

1.12. ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Цель лекции: *изучение методов электронной микроскопии.*

1.12.1 ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОННУЮ МИКРОСКОПИЮ

Электронная микроскопия – это совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел, их локального состава и микрополей (электрических, магнитных и др.) с помощью электронных микроскопов (ЭМ) – приборов, в которых для получения увеличенного изображения используют электронный пучок. Электронная микроскопия включает также методики подготовки изучаемых объектов, обработки и анализа результирующей информации. Различают два основных направления электронной микроскопии: трансмиссионную (просвечивающую) и растровую (сканирующую), основанных на использовании соответствующих типов ЭМ. Они дают качественно различную информацию об объекте исследования и часто применяются совместно. Известны также отражательная, эмиссионная, оже-электронная, лоренцова и иные виды электронной микроскопии. Далее приведены некоторые основные понятия.

Электронный луч – направленный пучок ускоренных электронов, применяемый для просвечивания образцов или возбуждения в них вторичных излучений (например, рентгеновского).

Ускоряющее напряжение – напряжение между электродами электронной пушки, определяющее кинетическую энергию электронного луча.

Разрешающая способность (разрешение) – наименьшее расстояние между двумя элементами микроструктуры, видимыми на изображении раздельно (зависит от характеристик ЭМ, режима работы и свойств образцов).

Светлопольное изображение – увеличенное изображение микроструктуры, сформированное электронами, прошедшими через объект с малыми энергетическими потерями (структура изображается на экране электроннолучевой трубки (ЭЛТ) темными линиями и пятнами на светлом фоне).

Темнопольное изображение формируется рассеянными электронами (основной пучок электронов при этом отклоняют или экранируют) и используется при изучении сильнорассеивающих объектов (например, кристаллов); по сравнению со светлопольным выглядит как негативное.

Хроматическая абберация – снижение скорости электронов после просвечивания объекта, приводящее к ухудшению разрешения; усиливается с увеличением толщины объекта и уменьшением ускоряющего напряжения.

Контрастирование (химическое и физическое) – обработка исследуемых образцов для повышения общего контраста изображения и(или) выявления отдельных элементов их структуры.

Оттенивание – физическое контрастирование микрочастиц, макромолекул, вирусов, состоящее в том, что на образец в вакуумной установке напыляется тонкая пленка металла; при этом «тени» (ненапыленные участки) прорисовывают контуры частиц и позволяют измерять их высоту.

Негативное контрастирование – обработка микрочастиц или макромолекул на пленке-подложке растворами соединений тяжелых металлов (U и др.), в результате чего частицы будут видны как светлые пятна на темном фоне (в отличие от позитивного контрастирования, делающего темными сами частицы).

Ультрамикроном (ультратом) – прибор для получения ультратонких (0,01–0,1 мкм) срезов объектов с помощью стеклянных или алмазных ножей.

Реплика – тонкая, прозрачная для электронов, пленка из полимерного материала либо аморфного углерода, повторяющая микрорельеф массивного объекта или его скола.

Сканирование – последовательное облучение изучаемой поверхности узким электронным лучом – зондом с помощью развертки (в трансмиссионных приборах все поле зрения облучается одновременно).

Развертка – периодическое отклонение электронного луча по осям Хи Усцелью формирования электронного раstra.

Растр – система линий сканирования на поверхности образца и на экране ЭЛТ.

К примеру, трансмиссионная микроскопия реализуется с помощью трансмиссионных (просвечивающих) электронных микроскопов (ТЭМ), в которых тонкопленочный объект просвечивается пучком ускоренных электронов с энергией 50–200 кэВ. Электроны, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь него с небольшими энергетическими потерями, попадают в систему магнитных линз, которые формируют на люминесцентном экране (и на фотопленке) светлопольное изображение внутренней структуры. При этом удается достичь разрешения порядка 0,1 нм, что соответствует увеличениям до $1,5 \cdot 10^6$ раз. Рассеянные электроны задерживаются диафрагмами, от диаметра которых в значительной степени зависит контраст изображения.

При изучении сильно рассеивающих объектов более информативны темнопольные изображения. Разрешение и информативность ТЭМ-изображений во многом определяются характеристиками объекта и способом его подготовки. При исследовании тонких пленок и срезов полимерных материалов и биологических тканей контраст возрастает пропорционально их толщине, но одновременно снижается разрешение. Поэтому применяют очень тонкие (не более 0,01 мкм) пленки и срезы, повышая их контраст обработкой соединений тяжелых металлов (Os, U, Pb и др.), которые избирательно взаимодействуют с компонентами микроструктуры (химическое контрастирование). Ультратон-

кие срезы полимерных материалов (10–100 нм) получают с помощью ультрамикротомов, а пористые и волокнистые материалы предварительно пропитывают и заливают в эпоксидные компаунды. Металлы исследуют в виде получаемой химическим или ионным травлением ультратонкой фольги. Для изучения формы и размеров микрочастиц (микрорекристаллы, аэрозоли, вирусы, макромолекулы) их наносят в виде суспензий либо аэрозолей на пленки-подложки из формвара (поливинилформаль) или аморфного углерода, пронизываемых для электронного луча, и контрастируют методом оттенения или негативного контрастирования.

К перспективным направлениям развития относятся: повышение разрешающей способности ТЭМ и РЭМ и других видов электронных микроскопов; совершенствование способов подготовки образцов; разработка методов получения качественно новой информации и повышения чувствительности методов анализа с помощью спектрометрической системы; разработка методов компьютерной обработки полученных изображений с целью выявления содержащейся в них количественной информации о структуре объекта; автоматизация РЭМ и соединенной с ними аналитической аппаратуры.

Повышение разрешающей способности микроскопов достигается главным образом совершенствованием электронной оптики и применением новых видов электронных пушек. Замена традиционных вольфрамовых термокатодов на ориентированные катоды из LaB_6 позволила повысить электронную яркость пушек в 5–7 раз, а переход к пушкам на полевой эмиссии (автоэмиссии) с холодными катодами из монокристаллического W – в 50–100 раз, что дало возможность уменьшить диаметр электронного зонда и довести разрешение РЭМ до 1 нм, существенно снизив при этом лучевую нагрузку на образец.

Развитие способов подготовки образцов наиболее активно происходит в области электронно-микроскопического исследования структуры полимерных материалов и влагосодержащих объектов и связано преимущественно с разработкой криогенных методов (сверхбыстрое замораживание в струе хладона, прижим к металлическому блоку, охлаждаемому жидким He, низкотемпературное замещение воды органическими растворителями, криоультратомия, криомикроскопия и др.). Эти методы позволяют избежать нарушений структуры и локального состава образцов, наблюдаемых при химической фиксации и нанесении электропроводных покрытий.

Развитие компьютерной техники обусловило значительный прогресс в области математической обработки электронных изображений (компьютерная морфометрия). Разработанные аппаратно-программные комплексы позволяют запоминать изображения, корректировать их контраст; расширять диапазон яркостей путем введения условных цветов; устранять шумы; подчеркивать границы микроучастков, выделять детали микроструктуры в заданном диапазоне размеров и оптической плотности; проводить статистическую обработку изображений и строить гистограммы распределения микрочастиц по размерам, форме и ориентации; реконструировать объемные изображения структу-

ры композиционных материалов и иных объектов по микрофотографиям серийных срезов; реконструировать объемные изображения микрорельефа и строить профилограммы сечений по стереомикрофотографиям; рассчитывать локальные микроконцентрации элементов по элементно-селективным изображениям и спектрам; определять параметры кристаллических решеток по электронограммам и др.

ВИДЫ ЭЛЕКТРОННЫХ МИКРОСКОПОВ

Просвечивающий электронный микроскоп – это прибор, в котором электронный луч пропускается через ультратонкий образец, при этом взаимодействуя с ним. Образ формируется из электронов, проходящих через образец, увеличивается и усиливается собирательными линзами и появляется на экране, флуоресцентном в большинстве просвечивающих электронных микроскопов. Также может быть использован сенсор, как CCD-камера. Первый практический просвечивающий электронный микроскоп был построен Альбертом Пребусом и Дж. Хиллиером в университете Торонто (Канада) в 1938 г., используя концепции, предложенные ранее Максом Кноллом и Эрнстом Руска.

Растровый электронный микроскоп (англ. Scanning Electron Microscope, SEM) – прибор, позволяющий получать изображения поверхности образца с большим разрешением (менее микрометра). Ряд дополнительных методов позволяет получать информацию о химическом составе приповерхностных слоев.

Отражательный электронный микроскоп – это вакуумный электронно-оптический прибор для наблюдения и фотографирования многократно (до 106 раз) увеличенного изображения объектов, полученного с помощью пучков электронов, ускоренных до больших энергий. Разрешающая способность электронного микроскопа в несколько тысяч раз больше, чем у обычного оптического микроскопа; предел разрешения электронного микроскопа составляет $\sim 0,01\text{--}0,1$ нм.

Растровый просвечивающий электронный микроскоп – является комбинацией соответственно растрового и просвечивающего электронных микроскопов.

Фотоэмиссионный электронный микроскоп – электронно-оптический микроскоп, в котором изображение формируется потоком частиц, испускаемых поверхностью объекта при нагревании, наложении сильного электрического поля и т. п.

1.12.2. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

ОСНОВЫ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Теоретически максимально возможное разрешение в оптическом микроскопе было ограничено длиной волны фотонов, используемых для облучения образца, и угловой апертурой оптической системы. В начале 20-го столетия ученые обсуждали вопрос преодоления ограничений относительно большой длины волны видимого света (длины волн 400–700 метров) через использование электронов. Подобно любому веществу, электроны имеют волновые и корпускулярные свойства (как было показано де Бройлем), и их волновые свойства означают, что электронный луч может вести себя подобно лучу электромагнитного излучения. Электроны обычно генерируются в электронном микроскопе посредством термоэлектронной эмиссии из нити накаливания, обычно сделанной из вольфрама, так же как и через *light bulb* или посредством полевой эмиссии. Электроны затем ускоряются электрическим потенциалом (измеряемым в вольтах) и фокусируются электростатическими или электромагнитными линзами на образце. Прошедший через образец луч содержит информацию об электронной плотности, фазе и периодичности, которые используются при формировании изображения.

КОНСТРУКЦИЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

ПЭМ работает по схеме проходящих электронных лучей в отличие от светового металлографического микроскопа, в котором изображение формируется отраженными световыми лучами. Источник света в электронном микроскопе заменен источником электронов, вместо стеклянной оптики используются электромагнитные линзы (для преломления электронных лучей).

ПЭМ состоит из электронной пушки – устройства для получения пучка быстрых электронов и системы электромагнитных линз. Электронная пушка и система электромагнитных линз размещены в колонне микроскопа, в которой в процессе работы микроскопа поддерживается вакуум 10^{-2} – 10^{-3} Па.

Принципиальная оптическая схема ПЭМ показана на рис. 1.110. В электронной пушке катод 1 – раскаленная вольфрамовая нить испускает электроны, которые ускоряются на пути к аноду мощным электрическим полем и проходят через отверстие анода. Полученный узкий интенсивный пучок быстро летящих электронов вводится в систему электромагнитных линз электронного микроскопа. После фокусирования двухступенчатой электромагнитной линзой (конденсором) 2 электронные лучи, проходя через

объект 3, рассеиваются и далее фокусируются объективной линзой 4, формирующей первичное изображение 5 просвечиваемой электронами части объекта. Объективная линза дает увеличение примерно в 100 раз. Следующая за объективной промежуточная линза перебрасывает промежуточное изображение с небольшим увеличением (обычно до 10 раз) 6 в предметную плоскость проекционной линзы 7, а проекционная линза формирует окончательное сильно увеличенное изображение (проекционная линза дает увеличение до 100 раз). Таким образом, общее увеличение электронного микроскопа может достигать 100 000 раз.

В связи с тем, что обычные микрошлифы для исследования структуры металлов и сплавов с помощью просвечивающего электронного микроскопа непригодны, необходимо готовить специальные очень тонкие, прозрачные для электронов, объекты. Такими объектами являются реплики (слепки) с поверхности хорошо отполированных и протравленных микрошлифов (косвенный метод электронномикроскопических исследований металлов и сплавов) или металлические фольги, полученные путем утонения исследуемых массивных образцов (прямой метод электронномикроскопических исследований).

Реплика должна полностью воспроизводить рельеф поверхности микрошлифа. Схема воспроизведения рельефа поверхности микрошлифа репликой показана на рис. 1.111. Толщина реплики должна быть порядка 0,01 мкм. Реплики могут быть одноступенчатыми (слепки непосредственно с исследуемой поверхности) или двухступенчатыми (сначала получают отпечаток поверхности, на который наносят реплику, копирующую рельеф поверхности первого отпечатка).

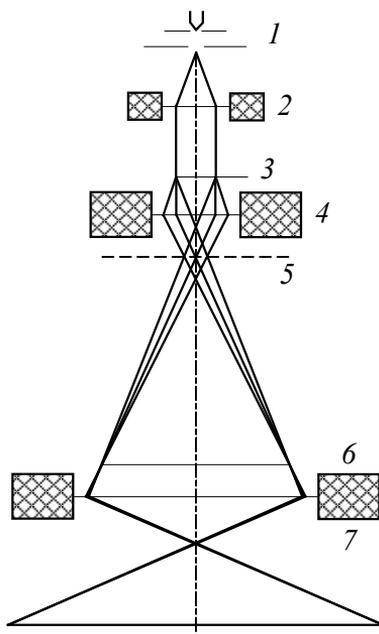


Рис. 1.110. Принципиальная оптическая схема ПЭМ:
 1 – катод; 2 – двухступенчатая электромагнитная линза (конденсор);
 3 – объект; 4 – объективная линза; 5 – первичное изображение;
 6 – промежуточное изображение; 7 – проекционная линза

Одноступенчатые реплики готовят путем распыления вещества (углерода, кварца, титана и других веществ) в вакуумированной испарительной камере (в ВИКе) и осаждения его на поверхность шлифа. Для изготовления углеродных реплик на поверхность шлифа в испарительной камере напыляют уголь с угольных стержней, нагретых пропусканием тока. Пары углерода конденсируются на поверхности шлифа, и образуется тонкая углеродная пленка (реплика). Полученные путем распыления вещества реплики позволяют воспроизводить даже самые мелкие детали рельефа поверхности исследуемого образца.

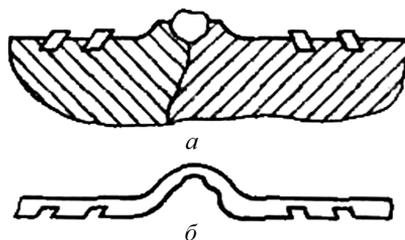


Рис. 1.111. Схема получения электронномикроскопических препаратов (реплик):
 а – исходный образец в поперечном сечении; б – готовая реплика

В качестве реплики для ряда материалов (алюминия и его сплавов, меди и др.) можно использовать оксидную пленку, которая создается на подготовленной поверхности образца путем анодирования в соответствующем растворе. Применяют также лаковые реплики, которые получают нанесением на поверхность шлифа тонкого слоя лака (4%-ного раствора коллодия в амилацетате).

При изготовлении двухступенчатой реплики (рис. 1.111, *a*) в качестве материала для первой ступени можно использовать, например, отмытую от фотоэмульсии фотографическую или рентгеновскую пленку. Ее размягчают в ацетоне и накладывают на исследуемую поверхность образца под некоторым давлением. После высыхания такой отпечаток осторожно механически снимают с поверхности и на полученный оттиск напыляют в вакууме определенное вещество, например углерод. Затем подложку (фотопленку) растворяют в ацетоне, а реплику промывают и подвергают исследованию.

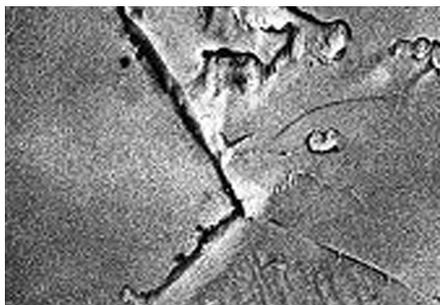


Рис. 1.112. Изображение стыка трех зерен, полученное с помощью ПЭМ на двухступенчатой реплике

Наибольшую информацию о структуре металла дает прямой метод электронномикроскопического исследования, когда объектом исследования служит тонкая металлическая фольга (рис. 1.112).

ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОСОБЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

Фольгу чаще всего готовят следующим образом. Из образца, подлежащего изучению, вырезают круглую заготовку диаметром 3 мм и толщиной 0,2–0,3 мм, которую затем утоняют шлифованием до 0,1–0,15 мм. Окончательное утонение пластинки осуществляют химическим или электролитическим (наиболее частый случай) полированием в подходящем реактиве (по химическому составу, температуре). Подготовленную пластинку погружают в электролит в качестве анода. Катодами служат две металлические пластинки, расположенные по обе стороны от образца (фольги). Электрополирование, при оптимальном соотношении тока и напряжения, продолжают до появления в центральной части полируемой пластинки одного или нескольких неболь-

ших отверстий (диаметром 0,2–0,8 мм). По краям таких отверстий участки фольги получаются наиболее тонкими и могут быть использованы для просмотра в электронном микроскопе.

При рассмотрении реплик и фольг под электронным микроскопом при больших увеличениях вид микроструктуры значительно изменяется. Поэтому для правильной расшифровки структуры необходимо начинать исследование с небольших увеличений, постепенно переходя к большим.

Для металлофизических исследований обычно используют микроскопы с ускоряющим напряжением 100–200 кВ, позволяющие просвечивать электронными лучами объекты толщиной 0,2–0,4 мкм (предельная толщина зависит от атомной массы материала). С увеличением ускоряющего напряжения возрастает проникающая способность электронов, что дает возможность изучать объекты большей толщины. Широкое применение получили электронные микроскопы УЭМВ-100, ПЭМ-100, ЭМ-200 и др. Известны электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 500, 1000, 1500 и даже 3500 кВ. Такие микроскопы позволяют изучать объекты толщиной до нескольких микрометров.

ФОРМИРОВАНИЕ ЛУЧА

Наверху ПЭМ расположен источник испускания, который может быть вольфрамовой нитью или катодом из гексаборида лантана (LaB_6). При приложении высокого напряжения к трубке (~120 кВ для большинства установок) она начинает испускать термоэлектроны. Это излучение обычно собирается в пучок с помощью цилиндра Венельта. После экстракции электронов верхняя линза ПЭМ формирует электронный пучок заданного размера в заданном месте для последующего взаимодействия с образцом.

Управление электронным пучком основано на двух физических эффектах. Взаимодействие электронов с сильным магнитным полем заставляет их подчиняться правилу правой руки. Этот эффект позволяет управлять электронным пучком при помощи системы электромагнитов. Использование магнитных полей позволяет создать магнитные линзы переменной мощности фокусировки, а также объективы, способные придавать электронному пучку определенную форму при помощи перераспределения силы магнитного потока. Кроме того, электростатические поля могут давать постоянный угол преломления электронного пучка. Комбинирование этих двух эффектов позволяет сдвигать пучок электронов, что дает возможность производить управляемое сканирование – это чрезвычайно важно для ПЭМ.

Изменяя угол наклона квадриполюсной или гексаполюсной линзы в ТЭМ, изменяем проходящий поток электронов, что дает возможность изменять увеличение. Квадриполюсный объектив представляет собой электромагнитную катушку с возможностью изменения силы магнитного поля. Использование гексаполюсной линзы просто повышает точность изменения силы.

Обычно в ТЭМ есть три этапа линзирования. Первая ступень – коллимирующие линзы, вторая – объективные линзы, третья – проекционные линзы.

Конденсорные линзы отвечают за коллимирование и формирование первичного пучка электронов. Объективные линзы окончательно фокусируют пучок на образце. Проекционные линзы используются для вывода изображения на сторонние мультимедийные устройства. Увеличение в ТЭМ определяется соотношением расстояния между образцом и объективными линзами.

МЕТОДЫ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

Метод контрастирования. Данный метод исследования в основном зависит от режима работы ПЭМ, поскольку в зависимости от режима работы активируются или деактивируются различные группы линз. Использование визуализационного комплекса совместно с уникальными возможностями линз, такими как изменение силы или отключение отдельных линз, дают широкие возможности для исследований в различных режимах.

Следующий метод – **метод светлого поля**. Данный метод является наиболее часто используемым, в котором контрастность формируется непосредственно окклюзиями. Области образца и области с более высоким атомным номером на изображении будут выглядеть темными участками, в то время как в местах, где образца нет, будут светлые области, отсюда и термин «светлое поле».

Последний метод – это **метод светлого пятна**. Детальность изображения в ПЭМ может быть увеличена, если использовать особенности некоторых участков поглощать свет. ПЭМ, используя физико-химические особенности образцов, таким образом, может значительно повышать контрастность областей. Участок поглощает электроны через фононное взаимодействие, непоглощенная часть пучка попадает на проекционные линзы, давая изображение участка. Соединения тяжелых металлов, таких как осмий, свинец, уран, могут быть использованы в ПЭМ для выборочной расстановки атомов в образце или на его поверхности. Электронный пучок, смещенный электростатическими линзами, взаимодействует с положительно заряженными атомами и отрицательно заряженными электронными облаками. Электроны с более плотными облаками выглядят на экране более темными пятнами.

НЕДОСТАТКИ И ОГРАНИЧЕНИЯ, ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЭМ

Для начала отметим недостатки просвечивающего электронного микроскопа. Материалам требуется особая подготовка перед непосредственными исследованиями, поскольку необходимо изготавливать образец такой толщины, чтобы электроны в достаточной степени проходили сквозь него. Исследуемые образцы могут быть расположены только на графене – углерод-

ном материале в один атом толщиной, что обеспечит достаточную пропускную способность. Поле зрения ПЭМ является ограниченным, что не позволяет сделать оценку всей поверхности образца. В случае с биоматериалами велика вероятность нанесения повреждений образцу.

Далее рассмотрим ограничения по разрешению. Разрешение ПЭМ зачастую ограничивается сферическими и хроматическими aberrациями. Новое поколение корректоров уже позволяет преодолеть значительную часть сферических aberrаций. Программное обеспечение для коррекции сферических aberrаций позволило получить изображение атома углерода в алмазе с достаточно высоким разрешением. Раньше этого сделать не удавалось, поскольку межатомное расстояние составляло 0,89 ангстрем (89 пикаметров, 1 ангстрем = 100 пикаметров = 10^{-10} м). Увеличение в этом случае составляло 50 миллионов раз. Способность определять расположение атомов в материалах сделал ПЭМ незаменимым инструментом для технологий, для научных исследований и разработок во многих областях, в том числе и в области гетерогенного катализа, а также в области разработки полупроводниковых приборов для электроники и фотоники.

Наконец рассмотрим применение просвечивающей электронной микроскопии. Если растровая электронная микроскопия может объяснить, как произошло разрушение в исследуемом материале изделия, как металлическая поверхность детали откликается на термопластическое воздействие внешней среды, то просвечивающая электронная микроскопия может объяснить, почему это происходит, как этому способствует структурно-фазовое состояние материала.

Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет изучать внутреннюю структуру исследуемых металлов и сплавов, в частности:

- определять тип и параметры кристаллической решетки матрицы и фаз;
- определять ориентационные соотношения между фазой и матрицей;
- изучать строение границ зерен;
- определять кристаллографическую ориентацию отдельных зерен, субзерен;
- определять углы разориентировки между зернами, субзернами;
- определять плоскости залегания дефектов кристаллического строения;
- изучать плотность и распределение дислокаций в материалах изделий;
- изучать процессы структурных и фазовых превращений в сплавах;
- изучать влияние на структуру конструкционных материалов технологических факторов (прокатки,ковки, шлифовки, сварки и т. д.).

Все перечисленные выше задачи постоянно встречаются в практической деятельности исследователей металлов и сплавов. Главной из них является задача выбора материала конструкций с заданными механическими свойствами, такими, чтобы готовая конструкция смогла стабильно работать в условиях дальнейшей ее эксплуатации. Эту задачу можно решить только

совместными усилиями кристаллографов, металловедов и технологов. Успех ее решения зависит:

- от правильного выбора металла основы с нужным типом кристаллической решетки (ОЦК, ГЦК) – это область кристаллографии;
- от легирования и термопластической обработки металла с целью формирования в нем заданной структуры – это область металловедения;
- от разработки технологических процессов изготовления конструкции – это область технологии.

Задача создания сплава с заданными механическими свойствами подразумевает создание материала с нужной внутренней структурой, поскольку практически все механические свойства являются структурно-чувствительными. Все без исключения изменения свойств металлов и сплавов в глубинных или поверхностных слоях – это отклик на изменение их внутреннего строения на макро-, микроскопическом уровнях.

Изучение микротопографии поверхности и внутренней структуры конструкционных материалов является одним из наиболее эффективных приложений мощных современных и быстро развивающихся методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

1.12.3. РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Принцип действия основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. Как показано на рис. 1.113, в результате взаимодействия электронов 1 с образцом (веществом) 2 генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных 3, вторичных 4, Оже-электронов 5, поглощенных 6, прошедших через образец 7, а также излучений: катодолюминесцентного 8 и рентгеновского 9.

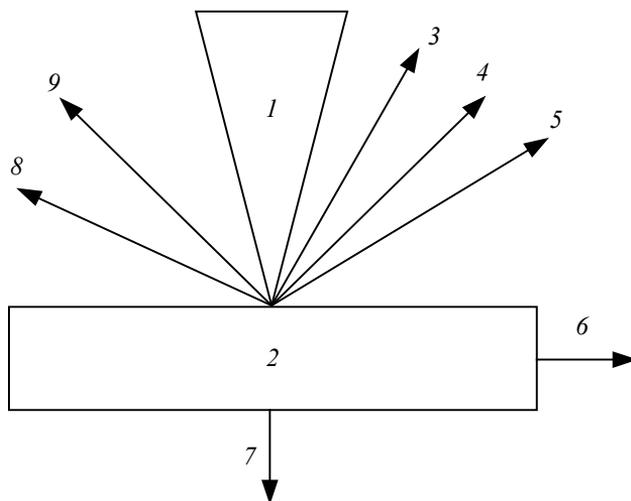


Рис. 1.113. Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом:
 1 – электронный луч; 2 – объект; 3 – отраженные электроны;
 4 – вторичные электроны; 5 – Оже-электроны; 6 – ток поглощенных электронов;
 7 – прошедшие электроны; 8 – катодolumинесцентное излучение;
 9 – рентгеновское излучение

Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации.

Важнейшей характеристикой любого микроскопа является его разрешающая способность. Она определяется:

- 1) площадью сечения или диаметром зонда;
- 2) контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой;
- 3) областью генерации сигнала в образце.

Диаметр зонда в основном зависит от конструктивных особенностей и качества узлов микроскопа и прежде всего электронной оптики. В современных РЭМ достигнуто высокое совершенство компонентов конструкции, что позволило уменьшить диаметр зонда до 5–10 нм.

Влияние контраста на разрешающую способность проявляется в следующем. Формирование контраста в РЭМ определяется разностью детектируемых сигналов от соседних участков образца: чем она больше, тем выше контраст изображения. Контраст зависит от нескольких факторов: топографии поверхности, химического состава объекта, поверхностных локальных магнитных и электрических полей, кристаллографической ориентации элементов структуры. Важнейшими из них являются топографический, зависящий от неровностей поверхности образца, а также композиционный, зависящий от химического состава. Уровень контраста определяется также и эффективностью преобразования падающего на детектор излучения, которое создает сигнал на его

выходе. Если получаемый в итоге контраст недостаточен, то его можно повысить, увеличив ток зонда. Однако большой поток электронов в силу особенностей электронной оптики не может быть хорошо сфокусирован, т. е. диаметр зонда возрастет и соответственно снизится разрешающая способность.

Другой фактор, ограничивающий разрешение, зависит от размеров области генерации сигнала в образце. Схема генерации различных излучений при воздействии электронного пучка на образец представлена на рис. 1.114. При проникновении первичных электронов в образец они рассеиваются во всех направлениях, поэтому внутри образца происходит расширение пучка электронов. Участок образца, в котором первичные электроны тормозятся до энергии $E = 0$, имеет грушевидную форму. Боковое расширение электронного пучка в образце в этом случае имеет величину от 1 до 2 мкм, даже когда зонд имеет диаметр 10 нм. Расхождение электронов приводит к тому, что площадь выхода на поверхность образца электронов будет больше фокуса электронного пучка. В связи с этим процессы рассеивания электронов внутри образца оказывают большое влияние на разрешающую способность изображений, получаемых в отраженных, вторичных и поглощенных электронах.

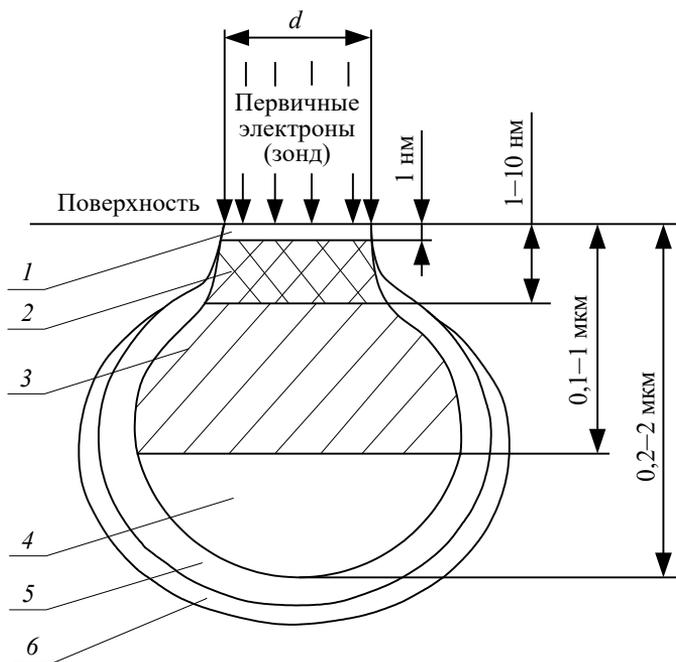


Рис. 1.114. Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов (зонд). Области генерации:

- 1 – Оже-электронов; 2 – вторичных электронов; 3 – отраженных электронов;
 4 – характеристического рентгеновского излучения; 5 – тормозного рентгеновского излучения;
 6 – флюоресценции

Отраженные электроны. Они образуются при рассеивании первичных электронов на большие (до 90°) углы в результате однократного упругого рассеивания или в результате многократного рассеивания на малые углы. В конечном итоге первичные электроны, испытав ряд взаимодействий с атомами образца и теряя при этом энергию, изменяют траекторию своего движения и покидают поверхность образца. Размеры области генерации отраженных электронов (см. рис. 1.114) значительны и зависят от длины пробега электронов в материале образца. Протяженность области возрастает с увеличением ускоряющего первичные электроны напряжения и уменьшения среднего атомного номера Z элементов, входящих в состав образца. Протяженность области может изменяться от 0,1 до 1 мкм. Электроны, потерявшие в процессе отражения часть энергии, покидают образец на относительно больших расстояниях от места падения электронного зонда. Соответственно сечение, с которого получают сигнал (см. рис. 1.114), будет существенно больше сечения зонда. Поэтому разрешение РЭМ в режиме регистрации отраженных электронов небольшое и изменяется от десятков метров при работе с невысокими ускоряющими напряжениями и тяжелыми материалами до сотен метров при работе с большими ускоряющими напряжениями и легкими материалами. Важной особенностью эмиссии отраженных электронов является ее зависимость от атомного номера элементов. Если атомный номер атомов материала в точке падения первичного пучка электронов мал (легкие атомы), то образуется меньшее количество отраженных электронов с малым запасом энергии. В областях образца, содержащих высокую концентрацию атомов с большим атомным номером (тяжелые атомы), большее число электронов отражается от этих атомов и на меньшей глубине в образце, поэтому потери энергии при их движении к поверхности меньше. Эти закономерности используются при получении изображений в отраженных электронах.

Вторичные электроны. Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются очень малой энергией (до 50 эВ) и поэтому выходят из участков образца очень близких к поверхности (см. рис. 1.114). Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 1–10 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется прежде всего диаметром первичного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность порядка 5–10 нм. Поэтому они являются в РЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта, и именно для этого случая приводятся паспортные характеристики прибора. Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента. Основным параметром, определяющим вы-

ход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов часто образец устанавливается под углом к оси зонда. При этом будет ухудшаться резкость изображения – размытие по краям. Для ее исправления в РЭМ предусмотрена система компенсации угла наклона. Метод наклона образца применяют при исследовании плоских объектов (металлографических шлифов и др.). Для образцов с сильно развитым рельефом полностью провести коррекцию угла наклона не удастся.

Поглощенные электроны. При воздействии зонда часть генерируемых электронов остается в объеме образца (см. рис. 1.114). Так, при энергиях первичного пучка 10–20 кэВ примерно 50% от общего числа образующихся вторичных и отраженных электронов достигают поверхности образца и покидают ее. Оставшиеся электроны образуют ток поглощенных электронов (см. рис. 1.113). Его величина равна разности между током зонда и токами отраженных и вторичных электронов. Эта разность является сигналом для получения изображения, на которое оказывают влияние как топографический, так и композиционный эффекты.

Поглощенные электроны генерируются в большом объеме (см. рис. 1.114). Разрешающая способность при получении изображений в этом случае имеет такой же порядок, как и для отраженных электронов. Данный метод получения изображений используется редко из-за малой разрешающей способности.

УСТРОЙСТВО И РАБОТА РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Схема растрового электронного микроскопа приведена на рис. 1.115. Он состоит из следующих основных узлов: электронной пушки 1–3, эмиттирующей электроны; электроннооптической системы 4–10, формирующей электронный зонд и обеспечивающей его сканирование на поверхности образца 12; системы, формирующей изображение 11–17. РЭМ имеет вакуумную камеру, которая служит для создания необходимого разряжения ($\sim 10^{-3}$ Па) в рабочем объеме электронной пушки и электронно-оптической системы. Составными частями микроскопа являются механические узлы (шлюзы, гониометрический стол и т. д.), обеспечивающие установку и перемещение образца.

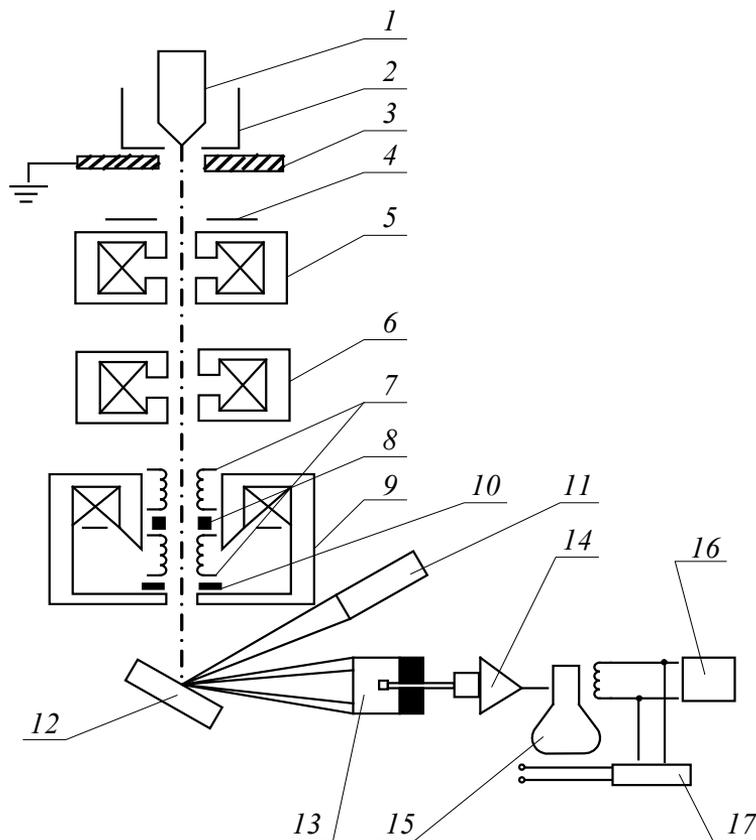


Рис. 1.115. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа:

- 1 – катод; 2 – цилиндр Венельта; 3 – анод; 4, 10 – диафрагмы;
 5, 6, 9 – электромагнитные линзы; 7 – электромагнитная отклоняющая катушка;
 8 – стигматор; 11 – рентгеновский спектрометр; 12 – образец;
 13 – вторичные электроны; 14 – усилитель; 15 – электронно-лучевая трубка;
 16 – генератор развертки; 17 – блок управления увеличением

Электронная пушка состоит из катода 1, цилиндра Венельта 2 и анода 3. Обычно в качестве катода используется вольфрамовая *V*-образная проволока, согнутая под углом, как это показано на рисунке. При нагреве катода прямым пропусканием тока происходит термоэмиссия электронов. Электроны ускоряются напряжением, приложенным между катодом и анодом, которое можно изменять от 1 до 50 кВ. Цилиндр Венельта имеет высокий отрицательный потенциал и служит для регулировки потока электронов. Пучок электронов от пушки проходит через три электромагнитные линзы 5, 6, 9. Фокусировка потока электронов осуществляется магнитным полем, имеющим осевую симметрию. Оно создается электромагнитной линзой, которая представляет собой соленоид. Магнитное поле возникает при пропускании электрического тока че-

рез обмотку соленоида, концентрируется с помощью так называемого полюсного наконечника и воздействует на проходящий через него поток электронов. Фокусное расстояние линзы можно плавно регулировать путем изменения силы тока в обмотке соленоида. В системе имеются две диафрагмы 4, 10, ограничивающие расходимость пучка электронов.

Несовершенства электронной оптики, как указывалось ранее, оказывают влияние на разрешающую способность микроскопа. К несовершенствам оптики относятся хроматическая, сферическая аберрации и астигматизм.

Хроматическая аберрация возникает из-за различной скорости (т. е. длины волны) электронов и изменения ее по времени, что приводит к непостоянству фокусных расстояний линз. Хроматическую аберрацию уменьшают путем стабилизации ускоряющего электроны напряжения и электрического тока в линзах.

Сферическая аберрация возникает вследствие того, что электроны проходят на различных угловых расстояниях от оптической оси линзы и поэтому по разному фокусируются. Сферическую аберрацию уменьшают наложением строгих ограничений на геометрию полюсных наконечников линз, увеличением ускоряющего напряжения и уменьшением диафрагмы. В этом случае поток формируется электронами, в меньшей степени отклоненными от оптической оси линзы.

Возникновение астигматизма связано с нарушением магнитной или геометрической симметрии линзы. Устранение асимметрии достигается обеспечением высокой геометрической точности изготовления полюсного наконечника линзы и введением специальной системы, называемой стигматором δ , который корректирует магнитное поле линзы, восстанавливая его симметрию.

Стигматор расположен в объективной линзе 9. Внутри нее также находятся две пары электромагнитных отклоняющих катушек 7, каждая из которых служит для отклонения зонда соответственно в x и y направлениях в плоскости, перпендикулярной оси потока электронов. Катушки соединены с генератором 16, обеспечивающим синхронность передвижения электронного зонда по образцу и электронного луча по экрану электронно-лучевой трубки 15.

Образец 12 крепится на предметном столике, который может перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях, допускает наклон образца до 90° к электронно-оптической оси и вращение вокруг оси от 0 до 360° . Электронный пучок, сфокусированный на поверхности образца, вызывает появление отраженных, вторичных и поглощенных электронов, которые используются для получения изображения поверхности образца. Эти сигналы улавливаются специальными детекторами. На схеме РЭМ (см. рис. 1.115) представлен только один из возможного набора тип детектора, используемый для регистрации вторичных электронов 13. В детекторе поток электронов преобразуется в электрический сигнал (ток). После прохождения тока через усилитель 14 модулируется яркость экрана.

В качестве детектора вторичных электронов используется детектор Эверхарта–Торнли. Схема детектора представлена на рис. 1.116. Коллектор

Имеет положительный потенциал, приблизительно $+250$ В, благодаря чему траектории вторичных электронов искривляются, и они попадают в коллектор. На первичные и отраженные электроны, имеющие высокие значения энергии, этот потенциал существенного влияния не оказывает.

Внутри коллектора электроны ускоряются. Для этого на сцинтиллятор 3 подается высокое напряжение порядка 12 кВ. Его влияние на электронный зонд экранируется корпусом коллектора. Вследствие ускорения вторичные электроны получают достаточную энергию, чтобы вызвать световое излучение материала сцинтиллятора, которое по световоду 2 попадает на фотоумножитель 4, где преобразуется в электрический сигнал. Мощность этого сигнала и, следовательно, яркость соответствующей точки на экране при использовании вторичных электронов определяется топографическим контрастом. Характерная особенность топографического контраста в РЭМ – повышенная яркость изображения острых вершин и выступов рельефа поверхности образца вызывается увеличением выхода электронов с этих участков.

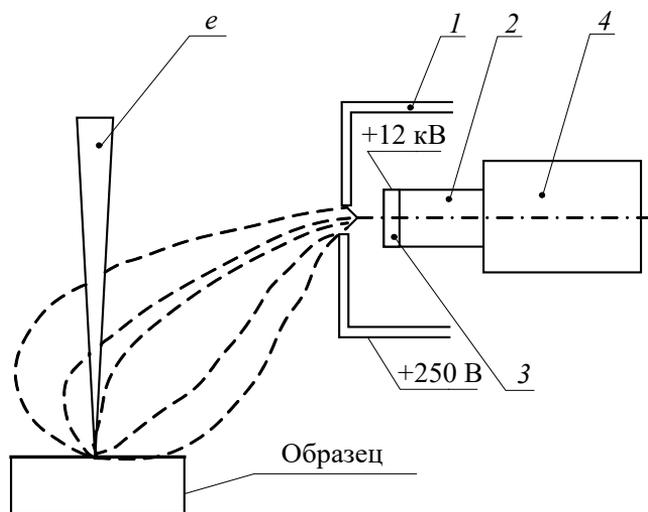


Рис. 1.116. Схема детектора эмиттированных электронов Эверхарта-Торнли:

1 – коллектор; 2 – световод; 3 – сцинтиллятор; 4 – фотоумножитель

Большая разрешающая способность РЭМ при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.). При формировании изображения в режиме детектирования вторичных электронов возможно появление композиционного контраста. Однако он относительно невелик.

Для регистрации отраженных электронов могут использоваться различные типы детекторов, в том числе и детектор Эверхарта-Торнли, но с неко-

торым изменением. Это вызвано тем, что отраженные электроны имеют высокую энергию, движутся прямолинейно, не отклоняясь электрическим полем, в отличие от вторичных электронов. Поэтому нет необходимости использовать в детекторе высокие напряжения и, следовательно, коллектор. Эффективность сбора отраженных электронов зависит от угла наклона детектора к поверхности генерации электронов и расстояния между ними.

Получение изображения в отраженных электронах вызвано тем, что эмиссия этих электронов зависит от порядкового номера химического элемента. Поэтому, например, на плоской поверхности образца участок материала с более высоким средним порядковым номером атомов отражает большее количество электронов. Он выглядит на экране более светлым относительно других участков образца. Полученный контраст называют композиционным.

Изображение в отраженных электронах позволяет определить количество фаз в материале, наблюдать микроструктуру материала без предварительного травления шлифа и др. Выявление структуры материала становится возможным, поскольку химический состав зерен в многокомпонентных системах отличается от химического состава их границ.

В том случае, когда поверхность образца имеет ярко выраженные неровности, то дополнительно к композиционному возникает топографический контраст. Для разделения композиционного и топографического контрастов применяют два детектора отраженных электронов Эверхарта–Торнли.

На рис. 1.117 приведен пример разделения контрастов. В случае сложения сигналов детекторов D_1 и D_2 усиливается композиционный и устраняется топографический контраст. При вычитании сигналов аннулируется композиционный и усиливается топографический контраст.

При получении изображения в поглощенных электронах сигналом служит ток поглощенных электронов, который равен току первичных электронов за вычетом тока отраженных и вторичных электронов. В итоге он зависит от количества эмиттированных отраженных и вторичных электронов. Соответственно в сигнале присутствуют как композиционная, так и топографическая составляющая, причем они не разделяются.

При сканировании зонда по поверхности образца, имеющего химическую неоднородность и сильно выраженный рельеф, интенсивность сигнала будет меняться. Для улавливания сигнала не требуется специальный детектор. Его роль выполняет образец, в котором образуются поглощенные электроны. Поток поглощенных электронов только усиливается, а затем передается в блок изображения. Метод широко использовался в ранних конструкциях сканирующих микроскопов.

Сигналы, преобразованные детектором в электрический ток, после усиления служат для модулирования яркости точек на экране. Формирование изображения поверхности объекта на экране будет происходить следующим образом. С помощью отклоняющих катушек 7 (см. рис. 1.115) осуществляется сканирование тонко сфокусированного зонда по поверхности образца. Оно проходит по линии. Совокупность параллельных линий (растр) дает представ-

ление о площади объекта. Генератор развертки 16, соединенный с отклоняющими катушками и монитором, обеспечивает синхронность передвижения электронного зонда по образцу и электронного луча по экрану. Благодаря этому каждая точка на образце соответствует определенной точке на экране. В свою очередь, яркость точки на экране определяется интенсивностью сигнала, поступающего от соответствующей точки образца.

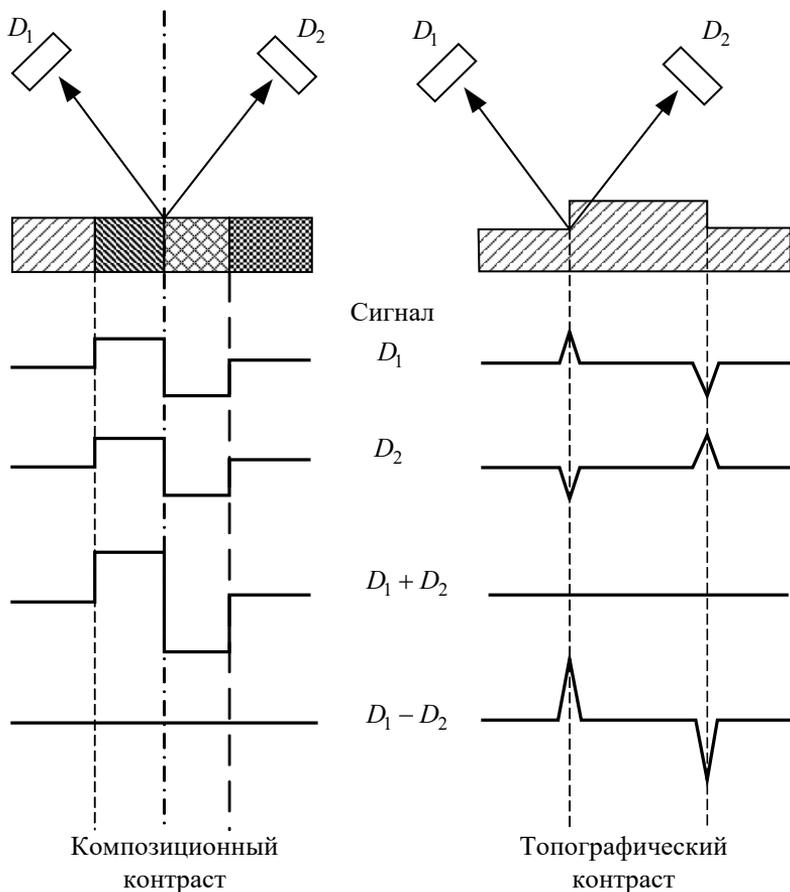


Рис. 1.117. Использование парного детектора (D_1, D_2) для разделения композиционного и топографического контрастов

Совокупность сигналов различной интенсивности создает контраст яркости (изображение) на экране трубки. Увеличение РЭМ определяется соотношением амплитуд развертки луча по экрану (L) и зонда по поверхности образца (l) и равно $\frac{L}{l}$. Так как максимальная длина развертки L на экране фиксирована, то повышение увеличения микроскопа достигается путем уменьшения l . Изменение амплитуды колебаний зонда задается с помощью блока управле-

ния увеличением l_7 путем изменения тока в отклоняющих катушках. Обычно рабочий диапазон изменения увеличений, обеспечивающий высокую четкость изображения поверхности, составляет 10–50 000 \times . Увеличение, превышающее максимальное полезное увеличение микроскопа, обычно используется только для его фокусирования.

ПОДГОТОВКА ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОСОБЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

На РЭМ могут исследоваться как шлифы, так и поверхности объектов без предварительной подготовки. Изготовление шлифов к исследованию на РЭМ в общем осуществляется так же, как и для светомикроскопического исследования. Однако есть и некоторые особенности. Большая глубина резкости изображения в РЭМ позволяет получать дополнительную информацию, проводя глубокое травление шлифов. В то же время при получении изображений в отраженных электронах шлифы травлению не подвергаются. Размеры образцов для РЭМ определяются габаритами камеры микроскопа. Образцы должны быть электропроводящими. Для обеспечения их хорошего электрического контакта с предметным столиком и для фиксации образцов при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи. При исследовании не проводящих ток материалов – диэлектриков на их поверхность наносится напылением тонкая пленка электропроводников – золото, графит и т. д. При работе с органическими материалами нужно учитывать, что при длительном контакте зонда с образцом возможно его термическое разрушение.

Перед испытанием образцы должны быть тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума при откачке микроскопа и загрязняющие его колонну. Рекомендуется проводить очистку образцов в различных растворителях с использованием ультразвука. При проведении топографических исследований нельзя допускать окисления поверхностей излома.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Электронный микроскоп позволяет:

1. Непосредственно исследовать большие площади поверхностей на массивных образцах и даже деталях в широком диапазоне увеличений от 10 \times до 50 000 \times и выше с достаточно высоким разрешением. При этом не требуется, как для ПЭМ, выполнение сложных и длительных операций по изготовлению специальных объектов – реплик, прозрачных для электронного луча. Исключается возможность погрешностей вследствие деформации реплик при снятии их с объекта и под действием электронного луча.

2. На РЭМ можно исследовать общий характер структуры всей поверхности объекта при малых увеличениях и детально изучить любой интересующий исследователя участок при больших увеличениях. При этом отпадает необходимость в разработке специальных прицельных методов. Переход от малых увеличений к большим на РЭМ осуществляется быстро и просто. Возможность быстрого изменения увеличения в процессе работы микроскопа от $10\times$ до $50\,000\times$ позволяет легко устанавливать полезное увеличение. Оно определяется как $M_{\text{пол}} = \frac{200 \text{ мкм}}{d}$, где d – диаметр соответствующего элемента изображения в мкм. Нужно также иметь в виду, что изображение будет точно сфокусировано, когда область зондирования пучком на образце меньше, чем размер элемента изображения.
3. РЭМ имеет большую глубину фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной оценки. Создаются условия прямого изучения структуры поверхностей с сильно развитым рельефом, например изломов.
4. РЭМ обычно снабжен микроанализаторами химического состава, что позволяет получать более полную информацию о поверхности изделия.

1.12.4. ЗЕРКАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗЕРКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Неотъемлемым элементом любого зеркального электронного микроскопа (ЗЭМ) является электронное зеркало, которое играет двоякую роль. С одной стороны, это наиболее существенная часть электронной оптики прибора, иногда именуемого по этой причине просто электронным зеркалом. С другой стороны, зеркальный электрод – это и есть исследуемый образец. Он почти не бомбардируется электронами, так как находится под небольшим отрицательным потенциалом относительно катода электронной пушки, и электроны отражаются вблизи поверхности образца.

Электронные зеркала уже давно применяются в различных электронно-оптических приборах, а в последнее время появились разнообразные приставки и к электронным микроскопам, использующие две основные возможности электронных зеркал: получение зеркального электронно-оптического изображения (действительного или мнимого) любого объекта с одновременной фильтрацией по скоростям изображающего электронного пучка. Действительно, если потенциал отражающего электрода по отношению к потенциалу источника электронов равен $U_{\text{см}}$, то в формировании зеркального изображения будут участвовать лишь электроны с начальной энергией меньше 1 эВ/см (остальные будут поглощены электродом-отражателем).

Еще в 1959 г. Ю. В. Воробьев предложил использовать электронное зеркало в качестве фильтра для монохроматизации электронного пучка в эмиссионных электронных микроскопах, что позволяет в несколько раз улучшить разрешение прибора. Практическая реализация такой идеи показала, что разрешение эмиссионного микроскопа действительно улучшается. Авторы смонтировали в эмиссионном микроскопе электронное зеркало с магнитной призмой для разделения падающего и отраженного пучков (рис. 1.118). Аналогичное устройство применяется в анализаторах скоростей в просвечивающих электронных микроскопах и в магнитных спектрометрах (для уменьшения хроматической аберрации).

Электронные зеркала используются также в преобразователях изображения для превращения ионного изображения в электронное (под действием ионной бомбардировки люминесцентные экраны разрушаются), в электронно-оптических преобразователях, для фокусировки и модуляции пучков в электронных пушках (что позволяет улучшить разрешение и передачу градаций яркости в передающих и приемных телевизионных трубках) и в других приборах.

Первым исследованным электронным зеркалом была одиночная линза, которая фокусирует проходящий электронный пучок при малых отрицательных потенциалах среднего электрода, но с увеличением этого отрицательного потенциала превращается вначале в собирающее зеркало, а затем в рассеивающее. Большая хроматическая аберрация такой линзы не позволяет получить хорошее зеркальное изображение, поэтому обычно используются двух- или трехэлектродные зеркала, конструкция которых подобна разработанной впервые Хоттенротом, но вместо цилиндров чаще используются диафрагмы.

При исследовании электронно-оптических свойств таких зеркал Хоттенрот заметил, что геометрические неровности на поверхности электрода-отражателя сильно возмущают отражающийся вблизи нее электронный пучок, несущий изображение предмета (сетки). Это наблюдение и послужило толчком к развитию электронной зеркальной микроскопии, основная задача которой – изучение поверхностных структур: как геометрического рельефа поверхности твердого тела, так и различного рода поверхностных микрополей. Нужно отметить, что при исследовании образцов в ЗЭМ микрорельеф поверхности формально можно отнести также к категории микрополей, однако с той особенностью, что его существование и величина обусловлены внешним полем, ускоряющим электроны. Другие микрополя (p - n -переходы, доменные границы, магнитные и контактные неоднородности и др.) могут существовать и в отсутствие внешнего поля.

Изображение поверхностных неоднородностей формируется зеркальной электронно-оптической системой, конструкция которой чаще всего такая же, как и конструкция иммерсионного объектива в эмиссионных электронных микроскопах, поэтому иногда ЗЭМ рассматривают как квазиэмиссионную систему. Электронный пучок проходит через иммерсионный объектив дважды:

к образцу и от него. Возможны два варианта хода пучков перед иммерсионным объективом (показаны на рис. 1.118): либо ось отраженного пучка B_2 совпадает с осью освещающего B_1 (рис. 1.118, *a*), либо пучки разводятся магнитным полем, перпендикулярным к их осям (рис. 1.118, *б*).

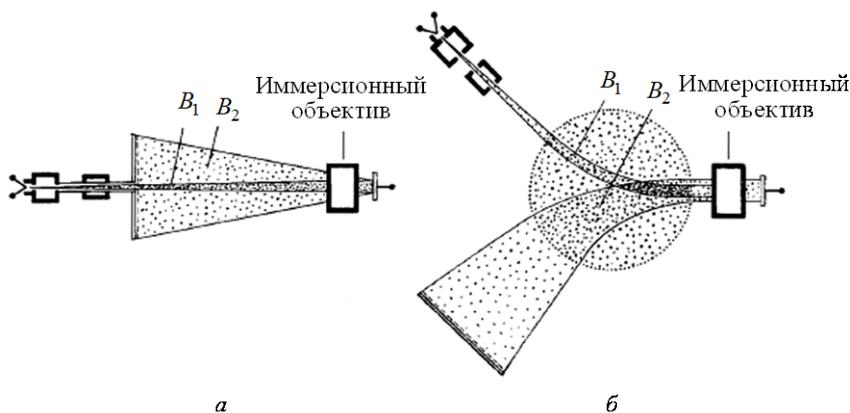


Рис. 1.118. Конструктивные варианты зеркальных микроскопов:
a – ось отраженного пучка B_2 совпадает с осью освещающего B_1 ;
б – пучки разводятся магнитным полем, перпендикулярным к их осям

Прибор с разделением пучков более сложен, но в нем можно независимо воздействовать на освещающий и отраженный пучки.

КОНСТРУКЦИЯ ЗЕРКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Используются два основных варианта ЗЭМ – «прямые» приборы, в которых оси освещающего и изображающего пучков совмещены, и приборы с разделением этих пучков (см. рис. 1.118). Вначале строились приборы с разделением пучков – первые лабораторные стеклянные модели Хоттенрота и Ортубера, микроскоп Барца с соавторами, обеспечивавший разрешение 1000 Å. Затем был построен Майером первый прибор прямой конструкции с длиннофокусной электронной пушкой и четырехэлектродным иммерсионным объективом, предложенным ранее Сетье для эмиссионных микроскопов. Геометрическое разрешение прибора было около 0,35 мкм.

Ряд лабораторных моделей прямых ЗЭМ был сконструирован и использовался для наблюдения доменной структуры сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. В этих приборах впервые был применен пятиэлектродный иммерсионный объектив (образец + прикатодная диафрагма + одиночная трехэлектродная линза), который позволяет легко переходить от рассеивающего к собирающему режиму работы ЗЭМ. Характеристики объектива исследовались в работе [45].

Электронная пушка в нем юстируется относительно оси системы, конденсор – электростатический. В микроскопе использовался двух-, трех- или пяти-электродный иммерсионный объектив (ускоряющее напряжение 0–50 кэВ, вакуум до 10^{-6} мм рт. ст.). Внутривакуумное фотографирование используется и в более простом приборе.

Прямые ЗЭМ сконструированы Хейденрейхом с соавторами. Вначале использовалась стеклянная модель, а затем была создана металлическая конструкция. Применение зеркала, наклоненного под углом 45° к оси системы и находящегося под прозрачным люминесцентным экраном, позволило избежать масштабных искажений при внешнем фотографировании. Устройство для коррекции масштаба при фотографировании описано и в работе [45].

ЗЭМ прямой конструкции с ускоряющим напряжением до 10 кВ для исследования полупроводников построен Играсом. Образец заземлен, и температура его может варьироваться в интервале 77–1300 К.

В микроскопе с магнитными линзами, сконструированном Барнеттом и Никсоном, используется двухэлектродная зеркальная система (образец + диафрагма) с магнитной объективной линзой и двойной магнитный конденсор. Двухлинзовая проекционная система формирует бездисторсионное изображение в диапазоне увеличений от $25\times$ до $2500\times$. Аналогичный прибор JEM-MI разработан и с 1968 г. серийно выпускается фирмой «Jeol» (Япония). В отличие от JEM-MI, в приборе JEOL установлены трехэлектродный объектив (образец + промежуточный электрод + анод) и камера для внутривакуумного фотографирования на плоскую пленку. Ускоряющее напряжение – 15 или 35 кВ (стабильность его – $3\cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$), вакуум – $5\cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., разрешение – около 1000 Å.

В приборах прямой конструкции нельзя получить сфокусированное изображение, а яркость «теневого» изображения при больших полезных увеличениях слишком мала. Поэтому в последнее время вновь возрос интерес к микроскопам с разделением пучков. Майер, предложивший ЗЭМ прямой конструкции, построил затем прибор с полным углом разделения 30° . В нем катод электронной пушки заземлен, образец находится под малым отрицательным или положительным потенциалом, а колонна – под высоким положительным. Тем не менее прибор вполне безопасен в работе, так как все высоковольтные детали заключены в защитные экраны из оргстекла. Диафрагмы четырехэлектродного иммерсионного объектива юстируются с помощью прецизионных стеклянных трубок. Все напряжения стабилизированы. Прибор снабжен автоматической вакуумной системой, оборудован дистанционным управлением для перемещения держателя образца в трех перпендикулярных направлениях.

Микроскоп классической конструкции (с заземленной колонной) создан Шварце в ГДР. Для разделения пучков используется магнитная призма с малым астигматизмом даже при сравнительно больших углах отклонения (угол отклонения в приборе – $37,5^\circ$). Конденсорная и проекционная линзы – маг-

нитные, длиннофокусные. Стабилизированное ускоряющее напряжение 6–36 кВ, вакуум порядка 10^{-5} мм рт. ст. Зеркальная система двух- или трехэлектродная (образец и диафрагмы). Максимальное увеличение $2100\times$ достигается при использовании двухэлектродного зеркального объектива с диафрагмой диаметром 1 мм, находящейся на расстоянии 2 мм от образца (проекционное увеличение также максимально). Максимальная напряженность поля у поверхности образца – 120 кВ/см. Разрешение микроскопа – не хуже 2000 Å. Можно получать как «теньевые», так и сфокусированные изображения поверхности образца.

В гораздо более сложном приборе Бока с разделением пучков изображающий электронный пучок проходит через четыре магнитные призмы, возвращающие его на оптическую ось. Увеличение сфокусированных или «теньевых» изображений – от $250\times$ до $4000\times$. Применение четырех призм с последовательно включенными обмотками позволило практически свести к нулю хроматическую аберрацию, отклонения при стабильности тока почти на два порядка хуже, чем при использовании одной призмы. Астигматизм отклонения корректируется стигматором, смонтированным па последней линзе. Ускоряющее напряжение 0–30 кВ.

Несравненно проще «сферическое электронное зеркало». Так, например, в приборе Артамонова легко достигается большая напряженность тормозящего поля вблизи объекта (вплоть до 107 В/см) без возникновения пробоев, но в таком микроскопе можно получить лишь «теньевые» изображения и притом с малым полем зрения (сравнительно большие искажения возникают уже на малых расстояниях от оптической оси). Такой ЗЭМ удобен как простой и доступный лабораторный прибор.

Микроскоп с разделением пучков для исследования полупроводников сконструирован Э. Играсом и Т. Варминьским и выпущен серийно в Польше. Основные параметры прибора: ускоряющее напряжение 10–25 кВ, рабочий вакуум 10^{-5} мм рт. ст., увеличение – до $2000\times$, разрешение – около 2000 Å; температуру образца можно менять от 77 до 600 К.

Универсальный ЗЭМ с разделением пучков, сконструированный Хейденрейхом, предназначен в основном для исследования микрополей и работает в проекционном (теньевом) режиме, обеспечивающем максимальную чувствительность к полям. Большая камера образца дает возможность нагревать, охлаждать, деформировать, намагничивать образец, напылять на него тонкие пленки и очищать поверхность с помощью ионной пушки, пропускать регулируемый ток по поверхности образца. Ускоряющее напряжение 5–30 кВ, максимальное увеличение $3000\times$, разрешение – около 1000 Å.

В последнее время разрабатываются разнообразные комбинированные приборы, в том числе эмиссионно-зеркальные. Один из первых микроскопов такого рода построен в Чехословакии. Он дает возможность получать термо-, фото-, автоэмиссионные и зеркальные изображения массивных объектов. Аналогичный универсальный прибор был сконструирован в СССР на базе просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-7. В приборе используется

пятиэлектродный иммерсионный объектив и ионная пушка для получения вторично-эмиссионных изображений. Авторам удалось зафиксировать рекордное разрешение 800 \AA на зеркальном изображении пленки золота.

Сложный лабораторный комбинированный прибор, разработанный Никсоном с сотрудниками, можно использовать как просвечивающий микроскоп, электронограф, эмиссионный или зеркальный микроскопы.

Новый прибор, представляющий собой комбинацию зеркального микроскопа с электронографами для быстрых и медленных электронов, разрабатывается во Франции. Вакуум в этом приборе порядка 10^{-10} мм рт. ст., точность измерений поверхностных потенциалов – до 0,1 мВ, локальность – около 10 мкм. Прибор состоит из электронной пушки, отклоняющей магнитной призмы и двух электронных зеркал, одно из которых предназначено для сужения энергетического спектра отраженных электронов (примерно в два раза), а второе – для измерения локальных потенциалов на поверхности образца – отражателя этого зеркала.

Ведутся эксперименты с системой, состоящей из трех зеркал и магнитной призмы, обеспечивающей возвращение монохроматизированного (после трех отражений) электронного пучка на первоначальную ось. Интенсивно разрабатываются в последние годы также растрово-зеркальные микроскопы, которые, обладая всеми достоинствами растровых электронных микроскопов (РЭМ), гораздо более чувствительны к поверхностным микрополям, чем обычные РЭМ. Некоторые из разработанных приборов могут работать и как обычные зеркальные микроскопы, в которых изображение формируется одновременно, а не поэлементно.

ВИДЫ ОТОБРАЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отображение геометрического рельефа и электрических микрополей. Рельеф поверхности или электрические микрополя на электроде-отражателе искажают плоские эквипотенциальные поверхности однородного тормозящего поля иммерсионного объектива, что приводит к модуляции по скоростям и по плотности отражающегося электронного пучка (рис. 1.119). Поскольку выпуклая эквипотенциальная поверхность в тормозящем поле действует на электроны так же, как рассеивающее зеркало на световой пучок, «бугорок» на поверхности образца будет отображаться на экране ЗЭМ (в теновом рассеивающем режиме) в виде темного пятна со светлой окантовкой, в то время как «впадина» или положительно заряженный участок поверхности будет фокусировать электронный пучок, и на экране появится светлое пятно. Тонкая структура становится заметной только при отражении электронов на малом расстоянии от поверхности образца. Если должны не только наблюдаться, но и интерпретироваться тонкие детали, то нужно позаботиться о том, чтобы они не перекрывались грубой структурой, т. е. поверхность должна быть хорошо отполирована. Если менять напряжение смещения, нельзя одновременно по-

лучить «резкое» отображение (острие каустики в плоскости экрана) мелких и грубых деталей рельефа. В то время как светооптическое изображение «двухмерно» (малая глубина резкости), ЗЭМ дает «пространственное» изображение рельефа, так как электронно-оптический показатель преломления $\eta \sim \frac{C}{\frac{1}{3}}$ меняется плавно.

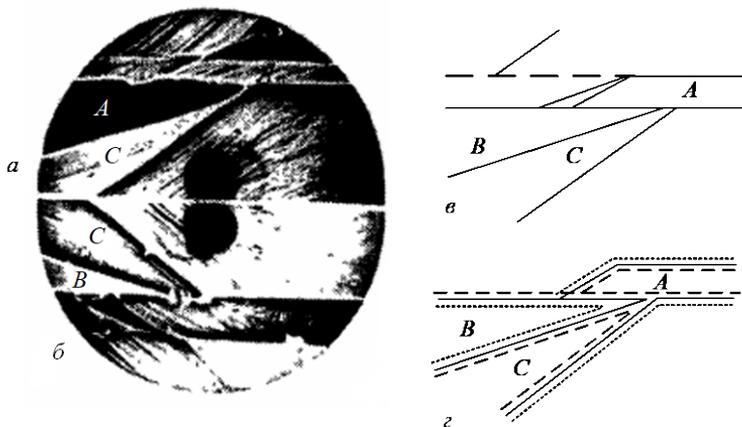


Рис. 1.119. Отображение ступенек скола на NaCl:
a, б – электронно-зеркальное изображение соответствующих поверхностей скола; *в* – светооптическое изображение;
z – схема смещения зеркального изображения ступенек (штриховая линия) относительно, светооптического изображения (сплошные линии)

Несмотря на большое сходство формирования изображения электрических микрополей и геометрического рельефа, существует важное для практических применений различие между ними: «геометрический» контраст улучшается с ростом напряженности E_x тормозящего поля, а «электрический» ослабевает.

Несколько иной подход к проблеме отображения потенциальных и геометрических рельефов в ЗЭМ, разрабатываемый в последние годы рядом исследователей, – это *метод спектральных характеристик*. Зеркальная электронно-оптическая система рассматривается как некоторый фильтр, обеспечивающий более или менее искаженную передачу спектра пространственных частот на образце, аналогично тому, как обычный радиотехнический фильтр пропускает ту или иную полосу временных частот. Поэтому определение чувствительности и контраста изображения, созданного зеркальной электронно-оптической системой, сводится к нахождению ее спектра пропускания, а точнее – к нахождению ее частотно-контрастной (спектральной) характеристики.

Процесс формирования изображения, рассматриваемый с точки зрения передачи информации о структуре образца, можно разбить на три стадии:

1) модуляция носителей информации (электронов) изучаемой структурой;

- 2) перенос информации;
- 3) демодуляция.

В эмиссионном микроскопе с апертурной диафрагмой и в ЗЭМ со сфокусированным изображением демодуляция осуществляется срезанием отклоненных электронов краем диафрагмы, а в «теновом» ЗЭМ она происходит одновременно с переносом информации: электронный пучок, модулированный по скоростям исследуемым рельефом, перераспределяется по плотности. Оба вида демодуляции линейны лишь в узком диапазоне степени модуляции, причем теневое изображение – более чувствительный способ демодуляции. Спектральную характеристику в области ν_{max} можно использовать только для очень грубых оценок, так как в этой области (при фиксированной амплитуде гармоник распределения потенциала) не выполняется условие малости микрополя, благодаря которому можно линеаризовать уравнения движения электрона и получить зависимость. Именно поэтому в работах спектральная характеристика строится лишь в узком диапазоне частот.

Вследствие весьма существенной нелинейности зеркальной системы ход спектральной характеристики отличается для положительных и отрицательных участков потенциального рельефа (сдвиг изображения в сторону более положительных участков – см. выше), поэтому приходится строить усредненную спектральную характеристику, что, конечно, снижает достоинства рассматриваемого метода. Тем не менее экспериментальная проверка расчетных значений спектральной характеристики, проведенная Артамоновым с соавторами, показала вполне удовлетворительное совпадение теоретических и опытных данных.

Таким образом, реальную зеркальную электронно-оптическую систему можно также (с некоторыми допущениями) рассматривать как квазилинейный фильтр пространственных частот с ограниченной полосой пропускания (сильный завал высоких и низких частот).

Отображение магнитных микрополей. Путем сравнения с порошковыми фигурами было показано, что светлые участки на электронно-зеркальном изображении соответствуют местам с максимальным градиентом магнитного поля. В дальнейшем исследования с помощью ЗЭМ магнитных микрополей различного происхождения – доменных структур, полей звукозаписывающих устройств, полей записи на магнитофонных лентах, искусственных образцов с подмагничиванием – продолжил Майер. Он одним из первых дал качественный анализ проблемы «магнитного контраста» в ЗЭМ (расшифровка такого контраста сложнее, чем электрического) и описал некоторые признаки, позволяющие отличать изображения магнитных микрополей от изображения геометрического и электрического рельефа:

- 1) чувствительность ЗЭМ к магнитным полям увеличивается с удалением от электрического центра (центра области попадания электронов при положительном U);

- 2) если перемещать образец, то контраст изображения магнитной структуры меняется на обратный при прохождении электрического центра;
- 3) под воздействием магнитного микрополя смещается пятно вторичной эмиссии;
- 4) радиальные магнитные структуры отображаются с бóльшим контрастом, чем протяженные в азимутальном направлении.

РАЗРЕШЕНИЕ И ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Строгое решение задачи о предельном разрешении δ зеркального микроскопа может быть получено только с позиций волновой механики, так как в точке поворота дебройлевская длина волны $\lambda > \infty$. Грубую оценку δ можно получить квазиклассическим методом из соотношения неопределенностей Гейзенберга. Например, для периодического распределения потенциала на образце (пространственный период $2\pi a$ по x и по y):

$$\begin{aligned}\Psi_0 &= \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{Z}{a} - 1\right) (\cos(x/a) + \cos(y/a)) = \\ &= \frac{1}{2} \exp(-(Z+1)) (\cos X + \cos Y),\end{aligned}$$

тогда приращение тангенциальной скорости равно:

$$\Delta\left(\frac{dx}{dt}\right) = 2 \int_{Z_0}^{\infty} \frac{\partial \Psi_0}{\partial X} \Big|_{X_e} \frac{dz}{(2(Z-Z_0))^{\frac{1}{2}}} = -\left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-Z_0 - 1) \sin X_e,$$

где: $X = \frac{x}{a}$; $Z = \frac{z}{a}$; a – характерная длина; $\Psi = \frac{\psi}{(aE_{\infty})}$; ψ – потенциал, учитывающий возмущение на поверхности образца; E_{∞} – напряженность асимптотически однородного поля объектива; $\Psi_0 - \Psi$ для невозмущенного поля; Z_0 – координата поверхности нулевого полного потенциала для невозмущенного поля; t – время.

«Картина» поверхности образца появляется в том случае, если отклонение Δs отображающих электронов не меньше протяженности области возмущения. При $E_{\infty} = 100$ кВ/см минимальный разрешаемый пространственный период равняется 40 \AA . По более точной оценке Вискотта, примерно $\sim 70 \text{ \AA}$.

Анализ проблемы предельного разрешения идеализированного ЗЭМ без учета геометрически-оптических ограничений проведен Вискоттом. При $E_{\infty} = 100$ кВ/см в идеальном ЗЭМ должна разрешаться структура с периодом около 70 \AA , а в протонном зеркальном микроскопе – 6 \AA . Следует отметить своеобразную «анизотропию» разрешающей способности ЗЭМ. Прибор различает «ступеньки» очень малой высоты. Таким образом, в идеальном ЗЭМ при достаточно большой напряженности тормозящего поля $E_{\text{тп}}$ можно путем подбора соответствующего напряжения смещения обнаружить геометрические «ступеньки» на поверхности образца высотой в несколько ангстрем (без резкого ухудшения поперечного разрешения) или синусоидальное распределение потенциала с амплитудой в несколько милливольт. «Анизотропная»

разрешающая способность зеркального микроскопа была подтверждена экспериментально: Барц, Вейссенберг и Вискотт получили изображение решетки с глубиной штрихов 25 \AA в приборе с поперечным разрешением около 1000 \AA , а Майер наблюдал ступеньку скола по поверхности монокристалла стеарата бария высотой $24,4 \text{ \AA}$. Электронно-зеркальный интерферометр дает возможность измерять высоту ступенек с точностью до $0,05 \text{ \AA}$.

Разброс энергий освещающего электронного пучка ухудшает разрешение: при использовании вольфрамового катода реально достижимое δ примерно равно $120\text{--}150 \text{ \AA}$. Сильно ограничивает предельное разрешение изображения с достаточным полем зрения расходимость первичного пучка, обусловленная линейными размерами источника и влиянием отверстия в анодной диафрагме.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗЭМ

Исследование контактных полей и полупроводников. Первой работой по исследованию контактных полей была работа Ортубера, который наблюдал «поля пятен» – контактные поля между никелевой подложкой и слоями Ва или ВаО. Он же сконструировал первый фотопреобразователь: световое изображение создавало потенциальный рельеф на полупроводниковом слое PbS; считывание рельефа производилось с помощью ЗЭМ. Аналогичный фотопреобразователь создан на основе Se–Bi. С помощью ЗЭМ проводилось изучение «полей пятен» различной природы. В частности, в широком температурном интервале изучались «поля пятен» на вторичных эмиттерах и влияние этих полей на распределение по скоростям вторичных электронов; исследовались оксидные и Л-катоды. Электронно-зеркальные изображения сопоставлялись с термо- и фотоэмиссионными. Применение комбинированного эмиссионно-зеркального микроскопа дает возможность количественно оценивать распределение работы выхода по поверхности «пятнистых» эмиттеров.

Исследования диэлектриков. Идеальные изоляторы изучать в обычном ЗЭМ нельзя, так как поверхность образца быстро заряжается электронным пучком. Поэтому массивные образцы с удельным сопротивлением $3 \cdot 10^8 \text{ Ом/см}$ обычно предварительно покрывают тонкой пленкой металла или полупроводника с достаточной для стекания заряда поверхностной проводимостью, хотя в отдельных случаях удается стабилизировать потенциал поверхности исследуемого диэлектрика выравниванием электронного и ионного токов на образце, т. е. соответствующим подбором напряжения смещения.

Визуализация измерения магнитных полей. Большое количество работ посвящено визуализации и измерению магнитных полей с помощью ЗЭМ. После исследований Майера, в которых показана возможность получать с помощью ЗЭМ изображения магнитных полей, а также сделаны первые попытки количественных оценок этих полей, была разработана, в первом приближении, теория контраста изображений магнитных полей в ЗЭМ, и этот прибор в

настоящее время используется не только как «микроскоп-вольтметр», но и в качестве «гауссметра».

Визуализировалась доменная структура различных ферромагнетиков и были сделаны попытки измерения распределения магнитного поля внутри доменных границ, но разрешение использовавшихся ЗЭМ было недостаточно, а теоретическое обоснование метода расчета поля по изображениям еще отсутствовало. Во многих работах изучались поля магнитных головок различных типов, причем использовались описанные выше методы решения обратной задачи о контрасте изображений магнитных микрополей, что дало возможность измерять распределение магнитного поля над зазором головок.

ТЕСТЫ К ЛЕКЦИИ

Вопрос 1	Что такое электронная микроскопия?
Ответы:	
1	Это совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел, их локального состава и микрополей (электрических, магнитных и др.) с помощью электронных микроскопов
2	Это совокупность оптических методов исследования микроструктуры твердых тел и жидкостей с использованием электронного монитора
3	Это совокупность физико-химических методов исследования состава твердых тел и жидкостей с использованием электронного монитора
Вопрос 2	Что такое трансмиссионная электронная микроскопия?
Ответы:	
1	Это просвечивающая микроскопия
2	Это подготовительный этап электронной микроскопии
3	Это заключительный этап электронной микроскопии
Вопрос 3	Что такое растровая электронная микроскопия?
Ответы:	
1	Это сканирующая микроскопия
2	Это контрастная микроскопия
3	Это цветная микроскопия
Вопрос 4	Что такое разрешающая способность?
Ответы:	
1	Это наименьшее расстояние между двумя элементами микроструктуры, видимыми на изображении раздельно
2	Это степень резкости, которую может дать объектив
3	Это величина, равная отношению фокусного расстояния к входному диаметру объектива

Вопрос 5	Что такое светлопольное изображение?
Ответы:	
1	Это увеличенное изображение микроструктуры, сформированное электронами, прошедшими через объект с малыми энергетическими потерями
2	Это название методики исследования, когда под образец подкладывают белый лист бумаги для увеличения контраста
3	Это название методики исследования, когда образец освещают прямым белым светом
Вопрос 6	Что называется хроматической аберрацией в электронной микроскопии?
Ответы:	
1	Это снижение скорости электронов после просвечивания объекта
2	Это искажение цвета при отражении от исследуемого объекта
3	Это рассеивание электронов по поверхности исследуемого объекта
Вопрос 7	Что такое реплика в электронной микроскопии?
Ответы:	
1	Это тонкая, прозрачная для электронов, пленка из полимерного материала либо аморфного углерода, повторяющая микрорельеф массивного объекта или его скола
2	Это вид отражения электронов от поверхности исследуемого объекта
3	Это повторное исследование того же образца при тех же условиях
Вопрос 8	Что является неотъемлемым элементом зеркального электронного микроскопа?
Ответы:	
1	Электронное зеркало
2	Конфокальное оптическое зеркало
3	Выпуклое оптическое зеркало
Вопрос 9	Чему соответствуют светлые участки на электронно-зеркальном изображении образца?
Ответы:	
1	Соответствуют местам с максимальным градиентом магнитного поля
2	Соответствуют местам с минимальным градиентом магнитного поля
3	Соответствуют местам с максимальным градиентом электрического поля

Вопрос 10	Как изменяется чувствительность зеркального электронного микроскопа к магнитным полям с удалением от электрического центра?
Ответы:	
1	Увеличивается
2	Уменьшается
3	Не изменяется