосіб – дати змогу лише двом пучкам іти крізь апертуру. Ліпшою альтернативою, що допомагає уникнути сферичної аберації, буде розташування невідхиленого пучка посередині між лініями Кікучі та використання трьох пучків: $+g$, 0 і $-g$. В обох випадках утворюється зображення ґратки, де кожен темний контур відображає міжатомну площину. Це справджується для ідеальних умов, однак з причин, яких ми тут не з'ясовуватимемо, між контурами і площинами немає точної відповідності один одному. Проте багато корисних зображень отримано в такий спосіб, і деякі з перших мікрофотографій такого типу підтвердили ідею про зайву півплощину на краю дислокації.

Звичніший і корисніший тип фазового контрасту виникає, коли зображення формується за допомогою більшої кількості розсіяних пучків. Нахилиючи кристал так, що падаючий пучок точно паралельний до однієї з осей кристала, можна отримати багато значно відхилених пучків (наприклад, див. рис. 3.12). Якщо вибрати кілька з них, то утвориться структурне зображення, яке називають зображенням, що отримане електронним мікроскопом з високою роздільною здатністю. Багато ґраткових контурів перетинаються і дають картину темних (чи світлих) точок, що відповідають стовпцю атомів. Інтерпретація контрасту на таких зображеннях не є очевидною, оскільки контраст зображення суттєво змінюється з товщиною зразка і в разі розфокусування. Він також значно залежить від розділення мікроскопа, яке, відповідно, залежить від коефіцієнта сферичної аберації об'єктної лінзи та від довжини хвилі електронів. Можлива ситуація, коли той самий зразок під час спостереження може

дати зображення, на якому одна темна пляма відповідає або стовпцю атомів, або відстаням між ними, або навіть парі стовпців атомів.

Хороше високороздільне зображення можна отримати лише від тонкого зразка, оскільки непружне розсіяння суттєво погіршує якість зображення. Мікроскоп треба також якомога ліпше від'юстувати, мінімізувавши астигматизм. Ці чинники у поєднанні з тим, що зразок потрібно акуратно нахилити, щоб напрям пучка збігався з кристалографічними осями, потребують наявності не лише дуже хорошого мікроскопа, а також значних навичок оператора та тонкого розуміння формування зображення. Більшість зображень неможливо цілком зрозуміти, не виконавши порівняння з серією змодельованих на комп'ютері зображень, отриманих для схожих структур. Це порівняння можна зробити якісно під час аналізування оцифрованих зображень, тобто таких, де зображення розбите на окремі пікселі, що дає змогу чисельно аналізувати їх за допомогою комп'ютера.

4.3. Електронна мікроскопія високої напруги

Найочевиднішим результатом підвищення прискорювальної напруги у мікроскопі є зменшення довжини хвилі електронів та перерізів розсіяння. Це дає змогу збільшити глибину проникнення (тобто можна досліджувати товстіші зразки) і поліпшити розділення (див. рівняння (1.9)). Спроби усунути одне з найсуттєвіших для ПЕМ обмежень, а саме – необхідність дуже тонкого зразка, у 70-х роках ХХ ст. привели до появи 1 МеВ-мікроскопів.

Дуже високоенергетичні електрони мають малі перерізи взаємодії з електронами атомів зразка і ще менші – для взаємодії з ядрами. Іншими словами, високоенергетичний електрон з дуже малою ймовірністю може порушити міжатомні зв'язки і зі ще меншою – влучити в ядро. Однак якщо зіткнення все-таки станеться, то пошкодження будуть дуже сильні: у разі перевищення порогової енергії може відбутися зміщення окремого атома з його положення, що є основним недоліком електронної мікроскопії високої напруги. Частка електронів, які спричинять зміщення, є малою (скажімо,

один на 10 000), однак за струмів пучка, які використовують у ПЕМ (приблизно 10 нА), за секунду зі своїх позицій вибиваються 10^4 атомів. Порогова енергія зростає зі збільшенням атомного номера: для алюмінію вона становить 170 кеВ, для нікелю – близько 400 кеВ. Це явище, зазвичай, небажане, однак його використовували в експериментах з радіаційного руйнування для моделювання впливу нейтронного опромінення. Вища проникна здатність є цінною в разі вивчення складних багатофазових сплавів, мінералів та керамік. Такі мікроскопи також широко використовують для експериментів, у яких зразок нагрівається, охолоджується чи деформується під час спостереження. Той факт, що ціна виробництва та експлуатації ПЕМ зростає приблизно лінійно зі зростанням прискорювальної напруги, а також сильні радіаційні пошкодження, які вони чинять, привели до того, що більшість мегаелектронвольтних мікроскопів припинила роботу. Однак є багато мікроскопів проміжної напруги (300–400 кеВ), які мають переваги приладів з високою прискорювальною напругою.

4.4. Приготування зразків для ПЕМ

Є чимало цікавих об'єктів, які намагаються досліджувати за допомогою ПЕМ. Для того, щоб проводити експеримент, треба приготувати зразок. Приготувати досить тонкий зразок (від кількох десятих нанометра до мікрона у товщину) є непростим завданням, яке стає ще важчим, якщо врахувати, що процедура приготування зразка не повинна його змінювати. Зразок повинен бути досить міцним, щоб його можна було переносити, а також зберігати досить довго для дослідження мікроскопом. Ці вимоги досить жорсткі, і дуже зрідка вдається дотриматися їх водночас. Потрібно прагнути до отримання зразка, що дасть максимум інформації за мінімуму складності її інтерпретації, і це означає, що на приготування зразка треба звертати особливу увагу.

Методики, які використовують у разі приготування зразків для ПЕМ дуже різноманітні, визначені вони матеріалом зразка і викладені в низці посібників. Ступінь складності приготування

зразка може відрізнятись від практично тривіального до таких навичок, які виробляються за тиждень навчання. Ми лише перерахуємо ці методи: сколювання, ультрамікротомія, механічне полірування, електро- та хімічне полірування, іонне і механічне полірування, атомне травлення, реплікація та ін.

Контрольні запитання і завдання

1. Розташуйте у порядку зростання кута сходження пучка: сфокусований, недофокусований, перефокусований.
2. Об'єкту апертуру використовують для того, щоб пропустити нерозсіяні електрони та спинити розсіяні площиною (002) міді. Який максимальний може бути розмір апертури ($a_{Cu} = 0.360$ нм, $\lambda = 0.0037$ нм, фокальна відстань об'єктної лінзи -1 мм)?
3. Який розмір ділянки зразка, яку можна бачити на квадратному екрані (100×100 мм) ПЕМ за збільшення у мільйон разів?
4. Де, на вашу думку, є місце вставки та засоби позиціонування а) об'єктної апертури; б) апертури обмеженої області; в) конденсорної апертури?
5. Опишіть різницю між світлопільним та темнопільним режимами отримання зображення.
6. Що, на вашу думку, станеться з контуром екстинкції на ПЕМ зображенні, якщо зразок нахилити?
7. Які є головні механізми контрасту у ПЕМ?

Розділ 5

СКАНУВАЛЬНИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ МІКРОСКОП

Одне з обмежень ПЕМ таке: якщо зразок є недостатньо тонким, то електрони будуть сильно розсіюватися та поглинатися в ньому, а не проходилимуть наскрізь. Тому виникла потреба в електронних мікроскопах, за допомогою яких можна було б досліджувати порівняно товсті (об'ємні) зразки. Тобто потрібен був електронно-променеви́й прилад, схожий на оптичний мікроскоп на відбивання, проте з ліпшим просторовим розділенням.

Незабаром після винаходу ПЕМ з'явився сканувальний електронний мікроскоп – СЕМ. Він меншого розміру, ніж ПЕМ (і дешевший). Нині їхня кількість перевищує кількість ПЕМ, і використовують їх у медицині, матеріалознавстві, напівпровідниковій промисловості та інших галузях.

У цьому приладі досліджуваний зразок опромінюють тонким сфокусованим пучком електронів, який розгортається у растр на поверхні. Унаслідок його взаємодії з поверхнею виникають вторинні електрони, відбиті електрони, оже-електрони та фотони різних енергій. Зароджуються вони в певних ділянках зразка (об'ємах генерування), а використовують їх для вимірювання багатьох характеристик зразка (складу, топографії поверхні, кристалографічної орієнтації і тощо).

Просторове розділення СЕМ у режимі топографії досягає 10 нм і менше, а під час дослідження фазового складу – 100 нм. Важливою причиною успішного застосування СЕМ є те, що зображення тривимірних об'єктів у ньому (на відміну від зображень, отриманих ПЕМ) дослідник інтерпретує інтуїтивно.

Завдяки розробці технології отримання регульованого тиску в робочій камері за останні роки суттєво розширилася галузь застосування електронних мікроскопів: стало можливим використовувати їх для дослідження вологих, забруднених та непровідних зраз-

ків, які раніше у природньому вигляді були непридатні для дослідження, а їхня спеціальна підготовка вносила в отримані результати нехарактерні для зразка риси.

5.1. Принцип роботи

Основною функцією сканувального електронного мікроскопа є отримання зображення тривимірних об'єктів. Порівняно з оптичним мікроскопом, СЕМ має більшу глибину поля і ліпше латеральне (у площині) розділення. СЕМ схожий на ПЕМ тим, що вони обидва використовують пучок електронів, спрямований на зразок. Це означає, що такі елементи, як електронна гармата, конденсорні лінзи та вакуумна система наявні в обох приладах і схожі між собою. Однак спосіб отримання зображення та його збільшення суттєво відрізняються. Тоді як ПЕМ дає інформацію про внутрішню структуру тонких зразків, СЕМ головно використовують для вивчення поверхневої або приповерхневої структури об'ємних зразків. На рис. 5.1 показано сучасний прилад.

Мікрофотографія на рис. 5.2, отримана на сканувальному електронному мікроскопі, демонструє поверхню металевого сплаву. Для ока набагато простіше інтерпретувати такий тип зображення, ніж зображення, отримані просвічувальним електронним мікроскопом.



Рис. 5.1. Сканувальний електронний мікроскоп-мікроаналізатор РЕММА 102-02 (BAT SELMI, м. Суми).



Рис. 5.2. Мікрофотографія поверхні сплаву нікелю, що містить дендритні (деревоподібні) частинки кремнію, отримана СЕМ.

На рис. 5.3 зображена схематична діаграма основних компонентів СЕМ. Електронна гармата є, зазвичай, термоемісійного типу з вольфрамовою ниткою, хоча щораз частіше задля ліпшого розділення використовують автоемісійні джерела. Електрони прискорюються до енергії від 1 до 30 кеВ, що значно менше, ніж характерні для ПЕМ значення (100–300 кеВ). Дві або три конденсорні лінзи фокусують отриманий пучок так, що в разі потрапляння на зразок діаметр його може становити усього лише 2–10 нм.

У старіших приладах тонкий електронний пучок переміщається по зразку за допомогою соленоїдів зі струмом, і детектор реєструє кількість низькоенергетичних вторинних електронів чи інше випромінювання, що виходить з кожної точки поверхні. Водночас, пляма електронно-променевої трубки (ЕПТ) переміщається по екрані, а яскравість цієї плями модульована підсиленням струмом з детектора (рис. 5.4).

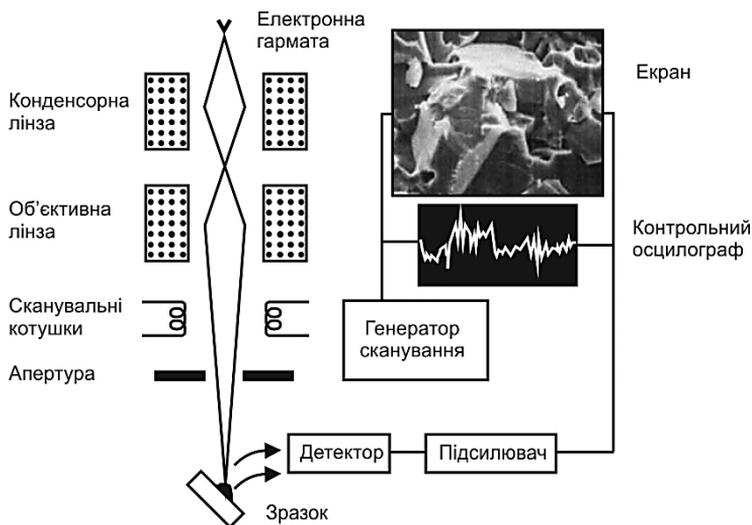


Рис. 5.3. Схематична діаграма основних компонентів сканувального електронного мікроскопа.

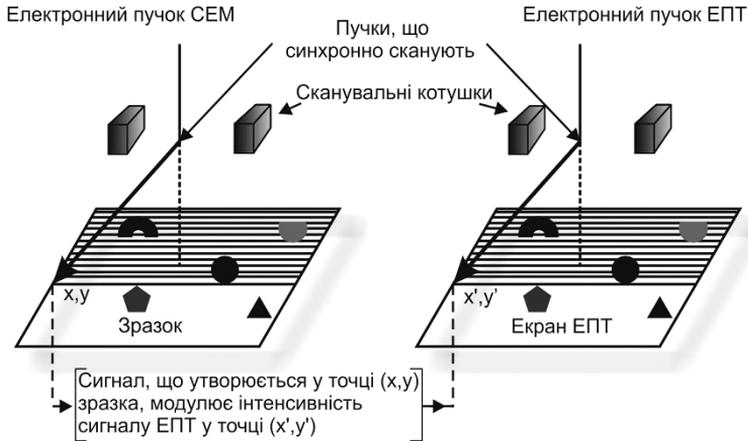


Рис. 5.4. Схематична діаграма, що ілюструє формування зображення у СЕМ.

Тобто точка на екрані монітора однозначно відповідає точці на сканованій поверхні зразка. Яскравість світіння точки на екрані модулює (задає) величина сигналу, що її реєструє детектор у конкретний момент. Так на екрані монітора виникає зображення сканованої поверхні з модульованою яскравістю (див. рис. 5.4).

Електронний промінь та пляма ЕПТ розгортаються у прямокутний набір прямих ліній, або ж *растр* (набір точок). У сучасних приладах такого ж ефекту досягають цифровим контролем положення пучка на зразку, і отримане зображення з'являється на моніторі комп'ютера. Для простоти ми будемо обговорювати роботу мікроскопа в термінах звичайної аналогової сканувальної системи і наголошуватимемо на відмінностях, що є у цифровому СЕМ. Тоді механізм отримання збільшеного зображення є дуже простим і не потребує лінз узагалі. Растр, сканований електронним пучком на зразку, є меншим, ніж растр, показаний на ЕПТ. У цьому випадку лінійне збільшення визначають як відношення бічної довжини екрана ЕПТ (L) до бічної довжини (l) растра на зразку (рис. 5.5, *a*). Точки A і B на екрані ЕПТ – це зображення точок a і b на поверхні зразка.

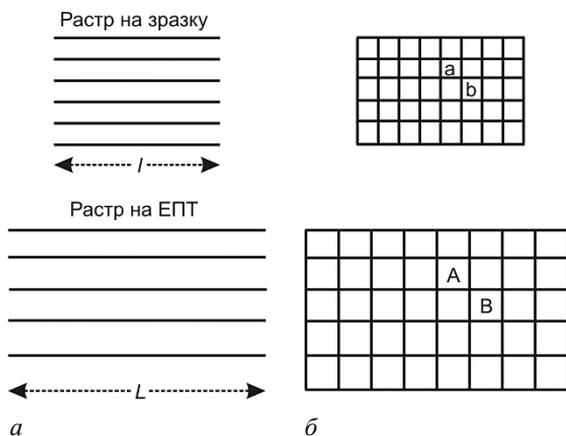


Рис. 5.5. Електронний пучок сканує растр зі стороною l на зразку, тоді як растр зі стороною L будується на ЕПТ (*а*). Растри можна також уявляти як масиви елементів картинки або пікселі (*б*).

Наприклад, якщо електронний пучок сканує растр 10×10 мкм на зразку, а на екрані ЕПТ відображається зображення з розміром 100×100 мм, то лінійне збільшення становитиме $10\,000 \times$. Альтернативно чи одночасно на окремому контрольному осцилографі мікроскоп може відображати зміни сигналу в разі переміщення пучка по растру, як показано на рис. 5.3.

5.2. Отримання сигналу в СЕМ

У розділі 2 обговорено взаємодію електронів зі зразком, де ми бачили, що в товстому зразку енергія падаючих електронів розсіюється. У цьому разі виявляються різні вторинні ефекти, а деяка частина непружно розсіяних електронів розсіюється назовні зразка. Однією з головних рис СЕМ є те, що, у принципі, будь-яке випромінювання зразка чи його зміна, яку можна зареєструвати, можна використати для формування зображення і забезпечити контраст зображення. Кожен сигнал є результатом взаємодії між падаючими

електронами і зразком, а тому може дати нам інформацію про зразок. На рис. 5.6 схематично зображено сигнали, які можна використати у СЕМ.

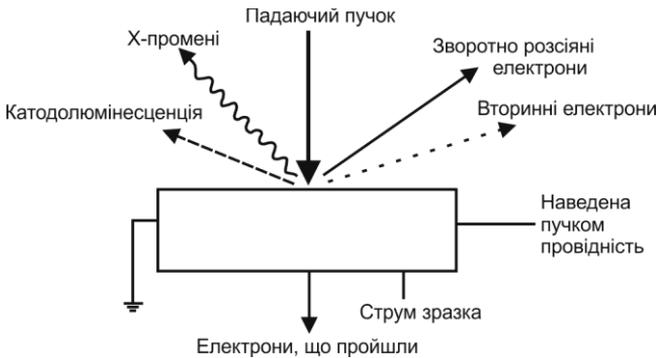


Рис. 5.6. Деякі з сигналів, які можна використовувати у СЕМ.

Усі сканувальні електронні мікроскопи мають засоби для реєстрації вторинних та зворотно розсіяних електронів. Зображення у вторинних та зворотно розсіяних електронах відображають топографічний контраст (рельєф поверхні). Однак зображення у зворотно розсіяних електронах частіше використовують для виявлення фазового складу зразка. Що стосується інших випромінювань, то X-промені застосовують, головню, для хімічного аналізу, а не для отримання зображення. Оже-електрони мають таку малу енергію і так легко зазнають поглинання, що для їхнього ефективного використання потрібна надвисоковакуумна система і спеціальні пристрої. Оже-спектроскопія і сканувальний оже-мікроскоп є важливими аналітичними методиками дослідження поверхні. Інші сигнали мають важливе, однак спеціалізоване застосування, деякі з них ми обговоримо далі та у розділі 8.

Про траєкторію руху електрона у твердому тілі йшлося в розділі 2. Моделювання методом Монте-Карло, результати якого показані на рис. 2.7, а також прямі експерименти засвідчили, що електрони розсіюються у грушоподібній ділянці зразка, зображеній на рис. 5.7. Зону проникнення електронів у зразок ми означили у розділі 2 як об'єм взаємодії, у якому внаслідок непружного розсіяння

генеруються різні випромінювання (рис. 5.7). Залежно від втрат енергії первинних електронів змінюватиметься кількість і вид вторинного випромінювання.

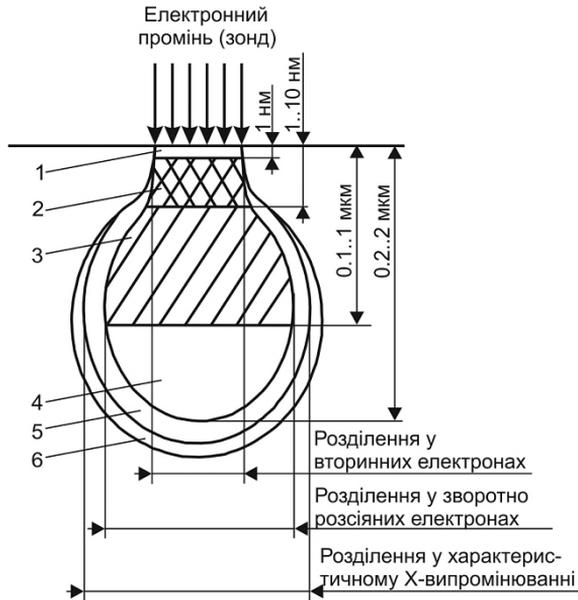


Рис. 5.7. Схема ділянки генерування і просторового розділення. Позначення ділянок генерування:

- 1 – оже-електронів; 2 – вторинних електронів;
- 3 – зворотно розсіяних (пружно відбитих) електронів;
- 4 – характеристичного X-випромінювання; 5 – гальмівного X-випромінювання; 6 – катодолюмінесценції.

Хоча кожен вид випромінювання генерується в певній ділянці, його не можна зареєструвати, доки воно не вийшло зі зразка, а процес транспортування до поверхні залежить від того, що це за випромінювання і який саме зразок досліджують. Наприклад, оскільки X-промені практично не поглинаються, більшість з них вийде зі зразка. Отже, об'єм матеріалу, з якого виходять X-промені, чи аналізований об'єм для X-випромінювання, є того ж порядку, що й об'єм взаємодії, який може становити кілька мікрометрів у діаметрі.

Електрони не розсіюються назовні зразка, якщо вони проникли на глибину понад мікромметр, тому сигнал зворотно розсіяних електронів надходить від набагато меншої ділянки, як показано на рис. 5.7. І первинні електрони під час руху через зразок, і зворотно розсіяні генерують вторинні електрони (рис. 5.8, *а*). Перших є більше, тому зареєстрований сигнал вторинних електронів створюється головню в ділянці, що є трохи більшою від діаметра падаючого пучка, як схематично показано на рис. 5.8, *б, в*. Вторинні електрони, утворені первинним пучком, виходять біля точки падіння й обмежуються невеликою ділянкою поблизу цієї точки, а вторинні електрони, утворені зворотно розсіяними, виходять зі значно більшої ділянки.

З рис. 2.11 бачимо, що зворотно розсіяні електрони мають певний розкид по енергії. Ті, що мають найвищу енергію, зазнали лише кількох розсіянь. Виходять вони неподалік падаючого пучка (точка *A* на рис. 5.8, *в*) і можуть давати інформацію з високим просторовим розділенням. Електрони, що зазнали багатьох розсіянь (точка *B* на рис. 5.8, *в*), втрачають більше енергії, виходять з більшої площі й тому дають інформацію з гіршим просторовим розділенням. Отже, розділення СЕМ тісно пов'язане з аналізованим об'ємом для кожного типу сигналу.

Кількість вторинних та зворотно розсіяних електронів, що виходять зі зразка на кожен падаючий первинний електрон, називають коефіцієнтом вторинних електронів δ та коефіцієнтом зворотно розсіяних електронів η , відповідно. Як показано на рис. 5.9, *а*, η значно залежить від атомного номера зразка, а δ – ні. Повний вихід електронів складно залежить від прискорювальної напруги і має максимум, якщо значення цієї напруги у проміжку від E_1 до E_2 (див. рис. 5.9, *б*). У цьому діапазоні заряд на поверхні зразка не накопичуватиметься, тобто можна досліджувати навіть непровідні зразки без спеціальної підготовки. Оскільки η майже не залежить від напруги, то рис. 5.9, *б* є, по суті, залежністю δ від напруги. Якщо вихід електронів не дорівнює 1, і зразок не є провідним, то він заряджатиметься під час дослідження. З рис. 5.9, *б* бачимо, що, контролюючи прискорювальну напругу, можна отримати вихід електронів, що дорівнює 1.

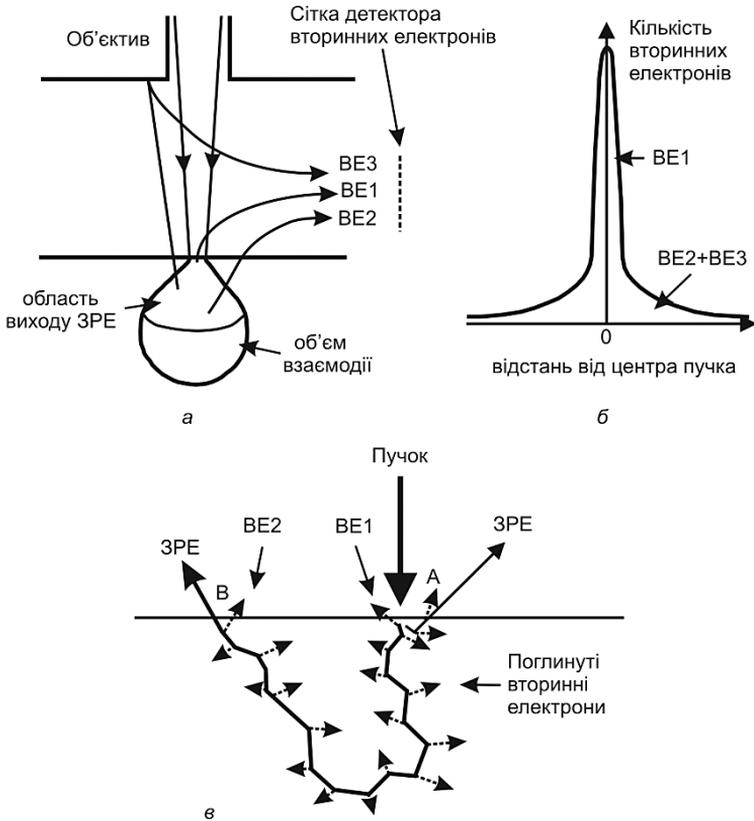


Рис. 5.8. Три механізми генерування вторинних електронів (ВЕ) (а): первинним пучком – ВЕ1, зворотно розсіяними електронами у зразку – ВЕ2 та згенеровані зворотно розсіяними електронами, що потрапили на внутрішні складові СЕМ – ВЕ3. Залежність кількості вторинних електронів від відстані до центра електронного пучка з відображенням внесків вторинних електронів, згенерованих за трьома різними механізмами (б). Генерування вторинних та вихід зворотно розсіяних електронів (ЗРЕ) (в).

5.2.1. Реєстрація вторинних електронів. Без сумніву, найбільше у СЕМ використовують сигнал вторинних електронів. Вторинні електрони емітуються з поверхневих шарів зразка, а їхня енергія становить близько кількох електрон-вольтів. Реєструють ці електрони за допомогою сцинтиляційно-фотопомножувальної сис-

теми, відомої як детектор Еверхарта–Горнлі. Детектор схематично зображений на рис. 5.10.

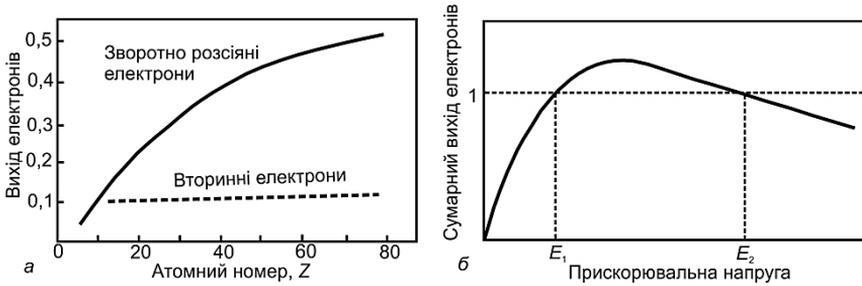


Рис. 5.9. Вплив атомного номера на вихід зворотно розсіяних та вторинних електронів (а). Вплив прискорювальної напруги на повний вихід електронів ($\eta+\delta$) (б).

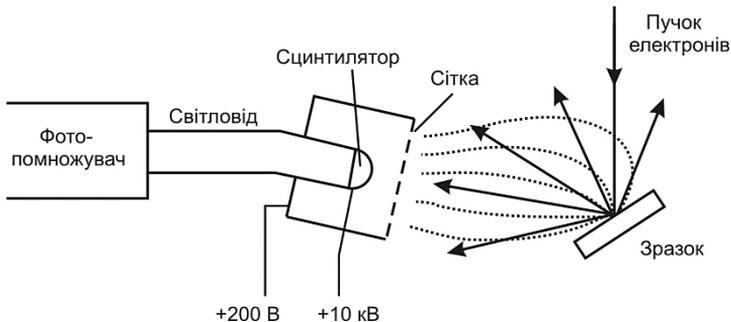


Рис. 5.10. Схематичне зображення детектора вторинних електронів Еверхарта–Горнлі з зображенням траєкторій вторинних (зображені точками) та зворотно розсіяних електронів (показані стрілками).

Вторинний електрон вдаряється у сцинтилятор, тобто люмінофор, який у цьому разі емітує світло. Світло передається по світловоду у фотопомножувач, який перетворює фотони в електричний імпульс, який можна підсилити і використати для модулювання інтенсивності ЕПТ.

Енергія вторинних електронів (10–50 eV) замала, щоб збудити сцинтилятор, тому їх спочатку прискорюють, прикладаючи напругу зміщення близько +10 кВ до тонкої алюмінієвої плівки, що

покриває сцинтилятор. Сцинтилятор оточений металевою сіткою, чи колектором, за потенціалу в кілька сотень вольтів, що слугує для двох цілей. По-перше, колектор запобігає впливу високої напруги на сцинтиляторі на падаючий електронний пучок. По-друге, це поліпшує ефективність збору, притягуючи вторинні електрони, так вдається реєструвати навіть ті з них, що спочатку не рухалися до детектора, як показано на рис. 5.10.

У цьому разі також реєструють зворотно розсіяні електрони (однак значно менш ефективно, оскільки вони мають значно вищі енергії і слабо відхиляються потенціалом сітки (рис. 5.10)). Тому вихідний сигнал детектора Еверхарта–Торнлі містить внесок зворотно розсіяних електронів, хоча його частка невелика через малий тілесний кут, що його охоплює сцинтилятор.

Детектор Еверхарта–Торнлі дуже ефективний, і для плоских зразків ним вдається зареєструвати практично всі вторинні електрони. Він реєструє навіть ті вторинні електрони, що виходять з протилежних поверхонь зразка та за падин (рис. 5.11), тому на зображенні, отриманому в режимі вторинних електронів, практично нема тіней.

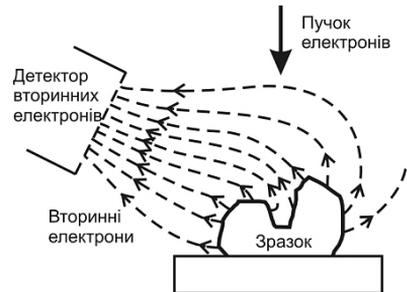


Рис. 5.11. Збір вторинних електронів від об'ємного зразка за допомогою детектора, що має сітку з позитивним зміщенням.

5.2.2. Реєстрація зворотно розсіяних електронів. Зворотно розсіяні електрони будуть зареєстровані, якщо вони рухаються у напрямі сцинтилятора детектора Еверхарта–Торнлі (див. рис. 5.10).

Тому ми повинні наголосити, що сигнал, про який йшлося вище, зумовлений не лише вторинними електронами, а й містить також слабку складову, зумовлену зворотно розсіяними електронами. Якщо вимкнути напругу зміщення сцинтилятора або подати на колектор слабку негативну напругу, то вторинні електрони не потраплятимуть на детектор, і він реєструватиме сигнал лише зворотно розсіяних електронів, однак з усіх емітованих зразком будуть зареєстро-

вані лише ті, що рухаються в напрямі детектора, тобто геометрична ефективність збору буде дуже низька. Цей метод реєстрації нині використовують зрідка, і більшість мікроскопів обладнана спеціалізованими детекторами зворотно розсіяних електронів, які можуть бути трьох типів.

Сцинтиляційні детектори. Це детектори типу сцинтилятор–світловід–фотопомножувач, що мають великий кут збору. Прикладом є детектор Робінсона, схема якого показана на рис. 5.12, а. Перевагою цих детекторів є висока швидкодія. Тому їх, як і детектор Еверхарта–Торнлі, можна використовувати в разі високих швидкостей сканування. Однак вони габаритні і можуть обмежити робочу відстань мікроскопа, а також їх треба забирати перед детектуванням Х-променів.

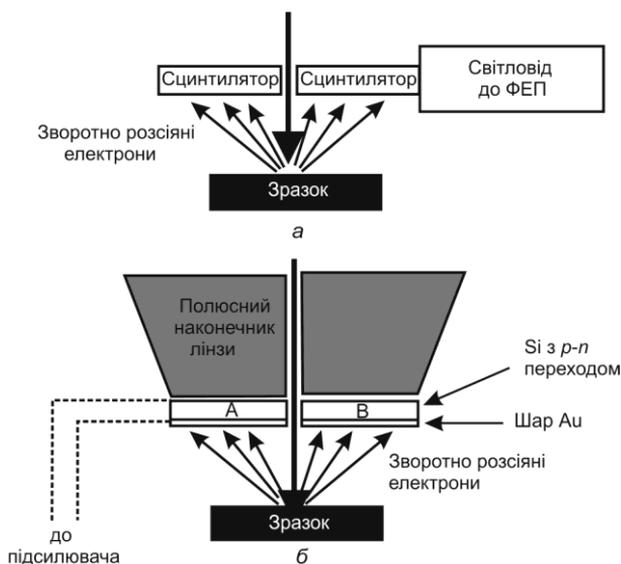


Рис. 5.12. Сцинтиляційний детектор Робінсона з великою площею (а). Твердотільний кремнієвий детектор з двома елементами – А та В (б).

Наскрізнi детектори. У СЕМ з високим роздiленням iнодi використовують iншу систему детектування електронiв. Такi прилади мають спецiальнi об'єктивнi лiнзи з дуже сильними магнiтними полями i слабкою сферичною аберацiєю, а зразок може бути розташований усерединi сильного магнiтного поля лiнзи. Сцинтиляцiйний детектор розмiщений усерединi лiнзи, а зворотно розсiянi та вториннi електрони йдуть до нього вгору по лiнзi. Така система має дуже високу ефективнiсть збирання i дає змогу мiкроскопу працювати за дуже малих робочих вiдстаней. Однак у деяких приладах такi пристрої спричиняють жорсткi обмеження на розмiр та перемiщення зразка.

Твердотiльнi детектори. Коли високоенергетичний електрон падає на напiвпровiдник, вiн генерує багато електронно-дiркових пар. Зазвичай, вони швидко рекомбiнують. Однак якщо до напiвпровiдника прикласти напругу, наприклад, змiщення р-n-переходу, тодi електронно-дiрковi пари можна роздiлити. Це приведе до появи струму, який можна далi пiдсилити. Детектор (див. рис. 5.12, б) має форму тонкої пластини, що крiпиться на полюсному наконечнику об'єктивної лiнзи i тому не заважає нормальнiй роботi приладу. Вiн може складатися аж з чотирьох таких елементiв (рис. 5.13), данi з яких можна реєструвати незалежно.

Основним недолiком таких детекторiв є їхня порiвняно мала швидкодiя, тому вони непридатнi для високих швидкостей сканування.

5.3. Оптика СЕМ

Мета лiнз у СЕМ – створити тонкий пучок електронiв, що падає на зразок. На рис. 5.14 показано спрощену оптичну схему мiкроскопа з двома лiнзами – конденсорною та об'єктивною. Основнi риси мiкроскопа можна зрозумiти, сприймаючи електромагнiтнi лiнзи як тонкi випуклi оптичнi лiнзи i використовуючи теорiю геометричної оптики. На деякий час забудемо про аберацiї лiнз.

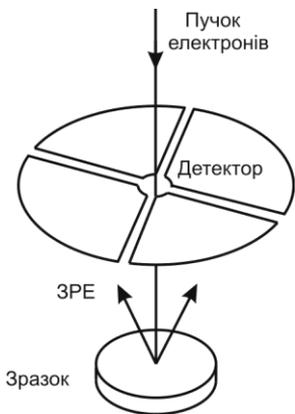


Рис. 5.13. Секторний твердотільний детектор зворотно розсіяних електронів (ЗРЕ), що дає змогу відображати і рельєф, і фазовий склад зразка.

під об'єктивною лінзою. Ця відстань відома ще як *робоча відстань* (working distance (WD)) мікроскопа.

Остаточний діаметр зонда тоді

$$d = d_1 \frac{v_2}{u_2} = d_1 \frac{WD}{u_2}. \quad (5.2)$$

Як бачимо, якщо сила конденсорної лінзи зростає, то v_1 зменшується, а також зменшується діаметр проміжного пучка. Однак u_2 має збільшуватися, оскільки сума $u_2 + v_1$ стала (це відстань між фіксованими положеннями лінз СЕМ), тому зменшення об'єктива також зростає, а діаметр зонда зменшується. Тобто у СЕМ розмір зонда регулюють зміною сили конденсорної лінзи. За сталої сили конденсорної лінзи рівняння (5.2) відображає, що діаметр зонда також зменшується зі зменшенням робочої відстані.

Для зменшення сферичної аберації входження променів у об'єктивну лінзу обмежують апертурою з діаметром A , і тому, як можна побачити з рис. 5.14, не всі електрони пучка, які пройшли

Електронна гармата створює монохроматичний пучок електронів, струм якого становить I_0 . Конденсорна лінза з фокусною відстанню f_k збирає більшість з цих електронів і створює зменшене зображення нитки на відстані v_1 від конденсорної лінзи. Якщо діаметр нитки d_0 , то діаметр проміжного зображення нитки:

$$d_1 = d_0 \frac{v_1}{u_1}, \quad (5.1)$$

де v_1 отримують з формули тонкої лінзи (1.1). Об'єктивну лінзу з фокусною відстанню f_0 використовують для подальшого зменшення зображення нитки, створюючи зонд діаметра d на поверхні зразка, який розміщений на відстані v_2

конденсорну лінзу, можуть ввійти в об'єктивну. Якщо половинний кут променів на виході конденсорної лінзи є α_0 , а на вході об'єктивної лінзи – α_1 , то струм на виході остаточно

$$I_1 = I_0 \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_0} \right)^2. \quad (5.3)$$

Це означає, що струм зменшується зі зростанням сили конденсорної лінзи (оскільки тоді зонд стає меншим) і так само зменшується в разі зменшення діаметра апертури. Коли дійдемо до обговорення граничного розділення СЕМ, то побачимо, наскільки важливу роль відіграють розмір і струм зонда у визначенні характеристик мікроскопа.

Відхилення пучка супроводжується ввімкненням пари котушок, як схематично показано на рис. 5.15. Для того, щоб просканувати растр, необхідні дві незалежні пари котушок. Зазвичай, СЕМ має два набори котушок, які дають змогу відхиляти пучок у взаємно перпендикулярних напрямках. Тобто, як видно з рис. 5.15, пучок переміщається по зразку, але завжди проходить через оптичну вісь об'єктивної лінзи.

5.4. Робота СЕМ

Процес формування зображення у сканувальному електронному мікроскопі зовсім не схожий на утворення зображення в оптичному чи просвічувальному електронному мікроскопі, оскільки тут зображення утворюється поступово методом сканування. Дуже корисним поняттям для розуміння формування зображення у СЕМ є вже відомий нам з розділу 1 елемент картинки, або піксель.

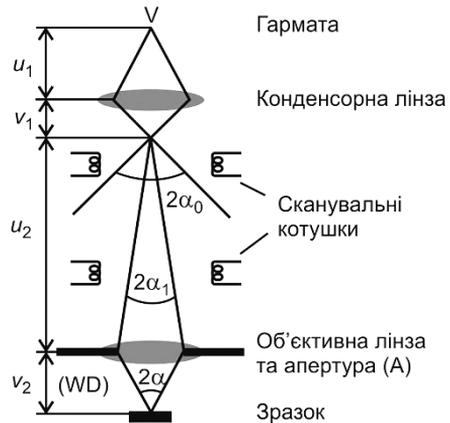


Рис. 5.14. Оптична схема дволінзового СЕМ.

В аналоговому СЕМ підсилений сигнал від детектора виводиться на високоякісну ЕПТ, і мінімальний розмір точки, який можна отримати на такій ЕПТ, є близько 0.1 мм (100 мкм). Квадратна ЕПТ 100×100 мм, яку використовують для реєстрації фотографічного зображення, може містити 1 000×1 000 окремих елементів картинки, чи пікселів.

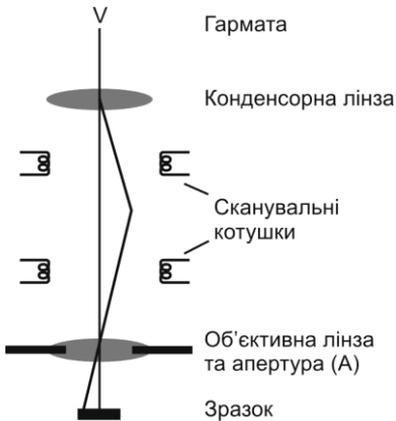


Рис. 5.15. Переміщення електронного пучка за допомогою двох наборів котушок, за якого пучок завжди проходить через оптичну вісь об'єктивної лінзи.

У цифровому СЕМ зображення записується у кадр, що може містити подібну кількість пікселів. Як бачимо з рис. 5.5, кожна точка на ЕПТ (чи піксель кадру) повторює рух електронного пучка по зразку, і тому для кожного пікселя на ЕПТ є відповідний піксель на зразку (рис. 5.5, б). Розмір пікселя p зразка в цьому випадку:

$$p(\text{мкм}) = \frac{100}{M}, \quad (5.4)$$

де M – збільшення.

У розділі 1 розділення означене як найменша відстань між двома точками, які мікроскоп може зареєструвати як окремі об'єкти. Зрозуміло: для того, щоб можна було розділити дві точки, наприклад, A і B на рис. 5.5, б, вони повинні займати окремі пікселі. Тому розділення приладу не може бути ліпшим, ніж розмір пікселя зразка у рівнянні (5.4).

Дуже важливим є співвідношення розмірів електронного зонда та пікселя зразка. Якщо електронний пучок більший, ніж піксель зразка (рис. 5.16, а), то сигнал від сусідніх пікселів перекривається і розділення погіршується. Якщо пучок менший (див. рис. 5.16, б), то сигнал буде слабшим, і може бути з перешкодами. Зрозуміло, що для оптимальної роботи приладу треба намагатися, щоб діаметр зонда (чи, точніше, розмір аналізованого об'єму, про який йшлося вище) дорівнював діаметру пікселя зразка (див. рис. 5.16, в). Це означає,

що для найліпшої роботи розмір зонда потрібно підлаштувати в разі зміни збільшення.



Рис. 5.16. Співвідношення між діаметром пучка електронів та розміром пікселя зразка.

Окрім хорошого просторового розділення, однією з найважливіших рис сканувального електронного мікроскопа є велика глибина поля. Якщо ми порівняємо зображення того ж об'єкта, отримані оптичним мікроскопом та СЕМ за аналогічного збільшення, то різниця вражатиме.

Важливість наслідків великої глибини поля у СЕМ неможливо переоцінити. Наприклад, за останні 30 років СЕМ дали змогу зробити величезний внесок у розуміння процесів руйнування, надавши засоби для дослідження поверхонь руйнування з високим розділення.

Розглянемо пучок електронів, що виходить з об'єктивної апертури діаметром A (див. рис. 1.9) і падає на зразок. Пучок сфокусований на зразку, і кут сходження α є малим. Припустимо, що фокус є точковим, тоді на відстані h по вертикалі діаметр пучка розфокусується на величину меншу ніж s :

$$s = h\alpha. \quad (5.5)$$

Якщо розфокусування не перевищує розміру пікселя зразка, то зображення залишиться сфокусованим. Тоді з рівнянь (5.4) та (5.5) відстань h , на якій зразок залишиться у фокусі:

$$h(\text{мм}) = \frac{0.1}{M\alpha}. \quad (5.6)$$

З рис. 5.14 бачимо, що кут сходження пучка:

$$\alpha = \frac{A}{2 \cdot WD}. \quad (5.7)$$

Отже, з (5.6) та (5.7) маємо, що глибина поля:

$$h_{(\text{мм})} = 0.2 \frac{WD}{AM}. \quad (5.8)$$

Для типових значень апертури діаметром 100 мкм і робочої відстані 20 мм рівняння (5.8) дає, що зі збільшенням 1 000× глибина поля становить 40 мкм. Для порівняння, оптичний мікроскоп, що працює з таким самим збільшенням та числовою апертурою 0.7, має глибину поля лише приблизно 1 мкм.

5.5. Граничне розділення СЕМ

У попередньому пункті ми бачили, що найліпшим робочим розділенням СЕМ був розмір пікселя зразка p , який визначений рівнянням (5.4), і це розділення залежить від збільшення приладу. Однак такого розділення досягають лише тоді, коли діаметр аналізованого пучком об'єму не перевищує p . Як раніше зазначено, і показано на рис. 5.7, аналізований об'єм залежить від сигналу, який використовують. Наприклад, аналізований об'єм для Х-променів є порівнянний з повним об'ємом взаємодії. Діаметр аналізованого об'єму в цьому випадку становить кілька мікрометрів. Несуттєво, наскільки хорошим є наш мікроскоп чи як добре ми його від'юстували, із фізичних міркувань зрозуміло, що ліпшого просторового розділення, ніж ці кілька мікрометрів, ми не досягнемо. Вторинні електрони мають найменший аналізований об'єм, діаметр якого трохи перевищує діаметр зонда, тому зображення у вторинних електронах має найліпше розділення. Однак зі зменшенням діаметра зонда також зменшується струм пучка, і зрештою він може стати недостатнім для генерування корисного сигналу. Отже, ми можемо означити граничне розділення СЕМ як розділення за найменшого діаметра зонда, який здатний забезпечити появу достатнього сигналу від зразка.

5.5.1. Мінімальний розмір зонда. Раніше згадано, що розмір зонда можна зменшити, збільшуючи силу конденсорної лінзи та зменшуючи робочу відстань. Однак обмеження на фокусування електронного пучка за допомогою лінзи є такі ж, як і ті, що обмежують розділення зображень у ПЕМ (рівняння (1.7)–(1.9)). Зі зменшенням робочої відстані WD зростає кут сходження α (рис. 5.14). Промені, що йдуть на певній відстані від оптичної осі, зазнають впливу сферичної аберації, і замість точкового фокуса на зразку маємо диск з діаметром d_s :

$$d_s = 2C_s \alpha^3, \quad (5.9)$$

де C_s – коефіцієнт сферичної аберації лінзи. Крім того, виникає аберація, зумовлена дифракцією на апертурі, яка для електронів з довжиною хвилі λ обмежує мінімальний розмір плями:

$$d_d = 1.22 \frac{\lambda}{\alpha}. \quad (5.10)$$

Припустимо, що мікроскоп від'юстований так, щоб зонд мав теоретично досяжний діаметр d_1 , згідно з рівнянням (5.2). Проте це значення зростає завдяки абераціям d_s та d_d . Тоді справжній розмір зонда d можна оцінити як

$$d = \sqrt{d_1^2 + d_s^2 + d_d^2}. \quad (5.11)$$

Мінімальне значення d , що відповідає випадку $d_1 = 0$, знаходять шляхом мінімізації аберацій:

$$d_{\min} = K \lambda^{3/4} C_s^{1/4}, \quad (5.12)$$

де константа K приблизно дорівнює одиниці.

Для типового СЕМ, що працює за напруги 20 кеВ, коефіцієнт сферичної аберації об'єктивної лінзи становить 20 мм, мінімальний діаметр зонда – 2.3 нм, а $\alpha = 5.1 \cdot 10^{-3}$ рад.

Як уже згадано, зменшення діаметра зонда d приводить до зменшення струму пучка I . Зв'язок між цими параметрами задають

співвідношенням Піза та Ніксона, яке для термоелектронної гармати має такий вигляд:

$$d = d_{\min} \left(7.92 \cdot 10^9 \frac{IT}{j} + 1 \right)^{3/8}, \quad (5.13)$$

де T – температура нитки; j – густина струму на поверхні нитки. Графічна залежність струму пучка від його діаметра для різних гармат показана на рис. 5.17 (W – термоемісійна гармата з вольфрамовою ниткою, LaB_6 – термоемісійна гармата з гексаборидом лантану, АЕГ – автоемісійна гармата з вольфрамовим вістрям).

5.5.2. Мінімальний корисний струм пучка. Для того, щоб розділити дві точки на зразку, повинна існувати помітна різниця між сигналами з цих двох ділянок. З рис. 5.18, *a* бачимо, як сигнал від зразка може змінюватися під час сканування – від максимального сигналу S_{\max} до мінімального S .

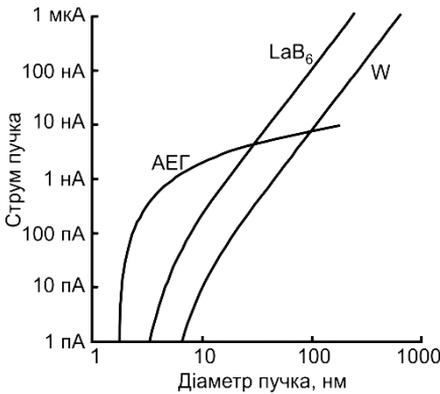


Рис. 5.17. Залежність струму зонда від його діаметра для типового приладу в разі використання різних джерел електронів.

Тоді контраст від зразка C , що може набувати значень від 0 до 1 (який іноді називають природним контрастом):

$$C = \frac{S_{\max} - S}{S_{\max}} = \frac{\Delta S}{S_{\max}}. \quad (5.14)$$

Сигнал, що його реєструє СЕМ, не є неперервним. Кожен піксель зображення отримують з n електронів, що надходять до детектора за фіксований період. Оскільки по-

трапляння електронів на детектор розподілені в часі випадково, то, згідно із законами статистики, середня кількість електронів, зареєстрованих від певної точки зразка, дорівнює $\langle n \rangle$, і n відхилятиметься на $(\langle n \rangle)^{1/2}$ від середнього. Шум N тоді визначатимуть як $(\langle n \rangle)^{1/2}$.

У реальній ситуації внаслідок шуму зміна сигналу під час сканування буде такою, як показано на рис. 5.18, б, де шум маскує природний контраст зразка. Чи можна буде розрізнити дві точки, тобто чи буде помітним контраст, залежить від спостерігача. А. Роуз з'ясував, що людське око може розрізнити дві точки на ЕПТ тільки тоді, коли

$$\Delta S > 5N \quad \text{або} \quad \Delta S > 5\sqrt{\langle n \rangle}. \quad (5.15)$$

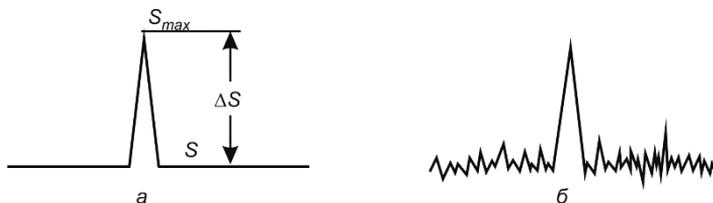


Рис. 5.18. Ідеалізована форма сигналу з контрастом C (а). Схожий сигнал з шумом (б).

Ми можемо використати цей критерій для визначення мінімального рівня контрасту, який ще можна спостерігати. Комбінуючи рівняння (5.14) та (5.15), бачимо, що мінімальний спостережуваний рівень контрасту

$$C > \frac{5}{\sqrt{\langle n \rangle}}, \quad (5.16)$$

а отже, мінімальне значення сигналу, необхідне для спостереження контрасту C зразка,

$$\langle n \rangle > \left(\frac{5}{C} \right)^2. \quad (5.17)$$

Можна пов'язати $\langle n \rangle$, середню кількість електронів, зареєстрованих для кожного пікселя зразка, з умовами роботи мікроскопа – струмом пучка I та часом кадрової розгортки F (часом сканування вибраної ділянки зразка).

Припустимо, що у нас є ЕПТ чи кадровий накопичувач з розділенням $1\,000 \times 1\,000$ пікселів (усього 10^6), тоді час t , протягом якого

пучок перебуває в певному пікселі, дорівнюватиме $F/10^6$. Кількість електронів (з зарядом e кожен), що потрапляють з пучка на зразок протягом цього часу,

$$n_0 = \frac{It}{e} = \frac{IF}{e} \cdot 10^{-6}. \quad (5.18)$$

Кількість зареєстрованих електронів n залежатиме від взаємодії пучка зі зразком та ефективності детектора. Можна записати, що

$$n = qn_0, \quad (5.19)$$

де q – добуток ефективності детектора та виходу електронів. Для вторинних електронів ефективність детектора становить приблизно 1, а коефіцієнт виходу 0.1–0.2, тому для q отримуємо значення між 0.1 та 0.2. Далі, комбінуючи рівняння (5.17), (5.18) та (5.19) та приймаючи $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, ми можемо виразити критерій Роуза через критичний струм I_k , необхідний для спостереження контрасту C від зразка:

$$I_k (\text{A}) > \frac{4 \cdot 10^{-12}}{qFC^2}. \quad (5.20)$$

Зі співвідношення (5.20) бачимо, що для цієї системи реєстрації існує мінімальний струм пучка, необхідний для спостереження певного рівня контрасту, і цей струм зростає зі зменшенням часу кадрової розгортки.

Якщо підставити струм з рівняння (5.20) у рівняння (5.13), то можна передбачити мінімальний розмір зонда, і, отже, найліпше розділення досягне за заданого рівня контрасту. Графічно це показано на рис. 5.19 для типового СЕМ у разі реєстрації вторинних електронів. Для побудови цього графіка використано такі параметри: $q = 0.2$, $j = 4 \text{ A/cm}^2$, $T = 2800 \text{ K}$, $C_s = 20 \text{ мм}$, $E = 20 \text{ кеВ}$. Вплив часу кадрової розгортки також показано для F з інтервалу від 100 (що є реальним значенням для реєстрації зображення) до 0.02 с (що є часом телевізійної частоти сканування).

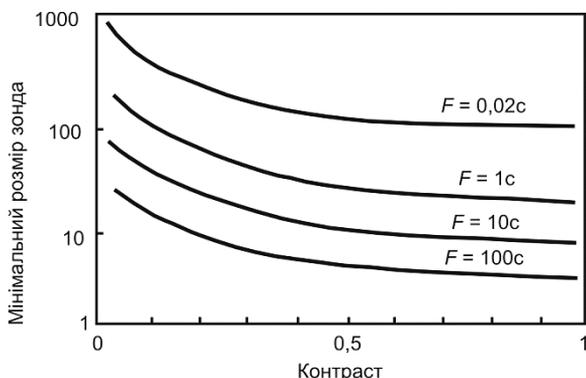


Рис. 5.19. Мінімальний розмір зонда, який можна використати для спостереження необхідного рівня контрасту в сигналі, за різних часів кадрової розгортки.

Хоча виробники електронних мікроскопів зазначають граничне розділення приладу, важливо розуміти, що ця величина стосується значення контрасту 1, досягнути якого можливо лише для ідеального зразка. Як бачимо з рис. 5.19, для зразків з низьким природним контрастом граничне розділення може бути суттєво нижчим.

5.5.3. Високоєфективні мікроскопи. Досі, обговорюючи роботу СЕМ, під час розрахунків параметрів та умов експлуатації ми виходили з характеристик типового СЕМ з вольфрамовою ниткою, коефіцієнтом сферичної аберації для об'єктивної лінзи 20 мм та граничним розділенням приблизно 5 нм. Наведене вище засвідчує, що розділення СЕМ обмежується сферичною аберацією об'єктивної лінзи та струмом пучка, і значно ліпше розділення, ніж зазначене, можна досягти шляхом поліпшення одного чи обох цих параметрів.

Коефіцієнт сферичної аберації хорошої об'єктивної лінзи у ПЕМ становить 2 мм. Додавши сканувальні котушки у ПЕМ, можна отримати дуже хороше просторове розділення, хоча розмір зразка для дослідження стане меншим. Розділення в такому ПЕМ/СЕМ приладі є близько 2 нм. Альтернативно можна використати електронні гармати вищої яскравості з гексаборидом лантану (вони у 10 разів яскравіші) чи автоемісійні джерела (які у 100 разів

яскравіші). Сканувальні електронні мікроскопи з автоемісійною гарматою, просторове розділення яких сягає 1 нм, нині легкодоступні й мають також інші переваги, наприклад, вони значно ліпше працюють за низьких прискорювальних напруг.

5.6. Топографічні зображення

Одним з основних застосувань сканувального електронного мікроскопа є дослідження рис поверхні, або ж *топографії зразка*. Обговорення вище засвідчує, що для того, аби отримати зображення мікроскопом, сигнали від різних точок зразка повинні бути різної величини.

Хоча топографічні зображення можна отримувати за допомогою більшості сигналів, ми розглянемо використання з цією метою лише вторинних та зворотно розсіяних електронів. Приклади таких зображень є на рис. 5.20.

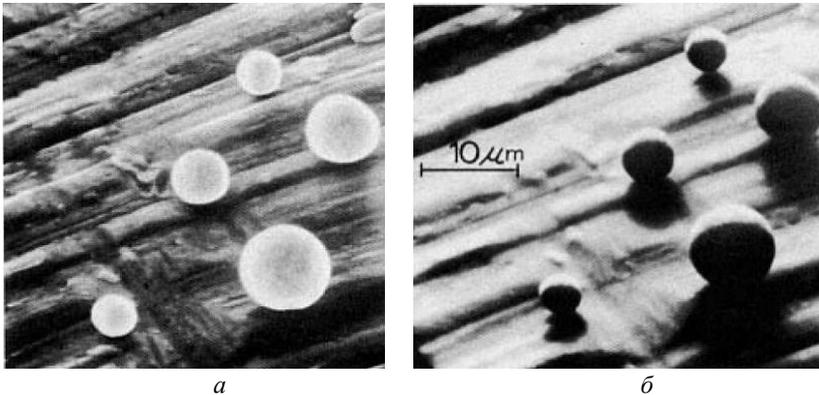


Рис. 5.20. Мікрофотографії частинок міді на алюмінієвій підкладці, отримані СЕМ у режимі реєстрації вторинних (а) та зворотно розсіяних (б) електронів.

Коефіцієнти зворотного розсіяння η та вторинної електронної емісії δ зростають зі збільшенням кута нахилу між пучком та поверхнею зразка. Це стається через форму об'єму взаємодії та його зв'язок з поверхнею зразка. Коефіцієнт вторинної електронної емісії залежить від нахилу зразка як $\delta = \delta_0 \sec\theta$. Тому вихід вторинних електронів збільшується зі зростанням кута між пучком та поверхнею зразка (рис. 5.21). У підсумку від нахилених ділянок зразка виходить більше вторинних електронів. Оскільки ефективність детектора Еверхарта–Торнлі не залежить від траєкторій вторинних електронів, то треба очікувати зростання кількості зареєстрованих електронів у разі нахилу поверхні. Частково з цієї причини під час дослідження топографічного контрасту зразки, зазвичай, нахилені на $20\text{--}40^\circ$ у бік детектора (див. рис. 5.10).

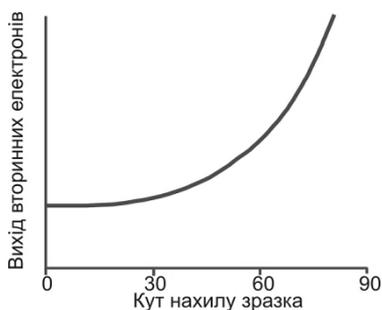


Рис. 5.21. Зміна виходу вторинних електронів залежно від кута нахилу поверхні зразка відносно горизонталі.

Отримані за допомогою вторинних електронів топографічні зображення дуже схожі на зображення твердих тіл, які можна отримати за допомогою світла.

Оскільки до зображень твердих тіл ми звикли у повсякденному житті, то такі топографічні зображення нам легко пояснювати. Отримана у режимі вторинних електронів картина нагадує ту, яку отримують у разі освітлення твердотільного об'єкта частково прямим і частково розсіяним світлом, тому вона звична для нашого ока та її інтуїтивно легко сприймати.

Така схожість виникає внаслідок сильної аналогії між двома режимами отримання зображення. На рис. 5.22, *а* показано схематичну діаграму поверхні за умов дифузного освітлення (розсіяним світлом). Світло надходить практично з усіх напрямів, тому якою б не була орієнтація кожної з граней *A*, *B* і *C*, певна кількість світла відбивається у напрямі ока. З рис. 5.22, *в* бачимо аналогічну ситуацію для вторинних електронів у СЕМ. Єдиною суттєвою різницею є те, що напрям руху електронів (див. рис. 5.22, *в*, *г*) є

протилежним до напрямку руху світлових променів (див. рис. 5.22, *a, б*). Тому зразок у СЕМ виглядає так, ніби ми дивимося на нього зверху, коли маємо освітлення розсіяним/прямим світлом, а детектор є джерелом цього розсіяного/прямого світла.

Можна отримати навіть більше інформації про зразок, якщо використати стереомікроскопію. Для цього отримують два зображення за ідентичних умов, тільки у проміжку між ними зразок нахиливають на кілька градусів. Отриманий результат – зображення, яке побачили б наші праве та ліве око. Якщо тепер розмістити їх так, щоб ліве око бачило ліве зображення, а праве – праве, то мозок інтерпретуватиме таке поєднання як одну тривимірну картинку. Найпростіше досягнути такого ефекту, розмістивши знімки поряд, щоб та сама деталь на обох знімках була розташована на відстані приблизно 6 см, і використати спеціальний прилад для стереоспостережень. Однак після певних тренувань більшість людей може отримати такий же ефект, сфокусувавши очі на нескінченності – два зображення зрештою об'єднуються.

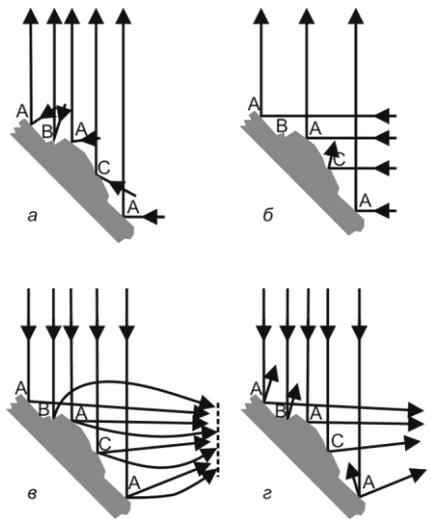


Рис. 5.22. Аналогія між оком та СЕМ: *a* – дифузне освітлення; *б* – пряме освітлення; *в* – еквівалент дифузного освітлення (*a*) у СЕМ (вторинні електрони); *г* – еквівалент прямого освітлення (*б*) у СЕМ (зворотно розсіяні електрони).

зображення за ідентичних умов, тільки у проміжку між ними зразок нахиливають на кілька градусів. Отриманий результат – зображення, яке побачили б наші праве та ліве око. Якщо тепер розмістити їх так, щоб ліве око бачило ліве зображення, а праве – праве, то мозок інтерпретуватиме таке поєднання як одну тривимірну картинку. Найпростіше досягнути такого ефекту, розмістивши знімки поряд, щоб та сама деталь на обох знімках була розташована на відстані приблизно 6 см, і використати спеціальний прилад для стереоспостережень. Однак після певних тренувань більшість людей може отримати такий же ефект, сфокусувавши очі на нескінченності – два зображення зрештою об'єднуються.

У разі обговорення питання розділення зображення у вторинних електронах треба пам'ятати, що вони генеруються не лише безпосередньо пучком, а й зворотно розсіяними електронами (див. рис. 5.8, *a*). Якщо атомний номер зразка великий, то зворотно розсіяні електрони генерують більше вторинних електронів, ніж безпосередньо первинний пучок. Вторинні електрони, індуковані (народжені) зворотно розсіяними, можуть виходити з поверхні зразка

на значно більшій відстані від точки входу первинного пучка (див. рис. 5.8, б). У підсумку дрібні деталі зразка, що їх відтворюють вторинні електрони, згенеровані безпосередньо падаючим пучком, накладаються на відносно нечітке зображення, сформоване вторинними електронами, що згенеровані зворотно розсіяними електронами. Ефект розмиття можна зменшити, використовуючи низьку прискорювальну напругу – вона зменшить зону виходу зворотно розсіяних електронів, а отже, і згенерованих ними вторинних електронів. Однак у разі великих збільшень внесок в інтенсивність фону вторинних електронів, утворених зворотно розсіяними, є того ж порядку, що і внесок вторинних електронів, утворених первинним пучком. Цього ефекту можна позбутися, збільшивши кількість падаючих електронів, наприклад, використавши високі прискорювальні напруги.

Топографічні зображення також можна отримати за допомогою зворотно розсіяних електронів. Приклад зображення з топографічним контрастом показано на рис. 5.23. Вихід зворотно розсіяних електронів також зростає зі збільшенням кута нахилу. Оскільки реєструють лише зворотно розсіяні електрони на лінії прямої видимості, то це означає, що кількість зареєстрованих електронів залежить як від геометрії зразка, так і від геометрії детектора. І знову маємо близьку аналогію зі спостереженням зразка оком. На рис. 5.22, б показано поверхню, опромінену паралельним пучком променів, як у разі освітлення прожектором. Грані *A* тепер орієнтовані так, що відбивають світло у напрямі ока спостерігача. Грань *C* відбиває світло, яке падає від ока, а грань *B* узагалі не є освітлена пучком. Аналогічна ситуація для маленького детектора зворотно розсіяних електронів у СЕМ показана на рис. 5.22, г. Зразок у СЕМ тоді виглядає так, ніби ми дивимося на нього зверху, коли його освітлює джерело світла, що утворює такий самий тілесний кут зі зразком, як і детектор. Тому у СЕМ негладка поверхня під час спостереження у зворотно розсіяних електронах матиме більше тіней, аніж той же зразок під час спостереження у вторинних електронах.

Спостереження зразка за допомогою багатоелементного детектора зворотно розсіяних електронів (див. рис. 5.12, б) нагадує спостереження зразка за допомогою набору точкових джерел світла.

Якщо ми використаємо всі сегменти (чотири), то отримаємо зображення, що має трохи більше тіней та світлових ефектів, ніж зображення у вторинних електронах. Однак якщо ми використаємо лише один сегмент детектора, то матимемо набагато різкіше зображення. За деяких обставин його легше інтерпретувати та відрізнити піки від западин на зразку, аніж на зображенні у вторинних електронах.

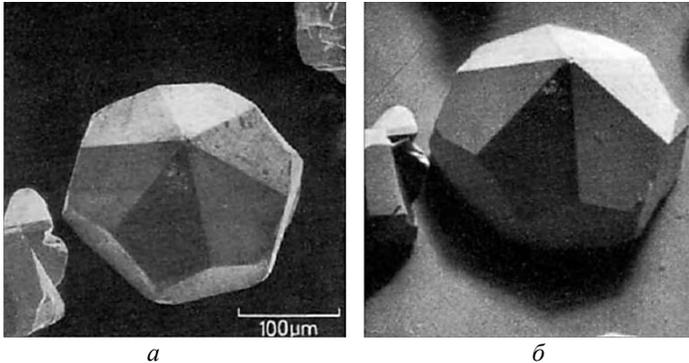


Рис. 5.23. Зображення маленького кристалика, отримане за допомогою детектора Еверхарта–Торнлі:
a – у режимі реєстрації вторинних електронів;
б – у режимі реєстрації зворотно розсіяних електронів.

Багатоелементний детектор зворотно розсіяних електронів можна також використати для поліпшення топографічного зображення майже плоского зразка. Елементи *A* та *B* на рис. 5.12, *б*, що розміщені на протилежних боках оптичної осі, зареєструють різні топографічні сигнали від зразка. Якщо ці сигнали відняти, то контрасту від плоскої ділянки зразка не буде (рис. 5.24, *а*), а контраст від будь-якої топографічної деталі підсилиться (рис. 5.24, *б*). Такий режим роботи називають ТОРО-режимом, він є особливо корисним, коли існують інші джерела контрасту, наприклад, композиційний чи кристалографічний, оскільки вони в цьому разі зазнають придушення. Тобто різниця сигналів дасть топографічне зображення зразка (ТОРО– топографічний режим), коли вплив складу мінімізований(див. рис. 5.24, *в*), а сума сигналів дасть розподіл по фазовому складу (СОМРО – композиційний режим) і мінімізує вплив рельєфу (рис. 5.24, *г*).

Просторове розділення зображень у зворотно розсіяних електронах значно поступається розділенню зображень у вторинних, оскільки більшість зворотно розсіяних електронів має значно довші траєкторії перед виходом зі зразка. Ті зворотно розсіяні електрони, що вийшли на досить великій відстані від точки падіння пучка, втрачають більшу частину енергії у зразку і через ці втрати мають досить значне відхилення кута виходу відносно первинного пучка. Тому, реєструючи лише електрони з малими енергетичними втратами, можна отримати значно ліпше розділення.

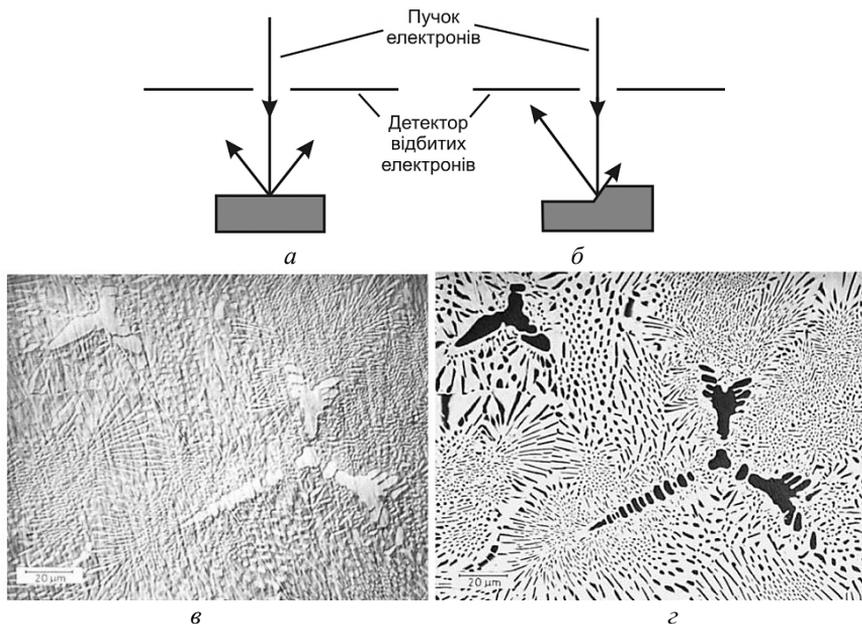


Рис. 5.24. Сигнали зворотно розсіяних електронів, що їх реєструють протилежні сектори детектора: однакові від плоского зразка (а), різні від сходинок (б). Зображення механічно полірованого срібного контакту у зворотно розсіяних електронах: в – у ТОПО-режимі; г – у СОМРО-режимі.

Хоча зворотно розсіяні електрони є дуже різностороннім засобом для отримання топографічного зображення, треба пам'ятати, що аналізований об'єм для них великий, і розділення може становити близько 0.1 мкм.

5.7. Композиційні зображення

Сигнал, що надходить від зразка, може дати інформацію не лише про топографію поверхні, а також про її склад. Коефіцієнт вторинної електронної емісії від складу зразка значно не залежить, хоча може бути чутливим до стану поверхні та електронної структури матеріалу. Натомість коефіцієнт зворотного розсіяння η монотонно зростає в разі зростання атомного номера Z , як показано на рис. 5.9, *а*. На рис. 5.25 є приклад композиційного зображення, отриманого у зворотно розсіяних електронах, та зображення тієї ж ділянки зразка у вторинних електронах.

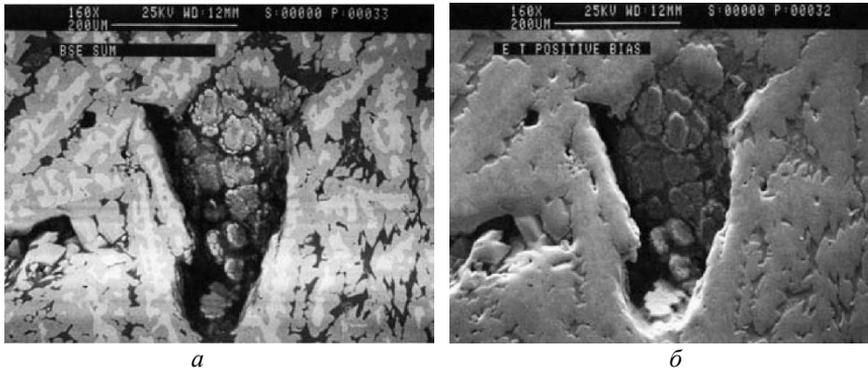


Рис. 5.25. Мікрофотографія поверхні нікелевого сплаву з композиційним контрастом (СОМРО-режим) (*а*), з топографічним контрастом (у режимі реєстрації вторинних електронів) (*б*).

Коефіцієнт η практично не залежить від прискорювальної напруги, і з'ясовано, що його аналітична залежність від атомного номера має такий вигляд:

$$\eta = -0.254 + 0.016Z - 1.86 \cdot 10^{-4} Z^2 + 8.3 \cdot 10^{-7} Z^3. \quad (5.21)$$

Для сполуки чи фази, що містить кілька елементів, коефіцієнт зворотного розсіяння можна отримати з рівняння (5.21), використовуючи правило сумішей (застосувавши масові частки).

Композиційний контраст чи контраст від атомного номера для двох фаз з коефіцієнтами зворотного розсіяння η_1 та η_2 , де $\eta_1 > \eta_2$, розраховують за аналогією з рівнянням (5.14):

$$C = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1}. \quad (5.22)$$

У табл. 5.1 наведено кілька прикладів контрасту від атомного номера, розрахованих за допомогою наведеного вище рівняння. Як бачимо з табл. 5.1, контраст від сусідніх ділянок є досить малий, приблизно 1–5 %, а контраст від різних фаз у сплаві може бути навіть меншим. У багатьох цікавих системах це слабкий різновид контрасту порівняно з топографічним, який може сягати майже 100 %. Тому для отримання композиційного зображення необхідно добре відполірувати зразок. Непротравлені поліровані зразки ідеальні для таких досліджень.

Таблиця 5.1
Залежність контрасту від атомного номера

Фаза 1	Z_1	Фаза 2	Z_2	η_1	η_2	Конт- раст, %	Погіршення розділення, нм
Al	13	Mg	12	0.153	0.141	7.6	19
Al	13	Cu	29	0.153	0.304	49.4	5
Al	13	Pt	78	0.153	0.485	68.4	4
Cu	29	Zn	30	0.304	0.310	2.3	47
α -латунь	29.4	β -латунь	29.5	0.305	0.306	0.2	264

Для отримання композиційного зображення тілесний кут детектора повинен бути якомога більшим, тому бажаними є малі робочі відстані та сцинтиляційні чи твердотільні детектори з великими робочими площами.

Хоча ми можемо розрізнити дві фази зразка, високе просторове розділення в цьому разі недосяжне, оскільки, як раніше зазначено та видно з рис. 5.19, граничне розділення приладу залежить від контрасту. Розраховавши контраст від атомного номера за співвід-

ношенням (5.22), можемо підставити це значення у рівняння (5.13) та (5.20) і обчислити просторове розділення двох фаз. Цю цифру, наведену в останньому стовпці табл. 5.1, треба вважати подальшим погіршенням розділення, зумовленого розміром аналізованого об'єму (0.1 мкм). Добре помітно, що для фаз зі схожими атомними номерами розділення може бути дуже поганим. Виробники детекторів зворотно розсіяних електронів, зазвичай, наводять різницю атомних номерів, яку їхні прилади здатні зареєструвати, наприклад, 0.1, однак без розділення ця цифра не є показовою.

З появою поліпшених детекторів зворотно розсіяних електронів використання цього режиму формування зображення у СЕМ за останні кілька років значно розширилося, особливо у поєднанні з енергодисперсним рентгенівським мікроаналізом (розділ 6). Ділянки, цікаві з композиційного погляду, спершу фіксують на зображенні у зворотно розсіяних електронах, а згодом складає фаз визначають точковим рентгенівським аналізом.

Кількісну інформацію про склад можна отримати, вимірявши інтенсивність сигналу зворотно розсіяних електронів від фази, що нас цікавить, та порівнявши її з стандартними елементами. Потім, використавши рис. 5.9, *a*, можна отримати атомний номер фази. Така методика є потенційно цінною з огляду на хороше просторове розділення та її здатність аналізувати фази з низьким атомним номером, які важко зареєструвати за допомогою X-променів. Якщо ми хочемо отримати надійні результати, потрібно мінімізувати інші форми контрасту, такі як топографічний чи кристалографічний.

5.8. Кристалографічна інформація в СЕМ

У розділах 3 та 4 йшлося про те, що розсіяння первинних електронів зразком можна використати для утворення дифрактограм чи забезпечення контрасту зображення у ПЕМ. Схожі взаємодії пучка можна застосувати для отримання кристалографічної інформації у СЕМ.

5.8.1. Контраст від каналювання. Коефіцієнт зворотного розсіяння залежить від орієнтації кристала відносно падаючого пучка. Цей ефект, відомий як каналювання, з'являється через дифракцію на глибині проникнення первинного пучка у зразок. За кута падіння, показаного на рис. 5.26, *а*, відбувається сильна взаємодія електронів біля поверхні. У разі кута падіння, показаного на рис. 5.26, *б*, електрони проникають у кристал значно глибше, проходячи між рядами атомів уздовж каналів.

Чим глибше проникає пучок, тим менш імовірним є процес виходу зворотно розсіяних електронів, і тому коефіцієнт зворотного розсіяння зменшується. Контраст від каналювання, зазвичай, набагато слабший, ніж контраст від атомного номера. Його задовільно реєструють лише за умови наявності хорошого детектора, акуратно підготованого зразка, що не має деформованого поверхневого шару (який може виникнути в разі механічного полірування), та за відповідного підбору робочих параметрів мікроскопа. Наприклад, електронний пучок повинен бути паралельним та мати великий струм.

Зображення з контрастом від каналювання за просторовим розділенням є проміжними між зображеннями, що отримані оптичним мікроскопом, та зображеннями, що отримані за допомогою ПЕМ. Вони є особливо корисними для вивчення мікроструктури гранул та субгранул, що з'являються під час обробки металів та інших кристалічних матеріалів. Цей контраст виникає внаслідок бреггівської дифракції електронів, що не втратили енергії чи втратили незначну її частину і внаслідок цього вийшли неподалік від місця падіння електронного пучка (точка *A* на рис. 5.8, *в*). Погіршення просторового розділення через розсіяння всередині зразка (див. рис. 5.7) є досить малим.

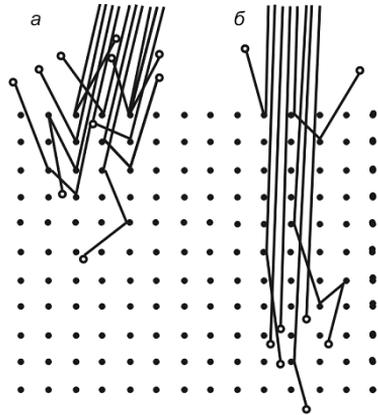


Рис. 5.26. Проста модель ефекту каналювання

Просторове розділення оптимальне для низьких прискорювальних напруг та великих атомних номерів. Наприклад, для алюмінію при 8–10 кеВ просторове розділення зображення з контрастом від каналювання є близько 100 нм для СЕМ з термоемісійною гарматою та близько 10 нм для СЕМ з автоемісійною гарматою.

5.8.2. Дифракційні картини в СЕМ. За допомогою СЕМ можна отримати точкових дифрактограм, як у ПЕМ. Проте можна використати каналювання електронів для одержання дифрактограм. Рання методика включала в себе коливання електронного пучка над точкою зразка для отримання дифрактограми каналювання від вибраної ділянки. Нині цю методику витіснила дифракція зворотньо розсіяних електронів (ДЗРЕ), що швидко перетворюється у важливий аналітичний інструмент. Будова мікроскопа для ДЗРЕ схематично показана на рис. 5.27, а.

Зразок з недеформованою поверхнею нахилиють на кут приблизно 70° . Дифрактограма, що утворюється на люмінесцентному екрані, містить лінії і, як показано на рис. 5.27, б, є схожою на дифрактограми Кікучі, що отримують у ПЕМ, однак ця картина має ширший кутовий діапазон (50°), ніж дифрактограма каналювання вибраної ділянки, і на ній видно більше деталей. Дифракційну картину реєструє чутлива відеокамера, сфокусована на іншому боці люмінесцентного екрана, і надсилає до ПК.

Неопрацьована картина містить шуми, має слабкий контраст і є інтенсивнішою у центрі. Тому до того, як почати аналіз, віднімають інтенсивність фону і картину на кількох кадрах зображення (зазвичай, беруть 2–16 кадрів) усереднюють, щоб зменшити шуми. Далі дифракційну картину аналізують на ПК, з чого отримують інформацію про кристалічну структуру та умови роботи мікроскопа. Програма для аналізу визначає розташування ліній та кути між ними і порівнює отримані значення з тими, що відповідають імовірній кристалічній структурі. Тоді розраховують кристалографічну орієнтацію зразка і зберігають дифрактограму. Час отримання та аналізу дифракційної картини – близько 0.2 с, точність вимірювання кутів становить $0.5\text{--}1.5^\circ$.

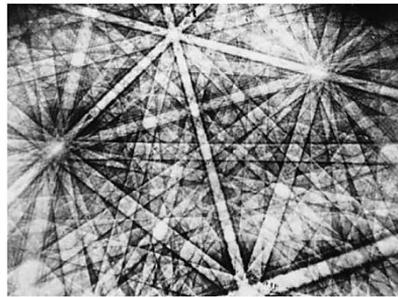
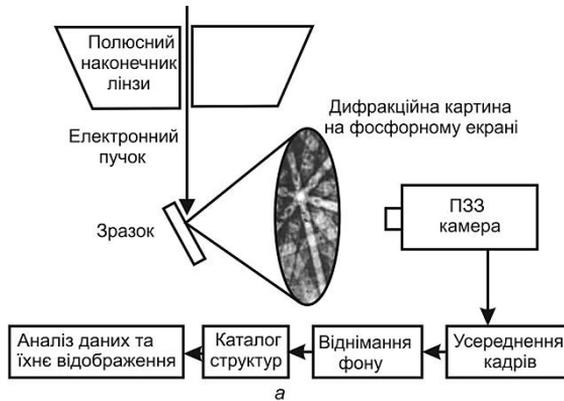


Рис. 5.27. Схематичне зображення методики ДЗРЕ (дифракції зворотно розсіяних електронів) (а). Дифрактограма зворотно розсіяних електронів від германію (б).

Просторове розділення для дифракції на алюмінії у СЕМ з вольфрамовою ниткою становить ~ 60 нм у напрямі, паралельному до осі нахилу зразка. Для ортогонального напрямку воно суттєво гірше з огляду на асиметрію об'єму взаємодії. Однак у разі використання СЕМ з автоемісійною гарматою розділення для того ж зразка поліпшується до ~ 15 нм.

Отже, ДЗРЕ дає змогу автоматично та швидко отримати дифракційну інформацію від малих об'ємів матеріалу у великих зразках. Тобто ДЗРЕ виконує певну частину завдань, які традиційно виконує ПЕМ. Орієнтацію конкретної деталі мікроструктури, такої як рекристалізована гранула, можна зіставити з мікроструктурою, а вимірюючи орієнтацію сусідніх гранул, визначити кристалографію

їхньої межі. Іншим застосуванням є: вимірювання площини руйнування; кореляція орієнтації та поведінки в разі окислення чи корозії; зіставлення кристалографії міжгранульної межі з її електричними, хімічними чи механічними властивостями. Оскільки різкість та якість дифракційних картин є чутливою до досконалості мікроструктури, то ДЗРЕ можна використати для дослідження деформацій та напружень у мікроструктурі.

Дуже багато даних можна отримати під час сканування пучком поверхні зразка, реєструючи під час цього дифракційні картини. Ці дані можна використати для формування “карт” змін орієнтації у зразку. Вони схожі на “композиційні карти”, які отримують за допомогою енергодисперсійного та хвильового рентгенівського мікроаналізу (розділ 6). Використовуючи сканування пучком, протягом години можна зареєструвати до 20 000 дифрактограм, тобто таблицю 200×100 точок. Такі дані містять дуже велику кількість детальної інформації про зразок і можуть бути використані для визначення розміру, форми, орієнтації та текстури гранул, їхнього розорієнтування, розподілу фаз та ін.

Хоча ДЗРЕ застосовують, головню, для визначення орієнтації кристалів, як описано вище, її можна також використати для з'ясування кристалічної структури ділянок з діаметром кілька нанометрів. Оскільки це досягають на об'ємних зразках, то є низка потенційних переваг над методами ПЕМ, про які йшлося раніше. Цей метод схожий на описані вище, однак дифракційна картина реєструється повільніше, за ліпшого розділення. Відстані між лініями на дифрактограмі та симетрію порівнюють із даними зовнішніх кристалографічних баз.

5.9. Використання інших сигналів у СЕМ

5.9.1. Режим поглинутого струму. Кожен падаючий електрон утворює сотні чи навіть тисячі електронно-діркових пар (див. рис. 5.28, *a*), коли вибиває електрони з зовнішніх оболонок атомів зразка, утворюючи вільні електрони і дірки у зовнішніх оболонках. Зазвичай, електрони повертаються назад на свої місця дуже шви-

дко – значна частина їх рекомбінує протягом 10^{-12} с. Однак якщо зразок є напівпровідником і до нього прикладена напруга, то електрони та дірки розділятимуться до того, як прорекомбінують (зникнуть у разі об'єднання), і між електродами буде протікати струм (див. рис. 5.28, б).

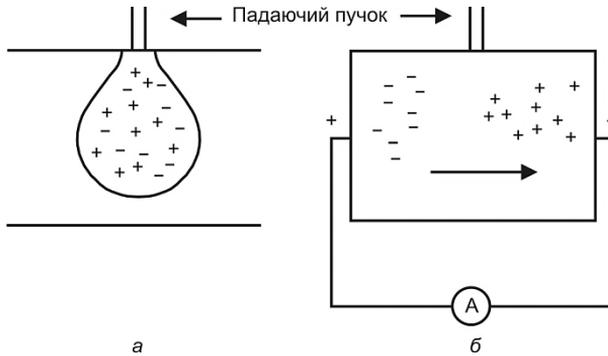


Рис. 5.28. Режим поглинутого струму у СЕМ: *а* – утворення електронно-діркових пар у зразку; *б* – розділення електронів і дірок у разі прикладання різниці потенціалів, стрілкою вказано напрям протікання струму.

Цей струм є сигналом для формування зображення. Рекомбінації носіїв можна запобігти також за допомогою внутрішнього поля, яке виникає у *p-n*-переході (цей ефект також використовують у твердотільному детекторі зворотно розсіяних електронів, про який ішлося вище, та у детекторі X-випромінювання, про який ітиметься у розділі 6).

Якщо виміряємо струм, що виник у зразку, то отримаємо сигнал, спричинений падаючим пучком. За допомогою цього сигналу можна одержати зображення, яке ілюструватиме зміну напівпровідникових властивостей по зразку, адже величина струму залежить від провідності зразка в цій точці, часу життя електронів і дірок, їхньої рухливості. Ці параметри дуже важливі для напівпровідникової промисловості. Якщо зміни параметрів у зразку можна виміряти чи зробити видимими в СЕМ, то такі дефекти, як домішки, погані контакти та інші, у окремій інтегральній схемі можна дослідити, не пошкоджуючи її. Можливо навіть досліджувати кристал

інтегральної схеми під час його роботи, коли через різні його компоненти протікає струм.

5.9.2. Катодолюмінесценція. Багато матеріалів випромінює світло видимого діапазону під дією електронного бомбардування. Якщо це світло зареєструвати, то ми отримаємо зображення в катодолюмінесцентному режимі. Ми вже розглядали цей ефект у люмінофорі, який використовують у екранах ПЕМ та ЕПТ у СЕМ, та у сцинтиляційних детекторах електронів, які використовують у СЕМ. Катодолюмінесценція (КЛ) буває різних кольорів та інтенсивностей залежно від складу зразка. КЛ також спостерігають у полімерах чи біологічних зразках, і в цих матеріалах катодолюмінесцентні ізотопи можна використати, щоб позначити матеріал.

Оскільки КЛ може з'являтися в усьому об'ємі взаємодій зразка, то просторове розділення її набагато гірше, ніж в електронів, і порівнянне з розділенням рентгенівського сигналу (див. рис. 5.7). Однак його можна суттєво поліпшити, використовуючи низькі прискорювальні напруги та автоемісійні джерела.

Детектори світла є чутливими і до електронів, тому детектори КЛ повинні бути побудовані так, щоб мінімізувати вплив з їхнього боку. Найпростіше реєструвати КЛ за допомогою усунення сцинтиляційного матеріалу з детектора електронів, тоді світло збирає безпосередньо світловід.

Система спеціалізованого КЛ-детектора схематично зображена на рис. 5.29. Вона містить напівеліптичне дзеркало, що збирає

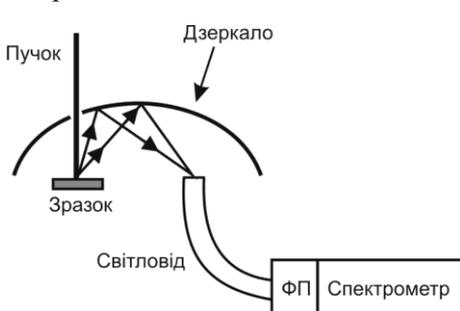


Рис. 5.29. Схематична діаграма детектора КЛ.

світло від зразка і фокусує на світловоді, який виводить його до фотопомножувача, а згодом – до спектрометра для спектрального аналізу.

Спектр КЛ (діапазон випромінюваних довжин хвиль) має пік, що відповідає енергії фотона, яка пов'язана з шириною за-

бороненої зони між заповненою валентною зоною та порожньою зоною провідності напівпровідникових і діелектричних матеріалів. Будь-яка зміна ширини зони (через локальні зміни температури, кристалічної структури чи домішковий рівень) призведе до змін в емісії.

За температури рідкого гелію та в її околі смуги емісії КЛ стають інтенсивнішими та різкішими, і цю смугу можна розщепити в лінійний спектр. Аналіз такого спектра дає змогу виявляти дуже малі кількості домішки (< 0.01 частинок на мільйон (ppm)). Зверніть увагу, що це на кілька порядків чутливіший аналіз, аніж рентгенівський (розділ 6). КЛ набула широкого застосування для вивчення природи та розподілу дефектів у матеріалах для електронних приладів.

5.9.3. Використання інших сигналів та режимів контрасту.

Магнітні матеріали мають власні ефекти контрасту, оскільки магнітне поле зразка взаємодіє з вторинними та зворотно розсіяними електронами. Тому СЕМ можна використати для визначення магнітної доменної структури матеріалу.

Струм зразка – струм, що тече до землі зі зразка – іноді використовують як сигнал. Цей струм пов'язаний з кількістю електронів, що падають на зразок. Якщо від цієї кількості відняти кількість емітованих вторинних та зворотно розсіяних електронів, то отримаємо сигнал, обернений до повної емісії електронів. Цей сигнал перестали використовувати для формування зображення з появою ефективніших детекторів електронів, хоча його, зазвичай, вимірюють, оскільки він дає змогу контролювати струм пучка.

На пучку електронів, що пройшли через тонкий зразок, побудована просвічувальна мікроскопія. Використавши сцинтиляційний детектор під зразком у СЕМ чи сканувальну систему у ПЕМ, отримуємо вже згадуваний сканувальний просвічувальний електронний мікроскоп. Сумарний сигнал СПЕМ схожий на сигнал ПЕМ від того ж зразка. Перевагою СПЕМ порівняно з ПЕМ є те, що дані отримують послідовно, тому їх можна без затримки опрацювати. Таку методику застосовують для низькоконтрастних матеріалів та матеріалів, що швидко руйнуються під дією електронного пучка,

однак у поєднанні зі стандартними ПЕМ чи СЕМ її використовують зрідка. Спеціалізовані СПЕМ з надвисоковакуумною системою та автоемісійною електронною гарматою є потужними аналітичними приладами, і про них ітиметься у розділі 8.

5.10. Отримання, опрацювання та збереження зображення

Як раніше зазначено, нині багато СЕМ використовують цифрове, а не аналогове управління, і між ними існують великі відмінності в разі опрацювання та записування даних.

Раніше ми розглядали, як встановити мікроскоп, детектор і зразок, щоб отримати бажаний сигнал. Тепер розглянемо, як опрацювати отриманий сигнал. Одна з основних відмінностей між ПЕМ і СЕМ полягає в тому, що у другому дані отримують поступово, піксель за пікселем і лінію за лінією, тоді як у першому всі елементи картинки отримують разом. Використовуючи комп'ютерну термінологію, СЕМ збирає дані послідовно, а ПЕМ – паралельно.

Дані для формування зображення у СЕМ надходять у вигляді змінного електричного сигналу від детектора, і тому цей сигнал легко змінювати підсилювачем.

5.10.1. Інтерактивне опрацювання даних. Найпростіше оперативне опрацювання даних включає в себе регулювання яскравості та контрасту зображення за допомогою лінійного підсилювача. У будь-якому мікроскопі є такі регулятори.

Розглянемо напругу на виході детектора для стрічкової розгортки, яка змінюється від V_{\min} до V_{\max} на зразку, як показано на рис. 5.30, а, і звернемо увагу на напруги $V_{\text{ч}}$ та $V_{\text{б}}$, що необхідні для отримання чорного та білого на екрані ЕПТ. Для того, щоб отримати зображення на ЕПТ з рівнями яскравості від чорного до білого, треба змінювати V_{\min} , доки вона не дорівнюватиме $V_{\text{ч}}$, а $V_{\max} - V_{\text{б}}$. Цього можна досягнути зміною V_{\max} (через коефіцієнт підсилення підсилювача чи контроль контрасту), доки не виконається рівність $V_{\min} - V_{\max} = V_{\text{б}} - V_{\text{ч}}$, а тоді віднімаючи напругу V_{\min} (конт-

роль яскравості), доки V_{\min} не дорівнюватиме V_c , як показано на рис. 5.30, б. У більшості випадків цього достатньо для отримання хорошого зображення, але деякі мікроскопи дають змогу опрацювати інші сигнали, що може бути корисним за певних обставин.

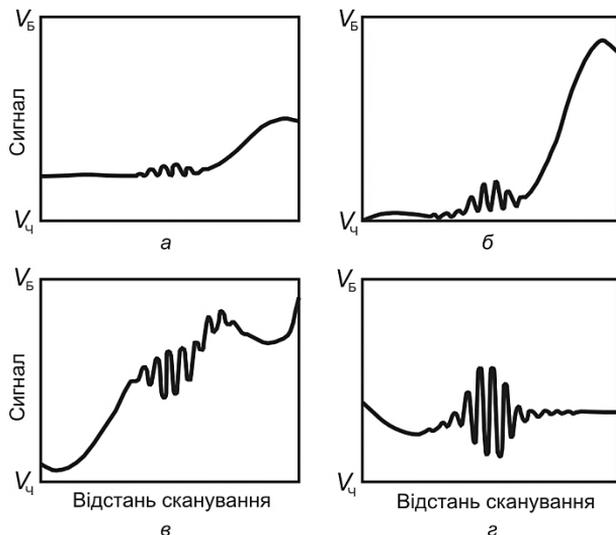


Рис. 5.30. Найпростіші типи опрацювання сигналу: а – оригінальний сигнал від детектора; б – сигнал, відрегульований для оптимального показу на ЕПТ; в – нелінійне підсилення; г – диференціювання.

Якщо треба виділити певні темні деталі на зображенні, то можна використати нелінійне підсилення. Замість пропорційності між вхідним і вихідним сигналами підсилювача, як це є у лінійному підсилювачі, необхідно зробити вихідну напругу пропорційною до кореня квадратного від вхідного сигналу. У цьому випадку темні деталі підсиляться сильніше, ніж світлі, як показано на рис. 5.30, в. Це називають гама-контролем, терміном, який використовують для задавання рівня сірого відгуку фотоплівки.

Інший тип обробки іноді передбачає використання диференціювання сигналу, коли вихідна напруга підсилювача пропорційна до нахилу часової залежності напруги. Цим виділяються ділянки, де сигнал швидко змінюється, однак згладжується контраст від поступово змінного фону, як показано на рис. 5.30, г.

Вхідними сигналами можна легко керувати різними способами, що дає змогу отримати дуже цікаві результати. Однак тоді інтерпретація отриманих зображень може стати непростою, і будь-який метод опрацювання сигналу, окрім простих, треба використовувати обережно.

5.10.2. Опрацювання даних аналогового мікроскопа. Оператору мікроскопа потрібно не лише спостерігати скановане зображення для ідентифікації цікавих деталей, фокусувати та оптимізувати зображення, а й отримати стабільний запис вибраного зображення. Ці дві вимоги часто є суперечними.

Раніше ми бачили, що для отримання зображення зразка з хорошою якістю і без шумів треба використовувати мінімальний струм пучка і пам'ятати, що він є обернено пропорційним до часу сканування кадру F (часу сканування вибраної ділянки зразка). На рис. 5.19 показано, як мінімальний корисний розмір зонда, що приблизно відповідає просторовому розділенню у вторинних електронах, змінюється з контрастом зразка та часом сканування кадру.

Для фотографічної реєстрації потрібні зображення найліпшої якості, і фотографування виконують за допомогою камери, яку фокусують на ЕПТ з високою роздільною здатністю. Швидкість сканування сповільнюється настільки, що один кадр формується за 50–100 с. Якщо сканування виконують за швидкості 50 кадрів за секунду, то картинка виглядає як телевізійне зображення. Це дуже зручно, якщо оператор хоче перемістити зразок, сфокусувати зображення чи просто поглянути, як виглядає зразок. Однак, як можна побачити з рис. 5.19, ціна, яку доведеться заплатити за таку високу швидкість сканування, – значна втрата розділення. Наприклад, у разі розгляду зразка з рівнем контрасту в 50 % ми бачимо, що можемо досягнути розділення ~ 5 нм за часів сканування 100 с, а за швидкості сканування 0.2 с розділення зменшується до ~ 100 нм. Якщо припустимо, що система відображення має розділення 500×500 пікселів, і використаємо ідеї виведення формули (5.4), то отримаємо, що максимальне корисне збільшення за цих умов становитиме $3\,000\times$.

У разі потреби високого збільшення оператор повинен іти на компроміс і працювати за менших швидкостей сканування, можливо, один чи два кадри за секунду. Ця проблема стає ще гострішою, коли використовують детектор з малою швидкодією, наприклад, твердотільний детектор зворотно розсіяних електронів. У такому випадку високі швидкості сканування не прийнятні ні за якого збільшення.

5.10.3. Опрацювання даних цифрового мікроскопа. У сучасних цифрових СЕМ пучок може перебувати в кожній точці зразка (пікселі) протягом наперед заданого проміжку часу, а зображення отримують шляхом записування кожного пікселя в елементі кадру. Інтенсивність кожного пікселя зберігають у вигляді числа, і розмір зображення визначений кількістю елементів кадру, яка може змінюватися.

Перевагою такої системи є те, що кадр зображення стабільний, на відміну від кадру ЕПТ. Тому оператор може спостерігати зображення, не використовуючи великих швидкостей сканування, які, як зазначено вище, дають зображення зі значним шумом та нижчим розділенням.

Можливе також кадрове усереднення, коли дані послідовних сканувань усереднюють для кожного пікселя. По суті, це те саме, що використання більших часів сканування, тому ми можемо замінити час сканування кадру F у рівнянні (5.20) добутком $N \times F$, де N – кількість усереднених кадрів.

Стабільний запис зображення у цифровому СЕМ отримуємо зберіганням вмісту кадру на комп'ютері як растрового зображення. Цифрове зображення дає нам змогу отримати додаткову кількісну інформацію, скориставшись низкою можливостей. Наприклад, можна вимірювати об'ємні частки фаз та розміри і форму частинок, зерен, порожнин та ін.

5.11. Приготування зразків для дослідження СЕМ

Здебільшого СЕМ використовують для дослідження рельєфу поверхні. Вивчають, зазвичай, об'ємні зразки, і приготувати їх

значно простіше, аніж для ПЕМ. Під зразком немає лінз і є багато вільного місця для розташування зразка та різних механічних пристроїв для маніпулювання ним. Це особливо корисно для напівпровідникової промисловості, де потрібно досліджувати кремнієві підкладки діаметром 200 мм і більші.

Для ефективного спостереження зразка у СЕМ поверхня зразка повинна бути провідною. Цю необхідність пояснюють статистикою електронного виходу: коли зразок бомбардують високоенергетичні електрони, то кожен з них спричиняє вихід зворотно розсіяних η та вторинних δ електронів. На рис. 5.9, б показано, як змінюється повний вихід електронів $\eta + \delta$ у разі зміни прискорювальної напруги мікроскопа. Висновок з цієї кривої такий: є лише дві напруги, за яких вихід дорівнює одиниці, тобто електрони потрапляють на поверхню і покидають її з тією ж швидкістю. Для більшості матеріалів ці дві напруги є в діапазоні 1–5 кеВ, що суттєво менше, ніж звичайні робочі прискорювальні напруги мікроскопа. Відповідно, у разі нормальної роботи мікроскопа на поверхні зразка накопичується надлишок електронів. Якщо вони не стікатимуть до землі, то поверхня швидко ставатиме щораз більше негативно зарядженою, і первинні електрони пучка відштовхуватимуться та відхилятимуться від звичайної траєкторії, тобто отримаємо викривлене зображення.

Отже, металеві зразки досліджувати легко. Важче з непровідними – кераміками, полімерами, біологічними матеріалами. Провідність їхньої поверхні забезпечують напиленням тонкого провідного шару золота чи вуглецю. Таке покриття може перешкоджати сигналам та контрасту, наприклад, для X-випромінювання.

Дослідження непровідних зразків, особливо полімерів та біологічних зразків, у СЕМ може викликати інші проблеми, пов'язані з руйнуванням зразка під час нагрівання пучком, радіаційне пошкодження і випаровування зразка у високому вакуумі.

5.12. Мікроскопія низьких напруг

Альтернативним підходом до вирішення проблеми зарядження зразка є робота мікроскопа за напруг, для яких, згідно з рис. 5.9, б, вихід електронів близький до 1, і заряджання не відбувається. Якщо мікроскоп працює за напруги між E_1 та E_2 , то вихід електронів більший від 1 і зразок заряджається позитивно. Потенціал між ниткою та зразком зростає, і енергія пучка зміщується до E_2 . Тобто виникає ефект самокомпенсування, що стабілізує енергію пучка біля значення E_2 . Оскільки коефіцієнти розсіяння значно залежать від кута нахилу зразка, то може бути важко усунути ефект заряджання усіх ділянок зразка одночасно.

Робота традиційного мікроскопа з термочутливою гарматою значно погіршується за низьких напруг, проте сучасні мікроскопи з автоемісійною гарматою задовільно працюють у діапазоні 1–5 кеВ і можуть бути використані для дослідження керамік і біологічних зразків.

5.13. Сканувальна електронна мікроскопія в середовищі

Звичайний СЕМ працює при вакуумі менше 10^{-4} Па, і зразки, що випаровуються чи мають леткі компоненти, не можна досліджувати без акуратної попередньої підготовки. За останні кілька років для подолання таких проблем створено електронні мікроскопи у середовищі (СЕМС)– СЕМ, що працюють за тисків 10^2 – 10^3 Па.

Цей мікроскоп може слугувати для вивчення навколишнього середовища і працювати з порівняно низьким вакуумом у камері зразків. Він дає змогу досліджувати зразки, що містять леткі компоненти, такі як вода чи масло, а також крихкі зразки, чи зразки, що перебувають у середовищі, несумісному з вакуумом, з якого їх неможливо виділити. Крім того, у такому середовищі можна використовувати зразки без напilenня. Це зручно, якщо зразки можуть змінити форму чи зазнавати пошкодження у процесі напilenня,

великі, які важко напилювати, і у випадку, якщо покриття неможливо нанести на зразок у вигляді неперервного шару.

Такі прилади працюють, підтримуючи досить високий вакуум у колоні мікроскопа і гірший вакуум у ділянці зразка. Цього досягають, розділивши ці ділянки маленькими апертурами, які часто відповідають апертурам електронного пучка, і кожна ділянка має власну систему відкачування. У приладі, зазвичай, є три такі камери – гармата, колона і камера зразків.

У СЕМС можна використовувати і вторинні, і зворотно розсіяні електрони. Сцинтиляційні детектори великої площі, такі, як показані на рис. 5.12, *a*, можна використати для реєстрації зворотно розсіяних електронів. Детектор Еверхарта–Торнлі не можна використати для реєстрації вторинних електронів, оскільки висока напруга зміщення в разі високого тиску призведе до електричного пробую. Однак для реєстрації вторинних електронів створено газофазні детектори, дія яких є аналогічною до детекторів, які використовують у хвильовому рентгенівському аналізі (розділ 6).

Високий тиск, зазвичай, приводить також до втрати розділення через пружні зіткнення електронів з молекулами газу. Однак роботу на прийнятному рівні можна все-таки забезпечити. Окрім отримання зображення вологих зразків та проведення експериментів з газовою чи рідкою фазами, СЕМС дає змогу отримувати зображення непокритих непровідних зразків, оскільки накопичений електричний заряд розсіюється внаслідок зіткнень електронів і молекул.

Контрольні запитання і завдання

1. Поясніть, чому зменшення діаметра зонда у СЕМ призводить до зменшення струму пучка. Чи можна цьому запобігти, збільшуючи розмір об'єктивної апертури?
2. Необхідно дослідити зруйновану деталь у СЕМ за збільшення $1000\times$ і досягти глибини поля 1 мм. Якщо максимальна робоча відстань, яку можна використати, становить 50 мм, то який максимальний розмір об'єктивної апертури можна використати?

3. Поясніть, чому розмір електронного зонда треба регулювати в разі зміни збільшення.
4. Розрахуйте природний контраст зображення у зворотно розсіяних електронах між фазами з середніми атомними номерами 24 та 23.
5. Якщо природний контраст зображення зразка у вторинних електронах становить 0.1, то яке найліпше просторове розділення досягне у мікроскопі з термоемісійною гарматою за часу сканування кадру 100 с? Параметри мікроскопа: ефективність детектора – 0.2, густина струму на поверхні нитки гармати – 4 A/cm^2 , температура нитки – 2 800 К, коефіцієнт сферичної аберації – 20 мм, прискорювальна напруга – 20 кВ.

Розділ 6

АНАЛІЗ ЗА ДОПОМОГОЮ ЕЛЕКТРОННОГО МІКРОСКОПА

У розділі 2 наголошено на тому, що падіння електронів з енергією у кілька кілоелектрон-вольтів на твердий зразок приводить до появи Х-випромінювання (або ж рентгенівського випромінювання), характерного для атомів, що наявні у зразку. У ході обговорення отримання зображень у ПЕМ та СЕМ ми нехтували цим випромінюванням. Однак робити так – означає ігнорувати багато інформації про склад зразка. Зрозуміли це ще у 50-х роках ХХ ст., і з того часу значення усіх типів електронних мікроскопів для мікроаналізу зростає.

Термін *мікроаналіз* означає, що проаналізувати можна дуже малу кількість матеріалу, чи, частіше, дуже малу частину більшого зразка. Оскільки стандартні хімічні чи спектроскопічні методи цього зробити не дають змоги, то мікроаналіз за допомогою електронного мікроскопа став важливим засобом для характеризування всіх типів твердих тіл.

З Х-спектра будь-якого зразка ми в принципі можемо визначити дві речі. Вимірювання довжини хвилі (чи енергії) кожного емітованого характеристичного Х-кванта, дає змогу з'ясувати, які елементи наявні у зразку, тобто провести *якісний аналіз*. Вимірювання кількості характеристичних Х-квантів, що емітуються за одиницю часу, може допомогти з'ясувати, скільки є елемента, тобто дає змогу провести *кількісний аналіз*. Однак, як доведемо далі, вимоги до приладів і зразків для проведення кількісного аналізу є такими, що перехід від якісного до кількісного аналізу зробити не так легко.

Зазначимо, що для мікроаналізу використовують головно три типи електронних мікроскопів. Це СЕМ з детекторами Х-променів, електронний мікрозонд, що є, по суті спеціальним аналітичним

мікроскопом типу СЕМ, та просвічувальні електронні мікроскопи (ПЕМ та СПЕМ), обладнані детекторами Х-променів. Роль цих різних приладів обговоримо згодом. За допомогою ПЕМ також можна отримати інформацію про склад, вимірюючи втрати енергії електронів, що пройшли, і цю методику ми теж обговоримо.

6.1. Генерування Х-випромінювання у зразку

Як з'ясовано у розділі 2, бомбардування пучком високоенергетичних електронів призводить до емісії характеристичних Х-променів, довжини хвиль яких залежать від природи атомів зразка, а також гальмівного Х-випромінювання (білого шуму) з різними довжинами хвиль аж до найменшої, яка визначена енергією падаючого електрона (див. рис. 2.13). Перш ніж використовувати Х-промені з аналітичною метою, треба знати, яка з численних ліній характеристичного Х-випромінювання кожного з елементів є найінтенсивнішою. Це дасть змогу вибрати найліпшу лінію для використання як показника того, скільки кожного елемента є у зразку. Ситуація на першій погляд дуже складна, оскільки, як бачимо з рис. 6.1, існує велика кількість можливих переходів у великому атомі, кожен з яких приводить до появи Х-кванта з унікальною довжиною хвилі.

На щастя, виявляється, що у К-серії лінії $K_{\alpha 1}$ та $K_{\alpha 2}$ (які можуть бути такі близькі, що їх неможливо розрізнити) є у 7–8 разів інтенсивніші, аніж $K_{\beta 1}$ та $K_{\beta 2}$ (інша близько розташована пара). Відповідно, К-дублет, як його називають, найчастіше використовують для аналізу. Однак збудити К-серію ліній за допомогою електронно-зондового приладу не завжди можливо, оскільки в разі зростання атомного номера елемента також збільшується енергія, необхідна для вибивання електронів з К-оболонки. Наприклад, елементи, важчі від олова, потребують електронів з енергією понад 25 кеВ для збудження хоч якихось ліній К-серії, у цьому разі ефективними емітерами Х-променів з К-серії вони стають лише тоді, коли енергія падаючого електрона досягає 75 кеВ. У СЕМ енергії електронів у пучку досягають значення 30 кеВ. Для реє-

стрування важких елементів треба шукати інші серії характеристичних X-променів, які легше збудити. Лінії L-серії, зображені на рис. 6.1, чи навіть M-серії для дуже важких елементів мають потрібні властивості. І знову виявляється, що серед усіх численних можливих ліній лінії L_{α_1} та L_{α_2} значно інтенсивніші, ніж решта, якими можна знехтувати. Схожий ефект також звужує M-серію до кількох корисних ліній.

У табл. 6.1 наведено енергію та відповідну їй довжину хвилі найінтенсивніших K-, L- та M-ліній елементів. Найінтенсивніше генерування X-променів відбувається, коли енергія первинних електронів приблизно утричі більша, ніж енергія генерованого X-кванта. Вивчення табл. 6.1 засвідчує, що всі елементи мають щонайменше одну сильну рентгенівську лінію з енергією менше 10 кеВ. Тому не повинно виникати труднощів з виявленням будь-якого елемента за допомогою СЕМ, що працює при 25–30 кеВ.

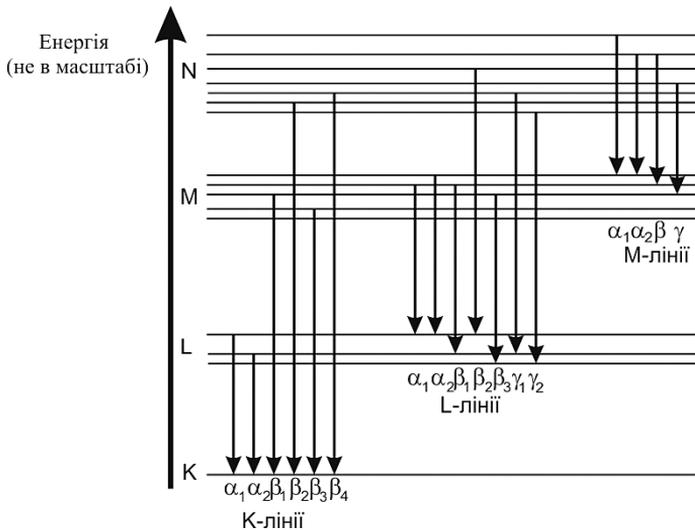


Рис. 6.1. Деякі з можливих переходів між K-, L-, M- та N- оболонками атома, які приводять до появи позначених рентгенівських ліній.

Крім прямого збудження електронами, існує додатковий механізм генерування X-променів, який треба брати до уваги під час

мікроаналізу: зокрема, X-промені, що проходять крізь зразок (які могли бути згенеровані пучком) можуть, відповідно, збуджувати атоми, які випромінюватимуть характеристичні X-промені з дещо нижчою енергією. Наприклад, у латунному зразку X-промені серії K_{α} цинку (енергія 8.64 кеВ) можуть збудити додаткові X-промені серії K_{α} міді, енергія яких є меншою (8.05 кеВ, див. табл. 6.1). Цей ефект відомий як *флуоресценція*. Ефективність цього процесу не дуже висока, оскільки лише кілька відсотків променів з вищою енергією збудять випромінювання нижчої енергії. Однак він може значно змінити відносні частки характеристичного рентгену, що його випромінюють сплави чи сполуки, особливо якщо у зразку наявні елементи з близькими атомними номерами. Розглянемо у згаданому вище експерименті зразок з латуні, що на 70 % складається з міді та на 30 % – з цинку. Ми отримаємо, що через флуоресценцію серед X-променів, зареєстрованих на виході зі зразка, кількість квантів $Cu K_{\alpha}$ буде вища, а кількість квантів $Zn K_{\alpha}$ – нижча від очікуваної для такого співвідношення елементів. Згодом ми побачимо, що флуоресценція є лише одним з ефектів, які ускладнюють точний кількісний аналіз.

Таблиця 6.1

Енергія та довжина хвилі K-, L- та M-ліній елементів

Елемент	Атомний номер Z	Відносна атомна маса A	$K_{\alpha 1}$		$L_{\alpha 1}$		$M_{\alpha 1}$	
			E, кеВ	λ , нм	E, кеВ	λ , нм	E, кеВ	λ , нм
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гідроген	1	1.0						
Гелій	2	4.0						
Літій	3	6.9	0.05					
Берилій	4	9.0	0.11	11.4				

Продовження табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Бор	5	10.8	0.18	6.76				
Карбон	6	12.0	0.28	4.47				
Нітроген	7	14.0	0.39	3.16				
Оксиген	8	16.0	0.52	2.36				
Флуор	9	19.0	0.68	1.83				
Неон	10	20.2	0.85	1.46				
Натрій	11	23.0	1.04	1.19				
Магній	12	24.3	1.25	0.99				
Алюміній	13	27.0	1.49	0.83				
Силіцій	14	28.1	1.74	0.71				
Фосфор	15	31.0	2.01	0.61				
Сульфур	16	32.1	2.31	0.54				
Хлор	17	35.5	2.62	0.47				
Аргон	18	39.9	2.96	0.42				
Калій	19	39.1	3.31	0.37				
Кальцій	20	40.1	3.69	0.34	0.34	3.63		
Скандій	21	45.0	4.09	0.30	0.39	3.13		
Титан	22	47.9	4.51	0.27	0.45	2.74		
Ванадій	23	50.9	4.95	0.25	0.51	2.42		
Хром	24	52.0	5.41	0.23	0.57	2.16		
Манган	25	54.9	5.90	0.21	0.64	1.94		
Ферум	26	55.8	6.40	0.19	0.70	1.76		
Кобальт	27	58.9	6.93	0.18	0.77	1.60		
Нікель	28	58.7	7.48	0.17	0.85	1.46		
Купрум	29	63.5	8.05	0.15	0.93	1.33		
Цинк	30	65.4	8.64	0.14	1.01	1.23		
Галій	31	69.7	9.25	0.13	1.10	1.13		
Германій	32	72.6	9.88	0.12	1.19	1.04		
Арсен	33	74.9	10.54	0.12	1.28	0.97		
Селен	34	79.0	11.22	0.11	1.38	0.90		
Бром	35	79.9	11.92	0.10	1.48	0.84		

Продовження табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Криптон	36	83.8	12.65	0.10	1.59	0.78		
Рубідій	37	85.5	13.39	0.09	1.69	0.73		
Стронцій	38	87.6	14.16	0.09	1.81	0.69		
Ітрій	39	88.9	14.96	0.08	1.92	0.64		
Цирконій	40	91.2	15.77	0.08	2.04	0.61		
Ніобій	41	92.9	16.61	0.07	2.17	0.57		
Молибден	42	95.9	17.48	0.07	2.29	0.54		
Технецій	43	98.0	18.36	0.07	2.42	0.51		
Рутеній	44	101.1	19.28	0.06	2.56	0.48		
Родій	45	102.9	20.21	0.06	2.70	0.46		
Паладій	46	106.4	21.18	0.06	2.84	0.44		
Аргентум	47	107.9	22.16	0.06	2.98	0.41		
Кадмій	48	112.4	23.17	0.05	3.13	0.39		
Індій	49	114.8	24.21	0.05	3.29	0.38		
Станум	50	118.7	25.27	0.05	3.44	0.36		
Стибій	51	121.7	26.36	0.05	3.60	0.34		
Телур	52	127.6	27.47	0.04	3.77	0.33		
Йод	53	126.9	28.61	0.04	3.94	0.31		
Ксенон	54	131.3	29.78	0.04	4.11	0.30		
Цезій	55	132.9	30.97	0.04	4.29	0.29		
Барій	56	137.3	32.19	0.04	4.46	0.28		
Лантан	57	138.9	33.44	0.04	4.65	0.27	0.83	1.49
Гафній	72	178.5	55.79	0.02	7.90	0.16	1.64	0.75
Тантал	73	181.0	57.53	0.02	8.14	0.15	1.71	0.73
Вольфрам	74	183.8	59.32	0.02	8.40	0.15	1.77	0.70
Реній	75	186.2	61.14	0.02	8.65	0.14	1.84	0.67
Осмій	76	190.2	63.00	0.02	8.91	0.14	1.91	0.65
Іридій	77	192.2	64.89	0.02	9.17	0.14	1.98	0.63
Платина	78	195.1	66.83	0.02	9.44	0.13	2.05	0.60
Аурум	79	197.0	68.80	0.02	9.71	0.13	2.12	0.58
Меркурій	80	200.6	70.82	0.02	9.99	0.12	2.19	0.56

Закінчення табл. 6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Талій	81	204.4	72.87	0.02	10.27	0.12	2.27	0.55
Плюмбум	82	207.2	74.97	0.02	10.55	0.12	2.34	0.53
Бісмут	83	209.0	77.10	0.02	10.84	0.11	2.42	0.51
Полоній	84	210.0	79.29	0.02	11.13	0.11		
Астат	85	210.0	81.52	0.02	11.43	0.11		
Радон	86	222.0	83.78	0.01	11.73	0.11		
Францій	87	223.0	86.10	0.01	12.03	0.10		
Радій	88	226.0	88.47	0.01	12.34	0.10		
Актиній	89	227.0	90.88	0.01	12.65	0.10		
Торій	90	232.0	93.35	0.01	12.97	0.10	3.00	0.41
Проактиній	91	231.0	95.87	0.01	13.29	0.09	3.08	0.40
Уран	92	238.0	98.44	0.01	13.61	0.09	3.17	0.30

Одним з ключових чинників, що визначає розмір ділянки, для якої можна провести мікроаналіз, є об'єм зразка, у який можуть проникнути електрони (*об'єм взаємодії*), і об'єм зразка, з якого виходять реєстровані Х-промені (*аналізований об'єм*, який для різних видів вторинного випромінювання є різним). Як ішлося у розділі 5 і показано на рис. 5.7, оскільки Х-промені, народжені в глибині зразка, можуть вийти і бути зареєстровані, то аналізований об'єм для Х-променів є практично такий же великий, як і об'єм взаємодії. Цей об'єм взаємодії є найменшим для низькоенергетичних електронів та важких елементів (див. рис. 2.8). Його важко зробити меншим 1 мкм^3 , якщо не зменшувати енергії електронів пучка (E_0) аж до значення, коли потрібні Х-промені не генеруватимуться взагалі. Внаслідок цього найменший об'єм, який практично можна проаналізувати сканувальним мікроскопом, становить $\sim 1 \text{ мкм}^3$. Ця цифра здається малою, однак у ньому міститься приблизно 10^{11} атомів! Аналізований об'єм зразка також залежатиме від енергії Х-променів, що емітуються, оскільки Х-випромінювання енергії E_c випромінюватиметься лише тоді, коли енергія первинного електрона E_0 є більшою, ніж E_c . Отже, максимальна глибина, з якої виходять Х-промені – це глибина, на якій

енергія електрона стає меншою від E_c . Одним із загальноприйнятих наближень для розрахунку глибини генерування X-променів (R), є таке:

$$R = P(E_0^{1.68} - E_c^{1.68}), \quad (6.1)$$

де P становить близько 0.01 для матеріалів з проміжним середнім атомним номером. Тут E_0 та E_c – у кілоелектрон-вольтах, а R – у мікрометрах. Для ілюстрації цієї залежності на рис. 6.2 показано глибину, на якій електрони можуть генерувати X-промені $\text{Cu } K_\alpha$ та $\text{Al } K_\alpha$ у Al-Cu сплавах, де переважним елементом є або алюміній, або мідь. Якщо ж виникає флуоресценція, то аналізований об'єм може насправді бути більшим, ніж об'єм взаємодії.

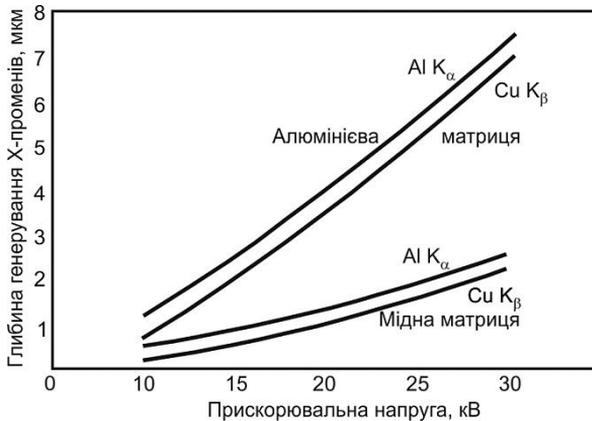


Рис. 6.2. Залежність глибини генерування X-променів у зразку від енергії електрона, природи реєстрованих X-променів та складу матриці.

Частка згенерованих X-променів, що досягають поверхні зразка і виходять, залежатиме і від енергії X-променів, і від середньої атомної маси зразка. Наприклад, м'яке (низькоенергетичне, довгохвильове) X-випромінювання (таке як серія K_α вуглецю), легко поглинають тверді тіла, і тому порівняно мала їхня частина виходить з поверхні. З іншого боку, жорстке (високоенергетичне, короткохвильове) випромінювання серії K_α молібдену може проникнути на

багато мікрометрів у більшість твердих тіл і мало послаблюється поглинанням у зразку. Тому зрозуміло, що й аналізований об'єм зразка, і частка X-променів, що вийдуть зі зразка, значно залежать від: по-перше, енергії електронів пучка, по-друге, енергії (довжини хвилі) досліджуваного X-кванта і, по-третє, локальної атомної маси зразка.

6.2. Реєстрування та підрахунок X-квантів

В ідеалі система, яку використовують для аналізу зразка у сканувальному чи просвічувальному електронному мікроскопі, повинна бути здатна відтворити для нас увесь спектр X-променів, емітованих з поверхні. Однак це важко досягти на практиці. У цьому випадку нам треба вибирати між двома дуже різними методами отримання даних. На рис. 6.3 зображено одержані цими двома методами частини рентгенівських спектрів. Спектр, отриманий спектрометром з дисперсією по довжині хвилі (СДДХ), зображений на рис. 6.3, *а*. Цей прилад може дуже точно визначати розташування окремого X-піка (тобто його довжину хвилі чи енергію), може розділяти близько розміщені лінії і є дуже зручним для вимірювання висоти (інтенсивності) піка над рівнем фону.

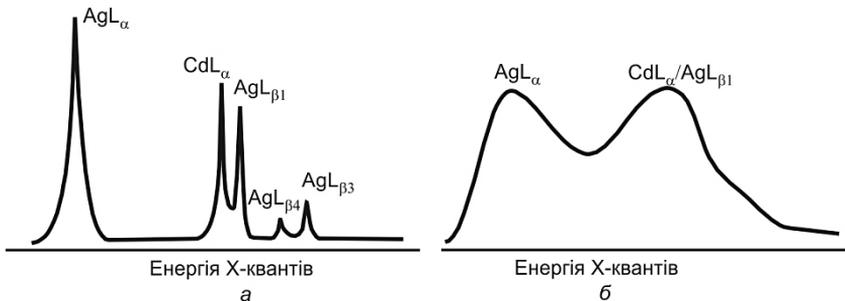


Рис. 6.3. Частина спектра, отриманого від срібного припою (сплаву міді, срібла та кадмію): *а* – спектр отриманий хвильовим дисперсним аналізатором; *б* – та ж ділянка спектра, отримана енергодисперсійним аналізатором. Ця методика не розділяє взагалі піки $Ag L_{\beta}$ та $Cd L_{\alpha}$, а піки $Ag L_{\alpha}$ та $Cd L_{\alpha}$ зливаються.

Спектрометр з дисперсією по довжині хвилі є головною складовою спеціального приладу – електронного мікрозонда. З іншого боку, багато СЕМ та ПЕМ обладнані спектрометрами з дисперсією по енергії (СДЕ), системою, що може реєструвати та відображати більшу частину X-спектра, однак з певними втратами точності та розділення (див. рис. 6.3,б). Сьогодні різниця між аналітичними сканувальними мікроскопами та електронними мікрозондами є розмитою, оскільки деякі СЕМ обладнані спектрометрами з дисперсією по довжині хвилі, а деякі мікроаналізатори використовують і енергодисперсійний спектрометр, і спектрометр з дисперсією по довжині хвилі. Розглянемо ці два типи систем для аналізу X-випромінювання детальніше.

6.2.1. Спектрометр з дисперсією по енергії. Ми почнемо з енергодисперсійної системи реєстрації, оскільки нині її застосовують ширше і вона універсальніша, хоча історично з'явилася пізніше. Розвиток енергодисперсійного аналізу став причиною найбільшої за останні 30 років революції у використанні електронно-зондових приладів для мікрохарактеризації матеріалів.

Рентгенівський детектор енергодисперсійного спектрометра. До головних фізичних характеристик детекторів X-випромінювання належать ефективність та енергетичне розділення. *Ефективністю* називають відношення кількості фотонів, зареєстрованих детектором, до кількості фотонів, що потрапили у детектор. *Енергетичним розділенням*, за аналогією з оптичним, називають мінімальну різницю енергій частинок, які ще реєструють як різні (у нашому випадку – X-квантів).

Напівпровідникові детектори – це пластина монокристала кремнію чи германію. У напівпровіднику валентна зона заповнена, а зона провідності майже вільна і відділена від валентної забороненою зоною. За кімнатної температури в напівпровіднику лише деякі електрони мають достатню теплову енергію, щоб подолати заборонену зону і перейти у зону провідності, тому провідність дуже низька. Під дією рентгенівських квантів електрони з валентної зони переходять у зону провідності, кожен такий перехід супроводжується появою дірки у валентній зоні, яка в електричному полі пово-

диться як вільний позитивний заряд. Якщо до напівпровідника прикласти різницю потенціалів, то електрони і дірки рухатимуться до різних електродів - виникне струм.

Детектор, зазвичай, складається з маленького шматочка напівпровідного силіцію чи германію, закріпленого в такому положенні, щоб на нього потрапляло якомога більше з X-променів, емітованих зі зразка. Оскільки X-промені не відхиляються, детектор повинен розташовуватися на одній лінії зі зразком. Це означає, що у СЕМ він займає таку ж позицію, як і детектор вторинних електронів (див. рис. 5.10). Для того, щоб зібрати якомога більше X-променів, кремній повинен бути якомога ближче до зразка. У СЕМ детектор можна розмістити на відстані 20 мм чи менше від зразка, а от у ПЕМ це зробити важче, оскільки зразок розміщений усередині об'єктивної лінзи.

Робота детектора виглядає так: кожен падаючий X-квант збуджує певну кількість електронів у зоні провідності кремнію, залишаючи таку ж кількість позитивно заряджених дірок у зовнішніх електронних оболонках. Середня енергія генерування однієї електронно-діркової пари для силіцію становить 3.8 eV, а для германію – 2.9 eV. Кількість утворених електронно-діркових пар пропорційна до енергії реєстрованого X-кванта. Вихідний імпульс залежить від кількості пар, що дорівнює енергії X-фотона, поділений на середню енергію утворення електронно-діркової пари. Це означає, що фотон Al K_{α} (енергія –1.487 keV) генерує в середньому 391 пару в силіцієвому детекторі, фотон Ni K_{α} (7.477 keV) – 1970 пар (справжня кількість може дещо відхилятися від цих значень).

Якщо прикласти напругу до напівпровідника, то в разі кожного поглинання детектором X-кванта тектиме струм. Його величина буде точно пропорційна до енергії X-кванта. На практиці, якщо використовувати чистий кремній, то величина згенерованого таким способом струму буде дуже незначною порівняно зі струмом, що з'явиться через прикладену напругу. Іншими словами, питомий опір дуже малий. Цю проблему долають, застосовуючи три вирішення, поєднання яких робить кінцевий вигляд детектора набагато складнішим, ніж він є насправді (на рис. 6.4 показано будову енергодисперсійного детектора).

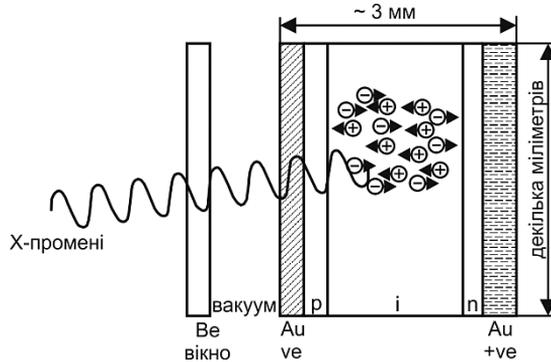


Рис. 6.4. Силіційвий енергодисперсійний рентгенівський детектор. Товщини берилієвого вікна та шарів золотих контактів значно перебільшені. Справжні значення становлять приблизно 7–8 мкм для берилію і 10–20 нм для золота.

Питомий опір силіцію збільшують так: по-перше, роблять весь детектор напівпровідниковим р–п-переходом з прикладеною у зворотному напрямі напругою зміщення; по-друге, легують кремній малими концентраціями літію і, по-третє, охолоджують весь детектор до температури рідкого азоту (77 К). Струм, який протікатиме між золотими електродами, тепер є справді дуже малим, доки Х-квант не потрапить у детектор. Після цього сумарний струм може бути підсилений і виміряний дуже просто. Зображений схематично на рис. 6.4 детектор складається з Si(Li) напівпровідникового переходу, у якому область *i* (власний напівпровідник) займає більшу частину 3-міліметрової товщини. Тонкі шари золота необхідні на обох поверхнях детектора, щоб можна було прикладати напругу. Плівка золота на зовнішній поверхні детектора повинна бути якомога тоншою, щоб поглинати дуже мало Х-променів. Для достатньої провідності вистачить шару товщиною 20 нм.

Позолочена зовнішня поверхня захищена тонким вікном з берилію чи полімеру. Це вікно необхідне, щоб запобігти осадженню на холодній поверхні детектора забруднювальних речовин з камери зразків, що призвело б до утворення ще однієї перешкоди на шляху Х-променів. На жаль, навіть саме вікно (незважаючи на те, що виготовлене з берилію ($Z = 4$) чи вуглецю ($Z = 6$) і має товщину всього

кілька мікрометрів) поглинає значну частину низькоенергетичних (тобто довгохвильових) X-променів, які падають на детектор (тому реєстрація легких елементів дуже ускладнена). Якщо енергія X-випромінювання менша 2 кеВ, то ефективність реєстрації знижується внаслідок поглинання фотонів у берилієвому вікні, зменшуючись фактично до нуля при 0.7 кеВ (рис. 6.5).

Цим типом детектора неможливо зареєструвати X-промені з енергією менше 1 кеВ. Тому неможливо виявити елементи, легші від натрію. Детектори без вікна чи з ультратонким вікном з формвару або полімерної плівки дають змогу знизити межу реєстрації до бору (рис. 6.5).

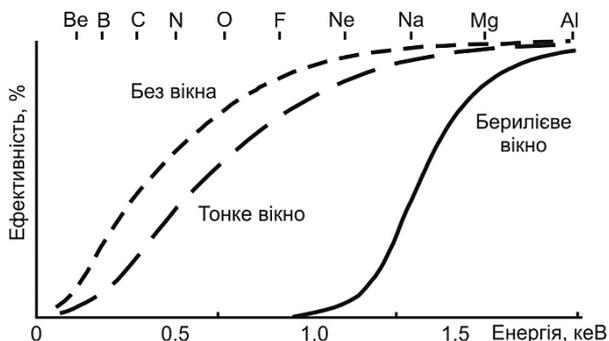


Рис. 6.5. Ефективність СДЕ в інтервалі низьких енергій з різними вікнами (зображення схематичне, точні форми кривих залежать від товщини вікна та його складу).

Однак такі детектори можна використовувати лише в мікроскопах з дуже хорошою вакуумною системою із захистом від випадкових вибоїв повітря, які можуть виникати під час заміни зразка. Для напівпровідникових детекторів сигнал від напруги залежить слабо, тому вимоги до стабільності живлення не дуже високі.

Іншим типом детектора є силіційовий дрейфовий детектор, що відрізняється будовою та не містить літію. Основною перевагою є можливість роботи за швидкості відліку понад 10^5 імпульсів/с. У цьому разі детектору достатньо помірного термоелектричного охолодження, що дає змогу обходитися без рідкого азоту.

Реєстрація спектра. Струм, що протікає між електродами в разі потрапляння X-променя у детектор, насправді триває дуже короткий час (до 1 мкс), тому його можна назвати імпульсом. Кожен імпульс підсилюється і передається на комп'ютер, що працює як багатоканальний аналізатор. Він відносить цей імпульс до одного з ориєнтовно 1 000 каналів, кожен з яких відповідає певній енергії X-променя. Так багатоканальний аналізатор набирає гістограму X-променів, що потрапили в детектор, як показано на рис. 6.6. Ця гістограма згодом відображається на екрані, де через велику кількість та малу ширину каналів виглядає як гладка крива, зображена на рис. 6.3, б.

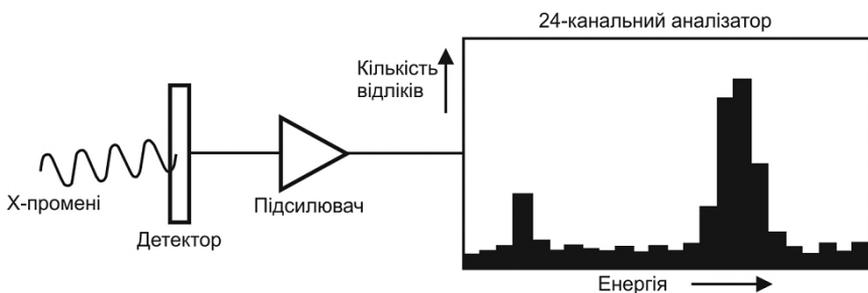


Рис. 6.6. Спрощена схема СДЕ. Імпульси з детектора підсилюються і зберігаються у відповідному каналі багатоканального аналізатора (насправді таких каналів є приблизно 1 000, а не 24, як тут зображено).

СДЕ має досить великий тілесний кут збирання рентгенівського випромінювання, тому не так важливо, у якій точці електронний пучок падає на зразок і звідки надходить рентген. Відповідно, отриманий ним спектр може містити небажані піки з інших точок зразка, тримача зразків і т.д. Для мінімізації цього явища перед детектором встановлюють *коліматор*, який обмежує реєстрований діапазон кутів (рис. 6.7). Однак повністю уникнути появи супутніх піків це не допомагає.

Твердотільний детектор дуже ефективний, тому практично 100 % з X-променів, що потрапили в детектор, згенерують імпульс. Процес опрацювання імпульсу (реєстрація X-кванта, підсилення сумарного імпульсу та його розподіл багатоканальним аналізатором) є тривалим, і його треба завершити до появи наступного імпульсу.

Коли відбувається опрацювання імпульсу, система є недоступною для будь-якого іншого імпульсу, що надійшов від детектора. Час від потрапляння імпульсу в детектор до моменту, коли система знову готова опрацювати імпульс, називають *мертвим часом* системи. Цією операцією керує коло відкидання накладених імпульсів, яке є критичною ланкою енергодисперсійної системи. Швидкість опрацювання імпульсів обмежує швидкість, з якою може відбуватися підрахунок X-променів, і становить близько 10 000 відліків за секунду (counts per second (cps)). Якщо швидкість лічби менша, ніж кілька тисяч відліків за секунду, то більшість вхідних імпульсів опрацьовується, однак зі зростанням швидкості лічби відкидається щораз більша частина імпульсів.

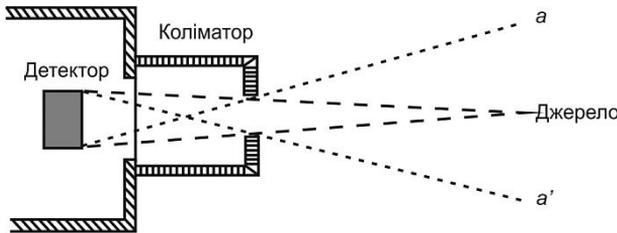


Рис. 6.7. Коліматор, який встановлюють перед спектрометром для обмеження реєстрованого діапазону рентгенівського випромінювання точками a та a' .

Висока ефективність енергодисперсійного детектора в поєднанні з порівняно великим кутом збирання (зазвичай, понад 0.5 ср у СЕМ) означають, що дані можна зібрати швидко за досить низьких струмів пучка – з типового зразка коректний спектр можна отримати за кілька хвилин.

Енергодисперсійну систему контролює комп'ютер, який також зберігає значення енергії різних серій X-променів усіх елементів. Він може легко ідентифікувати елементи, яким відповідають лінії на спектрі, чи альтернативно позначити на екрані очікуване розташування ліній для будь-якого вибраного елемента на спектрі. Тому якісний аналіз з використанням такої системи дуже швидкий.

З наведеного вище опису може здатися, що рентгенівський спектрометр з дисперсією по енергії є ідеальним для відображення

усіх доступних рентгенівських даних від зразка у зручній формі, з якої можна провести і якісний, і кількісний аналіз. Однак у цього методу є деякі серйозні обмеження, які розглянемо далі.

Недоліки та артефакти спектрометра з дисперсією по енергії. Перше: як зазначено вище, за допомогою стандартного детектора неможливо виявити елементи, легші від натрію. Друге: для того, щоб захистити кристал детектора та зменшити шуми у системі, детектор повинен працювати при 77 К увесь час, що становить експериментальну складність. І третє: розділення по енергії детектора погане, іншими словами, кожна з X-ліній ресструється не як чітка лінія, а у вигляді розмитого піка з шириною 100–200 еВ. Це унеможлиблює розділення близько розташованих ліній, як видно з порівняння ліній Ag_L та Cd_L на рис. 6.3, *а* та *б*. Крім того, оскільки тепер будь-яка рентгенівська лінія займає кілька каналів аналізатора, то висота піка зменшується (багато X-квантів певної енергії “розтягуються” на кілька каналів). Цей чинник у поєднанні з досить великою часткою електронних шумів у системі призводить до досить низького порівняно з СДДХ відношення сигналу до фону. Якщо це відношення є малим, то воно обмежує не лише здатність аналізатора до виявлення елементів, а також його застосування для кількісного аналізу.

Недоліком енергодисперсійної системи також є те, що за певних обставин на спектрі можуть з’явитися фальшиві піки – артефакти, про які користувач повинен завжди пам’ятати. З’ясуємо, звідки виникають такі несправжні піки.

Одним з них є *пик втрат* – невеличкий сателіт, що з’являється на спектрі (у випадку використання $Si(Li)$) і має енергію, на 1.74 кеВ меншу, ніж “батьківський” пік. Він пов’язаний з тим, що X-квант, який потрапив до детектора, може іонізувати атом кремнію (вибити електрон з К-оболонки), тобто відбувається вже згадане явище флуоресценції. У цьому разі первинний квант енергії E втрачає 1.74 кеВ (енергія K_α -серії силіцію), і з’являється X-квант $Si K_\alpha$. Народжений таким способом квант може не зазнати поглинання детектором і вийти, винісши енергію 1.74 кеВ, а отже, не буде згенерована вся кількість електронно-діркових пар, що відповідають енергії перви-

ного кванта. Тому формально детектор зареєструє X-квант меншої енергії. Відповідно, на спектрі біля основного (“батьківського”) піка (який зумовлений первинними квантами, що не зазнали втрат) з’явиться пік, зміщений у бік менших енергій на 1.74 keV – це пік втрат. Імовірність появи піка втрат залежить від енергії падаючого фотона (що визначає глибину його проникнення у детектор), проте, зазвичай вона нижча від 1 %, тому цей пік буде помітним лише у випадку високої інтенсивності основного піка (у Ge детекторі піки втрат, зазвичай, не спостерігають).

Інший ефект, що трапляється у Si(Li) детекторах, – поява хибного піка Si K. Через явище внутрішньої флуоресценції народжений у детекторі рентгенівський квант Si K_α потрапляє в активну зону детектора і реєструється як X-квант, що надійшов від зразка. Відповідно, на спектрі зразка спостерігатимуть пік кремнію, який дає підстави робити висновок про наявність у досліджуваному матеріалі домішки кремнію (близько 1 %), хоча її там може не бути. Інтенсивність цього піка залежить від складу спектра.

Невеликі піки можуть з’являтися в інтервалі, що відповідає сумі енергій найінтенсивніших піків рентгенівського спектра (рис. 6.8). Це так звані *сумарні піки*. Як зазначено вище, енергію X-кванта, що потрапляє у зразок, визначають за кількістю створених ним електронно-діркових пар. Тобто у випадку одночасного надходження пари імпульсів на вхід реєструвальної системи вони будуть сприйняті як один: якщо в детектор одночасно потраплять два кванти, то дірок буде створено більше, система сприйме їх як такі, що з’явилися внаслідок дії кванта з енергією, що є сумою енергій цих реальних квантів. Цей імпульс, відповідно, потрапить у канал, що відповідає сумарній енергії, так почнеться формування сумарного піка. Імовірність такого накладання залежить від швидкості лічби: у разі високої швидкості ймовірність їхньої появи вища, а в разі зниження інтенсивності – зменшується.

І пік втрат, і сумарний пік є значними лише тоді, коли маємо інтенсивний основний пік та високу швидкість лічби детектора. Оскільки виникають вони у передбачуваних позиціях на спектрі, то досвідчений оператор чи комп’ютер легко їх розпізнає.

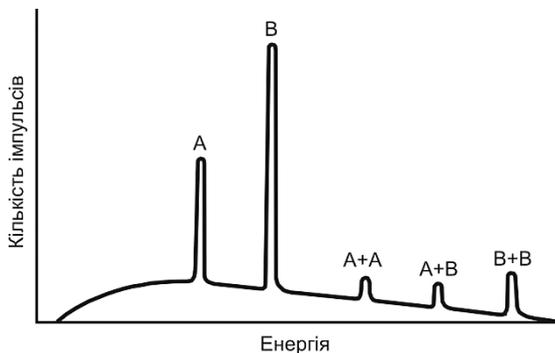


Рис. 6.8. Сумарні піки в спектрі СДЕ, що відповідають сумам енергій основних (найінтенсивніших) піків.

Незважаючи на описані недоліки, енергодисперсійна система має також низку переваг, а саме: використовуючи цю систему, ми можемо розмістити детектор дуже близько до зразка у ПЕМ і СЕМ, тому він збиратиме Х-промені ефективніше; оскільки реєстрування квантів усіх енергій відбувається одночасно, то весь спектр отримують за кілька хвилин, тобто стільки ж триватиме якісний аналіз.

Системи реєстрації у СДЕ постійно вдосконалюються. Нові детектори, що використовують явище надпровідності, можуть забезпечити ширину рентгенівських характеристичних піків на рівні ліпших спектрометрів з дисперсією по довжині хвилі, однак такі детектори поки занадто дорогі та потребують ліпшого охолодження.

6.2.2. Спектрометр з дисперсією по довжині хвилі. Енергодисперсійний аналіз має три слабкі місця: детектування легких елементів зумовлює проблеми, розділення піків потребує поліпшення, відношення висоти піка до фону дуже мале. Усі ці характерні риси є сильними сторонами іншої поширеної системи реєстрації Х-випромінювання в електронних мікроскопах – рентгенівського спектрометра з дисперсією по довжині хвилі, або ж кристал-дифракційного спектрометра.

Рентгенівський “фільтр”. Основною рисою СДДХ є те, що він реєструє Х-випромінювання від зразка не все водночас, а по чергово різні довжини хвиль. Тобто рентгенівський спектр “фільтру-

ється”, і до детектора потрапляють кванти лише з вибраною довжиною хвилі (зазвичай, з довжиною хвилі характеристичного X-випромінювання елемента, що цікавить дослідника). “Фільтрація” проходить за допомогою кристала, на якому відбувається дифракція променів. Єдиними X-променями, що дійдуть до детектора, будуть ті, для довжини хвилі яких виконується закон Брегга:

$$\lambda = \frac{2d \sin \theta}{n}, \quad (6.2)$$

де θ – кут між падаючими X-променями й атомними площинами кристала; d – міжплощинна відстань (див. розділ 3).

Використовують лише промені, які відповідають $n = 1$, оскільки для них спостерігають найвищу інтенсивність. Вищі порядки відбиття додають у спектр СДДХ зайві лінії, однак їхні інтенсивності порівняно невисокі.

Детектор рентгенівських квантів. Якщо СДДХ використовують для реєстрації, скажімо, Fe K_{α} , то характеристичну довжину хвилі (0.19 нм з табл. 6.1) треба підставити в рівняння (6.2) й обчислити відповідне значення θ для конкретного кристала, який використовують. Налаштування спектрометра на цей кут призведе до того, що лише X-промені Fe K_{α} досягнуть детектора і будуть полічені. Детектору тепер не потрібно розрізняти X-промені різних енергій – йому достатньо просто полічити кванти, що потрапляють на нього. Тому детектор значно простіший, ніж напівпровідниковий, що працює в енергодисперсійному спектрометрі. Як детектор використовують газовий пропорційний лічильник – двохелектродний прилад, зображений на рис. 6.9. Він може реалізовувати набагато більші швидкості лічби, ніж енергодисперсійний спектрометр.

Катодом слугує наповнений газом металевий циліндричний корпус, а анодом – тонка вольфрамова нитка, до якої підводять позитивний потенціал 1–2 кВ. Рентгенівське випромінювання потрапляє всередину лічильника через тонке прозоре вікно, розташоване посередині циліндричної стінки приладу, яке повинно бути дуже тонким, щоб мінімізувати поглинання квантів з довгохвильової ділянки спе-

ктра. Іонізація атомів газу рентгенівським випромінюванням приводить до утворення вільних електронів і позитивних іонів, що рухаються до нитки анода та корпусу детектора (катода), відповідно. Прискорені електрони продовжують іонізувати атоми газу і створюють лавину, унаслідок якої на аноді утворюється імпульс електричного заряду. Значення цього імпульсу залежить від початкової кількості йонів, утворених Х-квантом. Кількість цих іонів є пропорційною до енергії поглинутого фотона, тому висота імпульсу на спектрі пропорційна до цієї енергії, звідси і назва лічильника – пропорційний. Значна залежність сигналу пропорційних детекторів від напруги ставить високі вимоги до стабільності живлення.

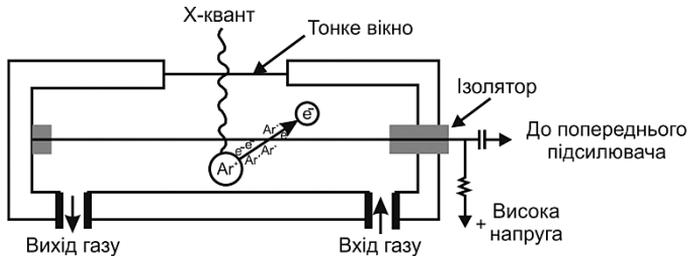


Рис. 6.9. Пропорційний лічильник, який використовують як детектор у СДДХ.

Як газ-наповнювач використовують аргон чи ксенон (з додаванням 10 % метану). Для жорсткого випромінювання ліпший ксенон, оскільки в нього більший коефіцієнт поглинання Х-променів, і відповідно, вища ефективність реєстрації.

Газорозрядні пропорційні лічильники бувають двох типів – закриті та проточні. У закритих лічильниках характеристики з часом погіршуються. Більша стабільність властива лічильникам з неперервним обміном газової суміші – проточним. Вони мають просту будову, зручні у використанні, надійні і є найліпшими детекторами довгохвильового Х-випромінювання.

Будова спектрометра з дисперсією по довжині хвилі. Максимальна кількість променів, що вийшли з кристала, дійде до детектора, якщо будова спектрометра матиме певну геометрію. Така

геометрія зображена на рис. 6.10 – усі можливі траєкторії X-променів фокусуються (сходяться) на детекторі.

Одним з недоліків є те, що X-промені повинні бути досить колімовані до того, як потраплять на кристал. Тому потрібно використовувати дві щілини (S_1 та S_2). У разі встановлення вузької щілини перед лічильником пік стає гострішим (однак суттєво втрачається інтенсивність). Це дає змогу розділити дуже близькі лінії, проте в інших випадках щілину ліпше не застосовувати – інтенсивність піків стає дуже чутливою до похибок у разі визначення кута Брегга. Брегівське відбивання виникає лише у вузькому діапазоні кутів (до 0.01°), і якщо джерело X-випромінювання буде точковим, а кристал – плоским, то відбиватиме лише невелика частина кристала. Однак якщо кристал-аналізатор вигнутий, його відбивна площа зростає.

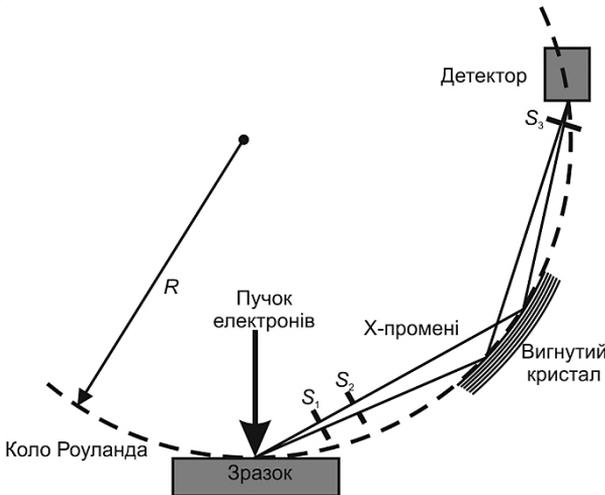


Рис. 6.10. Будова СДДХ.

Зазвичай, у СДДХ задля максимальної ефективності зразок, кристал та детектор повинні лежати на так званому колі Роуланда. Вся поверхня кристала повинна лежати на цьому колі, кристал вигинають до радіуса $2R$. Ці вимоги накладають низку обмежень для системи аналізу: спектрометр стає досить великий, його меха-

нізм досить складний. Він повинен давати змогу змінювати кут θ , тоді як кристал та детектор повинні залишатися на колі Роуlanda.

Також потрібна висока точність – щоб розділити дуже близькі лінії, точність встановлення кута θ повинна бути не гірша однієї кутової мінути. Надзвичайно важливим є також розташування зразка: якщо він буде поза колом фокусування хоч на кілька мікрометрів, то кількість X-променів, що досягатимуть детектора, значно зменшиться. Всі ці обмеження роблять проектування СДДХ важкою та витратною справою. На рис. 6.11 зображено способи розташування СДДХ на колоні мікроскопа.

Механіка спектрометра дає змогу змінювати значення кута θ лише в певному діапазоні. З закону Брегга (6.2) випливає, що інтервал довжин хвиль (при $n = 1$) обмежений міжплощинною відстанню $2d$. Тому для забезпечення реєстрації широкого діапазону довжин хвиль потрібні кілька кристалів з різними міжплощинними відстанями (рис. 6.12).

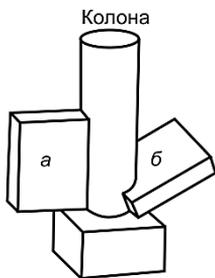


Рис. 6.11. Орієнтації СДДХ:
а – вертикальна, б – під кутом до горизонту.

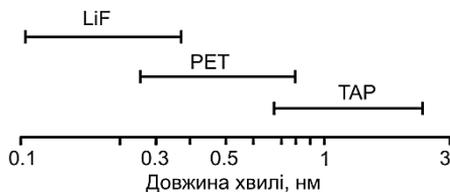


Рис. 6.12. Довжини хвиль реєстрованого рентгену, що перекриваються кристалами, які використовують у СДДХ.

Якщо у будові спектрометра передбачено тримач лише для одного кристала, то для реєстрації спектра в широкому діапазоні потрібно використати кілька таких приладів. Багато сучасних СДДХ дають змогу автоматично послідовно змінювати кристали. Характеристики деяких кристалів-аналізаторів, які використовують у СДДХ, наведені у табл. 6.2.

На рис. 6.12 відображено співвідношення між робочими діапазонами довжин хвиль для цих кристалів. Оскільки довжини хвиль іноді перекриваються, то необхідно вибирати кристал для вимірювання інтенсивності однієї й тієї ж аналітичної лінії. Якщо певну довжину хвилі можна виділити двома кристалами, то в разі вибору кристала з більшою міжатомною відстанню отримаємо вищу інтенсивність, однак гірше розділення.

Таблиця 6.2

Деякі з кристалів-аналізаторів, які використовують у спектрометрах з дисперсією по довжині хвилі, та їхні характеристики

Кристал (назва, хімічна формула)	$2d$, нм	Робочий діапазон довжин хвиль, нм	Діапазон енергій, кеВ
LiF (фтористий літій, LiF)	0.4028	0.08-0.37	10.84-3.33
РЕТ (пентаеритрит, $C(CH_2OH)_4$)	0.8742	0.19-0.81	4.99-1.54
ТАР (кислий фталат талію, $COOH \cdot C_6H_4COOI$)	2.576	0.57-2.4	1.70-0.52

Переваги спектрометра з дисперсією по довжині хвилі. Незважаючи на складності та високу вартість, СДДХ є незамінним для аналізу в електронному мікроскопі, оскільки має певні переваги.

По-перше, роздільна здатність СДДХ дуже висока. Як бачимо з рис. 6.3, *a*, лінії гострі, і проблема перекриття сусідніх ліній виникає вкрай зрідка. По-друге, відношення пік-фон для кожної лінії є набагато більшим (часто в десятки разів), ніж можна досягти твердотільним детектором СДЕ. По-третє, оскільки рентгенівський детектор, який використовують у СДДХ, може рахувати з дуже високою швидкістю (до 50 000 відліків за секунду), за дуже короткий час можна зібрати дані від окремого елемента. І нарешті, по-четверте: такий спектрометр може реєструвати Х-випромінювання від легких елементів. Використовуючи відповідні кристали з вели-

кою міжплощинною відстанню, можна зареєструвати X-кванти, що відповідають серії K_{α} бору чи навіть берилію. Хоча, як зазначено вище, енергодисперсійний спектрометр без вікна теж може реєструвати елементи аж до бору, вища чутливість та ліпша роздільна здатність СДДХ дає йому значну перевагу сьогодні.

Недоліки спектрометра з дисперсією по довжині хвилі. Рентгенівський СДДХ є дуже часозатратним у використанні. Тому його застосовують для отримання тієї інформації, яку може дати тільки він: для реєстрації малих концентрацій, детектування легких елементів та вимірювання висоти піків.

З огляду на будову СДДХ має низьку геометричну ефективність, а тілесний кут збирання, зазвичай, становить 0.01 ср. Ефективність детектора теж досить низька, оскільки є втрати в разі дифракції на кристалі та в лічильнику.

Є деякі очевидні недоліки в разі використання СДДХ для якісного аналізу. Наприклад, оскільки одночасно можна реєструвати лише одну довжину хвилі, то пошук усіх необхідних довжин хвиль може тривати досить довго. Далі, оскільки спектрометр використовує дифракцію, то для кристала існуватиме не один кут θ , за якого реєструють певну лінію, а кілька, що відповідають різним значенням n у рівнянні (6.2). Тобто може бути аж до семи-восьми відбиттів від однієї основної лінії, тому спектр міститиме набагато більше ліній, ніж спектр, отриманий СДЕ.

6.2.3. Порівняння спектрометрів з дисперсією по довжині хвилі та з дисперсією по енергії. Залежність швидкості лічби на одиницю струму пучка електронів для чистих елементів, отримана типовими СДДХ (кристал-дифракційними спектрометрами), показана на рис. 6.13. Ефективність СДДХ з певним кристалом знижується зі збільшенням довжини хвилі, оскільки зі збільшенням брегівського кута зменшується тілесний кут. Швидкість лічби під час роботи СДДХ значно нижча, ніж для СДЕ, а роздільна здатність ліпша. Характеристики обох спектрометрів зведені у табл. 6.3.

Таблиця 6.3

Порівняльні характеристики рентгенівських спектрометрів

Спектрометр \ Характеристика	СДДХ	СДЕ
Діапазон реєстрованих елементів	${}^4\text{Be}-{}_{92}\text{U}$	${}^5\text{B}-{}_{92}\text{U}$
Кількість одночасно аналізованих елементів	1	До 50
Енергетичне розділення (при 5.9 кеВ)	< 10 еВ	150 еВ
Тілесний кут збирання	~ 0.001 ср (регульоване значення)	0.01 ср (стале значення)
Ефективність детектора	< 30 %	100 % (для ~ 3–15 кеВ)
Механічна конструкція (вимоги до фокусування)	складна (перебування на колі Роуланда)	без рухомих деталей (мінімальні)
Час аналізу	від кількох хвилин до кількох годин	хвилини

Отже, маємо дві базові системи реєстрації X-випромінювання – СДЕ та СДДХ, у кожної з яких свої сильні та слабкі сторони. СДЕ є зручнішим для швидкого якісного аналізу, а СДДХ дає точніші дані для кількісного аналізу. Обидві системи широко застосовують в електронній мікроскопії.

6.3. Якісний рентгенівський аналіз об'ємного зразка

Перші електронні мікрозонди були попередниками СЕМ. Вони генерували електронний пучок, спрямовували його на зразок і використовували один чи два СДДХ для аналізу емітованого X-випромінювання. Електронний пучок можна було спрямовувати на порівняно малу ділянку твердотілого зразка і виконувати аналіз, не руйнуючи його. Ділянку для аналізу вибирали за допомогою опти-

чного мікроскопа з досить обмеженою точністю. Незабаром стало зрозуміло, що, переміщаючи електронний пучок та додаючи детектор електронів, усе це можна об'єднати в систему, що формує зображення. Оскільки розмір аналізованого об'єму, про який йшлося в розділі 5, означає, що аналіз не можна провести для ділянки менше 1 мкм^3 , не було змісту робити пучок меншим від цієї ділянки. Через низьку геометричну ефективність СДДХ для зонда потрібен струм близько 1 мкА . Аргументи, наведені в розділі 5, та рівняння (5.13) доводять, що зонд розміром $\sim 1 \text{ мкм}$ достатній для отримання такого струму.

Зовнішній вигляд сучасного електронного мікроскопа показано на рис. 6.14. Типовий прилад обладнаний чотирма СДДХ, що містять набір кристалів, які дають змогу перекрити весь спектр. Для попереднього якісного аналізу доданий СДЕ. Можна отримати зображення у вторинних та зворотно розсіяних електронах. Просторове розділення у режимі вторинних електронів є кращим від 10 нм . Оптичний мікроскоп з фіксованим фокусуванням є не лише для дослідження зразка, а також, що важливіше, для регулювання висоти зразка, доки він не опиниться на колі Роуланда. У такому приладі велику увагу приділяють електронній гарматі. Вона повинна забезпечувати великі та дуже стабільні струми пучка, які потрібні, якщо аналіз триватиме кілька годин.

Окрім автоматизації спектрометрів, столик зразків моторизований і контрольований комп'ютером. Отже, оператор може вибрати цікаві ділянки, а далі прилад можна залишити під наглядом автоматики для проведення аналізу, який може тривати кілька годин. Такий прилад ідеально підходить для тих досліджень, де потрібно

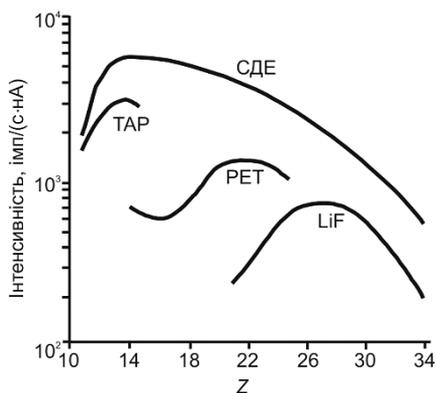


Рис. 6.13. Інтенсивності K_{α} -ліній чистих елементів залежно від атомного номера. Залежності отримано за допомогою СДЕ (верхня крива) та СДДХ з різними кристалами (нижні криві). Прискорювальна напруга – 20 кВ .

проводити точний кількісний аналіз для багатьох зразків за стандартною програмою.

Альтернативним підходом є встановлення СДЕ на наявний СЕМ. Він ідеальний для якісного аналізу, і більшість СЕМ нині обладнана СДЕ, прикладом є зображений на рис. 5.1 мікроскоп. Через причини, про які йтиметься далі, ця комбінація може бути не найліпшою для кількісного аналізу, однак, деякі СЕМ можуть виконувати кількісний аналіз, і деякі обладнані СДДХ. Для лабораторії, що не має потреби в спеціалізованому електронному мікросонді, хороший аналітичний СЕМ є прийнятною і дешевою альтернативою.



Рис. 6.14. Електронний мікросонд JXA-8230 SuperProbe (JEOL Ltd).

Подання аналітичної інформації.

Робота усіх приладів, описаних у цьому розділі, ґрунтується на використанні сканувального електронного пучка. Для них є різні способи подання якісної аналітичної інформації, отриманої від зразка (в ідеалі – плоского). Вибір такого способу залежатиме від того, який з

трьох типів інформації потрібен. Це може бути аналіз вибраної ділянки хімічно однорідного складу (фази), або повний аналіз цілого зразка чи його частини, або аналіз для визначення змін складу в межах ділянки зразка.

Перший тип аналізу є точковим, коли електронний пучок спиняють і позиціонують на точці, яку потрібно проаналізувати. Для визначення складу у вибраній точці (чи, точніше, в аналізованому об'ємі 1 мкм^3) рентгенівські дані можуть збиратися як завгодно довго. Альтернативно, ми можемо під час аналізу сканувати невелику ділянку на зразку, переконавшись, що її вибрано в межах хімічно однорідної ділянки.

Другий тип аналізу полягає в отриманні даних від більшої ділянки зразка, реальна площа якої залежить від масштабу хімічної гетерогенності (неоднорідності) зразка. Для СДЕ це означає лише сканування аналізованої ділянки (розміри якої можуть становити 100×100 мкм), під час якого реєструють X-випромінювання. Такий аналіз є усередненням від даних цієї області зразка. Однак для СДДХ це неможливо, оскільки, як бачимо з рис. 6.10, лише одна точка (точніше, лінія) зразка лежить на колі Роуланда. Зокрема, X-промені від ділянок, що лежать на відстані кілька мікрометрів від точки падіння пучка на зразок, уже не будуть фокусуватися на детекторі, тому ми не зможемо отримати точні результати. Якщо потрібно проаналізувати ділянку понад 5×5 мкм за допомогою СДДХ, то треба переміщувати зразок (тобто проводити сканування зразком, а не пучком).

Для дослідження змін складу по зразку (третій тип аналізу) потрібно виконати багато аналізів ділянки, яка нас цікавить. До цього є три підходи: найпростіший і, можливо, найліпший, – використати режим композиційного зображення у зворотно розсіяних електронах (розділ 5) для виявлення хімічно гомогенних (однорідних) ділянок, а тоді провести точковий аналіз цих ділянок.

Другий спосіб – вибрати рентгенівський сигнал від хімічного елемента, що нас цікавить, і дослідити його інтенсивність під час сканування пучком (для СДДХ – зразком). Для СДДХ це потребує використання інтенсиметра, що вимірюватиме миттєву швидкість лічби, а не повну кількість відліків для обраного піка. Для СДЕ цей інтенсиметр треба зробити чутливим до відліків лише вибраних каналів. Виміряна таким способом швидкість лічби X-променів дає змогу отримати залежність складу від відстані. Ця методика допомагає досить легко знаходити ділянки, де відбувається значна зміна концентрації елемента. Оскільки електронний пучок лише короткий час перебуває в кожній точці, то статистика відліків є недостатньою для коректного відображення кількісного складу, тому точний аналіз складний.

Ще один спосіб відображення інформації про розподіл окремого елемента – так зване рентгенівське зображення (або ж *рентгенівські карти*). У разі застосування цієї методики лічильник X-про-

менів використовують для формування зображення. По суті, це розширення описаного вище методу лінійного сканування до двовимірного. У найпростішому випадку екран стає світлим кожен раз, коли реєструється X-квант. Тобто зображення складається зі світлих точок, а густина цих точок є якісною мірою концентрації елемента, який нас цікавить. Якість таких точкових карт не дуже висока, перш за все тому, що статистика відліків дуже погана навіть за часів витримки понад 1 000 с.

Помітне поліпшення маємо в разі застосування цифрового рентгенівського картографування. Ідея цифрової сканувальної електронної мікроскопії сформульована в розділі 5. У цьому методі пучок, контрольований комп'ютером, проходить на зразку сітку точок, яка є цифровим еквівалентом растру. Пучок перебуває в кожній з цих точок протягом певного часу, упродовж якого виконується аналіз. Дані зберігаються в пам'яті комп'ютера і можуть відображатися у рівнях сірого чи в кольорах. Кожна аналізована точка стає пікселем на зображенні. Однією з переваг цього методу є те, що в разі використання СДЕ дані від кількох елементів можна збирати одночасно шляхом спрямування відліків від конкретних каналів спектра в різні елементи пам'яті комп'ютера. Водночас можна одержувати електронне зображення.

У разі отримання рентгенівських карт від твердого зразка треба пам'ятати, що просторове розділення обмежене 1 мкм, і немає потреби працювати за високих збільшень. Наприклад, якщо рентгенівські карти отримували за збільшення 200 (на екрані 10×10 см) з використанням цифрового сканування 128×128 точок, яке тривало 60 хв, то кожна точка зразка становить приблизно 4×4 мкм, що є більше, ніж аналізований об'єм, а повинна бути приблизно однаковою, щоб уникнути розмиття зображення через перекриття даних від сусідніх пікселів.

Навіть у разі дотримання цієї умови рентгенівська карта не порівнянна за якістю з електронним зображенням, і причина цього, як ми раніше згадували, полягає в недостатній статистиці лічби X-променів порівняно з електронами. Тобто як зображення рентгенівська карта дуже погана, хоча за її допомогою можна подати якісну аналітичну інформацію. Такі карти є непрактичними у більшості

випадків. Ліпший і швидший метод отримання тієї ж інформації – формування зображення у зворотно розсіяних електронах у поєднанні з точковим рентгенівським аналізом вибраних ділянок.

Практичні проблеми якісного аналізу. У ході використання будь-якого з описаних вище методів отримання аналітичної інформації необхідно пам'ятати про деякі практичні проблеми, що можуть виникнути під час дослідження певних зразків.

Зразки у СЕМ повинні мати провідну поверхню (інакше треба використовувати низьковольтну мікроскопію). Тобто на непровідні зразки перед дослідженням у СЕМ напилюють провідний шар. Однак ця плівка поглинатиме Х-промені, що емітуватимуться зі зразка, а також випромінюватиме свої власні характеристичні Х-промені. Тому напилювати потрібно матеріал з якомога меншою атомною масою, а нанесений шар повинен бути якомога тоншим і не містити елементів, що можуть цікавити нас у зразку. Отже, якщо ми плануємо аналізувати непровідний зразок, то його ліпше напилювати не золотом, а вуглецем.

Іншою важливою рисою є те, що Х-промені, на відміну від вторинних електронів, рухаються по прямій від зразка до детектора. Тому ми не зможемо зареєструвати Х-промені від ділянок зразка, що не лежать на лінії прямої видимості детектора. Тому для шорстких зразків результати треба інтерпретувати з обережністю, адже вони можуть бути зумовлені топографією поверхні, а не змінами хімічного складу зразка. Крайній приклад цього ефекту показаний на рис. 6.15, б, де зображена рентгенівська карта окиснених мідних кульок, отримана у K_{α} променях кисню.

Порівняння зображення у вторинних електронах та рентгенівської карти засвідчує, що очевидне відхилення рівня кисню є цілком топографічним ефектом. Тому, якщо можливо, для аналізу ліпше використовувати плоскі зразки.

Ще одна особливість пов'язана з тим, що Х-промені з'являються в об'ємі зразка, тому можуть реєструватися Х-промені також від невидимих на електронному зображенні ділянок приповерхневого шару. Наприклад, на рис. 6.16, а та б ми бачимо, що реєструються Х-промені від невидимої фази під поверхнею.

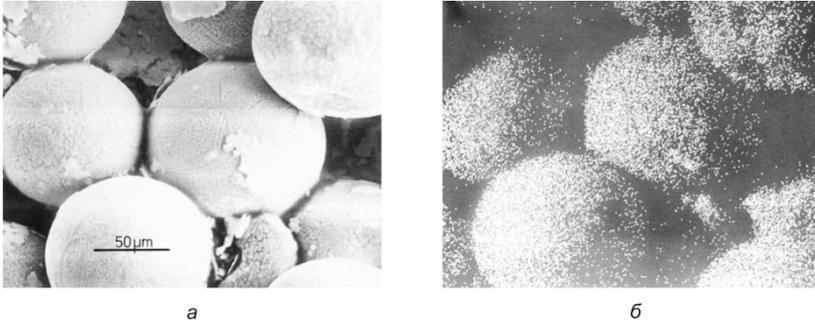


Рис. 6.15. Зображення у вторинних електронах (а) та рентгенівська карта у променях $O K_{\alpha}$ окиснених мідних сфер (б). Очевидні зміни вмісту кисню по сферах є топографічним ефектом, коли Х-промені з одного боку сфер не потрапляють до СДДХ.

З рис. 6.16, в видно інше джерело помилок, яке є особливо важливим для шорстких зразків. Високоенергетичні електрони, емітовані зразком, чи Х-промені можуть далі діяти на інші ділянки зразка чи навіть інші частини мікроскопа та збуджувати Х-промені через флуоресценцію в цих ділянках. Це може призвести до хибного результату аналізу. СДДХ менше схильний до таких помилок, ніж СДЕ, оскільки пучок рентгенівського випромінювання добре зколімований щілинами спектрометра.

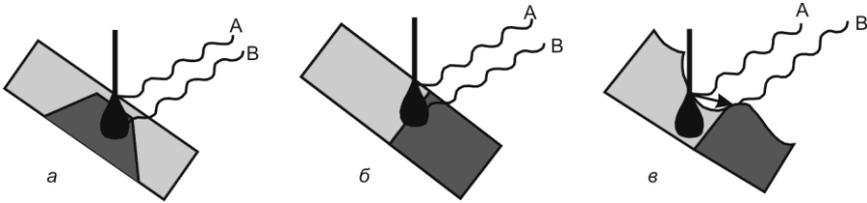


Рис. 6.16. Три поширені ситуації, коли можна отримати хибний локальний розподіл елементів: а – у ділянці, що складається цілком з елемента А, ділянка з елементом В під поверхнею емітує Х-кванти В; б – біля межі між фазами А та В емітуються обидва типи Х-променів, хоча електронний пучок перебуває у фазі В; в – у шорсткому зразку Х-промені В можуть з'являтися завдяки флуоресценції від ділянки А.

6.4. Якісний рентгенівський аналіз тонких зразків у ПЕМ

Як бачимо, рентгенівський аналіз у СЕМ чи електронному мікросонді є потужною аналітичною методикою з набагато ліпшим просторовим розділенням, ніж традиційні методи. Однак, як уже

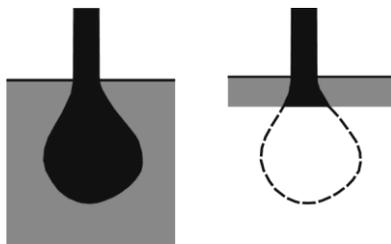
згадано, просторове розділення обмежене розміром аналізованого об'єму, який приблизно становить 1 мкм^3 . Це значно гірше, ніж розділення електронного мікроскопа в разі формування зображення. Є чимало важливих деталей зразка, що набагато менші від 1 мкм , тому було багато спроб розробити методи рентгенівського аналізу з вищим просторовим розділенням. Проблему можна подолати,

якщо використовувати тонкі зразки, як показано на рис. 6.17. Хоча форма об'єму взаємодії дещо залежить від енергії електрона та атомного номера зразка, зазвичай її форма схожа на зображену на рис. 6.17, *а* грушечку, тобто поперечний розкид електронного пучка збільшується зі зростанням глибини проникнення. Тому в до- сить тонкому зразку, як показано на рис. 6.17, *б*, розкид пучка значно менший.

Форму зрізаного конуса можна розрахувати чи визначити моделюванням Монте-Карло, і для тонких зразків розширення пучка (у нанометрах)

$$B = 0.198 \frac{Zt^{3/2}}{E} \sqrt{\frac{\rho}{A}}, \quad (6.3)$$

де Z – атомний номер; E – енергія електрона, кеВ; ρ – густина, г/см^3 ; A – атомна маса; t – товщина, нм. Приклади розширення пучка для низки матеріалів показані на рис. 6.18.



а *б*
Рис. 6.17. Порівняння розміру ділянки, у якій збуджується X-випромінювання:
а – в об'ємному зразку;
б – у тонкому зразку.

Багато ПЕМ тепер обладнують СДЕ, тому від тонких зразків можна отримувати не лише мікроструктурну, а й хімічну інформацію. Одним з важливих наслідків використання тонких зразків є те, що кількість емітованих Х-квантів набагато менша, аніж у випадку об'ємних зразків, і цей чинник часто обмежує просторове розділення в разі аналізування тонких плівок.

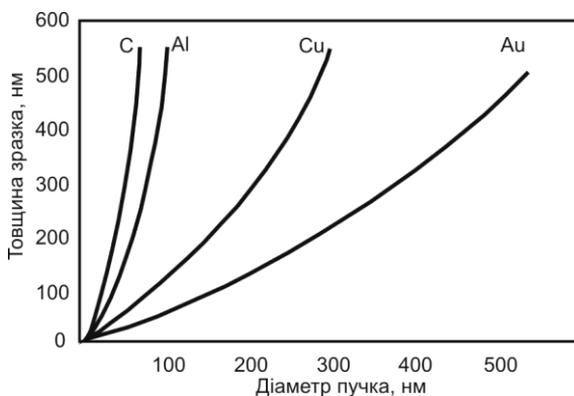


Рис. 6.18. Вплив складу зразка та його товщини на поперечне розширення пучка з енергією 100 кеВ у тонкому зразку.

Для того, щоб максимально збільшити ефективність збирання, треба розмістити якомога більший детектор близько до зразка. Однак у ПЕМ зробити це не так просто, як у СЕМ, оскільки тут зразок розташований усередині об'єктивної лінзи. Здебільшого використання СДЕ потребує, щоб полюсний наконечник об'єктивної лінзи ПЕМ мав дещо більший отвір, ніж прийнято, що призводить до деякої втрати розділення зображення.

Детектори кріплять або горизонтально, або майже горизонтально всередині отвору полюсного наконечника, у цьому випадку зразок повинен бути дещо нахиленим, щоб Х-промені могли потрапляти в детектор, або, якщо цьому сприяє геометрія лінзи, використовують нахилений детектор. Одна з переваг сильно нахиленого детектора полягає в тому, що зразок, який досліджують у ПЕМ, не повинен спеціально бути нахиленим для аналізу, тому будь-які спе-

ціальні умови для дифракції, які потрібні для формування зображення, будуть дотримані. Однак детектори більшого діаметра, зазвичай, можна розмістити горизонтально чи майже горизонтально, і таке розташування теж має свої переваги. Часто мікроскопи обладнані детекторами в обох позиціях.

Як зазначено у розділі 4, електронний пучок у ПЕМ, зазвичай, не є сфокусованим, а освітлює значну ділянку зразка. Щоб виконати рентгенівський аналіз з високим просторовим розділенням, треба домогтися, щоб пучок падав лише на ділянку, яку аналізують, тому потрібен тонкий сфокусований зонд. Є два способи це зробити.

Пристрої СПЕМ для просвічувальної мікроскопії з'явилися не так давно. Щоб виконувати свою функцію, вони повинні вміти формувати тонкі електронні зонди, типовий діаметр яких сягає ~ 1 нм. Тому, використовуючи такий додаток, рентгенівський аналіз точки, лінії чи ділянки зразка можна проводити так само, як у СЕМ, лише ділянку тут вибирають за допомогою зображення, отриманого СПЕМ.

Однією з проблем у разі використання такого обладнання за найвищих просторових розділень є перехід від СПЕМ режиму до режиму стаціонарної точки для аналізу, оскільки знати положення точки на зразку можна лише з певною точністю, приблизно до 10 нм. Тобто ми можемо аналізувати маленький об'єм зразка, але не можемо точно сказати, де саме він міститься.

У найновіших поколіннях ПЕМ можна отримати дуже маленький зонд (до 2 нм і навіть менше), коли прилад працює у просвічувальному режимі. Тобто ділянку для аналізу можна локалізувати, використовуючи зображення ПЕМ, і розмір пучка можна зменшувати, аж поки він не стане меншим від досліджуваної ділянки. Кажучи "діаметр пучка", ми маємо на увазі ширину на піввисоті гаусівського розподілу електронів (однак у такому пучку міститься лише половина електронів).

З використанням будь-якого методу, легко отримати точку менше 5 нм, тому, якщо застосовують досить тонкі зразки (див. рис. 6.17), у принципі можливо аналізувати ділянки такого діаметра. Однак малий струм у таких малих зондах (рівняння (5.13))

разом з малою кількістю згенерованих у тонкому зразку X-променів означає, що за допомогою звичайного ПЕМ можна зареєструвати занадто мало X-квантів для проведення змістовного аналізу. Тому у ПЕМ чи ПЕМ/СПЕМ найліпше просторове розділення для аналізу (яке залежатиме від природи зразка та концентрації аналізованого елемента) отримують підбиранням розміру зонда та товщини зразка, щоб одержати достатньо сильний сигнал. Для ПЕМ/СПЕМ важко отримати просторове розділення ліпше 10 нм на типових зразках. Використання яскравіших електронних гармат, особливо автоемісійних, у спеціалізованому СПЕМ чи ПЕМ з автоемісійною гарматою (розділ 8) дає змогу отримувати справді ліпші розділення на відповідних зразках.

На додаток до згаданих вище низьких швидкостей лічби є й інші проблеми, які виникають під час аналізування за допомогою ПЕМ, на які треба зважати, навіть пам'ятаючи про великі переваги маленької ділянки, вибраної для аналізу. У тонких зразках ділянка “поверхні” може становити значну частку повного аналізованого об'єму, тому особливо важливо готувати зразок так, щоб хімія поверхні була незмінною. Щоб уникнути цієї проблеми, велику увагу треба приділяти підготовці зразків електрополірованих металів, матеріалів, розпилених іонним пучком та біологічних зразків.

Інший негативний ефект – це флуоресценція чи збудження зворотно розсіяними електронами рентгенівських променів у тримачі зразка та колоні мікроскопа. Зразок у ПЕМ значно тісніше оточений металевими об'єктами, ніж у випадку СЕМ, тому ефекти, схожі до зображеного на рис. 6.16, в, виникають часто. Такі ефекти можна пом'якшити, однак не усунути цілком, якщо використати для тримача зразка вуглецеві чи берилієві сітки. Ці деталі емітуватимуть лише дуже м'які X-промені, які, зазвичай, не реєструються, тому не впливатимуть на результати аналізу.

6.5. Кількісний аналіз в електронному мікроскопі

Досі нас цікавило лише виявлення елементів у зразку, тобто якісний аналіз. Однак є випадки, коли бажано мати більше кількісної інформації про зразок.

Наприклад, є три такі важливі запитання: “Який розмір та форма аналізованої ділянки?”, “Яка найменша кількість елемента потрібна, щоб його зареєструвати?” та “Скільки цього елемента є у цій частині зразка?”. Щоб знайти хоча б наближену відповідь на будь-яке з цих запитань, треба значно глибше, ніж досі, розглянути, що відбувається у зразку під час генерування X-променів та після їхнього часткового поглинання. Далі ми прагнутимемо зрозуміти, чому на ці питання важко відповісти точно і про який порядок величин ідеться.

Розглянемо спершу аналізований об’єм – ділянку, звідки емітуються X-промені, які доходять до детектора. Як ми бачили вище, він залежить від того, де генеруються X-промені (тобто наскільки глибоко пучок проникає у зразок) і як сильно зразок поглинає X-промені під час їхнього виходу.

Якщо обмежитися лише п’ятьма найважливішими чинниками, то аналізований об’єм залежатиме від енергії електронів пучка, середньої атомної маси досліджуваної ділянки зразка, довжини хвилі характеристичного рентгену, який досліджують, коефіцієнтів поглинання зразком цих X-променів та кута падіння електронів на поверхню.

Серед емітованих X-променів більшість, імовірно, вийшла з приповерхневого шару, а не глибин зразка. Тому отримані результати аналізу не відображають середнього складу аналізованого об’єму. Оскільки для теоретичного розрахунку аналізованого об’єму треба зробити чимало не дуже точних припущень, то цього і не прагнуть. Досліднику достатньо знати, що результати аналізу об’ємного зразка пов’язані з ділянкою приблизно 1 мкм^3 чи набагато меншою для тонкого зразка, як бачимо з рис. 6.17. Від дослідника залежить вибір потрібної методики та умов роботи, які забезпечать аналізований об’єм, менший від ділянки, що його цікавить.

6.5.1. Межа чутливості. Коли ми підозрюємо у зразку малі концентрації певних елементів, тоді особливо важливим стає поняття межі чутливості. Немає користі з відповіді “залізо у вашому зразку не може бути виявлене”, якщо це не дає нам змоги поставити верхню межу його наявності у зразку. Тому дослідник каже по-іншому: “у вашому зразку заліза менше, ніж стільки-то відсотків”.

Як і інші сигнали у СЕМ, X-промені надходять випадково, і ми можемо виявити пік на спектрі лише тоді, коли він помітний серед піків фону. Якщо середній рівень фону (Φ) є $\langle N \rangle$, тоді шум, або відхилення від цього середнього, є $(\langle N \rangle)^{1/2}$. Уважають, що пік (Π) можна розпізнати, якщо він вищий від рівня фону (Φ) щонайменше на $2(\langle N \rangle)^{1/2}$. Якщо швидкість лічби фону є b відліків за секунду, а час підрахунку дорівнює t , то рівень фону – bt , і найменший помітний пік повинен бути $2(bt)^{1/2}$ над рівнем фону. Яка концентрація елемента у зразку може дати такий пік? Щоб відповісти на це питання, ми повинні порівняти висоту нашого піка з висотою піка, отриманого від еталона, що має відомий вміст елемента. У першому наблизенні мінімальна концентрація (МК)

$$\text{МК}(\%) = 100 \frac{(\Pi - \Phi)_{\text{зразка}}}{(\Pi - \Phi)_{\text{стандарту}}} = 200 \frac{\sqrt{bt}}{pt - bt},$$

де $\Pi - \Phi$ – висоти відповідних піків з відніманням фону; p – швидкість лічби для піка від чистого елемента. Спростуючи це, отримаємо

$$\text{МК}(\%) = 200 \frac{\sqrt{b}}{(p - b)\sqrt{t}}. \quad (6.4)$$

Очевидно, якщо ми хочемо знизити МК, то можна, відповідно до рівняння (6.4), зменшити b , збільшити p чи збільшити t . Найпростіше збільшити час аналізу, адже більший час аналізу дає змогу ідентифікувати менші піки. Однак рахувати довше за 1 000 с непрактично не лише тому, що це робить серію аналізів дуже часозатратною, а також тому, що інтенсивність пучка не є сталою безконечно довго навіть у найліпших приладах. Якщо вона зміню-

ється суттєво, то некоректно порівнювати відліки для зразка та еталона, оскільки отримують їх за різних умов.

Інший шлях поліпшення МК залежить від будови і роботи спектрометра. СДЕ має гірше співвідношення пік/фон, ніж СДДХ, і обидва мають погані співвідношення пік/фон для легких елементів. Для всіх (крім найлегших) елементів МК у разі використання СДЕ становить приблизно 0.1 %, а для СДДХ – на порядок менша. Однак точна цифра залежатиме від атомної маси мікроелемента порівняно зі зразком, оскільки, як ітиметься далі, м'який рентген від легких елементів значно поглинатиме матриця з великою атомною масою.

6.5.2. Кількісний аналіз об'ємних зразків. Принцип кількісного аналізу простий, і ми неявно скористалися ним у ході обговорення мінімальної концентрації. Щоб визначити кількість наявного елемента, треба порівняти кількість характеристичних X-квантів, емітованих зразком ($N_{зр}$) за фіксований інтервал часу, з кількістю X-квантів, емітованих еталоном ($N_{ет}$) з відомим складом за такий же час. Концентрація цього елемента у зразку

$$C_{зр} = \frac{N_{зр}}{N_{ет}} C_{ет} = k C_{ет}, \quad (6.5)$$

де $C_{ет}$ – точно відома концентрація цього елемента в еталоні, і кожне значення N є кількість відліків у піку мінус кількість відліків фону. Фон у СДЕ змінюється неперервно по зразку, і точне визначення рівня фону для будь-якого піка є непростим завданням, однак для його виконання вже розроблено низку програм.

Оскільки $N_{зр}$ та $N_{ет}$ отримують у різні моменти, то ми мусимо дотримуватися тих же умов аналізу у ході дослідження еталона та зразка. Це потребує акуратності як у будові електронного мікронзонда, так і у використанні його, щоб забезпечити постійність струму пучка протягом тривалого часу. Навіть якщо цю проблему вдалося подолати, то ми бачимо, що рівняння (6.5) не придатне для розрахунку концентрації.

Більшість ускладнювальних чинників виникає тому, що зразок неминуче не такий, як еталонний. У найзвичніших випадках зразок, що містить кілька елементів, порівнюють з серією еталонів, кожен

з яких є чистим елементом, тому дуже ймовірно, що зразок відрізнятиметься від кожного еталона густиною та середньою атомною масою атомів, що його утворюють. Наслідком цієї різниці є те, що рівняння (6.5) потребуватиме поправок деяких чи навіть усіх чинників, відомих як вплив атомного номера (Z), абсорбція (A) та флуоресценція (F). Використання цих поправок називають ZAF методикою. Аналітичне обладнання для кількісного аналізу завжди пов'язане з комп'ютером, який швидко виконує ZAF корекцію. Проте дослідник повинен розуміти її принцип, щоб переконатися, що зроблені у ZAF припущення відповідають аналізу.

Перш ніж розглядати природу цих поправок, обговоримо спосіб, у який працює ZAF. Для використання цього методу треба розрахувати відношення k кількості X-квантів, емітованих зразком та еталоном (який уважатимемо чистим елементом). Концентрація елемента у зразку

$$C_{зр} = k \cdot Z \cdot A \cdot F. \quad (6.6)$$

Значення Z , A та F залежать від середньої атомної маси зразка, і їхній розрахунок потребує попереднього знання складу зразка. Єдиний спосіб продовжити аналіз – зробити грубу оцінку $C_{зр}$, прийнявши її за k (тобто поклавши $Z=A=F=1$), і використати це значення для приблизного розрахунку значень Z , A та F . Ці приблизно розраховані значення тоді підставляємо у (6.6) і використовуємо для точнішого розрахунку $C_{зр}$. Такі ітерації повторюють доти, доки $C_{зр}$ не перестане змінюватися. Зазвичай, цього досягають за три–чотири ітерації. Жодного з трьох коригувальних чинників не можна розрахувати точно з перших принципів, однак за останні десятиліття отримано наближені розв'язки, які постійно уточнюють.

Корекція атомного номера Z пов'язана з ефективністю генерування X-променів елементами, і залежить вона від двох чинників: 1) наскільки глибоко електрони проникають у зразок до того, як їхні енергетичні втрати стають настільки великими, що вони більше не зможуть генерувати X-промені; 2) скільки електронів було зворотно розсіяно без генерування X-випромінювання.

Якщо середній атомний номер зразка та еталона значно відрізняються між собою, то швидкість лічби X-квантів для елемента залежатиме нелінійно від його кількості, тому Z не дорівнюватиме 1. Для аналізу важких елементів у матриці з легких $Z > 1$, а для легких у матриці з важких елементів $Z < 1$. Як приклад ефекту, зазначимо, що для сірки (атомний номер 16) в іржостійкій сталі (середній атомний номер 27) Z дорівнює 0.87. Це крайній випадок, зазвичай ефект є набагато меншим. У разі визначення концентрації ванадію (атомний номер 23) у тій же сталі коригувальний множник дорівнює 0.99.

Корекція абсорбції A також дуже важлива. Як бачимо з рис. 6.2, багато з X-променів, що народжуються у зразку, повинні пройти в ньому значну відстань, і їхня інтенсивність послабиться через абсорбцію. Поглинання X-променів значно залежить від елементів у зразку через їхній масовий коефіцієнт поглинання μ . Імовірно, що зразок і еталон матимуть різні середні коефіцієнти поглинання. Тому навіть якщо X-промені були згенеровані у такому ж об'ємі взаємодії, поглинання в еталоні та у зразку відрізнятимуться.

Значення цієї поправки може бути досить великим, особливо це стосується м'якого рентгену (тобто K-ліній легких елементів, див. табл. 6.1), що емітується зі зразків, які містять важчі елементи. Прикладом є вимірювання концентрації алюмінію у сталі, що містить Al_2O_3 , SiO_2 та CaO . Тоді множник A у рівнянні (6.6) дорівнює 1.86. Поправка на абсорбцію часто є найсуттєвішим ефектом. Наприклад, аналіз заліза в іржостійкій сталі може потребувати 8 % корекції ($A = 1.08$). Точність будь-якої процедури корекції залежить від μ , які використовують. Не для всіх елементів та ліній можна отримати хороші експериментальні результати, особливо це стосується легких елементів, і це може бути обмежувальним чинником для багатьох поправок.

Останній чинник, який треба розглянути, це флуоресценція. За означенням, флуоресценція не може виникнути в чистому еталоні. Однак у зразку, що містить кілька елементів, її треба брати до уваги. На щастя, флуоресценція є дуже малоімовірним явищем і лише мала частка високоенергетичних X-променів збуджує випромінювання з нижчою енергією. Однак коли маємо елементи з близькими

атомними номерами, як у сталі (Cr($Z = 24$), Mn($Z = 25$), Fe($Z = 26$), Ni($Z = 28$)), флуоресценція, яка приводить до появи більшої кількості низькоенергетичних X-променів, ніж очікували, стає важливим чинником. Один з найсуттєвіших випадків – хром у сталі, коли потрібна корекція 15 % ($F = 0.85$).

Використання комп'ютерів у процедурі корекції результатів аналізу твердих зразків дало б змогу розраховувати концентрації з точністю $\pm 2\%$ у разі використання СДДХ та $\pm 6\%$, якщо використовувати СДЕ. Однак такі результати можна отримати лише за дуже акуратного експерименту і якщо у зразку є великі кількості аналізованих елементів (близько 10 %). Отже, хоча виміряти концентрацію міді в латуні можна як $70.0 \pm 1.4\%$, вміст вуглецю у сталі навряд чи вдасться взнати точніше, ніж $0.3 \pm 0.2\%$ через його низьку концентрацію та відсутність даних про коефіцієнт поглинання м'яких променів $C K_{\alpha}$.

Одним з найважливіших параметрів для корекції є кут виходу X-променів, який визначає шлях, що його проходить X-промінь у зразку. Дуже важливо, щоб він був однаковим у зразку та еталоні і, звичайно, у всіх точках зразка, які аналізують. Відповідно, будь-який зразок для кількісного аналізу повинен бути плоским з погляду діаметра електронного пучка.

Прийнято полірувати зразки перед самим аналізом абразивом з частками 1.0 мкм чи 0.25 мкм, так що отримують дуже малу шорсткість поверхні. Плоский зразок також дуже важливий для аналізу за допомогою СДДХ, оскільки, як бачимо з рис. 6.10, зразок повинен лежати точно на колі Роуланда для ефективної реєстрації X-променів. Нерівний зразок не можна змістити вбік, не вирівнюючи його знову на цьому колі, що є значною незручністю. Це одна з переваг СДЕ, який майже нечутливий до розташування зразка, а тому дає змогу аналізувати шершаві зразки. Однак якщо йдеться про кількісний аналіз, то кут виходу повинен бути відомим, тому потрібен полірований зразок. Потрібно пам'ятати, що навіть точковий кількісний аналіз зразка за допомогою СДЕ може бути помилковим через ефект, зображений на рис. 6.16, в.

Хоча приготування зразка є ключовим чинником у кількісному аналізі, існують також проблеми, пов'язані з еталонами. Для ба-

гатьох елементів, зокрема металів, дуже легко приготувати полірований зразок чистого елемента. Однак чимало інших елементів існує у вигляді газу, рідини чи дуже активних твердих тіл, тому еталони для цих елементів повинні бути у вигляді сполук. Треба вибирати сполуки еталонів гомогенні, стехіометричні та без пор.

Щоб подолати ці обмеження, проведено низку робіт для отримання “віртуальних еталонів”. Це спектри на комп’ютері, які за певних умов можна використовувати замість спектрів еталона. Оскільки віртуальні спектри еталона немає потреби отримувати під час аналізу, вони суттєво пришвидшують процес аналізу, а також дають змогу обходитися без складних чи нестабільних реальних еталонів.

Головний акцент досі ми робили на кількісному аналізі металевих та мінеральних зразків, які можна полірувати, не пошкоджуючи їх. Тепер звернемо увагу на деякі проблеми, що виникають у разі застосування цих методик до біологічних матеріалів.

Більшість біологічних зразків не підходить для точного кількісного аналізу як об’ємні зразки, оскільки вони не підпадають під три основні критерії, які раніше введені:

- 1) зрідка бувають стабільні під дією електронного пучка, часто змінюють об’єм та хімічну природу;
- 2) часто є негомогенними за складом в об’ємі взаємодій, який у матеріалах з низькою атомною масою може сягати 10 мкм^3 ;
- 3) зазвичай, їхня поверхня не є плоскою.

З використанням еталонів, чий хімічний склад схожий на склад зразка, можна досягти певного успіху за сприятливих обставин. Однак найліпший спосіб виконати успішний кількісний аналіз біологічного матеріалу – це досліджувати його у вигляді тонкого зрізу, використовуючи методи, описані далі.

6.5.3. Кількісний аналіз тонких зразків. Вище зазначено, що просторове розділення аналізу значно поліпшується, якщо працювати з тонким зразком. За певних обставин кількісний аналіз таких тонких зрізів виконувати легше, ніж об’ємних зразків. Це пов’язано з тим, що шляхи, які проходить X-випромінювання у зразку, настільки малі (див. рис. 6.17), що поправками на погли-

нання та флуоресценцію, необхідними для об'ємних зразків, можна знехтувати. Для дуже тонких зразків з'ясовано, що

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{N_A}{N_B}, \quad (6.7)$$

де N_A та N_B – виміряні інтенсивності характеристичного X-випромінювання; C_A та C_B – масові частки будь-яких двох елементів A та B у зразку. Масштабний множник k_{AB} залежить від обох елементів, умов роботи та чутливості детектора. Хоча k_{AB} можна розрахувати, частіше його визначають експериментально. Щоб уникнути визначення k для комбінацій усіх елементів, його вимірюють для потрібних елементів у комбінації з одним елементом. Зазвичай використовують силіцій, тобто k_{ASi} , застосовуючи сплави чи мінерали відомого складу. Коли цей набір сталих отримано, тоді k_{AB} у рівнянні (6.6) можна замінити на k_{ASi}/k_{BSi} .

Як описано вище, однією з основних проблем у тонкоплівковому рентгенівському аналізі є реєстрація хибних X-променів, і для кількісного аналізу важливо, щоб їхній рівень був якомога нижчим. Отримавши спектри, для визначення інтенсивностей характеристичних X-променів використовують методи, схожі на ті, які застосовують для об'ємних зразків.

Межу визначення елемента A у матриці з елемента B обчислюють так:

$$C_A = 3 \frac{\sqrt{2I_H}}{I_B} k_{AB} C_B, \quad (6.8)$$

де I_B – інтенсивність елемента B ; I_H – неперервний фон для елемента A . Рівняння (6.8) засвідчує, що межа реєстрації зменшується (тобто аналіз стає ліпшим), якщо збільшується швидкість чи час лічби. Як зазначено вище, збільшення швидкості лічби у цьому приладі досягають за допомогою товстішого зразка чи зонда більшого діаметра. Збільшення цих значень веде до погіршення просторового розділення, і якщо товщину збільшити занадто сильно, то виникне потреба у врахуванні поправок на поглинання та флуоресценцію, і про-

стий метод відношення (рівняння (6.7)) для аналізу вже не працює. На практиці межі реєстрації становлять близько 0.1–0.5 вагового відсотка. Межа товщини, для якої рівняння (6.7) ще працює, залежить від аналізованого елемента та атомної маси зразка. Типове значення її становить 50–100 нм.

Для товстіших зразків треба робити поправку на поглинання, яка суттєво залежить від шляху X-променів у тонкій плівці, понад який виникає поглинання. Це зумовлює необхідність знати не лише локальну товщину зразка, а також форму і нахил зразка, і ці параметри часто важко визначити точно. Як і у випадку об'ємних зразків, використання поправок потребує ітераційного методу.

Незважаючи на проблеми, що виникають під час аналізування тонких плівок, це дуже потужна мікроаналітична методика, яку широко використовують для ідентифікації фаз.

Хоча об'ємний мікроаналіз часто застосовують для визначення складу фаз у кераміці чи металевому сплаві, у багатьох випадках розподіл фаз є в такому дрібному масштабі, що розділення 1 мкм незадовільне. За цих обставин дуже корисний тонкоплівковий аналіз, який дає цінні результати щодо перетворення та рівноваги фаз.

6.6. Спектроскопія енергетичних втрат електронів

У розділі 2 обговорено чотири типи непружного розсіяння. Якщо під час проходження тонкого зразка електрон зазнає будь-якої з цих взаємодій, він втратить енергію. Якщо втрати перевищують 1 еВ, тоді порівняно просто виміряти їх за допомогою магнітного спектрометра. Це становить основу потужного методу дослідження зразка у ПЕМ.

6.6.1. Реєстрація спектра енергетичних втрат електронів.
Зрозуміло, що електронний спектрометр повинен бути розташований після зразка, тому часто він є останньою складовою аналітичного мікроскопа. Принцип роботи цього приладу полягає у використанні магнітного поля для відхилення всіх електронів на кут приблизно 90°: після проходження зразка (та проекторної лінзи мікрос-

копа) електрони потрапляють у спектрометр і зазнають відхилення магнітним полем. Швидші електрони відхилятимуться дещо слабше, і пучок розкладатиметься у спектр за енергією (рис. 6.19).

Є два способи реєстрування спектра. Якщо спектрометр один, то спектр можна отримувати скануванням через щілину, змінюючи індукцію магнітного поля, так що кожне значення енергії реєструється по черзі. Це називають послідовним спектрометром, і його зображення є на рис. 6.19, а. Якщо використовують позиційно-чутливий детектор, то весь спектр отримують відразу. Такий пристрій називають паралельним спектрометром, а методику – паралельною спектроскопією енергетичних втрат електронів (пСЕВЕ) (див. рис. 6.19, б).

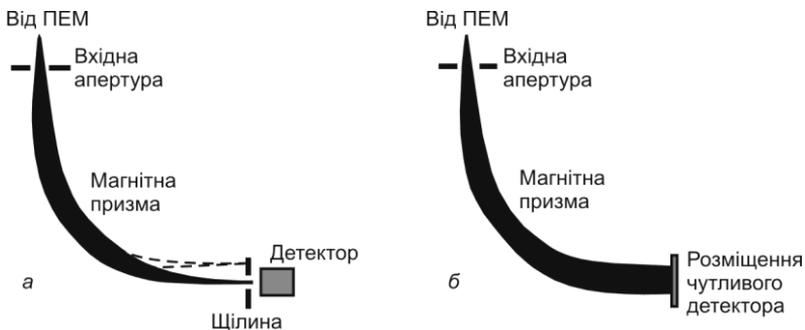


Рис. 6.19. Спектрометри енергетичних втрат електронів:
а – послідовний спектрометр; б – паралельний спектрометр.

Перші спектрометри були послідовного типу. Однак паралельні сьогодні більше поширені, оскільки вони справді ефективніші. Припустимо, що ми хочемо порахувати кількість електронів з тисячею різних енергій для того, щоб побудувати спектр, який складатиметься з однієї тисячі точок. Послідовний спектрометр витратить тисячну частину часу підрахунку на кожну одну енергію, тоді як паралельний спектрометр рахуватиме всі енергії увесь час. Через недоліки самого паралельного детектора перевага насправді не є тисяча до одного на його користь, проте паралельна система реєстрації переважає.

6.6.2. Якісний аналіз спектра. Уважається, що спектр енергетичних втрат електронів (пСЕВЕ) умовно складається з трьох ділянок, зображених на рис. 6.20. Ті електрони (зазвичай, вони становлять більшість), які зазнали непружних зіткнень, якими можна знехтувати, формують пік нульових втрат. Ділянку низьких втрат формують електрони, що втратили до 50 еВ, і пов'язана вона, головню, з розсіянням на плазмонах. Ділянки нульових та плазмонних (малих) втрат видно в лівій частині спектра втрат, а щоб стали помітні характеристичні краї, інтенсивність цієї частини спектра збільшено у 100 разів.

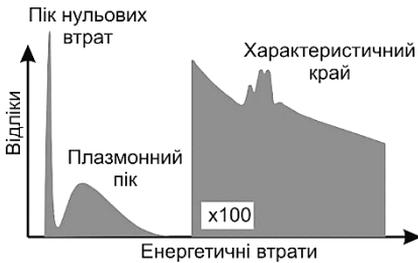


Рис. 6.20. Типовий спектр енергетичних втрат електронів.

Плазмонних піків втрат може бути кілька. Перший, найменших втрат, формується з електронів, що збудили один плазмон під час проходження через зразок. Другий та вищі плазмонні піки формують електрони, які збудили два і більше плазмони. Рівняння (2.7) можна використати для підрахунку відносних інтенсивностей плазмонних піків.

У більшості спектрів від досить тонких зразків перший пік є найінтенсивніший, а наступні суттєво слабші. Оскільки довжина вільного пробігу електрона для розсіяння на плазмонах досить велика, то наявність на спектрі втрат аж четвертого плазмонного піка означає, що зразок досить товстий і не може бути використаний ні для формування зображення, ні для аналізу.

Плазмонні піки не є дуже корисні для аналізу, оскільки енергії, за яких вони виникають, схожі в багатьох матеріалах. З аналітичною метою корисніше досліджувати характеристичні краї в разі вищих енергетичних втрат. Кількість електронів, що зазнали сильних енергетичних втрат, мала. Однак енергії країв, що відповідають збудженню внутрішніх оболонок, є такими ж характеристиками елементів, як X-промені. Ці краї прийнято використовувати у СЕВЕ.

Якісний аналіз виконують шляхом визначення енергій усіх видимих країв, зазвичай, між 100 і 2 000 eV, і порівнянням їх з табличними значеннями для елементів. Оскільки краї характеристичних втрат на спектрі СЕВЕ та характеристичні X-промені з'являються внаслідок тих же електронних переходів, то їхні енергії будуть близькі, але не тотожні. Загалом, край енергії СЕВЕ (поглинання) повинен бути трохи вищим, ніж відповідний рентгенівський пік (емісія).

Одна з сильних сторін СЕВЕ полягає в тому, що її можна використовувати для реєстрації країв від елементів, чиє рентгенівське випромінювання є занадто м'яким для реєстрації. Наприклад, можна реєструвати край СЕВЕ від гелію, літію та берилію, які іншими способами виявити дуже важко.

6.6.3. Кількісний аналіз спектра. У принципі, порівняно легко отримати склад зразка зі спектрів СЕВЕ. “Розмір” кожного краю пропорційний до кількості атомів цього елемента в аналізованій ділянці зразка. Якщо ми зможемо ідентифікувати край від кожного елемента у зразку і виміряти “розмір” кожного краю, то можемо розрахувати склад. Це основа кількісного аналізу, однак є низка причин, чому він не такий простий, як може здатися на перший погляд.

По-перше, ми повинні розглянути ймовірність того, що електрони з енергією, яку використовують, збудять атом. Це визначене перерізом збудження внутрішніх оболонок, означене у розділі 2. Переріз збудження конкретної оболонки (як приклад, розглянемо К-оболонку) залежить від елемента, кутового діапазону електронів, що надходять у спектрометр (β), та від енергетичного вікна Δ , яке розглядають.

Переріз зменшується для елементів з великим атомним номером (рівняння (2.9)), однак дуже помітно збільшується зі збільшенням β чи Δ . Спектрометр з фіксованим β покаже край легких елементів набагато інтенсивніше, ніж елементів з середньою атомною масою. Тому на спектрі СЕВЕ нітриду бору край бору буде набагато більшим, ніж край азоту. Це не означає, що зразок містить

більше бору, ніж азоту, адже насправді у нітриді бору кількість атомів цих елементів повинна бути однаковою.

Перерізи збудження внутрішніх оболонок можна розрахувати теоретично, і такий підхід головно використовують у разі з'ясування “вагової частки” для кожного краю. Далі треба визначити, що називати “розміром” краю. Так називатимемо ділянку спектра, вищу від фону, у межах енергетичного вікна Δ . Фон дуже швидко спадає з енергією, як видно на усіх спектрах, тому важко екстраполювати фон під кожним краєм. Зазвичай, це роблять так: підганяють криву під краєм (тобто за дещо нижчих енергетичних втрат) рівнянням вигляду Ae^{-r} , і тоді використовують вимірні значення A та r для екстраполяції фону під краєм (рис. 6.21).

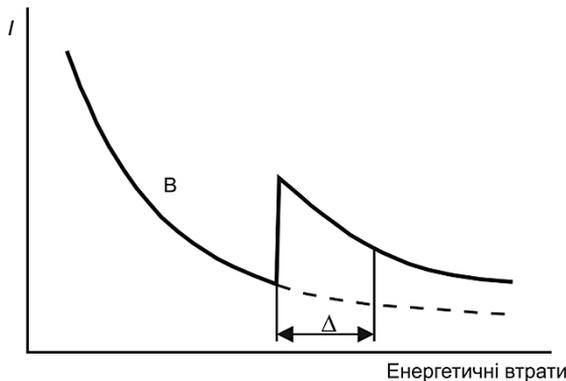


Рис. 6.21. Схематичне зображення спектра СЕВЕ, де позначено енергетичне вікно Δ , у якому вимірюють загальну інтенсивність краю. Фон підігнано до ділянки B й екстрапольовано, як показано штриховою лінією.

Оскільки край від елементів з середньою атомною масою дуже малі, то СЕВЕ найліпше працює під час аналізування легких елементів. Якщо не всі елементи у зразку можна виявити СЕВЕ, то неможливо повністю розрахувати склад за наведеною вище методикою. Інший спосіб – порівняти розмір кожного з країв з розміром піка нульових втрат з тим же енергетичним вікном Δ . Це дасть змогу розрахувати абсолютну кількість атомів, які сформували край. Використовуючи такий підхід, легко визначити відносний атомний вміст легких елементів у зразку.

Один з основних недоліків СЕВЕ полягає в тому, що кожен край буде розширений так само, як інтервал низьких енергетичних втрат. Іншими словами, кожен електрон, що призвів до збудження внутрішньої оболонки, може також збудити один чи два плазмони. На сумарному спектрі це виявиться на пікові вищих енергетичних втрат, спричиняючи розширення форми ідеального краю. Цей ефект збільшується зі зростанням товщини зразка. Найчистіші, найчіткіші краї утворюються від дуже тонких ділянок зразка. Тому непрактично досліджувати ділянку настільки товсту, що збуджується кілька плазмонів, особливо тому, що повний сигнал (тобто кількість відліків спектра) буде тоді дуже малим, а статистичні похибки – великими. Тому у більшості випадків аналізу знаходять компроміс між силою сигналу та розміттям краю. Однак з рівняння (2.7) впливає таке: якщо товщина зразка дорівнює середній довжині пробігу для збудження плазмонів, то 18 % електронів збудять по два плазмони, тому другий плазмонний пік буде досить значний. Навіть за товщини, що дорівнює половині середньої довжини вільного пробігу, другий плазмонний пік міститиме 7 % електронів. Оскільки середня довжина вільного пробігу для плазмонів становить близько 100 нм, то аналізована ділянка повинна бути суттєво тоншою.

6.6.4. Додаткова інформація зі спектра енергетичних втрат електронів. СЕВЕ корисна не лише для аналізу легких елементів, її можна також використати для отримання іншої інформації про зразок. Наведемо кілька прикладів.

Товщина зразка. Плазмонне розсіяння добре описують рівнянням Пуасона (2.7), тому якщо зразок досить товстий для утворення значного першого плазмонного піка, то ми можемо записати таке співвідношення:

$$\frac{p(1)}{p(0)} = \frac{t e^{-t/\lambda}}{\lambda e^{-t/\lambda}} = \frac{t}{\lambda}.$$

Тобто з експериментального відношення інтенсивностей першого плазмонного піка та піка нульових втрат можна розрахувати

товщину зразка в одиницях плазмонної довжини вільного пробігу. Оскільки довжину вільного пробігу можна знайти чи прокалібрувати за зразком відомої товщини, то ця методика дає змогу швидко визначити локальну товщину.

Оточення атома. Інший тип інформації прихований у тонкій структурі перед та після кожного краю. Структура біля краю енергетичних втрат може значно відрізнятись для того ж елемента в різних сполуках. Наприклад, на рис. 6.22 показано краї для алюмінію у металевому алюмінії та оксиді алюмінію. Зверніть увагу на основні відмінності в ділянці перед основним краєм. Для обох країв було віднято фон.

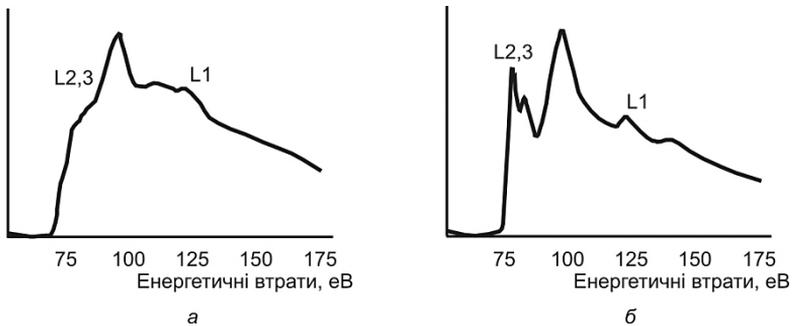


Рис. 6.22. Краї L2,3 алюмінію на спектрі СЕВЕ від:
а – металевому алюмінію; б – оксиду алюмінію Al_2O_3 .

Форма країв є чітко відмінною і дає змогу нам визначити не лише наявність алюмінію, а й те, що він є у вигляді оксиду алюмінію. Невеликі зміни інтенсивності після краю (протяжна тонка структура енергетичних втрат схематично зображена на рис. 6.23) дають інформацію про локальне оточення атомів, що зробили внесок у формування краю, а саме – про їхні зв'язки та взаємне розташування. Зміни сигналу малі, і сам сигнал повинен бути сильним для того, щоб за ним можна було робити певні статистично надійні висновки.

Елементне картографування. Елементне картографування можна виконати для тонких зразків у практично такий же спосіб, як для твердотільних. Рентгенівський аналіз за допомогою СДЕ, про

який ішлося вище, можна використати для формування рентгенівських елементних карт від тонких зразків. Однак ніколи не треба забувати, що повний X-сигнал від тонкого зразка значно слабший, ніж з великого об'єму товстого зразка. Тому статистика відліків буде значно гіршою, а відповідна карта для тонкого зразка виглядатиме дуже “зашумленою”.

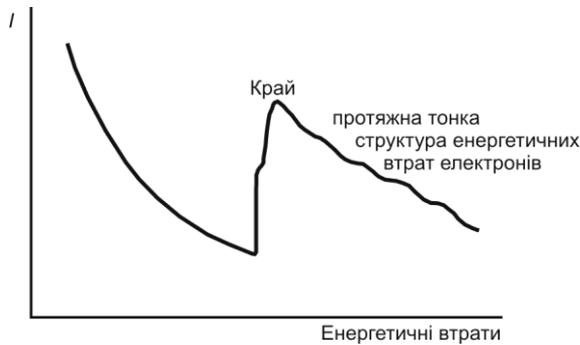


Рис. 6.23. Окремий край спектра енергетичних втрат електронів з протяжною тонкою структурою.

Елементне картографування можна робити також за допомогою СЕВЕ. Однак сильний фон під більшістю країв енергетичних втрат означає, що контраст на таких картах досить низький, тому межа реєстрації досить висока. Вирішенням цієї проблеми є збирання повного спектра в кожній точці карти та подальше опрацювання кожного спектра шляхом віднімання фону перед відображенням картинки. Ця методика потребує потужного комп'ютера, оскільки для зображення $1\,000 \times 1\,000$ пікселів треба зберегти 10^6 спектрів (приблизно 1 000 вимірних даних у кожному) та опрацювати ці спектри, віднявши інтенсивність елементів чи концентрацію в кожній точці.

Фільтрування електронів за енергією. Інша цікава можливість – отримати у мікроскопі енергетично фільтровані зображення. Це можна зробити двома способами. Теоретично найпростіший (хоча це означає побудову цілком іншого ПЕМ) – вставити енергетичний фільтр у колону мікроскопа відразу після зразка. Тоді решта ліній

будуть формувати зображення чи дифракційну картину за допомогою електронів лише певної вибраної енергії.

Це дає змогу вибирати між елементним зображенням, плазмонним зображенням чи, наприклад, дифракційною картиною без непружнорозсіяного фону. Альтернативний метод, що передбачає менші зміни у мікроскопі, полягає у використанні серії лінз та діафрагм після звичайного спектрометра енергетичних втрат електронів для відновлення зображення за допомогою лише тих електронів, що їх виділив спектрометр.

6.7. Коротке порівняння методик

У цьому розділі ми обговорили найпоширеніші аналітичні методики аналізу у СЕМ та ПЕМ. Ми не згадували оже-спектроскопії, бо про неї йтиметься у розділі 8. З'ясовано, що рентгенівський аналіз твердих зразків є стандартною кількісною методикою, яка дає змогу реєструвати елементи періодичної системи аж до бору. Для аналізу тонких зразків є два методи, СДЕ та СЕВЕ, з яких СДЕ дещо універсальніший, тому що допомагає легше реєструвати елементи періодичної таблиці (до бору). Однак СЕВЕ можна використовувати для аналізу дуже легких елементів (аж до гелію), а також вона має низку інших застосувань на додаток до хімічного аналізу. Що стосується елементного картографування, то воно можливе за допомогою низки методик.

Контрольні запитання і завдання

1. У вас є аналітичний мікроскоп з СДЕ та максимальною прискорювальною напругою 20 кеВ. Використовуючи дані з табл. 6.1, запропонуйте, яку лінію Р, Мо, Сг та Ос треба використати для аналізу.
2. Енергія, необхідна для збудження електронно-діркової пари у кремнії СДЕ становить 3.8 еВ. Розрахуйте кількість пар, які може утворити Х-випромінювання Ве K_{α} та Zr K_{α} , і наведіть дві причини, чому аналіз берилію буде менш точним, ніж цирконію.

3. Протягом роботи СДЕ з К-лініями, які елементи можуть бути хибно зареєстровані: а) у Сг через пік втрат; б) у Аl через сумарний пік? Чи можете ви за допомогою таблиці визначити інші піки втрат чи сумарні піки, які легко сплутати?
4. Розширення пучка у тонкому зразку визначене рівнянням (6.3). Пучок з енергією 100 кеВ та діаметром 5 нм використовують для аналізу маленьких частинок у мідному зразку товщиною 200 нм. Який ефективний діаметр пучка, коли він виходить зі зразка? Як, на вашу думку, розташування частинки у зразку (тобто зверху, посередині чи знизу) вплине на: а) точковий аналіз стаціонарним пучком; б) на рентгенівську карту елементів, утворену сканувальним пучком? Густина міді – 8.96 г/см^3 , а її атомна маса – 63.5.

Розділ 7

ЗОНДОВА МІКРОСКОПІЯ

Сканувальні зондові мікроскопи (СЗМ) – це сім'я вимірювальних приладів, які застосовують для дослідження поверхні матеріалів у масштабах від одиниць нано- до сотень мікрометрів.

Протягом майже двадцяти років, з 1965 до середини 1980-х, отримати зображення поверхні з розділенням, ліпшим від розділення оптичного мікроскопа, можна було лише за допомогою СЕМ. Альтернативні методи, у тім числі дзеркальна електронна мікроскопія, були тоді доступні теж, однак ще не досягли високої роздільної здатності, а з часу винайдення сканувального тунельного мікроскопа стався справжній вибух у галузі сканувальних методик.

Методика, що започаткувала низку нових сканувальних – це сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ). Цю методику постійно розвивають і застосовують у щораз більшій кількості лабораторій у всьому світі. Винахідники СТМ Герд Біннінг та Генріх Рорер (разом із одним з винахідників електронного мікроскопа Ернстом Рускою) отримали Нобелівську премію з фізики у 1986 р. Наступником СТМ став атомно-силовий мікроскоп (АСМ), який нині настільки ж поширений, як і СЕМ, для нього створено багато варіантів основної методики. У цьому розділі ми опишемо основні принципи їхньої роботи та наведемо короткий огляд тих, які використовують сьогодні.

7.1. Загальні принципи і поняття сканувальної зондової мікроскопії

Отже, сканувальний зондовий мікроскоп – це прилад для отримання зображень з великим діапазоном розділень, який пере-

вершує можливості оптичних і електронних мікроскопів. Принципова схема СЗМ зображена на рис. 7.1. Пристрій позиціонування, який ще називають *сканером* (або *п'єзосканером*), переміщує зразок відносно зонда (або навпаки – зонд відносно зразка), а реєструвальна система фіксує дані про контраст зображення у кожній точці поверхні, які збирає зонд.

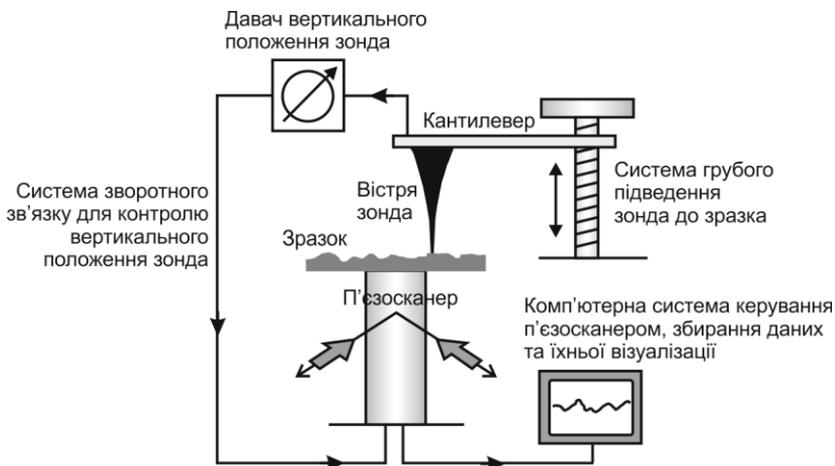


Рис. 7.1. Схематичне зображення узагальненого варіанта СЗМ.

Залежно від того, який саме зонд використовують і як формується інформація про поверхню, у зондовій мікроскопії виділяють дві підсім'ї методів: *тунельну мікроскопію*, у якій зонд – це загострена провідна дротина, і *силову мікроскопію*, де використовують кантилевери – мікроскопічні балки з вістряем на кінці. У деяких випадках сканувальні зондові мікроскопи дають змогу отримувати не лише зображення топографії поверхні, а й вимірювати та картографувати такі фізичні властивості, як провідність поверхні, розподіл статичного заряду, намагніченість окремих ділянок, локальне тертя та модулі пружності. Тобто сфери застосування СЗМ дуже різноманітні.

Зображення, яке отримують у ЗМ, часто називають сканами, оскільки і тунельна, і силова (яку ще називають атомно-силовою) мікроскопії формують зображення методом сканування. Скани

завжди є графічною візуалізацією матриці даних. Номер стрічки і стовпця у матриці визначає положення точки на поверхні, а значення елементів матриці – контраст зображення у цій точці. Зазвичай, програмне забезпечення відразу видає двовимірне графічне зображення даних – монохромне, що складається з окремих пікселів, а інтенсивність кольору у кожній точці залежить від відповідного значення елемента матриці. “Монохромним” зображення називають не тому, що воно чорно-біле, а тому, що колір відображає лише один параметр. Це може бути висота рельєфу, провідність, намагніченість тощо. Сучасне програмне забезпечення може будувати і тривимірні зображення поверхні (тобто тривимірні моделі, які можна обертати на моніторі). Важливо розуміти, що під час роботи з СЗМ треба зберігати не лише красиві зображення в поширених графічних форматах, а й вихідні неопрацьовані цифрові дані.

7.2. Сканери зондових мікроскопів

Одним з головних завдань у СЗМ є точне переміщення зразка відносно зонда (або навпаки) для збирання інформації в різних точках поверхні. Практично у всіх сканувальних зондових мікроскопах використовують п’єзоелектричний сканер (або п’єзоелемент), який є дуже точною платформою позиціонування. Часто отримані СЗМ зображення мають особливості, зумовлені специфікою роботи сканера. Саме тому необхідно знати, як працює сканер, і правильно трактувати отримані результати.

7.2.1. Будова і робота сканера. Електронні системи СЗМ керують рухом сканера, як це показано на рис. 7.2. Зверніть увагу, що почергові стрічки даних не знімаються у протилежних напрямках. Дані СЗМ збираються лише в одному напрямі, який називають напрямом швидкого сканування. Це дає змогу мінімізувати помилки, спричинені запізненням сканера. Перпендикулярний напрям, у якому сканер робить кроковий рух від лінії до лінії, називають напрямом повільного сканування.

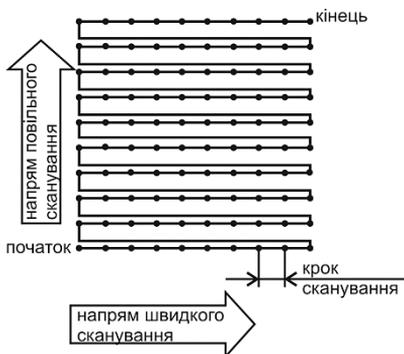


Рис. 7.2. Траєкторія руху сканера у процесі отримання даних.

Доки сканер переміщується через стрічку скану, дані для формування зображення збираються цифровим способом через однакові інтервали. Ці дані можуть бути різні, їхній тип залежить від методу СЗМ, що реалізується в конкретному випадку.

Відстань між точками даних називають *розміром кроку*. Він визначений розміром повного скану і кількістю точок

даних у стрічці. У типовому СЗМ розміри скану є в межах від 1 нм до 100 мкм, а кількість точок даних у стрічці становить від 64 до 512 (у деяких системах ця кількість досягає 1024). Кількість стрічок під час набирання даних, зазвичай, дорівнює кількості точок у стрічці.

Назва сканера (п'єзоелектричний) пов'язана з тим, що він працює на підставі оберненого п'єзоєфекту – прикладена різниця потенціалів зумовлює зміну лінійних розмірів п'єзоелектрика. П'єзоелектричні сканери для СЗМ виготовляють з кераміки титанату-цирконату свинцю з додаванням різних легувальних домішок. Під час спікання кераміки активний елемент сканера поміщають у сильне електричне поле – поляризують.

Поляризований сканер, до якого прикладають напругу, може розширюватися чи стискатися залежно від співвідношення між напрямками прикладеного поля та його власного вектора поляризації. Регулярне використання сканера допомагає зберегти його поляризацію, адже напруга, що подається на сканер, знову викликає орієнтацію диполів, які можуть розорієнтуватися з часом. Якщо сканер не використовують регулярно, то значна частина диполів розупорядковується (деполяризується). Деполяризація стає помітна вже через кілька тижнів простою сканера і значно посилюється, якщо нагрівати п'єзоелемент до температур понад 150 °С.

На багатьох СЗМ як сканер використовують п'єзотрубки, конструкція яких показана на рис. 7.3. На зовнішню частину трубки

напилюють чотири електроди, що розділяють її на вертикально розташовані чверті. На внутрішню поверхню трубки напилюють ще один електрод. У разі прикладання напруги до різних електродів механічне напруження, що виникає у трубці, спричиняє її згин по певних осях або видовження чи стиск у вертикальному напрямі.

Зверніть увагу, що максимальний розмір скану, який можна отримати за допомогою п'єзоелектричного сканера, залежить від довжини, діаметра та товщини трубки сканера, а також відносного видовження кераміки, з якої вона виготовлена. Зазвичай у СЗМ використовують сканувальні елементи, що можуть виконувати горизонтальне сканування у межах від 1 нм до більш ніж 100 мкм. У вертикальному напрямі сканери можуть змінювати лінійні розміри на значення менше 0.1 нм і до 10 мкм, а іноді навіть більше.

Можна сказати, що відносне видовження п'єзоелектричного сканера лінійно залежить від прикладеної напруги. На практиці поведінка п'єзоелектричних сканерів складніша – зв'язок відносного видовження та електричного поля відрізняється від ідеальної лінійної характеристики.

7.2.2. Неідеальність сканера. Власна нелінійність. Припустимо, що прикладена напруга починається з нульового значення і поступово підвищується до певного скінченного значення. У цьому випадку залежність видовження від напруги буде нелінійна. Реальна крива зображена на рис. 7.4.

Математично власна нелінійність п'єзоелектричного матеріалу визначена співвідношенням між максимальним відхиленням від лінійної характеристики й ідеальним лінійним видовженням за цієї ж напруги. Це значення для матеріалів, які використовують у СЗМ, становить від 2 до 25 %.

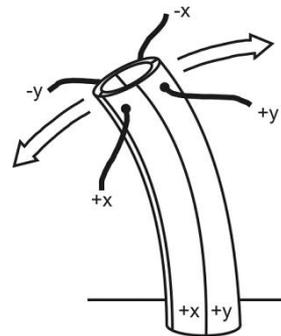


Рис. 7.3. Сканер у вигляді п'єзотрубки.

Під час вимірювань власна нелінійність сканера спричиняє викривлення вимірювальної сітки, зображеної на рис. 7.2. З огляду на те, що сканер не переміщається негайно в разі подачі напруги, точки вимірювання не розміщуються на однаковій відстані. Унаслідок цього отримане СЗМ зображення періодичної структури міститиме неоднорідні відстані та вигини прямих ліній. На нерегулярних поверхнях ці викривлення можуть бути менш помітні, однак не треба забувати про те, що отримана картина може не цілком відповідати дійсності.

Перпендикулярно до площини поверхні зразка власна нелінійність сканера спричиняє помилки в разі вимірювання висоти. Калібрування по висоті для СЗМ виконують шляхом сканування зразка, що має відому висоту сходинок на поверхні. Тоді можна розрахувати коефіцієнт переведення напруги у видовження в лінійному наближенні на підставі значення напруги, що подається на z -секцію сканера у ході подолання сходинки. Через те, що калібрування проводять у лінійному наближенні, власна нелінійність сканера буде спричиняти виникнення помилок.

Гістерезис сканера. Картина стає ще складніша через те, що п'єзоелектрична кераміка має гістерезис. Припустимо, що ми розпочинаємо з нульової напруги, поступово підвищуючи її до певного значення, а потім знову знижуємо напругу до нуля. Крива залежності видовження від напруги зображена на рис. 7.5. Наголосимо: тут ми вважаємо, що значення напруги змінюється повільно. Нелінійності, зумовлені залежними від часу властивостями п'єзоелектричної кераміки, розглянуто нижче.

Гістерезис п'єзоелектричного сканера – це відношення максимального розходження між двома кривими до максимального видовження сканера. У деяких матеріалах гістерезис може сягати 20 %.

Як уже зазначено, збирання даних СЗМ відбувається в одному напрямі для мінімізації кількості помилок зміщення, що спричинені гістерезисом. Оскільки більшість сучасних мікроскопів дає змогу отримати скани в будь-якому напрямі швидкого сканування, то гістерезис можна спостерігати, порівнявши зображення, одержані у протилежних напрямках швидкого сканування.

Гістерезис у напрямі, що перпендикулярний до площини зра-
зка, веде до появи помилкових профілів сходинки та інших особли-
востей на поверхні, як показано на рис. 7.6. Цей рисунок зроблено
у припущенні, що коефіцієнт видовження по осі z відкалібрований
для сканера, що скорочується.

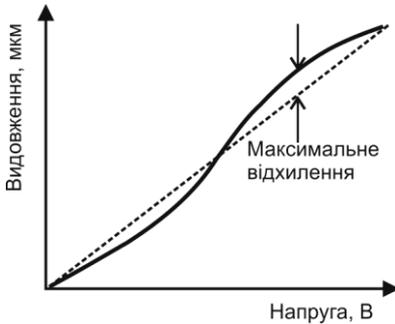


Рис. 7.4. Власна нелінійність п'єзоелектричного сканера.

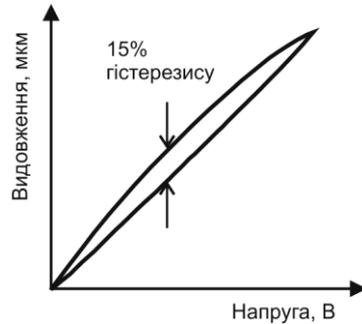


Рис. 7.5. Гістерезис сканера.

Повзучість сканера. У разі стрибкоподібної зміни напруги п'єзоелектричний матеріал не змінює розмірів миттєво. Насправді зміни розмірів відбуваються у два етапи: перший триває менш ніж мілісекунда, а другий – суттєво повільніший.



Рис. 7.6. Вплив гістерезису на отриманий профіль сходинки.

залежність лінійного розміру сканера від поданої напруги. Виникнення заокруглених ділянок на кривій зумовлене явищем повзучості (або кріпу, від англ. *creep* – повзучість).

Кількісно кріп сканера прийнято характеризувати співвідношенням $\Delta x_c / \Delta x$. Кріп виражають у відсотках, також зазначають характерний часовий інтервал T_{cr} (рис. 7.7). Зазвичай, значення кріпа сканерів є у межах 1–20 %, а характерний час – від 10 до 100 с. Унаслідок прояву повзучості два зображення, зняті за різних швидкостей ска-

нування, мають дещо відмінний масштаб. Можна бути впевненим у правильності лише тих вимірювань, що зроблені за швидкості сканування, яку використовували під час калібрування СЗМ.

Викривлення у площині сканування, спричинені повзучістю, мають ще один неприємний наслідок. Припустимо, треба характеризувати якийсь дефект на поверхні зразка. Спочатку виконують сканування великої ділянки, щоб знайти дефект. Припустимо, побачили дефект дуже малого розміру в куті великого скану. Звичайно, виникне бажання виконати сканування значно меншої площі з високим розділенням і центром у ділянці дефекту. СЗМ подає напругу зміщення для переведення сканера до нового центра для отримання нового скану. Однак кріп приведе до того, що сканер потрапить мимо цілі. І лише через кілька хвилин дефект справді опиниться в центрі нового скану.

Для розуміння повзучості у напрямі z треба розглянути профіль сходинок, показаної на рис. 7.8. Під час проходження сходинок знизу вгору сканер скорочується негайно під напругою, що відповідає повній висоті сходинок. Однак протягом кількох наступних секунд сканер продовжує повільно скорочуватися через повзучість. Аналогічний процес відбувається в разі проходження вістрям сходинок зверху вниз. Сканер видовжується для виконання кроку, а потім продовжує “повзти”. Відокремити викривлення, зумовлені повзучістю, від реальних складок і впадин можна за допомогою зміни напрямку сканування й отримання зображення тієї ж ділянки поверхні.

Старіння сканера. Коефіцієнт видовження п’єзоелектричних матеріалів експоненційно змінюється залежно від часу зберігання і

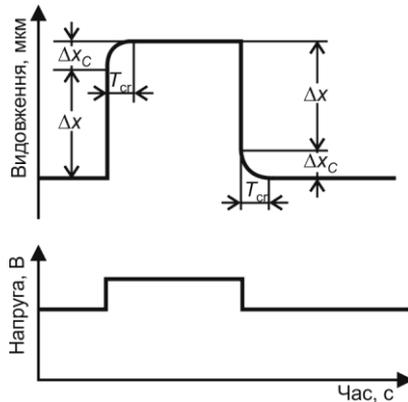


Рис. 7.7. Графіки, що ілюструють кріп сканера.

частоти використання. На рис. 7.9 показано графік старіння для сканера, який використовують часто, і для сканера, яким практично не користуються. У тих випадках, коли сканер не використовують, відхилення, що досягається за певної напруги, поступово зменшується. Старіння сканерів у СЗМ з часом може призвести до зменшення відносного видовження. У разі регулярного використання сканера відхилення, якого досягають за певної напруги, зменшується повільно.

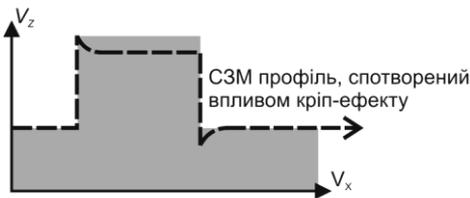


Рис. 7.8. Вплив повзучості на вимірний профіль сходинок.



Рис. 7.9. Старіння сканера з часом (наведене максимальне видовження).

Тобто в разі вимірювань за допомогою СЗМ треба пам'ятати, що значення горизонтальних і вертикальних розмірів можуть бути помилковими, якщо калібрування проводили давно.

Перехресні перешкоди. Терміном “перехресні перешкоди” називають тенденцію до виникнення паразитної складової руху по осі z у разі одночасного руху сканера вздовж осі x чи y (рис. 7.10). Перехресні перешкоди виникають з різних причин і є досить складними. Наприклад, електричне поле, що перетинає сканер, є неоднорідним. Поля деформацій є не простими скалярами, а тензорними величинами. Деякі перехресні взаємодії виникають унаслідок витоків між електродами x , y та z . Однак найсуттєвіший ефект геометричний. Геометрична паразитна складова визначена конструкцією п'єзосканерів, які мають вигляд трубок чи триноги.

Рух сканера по осі x чи y відбувається в тому випадку, коли один бік трубки стискається, а інший розтягується. Унаслідок цього п'єзотрубка сканує, набуваючи дугоподібної форми (див. рис. 7.3). Переміщення трубки по осі x чи y робить необхідним ско-

рочення чи видовження сканера по осі z для збереження контакту вістря зі зразком.

Сканер, що має форму триноги, сконструйований з трьох взаємно перпендикулярних стрижнів чи трубок, склесених на одному кінці (рис. 7.11). Така конструкція також зазнає перехресних перешкод, оскільки у з'єднаних стрижнів видовження чи скорочення стрижня x зумовлює деформацію стрижнів y і z .

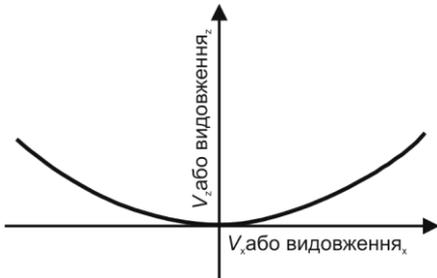


Рис. 7.10. Перехресні перешкоди під час руху сканера.

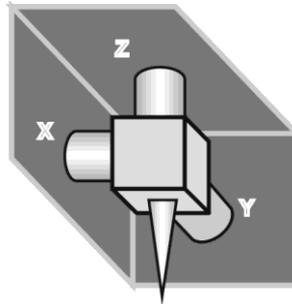


Рис. 7.11. Сканувальний елемент у вигляді триноги, зібраний з трубчастих п'єзоелементів.

Перехресні перешкоди можуть призвести до того, що на отриманому СЗМ зображенні плоский зразок виглядатиме вигнутим. Профіль такого зображення показаний на рис. 7.12 штриховою лінією.

Викривлення зображення сканером. Для ілюстрації гістерезису, повзучості й перехресних перешкод у вертикальному напрямі використовували приклад одної сходинки. У лабораторії практично неможливо отримати одне зображення, на якому всі ці ефекти були б відображені окремо. На рис. 7.13 показано сумарний вплив гістерезису, повзучості та перехресних перешкод на зображення одинарної сходини.

Зазвичай, нелінійну поведінку п'єзоелектричних сканерів намагаються не завжди вдало усунути завдяки корекції на рівні програмного забезпечення. У деяких наявних на ринку системах використовують апаратні засоби, що не коректують, а усувають більшість нелінійностей.

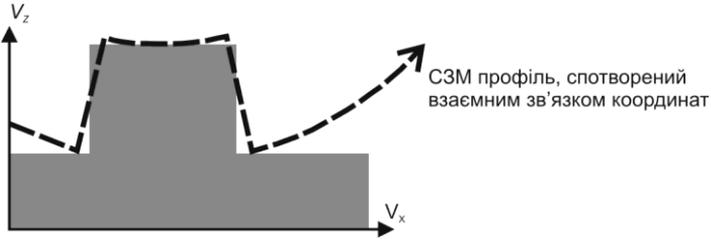


Рис. 7.12. Вплив перехресних перешкод на вимірний профіль.

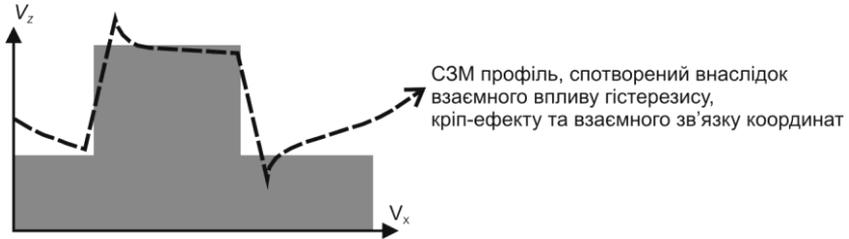


Рис. 7.13. Вплив гістерезису, повзучості і перехресних перешкод на вимірний профіль сходини.

Апаратні засоби поділяють на оптичні, ємнісні й тензOMETричні. У ліпших системах апаратні та програмні засоби корекції поєднані з використанням сильних сторін кожного з них.

7.3. Сканувальна тунельна мікроскопія

Сканувальний тунельний мікроскоп (СТМ) є попередником усіх СЗМ. Перший СТМ створений порівняно недавно – у 1981 р. Він став першим приладом, за допомогою якого можливо отримати зображення поверхонь з атомарним розділенням.

За допомогою тунельної мікроскопії вдалось реконструювати атомну будову поверхні багатьох матеріалів. Крім того, поряд з вивченням структури матеріалу тунельний мікроскоп можна використовувати для визначення хімічного складу локальних зон поверхневого шару об'єкта за допомогою *сканувальної тунельної спектроскопії*, тобто він може конкурувати зі сканувальною електроною мікроскопією та рентгенівським мікροаналізом, причому з

розділенням, значно ліпшим, ніж характерне для рентгенівського мікроаналізу. Крім того, на відміну від електронних мікроскопів, СТМ для роботи не потребує високого вакууму.

Нині СТМ поміщають у камеру звичайного СЕМ, усередину ростової установки та в інші прилади, де він є серцем експерименту. Застосування його дає змогу виявити особливості кристалічної будови поверхні різних матеріалів, її шорсткість з нанометровим розділенням та спостерігати закономірності зародкоутворення під час вирощування плівок, вивчати віруси, молекули ДНК та ін. СТМ допомагає отримувати спектр електронних станів з атомним розділення і визначати хімічний склад поверхневого шару, розподіл потенціалів під час протікання струму та ін. СТМ та прилади на його основі достатньо доступні.

7.3.1. Поняття про явище тунелювання. Як відомо, електрон має як корпускулярні, так і хвильові властивості. Хвиля де Бройля, якою характеризують рухомий електрон, має ймовірнісну природу. З погляду квантової механіки коректно описувати стан електрона-хвилі так званою хвильовою функцією. Відмінність від нуля квадрата цієї функції у певній точці простору означає, що електрон може перебувати в цій точці з певною густиною ймовірності. Відповідно, якщо є точка простору, де електрон не може перебувати, квадрат його хвильової функції у цій точці дорівнюватиме нулю.

Виявляється, хвильові функції електронів у атомі відмінні від нуля і за межами сфери, що відповідає ефективному перерізу (тобто розміру) атома, інакше кажучи, межі атома є розмитими. Тому у разі зближення двох атомів хвильові функції їх електронів перекриваються раніше, ніж між ними виникнуть міжатомні сили відштовхування. Перекриття електронних хвильових функцій означає, що електрон одного атома може стати електроном іншого і навпаки. Тобто між цими атомами, що зблизилися без дотику, може відбуватися обмін електронами. Це можна узагальнити так: два тверді тіла, зближені без дотику, можуть обмінюватися електронами, тобто між ними може протікати струм. Парадоксально, проте виходить, що електрони, долаючи діелектричний проміжок

між тілами, створюють струм, що тече крізь діелектрик, і опиняються там, де їх бути не повинно.

Насправді з погляду квантової фізики нічого некоректного не відбувається. Схоже явище ми вже простежували – згадаймо про генерування електронного пучка гарматою Шоткі та автоемісійною гарматою. Тоді електрони з катода, не маючи достатньої енергії для виходу за його межі, все-таки емітувалися в разі прикладання сильного електричного поля. Цю ситуацію образно можна уявити так: перед електроном, який хоче вийти з твердого тіла, стоїть перешкода, що не дає йому цього зробити. Цю перешкоду називають енергетичним бар'єром, оскільки саме від енергії електрона залежить, чи подолає він її (рис. 7.14, *a*).

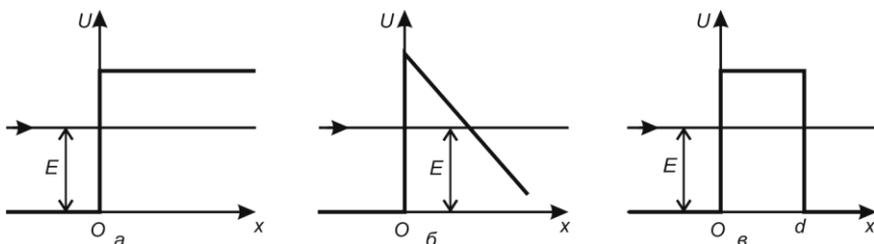


Рис. 7.14. Різновиди потенціальних бар'єрів для електрона з енергією E .

По осі абсцис відкладено відстань, по осі ординат – енергію: *a* – бар'єр нескінченної ширини (випадок електрона у твердому тілі); *b* – зміна форми бар'єра у випадку прикладання електричного поля; *c* – зміна форми бар'єра в разі зближення двох тіл на відстань d .

Приклавши до тіла сильне електричне поле, ми змінюємо форму перешкоди – бар'єр стає трикутним і вужчим (рис. 7.14, *b*). Тепер імовірність перебування електрона по той бік перешкоди (завдяки відмінній від нуля хвильовій функції) є відмінною від нуля, отже, електрон може подолати такий бар'єр, тобто вийти з твердого тіла. Виявляється, що такий перехід відбувається без енергетичних втрат – енергія електрона залишається незмінною. Складається враження, що електрон подолав цю перешкоду через якийсь наскрізний отвір, або ж “тунель”. Тому такий процес у квантовій фізиці називають тунелюванням електрона крізь потенціальний енергетичний бар'єр.

У випадку розглянутих вище двох тіл форму перешкоди (бар'єра для електрона) змінюють шляхом звуження (тобто зближують два тіла) (рис. 7.14, в). І знову завдяки відмінній від нуля хвильовій функції електрона ймовірність його перебування по той бік перешкоди є відмінною від нуля, отже, електрон може покинути одне тверде тіло і перейти до іншого. Явище обміну електронами між цими тілами теж називають тунелюванням. Електричний струм, що виникає за заданих умов, пояснюють тунельним ефектом і називають тунельним струмом.

Щоб забезпечити напрямлений рух електронів (електричний струм) між такими тілами, необхідно, щоб виконувалися дві умови. По-перше, в одного з тіл повинні бути вільні електрони (електрони провідності), а в іншого – незайняті електронні рівні, куди могли б перейти ці електрони. По-друге, між тілами треба прикласти різницю потенціалів, причому її значення дуже мале порівняно з різницею потенціалів, яка може викликати пробій діелектричного повітряного проміжку між тілами.

7.3.2. Робота сканувального тунельного мікроскопа. На практиці явище тунелювання у СТМ виникає, коли один з провідників – це вістря (зонд), а інший – поверхня досліджуваного об'єкта. На відміну від методів сканувальної силової мікроскопії, що розглянуті далі, СТМ не можна використовувати для створення зображення непровідних матеріалів.

Між вістря та зразком прикладають потенціал (*напругу зміщення*). Коли вістря наближається до зразка на відстань приблизно 1 нм, електрони починають тунелювати через проміжок між зразком і вістря (рис. 7.15). Сумарний тунельний струм змінюється залежно від відстані між вістря і зразком, і саме цей сигнал використовують для формування контрасту зображення. Отже, у разі зближення зонда і поверхні зразка на відстань $L \approx 0.5$ нм (коли хвильові функції електронів в атомах зонда й об'єкта перекриваються) та прикладання різниці потенціалів $U \approx 0.1-1$ В між цими твердими тілами виникає струм, зумовлений тунельним ефектом (рис. 7.16).

Вираз для густини тунельного струму досить складний, тому для якісної оцінки та обговорення використаємо спрощену формулу:

$$I_T \approx enVDF, \quad (7.1)$$

де e – заряд електрона; n – концентрація електронів провідності; V – їхня швидкість; F – площа поперечного перерізу пучка електронів (площа тунельного контакту); D – імовірність проходження електронів через проміжок L у режимі тунельного ефекту. Точний вираз для ймовірності отримують у квантовій механіці, ми ж оцінимо її за формулою:

$$D \approx e^{-2k_0L}. \quad (7.2)$$

Тут

$$k_0 = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}, \quad (7.3)$$

де m – маса електрона; Φ – ефективний енергетичний бар'єр системи зонд-об'єкт; \hbar – зведена стала Планка ($1.05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). Як бачимо, тунельний струм експоненційно залежить від відстані між зондом і зразком: відстань L входить у показник степеня експоненційної залежності D від L (див. рівняння (7.2)) і, відповідно, впливає на значення I_T (див. рівняння (7.1)).

Це дуже сильна залежність, оскільки зі збільшенням відстані лише на 0.1 нм тунельний струм зменшується майже у 10 разів. Саме це забезпечує високу роздільну здатність мікроскопа по висоті об'єкта, адже дуже незначні зміни по висоті рельєфу поверхні зумовлюють суттєве збільшення або зменшення тунельного струму. Те, що залежність тунельного струму від

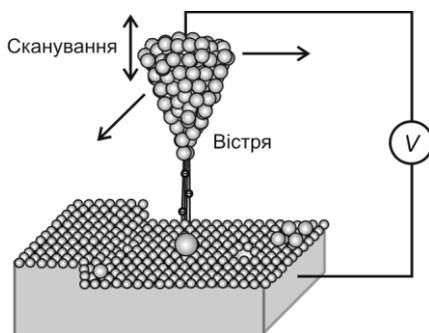


Рис. 7.15. Схема роботи сканувального тунельного мікроскопа.

відстані має експоненційний характер, робить СТМ дуже чутливим методом.

Для оцінки тунельного струму скористаємося доведеним за допомогою квантової механіки фактом, що 90 % тунельного струму протікає через крайній атом вістря (рис. 7.17). Тоді значення площі поперечного перерізу пучка електронів можна оцінити як $F \approx 10^{-19} \text{ м}^2$. Решта розрахункових параметрів така: $n \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$, $V \approx 10^6 \text{ м/с}$, $m = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$; $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$, $\Phi \approx 10 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ (4.5 еВ). Підставивши ці значення у (7.1)–(7.3), отримаємо, що значення тунельного струму становить кілька наноамперів.

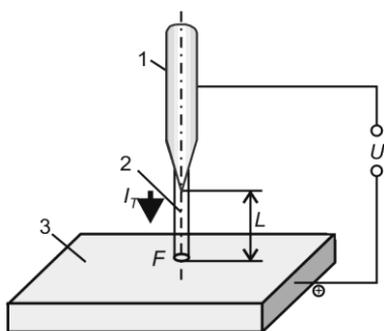


Рис. 7.16. Схема протікання тунельного струму між зондом і об'єктом: 1 – зонд; 2 – пучок електронів; 3 – об'єкт (зразок), U – різниця потенціалів між зондом і об'єктом; I_T – тунельний струм; L – відстань між зондом і об'єктом; F – площа тунельного контакту.

Під час роботи СТМ відстань між об'єктом і зондом становить ≈ 0.3 – 1.0 нм , тому ймовірність перебування між ними молекул повітря за нормальних атмосферних умов дуже мала, тобто протікання тунельного струму відбувається ніби у вакуумі. Звідси впливає дуже важлива характеристика СТМ: для його роботи не потрібен високий вакуум, якого потребують електронні мікроскопи. Однак навколишнє середовище впливає на чистоту досліджуваної поверхні, визначаючи хімічний склад адсорбційних шарів і окислення її активними газами атмосфери.

Отже, СТМ схожий на електронний мікроскоп, але без первинного пучка, без вторинних ефектів та без лінз. Вертикальне зміщення вістря під час сканування зразка, яке відображається на екрані, дуже нагадує мікрофотографію, отриману СЕМ, і демонструє детальне зображення топографії поверхні.

7.3.3. Режими роботи сканувального тунельного мікроскопа.

У СТМ сканування зразка можливе в різних режимах: режимі постійної висоти (рис. 7.18, *а*) або постійної сили струму (рис. 7.18, *б*). У режимі сталої висоти система зворотного зв'язку відімкнена, що призводить до сталого горизонтального положення вістря, а значення тунельного струму відображає топографію поверхні. У режимі постійного струму увімкнена система зворотного зв'язку підтримує стає значення струму завдяки постійній

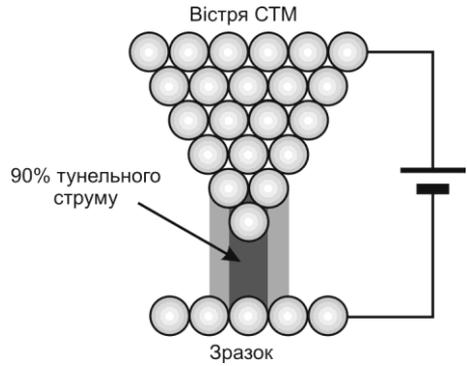
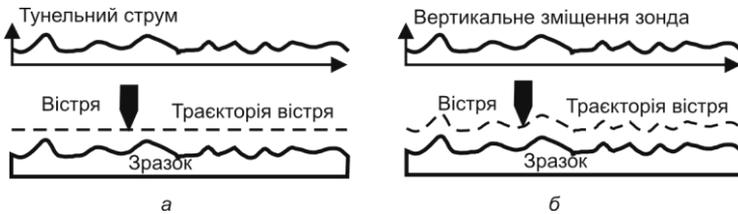


Рис. 7.17. Схема взаємодії між вістрям і зразком у СТМ.

зміні горизонтального положення вістря, тобто СТМ використовує зворотний зв'язок для підтримки сталого значення тунельного струму за допомогою підлаштування відстані між поверхнею і зондом у кожній точці вимірювання. Наприклад, коли система реєструє збільшення тунельного струму, вона підлаштовує напругу, що подається на п'єзосканер для збільшення відстані між вістрям та зразком. Саме ця зміна відстані відображає топографію поверхні, тобто у режимі постійного струму набір даних формується на підставі переміщення сканера. Якщо система підтримує значення тунельного струму сталим з точністю до кількох відсотків, то відстань між вістрям і зразком буде сталою з точністю до кількох сотих ангстрема.



а

б

Рис. 7.18. Режими роботи СТМ:

а – режим постійної висоти; *б* – режим постійної сили струму.

Кожен зі згаданих режимів має свої переваги та недоліки. Режим сталої висоти швидший, оскільки система не переміщає сканера вверх–вниз, проте він дає інформацію лише для порівняно рівної поверхні. В режимі сталого струму можливо вимірювати неоднорідні поверхні, але для проведення таких вимірювань потрібно більше часу.

Якщо дуже спрощувати, то контраст зображення, отриманого за допомогою тунельного струму, можна вважати суто топографічним, тобто таким, що відображає лише топографію зразка. Насправді, значення тунельного струму відповідає густині електронних станів (кількості енергетичних станів на одиницю енергії) на поверхні (адже переходи електронів під час тунелювання відбуваються саме між електронними рівнями). СТМ фактично визначає кількість заповнених і незаповнених електронних рівнів у межах енергетичного діапазону, що заданий напругою зміщення (різницею потенціалів між вістрям та зразком). Не вимірюючи фізичну топографію, він натомість візуалізує поверхню сталої тунельної ймовірності.

З одного боку, така чутливість СТМ до локальної електронної структури може призвести до помилок, якщо ви зацікавлені в отриманні топографії. Наприклад, якщо якась ділянка зразка окислилася, то тунельний струм різко зменшиться в разі потрапляння вістря на цю ділянку. У підсумку система зворотного зв'язку різко опустить вістря, і воно може зробити заглибину на поверхні або зруйнуватись. З іншого боку, така чутливість СТМ до електронної структури може бути великою перевагою. Інші методи одержання інформації про електронні властивості зразка передбачають отримання й усереднення даних від порівняно великої ділянки з лінійними розмірами від мікронів до міліметрів. Натомість СТМ можна використовувати як прилади, що зондують електронні властивості поверхні з атомарним розділенням.

7.3.4. Сканувальна тунельна спектроскопія. У СТМ можна проводити енергетичний аналіз тунелюючих електронів, тобто отримувати спектральну залежність тунельного струму. Методику, яку застосовують для вивчення локальної електронної структури пове-

рхні зразка, називають сканувальною тунельною спектроскопією (СТС).

Тунелювання електронів відбувається із зайнятих енергетичних рівнів атомів, розміщених на кінці вістря, на вільні енергетичні рівні атомів на поверхні об'єкта (у разі зворотної полярності потенціалу тунелювання відбувається у зворотному напрямі). За значенням різниці потенціалів між вістря і зразком визначають, електрони якого енергетичного рівня атомів вістря будуть тунелювати і на який енергетичний рівень атомів об'єкта.

Отже, за заданої різниці потенціалів тунельний струм визначений густиною електронних станів вістря й об'єкта. Змінюючи різницю потенціалів та вимірюючи водночас тунельний струм, можна визначити густину електронів на різних енергетичних рівнях, тобто побудувати енергетичний спектр вістря.

СТС охоплює кілька методик: отримання зображень у режимі сталого струму за різних прикладених напруг та їхнє порівняння; отримання зображень у режимі сталого струму на різній висоті; розгортка напруги зміщення з ресструванням значень тунельного струму. Унаслідок використання останнього методу отримують вольт-амперні характеристики (ВАХ), що характеризують електронну структуру в конкретній точці поверхні.

Роблять це так. Після фіксування зонда над певною точкою поверхні з заданим значенням тунельного струму швидко змінюють напругу (роблять розгортку), прикладену між об'єктом та вістря у заданому діапазоні, у тому числі з переходом від однієї полярності в іншу. У цьому разі вимірюють тунельний струм і будують ВАХ тунельного переходу: $I_T=f(U)$. Характер зміни залежностей $I_T=f(U)$ та її диференціювання dI_T/dU дають змогу знайти розподіл енергетичних рівнів електронів з атомарним розділенням. Це допомагає визначити тип провідності, наприклад, для напівпровідників – встановити валентну зону, зону провідності, домішкову зону. Крім того, оскільки електронна структура атома залежить не лише від його атомного номера, а й від локального хімічного оточення (кількості сусідніх атомів, їхнього виду та просторового розташування), ми можемо визначити хімічний тип зв'язку між атомами поверхні об'єкта і, що найважливіше з практичного погляду – хімічний

склад поверхневого шару об'єкта. СТМ можна також налаштувати на отримання ВАХ у серії точок і створювати на їхній основі тривимірне графічне зображення електронної структури.

Унаслідок дії на головку мікроскопа зовнішніх вібрацій вістря вібрує з певною амплітудою та частотою відносно об'єкта, тому для зменшення похибок під час реєстрування ВАХ потрібна висока швидкість розгортки. Також у разі реалізації СТС треба звести до мінімуму рівень перешкод – проводити дослідження у спеціальних віброзахисених приміщеннях.

7.3.5. Зонди для сканувального тунельного мікроскопа. Специфіка зондової мікроскопії полягає в тому, що одну з найважливіших ролей у разі вивчення зразка відіграє зонд – деталь, яка навіть не належить до самого вимірювального приладу. Річ у тому, що в процесі роботи зонди доводиться досить часто змінювати, оскільки вони затуплюються, забруднюються тощо.

Зонди для тунельної мікроскопії виготовляє, зазвичай, сам дослідник. У сканувальних тунельних мікроскопах використовують зонди кількох типів. Першими почали застосовувати зонди, виготовлені з вольфрамової дротини методом електрохімічного травлення.

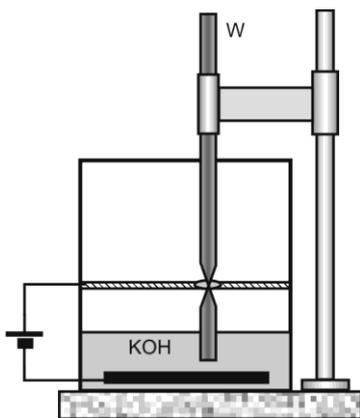


Рис. 7.19. Схема виготовлення зондів СТМ з вольфрамової дротини за допомогою електрохімічного травлення.

Ця технологія розроблена раніше для виготовлення емітерів автоіонних мікроскопів. Процес приготування зонда такий (рис. 7.19): заготовку з вольфрамового дроту закріплюють так, що один з її кінців проходить крізь провідну діафрагму і занурений у водний розчин лугу КОН.

Контакт між діафрагмою і дротиною забезпечує крапля КОН у отворі діафрагми. Під час пропускання електричного струму між діафрагмою й електродом, розміщеним у розчині КОН, відбувається травлення заготовки, товщина протравлюваної ділянки стає настільки малою,

що відбувається розрив заготовки внаслідок ваги нижньої частини. Коли нижня частина падає, електричне коло розривається, струм перестає текти і процес травлення припиняється.

Інша методика, яку широко застосовують для виготовлення СТМ-зондів – перерізання тонкої дротини з платино-іридієвого сплаву звичайними ножицями. Перерізання відбувається під кутом приблизно 45° з одночасним натягом дротини на розрив. Під час перерізання відбувається пластична деформація дротини в місці перерізу, і під дією розтягувального зусилля дротина обривається. У підсумку в місці розрізу формується витягнуте вістря з нерівним (рваним) краєм із численними виступами, один з яких і буде робочим елементом зонда. Така технологія дуже поширена, і її застосування майже завжди гарантує досягнення атомарного розділення у разі досліджень поверхні за допомогою СТМ.

У СТМ частина вістря, що відповідає за отримання зображення, складається з атома чи групи атомів на кінці довгої дротини. Оскільки залежність тунельного струму від відстані між вістрям і зразком експоненційна, то найближчий атом на вістрі даватиме зображення найближчого атома на зразку. Якщо на вістрі є два атоми, що перебувають на однаковій відстані від поверхні зразка, то усі елементи зображення здаватимуться роздвоєними. Це так зване подвоєне зображення. Найліпшим способом усунення цього ефекту є подача імпульсу напруги – конфігурація вістря зміниться внаслідок емісії. Іншим методом створення нового контуру кінчика вістря є слабке його притискання до зразка.

7.4. Сканувальна силова мікроскопія

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ) сканує поверхню зразка за допомогою гострої голки-зонда довжиною в кілька мікронів і діаметром, часто менше 10 нм. Вістря розташоване на кінці кантилевера – мікроскопічної балки, довжина якої становить 100–200 мкм, ширина – кілька десятків мікронів, а товщина – порядку одиниць мікронів. АСМ дає змогу реалізувати вимірювання не лише топографії, а й

низки механічних, електрофізичних і магнітних властивостей поверхні, про які йтиметься далі.

Сили, що виникають між вістрям і поверхнею зразка, зумовлюють згин кантилевера. Детектор вимірює ступінь відхилення кантилевера під час проходження вістря над зразком чи в разі переміщення зразка під вістрям.

Детектування положення балки, зазвичай, відбувається за допомогою оптичної системи, зображеної на рис. 7.20. Промінь лазера відбивається від зовнішньої дзеркальної поверхні кантилевера і потрапляє на фотодіод. Якщо нема взаємодії між зондом та зразком, то промінь потрапляє у центр фотодіода. Під час сканування взаємодія зонда з поверхнею зразка змушує кантилевер вигинатися, наближаючи чи віддаляючи зонд від поверхні, відповідно, відхилятиметься і раніше центрований промінь лазера, що відбивається від кантилевера. Чотирисекційний фотодіод показує відхилення лазерного променя, відбитого від кінчика балки, на підставі чого роблять висновки про згин кантилевера, тобто зміщення променя реєструють за зміною струму в сегментах фотодіода. Якщо фотодіод має чотири сегменти, то ним можна реєструвати не лише топографію, а й латеральні сили (сили які діють по дотичній до поверхні), про що йтиметься далі. Позиційно-чутливий фотодіод сам по собі може вимірювати зміщення світлового променя порядку нанометрів, а система загалом – виявляти вертикальне зміщення вістря кантилевера менше ангстрема. В інших методах визначення відхилення кантилевера використовують оптичну інтерференцію, або кантилевери виготовлені із тензорезистивного матеріалу.

На підставі отриманих значень відхилення кантилевера комп'ютер може скласти карту топографії поверхні. АСМ можна використовувати для вивчення діелектриків і напівпровідників, а також провідних матеріалів. Кантилевер АСМ відхиляється під дією кількох сил. У певному наближенні добре відома крива міжатомної взаємодії (потенціал Леннарда–Джонса) моделює залежність сили від відстані між кінчиком зонда і поверхнею зразка (рис. 7.21).



Рис. 7.20. Схема детектування відхилення кантилевера АСМ.

Залежно від відстані між зондом та поверхнею зразка, тобто від сил, що між ними виникають, розрізняють різні методики АСМ. У *контактній* вістря перебуває на відстані кількох ангстремів від поверхні, і між кантилевером та зразком діє сила відштовхування. У *безконтактній* методиці кантилевер підтримують на відстані порядку десятків чи сотень ангстремів від поверхні, і між вістрям та зразком діє сила притягання (головно це зумовлене далекосяжними вандерваальсовими взаємодіями). Поширеною є також *напівконтактна* (переривна) методика роботи АСМ, коли виникають як сили притягання, так і сили відштовхування між зразком і зондом, який коливається біля поверхні.

Точність цієї методики настільки висока, що дає змогу зареєструвати вертикальне відхилення менше ніж 0.1 нм, тому сходинки на поверхні заввишки в один атом дуже легко побачити. Розділення по площині такого ж значення теж досягне, тому насправді АСМ має атомне розділення в усіх трьох вимірах.

Одна з чудових рис АСМ полягає в тому, що зразок для дослідження не повинен перебувати у вакуумі. Насправді більшість завдань АСМ виконують на повітрі, а хороші зображення можна отримати навіть під водою чи іншими рідинами. Тому АСМ конкурує з СЕМ щодо ціни та легкості використання, а за розділенням навіть перевищує його. Однак усі зображення АСМ потребують комп'ютерного опрацювання, а їхня інтерпретація не така очевидна, як у

СЕМ. Також швидкодія в разі слабого збільшення не така хороша, як у СЕМ, тому обидві методики будуть потрібними ще багато років.

7.4.1. Контактна атомно-силова мікроскопія. АСМ використовує мікроскопічні давачі сили – кантилевери з вістрям, для побудови зображення поверхні зразка. Це можливо завдяки силам, які виникають між вістрям та поверхнею. Сили ці досить різноманітні, і переважна роль тої чи іншої залежить від відстані між вістрям та поверхнею. Залежно від цього параметра розрізняють види АСМ (див. рис. 7.21). Розглянемо перший з них – так звану контактну атомно-силову мікроскопію (кАСМ).

7.4.1.1. Сили, що виникають між зондом та зразком. У кАСМ визначальну роль відіграє сила пружного відштовхування, яка виникає на малих відстанях під час деформації зразка кантилевером. Математичну модель такої взаємодії отримують в разі розв'язування задачі Герца.



Рис. 7.21. Крива залежності сили міжатомної взаємодії від відстані з позначенням ділянок, що відповідають різним методикам АСМ.

У дуже спрощеному випадку взаємодії двох сфер (перша – вістря з радіусом кривини R , друга – плоска ділянка зразка з безкінечним радіусом кривини) розв'язок задачі Герца дає формули, які можна використати для оцінки тиску, що його чинить зонд. Також отримують якісно правильну залежність сили взаємодії від сумарної

деформації зразка та зонда (тобто “глибини проникнення” зонда у зразок).

Формула для оцінки тиску зонда на зразок має такий вигляд:

$$P = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{FK^2}{R^2}}, \quad (7.4)$$

де F – сила притискання; K – ефективна жорсткість пари зонд–зразок, яку розраховують за формулою

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\mu'^2}{E'} + \frac{1-\mu^2}{E} \right), \quad (7.5)$$

де E та E' – модулі Юнга; μ та μ' – коефіцієнти Пуасона для матеріалів зонда та зразка. Силу притискання важко виміряти напряму, однак можна оцінити, знаючи кут відхилення кантилевера та його жорсткість. Якщо тиск P перевищує межу міцності матеріалу зонда або зразка, то відбудеться руйнування вістря або поверхні. Однак якщо швидкість сканування дуже висока, то зразок чи зонд не встигнуть зруйнуватися, оскільки час, протягом якого зонд чинить тиск на точку поверхні, є меншим від характеристичного часу релаксації пружних деформацій.

Іншим результатом розв'язку задачі Герца є висновок про те, що глибина проникнення h пропорційна до $F^{2/3}$. Це означає, що під час дослідження малих об'єктів, наприклад молекул, виміряна висота профілю відрізнятиметься від реальної, оскільки зонд та молекула деформуються.

Отже, у кАСМ зонд входить у м'який “фізичний контакт” зі зразком. У цьому разі використовують кантилевери, що мають малу жорсткість – меншу від константи сили, яка утримує разом атоми зразка. Під час плавного переміщення вістря над зразком сила взаємодії зумовлює згин кантилевера відповідно до топографії.

Окрім уже згаданої сили відштовхування, у разі кАСМ наявні також дві інші сили: капілярна, зумовлена тонким шаром води, що практично завжди адсорбується з навколишнього середовища, та сила, створювана самим кантилевером. Капілярна сила виникає тоді,

коли вода оточує вістря, створюючи значну силу притягання (близько 10^{-9} – 10^{-8} Н), яка втримує вістря в контакті з поверхнею. Значення капілярної сили залежить від відстані між вістрями і зразком. Сила, створювана кантилевером, нагадує зусилля стиснутої пружини.

Доки вістря перебуває в контакті зі зразком, капілярна сила повинна бути сталою, оскільки відстань між вістрями та зразком практично незмінна. Крім того, припускаємо, що шар води досить однорідний. Сумарна сила, з якою вістря діє на зразок, становить суму капілярних та притискальної сил. Саме цю сумарну силу врівноважує відштовхувальна міжатомна сила. Значення сумарної сили, що діє на зразок, коливається від 10^{-8} до типовіших 10^{-7} – 10^{-6} Н.

7.4.1.2. Режими контактної атомно-силової мікроскопії. Робота АСМ відбувається у двох основних режимах: сталої висоти чи сталої сили. У режимі сталої висоти просторову зміну відхилення кантилевера можна безпосередньо використовувати для створення набору топографічних даних, оскільки положення зразка по висоті у процесі сканування фіксоване. Тобто в режимі сталої сили відхилення кантилевера використовують як вхідні дані для системи зворотного зв'язку, яка переміщає зразок уверх чи вниз по осі z , підтримуючи сталим відхилення кантилевера. У цьому випадку зображення формується на підставі даних про переміщення сканера. За сталого відхилення кантилевера сумарна сила, що діє на зразок, залишається сталою. У режимі сталої сили швидкість сканування обмежена, оскільки скінченним є час реагування системи зворотного зв'язку, однак сумарна сила в цьому режимі добре контролювана. Для більшості видів практичного застосування перевагу віддають саме режиму сталої сили.

Режим сталої висоти часто використовують для отримання зображень дуже гладких в атомарному масштабі поверхонь. У такому випадку відхилення кантилевера, а отже, і зміна прикладеної сили, є незначними. Режим сталої висоти також є оптимальним варіантом для запису в реальному часі зображень поверхонь, які змінюються під час дослідження, адже тоді потрібна висока швидкість сканування.

7.4.1.3. *Криві залежності сили від відстані.* Криві залежності сили від відстані (або криві підведення та відведення вістря) використовують для вимірювання вертикальної сили, з якою у кАСМ вістря діє на поверхню. Також їх можна використати для аналізу в'язкості поверхневих забруднень, товщини шару адсорбату і локальних змін пружних властивостей поверхні.

Якщо бути точним, то крива залежності сили від відстані – це залежність відхилення кантилевера від положення п'єзоелектричного сканера. Міжатомна взаємодія атомів зразка та зонда, яку можна змоделювати потенціалом Ленарда–Джонса – це лише один з чинників, що впливають на відхилення кантилевера. Локальні зміни форми кривої залежності сили від відстані свідчать про локальні зміни пружних властивостей. Наявність забруднень і шарів адсорбату на поверхні також впливає на результати вимірювань. На рис. 7.22 показано поведінку кантилевера у різних ситуаціях. Для наочності картину взаємодії значно спрощено, тому форми, розміри і відстані є не в масштабі.

Розглянемо найпростіший випадок: кАСМ у вакуумі (див. рис. 7.22, *a*). У лівій частині кривої сканер повністю стиснутий, кантилевер не відхиляється, вістря не торкається зразка. У разі видовження сканера вістря наближається до зразка, а кантилевер залишається не вигнутим до того моменту, доки не наблизиться на достатню відстань до поверхні зразка. У точці *A* на рис. 7.22, *a* вістря контактує з поверхнею. Коли сканер продовжує видовжуватися, кантилевер відхиляється далі від поверхні. Це відхилення квазілінійне (ділянка *b* кривої на рис. 7.22, *a*). Досягнувши крайньої точки, сканер починає стискатися. Відхилення кантилевера описує ту ж криву в разі відведення вістря від поверхні.

На повітрі крива підведення–відведення часто відрізняється, оскільки на багатьох поверхнях наявні один чи кілька мономолекулярних шарів води (див. рис. 7.22, *b*). Цей шар води зумовлює появу значної притягувальної капілярної сили. У разі відведення сканера від поверхні вода ще деякий час утримує вістря в контакті з поверхнею, прогинаючи кантилевер у напрямі від поверхні (ділянка *c* на рис. 7.22, *b*). У певній точці (яка визначена товщиною водного шару) сканер відходить на достатню велику відстань, і вістря

“відривається” від поверхні (точка D на рис. 7.22, б). Цю точку називають точкою повернення. За подальшого віддалення сканера кантилевер залишається нерухомим.

Якщо, окрім шару води, наявний шар забруднення, то на кривій можлива поява кількох точок повернення (D_1, D_2), як показано на рис. 7.22, в. Положення та амплітуди точок повернення залежать від в'язкості і товщини шарів, що наявні на поверхні. Контактну АСМ можна використовувати у будь-якій з точок на лінійній частині кривих залежності сили від відстані (на ділянках b чи c).

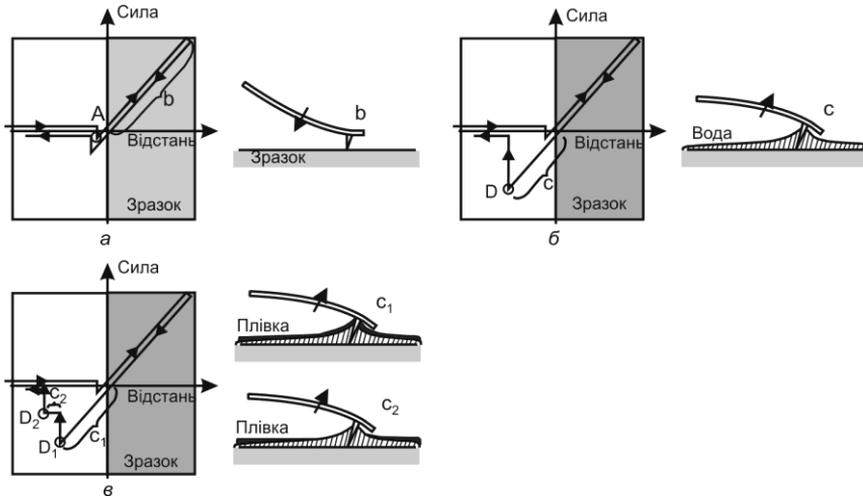


Рис. 7.22. Криві залежності сил від відстані:

a – у вакуумі; b – на повітрі;

$в$ – на повітрі з забруднювальним шаром на зразку.

Під час роботи з м'якими зразками треба працювати в ділянці c для мінімізації пошкодження зразка. Робота з кантилевером, прогнутим у бік поверхні, менш стабільна, тому швидкість сканування повинна бути невисокою. На лінійній ділянці кривих залежності сили від відстані нахил залежить від модуля пружності системи. Якщо кантилевер набагато м'якший від поверхні, то нахил кривої відобразатиме, головню, саме його жорсткість. Якщо жорсткість кантилевера вища, ніж жорсткість поверхні зразка, то нахил кривої

залежності сили від відстані дає змогу вивчати пружні властивості поверхні.

7.4.2. Безконтактна та напівконтактна атомно-силова мікроскопія. Контактну АСМ, про яку йшлося вище, широко застосовують, однак вона має також низку суттєвих недоліків, що обмежують її можливості. Наприклад, вона чутлива до забруднень поверхні, робота на високих швидкостях сканування нестабільна, дослідження м'яких об'єктів (наприклад, біологічних зразків чи полімерів) проблематичне. З огляду на ці недоліки почали розвиватися безконтактна та напівконтактна АСМ. На кривій залежності сили міжатомної взаємодії від відстані між зондом та зразком (рис. 7.21) позначено ділянки, на яких реалізують безконтактну АСМ (бАСМ) та напівконтактну (переривчасто-контактну) АСМ (нАСМ).

7.4.2.1. Коливання вільного кантилевера і коливання в полі зовнішніх сил. Оскільки і безконтактна, і напівконтактна методики є осциляційними (кантилевер коливається біля поверхні), то надзвичайно важливо зрозуміти, як впливає топографія на характеристики коливної системи і що є в основі формування топографічного зображення.

Почнемо з того, що кантилевер як механічна система має власну частоту коливань ω_0 , що визначена геометрією і матеріалом, з якого він виготовлений. Для збудження вимушених коливань кантилевера мікроскопи оснащують невеличкими п'єзоелементами, які кріплять під тримачем кантилевера. Цей п'єзоелемент, який називають п'єзодрайвером, перетворює періодичну напругу в періодичну механічну силу заданої частоти Ω :

$$F(t) = F_0 \cos \Omega t. \quad (7.6)$$

Рівняння лінійних коливань кантилевера під дією змушувальної періодичної сили можна записати так:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\delta \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = A_0 \cos \Omega t, \quad (7.7)$$

де $z(t)$ – відхилення кантилевера; A_0 – деяка стала; δ – коефіцієнт загасання, зумовлений неідеальністю системи. Розв’язок рівняння (7.7) за часів $t \gg 1/\delta$ описує вимушені коливання кантилевера. Амплітуда цих коливань z_0 і фазовий зсув φ (між коливаннями змусувальної сили і кантилевера) виражають формулами

$$z_0 = \frac{A_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \Omega^2)^2 + 4\delta^2\Omega^2}}; \quad (7.8)$$

$$\varphi = \arctan \frac{2\delta\Omega}{\Omega^2 - \omega_0^2}. \quad (7.9)$$

Аналіз виразу для амплітуди коливань кантилевера (7.8), вимушених п’єзодрайвером, засвідчує, що за змусувальної частоти $\Omega_R = \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2}$ амплітуда коливань досягає максимуму. Цю частоту називають резонансною частотою кантилевера. Замість параметра δ у АСМ часто використовують поняття добротності $Q=1/(2\delta)$, яка визначає ширину резонансного піка амплітуди. Добротність залежить, передусім, від середовища, у якому виконують вимірювання (вакуум, повітря), а також від якості кантилевера.

Тепер розглянемо, що ж відбудеться, коли вістря кантилевера наблизиться до досліджуваної поверхні на відстань, на якій виявляється взаємодія вістря та зразка. Виникнення взаємодії означає, що на зразок з боку зонда, і навпаки – з боку зразка на зонд, починає діяти сила F_{3-3} , яка залежить від відстані вістря–поверхня. Для опису коливань тепер треба враховувати дію двох сил – періодичної збуджувальної сили, яку генерує п’єзодрайвер, і сили взаємодії зонда з поверхнею, яку в першому наближенні можна описати кривою, зображеною на рис. 7.21. Розв’язок рівняння коливань за наявності двох сил складніший, ніж розглянутий вище, і потребує певних припущень, наприклад, про те, що коливання малі. Для розв’язку силу F_{3-3} розкладають у ряд Тейлора в точці рівноваги, членами вищого порядку, ніж перший, у цьому разі нехтують. У підсумку можна показати, що поява зовнішньої сили приводить до

зміщення резонансної частоти та зміни амплітуди (рис. 7.23). Змінюється також і фаза коливань.

Зсув резонансної частоти $\Delta\Omega$ в цьому разі пропорційний до градієнта зовнішньої сили, тобто dF_{3-3}/dz :

$$\Delta\Omega = \Omega_R \left(\sqrt{1 - \frac{dF_{\text{зонд-зразок}}}{dz} \Big|_{z=z_0} \frac{\omega_0^2}{k\Omega_R^2}} - 1 \right),$$

де k – жорсткість кантилевера; z_0 – положення рівноваги. Отже, зміни в резонансній частоті можна використовувати для вимірювання градієнта сили, який відображає зміни у відстані між вістрям та зразком.

Якщо підтримувати коливання кантилевера на деякій сталій частоті поблизу резонансу, то зміщення резонансної частоти, зумовлене зміною відстані від стану рівноваги кантилевера до поверхні, приведе до зміни амплітуди коливань кантилевера, яку можна легко зафіксувати за допомогою оптичної системи детектування. У цьому разі максимальна чутливість

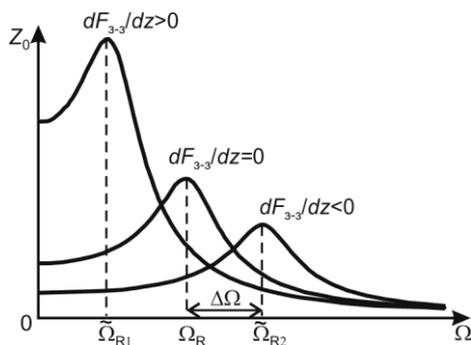


Рис. 7.23. Зміщення амплітудно-частотної характеристики під дією зовнішньої сили F_{3-3} .

амплітуди до відстані між зондом і поверхнею досягається зліва і справа від максимуму резонансного піка (на лінійних ділянках амплітудно-частотної характеристики).

Стандартна схема роботи кАСМ та нАСМ використовує амплітуду коливань як вхідний параметр для роботи системи зворотного зв'язку. Це означає, що в процесі сканування сканер переміщає зразок уверх і вниз так, щоб амплітуда зберігалася сталою. Це еквівалентно підтриманню сталої середньої відстані між положенням рівноваги зонда та зразком.

7.4.2.2. *Безконтактна атомно-силова мікроскопія.* Методика БАСМ має низку переваг порівняно з кАСМ, оскільки уможливує вимірювання топографії зразка в разі незначного контакту між вістрям та зразком або якщо його нема. Сумарна сила взаємодії вістря та зразка у БАСМ дуже мала, що важливо в разі вивчення м'яких чи еластичних зразків, яким за цієї обставини не загрожує руйнування з боку зонда. Крім того, під час дослідження вістря не забруднює зразків (це важливо, коли досліджують кремнієві пластини для напівпровідникової промисловості).

Оскільки сила, що виникає між вістрям і зразком у БАСМ мала, то вимірювати її значно важче, ніж у контактному режимі. Крім того, кантилевери, які використовують для БАСМ, повинні бути жорсткіші, бо м'які кантилевери можуть контактувати з поверхнею зразка під впливом капілярної та вандерваальсової сил. Таке поєднання (мала сила і висока жорсткість кантилевера) призводить до того, що згин кантилевера у БАСМ дуже малий, відповідно, його важко вимірювати, тому у БАСМ використовують дуже чутливу схему ресстрації. Ця схема не ресструє згину безпосередньо, а спричинює вібрацію жорсткого кантилевера на частоті, що близька до його резонансної (100–400 кГц) з амплітудою коливань від одиниць до десятків нанометрів. Зміна відстані між зондом і зразком спричиняє зсув резонансної частоти і зміну амплітуди коливань, які і є сигналами у БАСМ. Така схема настільки чутлива, що у БАСМ по вертикалі досягається розділення, яке не поступається кАСМ.

У БАСМ відстань між зондом і зразком підтримується у діапазоні від десятків до сотень ангстремів. Резонансна частота кантилевера змінюється як корінь квадратний від його жорсткості. Як і в режимі сталої сили кАСМ, набір топографічних даних створюється на підставі значень переміщення сканера. Для БАСМ не характерне руйнування поверхні, яке іноді відбувається в разі кАСМ. Якщо досліджують тверді зразки, то зображення, отримані кАСМ та БАСМ, можуть виглядати однаково. Однак якщо на поверхні твердого зразка є, наприклад, кілька мономолекулярних шарів конденсованої води, то зображення можуть суттєво відрізнятись, адже при кАСМ вістря проходить крізь шар рідини і формуватиметься зобра-

ження поверхні, яка розміщена під ним, а в разі БАСМ отримаємо зображення рідини (рис. 7.24).

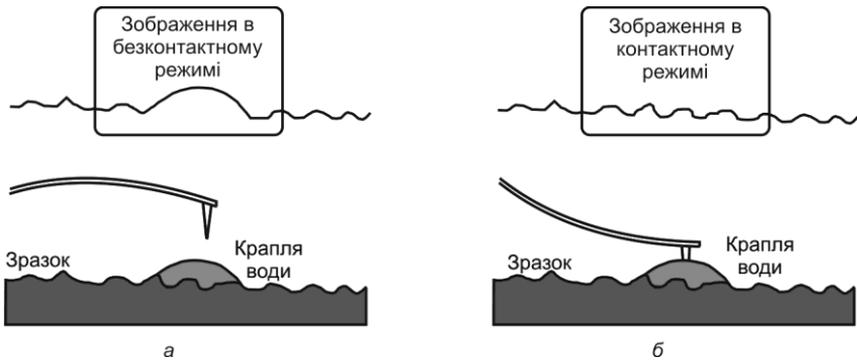


Рис. 7.24. Зображення поверхні з краплиною води у разі використання АСМ: а – безконтактної; б – контактної.

7.4.2.3. *Напівконтактна атомно-силова мікроскопія.* Дуже схожа на БАСМ інша методика – НАСМ, за якої кантилевер підводиться дещо ближче до зразка так, що у кінцевій точці його переміщення кінчик вістря ледве торкається чи “постукує” по зразку, з огляду на що НАСМ часто називають “tapping”-методикою. У НАСМ імовірність пошкодження зразка є меншою, ніж у КАСМ, оскільки нема поперечних сил (тертя) між вістрям та зразком. Загалом з’ясовано, що під час створення зображень великих ділянок поверхні, які можуть містити значні зміни в топографії зразка, НАСМ є ефективніша, ніж БАСМ. Крім того, НАСМ дає змогу подолати деякі обмеження, що наявні як у КАСМ, так і в БАСМ.

У випадку НАСМ кантилевер у крайній точці злегка торкається поверхні, тобто в цьому крайньому положенні на кантилевер уже діє сила відштовхування. Через це теоретичний розгляд НАСМ суттєво складніший: нехтування членами вищих порядків (у разі розкладу сили взаємодії зонда з поверхнею у ряд Тейлора) стає некоректним. Загальні тенденції такі ж, як і у БАСМ, оскільки зонд “відчуває” контактні відштовхувальні сили лише протягом короткої частини періоду коливальних рухів. Амплітуда коливальних рухів зонда під час сканування у НАСМ становить від одиниць до десятків відсотків

від амплітуди коливань вільного (тобто такого, що перебуває далеко від поверхні) кантилевера. Якщо різниця амплітуд становить кілька відсотків, то сканування називають жорстким (*hard tapping*), якщо ж різниця амплітуд становить кілька десятків відсотків, то сканування м'яке (*soft tapping*).

Методика НАСМ дає змогу працювати також з матеріалами м'якішими і такими, що легко руйнуються, у цьому разі вдається досягати хорошого розділення. Для вивчення м'яких зразків ліпше використовувати м'яке сканування. На підставі НАСМ реалізовано низку методик картографування властивостей поверхні.

Якщо кантилевер коливається у полі сил взаємодії з поверхнею, то зсувається не лише резонансна частота, а й фаза. Під час сканування НАСМ система зворотного зв'язку шляхом переміщення сканера у напрямі z підтримує сталу амплітуду коливань, і, відповідно, відстань між зразком і положенням рівноваги зонда. Градієнт сили взаємодії з поверхнею у точці рівноваги в цьому разі також підтримується сталим. Однак фаза коливань чутлива не лише до градієнта зовнішньої сили, важливу роль відіграють також дисипативні взаємодії зонда з поверхнею, які дають змогу отримати чутливий до матеріалу поверхні контраст.

Фазові зображення отримують паралельно з топографічним зображенням НАСМ. Контур системи зворотного зв'язку працює як звичайно, використовуючи зміни у відхиленні амплітуди (або резонансної частоти) кантилевера для вимірювання топографії зразка. Одночасно відстежується запізнення по фазі.

7.4.3. Зонди для атомно-силової мікроскопії. У силовій мікроскопії важливе не лише саме вістря зонда, а й кантилевер. Тому зонд треба підбирати під конкретне завдання дослідника, маючи на увазі, що від правильності вибору залежить якість результату. Зазвичай, у СЗМ-лабораторіях є достатня кількість різних зондів для дослідження зразків різної природи.

Технологія виготовлення зондів для силової мікроскопії значно складніша, ніж для СТМ. На ринку є низка компаній, що пропонують комерційно доступні зонди. Вістря зондів виготовляють у трьох варіантах геометрії: пірамідальні, тетраедричні та конусопо-

дібні. Конусоподібні вістря можна робити гострими з високим видовженням (відношення довжини до середнього діаметра). Пірамідальні вістря мають менше видовження і номінальний радіус кривини порядку кількох сотень ангстремів, однак вони вирізняються довговічністю.

Вістря для АСМ виготовляють з кремнію чи нітриду кремнію. Параметри зондів, виготовлених з того та іншого матеріалу, залежать і від властивостей самого матеріалу, і від технології виробництва. Технології виробництва зондів з кремнію та нітриду кремнію відрізняються. Конусоподібні кремнієві вістря виготовляють травленням кремнію навколо маски з діоксиду кремнію. Високе значення співвідношення довжини вістря до висоти у конусоподібних зондах робить можливим їхнє застосування для отримання зображень глибоких і вузьких об'єктів, таких як рівчачки і заглиблення, проте ймовірність обламування вища, ніж у зондів з пірамідальною та тетраедричною геометрією, як зазначено вище. Кремній має і ту перевагу, що в нього можна вводити легувальні домішки, тобто вістря можна зробити електропровідними, не використовуючи провідного покриття, яке збільшує радіус кривини.

Вістря з нітриду кремнію виготовляють осадженням шару нітриду кремнію у витравлену на поверхні кристала кремнію ямку. За допомогою цього методу отримують вістря пірамідальної та тетраедричної геометрії. Тобто співвідношення довжини SiN-вістря до висоти обмежене кристалографічною структурою матеріалу, у якому витравлена ямка, тобто кремнію. Ці вістря ширші, ніж конусоподібні кремнієві, тому вони міцніші, однак менше підходять для отримання зображень об'єктів з заглибинами і дрібними деталями на поверхні. Нітрид кремнію твердіший від кремнію, тому таке вістря довговічніше, ніж кремнієве. Однак плівки нітриду кремнію мають залишкові напруження, які спричиняють деформацію в разі збільшення товщини, тому товщина кантилевера з нітриду кремнію, зазвичай, менше мікрона, а кремнієвий може сягати кількох мікронів у товщину.

7.4.3.1. Кантилевери для атомно-силової мікроскопії. Якщо у СТМ усе обмежене самим вістря, то у силовій мікроскопії важли-

вою частиною зонда є ще кантилевер, оскільки він визначає силу, яку прикладають до зразка. Кантилевери з вістрям можна виготовляти з кремнію чи нітриду кремнію за допомогою фотолітографічних методів. З однієї пластини кремнію можна виготовити більше 500 кантилеверів з вістрями. Сьогодні однаково популярні V-подібні та прямокутні кантилевери (рис. 7.25). Перші забезпечують малий механічний спротив вертикальному відхиленню і високий – торсійному крученню, а механічні властивості других змінюються в широких межах. Розміри кантилеверів у довжину (l) становлять 100–200 мкм, у ширину (w) 10–40 мкм, у товщину (t) 0.1–5.0 мкм.

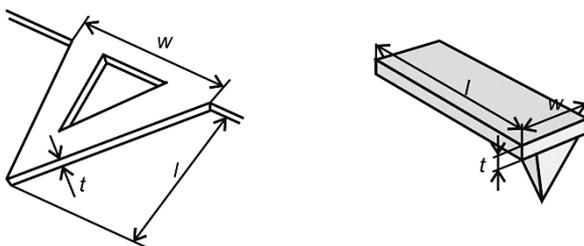


Рис. 7.25. Два типи кантилеверів для АСМ.

Для отримання хороших результатів у АСМ потрібні кантилевери з оптимальним значенням жорсткості – меншим від пружної константи взаємодії між атомами. Жорсткість кантилевера залежить від його форми, розмірів та матеріалу, з якого він виготовлений. Потовщені та короткі мають більшу жорсткість і вищі резонансні частоти. Діапазон коефіцієнтів жорсткості кантилеверів становить 0.005–50 Н/м, резонансних частот – 5–500 кГц, що забезпечує високу швидкість відгуку і дає змогу працювати в режимі неконтактної АСМ.

Вибір кантилевера з певними властивостями залежить від того, у якому режимі планують отримувати за його допомогою зображення, та від властивостей зразка. Для контактного режиму ліпше застосовувати м'які кантилевери, які в разі відхилення не деформують поверхні зразка. У безконтактному режимі оптимальні жорсткі кантилевери з високим значенням резонансної частоти.

7.4.3.2. *Роль форми кінчика вістря та його кривини.* Якість отриманих сканів головно визначається розумінням ролі зонда в процесі вимірювань і вмінням правильно його підібрати. Тому далі ми розглянемо, як зонд впливає на отримане зображення.

Латеральне (по поверхні) розділення зображення, отриманого АСМ, визначене двома чинниками: розміром кроку сканера (тобто відстанню між точками зображення) і радіусом кривини кінчика вістря. Розглянемо зображення 512×512 точок розміром 1×1 мкм. Розмір кроку в цьому разі становитиме приблизно 2 нм.

Найгостріші вістря можуть мати радіус кривини до 1 нм. Оскільки зона взаємодії між вістря та зразком становить частину радіуса кривини вістря, то такі вістря, зазвичай, забезпечують горизонтальне розділення до 1 нм. Отже, розділення отриманих на АСМ зображень з розміром понад 1×1 мкм залежить не від гостроти вістря, а від розміру кроку сканування.

Важливо розуміти, що немає змісту вибирати особливо гострі (й дорогі) вістря для отримання сканів, розмір однієї точки яких перевищує радіус кривини вістря. Найгостріші вістря потрібні лише в тому випадку, коли необхідно отримати максимальне розділення. Для мікроскопії бокових сил взагалі ліпше застосовувати тупі вістря саме тому, що вони мають більшу площу контакту між вістря і зразком. Більша ділянка взаємодії зумовить сильніше відхилення кантилевера. Гірше латеральне розділення, що забезпечене тупим вістря, повинно урівноважуватися сильнішим відхиленням кантилевера.

Для отримання зображень у контактному чи неконтактному режимі необхідно підбирати вістря з кінчиком, розміри якого менші від найменших елементів вашого зразка. Якщо вістря голки більше від елементів поверхні, то виникає викривлення, яке називають отриманням зображення вістря. Без такого викривлення отримують реальне зображення.

Кожна точка даних на зображенні поєднує в собі інформацію про форму вістря та форму досліджуваного елемента поверхні, тобто є просторовою згорткою форми вістря та форми об'єкта, який сканують. Якщо вістря голки менше від об'єкта, на зобра-

женні буде профіль краю об'єкта. Однак якщо об'єкт менший, ніж вістря, то на зображенні домінуватиме форма голки (рис. 7.26).

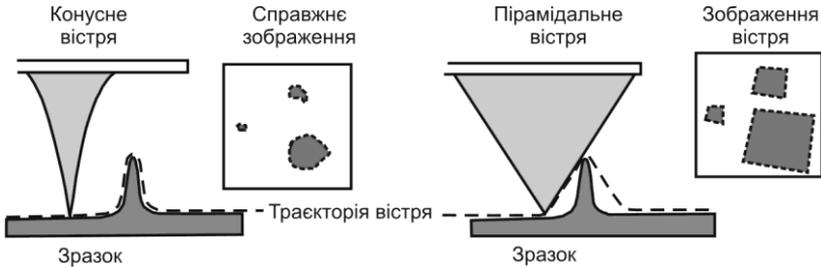


Рис. 7.26. Порівняння реального зображення із зображенням за наявності зондової згортки.

Оскільки багато зразків мають елементи з крутими гранями, то вплив вістря на зображення трапляється досить часто. Для виявлення наявності зондової згортки треба шукати характерний контур, що повторюється по всьому зображенню. Він може бути різного розміру, оскільки вістря взаємодіє з елементами різних розмірів, проте він завжди матиме одну й ту ж орієнтацію.

Якщо є підстави вважати, що зондова згортка наявна, то хорошою перевіркою буде поворот зразка й отримання його зображення знову. Якщо зображення вістря домінує над зображенням зразка, то орієнтація контуру вістря буде аналогічною для обох положень зразка. Якщо ж зображення є реальним відображенням поверхні, то контури на зображенні розвернуться разом зі зразком. Можливі результати такого тесту схематично показані на рис. 7.27.

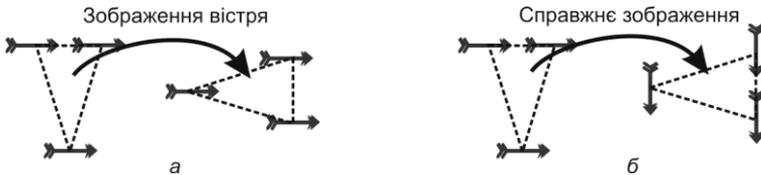


Рис. 7.27. Схема, що ілюструє простий тест на зондову згортку (поворот зразка на 90°): *а* – зондова згортка наявна; *б* – зондової згортки нема.

Ефект подвоєння зображення, який буває у СТМ, часто трапляється і в силовій мікроскопії, коли на кремнієву голку близько до вістря прилипає частинка (пилинка, частинка зразка чи ін.) або якщо голка пошкоджується. У цьому випадку вістря треба промити і висушити або просто замінити новим.

7.4.4. Дослідження властивостей поверхні методами атомно-силової мікроскопії. Дослідження топографії в широкому діапазоні розділень – це лише невелика частина потенціалу сканувальної силової мікроскопії. Далі коротко наведемо методики, які дають змогу візуалізувати властивості поверхні разом з визначенням її топографії, які вже можна вважати класичними. Зазначимо, що це лише мала частина режимів, які можна реалізувати за допомогою АСМ. Такі широкі можливості роблять цю методику надзвичайно привабливою для дослідників, проте використання кожного методу силової мікроскопії потребує розуміння процесів, що відбуваються між зразком і зондом.

Мікроскопія латеральних сил. Мікроскопія латеральних сил (МЛС) – це мікроскопійна методика, яка, окрім топографічної, дає ще й інформацію про локальні трибологічні характеристики, тобто про тертя в кожній точці досліджуваної поверхні. Топографію досліджують під час спостереження вертикального згину (рис. 7.28, а), а трибологію – торсійного кручення кантилевера (рис. 7.28, б).

Торсійний згин (кручення) кантилевера, що його викликають латеральні сили (які діють у площині зразка), вимірюють контактним методом для побудови контрасту зображення.

Торсійний згин кантилевера (див. рис. 7.28, б) виникає, зазвичай, з двох причин: зміна поверхневого тертя і зміна нахилу. У першому випадку (рис. 7.29, а) вістря може зазнати сильнішого тертя під час проходження через певні ділянки, спричиняючи додаткове кручення кантилевера. У другому випадку (див. рис. 7.29, б) кантилевер може зазнати скручувального впливу в разі потраплення на ділянку сильного нахилу поверхні. Для того, щоб відділити один ефект від іншого, зображення МЛС та кАСМ отримують одночасно.

У АСМ (у разі вертикального згину кантилевера) досить двосекційного фотодіода, розділеного на дві половини *A* і *B* (рис. 7.30, а). Для МЛС потрібен чотирисекційний елемент (див. рис. 7.30, б), оскільки саме чотириелементний детектор може визначати бічну складову торсійного згину кантилевера завдяки додаванню сигналів з чвертей *A* і *B* та порівнянню результату з сумою, отриманою від чвертей *C* і *D*. Практично всі сучасні АСМ розраховані на одночасне вимірювання як нормального, так і торсійного згину кантилевера.

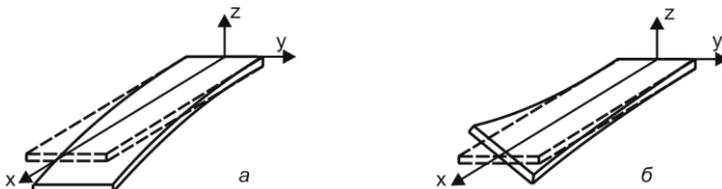


Рис. 7.28. Варіанти згину кантилевера:
a – вертикальний; *б* – торсійний.

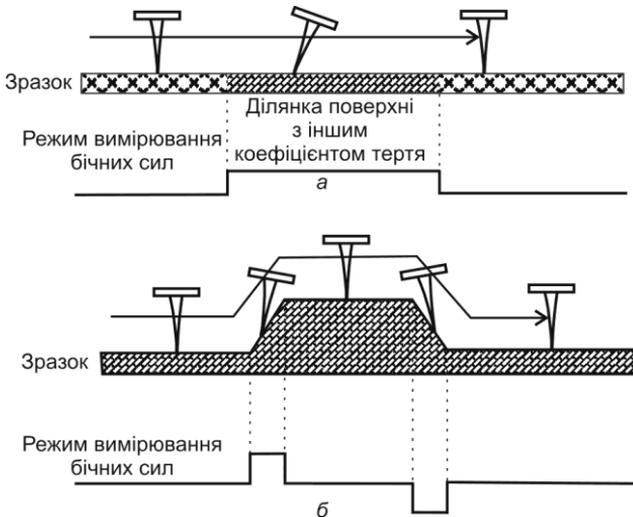


Рис. 7.29. Торсійний згин (кручення) кантилевера:
a – викликаний змінами поверхневого тертя;
б – викликаний змінами нахилу.

Отже, мікроскопія латеральних сил використовує вимірювання торсійного згину (кручення) кантилевера, зумовленого силами, що діють у площині зразка, для побудови контрасту зображення і вивчення трибологічних властивостей поверхні.

Силова модуляційна мікроскопія. Силова модуляційна мікроскопія (СММ) – це розширений варіант АСМ, що охоплює характеристику механічних властивостей зразка. У режимі СММ вістря сканує зразок у контактному режимі, а контур зворотного зв'язку підтримує стале відхилення кантилевера (режим сталої сили). У цьому разі на сканер подається періодичний сигнал, який змушує рухати зразок (чи кантилевер) періодично вгору і вниз. Амплітуда модуляції згину кантилевера, зумовлена цим періодичним сигналом, змінюється залежно від пружних властивостей зразка, як це показано на рис. 7.31.

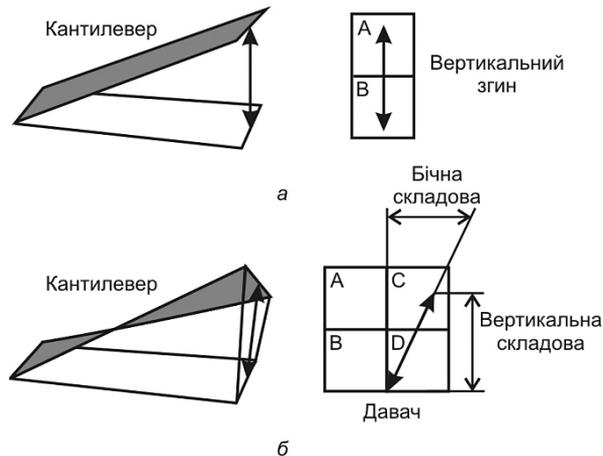


Рис. 7.30. Фотодіод для вимірювання відхилень кантилевера у АСМ: а – двосекційний; б – чотирисекційний.

Система генерує зображення, що є графічним відображенням пружних модулів зразка, на підставі зміни амплітуди модуляції кантилевера. Частота змінного сигналу становить сотні кілогерців, а це перевищує швидкість, яку може відстежувати налаштування контуру зворотного зв'язку. Відповідно, топографічна інформація

може бути відділена від локальних змін механічних властивостей зразка, і два типи зображень можна отримати одночасно.

Магнітна силова мікроскопія. Магнітна силова мікроскопія (МСМ) дає змогу створювати зображення просторового розподілу магнітних полів на поверхні зразка. У МСМ використовують вістря, покриті тонким феромагнітним шаром. Система працює в напівконтактному чи безконтактному режимі, визначаючи зміни резонансної частоти чи фази коливань кантилевера, зумовлені залежністю магнітного поля від відстані між вістрям і зразком (рис. 7.32).

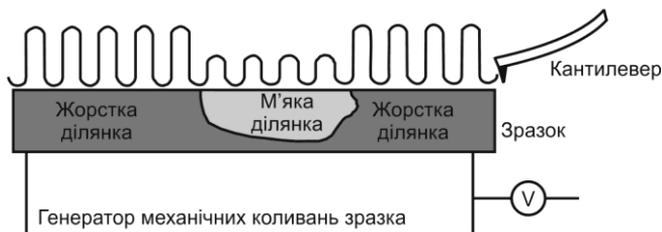


Рис. 7.31. Амплітуда коливань кантилевера у ділянках поверхні зразка з різними механічними властивостями.

Іноді реалізують так звану статичну МСМ, у якій безпосередньо вимірюють згин кантилевера з магнітним зондом. За допомогою зондів з феромагнітним покриттям магнітна силова мікроскопія дає змогу отримувати зображення просторової зміни магнітних полів на поверхні зразка.

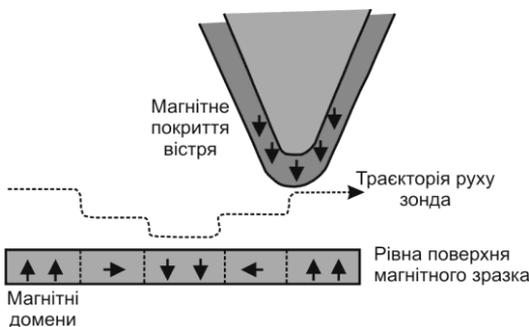


Рис. 7.32. Траєкторія руху магнітного вістря над рівною поверхнею магнітного зразка.

Зображення, отримане за допомогою магнітного вістря, містить інформацію як про топографію, так і про магнітні властивості поверхні. Те, який ефект переважатиме, залежить від відстані між вістрям і поверхнею. Зі збільшенням відстані між вістрям і зразком магнітні ефекти стають визначальними. Основним способом розділення магнітних і топографічних ефектів на зображенні є отримання ряду зображень за різних відстаней між зондом і поверхнею. Після проходження кожної стрічки скану в напівконтактному (або іноді контактному) режимі вістря піднімається (або зразок опускається) на кілька десятків нанометрів і проходить ту ж стрічку ще раз. У цьому разі отримують два зображення – топографію, одержану під час першого проходу, і МСМ-зображення, отримане на другому проході. Через це МСМ належить до так званих *двопрохідних* методик.

Другий прохід реалізують по-різному: іноді це прохід кантилевера, що коливається, з реєстрацією фазового зсуву чи зсуву резонансної частоти, які їй відповідають у цьому випадку за формування МСМ-контрасту, а іноді – прохід статичного кантилевера, у цьому разі контраст формується на підставі реєстрації відхилення балки (статична МСМ). У деяких лабораторіях цей різновид мікроскопії є кількісним, тобто магнітні поля на поверхні вимірюють, а не просто візуалізують розподіл.

Електростатична силова мікроскопія. В електростатичній силевій мікроскопії (ЕСМ) за допомогою зонда з провідним покриттям створюється графічне зображення локально заряджених ділянок на поверхні зразка.

Система подає напругу між вістрям і зразком, тоді як кантилевер переміщається над поверхнею, не торкаючись її. Як і МСМ, ЕСМ – це двопрохідна методика, що дає змогу розділити топографію і контраст, зумовлений зарядом поверхні. За допомогою ЕСМ створюють графічне зображення локально заряджених ділянок поверхні (рис. 7.33). Відхилення, пропорційне до густини заряду, можна виміряти стандартною системою відбитого променя. Поширенішою є безконтактна ЕСМ, у якій під час другого проходу

кантилевер осцилює і контраст ґрунтується на зсуві резонансної частоти чи амплітуди.

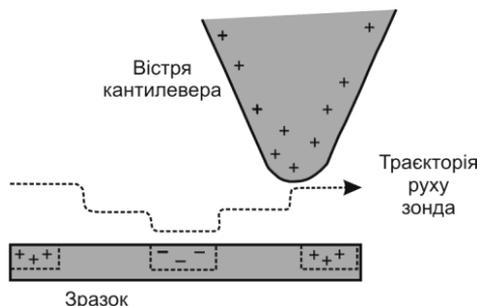


Рис. 7.33. Отримання графічного зображення локально заряджених ділянок на поверхні плоского зразка.

ЕСМ використовують для вивчення просторової зміни густини носія поверхневого заряду. Наприклад, за допомогою ЕСМ можна графічно відобразити електростатичні поля електричного кола в разі увімкнення та вимкнення пристрою. Це називають зондуванням напруги, такий метод цінний під час тестування мікропроцесорних міросхем під напругою в масштабі, меншому від мікрона.

Сканувальна ємнісна мікроскопія. Сканувальна ємнісна мікроскопія створює графічне зображення просторових змін ємності. Як і в ЕСМ, тут під час другого проходу між вістрям і зразком увімкнена напруга. Кантилевер працює в безконтактному чи напівконтактному режимі сталої висоти. Спеціальну схему використовують для спостереження ємності між вістрям і зразком. Оскільки ємність залежить від діелектричної проникності середовища, яке перебуває в проміжку між вістрям і зразком, то дослідження сканувальним ємнісним мікроскопом дають змогу візуалізувати зміни товщини діелектрика на напівпровідниковій підкладці. Також цей різновид зондової мікроскопії можна використовувати для отримання профілів розподілу легувальних домішок у напівпровідниках.

7.5. Розділення у зондовій мікроскопії

Розділення у СЗМ часто визначають з переформульованого критерію Релея: два піки вважають розділеними на зображенні, якщо виміряна глибина впадини між цими піками становить щонайменше 19 % від повної висоти піків (рис. 7.34). Для експериментального визначення латерального розділення СЗМ розглядають зразки з особливостями поверхні, які розташовані щораз ближче одна до одної доти, доки глибина впадини між виступами не стане менше 19 % від повної висоти піків. Мінімальна відстань між різними виступами і буде максимальним розділенням системи. За таким означенням горизонтальне розділення АСМ з максимально гострим вістрям сягає 1 нм.

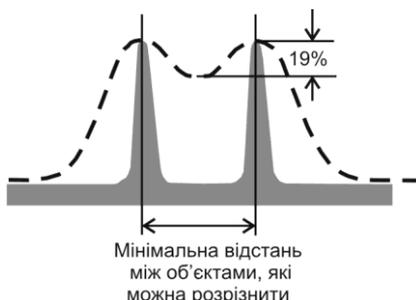


Рис. 7.34. Визначення латерального розділення за критерієм Релея.

На перший погляд, розділення в 1 нм погано узгоджується з зображенням атомних ґраток, що трапляються у літературі, присвяченій АСМ. Наведемо певні роз'яснення щодо різниці між отриманням зображень елементів атомарного масштабу з точними інтервалами та симетрією ґратки і реальним атомарним розділенням.

СТМ дає справді атомарне розділення. Оскільки залежність тунельного струму від відстані між вістрям і зразком має експоненційний характер, і 90 % струму протікає через крайній атом вістря, що виступає, на хорошому вістрі СТМ лише цей атом взаємодіє з найближчим атомом зразка, як показано на рис. 7.35, а.

У АСМ залежність відхилення кантилевера від відстані між вістрям і зразком менш сильна, кілька атомів на вістрі взаємодіють одночасно з кількома атомами на зразку, як показано на рис. 7.35, б. У АСМ кожен атом вістря, що бере участь в отриманні зображення (кожен затінений атом на рис. 7.35, б "бачить" зразок у вигляді періодичної ґратки. Оскільки ж атоми вістря розміщені в різних гори-

зонтальних положеннях, то ґратка, яку бачить кожен з них, зміщена щодо ґратки, яку бачать його сусіди, як показано на рис. 7.35, в.

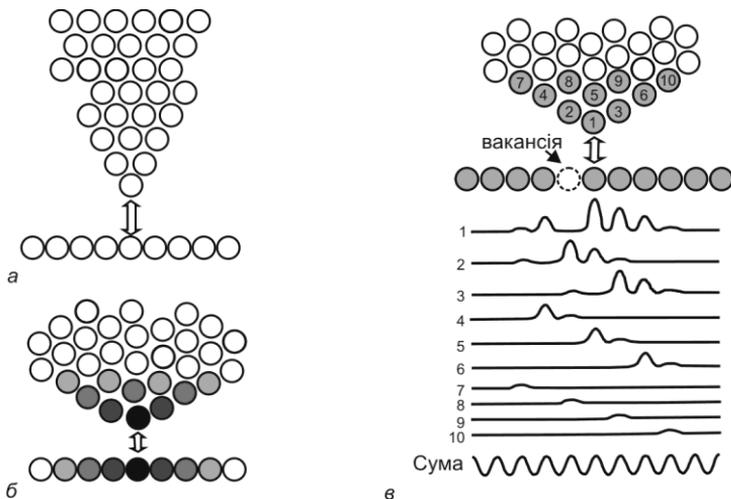


Рис. 7.35. Взаємодія зонда зі зразком: а – тунельна мікроскопія; б – силова мікроскопія. Рівень сірого відображає інтенсивність взаємодії; в – сигнали, зумовлені взаємодією різних атомів вістря АСМ з періодичною атомарною ґраткою, і сумарний сигнал.

Кожен атом на вістрі також розташований на різній висоті щодо зразка. Сила сигналу, що його сприймає кожен атом на вістрі, послаблюється зі зростанням відстані до зразка. Дані, що надходять від усіх атомів вістря, які беруть участь у взаємодії, включаються у кожен знімок, який отримують у той чи інший момент часу. Їхній результат підсумовується під час переміщення вістря над поверхнею з періодичною структурою. Кінцеве зображення відображає періодичну структуру і має правильну симетрію та інтервали. Якщо одного з атомів нема, то вакансію на його місці виявити не вдасться (див. рис. 7.35, в) – відсутність сигналу в разі накладання багатьох зображень знівелюється. Для реального атомарного розділення треба мати змогу виявляти відсутність навіть одного атома. Відповідно, отримане в атомарному масштабі зображення періодичної ґратки (що само по собі можливе в разі використання контактної АСМ) не означає, що реально досягнуто атомарне розділення.

7.6. Приготування зразків для зондової мікроскопії

До зразків у разі дослідження на СЗМ ставлять дві головні вимоги: мала шорсткість поверхні та хороша провідність матеріалу (у випадку СТМ).

Що стосується першої вимоги, то гранична прийнятна шорсткість поверхні визначена технічними характеристиками конкретного мікроскопа (точніше, п'єзосканера) – діапазоном можливих переміщень зонда по нормалі до поверхні об'єкта. Якщо перепад висот між западинами і виступами на поверхні зразка (шорсткість) перевищує цей діапазон, то зонд може зіткнутися з поверхнею і зазнати руйнування. Тому бажано, щоб поверхня зразка була полірованою, з шорсткістю близько 25 нм, хоча це значення може відрізнятись для різних мікроскопів і не повинне перевищувати максимально можливого переміщенням його п'єзо-сканера по вертикалі.

Стосовно другої вимоги, то вона пов'язана з необхідністю існування тунельного струму між зондом та поверхнею у методі СТМ. Експериментально доведено, що електричний опір поверхні зразка, виміряний між щупами тестера за відстані близько 1 см, не повинен перевищувати 2 кОм. Якщо опір перевищує це значення, то на поверхню напилюють тонку провідну плівку (часто це графіт) товщиною 1–4 нм. Зрозуміло, що в цьому разі розділення структури поверхні погіршується на значення товщини плівки.

Також треба мати на увазі, що на більшості металів і сплавів з часом утворюються окисні плівки. Доки товщина мала, вони не заважають спостерігати поверхню металу. Річ у тому, що радіус ділянки перебування поверхневого електрона (дебаївський радіус) провідної поверхні в разі контакту з діелектриком (окисною плівкою) збільшується до 10–20 нм. Якщо товщина плівки більша, то відбувається зрив тунельного струму. Для більшості металів це стається через 10–30 хв після очищення поверхні, тому доцільно досліджувати зразки на СТМ відразу ж після приготування.

Для збереження рельєфу та захисту від зовнішніх впливів можна покрити поверхню об'єкта тонким шаром діелектричної рідини, який не впливає на результат вимірювання топографії.

Контрольні запитання і завдання

1. Поясніть різницю між контактним і безконтактним режимами роботи АСМ.
2. Які вимоги ставляться до зразків, які досліджують за допомогою СТМ? Обґрунтуйте.
3. Опишіть електрохімічний метод отримання зонда для СТМ.
4. Якщо фотодіод двосекційний, то чи можна за його допомогою досліджувати латеральні сили?
5. Який ефект є в основі роботи сканерів зондових мікроскопів?
6. Чи обов'язковий для роботи зондового мікроскопа вакуум? Поясніть.
7. Перелічіть, які неідеальності мають сканери. Чим пояснюють кріп?

Розділ 8

ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ ТА ІНШІ МЕТОДИКИ

У попередніх розділах описано основні методики сканувальної та просвічувальної мікроскопії і дифракції. Нині є низка інших методик для дослідження, кожна з яких має свої переваги. Далі в загальних рисах описано найважливіші з них, які можуть бути доповненням до описаних методів мікроскопії. У сучасних дослідженнях, особливо в матеріалознавстві, використовують чимало методик, тому для дослідника важливо щонайменше знати, яку інформацію може дати кожна з них.

8.1. Досягнення в електронній мікроскопії

Багато з останніх успіхів у розвитку електронної мікроскопії зумовлено двома подіями, жодна з яких не була пов'язана з мікроскопом чи фізикою, що є в основі його роботи. Найочевиднішим прогресом став розвиток обчислювальної техніки, який дав змогу за допомогою мікроскопа виконувати низку робіт, які були можливі й раніше, однак потребували занадто багато часу для отримання результату. Прикладом є доступна нині можливість віднімати фон з рентгенівських карт чи спектрів енергетичних втрат електронів (розділ 6) перед їхнім відображенням: ідея не нова, однак без комп'ютера таке опрацювання зображення було б неймовірно трудомістким. Інша подія полягала в усвідомленні того, що під час проведення звичайного електронно-мікроскопічного дослідження генерується багато потенційно корисних сигналів. Сучасний дослідник намагається дослідити їх, використовуючи багатосигнальний підхід задля отримання максимального обсягу інформації з одного експерименту. Як дуже простий приклад, згадаємо, що ще

сорок років тому генерування Х-випромінювання чи зворотно розсіяних електронів у ПЕМ повністю ігнорували, хоча обидва явища були добре зрозумілі. У наші дні ці аналітичні методики є звичними. Двадцять років тому розшифрування дифрактограм Кікучі чи від зворотно розсіяних електронів тривало годину. Нині цей процес триває 0.1 с, що фактично зробило доступною нову аналітичну методику.

Електронна голографія. У 1984 р. Д. Габор винайшов голографію, намагаючись поліпшити розділення електронного мікроскопа. Останнім часом роблять подальші спроби для максимального її використання. У спосіб, аналогічний звичайній лазерній голографії, два когерентні електронні пучки – один від зразка та інший, що слугує опорним пучком, – можна поєднати для утворення голограми. Методика може працювати лише тоді, коли мікроскоп дуже стабільний, а електронний пучок від автоемісійної гармати дуже когерентний. Це ставить високі вимоги до мікроскопа, крім того, для отримання голограми потрібний значний досвід та велике терпіння. Лише кілька лабораторій у світі успішно роблять такі експерименти, які дають змогу вивчати розподіл магнітних та електричних полів у матеріалах.

Сканувальний просвічувальний електронний мікроскоп. Найвідомішим недавнім досягненням в електронній мікроскопії є *сканувальний просвічувальний електронний мікроскоп* (СПЕМ). Ця методика, яка поєднує низку переваг ПЕМ і СЕМ в одній та дає змогу реєструвати просвітне зображення методом сканування, є ідеальною для багатосигнального підходу. Пучок, сфокусований у якомога меншу плямку, сканує зразок, і в цьому разі відбувається реєстрування сигналу (наприклад, Х-промені, електрони, що пройшли, вторинні чи зворотно розсіяні електрони). Принципова схема СПЕМ показана на рис. 8.1. Автоемісійна гармата внизу генерує пучок електронів, що його фокусує лінза L та розгортають котушки C перед взаємодією зі зразком S . У камері зразків біля зразка може бути рентгенівський детектор X , спектрометр енергетичних втрат E та кільцеподібний темнопільний детектор електронів A на додаток до стандартного детектора електронів, що пройшли.

Основні причини для використання СПЕМ полягають у його великому потенціалі як аналітичного інструмента. Багато сучасних просвічувальних мікроскопів обладнані сканувальними котушками, що дає змогу використовувати їх як СПЕМ, такі мікроскопи називають ПЕМ/СПЕМ, на відміну від спеціалізованих СПЕМ, про які тут ідеться. Поліпшення розміру електронного пучка у ПЕМ/СПЕМ, особливо тих, що обладнані автоемісійною гарматою, нині знівелювали різницю в роздільній найліпших приладів обох типів.

Оскільки роздільня сканувальної методики обмежене діаметром сканувального пучка, то для отримання хорошого роздільня у СПЕМ потрібен дуже тонкий електронний пучок. Досягти цього можливо в разі використання автоемісійної гармати, яка дає струм 10^{-10} А за діаметра пучка всього 0.2 нм. Цього достатньо для візуалізації важких окремих атомів у ідеальних некристалічних зразках, що стало причиною популярності цих приладів.

З використанням принципу зворотності ходу можна довести таке: якщо умови сходження пучка та кут апертури еквівалентні, то контраст зображення у СПЕМ повинен бути ідентичним контрасту звичайного ПЕМ-зображення. На початках створення СПЕМ уважали, що він дасть змогу отримати зображення від товстіших зразків, ніж ПЕМ. Однак ця перевага насправді є уявною, оскільки зображення товстішого зразка мають гірше роздільня. Якщо задано необхідне роздільня, то зображення СПЕМ від кристалічного зразка не буде ліпшим від зображення у звичайному ПЕМ. Тому ПЕМ для отримання зображення є важливим, оскільки він має корисне поєднання візуалізації та дифракції. Сьогодні так званий спеціалізований СПЕМ (іноді його

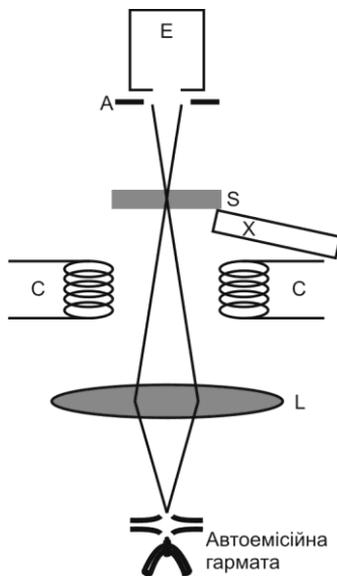


Рис. 8.1. Схематична діаграма сканувального просвічувального мікроскопа.

називають СПЕМ з автоемісійною гарматою) головно використовують як багатосигнальний аналітичний мікроскоп.

Автоемісійна гармата потребує дуже високого вакууму (приблизно 10^{-9} Па), тому спеціалізовані СПЕМ обладнані високовакуумною камерою зразків. У цьому мікроскопі немає об'єктивної чи проекторної лінз після зразка (див. рис. 8.1), тому можна розміщувати різноманітні детектори. Це можуть бути спектрометр енергетичних втрат електронів, кільцевий темнопільний та рентгенівський детектори, розміщені біля зразка. Кільцевий темнопільний детектор дає змогу реєструвати електрони, що розсіялися в довільному напрямі на кут більший від заданого. Отриманий у цьому разі сигнал значно сильніший, ніж звичайний темнопільний, і є корисним у ході дослідження аморфних зразків. Кільцеве темнопільне зображення від кристалічного зразка отримують від більш ніж одного пучка, що продифрагував, тому його інтерпретація є непростюю.

Зразок перебуває в надвисокому вакуумі й не зазнає забруднення під час дослідження, тому часи лічби можуть бути дуже тривалі. Здатність спеціалізованого СПЕМ реєструвати сигнал протягом довгого часу для дуже малих ділянок, використовуючи яскравий пучок, робить цей прилад найліпшим у сім'ї електронних мікроскопів з погляду просторового розділення для аналізу. Корисну аналітичну інформацію можна отримувати від ділянок з діаметром 0.5 нм. На такому рівні стабільність зразка є надзвичайно важливою. Для збирання достовірної інформації від ділянки діаметром 0.5 нм ні пучок, ні зразок не можна зміщувати більше 0.1 нм протягом реєстрації. Оскільки сигнал від такого малого об'єму може бути дуже незначним, реєстрація може тривати сотні секунд. Це накладає навіть суворіші обмеження, ніж у разі формування зображення.

СПЕМ особливо вдало реалізує методику контрасту від атомного номера, описану в розділі 4, що дає композиційну інформацію при високому розділенні візуалізаційної методики.

Спеціалізовані СПЕМ тепер виготовляють зрідка, оскільки вони дорогі, а щораз більші можливості стандартних ПЕМ з автоемісійною гарматою означають, що вони реалізують більшість вимог для аналізу з високим розділенням. Однак нині може з'явитися нове

покоління супер-СПЕМ, що включатимуть корекцію аберацій і зможуть реалізувати навіть ліпше аналітичне розділення.

За останні 20 років не з'явилося абсолютно нових методів аналізу на базі електронних мікроскопів. Однак треба очікувати, що енергодисперсійний рентгенівський аналіз та спектроскопія енергетичних втрач електронів і далі розвиватимуться, а методику контрасту від атомного номеру у СПЕМ використовуватимуть ширше.

8.2. Доповнювальні методики отримання зображення

Усі методики отримання зображення використовують якийсь із двох базових принципів: або усе поле зору освітлюють і використовують лінзи для отримання цілого зображення (тобто всі пікселі досліджують паралельно), або зображення формують поступово, зазвичай, скануванням (тобто пікселі досліджують послідовно). Ми зосередили увагу на прикладах кожного типу: паралельне отримання зображення у ПЕМ та послідовне у СЕМ та СЗМ. Решту розділу присвячено короткому опису інших мікроскопів, однак потрібно пам'ятати, що будь-який з них належить до одного з двох базових типів. Практично в усіх новіших методиках використовують послідовне формування зображення. Різниця між ними полягає в двох основних рисах: природі освітлення (світло, електрони, іони, Х-промені чи щось інше) та природі сигналу, що використовують для формування зображення чи отримання аналітичної інформації (світло, електрони, іони, Х-промені чи щось інше). Деталі того, як саме формується зображення, тобто як виконується сканування чи як працюють лінзи, є на цій стадії менш важливими, ніж чітке розуміння зазначених вище двох чинників, оскільки саме вони визначають галузь застосування методики.

8.2.1. Світлова конфокальна мікроскопія. Як відомо, основним обмеженням стандартної оптичної мікроскопії є те, що її глибина поля, зазвичай, досить мала. Будь-хто, хто користувався оптичним мікроскопом, знає про вузький діапазон положень, де зразок буде у фокусі. Для біологів та інших дослідників, що

працюють з прозорими зразками, ця проблема виявляється в тому, що одна ділянка зразка є у фокусі, тоді як інші, що можуть бути такими ж яскравими, є поза фокусом, і тому виглядають нечіткими.

Дуже простий спосіб подолання цієї проблеми полягає у використанні *конфокальної* (співфокусної) оптичної системи, ідея якої з'явилася у 1950-ті, однак практична реалізація була неможлива аж до 1990-х років, доки технологія лазерів, комп'ютерів та теорія автоматичного управління не досягли такого рівня розвитку, що стало можливим створення зручних для користувача конфокальних мікроскопів. Нині їх щораз ширше використовують у різних галузях науки.

Конфокальна мікроскопія – це неруйнівна методика, що дає змогу реалізувати тривимірну реконструкцію поверхонь або спостерігати внутрішню структуру напівпрозорих зразків. Просторове розділення її сягає 0.2 мкм для зразків товщиною до 200 мкм, яка може змінюватися залежно від прозорості та однорідності зразка.

Основна ідея конфокальності є дуже проста і зображена на рис. 8.2. Маленькі апертури використовують для того, щоб на частину оптичної системи, яка формує зображення, потрапляло світло лише від ділянок зразка, які є у фокусі. Отже, зображення формують суцільні промені, а позначені штрихами промені (від ділянок, що розміщені поза фокусом) практично всі зупиняє апертура і вони не роблять внеску в зображення.

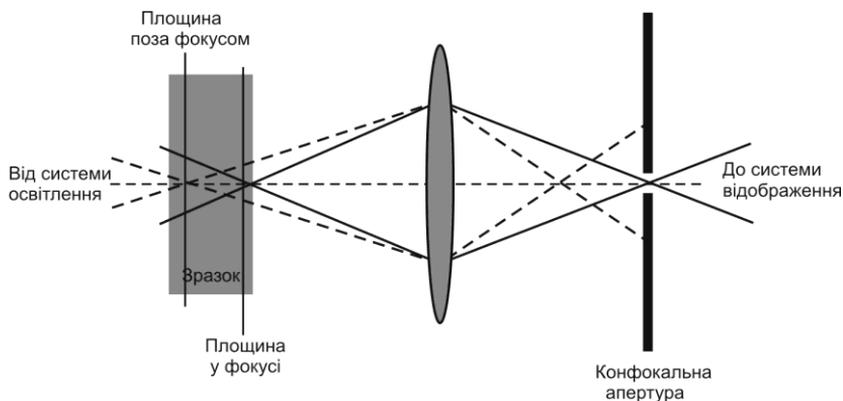


Рис. 8.2. Схематична діаграма конфокального мікроскопа.

Складність, що спричинила тридцятирічну затримку реалізації цієї простої ідеї, полягала в тому, що лише одна точка зразка може бути насправді конфокальною. Тому потрібна сканувальна система, здатна освітлювати одну точку зразка.

Оскільки користувачів дуже цікавлять прозорі об'єкти, то сфокусовану точку треба просканувати у трьох вимірах (тобто крізь товщину зразка, а також від одної бічної поверхні до іншої) і тривимірне зображення зберегти у комп'ютері для подальшого спостереження. Нині це легко зробити за допомогою лазерів та контрольованих машиною позиціонувальних пристроїв, тому конфокальні мікроскопи стали виготовляти в комерційних масштабах. Оскільки в конфокальних мікроскопах універсальним джерелом світла є лазери, то їх ще іноді називають *конфокальними лазерними сканувальними мікроскопами*. Використання лазерів дає змогу уникнути використання апертур у системі освітлення, що робить оптику мікроскопа ще простішою.

Є різні шляхи проведення сканування (лазером чи зразком) та низка режимів формування зображення, включаючи флуоресценцію, хоча тут про них не йтиметься. Конфокальні мікроскопи нині широко використовують як біологи, так і матеріалознавці, які мають потребу вивчати топографію неплоских зразків з розділенням, якого не може досягти оптичний мікроскоп, не поміщаючи їх у вакуум СЕМ.

Інший шлях розвитку ідеї сканувального зонда теж дав змогу подолати фундаментальне обмеження оптичної мікроскопії. В *оптичній мікроскопії ближнього поля* використовують для освітлення сканованого зразка тонке оптоволокно. Джерело світла є настільки близько до зразка, що він перебуває у “ближньому полі”, і багато зі звичайних законів оптики не працюють. Фізика цього складна, однак суть зводиться до такого: якщо діаметр зонда, що випромінює світло, і відстань між вістрям і зразком є меншими, ніж довжина хвилі світла, то розділення є набагато меншим від половини довжини хвилі. Ця ідея працює, однак такі мікроскопи складні у використанні, тому їх можна знайти лише в деяких дослідницьких лабораторіях.

8.2.2. Польова іонна мікроскопія. ПЕМ не може візуалізувати точкові дефекти в кристалічному зразку (хоча в разі використання СПЕМ у режимі Z-контрасту це майже вдається). Наявність вакансій та міжвузлових атомів підтверджена головню непрямими методами. *Польовий іонний мікроскоп* (ПІМ) дає змогу отримати зображення окремих атомів і точкових дефектів, розширюючи га-лузь застосування мікроскопії. Цей метод, що дає змогу прямо ви-значати розташування атомів на поверхні, винайдений у 1951 р.

У ПІМ між зразком у формі гострого вістря з радіусом кривини r та екраном на відстані R (рис. 8.3) прикладається високий поте-нціал. На поверхні вістря виникає поле порядку 10^{10} В/м. Молекули навколишнього “візуалізаційного” газу (гелію чи неону за тиску $\sim 10^{-2}$ Па) підлітають до вістря та вдаряються об нього. Після багатьох зіткнень (рис. 8.4) вони сповільнюються і завдяки ефекту тунелюван-ня віддають електрон вістря (іонізуються біля одного з атомів ві-стря, що виступають). Позитивний іон, що в цьому разі утворюється, під дією сильного електричного поля відлітає од вістря та вдаряється до флуоресцентного екрана, створюючи світлу пляму.

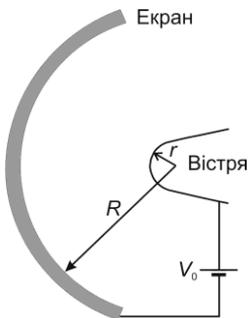


Рис. 8.3. Схема польового іонного мікроскопа.

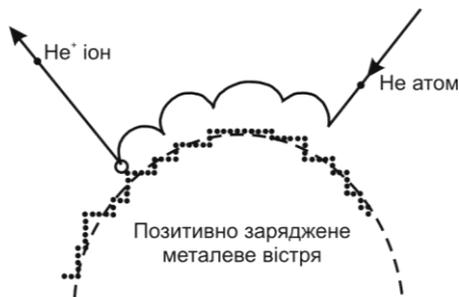


Рис. 8.4. Розташування атомів на вістрі в польовому іонному мікроскопі.

Іонізація атома інертного газу найімовірніше відбудеться там, де локальне електричне поле максимальне, тобто радіус кривини вістря мінімальний. Відповідно, атом вістря, який виступає над поверхнею, зумовлюватиме іонізацію зі значно більшою ймовірністю, ніж плоска поверхня атомів. Тому світлі точки на флуоресце-

нтному екрані відповідають положенню тих окремих атомів на кінці вістря, що виступають.

Зображення, отримане ПІМ, називають іонно-польовим, і оптимальна напруга для його отримання становить 5–20 кВ. Просторове розділення ПІМ залежить від тангенціальної (дотичної до поверхні вістря) складової швидкості йонів. Її вдається зменшити охолодженням вістря до менш ніж 80 К, тоді розділення може сягнути 0.25 нм. Вістря повинно бути виготовлене з монокристала, стійкого до впливу високих електричних полів, необхідних для іонізації атомів, що накладає певні обмеження на діапазон зразків для дослідження.

Тримач вістря повинен у разі потреби забезпечити нагрівання чи охолодження зразка. Нагрівання потрібне для очищення поверхні зразка, а охолодження, окрім згаданого вище поліпшення розділення, потрібне для контролю за поверхневими властивостями – дифузією чи адсорбцією газів.

Збільшення зображення ПІМ розраховують просто як R/r , а R становить приблизно 10 см, отже, щоб атоми стали видимими (зображення було більшим від 0.1 мм), радіус вістря повинен бути менше 1 мкм (насправді значення r у ПІМ менше 100 нм).

Отримані зображення можна використовувати для вивчення окремих вакансій та міжзеренних меж чи структури дислокацій у термінах розташування атомів, однак досліджувати можна лише маленьку ділянку зразка. Метод застосовний лише до зразків з провідною чи напівпровідною матрицею (щоб можна було прикладати потенціал), також складно стверджувати, що спостережувані структури відповідають об'ємному матеріалу.

Отже, ПІМ дає змогу поліпшити роздільну здатність, досягнувши у ПЕМ, до атомного розділення. Наступним етапом розвитку методики є польова іонна мікроскопія атомного зонда, яка належить до методик аналізу. Вона пропонує послідовний аналіз атом за атомом, і про неї йтиметься далі.

8.3. Додаткові аналітичні методики – альтернативні системи аналізу

Більше десяти років тому можна було стверджувати, що для аналізу використовують лише збудження характеристичного рентгєнівського випромінювання високоенергетичними електронами. Нині це менш коректно, однак потенціал нових альтернативних методів аналізу все ще є значним. Це можна проілюструвати за допомогою розгляду природи більшості фізичних методів аналізу – первинний зондувальний пучок (склад його можна вибрати серед десяти чи більше варіантів) використовують для збудження до десяти вторинних ефектів з ділянки, що нас цікавить, – тоді реєструються вибрані вторинні ефекти як функція однієї чи кількох, аж до восьми, змінних. За грубою оцінкою, ми можемо поєднати ці цифри, отримавши $10 \times 10 \times 7 = 700$ односигнальних методик, серед яких візуалізація електронним мікроскопом, дифракція та рентгєнівський аналіз становлять лише три можливих. Зрозуміло, що для багатосигнальних методик є значно більше можливостей: випробувано більше сотні односигнальних методик, а багатосигнальних широко використовують лише кілька. У табл. 8.1 наведено лише кілька можливих комбінацій. У більшості методик мікроскопії нас цікавить зміна реєстрованої змінної як функція положення на зразку. Тут ми згадаємо лише кілька з найпопулярніших методик, які є доповнювальними до електронно-мікроскопічного аналізу.

Таблиця 8.1

Деякі з методик отримання зображення та аналізу

Первинний зонд	Вторинний ефект	Змінна	Методика
Електрони	Електрони	Енергія	СЕВЕ
X-промені	X-промені	Температура	Рентгєнівська фотоелектронна спектроскопія
Світло	Світло	Інтенсивність	SEM
Іони	Іони	Маса	Мас-спектрометрія вторинних іонів

8.3.1. Польовий іонний мікроскоп з атомним зондом. Один з досі винайдених найчутливіших методів аналізу розроблено на підставі ПІМ. Хоча метод ПІМ швидко вдосконалювався, він був незадовільним, оскільки аналіз зображення вістря не давав змоги ідентифікувати хімічну природу атомів, з'ясувати, чи вони є складовою вістря, чи поверхневим забрудненням. Такий аналіз став можливим, коли ПІМ поєднали з мас-спектрометром.

Якщо напруга, прикладена до вістря, перевищує 20 кВ, то енергія атомів може перевищити їхню енергію зв'язку з поверхнею і вони можуть вийти внаслідок так званого випаровування полем. Конкретне значення поля, за якого це досягається, залежить від матеріалу вістря та його кристалографічної орієнтації. Емісія атомів є основою польової іонної атомно-зондової мікроскопії. *Польовий іонний мікроскоп з атомним зондом* (ПІМаз) відіграє важливу роль у матеріалознавстві.

Якщо випарувальне поле прикладати короткочасно (10 нс) і вимірювати час пролітання випаруваного атома від вістря до детектора, то можна визначити відношення маси до заряду іонізованого атома – тобто провести ідентифікацію окремого атома. Спостерігаючи іонно-польове зображення, повертанням або нахилом вістря вибирають ділянку вістря, з якої емітуються атоми, доки бажана ділянка не опиниться перед апертурою 2 мм в екрані. Більшість випаруваних полем атомів потраплятиме на екран, а ті, що виходять з вибраної ділянки, проходять крізь апертуру у часопролітний мас-спектрометр, який може реєструвати поодинокі частинки.

Для отримання статистично достовірної інформації про локальний склад такі вимірювання треба провести для багатьох атомів, однак сам метод має надзвичайно високу чутливість. І хоча методика ПІМаз є дуже руйнівна, її просторове розділення навряд чи можна перевершити.

Протягом 90-х років ХХ ст. атомний зонд перетворився на справжню тривимірну аналітичну методику завдяки додаванню позиційно чутливих детекторів, які дають змогу реєструвати та аналізувати йони з будь-якої частини вістря, а не лише одної. За допомогою такого позиційно чутливого атомного зонда та відповідного комп'ютерного забезпечення можна отримати тривимірні елементні

карти ділянок, діаметр яких становить кілька десятків нанометрів. Це дуже маленька частина зразка, однак не забуваймо, що кубик із стороною всього 20 нм містить близько мільйона атомів, які один за одним аналізує позиційно чутливий атомний зонд.

8.3.2. Мас-спектрометрія вторинних іонів. Аналітичні методики дослідження поверхні, які ґрунтуються на використанні йонів, популярні завдяки чутливості та здатності в деяких випадках виявляти зміну складу під поверхнею зразка (профіль розподілу компонентів по глибині). З цього погляду є дуже корисною *мас-спектрометрія вторинних іонів* (МСВІ). Принципова схема МСВІ, як одного з фізичних методів дослідження поверхні твердих тіл, зображена на рис. 8.5.

Аналіз зразка відбувається в умовах високого вакууму. Зразок сканують пучком іонів (сфокусованим до діаметра 20 нм) з енергією 0.1–100 кеВ. Під час сканування зразка *первинні* йони вибивають з нього *вторинні* (відбувається *розпилення*), частина яких (менше 5 %) покидає поверхню в іонізованому стані. Ці йони фокусуються і потрапляють у мас-аналізатор, де розділяються відповідно до відношення маса/заряд. Далі вони потрапляють на детектор, який фіксує інтенсивність струму вторинних іонів і передає інформацію на ПК.

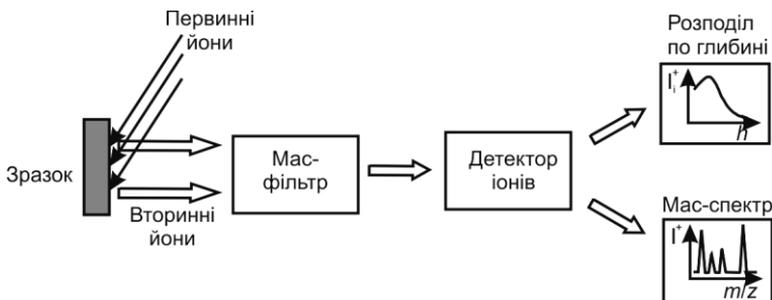


Рис. 8.5. Принципова схема МСВІ.

Схема процесу розпилення показана на рис. 8.6. Первинні йони з енергією ~ 10 кеВ проникають на глибину ~ 10 нм. У процесі гальмування граткою твердого тіла внаслідок парних взаємодій виникають каскади послідовних зіткнень між атомами матриці. Частина

таких каскадів може вийти на поверхню. Якщо енергія поверхневого атома матриці у кінці каскаду достатня для його відривання від поверхні, то відбувається його емісія, або, інакше кажучи, розпилення.

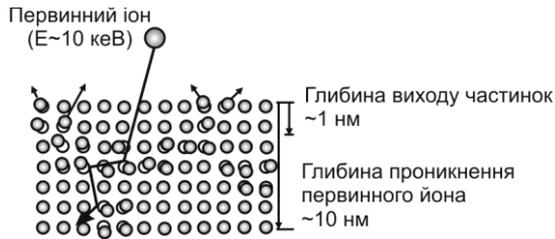


Рис. 8.6. Процес розпилення.

МСВІ дає змогу виконувати пошаровий аналіз матеріалів з високою роздільною здатністю по глибині – близько 3–10 нм. Унікальною особливістю МСВІ є її здатність розрізняти ізотопи.

Зрозуміло, що ця методика руйнівна, оскільки аналізований шар атомів видаляють з поверхні зразка. Однак за малих струмів пучка первинних іонів це відбувається дуже повільно (0.1 нм/год.), і такий різновид методики називають *статичною* МСВІ. За сприятливих умов можна зареєструвати всього 0.1 % моношару досліджуваного матеріалу. Якщо ж струм пучка високий, то матеріал розпилюється дуже швидко, і можна провести профілювання по глибині, оскільки відбувається поступове розпилювання та аналізування шарів атомів. Це називають *динамічною* МСВІ. Сучасне обладнання для МСВІ має просторове розділення, ліпше від 1 мкм, тому дає змогу отримати композиційні карти, схожі на рентгєнівські. Таку методику називають *візуалізаційною* МСВІ.

Усі методики МСВІ мають дві великі переваги. Перша – це діапазон реєстрованих елементів. Мас-спектрометр може реєструвати всі елементи (точніше, їхні ізотопи), навіть легкі елементи від водню до кисню, “непомітні” для інших методик. Друга перевага – це чутливість. Зазвичай, МСВІ може зареєструвати елемент, концентрація якого становить кілька частинок на мільйон, а за сприятливих обставин – навіть кілька частинок на мільярд.

8.3.3. Спектроскопія резерфордівського зворотного розсіяння. Більшість методик, що використовують сканувальні пучки електронів, працюватимуть і з пучками йонів чи протонів. Йони є чутливішими до стану поверхні, оскільки глибина їхнього проникнення менша, ніж в електронів з аналогічною енергією. Високоенергетичні йони збуджують вторинні електрони, характеристичні X-промені, а також вторинні йони, тому створено іонні аналогі SEM та мікрозондового аналізатора.

Загалом відношення пік-фон для вторинних ефектів, зумовлених іонним пучком, більше, ніж відповідне відношення для електронних пучків, тому чутливість (тобто мінімальний реєстрований рівень) методик на основі іонних пучків є вищою. З іншого боку, просторове розділення іонного зонда гірше, ніж розділення електронного пучка.

Розсіяння високоенергетичних іонів (з енергіями порядку мегаелектрон-вольтів) називають спектроскопією резерфордівського зворотного розсіяння (СЗР). Використовують її з 1960-х, відтоді вона перетворилася на важливу матеріалознавчу методику. Діапазон її використання дуже широкий, а завдяки кількісним характеристикам вона часто слугує еталоном для інших методик.

У цій методиці потік моноенергетичних (0.5–2.5 МеВ) іонів (водню чи гелію) спрямовують на мішень і аналізують енергетичний розподіл зворотно розсіяних від зразка йонів. Оскільки зразок майже не зазнає руйнування такими легкими частинками, методику вважають неруйнівною.

Енергетичний спектр зворотно розсіяних іонів може дати багато інформації про природу зразка. Зворотно розсіяні йони втрачають відому енергію під час резерфордівського зіткнення, а також втрачають енергію під час електронних взаємодій протягом руху крізь зразок. Частина первинних іонів сильно взаємодіє з ядрами атомів зразка і вони розсіюються на кут понад 90° (рис. 8.7).

Якщо досліджують монокристали, якими часто бувають напівпровідники, то зручно пучок іонів спрямовувати вздовж заданих кристалографічних напрямів. За таких умов методика СЗРЗ дуже чутлива до недосконалостей, які локально змінюють упорядкування атомів у ґратці чи міжвузлових атомів домішки. Значна частина

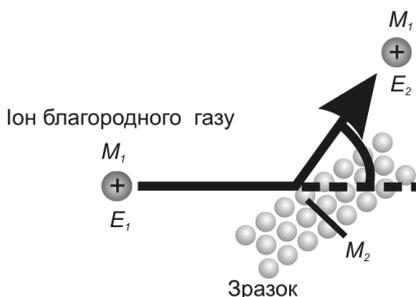


Рис. 8.7. Процес розсіяння йонів.

йонів не розсіюється сильно, а зазнає низки зіткнень з атомами, проникаючи глибоко у кристал, тобто *каналює*. Під час руху у твердому тілі вони взаємодіють, головню, зі слабков'язаними валентними електронами.

На рис. 8.8. зображений спектр СРЗР кремнієвого зразка. Опромінення вели пучком іонів гелію з енергією 1.5 MeV. Розташування піків

дає атомний номер іонів, причому на важчих атомах втрати енергії менші, тому піки, які відповідають цим атомам, проявляються у правій частині спектра. Спектр СРЗР, аналогічний до зображеного на рис. 8.8, може дати інформацію не лише про природу атомів у зразку, а також про їхній глибинний розподіл – за сприятливих обставин такий розподіл можна отримати з розділенням 10 нм, а чутливість до домішок сягає кількох частинок на мільйон.

Точне визначення кількості атомів, зміщених з їхніх позицій, під час спостереження вздовж різних кристалографічних напрямів є величиною, яку визначають розсіянням високоенергетичних іонів. СРЗР не дає змоги однозначно визначити структуру, проте відіграє важливу роль у її з'ясуванні. Річ у тому, що коли відома кількість зміщених зі своїх позицій атомів, то зменшується кількість можливих варіантів структури, які треба перевіряти іншими методами.

Ще однією дуже важливою галуззю застосування цієї методики є спостереження формування міжфазових структур на початкових стадіях росту тонких плівок. Застосовують цю методику також у напівпровідниковій технології: СРЗР традиційно використовують для дослідження профілів імплантації, багаточарових систем, вирощених молекулярно-променевою епітаксією чи хімічним осадженням з газової фази та ін. Загалом роль методик, що використовують розсіяння високоенергетичних іонів, постійно зростає.

8.3.4. Фотоелектронна та оже-електронна спектроскопії.

Електронні спектроскопії – це методики, які використовують характеристичні електрони, що виходять з твердого тіла, для хімічного аналізу, а не для формування зображення, як це роблять в електронній мікроскопії. Такою методикою є також СЕВЕ, розглянута у розділі 6. Тут ми приділимо увагу двом іншим методам електронної спектроскопії: природі, реєстрації та аналізу спектрів характеристичних фото- та оже-електронів.

Енергія *характеристичних* електронів (оже- чи фото-) відображає характерні енергетичні рівні, що дає змогу ідентифікувати елементи в досліджуваному зразку. Інформативні (тобто такі, що не зазнали втрат енергії) оже-електрони (ОЕ) чи фотоелектрони (ФЕ) можуть виходити лише з приповерхневих атомних шарів твердого тіла (товщиною 10 нм чи менше), оскільки їхні енергії порівняно низькі (зазвичай, від 20 до 2 000 еВ), а характеристичні Х-кванти можуть виходити зі значно більших глибин (у кілька мікронів). Отже, електронна спектроскопія дає змогу проводити хімічний аналіз поверхні. Розглянемо два типи електронної спектроскопії – оже-електронну (ОЕС) та фотоелектронну (ФЕС).

Залежно від енергії фотонів, які використовують для збудження фотоелектронів, ФЕС (або ж електронну спектроскопію для хімічного аналізу) поділяють на два типи:

1) рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, якщо енергія фотонів становить 0.1–10 кеВ, тому цю методику використовують для дослідження глибоких основних рівнів;

2) ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія, якщо енергія фотонів становить 10–50 еВ, цю методику використовують для дослідження валентної зони та зони провідності.

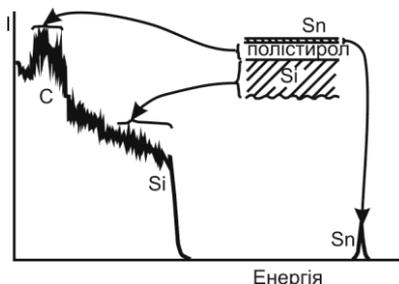


Рис. 8.8. Спектр СРЗР кремнієвого зразка з нанесеними 200 нм полістиролу та 5 нм олова.

Зазначимо, що згаданий поділ досить умовний як з погляду зразка (адже поділ енергетичних рівнів на остовні й валентні є умовним), так і з погляду джерел випромінювання, які використовують (адже, використовуючи синхротронне випромінювання, можна досліджувати фотоемісію в діапазоні від м'якого ультрафіолету до жорсткого X-випромінювання). З огляду на це, а також на те, що ці обидва типи спектроскопії використовують ті ж фізичні процеси, ми називатимемо їх просто фотоелектронною спектроскопією, пам'ятаючи, що збуджувальний фотон може бути і з рентгенівського, і з ультрафіолетового енергетичного діапазону.

8.3.4.1. *Природа фото- та оже-електронів.* Хоча фізичні причини появи ОЕ та ФЕ різні, обидва типи електронів дають інформацію про хімічні елементи на поверхні матеріалів. ФЕ – це електрон, який емітується з оболонки атома під час поглинання ним фотона. На рис. 8.9, а схематично зображено емісію фотоелектрона в разі збудження атома фотоном.

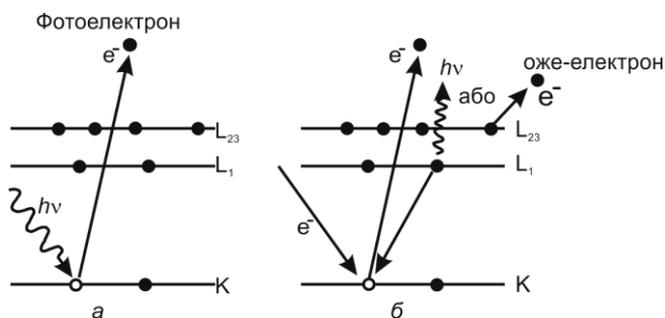


Рис. 8.9. Процес емісії характеристичних електронів:
а – 1s фотоелектрона; б – $KL_1L_{2,3}$ оже-електрона.

Як зазначено в розділі б, падаючий квант може мати енергію ($h\nu$, h – стала Планка, ν – частота), достатню для того, щоб вибити електрон з внутрішньої оболонки, наприклад, К-оболонки. У такому випадку вибитий фотоном К-електрон емітується з поверхні як ФЕ з кінетичною енергією E_K . Знаючи цю кінетичну енергію, ми

можемо розрахувати енергію зв'язку цього електрона у атомі (E_3) за таким співвідношенням:

$$E_3 = h\nu - E_K - \Phi, \quad (8.1)$$

де Φ – це енергія, необхідна електрону, щоб вийти за межі твердого тіла. Значення цієї енергії залежить від матеріалу зразка та спектрометра. Енергії зв'язку електронів у атомі є характерними значеннями, тому їх можна використовувати для ідентифікації елементів, аналогічно до енергії характеристичних X-квантів, що застосовують у рентгенівському аналізі. Енергії фотоелектронів також залежать від того, як саме зв'язаний з оточенням атом, з якого вони вийшли, тобто атом заліза в металі відрізнятиметься від атома того ж заліза в оксиді. Тобто ФЕС ідентифікує хімічні елементи за спектрами енергії зв'язку ФЕ. Типовий спектр – це залежність інтенсивності від енергії зв'язку. ФЕ виходять з різних оболонок та підоболонок. Кожен пік на спектрі за певної енергії зв'язку позначають символом елемента та символом оболонки, з якої вийшов ФЕ, наприклад, Al 2p. У разі позначення підоболонок p, d та f додатково виникає дріб, значення якого визначене повним кутовим моментом електрона оболонки. Спектр ФЕС може також містити піки, зумовлені ОЕ. З'ясуємо причину їхньої появи.

ОЕ названі так на честь П'єра Оже, що у 20-х роках ХХ ст. разом з Лізе Мейтнер відкрив оже-електронну емісію. Про ці електрони ми вже згадували у розділах 2 та 5 в ході обговорення взаємодії падаючого пучка електронів з твердим тілом.

На рис. 8.9, б проілюстровано процес випускання ОЕ. Коли високоенергетичний первинний електрон (чи X-квант) потрапляє на внутрішню електронну оболонку атома, його енергія може бути достатньою для того, щоб вибити електрон з цієї оболонки (на рис. 8.9, б це К-оболонка). Атом стає йонізованим та переходить у збуджений стан. Він швидко повернеться до основного стану, заповнивши глибоку вакансію електроном з зовнішньої оболонки. Різниця енергій цього електрона на зовнішній та внутрішній оболонках може спричинити або емісію ОЕ з певної оболонки, або емісію характеристичного X-кванта. Кінетична енергія ОЕ приблизно

дорівнює різниці енергій зв'язку електронних оболонок, що беруть участь в оже-процесі. Наприклад, кінетичну енергію ОЕ на рис. 8.9, б можна апроксимувати виразом

$$E_{KL1L2,3} \approx E_{3BK} - E_{3BL1} - E_{3BL2,3} - \Phi, \quad (8.2)$$

де E_{3BK} , E_{3BL1} , $E_{3BL2,3}$ – енергії зв'язку електронів на оболонках К, L_1 та $L_{2,3}$, відповідно; Φ – енергія, необхідна електрону, щоб вийти за межі твердого тіла. Наголосимо, що вираз (8.2) дає грубу оцінку, оскільки в ньому не враховано те, що ОЕ емітується з іона, а не з нейтрального атома, а йонізація приводить до зміщення енергетичних рівнів щодо використаних у (8.2) рівнів нейтрального атома.

Позначення кінетичної енергії ОЕ описує її походження, і система позначень досить складна. Наприклад, енергія ОЕ у рівнянні (8.2) відповідає процесу, зображеному на рис. 8.9, б, коли падаючий електрон вибиває електрон з К-оболонки, утворюючи вакансію, електрон з оболонки L_1 заповнює цю вакансію, а електрон з оболонки $L_{2,3}$ емітується як ОЕ. Отже, ОЕС ідентифікує хімічні елементи шляхом вимірювання кінетичних енергій ОЕ.

Типовий спектр ОЕС – це залежність інтенсивності від кінетичної енергії ОЕ (рис. 8.10). На цьому спектрі кожен пік кінетичної енергії ОЕ позначають символом елемента та індексами – назвами оболонок та підоболонок, що беруть участь в оже-процесі, наприклад, Al_{KLL} . Найсильніша взаємодія є між тими електронами, орбіталі яких розташовані близько одна до одної, тому найінтенсивнішими є оже-переходи типу KLL чи LMM. На практиці залежність інтенсивності від кінетичної енергії ОЕ (рис. 8.10, а) заміняють залежністю першої похідної інтенсивності від кінетичної енергії (див. рис. 8.10, б). Річ у тому, що через слабкий сигнал ОЕ (малу їхню кількість порівняно з іншими емітованими зі зразка електронами (зворотно розсіяними чи вторинними), оже-піки є малими (див. рис. 2.15). Диференціювання дає змогу зробити їх помітнішими.

8.3.4.2. Ресстрація фото- та оже-електронів. Сучасні прилади для електронної спектроскопії можуть містити і ФЕС, і ОЕС в одній камері як багатофункціональну систему аналізу поверхні. У

спектроскопійних дослідженнях використовують також СЕМ для візуалізації та вибору галузей дослідження.

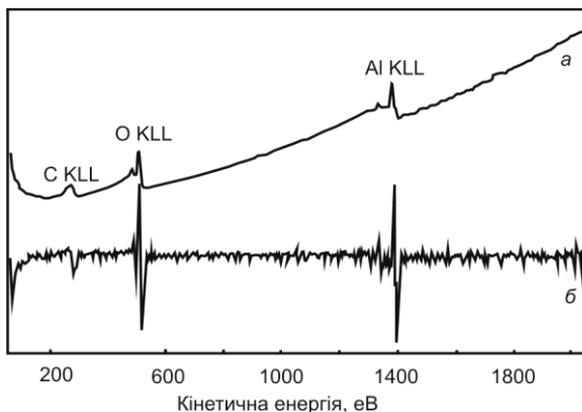


Рис. 8.10. Спектр ОЕС окисленої поверхні алюмінію:
a – залежність інтенсивності від енергії ОЕ;
б – продиференційована залежність *a*.

Зрозуміло, що запис енергетичного спектра емітованих зразком електронів є ключовим моментом усіх видів електронної спектроскопії. Енергії найкорисніших ОЕ та ФЕ, зазвичай, досить низькі (кілька кілоелектрон-вольтів), і їх реєструють електронним спектрометром дещо іншої будови, ніж спектрометр енергетичних втрат електронів, описаний у розділі 6. Спектри ФЕС та ОЕС отримують за допомогою енергоаналізатора електронів, який можна назвати спектрометром послідовного типу. Залежно від завдання, спектри записують у вигляді залежності кількості електронів від енергії $N(E)$, або ж першої похідної $dN(E)/dE$.

Прилад для запису спектрів називають аналізатором енергії електронів, або просто енергоаналізатором. Мета його – виділити з усього спектра електрони лише певної енергії, яку називають енергією пропускання. Цю енергію регулюють за допомогою напруг, які прикладають до електродів аналізатора. Для отримання всього спектра змінюють напруги на електродах і реєструють струм електронів як функцію енергії пропускання. В енергоаналізаторах для електронної спектроскопії використовують переважно електроста-

тичні сили, а самі аналізатори можна розділити на дві групи: аналізатори затримувального поля та аналізатори відхилювального типу.

Аналізатори затримувального поля відсікають електрони з енергією, меншою від $E_0 = eV_0$, де V_0 – напруга, яку прикладають до затримувального електрода аналізатора (рис. 8.11, *a*). Аналізатори відхилювального типу реєструють електрони з енергією, що лежить у межах вузького енергетичного “вікна” (див. рис. 8.11, *б*).

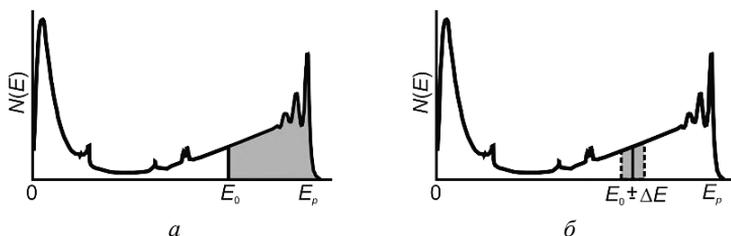


Рис. 8.11. Спектр емітованих зразком електронів зареєстрований:
a – аналізатором затримувального поля;
б – аналізатором відхилювального типу.

Затемнена ділянка на спектрі відповідає електронам, що їх виділяє аналізатор. Виділення електронів відбувається завдяки геометрії аналізатора, оскільки лише електрони певної енергії проходять по заданій траєкторії, що веде до детектора. Відбувається це в разі прикладання електростатичного поля впоперек напрямку руху електронів. Крім того, якщо електрони однакової енергії влітають у аналізатор під різними кутами, то на вихідному отворі вони вже сфокусовані, а це підвищує чутливість аналізатора. Є різні види аналізаторів відхилювального типу: “циліндричне дзеркало”, секторний циліндричний та концентричний напівсферичний аналізатор.

Детальніше розглянемо роботу концентричного напівсферичного аналізатора (чи напівсферичного секторного аналізатора), який використовують у ФЕС та ОЕС під час проведення вимірювань з кутовим розділенням (рис. 8.12). Аналізатор складається з двох концентричних півсфер з радіусами R_1 та R_2 , до яких прикладають негативні потенціали V_1 та V_2 , відповідно. Прикладені потенціали створюють екіпотенціальну поверхню радіусом R_0 (див. рис. 8.12). Потенціал уздовж цієї поверхні (V_0) визначає прохідну

енергію аналізатора E_0 ($E_0 = eV_0$). Через щілину на вході аналізатора надходять електрони від зразка, а через щілину на виході – до детектора, причому дійти до цієї щілини і вийти з аналізатора можуть лише електрони з енергією eV_0 .

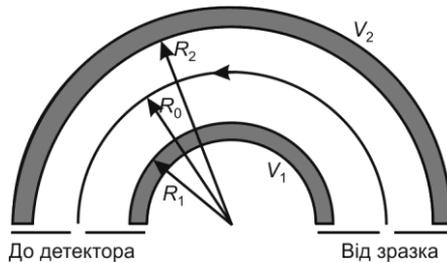


Рис. 8.12. Принцип роботи концентричного напівсферичного енергоаналізатора.

Усі аналізатори відхилювального типу можуть працювати у двох режимах: 1) сталого відношення $\Delta E/E$, 2) сталого ΔE . Перший режим реалізується, коли енергію пропускання E_0 сканують зміною напруги на електродах. У цьому разі з підвищенням енергії ширина енергетичного вікна постійно зростає, а відношення їх є сталим. У цьому режимі реєструють спектри ОЕ. Другий режим виникає в разі підтримки сталого значення E_0 , що означає також стале значення ΔE . Спектр отримують, використовуючи прискорювальну чи сповільнювальну напругу на вході аналізатора. У такому режимі реєструють спектри ФЕ.

8.3.4.3. Аналіз спектрів. На спектрі ФЕС можуть бути три види піків: зумовлені фотоemisією з остовних рівнів, фотоemisією з валентних рівнів та оже-emісією. Основними з погляду елементного аналізу є піки остовних рівнів. Піки валентних рівнів використовують під час вивчення електронної структури зразка. Оже-піки теж використовують для хімічного аналізу.

На спектрах ФЕ наявний сходинкоподібний фон, що зростає зі збільшенням енергії зв'язку. Причина його появи – непружні розсіювання ФЕ у зразку. Спектр ОЕ, як уже зазначено, частіше зображають у вигляді залежності похідної інтенсивності від енергії. Диференціювання, яке дає змогу не лише зробити помітнішими оже-пі-

ки, а й знизити фон, відбувається за допомогою програмного забезпечення. Легкі елементи ідентифікують на оже-спектрі за KLL-лініями, однак для елементів з атомним номером вище 15 численнішими стають уже LMM чи MNN оже-піки.

Отже, ФЕС та ОЕС є потужними засобами хімічного аналізу поверхні. За їхньою допомогою можна ідентифікувати хімічні елементи у приповерхневому шарі товщиною кілька нанометрів. Важливо також те, що позиції піків на ФЕС та ОЕС спектрах чутливі до хімічного статусу елементів, тобто розташування піків того ж елемента в різних сполуках буде різним. Це явище називають хімічним зсувом спектрів, воно дає додаткову інформацію під час аналізу.

Ідентифікація піків на спектрі є головним завданням якісного аналізу. У першому наближенні можна використати табличні дані для енергій зв'язку. Однак саме завдання ідентифікації ФЕС спектра є нетривіальним. Причина полягає у згаданому хімічному зсуві та інших особливостях такого спектра.

Ідентифікація піків ОЕС є прямою: їх треба порівняти зі стандартними піками з бази даних. Однак у спектрі ФЕС ідентифікація може бути ускладнена саме через наявність оже-піків. Для того, щоб відрізнити піки ФЕ від ОЕ, використовують два різні X-джерела: оскільки енергія ОЕ змінюватиметься зі зміною енергії опромінювальних фотонів, то оже-піки у спектрі ФЕС зсуватимуться в разі зміни джерела.

На положення піків у спектрах ФЕС впливають умови роботи спектрометра та сама поверхня зразка. Перед ідентифікацією піків ФЕС часто потрібно прокалібрувати спектрометр, це особливо важливо для зразків з низькою провідністю. Цю процедуру виконують, використовуючи внутрішній стандарт – елемент, пік якого демонструє слабкий зсув чи не зміщується взагалі. Таким стандартом може бути кремній. Часто також використовують C 1s (285 eV) пік від вуглецю, адсорбованого на поверхні зразка. Вуглець від органічних залишків у повітрі можна знайти на всіх зразках, що перебували в середовищі. Піки енергій зв'язку основних рівнів, які можна знайти в таблицях, достатньо унікальні для ідентифікації елементів. Хімічний зсув піків енергії зв'язку елементів спричинений їхнім хімічним станом. Задля коректної ідентифікації піків треба

знати значення зсувів. За допомогою зсувів можна також ідентифікувати не лише елементи, а й їхні хімічні сполуки. Однак маленькі зміщення піків можуть призвести до їхнього взаємного перекриття, тоді для їхнього розділення використовують програмне забезпечення.

Візуалізація. ФЕС та ОЕС можна також використовувати для аналізу розподілу хімічних елементів на поверхні, отримуючи композиційні карти, що нагадують рентгенівські. В ОЕС такі двовимірні карти отримують скануванням поверхні зразка сфокусованим пучком електронів (діаметр електронного пучка може сягати 10 нм), а їхнє розділення визначене, головню, діаметром пучка. Аналіз за допомогою ОЕС є сканувального типу, і його ще називають *сканувальною оже-мікроскопією*. Растрове зображення в ОЕ, що відображає розподіл елемента, отримують у разі налаштування електронного енергоаналізатора на певну лінію. Що стосується фотонів, які збуджують емісію ФЕ, то їх сфокусувати важче, особливо коли йдеться про фотони рентгенівського діапазону, адже вони нейтральні і на них не впливає електромагнітне поле. У сучасних приладах за допомогою спеціальної рентгенівської гармати та кристала-монохроматора можливо отримати монохроматичний пучок X-променів з діаметром приблизно 10 мкм.

Завдяки малій глибині виходу (~ 1 нм) ОЕ дають дуже високе розділення по глибині. Що ж стосується латерального, то воно обмежене внеском ОЕ, згенерованих зворотно розсіяними електронами в разі виходу зі зразка. Воно є не гіршим 1 мкм, що значно ліпше, ніж у рентгенівській карти розподілу елементів. Взагалі кажучи, ця аналітична методика аналізу поверхні має найліпше розділення по площині.

8.3.5. Раманівська спектроскопія. Деколи довжина хвилі світла, розсіяного зразком, зсувається або у бік більших довжин хвиль (стоксів зсув, що відповідає зменшенню енергії), або у бік менших довжин хвиль (антистоксів зсув, що відповідає збільшенню енергії). Спектр відбитого світла, що містить різні стоксові та антистоксові лінії, є “відбитком” наявності хімічних елементів на поверхні зразка. Тому раманівська спектроскопія є чутливою аналітичною мето-

диною, що дає інформацію не лише про елементи, а також про їхній стан. Її часто проводять за допомогою спектрометра, приєднаного до оптичного мікроскопа. Проте щораз частіше раманівську спектроскопію проводять за допомогою конфокального мікроскопа, згаданого вище, який дає змогу легко знайти ділянку, що цікавить дослідника, і провести сканування для отримання хімічних карт.

8.4. Доповнювальні дифракційні методики

Є багато відомих та широко застосованих методів рентгєнєвської дифракції, що доповнюють методи електронної дифракції. Деталі їх виходять за межі нашого викладу. Дифракція нейтронів також важлива для матеріалознавчих досліджень.

Дифракція високоенергетичних електронів на відбивання та дифракція повільних електронів. Обговорення електронної дифракції було б неповним без згадки про дифракцію високоенергетичних електронів на відбивання (ДВЕВ) та дифракцію повільних електронів (ДПЕ). Детальну поверхневу структурну інформацію можна отримати з дифрактограм повільних електронів, хоча їхня інтерпретація є непростою.

Обидві ці методики використовують для зменшення товщини приповерхневого шару, з якого отримують дифракційну інформацію. У ДПЕ первинний пучок падає на поверхню зразка під прямим кутом (див. рис. 8.13, *a*), однак завдяки малим енергіям електронів глибина проникнення теж дуже мала. Ефективна товщина матеріалу, з якої збирають дифракційну інформацію, значно зменшується в разі використання методу відбивання. У ДВЕВ первинний пучок спрямовують на зразок під ковзним кутом падіння. Завдяки цьому його проникнення під поверхню є малим, як бачимо з рис. 8.13, *б*.

Дифракція з фільтруванням за енергією. Ділянка, у якій треба очікувати подальшого розвитку, – фільтрування енергії для дифракційних картин в електронному мікроскопі. У розділі 6 згадано про зростання ролі мікроскопів з фільтруванням за енергією для отри-

мання зображень, зумовлених конкретними енергетичними втратами і, отже, конкретними елементами.

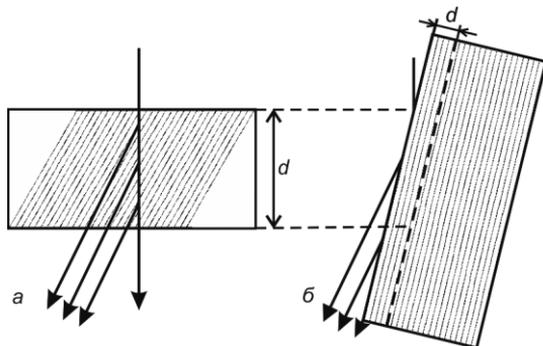


Рис. 8.13. Дифракція електронів від кристалічного зразка на просвіт (а) та на відбивання (б).

Дифрактограми з фільтруванням за енергією є також дуже корисними, оскільки дають змогу усунути непружно розсіяні електрони, що за означенням втратили певну енергію. Сумарні дифрактограми містять лише пружно розсіяні електрони, тому з них можна отримати дуже дрібні деталі, які в іншому випадку губляться в непружно розсіяному фоні.

8.5. Порівняння методик

Порівняння візуалізаційних методик. Корисно порівняти різні методи отримання зображення з погляду їх латерального розділення, а також розділення у третьому вимірі (тобто у глибину). Ми зробили це на рис. 8.14, зобразивши залежність глибини від латерального розділення. Ділянки для різних методик значно перекриваються, чого і треба було сподіватися. Наголосимо, що глибина не завжди тотожна поняттю глибини поля, визначеному в розділі 1. Наприклад, межа глибини поля для інформації від ПЕМ не є номінально глибиною поля, а визначена товщиною зразка, крізь який може пройти пучок. Щоб зобразити можливості такого широкого набору

методик на одній діаграмі, масштаб на обох осях логарифмічний, тобто насправді кожна методика простягається на кілька порядків.

Зазначимо, що можливості багатьох методик перекриваються, особливо це стосується діапазону розділень 10–100 нм. Однак кожна методика не обов'язково дає зображення тієї ж ділянки зразка. Наприклад, СЕМ та ПЕМ значно перекриваються, однак перша дає зображення поверхні, а друга – внутрішньої структури зразка.

Порівняння методик аналізу. Графічне порівняння кількох аналітичних методик зображено на рис. 8.15. Це зображення схоже на рис. 8.14, однак замість глибини зображення ми відкладаємо глибину (від поверхні), з якої надходить аналітична інформація. Наголосимо, що методики також можуть значно відрізнятися з погляду діапазону реєстрованих елементів та чутливості.

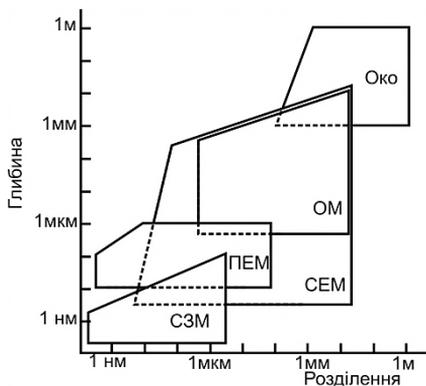


Рис. 8.14. Картина ділянок досяжних розділень і глибина, з якої можна отримати зображення різними методиками.

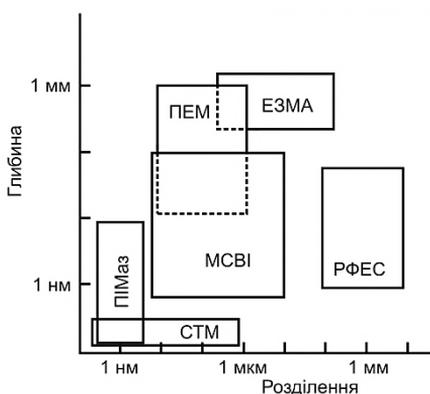


Рис. 8.15. Схеми просторового розташування ділянок зразка, звідки отримують аналітичну інформацію різними методиками.

Висновок, який можна зробити, схожий на той, який зроблено вище: жодна з методик не є універсальною і не може вирішити всіх завдань, тому необхідно використовувати їхню сукупність. Ця ідея є провідною в усьому нашому викладі.

Отже, існує багато різних видозмін електронних мікроскопів, зондових мікроскопів та методик дослідження на їхній основі. Не

можна стверджувати, що якась із них є кінцевою методикою: їх надалі удосконалюватимуть, а їхня ефективність підвищуватиметься, водночас розроблятимуть нові методики, і, можливо, зрештою вдасться поліпшити отримання та інтерпретацію двох і більше сигналів від зразків. Усе це робитимуть люди, які розуміють фізику отримання зображення та аналізу. Ознайомлення з цими фізичними принципами ми і ставили собі за мету. Сподіваємося, що, принаймні частково, нам це вдалося.

Контрольні запитання і завдання

1. Перелічіть три методики, у яких використовують послідовне формування зображення, та три, у яких використовують паралельне. До якої категорії ви б зачислили польову іонну мікроскопію?
2. Позиційно чутливий атомний зонд дає змогу провести дуже чутливий аналіз, під час якого можна полічити окремі атоми певного елемента. Реєстрація одного атома з 10^6 дає чутливість 0.0001 % (1 частинка на мільйон – ppm). Чому ж цей аналіз не використовують для визначення вмісту вуглецю у сталі чи заліза в алюмінієвому сплаві з точністю до 0.0001 %?
3. Статичну мас-спектрометрію вторинних іонів можна використовувати для реєстрації та аналізу аж до 1/10 моношару твердої поверхні. Якщо аналізована ділянка становить 1 мм^2 , то оцініть кількість атомів, що беруть участь у такому аналізі.
4. Чим статична мас-спектрометрія вторинних іонів відрізняється від динамічної?
5. Для чого диференціюють оже-спектри?
6. Чому оже-спектроскопія є методом дослідження поверхні та тонких приповерхневих шарів?

Список рекомендованої літератури

1. *Брандон Д.* Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
2. Введение в физику поверхности / [Оура К., Лифшиц В., Саранин А. и др.]. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
3. *Горелик С.С.* Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
4. *Зотов А.В.* Введение в сканирующую туннельную микроскопию / А.В. Зотов, А.А. Саранин. – Владивосток, 2002. – 62 с.
5. Методы анализа поверхностей / [под ред. А. Зандерны]. – М.: Мир, 1979. – 582 с.
6. *Миронов В.* Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Миронов. – М.: Техносфера, 2005. – 144 с.
7. *Неволин В.* Зондовые нанотехнологии в электронике / В. Неволин. – М.: Техносфера, 2005. – 152 с.
8. *Пилянкевич А.Н.* Электронные микроскопы / А.Н. Пилянкевич, А.М. Климовицкий. – Київ : Техніка, 1976. – 168 с.
9. Практическая растровая микроскопия / [под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица]. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
10. *Праттон М.* Введение в физику поверхности / М. Праттон. – Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000. – 256 с.
11. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2 книгах / [Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др.]. – М.: Мир, 1984. – Кн. 1: 303 с., кн. 2: 348 с.
12. *Рид С.Дж.Б.* Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С.Дж.Б. Рид. – М.: Техносфера, 2008. – 232 с.
13. *Синдо Д.* Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера, 2006. – 249 с.
14. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / [Криштал М.М., Ясников И.С., Полуниин В.И. и др.]. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.

15. *Проценко І.Ю.* Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів / І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, С.І. Проценко. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264 с.
16. Сучасні методи дослідження структури речовини. Спеціальний фізичний практикум : навч. посіб. / [Лобода В.Б., Іваній В.С., Хурсенко С.М. та ін.]. – Суми : Університетська книга, 2010. – 259 с.
17. *Шклярський В.І.* Сканувальна телевізійна оптична мікроскопія: теорія та практика / В.І. Шклярський. – Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2010. – 453 с.
18. *Шиммель Г.* Методика електронної мікроскопії / Г. Шиммель. – М.: Мир, 1972. – 300 с.
19. *Эгертон Р.Ф.* Физические принципы электронной микроскопии. Введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию / Р.Ф. Эгертон. – М.: Техносфера, 2010. – 304 с.
20. *Birdi K.S.* Scanning probe microscopes: applications in science and technology / K.S. Birdi. – CRC Press, 2003. – 310 p.
21. *Chung Y.-W.* Practical guide to surface science and spectroscopy / Y.-W. Chung. – Academic Press, 2001. – 186 p.
22. *Clarke A.R.* Microscopy techniques for materials science / A.R. Clarke, C.N. Eberhardt. – CRC Press, 2002. – 460 p.
23. *Echlin P.* Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / P. Echlin. – Springer, 2009. – 330 p.
24. Electron microscopy: principles and fundamentals / [Eds. S. Amelinckx, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo]. – VCH, 1997. – 517 p.
25. *Fultz B.* Transmission electron microscopy and diffractometry of materials / B. Fultz, J.M. Howe. – Springer, 2008. – 771 p.
26. *Garratt-Reed A.* Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope / A. Garratt-Reed, D. Bell. – BIOS Scientific Publishers Limited, 2003. – 156 p.
27. *Goodhew P.J.* Electron microscopy and analysis / P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland. – Taylor&Francis, 2001. – 265 p.
28. Handbook of microscopy for nanotechnology / [Eds. N. Yao, H.L. Wang]. – Kluwer Academic Publishers, 2005. – 745 p.

29. Handbook of surface science. Volume 1. Physical structure / [Ed. W.N. Unertl]. – Elsevier, 1996. – 884 p.
30. Handbook of surface science. Volume 3. Dynamics / [Eds. E. Hasselbrink, B.I. Lundqvist]. – Elsevier, 2008. – 1015 p.
31. *Leng Y.* Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods / Y. Leng. – Wiley-VCH, 2008. – 351 p.
32. *McLaren A.* Transmission electron microscopy of minerals and rocks / A. McLaren. – Cambridge University Press, 1991. – 399 p.
33. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis / [Goldstein J., Newbury D., Joy D., et al.]. – [3 ed.]. – Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. – 690 p.
34. Scanning probe microscopy in nanoscience and nanotechnology / [Ed. B. Bhushan]. – Springer, 2010. – 987 p.
35. Scanning probe microscopy of functional materials: nanoscale imaging and spectroscopy / [Eds. S.V. Kalinin, A. Gruverman]. – Springer, 2010. – 575 p.
36. Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization / [Eds. A.W. Czanderna, C.J. Powell, T.E. Madey]. – Kluwer Academic Publishers, 2002. – 302 p.
37. Surface and thin film analysis: principles, instrumentation, applications / [Eds. H. Bubern, H. Jenett]. – Wiley-VCH, 2002. – 336 p.
38. *Venables J.A.* Introduction to surface and thin film processes / J.A. Venables. – Cambridge University Press, 2003. – 372 p.
39. *Wang Z.L.* Reflection electron microscopy and spectroscopy for surface analysis / Z.L. Wang. – Cambridge University Press, 1996. – 436 p.
40. *Watts J.F.* An introduction to surface analysis by XPS and AES / J.F. Watts, J. Wolstenholme. – Wiley-VCH, 2003. – 212 p.
41. *Williams D.B.* Transmission Electron Microscopy. A textbook for materials science / D.B. Williams, C.B. Carter. – Springer, 2009. – 780 p.

Предметний покажчик

ZAF методика 198

аберація

– ахроматична (монохроматична) 25

– сферична 26, 29

– хроматична 25

аналіз

– кількісний 160, 195, 197, 201

– мікро- 160

– якісний 184, 191

апертура 20

– обраної області 95

– половинний кут 22

– числова 22

гармата

– автоемісійна електронна 37

– термоемісійна 41

– Шоткі 40

глибина

– поля (різкості) 23, 130

– фокусу 24

дані

– аналогового мікроскопа 154

– інтерактивне опрацювання 152

– цифрового мікроскопа 155

детектор

– Еверхарта–Торнлі 122

– сцинтиляційний 124

– твердотільний 125

диск найменшого розсіяння 26

дифрактограма 61

– аналіз 73

– види 73

– від збіжного пучка 85, 94

– Кікучі 83

дифракція

– Бреґівська 63

– від вибраної області 94

– від збіжного пучка 95

– високоенергетичних електронів на відбивання 285

– геометрія 72

– динамічна теорія 105

– зворотно розсіяних електронів 146

– кінематична теорія 79

– кут 65

– повільних електронів 285

– порядок 65

діафрагма 20

екстинкція

– довжина 80

– контури 103

електрони

– вторинні 52, 120, 138

– зворотно розсіяні (пружно відбиті) 53, 120

– зовнішні 24

– оже-, 54, 56, 278

– остовні 34

– термалізовані 46

– характеристичні 276

– фото-, 277

емісія

– автоелектронна 41

– термоелектронна 36

енергія зв'язку 33

енергоаналізатор 280

ефект

– тунелювання 41, 224, 268

– Шоткі 40

- ефективність 169
- закон
 - Брегга 64
 - Ламберта–Бугера 51
 - Річардсона–Дешмана 38
 - Фуулера–Нордгейма 41
- збільшення 16, 19, 116
- зображення
 - композиційне 140, 142
 - рентгенівське 187
 - світлопільне 98, 101
 - темнопільне 101
 - топографічне 136, 139
 - у вторинних електронах 137
 - у зворотно розсіяних електронах 118, 141, 144
- зондова згортка 50
- зони Лауе 86
- кантилевер 214, 233, 246
- катодолюмінесценція 53, 150
- кільця Ейрі 20
- коефіцієнт
 - вторинних електронів 120, 137
 - зворотно розсіяних електронів 120, 137, 142, 145
- коліматор 173
- коло Роуланда 180
- конденсор 18
- контраст
 - абсорбційний 100
 - від каналювання 145
 - дифракційний 99, 105
 - дифракційний теорія 100, 105
 - композиційний (від атомного номера) 108, 222
 - маса–товщина 97
 - механізми 97
 - природний 132
 - фазовий 108
- корекція
 - абсорбції 199
 - атомного номера 198
- крива
 - коливання 104
 - підведення–відведення 239
- кристал-аналізатор 180
- критерій
 - Релея 21, 257
 - Роуза 133
- кросовер 38, 90
- лінза
 - електромагнітна 42, 88
 - конденсорна 126
 - об’єктивна 92, 126
 - проміжна 92
- мас-спектрометрія вторинних іонів 272
- межа чутливості 196
- методика (режим) АСМ
 - безконтактна 235, 241, 244
 - контактна 235, 236
 - напівконтактна 235, 241, 245
- мікроскоп 13
 - атомно-силовий 233
 - електронний високої напруги 110
 - електронний просвічувальний (ПЕМ) 88

- електронний сканувальний (СЕМ) 113
- електронний сканувальний просвічувальний 151, 262
- електронний сканувальний у середовищі (СЕМС) 157
- на відбивання 18
- на просвіт 18
- оптичний 16
- польовий іонний 268
- польовий іонний з атомним зондом 271
- сканувальний зондовий 213
- сканувальний конфокальний лазерний 267
- сканувальний тунельний 223

мікроскопія

- електронна низьких напруг 157
- електростатична силова 255
- конфокальна 265
- латеральних сил 251
- магнітна силова 254
- оптична ближнього поля 267
- польова іонна 268
- силова 214, 233
- силова модуляційна 253
- сканувальна ємнісна 256
- сканувальна еже-, 284
- тунельна 214

напруга

- зміщення 226
- прискорювальна 35

об'єктив 17

об'єм

- аналізований 119, 130, 166, 195
- взаємодії 51, 119, 130, 166

обернена ґратка 76

окуляр 17

переріз взаємодії 45, 50

п'єзосканер 214, 215

- власна нелінійність 217
- гістерезис 218
- повзучість (кріп) 219
- старіння 221

пік

- втрат 175
- кремнію 176
- нульових втрат 205
- плазмонний 205
- сумарний 176

піксель 15, 127

принцип

- зворотності ходу 16, 263

проекція 14

пучок

- недофокусований 91
- перефокусований 91
- сфокусований 91

растр 116

режим

- СОМРО-, 140
- ТОРО-, 140
- дифракції 92
- зображення 92
- поглинутого струму 148
- постійного струму 229
- сталої висоти 229

рівняння

- тонкої лінзи 17
- Хові-Уелана 106

робоча відстань 126

- розділення 20
 - граничне 130
 - енергетичне 169
 - зондової мікроскопії 257
 - у вторинних електронах 119
 - у зворотно розсіяних електронах 119, 141
- розподіл Пуасона 47, 50, 208
- розсіяння
 - багаторазові 46, 47
 - на плазмонах 49
 - на фонах 49
 - непружне 49
 - одноразове 46, 47
 - пружне (резерфордівське) 47
 - численні 46, 47
- середня довжина вільного пробігу 45
- система зворотного зв'язку 214, 229
- скан 214
- сканування 14
- спектрометр
 - рентгенівський з дисперсією по довжині хвилі 177, 183
 - рентгенівський з дисперсією по енергії 169, 175, 183
- спектроскопія
 - електронна 276
 - енергетичних втрат електронів 203
 - оже-електронна 276
 - раманівська 285
 - резерфордівського зворотного розсіяння 274
 - рентгенівська фотоелектронна 277
 - сканувальна тунельна 230
 - ультрафіолетова фотоелектронна 277
 - фотоелектронна 276
- стала камери 72, 78
- струм
 - зразка 151
 - пучка мінімальний 134
 - темновий 38
 - тунельний 226
- структурний фактор 66
- сфера Евальда (дзеркальна) 78
- флуоресценція 163, 175, 199
- X-випромінювання (рентгенівське)
 - гальмівне 55, 161
 - характеристичне 54, 161
- хімічний зсув 283
- час
 - кадрової розгортки 133, 154
 - мертвий 174
- яскравість 39

Навчальне видання

Тузяк Оксана Ярославівна
Курляк Василь Юрійович

ОСНОВИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТА ЗОНДОВОЇ МІКРОСКОПІЇ

Навчальний посібник

Редактор *О. Кузик*
Технічний редактор *С. Сенік*
Обкладинка *В. Рогана*

Формат 60×84/16. Умовн. друк. арк. 17,3.
Тираж 300 прим. Зам.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДК № 3059 від 13.12.2007 р.

Видруковано у книжковій друкарні «Коло»,
вул. Бориславська, 8, м. Дрогобич, Львівська обл., 82100.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДК № 498 від 20.06.2001 р.