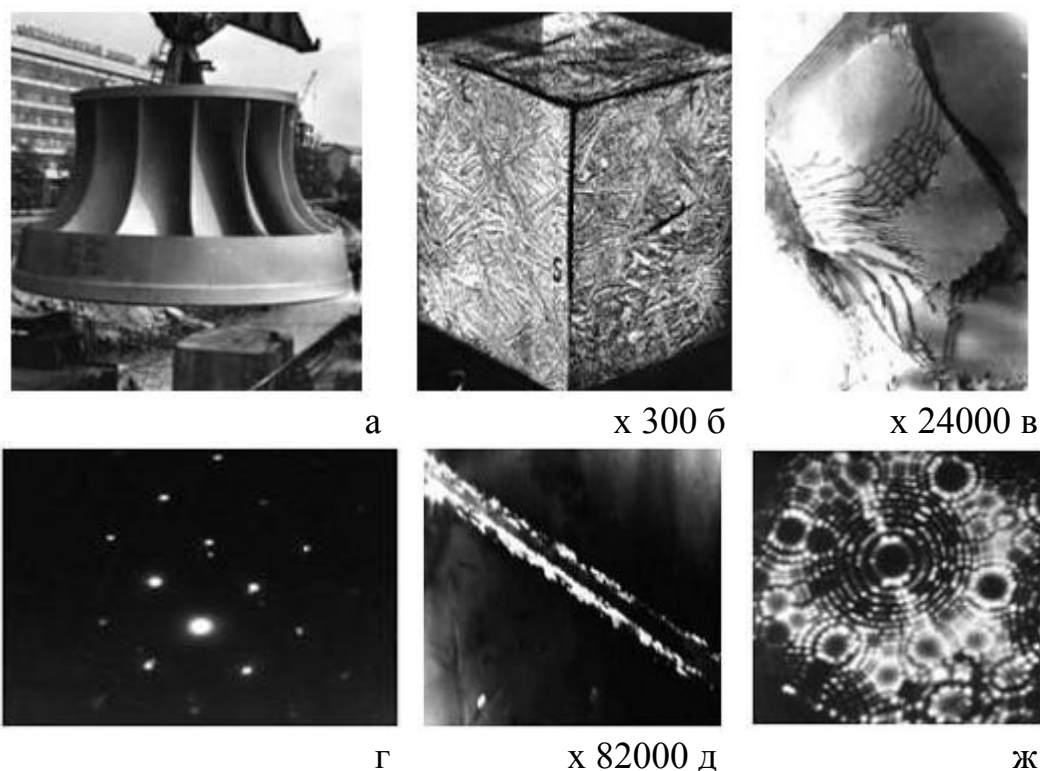


## ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (ЭМ)

### Введение в ЭМ

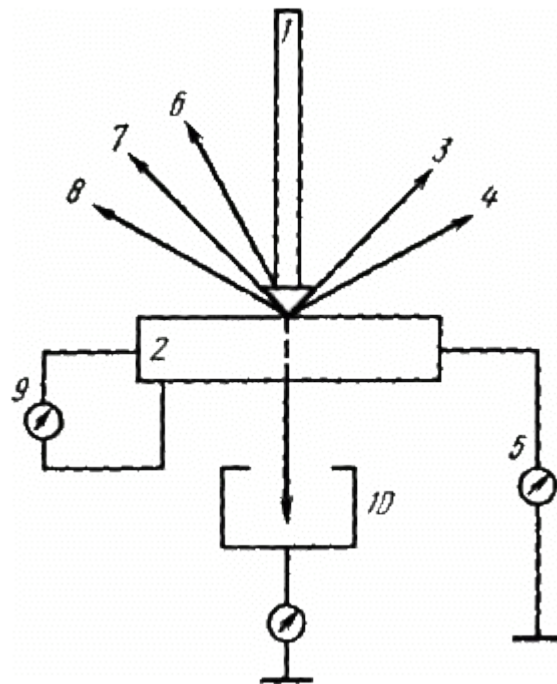
На современном этапе в условиях стремительного развития техники исследователям все чаще приходится наблюдать и правильно объяснять явления, происходящие в конструкционных материалах не только на макро- (рис 1,а.), но и на микро- (рис 1,б.), субмикро- (рис 1,в.) и атомном- (рис.1,ж) уровнях. Этому способствуют, соответственно, визуальный осмотр, оптические приборы, а также высоковольтные растровые (РЭМ) и просвечивающие (ПЭМ) электронные микроскопы с повышенной разрешающей способностью, вплоть до 0,001 мкм.



*Рис. 1. Изображения строения материала гидротурбины на макро- (а); микро- (б); субмикро- (в-д) и атомном (ж) уровнях; в режиме микродифракции (г) и темнопольного изображения (д).*

Растровые электронные микроскопы формируют изображение объекта при сканировании его поверхности электронным зондом. Просвечивающие электронные микроскопы позволяют получать светлопольное (рис. 1,в) или темнопольное (рис. 1,д) изображение строения тонких металлических фольг, соответственно, в результате прохождения насквозь или дифракции электронов от ряда параллельных кристаллографических атомных плоскостей, с одного и того же участка объекта. Сопоставляя дифракционные картины (электронограммы, рис.1,г) от выделенных участков с их изображениями (рис.1,д), можно изучать структурные и

кристалло-графические особенности строения материалов изделий в машиностроении.



*Рис. 2. Эффекты, возникающие при взаимодействии пучка электронов с веществом: 1 - электронный пучок; 2 - образец; 3 - отраженные электроны; 4 - вторичные электроны; 5 - ток поглощенных электронов; 6 - катодолуми-несценция; 7 - рентгеновское излучение; 8 - Оже-электроны; 9 - наведенный ток; 10 - прошедшие электроны.*

Конструктивно различные виды высоковольтных микроскопов разрабатываются с учетом физики и геометрии результирующих излучений, возникающих при взаимодействии высоковольтного ускоренного пучка электронов с исследуемым веществом. На рис. 2 представлена схема эффектов, возникающих при взаимодействии пучка электронов с веществом. Как видно из рисунка, часть электронов после взаимодействия с веществом проходят через образец (тонкий слой толщиной менее 2000 А) без изменения своего направления (10); часть электронов отражаются от плоскостей атомов по закону Вульфа-Брега. Обработку информации, которую несут эти лучи, выполняют просвечивающие электронные микроскопы. В результате взаимодействия электронного пучка с веществом, часть из них отражается от поверхности образца: упруго (3) или неупруго (4). Обработку информации, которую несут эти лучи, выполняют растровые электронные микроскопы.

# ПРОСВЕЧИВАЮЩИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

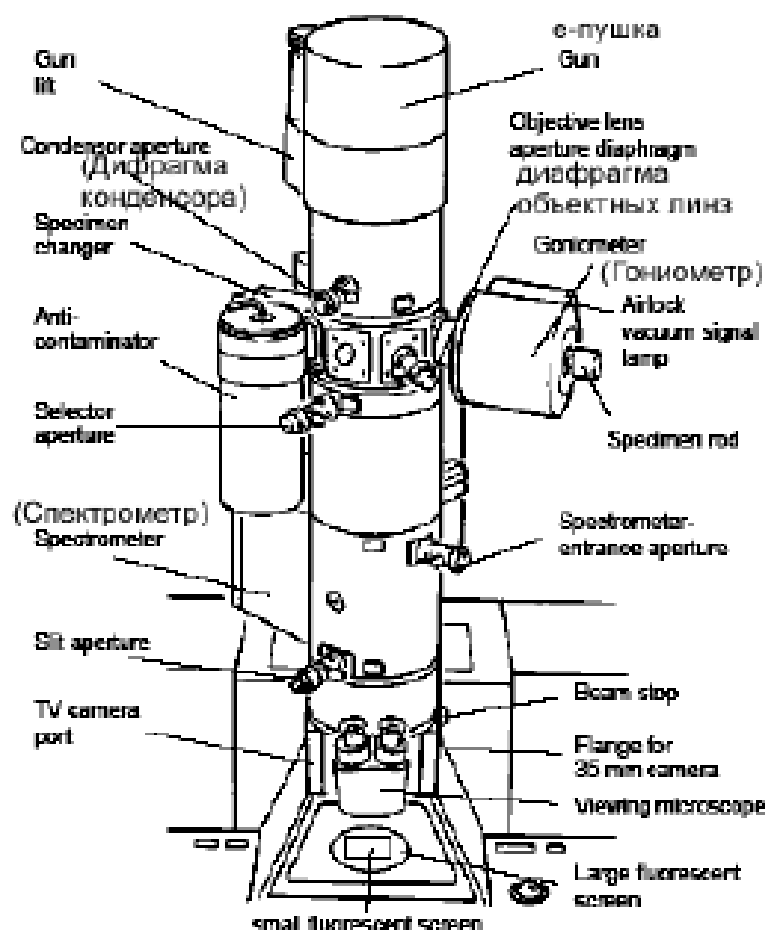
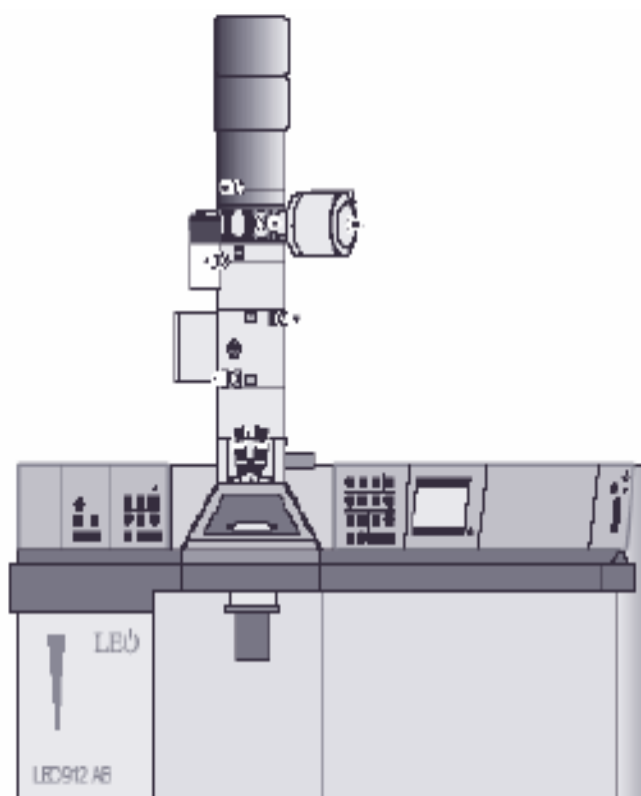




Рис. 1 - ПЭМ LEO-912AB

а) Внешний вид, б) расположение основных узлов LEO-912AB, в) схема электронной оптики

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Электронный пучок в ПЭМ должен иметь определенные характеристики, которые задаются как электронным источником, так и конструкцией пушки. Основными характеристиками электронного источника являются **интенсивность, яркость, когерентность, стабильность**.

**Интенсивность и яркость (Не путать яркость и интенсивность!).**

*Интенсивность источника* - это число испускаемых электронов за единицу времени, отнесенное к единице площади излучающей поверхности, т.е. плотность эмитируемого тока.

*Яркость* - это плотность тока в единице телесного угла. Величина яркости весьма важна для микроанализа в ПЭМ и СЭМ, где используются очень тонкие пучки, но не столь важна для стандартной ПЭМ.

Рассмотрим источник, имеющий диаметр  $d_0$  излучающей поверхности, испускающий ток  $i_e$  с угловой расходимостью  $\theta_0$  (полураствор конуса). Эти величины могут быть определены в точке, называемой кроссовером, где электроны фокусируются после вылета из источника, см. рис. 2.2. Плотность тока равна  $i_e / [(d_0/2)^2]$ , а телесный угол -  $\theta_0^2$  и яркость равна

$$= 4i_e / [(d_0)^2], \quad (2.1)$$

В этом соотношении в явном виде не нашел отражения важный факт, что линейно растет с увеличением ускоряющего напряжения. Это заложено в уменьшении  $\theta_0$  с увеличением  $E_0$ . Это является одним из мотивов развития ПЭМ на 300-400 кВ. ***Очевидно, что, чем выше яркость, тем больше плотность тока на образце, тем больше информации можно получить, но тем больше радиационных нарушений в радиационно-чувствительных образцах.***

**Когерентность и энергетический разброс**

Всем известно, что белый свет некогерентен, поскольку является смесью волн с разными длинами. Чтобы получить когерентный пучок электронов, необходимо создать пучок, в котором электроны имеют одинаковую длину волны, т. е. монохроматичный пучок. В реальном пучке имеется разброс по энергиям электронов  $E$ , и электрон можно представить как волновой пакет с длиной когерентности (шириной пакета).

$$\lambda = h/E, \quad (2.2)$$

где  $v$  - скорость электронов,  $h$  - постоянная Планка. Для увеличения длины когерентности необходимо использовать стабилизированные блоки питания электронного источника и высокого напряжения. Как видно из Табл. 2.1, значения  $E$  находятся в пределах от 0.1 эВ (АЭП) до 3 эВ (ТЭП W-катод). Это конечно, очень малый разброс по сравнению с  $E_0 = 100 - 400$

кэВ, так что термин «белый» не применим к электронному пучку даже для W-катодной ТЭП. Длина когерентности, в соответствии с (2.2) составляет порядка нескольких сотен нанометров. Длина когерентности уменьшается по мере прохождения электронов через образец, поскольку электроны теряют энергию. Так как процесс потери энергии - статистический, то увеличивается и разброс по энергии.

### **Пространственная когерентность и размер источника**

Пространственная когерентность обусловлена размерами источника. Идеальная пространственная когерентность подразумевает испускание из одной точки источника. Т. о., размер источника определяет пространственную когерентность, чем меньше размер, тем выше когерентность. Пространственная когерентность может быть оценена подсчетом числа интерференционных полос в электронной дифракционной картине от края отверстия, аналогично оптической дифракции на бипризме Френеля. Критический размер источника  $d_c$ , когда сохраняется когерентность, может быть оценена из соотношения

$$d_c = \lambda / (2\theta), \quad (2.3)$$

где  $\lambda$  - электронная длина волны,  $\theta$  - угол расходимости пучка из ионного источника. Воспользовавшись этим соотношением, для разумных величин  $\lambda$  и  $\theta$  можно получить, что когерентность сохраняется при размерах источника всего в несколько нанометров. Когерентность можно повысить путем

- ☛ Уменьшения  $d_c$ , например, используя автоэмиссионный электронный источник
- ☛ Использованием малой апертуры, уменьшающей угол
- ☛ Если размер источника большой (например, W-катод, см. ниже), то можно уменьшить энергию, увеличивая тем самым,  $\lambda$ .

### **Стабильность**

Стабильность пучка определяется стабильностью высокого напряжения и стабильностью электронного источника. Термоэлектронные источники обычно стабильны за исключением начального и конечного периодов работы. Обычно вариация интенсивности не превышает 1% в час. Стабильность автоэлектронного источника обычно не велика, и его 5%-ная стабильность обеспечивается за счет электрической обратной связи. Стабильность улучшается с улучшением вакуума.

## **ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРОНОВ (ЭЛЕКТРОННЫЕ ПУШКИ - ELECTRON SOURCE/GUNS)**

Используются 2 основных типа электронных пушек: термоэлектронные (ТЭП) (thermoelectronic or thermoionic source) и автоэмиссионные (АЭП или FEG - field emission gun). Отметим сразу, что эти два источника *не взаимозаменяемы!* АЭП дает более монохроматический пучок, но ПЭМ с АЭП стоит в ~ 2 раза дороже, чем с ТЭП.

### **Источник с термоэлектронной эмиссией**

Мы можем нагреть вещество до такой температуры, что электроны могут преодолевать потенциальный барьер,  $\Phi$ , разделяющий поверхность и вакуум. Этот барьер называется «работой выхода» ("work function") и измеряется обычно в вольтах. Согласно закону Ричардсона,

$$J = AT^2 \exp(-\Phi/kT), \quad (2.4)$$

где  $A$  - «константа» Ричардсона в единицах  $A/m^2K^2$ , зависящая от материала, ток  $J$  возникает когда источник нагрет до температуры  $T$  при которой  $kT$  сопоставимо с потенциальным барьером  $\Phi$ . Однако, если  $kT$  достигает несколько эВ, то большинство материалов либо плавится, либо испаряется. Поэтому, в ТЭП используют либо материалы с высокой температурой плавления, либо с очень малой работой выхода. На практике используют либо вольфрамовую нить ( $T_m=3660$  K), либо гексаборид лантана ( $LaB_6$ ), имеющий низкую работу выхода. Характеристики источников перечислены в Табл. 2.1.

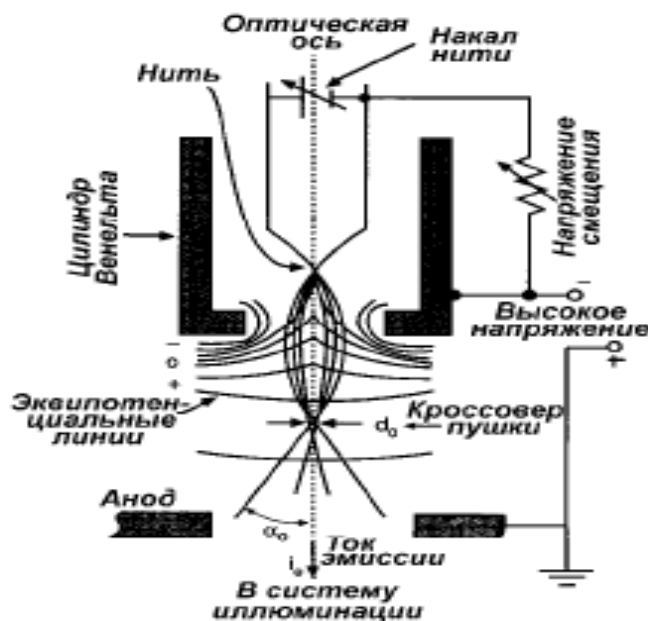


Рис. 2.2 – Схема работы термоэлектронной пушки

W-катод иногда называют нитью (filament), поскольку это - проволока 0.1 мм в диаметре. На рис.2.2 изображена схема функционирования ТЭП [10], а на рис. 2.3 - внешний вид одной из модификаций ТЭП с W-нитью. В зарубежной литературе встречается также термин «hairpin», ввиду V-образной формы катода, рис. 2.4.

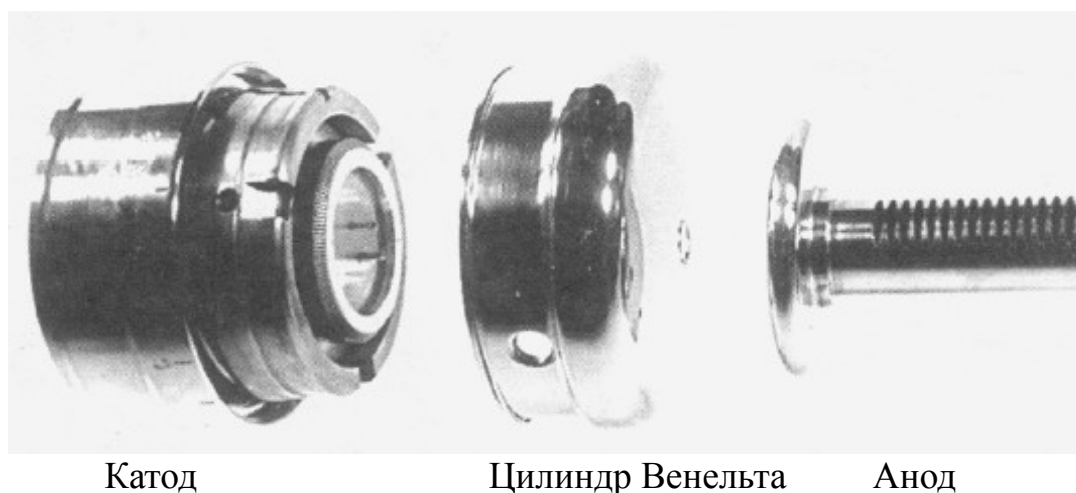


Рис. 2.3 – Внешний вид ТЭП с W- катодом

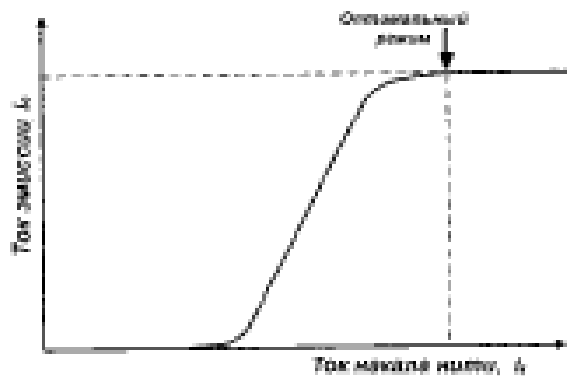
Источник на кристалле гексаборида лантана имеет четкую огранку, характерную для кубической решетки с ориентацией  $\langle 001 \rangle$

Вся ТЭП является триодом, где сетка – это цилиндр Венельта. Анод имеет отверстие по центру. Катод и ц.В. находятся под высоковольтным потенциалом (порядка  $E_0$ ), относительно анода, который заземлен. W-нить нагревается за счет дополнительного источника питания, LaB<sub>6</sub>-источники обычно нагреваются путем контакта с нитью накала, обычно рениевой, нагреваемой резистивным путем. Имея небольшой негативный потенциал относительно катода, цилиндр Венельта является, по сути, простой линзой, которая фокусирует пучок в позиции кроссовера пушки, рис.2.2.



Типичная зависимость эмиссионного тока ТЭП от тока накала изображена на рис. 2.6.





Начиная с некоторого тока накала, эмиссионный ток не возрастает (*режим насыщения*). Режим *недонасыщения*, т.е. при несколько меньшем токе, чем ток насыщения, часто является оптимальным, он обеспечивает долговечность и достаточную яркость источника. Качественно это проиллюстрировано на рис. 2.4. Количественно, яркость определяется выражением (2.1), где  $s_{i0}$  размер источника, а  $a_0$  - расходимость пучка в кроссовере, рис. 2.2. Ток в кроссовере -  $i_0$ .

Режим ТЭП также определяется напряжением смещения на цилиндре Венельта, рис. 2.7. Если смещение мало, то расходимость и размеры пучка велики (мала яркость), если смещение слишком велико, то падает ток [11]. Оптимальный режим накала устанавливается по изображению катода на флуоресцирующем экране ПЭМ, точнее по изображению кроссовера, как показано на рис. 2.4, 2.6 и 2.7. Разориентировка пушки устраняется ее

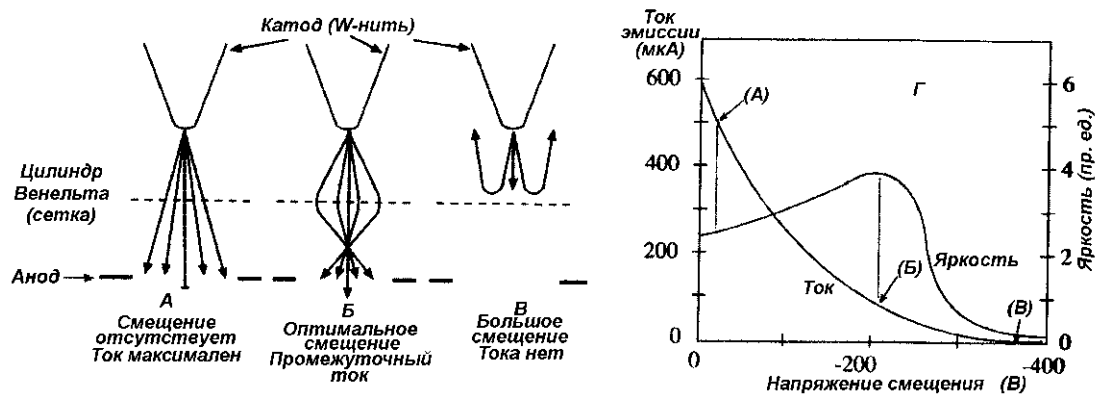


Рис. 2.7. Влияние напряжения смещения на цилиндре Венельта на ток пучка.

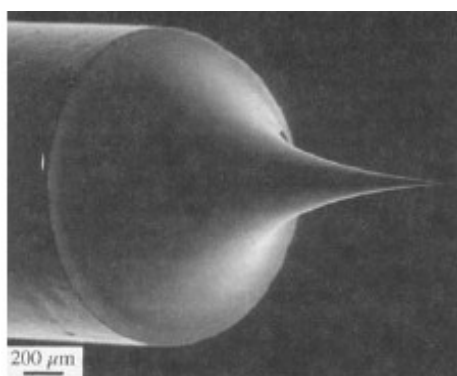
наклоном в соответствии с инструкцией к конкретному микроскопу. При работе с  $LaB_6$  источником необходимо помнить, что кристалл  $LaB_6$  не достаточно стоек относительно тепловых ударов, поэтому, нагрев и охлаждение кристалла необходимо медленно (рекомендуются несколько пауз 10-20 сек). Иногда выгоднее работать с недонасыщенным  $LaB_6$  источником, рис. 2.6, поскольку в этом случае когерентность оказывается

выше.

*Для работы с тонкими пучками ( $< 100$  нм) оптимизация яркости является очень важной.*

В современных СЭМ электронная пушка обычно тщательно съюстирована на максимальное значение  $v$ , поэтому пользователь может не иметь доступа для оптимизации цилиндра Венельта. В ПЭМ с широким пучком, обычно нет необходимости оптимизировать  $v$ , поэтому можно просто увеличивать плотность пучка, чтобы изображение было ярче, уменьшая смещение на цилиндре Венельта (emission control). Но при этом условия насыщения могут измениться, так что после этого нужно проверить ток нагрева нити (LaB<sub>6</sub>).

## АВТОЭМИССИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ (АЭП)



Катод автоэмиссионной пушки

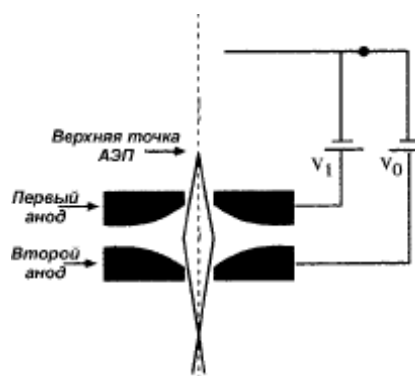


Схема АЭП

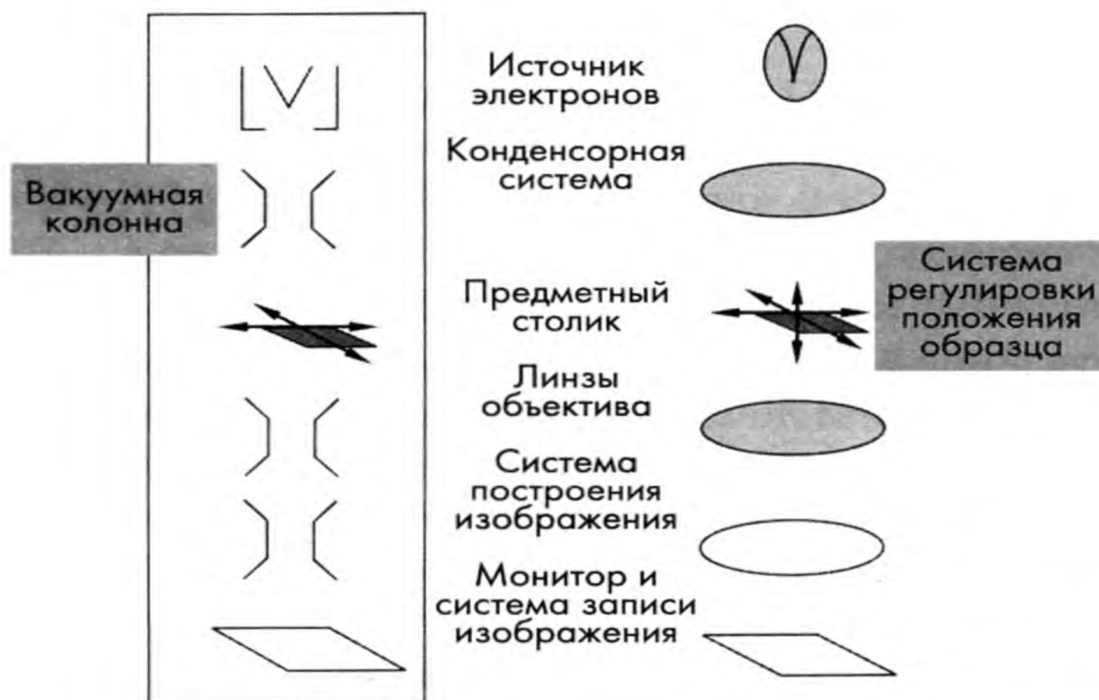
АЭП представляет собой диод, в котором катодом является нить, обычно вольфрамовая, конец которой сильно вытянут и заострен, рис.2.8а. Анод состоит из 2-х частей, рис.2.8б. 1-й анод имеет положительный потенциал ( $\sim 10$  кВ) относительно катода и является «вытягивающим» для электронов электродом, 2-й электрод ускоряет электроны до требуемой энергии. Комбинированное воздействие двух линз аналогично действию достаточно рафинированной линзы. Существенным является требование высокого или ультравысокого вакуума для работы АЭП. Если в вакууме  $10^{-7}$  торр один монослой загрязнений нарастает менее чем через минуту, то при вакууме  $10^{-10}$  торр - за 7 часов. Поэтому, время от времени требуется «очистка» АЭП катода путем реверсирования потенциала катода, либо нагревом до температуры  $\sim 5000$  К.

Табл.2.1. Параметры электронных источников

	Единицы	Вольфрам	LaB <sub>6</sub>	АЭП
Работа выхода, $\Phi$	эВ	4.5	2.4	4.5
Конст. Ричардсона, А	А/м <sup>2</sup> К <sup>2</sup>	$6 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	
Рабочая температура	К	2700	1700	300
Пл. тока	А/м <sup>2</sup>	$5 \cdot 10^4$	$10^6$	$10^{10}$
Размер кроссовера	им	50	10	<0.01
Яркость	А/м <sup>2</sup> стеррад	$10^9$	$5 \cdot 10^{10}$	$10^{13}$
Энергетич. разброс	эВ	3	1.5	0.3
Стабильность эмиссионного тока	% час	<1	<1	5
Вакуум	Па	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-8}$
Долговечность	час	100	500	>1000



	Единицы	Вольфрам	LaB <sub>6</sub>	АЭП
Работа выхода, Ф	эВ	4.5	2.4	4.5
Конст. Ричардсона, А	А/м <sup>2</sup> К <sup>2</sup>	6 10 <sup>5</sup>	4 10 <sup>5</sup>	
Рабочая температура	К	2700	1700	300
Пл. тока	А/м <sup>2</sup>	5 10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>10</sup>
Размер кроссовера	μм	50	10	<0.01
Яркость	А/м <sup>2</sup> стеррад	10 <sup>9</sup>	5 10 <sup>10</sup>	10 <sup>13</sup>
Энергетич. разброс	эВ	3	1.5	0.3
Стабильность эмиссионного тока	% час	<1	<1	5
Вакуум	Па	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-8</sup>
Долговечность	час	100	500	>1000



#### 4.1.1. Волновые свойства электронов

Возможность фокусировки электронного пучка обусловлена дуалистической природой электронов, которые обладают свойствами и частиц, и волны. Этот дуализм выражается *формулой де Бройля* для длины волны:

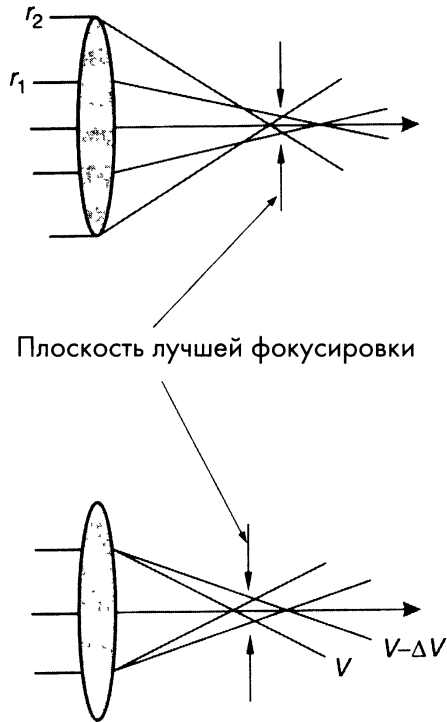
$$\lambda = h/mv, \quad (4.1)$$

где  $m$  – масса электрона,  $v$  – его скорость и  $h$  – постоянная Планка. Если ускоряющее напряжение электронной пушки равно  $V$ , энергия электронов описывается формулой:

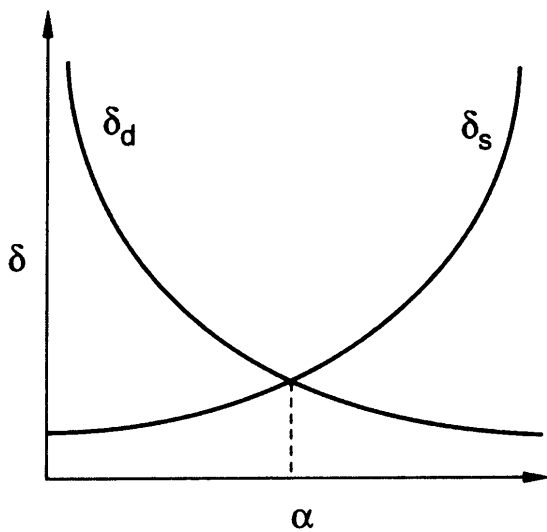
$$mv^2/2 = eV, \quad (4.2)$$

где  $e$  – заряд электрона. Отсюда получаем  $\lambda = h/\sqrt{2meV}$  или  $\lambda = \sqrt{1,5/V}$  нм, где  $V$  измеряется в вольтах. Это выражение приближенное, поскольку при ускоряющих напряжениях, реально используемых в электронном микроскопе, скорость электрона может приближаться к скорости света. *Релятивистские* эффекты учитываются более точным уравнением:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV \frac{1+eV}{m_0c^2}}}, \quad (4.3)$$



**Рис. 4.4.** Сферическая (а) и хроматическая aberrации (b) не позволяют собрать параллельный луч в одну точку. В фокальной плоскости электроны собираются в круг.



**Рис. 4.5.** Пределы разрешения, обусловленные дифракцией электронов и сферической aberrацией линз, имеют обратную зависимость от угловой апертуры объектива. В результате, существует оптимальная апертура объектива  $\alpha$ , при которой он имеет максимальное разрешение.

### 4.1.2. Разрешающая способность и абберация линз

Рассмотрим работу электронного микроскопа более подробно, обратив внимание на малую величину угла расхождения пучка.

#### 4.1.2.1. Дифракционный предел разрешения

Дифракционный предел разрешения, как и для оптического микроскопа, в соответствии с критерием Рэля равен  $\delta = 0,61 \lambda/n \sin\alpha$ . В вакууме  $n = 1$ , и при малых  $\alpha$  можно считать  $\sin\alpha \approx \alpha$ . Используя приведенное выше значение длины волны, получаем  $\delta_d = 0,61 \lambda/\alpha = 0,75/[\alpha V^{1/2} (1+10^{-6}V)]$ . Для фиксированного угла расхождения электронов  $\alpha$  разрешение микроскопа можно улучшить путем увеличения ускоряющего напряжения. Промышленно выпускаемые приборы ограничены ускоряющим напряжением 1 МВ, хотя в экспериментальных приборах использовалось напряжение 3 МВ. При таких напряжениях большинство материалов *повреждается* пучком, особенно при длительной экспозиции. Эксперименты с максимально высоким разрешением (в которых получено изображение кристаллической решетки) обычно выполняют при напряжении 300 – 400 кВ, являющимся порогом *радиационного повреждения* большинства материалов. При таких напряжениях легко разрешаются две точки, расстояние между которыми равно 0,15–0,2 нм (оно ограничивается абберацией линз).



#### 4.1.2.2. Сферическая aberrация

Параллельный пучок электронов фокусируется электромагнитной линзой в некоторую точку, положение которой зависит от расстояния между лучом и оптической осью линзы (рис. 4.4а). Более удаленные от оптической оси электроны фокусируются *ближе* к линзе. Это явление называют *сферической aberrацией*. В результате, в фокальной плоскости пучок собирается в пятно, радиус которого определяет предел разрешающей способности, оцениваемый по формуле  $\delta_s = C_s \alpha^3$ , где  $C_s$  – коэффициент сферической aberrации электромагнитной линзы. В отличие от *дифракционного предела* разрешающей способности  $\delta_d$ , который обратно пропорционален угловой апертуре объектива  $\alpha$ , *aberrационный предел* разрешения  $\delta_s$  пропорционален кубу апертуры (рис. 4.5).

Как следствие, при фиксированном значении коэффициента сферической aberrации имеется оптимальная апертура объектива, при которой он имеет максимальное разрешение. Поскольку разрешающая способность объектива лимитируется максимальной из двух величин  $\delta_d$  и  $\delta_s$ , оптимальную разрешающую способность объектив имеет при  $\delta_d = \delta_s$ . Отсюда получаем  $C_s \alpha^3 = 0,61 \lambda / \alpha$ , и оптимальная апертура объектива определяется из уравнения  $\alpha^4 = 0,61 \lambda / C_s$ . Оптимальная апертура объектива зависит от величины ускоряющего напряжения (длины волны) и коэффициента сферической aberrации линзы. Типичные значения этого коэффициента для электромагнитной линзы немного меньше 1 мм. Для  $C_s = 0,6$  мм и длины волны  $\lambda = 0,0037$  нм, соответствующей энергии электронов 100 кэВ, оптимальная величина  $\alpha$  равна  $8 \times 10^{-3}$ .

### 4.1.2.3. Хроматическая aberrация

Хроматическая aberrация линзы обусловлена тем, что в магнитном поле быстрые электроны отклоняются гораздо слабее, чем медленные. Поэтому высокоэнергетичные электроны имеют большее фокусное расстояние, и в фокальной плоскости параллельный пучок собирается в пятно, радиус которого определяется разбросом энергии электронов и коэффициентом хроматической aberrации линзы.

Имеется несколько причин хроматической aberrации, хотя наибольшее значение имеет разброс энергии электронов. Если источник электронов является термическим, относительный разброс тепловой энергии равен  $\Delta E/E_0 = kT/eV$ , где  $k$  – постоянная Больцмана, и  $e$  – заряд электрона. Для  $T = 2000$  К (типичная температура разогретой вольфрамовой нити) при энергии электронов 100 кэВ отношение  $\Delta E/E_0$  равно  $1,5 \times 10^{-6}$ . Кроме того, электроны теряют энергию при *неупругом взаимодействии* с образцом, что приводит к дополнительному увеличению разброса энергии. Потери энергии особенно значительны при большой толщине образца и наличии тяжелых атомов (например, металла). Нестабильность тока электромагнитных линз также приводит к хроматической aberrации, поскольку она изменяет фокусное расстояние. Величина хроматической aberrации линзы связана с разбросом энергии пучка формулой:

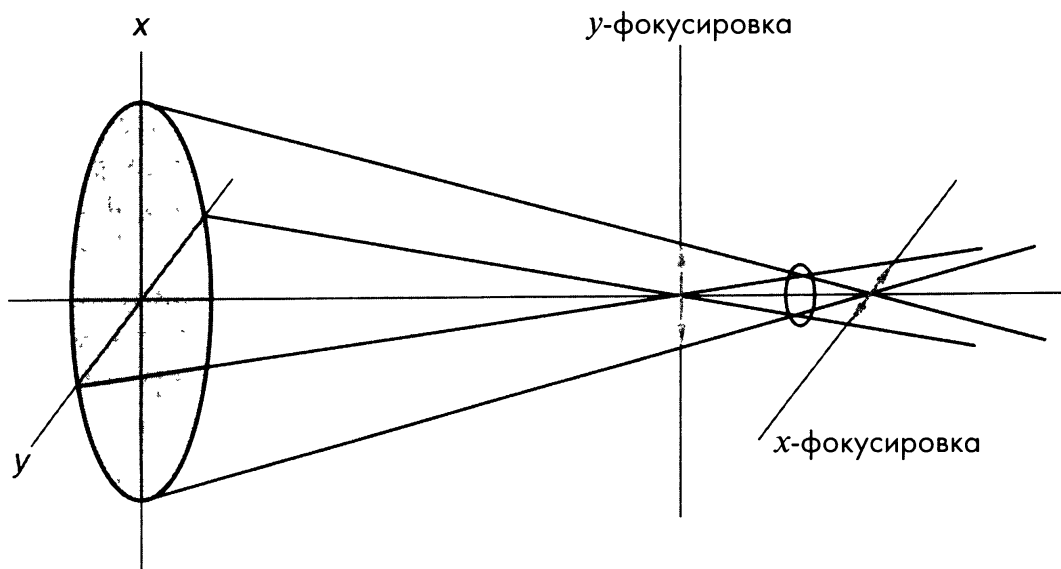
$$\delta_c = C_c \frac{\Delta E}{E_0} \alpha, \quad (4.4)$$

где  $C_c$  – коэффициент хроматической aberrации линзы и  $\Delta E/E_0$  – относительная нестабильность или ускоряющего напряжения, или тока линзы объектива. Как и в случае сферической aberrации, разрешение возрастает с ростом  $\alpha$ , однако этот рост имеет линейный характер. Если *стабильность ускоряющего напряжения* электронной пушки и *стабильность тока* электромагнитной линзы достаточно высоки, хроматическая aberrация не должна представлять проблему. Тем не менее, остаются проблемы, связанные с *неупругим взаимодействием с образцом*.

#### 4.1.2.4. Астигматизм линз

Осевая симметрия электрооптической системы чрезвычайно важна для работы электронного микроскопа. Юстировка и ориентация линз строго вдоль оси микроскопа является критическим фактором, определяющим работу прибора. Особенно важное значение имеет юстировка *линзы объектива*, чрезвычайно чувствительной к изменению размера, положения, диэлектрических свойств и загрязнению образца, а также апертуры объектива.

Осевая асимметрия системы выражается в зависимости фокусного расстояния от направления относительно оптической оси (рис. 4.6). В отличие от оптических линз, *астигматизма* электромагнитных линз избежать принципиально нельзя из-за их асимметрии и чрезвычайной чувствительности системы к разориентации и загрязнению образца. Тем не менее, величина астигматизма может быть снижена. Астигматизм системы уменьшают корректирующими катушками, магнитное поле которых перпендикулярно оптической оси и магнитному полю главных катушек. Токи корректирующих катушек регулируют, пытаясь достичь точной магнитной симметрии системы. Обычно используют четыре пары корректирующих катушек, образующих *октополюсную* антиастигматическую систему.



**Рис. 4.6.** Одной из причин астигматизма линзы является осевая асимметрия системы. Она ведет к неравенству фокусного расстояния в перпендикулярных направлениях.