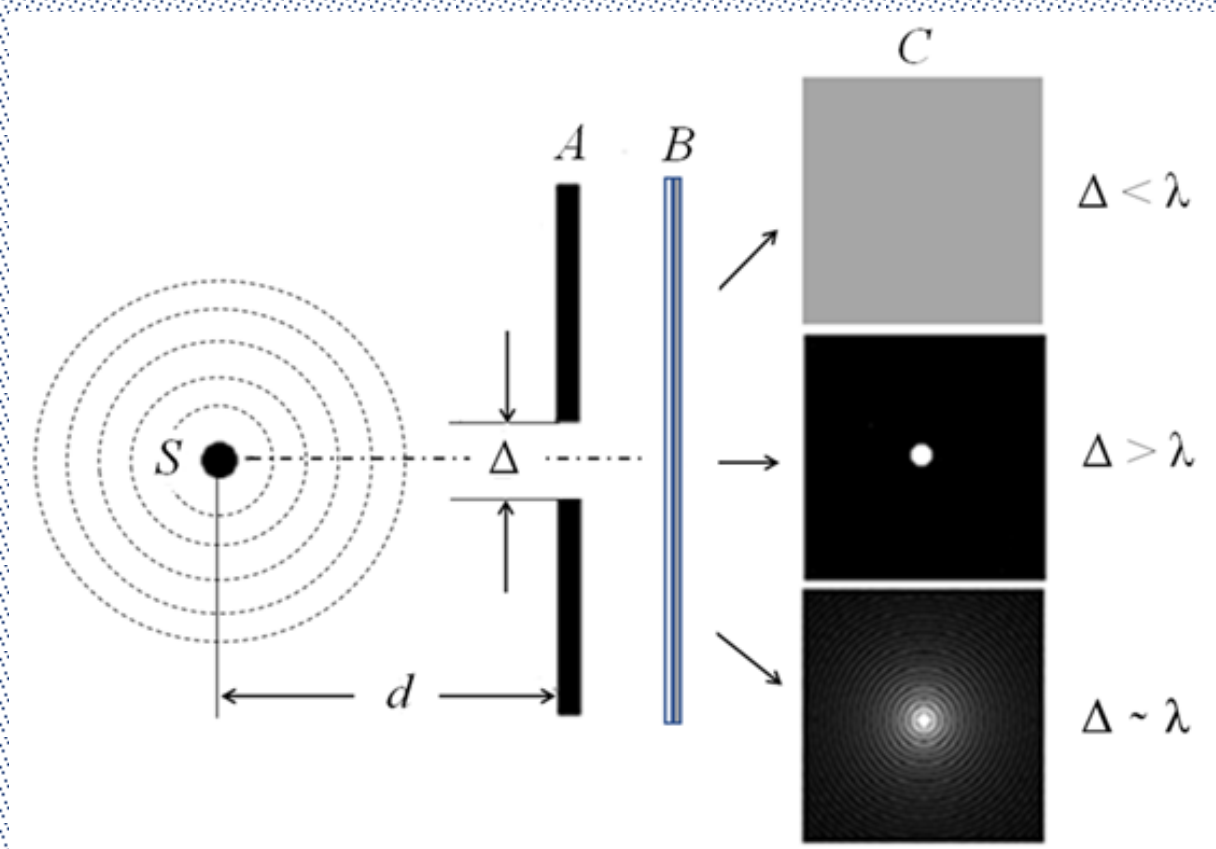


Суворов Э. В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ МИКРОСКОПИИ

Учебное пособие



2025

Оглавление

Предисловие	4
Введение	6
Глава 1. Микроскопия в видимом диапазоне света ($\lambda \sim 0,4 - 0,7$ мкм)	7
1.1. Физика волн.....	8
1.1.1. Принцип Гюйгенса-Френеля.....	9
1.1.2. Законы преломления световых волн на границах раздела сред.....	12
1.2. Оптика линз.....	14
1.2.1. Основные элементы рефракционных линз (их обозначения и правила формирования лучей, проходящих через линзу).....	15
1.2.2. Правила построения линз и формирование лучей света, проходящих через линзу.....	16
1.3. Микроскопия видимого диапазона волн (0,4 - 0,7 мкм).....	18
1.3.1. Методы освещения объектов в микроскопии. Светлопольный и темнопольный контраст.....	20
1.3.2. Амплитудный и фазовый контраст.....	21
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	25
<i>Рекомендуемая литература к главе 1</i>	25
Глава 2. Введение в электронную микроскопию	26
2.1. Схема просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).....	28
2.2. Физика электронной оптики.....	29
2.3. Электронный микроскоп - дифракционный прибор структурных исследований.....	34
2.4. Передаточная функция электронного микроскопа и её анализ.....	37
2.5. Примеры применения электронной микроскопии высокого разрешения (HREM) в дифракционном структурном анализе.....	40
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	43
<i>Примеры решения типовых задач</i>	44
<i>Рекомендуемая литература к главе 2</i>	46
Глава 3. Физические основы растровой электронной микроскопии	
3.1. Физические механизмы взаимодействия электронного зонда с веществом исследуемого образца.....	51
3.2. Формирование электронного зонда.....	58
3.3. Область взаимодействия электронов зонда с веществом образца... ..	60
3.4. Детекторы ответных сигналов в растровой электронной микроскопии.....	62

3.5. Основные механизмы формирования изображения в растровой электронной микроскопии.....	65
3.6. Примеры методов обработки сигналов в РЭМ.....	67
3.7. Примеры применения растровой электронной микроскопии.....	72
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>77</i>
<i>Рекомендуемая литература к главе 3.....</i>	<i>77</i>
Глава 4. Рентгеновский микроанализ.....	79
4.1. Методы регистрации рентгеновского спектра.....	80
4.2. Количественный рентгеноспектральный микроанализ.....	84
<i>Рекомендуемая литература к главе 4.....</i>	<i>88</i>
Заключение.....	88

ПРЕДИСЛОВИЕ

Одним из важнейших направлений современного научно-технического прогресса является **физическое материаловедение** (машиностроение, электроника во всех её областях, устройства памяти, микроскопия и пр., пр.). Основу всех экспериментальных исследований в материаловедении составляют структурные исследования материалов на атомном уровне. Основа методов таких исследований складывается из совокупности методов микроскопии: оптической, электронной просвечивающей и растровой, электронного микроанализа. Поэтому изучение методов микроскопии является важнейшей составляющей инженерно-физического образования современных материаловедов.

В рамках данного научного направления в нашей стране издано несколько великолепных учебных пособий. Среди них следует особо отметить замечательные книги ряда авторов: Р. Хейденрайх «Основы просвечивающей электронной микроскопии», Г.Н. Виноградова, В.В. Захаров «Основы микроскопии», К.Н. Морозова «Основы электронной микроскопии», В.Л. Миронов «Основы сканирующей зондовой микроскопии».

В предлагаемом учебном пособии основное внимание сосредоточено на физике волн (электромагнитных, де-Бройлевских), электронной оптики, механизмах взаимодействия электронов с атомами и электронами в исследуемом материале, методах обработки и анализа регистрируемых сигналов. Обсуждение всех явлений ведётся с единой точки зрения - физика взаимодействия электронов с веществом изучаемого объекта. Предлагаемая вниманию читателя книга — это, прежде всего, учебное пособие для студентов ВУЗов старших курсов, бакалавров, магистров, аспирантов и специалистов, работающих в области исследования структуры материалов.

В конце глав приводятся задачи с решениями, которые должны облегчить понимание основных разделов. По каждой главе дается обширный вопросник для закрепления изучаемого материала. В приложениях даны исторические справки об ученых, внесших неоценимый вклад в создание современного структурного анализа, приведен большой справочный материал, поможет читателю в решении конкретных задач структурного анализа.

Автор надеется, что настоящее пособие будет полезным не только для студентов, обучающихся по инженерно-техническим направлениям, но и для

аспирантов, стажеров-исследователей и инженеров, использующих в своей работе методы исследования структуры материалов.

Автор глубоко благодарен своим учителям: профессору *Г.С. Жданову*, профессору *М.М. Уманскому*, профессору *В.Л. Инденбому*, профессору *З.Г. Пинскеру* внесшим неизмеримый вклад в развитие мировой и отечественной школы кристаллографии. Особая благодарность автора доктору ф.м.н. В.Д Седых за громадную-титаническую правку текста рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение новых материалов: монокристаллов, сплавов, соединений, жидкостей (*используемых в науке, промышленности, быту*), обычно начинается с определения их структурных параметров. Понятие «структура материала» — это одна из важнейших *характеристик вещества*. Структурой определяются все физические свойства веществ: прочность и пластичность, электрические и магнитные характеристики, тепловые и термодинамические параметры, оптические свойства и др. Под *структурой* обычно понимают атомное устройство кристаллической решетки, элементарной ячейки: как устроены элементарные кристаллические ячейки вещества, какие дефекты (нарушения правильного расположения атомов) присутствуют в кристалле, какие и сколько таких нарушений имеется и т. д.

Микроскопия — это совокупность методов исследования объектов (пластинок, тонких пленок сложных соединений, тканей, клеток, микроорганизмов) с помощью устройств, формирующих их увеличенные изображения, анализа их структуры и состава. Наибольшее распространение получили оптические микроскопы (диапазон видимого света) и электронные микроскопы (использующие волны де-Бройля ускоренных электронов). Оптическая микроскопия широко применяется в медицине, биологии, материаловедении, криминалистике.

Что видят наши глаза? Обычно мы видим изображение поверхности объекта или неоднородности его объема (если объект прозрачный). Отраженный или проходящий свет, взаимодействуя с изучаемым объектом, изменяет распределение интенсивности за счет изменений коэффициента отражения в разных точках объекта, за счет неровностей поверхности, в случае прозрачного объекта за счет изменений коэффициента поглощения в разных точках объекта. В результате сложения перечисленных фактов возникает **УВЕЛИЧЕННОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ОБЪЕКТА – В ВИДЕ фотографии**. Так вот **МИКРОСКОПИЯ** позволяет рассматривать мелкие детали этого увеличенного изображения.

Первоначально микроскопы были только оптическими приборами, использующими диапазон видимого света. Первый микроскоп известен с 1560 г. Его авторы – голландский мастер очков Ханс Янсен и его сын

Захария Янсен, хотя информации об этом в литературе очень мало. Оптическая микроскопия работает в диапазоне длин волн 0,4—0,7 мкм с увеличением до 2000 раз.

Идея просвечивающего электронного микроскопа состояла в замене видимого света на электронный пучок. Известно, что для улучшения разрешения микроскопа, необходимо уменьшение длины волны электромагнитного излучения до ультрафиолетового диапазона или рентгеновского (длина волны сопоставима с межатомными расстояниями в веществе) и основная трудность состоит в фокусировке ультрафиолетовых и, тем более, рентгеновских лучей. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом заметно отличается от диапазона видимого света т. к. коэффициент преломления в этом случае всегда меньше $n < 1$ (меньше на 10^{-4}) и поэтому **невозможно создать рентгеновские рефракционные линзы**. Особенность взаимодействия рентгеновских лучей с веществом отличает рентгеновские системы от оптических и электронных. Электрические и магнитные линзы для этой цели также неприменимы, так как рентгеновские лучи инертны к электрическому и магнитному полям. Поэтому в рентгеновской микроскопии для фокусировки рентгеновских лучей используют явление их полного внешнего отражения изогнутыми кристаллографическими плоскостями или дифракционные линзы Френеля.

ГЛАВА 1

МИКРОСКОПИЯ В ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ СВЕТА ($\lambda \sim 0,4 - 0,7$ мкм)

Немного истории. Самые ранние представления о природе света начали складываться ещё до нашей эры у древних греков и египтян. Эвклид (Эвклид, ~ 325 — 265 годы до н.э.) древнегреческий математик, геометр, автор дошедших до нас удивительных трактатов «Евклидова геометрия» и «Оптика» утверждал, «...свет распространяется по прямой линии...». Тит Лукреций Кар (примерно 98 - 55 гг. до н.э.) - римский поэт и философ в трактате «О природе вещей» пишет «...свет состоит из мельчайших движущихся частиц...» Так начинала складываться *корпускулярная теория света*. Начиная с I – IV веков н.э. обсуждаются уже две природы света: корпускулярная и волновая. Начало корпускулярного подхода обычно связывают с Евклидом. Основателем волнового подхода можно считать Рене Декарта, который рассматривал свет как возмущения в мировой

субстанции — эфире. Исаак Ньютон считал, что свет — это поток частиц (корпускул), движение которых подчиняется законам механики. Это так называемая *корпускулярная теория*. Английский естествоиспытатель и изобретатель *Роберт Гук* и нидерландский механик, физик, математик и астроном *Христиан Гюйгенс* полагали, что свет — это волны, аналогичные механическим волнам, распространяющиеся в некоторой среде — мировом эфире (*волновая теория* 17-18 в.). В XIX в. Д.К. Максвелл, М. Фарадей, Г. Герц, Д.Э. Хьюз установили, что свет — это электромагнитные волны с длиной волны в вакууме 380—780 нм (790—385 ТГц) и скоростью распространения 300 000 км/сек.

1.1. Физика волн

В основе всех процессов формирования и передачи изображения объекта лежат волновые процессы. Под понятием волна обычно понимают процесс распространения возмущения в среде или пространстве (*возмущение - периодическое отклонение какого-то параметра среды от равновесного состояния*). Например, точки в какой-то области упругой среды, например на поверхности, отклоняются вблизи своего положения равновесия, т.е. колеблются (например) вверх-вниз, а эта область колебаний перемещается по поверхности среды. Однако при этом очень важно, что сами частицы среды не перемещаются по поверхности, а только колеблются вверх-вниз в области своего расположения. Параметрами, колеблющимися вблизи положения равновесия могут быть, например величина смещения какой-то частицы среды от положения равновесия, параметр локальной деформации среды, величина локальной поляризации, параметры электризации или намагниченности и пр.

Параметр возмущения есть функция координаты пространства и времени $\zeta(x,t)$. Если возмущение распространяется в пространстве со скоростью v в направлении координаты x , то уравнение такой волны можно записать в виде

$$\zeta(x,t) = f(t - x/v) \quad (1.01)$$

По целому ряду причин в физике особую роль играют гармонические волны. В более привычной форме, волна имеет вид

$$\zeta(x,t) = \zeta_0 \cdot \cos(\omega t - kr) \quad (1.02)$$

Здесь ω - циклическая частота волны, $k=2\pi/\lambda$ - волновое число, v - фазовая скорость, r - координаты точки возмущения. Волновое уравнение, описывающее такую волну, имеет вид

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} \quad (1.03)$$

Линия вдоль которой величина параметра отклонения среды от равновесия сохраняется одинаковой носит название **ФРОНТ ВОЛНЫ**. В зависимости от формы фронта волны бывают плоские, сферические или более сложной формы. В зависимости от направления смещения параметра среды в области отклонения от равновесия, вдоль или поперёк направления распространения волны, различают волны поперечные и продольные.

1.1.1. Принцип Гюйгенса-Френеля.

В основе физики всех волновых процессов лежит **принцип – закон Гюйгенса-Френеля** (17-18 в. в.). Принцип Гюйгенса-Френеля состоит в том, что каждая точка волнового фронта является вторичным (то есть новым) источником сферических волн, а огибающая этих вторичных волн задает положение нового волнового фронта в следующий момент времени. На рис. 1.01. показано действие этого принципа. Сферическая волна подходит к препятствию, в котором имеется одно отверстие, и точка фронта волны, дошедшая до отверстия, становится новым источником сферической волны.

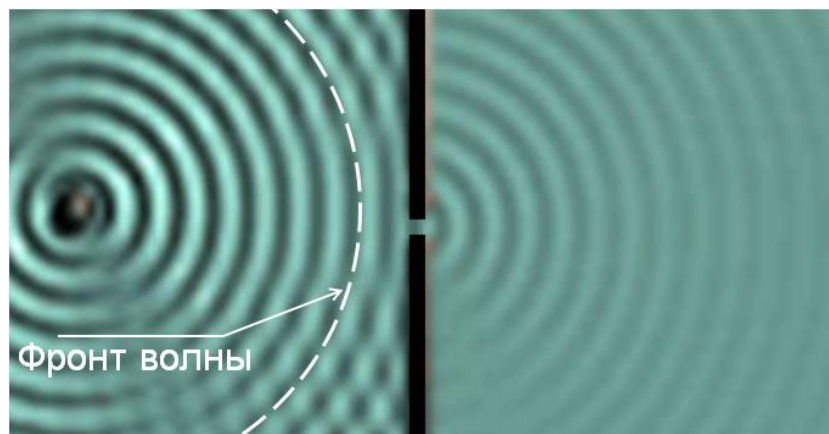
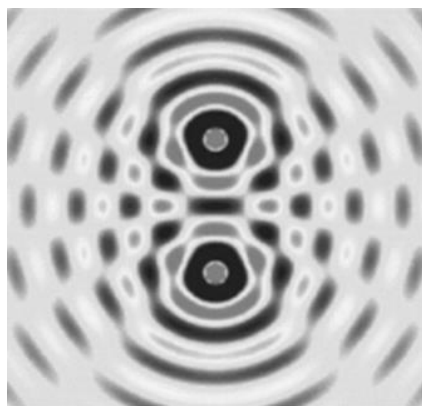


Рис.1.01. Демонстрация принципа Гюйгенса-Френеля.

Важнейшими процессами в физике волн являются **интерференция и дифракция волн**. Наиболее удобно и наглядно описывать явления дифракции и интерференции на примере *световых волн*. Интерференция – это сложение волн. Дифракция — это явление огибания волнами препятствий. Явление дифракции света впервые наблюдалось и описано

итальянским физиком, и астрономом *Франческо Гримальди** в конце XVII в. Физика этого явления была объяснена значительно позже, в начале XIX в. в работах британского ученого-энциклопедиста *Томаса Юнга** и французского физика *Огюстена Френеля**. Дифракция волн это следствие *принципа Гюйгенса — Френеля*: каждая точка волнового фронта волны является источником новых вторичных сферических волн, сложением которых и определяется волновое поле в любой точке пространства.

Интерференция волн — это сложение нескольких волн от разных источников, распространяющихся в одном направлении с учетом их фаз. Если волны приходят в данную точку с противоположной фазой, то они гасят друг друга, т.е. суммарная амплитуда становится равной нулю. Если волны приходят в эту точку с одинаковой фазой амплитуды их складываются. Волны и возбуждающие их источники называются *когерентными*, если разность фаз волн не зависит от времени, т. е. $\varphi_1 - \varphi_2 \neq f(t)$ где φ_1, φ_2 — фазы взаимодействующих волн; t — время. Различают понятия временной и пространственной когерентности. На рис. 1.02.а. представлена картина интерференции волн от двух когерентных источников. На фотографии видны направления максимумов и минимумов, возникшие при сложении волн. Это, например, типичная картина сложения двух волн на поверхности воды (рис. 1.02б).



а) — схема интерференции



б) — фотография волн на поверхности воды

Рис.1.02. Картина интерференции волн от двух когерентных источников

Дифракция волн — это огибания волнами препятствий (обход препятствий), т.е. распространение в область геометрической тени с образованием периодических изменений интенсивности волны в пространстве. На рис. 1.03. показан пример распространения волны в область геометрической тени.

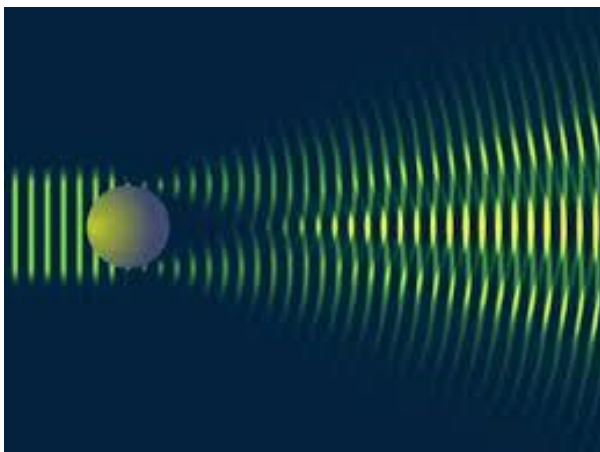


Рис.1.03. Дифракция волны на круглом препятствии (распространение волны в область геометрической тени).

Различают два типа дифракции: *дифракцию Фраунгофера*, когда рассеиваются плоские волны (именно этот случай будет рассмотрен ниже), и *дифракцию Френеля*, когда к препятствию подходит сферическая волна. Такие явления часто встречаются в природе, например, дифракция волн на поверхности воды, дифракция света на разнообразных препятствиях, дифракция звуковых волн, радиоволн и пр.

В случае препятствий, размеры которых больше длины волны λ , образуется своеобразный волновой луч (например, световой зайчик на стене затемненной комнаты). Если длина волны λ заметно больше размеров препятствий, волна с ним взаимодействует слабо. В этом случае за препятствие проникает очень малая доля волнового фронта и, следовательно, малая доля энергии волны (световая тень, звуковая тень, ограничения при передаче телевизионного сигнала и пр.). Например, во время шторма морские волны не проходят в бухту с узким проливом. Именно поэтому морские и океанские порты размещаются в бухтах. Океанские пляжи, например, закрывают от больших волн волнорезами.

Для возникновения дифракции необходимо, чтобы длина волны λ была соизмерима с размерами препятствия (отверстия). На рис.1.04. представлено три случая соотношений длин волн и размеров отверстий.

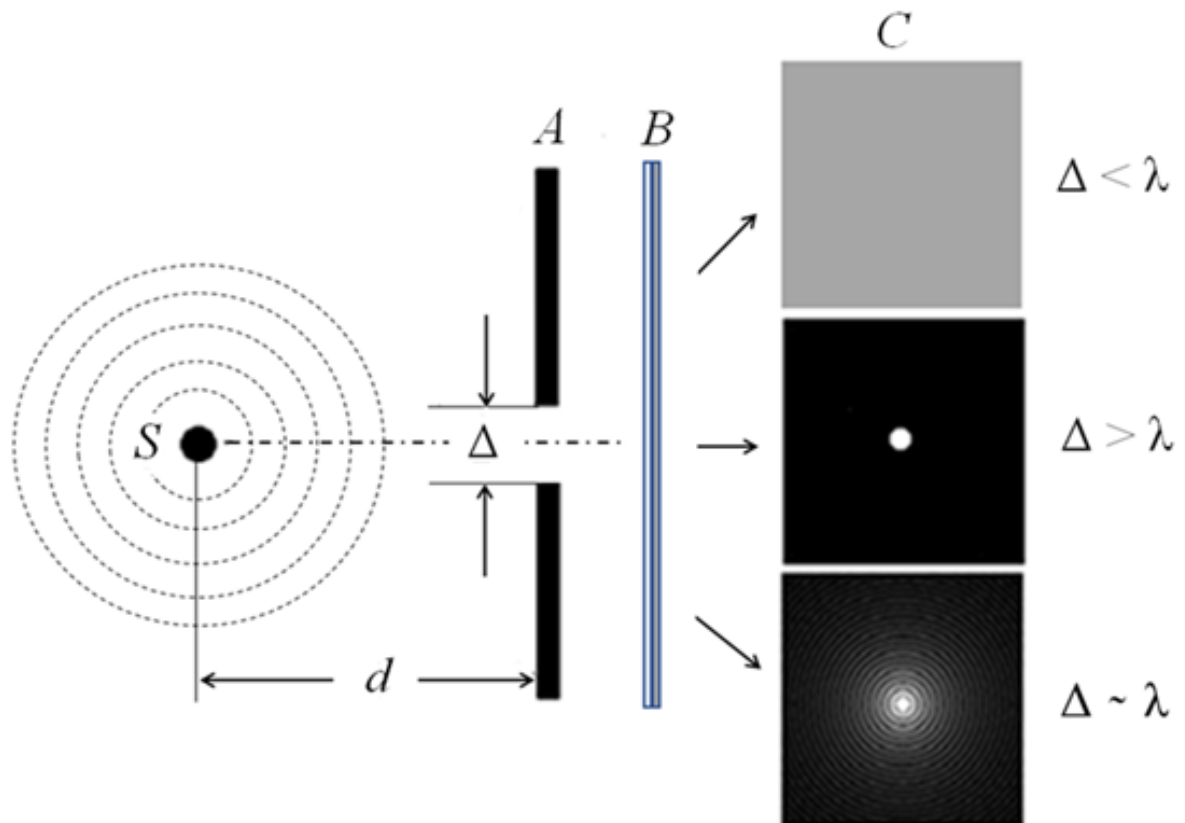


Рис. 1.04. Рассеяние света на круглом отверстии при разных соотношениях длины волны и размеров отверстия. S — источник излучения; A — экран с круглым отверстием диаметром Δ ; B — детектор, регистрирующий картину рассеяния; λ — длина волны; d — расстояние от источника излучения до экрана; C — изображения картин рассеяния на круглом отверстии (Фурье-образы) для разных длин волн.

1.1.2. Законы преломления световых волн на границах раздела сред.

Световой луч, пересекая границу двух сред, входя в более оптически плотную среду отклоняется в сторону к нормали поверхности раздела сред. Это явление получило название закона преломления. Закон преломления света впервые сформулирован голландским математиком **Виллебрандом Снеллиусом**

в 1621 г. (опубликован Рене Декартом 1637!!!).

$$n_1 \cdot \sin \alpha_1 = n_2 \cdot \sin \alpha_2 \quad (1.04)$$

n_1, n_2 — коэффициенты преломления двух сред; α_1, α_2 — углы между нормалью к поверхности раздела и направлениями падающего и преломленного лучами.

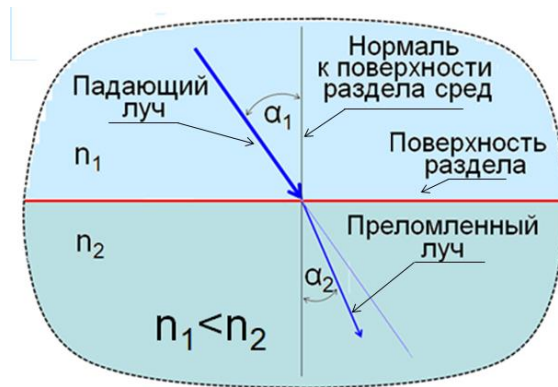


Рис.1.05. Иллюстрация закона Снеллиуса

Коэффициент преломления $n \approx 1 + \chi/2$ любого вещества определяется функцией распределения электронной плотности этого вещества $\rho(r)$ и длиной волны λ падающего излучения и определяется соотношениями, $\chi(r) = -R \cdot \frac{\lambda^2}{\pi} \cdot \rho(r)$ - коэффициент поляризации среды. Тогда связь диэлектрической проницаемости материала и коэффициента преломления будет иметь вид

$$\varepsilon = \frac{1}{c^2} = 1 + \chi = n^2$$

Для видимого света $\lambda \sim 10^{-4}$ см, а для рентгеновского излучения $\lambda \sim 10^{-8}$ см.

Световой луч при преломлении на границе сред ($n_1 < n_2$) всегда будет отклоняться в сторону нормали к поверхности раздела сред. Эту формулу получили в 1880 году независимо друг от друга датский физик Людвиг В. Лоренц и голландский физик Хендрик А. Лоренц.

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (1.05)$$

Эта зависимость получила название закона «**Лоренц-Лорнтца**». Любая граница раздела двух сред для световых волн ($\lambda \sim 0.4 \cdot 10^{-4} - 0.7 \cdot 10^{-4}$ см) является простейшим спектрометром, разделяющим световые волны по углам преломления. Этот спектрометрический эффект можно заметно усилить за счет двух границ раздела между средами, расположенными под углом (например призма Рис. 1.06.).

Величина угла отклонения при преломлении зависит от длины волны. Призма будет разлагать падающую волну в спектр по длинам волн. Чем короче длина волны, тем больше угол преломления.

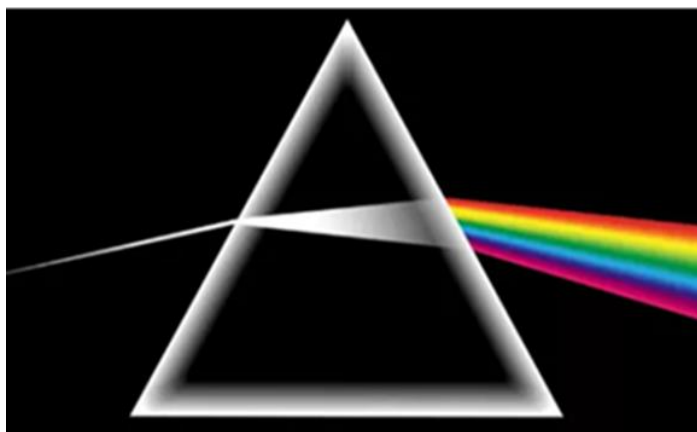


Рис. 1.06. Призма разлагает падающий луч света на спектр по длинам волн.

1.2. Оптика линз

В основе конструкции всех оптических приборов лежат линзы. Слово «линза» происходит от латинского слова «*lens – чечевица*». Линзы это один из наиболее распространенных элементов в оптике видимого света. Линзой называется оптический прибор, который управляет направлением распространения световых лучей и фокусирует их в определенных точках пространства.

По принципу действия линзы делятся на две группы: 1. Рефракционные линзы; 2. Дифракционные линзы. Рефракционные линзы это прозрачное тело, ограниченное двумя криволинейными поверхностями (обычно это сферические поверхности). Внешний вид двояко выпуклых рефракционных оптических линз показан на рис. 1.07.



Рис. 1.07. Внешний вид рефракционных линз

Любую линзу можно представить в виде набора призмы тогда становится понятным формирование хода лучей линзой

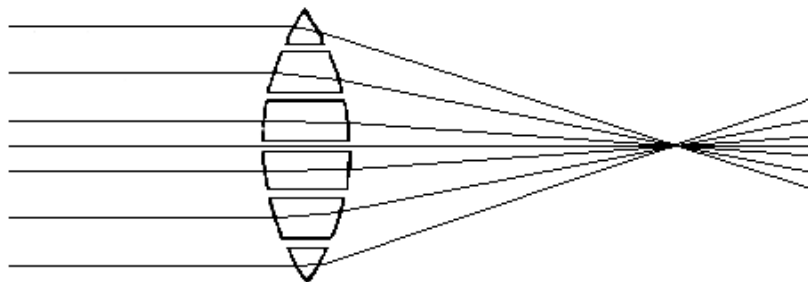


Рис.1.08. Схема работы линзы – линза в виде набора призм.

(Работа рефракционных линз основана на принципах преломления света на границах раздела сред)

Немного истории. Линзы известны более 3000 лет. Одна из первых линз была найдена при раскопках в древней столице Ассирии (1853). (Ассирия, древнее государство на территории современного Ирака) Обнаруженная линза имеет форму близкую к овалу, одна из сторон выпуклая, а другая плоская, имеет 3-х кратное увеличение (Британский музей). Известен, по-видимому, один из первых случаев применения линз для коррекции зрения.

Клавдий Нерон (38 – 67 г.г. до н.э.). Римский император смотрел гладиаторские бои через вогнутое стекло для исправления близорукости. Сенека (3 в. до н.э.) описал увеличительный эффект, который даёт стеклянный шар, заполненный водой. Линзы получили широкое использование с появлением очков примерно с 1280-х годов в Италии.

1.2.1. Основные элементы рефракционных линз (их обозначения и правила формирования лучей, проходящих через линзу)

Линзой называется прозрачное тело, ограниченное с двух сторон криволинейными поверхностями. На рис. приведена геометрия построения обычной линзы

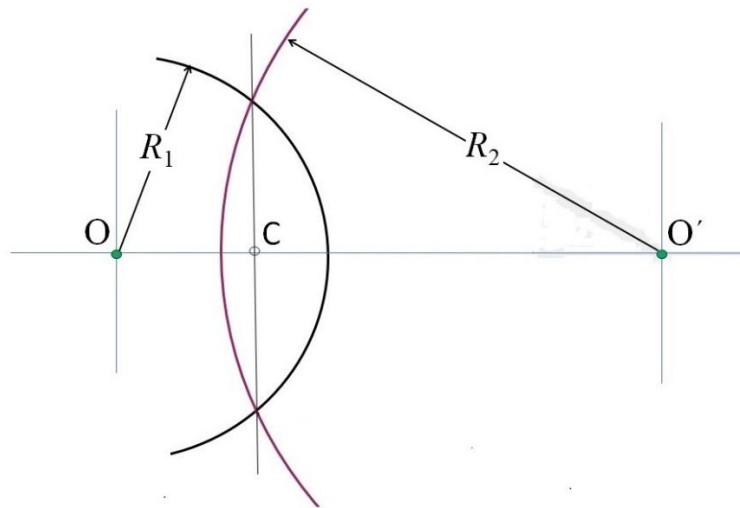


Рис. 1.09. Геометрия линзы. (O – передний фокус; O' – задний фокус; C – оптический центр линзы; R_1 , R_2 – радиусы сфер формирующие поверхности линз; линия, проходящая через фокусы линзы OO' – главная оптическая ось линзы).

Линзы бывают собирающие и рассеивающие. На рис. 1.10. показаны схемы разнообразных линз, используемых в современных оптических приборах.

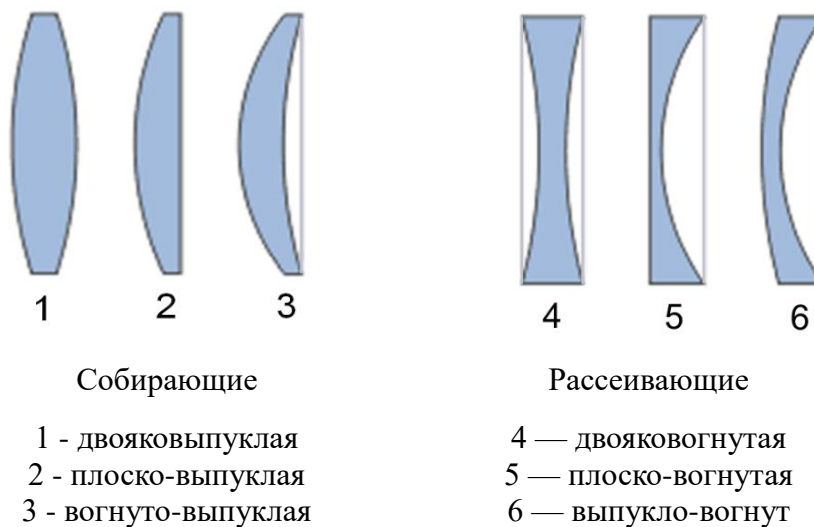


Рис.1.10. Типы оптических линз.

1.2.2. Правила построения линз и формирование лучей света проходящих через линзу.

Прямая линия, проходящая через центры кривизны OO' поверхностей линзы называется главной оптической осью.

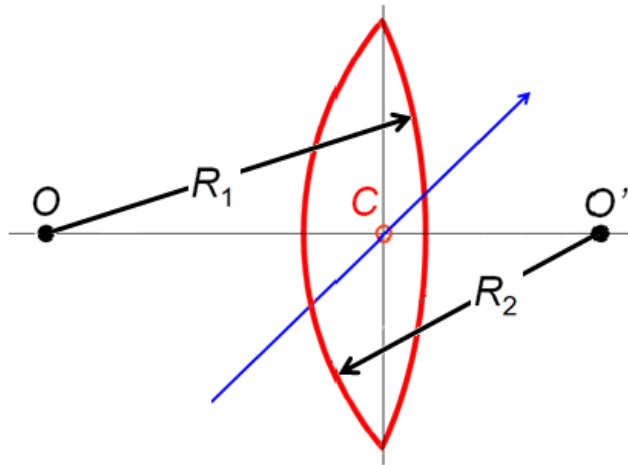


Рис.1.11. Основные элементы линзы и их названия.
 OO – главная оптическая ось; точка C – центр линзы;
 R1 и R2 – радиусы сфер образующие поверхность линзы.

Точка C, лежащая в центре линзы на главной оптической оси, называется оптическим центром линзы. Лучи проходящие через центр линзы не отклоняются!!!

Обычно в рисунках для их упрощения линзы изображают в виде прямой линии со стрелками на концах. В дальнейшем в данном тексте мы будем пользоваться именно таким методом.

Если световой луч, падающий на линзу, проходит через некоторую точку F_1 на главной оптической оси, а выходящий из линзы луч параллелен главной оптической оси, эта точка F_1 называется передним фокусом линзы.

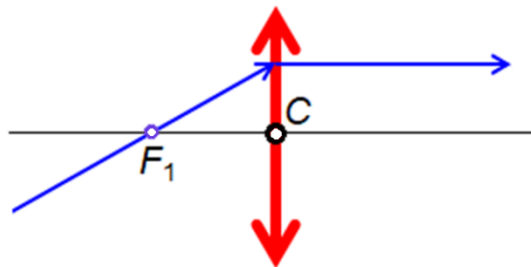


Рис.1.12. Правила прохождения лучей через линзу.

а - луч, проходящий через передний фокус линзы выходит из линзы параллельно главной оси.

Если падающий на линзу световой луч параллелен главной оптической оси, а выходящий из линзы луч проходит через некоторую точку F_2 на главной оптической оси, эта точка называется задним фокусом F_2 линзы

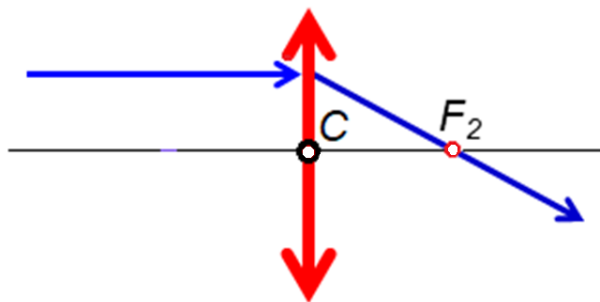


Рис.1.13. Правила прохождения лучей через линзу.

б - луч, идущий параллельно главной оси линзы выходя из линзы пересекает главную ось в заднем фокусе линзы

Плоскость, перпендикулярная главной оптической оси и проходящая через фокус линзы, называется фокальной плоскостью.

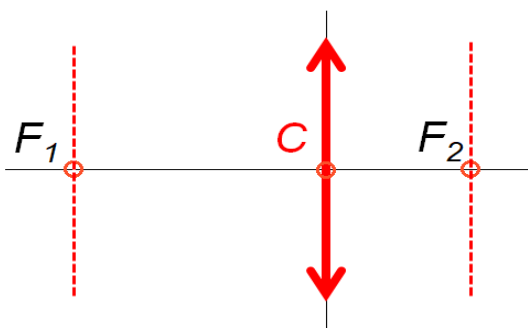
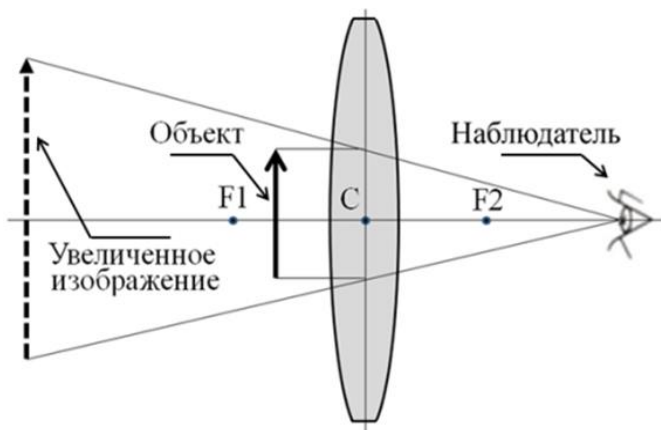


Рис. 1.14. Фокальные плоскости линзы.

Фокальную плоскость, проходящую через точку F_1 , называют передней фокальной плоскостью, а фокальную плоскость, проходящую через точку F_2 , называют задней фокальной плоскостью.

1.3. Микроскопия видимого диапазона волн (0,4 -0, 7 мкм)

По-видимому, самый известный оптический инструмент — это глаза человека и других живых существ. Простейший увеличительный инструмент в оптике видимого света — это лупа. Если объект наблюдения разместить между оптическим центром линзы и её передним фокусом мы будем наблюдать увеличенное изображение объекта. Схема такого эксперимента и пример наблюдения страницы текста приведены на рис. 10.15. На изображении текста наблюдаются искажения, связанные со сферической aberrацией. Если линзу слегка перемещать вдоль оси линзы, то будут фокусироваться различные участки изображения текста (середины или края по отношению к центру лупы).



а) Схема формирования изображения



б) пример увеличенного изображения страницы текста со сферическими искажениями.

Рис.1.15. Простейший увеличительный прибор -лупа.

Идея оптического микроскопа очень простая. Изучаемый объект освещается светом и помещается на оптической оси прибора перед объективом. Объектив формирует первое промежуточное изображение. Вторая линза (окуляр) строит второе увеличенное изображение объекта, которое и наблюдается глазами через окуляр. На рис. 1.16. показан пример хода лучей в оптическом микроскопе. Объект освещается светом при помощи специального устройства - конденсора. Конденсор формирует необходимый для данного эксперимента поток световых лучей (параллельный, сходящийся или расходящийся). Объект размещается между передним фокусом и двойным фокусным расстоянием объектива. Объектив формирует первое (промежуточное) изображение объекта. Вторая линза-окуляр в данной схеме выполняет роль лупы, которая образует увеличенное изображение объекта, рассматриваемое глазом наблюдателя.

Изучаемый объект-образец может быть прозрачным или не прозрачным. В первом случае исследуется внутренняя структура образца. Во втором - исследуется структура поверхности. При этом освещение объекта должно направляться со стороны объективной линзы. Такие микроскопы получили в литературе название металлографических микроскопов т.к. позволяют исследовать поверхность металлического шлифа. На рис. 1.16. приведены две схемы таких микроскопов.

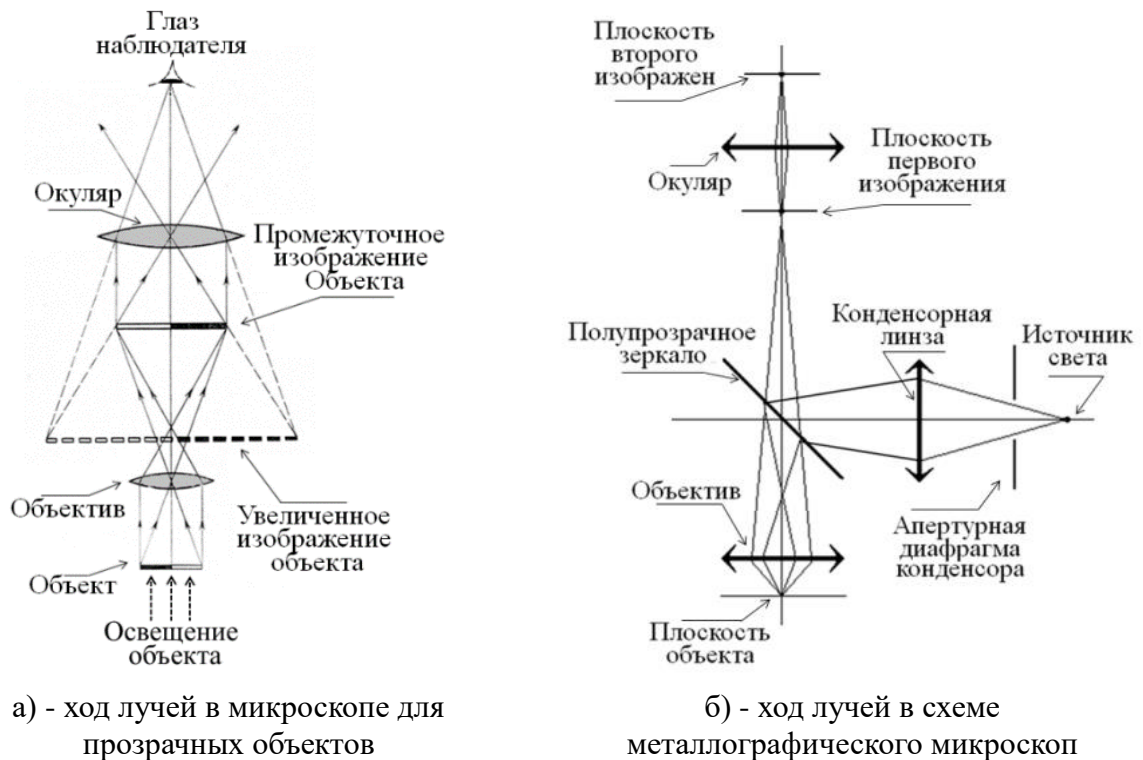


Рис.1.16. Схема хода лучей в двух линзовом оптическом микроскопе.

1.3.1. Методы освещения объектов в микроскопии. Светлопольный и темнопольный контраст

Схемы освещения в микроскопии сильно влияют на формируемое изображение объекта. Различают два вида освещения образца – прямое освещение и наклонное, косое. Если свет направлен приблизительно параллельно оптической оси системы, формируется *светлопольный контраст*. Контраст, сформированный при наклонном к оптической оси освещении, называется *темнопольным контрастом*. Рассмотрим в качестве примера ямку на непрозрачной гладкой поверхности и направим на нее свет вдоль линии близкой к нормали поверхности. Направленные на такую поверхность лучи света будут по-разному отражаться от гадкой части поверхности и стенок ямки. Это продемонстрировано на рис. 1.17.

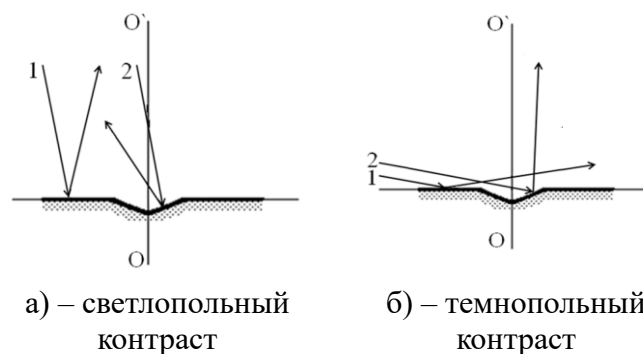


Рис.1.17.Формирование изображения поверхности объекта при отражении света.

Гладкие края поверхности образца будут наблюдаться яркими (лучи 1), а ямка будет темной, так как обе ее стенки будут отражать свет под углом к оптической оси (лучи 2) и эти лучи будут не видны вдоль оси прибора (см. рис. 1.17а). Если образец освещается под углом к оптической оси (см. рис. 1.17б) изображение света от объекта, будет формироваться иначе. Гладкая поверхность образца будет практически не видна т.к. отраженные лучи (лучи 1) будут уходить в сторону от оптической оси, а одна из стенок ямки будет ярко видна (лучи 2). Это темнопольный контраст. На рис.1.18 приведен пример контраста на отражение. Аналогичная картина будет наблюдаться и на просвет образца. Однако в этом случае механизм образования контраста связан с неоднородностью объекта по объему, например, с вариациями коэффициентов поглощения или преломления внутри объекта.

1.3.2. Амплитудный и фазовый контраст

Выше (в части 3) уже обсуждался вопрос о дифракционном механизме образования изображения при помощи линз. Изображение в оптических устройствах формируется за счет двух *физических механизмов* – за счет изменения *амплитуды волны* и за счет *изменения ее фазы* при взаимодействии с изучаемым объектом. Рассмотрим два примера взаимодействия волн с объектом для случаев отражения и прохождения. На рис.1.18. приведен такой пример.

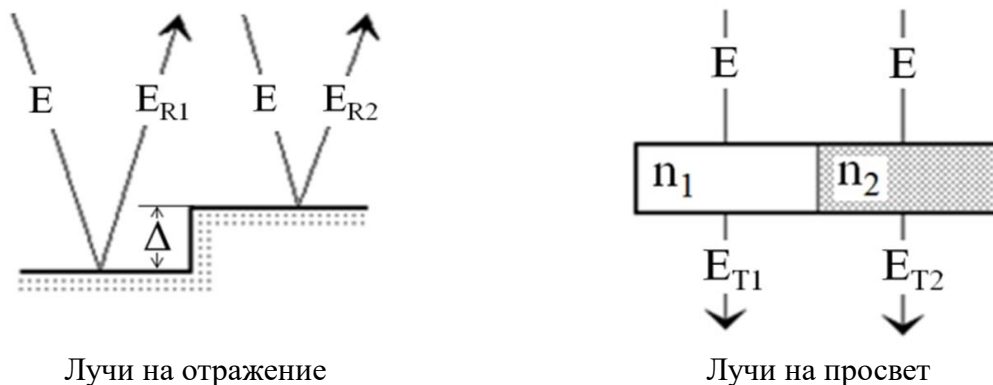


Рис.1.18. Две схемы наблюдения объекта.

Направим на объекты (см. рис. 1.18а и рис. 1.18б) волну $E = E_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)}$. При взаимодействии с объектом возникнут отраженные и проходящие волны. $E_R = A_R \times E_0 \times e^{i(\omega t + \varphi_R)}$ $E_T = A_T \times E_0 \times e^{i(\omega t + \varphi_T)}$. В случае отражения коэффициент A_R определяется параметрами поверхности, а фаза φ_R разностью хода лучей Δ . При прохождении на просвет амплитуда A_T будет определяться прозрачностью образца, а фаза φ_T – разницей в коэффициентах преломления

n_1 и n_2 . В экспериментах обычно регистрируется не амплитуда, а интенсивность волны (яркость).

$$I_R = |A_R \mathbf{E}_R \cdot A_R \mathbf{E}_R^*| = A_R \cdot E_0^2 \quad I_T = |A_T \mathbf{E}_T \cdot A_T \mathbf{E}_T^*| = A_T^2 \cdot E_0^2 \quad (1.06)$$

Поэтому фазовая часть контраста теряется и в эксперименте наблюдается только амплитудный контраст. На первый взгляд этот факт не кажется очень существенным. Однако в разделе 6.1. было показано, что в фазовой части контраста сосредоточена значительная доля информации об объекте. Можно ли ее каким-либо образом увидеть?

Впервые идея детектирования фазового контраста была предложена в 1934 году Ф. Цернике (голландский физик, лауреат Нобелевской премии 1953 года). Рассмотрим подробнее, в чем суть идеи фазового детектирования. Волна прошедшая или отраженная *объектом* может быть записана в виде

$$\begin{aligned} E(x) &= E_0 \times \sin[\omega t - \Delta\varphi(x)] = \\ &= E_0 \times \sin\omega t \times \cos\Delta\varphi(x) - E_0 \times \sin\Delta\varphi(x) \times \cos\omega t \end{aligned} \quad (1.07)$$

Если рассматриваемый фазовый объект достаточно тонкий, т.е. $\Delta\varphi(x,y) \ll 1$, записанное выше выражение можно переписать

$$\begin{aligned} E(x) &= E_0 \times \sin\omega t \times \cos\Delta\varphi(x) - E_0 \times \sin\Delta\varphi(x) \times \cos\omega t \approx \\ &\approx E_0 \times \sin\omega t - E_0 \times \Delta\varphi(x) \times \cos\omega t \end{aligned} \quad (1.08)$$

Сдвигая фазу второго слагаемого на $\pi/2$ или на четверть длины волны $\lambda/4$ можно будет произвести простое суммирование последних двух слагаемых т.е. при этом фаза $\Delta\varphi(x)$ переходит в амплитуду волны. Это и называется фазовым детектированием.

$$E(x) = E_0 \times [1 - \Delta\varphi(x)] \times \sin(\omega t) \quad (1.09)$$

Интенсивность прошедшей волны содержит информацию об амплитуде и фазе.

$$I(x) = |E(x)|^2 = E_0^2 \times [1 - \Delta\varphi(x)]^2 \quad (1.10)$$

Таким образом, все изменения фазы волны, связанные с тонкими деталями изображения объекта, становятся дополнительным сомножителем в

интенсивности волны. Это и есть суть идеи фазового детектирования предложенной Ф. Цернике. Именно за реализацию этого открытия Ф. Цернике был удостоен звания лауреата Нобелевской премии по физике.

Идея детектирования фазового контраста лежит в основе схемы фазово-темнопольного микроскопа (см. рис. 1.19.).

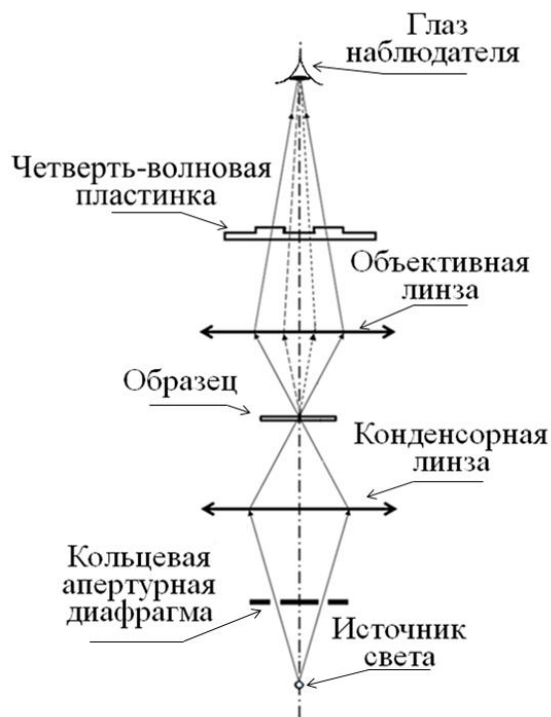


Рис.1.19. Оптическая схема фазово-темнопольного микроскопа Ф. Цернике.

Фазово-темнопольный микроскоп работает следующим образом. Свет от источника проходит через кольцевую диафрагму конденсора и направляется линзой конденсора на образец. Очень существенно что свет, прошедший через кольцевую диафрагму, идет вдоль конической поверхности, а не вдоль оси микроскопа т.е. происходит наклонное освещение образца. Пройдя через образец эти лучи наклонного освещения далее распространяются также вдоль такой же конической поверхности до объективной линзы и далее фокусируются на четвертьволновую пластинку именно в той ее кольцевой части, где происходит сдвиг фазы волны на $\pi/2$ (эти лучи на схеме приведены сплошными линиями). Кроме этого, наклонного освещения, образец будет рассеивать свет по другим направлениям, и объективная линза их также направит на четвертьволновую пластинку в соседней ее части, где сдвига на $\pi/2$ уже не будет (эти лучи на схеме приведены пунктирными линиями). Таким образом глаз наблюдателя зафиксирует суммарную волну, несущую фазовый контраст исследуемого образца.

Практически все современные микроскопы имеют в конструкции наборы необходимых элементов (объективы с разным увеличением, наборы окуляров, наборы линз конденсора, различные диафрагмы и пр. элементы) позволяющие при необходимости получать различные кратности увеличения, светлпольное, темнопольное и фазовое изображение исследуемого объекта. В большинстве серийных микроскопах увеличенное изображение объекта может регистрироваться цифровой камерой.

Увеличение микроскопа определяется произведением кратностей объектива и окуляра. Для современного оптического микроскопа эта величина ограничена величиной 1500 – 2000 раз. Это ограничение в первую очередь связано с оптическим разрешением. Оптическое разрешение определяется с диапазоном длин волн видимого света $\lambda \sim 0,4-0,7$ мкм. Согласно оценкам Релея, максимальное линейное разрешение микроскопа может быть не выше 200-350 нм (0,2-0,35 мкм). Для сравнения глаз человека имеет разрешающую способность около $\varepsilon \sim 0,1$ мм. Таким образом применение микроскопии увеличивает возможности человеческого глаза примерно в 1000 раз.

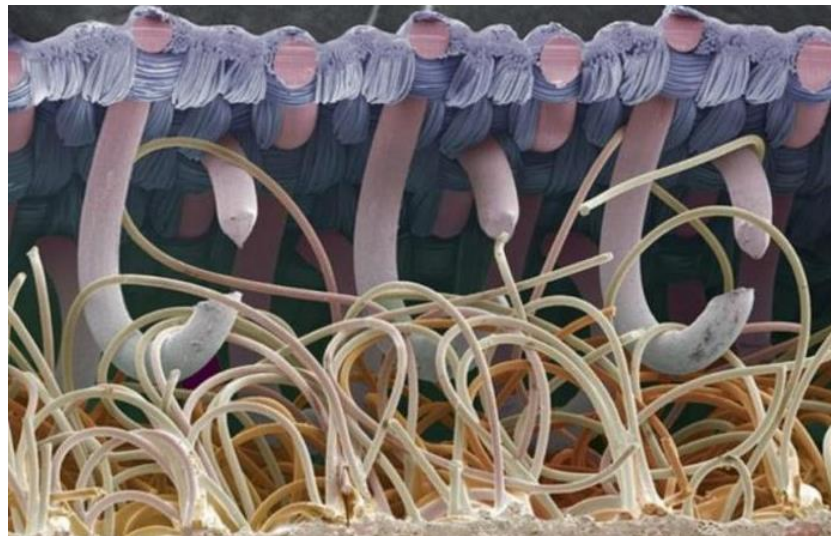


Рис. 1.20. Изображение фрагмента туалетной бумаги, увеличенное в 500 раз. На снимке видны растительные волокна, которые формируют все виды бумажных соединений.

На рисунках 1.20 и 1.21 приведены примеры увеличенных изображений структуры бумаги и живого без позвоночного существа Tardigrada.

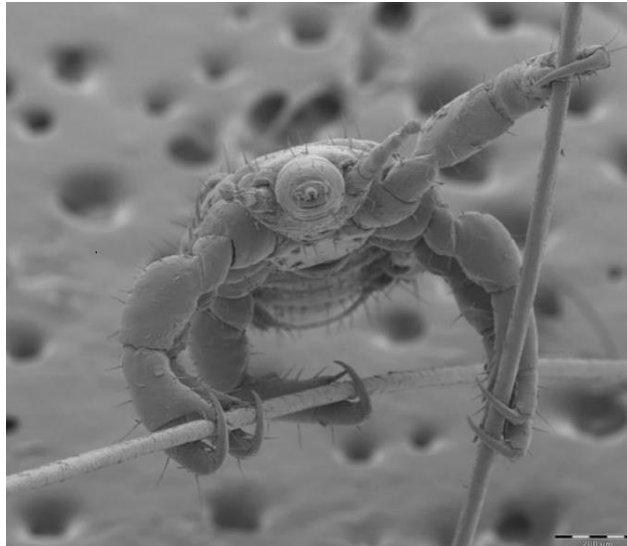


Рис.1.21. Тихоходки (Tardigrada) — это тип микроскопических беспозвоночных, известные как самые выносливые существа на Земле, способные переживать экстремальные условия

Контрольные вопросы и задания

1. Закон преломления света на границе раздела
2. Как работают оптические линзы. Как распространяются лучи проходя линзу.
3. Основные элементы оптических линз.
4. Линейное разрешение линзы. Чем оно определяется.
4. Аберрации линз.
5. Как формируется изображение в линзах идея Э. Аббе.
6. Как работает оптический микроскоп.
6. В чем принципиальное отличие оптики видимого света и рентгеновского излучения.
7. Разрешение оптического микроскопа.

Рекомендуемая литература к главе 1

1. *Борн, М.* Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф — перевод с английского Бреуса С.Н., под редакцией Г.П. Мотулевича, Москва: Наука, 1970 — 855 с.
2. *Суханов, И.И.* Основы оптики. Теория изображения: учебное пособие для вузов / И.И. Суханов. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2017.
3. *Гудмен, Дж.* Введение в Фурье-оптику / Дж. Гудмен; перевод с английского В.Ю. Галицкого, М.П. Головея под редакцией Г.И. Косоурова — Москва: Мир, 1970 — 364 с.

4. *Иродов, И.Е.* Волновые процессы. Основные законы: пособие для вузов / И.Е. Иродов — Москва: Издательство БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.
5. *Суворов, Э.В.* Материаловедение: методы исследования структуры и состава материалов: учебное пособие для вузов / Э.В. Суворов — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2023 — 180 с.

Глава 2

ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОННУЮ МИКРОСКОПИЮ

Немного истории. Электроны с энергией порядка 100 кВ имеют длину волны де-Бройля $\lambda \sim 0,04 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что переход от видимого света ($\lambda \sim 0,4-0,7 \text{ мкм}$) на электронные волны (**волны де-Бройля**) может на несколько порядков повысить разрешение микроскопа.

Идея первого электронного микроскопа была высказана в 1931 году **немецкими учеными М. Кнолль и Э. Руска**. В 1932 г. они сконструировали и изготовили первый опытный образец электронного микроскопа из двух последовательно расположенных магнитных линз, который имел 15-кратное увеличение. В 1937 г. Э. Руска принимает участие в разработке первого в мире коммерческого электронного микроскопа. В 1939 г. фирма Siemens в Германии впервые выпустила этот прибор на рынок с разрешающей способностью в 100 \AA . На рис.2.01а показан один из таких приборов. За этот вклад в науку Э. Руска стал лауреатом Нобелевской премии по физике за 1986 год за работы по электронной микроскопии. На рис.2.01б показан современный электронный микроскоп фирмы JEOL (Япония).

Созданию электронного микроскопа предшествовала целая цепь блестящих, фундаментальных открытий в физике. Во-первых к середине XX века исследованиями учёными многих стран создана **КВАНТОВАЯ ФИЗИКА** (Макс Планк, Альберт Эйнштейн, Эрвин Шрёдингер, Луи де Бройль, Поль Дирак, Нильс Бор, Вольфганг Паули, Вернер Гейзенберг, Макс Борн, Людвиг Больцман и многие др.).

В 1897 г. Дж. Томпсон (английский физик) исследуя электропроводность газов открыл новый частиц - электроны. Дж. Томпсон получил в 1906 г. Нобелевскую премию по физике «в знак признания его выдающихся заслуг в

области теоретических и экспериментальных исследований проводимости электричества в газах».

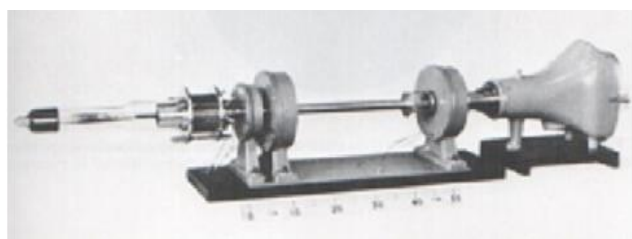
В 1924 г. Луи Де-Бройль (французский физик-теоретик) открыл волновую природу материи. Он показал, что с движением любой материальной частицы связаны волны (Лауреат Нобелевской премии в области физики 1929 г.).

В 1926 г. Ганс Буш (немецкий физик) изучая взаимодействия электронных пучков с магнитными полями открыл магнитную фокусировку.

В 1927 г. К.Д. Дэвиссон и Л.Х. Джермер (американские физики) экспериментально доказали явление дифракции электронов. В 1937 году К.Д. Дэвиссон получил Нобелевскую премию за экспериментальное подтверждение предсказанных Луи Де-Бройлем волн материи.

В 1928 г. Ханс Бете (американский физик) разработал основы динамической теории дифракции электронов.

Вообще XX век заполнен блистательными открытиями в различных областях фундаментальной науки. Именно на этой научной базе и возникла электронная микроскопия.



а) - Одна из первых моделей электронного микроскопа (1936 г.)



б) – Современный электронный микроскоп фирмы JEOL Япония (рабочее напряжение 100 kV)

Рис.2.01. Внешний вид электронных микроскопов разных лет.

2.1. Схема просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

Схема просвечивающего электронного микроскопа мало отличается от схемы оптического микроскопа: те же элементы конструкции – источник освещения, конденсор, линзы, ход лучей, объект исследования, первое, второе и третье увеличенные изображения объекта и пр. (см. Рис. 2.02). В отличие от оптических микроскопов в электронной микроскопии для получения изображения объекта используется ускоренные электроны (40 кВ – 1 МВ). Пучок электронов создается специальным устройством – электронной пушкой (катод на основе нити вольфрама, гексоборида лантана, автоэмиссии). Полученный электронный пучок фокусируется магнитными линзами и направляется на образец. Электроны, проходящие через образец, содержат информацию о структуре объекта, проходят далее через систему увеличивающих магнитных линз и отображают эту информацию на специальном люминесцентном экране (обычно это сульфида цинка), фотопластинке, ПЗС-матрице (прибор с зарядовой связью).

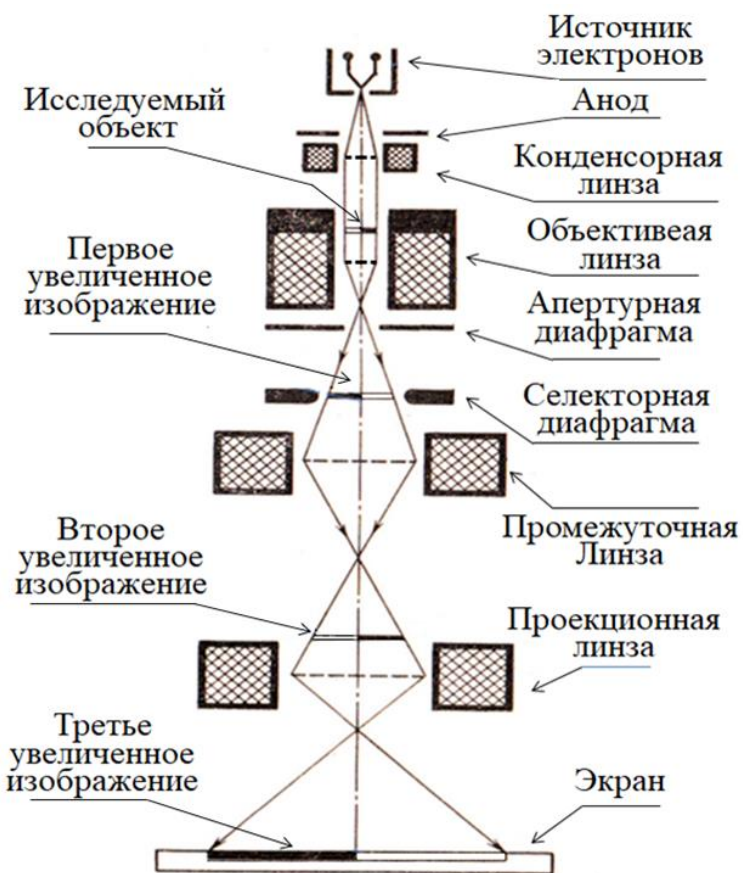


Рис.2.02.Стандартная схема ПЭМ.

Однако основные и очень важные отличия находятся в конструкционных деталях ЭМ. Во-первых, движущиеся электроны даже

больших энергий (десятки и сотни кэВ) сильно поглощаются веществом в том числе и воздухом. Поэтому вся колонна микроскопа находится в вакууме $10^{-5} - 10^{-7}$ мм Hg. Во-вторых, источником электронов может быть, например, нить W или каких-то других материалов нагретая до температуры более 1000°C . При такой энергии электроны могут выходить за пределы поверхности образуя электронное облако вблизи поверхности. Для создания пучка движущихся электронов они ускоряются высоким напряжением (порядка сотен кВ) прикладываемом к специальному электроду-аноду. В-третьих, это магнитные линзы - специальные электрические катушки (как правило, с сердечником), к которым подводится электрический ток. Магнитное поле таких устройств управляет движением заряженных частиц электронов в соответствии с законом Лоренца и может фокусировать электронные потоки. В отличие от оптических микроскопов линзы в ЭМ неподвижны, но изменяя ток в магнитных линзах можно менять величину фокусного расстояния линз и таким способом управлять процессом получения изображения или дифракционной картины. В-четвертых, для получения быстрых ускоренных электронных пучков необходимы специальные высокостабильные источники высокого напряжения (например, 100, 200, 400, 1000 Кв). Наконец еще одна важная деталь – электронный пучок не виден глазом и поэтому электронное изображение объекта направляется на специальный экран, который превращает это изображение в видимое световое. В дополнении к сказанному в ЭМ имеется специальный электронный блок для управления всеми устройствами ЭМ – это специальный компьютер.

Разрешение современных просвечивающих электронных микроскопов составляет величину порядка 1Å и ограничивается в основном сферической абберацией магнитных линз. Определенная сложность в работе с ПЭМ это приготовление образцов толщиной порядка 100 нм. Следует также отметить, что энергии электронов в ПЭВ очень большие (ускоряющие напряжения составляют сотни кВ) и образцы могут разрушаться под действием такого облучения.

2.2. Физика электронной оптики.

Основные узлы электронного микроскопа. Рассмотрим подробнее наиболее важные узлы ЭМ.

Источник электронов. Традиционный источник электронов — это вольфрамовая нить, нагретая до температуры выше 1000°C . При таких температурах энергии электронов в материале нити уже достаточно для преодоления работы выхода и над поверхностью нити образуется облако

свободных электронов. Если теперь приложить электрическое поле, электроны будут двигаться в сторону положительного электрода. Такое устройство получило название электронной пушки и приведено на рис. 2.03.

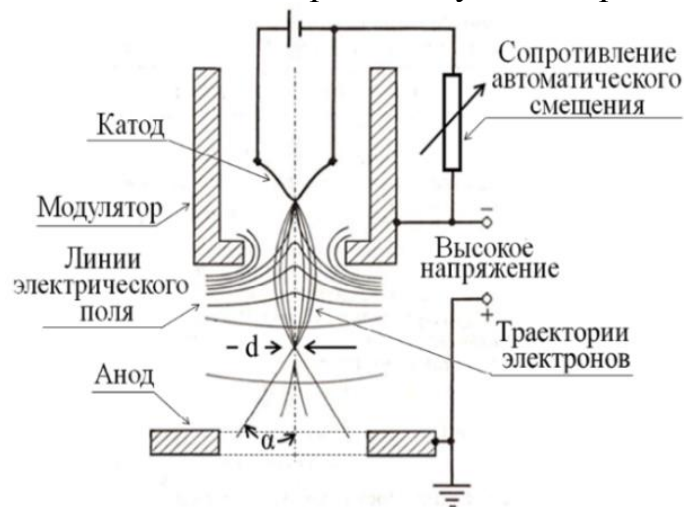


Рис.2.03. Схема электронной пушки с автоматическим смещением.

Электронная пушка состоит из источника электронов (вольфрамовый катод; катод из гексаборида лантана LaB_6 ; автоэмиссионный катод), модулятора (цилиндра Венельта) и анода. Модулятор обычно находится под более отрицательным (на несколько сотен вольт) потенциалом по отношению к катоду, что позволяет предварительно сфокусировать электронный пучок в области, расположенной за модулятором, (диаметром d_0 и расходимостью α) и называемой кроссовером. На анод прикладывается ускоряющее напряжение порядка сотен киловольт, определяющее де-Бройлевскую длину волны электронов. Законы электродинамики жестко связывают ток зонда с его диаметром d и расходимостью α $d \sim i^{1/2}/\alpha$

Физика электронной оптики. В тридцатые года двадцатого столетия немецким физиком Г. Бушем были исследованы движения электронов в магнитном поле. Установлено, что магнитные поля могут управлять направлениями движения электронов аналогично тому, как лучи света управляются оптическими линзами. Сформулированы основные идеи магнитных линз.

Положительно заряженная частица в однородном магнитном поле, направленном перпендикулярно вектору скорости v движется равномерно по окружности постоянного радиуса R , под действием силы Лоренца $F = e[vB]$, которая в данном случае является центростремительной силой. Для наглядного представления закона Лоренца в физике часто используется так называемое «правило левой руки» (см. рис.2.04).

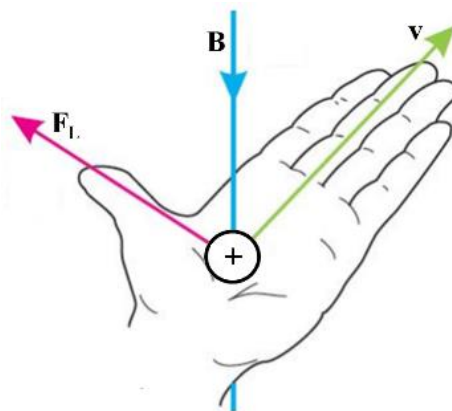
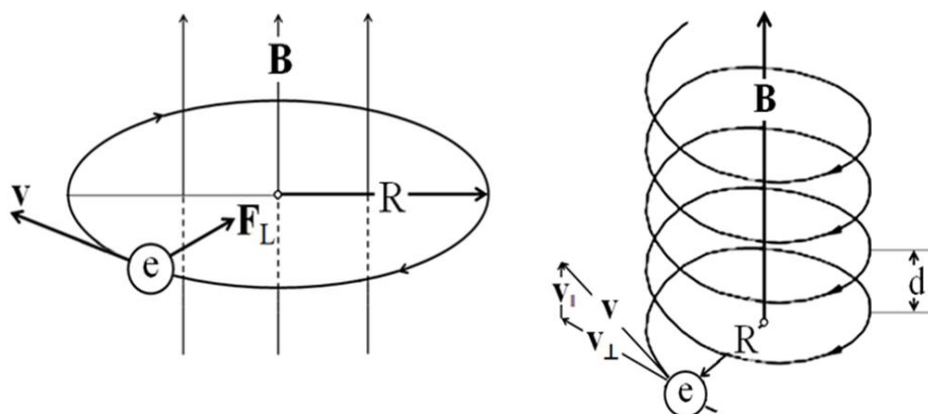


Рис.2.04. Геометрическая иллюстрация закона Лоренца
«правило левой руки».

F_L – сила Лоренца, \mathbf{B} – вектор магнитной индукции,
 \mathbf{v} – вектор скорости заряженной частицы.

Если скорость частицы имеет составляющую v_{\parallel} , вдоль направления магнитного поля, то она будет двигаться по спирали (однородное магнитное поле). При этом радиус спирали R зависит от модуля составляющей вектора скорости v_{\perp} перпендикулярной магнитному полю, а шаг спирали d – от модуля v_{\parallel} продольной составляющей скорости. В случае неоднородного магнитного поля \mathbf{B} движение заряженной частицы становится более сложным – в процессе движения меняется и радиус спирали, и ее шаг в зависимости от величины напряженности поля. На рис. 2.05. показаны траектории движения заряженных частиц в однородном (рис. 2.05 а, б) и неоднородном магнитных полях.

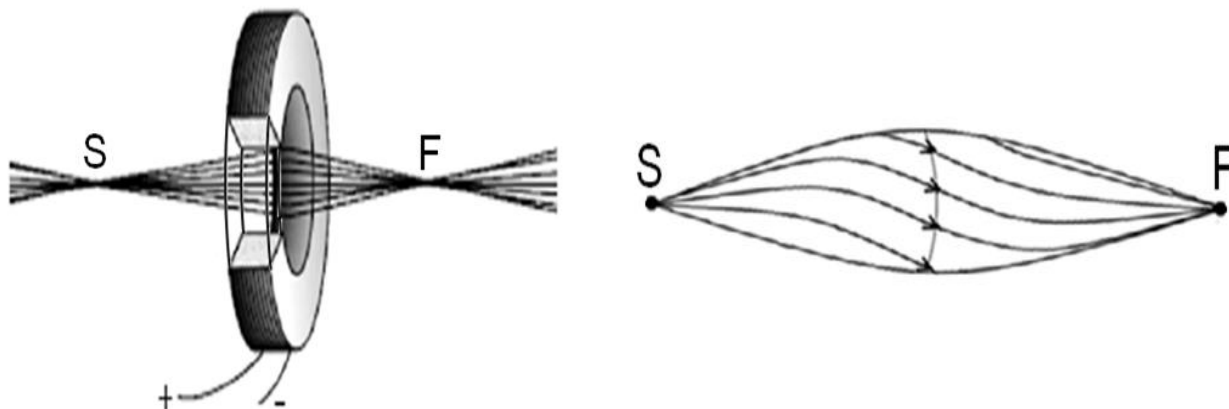


а– вектор скорости частицы \mathbf{v}
перпендикулярен
направлению магнитного поля \mathbf{B}

б– вектор скорости частицы
составляет некоторый угол
с направлением вектора
магнитного поля

Рис.2.05. Движение заряженных частиц в однородном магнитном поле.

Простейшая электронная линза — это просто электрическая катушка, по которой течет ток. На рис. 2.06 а. показана такая линза. Следует только уточнить, что траектории движения электронов не прямолинейные линии, а части сложной спирали см. рис. 2.6 б.



а – простейшая магнитная линза

б – геометрия траекторий движения электронов в магнитном поле линзы.

Рис. 2.06. Простейшая магнитная линза.

Используя такую электронную оптику, **немецкие ученые М.Кнолль и Э. Руска в 1932 г.** разработали и изготовили первый электронный микроскоп с 15-кратным увеличением.

Методы получения ускоряющих электрических напряжений в электронной микроскопии. Разность потенциалов между анодом и катодом электронной пушки определяет длину волны электронов и, следовательно, разрешающую способность прибора. В таблице 2.7. приведены значения длин волн и ускоряющие напряжения электронной пушки ЭМ.

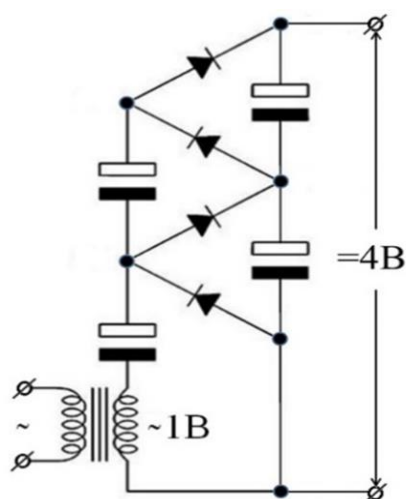
Сравнительные характеристики ускоряющих напряжений		
E (kV)	Длина волны $\lambda_e(\text{Å})$ классическая	Длина волны $\lambda_e(\text{Å})$ релятивистская
	1	0,3876
10	0,1226	0,1220
100	0,0387	0,0370
400	0,0193	0,0164

Таб. Сравнительные характеристики ускоряющих напряжений и де-Бройлевские длины волн электронов.

Токи в просвечивающих микроскопах обычно небольшие (~10 мкА) так как они не должны разрушать исследуемый образец. Поэтому в ЭМ не требуются мощные источники высокого напряжения как в рентгеновских установках. В электронных микроскопах для получения высоких напряжений обычно используются генераторы Кокрофта-Уолтона. Генератор Кокрофта-Уолтона это УМНОЖИТЕЛЬ НАПРЯЖЕНИЯ, преобразующий сетевое переменное напряжение в высокое постоянное напряжение. Генератор строится из системы последовательно включенных электрических конденсаторов и диодов. В отличие от трансформаторных схем такой метод не требует тяжёлого высоковольтного масляного трансформатора и серьёзной изоляции, так как напряжения на всех конденсаторах равны. Генераторы такого типа могут преобразовывать относительно низкое напряжение в очень высокое, при этом оказываясь много легче и дешевле по сравнению с высоковольтными трансформаторами. Ещё одним преимуществом Генераторов Кокрофта-Уолтона является возможность снятия напряжения с любой ступени схемы, так же как в многоотводном трансформаторе.

Генераторы Кокрофта-Уолтона применяются во многих областях техники, в частности, в лазерных системах, в источниках высокого напряжения, в системах рентгеновских генераторов излучения, подсветке жидкокристаллических экранов, лампах бегущей волны, ионных насосах, электростатических системах, ионизаторах воздуха, ускорителях частиц, копировальных аппаратах, осциллографах, телевизорах и во многих других устройствах, где необходимо одновременно высокое напряжение и относительно небольшой постоянный ток.

Идея умножителя напряжения очень простая – линейка последовательно соединенных электрических конденсаторов и диодов состоит из двух групп соединённых так что при одной полярности приложенного напряжения заряжается одна группа, а при смене полярности заряжается другая группа. Поэтому выходное напряжение увеличивается в n -раз (n – количество конденсаторов). На рис. 2.08. приведена схема умножения напряжения в четыре раза.



а- схема, умножающая величину электрического напряжения в 4 раза;



б – внешний вид генератора Кокрофта-Уолтона на 1 миллион вольт

Рис. 2.08. Генератор Кокрофта-Уолтона.

2.3. Электронный микроскоп - дифракционный прибор структурных исследований

Исследования Аббе показали, что обычная линза при передаче и формировании изображения производит двойное Фурье преобразование т.е. является дифракционным прибором. В фокальной плоскости линзы формируется Фурье-образ (трансформанта Фурье), т.е. дифракционное изображение объекта, а в плоскости объекта (плоскости Гаусса) образуется увеличенное изображение объекта.

Рассмотрим подробнее идею Э.К. Аббе. На рис. 2.09. представлена схема формирования изображения, сформулированная Аббе. Исследуемый объект освещается плоской волной вдоль оптической оси линзы. В задней фокальной плоскости линзы формируется Фурье-образ объекта. В соответствии с принципом Гюйгенса-Френеля каждая точка Фурье-образа становится источником новых сферических волн, которые взаимодействуя между собой (интерферируя) образуют увеличенное и перевёрнутое изображение объекта в плоскости Гаусса. Положим, что используемая линза идеальная т.е. aberrации отсутствуют.

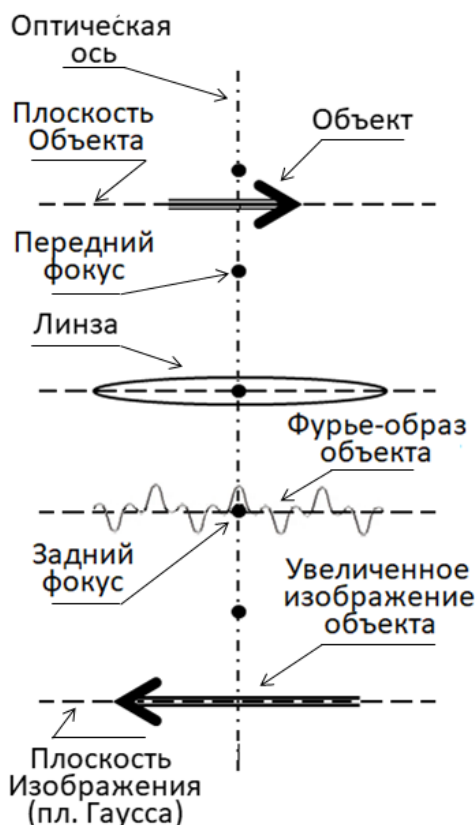


Рис.2.09. Иллюстрация идеи Э. Аббе.

Для упрощения выкладок положим, что исследуемый объект описывается функцией $q(x, y) = e^{i\sigma\varphi(x, y)}$ т.е. это фазовый объект. Здесь σ -константа взаимодействия; $\varphi(x, y)$ - описывает изменение фазы, приобретаемое волной при прохождении через объект в различных его точках. Функция $q(x, y)$ - носит название трансмиссионной функции объекта. Будем считать, что фазовый объект достаточно тонкий и, следовательно, величина фазового сдвига мала, т.е. $\varphi(x, y) \ll 1$, тогда можно записать $q(x, y) = e^{i\sigma\varphi(x, y)} \approx 1 - i\sigma\varphi(x, y)$

Фурье-образ объекта, формируемый в фокальной плоскости линзы будет иметь вид

$$\begin{aligned}
 Q(x^*, y^*) &= F\{q(x, y)\} = F\{1 - i\sigma\varphi(x, y)\} = \\
 &= \delta(x^*, y^*) - i\sigma F\{\varphi(x, y)\} = \\
 &= \delta(x^*, y^*) - i\sigma\Phi(x^*, y^*)
 \end{aligned}
 \tag{2.01}$$

$Q(x^*, y^*)$ – Фурье-образ трансмиссионная функция объекта; (x^*, y^*) , координаты в Фурье-пространстве; $\delta(x^*, y^*)$ - дельта-функция; $\Phi(x^*, y^*)$ – Фурье-образ фазовой функции $\varphi(x, y)$. В плоскости изображения формируется

изображение трансмиссионной функции объекта в виде обратного Фурье-преобразования

$$\psi(x, y) = F^{-1} \{ Q(x^*, y^*) \} = 1 - i\sigma\varphi(x, y) \quad 2.02$$

Так как линза идеальная и искажений нет $\psi(x, y) = 1 - i\sigma\varphi(x, y) = \varphi(x, y)$ т.е. изображение передается без искажений.

Усложним рассмотренную выше задачу. Положим, что теперь, в схеме (рис.9.24.) работает реальная линза со всеми присущими ей aberrациями. Все ошибки вносимые линзой формируются уже на стадии образования дифракционного изображения $Q'(x^*, y^*)$. Исследования Аббе показали, что для учета ошибок линзы дифракционное изображение формируемое в задней фокальной плоскости следует умножить функцию $\Phi(x^*, y^*)$ на величину

$A(x^*, y^*) \cdot e^{i\chi(x^*, y^*)}$. Здесь функция $A(x^*, y^*)$ – описывает амплитудные искажения изображения вносимые линзой, а функция $\chi(x^*, y^*)$ – фазовые. Тогда в фокальной плоскости линзы формируется Фурье-образ объекта

$$\begin{aligned} Q'(x^*, y^*) &= Q(x^*, y^*) \cdot A(x^*, y^*) \cdot e^{i\chi(x^*, y^*)} = \\ &= [\delta(x^*, y^*) - i\sigma\Phi(x^*, y^*)] \cdot A(x^*, y^*) \cdot e^{i\chi(x^*, y^*)} = \\ &= \delta(x^*, y^*) - i\sigma\Phi(x^*, y^*) \cdot A(x^*, y^*) \cdot e^{i\chi(x^*, y^*)} \end{aligned} \quad 2.03$$

Следовательно, изображение, формируемое в плоскости Гаусса будет иметь вид

$$\begin{aligned} \psi(x, y) &= F \{ Q(x^*, y^*) \cdot A(x, y) \cdot e^{i\chi(x, y)} \} = \\ &= F \{ \delta(x^*, y^*) - i\sigma\Phi(x^*, y^*) \cdot A(x^*, y^*) \cdot e^{i\chi(x^*, y^*)} \} = \\ &= 1 - F \{ i\sigma\Phi(x^*, y^*) \} * F \{ A(x, y) \cdot e^{i\chi(x, y)} \} = \\ &= 1 - i\sigma\varphi(x, y) * F \{ A(x, y) \cdot e^{i\chi(x, y)} \} = \\ &= 1 - i\sigma\varphi(x, y) * S(x, y) \end{aligned} \quad 2.04$$

Функция $S(x, y)$ – называется *передаточной функцией линзы*.

$$S(x, y) = F \left\{ A(x^*, y^*) \cdot e^{i\chi(x^*, y^*)} \right\} \quad 2.05$$

Именно эта функция определяет все искажения изображения, передаваемого линзой объекта. Следовательно, изображение, сформированное в плоскости Гаусса будет иметь вид

$$\psi(x, y) = 1 - i\sigma\varphi(x, y) * S(x, y) \quad 2.06$$

2.4. Передаточная функция электронного микроскопа и её анализ.

Особенности aberrаций магнитных линз. Как и все существующие линзы, магнитные линзы вносят искажения в увеличенные изображения изучаемых объектов. Искажения, вносимые магнитными линзами существенно сложнее оптических. Во-первых, магнитные линзы имеют существенно большие геометрические размеры. Во-вторых, в магнитных линзах искажения могут быть связаны с неточностью укладки витков катушек, неоднородностью материала сердечников, неточностью геометрии катушек и сердечников, нестабильностью тока, питающего линзу, нестабильностью ускоряющего напряжения и пр. Поэтому и коррекция ошибок магнитных линз осуществляется иначе чем коррекция линз в оптических приборах.

Передаточная функция интегрирует в себе различного рода ошибки оптической системы при передаче и формировании изображения объекта. Любая оптическая система будет вносить искажения, как в амплитуду, так и в фазу проходящей волны. Основными ошибками являются дифракционная, сферическая, хроматическая aberrации, ошибки, вносимые расходимостью пучка и дефокусировка. Ошибки связанные с дефокусировкой всегда присутствуют так как мы наперед не знаем как должен выглядеть объект. Анализируя передаточную функцию немецкий физик-теоретик Отто Шерцер (1949 г.) показал, что наиболее значительный вклад в искажения изображения вносят сферическая aberrация и дефокусировка.

Величина ошибки за счет сферической aberrации определяется соотношением $\rho_s = C_s \beta^3$. Здесь C_s — коэффициент сферической aberrации, β — апертурный угол. Величина фазового сдвига при этом выражается следующим образом $\chi_s = 0.5\pi C_s \cdot \beta^4 / \lambda$. В этом случае изображение точки

объекта в плоскости изображения будет иметь вид размытого диска размерами ρ_s .

Точная фокусировка изображения практически невыполнима, так как вид изображения заранее неизвестен. Поэтому в реальных задачах необходимо учитывать дефокусировку электронного микроскопа, которая так же, как и в случае сферической или хроматической аберраций, будет приводить к размытию изображения точки в плоскости изображения в диск радиусом

Ошибки, обусловленные дефокусировкой электронного микроскопа. Точная фокусировка изображения является практически невыполнимой задачей, так как вид изображения заранее неизвестен, а идеальное изображение совершенного фазового объекта не дает контраста в плоскости гауссова изображения. Поэтому в реальных задачах необходимо учитывать дефокусировку электронного микроскопа, которая так же, как и в случае сферической или хроматической аберраций, будет приводить к размытию изображения точки в плоскости изображения в диск радиусом $\rho_D = \varepsilon\beta$. Здесь ε — коэффициент дефокусировки. Соответствующий фазовый сдвиг при этом будет вычисляться как $\chi_D = \pi\varepsilon\beta^2/\lambda$.

В 1949 г. О. Шерцер опубликовал работу, в которой исследовался фазовый сдвиг, приобретаемый электронами при прохождении кристалла. Было показано, что фазовый множитель в передаточной функции при определенных значениях дефокусировки мало отличается от -1 в некотором интервале апертурного угла (рис.10.24). Следует подчеркнуть, что фокусировка может быть как положительной, так и отрицательной. *А это означает, что все аберрации можно хотя бы частично скомпенсировать отрицательной дефокусировкой!!!* Фазовая часть передаточной функции для случая сферической аберрации и дефокусировки имеет вид

$$\chi(\beta) = \chi_s(\beta) + \chi_D(\beta) = 0.5\pi C_s \cdot \frac{\beta^4}{\lambda} + \pi\varepsilon \frac{\beta^2}{\lambda} \quad (2.07)$$

При этом следует учитывать, что амплитудная часть передаточной функции $A(\beta)$ описывает действие апертурной диафрагмы и внутри этой области апертурного угла почти не меняется. Тогда передаточная функция в этой области апертурного угла $S(\beta, \varepsilon) \approx -1$!!!

На рис.2.10. для примера приведены экспериментальные и рассчитанные фрагменты изображений для нескольких значений дефокусировки.

Экспериментальные (левая колонка) и теоретические (правая колонка) изображения структуры кристалла $\text{GeNb}_9\text{O}_{26}$ получены при нескольких значениях дефокусировки, измеряемой в нанометрах. Из сравнения изображений становится понятно, что при дефокусировки -70 мкм экспериментальные и рассчитанные изображения фрагментов структуры практически совпадают.

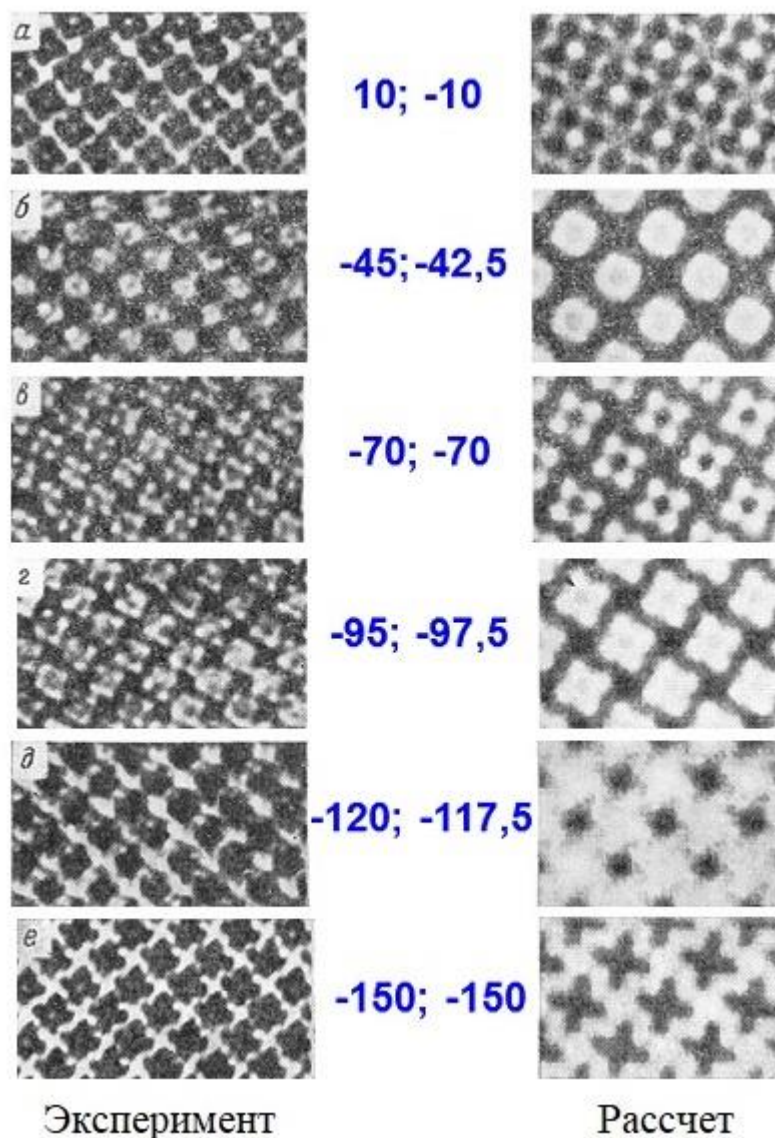


Рис. 2.10. Экспериментальные и рассчитанные ПЭМ изображения структуры тонкой пленки кристалла $\text{GeNb}_9\text{O}_{26}$.

На рис.2.11. приведены рассчитанные графики передаточных функций для четырех значений дефокусировки $\varepsilon = 400, 430, 460, 490$ мкм ($C_s = 10^8$ Å; $\lambda = 0,0164$ Å соответствует рабочему напряжению ПЭМ 400 кВ).

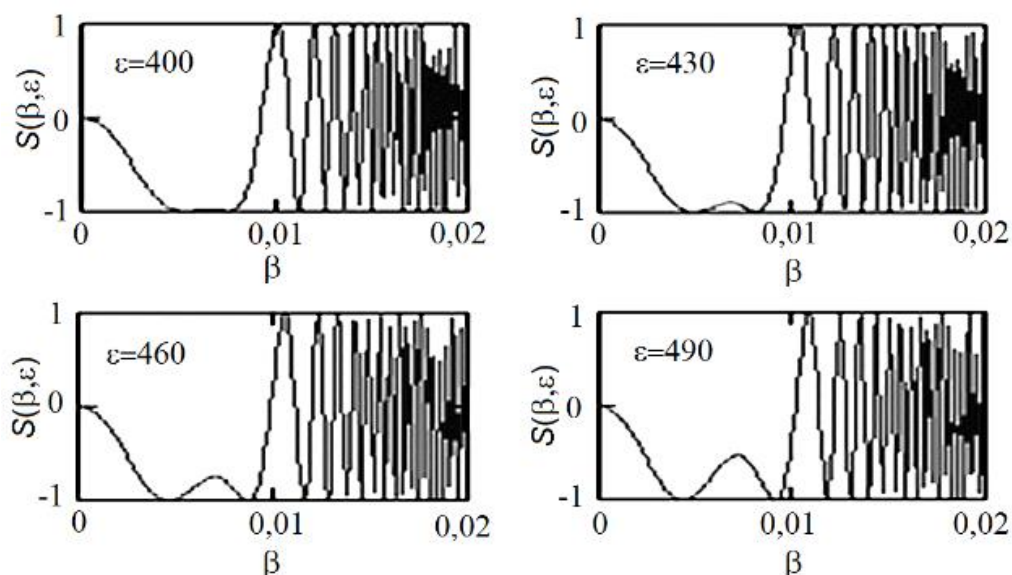


Рис.2.11. Вид передаточной функции электронного микроскопа для нескольких значений дефокусировки.

Этот результат, получен целой плеядой выдающихся ученых (О. Шерцер - 1949, Р. Уеда - 1955, Р. Хайденрайх - 1965, Ю. Камия - 1965) имел огромное значение для развития электронной микроскопии высокого разрешения. В последующие годы методами HREM были получены выдающиеся экспериментальные результаты.

2.5. Примеры применения электронной микроскопии высокого разрешения (HREM) в дифракционном структурном анализе

Успехи, достигнутые в электронной микроскопии высокого разрешения, знаменуют качественно новый этап в развитии структурного анализа. Современная электронная микроскопия позволяет исследовать структуру объектов с разрешением порядка 1\AA . Электронная микроскопия высокого разрешения впервые позволила увидеть структуру вещества на атомном уровне. В настоящее время методами микроскопии высокого разрешения решается множество задач по прямой расшифровке структур ранее неизвестных кристаллических веществ, исследуются дефекты кристаллической решетки (точечные дефекты, дислокации, дефекты упаковки, межзеренные границы и др.), исследуются дефекты поверхности на атомном уровне, анализируются процессы взаимодействия дефектов различной природы, группы атомов, окружающие дефекты (примесные

атмосферы), и их перемещения в материале кристалла. В последнее время количество исследований, в которых используется электронная микроскопия высокого разрешения, неуклонно растет.

Впервые возможность прямого наблюдения атомного узора была продемонстрирована в работе [11] на примере анализа структуры $Ti_2Nb_{10}O_{29}$. Возможности электронной микроскопии высокого разрешения в решении структурных задач можно продемонстрировать на примере наблюдения структуры простых кристаллов. Изображения структур типа Si или Ge часто используются для калибровки микроскопов и демонстрации их разрешения. На рис. 2.12. приведен снимок, полученный на микроскопе JEM-4000EX, с изображением решетки кремния вдоль направления $\langle 110 \rangle$ [12]. На врезке показано расположение атомов в элементарной ячейке кремния и приведены некоторые характерные межатомные расстояния.

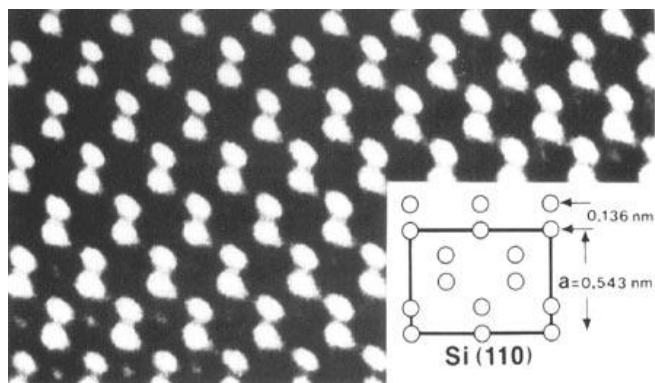


Рис. 2.12. Изображение решетки кремния вдоль направления $\langle 110 \rangle$.

Толщина кристалла 150 \AA , дефокусировка 1140 \AA , светлые пятна соответствуют атомным колонкам атомов кремния. Изображение очищено от шума.

На рис. 2.12. приведено ЭМ-изображение краевой дислокации в монокристалле германия [14]. На изображении хорошо видна структура ядра дислокации - дополнительная полуплоскость и поле смещений атомов в окрестности оси дислокации.

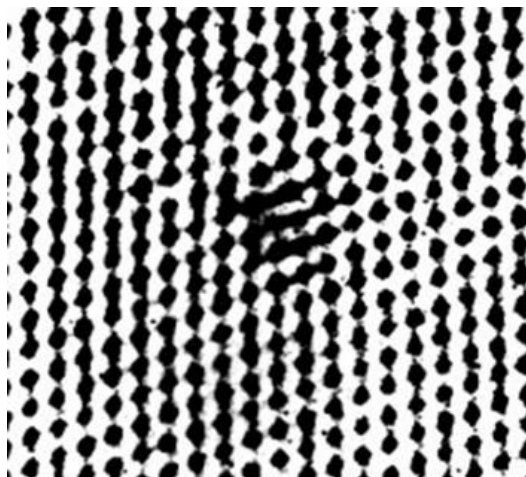


Рис. 2.13.Изображение высокого разрешения ядра краевой дислокации в монокристалле германия

На рис. 2.13. приведено ЭМ-изображение высокого разрешения монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,74}$ [13]. На схеме врезке отчетливо видно, как располагаются атомы кислорода в элементарной ячейке кристалла.



Рис.2.14. Изображение структуры монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,74}$ вдоль направления оси b.

На врезке показана проекция модели кристаллической структуры на плоскость (110); светлые пятна - O_x указывают положения вакансий кислорода.

На рис. 2.14 приведен пример структуры микро двойниковых прослоек в монокристаллах кремния, выращенных на углеродной подложке [15].

Изображение высокого разрешения показывает, что наблюдаемые границы являются когерентными.

Экспериментальные (левая колонка) и теоретические (правая колонка) изображения структуры кристалла $\text{GeNb}_9\text{O}_{26}$ получены при следующих значениях дефокусировки, измеряемой в нанометрах:

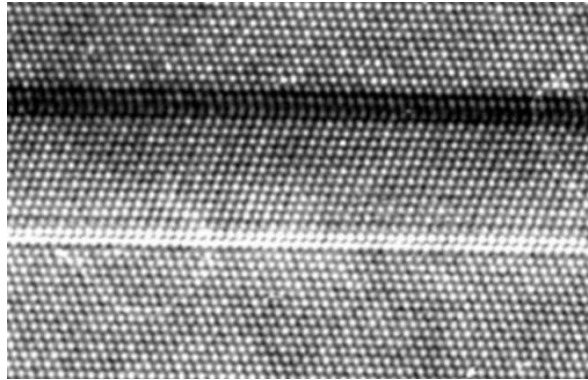


Рис.2.15. Двойниковые границы в монокристаллах кремния образующиеся при деформации

Даже весьма ограниченное число приведенных выше примеров применения электронной микроскопии высокого разрешения убедительно показывают, насколько многообразны области физики твердого тела и физического материаловедения, где эти методы оказываются практически незаменимыми для понимания структуры материалов. Подобных примеров в литературе в настоящее время имеется великое множество, и этот раздел мог бы составить отдельную весьма интересную книгу.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие особенности рассеяния у электронов?
2. Как анализировать электронограммы?
3. Что обозначают для оптических систем понятия разрешение, увеличение, глубина резкости?
4. Что обозначают понятия аберрации оптических систем?
5. Что обозначают термины амплитудный и фазовый контраст? Что важнее амплитуда или фаза?
6. Как формируется изображение в оптической системе - подход Аббе? Почему микроскопы являются дифракционными приборами?
7. Что такое передаточная функция? Как учитываются искажения в структуре передаточной функции?

8. Что такое метод фазового микроскопа? Что такое четвертьволновая пластинка и для чего она используется? Что обозначает понятие фазово-темнопольный микроскоп?

9. Как оптимизируют передаточную функцию электронного микроскопа для получения наилучшего разрешения? Что такое дефокусировка и метод Шерцера?

Примеры решения типовых задач

Задача 1

Какое предельное разрешение можно получить на электронном микроскопе с ускоряющим напряжением 100кВ, 400кВ если все ошибки за исключением дифракционной равны нулю. Релятивистскую поправку не учитывать. Угловая апертура объективной линзы $\approx 6 \times 10^{-3}$ рад. Какое предельное разрешение можно получить на электронном микроскопе с ускоряющим напряжением 100кВ, 400кВ если все ошибки за исключением дифракционной равны нулю. Релятивистскую поправку не учитывать. Угловая апертура объективной линзы $\approx 6 \times 10^{-3}$ рад.

Решение

Величина дифракционной ошибки определяется соотношением $\Delta r_D = \frac{0.61}{\alpha} \lambda$.

Здесь α – числовая апертура; $\lambda = \frac{12,26}{\sqrt{E}}$ – длина волны де-Бройля; E – ускоряющее напряжение. Рассчитываем длину волны для ускоряющего напряжения 100 кВ:

$$\lambda^{100} = \frac{12,26}{\sqrt{E}} = 12,26 / \sqrt{10^5} = 0,039 \text{ \AA}$$

Тогда дифракционная ошибка будет равна $\Delta r_D^{100} = 0.61 \cdot \frac{0.039}{6 \cdot 10^{-3}} = 3.965 \text{ \AA}$

Аналогичный расчет для 400 кВ

$$\lambda^{400} = 12,26 / \sqrt{4 \cdot 10^5} = 0,0193 \text{ \AA}$$

$$\Delta r_D^{400} = 0.61 \cdot \frac{0.019}{6 \cdot 10^{-3}} = 1.932 \text{ \AA}$$

Задача 2

Определить длину волны электронов с учетом релятивистских поправок и без них в электронном микроскопе с ускоряющими напряжениями 100кВ, 400кВ. Какую ошибку вносит отсутствие релятивистских поправок.

Решение

Классическая длина волны определяется соотношением $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meE}}$;
 Длина волны с учетом релятивистской поправки соответственно

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meE(1+eE/2mc^2)}}$$

Подстановка констант приводит к соотношениям

$$\lambda_{\text{классик}} = \frac{12,26}{\sqrt{E}} \left(\text{Å} \right) \lambda_{\text{рел}} = \frac{12,26}{\sqrt{E \cdot (1+0,9788 \cdot 10^{-6} \cdot E)}} \left(\text{Å} \right)$$

Расчёты приводят к следующим результатам

E (kV)	$\lambda(\text{Å})$	$\lambda_{\text{рел}}(\text{Å})$
E=100kV	$\lambda=0.039\text{Å}$	$\lambda_{\text{рел}}=0.037\text{Å}$
E=400kV	$\lambda=0,019\text{Å}$	$\lambda_{\text{рел}}=0,0164\text{Å}$
E=600kV	$\lambda=0,016\text{Å}$	$\lambda_{\text{рел}}=0,0126\text{Å}$

Задача 3

Какое разрешение можно получить на электронном микроскопе с ускоряющим напряжением 100kV, если учесть дифракционную ошибку и сферическую aberrацию. Угловая апертура объективной линзы $\approx 6 \times 10^{-3}$ рад. Коэффициент сферической aberrации $C_s=0,17\text{мм}$

Решение

Полная ошибка в этом случае из двух составляющих $\Delta r = \Delta r_d + \Delta r_s$

дифракционной и сферической aberrаций. Здесь $\Delta r_d = \frac{0.61}{\alpha} \cdot \lambda$ - дифракционная

составляющая и $\Delta r_s = C_s \cdot \alpha^3$ - сферическая ошибка. Подставляя соответствующие величины получим

$$\begin{aligned} \Delta r &= \Delta r_d + \Delta r_s = \frac{0.61}{\alpha} \cdot \lambda + C_s \cdot \alpha^3 = \\ &= \frac{0.61}{\alpha} \cdot \frac{h}{\sqrt{2meE(1+eE/2mc^2)}} + C_s \cdot \alpha^3 = \\ &= 0,61 \frac{0,039}{6 \cdot 10^{-3}} + 1,7 \cdot 10^6 \cdot (2 \cdot 10^{-2})^3 = 3,965 + 13,6 = 17.565 \text{Å} \end{aligned}$$

Задача 4

Определить величину ускоряющего напряжения, начиная с которого разница длин волн электронов с учетом и без учета релятивистской поправки будет составлять 15 процентов

Решение

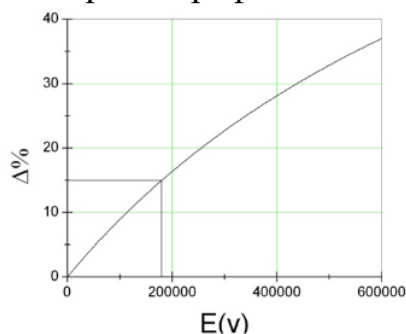
Длины волн без учета и с учетом релятивистской поправки соответственно равны

$$\lambda_{\text{кл}} = \frac{12,26}{\sqrt{E}} \quad \text{и} \quad \lambda_{\text{рел}} = \frac{12,26}{\sqrt{E(1 + 0,9788 \cdot 10^{-6} E)}}$$

Следовательно, разница в длинах волн будет иметь вид

$$\Delta = \frac{\lambda - \lambda_{\text{рел}}}{\lambda} \cdot 100 = \left(1 - \frac{1}{1 + 0,978 \cdot 10^{-6} \cdot E} \right) \cdot 100$$

Построим график зависимости Δ от E



В результате получим искомое значение ускоряющего напряжения порядка 170 кВ, при котором ошибка составит 15%.

Рекомендуемая литература к главе 2

1. *Каули, Дж.* Физика дифракции / Дж. Каули. — Москва: Мир, 1990.
2. *Борн, М.* Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф — перевод с английского Бреуса С.Н., под редакцией Г.П. Мотулевича, Москва: Наука, 1970 — 855 с.
3. *Калитеевский, Н. И.* Волновая оптика: учебное пособие / Н.И. Калитеевский. — Москва: Наука, 1971—376 с.
4. *Гудмен, Дж.* Введение в Фурье-оптику / Дж. Гудмен; перевод с английского В.Ю. Галицкого, М.П. Головея под редакцией Г.И. Косоурова — Москва: Мир, 1970 — 364 с.
5. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш [и др.]. — Москва: Мир, 1968.
6. *Хейденрайх, Р.* Основы просвечивающей электронной микроскопии / Р. Хейденрайх. — Москва: Мир, 1966.—471с.
7. *Locquim, M. V.* Handbook of Microscopy / M.V. Locquim, M. Langeron. — London: Butterworths, 1983—323p.
8. *Watt, I.* The Principles and Practice of Electron Microscopy / I. Watt. — New York : Cambridge University Press, 1985.

9. *Томас, Г.* Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас, М. Дж. Гориндж. — Москва: Наука, 1983.
10. *Спенс, Дж.* Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения / Дж. Спенс. — под редакцией В.Н. Рожанского — Москва: Наука, 1986—320 с.
11. *Lijima, S.* High-Resolution Electron Microscopy of Crystal Lattice of Titanium- Niobium Oxide / S. Lijima // J. Appl. Phys. — 1971. — Vol. 42. — No 13. — P. 5891—5893.
12. *Hutchison, J. L.* Atomic Imaging of Semiconductors / J.L. Hutchison, T. Honda, E. Boyes // Jeol News. — 1986. — Vol. 24E. — No 3. — P. 9—13.
13. High Resolution Electron Microscopy of High-Tc Superconductor Y-Ba-CuO / K. Hiraga, D. Shindo, M. Hirabayashi, M. Kikuchi, Y. Syono // J. Electron Microsc. — 1987. — Vol. 36. — No 4. — P. 261—269.
14. *Bourret, A.* Investigation of the Structure of the Dislocation Nucleus by Lattice Images / A. Bourret // Phil. Mag. — 1979. — Vol. 39. — P. 419—422.
15. *Gontcharov, V.* Investigation of Structure of Microtwins in Monocrystal Si Ribbon by HREM / V. Gontcharov, E. Suvorov, P. Werner // Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy. — Kyoto, 1986. — Vol. 1. — P. 801—802.
16. *Lijima, S.* Dynamic Behaviors of Small Metallic Particles / S. Lijima // Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy. — Kyoto, 1986. — Vol. 1. — P. 87—90.
17. *Marks, L. D.* Small Particles and Surfaces / L.D. Marks // Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy. — Kyoto, 1986. — Vol. 1. — P. 91—94.
18. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry / D. Shechtman, L. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 53. — No 20. — P. 1951—1953.

ГЛАВА 3

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Введение

Идея растрового (сканирующего) микроскопа впервые была сформулирована в 1924 году одним из создателей современного телевидения В. К. Зворыкиным. *Главная особенность и преимущество метода сканирующей электронной микроскопии — это возможность*

математической обработки изображений, состоящих из отдельных точек. В 1935 г. М. Кнол и Э. Руска (немецкие физики из Берлинского технического университета) разработали первый сканирующий электронный микроскоп. Изображение объекта в таком микроскопе формируется последовательно по точкам за счет возникающего при взаимодействии электронного зонда с веществом образца ответного сигнала. Электронный зонд перемещается по исследуемой поверхности образца по определенному закону (подобно сканированию электронного луча в телевизионных системах). Возникающая в каждой точке образца ответная реакция (вторичные электроны, рентгеновское излучение, кванты света и др.) регистрируется специальными детекторами и выводится на соответствующее место экрана монитора. Точка на экране отображается соответствующим уровнем ответного сигнала или цветом. Устанавливается соответствие между координатами точек на образце и на регистрирующем экране монитора. Коэффициент увеличения изображения в РЭМ определяется отношением линейных размеров раstra, освещаемого зондом, на поверхности образца d и на экране монитора D , т.е. $K = D/d$.

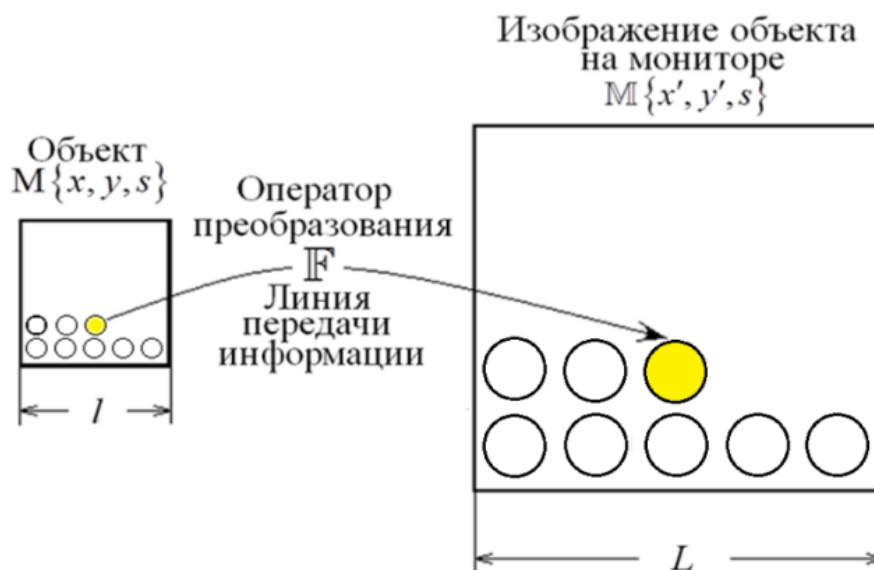


Рис.3.01. Схема формирования и передачи изображения объекта по точкам.

- $M\{x, y, s\}$ – матрица точек объекта;
- x, y – координаты точек на поверхности объекта;
- s – интенсивность точек и их цвет;
- l и L – размеры образца и его изображения.

На рис. 3.01. представлена схема передачи изображения объекта (ответные сигналы, возникающие в результате взаимодействия электронного зонда с поверхностью объекта) по каналу связи в виде матрицы чисел $M(x,y,s)$. Таким образом, главная особенность и преимущество метода сканирующей микроскопии — это возможность передачи любого изображения (рисунка) в

виде набора чисел и их последующей математической обработки (F - оператор преобразования $M(x,y,s)$ матрицы чисел). Линейное разрешение в данном случае определяется размерами и количеством точек, на которые разбивается поверхность исследуемого объекта.

$$M\{x, y, s\} \Rightarrow F \Rightarrow M\{x', y', s\} \quad (3.01)$$

Блок – схема узлов растрового микроскопа

Схема основных узлов растрового микроскопа приведена на рис. 3.02. Электронный пучок от источника электронов формируется специальной системой в виде хорошо сфокусированного зонда и проходит через систему управляющих электродов или электромагнитов, которые перемещают пучок по поверхности образца по траектории, образующей растр, аналогичный телевизионному растру.

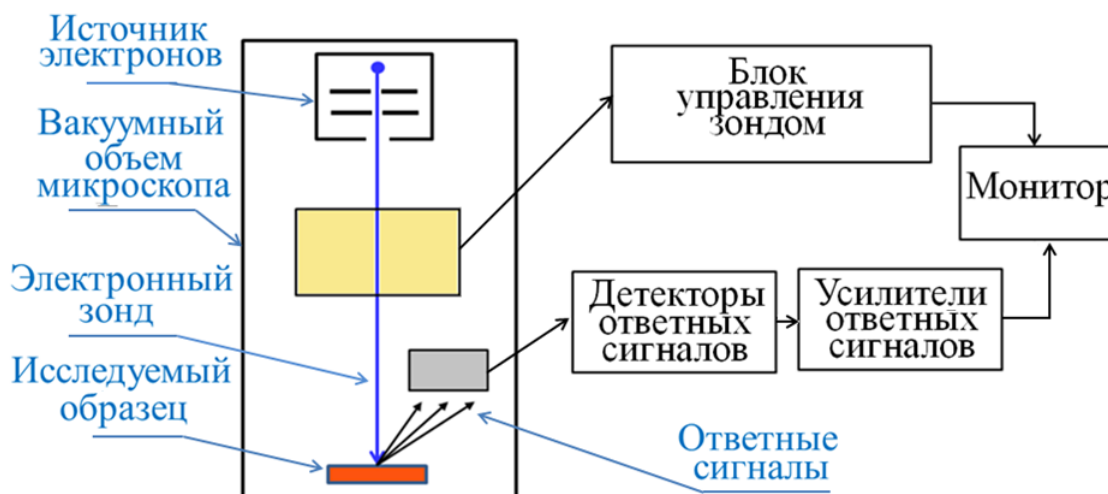


Рис. 3.02.Блок-схема сканирующего электронного микроскопа

Перемещение зонда по поверхности образца должно происходить с очень высокой точностью и будет, в конечном счете, наряду с размером зонда, определять величину разрешения прибора. В результате взаимодействия пучка электронов с поверхностью образца возникает ответная реакция образца (вторичные электроны, рентгеновское излучение, кванты света и др.), которая регистрируется соответствующими датчиками. Величина регистрируемого сигнала управляет яркостью или цветом электронного изображения соответствующей точки монитора. Величина этого вторичного сигнала зависит от физических свойств (топографии) поверхности образца и может меняться от точки к точке. В результате на экране монитора образуется изображение поверхности образца, отображающее топографию

соответствующего физического свойства исследуемого образца. Таким образом можно исследовать:

- топографию неоднородностей дефектов и состояния поверхности (границы зерен, поры, трещины, неоднородности состава и др.), в отраженных или вторичных электронах;
- распределение элементного состава по поверхности образца в характеристическом рентгеновском излучении;
- распределение донорных или акцепторных центров по величине поглощенного тока;
- топографию магнитной или электрической доменной структуры во вторичных электронах и пр.

Разрешение, достигаемое в РЭМ, ограничено эффективным размером элемента изображения, или, другими словами, размером области в образце, возбуждаемой электронным зондом, имеющим диаметр d_z . С другой стороны, величина тока сфокусированного электронного пучка, взаимодействующего с поверхностью образца, определяет интенсивность вторичных сигналов. Поэтому электронно-оптическая система, формирующая зонд, должна обеспечивать получение максимально возможного тока при минимально возможном размере зонда.

В качестве иллюстрации возможностей РЭМ на рис. 3.03 приведено изображение микрочастиц пыльцы подсолнечника. Поверхность объекта в данном примере разделена на точки $1228 \times 935 = 1\,148\,180$. На фотографии хорошо видны сферические частицы со сложной структурой поверхности, а большая глубина резкости создает впечатление объемности изображения.

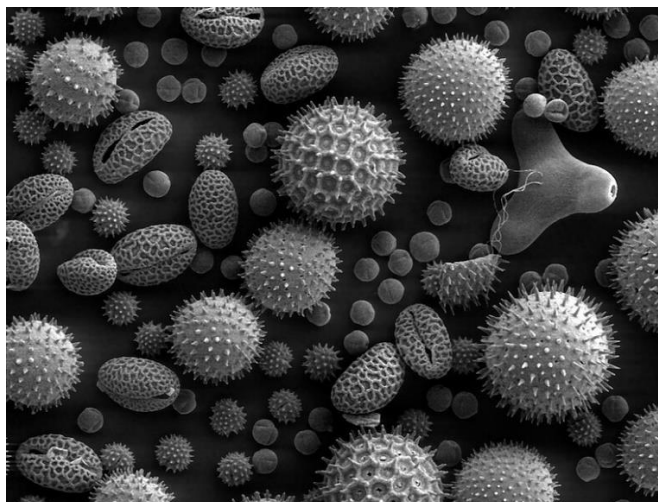


Рис. 3.03. Микрофотография РЭМ пыльцы подсолнечника [2].

Современный РЭМ имеет очень широкий диапазон увеличений $K \sim 10^3 \div 10^6$. Это примерно в *500 раз* превышает возможности лучших оптических приборов.

В отечественной литературе обычно используется терминология – «растровый электронный микроскоп» (РЭМ). В иностранной литературе принята терминология – «сканирующий электронный микроскоп» (SEM).

3.1. Физические механизмы взаимодействия электронного зонда с веществом исследуемого образца.

При попадании электронов зонда на поверхность мишени-образца происходит множество достаточно сложных процессов, связанных с передачей энергии электронов зонда веществу мишени (образцу). На рис. 3.04. приведены наиболее важные ответные сигналы, используемые в растровой электронной микроскопии.

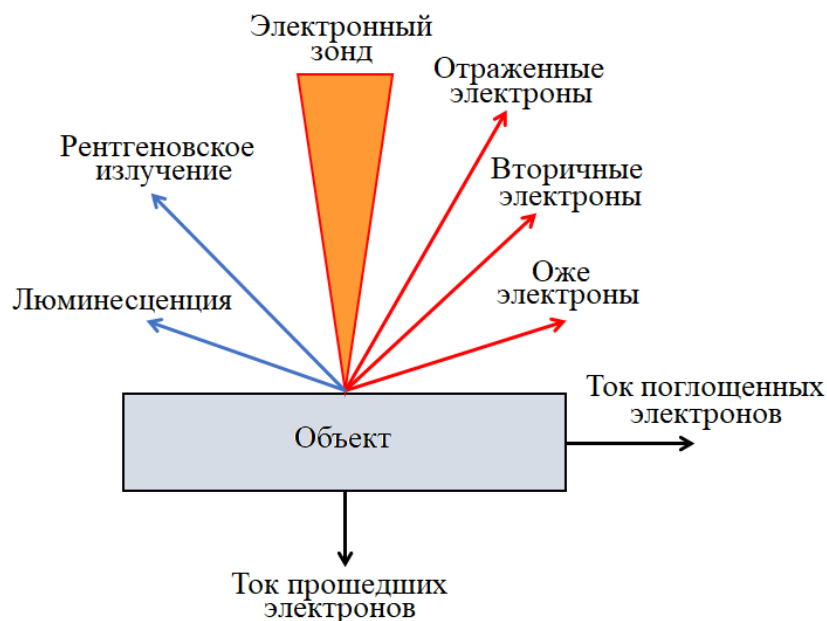


Рис. 3.04. Ответные сигналы, возникающие при взаимодействии электронного зонда с материалом исследуемого образца.

Потери энергии электронами зонда в материале мишени. Процесс потерь энергии электронами связан с многократными актами их взаимодействия с кулоновскими полями ядер и электронами атомных оболочек и носит как правило многоступенчатый характер. Количественное описание траекторий электронов в таких многократных случайных актах

обычно проводится методами Монте-Карло. Расчет потерь энергии электронов в мишени в предположении непрерывности потерь впервые был сделан Бете методами квантовой теории

$$-\frac{dE_m}{dx} = 2\pi e^4 N_0 \cdot \frac{Z}{A} \cdot \frac{\rho}{E_m} \cdot \ln\left(\frac{1.166E_m}{J}\right) \quad (3.02)$$

E_m - средняя энергия электронов, e - заряд электрона, ρ - плотность вещества, Z - атомный номер, A - атомный вес, N_0 - число Авагадро, J - средний потенциал ионизации элемента

$$J = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19}) \cdot 10^{-3} \text{kev} \quad (3.03)$$

Для описания средних потерь энергии используется выражение средней тормозной способности $S = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE_m}{dx}$. Параметр S определяет средние потери энергии на единицу длины и единицу плотности, т.е. на единицу массовой толщины. Зная средние потери, можно легко определить полную длину пробега электрона в мишени

$$R = \int_{E_m}^{E=0} \frac{dE}{(dE_m / dz)} \quad (3.04)$$

Длина свободного пробега будет складываться из суммы участков траекторий между каждыми двумя соседними по времени актами взаимодействия. Выражение для полной длины пробега было получено Канайя и Окайма с учетом полного сечения рассеяния, учитывающего как упругие, так и неупругие акты взаимодействия, и имеет вид

$$R \approx 0.0276 \cdot E^{1.67} \cdot \left(\frac{A}{Z^{0.889} \rho}\right) \quad (3.05)$$

Если в этой формуле E задается в кэв, A - г/моль, а r в г/см³ - вычисленная полная длина пробега электронов в мишени будет выражена в мкм.

Следует подчеркнуть два обстоятельства: во-первых, полная длина пробега не совпадает с глубиной проникновения электрона в мишень; во-вторых, приведенные формулы приближенны и могут дать лишь грубые оценки этих величин.

В первом приближении все процессы взаимодействия электронов зонда с веществом образца можно разделить на две большие группы:

1. Одноактное (реже многоактное) упругое рассеяние, связанное с изменением траекторий электронов без потери или при малой потере энергии;

2. Многоактные процессы неупругого рассеяния, обусловленные взаимодействием с электронами и ядрами атомов с потерей энергии при каждом акте взаимодействия.

Вторичные электроны. По-видимому, одна из главных ответных реакций на воздействие электронного зонда являются вторичные электроны. Вторичными электронами обычно называют все электроны, эмитированные мишенью при бомбардировке её первичным электронным пучком. Они имеют непрерывный энергетический спектр от 0 до энергии электронов зонда - E_z и состоят из упруго и не упруго отраженных электронов и истинно вторичных электронов. На рис.3.05. приведен энергетический спектр электронов, покидающих поверхность мишени. Одновременно может работать несколько механизмов возникновения электронов. Во-первых, это электроны, отраженные от тонкого приповерхностного слоя.

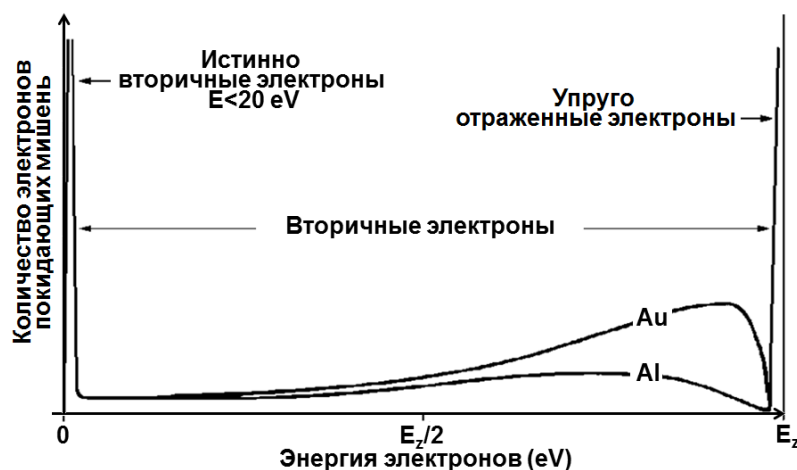


Рис. 3.05. Энергетический спектр электронов, покидающих поверхность мишени под действием электронов зонда

Отраженные электроны. За счет почти упругих взаимодействий такие электроны теряют мало энергии. Это отраженные быстрые электроны. Другая группа электронов за счет многократных взаимодействий на разных глубинах под поверхностью может покидать образец после заметных потерь энергии. Это медленные или истинно вторичные электроны. На рис.3.06. схематически показаны процессы упругого и неупругого взаимодействия электронов зонда с материалом мишени. Упругое рассеяние электронов, как правило, возникает в результате кулоновского взаимодействия электронов с полем ядра — это так называемое Резерфордское рассеяние, и происходит, как правило, на углы порядка десятков градусов. Сечение рассеяния зависит от энергии частиц E , угла рассеяния φ , атомного номера атомов образца Z и описывается формулой Э Резерфорда.

$$\sigma_R = 1,62 \cdot 10^{-20} \left(\frac{Z}{E} \cdot \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2} \right) \quad (3.06)$$

Возможен также и процесс многократного рассеяния на малые углы в результате взаимодействия электронов с электронным облаком атома. В каждом акте рассеяния электрон испытывает незначительное отклонение, однако после нескольких актов взаимодействия электрон может существенно изменить направление движения практически на обратное. Вероятности механизмов первого или второго типа рассеяния сильно зависят от материала мишени и энергии падающего пучка электронов.

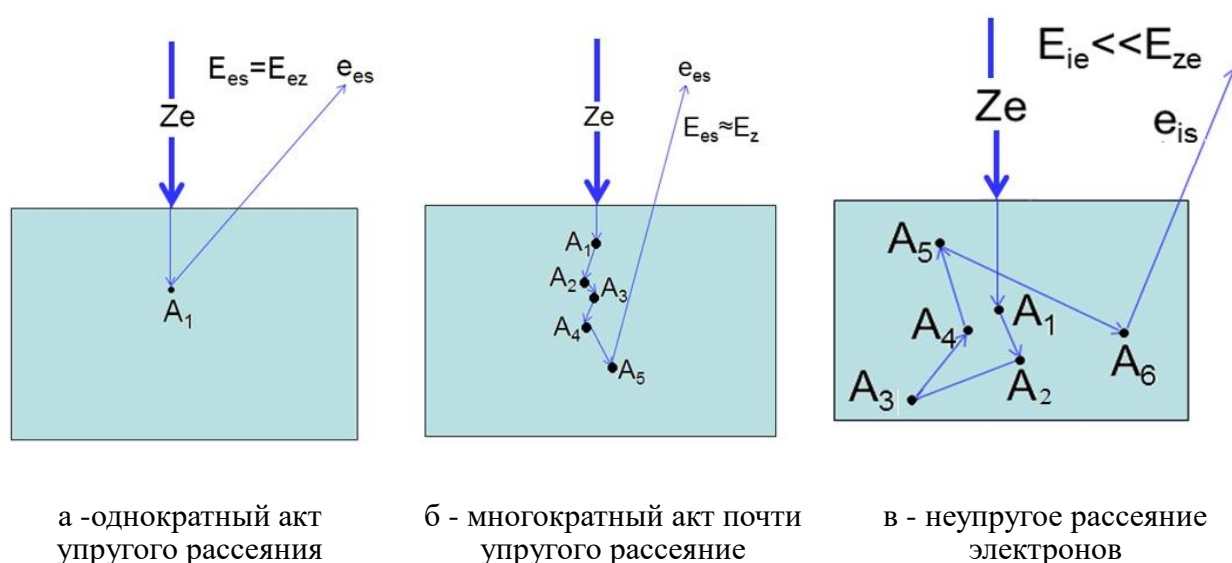


Рис. 3.06. Схема процессов рассеяния электронов зонда e_z в материале S образца e_z – электроны зонда; e_s – рассеянные электроны; $A_1 - A_5$ рассеивающие центры в образце.

Неупруго рассеянные электроны. Неупругое рассеяние электронов в материале мишени происходит в результате множества механизмов:

1. возбуждение электронного газа решетки (плазмоны);
2. возбуждение электронов проводимости (вторичные электроны, наведенный ток);
3. ионизация внутренних электронных оболочек атома (Оже-электроны и характеристическое рентгеновское излучение);
4. возбуждение тормозного рентгеновского излучения;
5. возбуждение фотонов (катодоллюминесценция) и пр.

Истинно вторичные электроны возникают в процессе взаимодействия электронов зонда с электронами зоны проводимости. Они обычно имеют энергию существенно меньше 50эВ . Высокоэнергетическая часть спектра

представляет здесь упруго и неупругоотраженные электроны. В низкоэнергетической части спектра ($5-10\text{эВ}$) имеется острый и очень яркий пик — это и есть истинно вторичные электроны.

Образование вторичных электронов происходит во всей области взаимодействия электронов зонда с мишенью, однако покинуть поверхность мишени могут лишь электроны, возникшие в тонком приповерхностном слое. Вторичные электроны образуются не только непосредственно под действием первичных электронов зонда, но и за счет взаимодействия отраженных из более глубоких слоев электронов с электронами зоны проводимости в области их выхода из образца, т.е. вблизи поверхности выхода. Отсюда следует, что поперечные размеры области выхода вторичных и отраженных электронов не совпадают. В то же время глубина выхода для вторичных электронов на два порядка меньше соответствующей величины для отраженных электронов и составляет приблизительно $0.003R$.

Вторичные электроны в отличие от рассеянных назад электронов не обнаруживают заметной зависимости от атомного номера. На рис.3.07. показана зависимость коэффициентов эмиссии упруго рассеянных и вторичных электронов от атомного номера элементов образца. С увеличением угла наклона образца коэффициент эмиссии вторичных электронов δ_s возрастает, что связано с увеличением длины эффективного пути первичных электронов вблизи поверхности мишени, в то же время направления выхода вторичных электронов не меняются при наклоне мишени, т.е. направления выхода вторичных электронов изотропны относительно падающего пучка.

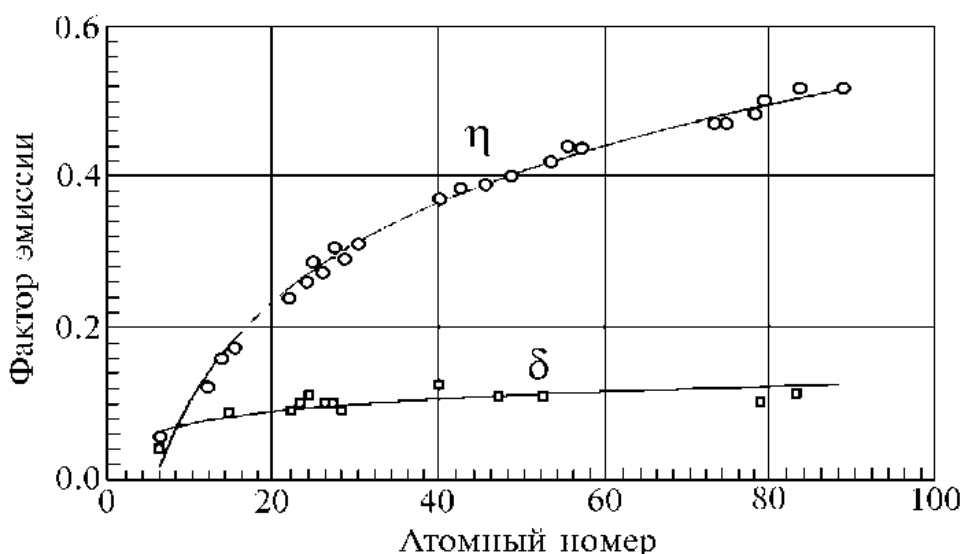


Рис. 3.07. Зависимость коэффициентов эмиссии электронов от атомного номера элементов мишени.
 η - коэффициент отражения упруго рассеянных электронов;
 δ - коэффициент истинно вторичной эмиссии

Наличие такой связи между током отраженных электронов и атомным номером элемента позволяет при определенных условиях качественно оценивать элементный состав приповерхностного слоя образца.

Оже-электроны. Имеется еще один очень важный источник электронов — Оже-электроны. Это явление было открыто французским физиком П.В. Ожé в 1925 году. Суть эффекта состоит в том, что атом, возбужденный в результате ионизации внутренних электронных оболочек электронами зонда, может возвратиться в основное состояние путем безизлучательного перехода. Энергия возбуждения $E_K - E_{L1}$ передается другому электрону, например, занимающему соседний уровень $L2$. Этот электрон выходит за пределы мишени и называется Оже-электроном. Оже-процесс можно разделить на две стадии. Первая - ионизация атома внешним излучением (быстрыми электронами, ионами рентгеновскими квантами) с образованием вакансии на одной из внутренних оболочек. Такое состояние атома неустойчиво, и на второй стадии происходит заполнение вакансии электроном одного из вышележащих уровней энергии атома. Выделяющаяся при этом энергия может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения, но может быть передана третьему атомному электрону, который в результате вылетает из атома, т. е. происходит Оже-процесс. Значения кинетической энергии вылетающих электронов (оже-электронов) не зависят от энергии частиц внешнего излучения. Значения характерны для атомов определенного химического элемента и равны разности энергий возбужденных состояний атома. Поскольку в Оже-электронной эмиссии могут участвовать валентные электроны и существенную роль играет энергия связи с соседними атомами, энергия Оже-электронов будет определяться химическим окружением. Под влиянием энергии связи электронные уровни могут смещаться и Оже-спектры будут содержать информацию о химическом окружении атома, испустившего Оже-электрон.

Другая особенность использования оже-электронов связана с очень малыми энергиями Оже-электронов. Так для электронов с энергией от 50эв - 2кэв средняя длина пробега составляет около $0.1-2.0$ нм. Таким образом, область взаимодействия для оже-электронов будет ограничена толщиной под поверхностью мишени в несколько межатомных расстояний и площадью на поверхности, задаваемую диаметром зонда. Поэтому основная область применения Оже-электронов в РЭМ — это исследования энергетического состояния атомов на поверхности мишени-образца.

Рентгеновское излучение. Физика взаимодействия рентгеновского излучения с веществом подробно рассмотрена в главе 4. Поэтому здесь приведены только некоторые детали, непосредственно связанные с РЭМ. Анализ процессов генерации рентгеновского излучения показывает, что область генерации имеет существенно большие размеры, чем для отраженных или рассеянных электронов. Из формулы Канайе-Окаяма (3.05) следует, что длина пробега электронов в веществе мишени определяется энергией электронов зонда. Совершенно ясно, что глубина генерации рентгеновского излучения меньше длины пробега электронов, так как для возбуждения характеристического излучения необходимо, чтобы энергия электронов была больше энергии возбуждения соответствующей линии, т.е. $E_0 > E_i$.

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом может наблюдаться фотоэффект и связанное с ним поглощение рентгеновского кванта и когерентное и некогерентное рассеяние. Фотоэффект заключается в том, что атом, поглотивший рентгеновский квант, эмитирует электрон (фотоэлектрон) с одной из своих внутренних оболочек, после чего он может вернуться в исходное состояние либо путём испускания нового рентгеновского кванта (рентгеновская флуоресценция), либо выбросить второй электрон (Оже-электрон) при безизлучательном переходе.

Катодолюминесценция. Катодолюминесценция — это электромагнитные волны, возникающее при возбуждении кристаллической решетки мишени под действием электронов зонда. Ускоренные электроны, попадая в кристаллическую решетку диэлектрика или полупроводника, вызывают ионизацию атомов, образуются электронно-дырочные пары. Рекомбинация этих пар вблизи оптических центров приводит к появлению фотонов, спектр которых аналогичен спектру фотолуминесценции для данной решетки. Спектр катодолюминесценции располагается обычно в ультрафиолетовой или видимой части спектра и характеризует тип центра рекомбинации. Изучение спектров катодолюминесценции позволяет исследовать распределение и тип центров рекомбинации в кристаллической решетке.

Наведенный ток. Наведенный ток — это увеличение электропроводности образцов, возникающее при бомбардировке поверхности мишени электронами зонда, в результате чего в кристаллической решетке за счет неупругих процессов потерь энергии электронами зонда генерируются электронно-дырочные пары. Если в кристаллической решетке присутствуют

какие-либо электрически активные дефекты, они будут служить центрами рекомбинации, при этом будет изменяться ток, снимаемый с мишени. Картины распределения наведенного тока по поверхности образца будут содержать информацию о распределении электрически активных дефектов в образце.

3.2. Формирование электронного зонда

Электронная пушка состоит из источника электронов (вольфрамовый катод, катод из гексаборида лантана LaB_6 , автоэмиссионный катод), модулятора (цилиндр Венельта) и анода. Модулятор обычно находится под более отрицательным (на несколько сотен вольт) потенциалом по отношению к катоду, что позволяет предварительно сфокусировать электронный пучок в области, расположенной за модулятором, (диаметром d_0 и расходимостью α_0) и называемой кроссовером. На рис. 3.08 представлена стандартная схема электронной системы формирующей электронный зонд растрового микроскопа.

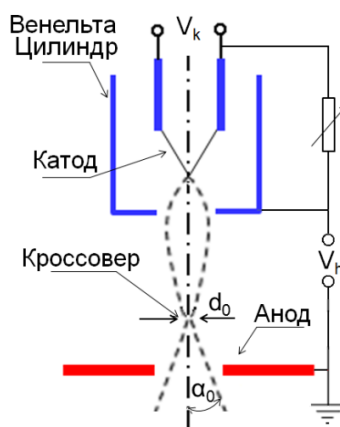


Рис. 3.08. Схема электронной пушки с вольфрамовым катодом

Законы электродинамики жестко связывают ток зонда с диаметром кроссовера d_0 и его расходимостью α_0 .

$$d \sim \frac{I^{1/2}}{\alpha} \quad (3.07)$$

Анализ закономерностей формирования электронного зонда показывает, что ток пучка зонда пропорционален диаметру зонда $I_z \sim d^{8/3}$. Здесь следует подчеркнуть, что величина вторичных сигналов (эмиссия вторичных электронов, генерация рентгеновского излучения, катодолуминесценция и др. эффекты) пропорциональна величине тока зонда и, следовательно, улучшая разрешение (т.е. уменьшая d), мы будем снижать чувствительность метода.

Типичный кроссовер для вольфрамового катода имеет ориентировочно следующие параметры: при ускоряющем напряжении $V=25$ кВ, (диаметр зонда $d_0=25 - 100$ мкм, расходимость $\alpha_0=3 \cdot 10^{-3}$ рад), ток зонда $I_z=100-200$ мкА. Для получения достаточного разрешения ($\sim 1-10 \text{ \AA}$) необходимо уменьшать размеры зонда до величины $50-100 \text{ \AA}$, т.е. в 10^4 раз, но при этом существенно уменьшается ток зонда до ~ 0.01 нА ($I \approx d^{8/3}$). Оценки, сделанные выше, показывают, что при диаметре зонда 100 \AA его ток составляет очень малую величину, около 0.01 нА. Даже если предположить, что коэффициент вторичной эмиссии равен единице, ток вторичных электронов составит лишь $0,01$ нА. Это приводит к необходимости регистрировать в РЭМ очень слабые вторичные сигналы, что, в свою очередь, является сложной технической задачей.

В растровой микроскопии приходится работать с очень маленькими токами зонда. При этом величина отклика в каждой точке объекта будет $10-100$ раз меньше!!! Однако следует иметь в виду, что все эти меры в результате не дадут желаемого результата, и связано это с тем, что при взаимодействии электронов пучка с материалом образца происходит заметное увеличение области, в которой генерируются вторичные сигналы по сравнению с диаметром зонда. Поэтому разрешающая способность в РЭМ определяется в первую очередь не диаметром зонда, а размерами области, в которой происходит генерация вторичных эффектов.

Имеется несколько способов увеличения тока зонда. С одной стороны, можно увеличивать ускоряющее напряжение, снижая длину волны электронов, с другой — необходимо уменьшать aberrации линз и в первую очередь сферическую aberrацию. Наконец, есть способы увеличения плотности тока путем перехода на катоды из гексаборида лантана (LaB_6). Для сравнения приведены рабочие параметры для вольфрамового катода и катода из гексаборида лантана:

- а) - работа выхода электронов для *вольфрамового катода* $\phi_w \sim 4,5 \text{ эВ}$, плотность тока $J_0=1,75 \text{ А/см}^2$, при температуре катода $T=2000^\circ\text{C}$;
- б) - работа выхода для катода из *гексаборида лантана* $\phi_{\text{La}} \sim 2,4 \text{ эВ}$, плотность тока $J_0=65 \text{ А/см}^2$ при температуре катода $T=1600^\circ\text{C}$, плотность тока $J_0=100 \text{ А/см}^2$, при температуре, $T=1680^\circ\text{C}$

Сравнение параметров показывает, что для гексаборида лантана плотность тока в $10-100$ раз выше, чем у вольфрамовых катодов. Схематическое устройство такого катода приведено на рисунке 3.09. Рабочий конец стержня из гексаборида лантана нагревается специальным нагревателем, а с противоположной стороны охлаждается масляным

охладителем. Что бы электромагнитное поле нагревателя не влияло на параметры электронного зонда используется специальный защитный экран.

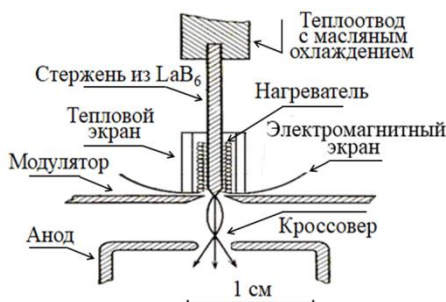


Рис.3.09. Схема катода на основе гексаборида лантана.

Однако следует иметь в виду, что все эти меры имеют естественное ограничение, связанное с тем, что в результате взаимодействия электронов пучка с материалом образца происходит заметное увеличение области, в которой генерируются вторичные сигналы, по сравнению с диаметром зонда. Поэтому разрешающая способность в РЭМ определяется в первую очередь не диаметром зонда, а размерами области, в которой происходит генерация вторичных эффектов.

3.3. Область взаимодействия электронов зонда с веществом образца.

Электроны зонда, проникая в материал мишени, многократно взаимодействуют с электронами атомной решетки и электрическими полями ядер, теряя энергию вплоть до захвата электрона зонда каким-либо электрически активным центром решетки. Траектории движения каждого электрона имеют весьма сложную форму, поэтому в образце мишени образуется область, в которой электроны зонда растрачивают всю свою энергию. Эта область получила название *области взаимодействия*.

Согласно формуле Резерфорда (12.6) сечение упругого рассеяния обратно пропорционально энергии частиц. Поэтому при первых актах взаимодействия, когда энергия частиц еще велика, вероятность рассеяния на большие углы мала. На этом этапе наиболее вероятным процессом взаимодействия является неупругое рассеяние на малые углы. С продвижением электронов в глубь мишени они теряют часть энергии, возрастает вероятность упругих взаимодействий, т.е. возрастает угол рассеяния, а это, в свою очередь, ведет к увеличению поперечных размеров области взаимодействия с ростом глубины. Таким образом, из общих соображений следует, что область взаимодействия должна иметь форму

груши, висящей под поверхностью мишени. На рис. 3.10 показан вид области взаимодействия.



Рис. 3.10. Область взаимодействия электронов зонда свеществом образца. d_0 – размеры зонда на поверхности образца; R_e , R_x , R_f – глубины выхода ответных сигналов электронов, характеристического, тормозного рентгена, флюоресценции соответственно. Для Оже-электронов и истинно-вторичных электронов указаны ориентировочные величины глубины выхода.

Траектории движения электронов и параметры области взаимодействия можно рассчитать методом Монте-Карло. Электрон зонда с начальной энергией попадает на поверхность мишени в некоторую случайную точку. В результате упругого или неупругого взаимодействия электрон отклонится от первоначального направления движения и двигаясь далее по новой траектории с новым значением энергии пройдет некоторое расстояние до следующего акта взаимодействия в новой случайной точке. Произойдет новое взаимодействие, в результате чего траектория движения и энергия электрона вновь изменятся. Расчет траектории и потерь энергии производится до тех пор, пока электрон либо покинет образец либо будет захвачен одним из атомов мишени. Значения координат взаимодействий электрона траекторий и энергии его движения получают из соответствующих распределений по закону случайных чисел. Число шагов в расчете оказывается достаточно большим. Для получения надежной статистики приходится рассчитывать нескольких тысяч траекторий. Далее все полученные траектории наносятся на дтаграмму и на экране монитора получается расчетное изображение области взаимодействия электронов зонда с мишенью. На рис.3.11 а приведен пример такого расчета траекторий.

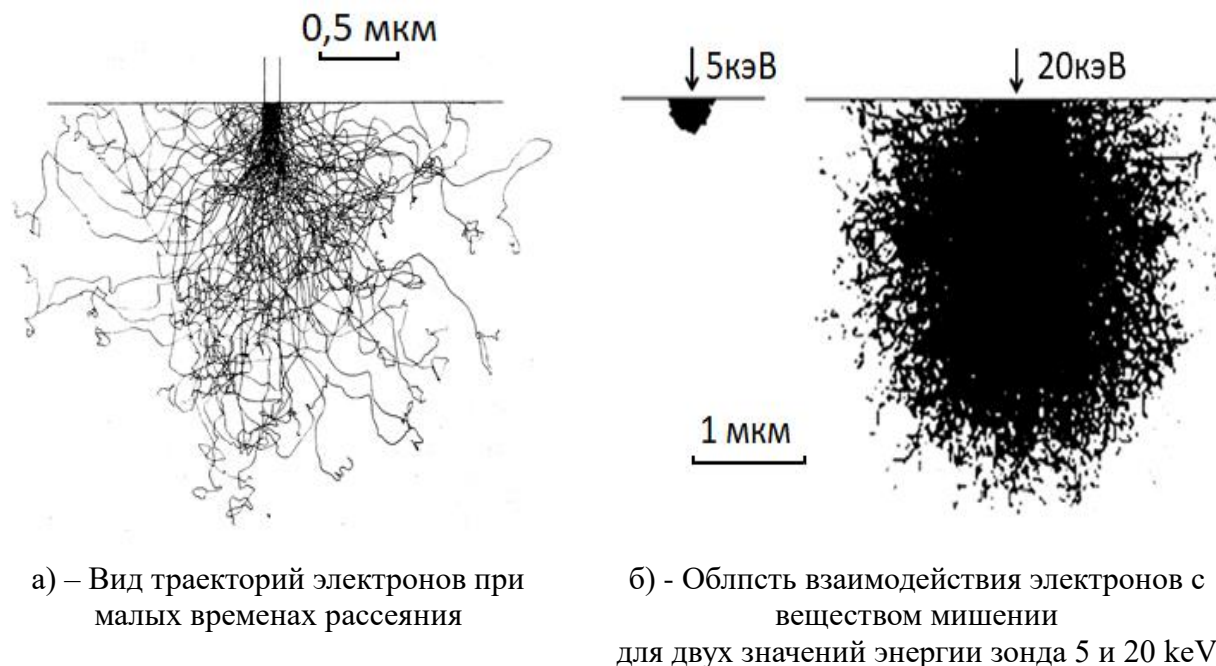


Рис.3.11. Вид области взаимодействия электронов зонда с веществом мишени рассчитанный по методу Монте-Карло.[2]

Для грубых оценок области взаимодействия электронов зонда с материалом образца определяют полную длину пробега электронов для заданного значения энергии зонда (формула 12.4 Канаи-Окаямы) и из точки касания зонда на поверхности мишени строят полусферу этого радиуса. Эта полусфера и принимается для простоты за область взаимодействия электронов зонда с мишенью.

Размеры области взаимодействия электроно зонда с мишенью сильно зависят от энергии электронов. На рисунке 3.11 б приведены примеры размеров областей рассчитанных для двух значений энергии электронов зонда 5 keV и 20 keV при одинаковой величине кроссовера. Из рисунка понятно, что размеры области взаимодействия электронов зонда с материалом изучаемого образца зависят от энергии электронов зонда.

Еще раз следует подчеркнуть, что разрешение РЭМ в первую очередь зависит от размеров зонда и следовательно от энергии ускоренных электронов зонда.

3.4. Детекторы ответных сигналов в растровой электроннои микроскопии.

Оценки, сделанные выше, показывают, что при диаметре зонда 100\AA его ток составляет очень малую величину, около 0.01на . Даже если

предположить, что коэффициент вторичной эмиссии равен единице, ток вторичных электронов составит лишь $0,01$ на. Это приводит к необходимости регистрировать в РЭМ очень ответные слабые сигналы, что, в свою очередь, является сложной технической задачей.

В растровой электронной микроскопии необходимо регистрировать несколько типов ответных сигналов: вторичные электроны (быстрые и медленные), рентгеновское излучение (характеристическое и тормозное), катодоллюминесценцию (ультрафиолетовой и видимой части спектра), наведенный ток. Все это, в свою очередь, усложняет технику растрового электронного микроскопа.

Детекторы для регистрации вторичных электронов. В настоящее время для регистрации вторичных электронов в РЭМ получили широкое распространение сцинтилляционные детекторы Эверхарта-Торнли. На рисунке 3.12. приведена схема такого детектора.

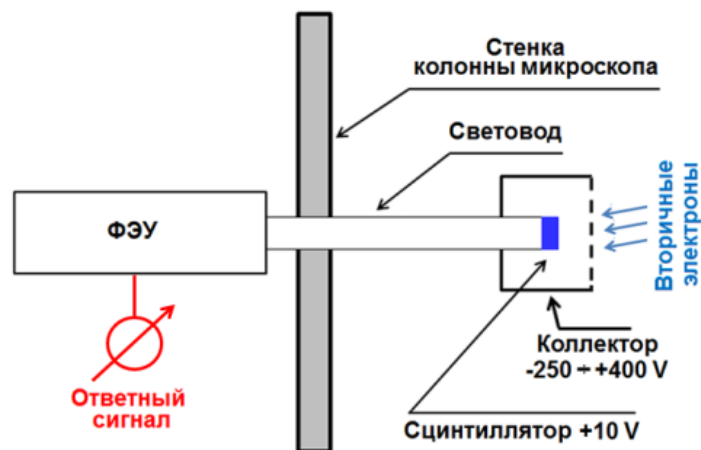


Рис.3.12. Блок-схема детектора Эверхарта-Торнли.

Вторичные электроны попадают на сцинтиллятор, преобразующий энергию электрона в световой импульс, который улавливается фотокатодом, преобразуется снова в фототок и далее усиливается фотоэлектронным умножителем. Между сцинтиллятором и фотоэлектронным умножителем размещается световод, позволяющий вывести фотоумножитель за пределы колонны РЭМ. Работа ФЭУ крайне чувствительна к электрическим и магнитным полям в колонне микроскопа.

Так как большинство используемых сцинтилляторов генерируют свет под действием электронов с энергией более 10 кэВ, на его внешнюю поверхность наносится тонкий полупрозрачный металлический слой и на него подается положительное напряжение около 12 кВ для сбора и ускорения низкоэнергетической части спектра (истинно) вторичных электронов. Чтобы исключить влияние этого электрического поля на первичные электроны

зонда, сцинтиллятор помещается внутрь цилиндра Фарадея, на который подается напряжение порядка нескольких десятков вольт ($-50 \div +250$ в), причем небольшой положительный потенциал используется для сбора низкоэнергетических электронов, которые, попадая внутрь цилиндра, ускоряются дополнительным потенциалом, имеющимся на поверхности сцинтиллятора. Отрицательное напряжение на коллекторе полностью запирает вход детектора для низкоэнергетической части вторичных электронов, позволяя наблюдать контраст только в отраженных электронах. Детектор в таком виде получил название детектора Эверхарта-Торнли, по имени разработавших его авторов. Следует подчеркнуть, что эффективность сбора низкоэнергетических электронов будет выше, чем для высокоэнергетических. Это становится понятным из рис. Угол сбора электронов низкоэнергетической части спектра увеличивается за счет положительного потенциала коллектора. Для отраженных электронов угол сбора определяется только размером входного угла детектора, и его расстоянием до образца.

Полупроводниковый детектор для регистрации вторичных электронов. Полупроводниковый детектор — это *специально изготовленный* p - n -переход. Вторичные электроны, попадая в материал полупроводника вблизи p - n -перехода, рождают в нем электронно-дырочные пары, что приводит к появлению тока в цепи p - n -перехода. Этот ток будет пропорционален количеству электронов, поглощенных в монокристалле полупроводника. Для получения достаточной величины сигнала ток в дальнейшем усиливается специальными малошумящими усилителями.

Электроны должны иметь энергию, достаточную для образования электронно-дырочных пар, поэтому полупроводниковый детектор (ППД) обычно используется для регистрации высокоэнергетической части вторичных электронов. Так как p - n -переход может иметь значительную площадь, эффективность сбора и регистрации отраженных электронов при помощи ППД выше, чем для детектора Эверхарта-Торнли.

Детектор излучения катодолюминесценции. Количество света, испускаемое мишенью под действием электронов зонда, обычно мало, поэтому для увеличения эффективности сбора световых квантов используют специальные зеркала, изготовленные в виде половины эллипсоида вращения, в один из фокусов которого помещают мишень, а в другой - световод - приемник, уводящий свет за пределы вакуумной камеры микроскопа. Далее свет регистрируется либо интегральным детектором - фотоэлектронным

умножителем, либо спектрометром, позволяющем исследовать распределение испущенного образцом света по длинам волн. В зеркале имеется отверстие для пропускания электронного пучка - зонда, направляемого на образец.

Регистрация рентгеновского излучения. Для регистрации рентгеновского излучения обычно используются два типа систем. Во-первых, применяются кристалл-дифракционные спектрометры с изогнутыми для увеличения светосилы кристаллами-анализаторами. Приемником рентгеновского излучения обычно служит сцинтилляционный детектор. В качестве кристалла-сцинтиллятора обычно используются монокристаллы NaI(Tl) . Во-вторых, применяются энергодисперсионные системы типа ППД на основе Si(Li)p-n -перехода.

Энергодисперсионные детекторы имеют существенно более низкое энергетическое разрешение ($100\div 150\text{эВ}$) по сравнению с кристалл-дифракционными спектрометрами (меньше 10эВ), однако благодаря одновременной регистрации всего спектра без каких-либо перемещений образца и детектора и возможности его быстрой обработки на ЭВМ эти детекторы получили в настоящее время очень широкое распространение.

Наведенный ток — это увеличение электропроводности диэлектриков и полупроводников, возникающее при бомбардировке поверхности мишени электронами зонда, в результате чего в кристаллической решетке за счет неупругих процессов потерь энергии электронами зонда генерируются электронно-дырочные пары. Если в кристаллической решетке присутствуют какие-либо электрически активные дефекты, они будут служить центрами рекомбинации, при этом будет изменяться ток, снимаемый с мишени. Картины распределения наведенного тока по поверхности образца будут содержать информацию о распределении электрически активных дефектов в образце.

3.5. Основные механизмы формирования изображения в растровой электронной микроскопии.

Механизмы формирования изображения в РЭМ отличаются от формирования изображения в оптическом или просвечивающем электронных микроскопах, где изображение формируется при помощи линз и носит, таким образом, дифракционный характер. Изображение в РЭМ формируется

ответными сигналами образующимися при воздействии электронов зонда с поверхностью мишени.

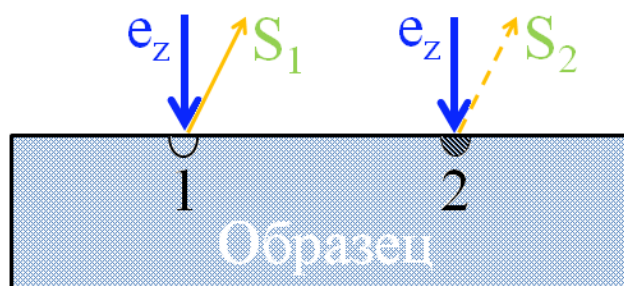


Рис. 3.13. Схема образования изображения в растровой микроскопии

Рассмотрим например две точки (*области*) 1, и 2, под поверхностью образца (см. рис.) на которые попадают электроны зонда. Если атомный состав и структура материала образца в каких-то точках одинаковы то и ответные сигналы будут также одинаковы. В данном примере точки 1 и 2 разные, и вторичные сигналы также будут разные. В данном случае существует контрастность между этими точками, характеризуемая коэффициентом контраста

$$C = 2 \cdot \frac{S_1 - S_2}{S_1 + S_2} = \frac{\Delta S}{S}$$

Контраст между двумя точками на изображении может различаться вследствие различия во взаимодействии электронов зонда с материалом мишени.

Контраст, определяемый атомным составом мишени. Рассмотрим, например, формирование контраста на образце, имеющем области, различающиеся по атомному составу. Выше отмечалось, что коэффициент отражения электронов зависит от атомного номера элемента и растет с ростом последнего. Поэтому на экране монитора РЭМ области, содержащие элементы с высоким атомным номером, будут иметь более яркий контраст по сравнению с более легкими элементами. Таким образом можно проводить качественный анализ атомного состава поверхности. Следует подчеркнуть, что коэффициент истинно вторичной эмиссии слабо зависит от атомного номера и, следовательно, во вторичных электронах такой контраст практически не наблюдается.

Топографический контраст. Наибольшее применение методы РЭМ получили для изучения топографии поверхности. Этот тип контраста возникает из-за влияния рельефа поверхности на отраженные и вторичные электроны и имеет большое сходство с изображением, формируемым в световом микроскопе, поэтому и интерпретация топографического контраста во многом аналогична.

Коэффициент вторичной эмиссии существенно зависит от ориентации образца по отношению к падающему пучку, причем с ростом угла падения растет и коэффициент вторичной эмиссии. С другой стороны, в рассеянии электронов присутствует ориентационный эффект: наибольшее число отраженных электронов лежит в плоскости падения. Интерпретация изображений рельефа поверхности, получаемых с помощью РЭМ, относительно проста и основана на обычных приемах, используемых при анализе оптических микрофотографий. Однако качество изображений, получаемых с помощью РЭМ, всегда выше, чем на оптических фотографиях, так как в РЭМ значительно выше глубина резкости. Так, при увеличении $\times 500$ глубина фокуса может достигать $\sim 0,5$ мм, что в тысячи раз больше, чем в оптическом микроскопе.

Магнитный контраст. Так как на траектории движения электронов влияют магнитные поля, имеющиеся в образце или вблизи его поверхности, растровая микроскопия позволяет исследовать распределение магнитных полей на поверхности магнитных материалов.

Различают магнитный контраст первого и второго рода. *Магнитный контраст первого рода* связан с перераспределением вторичных низкоэнергетических электронов во внешнем магнитном поле над поверхностью образца. *Магнитный контраст второго рода* формируется в результате взаимодействия первичных электронов с магнитным полем внутри образца, когда под действием силы Лоренца происходит отклонение электронов. Соответствующим наклоном образца можно так изменить путь электронов, что возникнет асимметрия контраста в соседних доменах.

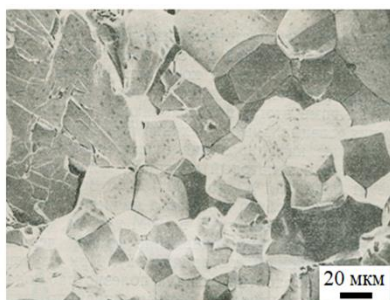
Потенциальный (вольтовый) контраст. Потенциальный контраст формируется под действием неоднородных электростатических полей на поверхности образца. Следует однако отметить, что заметный эффект возможен только для низкоэнергетических электронов с энергией порядка нескольких десятков электронвольт. Механизм такого контраста связан с изменением числа вторичных электронов, попадающих в детектор из различных точек образца за счет изменения их траекторий под действием потенциала, распределенного электрического поля на поверхности.

3.6. Примеры методов обработки сигналов в РЭМ.

Глаз человека воспринимает примерно 12 градаций яркости от абсолютно белого до абсолютно черного. В то же время, как уже отмечалось выше, величина тока вторичной эмиссии мала и для управления яркостью

монитора требуется значительное усиление видеосигнала. Причем даже после необходимого усиления полезная информация (переменная составляющая сигнала) может быть не видна на экране, так как она может содержаться в интервале изменений, значительно меньшем 5% от полного диапазона сигнала. В этих случаях возникает необходимость такого преобразования видеосигнала, при котором полезная информация будет видна на экране монитора. По существу задача сводится к преобразованию функции изображения $M(x, y, s)$ (матрицы точек) при помощи некоторого оператора G таким образом, чтобы переменная составляющая сигнала стала доступна наблюдению.

Обращение контраста. Иногда при анализе сложных изображений бывает удобно изменить знак контраста на обратный. Это легко достигается вычитанием видеосигнала $A - f(x, y) = f'(x, y)$ из некоторой постоянной составляющей A . На рис.3.14. приведен пример обращения контраста зернистого образца.



а) - Первичное изображение, полученное с помощью детектора Эверхарта-Торнли



б) - тот же участок изображения после обращения контраста.

Рис. 3.14. Пример обработки изображения - «Обращение контраста».

Дифференциальное усиление. Этот метод обработки изображения иногда называется «методом подавления постоянной составляющей» и состоит в вычитании из функции изображения некоторой постоянной составляющей a (пьедестала) и последующем усилении в K раз полученной разности

$$f'(x, y) = K[f(x, y) - a]. \quad (4.26)$$

В случае малой величины ответного сигнала на фоне $f(x, y)$ на фоне большой постоянной составляющей a , простоя усиление сигнала не позволяет увидеть тонкие детали изображения на фоне естественного шума. На рисунке 3.15. показана идея метода «дифференциального усиления».

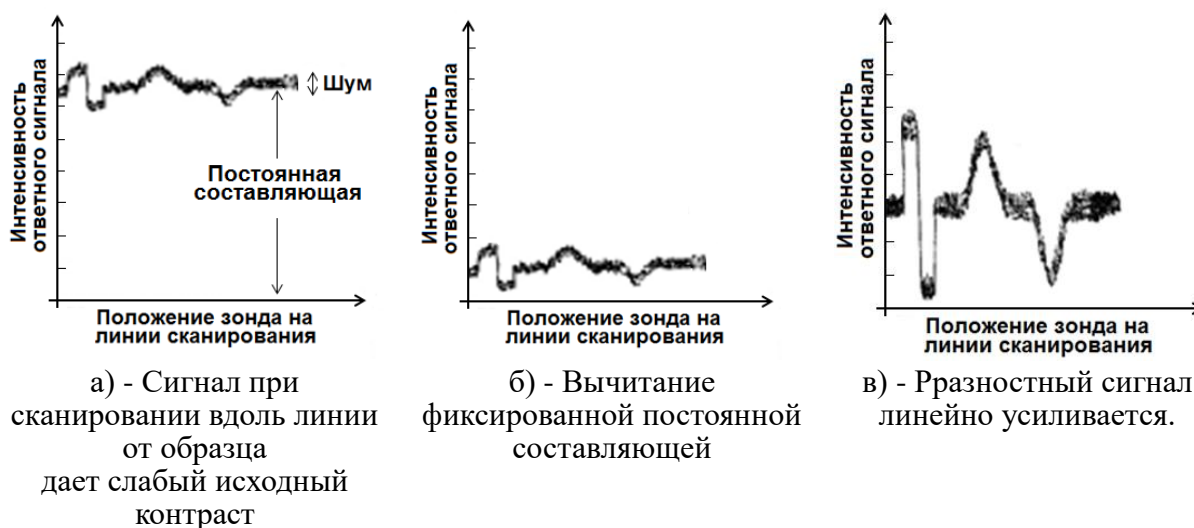
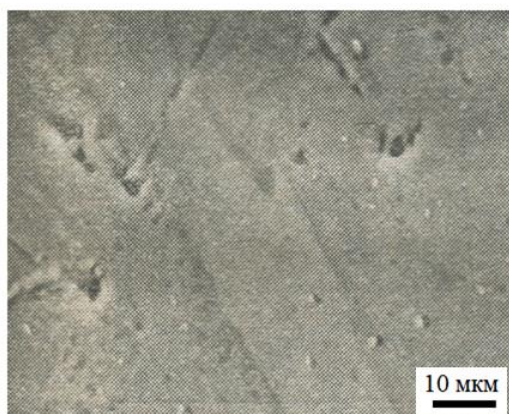


Рис. 3.15. Схема обработки ответного сигнала методом «дифференциального усиления».

На рисунке 3.16 приведен пример обработки РЭМ-изображения методом дифференциального усиления. Метод обработки позволяет существенно повысить контрастность изображения.



а) - исходный контраст



б) - то же изображение обработанное методом дифференциального усиления

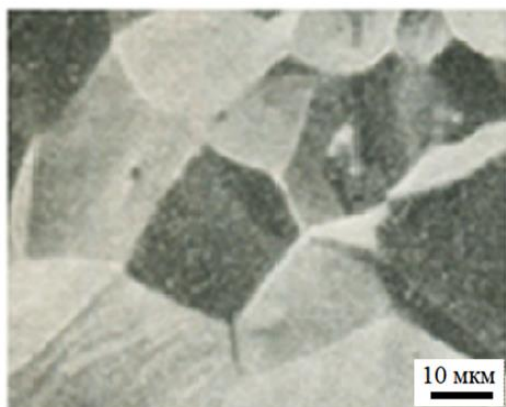
Рис. 3.16. РЭМ-изображение поверхности сплава алюминий-кремний [1].

Дифференцирование сигнала. Дифференцирование сигнала изображения позволяет выделить высокочастотные составляющие сигнала и таким образом сделать более рельефными быстрые изменения контраста, например, края зерен, приводя к «оконтуриванию» разнообразных деталей изображения. Медленные изменения сигнала отображаются при дифференцировании средними значениями динамического диапазона. Поэтому обработка изображения путем его дифференцирования особенно полезна при определении положения, размеров и формы деталей изучаемого объекта.

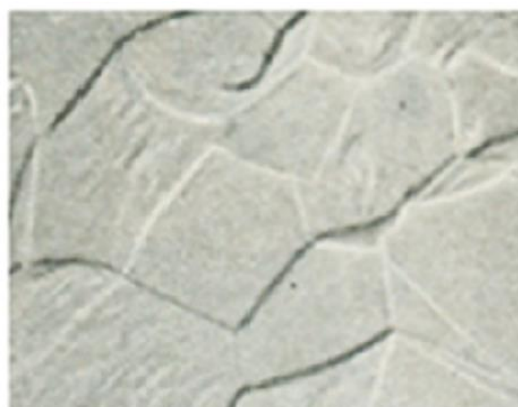
$$f'(x, y) = \frac{d}{dx} f(x, y)$$

Поскольку дифференцирование по времени по существу соответствует дифференцированию по координате x , изображение приобретает определенную анизотропию, которая отсутствует в реальном объекте. Это следует иметь в виду особенно при отображении деталей, параллельных оси x .

На рисунке 3.17 показаны изображения поверхности неровностей на поверхности образца, полученные при дифференциальной обработке сигнала.



аа) - Исходное изображение



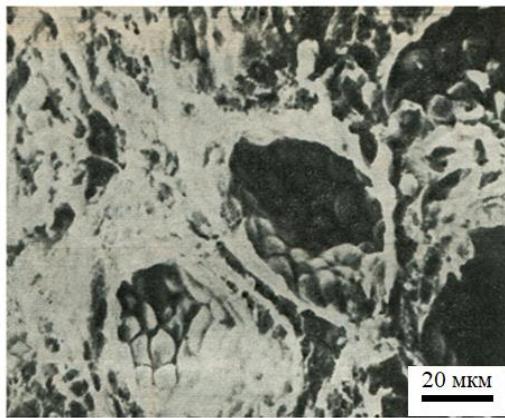
б) - изображение в сигнале первой производной по времени

Рис. 3.17. Изображения поверхности излома, полученные при дифференцировании сигнала.

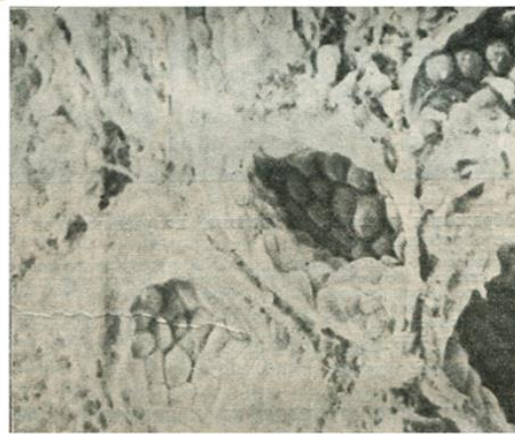
Нелинейное усиление. В целом ряде случаев возникает ситуация, когда некоторая часть деталей изображения заключена в очень узком интервале динамического диапазона, в то время как другая часть изображения охватывает весь динамический диапазон. В этом случае единственным способом наблюдения является нелинейное усиление видеосигнала, т.е. искусственное "деформирование" изображения

$$f'(x, y) = [f(x, y)]^{1/\gamma}$$

Изменяя величину γ от нескольких десятых долей до нескольких единиц, можно перемещать область повышенного контраста по всему динамическому диапазону. На рисунке 3.18 приведено РЭМ изображение фрагмента щитовидной железы мыши.



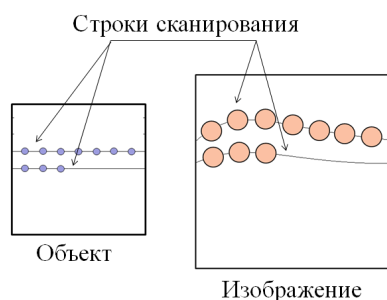
а) - Линейное усиление ответного сигнала



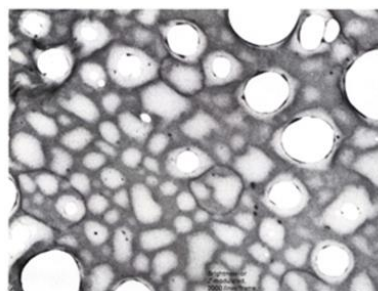
б) - Нелинейное усиление $\gamma=2$

Рис. 3.18. РЭМ изображение фрагмента щитовидной железы мыши полученное методами нелинейной обработки ответного сигнала.

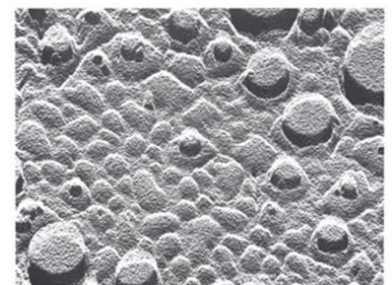
Y-модуляция (Y-режим обработки изображения) — способ обработки видео изображения, который позволяет получить на экране псевдо пространственное изображение объекта за счет того, что видеосигнал управляет не яркостью на мониторе, а величиной смещения по координате y . При этом получается как бы рельефное изображение поверхности и усиливается (улучшается) изображение мелкомасштабной структуры образца. Необходимо отметить, что обработка изображения при помощи Y-модуляции искажает пространственное расположение деталей на картинке изображения и поэтому не может быть использована для измерения положения последних. На рисунке 3.19 представлена схема режима Y-сканирования и результаты обработкт реального изображения объекта таким методом.



а) - Схема режима



б) - SEM изображение перфорированной углеродной пленки



в) - тот же объект - в режиме Y-модуляции

Рис.3.19. Режим Y-сканирования в РЕМ

Как видно из снимка изображение полученное в режиме *Y-модуляции* является псевдо-трехмерным и в некоторых случаях позволяет представить исследуемый объект более рельефно и понять его устройство.

Рассмотренные выше примеры различных методов обработки изображения показывают, сколь широки возможности получения и представления изображений в РЭМ по сравнению с традиционной оптической микроскопией. РЭМ это прибор, предназначенный в первую очередь для исследования структуры поверхности. Выпускаемые в настоящее время приборы имеют увеличение от десятков до нескольких сотен тысяч раз. Как уже отмечалось, растровые электронные микроскопы имеют в тысячи раз большую величину глубины резкости по сравнению с оптическими приборами (например, при увеличении 500 глубина резкости составляет $\sim 0,5$ мм). Это обеспечивает значительно более высокое качество изображения при сравнимых увеличениях и позволяет успешно применять методику получения стереопар. Получаемые при этом изображения позволяют воссоздать объемную картину поверхности исследуемого образца. Толщина образцов для РЭМ не имеет определяющего значения, так как анализируется тонкий приповерхностный слой (электроны зонда сильно поглощаются веществом). Образцы могут иметь размеры порядка нескольких десятков мм, и ограничиваются только конструктивными возможностями держателя образца в конкретном приборе.

3.7. Примеры применения растровой электронной микроскопии.

Рассмотрим несколько интересных примеров использования растровой микроскопии в различных областях науки и техники.

На рисунке 3.20. представлена структура излома поверхности композиционного сплава В-А1 с токами нитями W в центре круглых областей. Круглые области имеют сложную структуру: вокруг нитей вольфрама располагаются бориды вольфрама и, по-видимому, на самой поверхности имеется слой чистого бора.

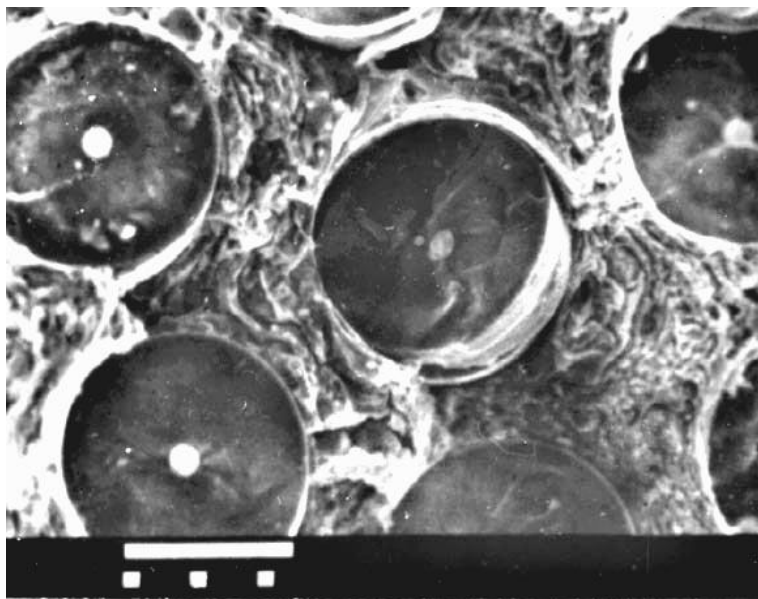


Рис. 3.20. Структуры излома поверхности композиционного материала на основе сплава В—Al с токими нитями W в центре круглых областей. Светлая полоска внизу это масштаб снимка, 3 светлых - 100 мкм [1].

На снимке видно, как материал матрицы сплава В-Al плотно обволакивают нити боридов вольфрама. Эти сплавы обладают большой прочностью на разрыв и находят широкое применение в технике.

На рис. приведено РЭМ-изображение излома поверхности монокристалла сапфира.

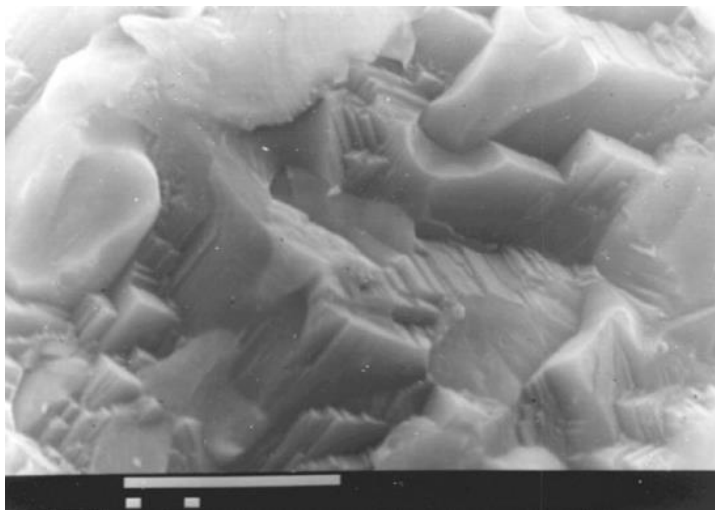


Рис. 3.21. Структуры излома поверхности монокристалла сапфира

Благодаря большой глубине резкости снимок производит впечатление объемного изображения и позволяет судить о размерах неровностей на поверхности.

На рисунке 3.22 для иллюстрации объемности контраста, связанной с большой глубиной резкости растрового микроскопа, показано изображение

кварцевых сфер, покрытых по специальной технологии оболочкой сплава Au—Pd.

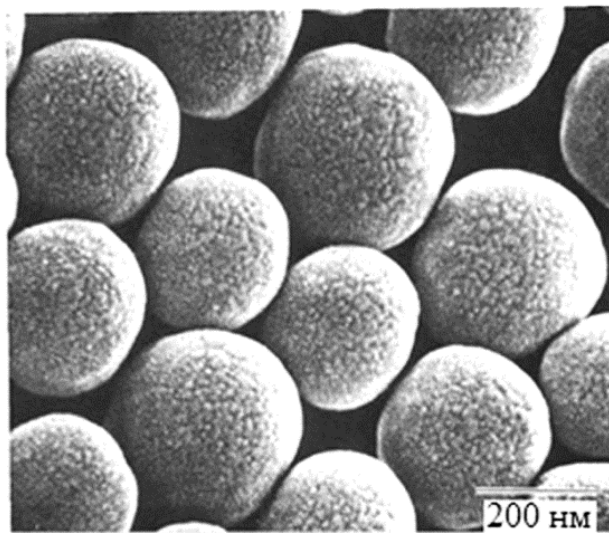


Рис. 3.22. Сферические частицы кварца, покрытые по специальной технологии сплавом Au—Pd.

Изображение получено во вторичных электронах. Кварцевые сферы имеют размер около 200 нм. На поверхности сфер хорошо видны частички Au—Pd, осевшие на поверхности сфер в результате конденсации.

Методами РЭМ были выполнены интересные исследования структуры эвтектических композиций на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, полученных методом направленной кристаллизации. Было установлено, что структура состоит из двух фаз: матрицы, представляющей собой альфа-оксид алюминия, и тонких ламелей кубической двуокиси циркония, стабилизированной окисью иттрия. При определенных условиях роста образуется регулярная волокнистая структура ZrO_2 , причем диаметр волокон не превышает 1—2 мкм. На рис. 3.22 приведены три фрагмента излома эвтектических композиций на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$. На снимках хорошо видна структура колоний стержней ZrO_2 и их расположение в матрице.

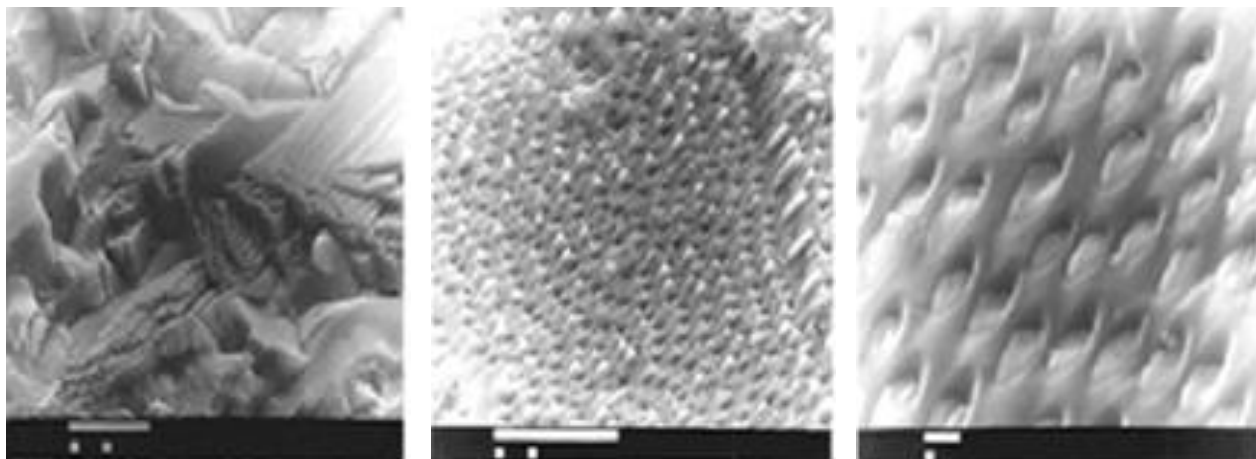
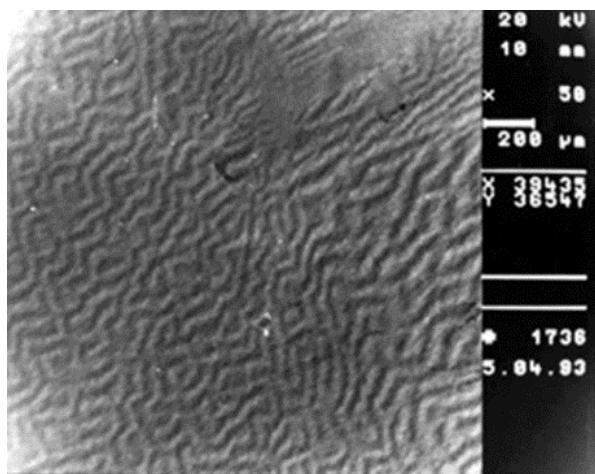
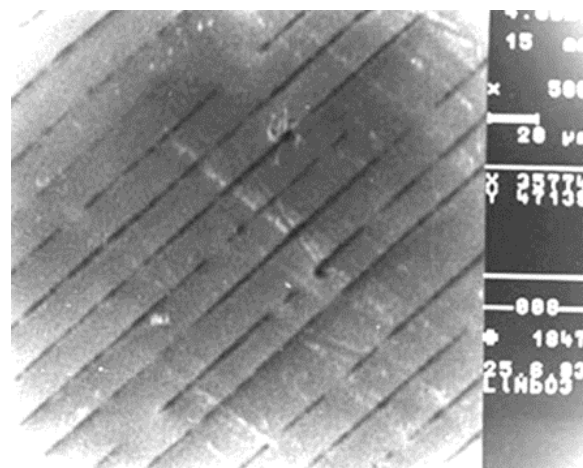


Рис.3.22. Фрагменты РЭМ-изображений поверхностей излома эвтектического композита на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ [8].

На рис. 3.23 показана типичная лабиринтная магнитная доменная структура с большой нормальной компонентой намагниченности на поверхности монокристалла никеля Ni. На рис. 3.23 показана слоистая структура ниобата лития LiNiO_3 . Слои образованы чередованием 180-градусных электрических доменов. Структура получена в процессе роста по специальной технологии. На границах слоев наблюдаются тонкие прослойки примеси. Подобные структуры используются для изготовления оптических частотных преобразователей.



а- Лабиринтная магнитная доменная структура на поверхности никеля.
Ускоряющее напряжение 20 кВ



б- SEM-изображение 180° электрических доменов на поверхности слоистого монокристалла ниобата лития LiNiO_3

Рис. 3.23. Магнитные и электрические домены в ниобате лития

Интересные возможности открываются при использовании методов РЭМ для исследования электрических свойств высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В работах [5, 6] исследовалась сверхпроводящая

пленка оксида иттрия-бария-меди $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Авторы использовали методику визуализации областей с различными температурами вблизи точки фазового перехода T_C , позволившую наблюдать динамику зарождения и пространственное распределение сверхпроводящих областей при изменении температуры вблизи фазового перехода. Методика основана на сильной зависимости удельного сопротивления сверхпроводника от температуры в области перехода в сверхпроводящее состояние. Модулированный по интенсивности с частотой ω электронный пучок зонда служит одновременно и для локального нагрева образца. Размер нагреваемой пучком области и прирост температуры определяются теплопроводностью пленки. Предположим, что пучок сфокусирован на области с локальной зависимостью проводимости от температуры $\rho(T)$ и вызывает нагрев на ΔT . Тогда сигнал поглощенного тока будет пропорционален $d\rho/dT$, и на экране монитора будет представлено распределение $d\rho/dT$ по поверхности пленки. Если исходная температура пленки T была близка к температуре перехода, то, изменяя частоту модуляции электронного зонда ω (т.е. степень нагрева), можно наблюдать пространственное распределение и динамику перехода различных участков пленки в сверхпроводящее состояние.

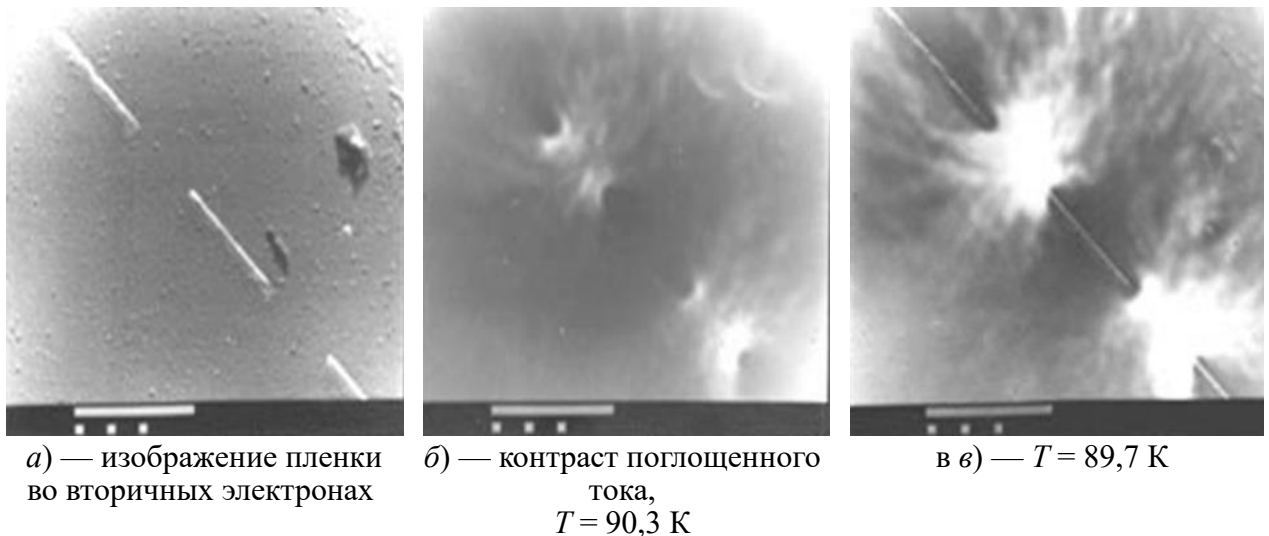


Рис. 3.24. Динамика изменений пространственного распределения $d\rho/dT$ в пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при понижении температуры (длина метки — 100 мкм)[6]

На рис. 3.24 показана динамика изменений пространственного распределения проводимости при понижении температуры в пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на подложке из окиси циркония. Для уменьшения шунтирующего влияния массива пленки и улучшения отношения «сигнал/шум» на пленке сделаны разрезы так, чтобы ток протекал только через щель размером 50 мкм. Образец помещался на охлаждаемый столик.

Контраст наблюдался уже при температуре $T=90,3\text{K}$ в виде отдельных несвязных областей размером 5—15 мкм. Дальнейшее понижение температуры приводит к расширению сверхпроводящих областей и далее к исчезновению контраста.

На рисунке 3.25 приведено изображение коронавируса.

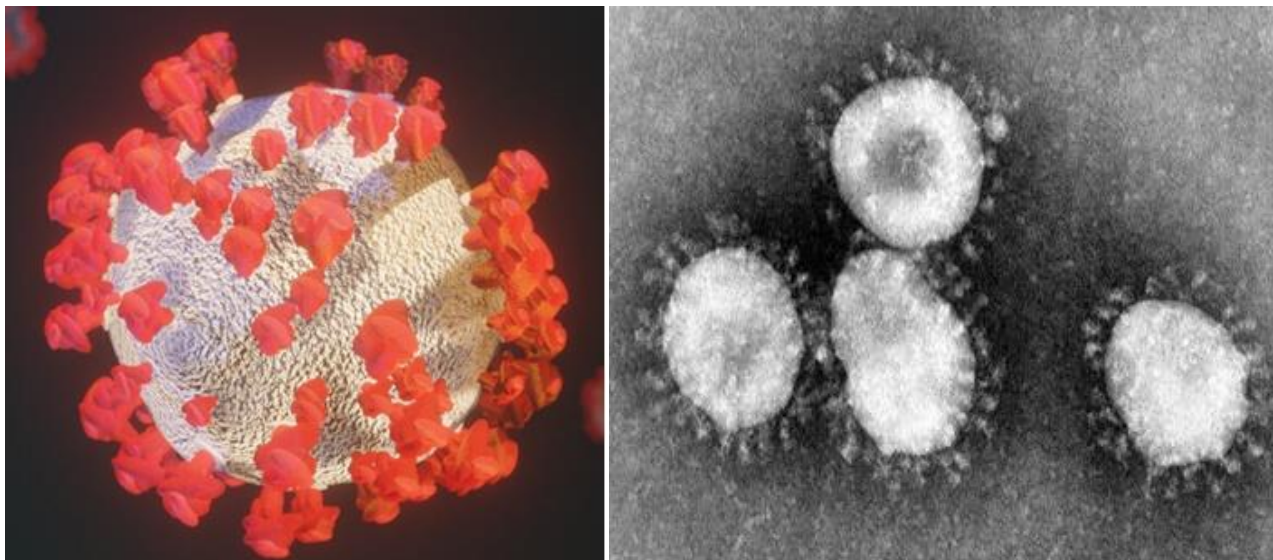


Рис.3.25. Первые электронные фотографии, структуры коронавируса, вызвавшего пандемию COVID-19, (2020 года).

Контрольные вопросы и задания

1. Принцип образования изображения в РЭМ.
2. Почему в растровой микроскопии нет понятия глубина резкости.
3. Основные преимущества РЭМ перед обычными микроскопами.
4. Почему амплитуда ответных сигналов в РЭМ очень мала.
5. Методы математической обработки изображения в РЭМ.
6. Что такое гамма-режим обработки сигналов в РЭМ.
7. Принцип работы рентгеновского микроанализа
8. Основные ошибки определения концентрации вещества и их физические причины в рентгеновском микроанализе.

Рекомендуемая литература к главе 3

1. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ /

- Дж. Голдстейн [и др.]. ; перевод с английского Гвоздовер Р.С., под редакцией В. И. Петрова. — Москва : Мир, 1984.—303с.
2. *Watt, I.* The Principles and Practice of Electron Microscopy / I. Watt. — New York : Cambridge University Press, 1985.
 3. *Castaing, R.* Application des Sondes Electroniques a Une Methode D'analyse Ponctuelle Chimique at Crystallgraphique / R. Castaing ; University of Paris. Unpublished Ph. D. thesis. —1951.
 4. *Locquim, M. V.* Handbook of Microscopy / M. V. Locquim, M. Langeron. — London : Butterworths, 1983.—323p.
 5. Пути повышения разрешения и контраста в сканирующей электронной микроскопии / Г. В. Спивак, Э. И. Рау, М. Н. Филлипов, А. Ю. Сасов // Современная электронная микроскопия в исследовании вещества. — Москва: Наука, 1982.
 6. *Гуртовой, В. Л.* Визуализация областей пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с различными Γ_c в растровом электронном микроскопе / В. Л. Гуртовой, А. В. Черных, А. Б. Ермолаев // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. — 1990. — Т. 3. — № 1. — С. 45—48.
 7. Weak-link Investigation of a YBaCuO Thin Film DC SQUID by SEM / V. L. Gurtovoi, A. B. Ermolaev, A. V. Chernykh, V. A. Goncharov // Supercond. Sci. Technol. — 1993. — Vol. 6. — P. 809—813.
 8. *Borodin, V. A.* Structure and Related Mechanical Properties of Shaped Eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ Composites / V. A. Borodin, M. Yu. Starostin, T. N. Yalovets // J. Cryst. Growth. — 1990. — Vol. 104. — P. 148—153.
 9. Growth of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ Eutectic Composite by Stepanov Thechnique / V. A. Borodin et al. // J. Cryst. Growth. — 1987. — Vol. 82. — P. 177—181.
 10. *Senkov, O. N.* Grain Growth in a Superplastic Zn — 22% Al Alloy / O. N. Senkov, M. M. Myshlyev // Acta Met. — 1986. — Vol. 34. — No 1. — P. 97—106.
 11. *Ono, A.* Point to Ponder for Observation of Fine Surface Structure / A. Ono, K. Ueno, J. Ohyama // Jeol News. — 1986. — Vol. 24E. — No 3. — P. 40—44.
 12. Пути повышения разрешения и контраста в сканирующей электронной микроскопии / Г.В. Спивак, Э. И. Рау, М. Н. Филлипов, А. Ю. Сасов // Современная электронная микроскопия в исследовании вещества. — М.: Наука, 1982.
 13. Рентгеновские и электронно-микроскопические методы анализа атомнокристаллической структуры материалов: лаб. практикум / под ред. В.Ш. Шехтмана, Э. В. Суворова. — Черноголовка, 2000

ГЛАВА 4

РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ

Рентгеновский микроанализ атомного состава вещества основан на спектральном анализе характеристического рентгеновского излучения возбуждаемого в исследуемом образце под действием электронного зонда с целью идентификации химических элементов, содержащихся в образце и определении их количественного содержания при помощи закона Мозли.

В основе микроанализа лежит соотношение, связывающее длину волны рентгеновского излучения с атомным номером вещества, излучившего эту волну. Длина волны испускаемого характеристического рентгеновского излучения является функцией атомного номера излучающего элемента. Этот закон был открыт и описан Английским физиком Генри Мозли в 1913 г. и носит название - **закон Мозли**.

$$\lambda = \frac{B}{(Z - C)^2} \quad (4.01)$$

Здесь λ – длина волны характеристической линии рентгеновского спектра, Z – атомный номер элемента вещества, B и C – константы.

Первый прибор был разработан и создан в 50-е г. XX века французскими физиками Р. Кастеном и А. Гинье и практически одновременно и независимо российскими физиками Н.П. Ильиным и И.Б. Боровский.

Выше были рассмотрены основные процессы, приводящие к образованию рентгеновского отклика образца на воздействие микрозонда. Испускаемый мишенью рентгеновский спектр практически однозначно связан с атомным составом образца и позволяет достаточно точно определить содержание входящих в него элементов. Можно сказать, что рентгеновский спектр — это своеобразный «отпечатки пальцев», позволяющий определять атомный состав образцов.

4.1. Методы регистрации рентгеновского спектра

Для определения элементного состава образца рентгеновское излучение, генерируемое образцом-мишенью, разлагается в спектр по длинам волн при помощи какого-либо диспергирующего элемента. В электронно-зондовом микроанализе используются два способа измерения рентгеновского спектра: метод кристалл-дифракционного спектрометра и энерго-дисперсионный метод. Каждый из этих методов имеет и свои достоинства, и свои недостатки.

Метод кристалл-дифракционного спектрометра. Измерение положения линий и их интенсивностей основано на законе Брэгга (см. формулу 4.01) Упрощенная блок-схема кристалл-дифракционного спектрометра показана на рис. 4.01.

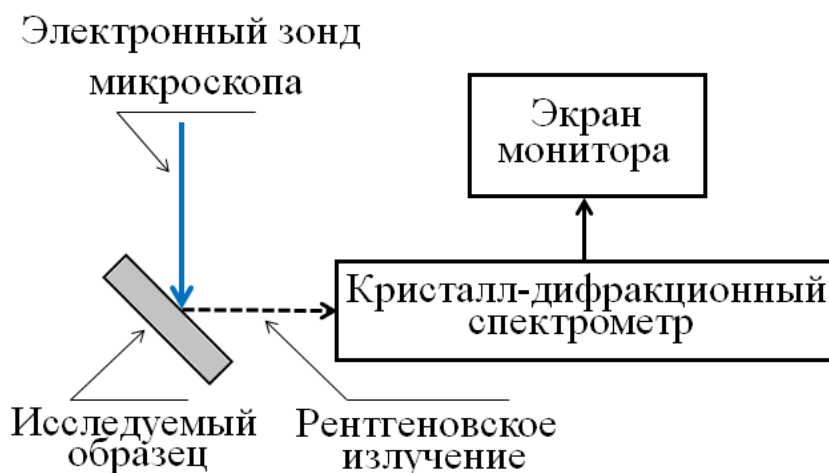
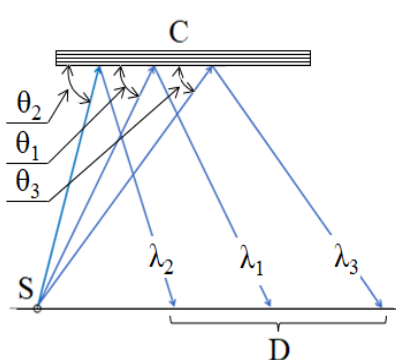


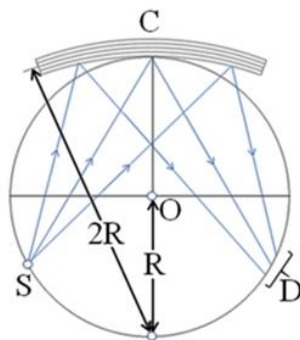
Рис.4.01. Блок-схема микроанализатора с кристалл-дифракционным спектрометром

Выше отмечалось, что ток микрозонда должен быть достаточно мал для обеспечения необходимого разрешения, поэтому и величина сигнал рентгеновского излучения также мала. Поэтому для сбора наибольшего числа рентгеновских квантов приходится применять специальную геометрию спектрометров с фокусировкой. На рис. 4.02. показаны три варианта рентгеновского спектрометра. Как следует из рис. 4.01а, спектрометр с плоским кристаллом-анализатором не обеспечивает сбора всех лучей, испускаемых образцом, поэтому эта геометрия не обеспечивает достаточной светосилы. Это преодолевается использованием фокусирующих спектрометров. В оптике видимого, где отражение света возможно для любых углов падения, обычно используются зеркала изогнутые по окружности фокусировки (схема фокусировки Роуланда 1882 г.) В рентгеновской оптике,

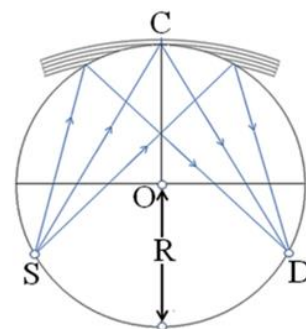
где отраженный луч образуется только под углом Брэгга, в схеме необходимы некоторые изменения. Для рентгеновского спектра кристалл-анализатор, образец-источник излучения и детектор также должны располагаться на круге фокусировки (круг Роуланда), имеющем радиус R . Однако кристалл-анализатор должен быть изогнут так, чтобы отражающие плоскости имели радиус кривизны $2R$. Именно в этой геометрии для всех лучей, отражающихся от плоскостей кристалла-анализатора, будет выполняться условие Брэгга. Кристалл-анализатор касается круга фокусировки в одной точке рис.4.02. б. Такая схема получила в литературе название *фокусировка по Иоганну*. Однако как видно из рисунка она не обеспечивает полную фокусировку вследствие сферической аберрации. Схема полной фокусировки показана на рис.4.02. в. Поверхность кристалла-анализатора сошлифована до кривизны круга Роуланда, т.е. до полного совпадения с кругом фокусировки. Это обеспечивает для всех лучей (определенной длины волны), исходящих из точки на образце, одинаковый угол падения на кристалл-анализатор и фокусировку в точку D на круге Роуланда, где расположен детектор. Эта схема получила название *фокусировка по Иогансону*.



а. Спектрометр с плоским кристаллом



б. Спектрометр с частичной фокусировкой по Иоганну



в. Спектрометр с полной фокусировкой по Иогансону.

Рис. 4.02. Три варианта схем рентгеновских спектрометров:

C – кристалл-анализатор; S – источник рентгеновского излучения на образце; D – детектор, регистрирующий рентгеновское излучение; R – радиус круга фокусировки Роуланда; $2R$ – радиус изгиба кристалла-анализатора; θ_1 , $\theta_2 = \theta_1 + \delta\theta$, $\theta_3 = \theta_1 - \delta\theta$ – Брэгговские углы.

Регистрация спектра осуществляется путем поворота круга Роуланда вокруг точки S расположения образца и одновременного перемещения детектора по кругу фокусировки. Энергетическое разрешение, достигаемое на приборах этого класса, составляет обычно менее 10 эВ.

Спектр характеристического излучения, используемый в рентгеноспектральном анализе, ограничен областью $0,5\text{--}10 \text{ \AA}$, что связано в

первую очередь с удобством регистрации этого диапазона длин волн. Именно для этого диапазона разработаны детекторы, нашедшие наибольшее применение в практике.

На рис. 4.03. приведены зависимости длин волн серий K_α , L_α , M_α от атомного номера элемента. Из графиков рис. 4.03 становится понятно, что для идентификации легких элементов с атомными номерами до $Z \approx 40$ используются K_α -серии линий, в то время как для более тяжелых элементов приходится использовать серии L_α .

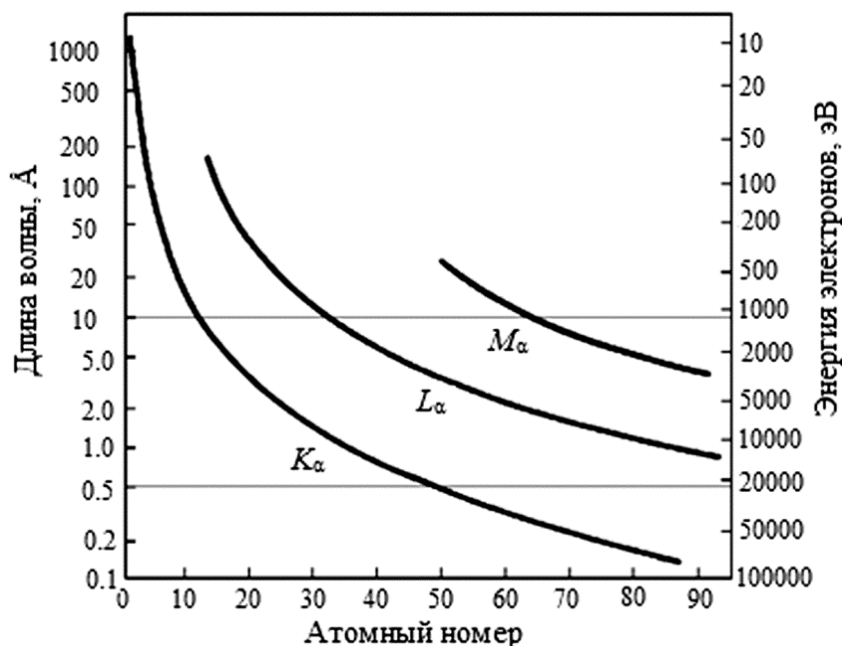


Рис. 4.03. Зависимости длин волн серий K_α , L_α , M_α от атомного номера

Таблица 4.1

Сравнительные характеристики кристаллов-монокроматоров		
Кристаллы-монокроматоры	Межплоскостные расстояния d , Å	Рабочая область длин волн $\Delta\lambda$, Å
Фторид лития (LiF)	2,01	0,7—3,5
Кальцит (CaCO_3)	3,04	1,0—5,0
Кварц (SiO_2)	4,23	1,5—5,0
Этилендиамин-d-тетрат (EDDT)	4,35	1,5—7,0
Пентаэритрит (PET)	4,39	1,5—7,0
Аммония дигидрофосфат (ADP)	5,3	2,0—9,0
Слюда ($\text{R}_1(\text{R}_2)_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$)	10,0	3,5—17,0
Гидрофталат калия (KAP)	13,3	5,0—25
Стеарат свинца (II) ($\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$)	49,0	15,0—100

В современных приборах для рентгеновского микроанализа обычно используется два или более спектрометров, имеющих кристаллы-

монохроматоры с различными значениями межплоскостных расстояний. Это позволяет одновременно проводить анализ по нескольким элементам и дает возможность для оптимизации условий проведения анализа в различных диапазонах длин волн. В табл. 12.1 приведены основные характеристики некоторых рентгеновских кристаллов-монохроматоров, используемых в микронном анализе.

Энергодисперсионный метод регистрации спектра. С 1970-х гг. в практике рентгеноспектрального микро зондового анализа начали использоваться энергодисперсионные полупроводниковые детекторы на основе кремния, легированного литием. На базе таких детекторов в настоящее время созданы весьма совершенные энергодисперсионные системы, позволяющие анализировать спектры практически всех элементов. На рис. 4.04. приведена упрощенная блок-схема энергодисперсионного спектрометра.

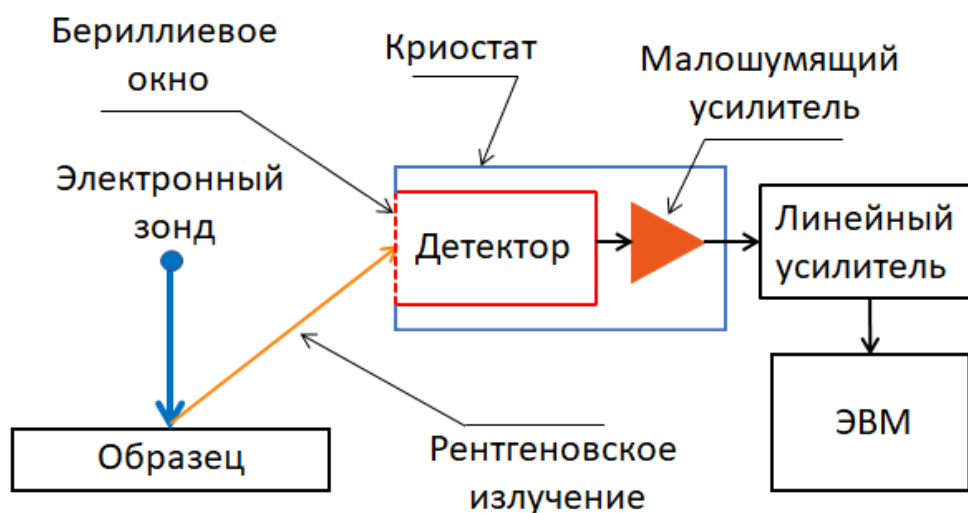


Рис.4.04.Блок-схема энергодисперсионного рентгеновского спектрометра

Рентгеновские кванты, испускаемые мишенью под воздействием электронного зонда, через тонкое бериллиевое окно попадают на вход полупроводникового детектора. Практически каждый квант вызывает появление электрического импульса, амплитуда которого пропорциональна энергии кванта. Электрические импульсы усиливаются специальными малошумящими усилителями, сортируются многоканальным анализатором или ЭВМ по амплитудам, выдаются в графическом виде на экран монитора и одновременно регистрируются в памяти ЭВМ или многоканального амплитудного анализатора для дальнейшей обработки.

При взаимодействии с материалом детектора электрон будет расходовать свою энергию в основном на формирование полезного сигнала, однако часть

энергии может расходоваться на различного рода неупругие взаимодействия, в результате чего будет наблюдаться разброс импульсов по амплитуде. Поэтому полуширина линии даже для моноэнергетических электронов будет зависеть от таких шумовых потерь энергии. Для снижения уровня шумов полупроводниковых детекторов используют охлаждение детектора и входного предусилителя до температуры жидкого азота. Таким способом удается довести разрешение детекторов до величины 100—150 эВ.

Энергодисперсионные спектрометры имеют одно очень важное преимущество по сравнению с кристалл-дифракционными спектрометрами: они не требуют перемещений детектора в камере спектрометра, так как весь спектр регистрируется одновременно для всех длин волн. В табл. 4.2 приведены основные характеристики этих двух типов спектрометров.

Таблица 4.2

Сравнительные характеристики кристалл-дифракционных и энергодисперсионных спектрометров		
Основные параметры спектрометров	Кристалл-дифракционные спектрометры	Энергодисперсионные спектрометры
Энергетическое разрешение	Менее 10 эВ	≈ 100—150 эВ
Эффективность детектора	Менее 30%	95—100%
Требования к фокусировке	Жесткие	Отсутствуют
Скорость проведения анализа	Десятки минут — часы	Минуты

Разрешение энергодисперсионного спектрометра существенно уступает разрешению кристалл-дифракционного спектрометра, однако простота кинематической конструкции и экспрессность метода регистрации ставят энергодисперсионный метод на первое место при решении большинства задач, особенно на предварительной стадии исследования, рентгеновского микроанализа. Поэтому в конструкции современных рентгеновских микроанализаторов обычно присутствуют оба типа спектрометров.

4.2. Количественный рентгеноспектральный микроанализ

В основе количественного рентгеноспектрального микроанализа лежит предположение, высказанное Р. Кастеном, о том, что интенсивность характеристического излучения I_A , испускаемого атомами элемента A , пропорциональна концентрации C_A этого элемента в образце. Если использовать эталон из чистого элемента A , можно записать

$$C_A = \frac{I_A}{I_A^S}, \quad (4.02)$$

где I_A^S — интенсивность той же характеристической линии, получаемой от эталонного образца. Однако реальная ситуация осложняется целым рядом факторов. Во-первых, образцы, как правило, содержат существенно больше двух компонентов. Во-вторых, при взаимодействии электронов зонда и возникающего рентгеновского излучения с веществом образца-мишени возникают многочисленные процессы, приводящие к искажению измеряемых концентраций элементов, содержащихся в образце. Рассмотрим влияние факторов атомного номера, поглощения и усиления флуоресценции.

Фактор атомного номера. Влияние атомного номера определяется двумя конкурирующими факторами: отражением и торможением электронов зонда. Допустим, что образец состоит из матрицы с атомным номером Z_A и примеси с атомным номером Z_B . Если принять, что $Z_A > Z_B$, то при измерении концентрации примеси, состоящей из атомов сорта B , она, с одной стороны, должна занижаться за счет того, что количество отраженных назад электронов для более тяжелого элемента A больше, чем для элемента B , так как $\eta_A > \eta_B$ (η — коэффициенты отражения). Поэтому более тяжелые атомы матрицы как бы экранируют атомы примеси. С другой стороны, потери энергии электронами зонда (т.е. тормозная способность вещества) должны расти с ростом атомного номера, и, следовательно, интенсивность характеристической линии рентгеновского спектра легкого элемента в тяжелой матрице должна быть больше, чем для более легкой матрицы. Следует подчеркнуть, что второй процесс будет превалировать над первым. Поэтому измеряемая концентрация элемента B в матрице A будет завышена по сравнению с реальным содержанием данного элемента.

Учитывая сказанное, можно утверждать, что при анализе легких элементов в тяжелой матрице значение концентрации данных элементов будет завышена и, наоборот, при анализе тяжелых элементов в матрице легких атомов концентрация тяжелых элементов будет занижена. Для учета этого факта в формулу (4.02) необходимо вводить поправку на атомный номер в виде множителя k_Z .

Фактор поглощения рентгеновских лучей в материале образца будет также влиять на интенсивность характеристической линии, регистрируемой детектором, и, следовательно, на определяемую концентрацию элемента.

Рассмотрим такой пример. Пусть образец состоит из матрицы атомов A и примеси атомов B , причем $\mu_A > \mu_B$ (μ —коэффициент поглощения рентгеновского излучения в образцах A и B). Тогда характеристическое рентгеновское излучение, испущенное атомами элемента B внутри объема матрицы, будет поглощаться сильнее, чем в матрице из более легких атомов. Поэтому измеряемая концентрация элемента B в образце будет занижена по сравнению с реальным составом. Учет этого фактора обычно осуществляется введением поправки на поглощение в виде множителя k_A в формулу (4.02) для концентрации.

Фактор флуоресценции. Если образец содержит атомы двух сортов A и B , характеристическое рентгеновское излучение, генерируемое, например, атомами A -сорта, может при определенных условиях вызывать флуоресценцию атомов B -сорта. На рис. 4.05. показана схема, иллюстрирующая образование флуоресцентной составляющей концентрации элементов в рентгеновском микроанализе.

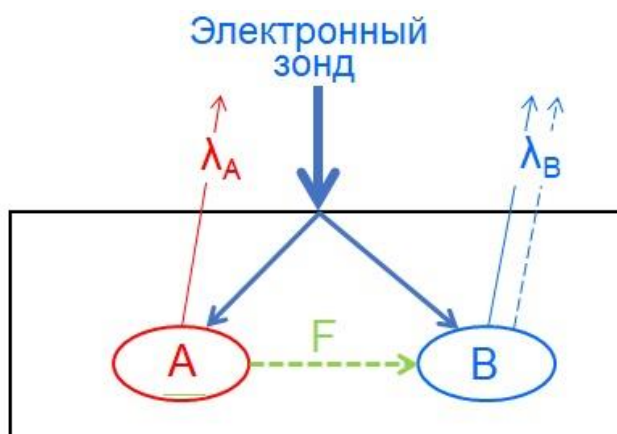


Рис.4.05.Влияние флуоресценции на количественное определение концентрации элемента методом рентгеновского микроанализа

Таким образом полное рентгеновское излучение атомов B -сорта будет состоять из двух частей: квантов, возбужденных электронами зонда, и квантов, возникших в результате флуоресценции. Этот факт будет приводить к завышению измеряемой концентрации атомов B -сорта и соответствующему уменьшению измеряемой концентрации атомов A -сорта. В литературе это явление получило название *фактора усиления флуоресценции* или *сенситивизированной флуоресценции*. Аналогичное явление возникает и под действием непрерывного рентгеновского излучения, генерируемого в образце электронами зонда. Поэтому в формулу для концентрации (4.02) необходимо ввести еще две поправки: k_F и k_C . Тогда выражение для концентрации определяемого элемента примет вид

$$C_A = k_Z \cdot k_A \cdot k_F \cdot K_C \cdot \frac{I_A}{I_A^S} \quad (4.03)$$

Такой способ определения концентрации элементов по измерениям интенсивностей характеристических линий на образце и на эталонах получил название *метода трех поправок* или *ZAF-метода*. В настоящее время разработаны теория и многочисленные методы расчета поправок, специальные программы для обработки экспериментальных рентгеновских спектров на ЭВМ, позволяющие проводить полный анализ измеряемого спектра и определение концентрации входящих элементов, а также всех ошибок, возникающих при этом. Наиболее часто в практике рентгеновского микроанализа для обработки спектров используются специальные программы и эталоны. Это позволяет с высокой степенью надежности получать данные об элементном составе образцов.

Рентгеновский микроанализ позволяет определять атомный состав материалов практически во всем интервале концентраций с точностью около 2%. Чувствительность анализа неоднородна по всему спектру элементов таблицы Менделеева и существенно зависит от атомного номера. Так, для легких элементов, например для бериллия Be ($Z = 4$), предельное обнаруживаемое количество элемента составляет более 10%. С ростом атомного номера точность анализа растет и при благоприятных условиях может достигать 0,1—0,01% для рения Re ($Z = 75$).

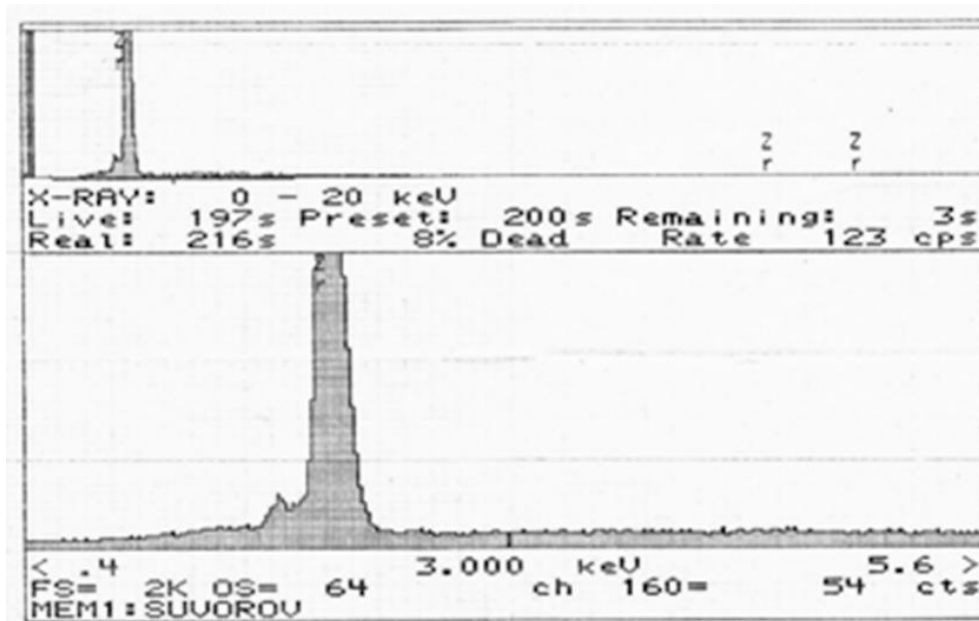


Рис.4.06.Рентгеновский спектр микроанализа атомного состава циркониевого браслета полученный на спектрометре с пропорциональным детектором.

Рекомендуемая литература к главе 4

1. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В двух томах. / Гоулдстейн Дж., Джой Д., Лифшин Э., Ньюбери Д., Фиори Ч., Эчлин П.— Москва: МИР, 1984.
2. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. / Криштал М. М., Ясников И. С., Полуниин В. И., Филатов А. М., Ульяненко А. Г. —Москва: Техносфера, 2009.
3. *Эгертон, Р.Ф.* Физические принципы электронной микроскопии. / Р.Ф. Эгертон —Москва: Техносфера, 2010.
4. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. Рид С. Дж. Б.— Москва: Техносфера, 2010.
5. Метод дифракции отраженных электронов в области материаловедения. Под ред. А.Шварца, М. Кумара, Б. Адамса, Д.Филда — Москва : Техносфера, 2014.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идея написать такую книгу, посвященную физическим основам методов микроскопии, направленных на исследования структуры и состава материалов, у автора, возникла давно. Автор в течении 50 лет читает лекции студентам и аспирантам по различным аспектам структурного анализа в разных вузах Москвы (МГУ, МИСиС, МГТУ, ВШЭ). Последние 15 лет автор читает лекции стажерам и аспирантам ИФТТ РАН.

Во многих учебниках и учебных пособиях по данной тематике, описываются разнообразные микроскопические методы, но очень редко останавливаются на физике ряда очень важных физических явлений. В первую очередь это явление физики волн, лежащее в основе практически всех структурных методов исследования. Физическая природа этих явлений действительно сложна, и авторы часто опускают объяснение этих фактов, по-видимому, чтобы не усложнять изложение материала. Однако без глубокого понимания физики волн будут непонятны и факторы, влияющие на применение тех или иных методов исследования структуры.

В предлагаемом учебном пособии автор попытался восполнить этот пробел, сосредоточив внимание читателя на физических механизмах разнообразных дифракционных явлений. Довольно подробно в книге рассматривается применение метода Фурье-преобразований. В пособии основное внимание обращается на то, что картина рассеяния волн на

разнообразных объектах (Фурье-образ объекта) содержит много сведений о структуре этих объектов.

Автор надеется на то, что настоящее учебное пособие поможет студентам в изучении методов микроскопии в исследованиях структуры материалов.

В заключение хочу отметить удивительный факт. Еще во 2-ом в. до н. э., т. е. более 2000 лет назад (!), древнегреческий философ Демокрит утверждал, что *весь окружающий нас материальный мир состоит из бесчисленного количества частиц-атомов, а пространство, в котором мы существуем, бесконечно*. Поразительно, что философ Демокрит смог было это понять просто из наблюдения за окружающим миром, не имея практически никаких экспериментальных фактов! *Это мог написать только ГЕНИЙ.*

И последнее, я хочу выразить ГЛУБОКУЮ БЛАГОДАРНОСТЬ моему другу проф. Л. С. Швиндлерману, безвременно покинувшего нас, за блестящую идею добавить *библиографические справки о величайших учёных, внесших выдающийся вклад в науку.*