

РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Принципиально идея построения электронного микроскопа была сформулирована в 1935 году М.Кнолем (идея оптического сканирующего микроскопа была ранее высказана и реализована одним из создателей современного телевидения В.К.Зворыкиным в 1924 году) [1-5]. Согласно этой идее изображение объекта формируется последовательно по точкам и является результатом взаимодействия электронного пучка (зонда) с поверхностью образца. Каждая точка образца последовательно облучается сфокусированным электронным пучком, который перемещается по исследуемой поверхности подобно сканированию электронного луча в телевизионных системах [2-4].

При взаимодействии электронов зонда с веществом возникают ответные сигналы различной физической природы (отраженные и вторичные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, свет, поглощенный ток и пр.), которые используются для синхронного построения изображения на экране монитора. На рис.5.1 представлена схема образования вторичных сигналов под влиянием электронного зонда. Для формирования изображения не используется электронно-оптическая система. Изменение масштабов изображения осуществляется радиотехническими средствами.

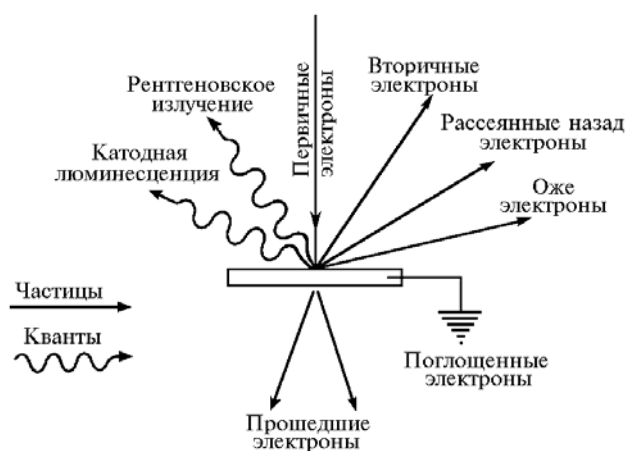


Рис. 1. Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронов зонда с веществом мишени.

Поэтому растровые электронные микроскопы (РЭМ) принципиально отличаются от микроскопов, как дифракционных приборов, в обычном понимании этого термина. По существу РЭМ - это телевизионный микроскоп.

Несмотря на кажущуюся простоту идеи, высказанной М.Кнолем, осуществить ее в виде надежного прибора с достаточным для практической работы разрешением оказалось очень сложно из-за весьма ограниченных технических возможностей того времени. Первые действующие приборы были созданы в 1939 (Арденне) и в 1942 годах (Зворыкин) [2-4]. Однако широкое использование РЭМ в науке и технике стало возможно лишь в 70-е годы, когда появились высоко надежные приборы, созданные на основе достижений микроэлектроники и вычислительной техники [5-11].

УСРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ РЭМ

Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при нормальном атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку. Поэтому рабочий вакуум в камере микроскопа должен быть 10^{-5} тор., или лучше. Схема основных узлов растрового микроскопа приведена на рис.5.2. Электронный пучок от источника электронов специальной конденсорной системой формируется 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 [5-6].

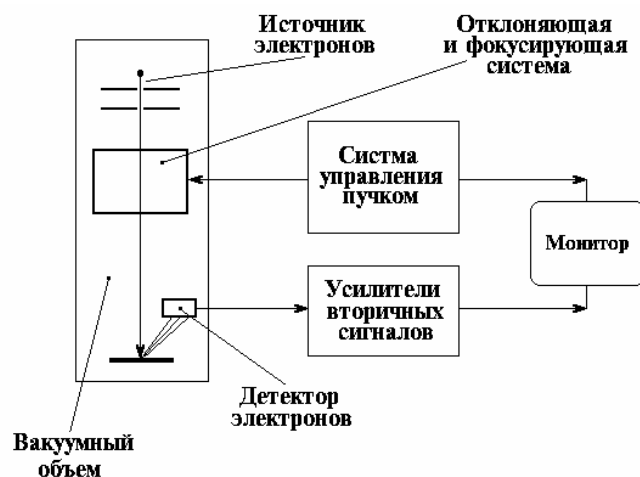


Рис.2. Упрощенная схема, иллюстрирующая работу РЭМ.

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, которая регистрируется соответствующими датчиками. Регистрируемый датчиками сигнал используется в дальнейшем для модуляции яркости электронного пучка в электронно-лучевой трубке монитора. Величина этого вторичного сигнала будет зависеть от физических свойств 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: например, топологию 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 доменной структуры - во вторичных электронах и пр.

Коэффициент увеличения изображения в РЭМ определяется отношением линейных размеров раstra, освещаемого зондом, на поверхности образца d и на экране монитора D , т.е. $M = D / d$.

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.

ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА

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 сфокусировать электронный пучок в области, расположенной за модулятором, с диаметром d_0 и расходимостью α_0 и называемой кроссовером. На рис.5.3 показана схема электронной обычной пушки. Типичные значения d_0 и α_0 для электронных пушек, используемых в рентгеновских микроанализаторах и растровых электронных микроскопах, составляют $d_0 \approx 25 \div 100 \text{ мкм}$ и $\alpha_0 \approx (3 \div 10) \cdot 10^{-3} \text{ рад}$ [5-11].

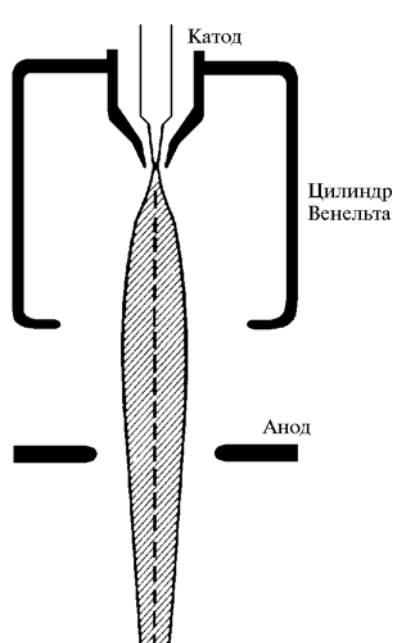


Рис..3. Схема устройства электронной пушки.

Для вольфрамового катода при плотности тока $J_0 = 1.75 \text{ А/см}^2$ и ускоряющем напряжении 25 кВ ток пучка составляет $I_z = 100 \div 200 \text{ мкА}$. Для получения достаточного разрешения обычно необходимо уменьшить размеры зонда до величины $50 \text{ \AA} \div 1 \text{ мкм}$, т.е. в 10000 раз, при этом существенно уменьшается ток пучка до 0.01 нА .

Уменьшенное изображение кроссовера в дальнейшем формируется конденсорной системой микроскопа, которая может состоять из одной или нескольких линз, причем последняя линза, формирующая минимальное пятно зонда на поверхности объекта, называется объективной линзой.

Если aberrации в конденсорной системе полностью отсутствуют, можно показать, что минимальный размер пятна d на образце будет иметь вид:

$$d = \sqrt{\frac{i}{B\alpha^2}},$$

$$B = (0.62\pi/4) \cdot \left(\frac{eV_0}{kT}\right) \cdot J_0 \quad (1)$$

Из приведенного соотношения видно, что для увеличения тока пучка при постоянном диаметре зонда необходимо увеличивать апертуру электронного пучка. Ситуация существенно усложняется при учете aberrаций линз, так как увеличение апертуры будет приводить к дополнительному размытию пучка, и, поэтому, увеличение апертуры всегда ограничено, а следовательно ограничен и ток зонда. В общем случае при учете дифракционной, сферической и хроматической ошибок эффективный минимальный диаметр зонда определяется соотношением

$$d_z = \sqrt{d_0^2 + d_s^2 + d_c^2 + d_d^2} \quad (2)$$

Подставляя сюда соответствующие величины aberrаций, получим

$$d_z = \sqrt{d_0^2 + d_s^2 + d_c^2 + d_d^2}$$

$$d_z = \sqrt{\left[\frac{i}{B} + (1.22\lambda)^2 \right] \cdot \frac{1}{\alpha^2} + (0.5C_s)^2 \cdot \alpha^6 + \left(\frac{\Delta E}{E_0} \cdot C_c \right)^2 \cdot \alpha^2} \quad (3)$$

Приведенное уравнение можно исследовать на экстремум, продифференцировав его по α , и определить минимальную величину диаметра зонда и максимальный ток зонда

$$d_{\min} = 1.29C_s^{1/4} \cdot \lambda^{3/4} \left[7.92(iT/J_0) \cdot 10^9 + 1 \right]^{3/8},$$

$$i_{\max} = 1.26 \cdot (J_0/T) \cdot \left[\left(0.51d^{8/3} / C_s^{2/3} \cdot \lambda^2 \right) - 1 \right] \cdot 10^{-10},$$

$$\alpha_{opt} = (d/C_s)^{1/3}$$

$$I_z \sim d_z^{8/3} \quad (4)$$

Анализ полученных соотношений показывает, что ток пучка зонда пропорционален диаметру зонда в степени $8/3$. В то же время величина вторичных сигналов (эмиссия вторичных электронов, генерация рентгеновского излучения, катодолуминесценция и др. эффекты) пропорциональна величине тока зонда и, следовательно, улучшая разрешение, мы будем снижать чувствительность метода.

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. 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.

ДЕТЕКТОРЫ ВТОРИЧНЫХ СИГНАЛОВ В РЭМ

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 0.01на . Это приводит к необходимости регистрировать в РЭМ такие слабые сигналы, что, в свою очередь, является сложной технической задачей [5-11].

Сцинтилляционный детектор. В настоящее время наиболее широкое распространение в РЭМ для регистрации вторичных электронов получили сцинтилляционные детекторы. Устройство такого детектора показано на рис.5.4. Вторичные электроны попадают на

сцинтиллятор, преобразующий энергию электрона в световой импульс, который улавливается фотокатодом, преобразуется снова в фототок и затем усиливается фотоэлектронным умножителем. Между сцинтиллятором и фотоэлектронным умножителем помещается световод, позволяющий вывести фотоумножитель, работа которого крайне чувствительна к внешним электрическим и магнитным полям, за пределы вакуумной камеры РЭМ. Так как большинство используемых сцинтилляторов генерируют свет под действием электронов с энергией более 10кэВ , на его внешнюю поверхность наносится тонкий полупрозрачный металлический слой и на него подается положительное напряжение около 12кВ 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 ($-50\div+250\text{В}$), 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.5.4 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.

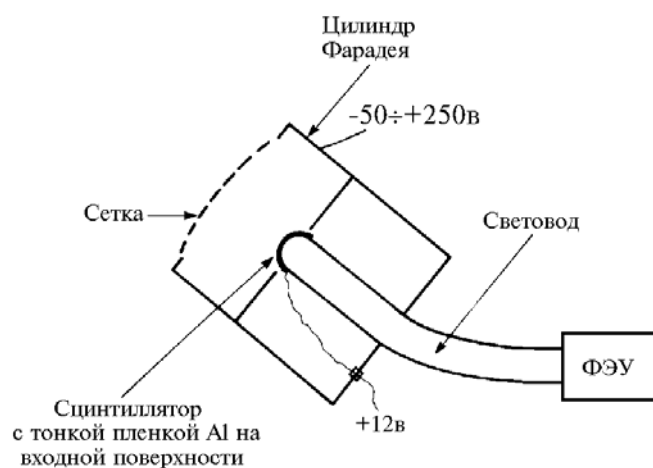


Рис..4. Схема устройства детектора Эверхарта-Торнли.

Наконец, необходимо подчеркнуть, что материал сцинтиллятора постепенно деградирует за счёт накопления радиационных дефектов под действием подающих на него электронов, ухудшая эффективность детектора, и требует периодической замены.

Полупроводниковый детектор. 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 малощумящими 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.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА С ВЕЩЕСТВОМ

При попадании электронов зонда на поверхность мишени-образца происходит множество достаточно сложных явлений, связанных с передачей энергии электронов пучка веществу мишени [5,11-15]. В первом приближении все эти явления можно разделить на две большие группы: упругое рассеяние, связанное с изменением траекторий электронов при малой потере энергии; неупругое рассеяние, обусловленное неупругим взаимодействием с ядрами атомов, и неупругим взаимодействием со связанными электронами. Для описания взаимодействия потока частиц с веществом обычно используют следующие два понятия - сечение взаимодействия и длина свободного пробега частиц. Сечение взаимодействия определяется, как $\sigma = \frac{n}{n_m n_0}$, а длина свободного

пробега - $\lambda = \frac{A}{N_0 \rho \sigma}$, где n - число столкновений в единице объема; n_m - число атомов в единице объема мишени; n_0 - число падающих частиц в единицу времени; ρ - плотность; A - атомный вес; N_0 - число Авагадро.

ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ВЕЩЕСТВЕ (УПРУГИЕ И НЕУПРУГИЕ ПОТЕРИ)

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 угла рассеяния φ и атомного номера Z и описывается формулой Резерфорда

$$\sigma_r = 1.62 \cdot 10^{-20} \cdot \left(\frac{Z}{E} \cdot \operatorname{ctg} \frac{\varphi}{2} \right)^2 \quad (5)$$

Возможен 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.

Неупругое рассеяние электронов в материале мишени происходит в результате множества механизмов, например, таких как, возбуждение электронного газа решетки (плазмоны), возбуждение электронов проводимости (вторичные электроны, наведенный ток), ионизация внутренних электронных оболочек атома (Оже-электроны и характеристическое рентгеновское излучение), возбуждение тормозного рентгеновского излучения, возбуждение фотонов (катодолюминесценция) и пр.

Процесс потерь энергии электронами связан с многократными актами их взаимодействия с кулоновскими полями ядер и электронами атомных оболочек и носит многоступенчатый характер. Описание траекторий электронов в таких многократных случайных актах обычно проводится в рамках метода Монте-Карло.

Расчет потерь энергии электронов в мишени в предположении непрерывности потерь впервые был сделан Бете на основе квантовой теории. Окончательное выражение для скорости потерь энергии электронов имеет вид

$$-\frac{dE_m}{dX} = 2 \pi e^4 N_0 \cdot \frac{Z}{A} \cdot \frac{\rho}{E_m} \ln \left(\frac{1.166 E_m}{J} \right), \quad (6)$$

здесь E_m - средняя энергия электронов, e - заряд электрона, ρ - плотность вещества, Z - атомный номер, A - атомный вес, N_0 - число Авагадро. Параметр J - получил название среднего потенциала ионизации элемента и равен

$$J = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19}) \cdot 10^{-3} \text{kev} \quad (7)$$

Для описания средних потерь энергии иногда используют еще выражение средней тормозной способности

$$S = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{dE_m}{dx}, \quad (8)$$

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

$$R = 0.0276 \cdot E^{1.67} \cdot \left(\frac{A}{Z^{0.889} \rho} \right) \quad (9)$$

Если в этой формуле E задается в $кэв$, A - $г/моль$, а ρ в $г/см^3$ - вычисленная полная длина пробега электронов в мишени будет выражена в μm . Следует подчеркнуть два обстоятельства: во-первых, полная длина пробега не совпадает с глубиной проникновения электрона в мишень; во-вторых, приведенные формулы очень приближенны и могут дать лишь грубые оценки этих величин.

Рассмотрим несколько подробнее основные механизмы взаимодействия электронного пучка с веществом мишени.

ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ СИГНАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В РЭМ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ

Отраженные электроны (рассеянные назад электроны). Ранее уже отмечалось, что отраженные электроны могут возникать как в результате однократного упругого отражения, так и в актах малоуглового многократного рассеяния. Оценки показывают, что для энергии падающих электронов $10 \div 30 кэв$ и мишеней, содержащих легкие элементы (с малым атомным номером), несколько более половины всех отраженных электронов рождается в результате многократных малоугловых актов взаимодействия. Для тяжелых

элементов ситуация меняется на обратную. Коэффициент отражения $\eta_r = \frac{n_r}{n_z} = \frac{i_r}{i_z}$ (здесь n_r , n_z - количество отраженных и падающих электронов соответственно, а i_r , i_z - ток отраженных электронов и ток зонда) зависит от атомного номера атомов мишени. Эта полуэмпирическая зависимость имеет вид

$$\eta = -0.0254 + 0.0016Z - 1.86 \cdot 10^{-4} Z^2 + 8.3 \cdot 10^{-7} Z^3 + \dots, \quad (5.13)$$

причем для сложных мишеней, содержащих атомы разных элементов (Z_1, Z_2, \dots, Z_N - атомные номера элементов; C_1, C_2, \dots, C_N - концентрации), с хорошим приближением можно считать, что средний коэффициент отражения равен

$$\bar{\eta} = \sum_{j=1}^N \eta_j C_j \quad (10)$$

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

На первый взгляд может показаться, что все отраженные электроны должны иметь энергию, близкую к энергии падающего пучка. Однако это не так. Как отмечалось выше, часть отраженных электронов образуется в результате однократного акта - упругого рассеяния, другая часть может возникнуть в результате многократных актов рассеяния на малые углы, и, наконец, могут быть электроны, образовавшиеся в результате совместного действия двух этих процессов - электрон растрчивает часть энергии на неупругие столкновения и, наконец, отражается упруго, но уже с меньшей энергией [12,13]. Как показывают специальные оценки, сделанные на основании расчетов рассеяния по методу Монте-Карло, и соответствующие эксперименты, с ростом атомного номера элементов мишени растет доля электронов, рассеянных преимущественно по упругому механизму (см. рис.5.5). Однако всегда имеется значительная часть электронов, проникшая вглубь мишени и растратившая часть энергии на неупругие взаимодействия. Такие электроны также имеют вероятность покинуть образец в виде отраженных электронов, уменьшающуюся с ростом глубины. При этом область взаимодействия электронов зонда расширяется под поверхностью образца. Если падающий пучок электронов хорошо сфокусирован и имеет практически нулевое поперечное сечение, отраженные электроны покидают поверхность мишени из области, диаметр которой примерно равен длине пробега электронов в мишени. Распределение количества электронов в этой области имеет вид колокола, причем наибольшая часть электронов сосредоточена внутри области $0.5R$. Поэтому разрешение сканирующего микроскопа в отраженных электронах обычно оценивается этой величиной. Оценки глубины выхода отраженных электронов дают величину, приблизительно равную $0.3R$.

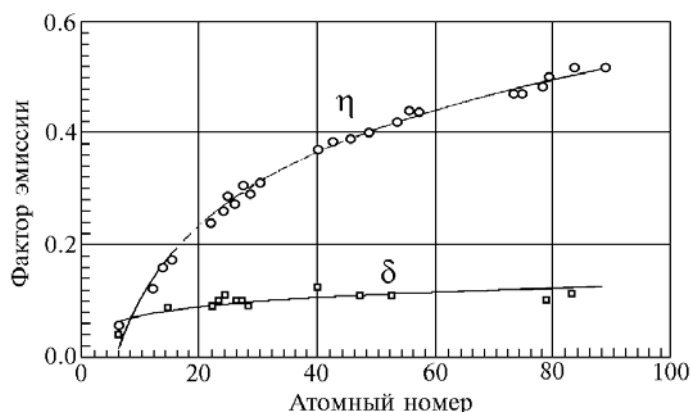


Рис.5. Зависимость коэффициента эмиссии электронов от атомного номера элементов мишени. η - коэффициент отражения; δ - коэффициент истинно вторичной эмиссии.

Коэффициент отражения электронов зависит от угла наклона мишени по отношению к пучку зонда. При увеличении угла наклона коэффициент отражения η возрастает. Угловое распределение отраженных электронов зависит от угла падения: при нормальном падении оно симметрично; с увеличением угла появляется ярко выраженная асимметрия в направлении первичного пучка.

Вторичные электроны. Вторичными электронами обычно называют 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 неупруго отраженных электронов и истинно вторичных электронов, образовавшихся в процессе взаимодействия электронов зонда с электронами зоны проводимости. Ниже пойдет речь только об истинно вторичных электронах, которые в растровой электронной микроскопии получили название просто вторичных электронов. Такие электроны имеют энергию существенно меньше 50эВ . На рис.5.6 показано распределение по энергии электронов, покидающих поверхность образца в результате воздействия на нее электронов зонда. Высокоэнергетическая часть спектра представляет здесь упруго и неупруго отраженные электроны. В низкоэнергетической части спектра ($5 \div$

10эв) имеется острый и очень яркий пик - это и есть вторичные электроны. Коэффициент эмиссии вторичных электронов определяется, как

$$\delta = \frac{n_s}{n_z} = \frac{i_s}{i_z} = \delta_s + \eta_e + \eta_{ne}, \quad (11)$$

где n_s , i_s - число или ток вторичных электронов, n_z , i_z - число или ток электронов зонда, δ_s - коэффициент истинно вторичных электронов, η_e - коэффициент рассеяния упруго отраженных электронов, η_{ne} - коэффициент рассеяния неупруго отраженных электронов.

Следствием низкой энергии вторичных электронов является их малая глубина выхода. Для того чтобы покинуть поверхность мишени, электрон должен преодолеть энергетический барьер, равный работе выхода, которая составляет обычно несколько электрон-вольт. Поэтому вероятность выхода вторичных электронов резко убывает с увеличением глубины. Это не означает, конечно, что вторичные электроны генерируются только в тонкой приповерхностной области.



Рис..б. Энергетический спектр электронов покидающих поверхность мишени под действием электронов зонда.

Образование вторичных электронов происходит во всей области взаимодействия электронов зонда с мишенью, однако покинуть поверхность мишени могут лишь электроны, возникшие в тонком приповерхностном слое. Следует подчеркнуть, что 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 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. 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.

Следует подчеркнуть, что завершённой теории электронной эмиссии электронов в настоящее время не существует. Для описания этих сложных процессов используют различные приближения квантовой механики и, достаточно часто, полуэмпирические соотношения.

Рентгеновское излучение. Наряду с отраженными и вторичными электронами в материале мишени за счет неупругих потерь энергии электронов зонда возникает

рентгеновское излучение. Известно, что возможно два принципиально различных пути возникновения рентгеновских квантов [16,17]. В результате торможения электронов зонда в кулоновских полях атомов образуется так называемое тормозное или непрерывное рентгеновское излучение. Спектр тормозного рентгеновского излучения зависит как от атомного номера мишени, так и от энергии электронов зонда. Интенсивность тормозного спектра растёт с увеличением энергии бомбардирующих мишень электронов и с увеличением атомного номера элемента мишени.

Наряду с актами торможения электроны зонда могут выбивать связанные электроны с глубоких внутренних K -, L -, M -оболочек, переводя атом в возбужденное состояние. Возбужденные атомы возвращаются в основное стационарное состояние в результате электронных переходов с более высокой оболочки с излучением избыточной энергии в виде кванта рентгеновского излучения. Величина энергии кванта определяется разностью энергий уровней

$$E_1 - E_2 = h\nu \quad (12)$$

Все возможные излучательные переходы атома из начального K -состояния образуют наиболее жесткую коротковолновую K -серию (см. рис.5.7в). Аналогично образуются другие L -, M -, N - серии. В результате на непрерывный спектр накладываются острые пики характеристического излучения, соответствующие этим переходам. На рис.5.7 показан общий вид интенсивности рентгеновского излучения от длины волны.

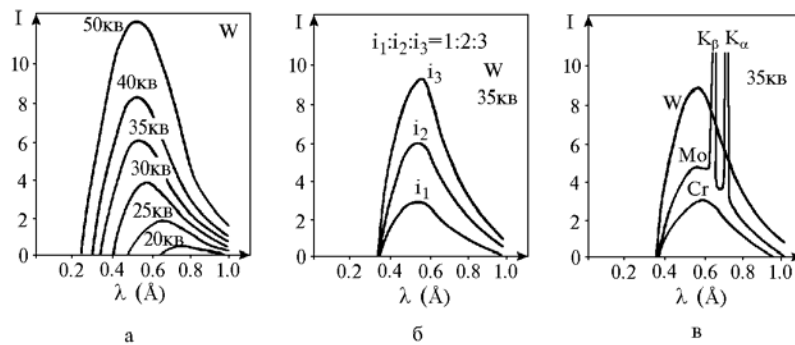


Рис..7. Общий вид рентгеновского спектра. а)-характер изменений рентгеновского спектра возбуждаемого на мишени из W с ростом ускоряющего напряжения; б) вид спектра для нескольких значений тока зонда; в)-рентгеновские спектры для трех различных материалов мишени.

Анализируя рентгеновские спектры различных элементов, Н.Мозли в 1914 году установил, что длина волны рентгеновского излучения λ и атомный номер Z элемента, который испустил квант, связаны соотношением

$$\lambda = \frac{B}{(Z - C)^2} \quad (13),$$

получившим название закона Мозли. Величины B и C здесь - численные константы. Эта зависимость показывает, что между параметрами характеристического рентгеновского спектра и составом мишени существует взаимно однозначное соответствие, что и является основой рентгеноспектрального анализа атомного состава материалов.

Исследования интенсивности линий характеристического излучения показали, что они связаны с энергией электронов зонда следующим соотношением

$$I_c \sim i_z (E_z - E_i)^{1.4} \quad (14)$$

где E_i - критическая энергия возбуждения соответствующего уровня, E_z - энергия электронов пучка. Так как интенсивность характеристических линий всегда наложена на интенсивность непрерывного спектра, представляющего собой по существу постоянный уровень фона, всегда затрудняющего точное определение положения линий характеристического спектра, отношение интенсивности характеристической линии к интенсивности непрерывного спектра описывает отношение пик/фон, т.е. характеризует точность измерения.

Анализ процессов генерации рентгеновского излучения показывает, что область генерации имеет значительно большие размеры, чем для отраженных или рассеянных электронов. Из формулы Канайе-Окаяма 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 могут наблюдаться фотоэффект, 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.

Прохождение рентгеновского излучения через слой вещества толщиной z сопровождается ослаблением его интенсивности (за счет фотоэффекта) по экспоненциальному закону

$$I = I_0 e^{-\mu z} \quad (15)$$

На практике чаще используют массовые коэффициенты поглощения, μ/ρ . Массовые коэффициенты различных веществ плавно уменьшаются с ростом энергии рентгеновского излучения. Однако когда энергия кванта становится достаточной для вырывания связанного электрона с какого-либо уровня для данного элемента, коэффициент поглощения резко возрастает. Этот скачок коэффициента поглощения получил название края поглощения. Далее с ростом энергии кванта коэффициент поглощения продолжает плавно убывать с ростом энергии кванта, пока не сравняется со следующим электронным уровнем.

Оже-электроны. Этот эффект был открыт П.Оже в 1925 году. Суть явления 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 L_2 . Этот электрон выходит за пределы мишени и регистрируется, как Оже электрон. Энергия такого электрона будет равна

$$E_K - E_{L1} - E_{L2} - \varphi_A \quad (16)$$

φ_A - здесь работа выхода. Поскольку в оже-электронной эмиссии часто участвуют валентные электроны и существенную роль играет энергия связи внутренних уровней, энергия оже-электронов будет определяться химическим окружением. Под влиянием энергии связи электронные уровни могут сдвигаться на несколько эв. Поэтому 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 $50 \text{ эв} \div 2 \text{ кэв}$ средняя длина пробега составляет около $0.1 \div 2.0 \text{ нм}$. Таким образом, область взаимодействия для оже-электронов будет ограничена толщиной под поверхностью мишени в несколько межатомных расстояний и площадью на поверхности, задаваемую диаметром зонда.

Таким образом, основная область применения оже-электронов - это исследования состояния атомов на поверхности мишени.

Катодолюминесценция - это люминесценция, возникающая при возбуждении кристаллической решетки мишени под действием электронов зонда. Ускоренные электроны, попадая в кристаллическую решетку диэлектрика или полупроводника, вызывают ионизацию атомов, возникают вторичные электроны, которые в свою очередь могут производить ионизацию, пока окончательно не растратят всю энергию или не покинут мишень. Образовавшиеся дырки, перемещаясь по решетке, захватываются центрами люминесценции, где через какое-то время происходит рекомбинация электронов и дырок, приводящая к образованию фотонов, спектр которых аналогичен спектру фотолюминесценции 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 - 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.

ОБЛАСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ЗОНДА С ВЕЩЕСТВОМ

Электроны зонда, проникая в материал мишени, многократно взаимодействуют с электронами атомов, решетки, с электрическими полями ядер, теряя энергию вплоть до захвата электрона зонда каким-либо центром решетки. Так как траектории движения каждого электрона имеют весьма сложную форму, в образце мишени образуется область, в которой электроны зонда растрчивают всю свою энергию. Эта область получила в литературе название области взаимодействия [18-20].

Согласно формуле Резерфорда сечение упругого рассеяния обратно пропорционально энергии частиц. Поэтому при первых актах взаимодействия, когда энергия частиц ещё 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 от поверхности внутрь мишени. На рис.5.8 показан вид области взаимодействия и её ориентация под поверхностью мишени.



Рис..8. Общий вид области взаимодействия электронов зонда с мишенью.

Область взаимодействия можно наблюдать экспериментально, используя некоторые органические материалы, например, *полиметилметакрилат*, в которых под действием электронов происходят химические реакции, приводящие к частичному или полному распаду молекул [18]. Можно подобрать специальные растворители, которые будут удалять разложившиеся молекулы, в результате в материале образуется полость, соответствующая области взаимодействия электронов с веществом мишени. На рис.5.9 показана область взаимодействия, полученная таким способом. Как и следует из соображений, приведенных выше, глубина области взаимодействия примерно соответствует полной длине пробега электрона в веществе мишени и составляет согласно формулы Канаия-Окаяма несколько микрон. Из рис.5.9 видно, что глубина области взаимодействия несколько больше её ширины.

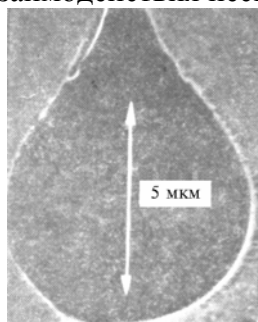


Рис..9. Область взаимодействия электронного пучка с мишенью из полиметилметакрилата, полученная после растворения продуктов распада [18].

Траектории движения электронов, а, следовательно, и параметры области взаимодействия могут быть получены из расчетов по методу Монте-Карло. Суть таких расчетов состоит в следующем [19,20]. Электрон зонда с энергией E_z попадает на поверхность мишени в некоторую точку r_0 . В результате упругого или неупругого взаимодействия электрон отклонится от первоначального направления движения на угол φ_0 и, двигаясь в материале мишени с новым значением энергии E_0 , пройдет расстояние δr_0 до следующего акта взаимодействия в точке r_1 . В этой точке произойдет новое взаимодействие, в результате чего параметры очередного отрезка траектории будут $(\varphi_1, E_1, \delta r_1)$. Каждая следующая точка взаимодействия на траектории будет характеризоваться параметрами $(\varphi_i, E_i, \delta r_i)$. Расчет траектории и потерь энергии производится до тех пор, пока энергия электрона не уменьшится до некоторого порогового значения (≈ 500 эв), при котором происходит захват электрона зонда мишенью.

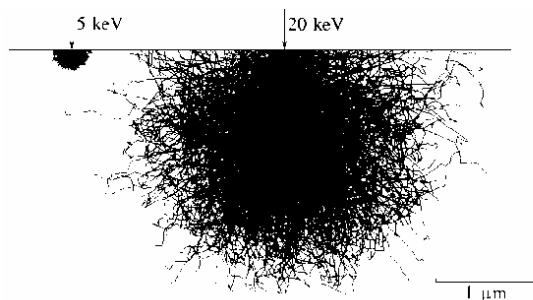


Рис.10. Характер траекторий электронов, полученных в результате расчета по методу Монте-Карло, и формирование области взаимодействия [20].

Значения $(\varphi_i, E_i, \delta r_i)$ получают из соответствующих распределений по закону случайных чисел. Число шагов в расчете оказывается достаточно большим, порядка 1000.

Для получения хорошей статистики приходится рассчитывать порядка нескольких тысяч траекторий. Если теперь нанести все полученные таким образом траектории на диаграмму (см. рис.5.10), получится расчетное изображение области взаимодействия.

Часто на практике для грубых оценок области взаимодействия по формуле Канайе-Окаяме определяют полную длину пробега электронов для заданного значения энергии зонда, и из точки на поверхности мишени строят полусферу этого радиуса, выделенная полусфера и принимается для простоты за область взаимодействия электронов зонда с мишенью.

ФОРМИРОВАНИЕ КОНТРАСТА В РЭМ

ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ В РЭМ

Механизмы формирования изображения в РЭМ отличаются от формирования изображения в оптическом или просвечивающем электронных микроскопах. В оптическом и просвечивающем ЭМ изображение формируется при помощи линз и носит, таким образом, дифракционный характер. Изображение в РЭМ - это результат отображения изменений от точки к точке в характере взаимодействия электронов зонда с поверхностью мишени [5-11,14,15,22]. Если в точке A_1 вторичный сигнал имеет величину S_1 , а в соседней точке A_2 - соответственно S_2 , то говорят, что 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. Ранее отмечалось, что коэффициент отражения электронов η зависит от атомного номера и растет с ростом последнего. Поэтому на экране монитора РЭМ области, содержащие элементы с высоким атомным номером, будут иметь более светлый контраст по сравнению с более легкими элементами. Таким образом можно проводить качественный анализ атомного состава поверхности, используя полированные и даже не травленные образцы. Следует подчеркнуть, что коэффициент истинно вторичной эмиссии слабо зависит от атомного номера и, следовательно, во вторичных электронах такой контраст наблюдаться не будет.

Топографический контраст. Наибольшее применение методы РЭМ получили для изучения топографии поверхности. Этот тип контраста возникает за счёт влияния рельефа поверхности на отраженные, и вторичные электроны и имеет большое сходство с изображением, формируемым в световом микроскопе, и поэтому интерпретация его во многом аналогична описанию контраста в оптическом микроскопе. Выше отмечалось, что 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 и направлено в сторону движения первичных электронов (угол падения приблизительно равен углу отражения). Следует подчеркнуть, что при формировании топографического контраста в отраженных электронах преимущественную роль играет ориентационный эффект, в то время как контраст во вторичных электронах обусловлен в основном зависимостью $\eta(\theta)$. Интерпретация изображений рельефа поверхности, получаемых с помощью РЭМ, относительно проста и может быть 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 ~ 0.5 мм, что в тысячи раз больше, чем в оптическом микроскопе. Этот факт является очень важной отличительной особенностью растрового микроскопа.

Контраст каналирования электронов. Как уже отмечалось выше количество покинувших мишень электронов (отраженных и вторичных) быстро уменьшается с увеличением глубины на которой произошел последний перед выходом электрона акт

взаимодействия. С другой стороны известно, что электроны при определенных углах падения могут захватываться каналами, которые образуются системами кристаллографических плоскостей. Для простоты рассуждений будем рассматривать только системы кристаллографических плоскостей перпендикулярные поверхности кристалла. Понятно, что угол входа электронов определяется отклонением пучка от оси прибора и в процессе сканирования изменяется. Из теории дифракции известно, что для электронов падающих на кристалл под точным Брегговским углом для данной системы плоскостей происходит резкое увеличение глубины проникновения электронов в материал мишени (эффект Бормана). Поэтому в этой точке поверхности кристалла происходит резкое уменьшение выхода электронов, что соответствует уменьшению её контраста на изображении. Следовательно, если электронный зонд в процессе сканирования проходит угловой интервал от $\theta < \theta_B$ через $\theta = \theta_B$ до $\theta > \theta_B$, на экране монитора в месте соответствующем условию $\theta = \theta_B$ возникнет узкая темная полоса параллельная данной системе кристаллографических плоскостей. При малых увеличениях прибора ($10 \div 20 \times$) максимальный угол отклонения пучка от оптической оси при сканировании составляет приблизительно $\pm 10^\circ$. Если величина брегговского угла для какого-то семейства плоскостей лежит в этом интервале углов, возникнет контраст каналирования в виде полосы отображающей это семейство плоскостей. В случае когда это условие удовлетворяется для нескольких семейств плоскостей, на экране монитора формируется изображение пересекающихся полос, каждая из которых связана со своим определенным семейством кристаллографических плоскостей. Этот контраст получил название контраста каналирования [5-11,21]. Обычно он используется для определения пространственной ориентировки кристалла или отдельных его участков.

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. Все магнитные материалы можно условно разделить на две группы: одноосные кристаллы, у которых магнитные поля доменов замыкаются внешними полями вблизи образца; и кристаллы более высокой магнитной симметрии с очень малыми внешними полями благодаря присутствию в приповерхностном слое специальных замыкающих доменов. Из электродинамики хорошо известно, что на электрон, движущийся в магнитном поле, действует сила Лоренца

$$\mathbf{F} = -e \cdot [\mathbf{v} \times \mathbf{B}], \quad (5.25)$$

где \mathbf{B} - магнитная индукция; \mathbf{v} - скорость электрона; e - заряд электрона. Различают магнитный контраст 1-ого и 2-ого рода. Контраст, возникающий из-за перераспределения вторичных низкоэнергетических электронов во внешнем магнитном поле над поверхностью образца, получил в литературе название *магнитного контраста первого рода*. *Магнитный контраст второго* рода образуется в результате взаимодействия первичных электронов с магнитным полем внутри образца, когда под действием силы Лоренца происходит отклонение электронов, причем в соседних 180 -градусных доменах - в противоположную сторону. Соответствующим наклоном образца можно так изменить путь электронов, что возникнет асимметрия контраста в соседних доменах.

Потенциальный (вольтовый) контраст. Совершенно очевидно, что аналогичные эффекты должны возникать и под действием неоднородностей электростатических полей на поверхности образца. Следует однако отметить, что заметный эффект возможен только для низкоэнергетических электронов с энергией порядка нескольких десятков эв. Механизм такого контраста связан с изменением числа вторичных электронов, попадающих в детектор из различных точек образца за счет изменения их траекторий под действием распределенного потенциала на поверхности. Этот тип контраста особенно эффективно используется для наблюдения интегральных схем разной степени сложности

в процессе их работы, и позволяет наблюдать за изменениями потенциального рельефа, происходящими при разнообразных переключениях в схеме.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НА МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ

В большинстве задач локального рентгеноспектрального анализа используют количественный анализ элементов в выбранном микрообъеме объекта.

В самом грубом приближении интенсивность возбужденного в объекте характеристического излучения элемента A пропорциональна его весовой концентрации, т.е.

$$I^A = kW_A.$$

Тогда относительная интенсивность

$$I_A = \frac{I^A}{I_{100A}} = W_A.$$

Однако возбужденное излучение при выходе из образца частично поглощается, причем поглощение в общем случае неодинаково для образца и эталона. Доля поглощенного рентгеновского излучения зависит от глубины проникновения электронов в объект (от ускоряющего напряжения), угла выхода ψ ^{*1} рентгеновского излучения, попадающего затем в спектрометр, и от химического состава образца.

Величина поправки на поглощение тем меньше, чем ниже ускоряющее напряжение^{*2} (уменьшается толщина слоя, в котором возбуждается излучение), чем больше угол выхода (меньше путь, проходимый рентгеновскими лучами в образце) и чем меньше отличие коэффициентов поглощения образца и эталона.

Поправка на поглощение

Если принять, что $\Phi(\rho x)$ – функция возбуждения равна интенсивности излучения, возбужденного в тонком слое $\Delta(\rho x)$ на глубине ρx ^{*3} (рис. 4), то интенсивность выходящих лучей от этого слоя:

$$\Delta I^A = \Phi(\rho x)\Delta(\rho x)W_A \exp(-\mu' \rho x \operatorname{cosec} \psi), \quad (1)$$

где μ' – массовый эффективный коэффициент поглощения излучения элемента A в сплаве, равный

$$\mu' = \sum_i \mu_i W_i$$

Суммарная интенсивность от всех слоев $A(\rho x)$ будет равна

$$I^A = W_A \sum \Phi(\rho x)\Delta(\rho x) \exp(-\mu' \rho x \operatorname{cosec} \psi).$$

Если это выражение просуммировать по всем слоям $A(\rho x)$ при известном виде зависимости $\Phi(\rho x)$, то отношение

*1 Угол ψ измеряется по отношению к поверхности объекта, в микроанализаторе MAP-1 ψ зависит от угла дифракции и определяется выражением $\operatorname{cosec} \psi = \sqrt{2 \operatorname{cosec}(68^\circ - \theta)}$.

*2 Напряжение, однако, должно быть достаточным для возбуждения интенсивного характеристического излучения данного элемента. Наилучшее соотношение интенсивности характеристического излучения к интенсивности сплошного спектра наблюдается при $V \approx 3V_{\text{возб}}$.

*3 Глубину ρx измеряют в $\text{мг}/\text{см}^2$.

$$\frac{I^A}{W_A} = \sum \Phi(\rho x) \Delta(\rho x) W_A \exp(-\mu' \rho x \cos \psi)$$

будет функцией только $\mu' \cos \psi$ и масштаба $\Phi(\rho x)$.

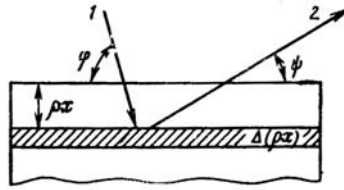


Рис. 11. Возбуждение рентгеновских лучей (2) электронами (1) в слое $\Delta(\rho x)$ на глубине ρx : ρ – плотность образца, $\text{мг}/\text{см}^3$, x – расстояние по нормали к поверхности образца, см. Пучок электронов направлен под углом Φ к поверхности шлифа, а возбуждаемое рентгеновское излучение выходит под углом ψ .

Если теперь нормировать это отношение на значение суммы при $\mu' \cos \psi = 0$, то

$$\frac{1}{W_A \sum \Phi(\rho x) \Delta(\rho x)} = F$$

будет функцией лишь $\mu' \cos \psi = 0$ при $V = \text{const}$, $F = 1$ (или 100) при $\mu' \cos \psi = 0$ и $W_A = 1$.

На рис. 5, а приведен график $F = f(\mu' \cos \psi)$ для разных напряжений и двух углов падения электронов на образец (90 и 45°). Теперь

$$\frac{I^A}{W_A} = F_A, \text{ тогда } \frac{I^A}{I_{100A}} = \frac{F_A W_A}{F_{100A}} = I_A.$$

Определив для сплава и эталона $\mu' \cos \psi$, можно по графику найти F_A и F_{100A} и определить (по величине I_A) W_A :

$$W_A = \frac{I^A F_{100A}}{F_A}. \quad (2)$$

Поправка на флуоресценцию

При бомбардировке электронами в образце возбуждается характеристическое излучение ряда элементов. Возможно, что наряду с анализируемым элементом **A** возбуждается более жесткое излучение элемента **B**. Тогда за счет вторичного возбуждения излучения элемента **A** излучением элемента **B** интенсивность первого возрастает.

Расчет, аналогичный приведенному, показывает, что прирост интенсивности будет равен k_F

$$k_F = 0.6 E_{AB} W_B \frac{\mu_{AB}}{\mu_B} \cdot \frac{(V - V_{OA})^2}{(V - V_{OB})^2}, \quad (3)$$

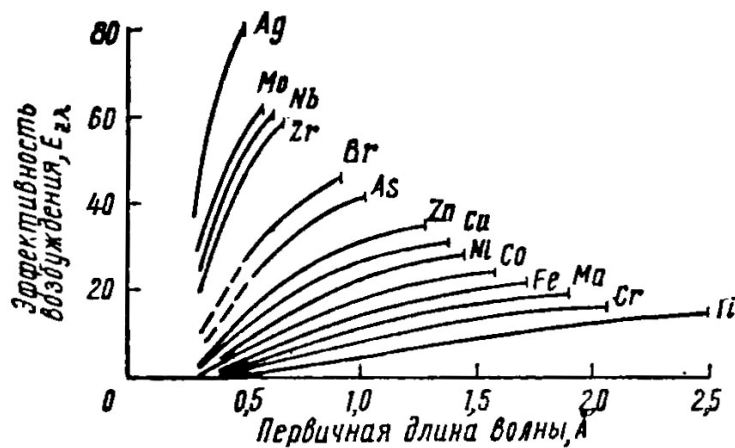
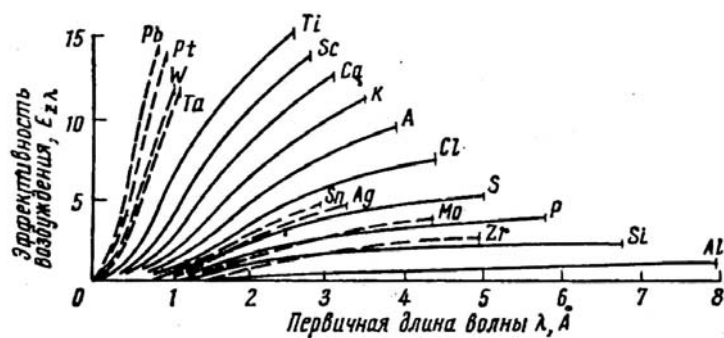
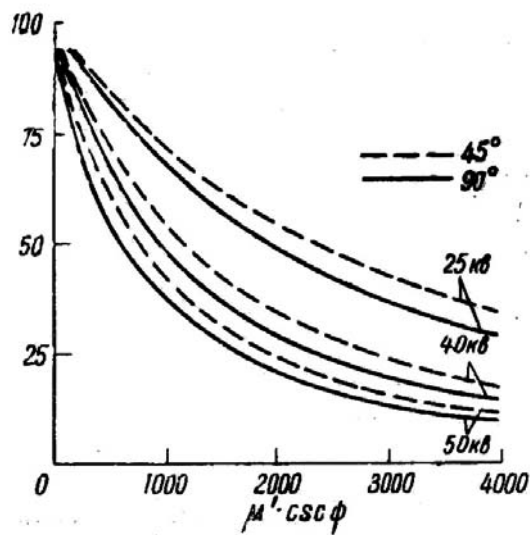


Рис. 12. Кривые для определения функции интенсивности F (а), эффективности возбуждения $E_{z\lambda}$ для излучения К-серий элементов от алюминия до титана, L-серий элементов от циркония до свинца (б) и эффективность возбуждения $E_{z\lambda}$ К-серий от титана до серебра (в).

где E_{AB} – эффективность возбуждения излучения элемента A характеристическим излучением элемента B ($E_{z\lambda}$, см. 176,б, в); W_B – весовое содержание элемента B ; μ_{AB} – массовый коэффициент поглощения элементом A излучения элемента B ; V

– ускоряющее напряжение; V_{OA} и V_{OB} – потенциал возбуждения характеристического излучения элементов A и B соответственно.

Тогда полная интенсивность излучения элемента A :

$$I^A = \alpha W_A F_A (1 + k_F), \text{ и}$$

$$W_A = \frac{I^A}{I_{100A}} \cdot \frac{F_{100A}}{F_A} \cdot \frac{1}{1 + k_F} = I_A \frac{F_{100A}}{F_A} \cdot \frac{1}{1 + k_F} \quad (4)$$

(приложение 50).

Поправка на различие атомных номеров

Если средний атомный номер образца $Z_{cp} = \sum_i z_i W_i$ значительно отличается (на 5–10) от атомного номера эталона, то глубина проникновения электронов в образец и эталон существенно различна, и для определения F_A следует ввести поправку на различие атомных номеров. Тогда аргументом при определении F_A является не $\mu' \cos \psi$, а $p_z \mu' \cos \psi$. Величина множителя p_z зависит от Z и V и определяется по специальной таблице (Л. С. Бирке).

Если требуемая точность в определении количества элементов не превосходит 5% (отн.), то поправку можно не вводить.

Пример расчета

Определить содержание никеля и железа во включениях сплава этих элементов, находящихся в шлаке. Размер включений ~ 50 мкм. Исходные данные: $V_{раб} = 25$ кВ; $\theta_{NiK\alpha} = 22^\circ 56'$; $\theta_{FeK\alpha} = 27^\circ 04'$.

Спектрометр – вакуумный; кристалл-анализатор – кварц (10T0), счетчик – МСТР-4; $I_{100}^{Ni} = 790$ имп/сек, $I_{cнл}^{Ni} = 360$ имп/сек, $I_{100}^{Fe} = 635$ имп/сек, $I_{cнл}^{Fe} = 450$ имп/сек.

Вначале определим истинную интенсивность излучения от образца и эталона. Дело в том, что детектор рентгеновского излучения – счетчик Гейгера-Мюллера – имеет большое мертвое время τ_m (см. работу № 4). Поэтому истинная интенсивность не совпадает с измеренной из-за просчетов счетчика:

$$I_{ист} = \frac{I_{изм}}{I - I_{изм} \tau} \quad (5)$$

Мертвое время следует определять обязательно для каждого счетчика. В приводимом примере $\tau_m = 4 \cdot 10^{-4}$ сек. Тогда после исправления по формуле (5) получим

$$I_{Ni} = \frac{I_{cнл}^{Ni}}{I_{Ni}^{Ni}} = \frac{420}{1160} = 0.36; \quad I_{Fe} = \frac{I_{cнл}^{Fe}}{I_{Fe}^{Fe}} = \frac{550}{850} = 0.65.$$

$\lambda_{NiK\alpha} < \lambda_{FeK\alpha}$, поэтому на интенсивность излучения никеля будет влиять только поглощение, а на интенсивность излучения железа – поглощение и флуоресценция. Различием в атомном номере для данной системы можно пренебречь.

Определение содержания никеля

В качестве первого приближения примем $W_{Ni} = I_{Ni}$, тогда сплав будет содержать 36% Ni и 64% Fe.

По номограмме (табл. 29б, приложений) найдем массовый коэффициент поглощения μ излучения $NiK\alpha$ ($\lambda = 1.66$ Å, табл. 8 приложений) в никеле и железе (μ_{NiNi} и μ_{NiFe} соответственно).

$$\mu_{NiNi} = 59; \quad \mu_{NiFe} = 400;$$

$$\mu' = 0.36 \cdot 59 + 0.64 \cdot 400 = 277;$$

$$\cos \psi = \sqrt{2} \cos \sec(68^\circ - 22^\circ 56') = 2;$$

$$\begin{aligned}\mu'_{Ni} \operatorname{cosec}\psi &= 277 \cdot 2 = 554; \\ \mu_{NiNi} \operatorname{cosec}\psi &= 59 \cdot 2 = 118; \\ F_{Ni} &= 86 \text{ (рис. 176б а);} \\ F_{100Ni} &= 86; \\ I_{Ni} &= \frac{F_{Ni}}{F_{100Ni}} W_{Ni} \frac{83}{96} \cdot 0.36 = 0.31.\end{aligned}$$

Таким образом, рассчитанная интенсивность I_{Ni} значительно меньше наблюдаемой, значит, предполагаемое содержание никеля (36%) занижено. Следует задаться большим содержанием никеля, например 40%, и провести расчет вновь. Тогда получим $I^{Ni} = 0.355$.

Теперь различие между наблюдаемой и рассчитанной интенсивностью мало и можно определить W_{Ni} из предположения о линейной зависимости между W_{Ni} и I_{Ni} . Тогда

$$W_{Ni} = 40\% \frac{0.36}{0.355} = 40.5\%.$$

Определение содержания железа

При анализе FeK_{α} -излучения необходимо вводить поправку на поглощение и флуоресценцию. Интенсивность излучения железа $I_{Fe} = 0.65$. Зададимся составом 60% Fe и 40% Ni. Тогда

$$\begin{aligned}\mu_{FeFe} &= 76; \mu_{FeNi} = 94; \\ \mu' &= 0.6 \cdot 7.6 + 0.4 \cdot 9.4 = 83.2; \\ \operatorname{cosec}\psi &= 2.15; \\ \mu'_{Ni} \operatorname{cosec}\psi &= 83.2 \cdot 2.15 = 179; \\ \mu_{FeFe} \operatorname{cosec}\psi &= 76 \cdot 2.15 = 163; \\ F_{100Fe} &= 93.5; F_{Fe} = 94.\end{aligned}$$

Рассчитаем k_F . По таблице $V_{OFe} = 7.1 \text{ кв}$; $V_{ONi} = 8.2 \text{ кв}$. Из графика, приведенного на рис. 176, в, $E_{FeNi} = 0.213$ ($\lambda_{NiK_{\alpha}} = 1.66 \text{ \AA}$).

Тогда

$$k_F = 0.6 \cdot 0.213 \cdot 0.4 \frac{400}{263.6} = 0.069.$$

Теперь

$$I_{Fe} = 0.6 \cdot \frac{94}{93.5} (1 + 0.069) = 0.645.$$

Этот результат очень близок к экспериментальному значению $I_{Fe} = 0.65$.

Тогда

$$W_{Fe} = 60 \frac{0.65}{0.645} = 60.5\%.$$

Таким образом, состав исследованного включения будет следующим: 40.5% Ni и 60.5% Fe (сумма составляет 101%, т.е. суммарная ошибка 1 %, что вполне удовлетворительно).

Энерго-дисперсионный метод регистрации спектра. С 70-ых годов в практику рентгеноспектрального микронзондового анализа начали входить энергодисперсионные полупроводниковые детекторы на основе *Si*, легированного *Li*. На базе таких детекторов в настоящее время созданы весьма совершенные энергодисперсионные системы, позволяющие анализировать спектры практически всех элементов. На рис.5.14 приведена упрощенная блок-схема энергодисперсионного 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 сильно 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 $100-150\text{эв}$.

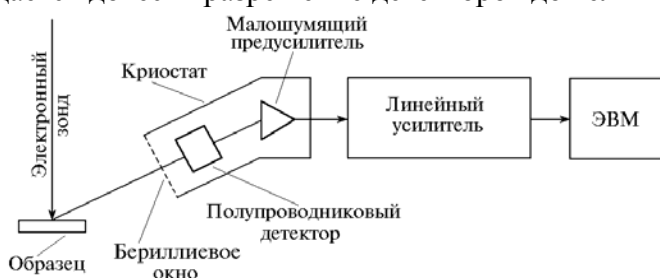


Рис.13. Блок-схема энергодисперсионного рентгеновского спектрометра. 1-бериллиевое окно; 2-полупроводниковый детектор рентгеновских квантов; 3-малошумящий предусилитель; 4-криостат; 5-ЭВМ

Энергодисперсионные спектрометры имеют одно очень важное преимущество по сравнению с кристалл-дифракционными спектрометрами - они не требуют перемещений детектора в камере спектрометра, т.к. весь спектр регистрируется одновременно для всех длин волн.

И хотя разрешение энергодисперсионного спектрометра существенно уступает кристалл-дифракционному, 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.

В таблице 5.2 приведены основные характеристики этих двух типов спектрометров.

Таблица. Сравнительные характеристики кристалл-дифракционных и энергодисперсионных спектрометров.

Основные параметры спектрометров	Кристалл-дифракционные спектрометры	Энергодисперсионные спектрометры
Энергетическое разрешение	$<10\text{эв}$	$\approx 100-150\text{эв}$
Эффективность детектора	$<30\%$	95-100%
Требования к фокусировке	Жесткие	Отсутствуют
Скорость проведения анализа	Десятки минут- часы	Минуты

Подготовка объектов для исследований и особые требования к ним

В общем случае подготовка для анализа металлических образцов не вызывает особых трудностей. Они подготавливаются как обычные металлографические шлифы с использованием шлифования и последующей полировки. Однако поверхность образцов должна быть совершенно плоской и не иметь рисок и рельефа. Наличие этих дефектов

приводит к снижению точности определения концентрации элементов. По этой причине полировка должна выполняться исключительно механически с использованием алмазных паст. При подготовке шлифов нельзя использовать абразивные материалы, содержащие элементы, входящие в состав исследуемых материалов. Абразивные частицы могут внедряться в поверхность образца. Например, нельзя использовать традиционные абразивы – оксиды хрома, алюминия или карбид кремния, если в состав материала входят Cr, Al или Si.

Необходимо иметь в виду, что при заливке шлифов в сплав Вуда или другие мягкие композиции возможно их "намазывание" на поверхность образца.

Следует избегать электрополировки и химического травления, так как они могут привести к образованию рельефа и вызвать опасность обогащения или обеднения компонентов поверхности вследствие селективного травления. Для того, чтобы отыскать требуемое место образца в рентгеноспектральном микроанализаторе, можно после полировки слабо протравить образец и отметить требуемые места отпечатками микротвердости. Затем образец нужно снова переполлировать до такой степени, когда травление исчезнет, а маркировка останется.

В том случае, когда при заливке шлифов использовалась пластмасса, она должна быть удалена с поверхности образца, так как под воздействием электронного луча она испаряется и загрязняет аппаратуру.

При анализе неэлектропроводящих объектов на поверхность шлифа напыляют электропроводящие материалы: углерод, алюминий, золото. Иногда для этих целей используют серебро. Чаще всего применяют углерод, так как он не образует оксидных пленок и дешев.

В любом случае исследуемый образец должен быть идеально чистым. Это требование относится как к растровой электронной микроскопии, так и к рентгеноспектральному микроанализу. Прежде всего, нужно устранить контакт шлифованного участка образца с пальцами. Если выявится необходимость в дополнительной очистке поверхности образца, то для этого используют специальные промывочные средства, в том числе очистка с применением ультразвука.

Установка образцов в колонне микроскопа

Для установки образца в колонне микроскопа используются различные типы держателей. Приготовленный образец фиксируется в держателе микроскопа. Держатель вводится в колонну микроскопа согласно прилагающемуся к этому микроскопу техническому руководству по эксплуатации.

Выбор участка для анализа

После установки образца в колонне микроскопа требуется произвести ряд действий для обнаружения электронного пучка и получения изображения структуры: включить эмиссию и уменьшить увеличение. Эти операции подробно описаны в руководстве пользователя микроскопа.

Получив изображение структуры, следует при помощи ручек перемещения образца выбрать интересующее место для анализа. Обнаружив нужное место, следует выбрать режим работы микроскопа и произвести юстировку микроскопа в этом режиме (настройка фокуса, астигматизма и т.п.) согласно руководству пользователя.

Выполнение измерений

Объем и условия проведения измерений устанавливаются для каждого конкретного образца и оформляются в виде технического задания на исследования, утверждаемого руководителем темы. В зависимости от цели исследований выбирается режим работы. Получаемая в процессе измерений информация фиксируется в виде записей в рабочем журнале и на компьютере.

Обработка результатов

После завершения измерений производится обработка полученных результатов.

В целях более точного определения измеряемых величин, производится несколько ее измерений. Для измерений, проведенных в пределах одной структурной составляющей, рассчитывают среднее значение измеренной величины \bar{x} , а также стандартное отклонение S :