

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Б.А. Калинин, Н.В. Волков, В.И. Польский

## **РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ**

### **Лабораторная работа**

*Рекомендовано УМО «Ядерная физика и технологии»  
в качестве учебно-методического пособия  
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2008

УДК 539.2 (075)  
ББК 22.37я7  
К17

Калин Б.А., Волков Н.В., Польский В.И. Растровая электронная микроскопия. Лабораторная работа. М.: МИФИ, 2008. 56 с.

Представлены теоретические основы растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа в рамках лекционных курсов «Физические методы исследования», «Специальные вопросы материаловедения» и «Экспериментальные методы физики твердого тела». Даны методические указания по выполнению практических заданий по изучению структуры и элементного состава поверхности твердых тел.

Пособие рекомендуется студентам старших курсов, обучающихся по специальности «Физика твердого тела и конденсированного состояния» и также студентам других смежных специализаций.

Пособие выполнено в рамках инновационно-образовательной программы МИФИ.

Рецензент: к.т.н., доцент Лошманов Л.П.

ISBN 978-5-7262-0942-5

© Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет), 2008

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

Введение.....	4
1. Теоретическая часть.....	6
1.1. Физические принципы формирования изображения в растровом электронном микроскопе.....	6
1.2. Конструкция растрового электронного микроскопа....	12
1.3. Применение метода растровой электронной микроскопии в материаловедении.....	20
1.4. Типы растровых электронных микроскопов.....	23
1.5. Исследование диэлектрических и биологических объектов .....	27
1.6. Рентгеновский микроанализ.....	28
1.7. Конструкция энергодисперсионного спектрометра....	42
1.8. Конструкция волнодисперсионного спектрометра.....	45
2. Практическая часть.....	50
2.1. Подготовка к работе.....	50
2.2. Порядок выполнения работы.....	50
2.3. Представление результатов работы.....	52
2.4. Методические указания по выполнению работы.....	52
Контрольные вопросы.....	54
Список литературы.....	55

В течение последних десятилетий электронная микроскопия нашла свое применение в различных областях науки и производства. Сегодня, сканирующие (СЭМ) или растровые (РЭМ) электронные микроскопы, в английском языке – SEM, широко применяются в традиционных исследованиях материалов и их повреждений, электронной и полупроводниковой индустрии, биологии, химии, медицине и других естественных науках. Благодаря их большим возможностям, большинство научных лабораторий в мире вряд ли можно представить себе без использования РЭМ для быстрых и точных решений их прикладных задач. Более того, РЭМ имеют ряд преимуществ перед традиционной световой микроскопией и другими аналитическими методами:

- улучшенные возможности разрешения;
- высокая глубина фокуса;
- меньше работы, связанной с подготовкой образца;
- простая интерпретация изображения благодаря эффекту трехмерного восприятия;
- использование различных контрастирующих методов для создания изображения;
- относительно простая стыковка с другими методами микроанализа.

Все это делает РЭМ уникальным инструментом для анализа различных материалов.

Развитие растровой электронной микроскопии с возможностью VP-режима (**Variable Pressure**) сильно расширило возможности применения РЭМ. Загрязненные, влажные, газящие или непроводящие образцы, которые либо не могут быть исследованы вообще, либо могут быть исследованы только после специальной подготовки, теперь можно с легкостью наблюдать под микроскопом без повреждений и артефактов. С другой стороны, чрезвычайно возросла потребность в оптимизации работы с экстремально низкими потенциалами возбуждения. Такие технологии не создают ионов для достижения равновесного заряда как в VP-режиме. Энергия и ток электронного луча уменьшались до тех пор пока не получалось равновесие между абсорбированным и выпущенным зарядом. Такая процедура позволила

наблюдать непроводящие и полупроводящие образцы. Уменьшенная энергия электронного луча позволяет электронам проникать не так глубоко в материал. Это дает возможность получать поверхностно-специфичное изображение образца. Применение низких ускоряющих напряжений стало необходимым для полупроводниковых производств и в разработках новых материалов.

Во время сканирования поверхности первичным электронным лучом (**PE**), вторичные продукты образуют так называемую зону возбуждения, которая используется для последующего анализа. Для получения изображения чаще всего используются сигналы, произведенные вторичными электронами (**SE**) и обратно отраженными электронами (**BE**). Кроме этого, для идентификации состава материала часто используется анализ спектра рентгеновского излучения, возникающего в результате торможения электронов. Это уже область аналитических растровых микроскопов.

Для анализа используются энерго-дисперсионные (**EDS**) и волновые (**WDS**) спектрометры. В случае, если электронный луч в результате взаимодействия с поверхностью производит свет, полученный сигнал может быть записан с помощью катодолуминесцентного детектора (**CL**) для получения изображения. Информация, полученная с помощью анализа спектра светового излучения, может также применяться для получения характеристик материала. Электрический ток, протекающий по образцу (**SC** - ток через образец и **EBIC** - ток, индуцированный электронным лучом), может быть тоже использован для получения изображения. В случае исследования достаточно тонких образцов, электроны, прошедшие через образец (**TE**), могут быть также использованы для получения изображения с помощью специального детектора.

Таким образом, большое количество информации может быть получено с помощью различных систем детектирования. В зависимости от поставленной задачи и анализируемого образца следует определить подходящий источник сигнала и соответствующий ему детектор.

## 1.1. Физические принципы формирования изображения в растровом электронном микроскопе

Растровая электронная микроскопия предназначена для исследования поверхности образцов материалов. Метод растровой электронной микроскопии использует энергетическое и пространственное распределение электронов, эмитированных из приповерхностного слоя материала образца под воздействием сфокусированного электронного пучка.

Для создания изображения структуры поверхности в растровом электронном микроскопе (РЭМ) регистрируются отраженные электроны первичного пучка и вторичные электроны (рис.1.1).

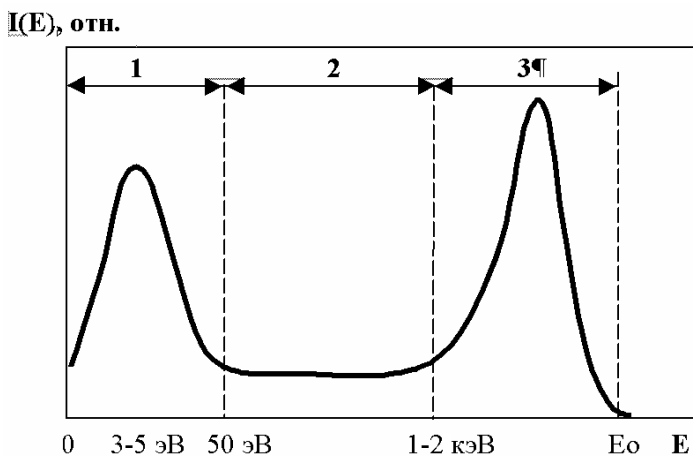


Рис.1.1. Энергетический спектр вторичных электронов: 1 – медленные вторичные электроны (истинно вторичные электроны), 2 – неупругорассеянные первичные электроны, 3 – упругорассеянные первичные электроны

Можно выделить три основные зоны: 1 – вторичные электроны, 2 – неупругоотраженные электроны, 3 – упругоотраженные электроны. Вторичные электроны имеют энергии, не превышающие 50 эВ, наиболее вероятная их энергия 3 – 5 эВ. Это электроны самого анализируемого материала, которые смогли преодолеть потенциальный барьер (работу выхода) на границе твердое тело – вакуум. Необходимую для этого энергию они приобрели в результате столкновений с элект-

тронами пучка. На рис.1.2 представлена схема формирования вторичны, обратно рассеянных электронов, а также других видов излучений.

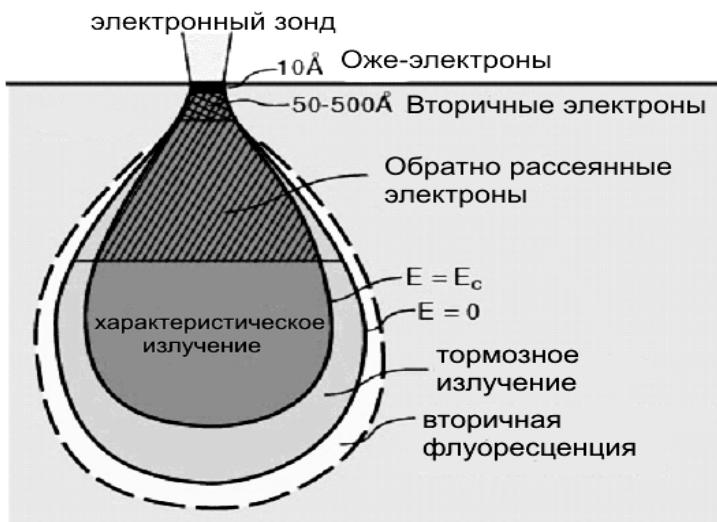


Рис.1.2. Схема образования вторичных электронов

Длина пробега первичных электронов  $R_s$  определяется зависимостью от первичной энергии электронов  $E_0$  и удельных потерь энергии в веществе

$$R_s \approx \frac{32\epsilon_0 E_0^2}{NZe^4},$$

где:  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,

$N$  – концентрация атомов вещества,

$Z$  – порядковый номер элемента, из которого состоит вещество.

Коэффициент истинно вторичной эмиссии  $\delta$  определяется как среднее число эмитированных вторичных электронов  $I_{вэ}$ , приходящихся на один первичный  $I_{пэ}$ . Глубина выхода истинно вторичных электронов не превышает 10 нм и обычно лежит в интервале 1 – 5 нм. Вторичные электроны имеют разную природу образования в зависимости от типа материала мишени. В металлах истинно вторичные электроны в основном определяются эмиссией электронов из зоны проводимости, которым должна быть сообщена энергия, большая, чем работа выхода. В этом случае работа выхода отсчитывается от

уровня Ферми.

В полупроводниках (кроме вырожденных полупроводников  $n$ -типа) и диэлектриках вторичные электроны эмитируются из валентной зоны, т.е. эмиссия вторичных электронов связана с уходом валентных электронов атомов. Средняя энергия, необходимая для преодоления барьера поверхность – вакуум, будет равна сумме энергии запрещенной зоны и энергии, соответствующей ширине зоны проводимости. Следует отметить, что если на поверхности образца есть дефекты (ловушки электронов,  $F$ -центры, загрязнения), то вторичные электроны могут появляться за счет рассеяния первичных электронов на этих областях. Эти вторичные эффекты особенно сильно проявляются при малых энергиях электронов ( $E_0 < 100 - 50$  эВ). Следовательно, при энергии выше 100 эВ в идеальных кристаллах число центров, рассеивающих первичные электроны (электроны проводимости в металлах, валентные электроны в диэлектриках), примерно одинаково. Отличие может быть в 2 – 5 раз при среднем числе  $5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Энергия  $E_B$ , необходимая для удаления электрона из материала образца, лежит в пределах 3 – 10 эВ.

Коэффициент вторичной электронной эмиссии можно представить в виде:

$$\delta = \frac{I_{ВЭ}}{I_{ПЭ}} = \int_0^{\infty} n(x, E) f(x) dx,$$

где:  $n(x, E)dx$  – число электронов, образовавшихся в результате воздействия одного первичного электрона в слое толщиной  $dx$  на глубине  $x$ ,  $f(x)$  – вероятность выхода вторичного электрона,

$$f(x) = B e^{-\alpha x}.$$

Если  $B \approx 1$ , то  $\alpha \sim x_e$ , где  $x_e$  – глубина выхода вторичных электронов.

Если глубина проникновения первичных электронов  $R$  меньше  $x_e$ , то  $f(x) \approx B$ , где  $B$  – constant, тогда:

$$n(x) = \frac{1}{E_B} \left( \frac{dE}{dx} \right)_e,$$

где:  $E_B$  – энергия вторичных электронов,



$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$  – эффективные энергетические потери первичных электронов в материале.

Коэффициент вторичной эмиссии можно представить как:

$$\delta = \frac{BE_0}{E_B \langle R \rangle} \int_0^{\langle R \rangle} \left(1 - \frac{x}{R}\right)^{5/4} \left(3 - 2e^{-\frac{Z-8}{4} \times \frac{x}{R}}\right) \times e^{-\alpha x} dx .$$

В случае малых энергий первичного пучка  $E_0$  глубина проникновения электронов  $R$  меньше глубины выхода вторичных электронов, т.е. средний пробег электронов  $\langle R \rangle < x_e \sim \alpha^{-1}$ , и коэффициент вторичной электронной эмиссии равен:

$$\delta \cong \frac{BE_0}{E_B}$$

и пропорционален энергии первичных электронов.

При больших энергиях первичных электронов  $\langle R \rangle > x_e$  величина коэффициента вторичной эмиссии равна:

$$\delta \approx \frac{BE_0^{-1}}{\alpha \langle R \rangle E_B} ,$$

т.е. он обратно пропорционален энергии  $E_0$ . На рис.1.3 представлена зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичного пучка электронов, которая иллюстрирует отмеченные закономерности при  $E_0/E_{\text{опт}}$ , где  $E_{\text{опт}}$  – энергия первичных электронов, при которой коэффициент  $\delta$  имеет максимальное значение.

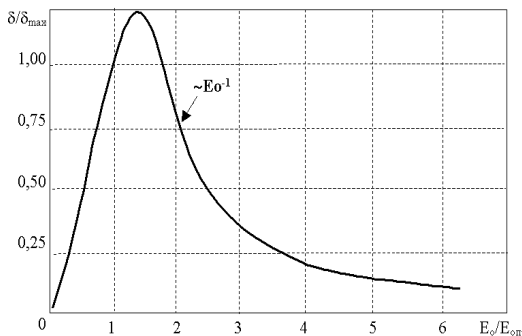


Рис.1.3. Зависимость коэффициента вторичной эмиссии от энергии первичного пучка электронов

Максимальный коэффициент вторичной электронной эмиссии зависит как от энергии первичного пучка, так и от материала, так как связан с выходом вторичных электронов из слоев толщиной  $x_e$ . (табл.1.1). Распределение истинно вторичных электронов по энергии является важной характеристикой для получения качественного изображения в РЭМ.

Таблица 1.1

Материал	Be	Ge	Au	Pb
$E_{\text{опт}}$ , эВ	200	400	900	700
$x_e/a$ , (*	14	10	5	7

(\*  $a$  – параметр решетки

В табл.1.2 представлены значения средней энергии вторичных электронов для ряда материалов, из которой видно, что их энергия находится в интервале значений 1,5 – 3,5 эВ.

Таблица 1.2

Материал	Be	Al	Si	Ge	W	Au	Pb
$E_{\text{вэ}}$ , эВ	1,8	2,6	1,4	2,6	3,0	3,2	3,1

Как показывают эксперименты, у металлов с уменьшением работы выхода снижается как коэффициент вторичной эмиссии, так и средняя энергия вторичных электронов. Выход вторичных электронов подчиняется косинусоидальному закону и слабо зависит от температуры. Вместе с тем,  $\delta$  весьма чувствителен к изменению поверхностного потенциала, и напряженности магнитного поля.

Величина неупругоотраженных электронов оценивается с помощью коэффициента эмиссии неупругоотраженных электронов  $\eta$ , который равен отношению числа образовавшихся неупругоотраженных электронов  $n_{\text{н.отраж.}}$  к числу первичных электронов  $n_{\text{п.э.}}$ :

$$\eta = \frac{n_{\text{н.отраж.}}}{n_{\text{п.э.}}} \approx \frac{Z - 8}{2Z}.$$

Величина  $\eta$  находится в пределах 0,01 – 0,5 и увеличивается с ростом атомного номера ( $Z$ ) материала (рис.1.4).

Выход неупругоотраженных вторичных электронов слабо зависит от энергии первичных электронов при  $E_0 > 500$  эВ, а при энергии выше  $E_0 > 200 - 500$  эВ изменяется незначительно (рис.1.5).

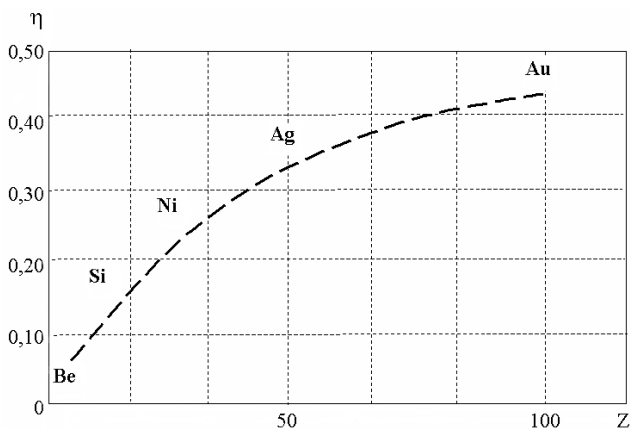


Рис.1.4. Зависимость коэффициента эмиссии неупругоотраженных первичных электронов от атомного номера материала

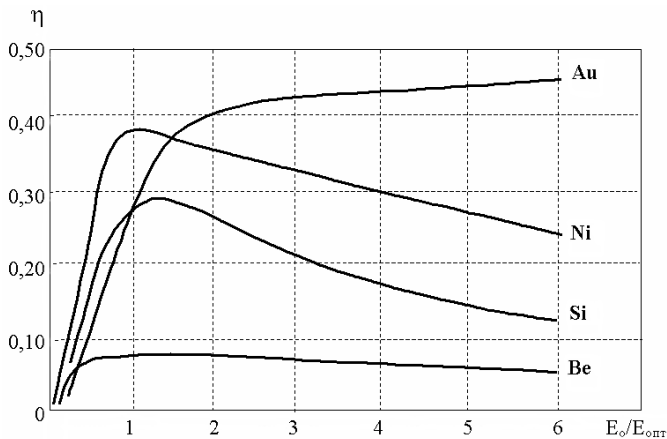


Рис.1.5. Зависимость коэффициента эмиссии первичных неупругоотраженных электронов от энергии пучка

Средняя энергия неупругоотраженных электронов может быть оценена по формуле:

$$E_{\text{ср}} = (0,632 + 10^{-3}Z)E_0 \text{ или } E_{\text{ср}} \approx 0,6E_0.$$

Иногда коэффициент вторичной эмиссии представляют через полный коэффициент вторичной электронной эмиссии в виде:

$$\sigma = \delta + \eta + \omega,$$

где:  $\delta$  – коэффициент истинной вторичной электронной эмиссии,  $\eta$  – коэффициент вторичной эмиссии неупругоотраженных электронов,  $\omega$  – коэффициент вторичной эмиссии упругоотраженных электронов.

Коэффициент упругоотраженных электронов зависит от энергии первичных электронов, имеет максимум, который смещается в область больших энергий с ростом атомного номера материала.

## 1.2. Конструкция растрового электронного микроскопа

*Внешний вид* современного растрового аналитического микроскопа марки EVO 50 производства фирмы Carl Zeiss (Германия-Великобритания) представлен на рис.1.6.

*Принципиальная схема* растрового электронного микроскопа представлена на рис. 1.7. Основой растрового электронного микроскопа является оптическая колонна, которая состоит из источника электронов (термоэмиссионного или автоэмиссионного), системы ускорения, блока конденсорных линз (в современных микроскопах применяют одну магнитную линзу), отклоняющей системы, объективной (зондоформирующей) линзы, столика управления образцом (допускает перемещение по всем трем осям), детектора вторичных электронов. Кроме того в состав элементов конструкции РЭМ входят блоки усиления сигнала вторичных электронов, системы управления сканированием электронного луча (каналы  $X$  и  $Y$ ) в оптической колонне по образцу и в электронно-лучевой трубке по люминесцирующему или жидкокристаллическому экрану.

*Изображение в РЭМ* формируется в результате синхронной развертки электронного луча в электронно-лучевой трубке (мониторе) и перемещения луча первичных электронов по поверхности образца. Электронный луч последовательно проходит выбранный участок поверхности, а эмитируемые и рассеянные от поверхности электроны

попадают в коллектор электронов. В результате взаимодействия эмитированных электронов с материалом сцинтиллятора образуются световые вспышки, которые с помощью фотоэлектронного умножителя преобразуются в электрический сигнал. Этот сигнал усиливается предусилителем (ПУ), видеоконтрольным устройством (ВКУ) и поступает на вход управления яркостью электронно-лучевой трубки. В результате изменения яркости поверхности экрана трубки формируется изображение сканируемой поверхности образца (материала).



Рис.1.6. Внешний вид современного растрового аналитического микроскопа: 1 – колонна, 2 – энергодисперсионный спектрометр (EDS), 3 – волнодисперсионный спектрометр (WDS), 4 – шлюз, 5 – управляющая панель, 6 – джойстик, 7 – основной и вспомогательные мониторы, 8 – системный блок ЭВМ микроскопа, 9 – системный блок ЭВМ EDS и WDS, 10 – блоки питания, высоковольтный трансформатор, система вакуумной откачки

**Увеличение ( $M$ )** в растровом электронном микроскопе определяется как отношение размера изображения на экране  $X'$  ( $Y'$ ) к истинному размеру изображения исследуемого участка образца  $X$  ( $Y$ ). При

этом с ростом величины  $M$  размер (площадь) исследуемой поверхности уменьшается. Для достижения большого увеличения ( $\times 100000$  и более) в сочетании с хорошим разрешением необходимо формировать электронный зонд малого диаметра и выбирать оптимальную величину ускоряющего напряжения.

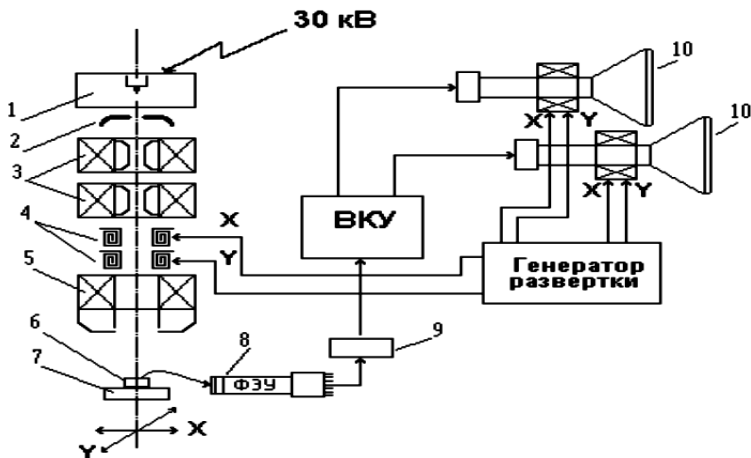


Рис.1.7. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа: 1 – электронная пушка, 2 – анод, 3 – блок конденсорных линз, 4 – отклоняющие катушки по X и Y, 5 – объективная (зондоформирующая) линза, 6 – образец, 7 – предметный столик, 8 – фотоэлектронный умножитель с электронфотонным преобразователем и световодом, 9 – предусилитель, 10 – электронно-оптические преобразователи (мониторы), ВКУ – блок видеоконтрольного усиления, генератор развертки по X и Y

Качество изображения в РЭМ зависит от того, с какой точностью вторичный электронный ток преобразуется в световой сигнал, излучаемый экраном ЭЛТ или жидкокристаллическим монитором, и от того, в какой степени вторичный электронный ток отражает состояние поверхности исследуемого объекта. Дело в том, что при сканировании поверхности вторичный ток изменяется в широких пределах, но человеческое зрение не может различать объекты по яркости, изменяющейся меньше, чем на 10–15 %. Для оценки возможного качества изображения предположим, что сечение зонда  $s = 0,25\pi d^2$  с плотностью тока  $j$  мало по сравнению с исследуемой площадкой в

виде квадрата  $A^2$ . Этот участок поверхности будет сканироваться за время  $t$ . Далее предположим, что имеется участок на этом квадрате размером  $a^2$ , который «засвечивается» электронным лучом в течение времени  $\tau = a^2 t / A^2$ . За время «засветки» на него падает число электронов  $n = \tau a^2 j / e$  или:

$$n = \frac{jta^4}{eA^2}.$$

Отношение полезного сигнала к шуму можно представить как  $n / \sqrt{n}$ . Можно предположить также, что это отношение соответствует минимальной разности в яркости, т.е. соседние площадки будут отличаться по освещенности  $B_1$  и  $B_2$ , если  $B_1 / (B_1 - B_2) = B_1 / \Delta B > 10$ , или

$$\left( \frac{B}{\Delta B} \right)^2 = \frac{jta^4}{eA^2} \geq 100.$$

С учетом того, что плотность тока пучка (например, для термокатада) связана с ускоряющим напряжением  $U$ , апертурным углом  $\Theta$  и температурой катода  $T$  зависимостью:

$$j = j_0 \frac{eU\Theta^2}{kT},$$

где:  $j_0 \approx 2 \times 10^{-4}$  А/м<sup>2</sup>, то минимальная площадь участка поверхности  $a^2$  доступная для наблюдения, может быть оценена для изображения, получаемого с частотой кадров  $N$  как:

$$a^2 \geq 100 \left( \frac{B}{\Delta B} \right)^2 \frac{kTN^2}{j_0 t U \Theta^2}.$$

На разрешение объектов влияет также размер электронного зонда  $d$ , который определяется выражением:

$$d^2 = a^2 + d_{\text{сф}}^2 + d_{\text{хр}}^2 + d_{\text{дифр}}^2,$$

где:  $d_{\text{сф}}$  – увеличение диаметра зонда за счет сферической aberrации,

$$d_{\text{сф}} = 0,5 C_{\text{сф}} \Theta^3;$$

$d_{\text{хр}}$  – увеличение диаметра зонда за счет хроматической aberrации,

$$d_{\text{хр}} = C_{\text{хр}} \Theta \Delta U;$$

$d_{\text{дифр}}$  – уширение диаметра зонда за счет дифракции,  $d_{\text{дифр}} = 1,22 \lambda \Theta^{-1}$ .

Размер электронного зонда может быть представлен через коэффициенты, учитывающие:  $\alpha$  – шум и дифракцию,  $\beta$  – хроматическую aberrацию,  $\gamma$  – сферическую aberrацию в виде:

$$d^2 = \alpha\Theta^{-2} + \beta\Theta^2 + \gamma\Theta^6.$$

Минимальный размер зонда будет при величине апертурного угла:

$$\Theta = \left[ \frac{-\beta + (\beta^2 + 12\alpha\gamma)^{0.5}}{6\gamma} \right]^{0.25}.$$

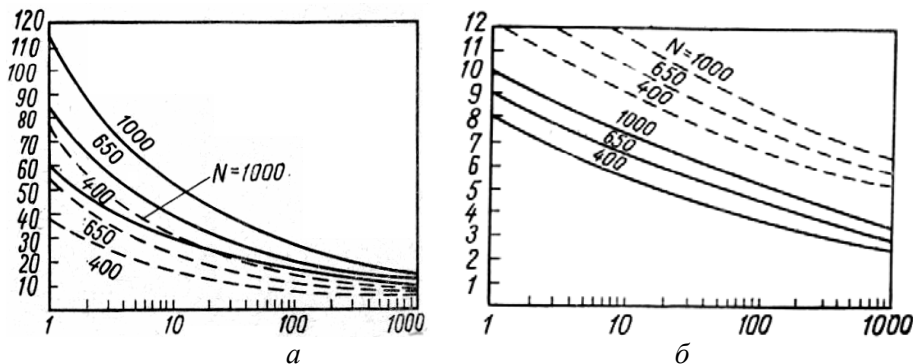


Рис.1.8. Графики зависимости диаметра зонда (а) и апертурного угла (б) от времени сканирования и числа строк развертки

На рис.1.8 представлены графики зависимости диаметра зонда ( $d$ , нм) и апертурного угла ( $\Theta$ , мрад) от времени сканирования для различных строк развертки ( $N = 400 - 1000$  строк на кадр), из которого видно, что увеличение числа строк развертки увеличивает диаметр зонда, время сканирования уменьшает его. Поэтому получение высокого разрешения изображения требует подбора оптимального соотношения параметров, так, для W-термокатода ( $T = 2800$  К,  $j_o = 2 \times 10^4$  А/м<sup>2</sup>) при ускоряющем напряжении  $U = 20$  кВ ( $\Delta U = 1$  В) и относительной яркости  $B/\Delta B = 10$  можно получить разрешение на уровне 10 нм (при коэффициентах aberrации  $C_{сф} = 20$  мм,  $C_{хр} = 8$  мм).

Для более полного сбора вторичных электронов сцинтилляционный детектор помещают в экран, а перед сцинтиллятором устанавливают набор сеток, находящихся под потенциалами от  $-100$  до  $+300$  В. Изменение потенциалов на сетках позволяет регулировать ток вторичных и отраженных электронов и получать более контрастное изображение исследуемой поверхности. Контраст изображения связан с



условиями образования вторичных электронов в приповерхностном слое и различается на: топографический, композиционный и смешанный.

**Топографический контраст** обусловлен формированием выхода вторичных электронов за счет рельефа поверхности, так как меняется угол наклона как облучения первичным пучком, так и эмиссии вторичных электронов. Так, при угле наклона поверхности в  $65^{\circ}$  изменение его на  $1 - 2^{\circ}$  приводит к изменению яркости более, чем на 10 %. Характерной чертой топографического контраста является повышение яркости изображения острых вершин, который связан с условиями более эффективного улавливания вторичных электронов от них на детекторе.

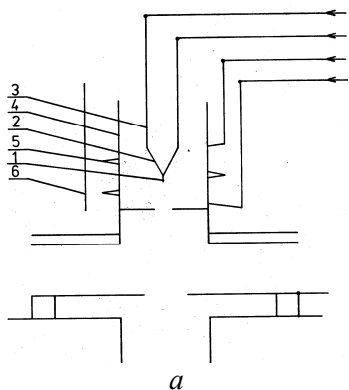
**Композиционный контраст** обусловлен сложным фазовым и атомным составом мишени. При наличии сильно отличающихся по составу участков поверхности можно получить информацию о распределении элементов и так как более тяжелые элементы отражают эффективнее первичные электроны, то они выглядят на экране более светлыми. Применение режима получения изображения в отраженных электронах снижает разрешение, однако, подбирая оптимальные условия наблюдения (ток и энергия электронов, угол облучения и наблюдения, напряжения на сетках детектора и т.п.), можно уверенно получать разрешение на уровне 10 – 20 нм на различных материалах.

Чаще на практике реализуется смешанный режим наблюдения, т.е. яркостной сигнал одновременно формируется истинно вторичными электронами и отраженными электронами. В этом случае вторичные электроны создают контраст, а отраженные – засветку (световой фон). Применение смешанного режима работы позволяет выявить более сложные состояния на поверхности при больших увеличениях.

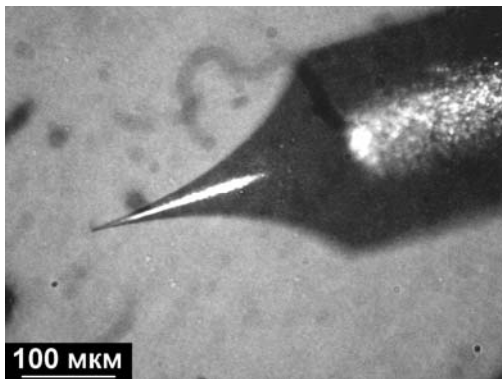
Важным фактором, определяющим качество изображения, является глубина резкости. В современных растровых микроскопах при апертурном угле  $\Theta < 5 \times 10^{-3}$  рад глубина резкости составляет несколько микрометров, а разрешение около не хуже 10 нм.

Необходимо отметить особенности конструкции электронной части современных растровых микроскопов. При сканировании поверхности даже с относительно небольшим числом строк в развертке (например, 500 строк на кадр) в детекторе формируются сигналы различной амплитуды и формы, которые обусловлены топографией и элементным составом поверхности. Для усиления этих электрических

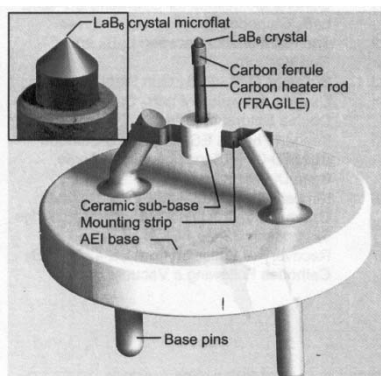
сигналов требуется специальная спектрометрическая аппаратура, которая способна обрабатывать сигналы сложной формы в широком диапазоне амплитуд и частот (от единиц герц до десятков мегагерц). Поэтому выбор оптимального режима работы электронной части микроскопа также определяет качество изображения.



а



б



в

Рис. 1.9. Различные катоды, применяемые в электронной микроскопии: а – схема автоэмиссионного катодного узла (1 – W монокристаллическая нить, 2 – W поликристаллическая нить, 3 – держатель, 4 – экстракционный электрод, 5 – Re спираль, 6 – радиационная защита), б – острие автоэмиссионного катода, в – термоэмиссионный катод из  $\text{LaB}_6$

Сердцем любого электронного микроскопа является источник ускоренных электронов, а именно катод. На рис.1.9 представлены различные виды катодов. Как уже говорилось выше, катоды бывают ав-

тоэмиссионные и термоэмиссионные. Автоэмиссионные катоды работают без нагрева за счет эмиссии электронов с острия катода в ускоряющем электрическом поле (рис.1.9,*а*). Существуют вольфрамовые автоэмиссионные катоды, представляющие из себя тонкую (0,3 мм) монокристаллическую  $\langle 310 \rangle$  нить с радиусом заострения  $\approx 20 \text{ \AA}$  (рис.1.9,*б*).

Наиболее распространены и просты в употреблении термоэмиссионные катоды, которые бывают вольфрамовыми (W) и гексаборидлантановыми (LaB<sub>6</sub>). Вольфрамовые катоды представляют собой V-образную поликристаллическую нить толщиной 0,3 мм. Гексаборидлантановый катод представлен на рис.1.9,*в*. Общее в них заключается в том, что через катод пропускается ток, который нагревает острие и приводит к эмиссии электронного тока. Сравнительные характеристики катодов представлены в табл.1.3.

Таблица 1.3

Параметры катодов	Автоэмиссионный	Термоэмиссионный	
		LaB <sub>6</sub>	W
Яркость, А·см <sup>2</sup> ·ст·рад	10 <sup>9</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>6</sup>
Минимальный диаметр пучка (кроссовер), $\text{\AA}$	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>
$\Delta E$ , эВ	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$	$\pm 1,0$
Рабочий вакуум, мм рт. ст.	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-5</sup>
Время непрерывной работы, час	1000	1000	40

Из таблицы видно, что лучшими рабочими характеристиками обладают автоэмиссионные катоды, однако из-за высокого требования по рабочему вакууму они требуют более сложной и дорогой конструкции колонны и соответствующей системы вакуумной откачки. Промежуточное положение занимают термоэмиссионные катоды, изготовленные из LaB<sub>6</sub>.

### 1.3. Применение метода растровой электронной микроскопии в материаловедении

**Выбор параметров для исследований.** При исследовании материалов в РЭМ часто оказывается полезным выбирать небольшой угол наклона образца  $20 - 45^\circ$ , это снижает максимальное разрешение, но на начальном этапе исследований более важным является получение информации о детальном строении материала (наличие тонких пленок, волокнистых структур, неравномерного распределения элементов по поверхности и т.п.). В случае изучения сильно развитого рельефа поверхности целесообразно производить наблюдение и фотографирование поверхности в режиме стереосъемки. Для этого РЭМ оснащают двумя и более экранами и стереонасадкой, а фотографирование осуществляется при двух углах наклона, которые обычно отличаются на  $8^\circ$  или  $12^\circ$ . Одновременно рассматривая полученные снимки через стереонасадку, получают объемное представление об изучаемом фрагменте поверхности. Часто стереоскопия является единственным способом правильной интерпретации сложных развитых рельефов поверхности.

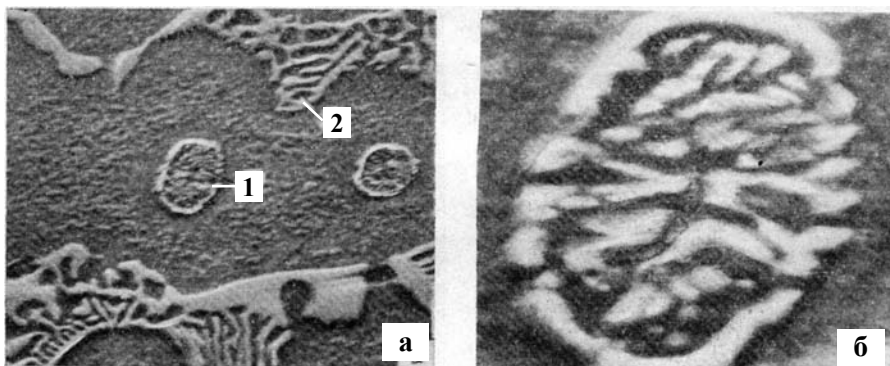


Рис.1.10. Образование структур на поверхности стали P18: (а) 1 – дельта-эвтектоид, 2 – ледебуритная эвтектика; (б) – дельта-эвтектоид при увеличении  $\times 10000$

**Использование РЭМ в металлографии.** Благодаря высокому разрешению в РЭМ можно исследовать мелкодисперсные структуры, которые в оптическом микроскопе невозможно различить. На рис.

1.10 показано образование микроструктур на поверхности быстрорежущей стали P18. При большем увеличении в ледебуритной эвтектике выявляются мелкодисперсные карбиды размером до 300 нм.

На рис. 1.11 представлены фотоснимки, полученные в РЭМ, микроструктуры поверхности различных металлических материалов после: аргонно-дуговой сварки (рис.1.11,а), после вакуумно-термического напыления (рис.1.11,б) и облучения мощными импульсными плазменными потоками (рис.1.11,в, г).

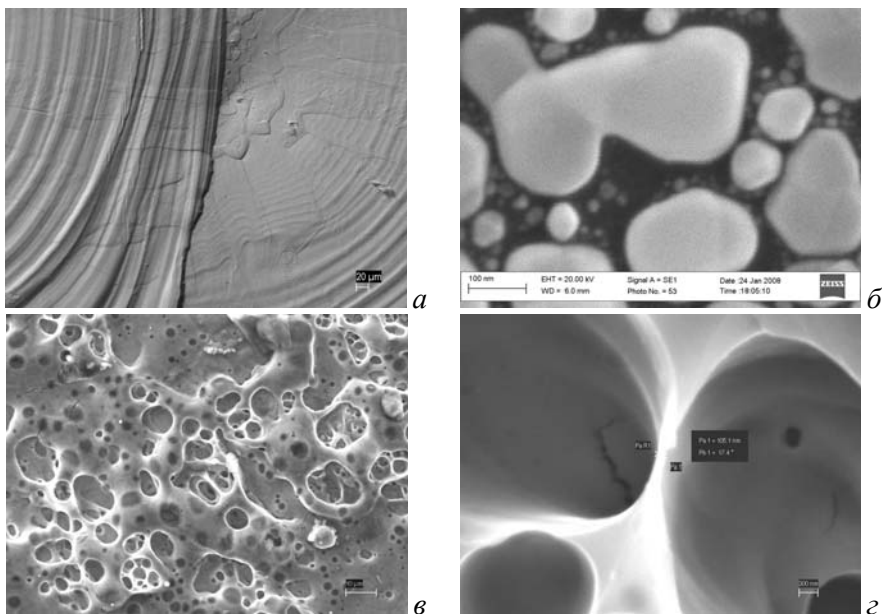
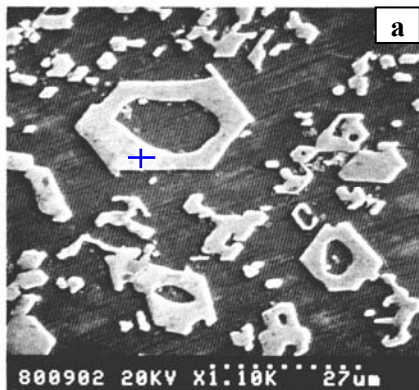


Рис.1.11. Структура поверхности: а – сварной шов на Zr, б - вакуумно-термическое напыление золота на графит (увеличение  $\times 450000$ ); в, г – воздействие мощных импульсных плазменных потоков на поверхность жаропрочной коррозионностойкой стали (г - размер перемычки между порами  $\approx 100$  нм, увеличение  $\times 500000$ )

Для более детального изучения состояния поверхности современные растровые электронные микроскопы оснащаются дополнительным аналитическим оборудованием (вторичная ионная масспектрометрия, рентгеновский микроанализ, ожеанализ и др.). На рис.1.12 представлена фотография поверхности кремниевой пластины, покры-

той участками  $\text{SiO}_2$ , полученная в режиме вторичных электронов (рис.1.12,*а*) и в смешанном режиме (рис.1.12,*б*). Ожеспектральный анализ (волнистая линия) свидетельствует о наличии кислорода на отдельных участках поверхности.

**Point Analysis**



**Line Analysis**

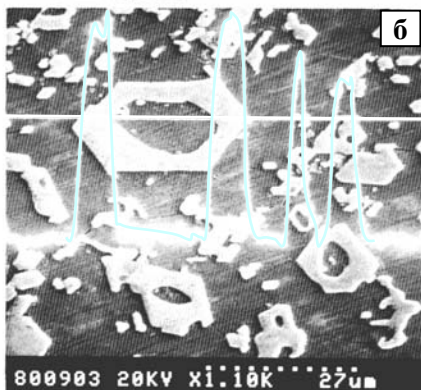


Рис.1.12. Фотографии поверхности кремния, покрытая участками окисла: а – режим вторичных электронов (определение содержания элементов в точке – показан крестиком), б – режим смешанного контраста, (определение содержания кислорода «в линию» по выходу оже-электронов – кривая соответствует изменению концентрации кислорода)

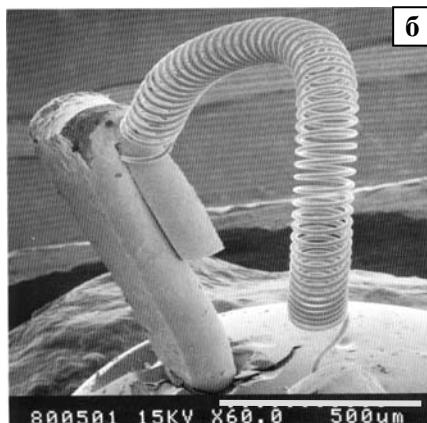
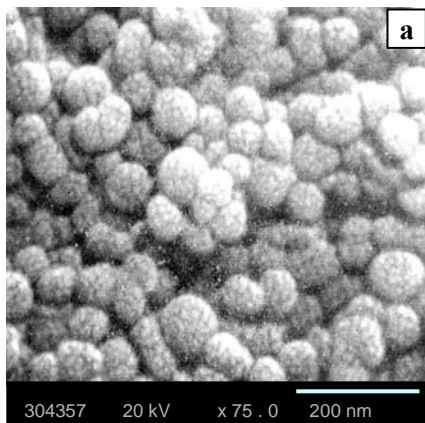


Рис.1.13. Фотографии поверхности пористого объекта (а) и фрагмент микроскопической спиральки с держателем (б)

На рис.1.13 представлена фотография поверхности пористого объекта (рис.1.13,*а*), используемого для определения максимального разрешения, и фрагмент микроскопической W-спиральки с держателем (рис.1.13,*б*).

**Подготовка образцов для исследования методом РЭМ.** Как правило, для исследований берется образец небольшого размера (около 1 – 2 см<sup>3</sup>). В ряде конструкций РЭМ, предназначенных для промышленных исследований, возможно изучение поверхности плоских образцов толщиной более 1 – 3 см и диаметром до 20 – 30 см. В связи с необходимостью применения высокого вакуума в РЭМ могут исследоваться образцы материалов, не дающие газообразных продуктов (содержащие жидкости, масла и т.п.). Перед установкой образцы материалов необходимо очистить от загрязнений (окислы, жиры, посторонние микроскопические частички), так как под действием пучка электронов они могут или разлагаться, ухудшая вакуумные условия в камере, или заряжаться и искажать истинную картину состояния поверхности. Техника очистки образцов обычно заключается в обработке растворителем в ультразвуковой ванне или в протирке поверхности. В ряде случаев этой операции может предшествовать электрохимическая обработка в специальных растворах или электролитах, которые удаляют с поверхности материала окислы, жировые пленки и другие органические образования.

#### 1.4. Типы растровых электронных микроскопов

**Растровый электронный микроскоп с цветовым контрастом.** С учетом особенности восприятия информации человеческим глазом разработаны растровые микроскопы с цветовым контрастом, который создается за счет смешивания цветов от электронов разных энергий или различных видов излучений (электронное + рентгеновское и т.п.). На рис.1.14 представлена многоканальная схема получения цвета на основе разделения **RGB** цветов (Red, Green, Blue) для электронов разных энергий. Схема работает следующим образом: после преобразования энергии электронов в световую вспышку в сцинтилляторе (3) световод (4) разделяет световой поток на три канала. К выходу каждого канала световода подключены фотоэлектронные умножители (ФЭУ) (6) с предусилителями (ПУ). От предусилителей электрический сигнал поступает на регулируемые спектрометрические усили-

тели (PCY), от которых усиленный сигнал поступает на управляющие яркостью RGB-электроды цветного монитора (7). В зависимости от величины сигнала формируется оптический сигнал разного цвета и яркости. Для оперативной коррекции цвета применяются сменные фильтры (5), которые устанавливаются между выходом световода и ФЭУ. Это позволяет быстро перенастраивать систему видеоконтрольного усиления (ВКУ) для различных часто повторяющихся условий исследования. Основным достоинством многоканальной системы формирования изображения является возможность наблюдения сложных многостадийных процессов, например, диффузии нескольких элементов, образования многослойных тонкопленочных покрытий и т.п. В настоящее время находят применение растровые электронные микроскопы, совмещенные с ЭВМ. В этом случае для точного отображения морфологии реальной микроструктуры используется цифровая развертка пучка электронов.

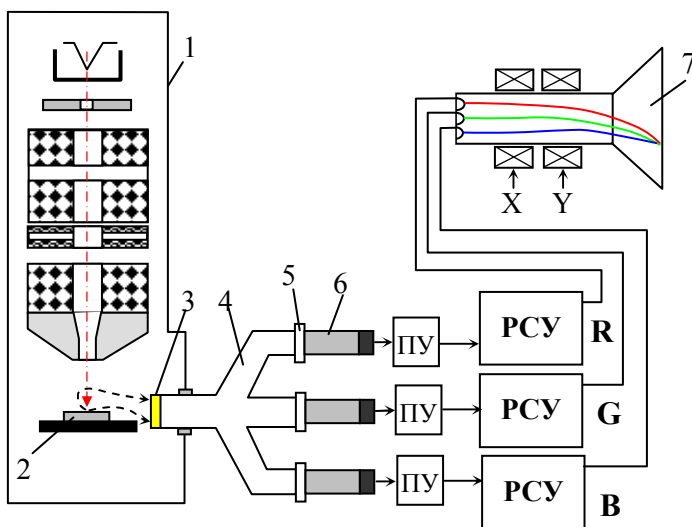


Рис.1.14. Схема РЭМ с цветным RGB- контрастом: 1 – оптическая колонна, 2 – исследуемый образец, 3 – сцинтиллятор, 4 – световод, 5 – фильтр, 6 – ФЭУ, 7 – монитор

Условно поле наблюдения разбивается на прямоугольную сетку и «засветка» поверхности образца проводится только в узлах этой сетки. В память компьютера заносится информация о положении пучка и



яркости изображения в каждой точке сетки. Затем накопленная информация может быть выведена на монитор с предварительной обработкой по какой-либо программе, например, на присутствие различных фаз, образований с характерными размерами и формой.

**Зеркальный растровый электронный микроскоп.** При изучении свойств материалов иногда требуется повысить чувствительность к рельефу и распределению потенциалов на поверхности. Для этих целей применяются зеркальные микроскопы (рис.1.15).

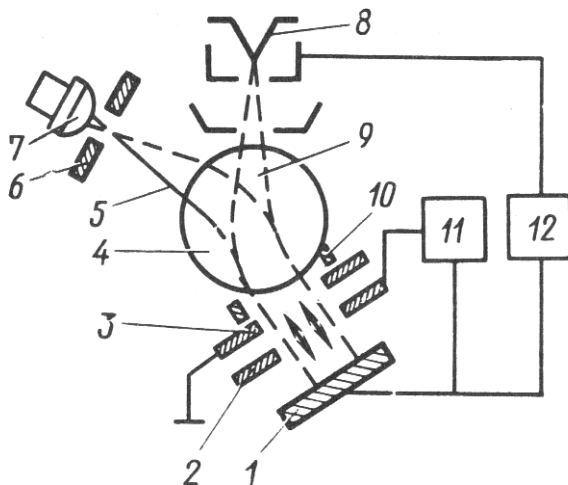


Рис.1.15. Схема зеркального растрового микроскопа: 1 – образец, 2 – модулятор иммерсионного объектива, 3 – анод иммерсионного объектива, 4 – магнитная призма, 5 – отраженный пучок, 6 – диафрагма, 7 – сцинтиллятор, 8 – электронная пушка, 9 – зондоформирующая линза, 10 – корректирующие катушки, 11 – блок высокого напряжения, 12 – источник напряжения смещения

В зеркальном микроскопе пучки первичных и вторичных электронов разделяются магнитной призмой (4), которая располагается между зондоформирующей линзой (9) и образцом (1). Первичный пучок электронов, пройдя призму, тормозится в иммерсионном объективе, образованном электродами (3, 2) и образцом (1). Отраженные электроны, несущие информацию о состоянии поверхности, ускоряются внутри иммерсионного объектива и попадают в магнитную

призму. Поскольку направление движения электронов изменилось на обратное по сравнению с первичным пучком, то отраженные электроны отклонятся на угол, противоположный для электронов пучка, и попадут в сцинтиллятор (7). Применение диафрагмы (6) повышает контраст изображения, улучшает чувствительность к потенциалам и магнитным полям на поверхности образца ( $E \geq 10 \text{ В/см}$ ,  $B \geq 10^{-3} \text{ Тл}$ ).

**Низковольтный растровый электронный микроскоп.** Для уменьшения радиационного воздействия первичного пучка электронов на поверхность материалов применяют низковольтные растровые электронные микроскопы. На рис.1.16 представлена схема низковольтного микроскопа. Схема состоит из термокатода (6), анода, катодолуминесцентного экрана (4), магнитной линзы с отклоняющими катушками (2) и исследуемого образца (1). Режим анализа поверхности с помощью низковольтных растровых микроскопов допускает применение электронов первичного пучка с энергией не более 10 – 50 эВ.

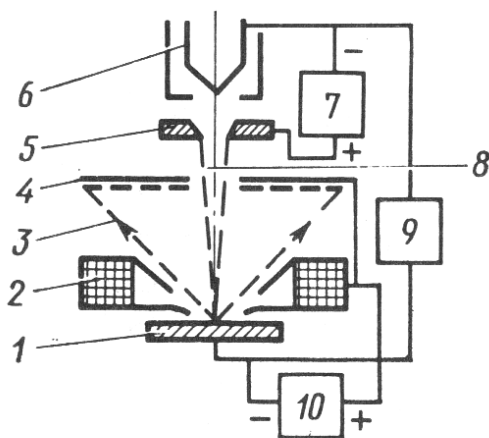


Рис.1.16. Схема низковольтного растрового электронного микроскопа: 1 – исследуемый образец, 2 – магнитная линза с отклоняющими катушками, 3 – пучок рассеянных электронов, 4 – люминесцентный экран, 5 – анод, 6 – электронная пушка, 7 – источник ускоряющего напряжения, 8 – первичный пучок, 9 – источник напряжения смещения, 10 – источник ускоряющего напряжения отраженных электронов

При этом достигается повышенная чувствительность к микрорельефу, локальным электрическим и магнитным полям, к поверхностным загрязнениям. Контраст изображения достигается за счет изменения траектории движения электронов в точках поверхности, где потенциал сравним или выше катода электронной пушки. Источники напряжения (7, 9, 10) создают распределение потенциалов таким образом, чтобы обеспечить необходимый ток первичного пучка и яркую картину на люминесцентном экране. Между величиной полезного сигнала и напряжением на образце наблюдается нелинейная зависимость, что ограничивает получение хорошо сфокусированного изображения. Практически возможно получить разрешение на уровне 50 – 100 нм при чувствительности к электрическим полям на уровне десятков милливольт, это достаточно, например, для регистрации контактной разности потенциалов металлов.

Низковольтные растровые электронные микроскопы находят применение в химии и медицине при изучении сложных (развитых) поверхностей органического происхождения, когда желательно использовать небольшую энергетическую нагрузку на поверхность изучаемого материала. В последние годы, благодаря простоте конструкции, растровые низковольтные микроскопы находят применение в сочетании с другими методами анализа поверхности, например, с лазерной и ионно-пучковой обработками. Иногда для получения более точной информации о свойствах поверхности материалов низковольтные растровые микроскопы сочетают с оптическими или инфракрасными микроскопами.

### **1.5. Исследование диэлектрических и биологических объектов**

VP-режим (Variable Pressure ) позволяет обычными методами отображать и анализировать непроводящие, выделяющие большое количество газа или влажные (биологические) образцы без предварительного напыления либо иной подготовки. Основой этого является дифференциальная вакуумная система, позволяющая получать в камере образцов парциальное давление от 1 до 400 Па, однако при этом в катодном пространстве и в ходе прохождения луча сканирующего электронного микроскопа сохраняется высокий вакуум около  $4 \times 10^{-3}$  Па. Схема формирования изображения в этом режиме представлена на рис.1.17.

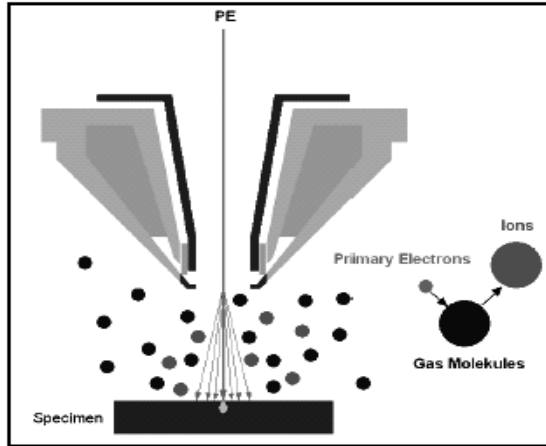


Рис.1.17. Схема формирования изображения для VP-режима при исследовании диэлектрических и биологических материалов

Из-за атмосферы остаточных газов в камере образцов устанавливается область взаимодействия электронов и молекул остаточных газов между поверхностью образца и выходом электронов (финальная линза). В этой области высокоэнергетичные электроны из первичного электронного пучка сталкиваются с молекулами остаточных газов и ионизируют их. Образующиеся при этом положительные ионы способствуют компенсации отрицательного заряда на образце. С другой стороны, в результате этого рассеивается часть электронного луча (эффект рассеяния, Skirt-Effekt). Покинувшие сфокусированный электронный пучок электроны образуют только фон сигнала изображения, ограничивающий разрешение. Обычно величиной, подлежащей оптимизации, становится высокое разрешение, которое следует получить в РЭМ.

## 1.6. Рентгеновский микроанализ

Элементный анализ в аналитическом растровом микроскопе чаще всего проводят с помощью метода рентгеновского микроанализа.

Генерация рентгеновского излучения является результатом неупругого взаимодействия между электронами и образцом. Рентгеновское излучение появляется в результате двух главных процессов:

эмиссии характеристического излучения и эмиссии фонового, или тормозного излучения. Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней оболочки. В результате атом перейдет в ионизированное, или возбужденное состояние, с вакансией в оболочке. Переход в нормальное состояние происходит, когда один из электронов внешней оболочки заполняет данную вакансию, что сопровождается изменением его энергии, а величина изменения определяется уникальной для каждого химического элемента электронной структурой атома. Эта так называемая «характеристическая» энергия может высвободиться из атома двумя способами. Один из них – это эмиссия рентгеновского фотона с характеристической энергией, специфической для каждого перехода, и, соответственно, для определенного элемента. Второй способ - это высвобождение оже-электронов.

Эмиссия фотонов рентгеновского излучения фона (тормозного излучения) проявляется, когда электрон падающего пучка испытывает торможение в электрическом поле атома. Электроны, взаимодействуя с отдельными атомами мишени, теряют разное количество энергии. Энергия таких фотонов имеет непрерывное распределение от нуля до величины ускоряющего напряжения электронного зонда, т.е. испускаемый при этом спектр имеет непрерывный характер.

**Атомная структура и уровни энергии.** Планетарная модель атома Нильса Бора описывает электроны, расположенные на орбитах вокруг ядра. Электроны занимают определенные оболочки, иначе говоря, энергетические уровни. Расположение этих энергетических уровней задается серией квантовых чисел, характеризующих определенный уровень, угловой момент и спин электрона.

Главное квантовое число ( $n$ ) это целочисленная величина, характеризующая оболочку атома. В рентгеновском микроанализе,  $n = 1$  соответствует  $K$ -оболочка (уровень),  $n = 2$  -  $L$ -оболочка,  $n = 3$  -  $M$ -оболочка. Принятые обозначения при описании энергетических уровней атомов представлены в табл.1.4.

$l$  - это число, соответствующее орбитальному угловому моменту, оно может принимать значения от 0 до  $n$ . Электрон также имеет спин,  $s$  который может принимать значения  $\pm 1/2$ . Суммарный угловой момент  $j = s + l$ . В присутствии внешнего магнитного поля орбитальный угловой момент может принять различные направления, обозначаемые  $m_j$ .

Таблица 1.4

Оболочка	$n$	$l$	$j$	Обозначение в спектроскопии	Допустимое число электронов
<i>K</i>	1	0	1/2	1s	2
<i>L</i>	2	0	1/2	2s	2
<i>L</i>	2	1	1/2	2p	2
<i>L</i>	2	1	3/2	2p	4
<i>M</i>	3	0	1/2	3s	2
<i>M</i>	3	1	1/2	3p	2
<i>M</i>	3	1	3/2	3p	4
<i>M</i>	3	2	3/2	3d	4
<i>M</i>	3	2	5/2	3d	6
<i>N</i>	4	0	1/2	4s	2
<i>N</i>	4	1	1/2	4p	2
<i>N</i>	4	1	3/2	4p	4
<i>N</i>	4	2	3/2	4d	4
<i>N</i>	4	2	5/2	4d	6
<i>N</i>	4	3	5/2	4f	6
<i>N</i>	4	3	7/2	4f	8
<i>O</i>	5	0	1/2	5s	2
<i>O</i>	5	1	1/2	5p	2
<i>O</i>	5	1	3/2	5p	4
<i>O</i>	5	2	3/2	5d	4
<i>O</i>	5	2	5/2	5d	6

**Эмиссия характеристического рентгеновского излучения.** Характеристическое рентгеновское излучение, по Бору-Косселю, обусловлено переходами электронов между внутренними и внешними оболочками атома. Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней оболочки. В результате атом перейдет в ионизированное, или возбужденное состояние, с вакансией («дыркой») в оболочке. Минимальная

энергия, необходимая для выбивания электрона с определенного уровня известна под названием «критическая энергия ионизации  $E_c$ » или «энергия края поглощения рентгеновского излучения». Таким образом, для того чтобы произошел такой переход в возбужденное состояние, энергия падающего электрона должна быть больше либо равна критической энергии. Критическая энергия имеет величину строго определенную для любого конкретного уровня электронной оболочки атома -  $K, L, M, N$ . Соответственно, и края поглощения называются  $K, L$  или  $M$ . Как уже говорил ранее, переход в нормальное состояние из возбужденного происходит двумя способами. Способ, каким эта энергия будет реализована, определяется вероятностью одного из двух конкурирующих процессов - выхода оже-электрона ( $a$ ) либо излучения фотона – флуоресценции ( $w$ ).

Выход флуоресценции определяет вероятность того, что вместо оже-электрона получим излучение рентгеновского фотона:  $w = 1 - a$ . Вероятность выхода оже-электрона ( $a$ ) выше вероятности излучения фотона ( $w$ ) для легких элементов и снижается для более тяжелых элементов для любой оболочки. Например, для  $K$ -оболочки кремния  $w = 0,047$ , для  $K$ -оболочки кобальта  $w = 0,381$ , а для  $K$ -оболочки молибдена  $w = 0,764$ . Ближайшей к ядру является  $K$ -оболочка, последующие оболочки расположены дальше от ядра.

Для возникновения переходов между внутренними и внешними оболочками атома необходимо в одной из внутренних оболочек создать электронную вакансию «дырку». Соответствующая дырка может быть заполнена одним из внешних электронов атома. При таком переходе испускается рентгеновский квант энергии. Дырка во внутренней оболочке может быть создана за счет соударений электронов, находящихся на этой оболочке, с электронами падающего пучка. В результате происходит выбивание электронов с какого-либо внутреннего слоя, например  $K$  или  $L$ , а на освободившееся место переходит электрон с одной из внешних оболочек атома. Переход электронов из  $L$ -слоя в  $K$ -слой ( $LK$ -переход) соответствует излучению самой «мягкой» (т.е. с самой низкой энергией), наиболее длинноволновой, линии  $K_\alpha$ . Переход  $MK$  соответствует излучению более «жесткой» линии  $K_\beta$ , далее следует линия  $K_\gamma$  ( $NK$ -переход) и т.д. Все линии появляются благодаря тому, что в первоначальном состоянии атом имел вакансию в  $K$ -оболочке. Принято все линии ( $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma$  и т.д.) объединять в так называемую  $K$ -серию (рис.1.18).

Аналогично, если первоначальная дырка образована в  $L$ -слое, то переходы электронов с внешних слоев также дадут линии  $L_{\alpha}$  ( $ML$ -переход),  $L_{\beta}$  ( $NL$ -переход) и т. д., которые образуют  $L$ -серию.

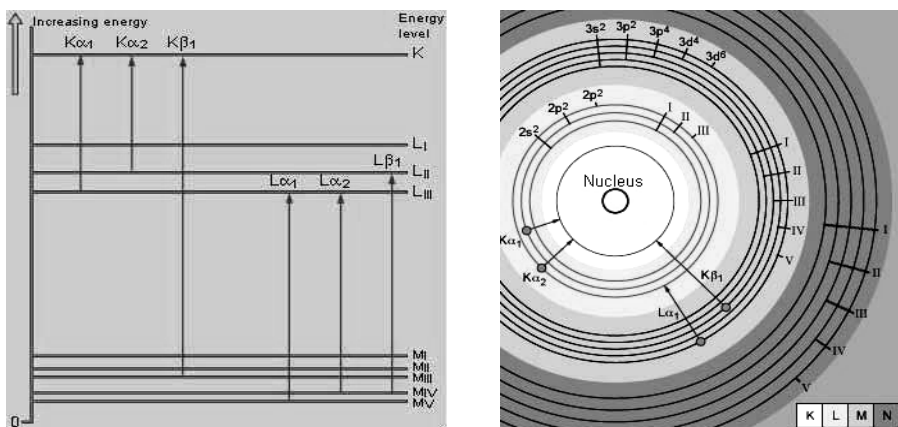


Рис 1.18. Характеристическое рентгеновское излучение

Если спектр какого-либо элемента содержит линии  $K$ ,  $L$  и  $M$ -серий, то линии  $K$ -серии обладают наибольшей энергией, т.е. располагаются ближе к правому краю спектра по шкале, выраженной в единицах энергии. По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует прямая зависимость энергии излучения от атомного номера химического элемента:

$$E = A (z - q)^2,$$

где:  $E$  – энергия,  $z$  – атомный номер эмитирующего атома ( $A$  и  $q$  – константы).

Если можно определить энергии или длины волн эмитированного спектра, то можно сделать выводы об элементах, содержащихся в образце. Это основа рентгеноспектрального анализа. Если по характеристическому спектру определить линии участвующих элементов и измерить их интенсивность, то на этой основе можно выполнить количественный анализ элементов.

Аналогичные процессы внутренней ионизации атомов происходят не только при бомбардировке вещества электронами, но и при облучении рентгеновскими квантами, в том числе квантами, образован-



ными при первичной бомбардировке падающими электронами, так называемая вторичная флуоресценция.

Интенсивность какого-либо пика в спектре определяется рядом факторов, но в первую очередь вероятностью генерации рентгеновского фотона в результате данного перехода электрона с одной оболочки на другую. Относительная вероятность генерации рентгеновского излучения при различных энергиях ионизации для данного элемента зависит от величины энергии падающего электрона и сечения ионизации для соответствующей оболочки. Сечение ионизации можно выразить в терминах перенапряжения  $U$ , т.е. отношения энергии падающего пучка электронов к критической энергии ионизации для конкретной оболочки. Это означает, что интенсивность каждой линии будет зависеть от соотношения между энергией падающего пучка и критической энергией ионизации для этой линии или перехода.

Эмиссия фотонов рентгеновского излучения фона (тормозного излучения) проявляется, когда электрон падающего пучка испытывает торможение в электрическом поле атома. Электроны, взаимодействуя с отдельными атомами мишени, теряют разное количество энергии. Энергия таких фотонов имеет непрерывное распределение от нуля до величины ускоряющего напряжения электронного зонда, т.е. испускаемый при этом спектр имеет непрерывный характер. Максимальная энергия фотонов тормозного излучения соответствует энергии электронов пучка, полностью потерявших энергию в результате взаимодействия с полем атома. Значение этой энергии называется «пределом Дуана-Ханта». Если образец не имеет поверхностного заряда, предел Дуана-Ханта равен энергии падающего пучка.

***Количественный рентгеноспектральный микроанализ*** – это относительный метод, основанный на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских линий, генерируемых в образце, с интенсивностями соответствующих линий в надлежащем стандартном образце известного состава, при одинаковых токах зонда и идентичных прочих аналитических условиях (одинаковое ускоряющее напряжение, одинаковая геометрия установки образца и стандарта, одинаковое состояние поверхности и др.). Содержание элемента рассчитывается из отношения интенсивностей на образце и стандарте с известной концентрацией определяемого элемента в последнем. Для учета различий в составах образца и стандарта вводится поправка на матрич-

ные эффекты. Если какие либо из этих условий не совпадают, то в случае с энергодисперсионным спектрометром обычно возможно применение дополнительных автоматических поправок.

Для волнодисперсионного спектрометра (ВДС) допустимо только различие в точно измеренных токах зонда, а остальные параметры должны быть одинаковы. Благодаря лучшему спектральному разрешению волнодисперсионные спектрометры способны обеспечить наиболее точный количественный микроанализ, но вместе с тем они требуют от оператора большего внимания и опыта в выборе оптимальных условий анализа, в проведении подготовки образцов (полировка, напыление), выборе подходящих стандартов и т.п. Кроме того, предъявляются повышенные требования к стабильности используемого электронного микроскопа и возможности точной настройки его параметров (ускоряющего напряжения, тока зонда и др.).

**Стандарты для микроанализа** – это материалы, используемые для определения соотношений между интенсивностью спектрального пика и концентрацией элемента в образце. Это могут быть чистые элементы или соединения. Система энергодисперсионного микроанализа Inca Energy производства ведущей в мире в этой области фирмы Oxford Instruments (Англия) поставляется со встроенной базой данных, в которой записаны готовые данные о стандартах для всех элементов (концентрации и интенсивности, отнесенные к интенсивности кобальта при тех же условиях). Это позволяет выполнять количественный микроанализ в широком диапазоне условий, не используя собственный набор стандартов, а лишь периодически проводя количественную оптимизацию по одному выбранному чистому элементу. Точность анализа можно улучшить, включив в базу данных собственные измеренные стандартные образцы.

Для системы волнодисперсионного микроанализа Inca Wave данный подход неприменим. Для количественного анализа оператор должен иметь набор стандартов на соответствующие элементы и регулярно проводить их повторные измерения. Высококачественные стандартные образцы – основа для выполнения точного количественного анализа. Это материалы, для которых точно известна концентрация всех составляющих элементов. Они должны быть гомогенными на микроуровне, должны быть стабильны под электронным зондом, а также должны иметь плоскую полированную поверхность. Стандартный набор эталонов эксклюзивно поставляется фирмой Oxford

Instruments (Великобритания). Аналогичную поверхность должны иметь и образцы. Поверхность непроводящих образцов и стандартов обычно напыляют тонким токопроводящим слоем углерода или, реже, металла и заземляют. Для точного количественного анализа материал напыления должен быть одинаковым как для стандарта, так и для образца. Толщина напыляемого слоя должна быть равномерной и также одинаковой как для стандарта, так и для образца. Оценка влияния толщины слоя напыления углеродом (нм) на выход излучения  $K_{\alpha}$  (%) для ряда легких элементов приведена в табл.1.5.

Таблица 1.5

Элемент (линия)	10 нм	20 нм	40 нм
Ti ( $K_{\alpha}$ )	99,9940	99,9890	99,9780
Si ( $K_{\alpha}$ )	99,9030	99,8070	99,6150
Al ( $K_{\alpha}$ )	99,8490	99,6990	99,4000
Mg ( $K_{\alpha}$ )	99,7560	99,5120	99,0270
Na ( $K_{\alpha}$ )	99,5860	99,1750	98,3560
F ( $K_{\alpha}$ )	98,2950	96,6200	93,3550
O ( $K_{\alpha}$ )	96,7120	93,5330	87,4840
N ( $K_{\alpha}$ )	93,3490	87,1400	75,9350

Требование одинаковой толщины особенно важно при анализе легких элементов, для этого образец и стандарт можно напылять одновременно. Влияние существенно начиная от фтора и усиливается для более легких элементов, но в случае напыления металлами (например, золотом) эффект выражен значительно сильнее и затрагивает более тяжелые элементы. В связи с этим наиболее универсальным материалом для напыления является углерод. Рекомендуется по возможности иметь набор из нескольких стандартных образцов для каждого анализируемого элемента, с тем, чтобы можно было выбрать стандарт, наиболее близкий по составу к анализируемому образцу. Это поможет снизить величину поправок на различие в матричных эффектах между образцом и стандартом, снизить влияние различий в

химических сдвигах линий и в форме пиков и в конечном счете повысить точность микроанализа. Необходимо тщательно следить за состоянием используемых стандартов – со временем на их поверхности может нарастать пленка окисления, поверхность может загрязняться или деградировать. Чтобы исключить влияние этих изменений на результаты количественного анализа, необходимо периодически проводить переполіровку, перенапыление проводящим слоем или постоянно хранить стандарты в колонне микроскопа при высоком вакууме.

**Определение интенсивностей пика и фона.** Как было показано выше, количественный рентгеноспектральный микроанализ – это относительный метод, основанный на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских линий, генерируемых в образце, с соответствующими интенсивностями в стандарте известного состава. Таким образом, для проведения количественных измерений необходимо точно измерить интенсивность аналитической линии элемента. Суммарная интенсивность аналитической линии складывается из двух составляющих – интенсивности непрерывного тормозного излучения (фона) и интенсивности собственно характеристического излучения. Для измерения последнего необходимо вычесть вклад фона. Для ЭДС и ВДС методы расчетов различны. Существенное отличие состоит в том, что ЭД спектрометр получает и анализирует одновременно весь возбуждаемый в образце спектр в широком диапазоне энергий. Метод ВДС при количественном анализе позволяет последовательно измерять интенсивности в предварительно заданных позициях спектрометра, т.е. при заданных длинах волн, а при качественном анализе последовательно сканировать спектр в заданном диапазоне длин волн.

Ниже рассмотрены методы измерения интенсивности пиков в волнодисперсионном анализе. Согласно «аппроксимации Кастена» интенсивность характеристической рентгеновской линии пропорциональна концентрации. Некорректированная или «кажущаяся» концентрация каждого элемента  $C_{\text{каж}}$  определяется по следующей формуле:

$$C_{\text{каж обр}} = C_{x \text{ стд}} (I_{x \text{ обр}} / I_{x \text{ стд}}),$$

где:  $C_{x \text{ стд}}$  – весовой процент концентрации элемента  $x$  в стандарте,  $I_{x \text{ обр.}}$  и  $I_{x \text{ стд.}}$  – интенсивности на образце и на стандарте соответственно. Отношение  $I_{x \text{ обр}} / I_{x \text{ стд}}$  носит название  $k$ -отношение ( $k$ -ratio). Здесь предполагается, что измерения на стандарте и образце были выполнены при идентичных условиях – одинаковом токе зонда, геометрии,

ускоряющем напряжении и др. Аналогичным образом это предполагает идентичные углы отбора, телесные углы детектора и т.д. Если какие либо из этих условий не совпадают, то в случае с энергодисперсионным спектрометром обычно возможно применение дополнительных поправочных коррекций,  $k$ . Для волнодисперсионного спектрометра  $k$  может отражать только различие в точно измеренных токах зонда, а остальные параметры должны быть одинаковы.  $C_{\text{каж}}$  это лишь приблизительная оценка концентрации элемента и она должна быть скорректирована на матричные эффекты. Тогда  $I_x$ , рентгеновская интенсивность, может быть выражена как:

$$I_x = k \cdot C_x \cdot F_x,$$

где  $F_x$  представляет собой матричную поправку.

Таким образом, для образца получим:

$$I_{x \text{ обр.}} = k \cdot C_{x \text{ обр.}} \cdot F_{x \text{ обр.}}$$

И аналогично для стандарта:

$$I_{x \text{ стд.}} = k \cdot C_{x \text{ стд.}} \cdot F_{x \text{ стд.}}$$

Путем деления этих двух уравнений можно вывести выражение для концентрации элемента в образце:

$$C_{x \text{ обр.}} = (I_{x \text{ обр.}} / I_{x \text{ стд.}} \cdot C_{x \text{ стд.}}) \cdot F_{x \text{ стд.}} / F_{x \text{ обр.}}$$

Поскольку выражение в скобках – это наше первое приближение для состава,  $C_{\text{каж}}$ , получим:

$$C_{x \text{ обр.}} = C_{\text{каж. обр.}} \cdot F_{x \text{ стд.}} / F_{x \text{ обр.}}$$

**Матричные поправки.** Измеренная интенсивность рентгеновского излучения, генерируемого в образце, зависит не только от энергии и числа электронов, попадающих на образец, но также от некоторых свойств самого образца, называемых матричными эффектами. Ими определяется эффективность генерации рентгеновского излучения и поглощения его материалом образца, доля электронов падающего пучка, остающихся внутри образца и не испытавших отражения, а также вклад в генерируемый сигнал от вторичной флуоресценции, возбуждаемой первичным рентгеновским излучением.

Матричные поправки применяются для того, чтобы преобразовать измеренную интенсивность от образца по отношению к стандарту в фактическую концентрацию элемента. Для их правильного применения необходимо иметь информацию обо всех элементах в образце и стандарте, для расчета взаимных влияний. Взаимодействие электронов происходит в объеме зоны генерации рентгеновского излучения. При попадании в образец высокоэнергетические электроны пучка ис-

пытаются рассеяться в результате серии взаимодействий с атомами и проходят по некоторой зигзагообразной траектории внутри него (рис.1.19). При этом одна часть их будет поглощена объемом образца с практически полной потерей энергии, а другая может выйти из него в виде обратно рассеянных электронов, с частичной потерей или без потерь. Большая часть возможных траекторий заключена внутри так называемого «объема взаимодействия», форма и размеры которого определяются как атомным номером материала, так и энергией падающих электронов.

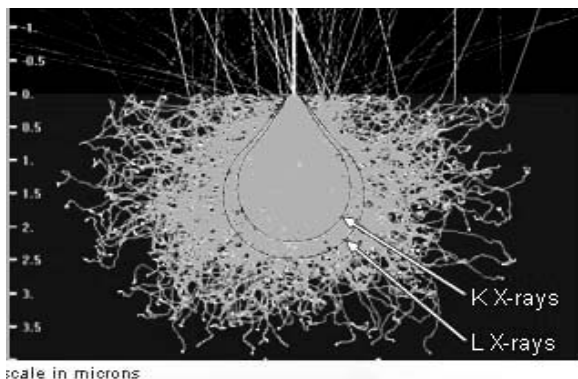


Рис 1.19. Сечения зон генерации рентгеновского излучения К и L-серий внутри объема взаимодействия пучка электронов с образцом

Характеристическое рентгеновское излучение может возбуждаться в любой точке вдоль этих траекторий, но только при условии, что энергия электрона (или первичного рентгеновского фотона) будет больше энергии края поглощения данной характеристической эмиссионной линии. Объем материала, в котором образуется рентгеновское излучение, называется объемом зоны генерации. Объем зоны генерации линий более высоких энергий, например линии *K*-серии (см. рис1.19), будет меньше и ближе к поверхности, чем таковой для линий меньшей энергии, например *L*-серии того же элемента. В то же время излучение меньшей энергии легче поглощается материалом образца, в связи с чем эффективный объем генерации излучения, достигшего детектора, может быть и меньше для линий меньшей энергии.

Кастен первым предложил для расчета матричных поправок использовать функцию Phi-Rho-Z распределения ионизаций (т.е. генерации рентгеновского излучения) по глубине –  $\phi(\rho z)$ , где  $\rho z$  – «массовая глубина» с размерностью  $\text{г/см}^2$ . Кривая  $\phi(\rho z)$  определяется как отношение интенсивности излучения, генерируемого в тонком слое вещества на глубине  $z$  к интенсивности в изолированном в вакууме слое такой же толщины.

Типичная форма кривой  $\phi(\rho z)$  представлена на рис.1.20.

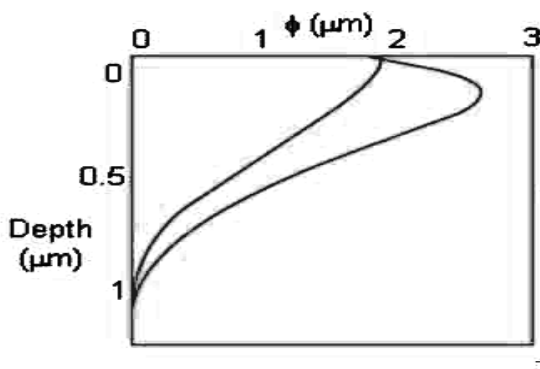


Рис 1.20. Функция  $\phi(\rho z)$ , представляющая распределение возбужденного рентгеновского излучения по глубине

Вблизи поверхности генерируется больше рентгеновского излучения, чем в изолированной тонкой пленке, так как отраженные электроны также способны возбуждать излучение при своем движении вверх, поэтому значение функции там больше единицы.

После достижения максимума на некоторой глубине, интенсивность полого понижается до нуля из-за рассеяния и потерь энергии электронами пучка. Информацию о форме кривой  $\phi(\rho z)$  и ее зависимости от различных параметров можно получить экспериментальным путем, либо путем моделирования методом Монте-Карло или с использованием теоретических расчетов. Факторы, определяющие точную форму кривой, связаны с поведением рассеивания и взаимодействий электронов в образце.

**Поправка на поглощение.** Перед тем, как попасть в спектрометр, рентгеновское излучение проходит некоторый отрезок пути внутри образца. Часть излучения поглощается материалом образца, соответ-

ственно, не все генерированные рентгеновские лучи, описываемые кривой  $\phi(\rho z)$ , будут зарегистрированы. Поэтому, если описать измеренную интенсивность как  $I$ , а сгенерированную на определенной глубине  $z$  как  $I_0$ , то соотношение между ними будет описываться следующим выражением:

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho t),$$

где:  $\mu$  – массовый коэффициент поглощения,  $\rho$  – плотность и  $t$  – путь, пройденный рентгеновским квантом до выхода с поверхности образца (рис.1.21).

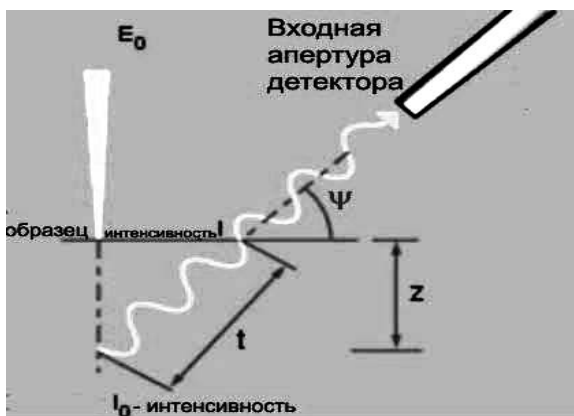


Рис. 1.21. Пройденный рентгеновским квантом путь для глубины  $z$  выражается как:  $z \cdot \text{cosec}(\psi)$ , где  $\psi$  – угол выхода

Значение массового коэффициента поглощения является функцией энергии рентгеновского кванта и состава материала, через который квант проходит. Поэтому степень поглощения будет различна для разных рентгеновских линий. Рентгеновское поглощение вносит наиболее значительный вклад в величину матричной поправки и его совершенно необходимо учитывать при количественном анализе. Коррекция на поглощение может быть вычислена с использованием информации о распределении генерации рентгеновских квантов по глубине с помощью кривой  $\phi(\rho z)$  с учетом пройденного квантом в образце пути до детектора для каждого приращения по глубине.

Общее выражение для коррекции на поглощение обозначается  $f(\chi)$  и описывается как



$$f(\chi) = \int \varphi(\rho z) \cdot \exp(-\chi \rho z) \cdot d(\rho z) / \int \varphi(\rho z) \cdot d(\rho z),$$

где  $\chi = \mu \cdot \cos(\psi)$ . В знаменателе выражения находится площадь под кривой  $\varphi(\rho z)$ , которая эквивалентна общему числу сгенерированных рентгеновских квантов и используется для нормировки выражения. Приведенная выше формула подразумевает, что вещество на пути рентгеновского кванта такого же состава, что и вещество, в котором происходила генерация рентгеновских квантов. Длина пути, который проходят рентгеновские кванты из области взаимодействия с электронами, зависит от угла, под которым расположен детектор, от наклона поверхности образца по отношению к детектору и от топографии поверхности.

**Поправка на атомный номер.** Атомный номер материала и энергия падающего пучка электронов значительно влияют как на число электронов, испытавших обратное рассеяние и покинувших образец, так и на эффективность, с которой электроны теряют энергию внутри образца. Оба фактора влияют в свою очередь на число рентгеновских фотонов, генерируемых внутри объема взаимодействия на данной глубине, и таким образом определяют форму и площадь кривой  $\varphi(\rho z)$ , описывающей соответствующую суммарную интенсивность излучения. Величина поправки на атомный номер достигает максимальных значений при расчете концентрации легких элементов в тяжелой матрице.

**Поправка на флуоресценцию.** Флуоресценция - вторичное возбуждение – возникает в результате ионизации атомных оболочек рентгеновскими фотонами, а не электронами. В результате наблюдается эмиссия характеристических рентгеновских лучей. Их вклад в рентгеновский спектр является дополнительным к рентгеновскому излучению, возникшему под воздействием непосредственно электронов. Поскольку вклад флуоресценции на образце и стандарте обычно различный, необходимо вносить поправку на флуоресценцию. Флуоресценция проявляется только, если энергия рентгеновского фотона превышает энергию критического возбуждения. Вклад во флуоресценцию вносит как излучение тормозного фона, так и характеристическое излучение, но доминирует вклад последнего. Обычно поправка на флуоресценцию наименее значительная по сравнению с поправками на атомный номер и поглощение. Тем не менее, в дополнение к влиянию на суммарную интенсивность эмиссии рентгеновских пиков, флуоресценция способствует также появлению случайных пиков из

прилежащих участков образца, поскольку «пробег» рентгеновских фотонов в образце намного превышает размер области взаимодействия электронов с образцом. Это может создавать проблемы, когда анализ выполняется в непосредственной близости к границе между фазами. В этом случае рассеянные рентгеновские лучи, распространяясь в латеральном направлении, вызывают флуоресценцию материала по другую сторону границы фаз на существенном расстоянии от точки анализа.

**Метод коррекции.** В литературе описываются различные приближения для процедур расчета матричных поправок. Наиболее распространенные – это ZAF и Phi-Rho-Z. Программное обеспечение INCA Energy использует схему коррекции матричных эффектов, разработанную Pouchou и Pichoir. Это подход на основе метода Phi-Rho-Z, в котором используются экспоненциальные функции для описания формы кривой  $\phi(\rho z)$ . Поправки на атомный номер и эффект поглощения входят в интегрированную модель для  $\phi(\rho z)$ . Метод коррекции ХРР был выбран благодаря хорошей точности расчетов, в особенности, для случаев сильного поглощения, таких как анализ легких элементов в тяжелой матрице. Более того, метод коррекции позволяет вычислять коррекцию матричных эффектов для образца, наклонного по отношению к падающему электронному пучку. Из-за того, что факторы коррекции зависят от состава образца (как раз то, что мы пытаемся определить), реальные концентрации приходится получать с помощью итерационных вычислений. Кажущиеся концентрации используются для вычисления факторов коррекции, которые затем используются для получения более точной оценки концентраций, и так до тех пор, пока после удачной итерации не получится взаимно согласующийся набор концентраций и факторов коррекции.

## 1.7. Конструкция энергодисперсионного спектрометра

Принцип действия ЭДС открыт в 1968 г. Вначале такой детектор не мог разрешать соседние элементы. В течение последующих лет разрешение детектора улучшилось от 500 до 125 эВ. Энергодисперсионный спектрометр состоит из детектора, блока питания, системного блока ЭВМ, монитора и модуля согласования с РЭМ. В общем виде принцип детектирования представлен на рис.1.22.

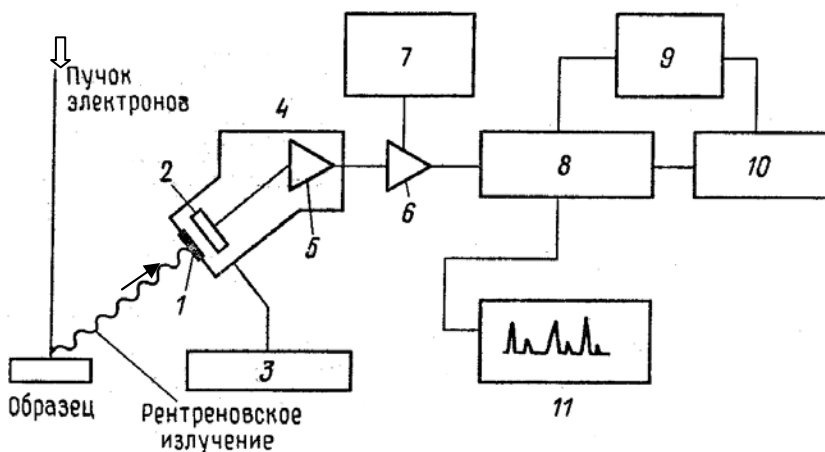


Рис.1.22.Схема рентгеновского спектрометра по энергиям: 1 – окно спектрометра, 2 – детектор, 3 – источник напряжения смещения, 4 – вакуумная камера, 5 – предусилитель, 6 – усилитель сигнала, 7 – схема подавления наложения импульсов, 8 – многоканальный анализатор, 9 – модуль согласования с РЭМ, 10 – системный блок ЭВМ, 11 – монитор

Принцип работы ЭДС следующий. Пучок первичных электронов попадает на исследуемый объект. Возникает характеристическое рентгеновское излучения, которое через окно (1) попадает на кремнелитиевый или кремнедрейфовый детектор (2). При поглощении каждого фотона в детекторе образуется фотоэлектрон, который большую часть своей энергии расходует на образование электронно-дырочных пар. Т.е. в свою очередь разделяются при приложении напряжения смещения (3). Формируется импульсный заряд, амплитуда которого пропорциональна энергии входящего рентгеновского кванта. Далее сигнал усиливается (5, 6) и поступает в многоканальный анализатор (8), где происходит разделение импульсов по амплитуде, т.е. фактически по энергиям рентгеновских квантов. Это распределение воспроизводится на экране монитора (11). В общем случае количество носителей заряда ( $n$ ), созданных рентгеновским фотоном с энергией  $E$ , равно:  $n = E/\varepsilon$ , где  $\varepsilon$  – постоянная (эВ), различная для каждого типа детектора. Существуют два типа детекторов кремнелитиевый с азотным охлаждением и кремнедрейфовый безазотный с охлаждением с помощью элемента Пельтье (рис.1.23). В табл.1.6 представлены срав-

нительные характеристики основных энергодисперсионных детекторов.

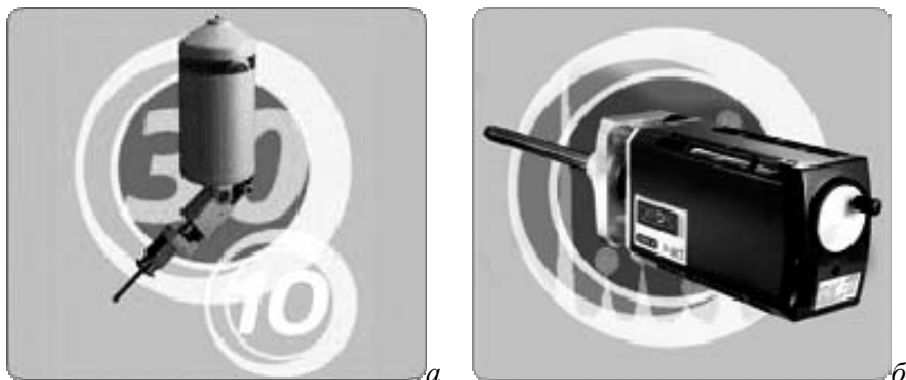


Рис.1.23. Общий вид современных энергодисперсионных детекторов производства Oxford Instruments: а – кремнелитиевый детектор с азотным охлаждением марки INCA Penta FET-x3, б – кремнедрейфовый безазотный марки INCA x-act

Таблица 1.6

<i>Кремнелитиевый детектор с азотным охлаждением</i>	<i>Кремнедрейфовый безазотный детектор</i>
<p><u>Основные особенности:</u>                      Площадь анализа 30 мм<sup>2</sup>                      Разрешение 129 эВ                      Скорость счета 4000 имп/с                      Анализ от Be до Pu                      Охлаждение жидким азотом.</p> <p><u>Главные преимущества:</u>                      Несколько выше чувствительность и разрешение.                      Шире область элементного анализа.</p>	<p><u>Основные особенности:</u>                      Площадь анализа 10 мм<sup>2</sup>                      Разрешение 133 эВ                      Скорость счета 20000 имп/с                      Анализ от В до U                      Не требуется жидкий азот.</p> <p><u>Главные преимущества:</u>                      Очень высокая производительность.                      Не требуется жидкий азот (пузырьки жидкого азота создают дополнительный «шум»)</p>

Типичный спектр, полученный с помощью современного ЭДС, представлен на рис.1.24.

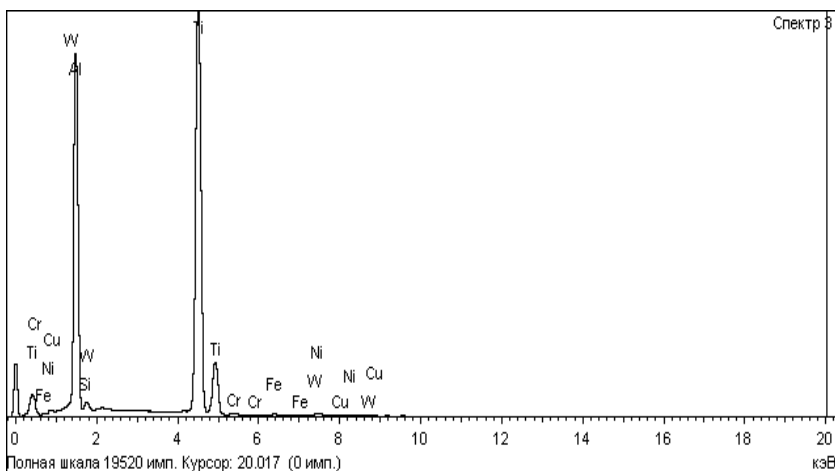


Рис.1.24. Типичный спектр рентгеновского микроанализа с указанием обнаруженных элементов, полученный с помощью кремнедрейфового детектора марки INCA x-act производства фирмы Oxford Instruments

## 1.8. Конструкция волнодисперсионного спектрометра

Волнодисперсионный спектрометр (ВДС) применяется для тех же целей, что и энергодисперсионный. Однако он имеет существенно более высокое разрешение по элементам (2,5 – 5 эВ), но более низкую (в несколько раз) скорость проводимого анализа.

Система ВДС состоит непосредственно из спектрометра, блока питания, системного блока ЭВМ, монитора и модуля согласования с РЭМ. Сам спектрометр состоит из двух главных компонентов – кристалла-анализатора и газового пропорционального рентгеновского детектора (рис.1.25).

Спектрометр Inca Wave относится к полностью фокусирующему типу – где кристалл-анализатор и детектор всегда остаются на круге постоянного радиуса (210 мм). Это круг Роуланда. Плоскости большинства кристаллов изогнуты по удвоенному радиусу круга Роуланда, а поверхность кристалла отшлифована по дуге с радиусом, равным радиусу круга Роуланда (фокусирующая геометрия Йоханссона). Кристалл линейно перемещается по вращающейся направляющей, одновременно поворачиваясь на угол  $\theta$ . Чтобы сохранять полностью фокусирующую геометрию, детектор одновременно перемещается на угол  $2\theta$  (рис.1.26).

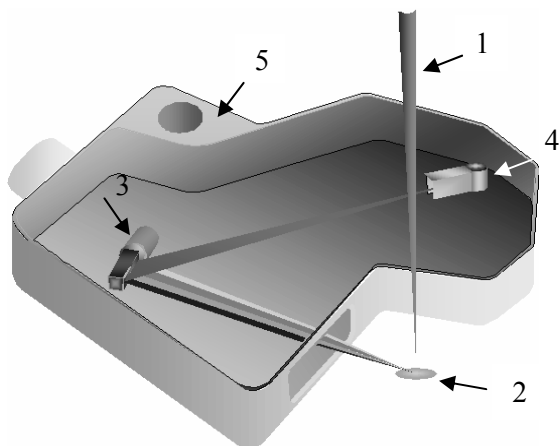
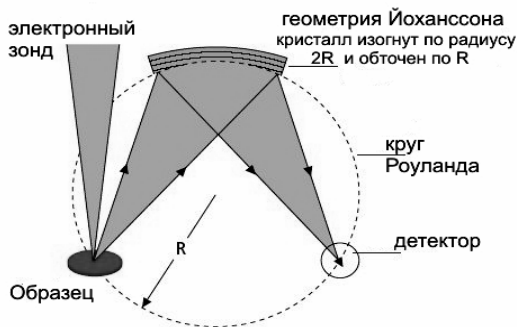


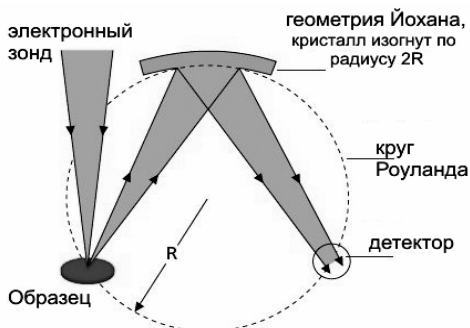
Рис. 1.25. Схема волнодисперсионного спектрометра: 1 – первичный электронный пучок, 2 – исследуемый объект, 3 – кристалл-анализатор, 4 – газовый детектор рентгеновских фотонов, 5 – вакуумная камера

Этот тип ВД спектрометра также известен как линейный тип с полной фокусирующей геометрией Йоханссона (рис.1.26,*а*). Имеется еще один тип спектрометров с неполностью фокусирующей геометрией Йохана, где поверхность кристалла отшлифована по двойному радиусу Роуланда и плоскости кристалла изогнуты (рис.1.26,*б*). Такие кристаллы также применяются в спектрометре Inca Wave. ВД спектрометр с фокусирующей геометрией работает только в том случае, если кристалл-анализатор, детектор спектрометра и источник излучения на образце находятся в определенной позиции строго на дуге окружности Роуланда. Смещение источника (образца) по оси  $z$  приводит к изменению брэгговского угла, которое ведет к смещению положения пика на шкале длин волн и потере интенсивности. В специализированных микроанализаторах применяются спектрометры установленные вертикально, т.е. плоскость окружности Роуланда вертикальна, а положение образца в фокусе (по оси  $Z$ ) контролируется с помощью оптического микроскопа, что исключает возможность расфокусировки. В случае растрового электронного микроскопа возможность контроля положения поверхности образца по высоте существенно снижается из-за более высокой глубины резкости электронного изо-

бражения по сравнению с оптическим микроскопом. Для снижения эффекта расфокусировки ВД спектрометр Inca Wave имеет наклонную геометрию, т.е. плоскость окружности Роуланда располагается под углом к горизонтали, равным углу отбора, обычно это  $35^\circ$ .



*a*



*б*

Рис.1.26. Типы ВД спектрометров с разной фокусировкой: а – по Йоханссону, б – по Йохану

Эффект расфокусировки также имеет место, если пучок электронов смещается в радиальном направлении относительно круга Роуланда. Поэтому при переходе от точки к точке во время анализа лучше перемещать образец, а не пучок электронов. Более того, развертка пучка в растр при картировании элементов приводит к потере интенсивности рентгеновского излучения на краях изображения при малых увеличениях ( $<x500$ ). Для количественного анализа рекомен-

дуются использовать немного расфокусированный зонд, расположенный в центре анализируемого участка на образце.

Для перекрытия всего интересующего диапазона элементов требуется оснастить спектрометр набором из нескольких дифракционных кристаллов с различными параметрами кристаллической решетки. Это позволяет охватить все интересующие длины волн, а также оптимизировать характеристики спектрометра в различных диапазонах длин волн. Полный набор кристаллов перекрывает диапазон по энергии от 0,07 до 15,5 кэВ.

Детектор в ВДС – это устройство для преобразования энергии рентгеновского фотона в электрический импульс. В качестве детекторов в ВДС используются газовые пропорциональные счетчики (рис.1.27). Отраженные кристаллом-анализатором рентгеновские фотоны проходят в детектор через коллиматор (приемную щель), попадая в счетчик через тонкое окно. Они поглощаются атомами «счетного» газа. Из каждого атома, поглотившего рентгеновский фотон, выбивается фотоэлектрон. Фотоэлектроны с ускорением движутся к аноду, вызывая по пути дальнейшие процессы ионизации в газе, так, что «лавина» электронов, попавших на анод, производит электрический импульс.

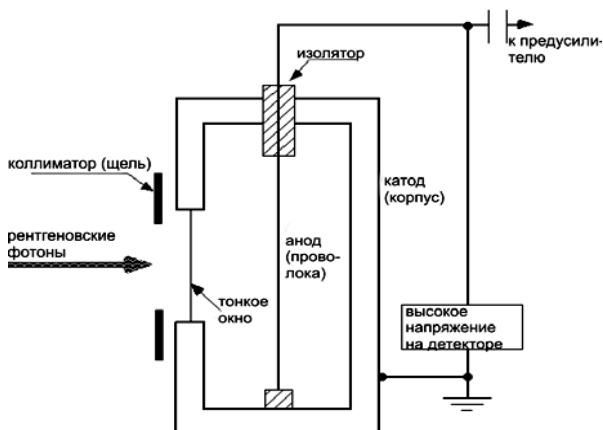


Рис.1.27. Схема газового волнодисперсионного детектора



Потенциал детектора установлен таким образом, чтобы амплитуда этого импульса была пропорциональна энергии рентгеновского фотона, который начал процесс. Для фильтрации шума импульсы проходят через многоканальный амплитудный анализатор.

Есть два типа газовых пропорциональных счетчиков: газовый герметично «спаянный» (SPC) и газовый «проточный» (FPC). SPC используется для регистрации высокоэнергетических (коротковолновых) рентгеновских линий, в то время как FPC – для низкоэнергетических (длинноволновых). «Спаянные» пропорциональные счетчики имеют относительно толстое окно (пленка из бериллия толщиной ~50 мкм), чтобы предотвратить утечку газа (ксенон), который герметизирован в датчике. Для окон «проточных» газовых счетчиков обычно используют ультратонкий (0,5 – 1 мкм) материал *майлар* или *полипропилен*, и поток газа (смесь P-10: 90% аргона + 10% метана), который течет через датчик с постоянной скоростью.

---

## 2. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

---

**Цель работы:** ознакомление и практическое овладение методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

### 2.1. Подготовка к работе

**Теоретические вопросы, которые необходимо изучить для выполнения работы:**

1. Процесс образования вторичных и отраженных электронов.
2. Принцип формирования изображения в РЭМ.
3. Увеличение и глубина резкости получаемого изображения.
4. Разрешение в РЭМ.
5. Атомная структура и уровни энергии.
5. Механизм образования характеристического рентгеновского излучения.
6. Энергия и интенсивность характеристического рентгеновского излучения.
7. Количественный рентгеноспектральный микроанализ.
8. Порог чувствительности и пространственное разрешение рентгеноспектрального микроанализа.
9. Методы регистрации характеристического рентгеновского излучения.
10. Стандарты для микроанализа.
11. Поправка на атомный номер. Поправка на флуоресценцию
12. Область применения РЭМ и рентгеноспектрального микроанализа.

### **Приборы и оборудование:**

1. Растровый электронный микроскоп EVO 50 (Carl Zeiss).
2. Энергодисперсионный спектрометр INCA 350 (Oxford Instrument).
3. Волнодисперсионный спектрометр INCA 500 (Oxford Instrument).

### 2.2. Порядок выполнения работы

#### **Задание 1.**

Получение изображения поверхности объектов в растровом электронном микроскопе:

- 1) включить системы электрического питания;
- 2) включить системный блок ЭВМ РЭМ;
- 3) получить от преподавателя образцы для исследования;
- 4) провести шлизование полученных образцов;
- 5) включить высокое напряжение и ток накала;
- 6) выставить предметный столик с исследуемыми образцами в рабочее положение ( $WD=4\dots 6$  мм);
- 7) получить изображение предметного столика при обзорном увеличении ( $\times 40\dots \times 100$ );
- 8) с помощью джойстика переместить предметный столик в положение для исследования;
- 9) получить изображение исследуемого объекта во вторичных электронах при рабочем увеличении ( $\times 1000\dots \times 5000$ );
- 10) измерить характерные детали поверхностного рельефа исследуемого объекта с помощью встроенной измерительной системы;
- 11) произвести фотографирование поверхности исследуемого объекта, полученного во вторичных электронах;
- 12) получить изображение исследуемого объекта в отраженных электронах при рабочем увеличении ( $\times 1000\dots \times 5000$ );
- 13) произвести фотографирование поверхности исследуемого объекта в отраженных электронах, сравнить с изображением, полученном во вторичных электронах;
- 14) получить, по возможности, изображение исследуемого объекта при высоком увеличении ( $\times 250000\dots \times 450000$ ) во вторичных или отраженных электронах (в зависимости от качества и информативности изображения);
- 15) произвести фотографирование поверхности исследуемого объекта;
- 16) провести аналогичные действия (см. п.п.9 – 15) на других образцах, полученных от преподавателя и помещенных в колонну микроскопа (см. п.4).
- 17) сравнить полученные изображения для различных образцов (описать словами основные особенности и указать количественные характеристики деталей поверхностного рельефа).

## **Задание 2.**

Проведение количественного микроанализа (количественный микроанализ проводится на одном из полученных ранее от преподавателя

образцов, помещенных в колонну микроскопа в порядке, изложенном в задании 1):

- 1) переместить предметный столик в положение для проведения микроанализа ( $WD = 15$  мм);
- 2) переместить изображение выбранного для исследования образца с основного монитора на вспомогательный для микроанализа;
- 3) избрать место и режим проведения микроанализа (по точке, по линии и по площади);
- 4) произвести калибровку измерительной системы;
- 5) провести количественную оптимизацию;
- 6) получить спектр характеристического рентгеновского излучения в выбранном диапазоне;
- 7) сравнить полученные пики элементов с эталонными;
- 8) получить количественные данные элементного микроанализа.

### **2.3. Представление результатов работы**

Результаты работы представляются в виде отчета в формате MS Word, в который должны быть включены следующие пункты:

1. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа с пояснениями назначений и параметров основных узлов.
2. Принципиальные схемы энергодисперсионного и волнодисперсионного спектрометров с указанием их основных параметров и назначений.
3. Описание выполненных работ по заданиям 1 и 2.

### **2.4. Методические указания по выполнению работы**

*Как получить оптимальное изображение в растровом электронном микроскопе?*

За оптимальное качество изображения отвечают несколько факторов, которые необходимо настроить до того, как с помощью подавления шумов изображение будет отфильтровано и сохранено или выведено на внешний носитель данных. Важнейшими параметрами являются фокусировка, коррекция астигматизма и оптимальная центровка апертурой диафрагмы в ходе прохождения лучей.

Перед началом работы необходимо в первую очередь проверить, правильно ли настроен и центрирован катод.

Если катод слабо нагрет (термоэмиссионный катод) или плохо центрован, это ведет к уменьшению соотношения сигнал/шум, и следствием этого является ухудшение разрешения. Если ток накала

катода отрегулирован так, что эмиссия находится между первым и вторым максимумом, это также ведет к ухудшению соотношения сигнал/шум и разрешения и, кроме того, может вызвать создание так называемых двойственных изображений.

После проверки регулировки катода сначала необходимо подвесить интересующий образец под луч и провести грубую фокусировку. Если речь идет об образце со знакомыми свойствами, то можно установить величины настройки, оптимальные для соответствующего применения. Если же об образце нет информации, то отдельные параметры должны быть выбраны во время оптимизации изображения.

Схема, приведенная ниже, должна дать оператору представление о том, какие шаги в работе он должен предпринять, чтобы получить оптимальное качество изображения (см. табл. 2.1). Отдельные пункты будут более подробно объяснены ниже.

Таблица 2.1

Параметры	Разрешение	Соотношение сигнал/шум	Глубина резкости	Обзорное увеличение
Ускоряющее напряжение	↑	↑	↑	↓
Рабочее расстояние	↓	↓	↑	↑
Зондовый ток	↓	↑	↓	↑
Размер диафрагмы	↓	↑	↓	↑

После перемещения образца в ход прохождения лучей необходимо сначала выбрать соответствующее место на образце. При этом важно, чтобы соответствующая область имела четко видимые детали, на которых можно провести фокусировку, коррекцию астигматизма и центровку диафрагмы. Если речь идет о незнакомом образце, сначала нужно выставить ускоряющее напряжение от 10 до 30 кВ и зондовый ток от 200 до 300 пА. Затем повышается увеличение и заново фокусируется изображение. После этого следует проверить центровку диафрагмы. Для получения качественного изображения важно найти определенное место на образце. Особенно удобными для коррекции астигматизма являются сильно структурированные рельефные объекты. Оптимальные детали рельефа на поверхности объекта должны

иметь округлую форму, так как здесь можно очень просто настроить стигматор.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие виды излучений, вызываемых первичным электронным пучком, вы знаете?
2. Расскажите о принципе формирования изображения в растровом электронном микроскопе.
3. В чем различие в получении изображения в растровом электронном и в оптическом микроскопах?
4. В чем различие в получении изображения в растровом и просвечивающем электронных микроскопах?
5. Каково устройство растрового электронного микроскопа?
6. Какое назначение оптической колонны микроскопа?
7. Опишите особенности объективной линзы в растровом электронном микроскопе.
8. Какие отличия термоэмиссионного и атоэмиссионного катодов?
9. Обоснуйте необходимость использования высокого вакуума для работы электронного микроскопа.
10. Чем ограничено увеличение растрового электронного микроскопа?
11. Чем отличается изображение, полученное во вторичных и отраженных электронах?
12. Каким образом можно исследовать диэлектрики и биологические объекты в растровом электронном микроскопе?
13. Каков принцип образования характеристического рентгеновского излучения?
14. Перечислите способы регистрации характеристического рентгеновского излучения.
15. Как проводится количественный элементный анализ в аналитическом растровом микроскопе?
16. Перечислите особенности элементного анализа с помощью энергодисперсионного детектора.
17. Назовите особенности элементного анализа с помощью волнодисперсионного детектора.
18. Перечислите основные поправки в количественном рентгеновском микроанализе.

## Список литературы

1. Практическая растровая микроскопия / пер. с англ.; под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица М.: Мир, 1978. 656 с.
2. Практические методы в электронной микроскопии / пер. с англ. под ред. Одри М. Глоэра Л.: Машиностроение, 1980. 375 с.
3. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ в 2 томах. Том I / пер. с англ.; под ред. В.И. Петрова М.: Мир, 1984. 303 с.
4. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ в 2 томах. Том II / пер.; с англ. под ред. В.И. Петрова М.: Мир, 1984. 348 с.

Борис Александрович Калинин  
Николай Викторович Волков  
Валерий Игоревич Польский

## **РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ**

Лабораторная работа

Редактор Т.В. Волвенкова

Подписано в печать 09.09.08. Формат 60x84 1/16  
Уч.-изд. л. 3,5. П. л. 3,5. Изд. № 3/72  
Тираж 120 экз. Заказ № 1-2059

Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет)  
115409, Москва, Каширское шоссе, 31

Типография издательства «Тровант»  
г. Троицк Московской области