

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

**ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ,
ЛОКАЛЬНЫЙ
РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ**

А.В. Гаршев, А.И. Гаврилов

Москва 2011

Оглавление

1. Физико-химические основы метода.....	3
2. Устройство растровых электронных микроскопов	18
3. Инструкция по эксплуатации растрового электронного микроскопа Leo Supra 50 VP.....	20
4. Примеры исследования образцов	27
6. Рекомендуемая литература	29

1. Физико-химические основы метода

1.1. Взаимодействие ускоренных 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. 1.1 приведены всевозможные излучения, возникающие при взаимодействии пучка электронов с веществом.

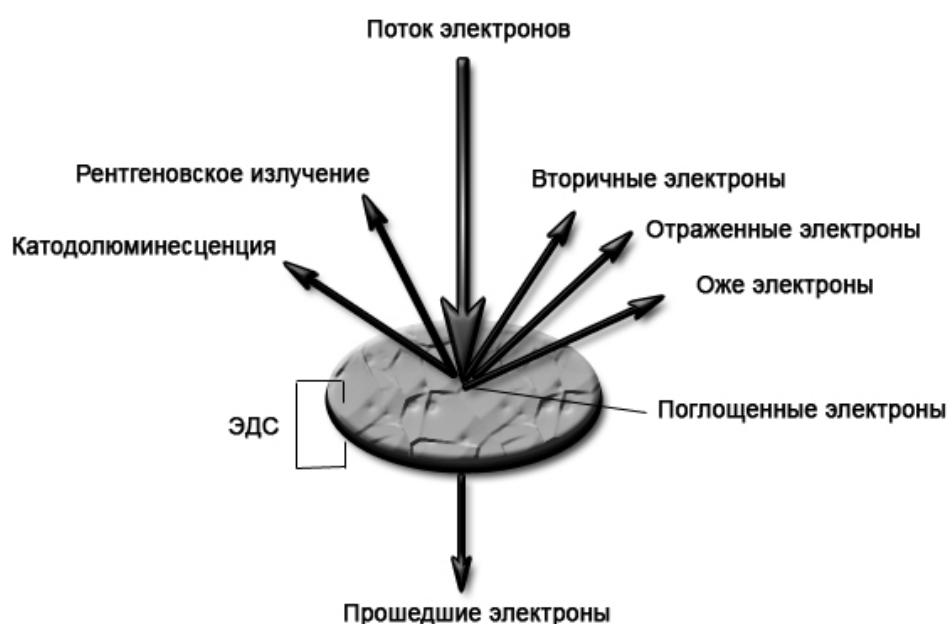


Рис. 1.1. Взаимодействие ускоренных электронов с тонким образцом. В случае объемного образца будут отсутствовать прошедшие электроны.

Существует два вида взаимодействия электрона с веществом: упругое (изменяется направление траектории движения электрона без потери энергии) и неупругое (уменьшается кинетическая энергия электрона).

Упругое рассеяние принято связывать с рассеянием на кулоновском поле ядер и электронной плотности (Рис. 1.2). От электрона пучка образцу передается лишь энергия менее 1 эВ, которая пренебрежимо мала по сравнению с его первоначальной энергией (~ 10 кэВ или более). Электрон отклоняется от направления падения на угол ϕ_y . Угол ϕ_y может принимать значения в пределах от 0 до 180° , но его типичное значение составляет по порядку величины 5° .



Рис. 1.2. 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.

Второй основной тип рассеяния - это неупругое рассеяние. При неупругом рассеянии энергия передается атомам и электронам мишени и кинетическая энергия электрона пучка уменьшается. Имеется множество возможных процессов неупругого рассеяния:

а) *Возбуждение плазмонов.* Электрон пучка может возбуждать волны в «свободной» электронном газе, который существует между ионами в твердом теле. Например, в таком металле, как алюминий, возбуждение плазмона происходит при передаче энергии порядка 15 эВ твердому телу.

б) *Возбуждение электронов проводимости, приводящее к эмиссии медленных вторичных электронов.* Взаимодействие электрона пучка с твердым телом может привести к высвобождению слабо связанных электронов зоны проводимости. Эти вылетевшие электроны называются вторичными электронами, большинство которых имеет начальную кинетическую энергию 0-50 эВ

в) *Ионизация внутренних оболочек.* Электрон, обладающий достаточно высокой энергией, при взаимодействии с атомом может вызвать освобождение сильно связанного электрона с внутренних оболочек, оставляющего атом ионизированным в высокоэнергетическом состоянии. Последующая релаксация этого возбужденного состояния

приводит к эмиссии характеристического рентгеновского излучения и появлению оже-электронов.

г) *Тормозное или непрерывное рентгеновское излучение.* Электрон пучка с высокой энергией может претерпевать торможение в кулоновском поле атома. Потеря энергии электронного пучка при таком торможении преобразуется в квант рентгеновского излучения, которое называется тормозным рентгеновским излучением. Так как энергетические потери в процессе этого торможения могут принимать любые значения, то тормозное рентгеновское излучение образует непрерывный спектр с энергией от нуля до энергии электронов пучка. Поскольку образование такого непрерывного рентгеновского излучения зависит от направления влета электронов пучка, угловое распределение излучения является анизотропным.

д) *Возбуждение фотонов.* Значительная доля энергии, приносимая на образец электроном пучка, передается твердому телу за счет возбуждения колебаний решетки (фононы), т.е. за счет нагрева. В случае, когда электронный пучок падает на массивную мишень, область, в которой он отдает энергию, находится в хорошем тепловом контакте со всей массой образца, действующей в этом случае как эффективный тепловой сток. За счет этого предотвращается значительное увеличение температуры А бомбардируемой области. Для токов пучка порядка 1 нА в массивных образцах наблюдается обычно увеличение температуры на 10°C или менее. В тонких образцах или при высоких токах пучка (1 мкА) может происходить существенный нагрев.

В некоторых специальных случаях взаимодействие электронов в твердом теле может быть непосредственно или косвенным образом визуализировано. Некоторые пластмассы, например, такие, как полиметилметакрилат (ПММА), претерпевают химические изменения под действием электронной бомбардировки, и материал становится чувствительным к травлению в соответствующих растворителях. Скорость травления контролировалась дозой облучения (электрон/см³), и, следовательно, травление при возрастании интервалов времени выявляет контуры распределения энергии. Установлено, что область взаимодействия имеет размеры в несколько микрон с глубиной, существенно большей, чем ширина, и по форме представляет собой четкую “грушу”. Происхождение такой формы становится понятным при учете свойств упругого и неупругого рассеяния. Для матрицы с низким атомным номером, каким является пластмасса, неупругое рассеяние является более вероятным, и, следовательно, электроны, проникающие первоначально в твердое тело, претерпевают относительно малое угловое рассеяние в узкой области грушевидного объема. В результате упругого рассеяния электроны отклоняются от их первоначального

направления движения, и рассеяние в поперечном направлении приводит к образованию широкой части грушевидной области взаимодействия.

Электронная бомбардировка ПММА с последующим травлением позволяет получать экспериментальные данные об области взаимодействия мишени со средним атомным номером 6. Для того изучать область взаимодействия в любой интересующей мишени используется способ моделирования электронных траекторий методом Монте-Карло. Набор электронных траекторий, полученный методом Монте-Карло для углеродной мишени, дает такую же грушевидную область с высокой плотностью, как и в экспериментальном методе.

Расчеты, проведенные методом Монте-Карло для мишеней из углерода, железа, серебра и урана, показывают, что линейные размеры области взаимодействия при фиксированной энергии пучка уменьшаются с возрастанием атомного номера. Это является следствием возрастания сечения упругого рассеяния. Область с большой плотностью траекторий меняет свою форму от грушевидной для образцов с низким атомным номером (например, углерод) до почти сферической, рассеченной плоскостью поверхности, для мишеней с высоким атомным номером. В тоже время размер области взаимодействия сильно зависит от энергии пучка и угла наклона образца.

1.2. Детекторы.

Для того чтобы сформировать изображение, необходимо использовать соответствующий детектор для преобразования интересующего нас излучения, выходящего с образца, в электрический сигнал. Существуют различные сигналы: вторичные электроны, отраженные электроны, рентгеновское излучение, катодное излучение, ток на образец или поглощенный ток и в ряде типов полупроводниковых образцов – наведенный ток.

Любую детекторную систему характеризуют три параметра:

- угол по отношению к поверхности образца, под которым детектор принимает интересующий сигнал (угол приема или угол выхода сигнала);
- телесный угол, в котором детектор принимает сигнал (телесный угол сбора: $\Omega = A/r^2$, где A – площадь детектора, r – расстояние от точки падения пучка на образец до детектора);
- эффективность преобразования, или процент попадающего на детектор излучения, который создает сигнал на его выходе.

1.2.1. Детекторы электронов.

А) Сцинтиллятор – фотоумножитель (детектор Эверхарта-Торнли).

Принцип работы:

Электрон с высокой энергией попадает на сцинтиллятор (легированные пластмассы, стекло или CaF_2 , легированный европием), создает фотоны, которые поступают по световоду

на фотоумножитель. Сигналом теперь является световое излучение, которое может проходить через световое окно, изолированное от вакуумной системы микроскопа. Фотоны бомбардируют первый электрод фотоумножителя, вызывая эмиссию электронов, образующих на дальнейших электродах каскады электронов, создающие на выходе импульс с усилением 10^5 - 10^6 . Для того чтобы использовать сигнал низкоэнергетических вторичных электронов, сцинтиллятор покрывают тонким слоем (10-50 нм) алюминия и на него для ускорения подают положительный потенциал не более 10кВ (обычно до 500В). При типичных энергиях пучка (20 кэВ), большая часть отраженных электронов может возбудить сцинтиллятор и без подачи напряжения смещения. Для устранения воздействия напряжения смещения на падающий пучок (что может привести к появлению астигматизма) сцинтиллятор окружают сеткой Фарадея, потенциал которого близок к земле выпрямителя. Для попадания электронов в сцинтиллятор, в цилиндре имеются отверстия, затянутые сеткой. Для исключения вклада вторичных электронов на цилиндр Фарадея подается потенциал -50В или со сцинтиллятора снимается высокое напряжение.

На рисунке 1.3 представлена схема работы классического детектора Эверхарта-Торнли.

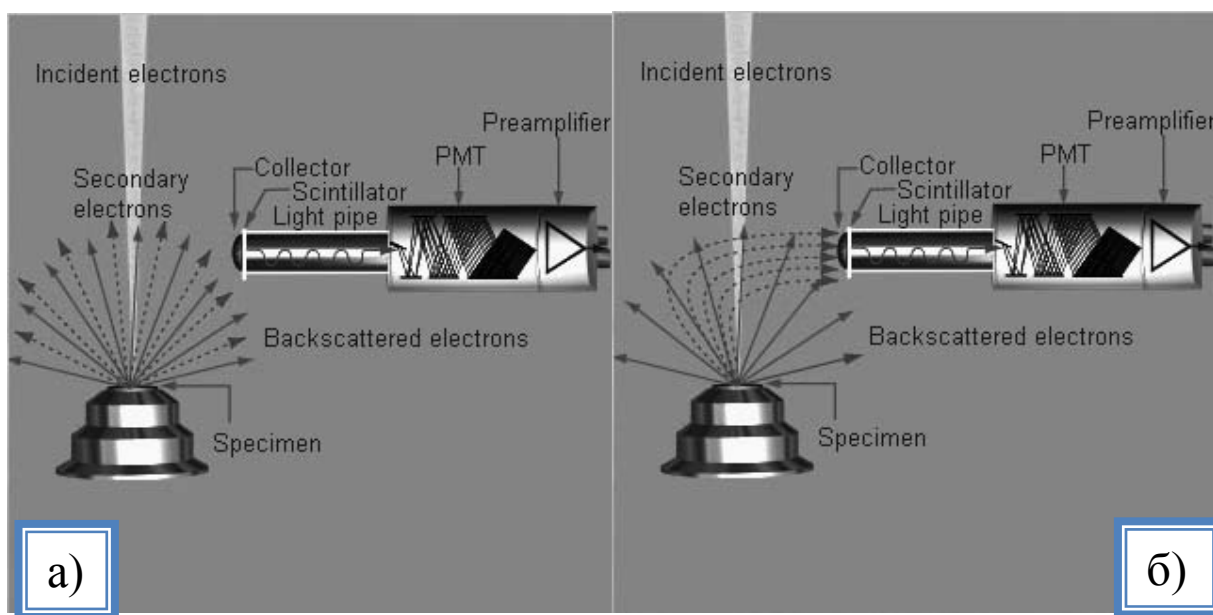


Рис. 1.3. Детектор Эверхарта-Торнли: а – в выключенном состоянии, б – во время работы

В случае низкого вакуума, когда в камере микроскопа создается давление паров определенного газа более 10 Па, обычный детектор Эверхарта-Торнли, вследствие возможного пробоя, работать не может. В этом случае классические детекторы вторичных электронов модифицируют. Фактически у них удаляют коллектор и сцинтиллятор, и увеличивают длину световода. Количество образующихся фотонов, конечно же, меньше

случая классического детектора вторичных электронов. Несмотря на это, все производители микроскопов заявляют о сохранении разрешения при переходе из работы в режиме высокого вакуума в режим низкого вакуума, для всех образцов на практике это не подтверждается. Видимо, это связано с уменьшением интенсивности сигнала, вследствие поглощения электронов молекулами газа, а также рассеиванием электронов на молекулах газа вблизи поверхности образца.

Отличительные особенности:

1. Электронный сигнал при малом уровне шума получает большое усиление в широкой полосе частот;
2. детектирует как вторичные, так и отраженные электроны;
3. геометрическая эффективность сбора отраженных электронов мала (1-10%), в то время как эффективность сбора вторичных электронов велика (50% и более);
4. возможность селективно исключить вторичные электроны из сигнала на изображении путем подачи отрицательного потенциала на сетку Фарадея;
5. компонента сигнала отраженного электрона будет присутствовать на изображении, если точка падения электронного пучка на образец и сцинтиллятор лежат на одной прямой.

Сцинтилляционные детекторы отраженных электронов.

а) Широкоугольный сцинтилляционный детектор

Применяются для максимального увеличения телесного угла (в некоторых конструкциях до 2π), расположены при этом, в непосредственной близости от образца. Такая система обеспечивает большой угол выхода и высокую эффективность сбора для образца, расположенного перпендикулярно пучку.

б) Последовательность большого числа сцинтилляторов

Используется набор сцинтилляционных детекторов, каждый из которых связан своим световодом с ФЭУ. С помощью оптического переключения сигналы от этих детекторов могут использоваться раздельно (при этом получается асимметричное детектирование) и в сумме (эквивалент большого детектора) или разности.

в) Детекторы с преобразованием

В детекторах с преобразованием используется явление генерации вторичных электронов за счет бомбардировки отраженными электронами стенок камеры образцов. Сигнал увеличивается за счет помещения вблизи образца материала с большим коэффициентом вторичной эмиссии (MgO).

Б) Твердотельные детекторы.

В таком детекторе используется процесс образования в полупроводнике электронно-дырочных пар при попадании на него электронов с высокой энергией. Свободные электрон и дырка способны рекомбинировать, но приложенным полем (внешнее напряжение или р-п переход) их можно разделить. На рис. 1.4. представлена схема расположения твердотельного детектора в растровом микроскопе.

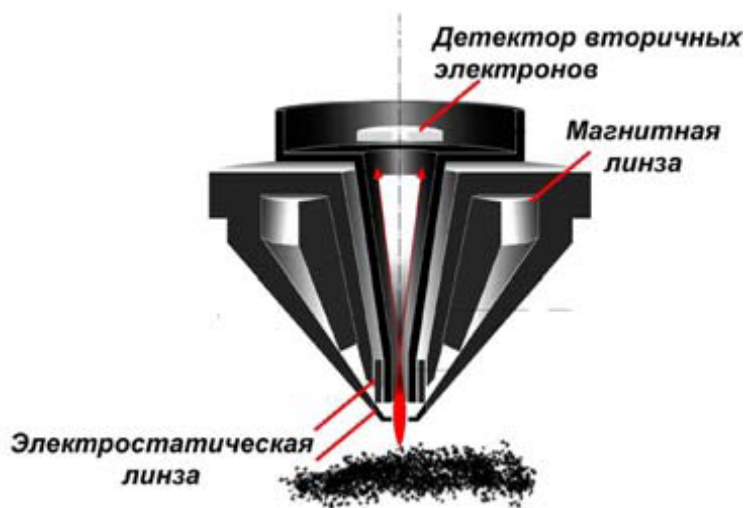


Рис. 1.4. Расположение твердотельного детектора в растровом микроскопе.

Отличительные особенности:

1. Твердотельный детектор имеет вид гладкой тонкой пластины и может быть размещен вблизи образца.
2. Детектор чувствителен только к высокоэнергетическим отраженным электронам и к рентгеновскому излучению (малый вклад). Вторичные электроны детектируются только после ускорения.
3. Эффективность детектора зависит от энергии электронов. Функция передачи линейно растет выше уровня пороговой энергии. Наличие порога приводит к полной отсечке низкоэнергетических электронов (<5 кэВ), которые в основном возникают на самом большом расстоянии от точки падения пучка.
4. Твердотельный детектор дает усиление сигнала примерно на три порядка больше, чем усилитель тока.

Перечисленные выше детекторы в основном используются для детектирования вторичных электронов. Изображение во вторичных электронах позволяет наблюдать рельеф поверхности исследуемого образца, называемый обычно топографическим контрастом. Разрешение получаемых изображений зависит от типа источника электронов, ускоряющего напряжения, физических свойств образца и качества его подготовки.

В) Детекторы обратно рассеянных электронов

Рассмотрим теперь детекторы для регистрации обратно рассеянных электронов. Их можно разделить по задачам - на детекторы для получения элементного (химического) контраста и детекторы для анализа кристаллического строения материалов, взаимной ориентации кристаллов и текстуры. Детекторы для получения химического контраста можно разделить на два типа: классические твердотельные полупроводниковые детекторы, и детекторы Робинсона, в которых используются сцинтилляторы специальной формы и фотоумножители. Достоинства детекторов первого типа – возможность получения и топографического и химического контраста (рис. 1.5). Тогда как основным достоинством детекторов Робинсона является возможность получения изображения в обратно рассеянных электронах даже при малых ускоряющих напряжениях $\sim 1-3$ кВ. Обсуждая зависимость коэффициентов выхода обратно рассеянных электронов от состава, важно подчеркнуть почти прямую пропорциональность (вплоть до $Z = 22$) между потоком электронов и атомным номером. Также следует отметить, что наблюдение отличий в химическом составе материалов следует проводить на образце с гладкой поверхностью.

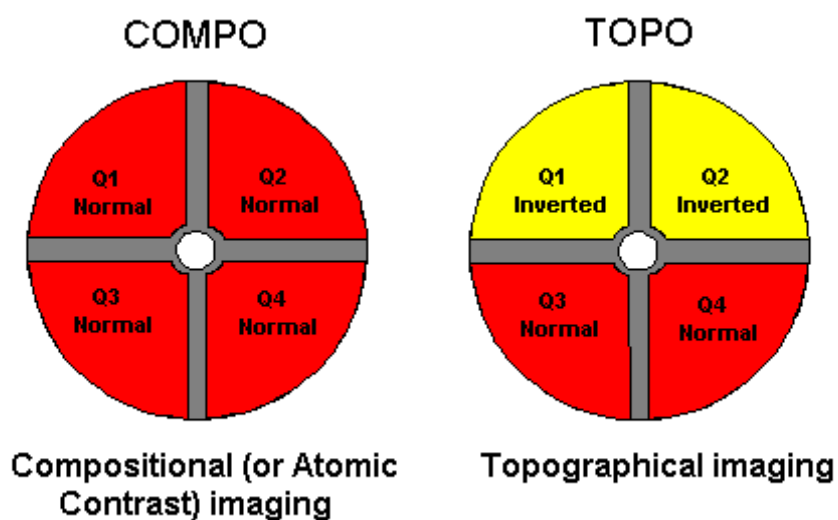


Рис. 1.5. Получение изображений с химическим – а и топографическим контрастом.

1.2.2. Поглощенный ток (образец в качестве детектора).

Образец представляет собой узел, в который втекают и из которого вытекают токи. Электроны пучка представляют собой втекающий ток, в то время как отраженные и вторичные электроны соответствуют вытекающим из образца токам. По закону Кирхгофа, сумма втекающих и вытекающих токов равна нулю, иначе будет происходить зарядка образца (накопление заряда). Стеkanie заряда может быть осуществлено с помощью контакта (проводник или проводящая паста), подсоединяя образец к электростатическому

заземлению прибора. По такому проводнику потечет ток поглощенных электронов. Для того чтобы использовать сигнал поглощенного тока, ток образца должен пройти по пути на заземление через усилитель. Используются два типа усилителей тока: в первом типе в цепь тока последовательно с образцом устанавливается большое сопротивление, на которое создается достаточное для усиления напряжение. Во втором типе ток поступает на виртуальную землю операционного усилителя.

1.2.3. Детекторы катодolumинесцентного излучения.

Излучение регистрируется фотоумножителем и может быть разложено в спектр с помощью оптического спектрометра до поступления на фотоумножитель, что позволяет проводить спектральные измерения с высоким разрешением. Критическим элементом в конструкции детекторной системы является ее сопряжение с образцом. В простейшем случае это линза и световод для сбора светового излучения в достаточном телесном угле. В высокочувствительных детекторных системах над образцом устанавливается эллиптическое зеркало, в одном из фокусов которого находится образец. Входное отверстие позволяет пучку попадать на образец. Свет, испускаемый образцом, отражается зеркалом во второй фокус, где устанавливается световод для пропускания света к фотоумножителю. С помощью такой системы возможен сбор почти 100%-ного испускаемого света.

Эллиптическое зеркало, которое окружает образец, препятствует эффективному сбору любых эмитированных электронов. В такой ситуации полезно использовать сигнал поглощенного тока для получения электронного изображения, так как на него не оказывает воздействия наличие зеркала, и сигнал зависит лишь от выхода отраженных к вторичным электронов с образца.

1.2.4. Детекторы рентгеновского излучения:

Существуют два типа детекторов рентгеновского излучения: детекторы с волновой и энергетической дисперсией. Сравнительные характеристики детекторов приведены в таблице 1.

Рентгеноспектральный анализ с волновой дисперсией.

Первый из указанных типов детекторов использовался еще при разработке методов рентгеноспектрального метода анализа. Его принципиальное устройство было «позаимствовано» у разработчиков рентгеновских дифрактометров, в которых используется закон Брэгга-Вульфа:

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

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол падения и отражения, n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения.

Таблица 1. Сравнительные характеристики спектрометров с волновой и энергитической дисперсиями.

Рабочие характеристики	Спектрометры	
	с волновой дисперсией	с дисперсией по энергии
1. Геометрическая эффективность сбора	Изменяющиеся <0.2%	<2%
2. Общая квантовая эффективность	Изменяющаяся <30%, обнаружение с $Z \geq 4$	~100% для энергий 2-16 кэВ, обнаружение с $Z \geq 11$ (с окном из бериллия), обнаружение с $Z \geq 3$ (без окна)
3. Разрешение	~5эВ, зависит от кристалла (см. рис. 4)	Зависит от энергии (150 эВ при 5.9 кэВ)
4. Диапазон одновременного приема излучения	~ разрешение спектрометра	Полный полезный диапазон энергии
5. Максимальная скорость счета	~50000 имп/с на характеристической линии	Зависит от разрешения <200имп/с на полный спектр при оптимальном разрешении
6. Минимально допустимый диаметр зонда	~2000 Å	~50 Å
7. Типовое время набора данных	Десятки минут	Минуты
8. Спектральные артефакты	Следует учитывать порядки отражения	Главные: пики потерь, наложение пиков, рассеяние электронного зонда, перекрытие пиков и эффекты поглощения в окне

Если мы возьмем кристалл с известным значением межплоскостного расстояния, то в некотором угловом интервале $\Delta\theta$ будут отражаться рентгеновские лучи с энергией $\Delta\lambda$. Таким образом, можно перемещая кристалл и/или детектор регистрировать зависимость интенсивности сигнала от θ , а следовательно и λ . Применение гнутых кристаллов приводит к улучшению фокусировки рентгеновских лучей и улучшению разрешения спектрометра – схема анализатора, в котором используется такого рода кристаллы называется схемой с фокусировкой по Иогансону (рис. 1.6). В современных моделях спектрометров используют комбинацию из двух детекторов, сцинтилляционного и газо-проточного пропорционального детекторов, вследствие различных параметров регистрации низко- и высокоэнергетического рентгеновского излучения. Наиболее распространенные типы кристаллов и их параметры приведены в Таблице 2.

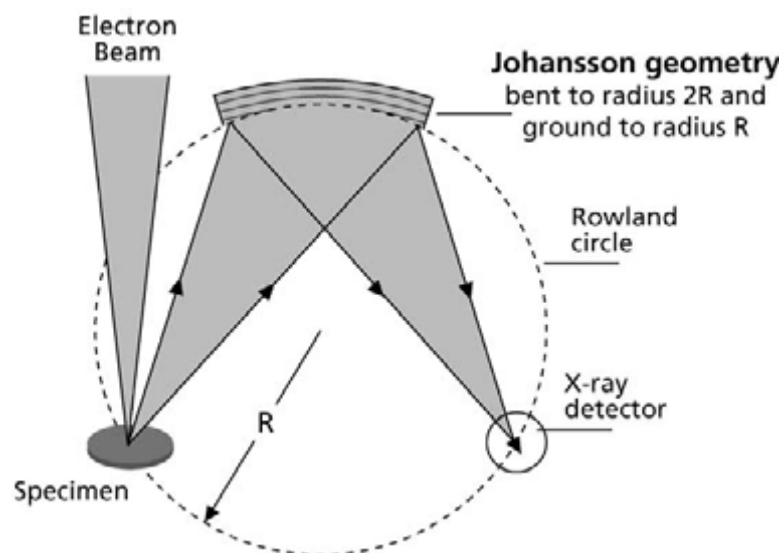


Рис. 1.6. Схема фокусировки по Иогансу.

Анализ элементного состава с использованием волнового спектрометра сопряжен с несколькими проблемами. Во-первых, для осуществления анализа всегда необходимы подходящие стандартные образцы. Во-вторых, образец должен быть достаточно гладким, в противном случае будет наблюдаться расфокусировка спектрометра. В-третьих, для использования волнового спектрометра необходимо наличие источника электронов с высоким током зонда.

Таблица 2. Наиболее распространенные типы кристаллов-анализаторов и их параметры.

Сокращенное название	Тип кристалла	$2d$ расстояние, Å	Анализируемый масштаб, Å	Анализируемый интервал энергий, эВ	Определяемые элементы
LiF (220)	фторид лития	2.8473	0.8087-2.6306	15.330-4.712	от V до Y
LiF (200)	фторид лития	4.0267	1.1436-3.7202	10.841-1.535	от Ca до Ge
PET	Пентаэритриол	8.74	2.4827-8.0765	4.994-1.535	от Si до Ti
TAP	Фталат талия	25.75	7.3130-23.79	1.695-5.212	от O до Si
LSM-060	W-Si	~61	~17-56	~729-221	от C до F
LSM-080	Ni-C	~78	~22-72	~564-172	от B до O
LSM-200	Mo-B ₄ C	~204	~58-190	~214-65	от Be до B

Рентгеноспектральный анализ с волновой дисперсией позволяет проводить элементный качественный анализ с чувствительностью от 20 до 2000 ppm. Мертвое время детектора определяется скоростью обработки сигнала электроникой.

Рентгеноспектральный анализ с энергетической дисперсией.

Принцип работы заключается в образовании электронно-дырочных пар в полупроводнике при взаимодействии на него рентгеновским излучением. При этом между поверхностями кристалла возникает некоторый потенциал, каждый скачок соответствует рентгеновскому кванту, величина скачка зависит от энергии рентгеновского кванта. Для более точного измерения энергии кванта кристалл, обычно это кремний легированный литием, должен поддерживаться при постоянной температуре. Термостатирование кристалла осуществляется охлаждением его жидким азотом или элементом Пельтье.

«Мертвое время» энергодисперсионного детектора будет определяться временем, затрачиваемым прибором на регистрацию рентгеновских квантов одной энергии, а также, временем затрачиваемым на приведение кристалла в начальное положение, когда потенциал между его противоположными сторонами приводится к некоторому нулевому значению. Соответственно разрешение спектрометра будет тем лучше, чем длиннее время измерения количества рентгеновских квантов одной энергии. Требование к образцу для проведения энергодисперсионного анализа гораздо мягче случая волнового микроанализа. Интенсивности пучка электронов требуются на 1-2 порядка ниже, можно осуществлять анализ шероховатых образцов, положение образца по высоте может варьироваться на несколько миллиметров. Энергодисперсионный спектрометр позволяет проводить элементный анализ гораздо быстрее, т.к. одновременно фиксируется весь спектр, а не интенсивность отдельной линии. Существенный проигрыш энергодисперсионного анализа по сравнению с волновым лишь в одном – в энергетическом разрешении спектра. Этот единственный недостаток выливается в существенные ограничения энергодисперсионного анализа образцов, содержащих элементы с близкими по энергиям переходами.

В настоящее время разрабатывается новый тип детекторов – т.н. кремниевый дрейфовый детектор (Silicon Drift Detector). Подобный детектор состоит из высокоомного кремниевого чипа, в котором электроны дрейфуют к собирающему аноду. Преимущества данного детектора: 1) высокие скорости обработки данных; 2) лучшее разрешение по сравнению с традиционным SiLi детектором; 3) малое «мертвое время»; 4) возможность использования при высоких температурах и отсутствие необходимости в охлаждении жидким азотом.

1.3. Детекторы в Leo Supra 50V

Детекторы электронов.

1. *In-lense детектор. Полупроводниковый детектор.* Характеризуется низкими энергиями детектируемых вторичных электронов (в основном <50 эВ, эффективная регистрация 3-5

эВ), благодаря чему получаемое изображение имеет самое высокое латеральное разрешение. Детектируемые электроны несут в себе информацию о топографическом контрасте исследуемого образца. Рабочее расстояние составляет ~ 5-7 мм, вольтаж ~ 5 кВ.

2. *SE2 детектор. Классический детектор Эверхарта-Торнли.* Детектирует вторичные электроны с энергиями <500эВ (максимум энергий составляет до 50эВ). Как и In-lense детектор, отвечает за определение топографического контраста, но имеет более низкое разрешение. Рабочее расстояние составляет ~ 10-15 мм, вольтаж ~ 10-15 кВ.
3. *QBSD детектор.* Детектирует обратно-отраженные электроны высоких энергий (5кэВ - 20кэВ). С помощью данного детектора определяют химический контраст (z-контраст). Стоит отметить, что существует еще один тип детекторов, регистрирующих обратно-отраженные электроны, но уже низких энергий (500эВ – 10кэВ) – детектор Робинсона.
4. *VPSE детектор.* Данный детектор используется в условиях низкого вакуума, сцинтиллятором в этом случае служит газ, напускаемый в камеру микроскопа. Из-за эффекта рассеивания электронов на сцинтилирующем газе, разрешение, получаемое данным детектором получается ниже, чем в случае высоковакуумного режима. Данный детектор в основном используется при работе с не напыленными (не подготовленными) образцами при давлениях ~ 4-170 Па. При съемке используется большой вольтаж (~20кВ), большая апертура (~60μм), малая скорость сканирования(≥ 4), и High Current-ток. Рабочее расстояние составляет ~ 10-15 мм.

Детекторы Рентгеновского излучения.

1. Детектор с волновой дисперсией.

Характеристики кристаллов детектора рентгеновского излучения с волновой дисперсией приставки Inca Energy+ для растрового электронного микроскопа представлены на рисунке 1.7.

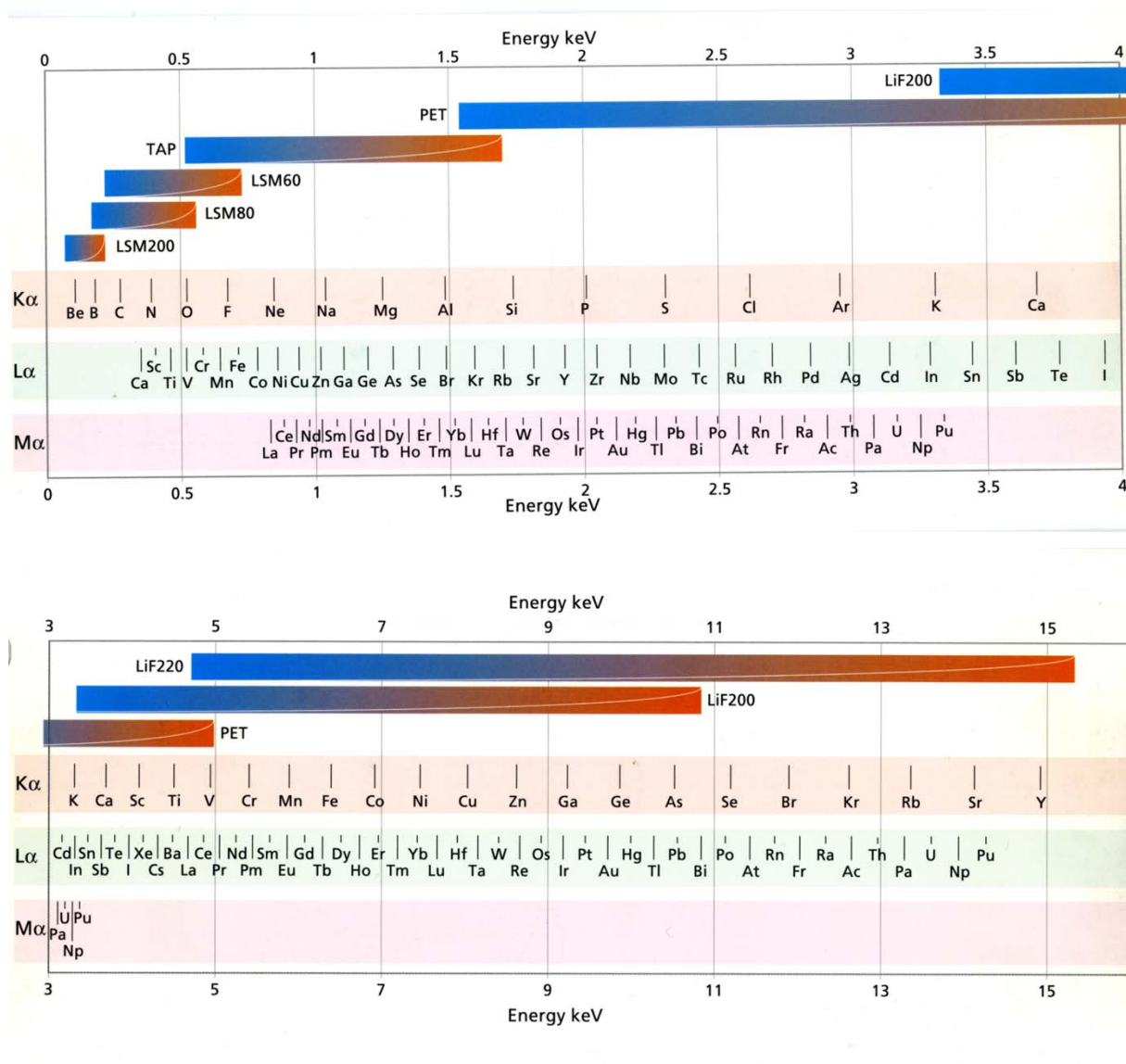


Рис. 1.7. Анализируемый интервал энергий различных кристаллов детектора.

2. Детектор с энергетической дисперсией.

В настоящем приборе используется стандартный SiLi детектор рентгеновского излучения. На рис. 1.8 представлена модель данного детектора. На рис. 1.9 приведены сравнения разрешения кристаллов анализаторов волнового спектрометра и Si(Li) детектора энергодисперсионного спектрометра.

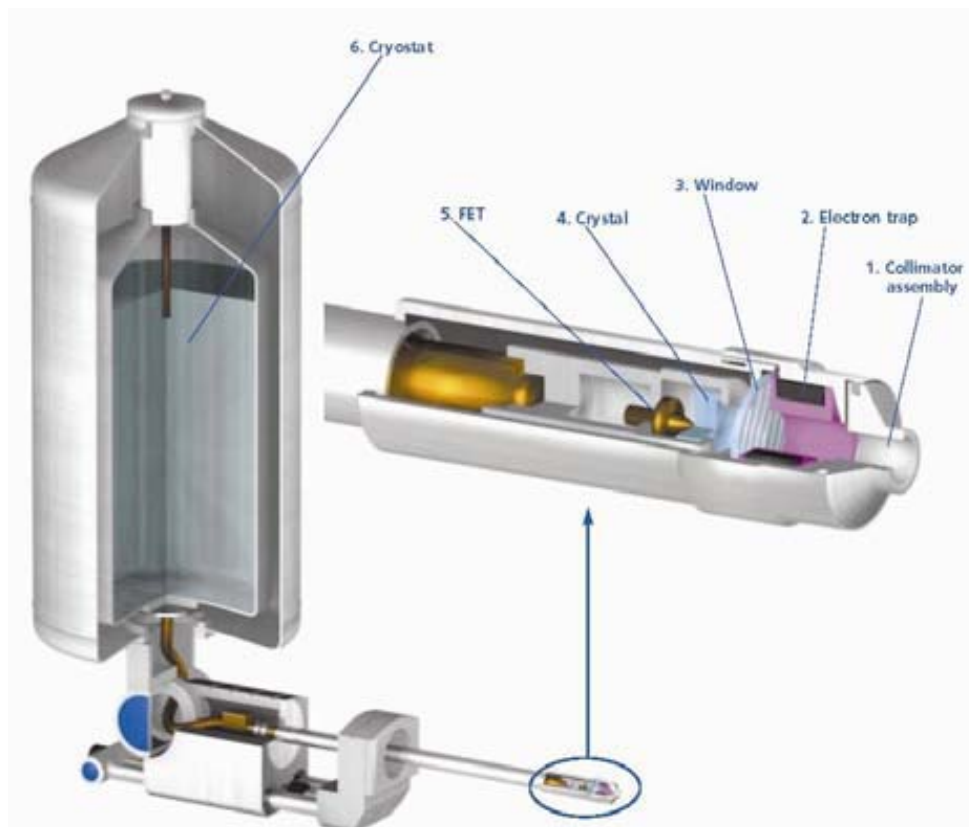


Рис. 1.8. Модель энергодисперсионного детектора.

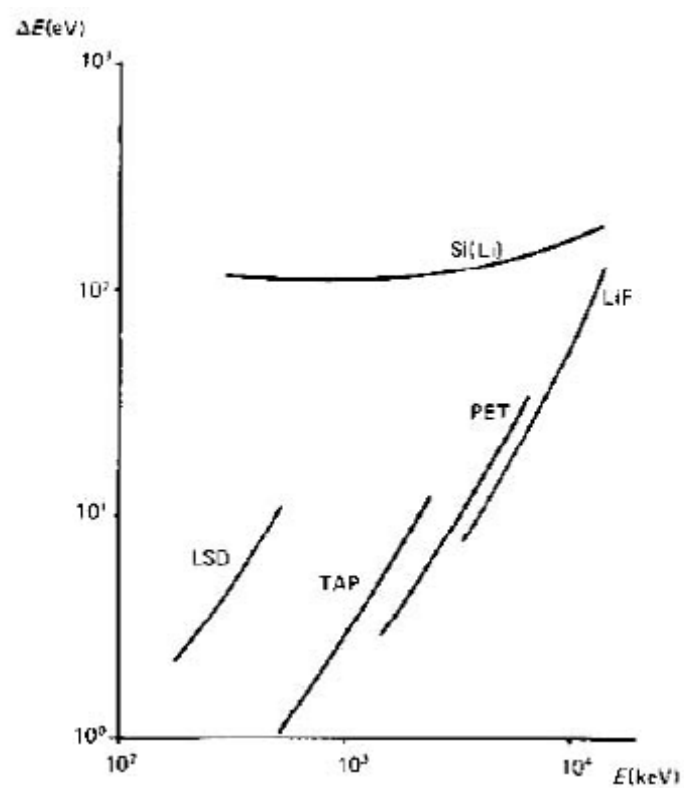


Рис. 1.9. Сравнение энергетических разрешений волнового и энергодисперсионного микроанализа.

2. Устройство растровых электронных микроскопов

Схема, с указанием основных узлов микроскопа, приведена на рис. 2.1. Расположение узлов может быть различным без изменения их функционального назначения, в некоторые микроскопы устанавливают специальные устройства для возможности работы с электронным пучком низких энергий ~ 100 эВ. В классическом варианте все детектирующие устройства устанавливаются в камере микроскопа, для чего в ней делают специальные посадочные места. В некоторых конструкциях детекторы размещаются в колонне микроскопа. Ускоряющее напряжение в растровых микроскопах – от 100 В до 30 кВ. В большинстве современных микроскопах возможно поддержание в камере микроскопа как высокого ($10^{-1} - 10^{-2}$ Па) так и низкого вакуума (10 – 200 Па). Отдельные модели растровых микроскопов оснащают специальной системой анализа образцов при давлении паров H_2O до ~ 3000 Па, что позволяет анализировать биологические объекты без специальной подготовки и при комнатной температуре.

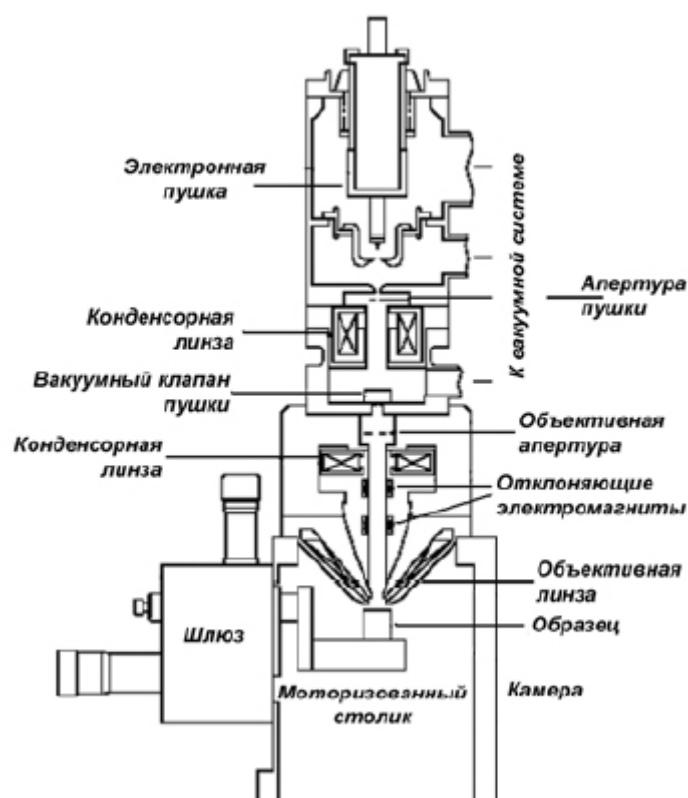


Рис. 2.1. Схема основных узлов растрового микроскопа

Принципиальное устройство микроскопа Leo Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford

Прибор предназначен для проведения исследований во всех областях материаловедения, в области нано- и биотехнологии. Прибор позволяет работать с

образцами большого размера, кроме того он поддерживает режим работы в условиях переменного давления для исследования непроводящих образцов без подготовки.

Параметры:

- Ускоряющее напряжение от 0.1 до 30 кВ (катод с полевой эмиссией)
- Максимальное увеличение до $\times 3000000$
- Сверхвысокое разрешение – до 1 нм (при 20 кВ)
- Режим низкого вакуума с давлением от 2 до 133 Па
- Моторизованный столик с пятью степенями свободы
- Наличие 4-х детекторов регистрирующих электроны с энергиями 0-20 кэВ
- Разрешение EDX детектора 129 эВ на линии $K_{\alpha}(\text{Mn})$, скорость счета до 100000 имп/с

Комплектация растрового электронного микроскопа Leo Supra 50 VP представлена на рисунке 2.2.

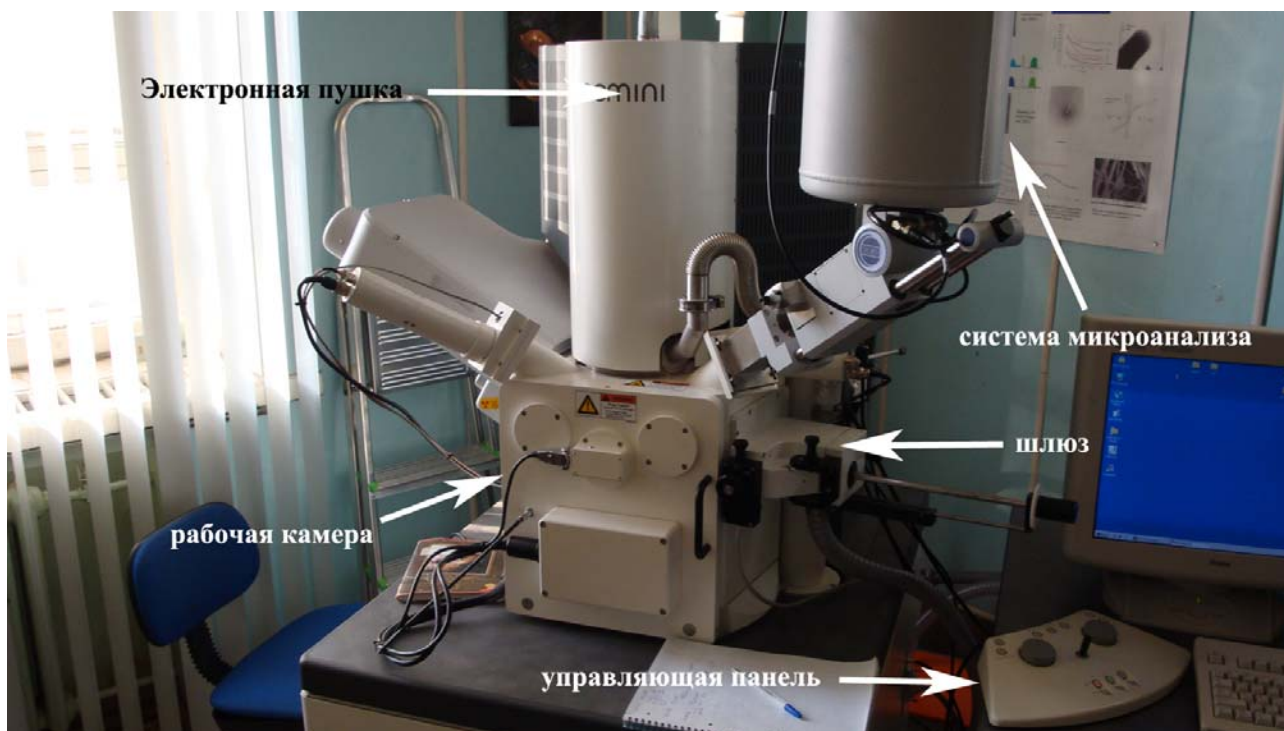


Рис. 2.2. Устройство растрового электронного микроскопа.

3. Инструкция по эксплуатации растрового электронного микроскопа Leo Supra 50 VP.

1. Перед съемкой образцов необходимо совершить соответствующую для того или иного вида измерений пробоподготовку.

В большинстве случаев исходный порошок в небольшом количестве насыпают на проводящий углеродный скотч, приклеенный к необходимому металлическому держателю. Избыток порошка “сдувают” грушей. В случае непроводящих образцов производят напыление тонкого слоя углерода.

Приготовление суспензий

Одним из основных способов подготовки твердых образцов для исследований в нанометровом масштабе является методика приготовления суспензии. Суспензию приготавливают путем измельчения и растирания твердого вещества в необходимом растворителе. Полученную суспензию накапывают на металлическую пластину и дожидаются испарения растворителя.

Приготовление таблеток

Для получения более точных результатов при исследовании распределения элементов методом РСМА в качестве исследуемого образца используют таблетки. Для приготовления таблеток хорошо перемолотый порошок помещают в прессформу. Непосредственно перед прессованием порошок разравнивают с помощью шпателя для обеспечения равномерности распределения вещества в объеме прессформы. Прессформу с порошком и вставленным пуансоном помещают в пресс. Процесс прессования проводится при давлении 5 атмосфер в течение 10 минут. Давление с прессформы следует снимать постепенно, так как при быстром снятии давления в образце возможно образование напряжений, которые могут приводить к нежелательному растрескиванию таблеток.

2. Включить микроскоп. Включить компьютер и/или мониторы.

3. Запустить программу: Start-> Programs-> Leo-32 -> SEM User Interface (Пуск-> Программы -> Leo-32 -> SEM User Interface) или ярлык на рабочем столе leo.exe. Ввести свое имя и пароль (рис. 3.1).

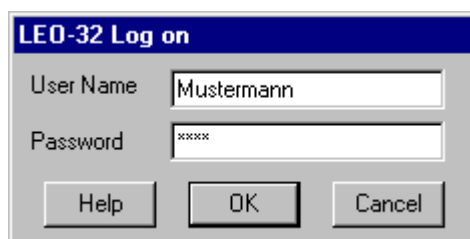


Рис. 3.1. Окно ввода логина и пароля.

4. Стоит отметить, что практически вся работа с программным обеспечением осуществляется в четырех окнах: главное окно (рис. 3.2); окно главных характеристик прибора, рис. 3.3а (Sem Control, для открытия выбрать Tools->Goto Control Panel, или нажать Ctrl+G); окно работы со шлюзом, рис. 3.3б (Airlock, для открытия выбрать Tools->Goto Panel->Airlock) и окно работы с держателем, рис. 3.3в (Stage manager, для открытия выбрать Stage->Stage Manager).

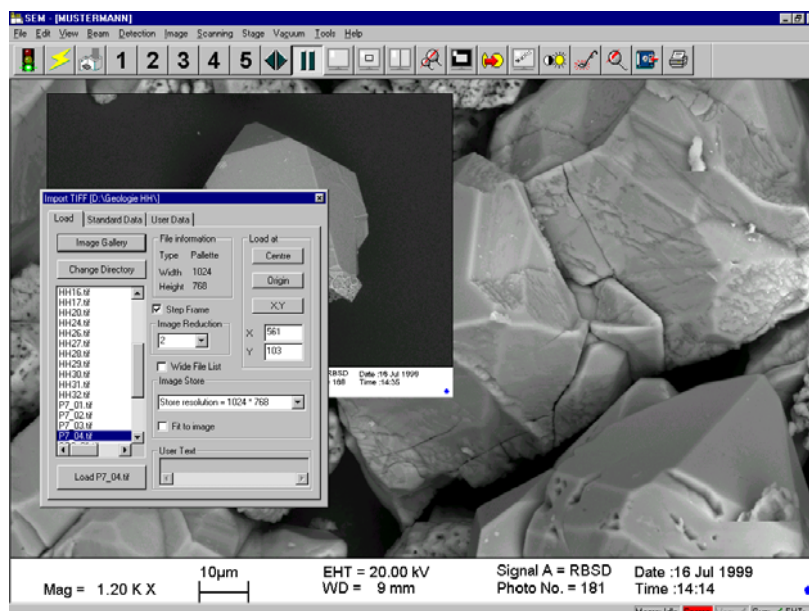


Рис. 3.2. Главное окно программы leo.exe.

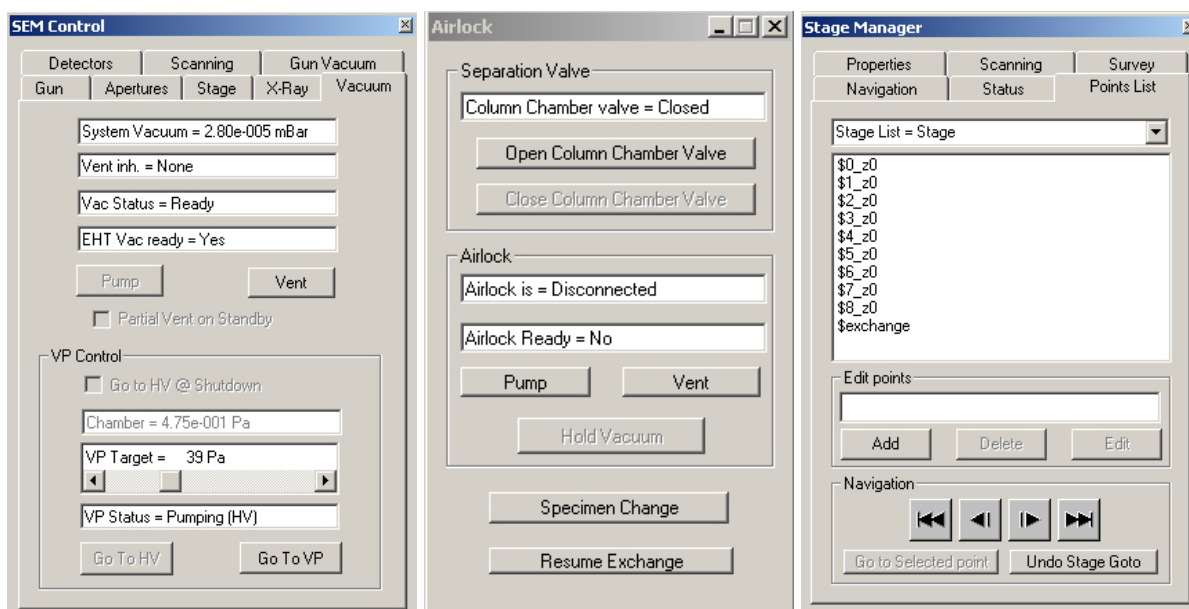


Рис. 3.3. Вспомогательные окна программы leo.exe.

5. Закрепить образцы на столиках держателя (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Держатель, на столики которого закрепляются образцы.

6. Если размер образцов не превышает размеров входного отверстия шлюза, то необходимо:

а) Открыть дверцу шлюза. Закрепить держатель (рис. 3.5). Закрыть дверцу шлюза.

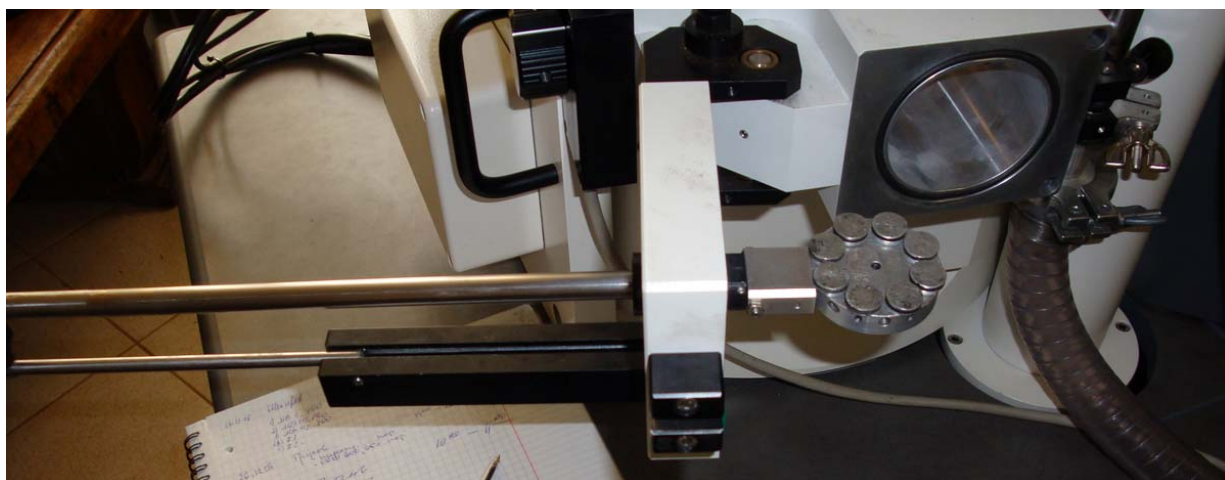


Рис. 3.5. Закрепленный держатель.

Откачать воздух из шлюза, для этого в окне Airlock последовательно нажать на Pump, Close column chamber valve (рис. 3.6a). Открыть внутреннюю камеру. Закрепить держатель на столике. Закрыть внутреннюю камеру. Провентилировать шлюз: в окне Airlock необходимо нажать: Vent+open column chamber valve (рис. 3.6б).

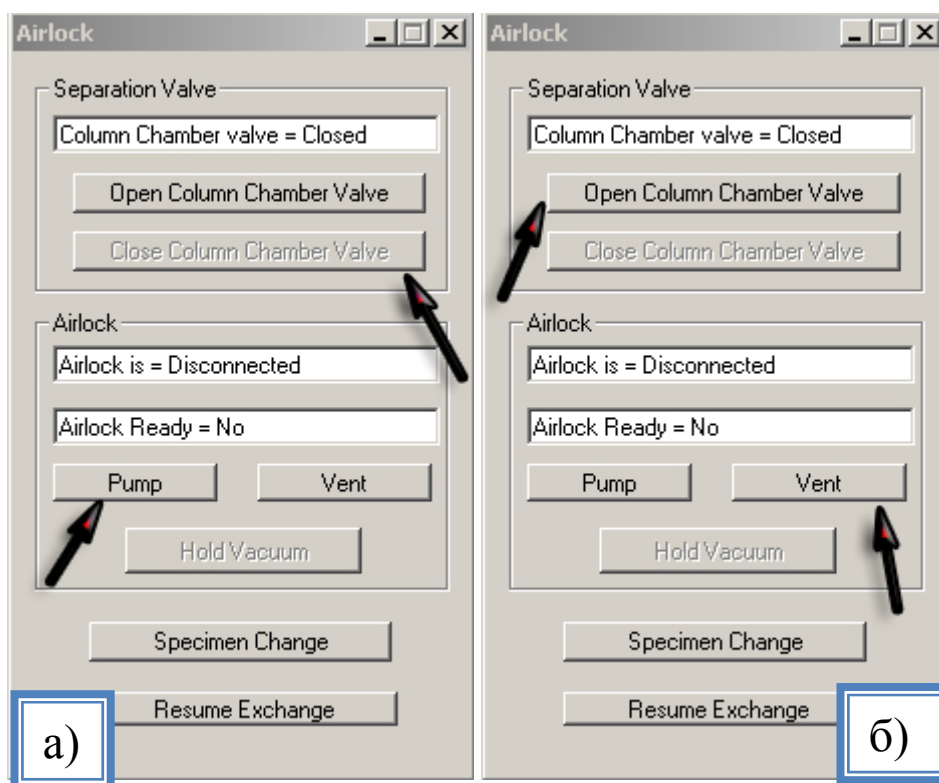


Рис. 3.6. Окно Airlock.

б) В ряде случаев размеры образца превышают размеры входного отверстия шлюза. В этом случае необходимо открыть непосредственно внутреннюю камеру, выполнив следующий ряд действий: рекомендуется переместить столик в положение образца номер «0» (в окне Stage Manager в закладке points list выбрать \$0_z0), открыть баллон с азотом, провентилировать внутреннюю камеру (в окне Sem Control выбрать закладку Vacuum, нажать Vent), открыть камеру, закрепить держатель на столике, закрыть камеру. Откачать воздух из внутренней камеры (в окне Sem Control выбрать закладку Vacuum, нажать Pump), рис. 3.7.

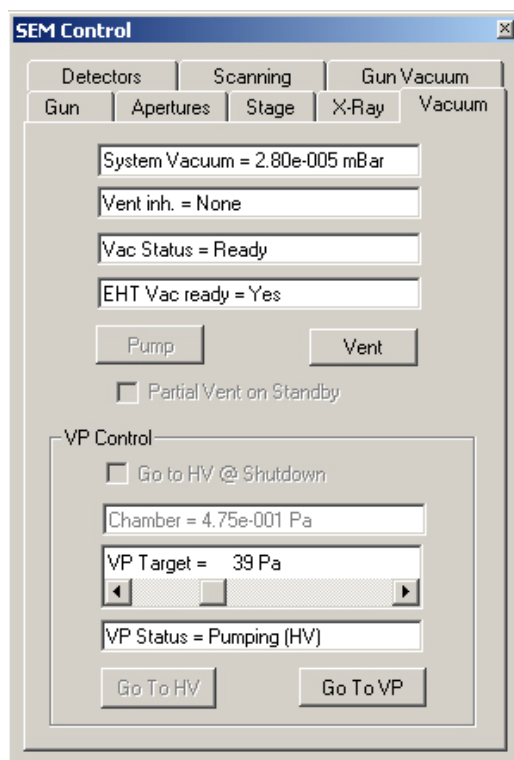


Рис. 3.7. Закладка Vacuum в окне Sem control

7. Включить пушку: в закладке Gun окна SEM Control выбрать EHT on (рис. 3.8), при этом необходимо выбрать соответствующих вольтаж (EHT Target).

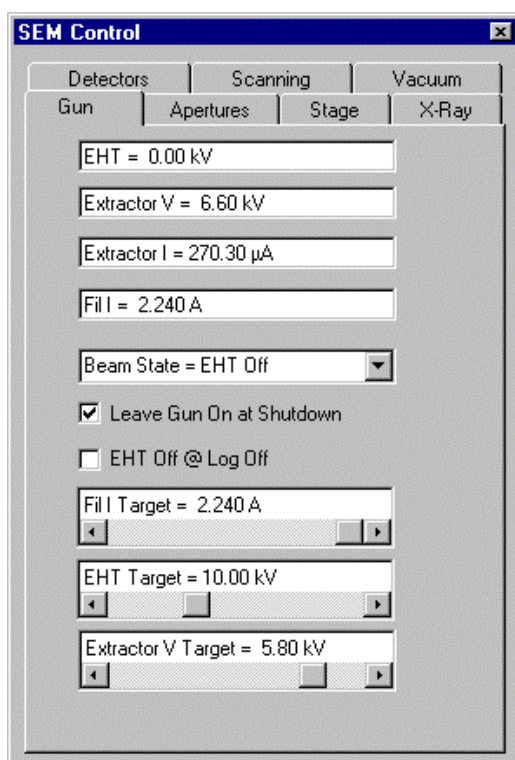


Рис. 3.8 Закладка Gun в окне Sem control.

8. Выбрать нужный образец (Stage manager-> points list).

9. В закладке Detectors выбрать соответствующий детектор (in-lens, SE2, VPSE или QBSD), выбрать соответствующее рабочее расстояние, напряжение, апертуру и ток (например, in-lens: WD = 5mm, Voltage = 5 kV; SE2:WD = 10 mm, Voltage =10kV), рис. 3.9.

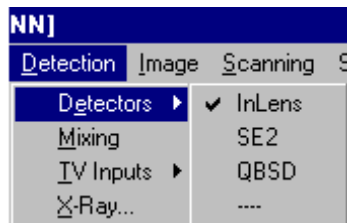


Рис. 3.9. Выбор детектора.

В случае детектора VPSE необходимо перейти в режим низкого вакуума: открыть подачу азота, в окне Sem Control в закладке Vacuum выбрать Goto VP и выбрать соответствующие значения напряжения, давления и скорости сканирования (в закладке Detectors окна Sem Control пункты collector BIAS, VP Target, Scan speed, соответственно). После окончания работы с низким вакуумом необходимо обратно переключиться в режим высокого вакуума (в окне Sem Control в закладке Vacuum выбрать Goto HV) и закрыть баллон с азотом.

10. Произвести съемку.

Изменение параметров с использованием мыши:

Активировать фокусировку мышью можно путем нажатия на иконку увеличение/фокусировка (magnification/focus). В нижней строке состояния показаны параметры, регулируемые мышью. Левая кнопка мыши отвечает за изменение увеличения, средняя за фокус (зеленое и желтое поля, соответственно). Настройка происходит нажатием соответствующей кнопки и движением мыши вправо или влево. Подобные операции одинаковы для всех изменений настроек с помощью мыши. Например, нажатием на иконку яркость/контраст (brightness/contrast) подобным образом можно корректировать данные настройки изображения (левая кнопка – яркость, правая - контраст). Подобным образом регулируется и астигматизм. Также существует возможность введения абсолютных значений соответствующих параметров. Для этого необходимо нажать на соответствующий параметр в строке состояния и ввести необходимое значение. Кроме того, существует возможность мягкого и жесткого изменения параметров, для этого необходимо в строке состояния выбрать Coarse/Fine (жесткое/мягкое) или нажать на кнопку Tab.

Для того, чтоб точно выбрать место съемки используется сочетание клавиш Ctrl+Tab и мышью указывается соответствующая точка, при этом выбранная точка переносится в центр экрана.

После того, как определенно соответствующее положение и настроены все параметры съемки, необходимо сохранить изображение, для этого сначала убирают шум (в закладке

Scanning окна SEM Control команда Noise reduction = Pixel Avg, рис. 3.10), затем непосредственно сохраняют изображение (меню File->Save Image или сочетание клавиш Ctrl+E).

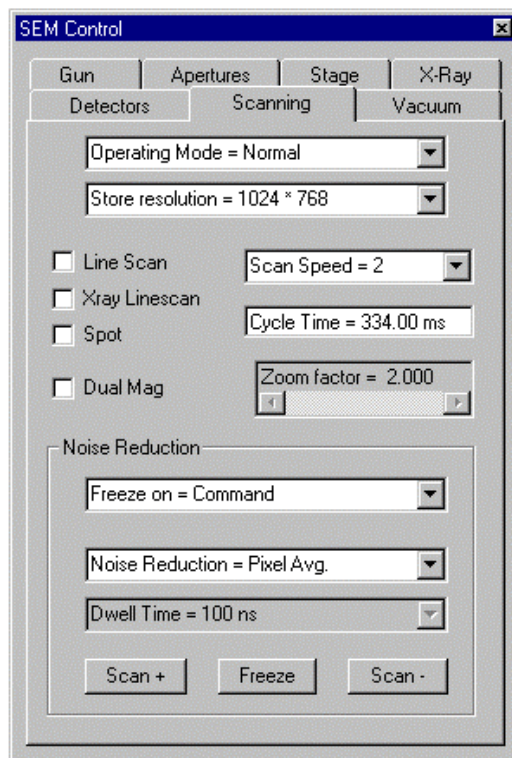


Рис. 3.10. Закладка Scanning в окне Sem control.

11. Переключить в положение TV. Держатель поставить в положение \$exchange.
12. Вытащить держатель: откачать воздух (Pump+ Close column chamber valve), открыть камеру, закрепить держатель, оттащить ручку, закрыть камеру. Провентилировать: Vent, открыть баллон с воздухом. Если размеры образцов превышают размеры входного отверстия шлюза, повторить действия, описанные в пункте 5б).
13. Выйти из программы: в меню File выбрать log off.
14. При необходимости сохранить фотографии в \\leo\private
15. Почистить столики держателя от остатков углеродного скотча.

4. Примеры исследования образцов

За рабочий период было исследовано более 70 образцов, в данном отчете предоставлены измерения и их первичная обработка для некоторых из них.

1) Образец GS-3 (рис. 4.1). Исходные данные: порошок аэрогеля VO_2 , полученный сверхкритической сушкой.

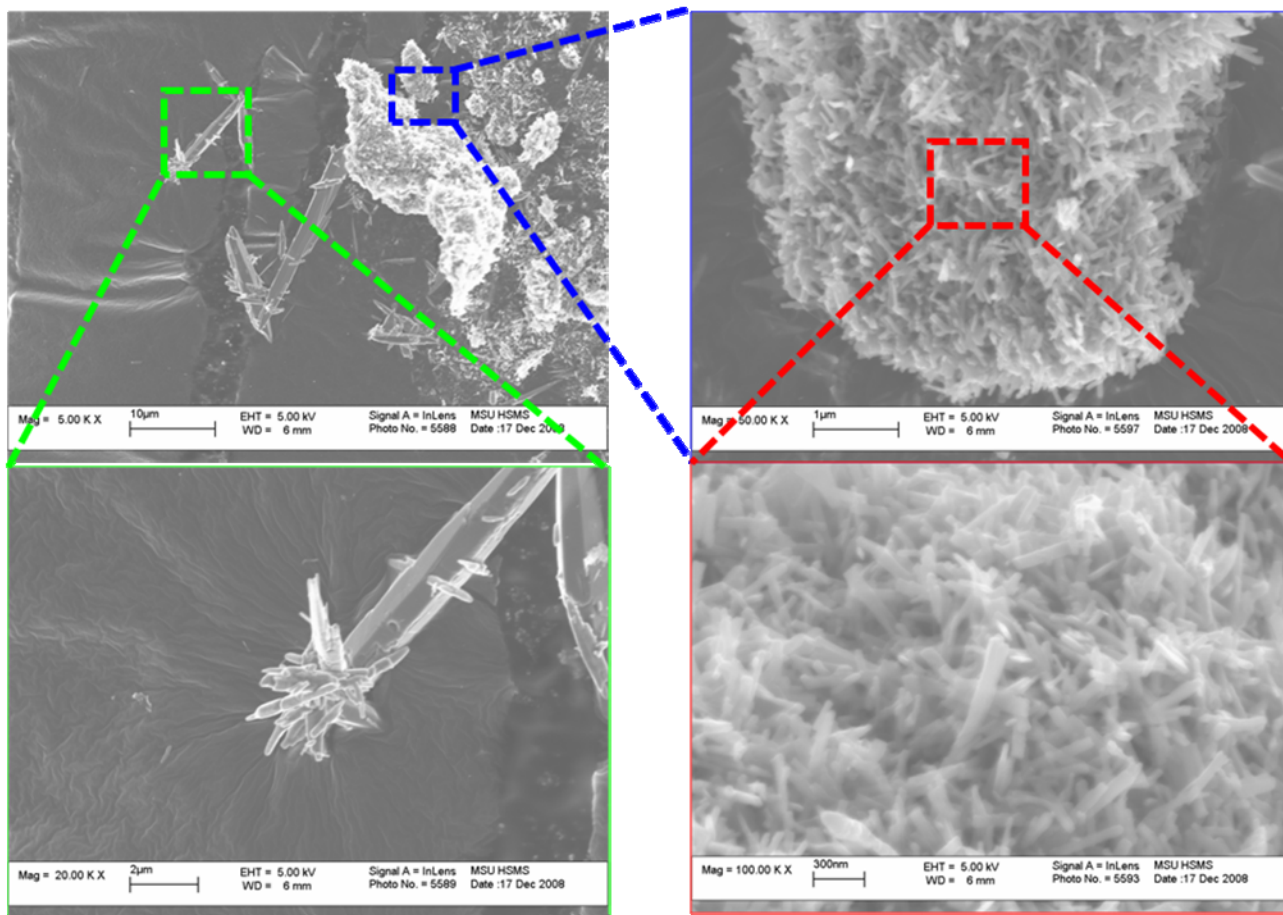


Рис. 4.1. Микрофотографии образца VO_2 (GS-3), полученного сверхкритической сушкой.

На рис. 4.1 изображены микрофотографии аэрогеля VO_2 , полученного сверхкритической сушкой. Данный образец состоит из одномерных стержней микрометрового масштаба, а также из агломератов наностержней.

Микростержни имеют длину $\sim 10\text{-}15$ мкм, диаметр $\sim 700\text{-}1500$ нм. На изображениях можно видеть, что данные стержни содержат значительное количество дефектов.

Наностержни, составляющие агломераты размера $5\text{-}50$ мкм, являются достаточно качественными кристаллами, т.к. они не содержат дислокаций. Диаметр этих стержней составляет $\sim 100\text{-}200$ нм, длина достигает значений $500\text{-}800$ нм. Следует отметить, что наностержни в агломератах располагаются хаотично, заметного упорядочения не наблюдается.

2) Образец #10 и #14 (Лебедев), рис 4.2. Исходные данные: наностержни оксида цинка, полученные на проводящей подложке ИТО.

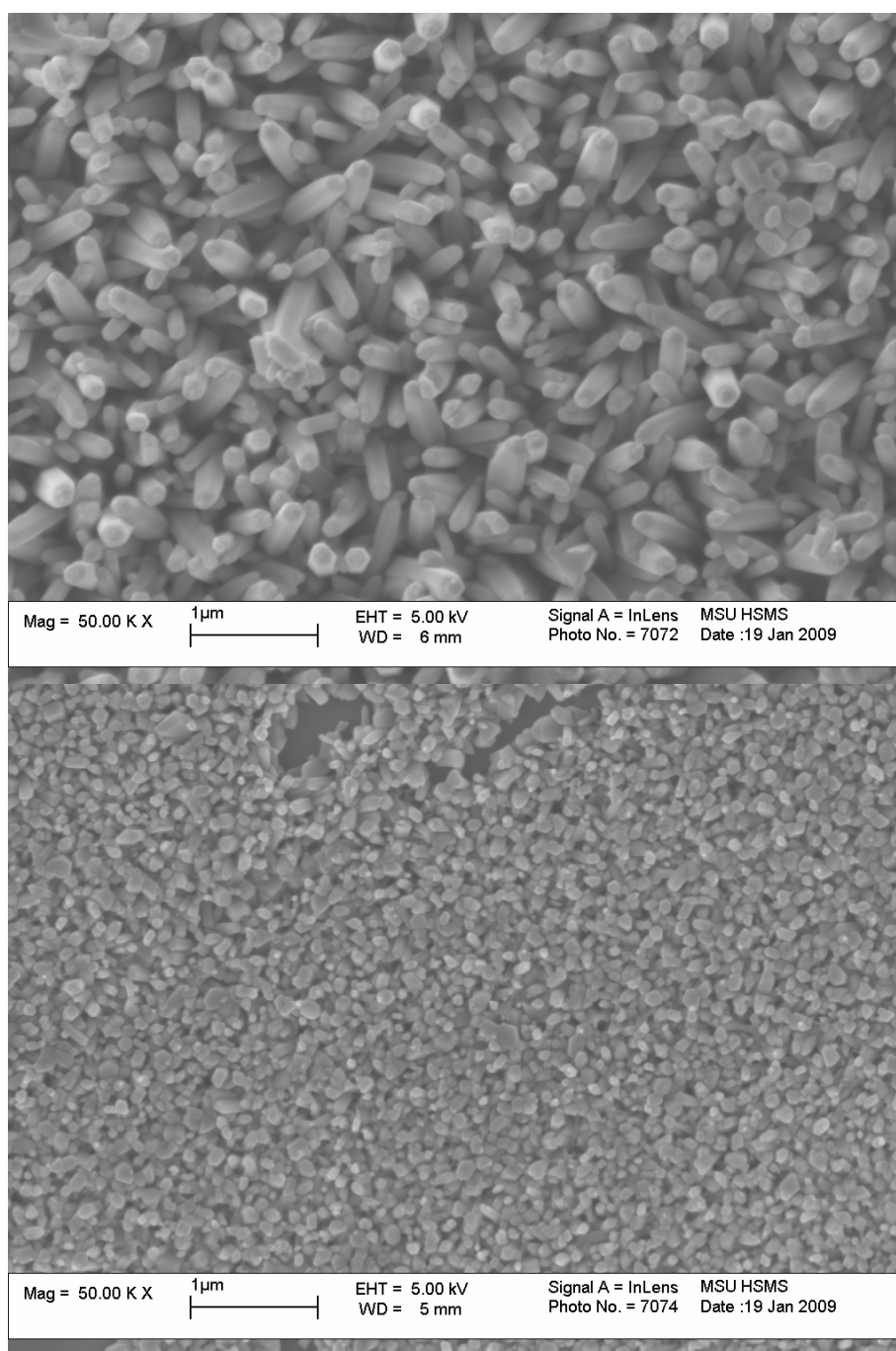


Рис. 4.2. Микрофотографии наностержней оксида цинка, полученных на проводящих подложках (образцы #10 и #14).

На первом изображении можно различить отдельные стержни, имеющие гексагональное поперечное сечение. Наиболее вероятно, что эти стержни представляют собой кристаллический оксид цинка. Из этого снимка можно сделать вывод о том, что подложка покрыта стержнями практически полностью, так как на снимке отсутствуют участки ровной поверхности, которые можно идентифицировать как подложку. С другой стороны, стержни расположены под различными углами, что позволяет определить их истинные размеры и форму.

На втором изображении можно различить участок подложки, но сложно сказать что-либо о форме кристаллов. Единственный вывод, который достоверно можно сделать на основании этого изображения – это установление формы поперечного сечения кристаллов.

6. Рекомендуемая литература

1. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский анализ // Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Перевод с английского языка. Москва, Мир, 1984.
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.
3. Исследование материалов методами растровой электронной микроскопии. Методическая разработка к курсу дистанционного образования // Гаршев А. В., Путляев В.И. Москва 2008.
4. http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope