

Лекция 1. Взаимодействие ускоренных электронов с веществом

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



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

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

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

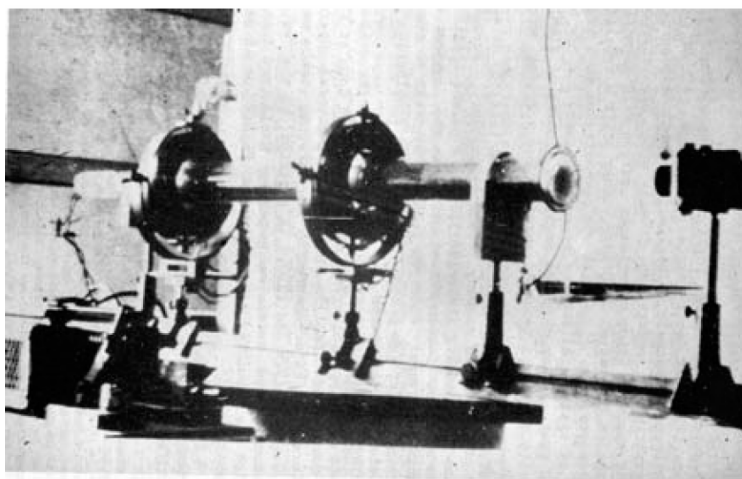


Рис.1.1. Горизонтальный двухлинзовый электронный микроскоп, построенный Руска и Кноллем в 1932 г. в Берлине. В 1933 г. была добавлена третья линза и получены изображения металлической фольги и ткани с разрешением, превышающем возможности светового микроскопа (взято из R.F. Egerton. Physical Principles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

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



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

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

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

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

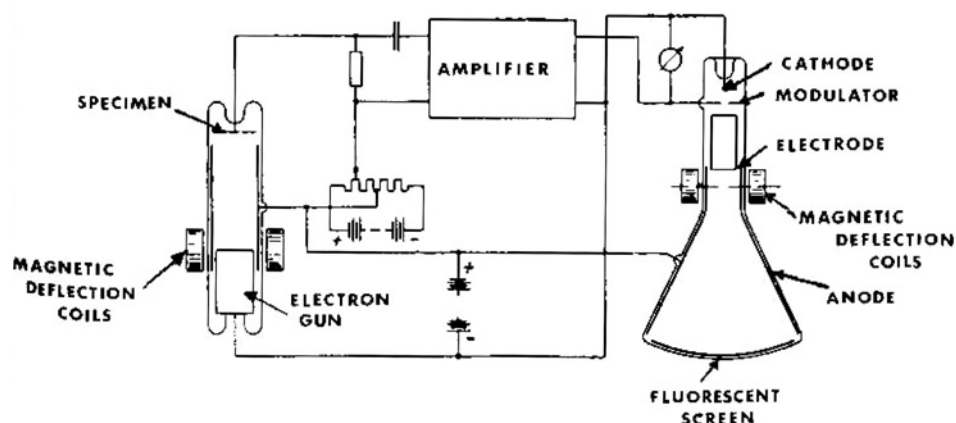


Рис. 1.3. Схема первого растрового электронного микроскопа Кнолля.

В 1938 г. М. фон Арденне построил первый сканирующий просвечивающий электронный микроскоп. Первое растровое изображение было получено с кристалла ZnO при ускоряющем напряжении 23 кВ и увеличении 8000 крат. Изображение состояло из 400x400 линий сканирования и записывалось в течение 20 мин (!) на фотопленку или бумажный барабан, которые передвигались механически синхронно с электронным лучом. Прибор был оснащен и электронно-лучевой трубкой, но она использовалась лишь для предварительного просмотра образца. Прототип современного РЭМ с регистрацией изображения во вторичных электронах на экране электронно-лучевой трубки (рис.1.4.) был создан в 1942 г. В. Зворыкиным² в лаборатории RCA (Радиокорпорация Америки, Нью-Джерси, США) для анализа качества иконоскопа, передающей телевизионной трубки, изобретенной Зворыкиным ранее.

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

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

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

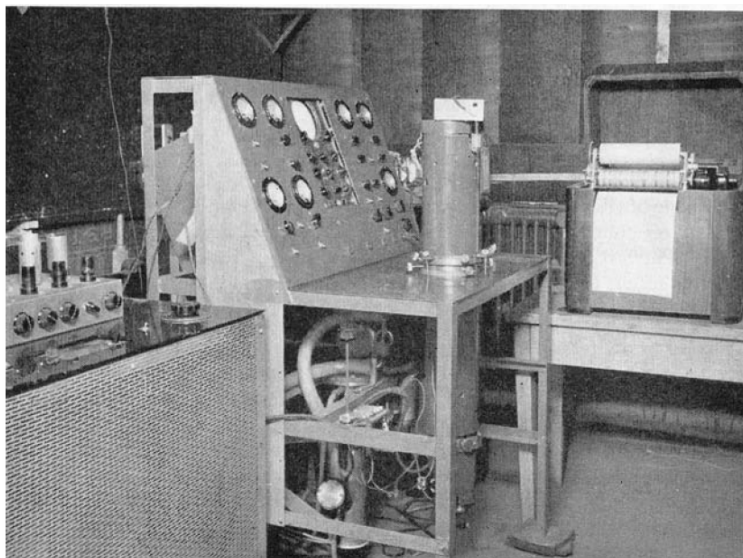


Рис.1.4. Микроскоп, построенный Зворыкиным в RCA (1942 г.). Имел электростатические линзы и электронику на вакуумных лампах, достигнутое разрешение 50 нм. В центре снимка – колонна микроскопа; электронная пушка располагалась внизу, образец – сверху колонны. Изображение записывалось на факсимильный аппарат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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

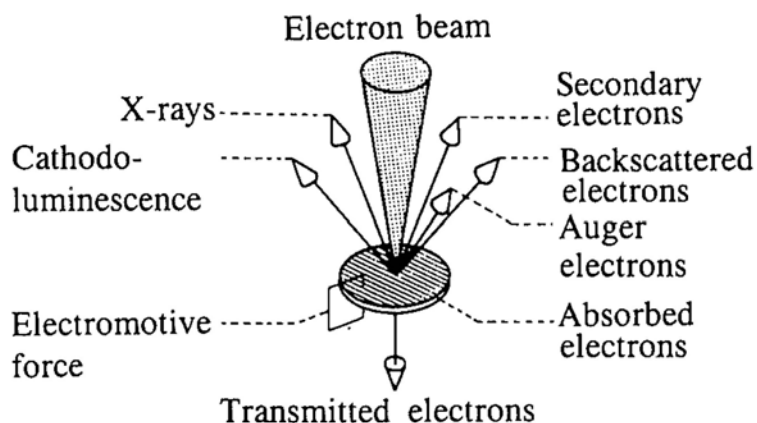


Рис. 1.5. Взаимодействие ускоренных электронов с тонким образцом. В случае объемного образца будут отсутствовать прошедшие электроны.

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

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

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

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

где N_A – число Авогадро, A – атомная масса, ρ – плотность. Учитывая, что может происходить сразу несколько процессов взаимодействия разных типов, общая средняя длина свободного пробега λ_Σ может быть определена через длины свободного пробега каждого из процессов λ_i :

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

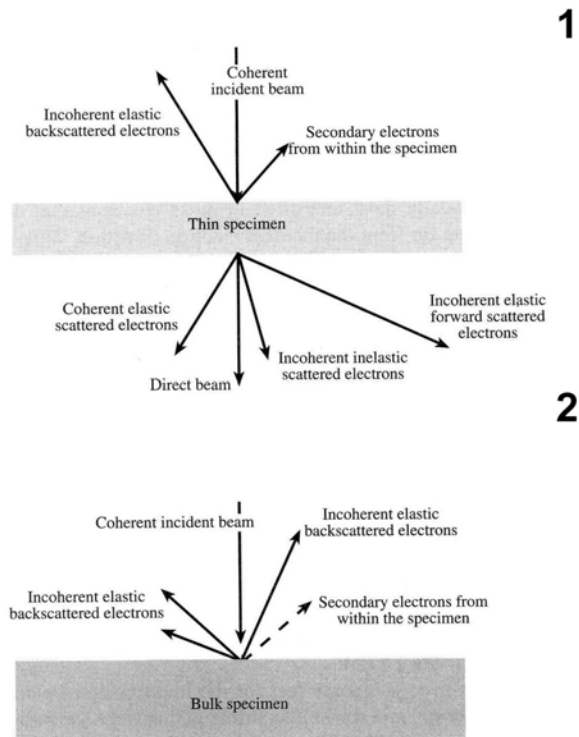


Рис. 1.6. Терминология, применяемая для описания различных типов потоков электронов, возникающих в процессе взаимодействия с веществом: 1 – в случае тонкого образца; 2 – в случае объемного образца.

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

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

где t – общая толщина образца.

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

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

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

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

где $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$, θ – угол рассеяния, измеренный относительно траектории электронов до взаимодействия ($0 \leq \theta \leq \pi$), Z – атомный номер, E – энергия пучка электронов в киловольтах, θ_0 – параметр экранирования, который можно рассчитать по формуле $\theta_0 = 0,1167Z^{1/3}E^{1/2}$, $\beta = v/c$ или $\beta = (1 - (1+E/511)^{-2})^{1/2}$ (511 кэВ – масса покоя электрона) и α – табулированный коэффициент, для легких элементов $\alpha \approx Z/137$. Формула (1.4) расчета поперечного сечения резерфордского рассеяния в широком интервале углов рассеяния позволяет получить значения близкие к точным значениям поперечного сечения рассеяния, полученного Моттом. Дифференциальное поперечное сечение резерфордского рассеяния можно выразить следующим образом:

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

где λ_R – длина волны электрона, рассчитанная с учетом релятивистских эффектов, a_0 – Боровский радиус.



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

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

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

где $\delta = \frac{\theta_0^2}{4}$.

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

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

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

Важным является также получение приближенных значений длины свободного пробега электрона λ_e :

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

Результаты расчетов λ_e для простых веществ и различных энергий электронов приведены на рис. 1.8.

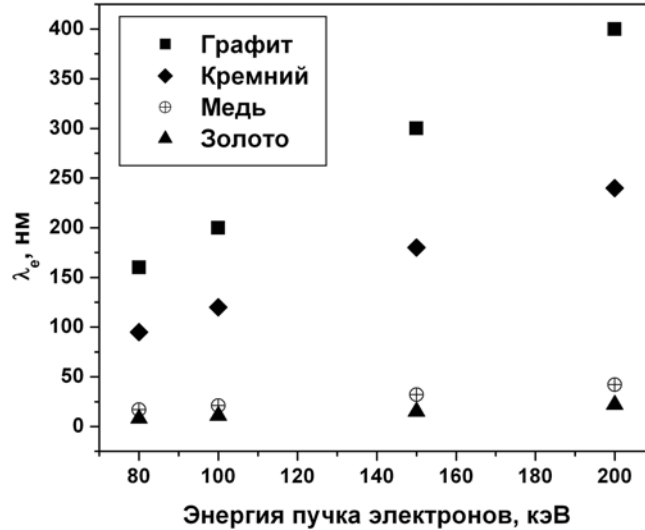


Рис. 1.8. Средние длины свободного пробега упругого рассеяния электрона.

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

показывает образование «груши» возбуждения в материале при взаимодействии с пучком электронов. Сравнение результатов модели и реальной области возбуждения в полимерах³ показали сходные формы области возбуждения и подтверждают образование «груши». На рис. 1.9 приведена форма груши и области, в которых происходит генерация различных электромагнитных сигналов. Каждый тип излучения можно регистрировать специальными детекторами, в зависимости от характеристик излучения и его интенсивности можно судить о различных свойствах образца. Основное отличие от рассеяния электронов объемным образцом состоит в том, что при достаточно малой толщине образца и достаточно большой энергии электронов, угол отклонения траекторий электронов от траектории первичного электронного пучка оказывается малым, что приводит к достижению более высоких латеральных разрешений - не происходит образования «груши» в материале. Малая толщина образца также приводит к резкому падению интенсивности сигналов по сравнению с интенсивностями тех же излучений в растровой микроскопии на объемных образцах.

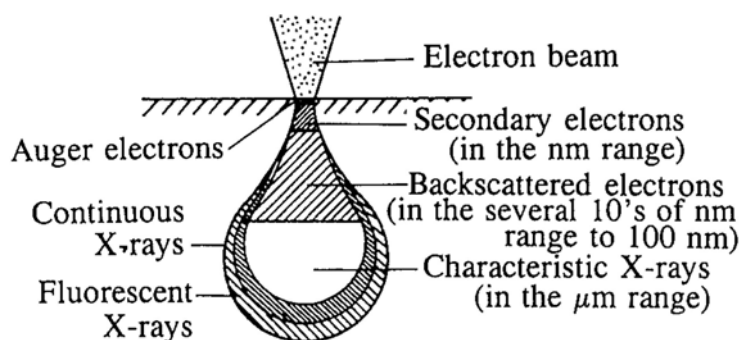


Рис. 1.9. Области генерации сигналов.

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

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

Аналогичную информацию несут и обратно рассеянные электроны, однако их выход из образца в случае тонких фольг очень мал (около 0,1 %), но составляет значительную долю (до 50 %) в случае объемных материалов, что активно используется в растровых микроскопах.

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

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

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

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

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

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

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

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

чистого элемента. На рис. 1.11 приведены зависимости коэффициента отражения электронов η от угла θ между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца. Приближенное выражение для нахождения коэффициента отражения электронов η :

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

На рисунке также отмечена особенность, возникающая на угле θ , соответствующем углу Брегговского отражения.

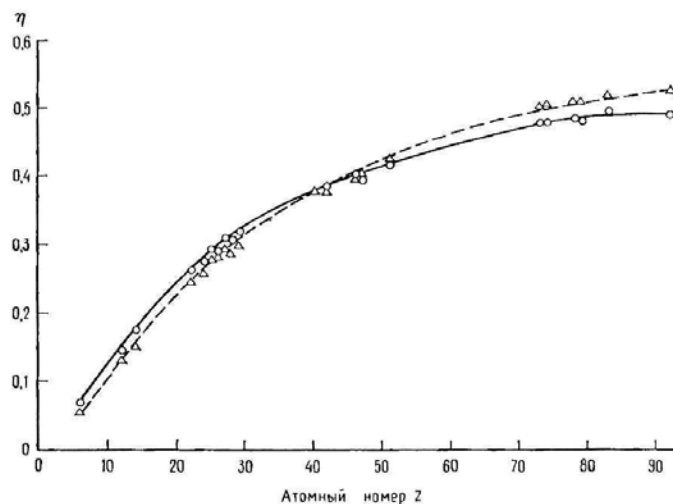


Рис. 1.10. Зависимость коэффициента отражения η от атомного номера Z : \circ - $E_0 = 10$ кэВ, и Δ - $E_0 = 49$ кэВ. Угол θ между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца - 0° .

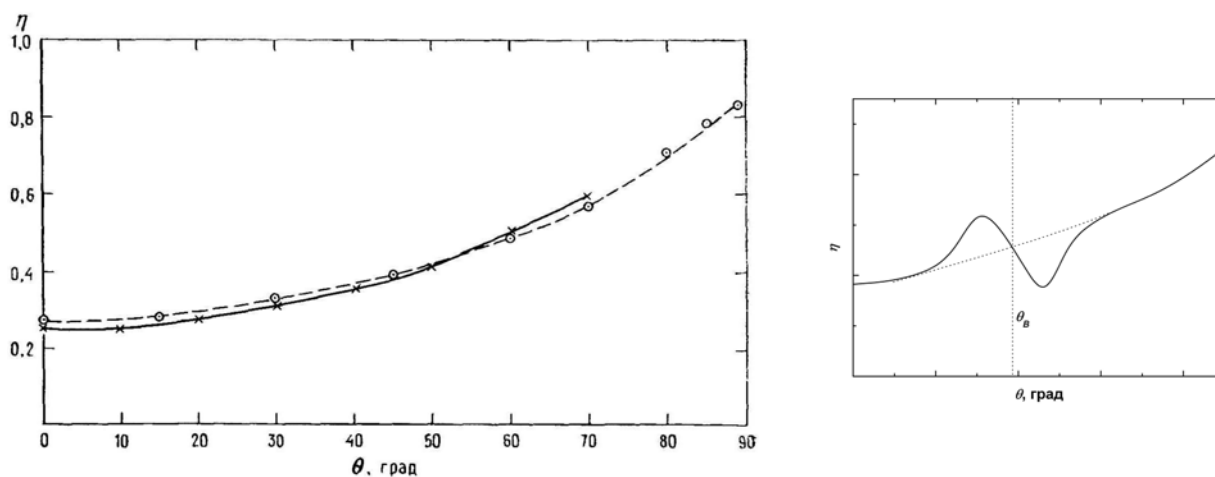


Рис. 1.11. Зависимости коэффициента отражения η от угла θ между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца, для железа, при $E_0 = 30$ кэВ: \circ - расчет произведенный по методу Монте-Карло, \times - экспериментально полученные данные. Справа приведена особенность, возникающая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

Помимо зависимости η от угла падения электронов, существует также угловая зависимость распределения интенсивности потока обратно рассеянных электронов. Так,

измеряемые значения η будут соответствовать закону $\eta(\varphi) = \eta_0 \cos \varphi$, где η_0 – коэффициент, полученный при измерении интенсивности вдоль нормали к плоскости, а φ – угол при котором производится измерение. На рис. 1.12 приведена зависимость распределения интенсивности потока отраженных электронов от углов φ и θ , такая зависимость может быть объяснена разными путями электронов, преодолеваемыми от места соударения до поверхности образца, а также увеличением количества прямо рассеянных электронов при увеличении угла θ . Необходимо, также, отметить, что глубина a с которой отраженный электрон может выйти на поверхность не является строго определенной и характеризуется лишь вероятностью вылета отраженного электрона. На рис. 1.13 приведена вероятность вылета отраженного электрона в зависимости от глубины a , здесь следует отметить, что область выхода обратно отраженных электронов, отмеченная на рис. 1.9, можно нанести по глубине соответствующей лишь некоторому значению вероятности выхода отраженных электронов.

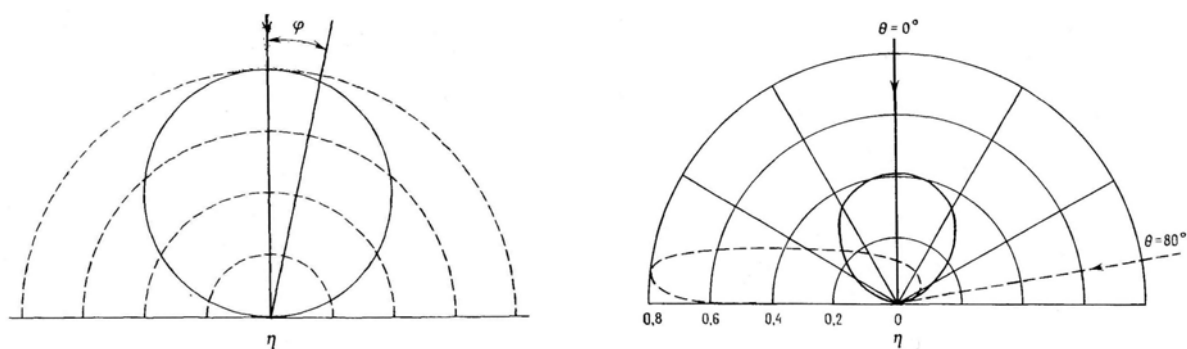


Рис. 1.12. Угловые зависимости интенсивности потока отраженных электронов. Рассматривается образец с гладкой поверхностью.

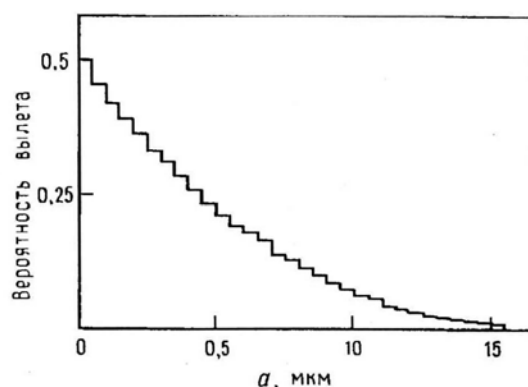


Рис. 1.13. Вероятность вылета отраженного электрона в зависимости от глубины a . Результат математического моделирования для меди при условии начальной энергии электронов – 30 кэВ.

Рассмотрим теперь неупругое рассеяние электронов, которое происходит вследствие взаимодействия пучка электронов с электронами ионов или атомов вещества. При этом

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

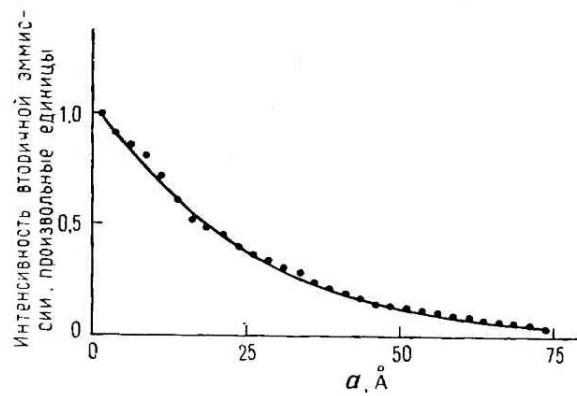


Рис. 1.14. Вероятность вылета вторичного электрона в зависимости от глубины a . Результат математического моделирования по методу Монте-Карло.

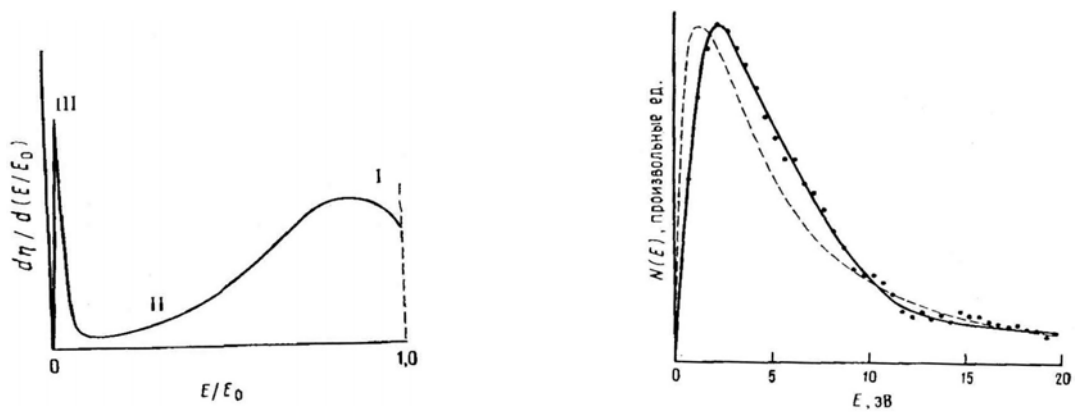


Рис. 1.15. Распределение эмитированных из материала электронов по энергиям (слева): области I и II – соответствуют отраженным электронам, область III – вторичным электронам. Справа приведено распределение вторичных электронов: точки – экспериментальные данные, пунктир – рассчитанные.

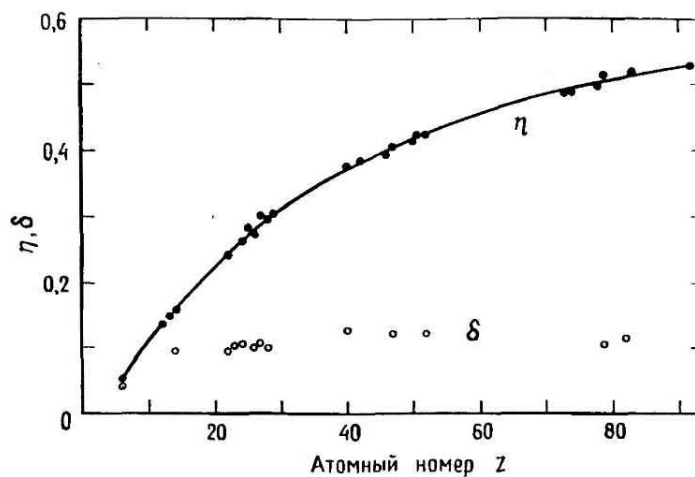


Рис. 1.16. Сравнение зависимостей коэффициентов η и δ от атомного номера Z , для случая $E_0 = 30$ кэВ. Угол θ между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца – 0° .

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

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

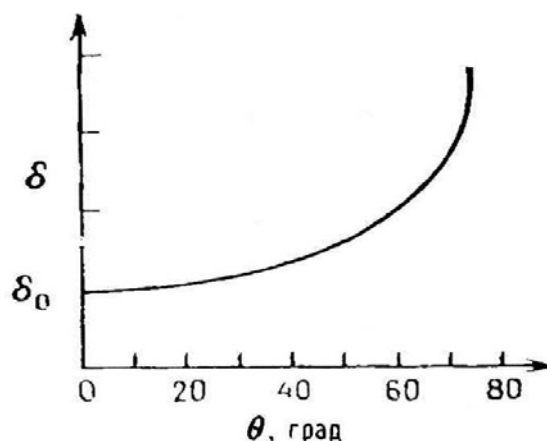


Рис. 1.17. Зависимость коэффициента δ от угла θ между траекторией падающих электронов и нормалью к поверхности образца.

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

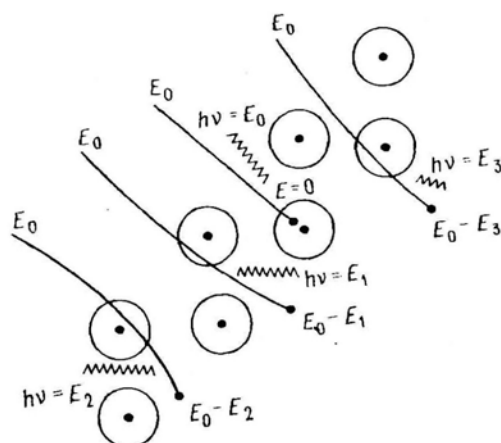


Рис. 1.18. Схема возникновения непрерывного рентгеновского излучения.

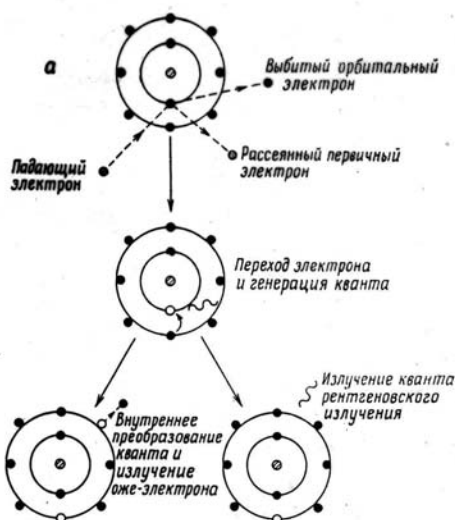


Рис. 1.19. Схема возникновения характеристического рентгеновского излучения и Оже-электрона

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

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

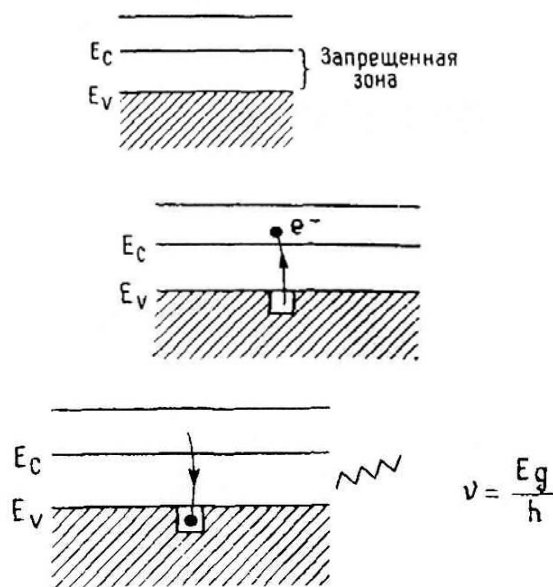


Рис. 1.20. Схема процесса катодолуминесценции. Сверху вниз – начальное состояние, образование электронно-дырочной пары в процессе неупругого взаимодействия, аннигиляция электронно-дырочной пары и выделение фотона. E_g – энергия ширины запрещенной зоны, h – постоянная Планка.

Контрольные вопросы

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

Задания для самостоятельной работы

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

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

Рекомендуемая литература

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