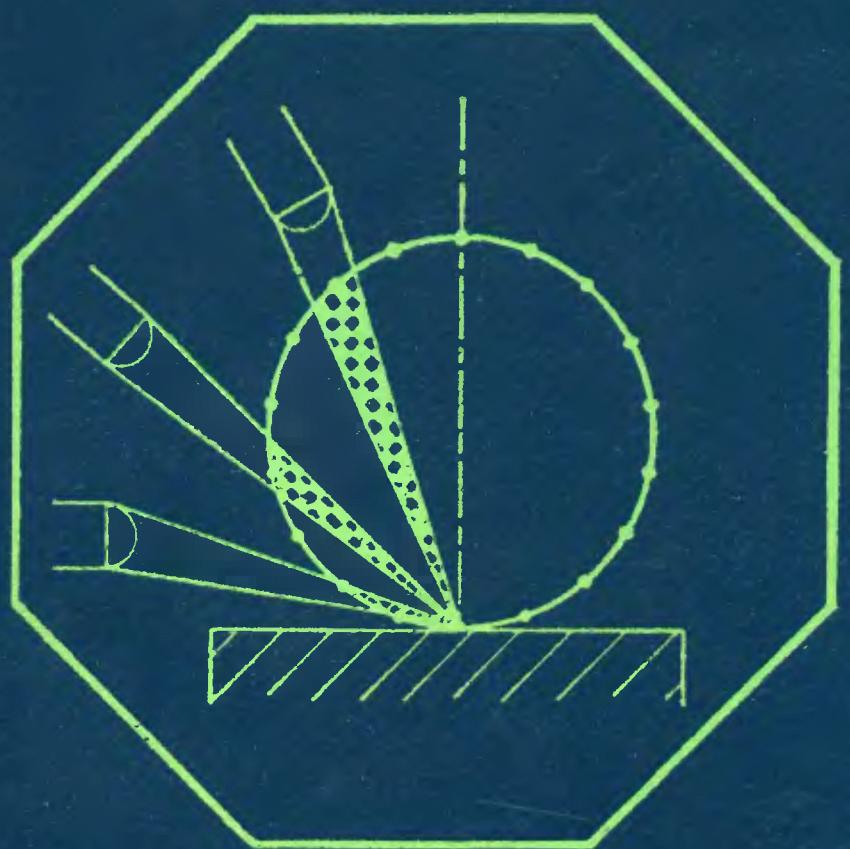


**РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
И РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ**

1



РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ



Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis

**A Text for Biologists,
Materials Scientists, and Geologists**

JOSEPH I. GOLDSTEIN

Lehigh University
Bethlehem, Pennsylvania

DALE E. NEWBURY

National Bureau of Standards
Washington, D.C.

PATRICK ECHLIN

University of Cambridge
Cambridge, England

DAVID C. JOY

Bell Laboratories
Murray Hill, New Jersey

CHARLES FIORI

National Institutes of Health
Bethesda, Maryland

ERIC LIFSHIN

General Electric Corporate Research and Development
Schenectady, New York

Plenum Press · New York and London 1981

РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ

в 2-х книгах

1

Перевод с английского
Р. С. ГВОЗДОВЕР и Л. Ф. КОМОЛОВОЙ

под редакцией
канд. физ.-мат. наук В. И. ПЕТРОВА

Москва «Мир» 1984

ББК 32.851.1
P24
УДК 621.385.833

Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э.

Растворная электронная микроскопия и рентгеновский
P 24 **микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1. Пер. с англ.— М.:**
Мир, 1984. — 303 с., ил.

В первой книге монографии известных американских специалистов изложены стандартные методы растворной электронной микроскопии и некоторые аспекты рентгеновского микроанализа. Рассмотрены особенности электронной оптики приборов, взаимодействие электронов с твердым телом, теория формирования изображения в раствором микроскопе, а также разрешение, информативность режимов вторичных и отраженных электронов, рентгеновская спектрометрия с дисперсиями по энергии и длине волн и качественный рентгеновский микроанализ.

Книга представляет интерес для физиков, химиков, материаловедов, геологов, биологов и студентов соответствующих специальностей.

P 2108000000-343
041(01)-84 152-84, ч. 1

ББК 32.851.1
6Ф0.3.1

Редакция литературы по новой технике

© 1981 Plenum Press, New York
© Перевод на русский язык, «Мир», 1984

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Годы, прошедшие с момента выхода предыдущего издания данной монографии (имеется перевод: Практическая растровая электронная микроскопия. — М.: Мир, 1978), ознаменовались бурным развитием принципов электронно- и ионно-зондовой аппаратуры и методов исследования. В первую очередь сюда следует отнести создание серийных растровых оже-электронных микроанализаторов, таких, как ЯМР-10 (фирма JEOL), установок электронно- и ионно-лучевой литографии, метрологических и технологических растровых электронных микроскопов и т. д. Существенно улучшились параметры приборов. Так, сейчас серийные растровые электронные микроскопы с обычным вольфрамовым термокатодом обладают гарантированным разрешением 50—60 Å, модели высшего класса с наиболее высокими характеристиками имеют встроенную мини-ЭВМ, с помощью которой автоматически устанавливается оптимальный режим работы прибора, существенно облегчилось и стало более удобным обращение с прибором. В ряде случаев вместо обычных паромасляных диффузионных насосов для откачки используются турбомолекулярные и ионные насосы, создающие «чистый» вакуум вблизи образца, за счет чего снижается скорость роста пленки углеводородных загрязнений на объекте.

Все это, естественно, привело к более широкому применению электронно-зондовых приборов в различных областях научных исследований, а также к разработке новых, более совершенных методик с применением этих приборов. Армия исследователей пополнилась новыми работниками, использующими или собирающимися использовать эти методы. И в первую очередь им необходимо иметь руководство по возможностям данных методов и по их практическому применению с учетом состояния на сегодняшний день.

Авторы задались целью создать современную монографию по этим вопросам в виде двух томов¹⁾. В первый том они включили только широко используемые стандартные методики и из-

¹⁾ Первый из которых предлагается читателю и выходит на русском языке в 2-х книгах. — Прим. ред.

бежали тем самым перегруженности монографии редко используемыми специфическими методами, такими, как канализование электронов, электрический и магнитный контраст и т. д., что имело место в предыдущем издании. Это сделало монографию доступной и полезной для очень широкого круга специалистов — физиков, химиков, материаловедов, геологов, биологов, медиков и т. д. При этом авторы включили в новое издание ряд разделов, отражающих современные возможности методов исследования и существующей аппаратуры; так, например, подробно описаны устройство и работа многоканального анализатора — прибора, применяющегося ныне во всех системах рентгеновского анализа с дисперсией по энергии.

Монография содержит все необходимые сведения по растровой электронной микроскопии и рентгеновскому микроанализу и может служить ценным практическим руководством для исследователей, студентов и лиц, впервые столкнувшихся с необходимостью применения электронно-зондовых методик. Русское издание дополнено списком работ отечественных и зарубежных авторов, вышедших с середины 1978 г.

Перевод книги выполнен кандидатами физ.-мат. наук Р. С. Гвоздовер (гл. 1—4, 11, 12) и Л. Ф. Комоловой (предисловие, гл. 5—10).

В. И. Петров

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная монография представляет собой переработанный вариант книги Practical Scanning Electron Microscopy, опубликованной издательством Plenum Press в 1975 г. Переработка включала в себя тщательный отбор и расширенное изложение ряда разделов. Совершенствование текста в значительной мере способствовало ежегодное общение авторов со студентами на курсах ускоренного обучения методам растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа в Лихайском университете. Материал отбирался с таким расчетом, чтобы дать студенту общее представление о методах растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа, применяемых в таких областях, как биология, геология, физика твердого тела и материаловедение. Построенная по той же схеме, что и предыдущее издание, монография сообщает студенту основные сведения по следующим вопросам: 1) возможности управления параметрами электронно-оптической системы в растровом электронном микроскопе и рентгеновском микроанализаторе; 2) характеристики взаимодействия электронного пучка с образцом; 3) формирование изображения и его интерпретация; 4) рентгеновская спектрометрия и 5) количественный рентгеновский микроанализ. Каждый из этих разделов был дополнен новейшими данными и в большинстве случаев расширен по сравнению с предыдущим изданием, чтобы облегчить читателю усвоение материала и использование полученных сведений в практической работе в лаборатории. Мы всюду старались подчеркнуть практические аспекты излагаемых методов, описывая функции прибора, которыми исследователь может и должен манипулировать для получения как можно большей информации об образце. Некоторые темы были освещены более подробно в связи с их возрастающим значением для растровой электронной микроскопии. Так, значительное внимание удалено бурно развивающейся области спектрометрии рентгеновского излучения с дисперсией по энергии. Кроме того, стала очевидной важность разработки тщательных методик качественного рентгеновского микроанализа, служащих идентификации присутствующих в образце элементов; описаны процедуры, пригод-

ные для рентгеновской спектрометрии с дисперсией как по энергии, так и по длинам волн.

Существенным дополнением является материал, касающийся приготовления биологических образцов и нанесения проводящих покрытий. Из-за значительных трудностей, с которыми сопряжена надлежащая подготовка биологических образцов для исследования и анализа в растровом электронном микроскопе, этот вопрос рассмотрен в деталях. Отметим, что изложенный материал имеет ценность не только для биологов, но и для многих небиологических дисциплин, в которых для анализа в растровом микроскопе приходится иметь дело с хрупкими образцами, часто содержащими воду или другие жидкости. К таким объектам относятся полимеры, красители, продукты коррозии, текстильные волокна и многое другое.

При подготовке монографии были опущены некоторые разделы предыдущего издания. В частности, были исключены главы «Механизмы формирования контраста изображения» и «Ионно-ионный микроанализ по массам». Эти и некоторые другие темы будут освещены во втором томе с предположительным названием «Специальные методы растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа», предназначенном уже для специалистов, освоивших вводный курс.

Нам хотелось бы поблагодарить наших коллег, способствовавших выходу этой монографии, за любезное разрешение использовать материалы их публикаций, за высказанные ими в адрес предыдущего издания и рукописи настоящей монографии критические замечания и за общую поддержку. Один из авторов (Дж. Гоулдстейн) благодарит Программу планетных материалов NASA и Программу по геохимии Отдела наук о Земле NSF за поддержку в исследовательской работе и оказанное внимание. Особой благодарности заслуживают Бетти Фекете Здинак и Луиза Фалькенбург из Лихайского университета за их неоценимую помощь при подготовке рукописи к печати. Кэрол Суит из Национального института здравоохранения за конструктивную критику материала многих глав, а также Роджер Болон и Майк Чиккарелли из фирмы «Дженерал электрик», Боб Майлбаст и Харви Яковиц из Национального бюро стандартов США за помощь в освещении специальных вопросов.

Авторы

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

В век быстро развивающейся техники ученому необходимо наблюдать, исследовать и правильно объяснять явления, происходящие на микронном (мкм) и субмикронном уровнях. Растворный электронный микроскоп и рентгеновский микроанализатор — это два прибора с большими возможностями, позволяющие на таком уровне наблюдать и изучать неоднородные органические и неорганические материалы и поверхности. В обоих приборах исследуемая область или анализируемый микрообъем облучаются тонко сфокусированным электронным пучком, либо неподвижным, либо разворачиваемым в растр по поверхности образца. При взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца возникают следующие типы сигналов: вторичные электроны, отраженные электроны, оже-электроны, характеристическое рентгеновское излучение и фотоны различных энергий. Эти сигналы исходят из специфических эмиссионных областей внутри образца и могут быть использованы для изучения многих характеристик объекта (состава, топографии поверхности, кристаллографической ориентации и т. д.).

В растровом электронном микроскопе (РЭМ) наибольший интерес представляют сигналы, создаваемые вторичными и отраженными электронами, поскольку они меняются при изменении топографии поверхности по мере того, как электронный луч сканирует по образцу. Вторичная электронная эмиссия возникает в объеме вблизи области падения пучка, что позволяет получать изображения с относительно высоким разрешением. Объемность изображения возникает за счет большой глубины фокуса растрового электронного микроскопа, а также эффекта оттенения рельефа контраста во вторичных электронах. Возможны и другие типы сигналов, которые оказываются также полезными во многих случаях.

В рентгеновском микроанализаторе (РМА), который часто называют электронным микрозондом, нас прежде всего интересует характеристическое рентгеновское излучение, возникающее под действием электронной бомбардировки. Анализ характеристического рентгеновского излучения может дать как качественную, так и количественную информацию об областях образца диаметром в несколько микрометров.

Исторически растровый электронный микроскоп и электронный микрозонд разрабатывались как два разных прибора. При внимательном рассмотрении, однако, очевидно, что эти два прибора совершенно одинаковы и различаются главным образом по способу их использования.

1.1. СОДЕРЖАНИЕ КНИГИ

РЭМ и РМА в действительности два очень похожих прибора. Поэтому некоторые фирмы сконструировали приборы, которые могут работать как рентгеновский микроанализатор и как растровый электронный микроскоп высокого разрешения. На рис. 1.1 приведена блок-схема такого комбинированного прибора. В этом приборе как детектор вторичных электронов, так и детекторы рентгеновского излучения установлены ниже конечной линзы. Для количественного рентгеновского анализа и для измерения интенсивности рентгеновского излучения от легких элементов желательно иметь по крайней мере

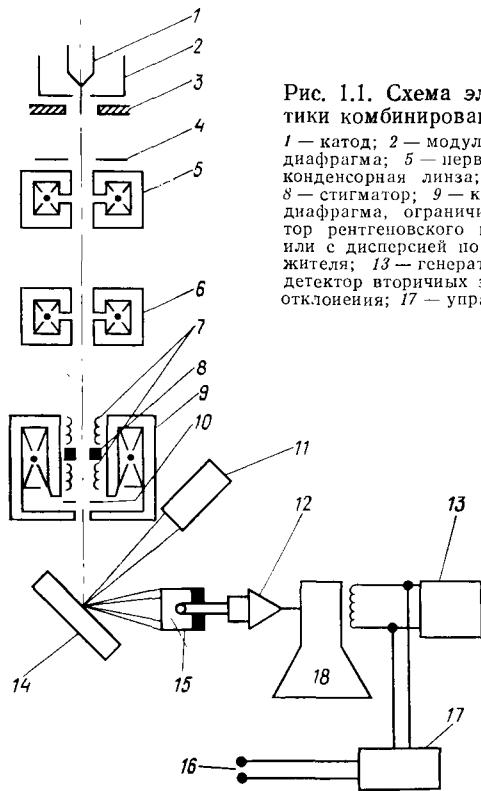


Рис. 1.1. Схема электронной и рентгеновской оптики комбинированного РЭМ — РМА.

1 — катод; 2 — модулятор; 3 — анод; 4 — ограничивающая диафрагма; 5 — первая конденсорная линза; 6 — вторая конденсорная линза; 7 — катушка двойного отклонения; 8 — стигматор; 9 — конечная (объективная) линза; 10 — диафрагма, ограничивающая размер пучка; 11 — детектор рентгеновского излучения (криSTALL-дифракционный или с дисперсией по энергии); 12 — усилитель фотомножителя; 13 — генераторы развертки; 14 — образец; 15 — детектор вторичных электронов; 16 — к катушке двойного отклонения; 17 — управление увеличением; 18 — ЭЛТ.

два кристалл-дифракционных спектрометра и спектрометр с дисперсией по энергии. Кроме того, необходимо предусмотреть возможность изменения рабочего тока в широких пределах от 10^{-12} до 10^{-6} А. Блок развертки позволяет измерять и регистрировать на экране электронно-лучевой трубы (ЭЛТ) как сигнал электронов, так и рентгеновское излучение. Поэтому логично рассмотреть в данной книге РЭМ—РМА тоже как единый прибор.

Электронно-оптическая система и типы сигналов, возникающие в РЭМ—РМА под действием электронной бомбардировки, обсуждаются в гл. 2 и 3. Остальная часть книги посвящена подробному описанию способов измерения соответствующих сигналов, методам их использования для определения конкретной информации об органических и неорганических объектах и способам препарирования образцов. Особое внимание уделяется выбору и использованию методик, предназначенных для решения задач, которые часто ставятся заказчиками перед исследователями, работающими на РЭМ и РМА.

В гл. 4 и 5 рассматривается процесс детектирования и обработки сигналов вторичных электронов, отраженных электронов, катодолюминесценции и рентгеновского излучения, полученных в РЭМ—РМА. Вслед за этим материалом в гл. 6—8 обсуждаются различные методы количественного и качественного рентгеновского анализа. Методы препарирования таких твердых материалов, как минералы, металлы и керамики, для РЭМ и рентгеновского микроанализа даются в гл. 9. Методы препарирования образцов весьма критичны для большинства биологических объектов и других материалов, содержащих воду. Методики нанесения покрытий для биологических объектов и образцов в материаловедении рассматриваются в гл. 10. Методы препарирования биологических объектов для РЭМ обсуждаются в гл. 11, а для рентгеновского микроанализа — в гл. 12.

Глава 2

ЭЛЕКТРОННАЯ ОПТИКА

2.1. ЗАВИСИМОСТЬ ДИАМЕТРА ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА ОТ ТОКА ЭЛЕКТРОННОГО ЗОНДА

2.1.1. Расчет d_{\min} и i_{\max}

Следуя [1], можно определить диаметр d_z электронного зонда с током i . Плотность тока в сфокусированном зонде приблизительно распределена по закону Гаусса, и поэтому можно определить размер зонда d_z . Для практических целей диаметр зонда определяется как величина, внутри которой содержится некоторая определенная доля полного тока ($\sim 85\%$). При расчете тока i_z обычно предполагается, что все значительные aberrации вызываются конечной линзой. Учитываются хроматическая и сферическая aberrации, а также дифракционная ошибка. Способ расчета состоит в вычислении отдельных диаметров зонда d , d_{xp} , d_{cf} и d_d , которые рассматриваются как функции ошибок, а эффективный размер пятна d_z равняется корню квадратному из суммы квадратов отдельных диаметров:

$$d_z = (d^2 + d_{xp}^2 + d_{cf}^2 + d_d^2)^{1/2}, \quad (2.1)$$

$$\text{где } d = (i/B\alpha^2)^{1/2} = (4i/\beta\pi^2\alpha^2)^{1/2}, \quad B = (0,62\pi/4) (eU_0/kT) J_0, \quad (2.2)$$

$$d_{xp} = (\Delta E/E_0) C_{xp} \alpha, \quad (2.3)$$

$$d_{cf} = 1/2 C_{cf} \alpha^3, \quad (2.4)$$

$$d_d = 1,22\lambda/\alpha, \quad (2.5)$$

$$d_z^2 = \left[\frac{i}{B} + (1,22\lambda)^2 \right] \frac{1}{\alpha^2} + \left(\frac{1}{2} C_{cf} \right)^2 \alpha^6 + \left(\frac{\Delta E}{E_0} C_{xp} \right)^2 \alpha^2, \quad (2.6)$$

α — апертурный угол, β — электронная яркость, U_0 — ускоряющее напряжение, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура катода, J_0 — плотность тока эмиссии, выходящего из катода, $\Delta E/E_0$ — относительное изменение энергии электронов зонда, C_{xp} — коэффициент хроматической aberrации, C_{cf} — коэффициент сферической aberrации, λ — длина волны электрона, d — минимальный размер пятна на образце для безабберационной электронной линзовой системы.

Пользуясь данными работы [1], в работе [2] были получены теоретические пределы для тока зонда и его диаметра с учетом лишь первых двух членов в уравнении (2.6), сферической aberrации и дифракционной ошибки. Они дифференцировали d_z в уравнении (2.6) по апертурному углу α , чтобы получить оп-

тимальное значение α . Для оптимального α ток пучка будет максимальным, а размер зонда — минимальным. Используя этот метод расчета, из уравнения (2.6) были получены значения $\alpha_{\text{опт}}$, $d_{\text{мин}}$ и $i_{\text{макс}}$. Эти соотношения имеют следующий вид:

$$d_{\text{мин}} = 1,29 C_{\text{сф}}^{1/4} \lambda^{3/4} [7,92 (iT/J_0) \cdot 10^9 + 1]^{3/8}, \quad (2.7)$$

$$i_{\text{макс}} = 1,26 (J_0/T) [(0,51 d^{8/3} / C_{\text{сф}}^{2/3} \lambda^2) - 1] \cdot 10^{-10}, \quad (2.8)$$

$$\alpha_{\text{опт}} = (d/C_{\text{сф}})^{1/3}, \quad (2.9)$$

где i дается в амперах (А), J_0 — в амперах на кв. сантиметр ($\text{A}/\text{см}^2$), а T — в кельвинах (К). Параметр, стоящий перед скобками, в уравнении (2.7) представляет собой предельное значение диаметра зонда микроскопа при нулевом токе пучка. Из уравнения (2.8) видно, что ток падающего электронного зонда будет изменяться пропорционально его диаметру в степени $8/3$. Так как вторичная электронная эмиссия и рентгеновское излучение меняются линейно с током зонда, их значения быстро падают при уменьшении диаметра зонда.

Имеется, однако, несколько способов увеличения $i_{\text{макс}}$. По мере возрастания ускоряющего напряжения электронного пучка λ уменьшается, величина $i_{\text{макс}}$ возрастает, а $d_{\text{мин}}$ уменьшается. Однако, чтобы сохранить малой область генерации рентгеновского излучения (см. гл. 3), желательно, чтобы максимальное ускоряющее напряжение, успешно используемое при проведении рентгеновского анализа, было бы около 30 кВ. Величину $i_{\text{макс}}$ можно также увеличить за счет уменьшения коэффициента сферической aberrации $C_{\text{сф}}$ путем уменьшения фокусного расстояния объективной линзы. Однако из-за необходимости реализации адекватного рабочего расстояния под конечной линзой фокусное расстояние не может быть сильно уменьшено. Тем не менее существенные изменения в конструкции линзы смогли бы привести к уменьшению $C_{\text{сф}}$, а следовательно, увеличению тока, так как $i_{\text{макс}}$ пропорционально $C_{\text{сф}}^{-2/3}$ [уравнение (2.8)]. Уменьшение $C_{\text{сф}}$ в 10 раз могло бы привести к возрастанию $i_{\text{макс}}$ в 5 раз и уменьшению $d_{\text{мин}}$ примерно в 2 раза. Разработанные в качестве таких линз «минилинзы» [3] находятся все еще на начальном этапе развития, но они открывают интересные возможности в будущем. В настоящее же время, однако, любого существенного возрастания или соответствующего уменьшения $d_{\text{мин}}$ можно достичь в первую очередь лишь за счет повышения плотности тока пушки J_0 .

Рис. 2.1 иллюстрирует связь между током зонда и его диаметром, задаваемую уравнениями (2.7) и (2.8). Величина $C_{\text{сф}}$, равная 20 мм, взята из измерений на приборе высокого разрешения [2]. В данных расчетах использованы типичные значения $J_0 \approx 4,1 \text{ A}/\text{см}^2$ для W при 2820 К и $25 \text{ A}/\text{см}^2$ для LaB_6 при

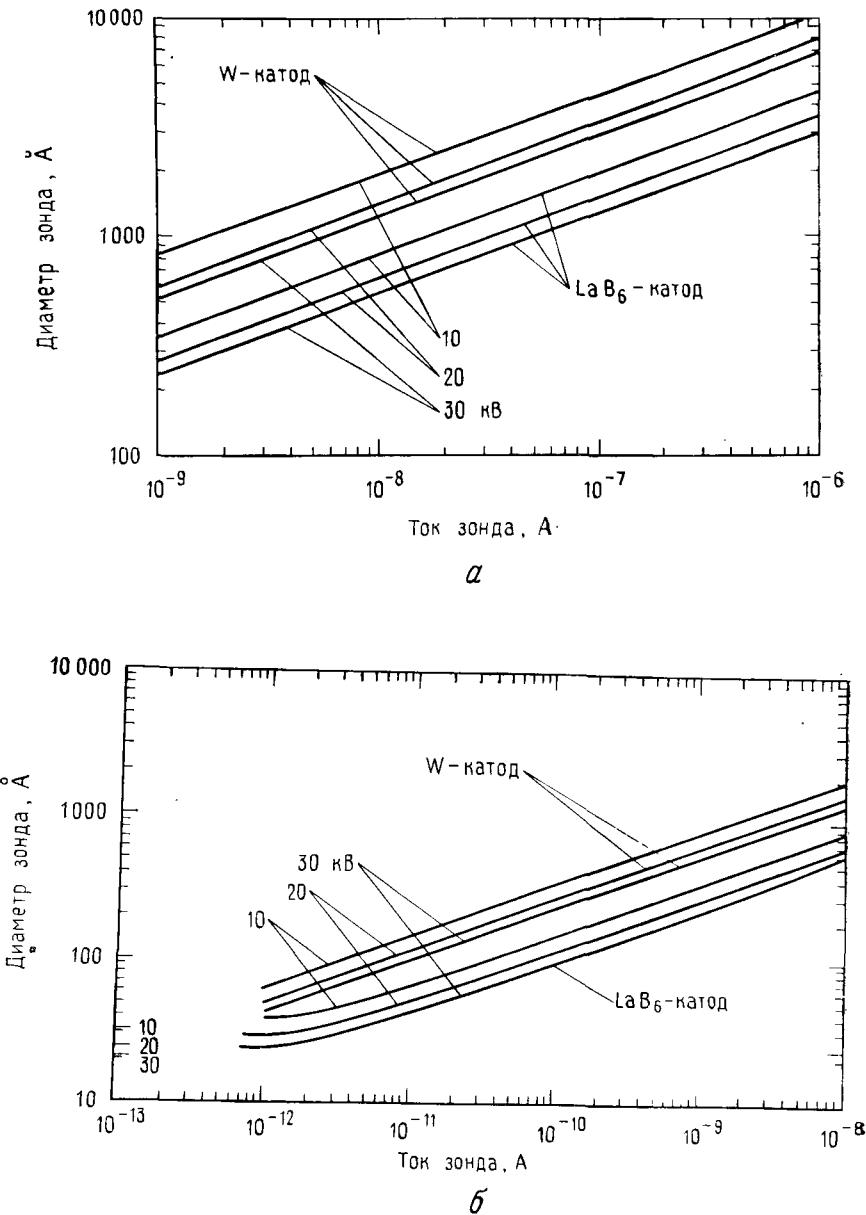


Рис. 2.1. Соотношение между током зонда i_{\max} и размером пучка d_{\min} для вольфрамового термокатода и для катода из гексаборида лантана при разных ускоряющих напряжениях.
 а — диапазон рентгеновского микроанализа; б — диапазон растрового электронного микроскопа.

1900 К. Зависимости между током зонда и его диаметром приведены для трех рабочих напряжений 10, 20 и 30 кВ. Соответствующие значения яркостей β , рассчитанные по уравнению Ленгмюра, составляют $5,3 \cdot 10^4$, $1,06 \cdot 10^5$ и $1,6 \cdot 10^5$ А/(см²·ср) для W при 10, 20 и 30 кВ и $4,6 \cdot 10^5$, $9,1 \cdot 10^5$ и $1,37 \cdot 10^6$ А/(см²·ср) для LaB₆ при 10, 20 и 30 кВ.

Как видно из рис. 2.1, а, для диапазона токов микроанализа в РМА при обычно используемых $C_{\text{сф}}$ и J_0 максимально достижимый ток в электронном зонде диаметром 1 мкм для обычного вольфрамового катода составляет $\sim 10^{-6}$ А при 10 кВ и $2 \cdot 10^{-6}$ А при 30 кВ. Эта величина тока значительно превышает минимальный ток ($1-5 \cdot 10^{-8}$ А), который обычно необходим для проведения удовлетворительного количественного рентгеновского анализа с кристалл-дифракционным спектрометром. Согласно рис. 2.1, а, работая с вольфрамовым катодом, можно производить рентгеновский микроанализ с минимальным размером зонда порядка 0,2 мкм (2000 Å). Такой размер пятна значительно меньше диаметра области возбуждения рентгеновского излучения в образце (1 мкм, см. гл. 3). Малый размер пучка такого порядка позволяет оператору легко получать электронные растровые изображения анализируемых областей без изменения рабочих условий. Пушка с катодом из LaB₆ дает дополнительные преимущества в режиме микроанализа, потому что она позволяет исследователю проводить надежный рентгеновский микроанализ с электронным зондом размером менее 0,1 мкм. Следует отметить, что в стандартном РЭМ размеры пучка составляют примерно 10 нм (100 Å) (рис. 2.1, б). При этом ток зонда для катодов из W или LaB₆ составляет менее 10^{-10} А и слишком мал для проведения рентгеновского анализа кристалл-дифракционным спектрометром. Однако это как раз тот диапазон значения токов, где возможно проведение рентгеновского анализа с дисперсией по энергии (см. гл. 5).

2.2. ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСКОПА

Все параметры, характеризующие падающий электронный пучок (т. е. ток падающего пучка i , диаметр зонда d_z и угол схождения α), могут быть определены экспериментально. Если нет необходимости менять эти величины непрерывно, полезно связать выбранные значения i , d_z и d с конкретными рабочими условиями, используя это как для установки желаемых рабочих параметров, так и для диагностики прибора в процессе решения задач микроскопии.

Величиной, которую наиболее просто получить прямым измерением, является ток падающего пучка i , так как его можно измерить с помощью цилиндра Фарадея, представляющего собой

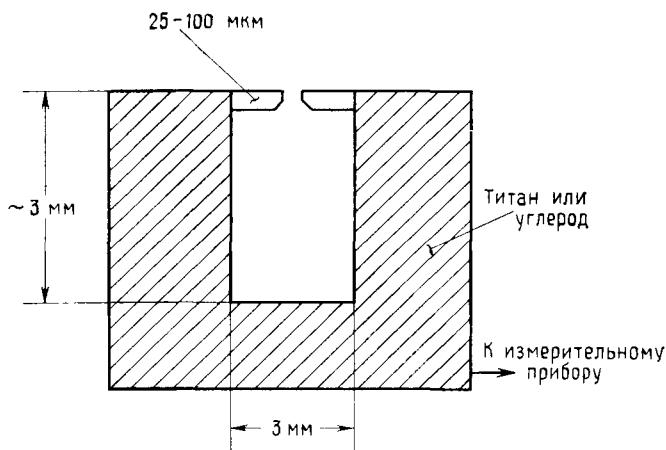


Рис. 2.2. Схема поперечного разреза цилиндра Фарадея, используемого для измерения тока зонда i . Диаметр входной диафрагмы 25–100 мкм.

полностью закрытый, за исключением небольшого входного отверстия, контейнер (рис. 2.2). Для этой цели обычно используется диафрагма электронного микроскопа (диаметр 3 мм) с отверстием 25–100 мкм. Контейнер изготавливается из материала (Ti или C), отличного от металла, используемого для изготовления столика микроскопа. В этом случае легко регистрировать любое рентгеновское излучение от цилиндра Фарадея. Конструкция цилиндра Фарадея не позволяет выходить наружу отраженным и вторичным электронам, возникающим под действием первичного пучка. Поэтому ток, текущий на землю, в частности равен току падающего пучка i и может быть легко измерен пикоамперметром постоянного тока или калиброванным усилителем тока образца. В тех случаях, когда не требуется большой точности, цилиндр Фарадея может быть заменен плоским куском графита. В этом случае измеряемый ток образца $i_{об}$ и ток первичного (падающего) пучка i связаны соотношением $i = i_{об}/[1 - (\eta + \delta)]$, где η и δ — коэффициенты отражения и вторичной электронной эмиссии (гл. 3) соответственно. Для графитового образца, расположенного перпендикулярно пучку, как η , так и δ малы, так что ошибка составляет по порядку величины всего лишь 10%.

Диаметр зонда, как он и был определен ранее, измеряется при сканировании электронного луча пополам непрозрачного для электронов резкого края по наблюдению изменения сигнала в зависимости от положения пучка. Сигнал в этом случае имеет вид, показанный на рис. 2.3. Обычно за диаметр принимается расстояние, на котором происходит изменение уровня сигнала

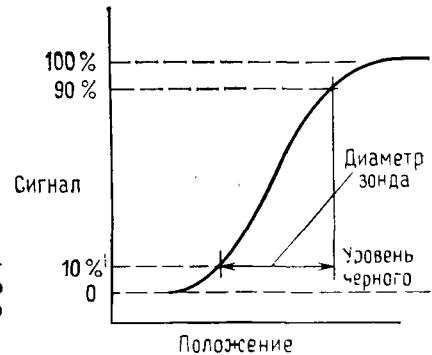


Рис. 2.3. Форма электронного сигнала при прохождении гауссовского электронного пучка поперек острого края образца.

от 10 до 90%, хотя, если на сигнал накладывается сильный шум, легче найти точки, соответствующие изменению уровня сигнала в 25 и 75%. Такими подходящими объектами с резким краем являются чистые лезвия для бритья, сколы таких материалов, как кремний и проволочки. Край должен быть чистым, гладким и непрозрачным для электронов. Хотя этим условиям легко удовлетворить для широких зондов (1 мкм в диаметре), для зондов меньшего диаметра очень трудно найти или изготовить подходящие острия. В идеальном случае часть кромки, поперек которой производится сканирование, должна находиться над входным отверстием цилиндра Фарадея, чтобы рассеяние падающего пучка не могло изменить форму сигнала.

Угол схождения пучка (полный угол 2α) может быть измерен с использованием той же методики, которая была описана выше для измерения диаметра зонда. Пучок фокусируется на край и измеряется диаметр зонда D_1 . Не меняя фокусировки, край перемещают вертикально на расстояние L , используя перемещение столика РЭМ в направлении z , и измеряют диаметр дефокусированного пучка D_2 . Далее

$$\alpha = (D_2 - D_1)/2L. \quad (2.10)$$

В большинстве случаев ответ близок к предсказуемому при использовании диаметра D_A диафрагмы объективной линзы и расстояния S от этой диафрагмы до образца, т. е.

$$\alpha = D_A/2S. \quad (2.11)$$

В большинстве случаев вместо S может быть подставлено рабочее расстояние. Более подробное обсуждение этих методик можно найти в работе [4].

2.3. РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В пределе, когда член $0,51 d^{8/3}/C_{\text{сф}}^{2/3} \lambda^2$ [уравнение (2.8)] равен единице, $i_{\max} = 0$ и ток электронного зонда отсутствует. Тем не менее возможен расчет минимального размера зонда d_{\min} [уравнение (2.7)], а именно

$$d_{\min} = 1,29 C_{\text{сф}}^{1/4} \lambda^{3/4}. \quad (2.12)$$

Это уравнение похоже на формулу для расчета предела разрешающей способности обычного просвечивающего электронного микроскопа. При ускоряющем напряжении 10 кВ и 30 кВ, если $C_{\text{сф}} = 2$ см, предельное разрешение составляет 3,2 и 2,1 нм соответственно (рис. 2.1, б). Если образец расположен внутри объективной линзы, как в просвечивающем растровом электронном микроскопе (ПРЭМ), то $C_{\text{сф}}$ уменьшается приблизительно от 20 до 3 мм [5] из-за меньшего фокусного расстояния, а величина d_{\min} приближается к значению, характерному для стандартного просвечивающего прибора. Поскольку необходимо иметь зонд с током i , существенно большим нуля, для получения полезного сигнала вторичных электронов или рентгеновского излучения величина d_{\min} должна быть больше теоретического предела разрешения прибора.

Обычно за минимальный ток электронного зонда принимается величина, достаточная для формирования удовлетворительного растрового изображения в режиме вторичной электронной эмиссии, которая составляет 10^{-12} А (см. гл. 4).

Из рис. 2.1, б следует, что электронный пучок размером 5 нм (50 Å) может быть получен с помощью вольфрамового катода при ускоряющем напряжении 30 кВ, а электронный пучок размером 3 нм (30 Å) может быть получен с помощью катода из гексаборида лантана при том же ускоряющем напряжении.

Интересно оценить важность вкладов различных aberrаций d_{xp} , $d_{\text{сф}}$ и d_d в величину размера конечного пятна электронного зонда. В качестве примера можно рассчитать различные диаметры зонда d , $d_{\text{сф}}$, d_d , которые, согласно уравнению (2.1), дают значение d_{\min} , равное 5 нм (50 Å). Для РЭМ с вольфрамовым катодом ($J_0 = 4,1$ А/см²), работающего при 30 кВ, коэффициент сферической aberrации равен 20 мм, и в пренебрежении хроматической aberrацией получаем, согласно уравнениям (2.8) и (2.9), $i_{\max} = 1,64 \cdot 10^{-12}$ А, а $\alpha_{\text{опт}} = 0,63 \cdot 10^{-2}$ рад. Из уравнений (2.2), (2.3) и (2.5) получаем, что различные вклады в конечный диаметр размером 50 нм (500 Å) составляют $d = 4,2$ нм (42 Å), $d_{\text{сф}} = 2,5$ нм (25 Å), а $d_d = 1,4$ нм (14 Å).

Эти расчеты предполагают, что хроматическая aberrация не влияет на конечный размер пучка ($d_{xp} \approx 0$). Для микроскопии высокого разрешения при низких ускоряющих напряжениях, когда используются вольфрамовые шпильковые катоды, влияние хроматической aberrации становится нетривиальным. Вклад хроматической aberrации может быть рассчитан по уравнению (2.4) : $d_{xp} = (\Delta E/E)/C_{xp} \alpha$ при $C_{sf}=0,8$ см [2]. Для термокатода величина ΔE составляет 2—3 эВ. Используя эти значения для зонда размером 5 нм (50 Å) при ускоряющем напряжении 30 кВ для указанного выше $\alpha=0,63 \cdot 10^{-2}$ рад, получим, что величина d_{xp} составляет ~ 4 нм (40 Å). Это существенный вклад, и, согласно уравнению (2.1), он приведет к эффекту возрастания d_z от 5 нм (50 Å) до 6,5 нм (65 Å).

Влияние хроматической aberrации для вольфрамового шпилькового катода становится более важным при низких ускоряющих напряжениях. Так, при использовании описанной выше схемы расчета для зонда размером 5 нм (50 Å) величина d_{xp} составляет 8 нм при 15 кВ. Действие хроматической aberrации приводит к увеличению размера зонда до 9,5 нм (95 Å). Так как разброс эмиттированных электронов по энергиям ΔE в пушке с катодом из LaB₆ почти такой же, как для вольфрамового катода [6], для нее нельзя ожидать существенного уменьшения влияния хроматической aberrации. Яркость пушки с катода из LaB₆, однако, значительно выше, и здесь можно ожидать получения меньших значений d_{min} . Тем не менее учет действия хроматической aberrации весьма важен при расчете предельного разрешения электронного пучка и при использовании такой электронной пушки. Интересно отметить, что разброс по энергии в автоэмиссионной пушке 0,2—0,5 эВ [7] намного меньше, чем в термоэлектронных пушках, о которых говорилось выше.

При любой попытке достичь в электронно-оптических приборах малого размера зонда ≤ 10 нм (100 Å) нужно сконструировать не только электронную оптику с минимальными C_{sf} и C_{xp} и максимальным J_0 , но и сам прибор должен быть правильно отьюстирован, а вибрации, влияние переменных магнитных полей рассеяния и загрязнение объекта должны быть сведены к минимуму. Так как с течением времени катод будет искривляться и уходить от сьюстированного положения, во время работы его необходимо время от времени центрировать. Объективная диафрагма, определяющая окончательное значение α и тока, также требует постоянного внимания. На нее попадает большая часть тока пучка, и поэтому она может легко загрязняться. Диафрагмы нужно часто чистить и тщательно устанавливать при замене. Переменные магнитные поля рассеяния от расположенных вблизи аппаратуры и источников питания мешают

ют работе прибора при высоких увеличениях. Эти поля имеют частоты от 50 до 200 Гц и вблизи электронно-оптической колонны должны быть уменьшены по величине до значений 5—10 мГс. Попытка свести к минимуму эти эффекты была описана в работе [8]. Для того чтобы уменьшить влияние загрязнений настолько, насколько это возможно, для высоковакуумной откачки используют ионный насос и при этом соприкосновение системы с маслом сводится к минимуму. Использующийся при работе с очень высоким разрешением столик объектов изготавливается таким образом, что механический контакт между образцом и основанием камеры во время исследований отсутствует за счет того, что вибрации снижаются ниже уровня детектирования. Низкочастотные механические вибрации (2—10 Гц) могут вызывать вибрацию всего прибора. Прибор следует изолировать от воздействия этих вибраций, иначе нельзя достичь высокого разрешения. Все эти эффекты могут быть устранены при тщательном конструировании прибора, и поэтому они не являются очень важными при рассмотрении предельного разрешения. Однако они являются существенными при практической эксплуатации прибора.

Глава 3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА С ОБРАЗЦОМ

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Универсальность растрового электронного микроскопа при исследовании твердых тел в большей мере вытекает из обширного множества взаимодействий, которые претерпевают электроны пучка внутри образца. Взаимодействия можно в основном разделить на два класса: 1) упругие процессы, которые воздействуют на траектории электронов пучка внутри образца без существенного изменения их энергии; 2) неупругие процессы, при которых происходит передача энергии твердому телу, приводящая к рождению вторичных электронов, оже-электронов, характеристического и непрерывного рентгеновского излучений, длинноволнового электромагнитного излучения в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра, электронно-дырочных пар, колебаний решетки (фононы) и электронных колебаний (плазмоны). В принципе все эти взаимодействия могут быть использованы для получения информации о природе объекта — формы, состава, кристаллической структуры, электронной структуры, внутренних электрическом или магнитном полях и т. д.

Для того чтобы получить эту информацию из измеряемых сигналов и по зарегистрированным изображениям в РЭМ, исследователю в процессе работы необходимы надежные качественные, а где это возможно, количественные знания о взаимодействиях электронов с образцом. В данной главе не дается глубокого изучения физики процесса взаимодействия электронов; здесь лишь делается попытка дать общие представления, необходимые для анализа изображений в РЭМ и анализа сигналов, несущих информацию о составе. Дополнительный материал будет приведен в последующих главах, посвященных качественному и количественному рентгеновскому микроанализу.

3.2. РАССЕЯНИЕ

Электронно-оптическая колонна, находящаяся перед образцом, служит для формирования электронного пучка и управления его параметрами: диаметром, током и расходностью. Типичные пучки состоят из электронов, траектории которых почти

параллельны, с расходимостью порядка 10^{-2} рад ($0,5^\circ$) или менее, и которые фокусируются в малый кружок диаметром обычно от 5 нм до 1 мкм. Так как изображение в РЭМ строится по информации, получаемой из точек матрицы положений пучка на образце, по которому он сканирует, то, очевидно, для получения растровых изображений с высоким пространственным разрешением первым требованием является малый диаметр пучка. В идеальном случае диаметр области считывания информации пучком на образце должен равняться диаметру пучка. В действительности, однако, это не реализуется из-за явления рассеяния электронов. В общем случае рассеяние просто означает взаимодействие между электроном пучка и атомами и электронами образца, которое проявляется в изменении траектории и(или) энергии электрона. При обсуждении рассеяния ключевым понятием является сечение или вероятность события. В общем случае сечение, которое обозначается как Q или σ , определяется следующим образом [9]:

$$Q = N/n_m n_p \text{ см}^2, \quad (3.1)$$

где N — число соударений в единице объема (см^{-3}), n_m — число атомов, содержащихся в единице объема мишени (см^{-3}), а n_p — число частиц, падающих на единицу площади (см^{-2}). Таким образом, сечение имеет размерность число соударений/число падающих частиц/(число частиц мишени/ см^2) или см^2 и может рассматриваться как эффективный размер атома для данного взаимодействия.

Из сечения для данного процесса можно рассчитать среднюю длину свободного пробега, или среднее расстояние, которое проходит электрон между определенными соударениями. Средняя длина свободного пробега λ равна

$$\lambda = A/N_0 \rho Q \text{ см}, \quad (3.2)$$

где A — атомный вес (г/моль), N_0 — число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ атом/моль), ρ — плотность ($\text{г}/\text{см}^3$) и Q — сечение. Для того чтобы определить среднюю длину свободного пробега для данного конкретного события λ_i , нужно сечение для этого типа события Q_i подставить в уравнение (3.2). Средняя длина свободного пробега для всех возможных событий $\lambda_{\text{полн}}$ получается из рассмотрения всех возможных актов рассеяния и рассчитывается по выражению

$$1/\lambda_{\text{полн}} = 1/\lambda_1 + 1/\lambda_2 + 1/\lambda_3 + \dots \text{ см}^{-1}. \quad (3.3)$$

Отметим, что полная длина свободного пробега всегда должна быть меньше наименьшего значения величины средней длины свободного пробега различных возможных процессов.

3.2.1. Упругое рассеяние

Рассеяние электронов делится на два типа: упругое и неупругое рассеяние, что иллюстрируется на рис. 3.1. Если имеет место упругое рассеяние, то изменяется направление вектора скорости электрона \mathbf{v} , а ее величина $|\mathbf{v}|$ остается фактически постоянной, так что кинетическая энергия $E = \frac{1}{2}m_e v^2$, где m_e — масса электрона, не меняется. От электрона пучка передается образцу лишь энергия менее 1 эВ, которая пренебрежимо мала по сравнению с его первоначальной энергией, которая обычно составляет 10 кэВ или более. Электрон отклоняется от направления падения на угол φ_y , где индекс «у» означает «упругое». Угол φ_y может принимать значения в пределах от 0 вплоть до 180° , но его типичное значение составляет по порядку величины 5° . Упругое рассеяние происходит в результате столкновений электронов высокой энергии с ядрами атомов, частично экранированных связанными электронами. Сечение упругого рассеяния описывается с помощью модели Резерфорда [10]

$$Q(>\varphi_0) = 1,62 \cdot 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \operatorname{ctg}^2 \frac{\varphi_0}{2} \frac{\text{число соударений}}{\text{электрон (атом/см}^2)}, \quad (3.4)$$

где $Q(>\varphi_0)$ — вероятность рассеяния на угол, превосходящий φ_0 , Z — атомный номер рассеивающего атома и E — энергия электрона (кэВ). Как показано на рис. 3.2, при приближении φ_0 к нулю сечение рассеяния возрастает до бесконечности. Исследование уравнения (3.4) показывает сильную зависимость от атомного номера и энергии пучка (рис. 3.2, *а* и *б*), причем сечение рассеяния возрастает как квадрат атомного номера и уменьшается обратно пропорционально квадрату энергии пучка. Для актов упругого соударения, в результате которых происходит рассеяние на углы больше 2° , можно рассчитать величину средней длины свободного пробега между актами рассеяния, используя уравнения (3.2) и (3.4) (табл. 3.1). Так как средняя длина свободного пробега и сечение рассеяния обратно пропор-

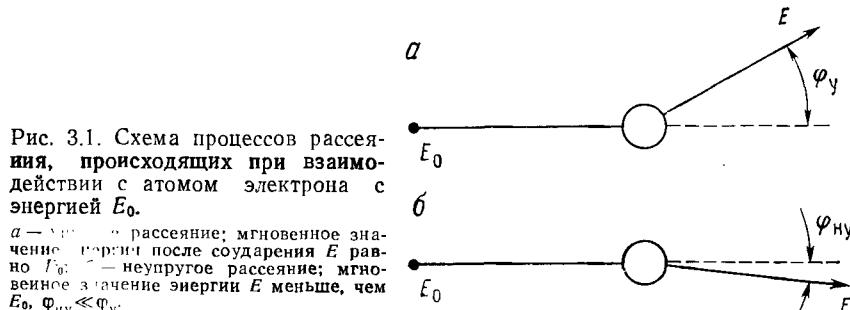


Рис. 3.1. Схема процессов рассеяния, происходящих при взаимодействии с атомом электрона с энергией E_0 .

а — упругое рассеяние; мгновенное значение порога после соударения E равно E_0 ; *б* — неупругое рассеяние; мгновенное значение энергии E меньше, чем E_0 , $\varphi_{\text{ну}} \ll \varphi_y$.

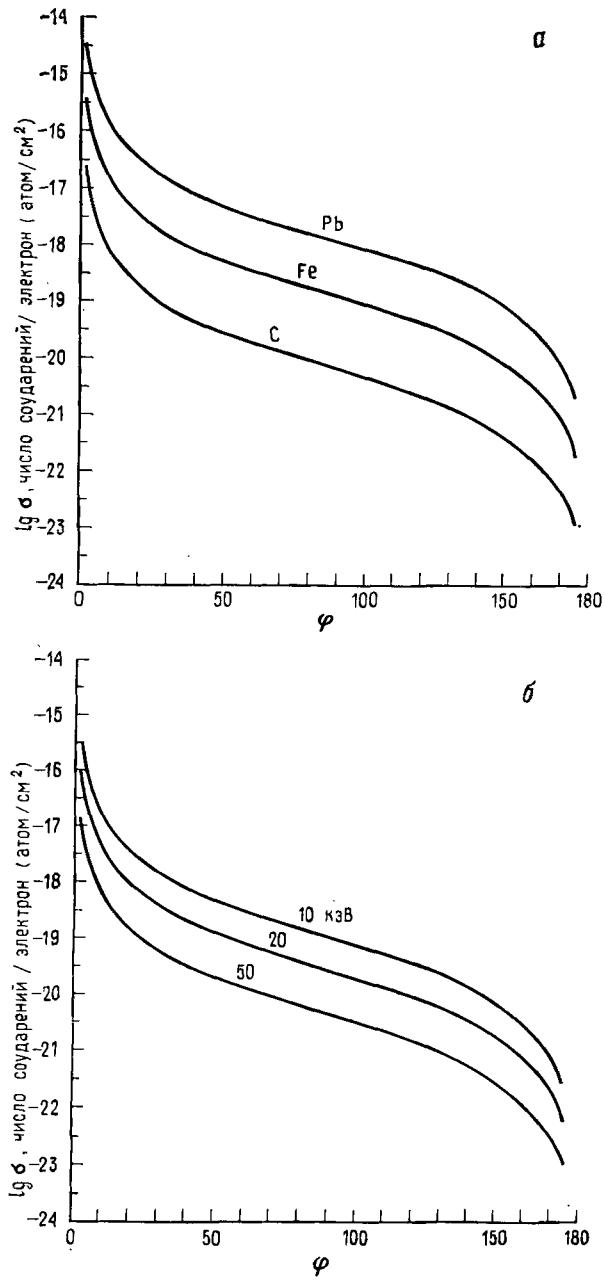


Рис. 3.2. Зависимость сечения упругого рассеяния [уравнение (3.4)] от атомного номера для $E_0=10$ кэВ (а) и от энергии пучка для железной мишени (б).

Таблица 3.1. Средняя длина свободного пробега для упругого рассеяния, выраженная в нанометрах (рассеяние на углы более 2°)

Элемент	Энергия электрона, кэВ				
	10	20	30	40	50
C	5,5	22	49	89	140
Al	1,8	7,4	17	29	46
Fe	0,3	1,3	2,9	5,2	8,2
Ag	0,15	0,6	1,3	2,3	3,6
Pb	0,08	0,34	0,76	1,4	2,1
U	0,05	0,19	0,42	0,75	1,2

циональны друг другу, то видно, что средняя длина свободного пробега возрастает при уменьшении атомного номера и возрастании энергии электрона. При прохождении различных материалов данной толщины вероятность упругого рассеяния больше в материалах с большим атомным номером и при низких энергиях пучка.

3.2.2. Неупругое рассеяние

Второй основной тип рассеяния — это неупругое рассеяние. При неупрочном рассеянии энергия передается атомам и электронам мишени и кинетическая энергия электрона пучка уменьшается. Имеется множество возможных процессов неупрочного рассеяния. Мы рассмотрим лишь основные процессы, представляющие интерес в растровой электронной микроскопии и рентгеновском микроанализе (основные сведения по этому вопросу можно получить в книге Киттеля [11]). Краткое описание этих процессов будет представлено здесь.

а) *Возбуждение плазмонов.* Электрон пучка может возбуждать волны в «свободном электронном газе», который существует между ионами в твердом теле. Это — весьма вероятный процесс неупрочного рассеяния. В таком металле, как алюминий, возбуждение плазмона происходит при передаче энергии порядка 15 эВ твердому телу.

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

в) *Ионизация внутренних оболочек.* Электрон, обладающий достаточно высокой энергией, при взаимодействии с атомом может вызвать освобождение сильно связанного электрона с внутренних оболочек, оставляющего атом ионизированным в высокоэнергетическом состоянии. Последующая релаксация этого возбужденного состояния приводит к эмиссии характеристического рентгеновского излучения и появлению оже-электронов.

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

д) *Возбуждение фотонов.* Значительная доля энергии, приносимая на образец электроном пучка, передается твердому телу за счет возбуждения колебаний решетки (фононы), т. е. за счет нагрева. В случае когда электронный пучок падает на массивную мишень, область, в которой он отдает энергию, находится в хорошем тепловом контакте со всей массой образца, действующей в этом случае как эффективный тепловой сток. За счет этого предотвращается значительное увеличение температуры в бомбардируемой области. Для токов пучка порядка 1 нА в массивных образцах наблюдается обычно увеличение температуры на 10 °С или менее. В тонких образцах или при высоких токах пучка (1 мкА) может происходить существенный нагрев. Зависимость сечения рассеяния для некоторых таких процессов была рассчитана [12] для алюминиевой мишени (рис. 3.3). При увеличении энергии значения всех сечений рассеяния уменьшаются. В рассматриваемом диапазоне атомных номеров неупругое рассеяние более предпочтительно на элементах с низким атомным номером, а упругое — на элементах с высоким атомным номером.

Неупругое рассеяние происходит путем множественных дискретных процессов с различной величиной передающейся твердому телу энергии, которая зависит от силы каждого взаимодействия. Сечения рассеяния индивидуальных процессов трудно получить для всех интересующих нас мишеней. Во многих расчетах полезно рассматривать все неупругие процессы, создающие «непрерывные потери энергии», сгруппированными вместе. Бете вывел соотношение для непрерывной потери энергии, кото-

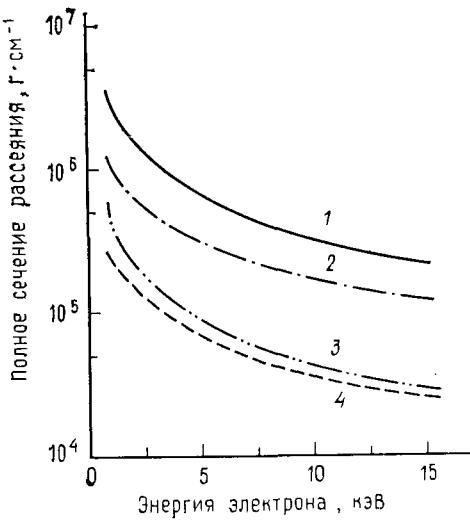


Рис. 3.3. Зависимость полного сечения рассеяния для алюминия от энергии электрона (размерность σ_0) для упругого рассеяния (1) и некоторых процессов неупругого рассеяния — возбуждения плазмонов (2), возбуждения электронов проводимости (3) и ионизации внутренней L-оболочки (4) [12].

рое учитывает все процессы потерь энергии [13]. Потеря энергии на единицу длины в твердом теле dE/dx равна

$$\begin{aligned} dE/dx &= -2\pi e^4 N_0 (Z\rho/4E_m) \ln(1,166E_m/J) = \\ &= -7,85 \cdot 10^4 (Z\rho/AE_m) \ln(1,166E_m/J) \text{ кэВ/см}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где e — заряд электрона, N_0 — число Авогадро, Z — атомный номер, A — атомный вес (г/моль), ρ — плотность ($\text{г}/\text{см}^3$), E_m — средняя энергия электрона на пути (кэВ), J — средний потенциал ионизации (кэВ). Средний потенциал ионизации, которым является средняя потеря энергии на взаимодействие при учете всех возможных процессов потери энергии, дается соотношением [14]

$$J = (9,76Z + 58,5Z^{-0,19}) \cdot 10^{-3} \text{ кэВ}. \quad (3.6)$$

Уравнение Бете представляет собой удобное соотношение для определения величины потери энергии электроном пучка при движении его в образце. Отметим, что x — это расстояние вдоль траектории, которая за счет упругого рассеяния отклоняется от прямой линии. Таким образом, за исключением пленок, толщина которых меньше средней длины свободного пробега, для упругого рассеяния при расчете потерь энергии в толстых пленках или массивных мишнях необходимо вводить коррекцию на дополнительное увеличение пути под действием упругого рассеяния.

Концепция, связанная с приближением непрерывных потерь энергии, приводит к введению «тормозной способности» S , ко-

торая определяется как

$$S = -(1/\rho) dE/dx. \quad (3.7)$$

Поведение тормозной способности S в зависимости от атомного номера может быть получено на основе следующих рассуждений. Из уравнения (3.6) следует, что средний потенциал ионизации J возрастает при увеличении атомного номера [15]. При определении тормозной способности из уравнения Бете выводится зависимость от плотности, откуда получается, что тормозная способность для данной энергии пропорциональна $(Z/A) \ln[c/f(Z)]$, где c — постоянная. Так как оба члена (Z/A) и $\ln[c/f(Z)]$ уменьшаются при возрастании атомного номера, то тормозная способность S уменьшается, будучи приблизительно на 50% больше для алюминия, чем для золота при 20 кэВ [16].

Процессы упругого и неупругого рассеяния конкурируют между собой. За счет упругого рассеяния электроны пучка отклоняются от их первоначального направления движения, а затем «дифундируют» в твердом теле. Неупругое рассеяние значительно уменьшает энергию электрона пучка до тех пор, пока он не захватывается твердым телом, ограничивая, таким образом, длину передвижения электрона в твердом теле. Область, внутри которой электроны пучка взаимодействуют с твердым телом, теряя энергию и создавая те формы вторичного излучения, которые мы измеряем, называется областью взаимодействия. Знание размера и формы области взаимодействия и их зависимости от параметров объекта и пучка чрезвычайно необходимы для точной интерпретации изображений в РЭМ и для микроанализа.

3.3. ОБЛАСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

3.3.1. Экспериментальное доказательство

В некоторых специальных случаях взаимодействие электронов в твердом теле может быть непосредственно или косвенным образом визуализировано. Некоторые пластмассы, например, такие, как полиметилметакрилат (ПММА), претерпевают химические изменения под действием электронной бомбардировки, и материал становится чувствительным к травлению в соответствующих растворителях [17]. На рис. 3.4 приведены результаты эксперимента, в котором область взаимодействия косвенным образом выявилась с помощью такого травления. Скорость травления контролировалась дозой облучения (электрон/см³), и, следовательно, травление при возрастании интервалов времени выявляет контуры распределения энергии. Вытравленные области позволяют нам наблюдать проникновение в матрицу с

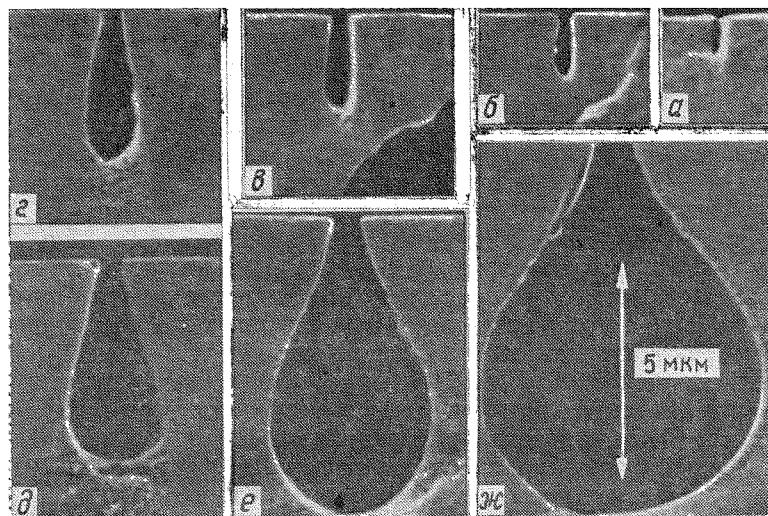


Рис. 3.4. Непосредственная визуализация области взаимодействия электронов в полиметилметакрилате.

(*a*)—(*ж*) — доза электронного облучения одна и та же, а время травления увеличивается с целью выявления контуров меньшей плотности потерь энергии [17].

низким атомным номером. Установлено, что область взаимодействия имеет размеры в несколько микрометров с глубиной, существенно большей, чем ширина, и по форме представляет собой четкую грушу. Происхождение такой формы становится понятным при учете свойств упругого и неупругого рассеяния. Для матрицы с низким атомным номером, каким является пластмасса, неупругое рассеяние является более вероятным, и, следовательно, электроны, проникающие первоначально в твердое тело, претерпевают относительно малое угловое рассеяние в узкой области грушевидного объема. Электроны теряют энергию, а при более низких энергиях, как это следует из уравнения (3.4), упругое рассеяние становится более вероятным. В результате упругого рассеяния электроны отклоняются от их первоначального направления движения, и рассеяние в поперечном направлении приводит к образованию широкой части грушевидной области взаимодействия.

3.3.2. Расчеты методом Монте-Карло

Электронная бомбардировка полиметилметакрилата с последующим травлением позволяет получать экспериментальные данные об области взаимодействия мишени со средним атомным номером около 6. Для того чтобы изучать область взаимодей-

ствия в любой интересующей нас мишени, такой, как чистые металлы с большим атомным номером, особенно полезным является способ моделирования электронных траекторий методом Монте-Карло [18—20]. При моделировании методом Монте-Карло продвижение электрона в мишени рассчитывается проходящим как бы ступенчатым образом. Длина шага, который является мерой величины отрезка траектории при моделировании, обычно принимается равной средней длине свободного пробега между актами однократного или многократного рассеяния, рассчитываемой по уравнениям (3.1) — (3.4). На каждом шаге рассеяния выбирается угол рассеяния, соответствующий типу столкновения (упругому или неупругому). Выбор типа столкновения и величины угла рассеяния определяются случайными числами (отсюда и название «Монте-Карло»), с помощью которых выбираемые значения распределены в заданном интервале величин с тем, чтобы создать распределение актов рассеяния, подобное поведению реального электрона. Неупругое рассеяние может рассматриваться как дискретный процесс [12], либо, что является более общепринятым, для расчета величины потерь энергии вдоль траектории используется соотношение Бете (3.5). Электронная траектория прослеживается до тех пор, пока энергия вследствие неупругого рассеяния не уменьшится до энергии электронов в твердом теле или до произвольной пороговой энергии, обычно выбираемой как энергия, при которой интересующие нас процессы не могут больше иметь места. Пример расчета отдельных траекторий по методу Монте-Карло показан на рис. 3.5, а. Отдельная траектория, хотя она и может быть точно рассчитана, не представляет полного взаимодействия электрон — твердое тело, и поэтому для достижения статистической достоверности должно быть рассчитано большое число траекторий (обычно 1000—10 000). При вычерчивании большого количества траекторий визуализируется форма области взаимодействия пучка в твердом теле (рис. 3.5, б). В последующих разделах расчеты методом Монте-Карло будут многократно приводиться для иллюстрации того, как зависит область взаимодействия от параметров пучка и образца: энергии пучка, атомного номера объекта, толщины образца и его наклона. При обсуждении данного материала следует подчеркнуть, что численные значения, приведенные для описания области взаимодействия, являются лишь приближенными. Как видно из рис. 3.5, б, где приведено большое число траекторий электронов, границы области взаимодействия нечетко определены. По мере достижения «предела» области взаимодействия плотность электронных траекторий постепенно снижается до нуля. Поэтому единственный размер, используемый для определения области взаимодействия, может быть лишь приближенным. Далее, как

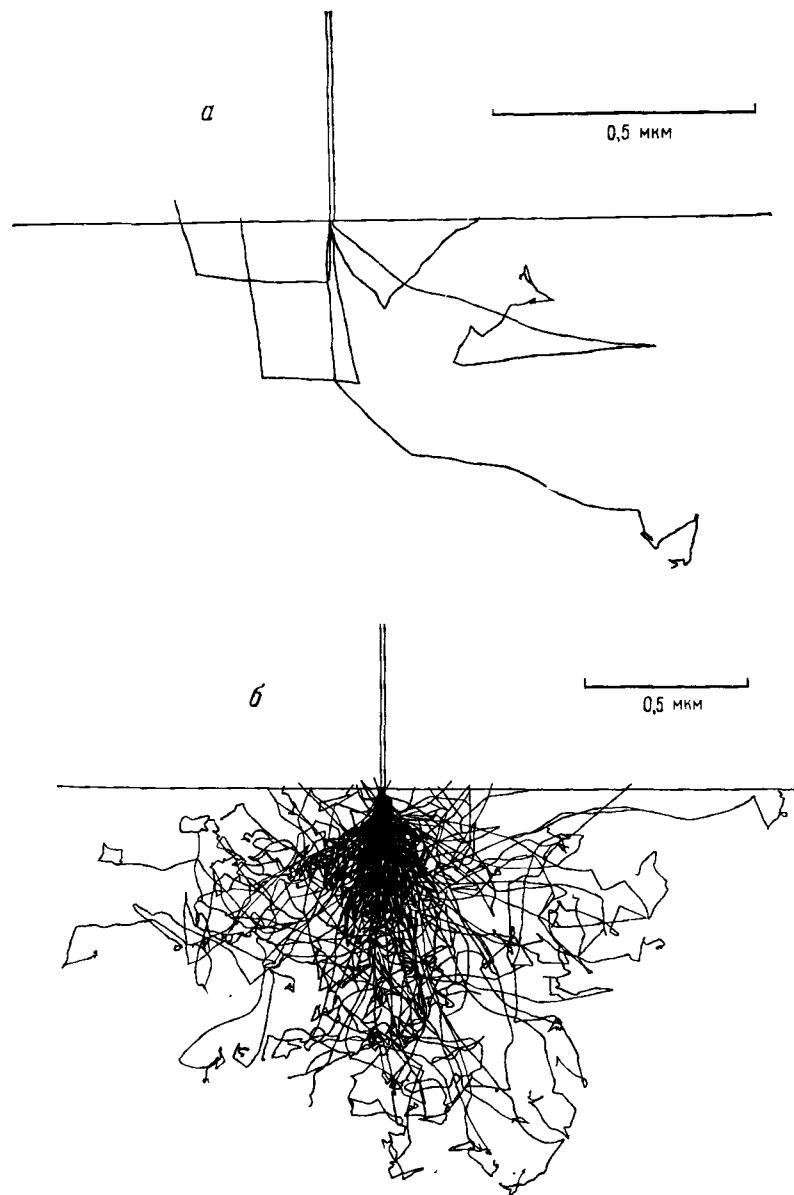


Рис. 3.5. Электронные траектории, полученные моделированием взаимодействия пучка с железной мишенью методом Монте-Карло, $E_0=20$ кэВ.

а — набор из пяти траекторий, показывающий случайные изменения траекторий; б — набор из 100 траекторий, дающий визуальное представление об области взаимодействия; угол наклона 0° .

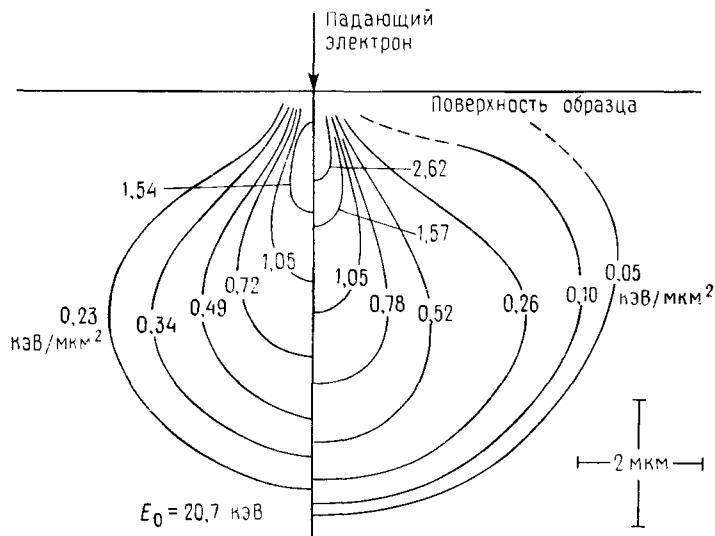


Рис. 3.6. Распределение потерь энергии в твердом теле с низким атомным номером (полиметилметакрилат), рассчитанное методом Монте-Карло и экспериментально измеренное методом травления [17].

показано в эксперименте с ПММА, распределение потерь энергии внутри области взаимодействия не является постоянным. Контуры постоянной плотности потерь энергии, полученные экспериментально и рассчитанные методом Монте-Карло для матрицы с низким атомным номером, приведены на рис. 3.6 [21]. Эти контуры показывают, что область взаимодействия имеет ядро с высокой плотностью потерь вблизи точки падения электронного пучка, а далее эта плотность потерь уменьшается приблизительно сферически симметрично по радиусу. Набор электронных траекторий, полученный методом Монте-Карло для углеродной мишени, дает такую же грушевидную область с высокой плотностью траекторий. Отметим, однако, что электронные траектории обнаруживаются также вне области с высокой плотностью вблизи поверхности, но эта плотность резко спадает при отклонении в сторону от непосредственной близости с пучком.

3.3.2.1. Влияние атомного номера

Расчеты, проведенные методом Монте-Карло для мишеней, состоящих из углерода ($Z=6$), железа ($Z=26$), серебра ($Z=47$) и урана ($Z=92$), показывают, что линейные размеры области взаимодействия при фиксированной энергии пучка уменьшаются с возрастанием атомного номера, как видной из рис. 3.7. Это является прямым следствием возрастания сечения упругого

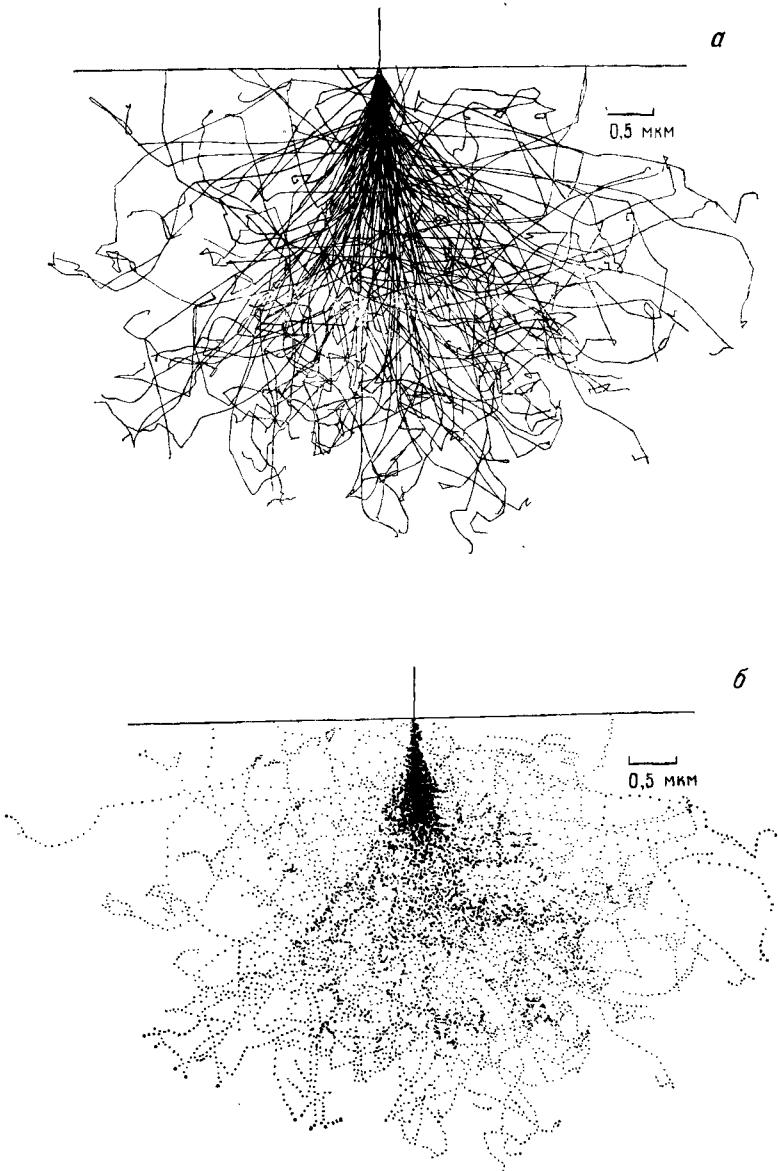


Рис. 3.7. Расчет области взаимодействия в твердом теле методом Монте-Карло для ионизации внутренних оболочек.
а, б — углерод, К-оболочка; в, г — железо, К-оболочка; д, е — серебро, L-оболочка;
ж, з — уран, M-оболочка, $E_0 = 12$ кэВ.

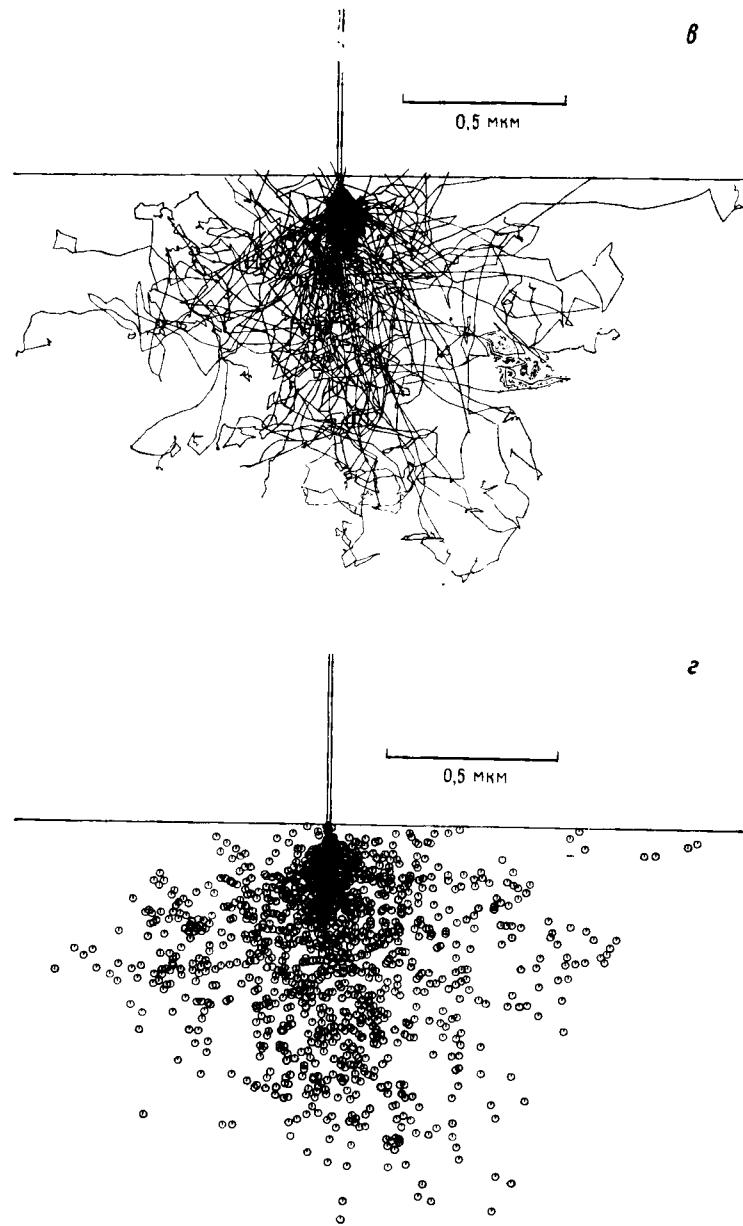


Рис. 3.7 (в, г).

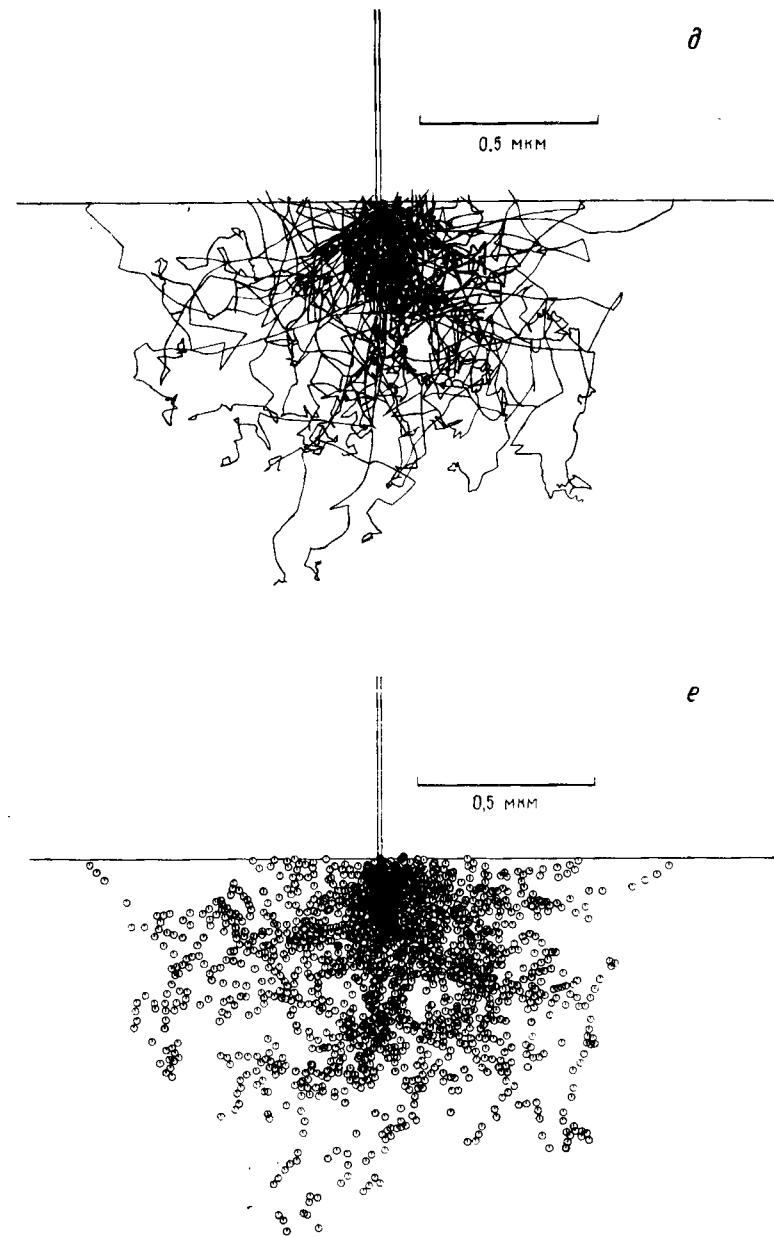


Рис. 3.7 (*d, e*).

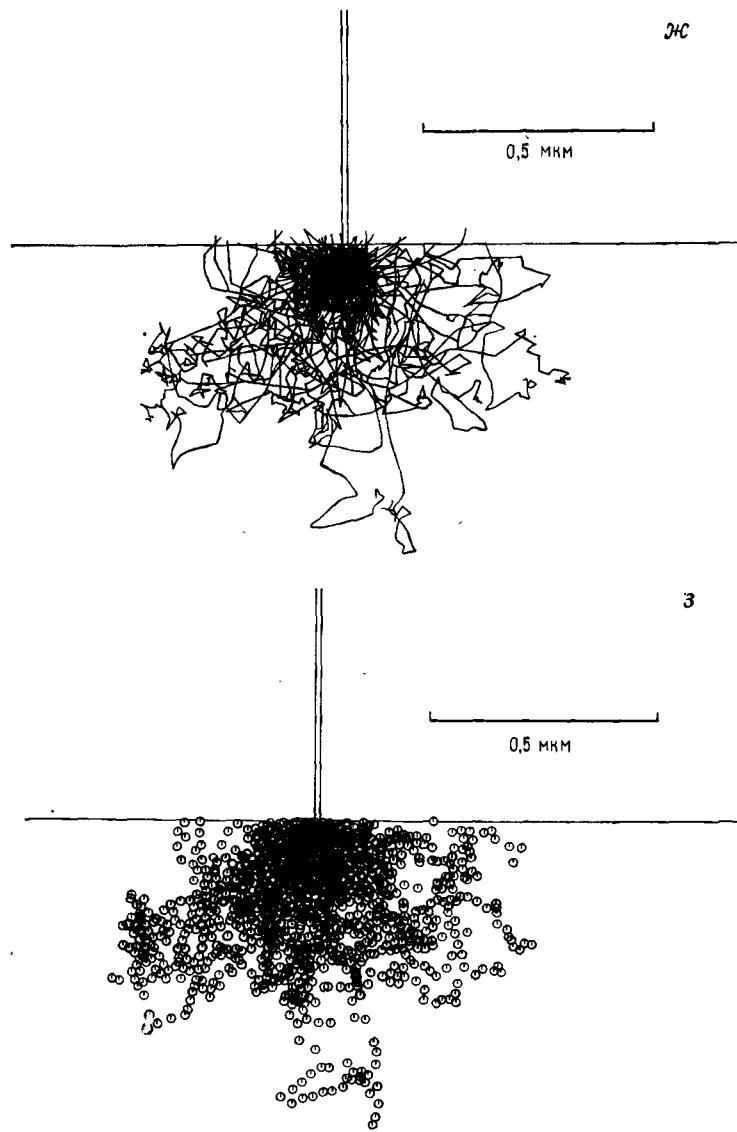


Рис. 3.7 (ж, з).

рассеяния, так как из уравнения (3.4) следует, что $Q \sim Z^2$. В мишенях с высоким атомным номером электроны претерпевают больше упругих соударений на единицу длины и средний угол рассеяния больше, чем в мишенях с низким атомным номером. Траектории в материалах с высоким атомным номером, таким образом, стремятся отклониться от первоначального направления движения и глубина их проникновения в твердое тело уменьшается. В материалах с низким атомным номером траектории в твердом теле меньше отклоняются от начального направления движения, что приводит к более глубокому проникновению электронов. Форма области взаимодействия также существенно изменяется в зависимости от атомного номера.

Область с большой плотностью траекторий (рис. 3.7) меняет свою форму от грушевидной для образцов с низким атомным номером, например углерод, до почти сферической, рассеченной плоскостью поверхности, для мишеней с высоким атомным номером.

3.3.2.2. Зависимость от энергии пучка

Размер области взаимодействия сильно зависит от энергии, с которой электроны попадают на образец. Зависимость области взаимодействия в железе от энергии пучка демонстрируется на рис. 3.8. Увеличение ее размеров с ростом энергии пучка становится понятным при исследовании уравнений (3.4) и (3.5). Сечение упругого рассеяния обратно пропорционально квадрату энергии $Q \sim 1/E^2$. Таким образом, по мере возрастания энергии траектории электронов вблизи поверхности становятся более спрямленными и электроны глубже проникают в твердое тело, прежде чем эффекты многократного рассеяния приведут к развороту части электронов и движению назад к поверхности. Скорость потерь энергии на проходимом пути, как это следует из уравнения Бете, обратно пропорциональна энергии $dE/dx \sim 1/E$. При более высоких энергиях электроны могут проникать на большие глубины, так как у них сохраняется большая доля начальной энергии после прохождения одного и того же отрезка пути. Отметим, что форма области взаимодействия существенно не меняется при изменении энергии пучка. Поперечные размеры и размер в глубину изменяются с энергией аналогичным образом.

3.3.2.3. Зависимость от угла наклона

При увеличении угла наклона образца (т. е. угол падения пучка, измеренный от поверхности, уменьшается) область взаимодействия становится меньше, как показывают расчеты мето-

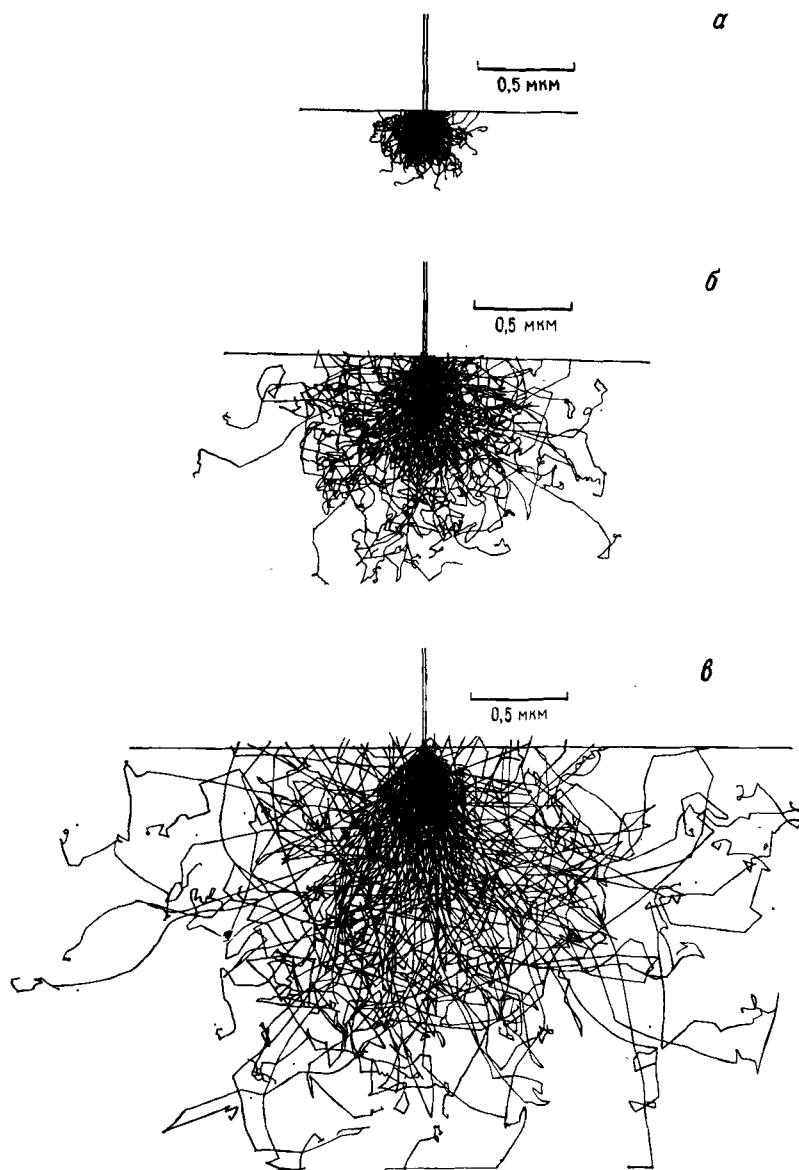


Рис. 3.8. Расчет области взаимодействия методом Монте-Карло в железе для разной энергии пучка.
α — 10 кэВ; β — 20 кэВ; γ — 30 кэВ.

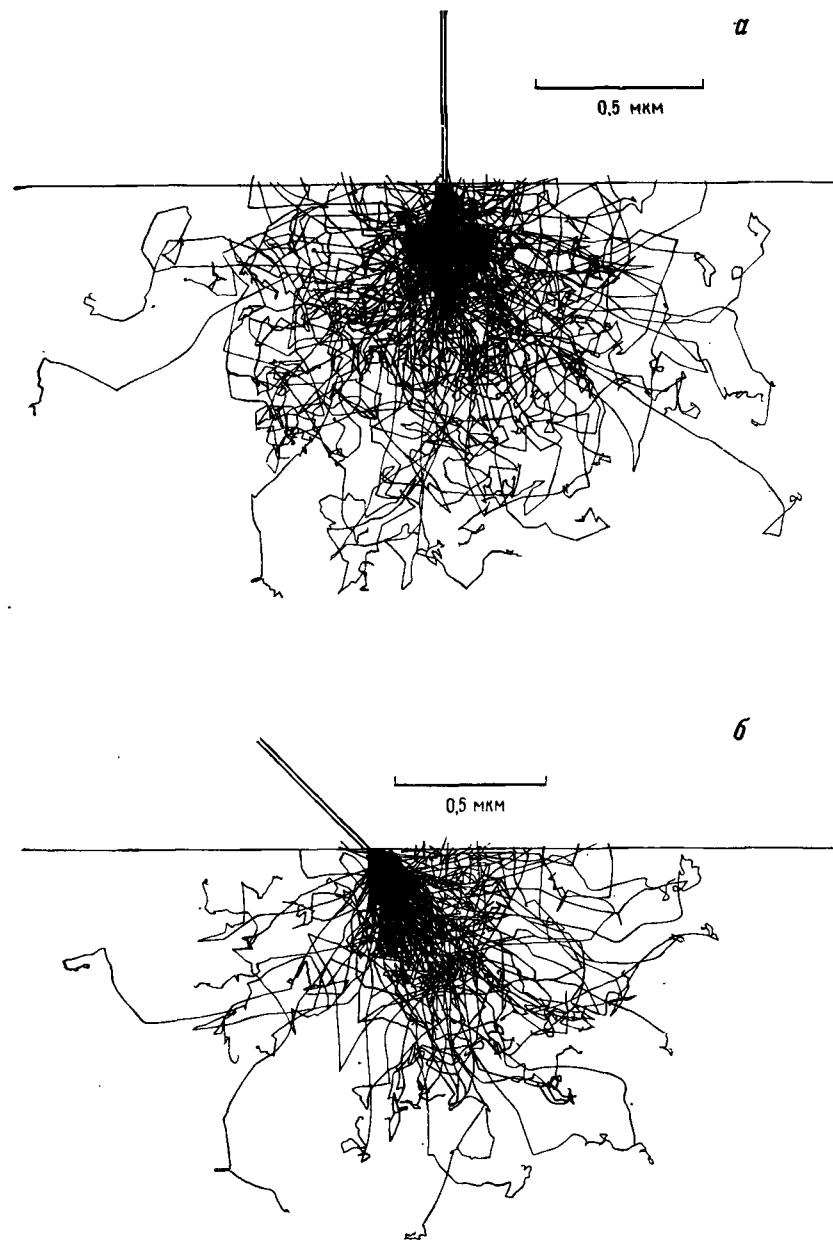


Рис. 3.9. Расчет области взаимодействия методом Монте-Карло для разного угла падения пучка на железный образец ($E_0=20$ кэВ).
a — 0° ; *b* — 45° ; *c* — 60° .

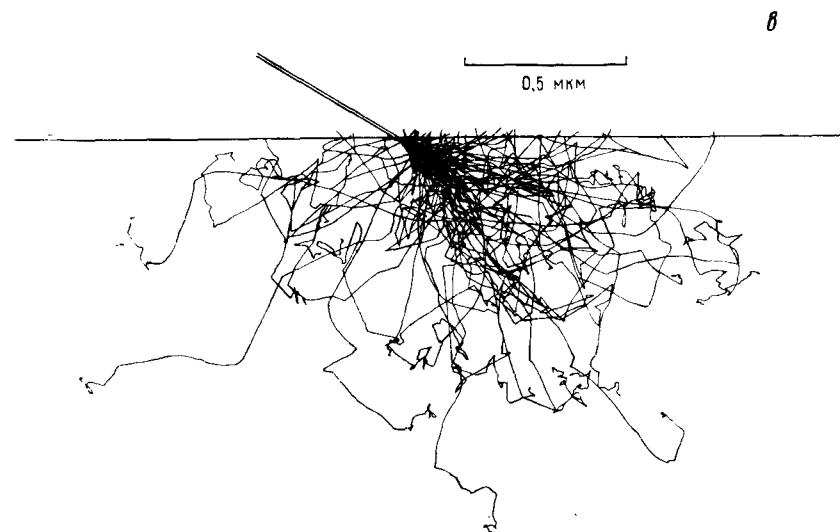


Рис. 3.9 (в).

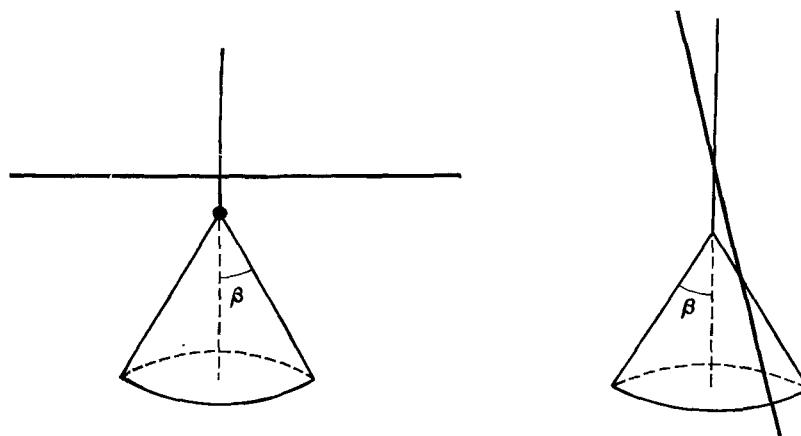


Рис. 3.10. Объяснение причины роста отражения электронов от наклонных образцов.

Для заданного среднего угла рассеяния β при нормальном падении электрон стремится продолжить движение внутри твердого тела. Если образец наклонен, электроны могут покинуть его непосредственно после соударения.

дом Монте-Карло (рис. 3.9). Такое поведение связано с большой вероятностью для электронов в каждом отдельном соударении претерпевать рассеяние вперед по направлению движения. Так, для однократного соударения средний угол отклонения от направления движения мал и составляет по порядку величины 5° . При нормальном падении, или при угле наклона 0° , тенденция к рассеянию вперед в направлении движения заставляет электроны проникать глубже в объект (рис. 3.10). При наклоне объекта эта тенденция заставляет электроны перемещаться ближе к поверхности и размер области взаимодействия по глубине уменьшается. Отметим, что из-за более предпочтительного рассеяния в направлении движения размер в направлении, параллельном поверхности и перпендикулярном оси наклона, возрастает по сравнению с поперечными размерами при нормальном падении. Размер в направлении, параллельном оси наклона, остается таким же, как при нормальном падении.

3.3.2.4. Размеры области взаимодействия — длина пробега электронов

Расстояние, которое проходит электрон в твердом теле, удобно определять с помощью так называемой «длины пробега электрона». В литературе существует несколько различных определений длины пробега электронов, здесь будут рассмотрены лишь те из них, которые представляют принципиальный интерес для растровой электронной микроскопии и рентгеновского макроанализа.

3.3.2.4.1. Длина пробега электронов по Бете. Если имеется подходящее соотношение для скорости потери энергии на пройденном пути dE/dx , то строгое определение полной длины пробега «среднего» электрона имеет вид

$$R = \int_{E=E_0}^{E=0} [1/(dE/dx)] dE. \quad (3.8)$$

Используя соотношение Бете, уравнение (3.5) для dE/dx , получим так называемую длину пробега по Бете. В другом выражении для получения массовой длины пробега по Бете (в г/см²) вводится плотность мишени:

$$\rho R_B = \int_{E=E_0}^{E=0} [1/(dE/dx)(1/\rho)] dE = \int_{E=E_0}^{E=0} dE/S, \quad (3.9)$$

где E_0 —начальная энергия пучка, а S —тормозная способность, уравнение (3.7). Интегралы в уравнениях (3.8) и (3.9) содер-

Таблица 3.2. Сравнение различных значений длины пробегов (в мкм)

Мишень	5 кэВ	10 кэВ	20 кэВ	30 кэВ
Алюминий				
Пробег по Бете	0,56	1,80	6,04	12,4
Пробег по Канайе—Окаяме	0,41	1,32	4,2	8,3
Экспериментальные данные:				
максимальный пробег	0,48	1,1	—	—
практический пробег	0,33	0,85	—	—
Медь				
Пробег по Бете	0,23	0,71	2,29	4,64
Пробег по Канайе—Окаяме	0,15	0,46	1,47	2,89
Экспериментальные данные:				
максимальный пробег	0,18	0,47	—	—
практический пробег	0,11	0,34	—	—
Золото				
Пробег по Бете	0,20	0,55	1,63	3,18
Пробег по Канайе—Окаяме	0,085	0,27	0,86	1,70
Экспериментальные данные:				
максимальный пробег	0,08	0,22	—	—
практический пробег	0,05	0,15	—	—

жат выражение $\int [E/\lg(kE)] dE$, которое интегрируется только численно. Удобная аппроксимация для интегрирования дана в [22]. Значения длины пробега по Бете, рассчитанные из этого уравнения, приведены для некоторых элементов и различных энергий электронного пучка в табл. 3.2. Длина пробега по Бете, выраженная в микрометрах, возрастает при увеличении энергии электронного пучка и уменьшении атомного номера. В отличие от этого массовая длина пробега электронов по Бете, выраженная в г/см², возрастает при увеличении атомного номера из-за общего увеличения плотности при возрастании атомного номера. Длина пробега по Бете — это среднее расстояние, проходимое электроном вдоль траектории. Так как при упругих соударениях происходит неоднократное изменение направления движения вдоль траектории, то реальные траектории сильно отличаются от прямой, проведенной перпендикулярно поверхности твердого тела в точке падения электронов. Таким образом, длина пробега по Бете больше, чем измеряемый от поверхности максимальный размер области взаимодействия.

3.3.2.4.2. Длина пробега электронов по Канайе и Окаяме. Ряд исследователей рассматривали влияние упругого и неупругого рассеяния (выбором закона потерь энергии) при выводе длины пробега электрона, которая давала бы более точное приближение для размера области взаимодействия по глубине. Канайя и Окаяма [23] вывели следующее выражение для макси-

мальной длины пробега электрона:

$$R_{KO} = 0,0276AE_0^{1,67}/Z^{0,88}\rho \text{ мкм}, \quad (3.10)$$

где E_0 дается в кэВ, A — в г/моль, ρ — в г/см³, а Z — атомный номер мишени. Значения R_{KO} приведены также в табл. 3.2. Эта длина пробега может быть интерпретирована как радиус полуокружности с центром в точке падения луча, которая определяет огибающую траекторий электронов (рис. 3.8).

3.3.2.4.3. Экспериментальные данные пробегов. Ряд исследователей определяли длину пробега электронов из экспериментов, в которых измерялось прохождение электронов сквозь тонкие пленки, например [24—26, 16]. Так как читатель, вероятно, встретится с такими значениями длины пробега электронов в литературе, полезно рассмотреть их определение и соотношение с другими определениями длины пробега. На рис. 3.11 приведена типичная зависимость коэффициента прохождения, определяемого как часть тока падающего электронного пучка, которая проходит через пленку, от толщины пленки меди при падении электронного пучка с энергией 10 кэВ перпендикулярно поверхности [27]. Для определения длины пробега могут быть ис-

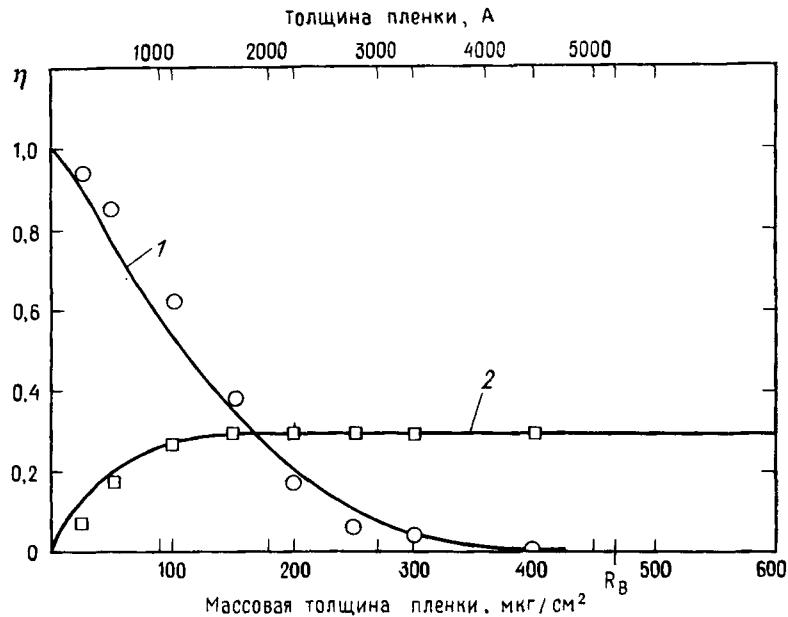


Рис. 3.11. Коэффициент прохождения η_1 (1) и коэффициент отражения η_2 (2) в зависимости от толщины медной пленки.
 $E_0=10$ кэВ. Сплошные линии соответствуют экспериментальным результатам [27]; точки — результаты расчетов методом Монте-Карло [28].

пользованы две характеристики таких кривых. 1. При экстраполировании линейного участка кривой до $\tau=0$ пересечение с осью абсцисс дает «экстраполированную глубину пробега», или «практическую глубину пробега». Практическая длина пробега может рассматриваться как размер области с большой плотностью траекторий в области взаимодействия. 2. Экспериментальная толщина, при которой ток проходящего пучка уменьшается до нуля, определяет максимальную длину пробега. Максимальную длину пробега можно рассматривать как размер области взаимодействия по огибающей, содержащей все траектории.

3.3.2.4.4. Сравнение значений длины пробега электронов. В табл. 3.2 содержатся числовые значения величины длины пробега электронов, рассчитанные на основе приведенных выше уравнений, и экспериментально измеренные значения в соответствии с приведенными критериями для тонких пленок. В общем случае длины пробегов, рассчитанные по модели Канайи—Окаямы, лежат вблизи экспериментально определенных значений максимальной длины пробега. Длина пробега по Бете наиболее существенно отличается от других измерений длины пробега в тех случаях, когда упругое рассеяние имеет большую вероятность в мишениях с большим атомным номером или при низкой энергии электронного пучка. В наиболее экстремальных случаях длина пробега по Бете отличается более чем на 50% от длины пробега, вычисленной по модели Канайи—Окаямы.

Для наклоненных образцов область взаимодействия становится асимметричной относительно оси наклона и уменьшается глубина проникновения по огибающей, содержащей заданную часть траекторий. Из расчетов методом Монте-Карло выведено приближенное выражение для глубины проникновения электронов нормально к поверхности и для наклонного образца:

$$R(\theta) = R_{\text{KO}} \cos \theta, \quad (3.11)$$

где R_{KO} — длина пробега по Канайе — Окаяме, задаваемая уравнением (3.10).

3.4. ОТРАЖЕННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Экспериментально установлено, что значительная доля электронов пучка, которые бомбардируют мишень, впоследствии вылетает из нее. Например, если ток электронного пучка измеряется с помощью цилиндра Фарадея (см. гл. 2), а затем электронный пучок направляется на находящуюся под положительным напряжением медную мишень, то лишь около 70% электронов пучка передают свою энергию в области взаимодействия и поглощаются мишенью; оставшиеся 30% электронов рассеиваются образцом. Эти вновь вылетающие электроны пучка на-

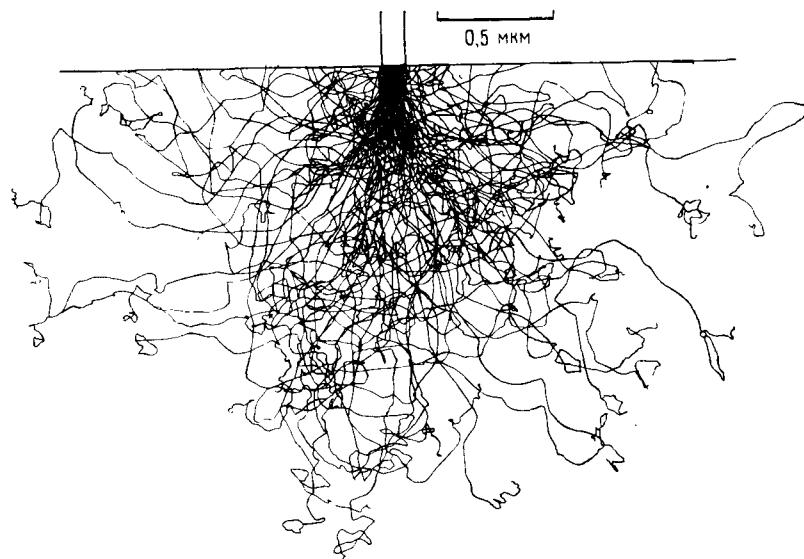


Рис. 3.12. Подробный расчет электронных траекторий для модели однократного рассеяния методом Монте-Карло в медной мишени, $E_0=30$ кэВ. Пересекающие поверхность траектории соответствуют отраженным электронам.

зываются отраженными электронами. Коэффициент отражения электронов η определяется как число отраженных электронов $n_{0,3}$, поделенное на число падающих на мишень электронов пучка n_3 , или через электронные токи:

$$\eta = n_{0,3}/n_3 = i_{0,3}/i_3. \quad (3.12)$$

Точное исследование отдельных траекторий, полученных моделированием по методу Монте-Карло, показывает, что процесс отражения обычно происходит за счет последовательности актов упругого рассеяния, в которых изменение направления движения достаточно для выхода электрона из образца (рис. 3.12). Электрон, падающий нормально к поверхности образца, может рассеиваться на углы, большие 90° , и, таким образом, вылетать из образца после однократного рассеяния. Выражение для сечения рассеяния может быть преобразовано из уравнения (3.4) в выражение для вероятности рассеяния следующим образом:

$$Q = \frac{N_0}{A} \cdot \rho \cdot t = \text{вероятность}, \quad (3.13)$$

число соударений	N_0	$\cdot \frac{1}{A}$	ρ	$\cdot t$	= вероятность,
электрон (атом/ см^2)	число атомов	моль	г	см	число соударений
	моль	г	см^3	электрон	

где t — заданная толщина. В том случае, когда электроны бомбардируют слой железа толщиной 10 нм (100 \AA), рассчитанная

с помощью выражения (3.13) вероятность дает, что в среднем электрон с энергией 20 кэВ испытывает 3,4 акта рассеяния на угол 3° или более и лишь один электрон из 430 испытывает рассеяние на угол 90° или более.

Отраженные электроны создают чрезвычайно полезный сигнал для получения изображения в растровой электронной микроскопии [29].

Для правильной интерпретации изображения необходимо понимать свойства отраженных электронов в зависимости от параметров электронного пучка и свойств образца (подробный обзор по отраженным электронам представлен в [30]).

3.4.1. Зависимость от атомного номера

Графики электронных траекторий, полученные методом Монте-Карло (рис. 3.7), показывают, что число пересекающих поверхность траекторий, которые представляют собой траектории отраженных электронов, возрастает при увеличении атомного номера. Если коэффициент отражения η изменить в зависимости от атомного номера Z , то получится проведенная на рис. 3.13 зависимость [31, 32]. В целом η увеличивается при возрастании Z .

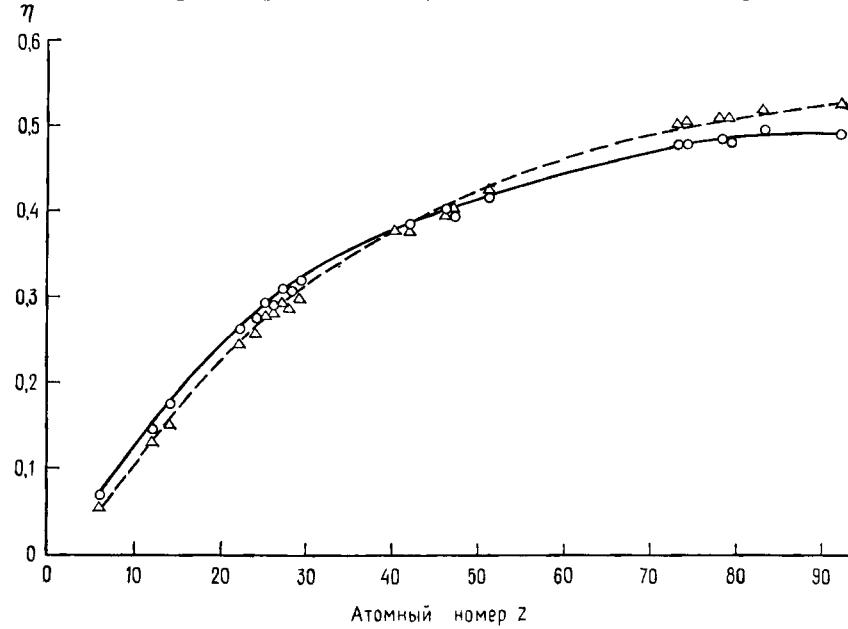


Рис. 3.13. Зависимость коэффициента отражения η от атомного номера Z для $E_0=10$ кэВ (—○—) и $E_0=49$ кэВ (---Δ---) по данным [31]. Угол наклона образца 0°.

атомного номера, небольшое отклонение наблюдается для переходных элементов первой группы [33]. В работе [34] получено соотношение, хорошо описывающее результаты [31] для ускоряющего напряжения 20 кэВ, которое может быть полезным для расчетов:

$$\eta = -0,0254 + 0,016Z - 1,86 \cdot 10^{-4}Z^2 + 8,3 \cdot 10^{-7}Z^3. \quad (3.14)$$

Когда мишень представляет собой однородное соединение из нескольких элементов, то для нее применимо простое правило, учитывающее весовые доли компонент [31]:

$$\eta_{\text{общ}} = \sum_i \eta_i C_i, \quad (3.15)$$

где η_i — коэффициент отражения для чистого элемента, а C_i — весовая доля данного элемента.

Коэффициенты отражения могут быть определены следующим способом. На образец подается напряжение смещения +50В относительно заземленных стенок камеры образцов для того, чтобы подавить вторичные электроны (будет обсуждаться далее), вылетающие из образца. В идеальном случае для предотвращения попадания на коллектор вылетающих со стенок камеры вторичных электронов образец необходимо окружать сеткой, на которую подается напряжение смещения. Образец должен быть аналогичен разветвлению токов в цепи, а токи должны подчиняться соотношению

$$i_3 = i_{o.3} + i_{n.3} + i_{v.3}, \quad (3.16)$$

где i_3 — ток электронного пучка, который может быть измерен с помощью цилиндра Фарадея, $i_{o.3}$ — ток отраженных электронов, $i_{n.3}$ — ток, протекающий через образец (называемый также током мишени или поглощенным током), а $i_{v.3}=0$. Ток поглощенных электронов ($i_{n.3}$) измеряется высокочувствительным измерительным прибором, включенным в цепь между образцом и землей, а коэффициент отражения вычисляется по следующей формуле:

$$\eta = i_{o.3}/i_3 = (i_3 - i_{n.3})/i_3. \quad (3.17)$$

3.4.2. Зависимость от энергии

Размер области взаимодействия сильно зависит от энергии электронного пучка (рис. 3.8). Поэтому можно ожидать, что коэффициент отражения также значительно изменяется при изменении энергии. Однако экспериментальные измерения показывают, что это не так. Как следует из рис. 3.13, в интервале значений энергии 10—49 кэВ происходит лишь небольшое его

изменение примерно на 10%. Относительная нечувствительность коэффициента отражения к энергии электронного пучка по сравнению с сильной зависимостью размера области взаимодействия от энергии электронного пучка становится понятной при исследовании уравнений (3.4) и (3.5). Хотя увеличение средней длины свободного пробега для упругого рассеяния при высоких энергиях электронного пучка приводит к более глубокому проникновению в образец, скорость потерь энергии уменьшается. Способность электрона продолжать движение в твердом теле и, таким образом, иметь возможность достичь поверхности и вылететь из образца связаны с его энергией. При высокой энергии электронного пучка электроны на любой заданной глубине сохраняют больше энергии, чем имели бы при более низкой энергии. Эффекты проникновения почти полностью компенсируются эффектами потерь энергии, поэтому коэффициент отражения слабо зависит от энергии.

3.4.3. Зависимость от угла наклона образца

При возрастании угла наклона θ размер области взаимодействия уменьшается, так как тенденция электронов к рассеянию в направлении движения заставляет их распространяться ближе к поверхности, и вероятность процесса отражения возрастает. График зависимости коэффициента отражения от угла на-

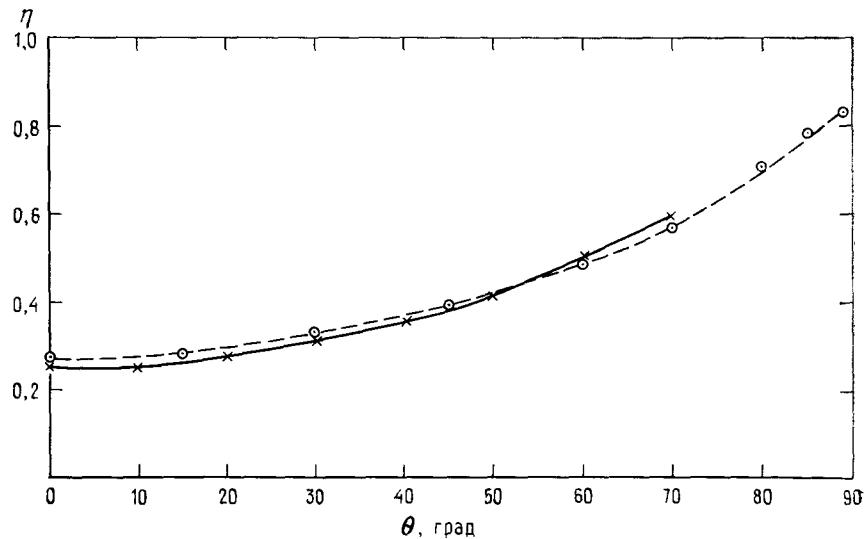


Рис. 3.14. Экспериментальная (x—x для Fe—3,22 Si) и рассчитанная методом Монте-Карло (o—o) зависимости коэффициента отражения η для железа от угла наклона θ . Энергия пучка 30 кэВ [35].

клона (рис. 3.14) показывает, что коэффициент отражения возрастает медленно при изменении угла θ приблизительно до 20° , а при углах больше 30° растет быстрее и при скользящем падении стремится к единице. Различия, наблюдаемые в величине η с изменением атомного номера Z при нормальном падении, таким образом, уменьшаются при больших углах наклона, поскольку η для всех элементов стремится к одной и той же величине. Для наклонных образцов коэффициент отражения описывается следующим приближенным выражением [36].

$$\eta(\theta) = 1/(1 + \cos \theta)^p, \quad (3.18)$$

где $p = 9/Z^{1/2}$ для чистых элементов.

3.4.4. Угловое распределение

Если электронный пучок падает перпендикулярно поверхности, то угловое распределение отраженных электронов при их выходе на поверхности соответствует закону косинуса (рис. 3.15)

$$\eta(\phi) = \eta' \cos \phi, \quad (3.19)$$

где ϕ — угол между нормалью к поверхности и направлением измерения, а η' — величина η , измеряемая вдоль нормали к поверхности. Такое косинусоидальное распределение обладает вращательной симметрией относительно нормали к поверхности, так что фигура, наблюдаемая на рис. 3.15, получалась бы в любой плоскости, проходящей через нормаль к поверхности. Из рис. 3.15 можно видеть, что если электронный пучок падает перпендикулярно поверхности, то максимальное число отраженных

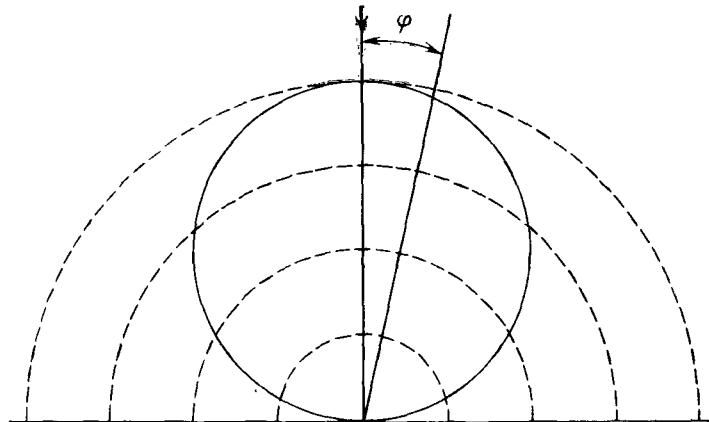
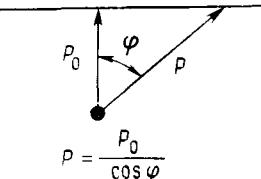


Рис. 3.15. Угловое распределение отраженных электронов относительно нормали к поверхности, соответствующее закону косинуса.



$$N \sim \frac{1}{P} \Rightarrow N \sim \cos \varphi$$

Рис. 3.16. К возникновению косинусоидального углового распределения, показанного на рис. 3.15.

электронов движется в направлении, обратном направлению движения электронного пучка, причем их число уменьшается до нуля по мере того, как φ возрастает до 90° . Природа косинусоидального распределения может быть объяснена с помощью рис. 3.16. Рассмотрим электрон пучка, проникающий на глубину P_0 прежде, чем произошло однократное рассеяние на большой угол или многократное рассеяние, в результате чего направление полета электрона изменилось на обратное. Путь, который данный электрон должен пройти в твердом теле для того, чтобы достичь поверхности, связан с углом φ соотношением

$$P = P_0 \cos \varphi. \quad (3.20)$$

Вследствие неупругого рассеяния электрон теряет энергию вдоль этого пути. Вероятность вылета электрона из образца уменьшается с уменьшением его энергии, поэтому с ростом пути, по которому электрон должен пройти, вылет электрона из образца становится менее вероятным. Для любого угла φ доля вылетающих электронов по сравнению с теми электронами, которые вылетают вдоль кратчайшего пути P_0 при $\varphi=0$, дается выражением

$$N \sim 1/P \sim \cos \varphi. \quad (3.21)$$

По мере возрастания угла наклона θ угловое распределение отраженных электронов изменяется и становится асимметричным относительно оси наклона. При больших углах наклона эта диаграмма очень сильно вытягивается в направлении прямого рассеяния (рис. 3.17, *a*), так что наибольшая часть отраженных электронов движется над поверхностью примерно под тем же самым углом, что и падающий пучок. Электроны стремятся проскочить несколько первых атомных слоев и выйти из образца после нескольких актов рассеяния. Кроме того, для сильно наклонных образцов электроны стремятся вылетать в плоскости, которая определяется вектором пучка и нормалью к поверхности (рис. 3.17, *b*).

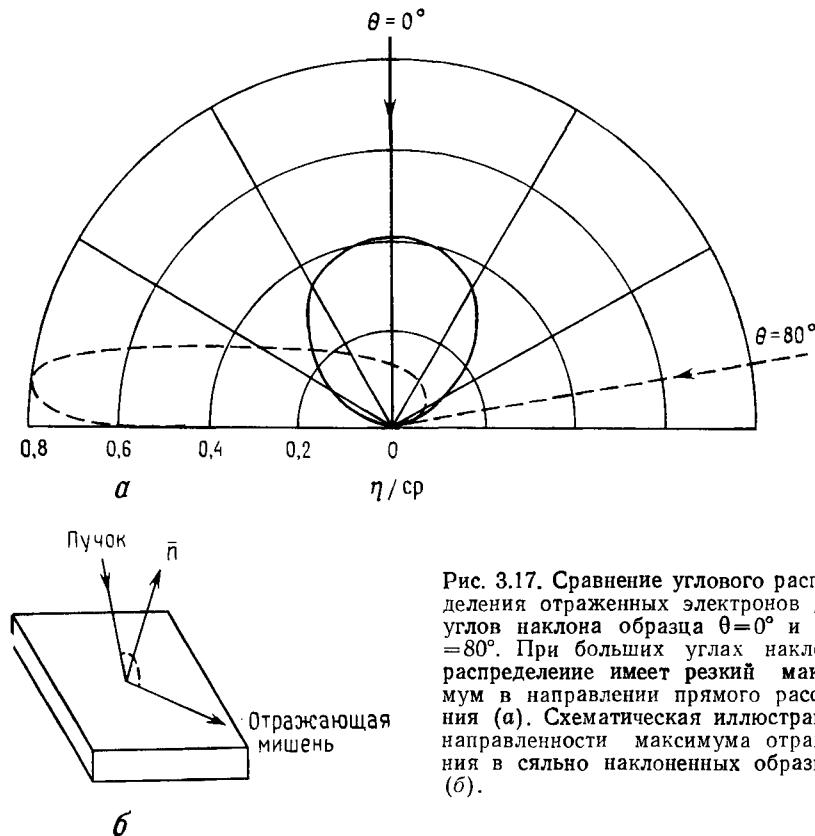


Рис. 3.17. Сравнение углового распределения отраженных электронов для углов наклона образца $\theta = 0^\circ$ и $\theta = -80^\circ$. При больших углах наклона распределение имеет резкий максимум в направлении прямого рассеяния (а). Схематическая иллюстрация направленности максимума отражения в сильно наклоненных образцах (б).

3.4.5. Распределение по энергиям

По мере того как электроны пучка движутся внутри образца, различные процессы неупругого рассеяния приводят к передаче энергии атомам и электронам твердого тела и уменьшению энергии электронов пучка. Типичные значения скоростей потери энергии, вычисленные на основе соотношения Бете (3.5), составляют по порядку величины 10 эВ/нм и зависят от энергии электрона (рис. 3.18). Электроны пучка, которые вылетают с поверхности образца в качестве отраженных электронов, выходят с меньшей энергией из-за прохождения некоторого расстояния внутри твердого тела. Графики распределения по энергии отраженных электронов в зависимости от нормированной энергии $W = E/E_0$ для некоторых элементов показаны на рис. 3.19 [32]. Для легких элементов распределение имеет вид широкой плавной кривой, в то время как для тяжелых элементов наблюдает-

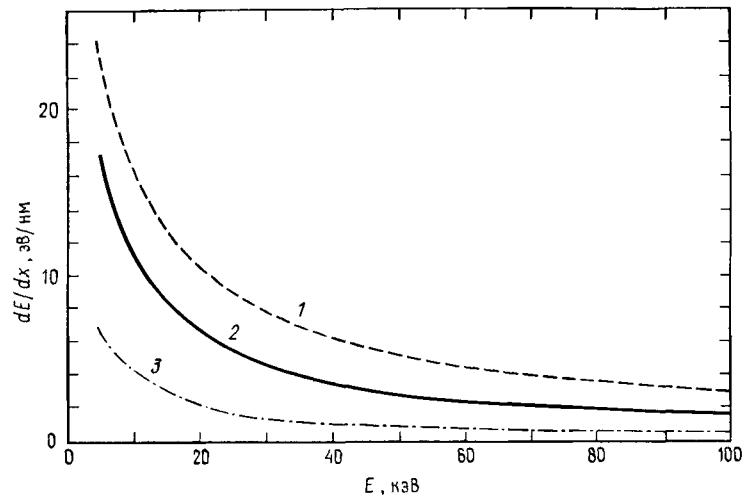


Рис. 3.18. Зависимость скорости потери энергии на единицу пройденного расстояния dE/dx (эВ/нм) для золота (1), железа (2) и кремния (3) от энергии электрона E (кэВ), полученная из выражения Бете [уравнение (3.5)].

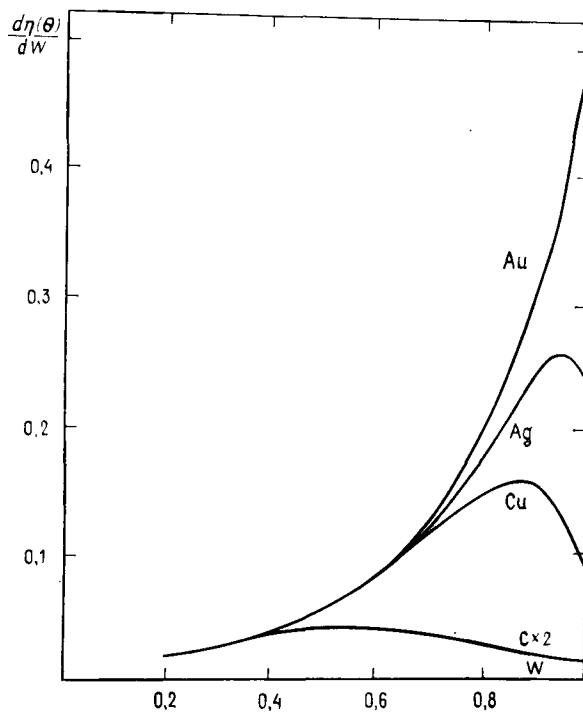


Рис. 3.19. Распределение отраженных электронов по энергиям для некоторых элементов. Измерения проделаны при угле выхода 45° . $E_0=30$ кэВ [32].

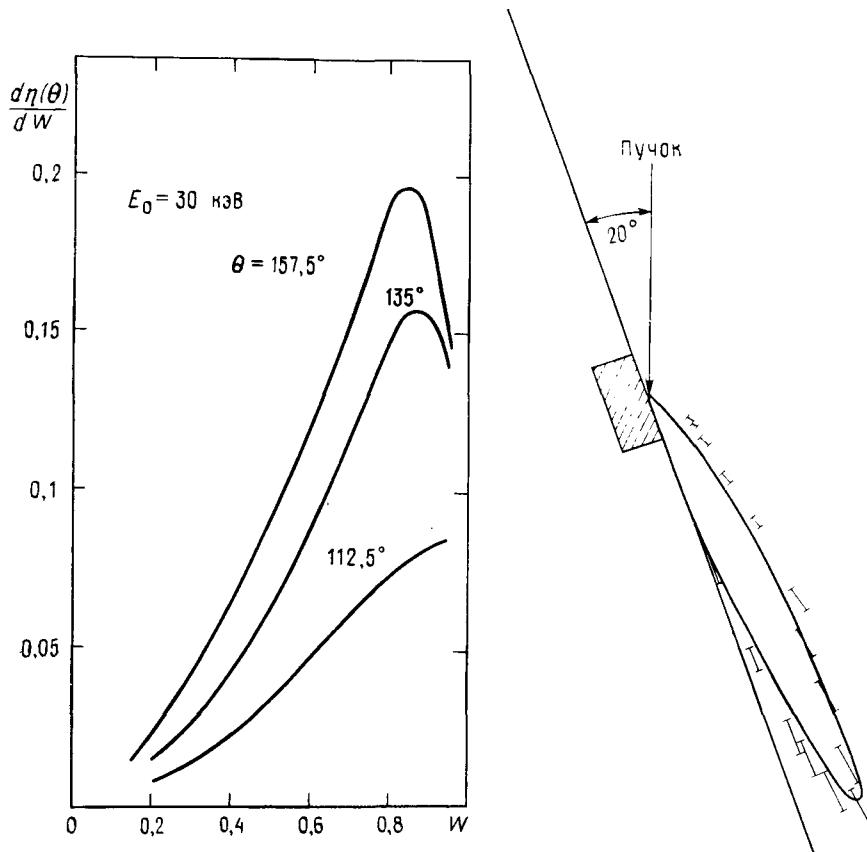


Рис. 3.20. Распределение по энергиям отраженных электронов от меди для различных углов выхода. Углы измерялись относительно пучка и эквивалентны углам выхода $22,5^\circ$, 45° и $67,5^\circ$ [32].

Рис. 3.21. Угловое распределение отраженных электронов ($E_0=20$ кэВ), испытавших потери менее 500 эВ.

I — экспериментальные значения [37]. — расчеты методом Монте-Карло [37]. Образец: 0,5 мкм SiO_2 на Si.

ся четкий пик. С увеличением атомного номера положение этого пика стремится к значению $W=1$, а его высота возрастает. Энергетическое распределение для данного элемента при различных углах выхода ϕ (ϕ — угол, под которым устанавливается детектор к поверхности) меняется в зависимости от угла. Пики на распределении становятся более редкими при больших углах выхода (рис. 3.20) [32]. Такое поведение кривых можно снова понять, исходя из длины пути, который должен пройти

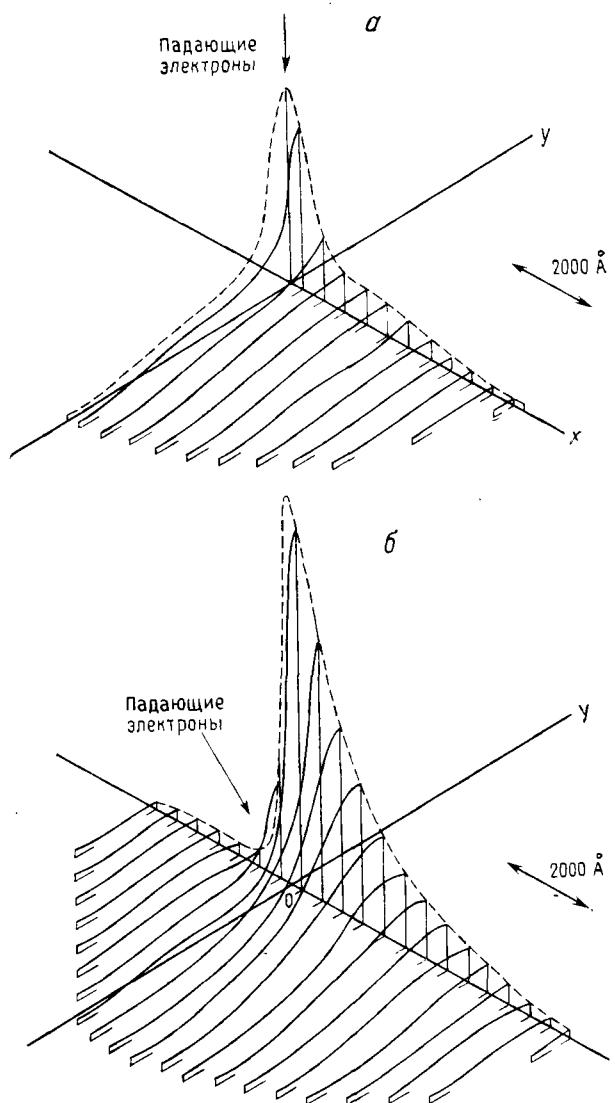


Рис. 3.22. Пространственное распределение отраженных от меди электронов ($E_0=20$ кэВ) для угла наклона 0° и $\eta=0,300$ (α). Пространственное распределение для угла наклона 45° и $\eta=0,416$ [38] (β).

электрон, чтобы достичь поверхности. Те электроны, которые наблюдаются при малых углах выхода, по-видимому, проходят больший путь в твердом теле и, таким образом, потеряют большую энергию.

Распределение по энергиям также меняется в зависимости от угла наклона образца. Уэллс показал [37], что для сильно наклоненных образцов те электроны, которые испытали наименьшие потери энергии, имеют пик распределения в направлении прямого рассеяния (рис. 3.21).

3.4.6. Пространственное распределение

Отраженные электроны могут выходить из поверхности образца на значительном расстоянии от места падения электронов пучка. Это является прямым следствием процесса упругого рас-

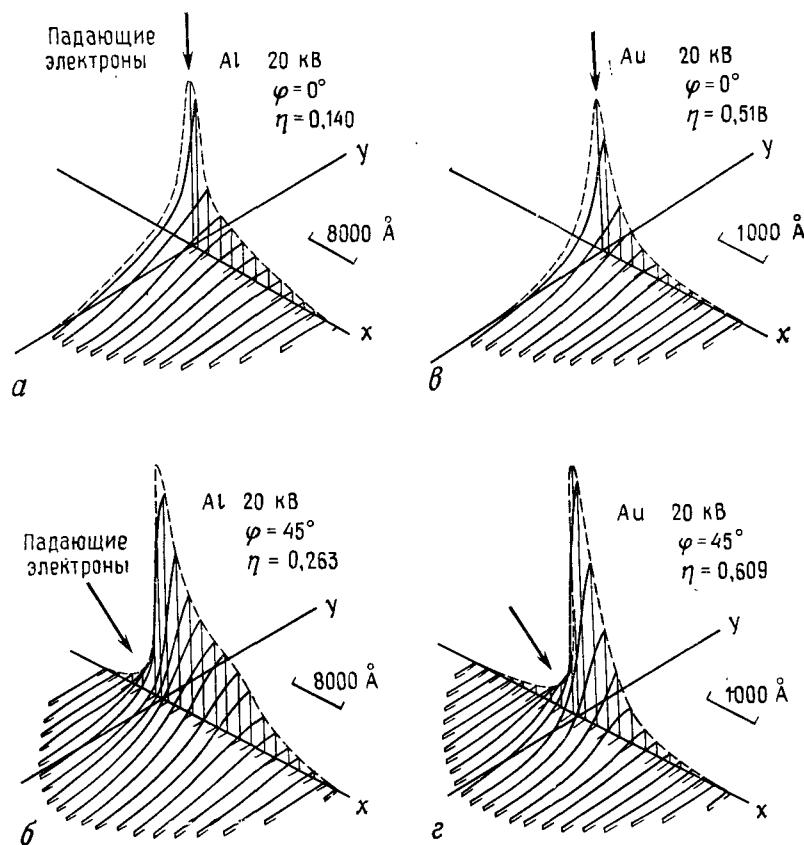


Рис. 3.23. Пространственное распределение отраженных от алюминия и золота электронов ($E_0=20$ кэВ) для угла наклона 0° и 45° [39].

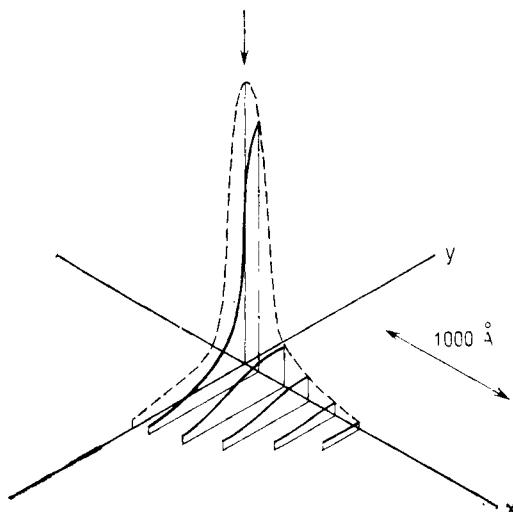


Рис. 3.24. Пространственное распределение отраженных электронов, испытавших потери энергии менее 1 кэВ ($E_0=20$ кэВ, $\varphi=0^\circ$, $\Delta E < 1$ кэВ) [38].

сияния электронов пучка в твердом теле и их последующего распространения с образованием области взаимодействия. В работе [38] моделированием по методу Монте-Карло рассчитано число вылетевших отраженных электронов в зависимости от положения относительно точки падения пучка (рис. 3.22, а). Для пучка, падающего нормально на плоский образец, распределение отраженных электронов по диаметру эмиттирующей области симметрично и имеет максимум в точке падения пучка. Для мишней с большим атомным номером диаметр распределения меньше, а центральный максимум выше (рис. 3.23). Если образец наклонен (рис. 3.22, б и 3.23), пространственное распределение отраженных электронов становится асимметричным относительно оси наклона, а максимум смещается дальше по поверхности от точки падения пучка.

Для построения распределений, приведенных на рис. 3.22 и 3.23, учитывались все отраженные электроны независимо от энергии. Если рассматривать лишь те электроны, которые потеряли менее 10% начальной энергии, то пространственное распределение становится меньше в диаметре и имеет более выраженный центральный максимум (рис. 3.24). Этот результат можно легко понять, поскольку те электроны, которые вышли на больших расстояниях от точки падения пучка, должны обязательно проникнуть глубже в образец и испытать больше неупругих соударений. Из рис. 3.22—3.24 ясно, что если исследователь, работающий на электронном микроскопе, хочет получить информацию об участках образца вблизи области падения электронного пучка, то предпочтительнее выбирать те из отраженных электронов, у которых потери энергии не слишком велики.

3.4.7. Глубина выхода

Как видно из расчетов, проведенных методом Монте-Карло, электроны пучка в общем случае проникают на некоторое расстояние в твердое тело, прежде чем произойдет значительное число актов упругого рассеяния, в результате чего направление их движения изменится на обратное и они отразятся от объекта. Таким образом, выходящие отраженные электроны несут информацию о природе объекта, усредненную по глубине. Глубина, с которой переносится информация отраженными электронами, может быть оценена из экспериментов со слоистыми образцами [40] и с помощью расчетов [19]. Эта глубина составляет приблизительно 0,3 от длины пробега, рассчитанной по модели Канайи — Окаямы. Из гистограмм глубин выхода отраженных электронов, полученных методом Монте-Карло (рис. 3.25), становится ясно, что эта глубина сбора информации не может быть точно определена с помощью одного числа, поскольку имеет место плавное распределение без резкой границы. Использование глубины выхода для получения информации на изображении сильно зависит от конкретной природы объекта.

3.5. ПРОЦЕССЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ НЕУПРУГИМ РАССЕЯНИЕМ

Энергия электронов пучка, рассеянная внутри образца, распределяется между различными вторичными процессами, некоторые из которых могут быть использованы как источники полезных сигналов в микроскопии и микроанализе. Эти процессы включают образование вторичных электронов, характеристиче-

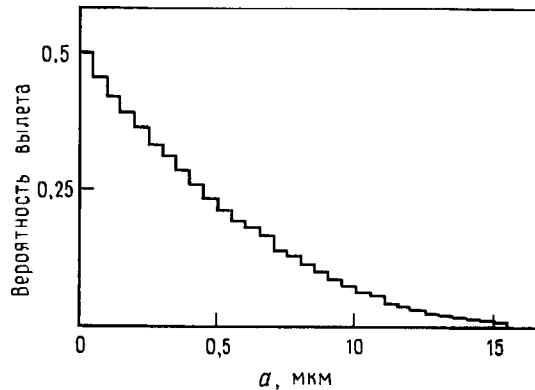


Рис. 3.25. Вероятность вылета отраженного электрона, который прежде, чем отразиться, проник на заданную глубину [19]. Мишень: медь. Ускоряющее напряжение 30 кВ.

ского рентгеновского излучения, тормозного или непрерывного рентгеновского излучения, катодолюминесценции, т. е. излучения в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Какая же часть энергии электронного пучка, рассеянной внутри образца, идет на каждый из этих процессов, зависит от природы объекта.

3.5.1. Вторичные электроны

3.5.1.1. Определение и их образование

Если измерить энергетическое распределение всех эмитированных из образца электронов в диапазоне энергий от 0 до E_0 , то получится кривая, подобная изображенной на рис. 3.26, а. Высокоэнергетическая часть распределения (область I) имеет широкий максимум и соответствует электронам, которые за счет неупругого рассеяния потеряли приблизительно 40% первоначальной энергии. Для большинства мишеней со средним и большим атомным номером в этом максимуме сосредоточена большая часть отраженных электронов. Более 40% первоначальной энергии теряет, прежде чем вылететь из образца, меньшая часть электронов пучка, которые образуют хвост распределения (область II). Если область II была бы проэкстраполирована к нулевой энергии, то доля отраженных электронов

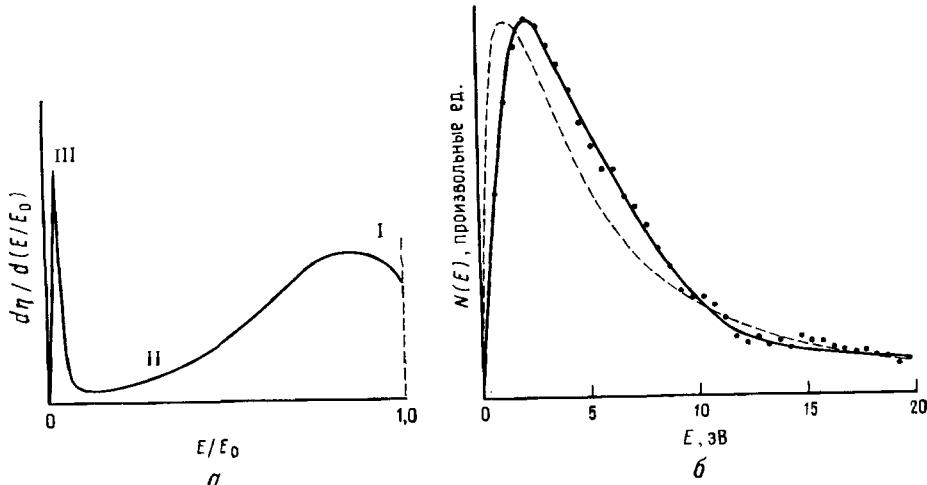


Рис. 3.26. Распределение по энергии для электронов, эмиттированных из мишени, включая отраженные электроны (области I и II) и вторичные электроны (область III). Широта области III представлена в увеличенном масштабе (а). Распределение вторичных электронов по энергии, измеренное (точки) и рассчитанное (пунктир) [43] (б).

плавно стремилась бы к нулю при нулевой энергии. Однако при очень низких энергиях, приблизительно менее 50 эВ, число эмиттированных из образца электронов резко возрастает до величины, намного превышающей экстраполированное до этих энергий значение для отраженных электронов. Увеличение числа эмиттированных электронов, которые образуют область III на рис. 3.26, *a*, происходит за счет процесса вторичной электронной эмиссии [41]. Вторичными электронами называются такие электроны, которые эмиттируются из образца с энергией менее 50 эВ (произвольный порог). Хотя некоторые отраженные электроны пучка дают вклад в эту область, они при определении вторичных электронов приводят лишь к незначительной ошибке. Коэффициент вторичной эмиссии δ определяется как

$$\delta = n_{\text{в.з}}/n_3 = i_{\text{в.з}}/i_3, \quad (3.22)$$

где $n_{\text{в.з}}$ — число вторичных электронов, эмиттированных из образца, бомбардируемого электронами пучка n_3 , а i обозначает эквивалентные токи.

Вторичные электроны возникают в результате взаимодействия между высокозенергетическими электронами пучка и слабо связанными электронами проводимости [42]. При взаимодействии между ними происходит передача электронам зоны проводимости лишь нескольких электронвольт энергии. Результирующее распределение вторичных электронов по энергии (область III) на рис. 3.26, *b* имеет максимум при энергии порядка 3—5 эВ, который резко спадает при увеличении энергии.

3.5.1.2. Длина пробега и глубина выхода

Важной характеристикой вторичных электронов является их малая глубина выхода, что является прямым следствием их низкой кинетической энергии при образовании. При движении в твердом теле за счет потерь энергии из-за неупругого рассеяния, которое имеет большую вероятность для электронов с низкой энергией, вторичные электроны испытывают сильные потери энергии. Кроме того, чтобы вылететь из твердого тела, вторичные электроны должны преодолеть поверхностный потенциальный барьер (работа выхода), для чего требуется энергия в несколько электронвольт. По мере того как электрон пучка проходит глубже в образец и создает вторичные электроны, вероятность вылета таких электронов экспоненциально убывает:

$$p \sim \exp(-z/\lambda), \quad (3.23)$$

где p — вероятность вылета, z — глубина, на которой под поверхностью происходит рождение вторичных электронов, и λ — средняя длина свободного пробега вторичных электронов.

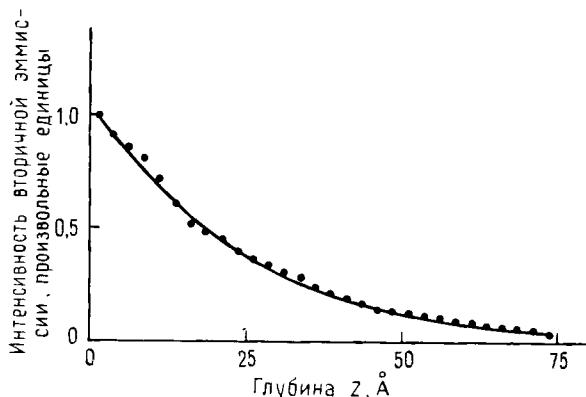


Рис. 3.27. Вероятность вылета вторичных электронов (ВЭ), образовавшихся на глубине z под поверхностью образца [43].

В работе [40] было получено, что максимальная глубина выхода вторичных электронов составляет 5λ , где λ приблизительно равна 1 нм для металлов и 10 нм для диэлектриков. Величина λ зависит от энергии вторичных электронов, так что всему энергетическому спектру вторичных электронов соответствует целый диапазон значений λ . Однако для оценок выше приведенные значения вполне достаточны. Большая длина пробега в диэлектриках является прямым следствием того факта, что неупругое рассеяние вторичных электронов происходит главным образом на электронах проводимости, которых очень много в металлах и существенно меньше в диэлектриках. Вероятность выхода как функция глубины была рассчитана методом Монте-Карло в работе [43]. Как показано на рис. 3.27, кривая зависимости вероятности выхода резко спадает с глубиной. По сравнению с гистограммой глубины выхода отраженных электронов, приведенной на рис. 3.25, глубина вторичных электронов составляет примерно 1/100 глубины выхода отраженных электронов.

Глубина выхода вторичных электронов представляет лишь малую долю длины пробега первичного пучка (для металлов лишь 1%). Вторичные электроны зарождаются внутри всей области взаимодействия электронов пучка в образце, но только те из них, которые образуются на расстоянии от поверхности, равном средней глубине выхода, несут информацию, которая может быть зафиксирована оператором электронного микроскопа. Регистрируемые вторичные электроны могут быть образованы падающими электронами пучка при их входе в образец и отраженными электронами при их вылете (рис. 3.28). В эксперименте можно различать относительные вклады этих двух процессов, измеряя коэффициенты вторичной электронной эмис-

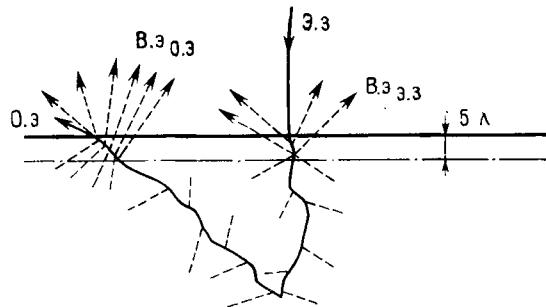


Рис. 3.28. Два возможных источника образования вторичного электрона (ВЭ) в образце.

Падающие электроны зонда (Э. з.) создают вторичные электроны (В. з. з.) при попадании в образец. Отраженные электроны (О. з.) создают вторичные электроны (В. з. о. з.) при выходе из образца. λ — средняя длина свободного пробега вторичных электронов.

ции δ_3 и $\delta_{0.3}$ для каждого процесса. Эти коэффициенты связаны с коэффициентом полной вторичной эмиссии, которая регистрируется (или ее часть) в растровом электронном микроскопе, следующим образом:

$$\delta_{\text{полн}} = \delta_3 + \delta_{0.3}\eta, \quad (3.24)$$

где η — коэффициент отражения. В общем случае отношение по порядку величины составляет 3 или 4 [40], т. е. генерация вторичных электронов на один электрон с высокой энергией более эффективна для отраженных электронов, чем для падающих электронов пучка. Это определяется двумя причинами. Во-первых, отраженные электроны в большинстве случаев достигают поверхности под меньшим углом, чем электроны первичного пучка, которые падают нормально к поверхности. Отраженные электроны поэтому имеют более длинный путь, чем первичные электроны, в слое, соответствующем средней длине выхода вторичных электронов, и из-за этого способны создать большое число вторичных электронов в этом критическом слое. Во-вторых, отраженные электроны имеют распределение по энергиям, простирающееся до более низких значений энергии, чем моноэнергетические электроны пучка. Образование вторичных электронов более эффективно при низких энергиях электронов, из-за чего отраженные электроны обладают большей эффективностью генерации вторичных электронов, чем электроны падающего пучка.

Полагая $\delta_{0.3}/\delta_3=3$ и используя значения η из рис. 3.13, видно, что отношение числа вторичных электронов, создаваемых этими двумя процессами, сильно зависит от атомного номера, как показано в табл. 3.3. Так, на изображении в режиме вторичной электронной эмиссии вторичные электроны, создаваемые электронами пучка, будут давать основной вклад в сигнал для

матриц с низким атомным номером, в то время как вторичные электроны, создаваемые отраженными электронами, будут преобладать в сигнале для мишеней с высоким атомным номером.

Таблица 3.3. Отношение вторичных электронов, создаваемых зондом и отраженными электронами

Элемент	η	$B.e_{o,s}/B.e_s$
C	0,06	0,18
Cu	0,30	0,9
Au	0,50	1,5

Полезно также рассмотреть плотность вторичных электронов, эмиттированных с единицы площади за счет этих двух процессов, т. е. от падающих электронов пучка и отраженных электронов. В работе [44] отмечено, что генерация вторичных электронов первичным пучком происходит на расстоянии до $\lambda/2$ от траектории электрона пучка. Для металлов это расстояние, на котором происходит генерация, составляет приблизительно 0,5 нм. Вблизи поверхности в пределах глубины выхода, составляющей 5λ , первичный пучок не испытывает существенного рассеяния, так что диаметр области выхода вторичных электронов, создаваемых первичным пучком, соответствует диаметру падающего пучка, расширенному на $2\times\lambda/2=\lambda$. Вторичные электроны, создаваемые отраженными электронами, эмиттируются со всей поверхности вылета отраженных электронов, размер которой может быть микрон или более в диаметре. Для того чтобы оценить эту величину, мы примем за диаметр размер области, с которой выходит 90% отраженных электронов (рис. 3.22). Отметим, что, вследствие того что распределение отраженных электронов имеет максимум в центре этой области, плотность вторично-электронной эмиссии, индуцированной отраженными электронами, будет обязательно неоднородной.

Плотность вторичных электронов, генерируемых первичным пучком, намного больше плотности вторичных электронов, генерируемых отраженными электронами. При сканировании пучком по образцу создаваемые пучком вторичные электроны подвергаются воздействию локальных поверхностных неоднородностей и переносят информацию о них на изображение, в то время как вторичные электроны, генерируемые вышедшими на большом расстоянии от пучка отраженными электронами, действуют как шум.

Влияние этих двух типов вторичных электронов на формирование изображения будет обсуждаться в гл. 4.

3.5.1.3. Влияние параметров пучка и образца

3.5.1.3.1. Состав образца. По сравнению с поведением отраженных электронов, для которых коэффициент отражения монотонно возрастает с атомным номером, коэффициент вторичной электронной эмиссии относительно нечувствителен к составу и не обнаруживает сильной зависимости от атомного номера (рис. 3.29) [45]. Типичное значение δ равно примерно 0,1 при энергии падающего пучка 20 кэВ, но для некоторых элементов, таких, как золото, имеет более высокие значения и равен приблизительно 0,2. Слабая периодическая зависимость, наблюдаемая на рис. 3.29, в некоторой мере коррелирует с числом электронов на внешних оболочках, радиусом атома и плотностью.

При рассмотрении сложных мишеней δ меняется в более широком диапазоне по сравнению со значениями для чистых элементов, представленными на рис. 3.29. При некоторых условиях δ может достигать или превышать единицу, например для таких соединений, как Al_2O_3 или MgO . Зависимость δ от состава мишени является сложной функцией, зависящей от природы молекулярных связей, от присутствующих элементов, кристаллографической ориентации, проводимости, а также от состояния кристаллической поверхности, что представляет трудности для вывода зависимости вторичной электронной эмиссии от состава

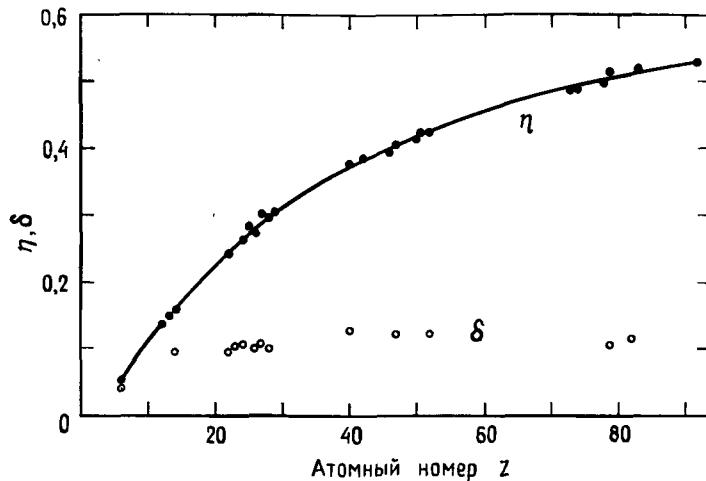


Рис. 3.29. Сравнение зависимостей коэффициентов отражения [45] и вторичной электронной эмиссии [31] от атомного номера Z для $E_0 = 30$ кэВ, $\theta = 0^\circ$.

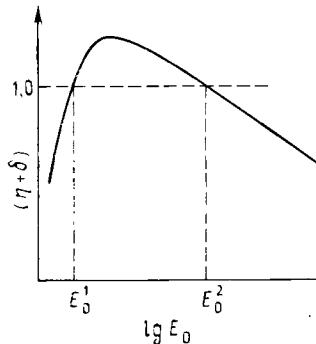


Рис. 3.30. Зависимость полного коэффициента вторичной эмиссии $(\eta + \delta)$ от энергии пучка E_0 .

образца. Пример, где имеется заметное изменение δ при изменении состава, приведен на рис. 4.28 в гл. 4.

3.5.1.3.2. Энергия пучка. Поведение δ в зависимости от энергии схематически показано на рис. 3.30. Проходя через нуль при нулевой энергии пучка, коэффициент вторичной электронной эмиссии возрастает при увеличении энергии, достигая единицы при ускоряющем напряжении примерно в 1 кВ. Максимум, слегка превышающий единицу для металлов и лежащий выше 5 для неметаллов, наблюдается в интервале энергий 1—2 кэВ [46]. При дальнейшем увеличении энергии пучка δ уменьшается и снова проходит через единицу в интервале энергий 2—3 кэВ и продолжает уменьшаться до величины 0,1 для неметаллов при возрастании энергии пучка до энергии 20 кэВ. Данные работы [47] показывают, что влияние энергии пучка меняется при изменении атомного номера мишени (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Коэффициенты вторичной электронной эмиссии [47]

	5 кэВ	20 кэВ	50 кэВ
Алюминий	0,40	0,10	0,05
Золото	0,70	0,20	0,10

3.5.1.3.3. Наклон образца. Экспериментально установлено, что с возрастанием угла наклона образца θ δ возрастает по закону секанса (рис. 3.31, а) [48]:

$$\delta(\theta) = \delta_0 \sec \theta, \quad (3.25)$$

где δ_0 — коэффициент вторичной электронной эмиссии при нормальном падении. Причина такой зависимости (3.25) может быть пояснена с помощью рис. 3.31, б. Предположим, что выходят все вторичные электроны, созданные в пределах расстоя-

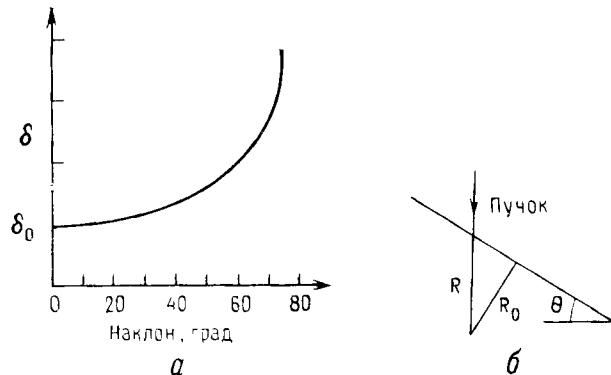


Рис. 3.31. Изменение коэффициента вторичной электронной эмиссии δ от угла наклона образца θ , подчиняющееся закону секанса (а). К происхождению зависимости по закону секанса (б).

ния R_0 от поверхности. При нормальном падении пучка длина пути первичного пучка R , вдоль которого образовавшиеся вторичные электроны будут вылетать, равна R_0 . По мере увеличения угла наклона образца θ длина пути первичного пучка в пределах R_0 от поверхности будет возрастать как $R = R_0 \sec \theta$. Так как R_0 мало, то первый пучок существенно не меняет свою энергию при прохождении этого расстояния, а темп генерации вторичных электронов под действием первичного пучка электронов по существу остается постоянным и пропорциональным R . Таким образом, так как длина пути возрастает пропорционально $\sec \theta$, то подобным же образом ведет себя и коэффициент вторичной эмиссии. Вторичные электроны генерируются также отраженными электронами. Коэффициент отражения возрастает с углом наклона (рис. 3.15), и, следовательно, число вторичных электронов, генерируемых отраженными электронами, также с наклоном возрастает. Генерация вторичных электронов как первичными, так и отраженными электронами возрастает с ростом угла наклона, что в целом аппроксимируется законом секанса [уравнение (3.25)].

3.5.1.3.4. Угловое распределение. Рассуждениями, подобными используемыми для объяснения углового распределения отраженных электронов (рис. 3.15 и 3.16), можно показать, что вторичные электроны распределены по косинусоидальному закону относительно нормали к поверхности, если образец устанавливается перпендикулярно пучку. Для наклонных образцов угловые распределения отраженных и вторичных электронов различаются. Угловое распределение отраженных электронов становится асимметричным в направлении прямого рассеяния. Угловое

распределение вторичных электронов остается косинусоидальным даже для наклонных образцов. Такое поведение является результатом изотропной генерации вторичных электронов под действием первичного пучка, так что направленность эмиссии не меняется от наклона образца.

3.5.2. Рентгеновское излучение

3.5.2.1. Генерация рентгеновского излучения

В процессе неупругого рассеяния электронов пучка рентгеновское излучение может возникать за счет двух совершенно различных процессов: 1) торможения электрона пучка в кулоновском поле атома, состоящего из ядра и слабо связанных электронов, приводящего к возникновению непрерывного спектра рентгеновского излучения с энергией от нуля до энергии падающего электрона, как показано на рис. 3.32; это излучение называется непрерывным, или тормозным рентгеновским излучением; 2) взаимодействия электрона пучка с электронами внутренних оболочек, которое может привести к выбиванию связанного электрона, покидающего атом в возбужденном состоянии с вакансиями на электронной оболочке (рис. 3.33). При возвращении атомов в стационарное состояние происходит электронный переход с внешних оболочек для заполнения этой вакансии. При переходе происходит изменение энергии и высвободившаяся энергия атома может проявиться либо в форме испускания рентгеновского кванта, либо в форме испускания (оже) электрона. Так как энергия испускаемого рентгеновского кванта определяется разностью энергии между четко определенными атомными уровнями, это излучение называется характеристическим рентгеновским излучением.

Рентгеновский квант, как фотон электромагнитного излучения, имеет соответствующую длину волны λ , которая связана с энергией кванта

$$\lambda = \frac{hc}{eE} = 1,2398/E \text{ нм}, \quad (3.26)$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света, e — заряд электрона, E — энергия в кэВ. Вследствие того что рентгеновская спектрометрия в том виде, в котором она применяется в микронализе, предполагает использование как кристалл-дифракционных спектрометров, так и спектрометров с дисперсией по энергии, то удобно описывать рентгеновское излучение как в единицах длины волны (нм или \AA), так и в единицах энергии (кэВ). В данной книге будут использоваться оба способа описания.

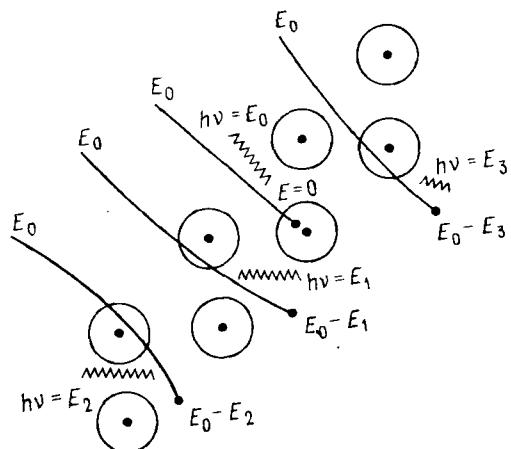


Рис. 3.32. Схема возникновения непрерывного рентгеновского излучения за счет торможения электронов пучка в кулоновском поле атомов.

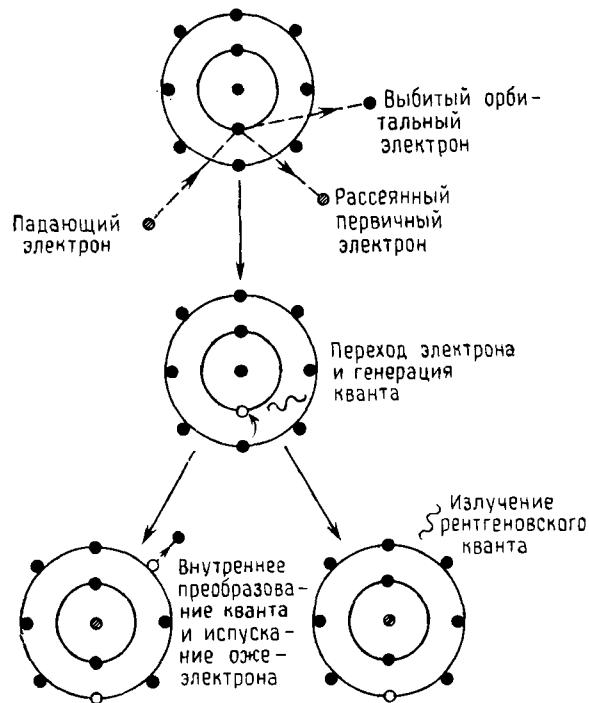


Рис. 3.33. Схема процесса ионизации внутренней оболочки, приводящего к образованию оже-электрона или характеристического рентгеновского излучения.

3.5.2.2. Непрерывное рентгеновское излучение

Генерируемый образцом спектр электромагнитного излучения, получаемый расчетом по методу Монте-Карло, показан на рис. 3.34. Непрерывное излучение простирается от виртуальной нулевой энергии (ультрафиолет и видимый свет с энергией в несколько электронвольт) до рентгеновского излучения с энергией, равной энергии падающих электронов. Максимальная энергия соответствует тем электронам пучка, которые потеряли всю свою начальную энергию за одно торможение. Так как длина волны рентгеновского излучения обратно пропорциональна энергии, то рентгеновскому излучению с максимальной энергией будет соответствовать минимальная длина волны λ_{\min} , которая называется коротковолновым пределом Дуана—Ханта, который связан с E_0 уравнением (3.26).

Интенсивность непрерывного рентгеновского спектра I_n для заданной энергии E или длины волны λ описывается соотношением Крамерса [49]:

$$I_n \sim i \bar{Z} [(\lambda/\lambda_{\min}) - 1] \sim i \bar{Z} (E_0 - E)/E, \quad (3.27)$$

где i — ток пучка, а \bar{Z} — средний атомный номер. Последующие уточнения уравнения Крамерса будут рассмотрены в гл. 8.

Из уравнения (3.27) и рассчитанного спектра (рис. 3.34) можно видеть, что с возрастанием энергии интенсивность непрерывного рентгеновского спектра уменьшается. Интенсивность непрерывного спектра зависит как от атомного номера мишени,

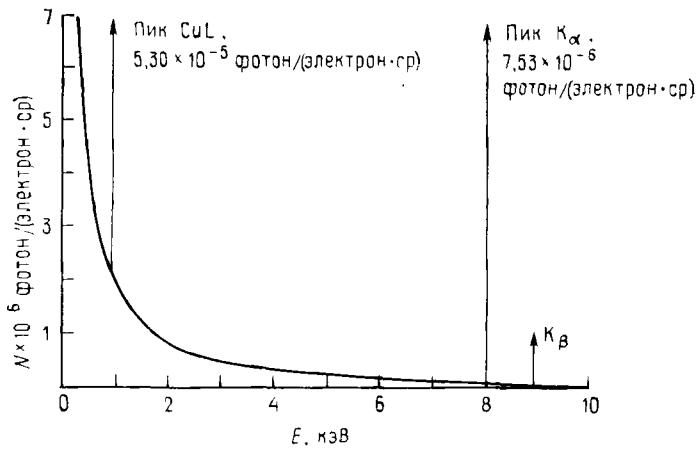


Рис. 3.34. Расчетный спектр рентгеновского излучения, генерируемого в медной мишени электронным пучком с энергией 20 кэВ, демонстрирующий образование непрерывного фона и характеристических линий CuK_α , CuK_β и CuL_α .

так и от энергии пучка. С ростом энергии пучка E_0 максимальная энергия непрерывного спектра возрастает, а λ_{\min} уменьшается. Интенсивность непрерывного спектра для данной энергии возрастает, так как при более высоких энергиях электроны пучка имеют большую статистическую вероятность претерпеть данную потерю энергии. Доля непрерывного излучения возрастает при увеличении атомного номера мишени из-за возрастаания кулоновского поля (ядра плюс электроны на внутренних оболочках) в атомах тяжелых элементов по сравнению с атомами легких элементов. Интенсивность непрерывного спектра изменяется прямо пропорционально числу электронов в пучке, а следовательно, прямо пропорционально току пучка i_3 .

Наличие непрерывного излучения играет важную роль в определении минимально обнаружимого уровня для данного элемента, так как непрерывный спектр образует фон, на котором должны быть измерены сигналы характеристического излучения. Поэтому обычно непрерывное излучение рассматривается как помеха. Однако следует отметить, что, согласно уравнению (3.27), непрерывный спектр содержит информацию о среднем атомном номере (а следовательно, и о составе) образца. Так, области с различными Z в образце будут испускать на всех энергиях различную интенсивность непрерывного излучения. Этот факт может оказаться полезным при анализе объекта и стать основой для некоторых схем введения поправок при количественном анализе, в частности биологических объектов и частиц (см. гл. 7).

3.5.2.3. Характеристическое рентгеновское излучение

Характеристическое рентгеновское излучение образуется при переходе атома из возбужденного в стационарное состояние, чему предшествовало выбивание электрона с внутренней оболочки за счет взаимодействия с высокоэнергетическим электроном пучка. Электрон пучка с достаточной энергией может выбить электрон с внутренних K , L - или M -оболочек, оставляя атом в ионизованном или возбужденном состоянии (рис. 3.33). Атом релаксирует к основному состоянию (состояние с наименьшей энергией) после ионизации за время порядка 10^{-12} с.

В процессе релаксации происходят электронные переходы с одной оболочки на другую, одним из возможных результатов которых может быть высвобождение содержащейся в возбужденном атоме избыточной энергии в виде кванта электромагнитного излучения. Энергия кванта равна разности энергий между оболочками, на которых происходят переходы, а для внутренних переходов эта энергия такова, что квант соответствует области рентгеновского излучения электромагнитного спектра.

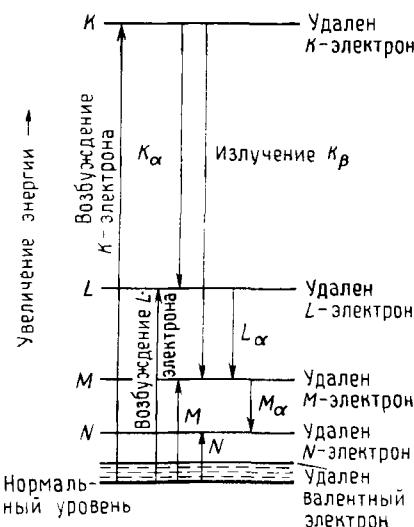


Рис. 3.35. Диаграмма энергетических уровней атома, иллюстрирующая возбуждение K , L , M - и N -оболочек и образование линий K_{α} , K_{β} , L_{α} и M_{α} рентгеновского излучения (показано стрелками).

Подробное изучение свойств характеристического рентгеновского излучения не входит в рассмотрение данной книги, и интересующийся читатель может найти это, например, в [50]. Ниже мы коснемся лишь некоторых фундаментальных для рентгеновского микроанализа понятий, таких, как энергетические уровни атома, критическая энергия ионизации, серии линий рентгеновского излучения и интенсивность рентгеновского излучения.

3.5.2.3.1. Энергетические уровни атома. На рис. 3.35 схематически представлено расположение электронов атома на энергетических уровнях.

Энергия каждого электрона однозначно определяется четырьмя квантовыми числами (n, l, j, m).

1) Главное квантовое число n означает оболочку, на которой все электроны имеют почти одну и ту же энергию: $n=1$ соответствует K -оболочке по терминологии, принятой при описании рентгеновского излучения, $n=2$ (L -оболочке), $n=3$ (M -оболочке), $n=4$ (N -оболочке) и т. д.

2) Орбитальное квантовое число l характеризует орбитальный угловой момент электрона на оболочке, l пробегает значения от 0 до $n-1$.

3) Когда электрон совершает орбитальное движение, он также вращается. Спин электрона s описывает ту часть полного орбитального момента, которая соответствует вращению вокруг своей оси: s принимает значения $\pm 1/2$. Из-за магнитного обмена между спиновым и орбитальным угловым моментом кванто-

вое число, описывающее полный угловой момент j , принимает значение $j=l+s$.

4) Под действием магнитного поля угловой момент принимает определенную ориентацию, характеризуемую магнитным квантовым числом m_j . Значения m_j определяются величиной $m_j \leq |j|$, например для $j=5/2 m_j = \pm 5/2; \pm 3/2; \pm 1/2$.

Поведение электронов в атоме подчиняется принципу «исключения» Паули, который налагает ограничение, состоящее в том, что два электрона не могут иметь один и тот же набор квантовых чисел. Так, каждый электрон обладает определенным набором квантовых чисел (n, l, j, m) , который его описывает. В табл. 3.5 перечислены оболочки и подоболочки с указанием максимально возможного количества электронов на них и соответствующее обозначение рентгеновского излучения.

Таблица 3.5. Атомные оболочки и подоболочки

Обозначение рентгеновского излучения	Квантовые числа				Максимальная заселенность электронами
	n	l	j	m	
K	1	0	$1/2 \pm 1/2$		2
L_I	2	0	$1/2 \pm 1/2$		2
L_{II}	2	1	$1/2 \pm 1/2$		2
L_{III}	2	1	$3/2 \pm 3/2 \pm 1/2$		4
M_I	3	0	$1/2 \pm 1/2$		2
M_{II}	3	1	$1/2 \pm 1/2$		2
M_{III}	3	1	$3/2 \pm 3/2 \pm 1/2$		4
M_{IV}	3	2	$3/2 \pm 3/2 \pm 1/2$		4
M_V	3	2	$5/2 \pm 5/2 \pm 3/2 \pm 1/2$		6
N_I	4	0	$1/2 \pm 1/2$		2
N_{II}	4	1	$1/2 \pm 1/2$		2
N_{III}	4	1	$3/2 \pm 3/2 \pm 1/2$		4
N_{IV}	4	2	$3/2 \pm 3/2 \pm 1/2$		4
N_V	4	2	$5/2 \pm 5/2 \pm 3/2 \pm 1/2$		6
N_{VI}	4	3	$5/2 \pm 5/2 \pm 3/2 \pm 1/2$		6
N_{VII}	4	3	$7/2 \pm 7/2 \pm 5/2 \pm 3/2 \pm 1/2$		8

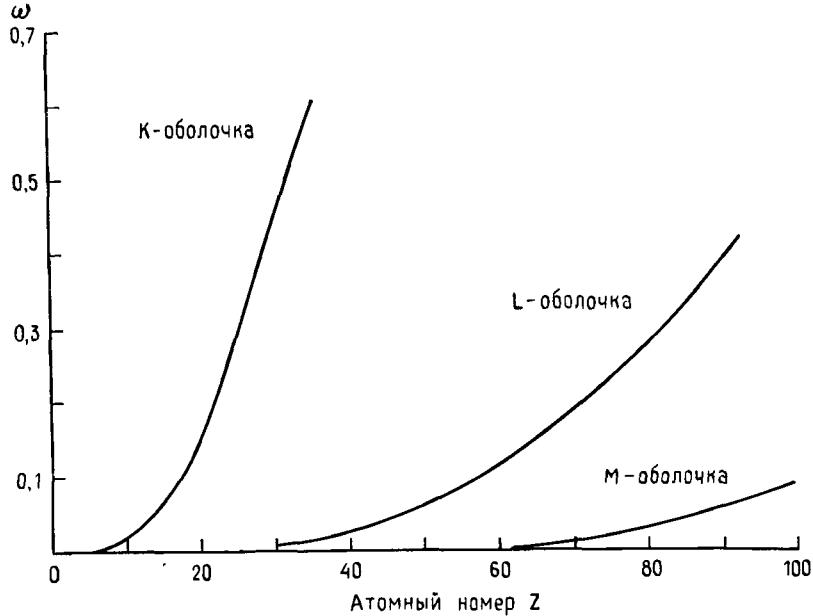
3.5.2.3.2. Критическая энергия ионизации. Ионизация происходит выбиванием электрона из оболочки и испусканием его из атома. Так как энергия каждой оболочки и подоболочки четко определена, минимальная энергия, необходимая для выбивания электрона с оболочки, имеет точно определенную величину. Эта энергия называется критической энергией ионизации (или энергией поглощения рентгеновского излучения). Для каждой оболочки и подоболочки требуются различные критические энергии ионизации. В качестве примера мы рассмотрим критические энергии ионизации для K -, L -, M -оболочек и подоболочек

Таблица 3.6. Критическая энергия ионизации для платины

Оболочка	Критическая энергия ионизации, кэВ	Оболочка	Критическая энергия ионизации, кэВ
K	78,39	M_I	3,296
L_I	13,88	M_{II}	3,026
L_{II}	13,27	M_{III}	2,345
L_{III}	11,56	M_{IV}	2,202
		M_V	2,122

платины с $Z=78$ (см. табл. 3.6). Критическая энергия ионизации является важным параметром при расчете интенсивностей рентгеновского излучения. Подробная таблица значений критической энергии имеется в [51].

3.5.2.3.3. Энергия характеристического рентгеновского излучения. Переход атома из возбужденного в стационарное состояние, следуемое за ионизацией, происходит за счет электронных переходов с одной оболочки или подоболочки на другую. Переходы могут быть излучательными, т. е. сопровождаться испусканием кванта электромагнитного излучения, или безызлучательными, например сопровождаться испусканием оже-электро-

Рис. 3.36. График зависимости выхода флуоресценции ω от атомного номера элемента Z .

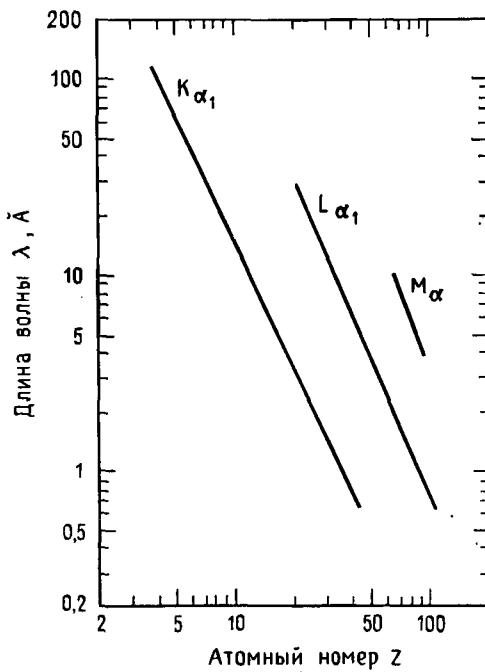


Рис. 3.37. Закон Мозли для характеристических линий K_{α} , L_{α} , и M_{α}

на. Доля полного числа ионизаций, которые приводят к генерации рентгеновского излучения, называется выходом флуоресценции ω . Для данной оболочки выход флуоресценции с увеличением атомного номера возрастает (рис. 3.36).

Рентгеновское излучение, испускаемое при излучательных переходах, называется характеристическим рентгеновским излучением, так как его энергия и длина волны характеризуют конкретный возбуждаемый элемент.

Энергетические уровни оболочек меняются дискретно с изменением атомного номера, так что разница в энергии между оболочками меняется существенно даже для соседних атомных номеров. Это явление было открыто Мозли [52, 53] и выражается в виде

$$\lambda = B/(Z - C)^2, \quad (3.28)$$

где B и C являются константами, которые различны для каждой серии, и λ — длина волны характеристического рентгеновского излучения. Рис. 3.37 на примере трех различных рентгеновских линий (K_{α} , L_{α} , M_{α}) иллюстрирует закон Мозли, который является основой качественного анализа.

Когда за счет процесса ионизации на данной оболочке образуется вакансия, то переход, необходимый для заполнения

этой вакансии, может часто происходить с более чем одной наружной оболочки. Так, на упрощенной диаграмме, представленной на рис. 3.35, показано, что следуемый за ионизацией K -оболочки переход, необходимый для заполнения вакансии, может происходить как с L -, так и M -оболочки. Так как эти оболочки имеют различные энергии, генерируемое рентгеновское излучение имеет различные энергии и обозначается различным образом. Так, линия K_{α} рентгеновского излучения образуется за счет перехода с L -оболочки, а линия K_{β} — с M -оболочки. Так как эти оболочки подразделяются на подоболочки с различной энергией, то линия K_{α} рентгеновского излучения далее подразделяется на линии $K_{\alpha 1}$ (переход с подоболочки L_{III}) и $K_{\alpha 2}$ (переход с подоболочки L_{II}), а K_{β} расщепляется на линии $K_{\beta 1}$ (с M_{III}), $K_{\beta 2}$ (с $N_{II, III}$), $K_{\beta 3}$ (с M_{II}), $K_{\beta 4}$ (M_V) и $K_{\beta 5}$ ($M_{IV, V}$).

Так как характеристическое рентгеновское излучение возникает за счет переходов между оболочками, в то время как процесс ионизации включает в себя удаление электрона с оболочки на бесконечность вне атома, энергия характеристического рентгеновского излучения всегда меньше критической энергии ионизации оболочки, с которой вылетел первоначально электрон. Таким образом, $E_{K_{\alpha}} = E_K - E_L$, а $E_{K_{\beta}} = E_K - E_M$, а $E_C = E_K - 0$.

3.5.2.3.4. Серии линий рентгеновского излучения. На рис. 3.38 представлена подробная диаграмма серии линий рентгеновского излучения, которые существуют для каждого элемента. Степень сложности серии является функцией атомного номера элемента. Так для углерода, у которого имеются два электрона на K -оболочке и четыре электрона на L -оболочке, возможна лишь генерация линий K_{α} рентгеновского излучения. Хотя электроны с L -оболочки углерода могут быть удалены при столкновении, на M -оболочке нет электронов, которые бы смогли заполнить вакансию. Натрий ($Z=11$) имеет один электрон на M -оболочке, так что могут испускаться как K_{α} , так и K_{β} -линии рентгеновского излучения. Для тяжелых элементов со сложной структурой оболочек, таких, как свинец, серия линий рентгеновского излучения становится более сложной. В гл. 6 приведены примеры рентгеновских спектров, полученных в диапазоне энергий 1—20 кэВ с помощью рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергии для титана K_{α} , K_{β} (рис. 6.2), меди K_{α} , K_{β} , L_{α} (рис. 6.8), а также L -серии и M -серии для тербия (рис. 6.9). Из этих спектров видно, что сложность спектра возрастает с атомным номером. Отметим, что на этих рисунках многие линии не разрешаются, например $K_{\alpha 1}$ — $K_{\alpha 2}$, из-за слабого разрешения спектрометра с дисперсией по энергии (см. гл. 5).

Если энергия электронного пучка достаточна для возбуждения характеристического рентгеновского излучения данной

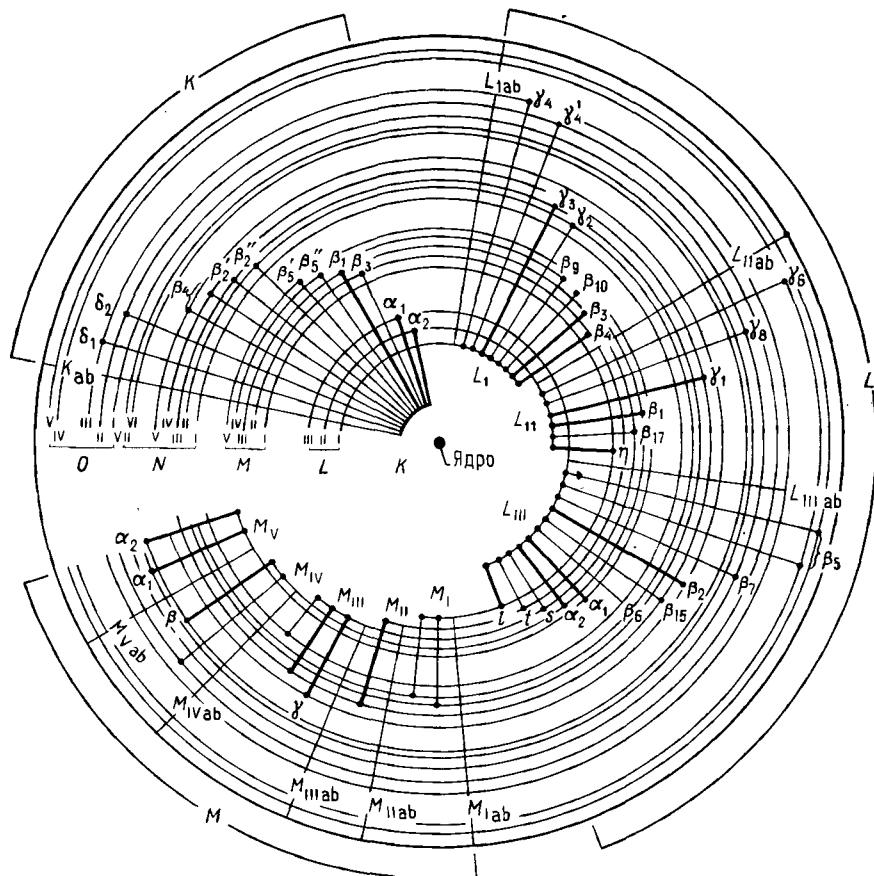


Рис. 3.38. Используемая диаграмма энергетических уровней, демонстрирующая все электронные переходы, которые приводят к образованию K -, L - и M -рентгеновских лучей [54].

энергии, то будут одновременно генерироваться все остальные характеристические линии рентгеновского излучения для данного элемента с меньшей энергией. Это происходит, во-первых, из-за прямой ионизации электронами пучка этих низкоэнергетических оболочек и, во-вторых, из-за возникновения рентгеновского излучения за счет перемещения в результате электронных переходов вакансий, созданной на внутренней оболочке, на внешние оболочки. Так, если для тяжелого элемента наблюдаются линии K_{α} , то присутствуют также L - и M -линии этого элемента.

3.5.2.3.5. Относительные интенсивности линий. Хотя имеется большое число возможных переходов для заполнения вакансий на оболочке, за счет которых возникают линии рентгеновского излучения различной энергии, например K_α и K_β или вплоть до 25 различных L -линий, вероятность каждого типа перехода меняется в значительной степени. «Относительные интенсивности линий» означают относительные вероятности образования линий внутри серии, т. е. линий, возникающих за счет ионизации данной оболочки. Отметим, что относительное соотношение линий устанавливается внутри серии, например такой, как L -серия; эти величины не включают в себя относительные соотношения линий между сериями, как, например, K -серии по отношению к L -серии. Относительные интенсивности линий в серии сложным образом меняются в зависимости от атомного номера. Соотношение линий в K -серии хорошо известно, но в L - и M -сериях они известны гораздо меньше. В табл. 3.7 в первом приближении приведены относительные интенсивности линий значительной интенсивности; относительные интенсивности линий являются полезными при интерпретации спектров, наблюдаемых с помощью рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергии.

Таблица 3.7. Относительные интенсивности линий (приблизительные значения)*

K_α (1), K_β (0,1)
$L_{\alpha 1,2}$ (1), $L_{\beta 1}$ (0,7), $L_{\beta 2}$ (0,2)
$L_{\gamma 1}$ (0,08), $L_{\gamma 3}$ (0,03), L_1 (0,04)
L_η (0,01)
M_α (1), M_β (0,6), M_φ (0,06)
M_γ (0,05), переход $M_{II} N_{IV}$ (0,01)

* Относительные интенсивности приведены в скобках.

Исследуя относительные интенсивности линий, представленные в табл. 3.7, можно видеть, что для каждого элемента имеется относительно малый набор интенсивных рентгеновских линий. Хотя возможны многие переходы, но для целей анализа обычно измеряются лишь эти «главные линии». Обозначения, используемые в рентгеновской спектроскопии, учитывают относительные интенсивности линий внутри серии. Линия α имеет большую интенсивность, чем линия β , т. е. $K_\alpha > K_\beta$. Внутри каждой подсерии, например α , β , γ и т. д., числовой индекс ука-

зывает на последовательность изменения интенсивности, причем наименьший номер соответствует наибольшей интенсивности, т. е. $K_{\alpha_1} > K_{\alpha_2}$. Важно быть уверенным в возможном существовании в неизвестном спектре указанных в табл. 3.7 линий малой интенсивности серии, так как эти линии низкой интенсивности могут быть неправильно интерпретированы как линии, принадлежащие элементу с очень малой концентрацией в образце.

3.5.2.3.6. Интенсивность характеристического рентгеновского излучения. а) *Сечение ионизации внутренних оболочек.* В литературе можно найти многочисленные определения сечения ионизации для внутренних оболочек; обзор этих данных приведен в работе [55]. Основная форма сечения получена Бете [56]:

$$Q = 6,51 \cdot 10^{-20} (n_{ob} b_{ob} / U E_{kp}^2) \ln C_{ob} U \text{ число ионизаций/[электрон/(атом/см²)]}, \quad (3.29)$$

где n_{ob} — число электронов на оболочке или подоболочке (например, $n_{ob}=2$ для K -оболочки), b_{ob} и C_{ob} — константы для данной оболочки, E_{kp} — энергия ионизации для оболочки (кэВ), а U — перенапряжение:

$$U = E/E_{kp}, \quad (3.30)$$

где E — энергия электронного пучка. График зависимости сечения от U приведен на рис. 3.39. В работе [55] рекомендуется брать значения $b_{ob}=0,9$ и $C_{ob}=0,65$ для K -оболочки, а перенапряжение использовать в области $4 < U < 25$.

Отметим, что перенапряжение, используемое в практическом рентгеновском микроанализе, может принимать низкие значения вплоть до $U=1,5$, что находится вне диапазона, для которого хорошо определено сечение ионизации. Далее, из рис. 3.39 мож-

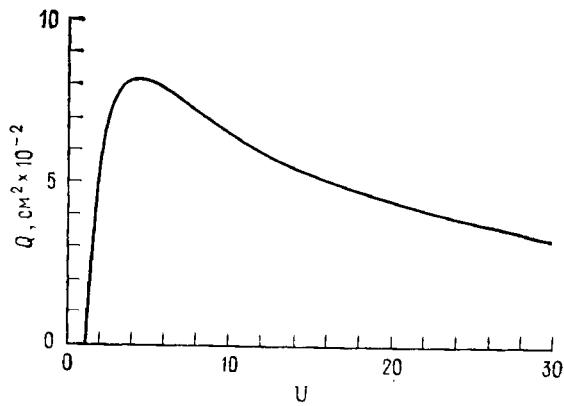


Рис. 3.39. Сечение ионизации для внутренней оболочки Q в зависимости от перенапряжения U .

но видеть, что сечение меняется наиболее быстро в области низких перенапряжений.

б) *Тонкие фольги*. Процесс генерации рентгеновского излучения из тонкой фольги (фольги такой толщины, что электрон пучка в ней претерпевает лишь однократное рассеяние) может быть предсказан на основе следующих соображений.

Для преобразования сечения, приведенного в (3.32), которое имеет размерность число актов ионизации/электрон(атом/см²) в величину n_x , имеющую размерность число фотонов/электрон, может быть использовано следующее выражение:

$$\frac{n_x}{\text{число фотонов}} = \frac{Q}{\text{электрон}} \cdot \frac{\omega}{\text{электрон (атом/см}^2)} \cdot \frac{N_0}{\text{ионизация}} \cdot \frac{1/A \cdot \rho}{\text{моль}} \cdot \frac{t}{\text{см}}, \quad (3.31)$$

где ω — выход флуоресценции, N_0 — число Авогадро, A — атомный вес, ρ — плотность и t — толщина.

в) *Массивная мишень*. Для массивной мишени уравнение (3.31) при $t=dx$ должно быть проинтегрировано по электронной траектории с учетом потери энергии электроном пучка при прохождении по этой траектории и конечной величины пути. Выход характеристического излучения из объема I_x описывается формулой

$$I_x = \int_0^{R_B} \frac{Q_x \omega N_0 \rho}{A} dx = \frac{\omega N_0 \rho}{A} \int_{E_0}^{E_{kp}} \frac{Q}{dE/dx} dE. \quad (3.32)$$

Обсуждение этого уравнения будет приведено в гл. 7, в которой рассматривается количественный рентгеновский анализ. Уравнение (3.32) выведено для случая, когда электроны теряют всю энергию внутри мишени. В действительности имеет место отражение и часть падающих электронов уходит из мишени и уносит некоторую долю приносимой энергии. Для учета таких потерь интенсивности была рассчитана поправка R [15] на отражение, с учетом которой действительная генерируемая интенсивность описывается выражением

$$R = I_{x,\text{ген}} / I_x, \quad (3.33)$$

где $I_{x,\text{ген}}$ — генерируемая в образце интенсивность с учетом потерь на отражение.

г) *Массивная мишень (эксперимент)*. В нескольких работах опубликованы экспериментальные измерения величины $I_{x,\text{ген}}$ [57, 58]. Полученные на основе эксперимента выражения имеют вид

$$I_{x,\text{ген}} = a [(E_0 - E_{kp})/E_{kp}] = a (U - 1)^n. \quad (3.34)$$

Эффективности генерации полной K -серии рентгеновского излучения ($K_{\alpha 1,2} + K_{\beta}$), полученные в работе [58] для некоторых элементов, приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Экспериментальные значения выхода рентгеновского излучения [58]

Элемент	Z	n	Абсолютная эффективность, количество рентгеновских квантов/(электрон·ср)
Mg	12	1,42	$0,114 \cdot 10^{-4}$
Si	14	1,35	$0,316 \cdot 10^{-4}$
Ti	22	1,51	$0,631 \cdot 10^{-4}$
Cr	25	1,52	$0,741 \cdot 10^{-4}$
Ni	27	1,47	$0,933 \cdot 10^{-4}$

д) *Отношение пик/фон.* Пусть интенсивность характеристического излучения подчиняется полученному на основе эксперимента соотношению

$$I_x \sim i_3 [(E_0 - E_{kp})/E_{kp}]^n, \quad (3.35)$$

где i — ток пучка. Фон непрерывного тормозного излучения описывается соотношением

$$I_h \sim i_3 Z (E_0 - E)/E. \quad (3.36)$$

Отношение пик/фон (P/B) или отношение интенсивности характеристического излучения к непрерывному излучению внутри одного и того же энергетического интервала равно

$$P/B = I_x/I_h = [(E_0 - E_{kp})/E_{kp}]^n / [Z (E_0 - E)/E]. \quad (3.37)$$

Предполагая, что интересующая нас энергия непрерывного спектра $E \approx E_{kp}$, получаем

$$P/B = (1/Z) [(E_0 - E_{kp})/E_{kp}]^{n-1}. \quad (3.38)$$

Таким образом, отношение пик/фон возрастает с ростом разности энергий ($E_0 - E_{kp}$). Так как в принципе чувствительность возрастает с ростом P/B , то казалось бы очень выгодно делать разность ($E_0 - E_{kp}$) как можно больше. Однако, как мы увидим далее, с ростом E_0 возрастает глубина генерации рентгеновского излучения и рентгеновские лучи, чтобы выйти из образца, претерпевают дополнительное поглощение, что уменьшает полезный сигнал и ограничивает чувствительность.

3.5.2.4. Глубина генерации рентгеновского излучения

Как показано на рис. 3.8, характеристическое рентгеновское излучение генерируется в значительной части области взаимодействия, образованной рассеянными в твердом теле электронами. Чтобы предсказать глубину, на которой возникает рентгеновское излучение, или «глубину генерации рентгеновского излучения», и размер источника рентгеновского излучения (пространственное разрешение в рентгеновском излучении), нужно знать глубину проникновения электронов. Как было показано при рассмотрении глубины проникновения электронов, уравнения для пробега электрона в общем случае имеют вид (например, пробег по Канайе и Окаяме [уравнение (3.10)])

$$\rho R = KE_0^n, \quad (3.39)$$

где K зависит от параметров материала, а n изменяется от 1,2 до 1,7. Массовая глубина проникновения электронов учитывает все электроны с энергиями от E_0 до $E \approx 0$. Глубина генерации рентгеновского излучения для характеристического или непрерывного рентгеновского излучения меньше, чем пробег электрона. Характеристическое рентгеновское излучение может возникать лишь внутри огибающей, содержащей электроны с энергией выше критической энергии ионизации E_{kp} для заданной линии. Точно так же непрерывное рентгеновское излучение может возникать лишь за счет электролов с энергией E , которая больше или равна данному значению энергии непрерывного излучения. Чтобы учесть данный предел по энергии, массовая глубина генерации для характеристического или непрерывного рентгеновского излучения данной энергии записывается в виде

$$\rho R_x = K(E_0^n - E_{kp}^n), \quad (3.40)$$

где E_{kp} — критическая энергия ионизации для характеристического рентгеновского излучения, а для непрерывного излучения E_{kp} нужно выбрать равной интересующей нас энергии непрерывного излучения.

Для проникновения электронов по модели Канайи — Окаямы [уравнение (3.10)] K в (3.40) принимает значение

$$K = 0,0276A/Z^{0,88}, \quad (3.41)$$

и, таким образом, зависит от атомного номера и атомного веса мишени. Другие авторы [59—61] полагали K равным константе, не зависящей от атомного номера и атомного веса. Например, глубина генерации рентгеновского излучения, полученная в работе [60], имеет вид

$$\rho R = 0,0064(E_0^{1,68} - E_{kp}^{1,68}), \quad (3.42)$$

где R измеряется в микрометрах. Как показано на графике рис. 3.40, имеется существенное расхождение между величинами

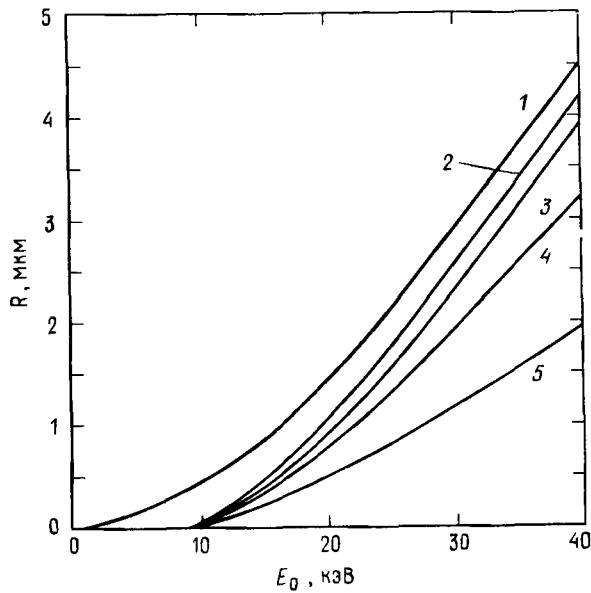


Рис. 3.40. Зависимость глубины области генерации рентгеновского излучения Си $K\alpha$ в меди от энергии пучка.

1 — глубина электронов по [23]; 2 — глубина выхода рентгеновского излучения по [23]; 3 — глубина выхода рентгеновского излучения по [62]; 4 — глубина выхода рентгеновского излучения по [60]; 5 — глубина выхода рентгеновского излучения по Риду [59].

ми, даваемыми различными выражениями для глубины генерации рентгеновского излучения. Глубина, вычисленная в работе [60], является размером области с большой плотностью генерации рентгеновского излучения, в то время как глубина по модели Канайи — Окаймы дает полную огибающую траекторий. В данной книге будут использоваться обе величины.

На рис. 3.40 начерчена также экспериментальная глубина проникновения электрона по [23], и, как и ожидалось, глубина ионизации рентгеновского излучения меньше, чем полная глубина проникновения электронов. Различие между глубиной проникновения электронов и глубиной генерации рентгеновского излучения для излучения Си $K\alpha$ очень велико, так как критическая энергия ионизации для K -оболочки меди составляет 8,980 кэВ. Электроны с такой энергией могут еще проходить значительные расстояния в мишени.

На рис. 3.41 приведена глубина области генерации рентгеновского излучения для основных аналитических линий элементов, представляющих мишени с низкой (алюминий, 2,70 г/см³), средней (меди, 8,93 г/см³) и высокой (золото, 19,3 г/см³) плот-

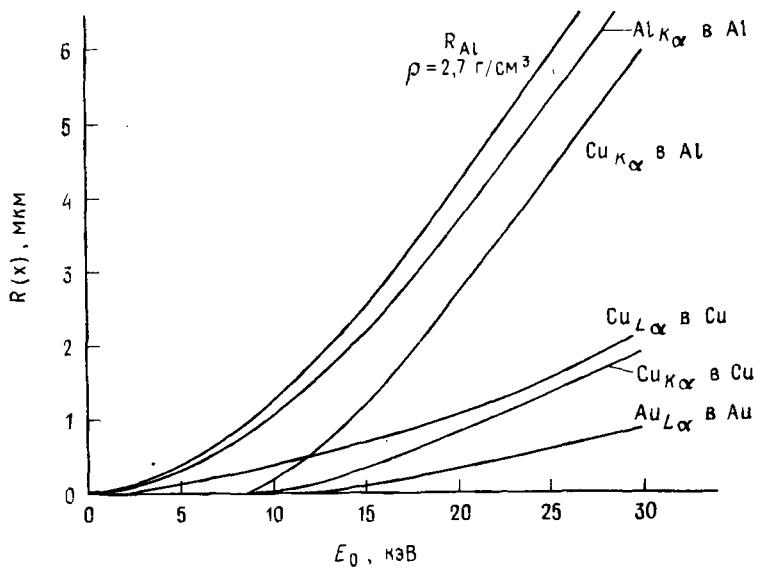


Рис. 3.41. Зависимость глубины области генерации рентгеновского излучения $R(x)$ для линий $\text{Al } K_{\alpha}$, $\text{Cu } K_{\alpha}$, $\text{Cu } L_{\alpha}$ и $\text{Au } L_{\alpha}$, генерируемых в алюминии, меди и золоте от энергии пучка E_0 (кэВ).

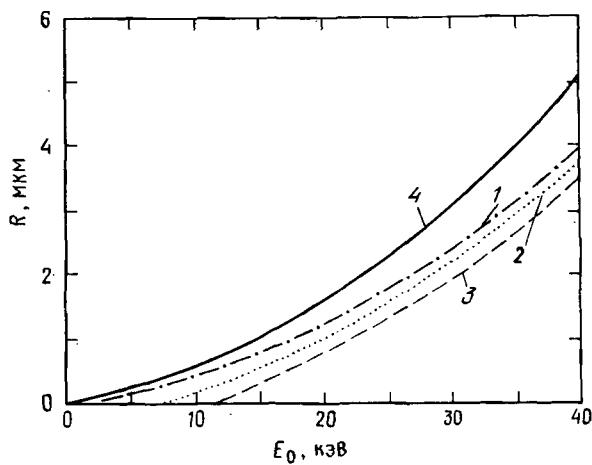


Рис. 3.42. Глубина области генерации R [60] рентгеновского излучения $\text{Si } K_{\alpha}$ (1), $\text{Fe } K_{\alpha}$ (2) и $\text{Ge } K_{\alpha}$ (3) в матрице из железа в зависимости от энергии пучка E_0 , 4 — длина пробега электронов по Канаде — Окаяме [23].

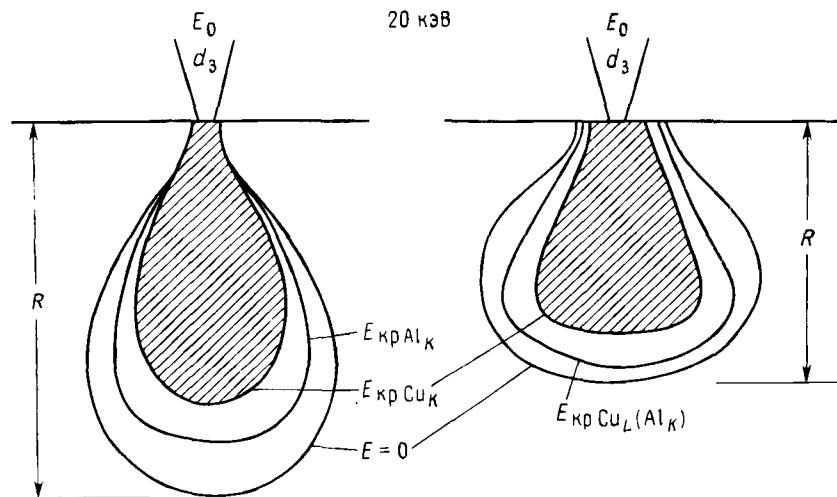


Рис. 3.43. Сравнение областей образования рентгеновского излучения в образцах с плотностями $3 \text{ г}/\text{см}^3$ (слева) и $10 \text{ г}/\text{см}^3$ (справа).

ностями. Для сравнения приведена также глубина проникновения электронов в алюминий. При возрастании атомного номера и плотности мишени глубина генерации рентгеновского излучения для основной линии уменьшается. Глубина области генерации рентгеновского излучения является также функцией критической энергии ионизации этой линии. Так, линия $\text{Cu}_{L\alpha}$ имеет большую глубину области генерации, чем линия $\text{Cu}_{K\alpha}$ при данной энергии пучка, а линия $\text{Al}_{M\alpha}$ имеет большую глубину области генерации, чем $\text{Al}_{L\alpha}$. Последний факт иллюстрируется на примере гипотетического сплава кремния и германия при низких концентрациях в матрице из железа (рис. 3.42). Из рис. 3.42 непосредственно видно, что глубина области генерации рентгеновского излучения существенно меняется в зависимости от анализируемого элемента.

Обсуждение понятий, входящих в определение глубины области генерации рентгеновского излучения, подытоживается на рис. 3.43. На этом рисунке приводится сравнение глубины области генерации линии K_α алюминия, линии K_α меди в матрице с плотностью $\sim 3 \text{ г}/\text{см}^3$ (например, алюминий) и в матрице с плотностью $\sim 10 \text{ г}/\text{см}^3$ (например, медь, никель) при одной и той же энергии пучка. В матрице с низкой плотностью рентгеновское излучение как алюминия, так и меди образуется на больших глубинах, чем в матрице с высокой плотностью. Кроме

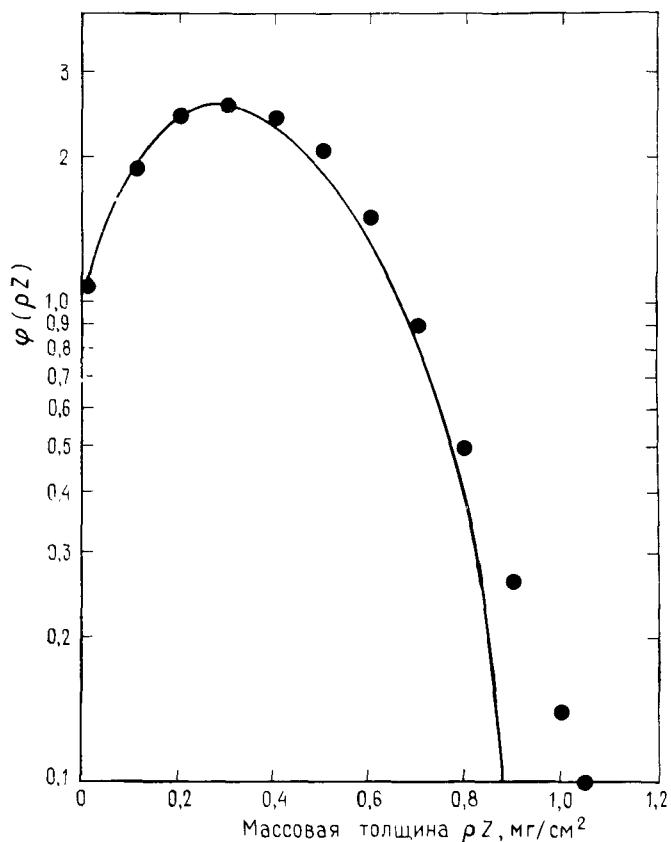


Рис. 3.44. Распределение по глубине плотности генерации рентгеновского излучения $\varphi(\rho Z)$ в алюминии.
• экспериментальные результаты [62]; — расчет методом Монте-Карло [28].

того, форма области взаимодействия существенно различается, причем в матрице с малой плотностью возникает объем грушевидной формы, а в матрице с высокой плотностью перешеек становится менее четким.

Глубина генерации рентгеновского излучения является критическим параметром при оценке размера области выхода излучения для анализа. В общем случае область выхода рентгеновского излучения будет меньше, чем область взаимодействия, из-за необходимости для электронов превысить критическую энергию возбуждения изучаемого элемента. Как видно из рис. 3.43, область выхода рентгеновского излучения будет раз-

личной для разных элементов мишени. Размер области выхода рентгеновского излучения также меньше по сравнению с областью взаимодействия поглощения рентгеновского излучения, которое будет обсуждаться в разд. 3.5.2.5. Однако в действительности область выхода рентгеновского излучения может быть больше, чем область взаимодействия в тех случаях, когда имеется значительная флуоресценция, которая будет обсуждаться в разд. 3.5.2.6.

При обсуждении глубины генерации рентгеновского излучения нужно помнить, что плотность генерации рентгеновского излучения на единицу объема не является постоянной по всей области взаимодействия. Плотность генерации связана с числом и длиной электронных траекторий на единицу объема и средним перенапряжением. Генерация рентгеновского излучения в зависимости от координаты по глубине в образце известна как функция $\varphi(\rho Z)$. На рис. 3.44 образец предполагался разделенным по глубине на слои равной толщины. По мере прохождения падающим пучком этих слоев длина траектории в каждом последующем слое возрастает вследствие того, что, во-первых, за счет упругого рассеяния электрон отклоняется от движения по нормали, что приводит к удлинению пути через слой, и, во-вторых, отражение приводит к тому, что электрон пересекает слой в противоположном направлении. Таким образом, генерация рентгеновского излучения проходит через максимум на некоторой глубине, а затем уменьшается, так как потеря энергии и отражение уменьшают число электронов с углублением внутрь объекта. Более того, из сечения, приведенного на рис. 3.39, видно, что электроны при перенапряжении ~ 4 дают наиболее существенный вклад в генерацию рентгеновского излучения. Таким образом, видно, что плотность рентгеновского излучения существенно меняется с глубиной. Для целей анализа функции $\varphi(\rho Z)$ является более точным описанием распределения генерации рентгеновского излучения по глубине.

3.5.2.5. Поглощение рентгеновского излучения

При прохождении рентгеновского излучения с энергией E и начальной интенсивностью I_0 через пластинку толщиной x и плотностью ρ интенсивность прошедшего излучения I ослабляется по закону

$$I/I_0 = \exp [-(\mu/\rho)(\rho x)], \quad (3.43)$$

где (μ/ρ) — массовый коэффициент поглощения рентгеновского излучения в образце. Некоторые типичные значения массового коэффициента поглощения для линии K_{α} никеля (7,470 кэВ) в некоторых элементах приведены в табл. 3.9. Исчерпывающие данные приведены в работе [316]. Выборочные значения массо-

Таблица 3.9. Энергия и массовый коэффициент поглощения для излучения $Ni_{K\alpha}$ в некоторых элементах

z	Элемент матрицы	Энергия, кэВ			$(\mu/\rho)Ni_{K\alpha}$, $\text{см}^2/\text{г}$
		K_α	K_β	$E_{\text{края поглощения}}$	
25	Mn	5,895	6,492	6,537	344
26	Fe	6,400	7,059	7,111	380
27	Co	6,925	7,649	7,709	53
28	Ni	7,472	8,265	8,331	59
29	Cu	8,041	8,907	8,980	65,5

вых коэффициентов поглощения для линий K_α и L_α рентгеновского излучения приведены в таблице в гл. 14.

Основным процессом поглощения рентгеновского излучения в диапазоне рабочих энергий, представляющих интерес для микроанализа (1—20 кэВ), является фотоэлектрический эффект. В этом случае энергия кванта рентгеновского излучения полностью передается связанныму электрону внутренних оболочек атома, в результате чего происходит испускание электрона (называемого фотоэлектроном) и аннигиляция фотона. Может также происходить неупругое рассеяние рентгеновского излучения, в результате которого происходит изменение энергии за счет эффекта Комптона, при котором рентгеновское излучение взаимодействует со свободным электроном. Для диапазона энергий, представляющего для нас интерес, сечение или вероятность эффекта Комптона настолько мала по сравнению с процессом фотоэлектронной эмиссии, что им можно спокойно пренебречь. Тогда поглощение рентгеновского излучения может рассматриваться исключительно как фотоэлектрический процесс. Для отдельного кванта поглощение является процессом «все или ничего», т. е. либо из мишени испускается квант с неизменной энергией, либо он полностью поглощается. Этот факт особенно важен для проводящего анализ исследователя, который регистрирует характеристическое рентгеновское излучение определенной энергии для идентификации поэлементного состава образца.

Массовые коэффициенты поглощения μ/ρ в общем случае плавно уменьшаются при увеличении энергии рентгеновского излучения, за исключением области энергий, находящейся непосредственно за энергией, соответствующей «краю поглощения», который соответствует энергии, необходимой для вырывания электрона с оболочки (рис. 3.45, табл. 3.9). Рентгеновское

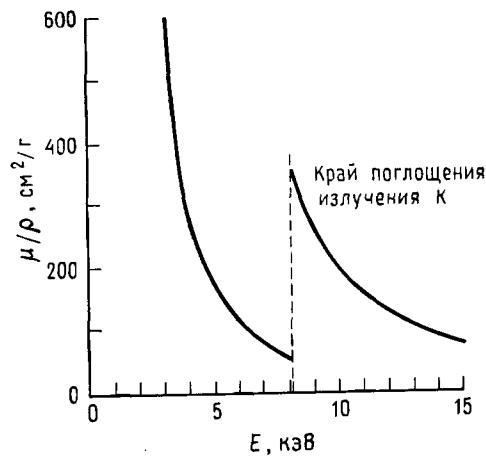


Рис. 3.45. График зависимости массового коэффициента поглощения μ/ρ от энергии E в никеле.

излучение с энергией, несколько большей энергии критического потенциала ионизации, может эффективно взаимодействовать, передавая свою энергию для вырывания связанного электрона, и сильно поглощаться. Таким образом, установлено, что массовый коэффициент поглощения резко возрастает на краю поглощения, а затем сразу за краем поглощения продолжает плавно уменьшаться. В области на несколько сотен электронвольт за краем поглощения изменение массового коэффициента поглощения носит нерегулярный характер. Протяженная тонкая структура поглощения рентгеновского излучения, представленная, например, на рис. 3.46, возникает за счет процессов рассеяния вблизи поглощающего атома. Детальное изучение ее может быть полезным для характеристики электронной структуры материи.

Края поглощения могут непосредственно наблюдаться на спектрах рентгеновского излучения. Непрерывное рентгеновское излучение, возникающее под действием бомбардировки электронами, представляет собой поток рентгеновского излучения всех энергий через образец. На краю рентгеновского излучения резкое возрастание массового коэффициента поглощения приводит к изменению интенсивности испускаемого непрерывного рентгеновского излучения.

На рис. 3.47 представлен спектр рентгеновского излучения никеля в диапазоне энергий 0—10 кэВ. Наблюдаются также пики Ni_{α} и Ni_{β} , а также разрыв в непрерывном спектре Ni_K у края поглощения. Край поглощения, соответствующий энергии 8,331 кэВ, указан стрелкой.

Для многокомпонентного образца установлено, что массовый коэффициент поглощения определяется суммой массовых

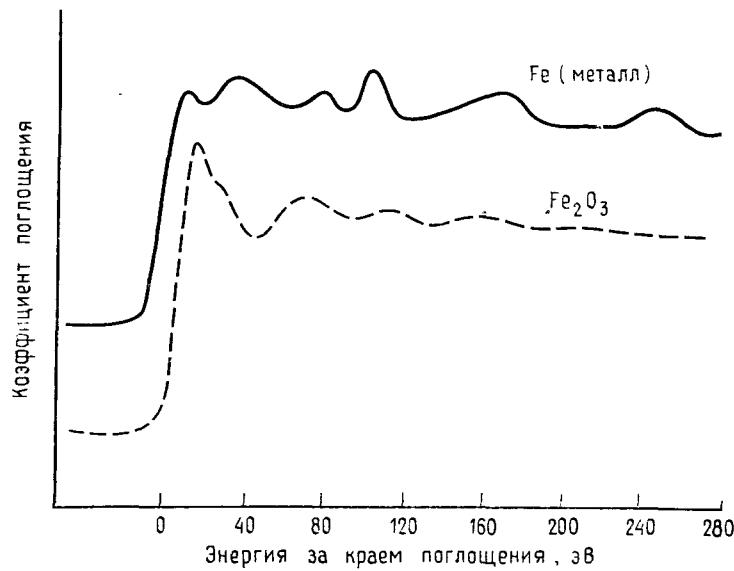


Рис. 3.46. Тонкая структура поглощения рентгеновского излучения вблизи края поглощения излучения железа [63].

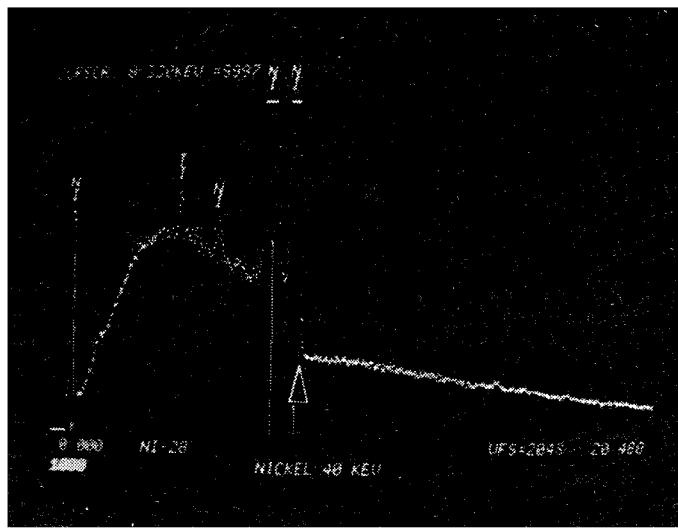


Рис. 3.47. Спектр рентгеновского излучения никеля ($E_0=40$ кэВ), полученный с помощью спектрометра с дисперсией по энергии; видна резкая ступенька на непрерывном фоне, обусловленная краем поглощения K -излучения никеля.

коэффициентов поглощения для каждого элемента, помноженных на их весовую долю

$$(\mu/\rho)^t_{\text{обр}} = \sum_i (\mu/\rho)^t_i C_j, \quad (3.44)$$

где $(\mu/\rho)^t_i$ — массовый коэффициент поглощения излучения элемента i в элементе j , а C_j — весовая доля элемента.

3.5.2.6. Флуоресценция под действием рентгеновского излучения

Поскольку фотоэффект имеет место при поглощении рентгеновского излучения, после поглощения рентгеновского кванта атом остается в возбужденном ионизированном состоянии. Далее атом переходит из возбужденного в стационарное состояние по такому же механизму релаксации, который обсуждался при рассмотрении ионизации под действием электронной бомбардировки. Таким образом, в результате поглощения рентгеновского излучения может возникать характеристическое рентгеновское излучение. Это явление называется флуоресценцией, возникающей под действием рентгеновского излучения, или вторичным излучением, в отличие от первичного, обусловленного непосредственной электронной ионизацией. Так как вторичное излучение может возникать как за счет характеристического, так и непрерывного рентгеновского излучений, то следует различать оба этих явления.

3.5.2.6.1. Характеристическая флуоресценция. Если энергия характеристического излучения элемента A превышает энергию поглощения элемента B в образце, состоящем из A и B , то возникнет характеристическая флуоресценция элемента B , обусловленная элементом A . Для того чтобы проанализировать этот случай, рассмотрим образец, состоящий из марганца, железа, кобальта и никеля (табл. 3.9). Энергия поглощения для марганца меньше, чем энергия возбуждения линий K_α для кобальта и никеля, поэтому под действием этих излучений возникнет характеристическая флуоресценция. Энергия возбуждения линии K_β железа, кобальта и никеля превышает критический потенциал возбуждения для K -оболочки марганца, и поэтому излучение на всех этих линиях может вызывать флуоресценцию марганца. Рассуждения могут быть повторены для каждого элемента в образце, как показано в табл. 3.10. Если возникает характеристическая флуоресценция, то первичное излучение сильно поглощается, на что указывает большое значение массового коэффициента поглощения флуоресцирующего элемента для первичного излучения. Так, массовый коэффициент поглощения марганца для линии Ni_K_α , вызывающей флуоресценцию марганца, примерно в 7 раз больше, чем коэффициент поглоще-

ния кобальта для линии K_{α} никеля, которая не вызывает флуоресценции кобальта (табл. 3.9). Эффективность флуоресценции под действием рентгеновского излучения принимает самое большое значение при энергиях рентгеновского излучения чуть выше края поглощения. Например, характеристическая флуоресценция железа ($E_{kp}=7,111$ кэВ) более эффективно возбуждается излучением $Ni_{K_{\alpha}}$ (7,472 кэВ), чем $Co_{K_{\alpha}}$ (8,041 кэВ). Эффективность вторичной флуоресценции, возникающей за счет характеристического излучения, может быть оценена по массовому коэффициенту поглощения. В примере для железа массовый коэффициент поглощения железа для $Ni_{K_{\alpha}}$ равен $380 \text{ см}^2/\text{г}$, а для $Co_{K_{\alpha}}$ равен $311 \text{ см}^2/\text{г}$, что указывает на большую флуоресценцию от $Ni_{K_{\alpha}}$.

Таблица 3.10. Флуоресценция в образце, состоящем из Mn, Fe, Co и Ni

Элемент	Излучение, вызывающее флуоресценцию
Mn	(Fe K_{β} ; Co K_{α} , K_{β} ; Ni K_{α} , K_{β})
Fe	(Co K_{β} ; Ni K_{α} , K_{β})
Co	(Ni K_{β})
Ni	Отсутствует

3.5.2.6.2. Флуоресценция за счет непрерывного излучения. Непрерывный спектр излучения содержит рентгеновское излучение всех энергий вплоть до энергии падающего пучка. Так как наиболее эффективная генерация флуоресцентного излучения происходит за счет рентгеновского излучения с энергией чуть выше края поглощения, то всегда будет иметь место флуоресценция за счет непрерывного излучения. Расчет интенсивности этой флуоресценции включает рассмотрение вклада части спектра непрерывного излучения, начиная от энергии поглощения E_{kp} до энергии пучка E_0 . В работе [64] подробно обсуждались само это явление и расчет.

Отношение возникающей под действием непрерывного спектра флуоресценции к полному сигналу рентгеновского излучения, возбуждаемого электронами и непрерывным спектром, обозначается S . На рис. 3.48 представлены собранные в работе [65] экспериментальные данные по S (сплошные линии) для края K - и L -серий в зависимости от атомного номера и расчетные [66] (пунктирные линии). Вклад флуоресценции от непре-

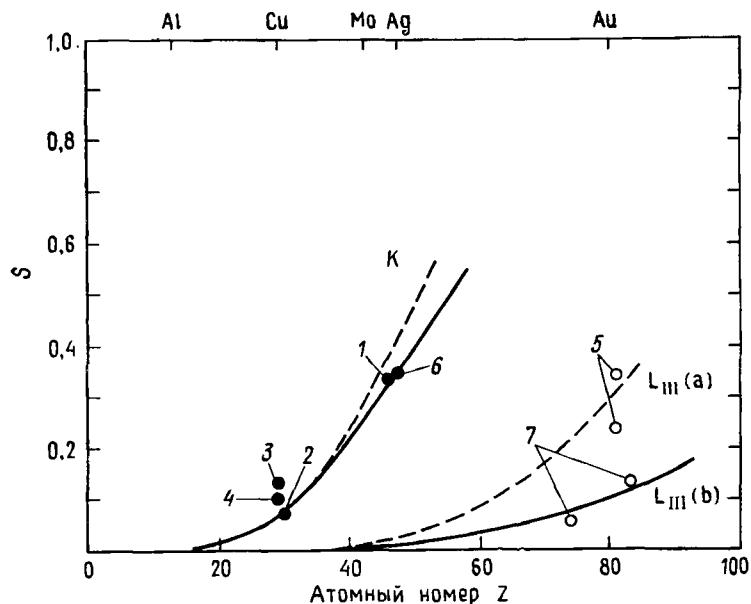


Рис. 3.48. Изменение отношения S интенсивности образующегося косвенного рентгеновского излучения к полной интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от атомного номера Z для линий K_{α} и L_{α} [57].

1 — Hansen, Stoddard (1933); 2 — Castaing, Descamps (1955); 3 — Stoddard (1934); 4 — Hanson, Cowan (1961); 5 — Webster (1928); 6 — Burbank (1943, 1944); 7 — Castaing, Descamps (1955)*.

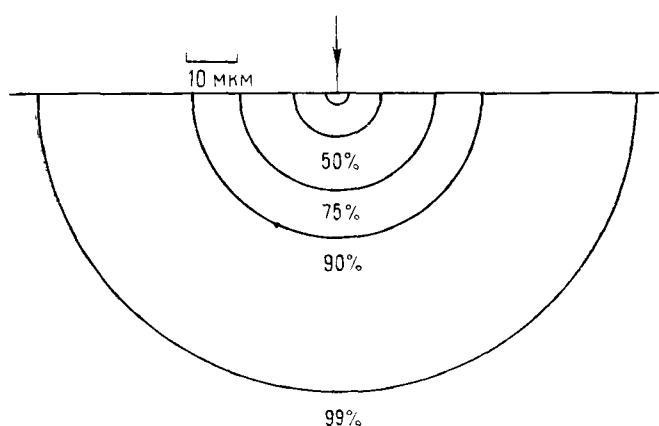


Рис. 3.49. Глубина выхода вторичной флуоресценции $\text{Fe}_{K\alpha}$ под действием $\text{Ni}_{K\alpha}$ в сплаве $\text{Ni} - 10\% \text{Fe}$.

Энергия пучка $E_0 = 20$ кэВ. Внутренний круг дает максимальную глубину образования излучения $\text{Fe}_{K\alpha}$ под действием электронов пучка.

рывного спектра для легких элементов мал, но он возрастает до 10% для $\text{Cu}K$ и составляет более 35% для излучения $\text{Au}L$.

3.5.2.6.3. Длина пробега флуоресценции. Область генерации рентгеновского излучения, возникающая под действием электронов пучка лежит внутри области взаимодействия электронов с мишенью. Вторичная флуоресценция исходит из гораздо большего объема вследствие того, что расстояние, на которое может распространяться рентгеновское излучение в твердом теле, больше, чем длина пробега электрона. Рассмотрим случай, когда распределено железо в никелевой матрице. Излучение $\text{Ni}_{K\alpha}$ (7,472 кэВ) может вызвать флуоресценцию K -излучения железа ($E_{kp}=7,111$ кэВ). Расстояние, проходимое $K\alpha$ излучением никеля в матрице $\text{Ni}-10\% \text{Fe}$, может быть рассчитано на основе уравнений (3.46) и (3.47). Источником $\text{Ni}_{K\alpha}$ в образце является область взаимодействия электронов (рис. 3.49). $\text{Ni}_{K\alpha}$ распространяется с однородной интенсивностью по всем направлениям от источника. Вторичная флуоресценция Fe_K , возникающая под действием $\text{Ni}_{K\alpha}$, образуется в пределах всей сферической области, указанной на рис. 3.49. Относительные объемы областей генерации 50%, 75%, 90% и 99% вторичной флуоресценции Fe_K под действием $\text{Ni}_{K\alpha}$ сравниваются на рис. 3.49 с областью взаимодействия электронов. Отметим громадное различие в размерах областей генерации рентгеновского излучения, возникающего под действием электронов и за счет рентгеновских лучей.

3.5.3. Оже-электроны

Когда ионизированный атом переходит из возбужденного в стационарное состояние, электронные переходы могут приводить либо, как это обсуждалось выше, к возникновению рентгеновского излучения, либо к испусканию электрона (оже-эффект). Вышедший оже-электрон обладает энергией, которая является характерной для атома, так как электронные переходы происходят между строго определенными энергетическими уровнями. Показанный на рис. 3.33 оже-переход в стационарное состояние включает в себя заполнение вакансии на K -оболочке электроном L -оболочки с последующим испусканием другого электрона с L -оболочки.

Выход оже-электронов определяется величиной $1-\omega$, где ω — выход флуоресценции для рентгеновского излучения. Поэтому выход оже-электронов будет наибольшим для легких элементов, где выход флуоресценции мал. Энергетический спектр (количество электронов данной энергии $N(E)$ в зависимости от энергии E) электронов, которые выходят из мишени, состоящей из чистого элемента, показан на рис. 3.50.

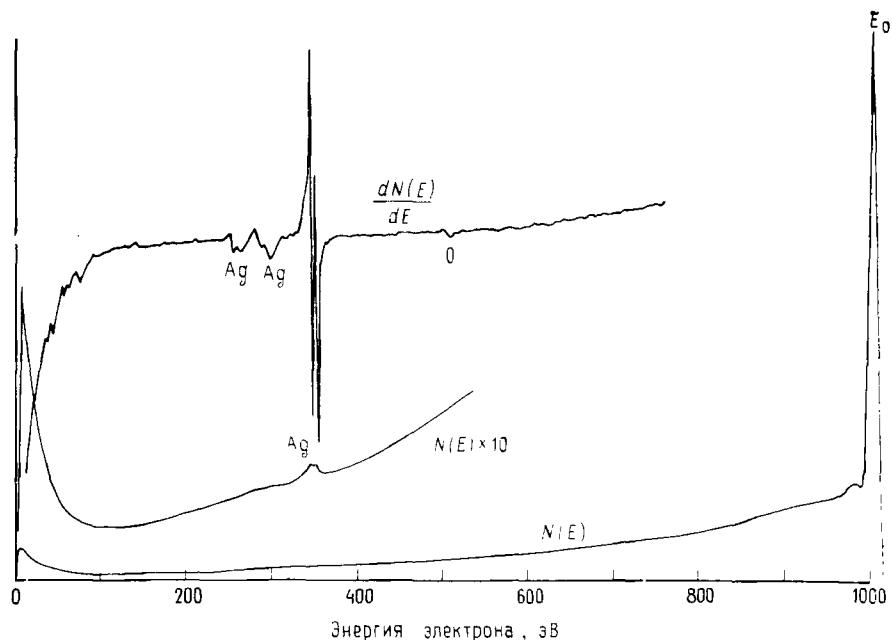


Рис. 3.50. Интегральный и дифференциальный оже-электронные спектры серебра. Энергия падающего пучка 1 кэВ. (С разрешения N. C. MacDonald.)

Оже-электронные пики возникают в виде возмущений на большом фоне. Для того чтобы усилить максимумы по отношению к фону, спектры оже-электронов часто представляются в дифференциальной форме $dN(E)/dE$ в зависимости от E (рис. 3.50). Фон составляют электроны пучка, которые претерпели различные потери энергии, прежде чем отразились от образца, и которые дают непрерывный энергетический спектр, а также те оже-электроны, которые частично потеряли энергию при движении в образце.

Основное различие между свойствами характеристического рентгеновского излучения и характеристиками электронами (оже-электронами) при определении состава твердого тела состоит в разной глубине выхода из образца. Как рентгеновское излучение, так и оже-электроны образуются в результате ионизации под действием электронов пучка внутренних оболочек, а поэтому полученные методом Монте-Карло картины актов ионизации (например, рис. 3.7—3.9) дают одно и то же распределение генерации рентгеновского излучения и оже-электронов в области взаимодействия. Последующее распространение рентгеновских лучей и оже-электронов в образце до его поверхности

происходит при совершенно различных условиях. Неупругое рассеяние для характеристического рентгеновского излучения имеет малую вероятность, и те рентгеновские кванты, которые не испытали полного поглощения за счет фотоэффекта, достигают поверхности без изменений. Таким образом, сигнал характеристического рентгеновского излучения усреднен по всей области взаимодействия. В противоположность этому электроны обладают большой вероятностью претерпеть неупругое рассеяние и потерять энергию. Для оже-электронов с энергией в диапазоне от 50 эВ до 2 кэВ средняя длина свободного пробега для неупругих процессов составляет около 0,1—2 нм. Лишь те оже-электроны, которые испускаются из атомов, лежащих внутри тонкого поверхностного слоя толщиной порядка 1 нм, покидают образец, неся характеристическую энергию, и, таким образом, могут быть полезными для анализа. Оже-электроны, образующиеся в более глубоких слоях области взаимодействия, также могут вылетать из объекта, но они будут испытывать неконтролируемые потери энергии и будут неразличимы на уровне фона. Оже-электронная спектроскопия может быть одной из форм микроанализа поверхности, причем глубина выхода оже-электронов составляет около 1 нм и не зависит от размеров области взаимодействия по глубине. Поперечное пространственное разрешение оже-спектроскопии определяется частично диаметром области выхода отраженных электронов, так как они могут вызывать образование оже-электронов.

3.5.4. Катодолюминесценция

Когда некоторые материалы, такие, как диэлектрики и полупроводники, подвергаются электронной бомбардировке, то возникает длинноволновое световое излучение в ультрафиолетовой и видимой части спектра. Это явление, известное как катодолюминесценция, может быть объяснено с помощью зонной структуры твердого тела (рис. 3.51). В таких материалах валентная зона заполнена, т. е. все возможные электронные состояния в ней заняты, а зона проводимости является пустой. Валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной зоной шириной E_g . Когда высокоэнергетичный электрон пучка неупруго рассеивается в таком теле, электроны из заполненной валентной зоны могут забрасываться в зону проводимости, оставляя в ней «дырки», т. е. отсутствующие электроны, за счет чего образуется электронно-дырочная пара. В сульфиде кадмия ширина запрещенной зоны составляет 2,4 эВ, в кремнии — 1,1 эВ. Если на образец не подано напряжение, разделяющее электронно-дырочную пару, то электрон и дырка могут рекомбинировать. Избыточная энергия, равная энергии запрещенной

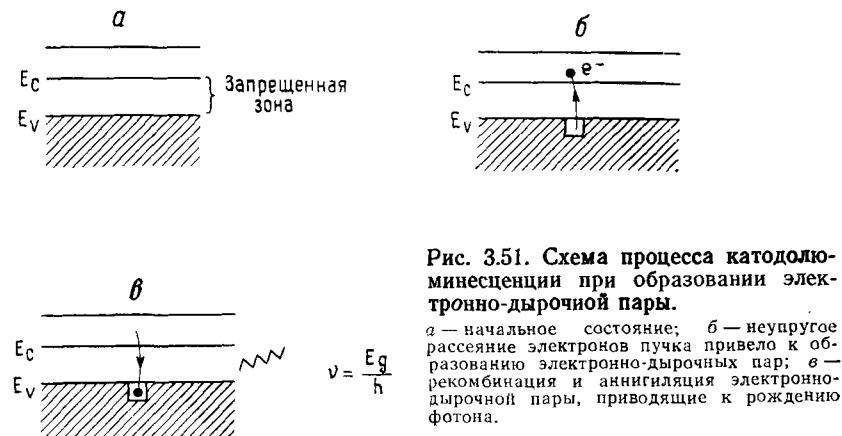


Рис. 3.51. Схема процесса катодолюминесценции при образовании электронно-дырочной пары.

a — начальное состояние; *б* — неупругое рассеяние электронов пучка привело к образованию электронно-дырочных пар; *в* — рекомбинация и аннигиляция электронно-дырочной пары, приводящие к рождению фотона.

зоны, высвобождается в виде фотона. Так как энергия запрещенной зоны строго определена, то излучение имеет резкий максимум при соответствующих энергиях и является характеристикой состава объекта.

На рис. 3.52 показаны спектры катодолюминесценции GaAlAs. Релаксация электронно-дырочной пары может меняться из-за наличия атомов примеси или структурных дефектов, таких, как дислокации, что ведет к изменению энергии и интенсивности излучения, а также времени релаксации.

3.6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Понятие об области взаимодействия электронов пучка и области выхода измеряемого излучения из образца важно как для интерпретации изображений, так и для количественного

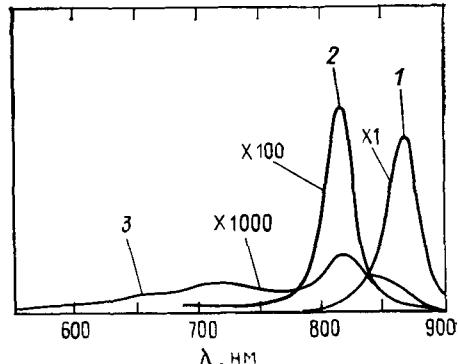


Рис. 3.52. Спектры катодолюминесценции полупроводника GaAlAs при 25 °С и $E_0=150$ кэВ.

1 — от массивного объекта; 2 — тонкого образца; 3 — тонкого образца и при наличии дефекта решетки [67].

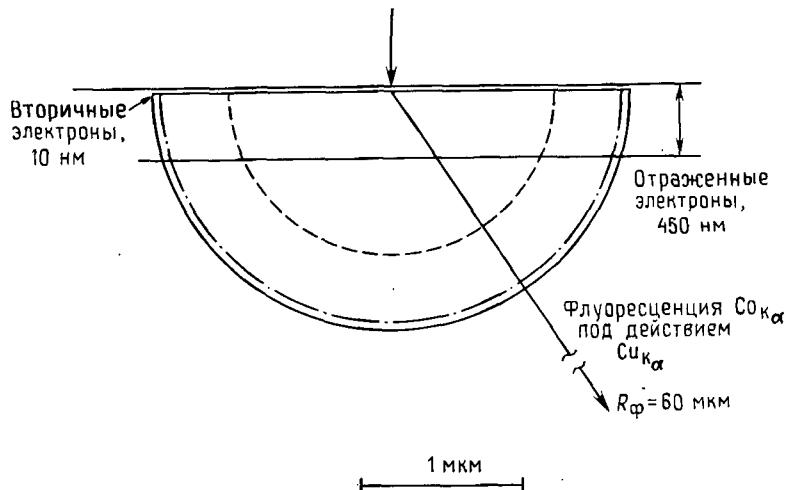


Рис. 3.53. Схема взаимодействия электронного пучка с энергией 20 кэВ со сплавом Cu—10% Co, демонстрирующая область взаимодействия электронов (сплошная линия), глубину выхода отраженных электронов, глубину выхода вторичных электронов, глубину генерации рентгеновского излучения для $\text{Cu}_{K\alpha}$ (пунктирная линия) и $\text{Cu}_{L\alpha}$ (штрихпунктирная линия), глубину образования флуоресценции $\text{Co}_{K\alpha}$ под действием $\text{Cu}_{K\alpha}$.

рентгеновского микроанализа. Эти понятия обобщены на рис. 3.53, где для мишени с промежуточным атомным номером (Cu—10% Ni) и типичной энергии пучка, используемой в микроскопе и микроанализе ($E=20$ кэВ), схематически показаны основные взаимодействия.

На рис. 3.53 отмечены следующие моменты.

1. Область взаимодействия пучка аппроксимируется полусферой с радиусом, равным длине пробега по модели Канайи—Окаямы.

2. Область выхода из образца отраженных электронов представляет собой диск с глубиной, равной 0,3 длины пробега по модели Канайи—Окаямы. Отметим, что диаметр этого диска определяется поперечной протяженностью области взаимодействия.

3. Область выхода из образца вторичных электронов представляет собой диск толщиной 10 нм с диаметром, равным диаметру области выхода отраженных электронов.

4. Радиусы областей линий $\text{Cu}_{K\alpha}$ и $\text{Cu}_{L\alpha}$ рентгеновского излучения рассчитаны по уравнению Канайи—Окаямы для генерации рентгеновского излучения. Так как самопоглощение излучения меди для своего излучения $\text{Cu}_{K\alpha}$ мало, то область выхода

да его из образца будет почти такого же размера, как и область генерации рентгеновского излучения. Излучение Cu_L поглощается гораздо сильнее. Поэтому, хотя глубина области генерации рентгеновского излучения для Cu_L больше, чем для Cu_K , область выхода из образца будет намного меньше. Глубина генерации рентгеновского излучения для линии $\text{Co}_{K\alpha}$ немного больше, чем для $\text{Cu}_{K\alpha}$, так как меньше критический потенциал ионизации.

5. Размер области генерации характеристической флуоресценции $\text{Co}_{K\alpha}$ ($E_{kp}=7,71$ кэВ) под действием $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($E_{kp}=8,04$ кэВ), включающей 99% всего сигнала, составляет 60 мкм, что в 50 раз больше, чем глубина непосредственного возбуждения электронами. Рис. 3.53 дает некоторое приближенное представление, так как отмечены лишь границы различных процессов. Объемная плотность каждого процесса не является постоянной в пределах области. Интенсивность электронных сигналов экспоненциально убывает с глубиной. Интенсивность сигналов рентгеновского излучения возрастает до максимального значения примерно на расстоянии 0,3 глубины проникновения электронов (см. распределение $\varphi(\rho Z)$ на рис. 3.44), а затем экспоненциально убывает с глубиной.

Глава 4

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В РАСТРОВОМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее удивительных аспектов растровой электронной микроскопии является кажущаяся простота интерпретации изображений объектов с шероховатой поверхностью, понятная для новичков или даже для людей, незнакомых с приборами.

Однако зачастую в растрово-электронных изображениях даже на изображениях простых объектов содержится гораздо больше информации, чем видит глаз. Для того чтобы получить максимальную информацию об объекте, необходимо развивать навыки интерпретации изображений. Более того, чтобы быть уверенным, что изображение правильно сформировано и зарегистрировано, в первую очередь необходимо иметь четкое представление о процессе формирования изображения. В данной главе мы рассмотрим основные свойства процесса формирования изображения в РЭМ: 1) принцип сканирования, используемый для построения изображения; 2) природу часто встречающихся механизмов формирования контраста, возникающих из-за взаимодействия электронного пучка с образцом; 3) характеристики детекторов различных сигналов и их влияние на изображение; 4) качество сигнала и его влияние на качество изображения; 5) обработку сигнала для окончательного отображения.

4.2. ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ В РЭМ

4.2.1. Сканирование

На основе гл. 2 («Электронная оптика») можно кратко сформулировать назначение электронной пушки, линз и системы диафрагм. Электронная оптика РЭМ дает возможность исследователю сформировать электронный пучок, который характеризуют три параметра: ток пучка i_0 (диапазон изменения $10^{-12} \div 10^{-6}$ А), диаметр пучка d (5 нм \div 1 мкм) и расходимость α ($10^{-4} \div 10^{-2}$ ср). Эти параметры не являются независимыми. Соотношение между ними дается уравнением для яркости (2.4) в гл. 2, которое можно считать первым из двух важных соотношений:

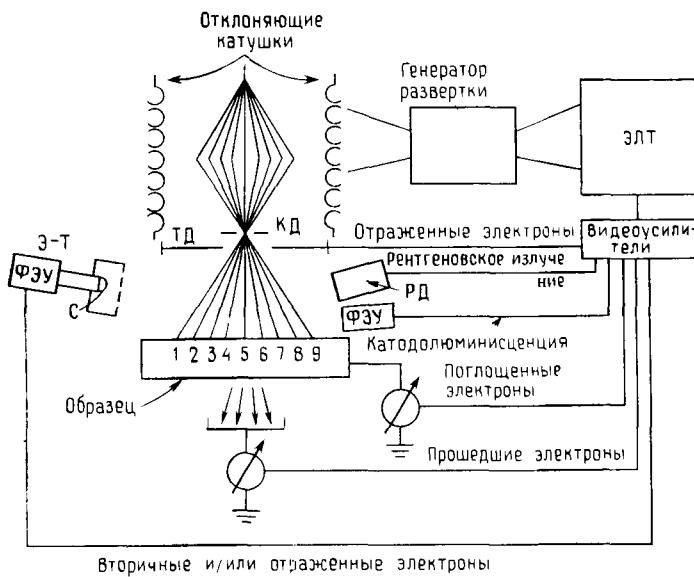


Рис. 4.1. Схема сканирующей системы растрового электронного микроскопа. КД — конечная диафрагма; ТД — твердотельный детектор электронов; Э — Т — детектор Эверхарта — Торили; ФЭУ — фотоумножитель; С — сцинтиллятор; РД — рентгеновские спектрометры (кристалло-дифракционные и/или с дисперсией по энергии); ЭЛТ — электронно-лучевые трубы, предназначенные для наблюдения и фотографирования изображения. Цифры 1—9 обозначают последовательные положения пучка при сканировании.

шений в растровой электронной микроскопии, необходимых для определения и контроля работы микроскопа. Второе важное соотношение — взаимосвязь порогового тока и контраста — будет дано в этой главе.

Электронный пучок, определяемый параметрами d , i_3 и α , входит в камеру объекта и попадает на определенное место образца. Внутри области взаимодействия происходит как упругое, так и неупругое рассеяние, как описывалось в гл. 3, в результате чего в детекторах возникают сигналы за счет упругих, вторичных и поглощенных электронов, характеристического и непрерывного рентгеновского излучения, катодолюминесцентного излучения. Измеряя величину этих сигналов с помощью соответствующих детекторов, можно определить в месте падения электронного пучка некоторые свойства объектов, например локальную топографию, состав и т. д. Чтобы исследовать объект не только в одной точке, пучок нужно перемещать от одной точки к другой с помощью системы сканирования, как показано на рис. 4.1. Сканирование обычно осуществляется с помощью электромагнитных отклоняющих катушек, объединенных в две пары, каждая из которых служит для отклонения соответствен-

но в X- и Y-направлениях. Типичная система сканирования с двойным отклонением, как показано на рис. 4.1, имеет две пары отклоняющих катушек, расположенных в полюсном наконечнике конечной (объективной) линзы, которые отклоняют пучок сначала от оси, затем возвращают его на оптическую ось, причем второе пересечение оптической оси происходит в конечной диафрагме. Такая система обладает преимуществом, состоящим в том, что, помещая отклоняющие катушки внутри линзы, мы оставляем незанятым пространство под линзой, и образец можно устанавливать близко к линзе (при уменьшении рабочего расстояния уменьшается коэффициент сферической aberrации). Помещая ограничивающую диафрагму во втором кроссовере, можно получать малые увеличения (большие углы отклонения) без уменьшения поля зрения диафрагмой [68]. Пучок за счет «процесса сканирования» перемещается во времени через последовательные положения на образце (например 1, 2, 3 на рис. 4.1), зондируя свойства образца в контролируемой последовательности точек. В аналоговой системе сканирования пучок движется непрерывно вдоль линии (развертка по строке), например в X-направлении. После завершения сканирования вдоль линии положение линии слегка сдвигается в Y-направлении (развертка по кадру), и процесс повторяется, образуя на экране растр. В цифровой системе развертки пучок адресуется в определенное место X — Y-растра. В этом случае пучок может занимать только определенные дискретные положения по сравнению с непрерывным движением в аналоговой системе; однако суммарный эффект остается одним и тем же. Дополнительным преимуществом цифровой системы является то, что цифровой адрес местоположения пучка точно известен и может быть воспроизведен, а следовательно, информация о взаимодействии электронов может быть закодирована по адресному коду по X и Y в виде I_{ij} , представляющей собой интенсивность каждого j -го измеряемого сигнала.

4.2.2. Построение изображения (картины)

Информация, выходящая из растрового электронного микроскопа, состоит из положений пучка в координатах X — Y и соответствующего набора интенсивностей сигналов от каждого из используемых детекторов. Эту информацию можно отобразить удобно для визуального наблюдения двояким образом.

1. *Сканирование вдоль строки.* При сканировании вдоль строки пучок движется вдоль одной линии на образце, например в X- или Y-направлении. Этот же самый сигнал развертки с генератора используется для горизонтального отклонения в электронно-лучевой трубке (ЭЛТ). В результате синхронного

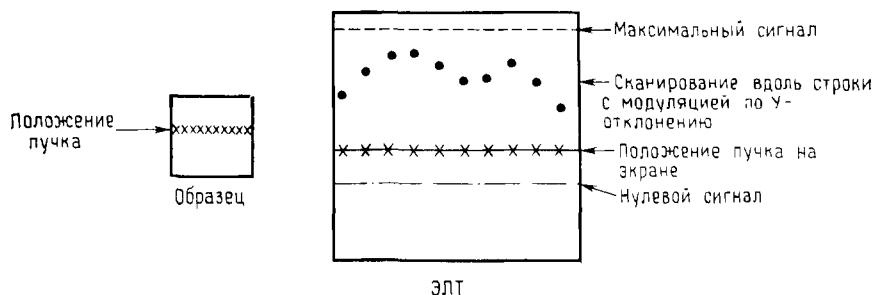


Рис. 4.2. Принцип отображения информации при сканировании вдоль строки, демонстрирующий геометрическое место положений пучка на образце и соответствующих положений на экране ЭЛТ.

Истинные точки на ЭЛТ представлены отклоненными по оси Y в зависимости от интенсивности сигнала.

сканирования по образцу и ЭЛТ создается однозначное соответствие между последовательностью точек в «пространстве объекта» и на экране ЭЛТ или в «пространстве изображения». Сигнал с одного из детекторов, например детектора вторичных электронов, может быть использован для отклонения в Y -направлении на ЭЛТ, за счет чего на экране получается кривая линия, как показано на рис. 4.2. При таком отображении на экране ЭЛТ положение по горизонтали соответствует расстоянию вдоль определенной линии на образце, а отклонение по вертикали соответствует интенсивности сигнала. Например, если используется сигнал характеристического рентгеновского излучения, то отклонение по оси Y на ЭЛТ может быть мерой количества наличия определенного элемента. Режим сканирования вдоль строки чрезвычайно полезен в диагностической работе, когда необходимо знать профиль сигнала поперек интересуемой детали. Сканирование вдоль строки можно использовать для отображения малых изменений сигнала, которые можно легко выявить в режиме Y -модуляции, но которые было бы трудно различить в обычном режиме получения изображения с помощью модуляции интенсивности. Для регистрации в режиме сканирования вдоль строки нужно установить: положение на растре строки, по которой происходит сканирование, линейную развертку с Y -модуляцией, уровень нуля и уровень максимального сигнала.

2. *Сканирование по площади (получение картины).* При формировании уже знакомого нам изображения в РЭМ пучок сканирует по образцу по двумерному X — Y -растру, по аналогичному растру происходит сканирование на экране ЭЛТ (рис. 4.3). Опять устанавливается однозначное соответствие

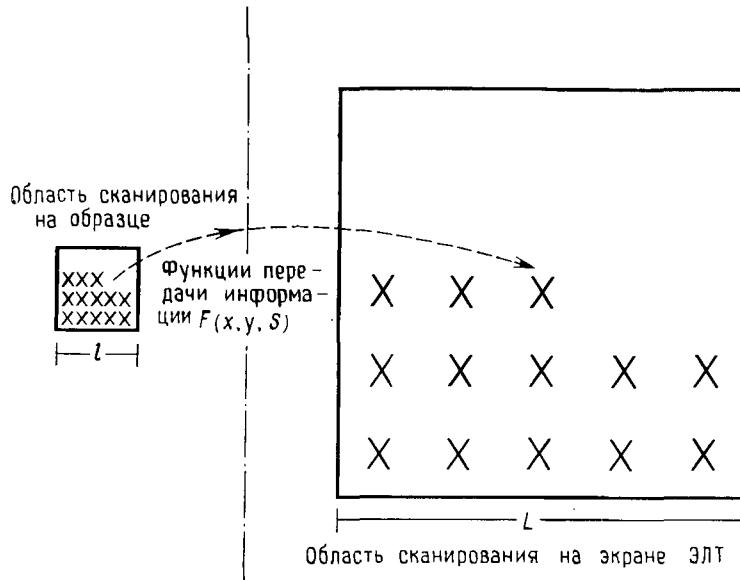


Рис. 4.3. Принцип отображения информации при сканировании по площади или по изображению.

Устанавливается соответствие между набором положений на образце и на ЭЛТ. Увеличение равно L/l .

между положениями пучка на образце и точками на экране ЭЛТ. Для отображения информации о взаимодействии электронов с объектом используется яркостная модуляция (или Z -модуляция), т. е. интенсивность сигнала с выхода детектора S используется для управления яркостью пятна на экране ЭЛТ (рис. 4.4). Таким образом, создание изображения в РЭМ заключается в построении картины на экране ЭЛТ. В противоположность оптическому или просвечивающему электронному мик-

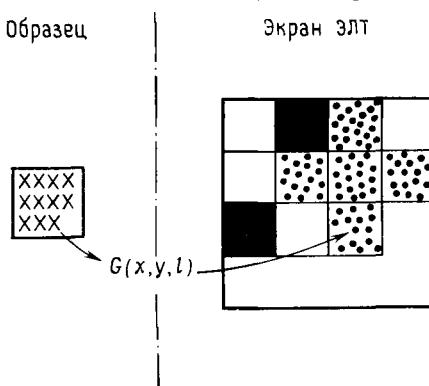


Рис. 4.4. Принцип модуляции интенсивности, или Z -модуляции, используемый для отображения величины сигнала, создаваемого при взаимодействии электронов с образцом в положениях развертки, показанных на рис. 4.3.

Черные квадраты соответствуют низкой интенсивности; квадраты с точками — промежуточной интенсивности; белые квадраты — большой интенсивности.

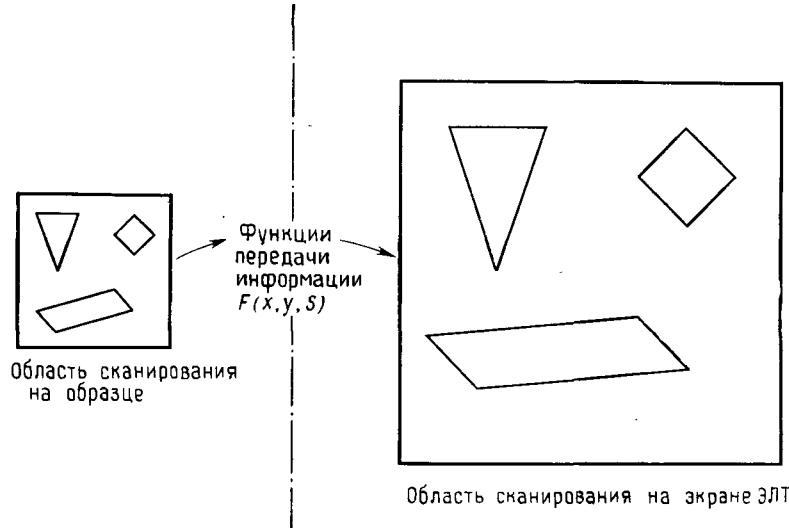


Рис. 4.5. Соответствие форм при сканировании на образце и на экране ЭЛТ.
При идеальной системе развертки формы фигур переносятся без искажения.

роскопу в РЭМ не существует в действительности реального изображения. В реальном изображении существуют действительные пучки, связывающие точки на изображении, которое отображается на экране или регистрируется на пленке, с соответствующими точками на образце. В РЭМ формирование изображения осуществляется за счет операции отображения, которая преобразует информацию из пространства объекта в пространство ЭЛТ. То, что такая абстракция может быть легко интерпретирована, является поистине удивительным.

Изображение повторяет точную форму объекта, так как синхронные развертки на образце и экране ЭЛТ устанавливают геометрическую связь между любым произвольно выбранным набором точек на образце и на экране ЭЛТ. Причина изменения интенсивности на изображении, приводящая к появлению градаций яркости, будет обсуждаться позднее. На рис. 4.5 показано, что треугольник на образце остается треугольником той же формы на экране ЭЛТ. (Отметим, что погрешности в развертках могут вызвать искажение изображения.) Относительный размер объектов различается за счет увеличения.

4.2.3. Увеличение

Увеличение на изображения в РЭМ зависит от регулировки масштаба отображения на экране ЭЛТ. Если информация отрезка длиной l в пространстве объекта отображается вдоль от-

резка длиной L в пространстве ЭЛТ (рис. 4.3), то линейное увеличение M равно

$$M = L/l. \quad (4.1)$$

Отметим несколько важных моментов, связанных с увеличением в РЭМ.

1. Так как длина развертки L на экране ЭЛТ фиксирована, например равна 10 см, то возрастание увеличения достигается за счет уменьшения длины l стороны площадки, по которой проходит сканирование на образце. Интересно рассчитать область сканирования на образце в зависимости от увеличения (табл. 4.1). Практическая ценность табл. 4.1 становится ясной при рассмотрении проблемы исследования образца с целью определения его характерных особенностей. Ясно, что получение одного или двух изображений при большом увеличении недостаточно, поскольку полный размер области сканирования представляет собой лишь малую часть всего образца. При исследовании объекта необходимо использовать комбинацию изображений, полученных как при низком, так и при высоком увеличениях, а для достижения надежного описания объекта надо изучить достаточное число участков объекта.

Таблица 4.1. Сканируемая область
в зависимости от увеличения

Увеличение	Область сканирования на образце ¹⁾
10×	(1 см) ²
100×	(1 мм) ²
1000×	(100 мкм) ²
10 000×	(10 мкм) ²
100 000×	(1 мкм) ²

1) Размер ЭЛТ предполагается равным 10 см × 10 см.

2. Увеличение в РЭМ зависит только от тока отклоняющих катушек, а не от тока возбуждения объективной линзы, которым определяется фокусировка пучка. Таким образом, если однажды получено сфокусированное изображение при высоком увеличении, то изображения при низких увеличениях могут быть получены без дополнительной подстройки линзы, что очень полезно при быстром осмотре образца, как это показано на изображении поверхности излома на рис. 4.6.

3. При изменении увеличения изображение не поворачива-

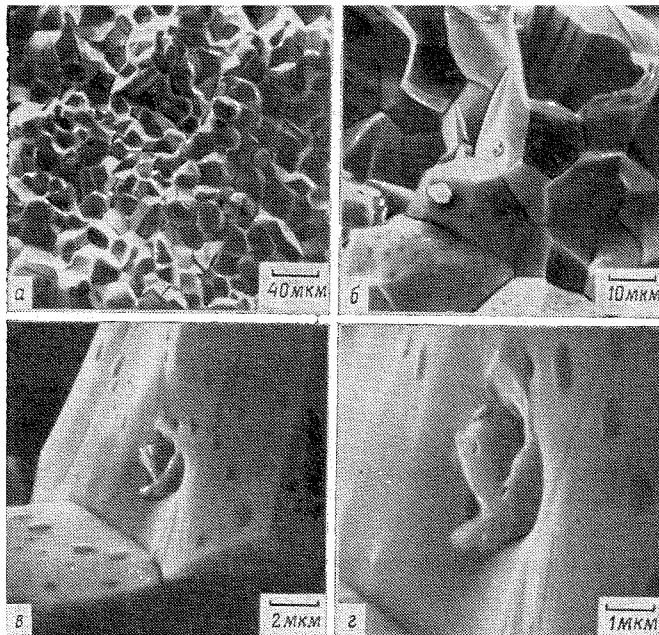


Рис. 4.6. Серия изображений поверхности излома железа, полученная при различных увеличениях, при постоянных рабочем расстоянии и токе возбуждения линзы.

Демонстрируется возможность быстрого обзора образца в РЭМ и отсутствие поворота изображения. Энергия пучка 20 кэВ.

ется, как это можно видеть на рис. 4.6, поскольку ток возбуждения объективной линзы остается постоянным. Относительный поворот изображения будет происходить при изменении рабочего расстояния, т. е. расстояния от полюсного наконечника до образца, потому что в этом случае для поддержания фокусировки пучка нужно менять ток возбуждения объективной линзы. Поворот изображения при изменении рабочего расстояния иллюстрируется на рис. 4.7.

4.2.4. Элемент изображения (точка изображения)

Важным понятием РЭМ, связанным с принципом сканирования и увеличением, является размер «элемента изображения», или «точки изображения». Элементом изображения является область на образце, на которую попадает пучок и информация из которой передается в одно пятно на экране ЭЛТ. На экране ЭЛТ высокого разрешения, используемых для фотосъемки, ми-

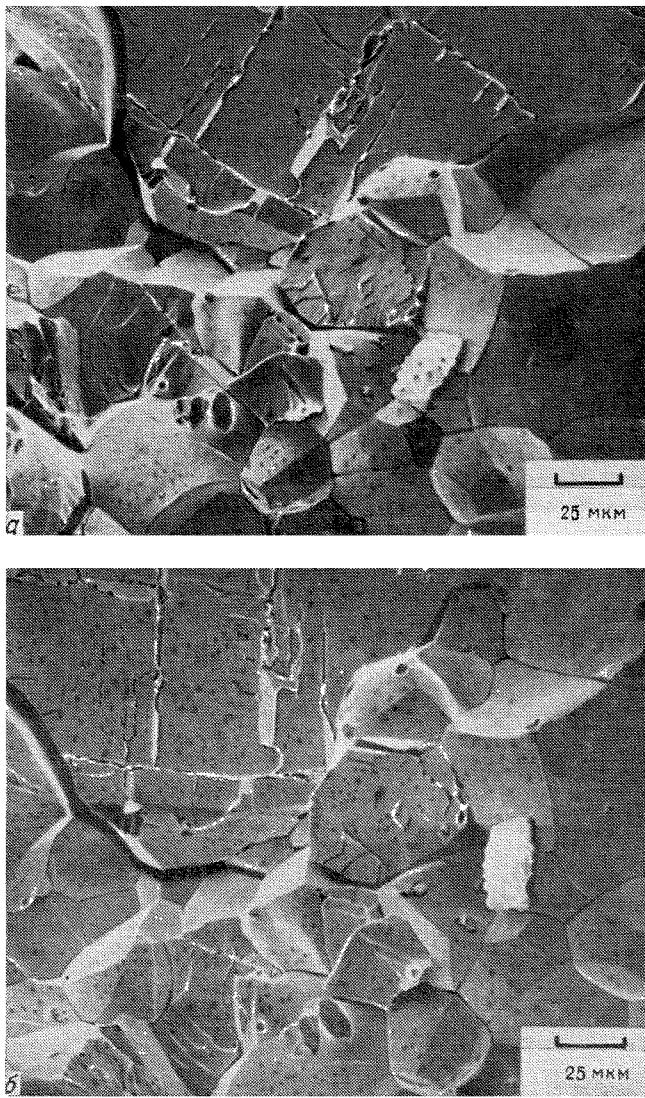


Рис. 4.7. Изображения поверхности излома при постоянном увеличении, но при различных рабочих расстояниях и возбуждении линзы, иллюстрирующие поворот изображения при изменении оптической силы линзы.
а — рабочее расстояние 15 мм; б — рабочее расстояние 45 мм. Энергия пучка 20 кэВ.

нимальный диаметр пятна составляет обычно 0,1 мм (100 мкм). Диаметр соответствующего элемента изображения на образце зависит от увеличения следующим образом:

$$\text{Диаметр элемента изображения} = 100 \text{ мкм}/\text{увеличение}. \quad (4.2)$$

Значения размера элемента изображения в зависимости от увеличения приведены в табл. 4.2. Понятие размера элемента изображения является фундаментальным при трактовке фокусировки, полезного увеличения и глубины фокуса. Изображение является точно сфокусированным, когда область зондирования пучком на образце (принимая во внимание влияние области взаимодействия, вклад которой в зондируемую область образца может быть основным) меньше, чем размер элемента изображения.

Таблица 4.2. Размер элемента изображения в зависимости от увеличения

Увеличение	Размер элемента изображения, мкм
10×	10
100×	1
1000×	0,1 (1000 Å)
10 000×	0,01 (100 Å)
100 000×	0,001 (10 Å)

Рассмотрим случай падения электронного пучка с энергией 20 кэВ и диаметром 50 нм (500 Å) на шимень из золота. Большая часть сигнала на изображении состоит из отраженных электронов с такой энергией, что $E/E_0 > 0,7$, таким образом, диаметр области зондирования пучком на поверхности порядка 100 нм (1000 Å). На основании табл. 4.2 изображения плоского объекта (все точки находятся на одном и том же рабочем расстоянии) с увеличением менее 100× будут великолепно сфокусированными, так как размер элементов изображения составляет менее 100 нм. При увеличениях выше 100× область зондирования на образце начинает перекрывать более чем один элемент изображения. В некоторый момент, который зависит от способности к визуальному наблюдению у каждого наблюдателя, на резко изменяющихся структурах, таких, как края, это перекрытие элементов изображения проявится как «размытие». Этот эффект проиллюстрирован на рис. 4.8. Для среднестатистического наблюдателя проявляющееся как «размытие» перекрытие

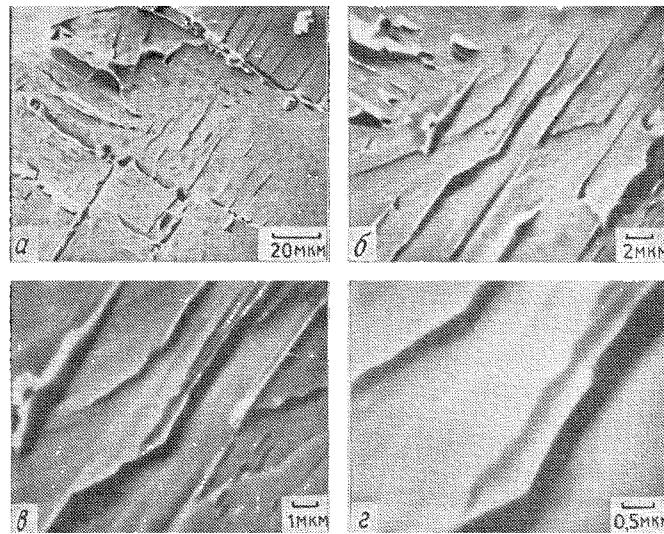


Рис. 4.8. Изображения поверхности излома, иллюстрирующие эффект полезного увеличения.
Серия *а—в* содержит информацию о мелкомасштабной структуре. На рис. *г* края размыты; на нем не содержится новой информации, которая отсутствовала бы на рис. *в* при более низком увеличении. Энергия пучка 15 кэВ.

должно превосходить по крайней мере два элемента изображения. Понятие полезного увеличения возникает вследствие того, что при возрастании увеличения за пределы некоторого значения мы не получаем никакой дополнительной информации на изображении из-за перекрытия элементов изображения, например рис. 4.8, *в* и *г*.

В приведенных выше рассуждениях не учитывается то, что мы всегда хотим работать с пучком возможно меньшего размера. Ток пучка уменьшается примерно как квадрат размера пучка. Как будет показано ниже в данной главе, качество изображения и содержание информации связаны с полным сигналом, который можно зарегистрировать. Для получения оптимального качества изображения нам хочется иметь ток зонда максимальным в сочетании с требованием того, что диаметр пучка или область зондирования на образце для адекватной фокусировки были бы достаточно малыми по сравнению с элементом изображения. При низком увеличении, когда элемент изображения большой, например 1 мкм в диаметре при увеличении 100 \times , для увеличения полного сигнала можно существенно увеличить размер пучка без значительного ухудшения фокусировки.

4.2.5. Глубина фокуса

Понятие элемента изображения может быть также использовано для более полного понимания понятия глубины фокуса. Наличие угловой расходности лучей, из которых состоит сфокусированный пучок, приводит к уширению пучка выше и ниже точки оптимальной фокусировки. Если мы рассмотрим образец с шероховатой поверхностью, у которого различные участки находятся на различных рабочих расстояниях, то размер пучка, который бомбардирует эти участки, будет различным в зависимости от рабочего расстояния (рис. 4.9). Для того чтобы рассчитать глубину фокуса, мы должны знать, на каком расстоянии над или под оптимальным фокусом происходит уширение пучка до такой степени, что он перекрывает достаточно большое число элементов изображения и создается заметная дефокусировка. Геометрическое рассмотрение, приведенное на рис. 4.9, показывает, что в первом приближении для уширения пучка с минимальным радиусом r_0 до радиуса размером r необходимое расстояние по вертикали $D/2$ равно

$$D/2 \approx r/\alpha, \quad (4.3)$$

где α — расходность пучка, определяемая как половина угла раствора конуса. Если мы будем считать, что дефокусировка

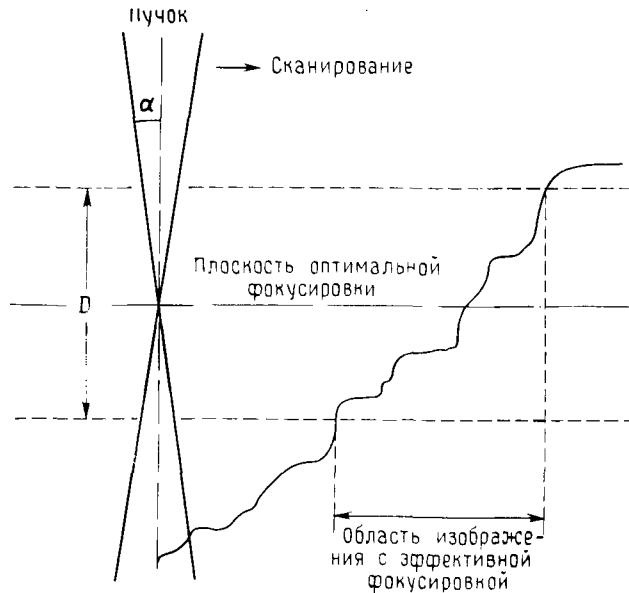


Рис. 4.9. Схематическая иллюстрация глубины фокуса изображения в РЭМ.

становится наблюдаемой, когда пучок перекрывает два элемента изображения (размером 0,1 мм на экране ЭЛТ), то $r=0,1$ мм/увеличение. Глубина фокуса D равна расстоянию по вертикали от $-D/2$ до $+D/2=D$. Таким образом,

$$D = 2r/\alpha = 0,2 \text{ мм}/\alpha M. \quad (4.4)$$

Заметим, что, для того чтобы увеличить глубину фокуса при фиксированном размере зонда, оператор должен либо уменьшать расходимость, либо уменьшать увеличение. Для того чтобы наблюдать определенные детали, необходимы определенные увеличения и размер зонда, так что расходимость является единственным изменяемым параметром. Расходимость меняется выбором радиуса R конечной диафрагмы и рабочего расстояния PP :

$$\alpha = R/PP. \quad (4.5)$$

Типичные размеры используемых в РЭМ конечных диафрагм — это 100, 200 и 600 мкм в диаметре. Обычно рабочее расстояние составляет 10 мм, но в некоторых приборах оно может возрасти до 50 мм. Глубина фокуса, рассчитанная по формуле (4.4) для некоторых комбинаций возможных рабочих параметров, приведена в табл. 4.3. Примеры того, как выглядит при различных значениях глубины фокуса изображение шероховатого объекта, которым является поверхность излома, даны на рис. 4.10. Как рабочее расстояние, так и размер диафрагмы на рис. 4.10 изменились независимо.

Таблица 4.3. Глубина фокуса (мкм) при рабочем отрезке 10 мм

Увеличение	100-мкм диа- фрагма ($\alpha=5 \cdot 10^{-3}$ рад)	200-мкм диа- фрагма ($\alpha=10^{-2}$ рад)	600-мкм диа- фрагма ($\alpha=3 \cdot 10^{-2}$ рад)
10×	4000	2000	670
50×	800	400	133
100×	400	200	67
500×	80	40	13
1 000×	40	20	6,7
10 000×	4	2	0,67
100 000×	0,4	0,2	0,067

Из приведенных выше рассуждений мы можем выделить два совершенно различных основных режима работы для РЭМ: 1) режим большой глубины фокуса. Если мы хотим изучать шероховатые объекты, образцы с ярко выраженной топографией,

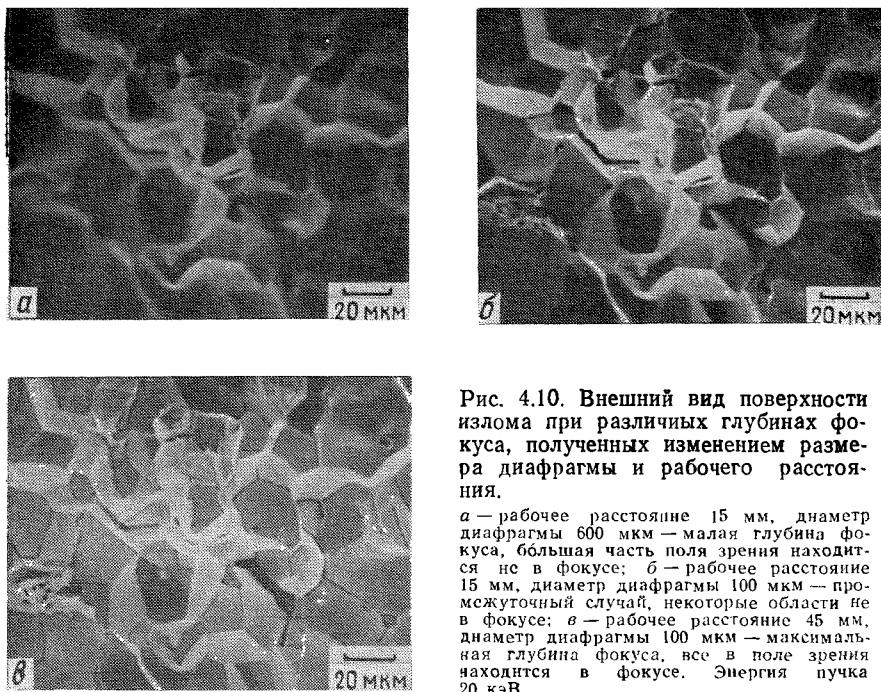


Рис. 4.10. Внешний вид поверхности излома при различных глубинах фокуса, полученных изменением размера диафрагмы и рабочего расстояния.
 а — рабочее расстояние 15 мм, диаметр диафрагмы 600 мкм — малая глубина фокуса, большая часть поля зрения находится не в фокусе; б — рабочее расстояние 15 мм, диаметр диафрагмы 100 мкм — промежуточный случай, некоторые области не в фокусе; в — рабочее расстояние 45 мм, диаметр диафрагмы 100 мкм — максимальная глубина фокуса, все в поле зрения находится в фокусе. Энергия пучка 20 кэВ.

нам нужно иметь максимальную глубину фокуса за счет выбора наименьшей возможной диафрагмы и наибольшего рабочего отрезка; 2) режим высокого разрешения. Если мы хотим работать при большом увеличении и высоком разрешении, нам нужно иметь минимальное рабочее расстояние в сочетании с адекватным сбором сигнала, а размер диафрагмы выбирается в соответствии с (2.20) для оптимизации конкурирующих эффектов различных aberrаций линз. Такой выбор диафрагмы и рабочего расстояния не даст наилучшего значения глубины фокуса. Рассматривая значения, приведенные в табл. 4.3, видно, что даже при относительно большой диафрагме и коротком рабочем отрезке глубина фокуса весьма значительна. По сравнению со световым оптическим микроскопом при одном и том же увеличении глубина фокуса в РЭМ обычно в 10—100 раз больше.

4.2.6. Искажения изображения

4.2.6.1. Проекционные искажения

Изображение в РЭМ является двумерной реконструкцией информации, получаемой с объекта. Так как глубина фокуса прибора значительна и почти так же велика, как размер сканируе-

мой области, информация из трехмерного пространства эффективно проектируется на двумерную плоскость. В обычной сканирующей системе, показанной на рис. 4.1, плоскость, в которой происходит сканирование, расположена под прямым углом к оптической оси прибора. Так как сканирующие пучки расходятся от точки, расположенной в конечной диафрагме, то построение изображения представляет собой гномоническую проекцию. Гномонической проекции присущи искажения в плоскости, расположенной перпендикулярно оптической оси. Так как расстояние связано с тангенсом угла отклонения при сканировании φ , то угловое движение пучка в растре создает меньшее изменение расстояния вблизи центра поля зрения, чем на краях. Следовательно, увеличение меняется поперек поля зрения. При номинальном увеличении $10\times$ и рабочем расстоянии 10 мм это приводит к 20%-ной дисторсии вблизи края поля зрения относительно центра. При высоком увеличении (более $100\times$) проекционные искажения становятся несущественными, так как угол отклонения при сканировании мал и $\operatorname{tg} \varphi \approx \varphi$.

4.2.6.2. Коррекция угла наклона

Лишь те объекты, которые лежат в плоскостях, перпендикулярных оптической оси, будут восстановлены с минимальными искажениями. Плоскости, наклонные относительно плоскости нормального сканирования, будут иметь сжатый масштаб при реконструкции, как показано на рис. 4.11, а. Эффективное увеличение изменяется в зависимости от угла расположения детали по отношению к плоскости нормального сканирования. Лишь плоскости нормального сканирования соответствует номинальное устанавливаемое на приборе увеличение, равное действительному увеличению. Так на изображении объекта с грубыми фасетками, такого, как поверхность излома, показанная на рис. 4.6, эффективное увеличение меняется от места к месту на изображении. Для сильно наклоненной поверхности увеличение в направлении, перпендикулярном оси наклона, меньше, чем увеличение в направлении, параллельном оси наклона (фактор $\cos \theta$, где θ — угол наклона). Поэтому измерение расстояния на таком изображении может иметь смысл лишь в том случае, если известен локальный угол наклона поверхности.

Чтобы улучшить сбор отраженных и вторичных электронов, образец обычно наклоняется на угол 30—45° по отношению к детектору типа сцинтиллятор — фотоумножитель. Если объект плоский, то наклон образца вносит отмеченное выше проекционное искажение. Такое искажение можно непосредственно наблюдать на изображении сетки, где квадраты, наблюдаемые при наклоне в 0° (рис. 4.11, б), становятся прямоугольниками при на-

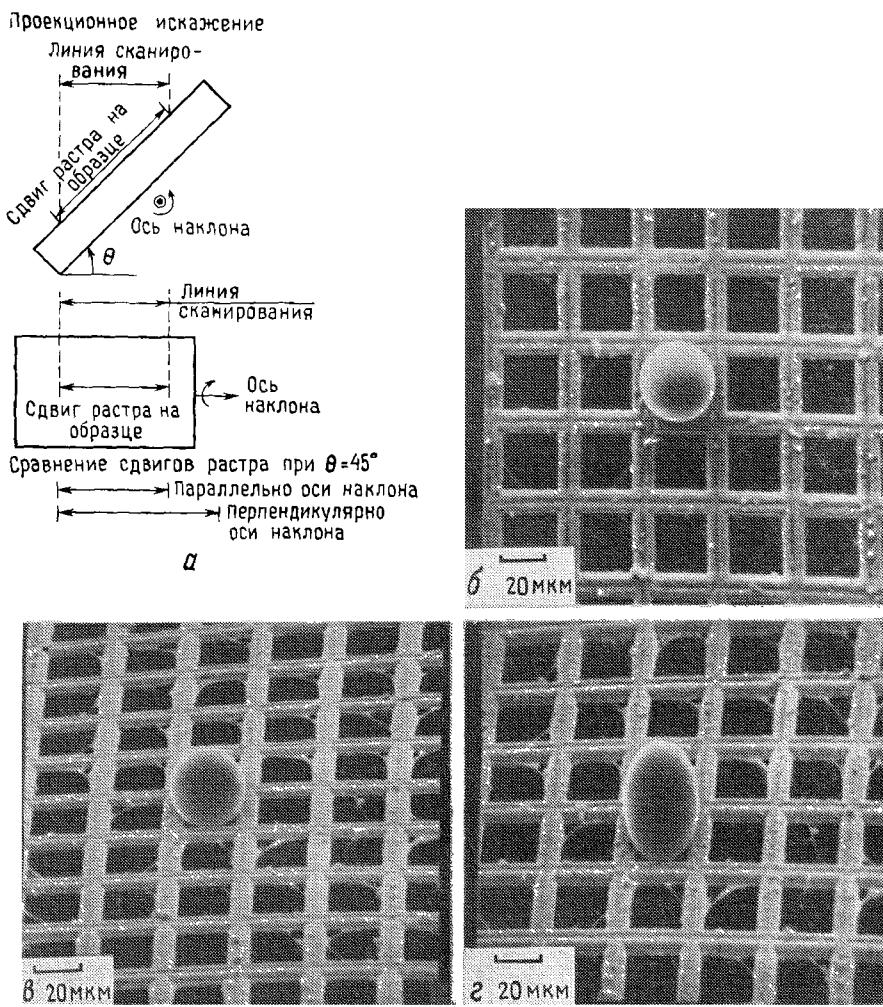


Рис. 4.11.

a — проекционное искажение, обусловленное наклоном образца на угол $\theta=45^\circ$. Растр имеет правильную длину вдоль оси наклона и удлинен в направлении, перпендикулярном оси наклона; *b* — латексная сфера на медной сетке, образец расположен перпендикулярно пучку; *c* — образец наклонен на угол $\theta=55^\circ$; *d* — применена коррекция наклона. Отметим, что выглядевшие укороченными ячейки сетки на рис. *c* скорректированы на рис. *d*, но в результате этого процесса изображение сферы сильно искажилось. Энергия пучка 20 кэВ.

клоне на 55° (рис. 4.11, *c*). Обычно в РЭМ имеется устройство для «коррекции угла наклона», действие которого схематически показано на рис. 4.11, *a*. «Коррекция угла наклона» обеспечивает коррекцию дисторсии изображения путем уменьшения длины

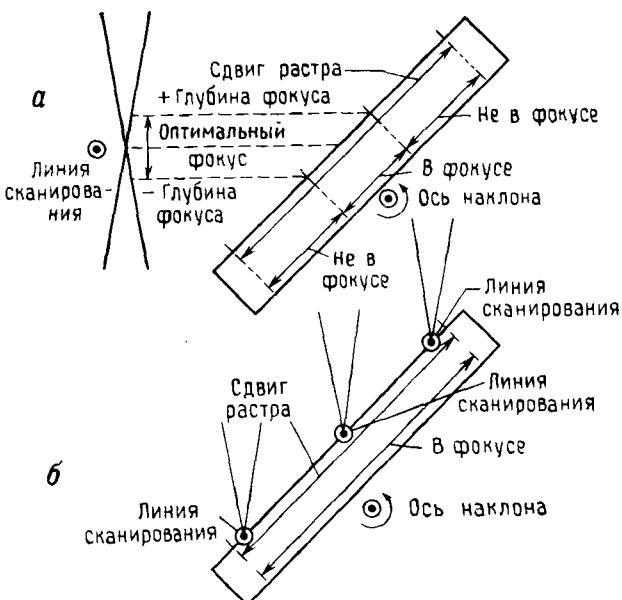


Рис. 4.12. Схематическая иллюстрация метода динамической фокусировки.
а — обычная ситуация для сильно наклоненного образца, когда часть поля зрения находится не в фокусе, несмотря на большую глубину фокуса; б — динамическая фокусировка с помощью регулировки силы линзы в зависимости от положения пучка.

сканирования в направлении, перпендикулярном оси наклона, пропорционально $\cos \theta$, так что увеличение становится одинаковым в двух взаимно перпендикулярных направлениях. При такой коррекции ячейкам сетки возвращается правильная форма (рис. 4.11, г).

Отметим, однако, действие коррекции угла наклона на латексную сферу, которая также видна на рис. 4.11, б. При наклоне в 0° (рис. 4.11, в) проекция сферы дает ожидаемый круг, а ячейки сетки выглядят квадратными. На наклонном, нескорректированном изображении (рис. 4.11, в) сфера опять проектируется как круг, поскольку пересечение любой плоскости со сферой представляет собой круг, в то время как квадратные ячейки сетки искажены. Когда применена коррекция угла наклона (рис. 4.11, г), проекциями сферы становятся эллипсы, в то время как ячейки сетки снова выглядят квадратными. Этот пример является иллюстрацией того факта, что коррекцию наклона можно применять лишь для плоских объектов, для которых точно известен угол наклона и для которых угол наклона везде один и тот же в пределах поля зрения. Если коррекция наклона применяется к таким изображениям, как на рис. 4.11, в, то на

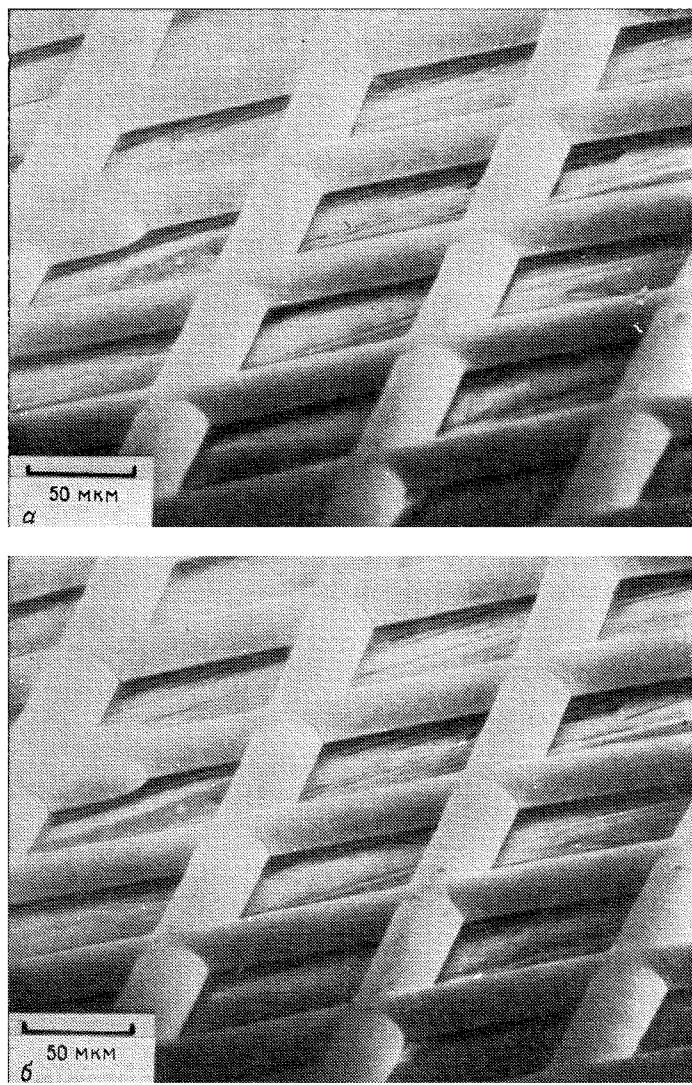


Рис. 4.13. Изображение сетки, соответствующее ситуации, представленной на рис. 4.12, а(а); изображение с динамической фокусировкой (б).

конечном изображении появляются нежелательные искажения. Такие искажения не будут столь очевидными, если объект представляет собой нерегулярную структуру, но они будут существовать и будут искажать реконструкцию в трехмерном пространстве, получаемую с помощью стереопар.

Дополнительным устройством, которое имеется в некоторых РЭМ, является приставка для «динамической фокусировки», которую не следует путать с «коррекцией наклона». При динамической фокусировке (рис. 4.12) изменяется оптическая сила линзы в зависимости от положения пучка при сканировании для того, чтобы скомпенсировать изменение его размера из-за изменения рабочего расстояния. При наблюдении сильно наклоненного плоского образца оптическая сила линзы увеличивается при сканировании верхней части поля зрения и ослабляется по мере прохождения растра вниз по объекту, сохраняя, таким образом, все время пучок в положении оптимальной фокусировки. Сильно наклоненный объект остается в фокусе, даже если его вертикальное смещение превышает глубину поля зрения, как показано на рис. 4.13. Отметим, однако, что динамическая фокусировка зависит от выполнения простого и известного соотношения между положением пучка и рабочим расстоянием. Динамическая фокусировка не может применяться к шероховатым, нерегулярным объектам, ее можно использовать лишь для гладких, плоских объектов.

4.2.6.3. Искажения растра

В идеальном случае сетка точек изображения, создаваемых системой сканирования, должна была бы быть неискаженной, т. е. расстояние между любой соседней парой точек изображения должно быть одним и тем же в любой части растра. Однако развертки могут быть присущи многочисленные искажения. Если необходимо проводить серьезные измерения, следует произвести коррекцию этих искажений либо по крайней мере оценить их. Искажение, вносимое гномонической проекцией, было рассмотрено выше. При исследовании лишь нерегулярных объектов с несимметричной формой распознать искажения развертки невозможно. Чтобы выявить искажения, необходим таковой симметричный объект, как сфера или сетка. Пересечением нормальной плоскости развертки, имеющей равное значение увеличения во взаимно перпендикулярных направлениях, со сферой является круг. Отклонения формы сечения от круга указывают на существование искажения развертки, как показано на рис. 4.14, где искажение возрастает вблизи края поля зрения растра. Простейшее искажение — это неодинаковая длина сканирования во взаимно перпендикулярных направлениях по X

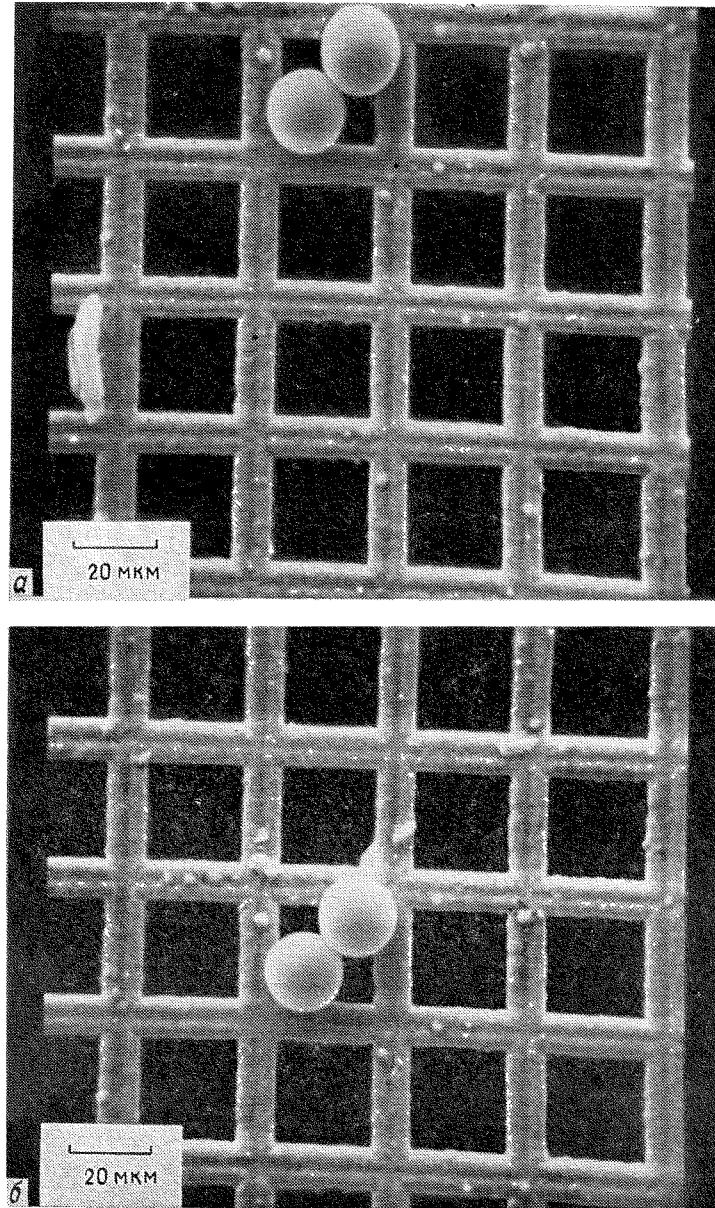


Рис. 4.14. Иллюстрация краевых искажений на изображении в РЭМ, выявленных при использовании лактексных сфер.
Отметьте заметную дисторсию сферы, переходящей в эллипс, при перемещении сферы из центра краю поля зрения. Энергия пучка 20 кэВ.

и Y , приводящая к различному увеличению вдоль них. Более сложные искажения возникают из принципа проекции и дефектов в системе сканирования (бочкообразная и подушкообразная дисторсия).

4.2.6.4. Муаровые эффекты

Хотя изображение в РЭМ выглядит непрерывным для человеческого глаза, оно представляет собой периодическую сетку точек изображения. Мы в действительности рассматриваем образец сквозь решетку. Обычно такая решетка не вносит артефакты, но, когда сам образец имеет периодическую структуру, наложение двух решеток может привести к образованию муаровых полос, которые представляют собой интерференционную картину от двух решеток с близкими периодами. Такие картины иногда встречаются на изображениях в РЭМ. На рис. 4.15 серия изображений медной решетки при различных увеличениях демонстрирует развитие муаровых полос по мере уменьшения увеличения. При малом увеличении периодичность сетки приближается к периоду сетки сканирования, что приводит к возникновению муаровых полос. Темные полосы, таким образом, являются артефактом процесса формирования изображения, а не характеристикой образца.

4.3. СТЕРЕОМИКРОСКОПИЯ

Большая глубина фокуса, которая обычно может быть сравнима или больше размеров раstra на образце, а также хорошее разрешение, получаемое в РЭМ, позволяют эффективно использовать стереоскопические методики при исследовании шероховатых поверхностей. Стереоскопический эффект достигается при наблюдении двух изображений одной и той же области, полученных при некотором угловом различии между ними. Ощущение глубины возникает при передаче нашими глазами в мозг этих двух слегка отличающихся изображений. Чем больше разница в углах, тем более очевидной становится глубина вплоть до предела, когда мозг больше не может «совместить» два изображения вместе.

Для получения стереопар в РЭМ могут быть использованы два метода. Простейший способ состоит в параллельном переносе образца между двумя последовательными экспозициями, другой способ состоит в наклоне образца между двумя последовательными экспозициями. В обоих методах создаются слегка различающиеся картины, необходимые для получения стереоскопического эффекта. Метод параллельного переноса, или сдвига, подобен методу, используемому фотограмметристами при аэро-

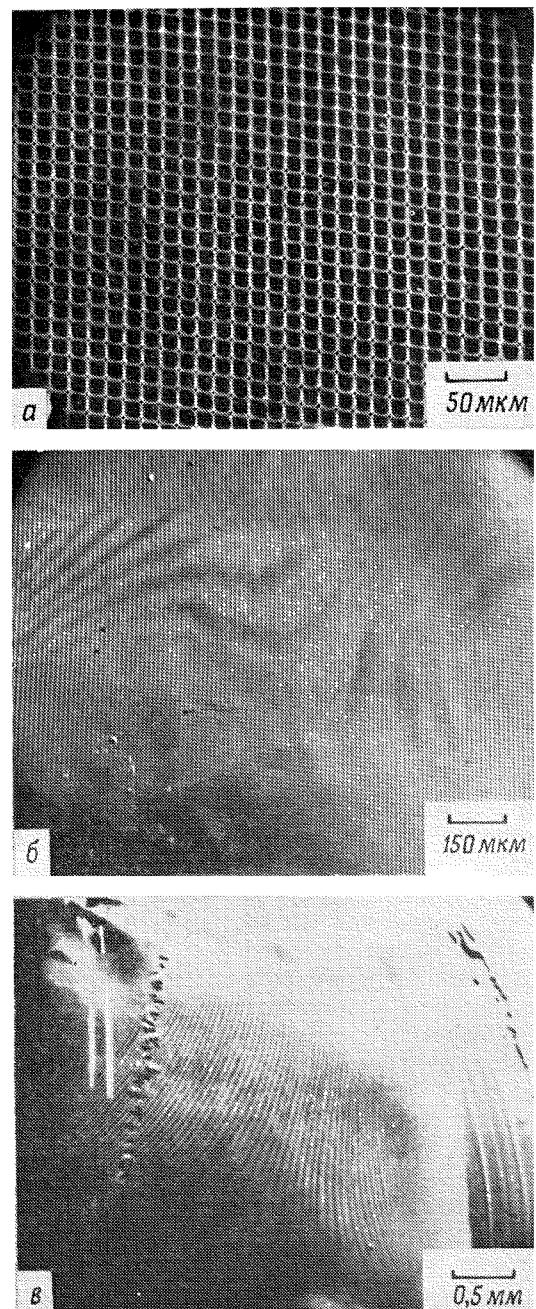


Рис. 4.15. Развитие муаровых полос на изображении сетки при уменьшении увеличения, когда период развертки раstra приближается к периоду сетки.

Муаровые линии темные и они являются артефактами, так как не существуют на образце. *а* — регулярное изображение сетки, большое увеличение; *б* и *в* — при более низких увеличениях муаровые полосы появляются в виде волнистых линий и обусловлены несовпадением периодов сетки — образца и сетки развертки.

фотосъемке, при котором объект перемещается поперек в поле зрения так, что любая заданная неоднородность отображается в различных частях раstra. Смещение между микрофотографиями достигается ручками перемещения столика. Общая для обеих микрофотографий область перекрытия может наблюдаться стереоскопически. Для того чтобы получить стереоскопическое изображение с достаточным эффектом глубины, необходимо довольно большое смещение, обычно на половину ширины экрана при увеличении $20\times$. Эта методика поэтому не пригодна для использования при больших увеличениях, так как при этом не получается области перекрытия. Метод наклона обладает двумя преимуществами. Во-первых, он может использоваться при всех увеличениях микроскопа, а, во-вторых, в этом случае используется вся площадь кадра. В зависимости от увеличения обычно оптимальной является разность в угле наклона между двумя экспозициями от 5 до 10° [69].

Изменение угла может быть осуществлено либо механически наклоном образца на гoniометрическом столике, либо наклоном падающего пучка при фиксированном образце. Так как наклон пучка может быть выполнен очень быстро, то в этом случае можно получать телевизионное стереоскопическое изображение в реальном масштабе времени [70—72].

Изображения, из которых образуется стереопара, должны содержать возможно большую область перекрытия. Это может быть осуществлено отметкой с помощью фломастера положения наиболее заметной детали на первом изображении на экране ЭЛТ для визуального наблюдения с последующей установкой этой детали после наклона в то же самое положение на экране. В общем случае наклон меняет также положение образца по вертикали и, получая второе изображение, нужно скорректировать фокус. Подфокусировку нельзя проводить изменением тока возбуждения конечной линзы РЭМ, так как это вызовет изменение увеличения на втором изображении по сравнению с первым, а также его разворот. Установка фокуса производится вертикальным перемещением столика образца в Z-направлении.

Стереопара изучается с помощью соответствующего стереоскопа, в котором с помощью системы линз или зеркал каждому глазу передается изображение одной микрофотографии. Интегральное изображение, получаемое с двух фотографий, дает ощущение глубины за счет преобразования в человеческом мозгу наблюдаемого эффекта параллакса. Пример стереопары, полученной с неровной поверхности, приведен на рис. 4.16. При рассмотрении такого рисунка в стереоскопе легко можно различить выступы и впадины на поверхности образца. Эта информация не позволяет определить уровень расположения деталей на объекте, т. е. находятся ли они выше или ниже соседних де-

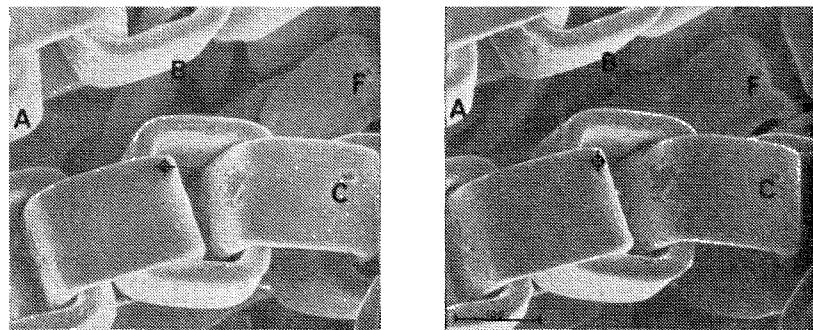


Рис. 4.16. Стереопара изображений тонкой золотой цепочки.
Ориентация такова, что ось наклона расположена вертикально, а левое изображение получено при меньшем угле наклона. Крестиком отмечена оптическая ось.

талей. Из-за большой глубины фокуса РЭМ такая интерпретация затруднительна при наличии единственного изображения, поскольку глаз и мозг не получают необходимой «дефокусированной» детали, которая позволяет осуществлять такую интерпретацию в оптике [73]. Необходимо осознавать, однако, что эффект глубины является иллюзией, поскольку перпендикулярная фотографии плоскость третьего измерения формируется в результате процесса наблюдения исследователя. Это можно непосредственно проиллюстрировать, вращая пару изображений на 180°, в результате чего левая и правая микрофотографии поменяются местами. В этом случае первоначально выпуклые области выглядят впадинами и наоборот. Таким образом для точной интерпретации деталей необходимо выработать стандартную процедуру ориентации изображений. Процедура, предложенная в работе [73], пригодна во всех случаях. Нижняя микрофотография с меньшим наклоном устанавливается напротив левого глаза наблюдателя; микрофотография с большим наклоном устанавливается напротив правого глаза наблюдателя, причем ось наклона проходит параллельно плоскости, разделяющей окуляры (т. е. перпендикулярно линии между левыми и правыми отпечатками). Когда происходит рассматривание стереопар, поверхности, которые наклонены в направлении к коллектору электронов РЭМ, имеют наклон справа налево. Во многих микроскопах ось наклона столика образцов параллельна нижнему краю экрана ЭЛТ, и поэтому микрофотографии для правильной ориентации должны быть повернуты против часовой стрелки на 90°. Недостаток такого способа состоит в том, что изображение выглядит освещенным сбоку, а не сверху. Однако в большинстве современных РЭМ ось наклона параллельна пря-

мой, соединяющей образец и детектор, так что эффективное освещение стереопары и формируется сверху. Даже если нет желательной оси наклона, то тот же эффект может быть достигнут за счет использования вращения, а не наклона [69]. Угол поворота столика R , угол наклона θ и искомый угол параллакса P связаны соотношением

$$\sin R = \sin P / \sin \theta. \quad (4.6)$$

Так, например, при угле наклона $\theta = 34^\circ$ и требуемом параллаксе $P = 6^\circ$ угол поворота R должен равняться 11° . При вращении столика образцов по часовой стрелке с возрастанием отсчета на лимбе левую часть стереопары представляет изображение, полученное при больших показаниях на лимбе поворота. Левая микрофотография также должна быть повернута по часовой стрелке относительно правой микрофотографии, чтобы привести в соответствие наблюдаемые в поле зрения картины. Эту трудность можно устраниТЬ, если для компенсации механического вращения столика образцов использовать электронное вращение изображения.

Количественная информация о топографических деталях на микрофотографиях в РЭМ может быть получена только по измерениям стереопар. Это может быть проделано, даже если сам оператор не способен воссоздать стереоскопический эффект (что бывает достаточно часто).

Единственные измерения, которые могут быть проделаны на фотографиях, — это измерение X - и Y -координат интересующей нас детали. Эти координаты отсчитываются от оптической оси прибора, т. е. места, где центральный луч растра попадает на фотопластинку. Наиболее просто найти эту точку, перейдя на максимальное увеличение и позволив пучку оставить пятно загрязнения на образце. В общем случае оптическая ось не будет совпадать с геометрическим центром на экране ЭЛТ для визуального наблюдения или для фотографирования, но однажды найденное положение не будет меняться, пока не смещается система отклоняющих катушек. Знак «+» на рис. 4.16 указывает действительное положение оптической оси для прибора, на котором были сфотографированы данные изображения.

Единственными необходимыми параметрами являются координаты детали X , Y и разность углов наклона между двумя половинами стереопары. Если необходимо знать абсолютные значения, то должно быть точно известно увеличение M . При нормальных рабочих увеличениях РЭМ можно предполагать, что при развертке пучок практически перемещается параллельно оптической оси. При этом для получения количественной информации используются очень простые формулы относительно неподвижной точки, которой на двух фотографиях является опти-

ческая ось. Координаты X , Y , Z выбранной детали в трехмерном пространстве относительно неподвижной точки, которой на двух фотографиях является оптическая ось, описываются формулами

$$MZ = (P/2) \sin \alpha/2, \quad (4.7) \quad MX = x_{\text{л}} - P/2 = x_{\text{п}} + P/2, \quad (4.8)$$

$$MY = y_{\text{л}} = y_{\text{п}}, \quad (4.9)$$

где параллакс $P = (x_{\text{л}} - x_{\text{п}})$, индексы л и п относятся к координатам, измеренным на левой и правой микрофотографиях соответственно. Точка оптической оси имеет координаты $(0, 0, 0)$.

В качестве примера рассмотрим деталь, обозначенную буквой F на рис. 4.16. В этом случае путем непосредственного измерения на оригинальных микрофотографиях мы имеем следующие данные в соответствии с принятыми обозначениями: $x_{\text{л}} = +5,45$ см, $x_{\text{п}} = +4,30$ см; $y_{\text{л}} = y_{\text{п}} = 2,50$ см, $\alpha = 10,0^\circ$, $M = 51$. Так $P = (5,45 - 4,30) = 1,15$ см, $\sin(\alpha/2) = 0,087156$. Таким образом, $Z = P/2 M \sin(\alpha/2) = +0,258$ см, $X = [x_{\text{л}} - (P/2)]/M = 0,0956$ см, а $Y = y_{\text{л}}/M = 0,0490$ см. Таким образом, неоднородность находится на 0,25 см выше уровня опорной точки на оптической оси. Для других опорных плоскостей или для случаев, когда неприменимо приближение параллельной проекции, необходимы более длинные расчеты, которые читатель может найти в работах [74–77].

4.4. ДЕТЕКТОРЫ

Для того чтобы сформировать изображение в РЭМ, нужно использовать соответствующий детектор для преобразования интересующего нас излучения, выходящего с образца, в электрический сигнал, который после прохождения усилителя модулирует интенсивность на экранах ЭЛТ для наблюдения и фотографирования. Из гл. 3 известно, что существуют различные сигналы: вторичные электроны, отраженные электроны, рентгеновское излучение, катодолюминесцентное излучение, ток на образец или поглощенный ток и в ряде типов полупроводниковых образцов наведенный ток. В данной главе мы рассмотрим детекторы электронов и катодолюминесценции. Детекторы рентгеновского излучения будут рассмотрены в гл. 5.

Любую детекторную систему характеризуют три важных параметра: 1) угол по отношению к поверхности образца, под которым детектор принимает интересующий нас сигнал (угол приема или угол выхода сигнала); 2) телесный угол, в котором детектор принимает сигнал (телесный угол сбора $\Omega = A/r^2$, где A — площадь детектора, а r — расстояние от точки падения пучка на образец до детектора), и 3) эффективность преобразования, или процент попадающего на детектор излучения, которое создает сигнал на его выходе.

4.4.1. Детекторы электронов

Покидающие образец электроны состоят из двух классов с сильно различающимися свойствами: 1) вторичные электроны, которые эмиттируются со средней энергией 3—5 эВ, и 2) отраженные электроны, которые вылетают из образца с распределением по энергиям, перекрывающим диапазон $0 \leq E \leq E_0$, где E_0 — энергия падающего пучка.

Для материалов со средним и высоким атомным номером распределение отраженных электронов по энергиям имеет максимум при $0,8\text{--}0,9 E_0$.

4.4.1.1. Детекторная система типа сцинтиллятор — фотоумножитель

Наиболее широко используемым детектором в растровой электронной микроскопии является система сцинтиллятор — фотоумножитель, современная форма которой разработана Эверхартом и Торнли [78]. Этот детектор, показанный на рис. 4.17, действует следующим образом. Электрон с высокой энергией попадает на сцинтиллятор, которым служат легированные пластмассы или стекло, или такое соединение, как CaF_2 , легированное европием (обзор по сцинтилляторам можно найти в работе [79]). Электрон создает фотоны, которые поступают по световоду (стержень из пластмассы или стекла с полным внутренним отражением) на фотоумножитель. Так как сигналом теперь является световое излучение, то оно может проходить через кварцевое окно на фотоумножитель, который изолирован от вакуумной системы РЭМ.

Фотоны бомбардируют первый электрод фотоумножителя, вызывая эмиссию электронов, которые на других электродах образуют каскады электронов, создающих на выходе импульс

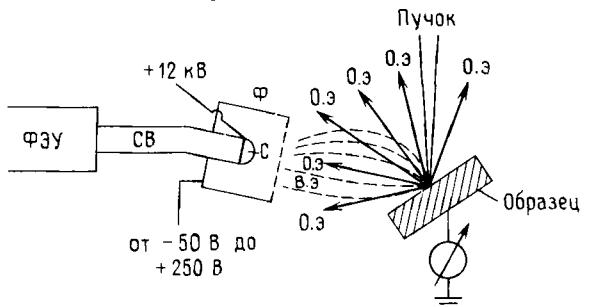


Рис. 4.17. Схема детектора электронов Эверхарта — Торнли типа сцинтиллятор — фотоумножитель.

О. э — отраженные электроны; В. э — вторичные электроны; Ф — цилиндр Фарадея; С — сцинтиллятор; СВ — световод; ФЭУ — фотоумножитель.

с усилением 10^5 — 10^6 . Это усиление получается с очень малым уровнем шума в широкой полосе пропускания. Для того чтобы использовать сигнал изокоэнергетических вторичных электронов, сцинтиллятор покрывают тонким (10—50 нм) слоем алюминия и на него для ускорения подают положительный потенциал +10 кВ. Отметим, что при типичных энергиях пучка, например 20 кэВ, большая часть отраженных электронов может возбудить сцинтиллятор без подачи высокого напряжения смещения. Чтобы устранить воздействие напряжения 10 кВ на падающий пучок, что может привести к появлению астигматизма, сцинтиллятор окружает цилиндром Фарадея, потенциал которого близок к земле выпрямителя. Для того чтобы электроны могли попадать на сцинтиллятор, в цилиндре Фарадея имеется отверстие, затянутое сеткой. Для улучшения сбора вторичных электронов на цилиндр Фарадея может подаваться потенциал порядка +300 В. Такое напряжение не приведет к существенному искажению падающего пучка. Для исключения вклада вторичных электронов на цилиндр Фарадея подается потенциал —50 В или со сцинтиллятора снимается высокое напряжение.

Для случая плоского образца, расположенного перпендикулярно пучку, угол выхода и телесный угол сбора электронов детектора типа сцинтиллятор — фотоумножитель показаны на рис. 4.18, а. Из высокоенергетических отраженных электронов собираются лишь те, которые двигаются прямо по направлению к торцу сцинтиллятора (т. е. вдоль «линии прямой видимости»), все остальные отраженные электроны не попадают на сцинтиллятор. Влияние потенциала смещения, приложенного к цилиндру Фарадея, на отраженные электроны пренебрежимо мало независимо от того, какой он — положительный или отрицательный. На рис. 4.18, б показано, какая часть отраженных электронов собирается детектором для различных углов выхода для косинусоидального распределения по углам отраженных электронов при нормальном падении пучка на образец. Благодаря косинусоидальному распределению лишь малая часть отраженных электронов попадает на коллектор при малых углах выхода. Обычно для детекторов типа сцинтиллятор — фотоумножитель в РЭМ угол выхода отраженных электронов по порядку величины составляет 30° , а телесный угол сбора приблизительно равен 0,05 ср (диаметр сцинтиллятора 1 см, расстояние от него до образца 4 см). Если образец сильно наклонен, то угловое распределение отраженных электронов становится вытянутым в направлении падения. Получающийся с таким угловым распределением телесный угол сбора показан на рис. 4.18, в. Для наклонного образца детектор, расположенный под малым углом выхода в направлении прямого рассеяния, имеет более высокую эффективность сбора. Чувствительность сцинтиллято-

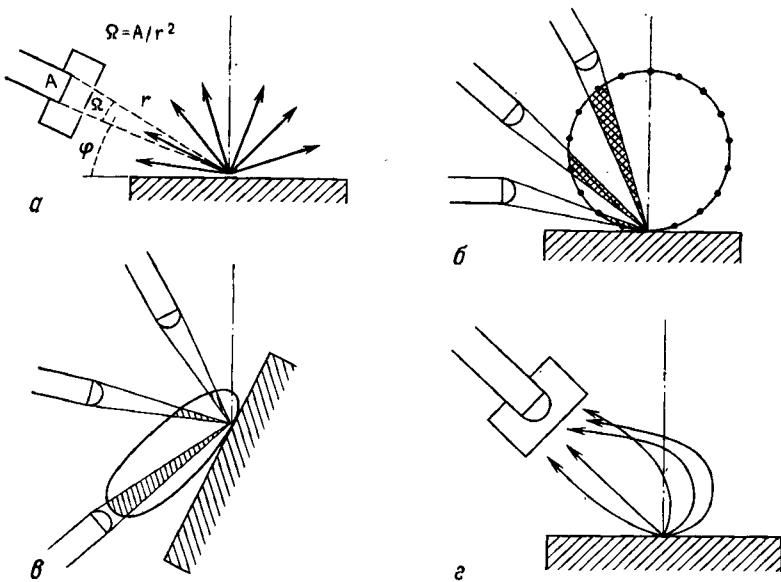


Рис. 4.18.

а — сбор отраженных электронов с помощью детектора Эверхарта — Торнли, где показаны телесный угол сбора Ω и угол выхода ψ ; *б* — относительный сбор отраженных электронов с косинусоидальным распределением с помощью детектора Э — Т, расположенного под различными углами выхода; *в* — относительный сбор отраженных электронов с сильно наклоненной поверхности с помощью детектора Э — Т, расположенного под различными углами выхода; *г* — схематическая иллюстрация отклонения траекторий вторичных электронов различных энергий под действием положительного потенциала, подаваемого на цилиндр Фарадея.

ра от энергии пучка сильно зависит от используемого материала, но в общем случае возрастает при увеличении энергии пучка. Для вторичных электронов гораздо труднее дать определение угла выхода и телесного угла сбора. Положительное напряжение смещения, подаваемое на цилиндр Фарадея, приводит к значительному отклонению траекторий вторичных электронов относительно детектора (рис. 4.18, *г*), что весьма существенно увеличивает телесный угол сбора по сравнению с телесным углом, определяемым простой геометрией, используемой для отраженных электронов (рис. 4.18, *а*). Вторичные электроны могут быть собраны, даже если точка испускания электронов и сцинтиллятор не лежат на одной линии наблюдения. С гладкой поверхности эффективность сбора может достигать 100%. Лишь прикладывая отрицательное напряжение смещения к цилиндру Фарадея, можно не допустить вторичные электроны на сцинтиллятор.

Суммируя вышесказанное, стандартный детектор типа сцинтиллятор — фотоумножитель, или детектор Эверхарта — Торнли,

таким образом, обладает следующими отличительными особенностями: 1) электронный сигнал в нем получает при малом уровне шума большое усиление в широкой полосе частот, соизмеримой с полосой при телевизионной развертке; 2) детектирует как вторичные, так и отраженные электроны; 3) геометрическая эффективность сбора отраженных электронов мала (1—10%), в то время как эффективность сбора вторичных электронов велика и часто составляет 50% или более; 4) в нем можно селективно исключить вторичные электроны из сигнала на изображении путем подачи отрицательного потенциала на цилиндр Фарадея; 5) пока точка попадания электронного пучка на образец и сцинтиллятор лежит на одной линии, компонента сигнала отраженного электрона будет присутствовать на изображении. На практике при использовании детектора Эверхарта—Торнли могут встретиться более сложные случаи. Высокоэнергетические отраженные электроны от образца, не попадающие на сцинтиллятор, могут тем не менее дать вклад в сигнал. Такие отраженные электроны могут попадать на стенки камеры объектов, создавая вторичные электроны, которые эффективно собираются при положительном потенциале смещения на цилиндре Фарадея. За счет этого сигнал от отраженных электронов возрастает по сравнению со случаем сбора по линии прямой видимости (рис. 4.18, а).

4.4.1.2. Сцинтилляционные детекторы отраженных электронов

Обычно число отраженных электронов, испускаемых образцом, в 2—5 раз больше числа вторичных электронов. Отраженные электроны несут также много полезной информации о составе объекта, его топографии, кристаллической структуре и т. п. Для более полного использования сигнала отраженных электронов был разработан ряд детекторов со сцинтилляторами [28, 80].

а. Широкоугольный сцинтилляционный детектор. Для максимального увеличения телесного угла сбора (в некоторых конструкциях до 2π ср) были разработаны большие сцинтилляционные детекторы, расположенные в непосредственной близости от образца [37, 81]. Пример такого детектора с расположением сцинтиллятора над образцом дан на рис. 4.19, а. Такая система обеспечивает большой угол выхода и высокую эффективность сбора для образца, расположенного перпендикулярно пучку. Отметим, что если при таком расположении детектора образец наклонен, то эффективность сбора резко падает, так как отраженные электроны летят в направлении падения в сторону от детектора.

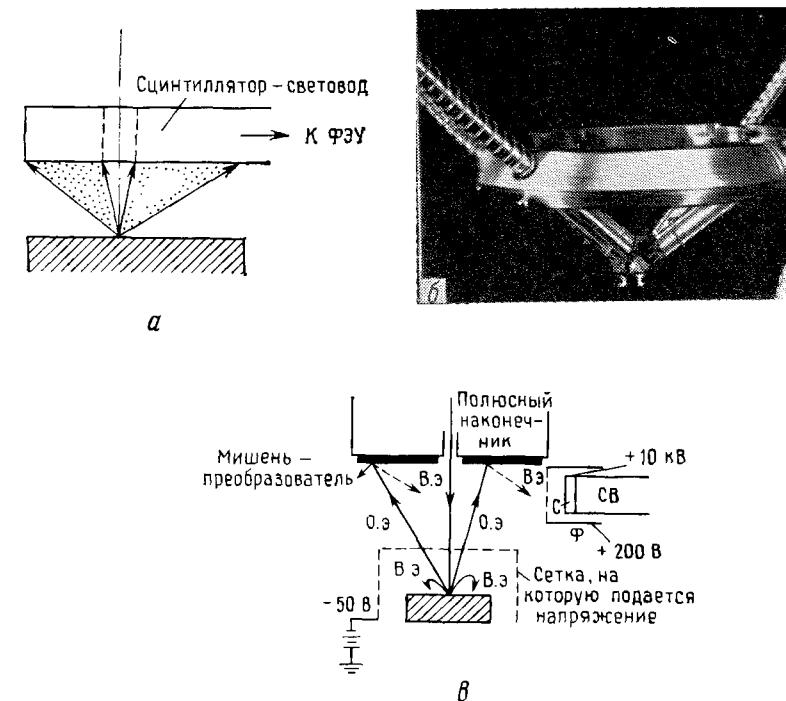


Рис. 4.19.

a — сцинтилляционный детектор отраженных электронов с большим углом сбора [37, 81];
b — набор сцинтилляционных детекторов [82]; *c* — детектор отраженных электронов с преобразованием [83, 84].

6. Последовательность большого числа сцинтилляторов. Другой вариант состоит в замене одного большого сцинтиллятора (рис. 4.19, *a*) набором сцинтилляционных детекторов (рис. 4.19, *б*), каждый из которых связан своим световодом с фотоэлектронным умножителем [82]. С помощью оптического переключения сигналы от этих детекторов могут использоваться раздельно (при этом получается асимметричное детектирование) и в сумме (эквивалент большого детектора) или разности. Возможность использования таких смешанных сигналов будет обсуждаться позднее.

в. Детекторы с преобразованием. В детекторах отраженных электронов с преобразованием [83, 84] используется явление генерации вторичных электронов за счет бомбардировки отраженными электронами стенок камеры образцов. Этот сигнал может быть увеличен за счет помещения вблизи образца материала с большим коэффициентом вторичной эмиссии, такого, как MgO. На практике преобразующая мишень прикрепляется

к полюсному наконечнику, как показано на рис. 4.19, в. Вторичные электроны, испускаемые этой мишенью, собираются стандартным детектором Эверхарта — Торнли, на который подано положительное напряжение смещения. Для того чтобы исключить вторичные электроны, создаваемые непосредственно на образце, над ним помещается сетка, на которую подается напряжение смещения. Так как коэффициент вторичной электронной эмиссии возрастает при уменьшении энергии падающих электронов, сигнал от детектора с преобразованием меняется при изменении энергии противоположным образом по сравнению с сигналом со сцинтиллятора, непосредственно бомбардирующегося отраженными электронами.

4.4.1.3. Твердотельные детекторы

В твердотельном детекторе используется процесс образования в полупроводнике электронно-дырочных пар при попадании в него электронов с высокой энергией. Электронная структура полупроводника включает незаполненную зону проводимости, разделенную запрещенной зоной от полностью заполненной валентной зоны. Когда электроны с высокой энергией испытывают неупругое соударение, электроны переходят в зону проводимости, где они могут свободно перемещаться, оставляя на старых местах в валентной зоне дырки, которые также могут перемещаться под действием приложенного поля (рис. 4.20) [85, 86]. Предоставленные сами себе свободный электрон и дырка в конечном итоге рекомбинируют. Приложенным полем электрон и дырка могут быть разделены. Это поле может быть

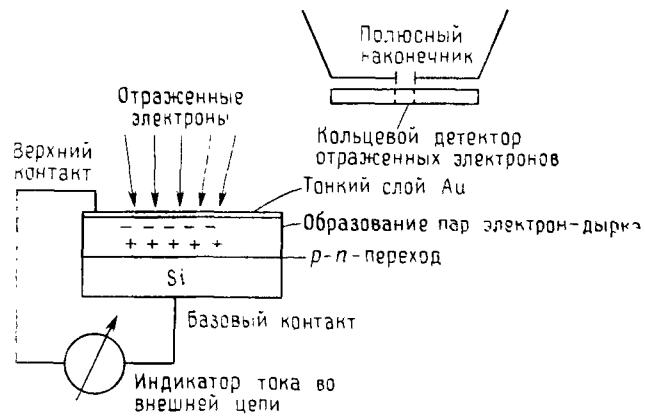


Рис. 4.20. Схема твердотельного детектора отраженных электронов с $p-n$ -переходом, типичное расположение кольцевого детектора отраженных электронов снизу полюсного наконечника объективной линзы.

создано приложенным к внешней цепи напряжением или полем $p-n$ -перехода. Для кремния необходимо примерно 3,6 эВ для создания одной электронно-дырочной пары. От одного электрона с энергией 10 кэВ, попадающего в детектор, через детектор протекают до 2800 электронов. Этот сигнал затем должен быть усилен усилителем тока для получения необходимого сигнала для окончного видеоконтрольного устройства.

Необходимо отметить несколько важных особенностей твердотельных детекторов.

1. Твердотельный детектор имеет вид гладкой тонкой (несколько миллиметров) пластины, размер которой может быть различный, от маленьких квадратиков до больших детекторов с большим телесным углом сбора, в виде кольца с отверстием для прохождения электронного пучка. В простейшем случае недорогой твердотельный детектор может быть изготовлен из солнечных батарей (при удалении защитного корпуса и защитных слоев) [87].

2. Твердотельный детектор может быть размещен вблизи образца, за счет чего создается высокая геометрическая эффективность. Может использоваться набор детекторов, позволяющий смешивать сигналы.

3. Детектор чувствителен лишь к высокоэнергетическим отраженным электронам, а не к вторичным электронам. На детектор также воздействует рентгеновское излучение, но его вклад относительно мал по сравнению с вкладом отраженных электронов. Твердотельный детектор может также детектировать и вторичные электроны при условии, что они будут сначала ускорены до достаточной энергии соответствующими приложенными потенциалами, как в детекторной системе со сцинтиллятором [88].

4. Общая эффективность зависит от энергии детектируемых электронов. Функция передачи (рис. 4.21) обычно линейно растет выше уровня пороговой энергии (из-за необходимости для электрона обладать достаточной энергией для перехода через внешний электрод и неактивный слой кремния). Из рис. 4.21 видно, что твердотельный детектор дает большой сигнал (усиление детектора) для высокоэнергетических отраженных электронов (гл. 3). Наличие порога приводит к полной отсечке низкоэнергетических отраженных электронов (<5 кэВ), которые наименее желательны, так как возникают на самом большом расстоянии от точки падения пучка. Реальную функцию передачи твердотельного детектора можно обычно измерить путем его установки непосредственно под пучком, изменяя энергию пучка при постоянном токе.

5. Твердотельный детектор дает усиление сигнала примерно на три порядка больше, чем усилитель тока. Усилитель тока

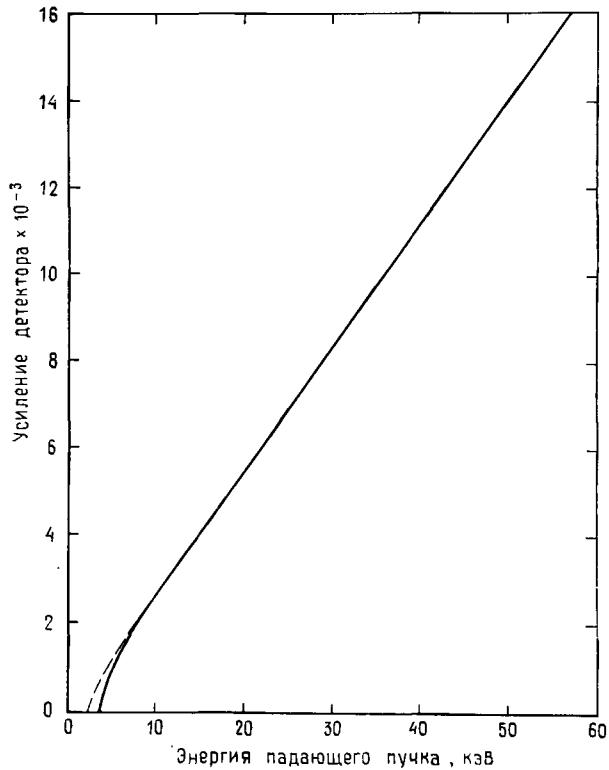


Рис. 4.21. Передаточная характеристика усовершенствованного твердотельного детектора в зависимости от энергии [86].
Верхний электрод: —— 20 мг/см² Au; — 40 мг/см² Au.

также необходим (предпочтительнее операционный усилитель), так как может быть использован для усиления тока на образец [89].

6. За счет емкости кремниевой пластины твердотельный детектор обычно обладает относительно узкой полосой пропускания, что затрудняет его использование при быстрых (телевизионных) развертках. Разработанные детекторы улучшенного типа с достаточно низкой емкостью могут работать в широкой полосе частот [86].

4.4.1.4. Поглощенный ток (образец в качестве детектора)

Образец представляет собой узел, в который втекают и из которого вытекают токи (рис. 4.22). Электроны пучка представляют собой втекающий в образец ток, в то время как отра-

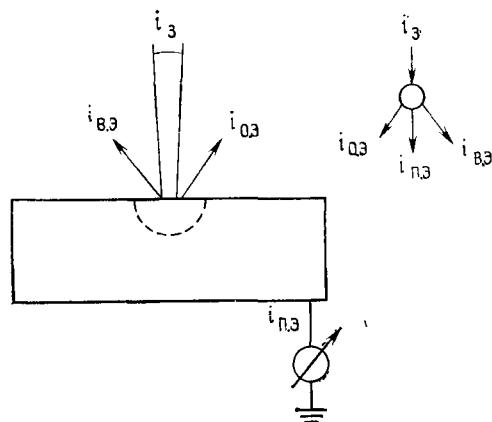


Рис. 4.22. Иллюстрация входящих и выходящих из образца токов.

i_3 — ток пучка; $i_{о.э}$ — ток отраженных электронов; $i_{в.э}$ — ток вторичных электронов; $i_{п.э}$ — ток поглощенных электронов. Показана также эквивалентная схема образца.

женные и вторичные электроны соответствуют вытекающим из него токам. Отметим, что в данном обсуждении протекания токов все электроны эквивалентны, несмотря на их энергию, так как токи соответствуют протеканию зарядов в единицу времени. Таким образом, отраженный электрон с энергией 15 кэВ и вторичный электрон с энергией 4 эВ оба представляют один заряд, уходящий из образца.

Закон Кирхгофа гласит, что сумма всех токов, входящих и выходящих из узла, должна равняться нулю, или иначе будет происходить накопление заряда. Для образца, исследуемого в РЭМ, токи имеют следующие величины: например, для медной мишени пучок с энергией 20 кэВ и током i_3 будет создавать ток отраженных электронов $i_{о.э}$, примерно равный $0,3i_3$, и ток вторичных электронов $i_{в.э}$ порядка $0,1i_3$.

Полный ток за счет выхода отраженных и вторичных электронов, таким образом, составляет лишь $0,4i_3$. Несмотря на разное направление токов, образец будет заряжаться, так как $i_{вых} < i_{вх}$. Стекание заряда может быть осуществлено с помощью контакта обычно проводником или проводящей пастой, подсоединения образца к электростатическому заземлению прибора (рис. 4.22). По этому проводнику потечет ток поглощенных электронов $i_{п.э}$ (известный также как поглощенный ток или ток на мишень), а значение его будет равно

$$i_{п.э} = i_3 - i_{о.э} - i_{в.э}. \quad (4.10)$$

В этом уравнении предполагается, что на образец не попадают вторичные электроны, образованные на стенах камеры за счет отраженных электронов. Баланс токов имеет вид

$$i_{вх} = i_3 = i_{вых} = i_{о.э} + i_{в.э} + i_{п.э}. \quad (4.11)$$

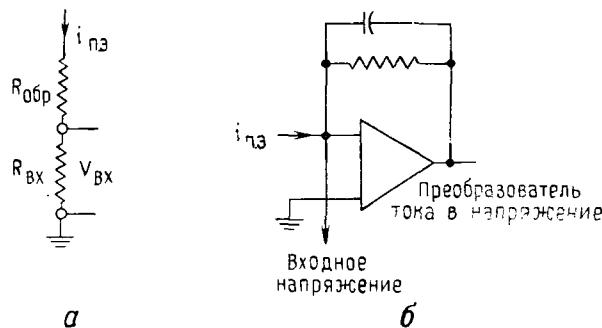


Рис. 4.23. Схема усилителя поглощенного тока с большим сопротивлением (а); схема усилителя поглощенного тока с преобразованием тока в напряжение (б).

$R_{обр}$ — сопротивление образца; $R_{вх}$ — сопротивление входного резистора; $i_{пэ}$ — поглощенный ток; $V_{вх}$ — падение напряжения на входном резисторе.

Сигнал поглощенного тока можно сделать чувствительным к эффекту отражения, подавая положительное напряжение порядка 50 В на образец для эффективного возврата вторичных электронов и предотвращения их выхода. Тогда уравнение (4.11) принимает вид

$$i_s = i_{o.s} + i_{п.э}. \quad (4.12)$$

Для того чтобы использовать сигнал поглощенного тока, ток образца должен пройти по пути на заземление через усилитель тока. Обычно встречаются два типа усилителей тока, как показано на рис. 4.23. В первом типе в цепь тока последовательно с образцом устанавливается большое сопротивление, на котором создается достаточное для усиления напряжение (рис. 4.23, а). Для того чтобы создать на сопротивлении падение напряжения в 1 В для токов в 10^{-9} — 10^{-11} А, должно использоваться сопротивление в 10^9 — 10^{10} Ом или более. Такое сопротивление трудно создать между образцом и землей с учетом других возможных утечек в области образец — столик. В более современном втором типе усилителя поглощенного тока (рис. 4.23, б) ток образца поступает на виртуальную землю операционного усилителя, чем снимается проблема создания большого сопротивления между образцом и землей. Усилитель такого типа может работать с токами образца менее 10^{-11} А при сохранении адекватной ширины полосы для пропускания высокочастотных компонент изображения [89].

4.4.2. Детекторы катодолюминесцентного излучения

Явление катодолюминесценции — это испускание электромагнитного излучения в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной области под действием электронной бомбардировки

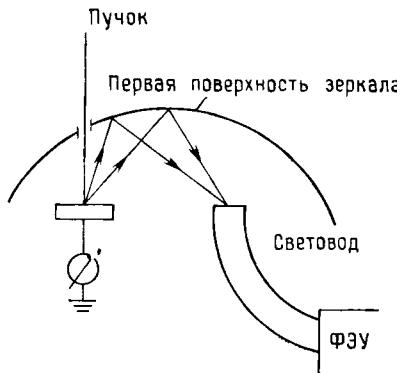


Рис. 4.24. Эллипсоидальный зеркальный коллектор для катодолюминесценции.

Образец располагается в одном из фокусов, а свет собирается в другом фокусе, откуда поступает на фотоумножитель.

ки — полезно для характеристики минералов, полупроводников и биологических объектов. Излучение регистрируется фотоумножителем и может быть разложено в спектр с помощью оптического спектрометра до поступления на фотоумножитель, что позволяет проводить спектральные измерения с высоким разрешением. Критическим элементом в конструкции детекторной системы является ее сопряжение с образцом. В простейшем случае это линза и световод для сбора светового излучения в достаточном телесном угле. В высокочувствительных детекторных системах над образцом устанавливается эллиптическое зеркало, в одном из фокусов которого находится образец [90, 91] (рис. 4.24). Входное отверстие позволяет пучку попадать на образец. Свет, испускаемый образцом, отражается зеркалом во второй фокус, где устанавливается световод для пропускания света к фотоумножителю. С помощью такой системы возможен сбор почти 100%-ного испускаемого света.

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

4.5. РОЛИ ОБРАЗЦА И ДЕТЕКТОРА В ФОРМИРОВАНИИ КОНТРАСТА ИЗОБРАЖЕНИЯ

4.5.1. Контраст

Можно дать следующее определение контраста:

$$C = (S_{\max} - S_{\min}) / S_{\max}, \quad (4.13)$$

где S_{\max} и S_{\min} представляют сигналы, регистрируемые в любых двух точках раstra сканирования. В соответствии с этим

определенением C — положительная величина и $0 \leq C \leq 1$. Контраст несет информацию в сигнале, связанную со свойствами образца, которые мы хотим определить. При обсуждении контраста мы должны рассматривать образец и интересующий нас детектор как замкнутую систему. Контраст, который мы можем наблюдать, должен быть создан первоначально за счет событий, происходящих внутри образца (например, рассеяние от различного рода атомов) или в непосредственной близости от поверхности (например, за счет электрического и магнитного полей над поверхностью образца). Впоследствии может произойти модификация контраста из-за определенных свойств используемого детектора. Однако сигнал, выходящий с детектора, содержит всю имеющуюся информацию для данных условий получения изображения. Последующие усиление и обработка сигнала, описанные в следующих разделах, могут служить лишь для управления представлением информации. Объем информации, содержащийся в сигнале, не может быть увеличен за счет детектора. В данном разделе мы рассмотрим два основных механизма формирования контраста: контраст, зависящий от атомного номера (или контраст от состава), и топографический контраст, с которыми встречаются при общем исследовании объектов как биологического, так и физического происхождения.

4.5.2. Контраст, зависящий от атомного номера элемента (контраст от состава, сигнал отраженных электронов)

Рассмотрим простейший возможный образец (рис. 4.25), представляющий собой аморфное твердое тело из чистого элемента, который обладает бесконечной толщиной по отношению к длине пробега электрона при данной энергии пучка. Область сканирования на образце много меньше поперечного размера образца, так что пучок (и область взаимодействия) никогда не достигает края образца. При таких условиях сигналы, эмиттируемые при всех положениях пучка, без учета статистических флуктуаций идентичны (последние будут обсуждаться далее в разделе «Качество изображения»). Из уравнения (4.13) видно, что в этом случае контраст наблюдаться не будет. Теперь рассмотрим чуть более усложненный образец (рис. 4.25, б), который состоит из двух четко разделенных областей, содержащих различные чистые элементы I и 2 и $Z_2 > Z_1$. Область сканирования на образце пересекает их границу, так что на изображении есть участки, когда пучок находится на элементе A и на элементе B . Из-за природы взаимодействия пучок — образец, рас-

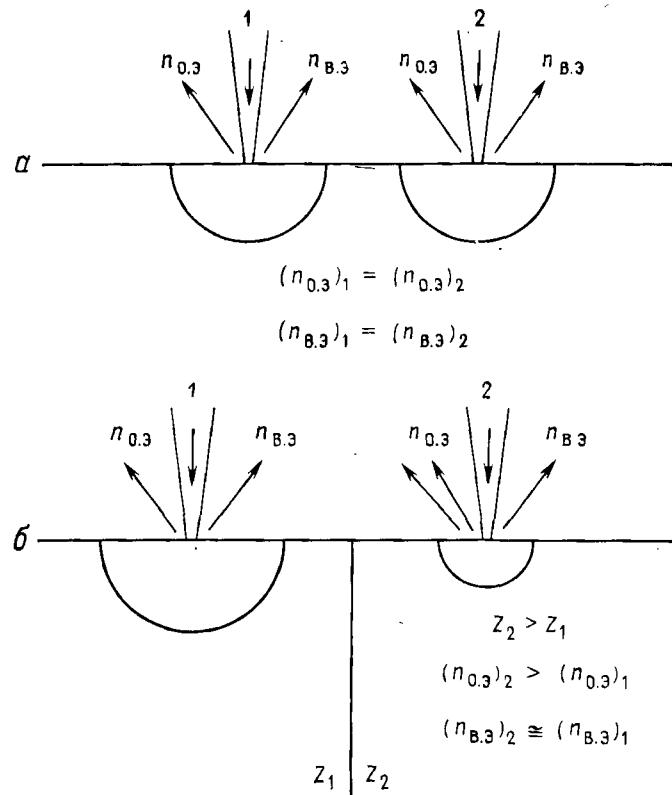


Рис. 4.25. Схема электронных потоков, испускаемых при двух положениях пучка.
а — для однородного по составу образца и б — для образца с различным составом.
 $n_{0.3}$ — количество отраженных электронов; $n_{B.3}$ — количество вторичных электронов.

смогут различаться по двум причинам:
1) число отраженных электронов известным образом зависит от атомного номера и 2) число вторичных электронов также зависит от атомного номера, но в меньшей и менее предсказуемой степени.

Предположим, что вторичная эмиссия одинакова для обоих элементов. При рассмотрении лишь отраженных электронов будет существовать контраст в сигнале, измеряемом между областями 1 и 2. Если мы будем использовать детектор типа сцинтиллятор — фотоумножитель, на который подано отрицательное напряжение смещения, или твердотельный детектор, то

на выходе получим сигнал, который пропорционален числу отраженных электронов:

$$S_{\text{дет}} \propto \eta; \quad (4.14)$$

контраст тогда будет равен

$$C = (S_2 - S_1)/S_2 = (\eta_2 - \eta_1)/\eta_2. \quad (4.15)$$

Так как коэффициент отражения с атомным номером в общем изменяется плавным и монотонным образом, то сигнал отраженных электронов может быть использован для получения информации об относительной разности в среднем атомном номере областей образца. Такой механизм контраста известен как «контраст, зависящий от атомного номера» (также «контраст от состава», или «Z-контраст»). Пример проявления механизма такого контраста показан на рис. 4.26, где светлые области имеют больший атомный номер, чем темные.

Уравнение (4.15) дает представление о расчете контраста, т. е. связь свойств образца, в данном случае состава и как он влияет на процесс отражения, и информации в контрасте, которую в принципе может дать изображение.

Учитывая свойства процесса отражения, обсуждавшиеся в гл. 3, можно вывести следующие характеристики контраста, зависящего от атомного номера.

1. Так как η монотонно возрастает с Z (или \bar{Z} в случае мишеней сложного состава), области с высоким средним атомным номером будут выглядеть яркими по сравнению с областями с низким атомным номером в образце.

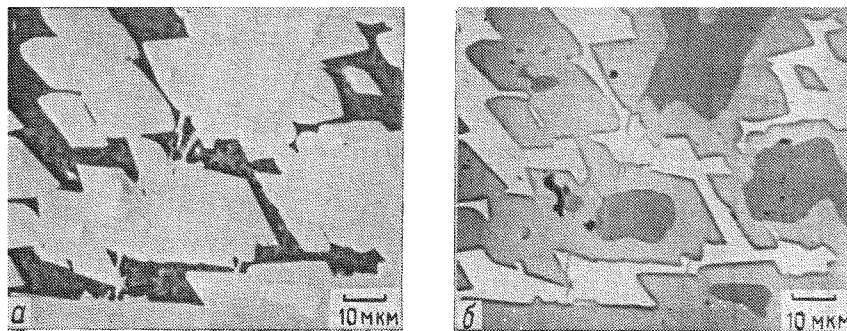


Рис. 4.26. Изображение в режиме отраженных электронов, полученное с помощью детектора Эверхарта — Торли, на сетку которого подано запирающее напряжение (a). То же самое изображение, но в режиме поглощенного тока (слабые вертикальные линии возникают за счет наводок) (б).
Образец: сплав алюминий — никель; энергия пучка 20 кэВ.

Таблица 4.4. Контраст, зависящий от атомного номера

Z_A	Z_B	η_A	η_B	C
13(Al)	14(Si)	0,153	0,164	0,067
13(Al)	26(Fe)	0,153	0,279	0,451
13(Al)	79(Au)	0,153	0,487	0,686
Соседние пары элементов				
13(Al)	14(Si)	0,153	0,164	0,067
26(Fe)	27(Co)	0,279	0,287	0,028
41(Nb)	42(Mo)	0,375	0,379	0,013
57(La)	58(Ce)	0,436	0,439	0,0068
78(Pt)	79(Au)	0,485	0,487	0,0041

2. Контраст, рассчитанный по уравнению (4.15) и по аппроксимации η в зависимости от Z [33] [см. уравнение (3.14), гл. 3] для нескольких комбинаций элементов, приведен в табл. 4.4. Например, элементы отличающиеся лишь на единицу по атомному номеру, создают слабый контраст, например Al и Si дают контраст, равный 0,067 (6,7%). Для элементов с большей разностью в атомном номере контраст много сильнее, например Al и Au дают контраст порядка 0,69 (69%).

3. Рассматривая соседние пары элементов периодической таблицы по мере возрастания атомного номера, видно, что контраст от атомного номера уменьшается за счет уменьшения наклона кривой зависимости η от Z при возрастании Z . Для случаев когда разность по Z составляет единицу, контраст составляет 6,7% для Al—Si, в то время как для Au—Pt контраст

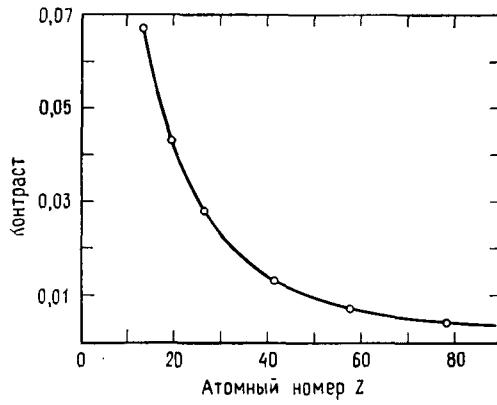


Рис. 4.27. Контраст, зависящий от атомного номера для соседней пары элементов ($\Delta Z=1$).

Контраст лишь за счет отраженных электронов.

падает до 0,41%. График контраста между соседними парами элементов, рассчитанный выше, дан на рис. 4.27, и некоторые примеры приведены в табл. 4.4. На рис. 4.27 не учитывался возможный вклад вторичных электронов. Таким образом, рассчитанные значения контраста пригодны для детектора, улавливающего лишь отраженные электроны, такого, как твердотельный детектор или детектор типа Эверхарта — Торнли, на который подано отрицательное напряжение смещения. Если учитываются также и вторичные электроны, формула для контраста становится более сложной:

$$C = (S_2 - S_1)/S_2 = [(e_{o,\alpha}\eta_2 + e_{v,\alpha}\delta_2) - (e_{o,\alpha}\eta_1 + e_{v,\alpha}\delta_1)]/(e_{o,\alpha}\eta_2 + e_{v,\alpha}\delta_2), \quad (4.16)$$

где $e_{o,\alpha}$ — эффективность сбора отраженных электронов, а $e_{v,\alpha}$ — эффективность сбора вторичных электронов. В общем случае $e_{v,\alpha} > e_{o,\alpha}$ для детектора Эверхарта — Торнли по причинам, обсуждавшимся ранее. Таким образом, действительная величина (и смысл) контраста, обусловленного атомным номером, может существенно подвергаться воздействию вторичных электронов, если δ_1 и δ_2 различны.

Коэффициент вторичной эмиссии не сильно зависит от атомного номера для энергий пучка выше 10 кэВ. Однако ниже 5 кэВ возрастание коэффициента вторичной электронной эмиссии может сильно влиять на наблюдаемый контраст от атомного номера. Отсутствие надежных данных о коэффициентах вторичной электронной эмиссии, в особенности при низкой энергии пучка, делает затруднительной интерпретацию контраста от атомного номера в этом диапазоне энергии.

4. Направленность эмиссии отраженных электронов может оказывать влияние на контраст от атомного номера за счет установки детектора по отношению к образцу. При нормальном падении пучка отраженные электроны распределены по косинусу, так что детектор, расположенный под большим углом выхода, будет захватывать большую долю отраженных электронов, чем детектор, регистрирующий сигнал при меньшем угле выхода. Таким образом, кольцевой твердотельный детектор, расположенный над образцом под большим углом выхода, будет более эффективным при отображении контраста от атомного номера, чем детектор, установленный под малым углом выхода.

5. Спектр отраженных электронов по энергиям имеет значительно более выраженный максимум при больших значениях E/E_0 при возрастании атомного номера (гл. 3). Таким образом, детектор, который, в частности, чувствителен к электронам высоких энергий, будет иметь тенденцию к увеличению контраста от атомного номера для элементов с высоким Z относитель-

но элементов с низким Z . Твердотельный детектор имеет такую зависящую от энергии передаточную характеристику (рис. 4.21).

6. Особые свойства (зависимость от энергии, эффективность сбора и т. д.) детекторов электронов, таких, как твердотельный детектор или детектор Эверхарта — Торнли, могут значительно изменять контраст от атомного номера по сравнению со значениями, предсказываемыми расчетами контраста. Единственный сигнал, который дает контраст, подобный рассчитанному из уравнения (4.15), это сигнал поглощенного тока. Это в частности справедливо, если образец находится под положительным напряжением смещения для возврата вторичных электронов, так что только процесс отражения влияет на сигнал поглощенного тока. Контраст в режиме поглощенного тока нечувствителен к траекторным эффектам, так как единственным требованием, налагаемым на величину поглощенного тока, является то, чтобы электрон покидал образец; направление же, в котором он вылетает, не имеет значения.

Величина контраста в режиме поглощенного тока может быть связана с контрастом в режиме отражения электронов на основе следующих соображений. Из уравнения (4.12) для случая, когда образец находится под напряжением смещения, получаем

$$i_3 = i_{0.9} + i_{\pi.9}. \quad (4.17)$$

Рассматривая разницу между этими сигналами Δ в двух любых точках на изображении имеем

$$\Delta i_3 = 0 = \Delta i_{0.9} + \Delta i_{\pi.9}, \quad (4.18)$$

поскольку ток пучка остается постоянным при сканировании. Преобразование уравнения (4.18) дает

$$\Delta i_{0.9} = -\Delta i_{\pi.9}. \quad (4.19)$$

То есть контраст между двумя точками изображения меняется на обратный, когда сравниваются изображения в отраженных электронах и в поглощенном токе, как видно на рис. 4.26. Так как поглощенный ток уменьшается с возрастанием атомного номера, то темные области на рис. 4.26, б имеют самый большой атомный номер. Деля обе части уравнения на ток пучка i_3 , получаем

$$\Delta i_{0.9}/i_3 = -\Delta i_{\pi.9}/i_3. \quad (4.20)$$

Обозначая $i_{0.9} = \eta i_3$, а $i_{\pi.9} = (1-\eta) i_3$, имеем

$$\eta (\Delta i_{0.9}/i_{0.9}) = -(1-\eta) \Delta i_{\pi.9}/i_{\pi.9}, \quad (4.21)$$

$$\Delta i_{\pi.9}/i_{\pi.9} = -[\eta/(1-\eta)] (\Delta i_{0.9}/i_{0.9}). \quad (4.22)$$

Таким образом, для получения контраста в режиме поглощенного тока значения $C = \Delta i_{o,z}/i_{o,z}$, табл. 4.4 должны быть модифицированы на фактор $-[\eta/(1-\eta)]$.

4.5.3. Контраст от состава образца [режим вторичных электронов]

В общем случае коэффициент вторичной электронной эмиссии не сильно изменяется с атомным номером по измерениям на чистых элементах, так что контраст, обусловленный составом (контраст от состава), обычно не наблюдается в этом режиме. Имеются литературные данные [92, 93], в которых описываются представляющие интерес исключения, когда в режиме вторичной электронной эмиссии наблюдался сильный контраст от состава объекта. Пример такого контраста представлен на рис. 4.28 [93]. На изображении карбида кремния, полученного на связке, во вторичных и отраженных электронах наблюдается сильный контраст между внутренними и внешними областями зерна карбида кремния. На изображении, полученном в отраженных электронах, контраст между этими областями не наблюдается, наблюдается лишь обычный контраст от атомного номера между зернами SiC и межгранулярным кремнием. В работе [93] предполагается, что контраст в режиме вторичных электронов возникает за счет различия в коэффициенте вторичной электронной эмиссии из-за разного содержания примеси. Так как карбид кремния является полупроводником, то наличие малых концентраций (следов) примесей может изменять акцепторные уровни в электронной зонной структуре, которая определяет вторичную электронную эмиссию. Общее изменение химического состава из-за наличия таких примесей настолько мало, что разность в среднем атомном номере недостаточна для того, чтобы создать заметный контраст от атомного номера на изображении в отраженных электронах.

Контраст от атомного номера в режиме вторичных электронов очень чувствителен к условиям на поверхности образца. Наныленный слой углерода или слой загрязнения, возникающий под действием электронной бомбардировки, может полностью подавить контраст, который мы видим на рис. 4.28, а.

4.5.4. Компоненты контраста

Приведенные выше рассуждения показывают, что контраст, который обычно содержится в сигнале, выходящем с детектора, является сложной функцией свойств объекта, несущих информацию электронов и детектора. Отметим различные компоненты контраста.

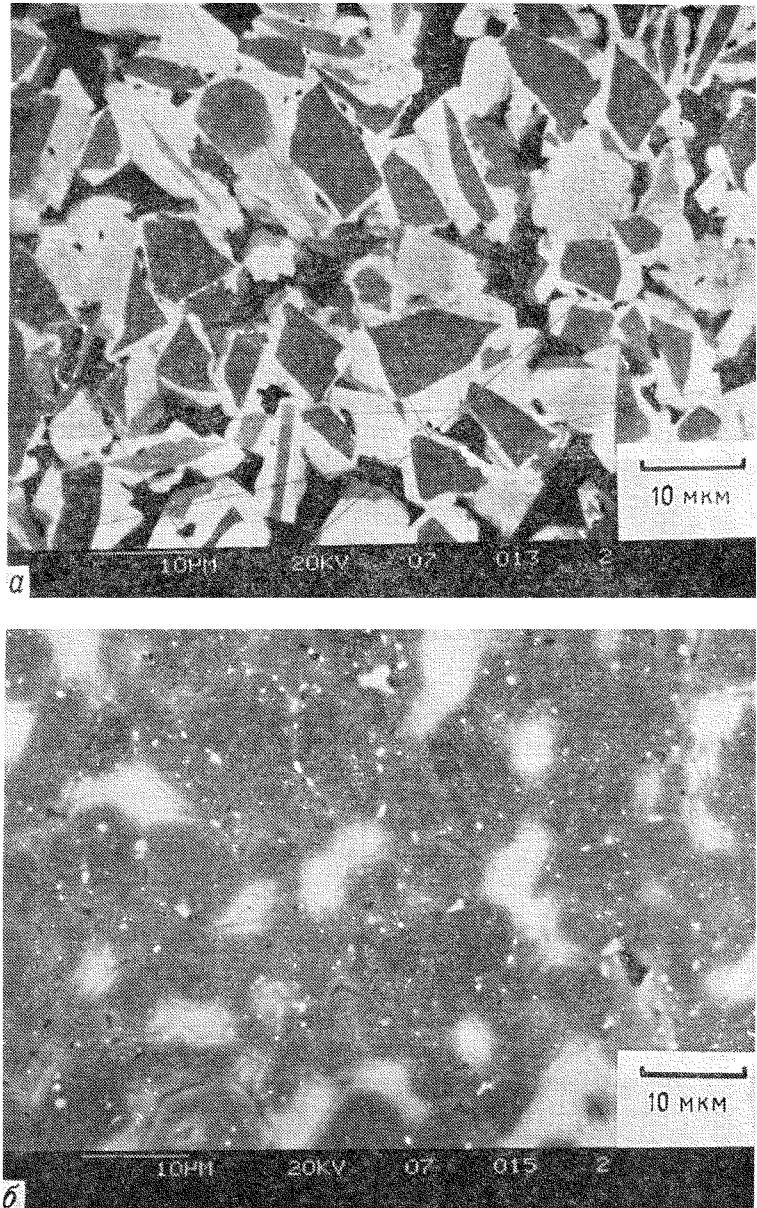


Рис. 4.28. Обусловленный составом контраст изображения, наблюдаемый в суммарном режиме вторичных и отраженных электронов (а). Изображение той же области в отраженных электронах (б).

Оба изображения получены с помощью детектора Эверхарта -- Торили, Энергия пучка 20 кэВ. (С разрешения Trevor Page, University of Cambridge.)

а. **Компонента, обусловленная количеством вылетающих частиц.** Эта компонента относится к контрасту, возникающему за счет различия количества электронов, выходящих из объекта при различных положениях пучка, из-за различных свойств объекта. Контраст от атомного номера, наблюдаемый в режиме поглощенного тока, является ярким примером контраста, обусловленного количеством вылетающих частиц.

б. **Компонента, обусловленная траекторными эффектами.** Эта компонента связана с эффектами контраста, зависящими от траекторий электронов после выхода из образца.

в. **Энергетическая компонента.** Эта компонента возникает из-за того, что контраст может создаваться лишь определенной частью отраженных электронов за счет наличия у них распределения по энергиям.

4.5.5. Топографический контраст

4.5.5.1. Природа

Топографический контраст возникает за счет того, что отражение электронов и вторичная электронная эмиссия зависят от угла падения пучка на образец. Угол падения будет меняться из-за неровностей (топографии) образца, приводя к образованию контраста, связанного с физической формой объекта. Топографический контраст — это наиболее часто встречающийся контраст в растровой электронной микроскопии общего назначения.

На основе информации, представленной в гл. 3, можно ожидать, что следующие эффекты дадут вклад в формирование топографического контраста.

1. Общий коэффициент отражения монотонно возрастает в зависимости от наклона образца. Этот эффект создает компоненту топографического контраста, обусловленную количеством частиц.

2. Угловое распределение отраженных электронов зависит от наклона образца. При нормальном падении ($\theta=0^\circ$) распределение подчиняется закону косинуса, в то время как при $\theta>0^\circ$ распределение становится более вытянутым в направлении прямого рассеяния, а максимум находится в плоскости пучка и нормали к поверхности. Направленность отражения при наклонных поверхностях образца создает траекторную компоненту топографического контраста в режиме отраженных электронов.

3. Полный коэффициент вторичной электронной эмиссии изменяется в зависимости от угла наклона поверхности, приблизительно как $\delta=\delta_0 \sec \theta$. Таким образом, на наклонных поверх-

ностях образуется больше вторичных электронов, чем в плоскостях, перпендикулярных пучку, что приводит к возникновению в режиме вторичной электронной эмиссии компоненты топографического контраста, обусловленной количеством частиц. Угловое распределение вторичных электронов с наклоном меняется неизначительно.

Наблюдаемый в действительности контраст является сложной сверткой свойств взаимодействия пучок — образец и свойств детектора. Мы рассмотрим, как возникает контраст при регистрации с каждым типом детектора, считая представителем широкого класса объектов с неоднородной поверхностью образец с фасеточной поверхностью излома, показанной на рис. 4.10.

4.5.5.2. Топографический контраст с детектором Эверхарта — Торнли (Э—Т)

а. **Отраженные электроны.** Сначала рассмотрим возникновение топографического контраста за счет отраженных электронов, регистрируемого с помощью детектора Э—Т, т. е. когда цилиндр Фарадея, для исключения вторичных электронов, находится под отрицательным напряжением (рис. 4.29, а). При этом в принципе три характеристики детектора Э—Т влияют на наблюдаемый контраст: 1) детектор направлен на образец анизотропно, так как он расположен с одной стороны; 2) телесный угол сбора отраженных электронов мал, так что детектируются лишь те электроны, которые рассеяны точно в направлении детектора; 3) детектор расположен под большим углом к пучку, обычно более 50° (то есть угол выхода мал). Изображение образца, полученное в таких условиях, приведено на рис. 4.29, б и характеризуется тем, что на нем имеются как области, создающие очень сильный сигнал, так и области, от которых сигнал вообще отсутствует. В результате контраст на конечном изображении выглядит очень резким, состоит в основном из белых и черных областей и содержит относительно мало участков, дающих промежуточный диапазон уровней серого. Такая картина может быть объяснена следующим образом. Хотя на всех поверхностях, бомбардируемых первичным пучком, возникают отраженные электроны лишь с тех поверхностей, которые обращены к детектору, на него попадает по крайней мере некоторая часть отраженных от них электронов, давая полезный сигнал. С любой поверхности, наклоненной в сторону от детектора, к детектору будет выходить очень мало отраженных электронов, в результате чего сигнал будет слабым, а следовательно, будет получено мало информации, кроме той, что поверхность наклонена в сторону от детектора.

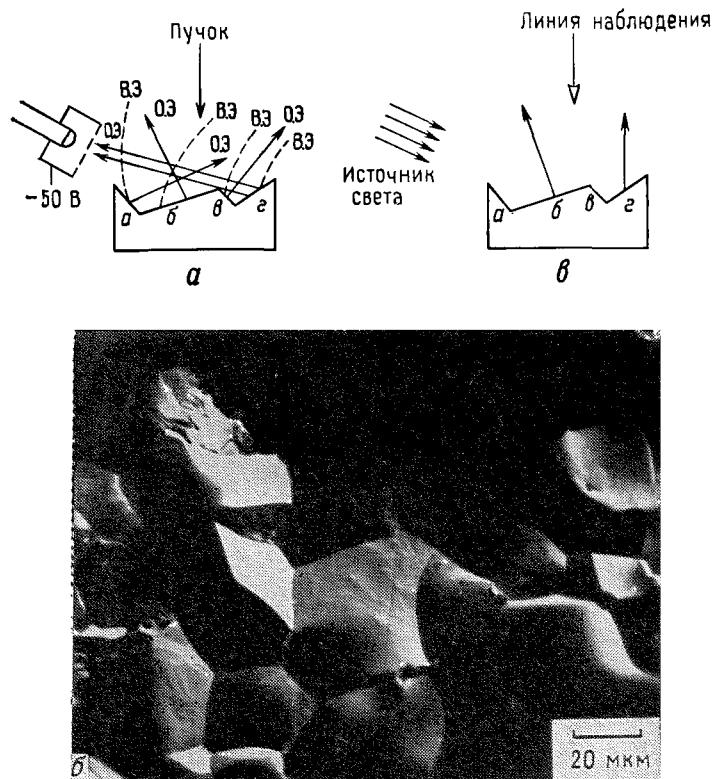


Рис. 4.29. Сбор электронов со случайно ориентированных поверхностей (а). Изображение поверхности излома железа при такой конфигурации детектора (б). Эквивалентное световое освещение, необходимое для получения такой же картины, как на снимке (в).

На детектор Эверсхарта — Ториля подано отрицательное напряжение. Прямые линии — траектории отраженных электронов; штрихпунктирные кривые — траектории вторичных электронов. Энергия пучка 15 кэВ.

Так как мы склонны интерпретировать изображения в соответствии со средой, где мы находимся, а именно там, где свет взаимодействует с материей, то там, где это возможно, полезно рассмотреть светооптическую аналогию изображений в РЭМ [94]. Светооптическая аналогия для рис. 4.29, б показана на рис. 4.29, в. Изображение эквивалентно тому, которое мы могли бы увидеть, если шероховатый объект освещался бы лишь направленным источником света, например лампой-вспышкой, расположенной под малым углом с одной стороны от образца, т. е. при косом освещении. Наблюдатель смотрел бы на обра-

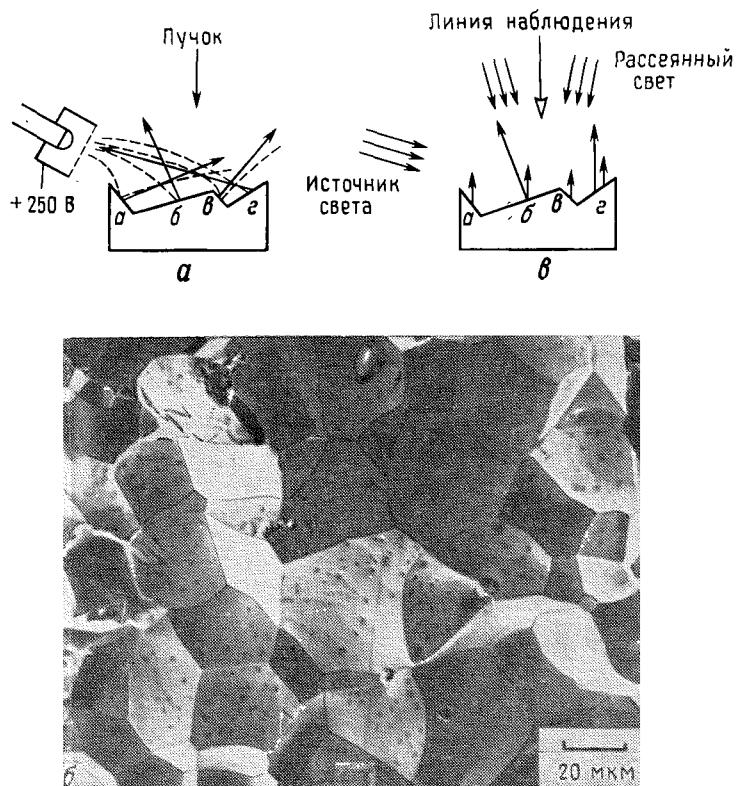


Рис. 4.30. Сбор электронов с произвольно ориентированных поверхностей. На детектор Эверхарта — Торнли подано положительное напряжение (а). Изображение поверхности излома железа при такой конфигурации детектора; то же поле зрения, что и на рис. 4.29, б (б). Эквивалентное световое излучение, необходимое для получения такой же картины, как на снимке б (в). Энергия пучка 15 кэВ.

зец сверху вниз. Участки поверхности образца, обращенные к источнику света, выглядят светлыми, в то время как те, которые обращены в сторону от источника света, выглядят почти совершенно черными.

б. Вторичные и отраженные электроны. Рассмотрим теперь случай, когда цилиндр Фарадея находится под положительным напряжением, так что происходит также сбор вторичных электронов (рис. 4.30, а). Отметим, что сбор отраженных электронов происходит тем же самым образом, как и в предыдущем случае (рис. 4.29, в). Мы считаем, что вторичные электроны будут эмиттироваться со всех бомбардируемых пучком поверхностей,

причем их число будет резко возрастать с ростом эффективного локального угла наклона. Конtrast от двух поверхностей с различным наклоном может быть найден дифференцированием закона секанса для вторичной электронной эмиссии. Так, $d\delta = -\sec \theta \tan \theta d\theta$, а $C = d\delta / \delta = \tan \theta d\theta$, где θ — средний угол наклона двух поверхностей, а $d\theta$ — разница в угле наклона. Самое большое влияние на вид изображения оказывает эффективность сбора детектором вторичных электронов. Вторичные электроны собираются в некоторой мере со всех поверхностей бомбардируемого пучком образца, включая поверхности, наклоненные в сторону от детектора и которые не создавали полезный сигнал в режиме отраженных электронов.

Полученное изображение (рис. 4.29, б) выглядит более равномерно освещенным, причем сигналы идут со всех поверхностей. Отметим, что изображение правильно считать как изображение в суммарном сигнале вторичных и отраженных электронов — факт, который часто упускают из вида. При интерпретации топографических изображений важно учитывать оба вклада в сигнал. Сравнивая рис. 4.29, б (лишь отраженные электроны) и 4.30, б (отраженные и вторичные электроны), отметим, что те фасетки, которые были светлыми на изображении в отраженных электронах, остаются светлыми и на изображении в суммарном сигнале вторичных и отраженных электронов. Принципиальное различие, связанное с добавкой вторичных электронов, состоит в получении некоторого сигнала с бомбардируемым пучком поверхностей, что сглаживает резкий контраст в одних отраженных электронах и обеспечивает сбор информации со всего поля зрения. Наличие сигнала отраженных электронов дает наибольшую информацию с точки зрения топографии, т. е. является ли данная неоднородность выпуклостью или впадиной.

Светооптической аналогией для случая суммарного сигнала вторичных и отраженных электронов является освещение от косого, направленного источника, представленного на рис. 4.29, в, в совокупности с освещением рассеянным светом со всех сторон, так что наблюдатель, находящийся над образцом, видит освещенными все участки объекта, по крайней мере частично.

4.5.5.3. Светооптическая аналогия

Точное понимание светооптической аналогии необходимо для того, чтобы установить правильную точку зрения при анализе изображений шероховатых объектов в РЭМ детектором Эверхарта — Торнли, на который подано положительное напряжение. Для того чтобы установить эквивалентность между ситуа-

цией в РЭМ и наблюдателем, мы должны подобрать компоненты с одинаковыми характеристиками. Глаз имеет такую же высокую направленность, как и электронный пучок, а следовательно, мы вообразим, что наблюдатель смотрит вниз через апертурную диафрагму. Детектор Э—Т обладает как свойством высокой направленности (для отраженных электронов), так и диффузной характеристикой (для вторичных электронов). В нашей обычной повседневности у нас есть направленное освещение сверху (солнце) и направленное во все стороны диффузное освещение за счет атмосферного рассеяния. Таким образом, мы представим, что образец освещается источником света, состоящим из направленного от детектора Э—Т светового пучка и общего внутри всей камеры образцов источника рассеянного света. Таким образом, для интерпретации изображения мы представим, что мы можем поместить глаз над образцом, освещение которого производится из положения детектора. Световые области должны быть обращены к источнику света. Так как мы привыкли иметь дело с освещением сверху, то более естественно интерпретировать смысл топографии, когда детектор Э—Т расположен сверху изображения. Если наблюдатель бессознательно рассматривает изображение с кажущимся освещением, идущим не сверху, а по другому направлению, то возможно, что смысл топографии может стать противоположным. Поэтому условие освещения сверху должно всегда использоваться при представлении микрофотографий РЭМ.

Хотя этот метод интерпретации топографического контраста является успешным в большинстве случаев, встречаются случайные изображения, на которых смысл топографии не очевиден, возможно, из-за особенностей сбора электронов. В таких случаях могут понадобиться наклон и поворот образца либо изготовление стереопар для определения точного смысла топографии.

4.5.5.4. Топографический контраст, получаемый с помощью других детекторов

а. Твердотельный детектор. Картина шероховатого образца на изображении, полученном с помощью твердотельного детектора, значительно меняется с изменением угла выхода. При большом телесном угле с детектором, расположенным вблизи пучка с большим углом выхода (рис. 4.31, *a*), сигнал собирается со всех поверхностей, причем, как показано на рис. 4.32, *a*, яркость уменьшается при увеличении наклона поверхности. Если используется детектор с большой площадью или пара детекторов, работающих в режиме суммирования, то траекторные эффекты контраста в некотором роде уменьшаются, поскольку

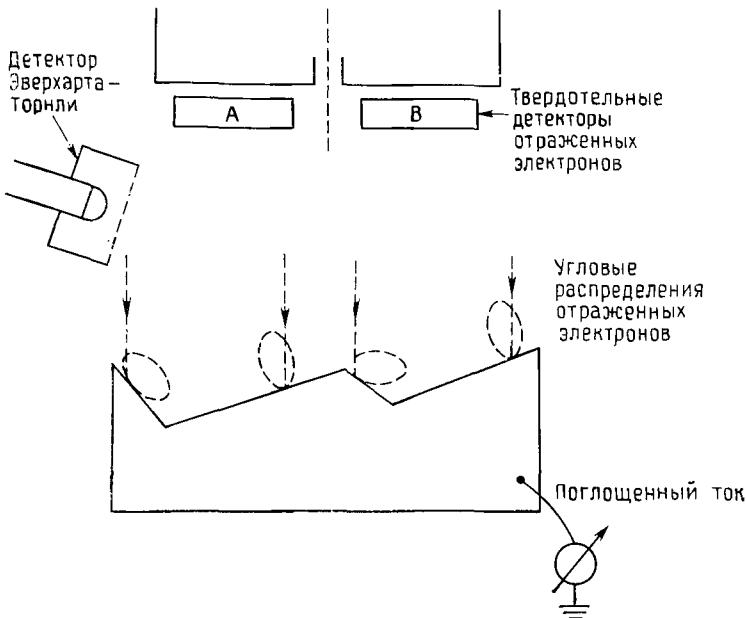


Рис. 4.31. Сбор электронов со случайно наклоненных поверхностей с помощью большого кольцевого твердотельного детектора или парного твердотельного детектора.

электроны, эмиттированные с поверхностей, наклоненных в противоположных направлениях по отношению к пучку, все же при большом угле сбора имеют вероятность попасть на детектор. Однако знак контраста обращается и, таким образом, топография выглядит «наизнанку» (сравните рис. 4.29, б и 4.32, а). Со щелевым детектором, работающим в разностном режиме, чувствительность к изменению траекторий гораздо больше, за счет чего восприятие топографии сохраняется при условии, что разностный сигнал используется для создания мнимого освещения сверху (рис. 4.32, б).

б. **Поглощенный ток.** Непосредственное изображение шероховатой поверхности, получаемое в режиме поглощенного тока и показанное на рис. 4.33, а, заметно отличается от эмиссионных изображений, получаемых с помощью детектора Э — Т. Из-за обращения контраста вытекающее из уравнения (4.22) восприятие топографии кажется противоположным тому, к которому привык наблюдатель, так как те поверхности, которые расположены ближе к нормали к пучку, выглядят самыми яркими. Для того чтобы понять топографию образца, часто инвертируют контраст в соответствующем канале усилителя, созда-

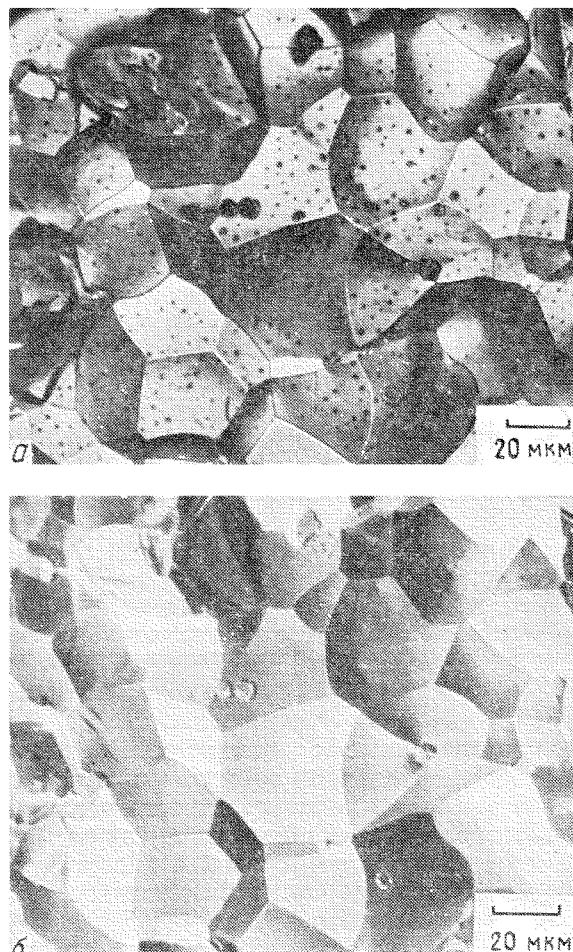


Рис. 4.32. Изображение, полученное в режиме суммирования сигналов с помощью парного детектора (то же поле зрения, что и на рис. 4.30, б) (а). Изображение, полученное в режиме вычитания сигналов (б). Энергия пучка 15 кэВ.

вая инвертированное изображение в режиме поглощенного тока (рис. 4.33, б), которое воспроизводит контраст так же, как и в эмиссионном режиме. Инвертированное изображение шероховатой поверхности в режиме поглощенного тока характеризуется отсутствием резких перепадов контраста по сравнению с изображением в отраженных электронах, получаемом с помощью

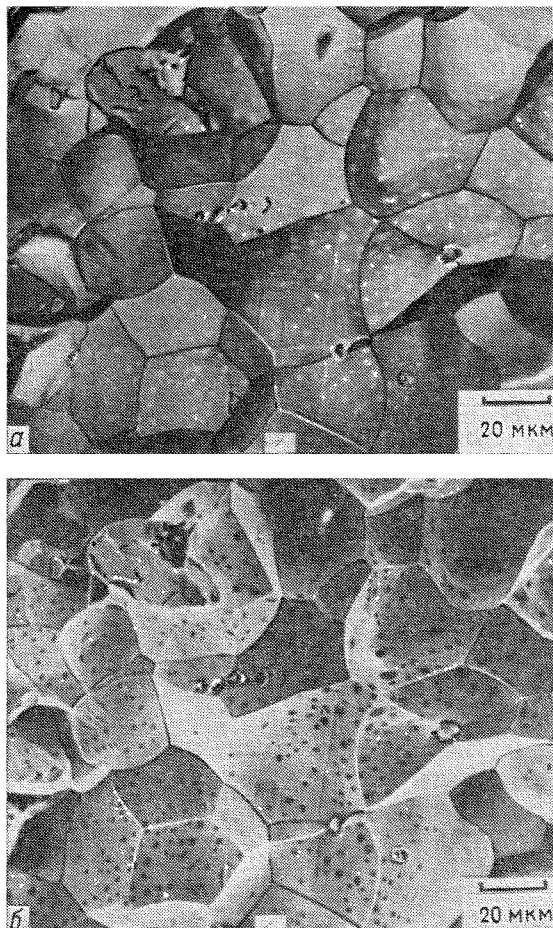


Рис. 4.33. Прямое изображение в поглощенном токе того же поля зрения, как на рис. 4.30, б (а). Инвертированное изображение в режиме поглощенного тока, соответствующее а (б). Энергия пучка 15 кэВ.

детектора Э—Т. Конtrаст в режиме поглощенного тока создается лишь за счет эффектов, связанных с количеством вылетающих частиц: изображения в поглощенном токе не подвергаются влиянию траекторных и энергетических воздействий. Таким образом, исключается эффект затемнения. Инвертированное в режиме поглощенного тока изображение образца, положительно смещенного для исключения влияния вторичных электронов, эквивалентно тому изображению, которое мы увидели бы

с помощью твердотельного детектора в виде полусферы над образцом, собирающего все отраженные электроны.

Режим поглощенного тока имеет некоторые преимущества, которые следует отметить:

1. Так как контраст не зависит от того, что происходит с электронами после того, как они покинули образец, режим поглощенного тока может всегда быть использован для получения изображения даже в тех случаях, когда стандартный детектор в эмиссионном режиме находится в невыгодном положении из-за плохой геометрии сбора.

2. Так как коэффициент отражения и вторичной эмиссии монотонно возрастает с наклоном, то изображение в поглощенных электронах может быть использовано в смысле количественной оценки наклона поверхности относительно пучка. Так, на рис. 4.33, б все поверхности, создающие одинаковый уровень сигнала, находятся под одинаковым наклоном относительно пучка.

3. Сигнал поглощенного тока может быть использован для разделения воздействия контраста, обусловленного количеством вылетающих частиц от траекторного и/или энергетического воздействий.

4.6. КАЧЕСТВО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Учитывая, что образец в РЭМ способен создавать контраст, мы теперь рассмотрим, какой должен выполняться критерий, чтобы получить изображение на электронно-лучевой трубке, передающей наблюдателю эту информацию о контрасте. Эти критерии могут быть разделены на два класса: 1) соотношение для контраста, потенциально определяющее качество сигнала, и 2) методы обработки сигнала, которые должны быть использованы для действительной передачи информации о контрасте в видимый для глаза сигнал.

4.6.1. Качество сигнала и информация о контрасте

Мы все знакомы с ежедневной проблемой попытки настройки домашнего телевизора, работающего от удаленной телевизионной станции. Если сигнал от станции слабый, мы получим, что качество изображения деталей на экране завуалировано наличием шума, а именно случайными флюктуациями яркости точек изображения, которые накладываются на действительный сигнал, изменяют контраст, который мы хотим видеть. Наличие флюктуаций, или шума, ограничивающих информацию, имеющуюся на изображении, обычное явление для всех процессов отображения.

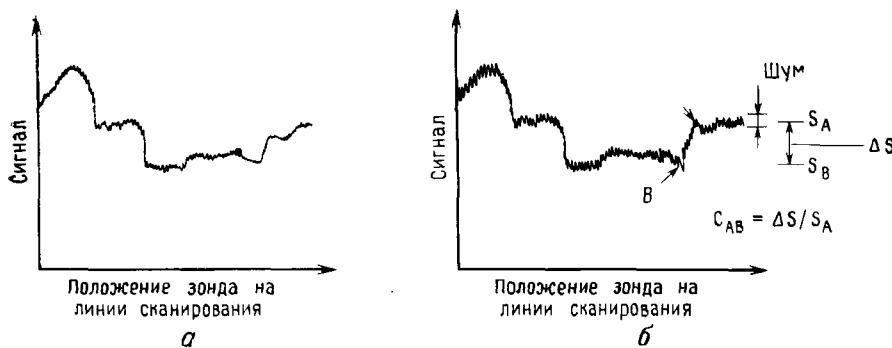


Рис. 4.34. Вид осциллограммы при однократном сканировании поперек поля зрения (а). Картина, получаемая при наложении осциллограмм при многократном сканировании вдоль одной и той же линии на образце (б); А и В представляют собой две произвольно выбранные точки.

Если строчная развертка проходит через область образца, то сигнал, поступающий с детектора, может быть зарегистрирован на осциллографе, причем по горизонтальной оси откладывается положение растра, а в вертикальном Y -направлении вычерчивается сигнал (рис. 4.34). Мы можем идентифицировать сигналы в любых интересующих нас двух точках, например S_A и S_B , и рассчитать контраст по уравнению (4.13). Если такая же строчная развертка повторяется, то мы обнаружим, что осциллограммы на экране точно не налагаются друг на друга. Если сигнал, поступающий из одного и того же положения пучка, повторно регистрируется за время регистрации элемента изображения t , то номинально идентичные отсчеты сигнала меняются. Процесс регистрации изображения в растровом электронном микроскопе в основе своей состоит в счете дискретных событий, например вторичных электронов, поступающих со случайным по времени распределением за время зондирования. Измерение сигнала S включает в себя счет числа событий n на детекторе. Вследствие того что события распределены случайным образом во времени, последовательные отсчеты в одной и той же точке будут отличаться от среднего значения \bar{n} на величину $\bar{n}^{1/2}$. Качество сигнала можно выразить через отношение сигнала к шуму

$$S/N = \bar{n}/\bar{n}^{1/2} = \bar{n}^{1/2}. \quad (4.23)$$

По мере увеличения числа средних отсчетов отношение S/N улучшается. Отношение S/N изображения в РЭМ может быть оценено при горизонтальной развертке, регистрируемой на осциллографе, схематически показанной на рис. 4.34, б. Шум оценивается по ширине осциллограммы, а сигнал в интересующей нас точке может быть измерен непосредственно.

Роуз [95] проделал обширное исследование способности наблюдателей детектировать сигнал между двумя точками на телевизионном изображении при наличии шума. Он установил, что для того чтобы средний наблюдатель мог различить разность в сигнале между двумя точками ΔS , обусловленную контрастом, она должна превышать шум N в 5 раз:

$$\Delta S > 5N \text{ (критерий Роуза).} \quad (4.24)$$

Критерий качества изображения может быть использован для вывода соотношения между пороговым контрастом, т. е. минимальным уровнем контраста, потенциально присутствующим в сигнале, и током пучка. Рассмотрим шум в единицах числа событий сигнала

$$\Delta S > 5\bar{n}^{1/2}. \quad (4.25)$$

Уравнение (4.25) может быть преобразовано в выражение для контраста посредством деления на величину сигнала S :

$$\Delta S/S = C > 5\bar{n}^{1/2}/S = 5\bar{n}^{1/2}/\bar{n} \quad (4.26)$$

или

$$C > 5\bar{n}^{1/2} \text{ и } \bar{n} > (5/C)^2. \quad (4.27)$$

Уравнение (4.27) показывает, что, для того чтобы наблюдать данный уровень контраста C , на элементе изображения должно быть собрано среднее число носителей сигнала \bar{n} , задаваемое величиной $(5/C)^2$. Так как носителями сигнала являются электроны, то число электронов, которое должно быть детектировано в точке на изображении во время τ , может быть представлено через ток сигнала i_c

$$i_c = \bar{n}e/\tau, \quad (4.28)$$

где e — заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Подставляя уравнение (4.27) для \bar{n} , мы получаем

$$i_c > 25e/C^2\tau. \quad (4.29)$$

Ток пучка i_3 отличается от тока сигнала i_c за счет эффективности сбора сигнала ε , которая зависит от характера взаимодействия пучка с образцом и от параметров детектора:

$$i_c = i_3\varepsilon. \quad (4.30)$$

Объединяя уравнения (4.29) и (4.30), получаем

$$i_3 > 25(1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл})/\varepsilon C^2\tau. \quad (4.31)$$

Время облучения точки изображения τ может быть заменено временем кадровой развертки t_k с помощью соотношения

$\tau = t_k / n_{эл}$, где $n_{эл}$ — число элементов изображения в кадре. Для высококачественного изображения $n_{эл} = 10^6$ (матрица 1000×1000). Тогда пороговый ток может быть выражен следующим образом:

$$i_s > 4 \cdot 10^{-12} / e C^2 t_k \frac{K_л}{c} \text{ или } A \text{ (пороговое уравнение).} \quad (4.32)$$

Пороговое уравнение позволяет рассчитать минимальный ток, который должен быть использован для детектирования определенного уровня контраста C между двумя точками на изображении для заданного времени кадровой развертки и эффективности сбора [94]. Другими словами, если мы определим, что должен быть использован заданный ток пучка, то пороговое уравнение позволяет нам рассчитать наименьшее значение контраста, которое возможно отобразить. Объекты в поле зрения, которые не создают такой пороговый контраст, не могут быть различимы от случайных флуктуаций фона.

Взаимосвязь параметров в пороговом уравнении представлена на графике, показанном на рис. 4.35. Этот график был полу-

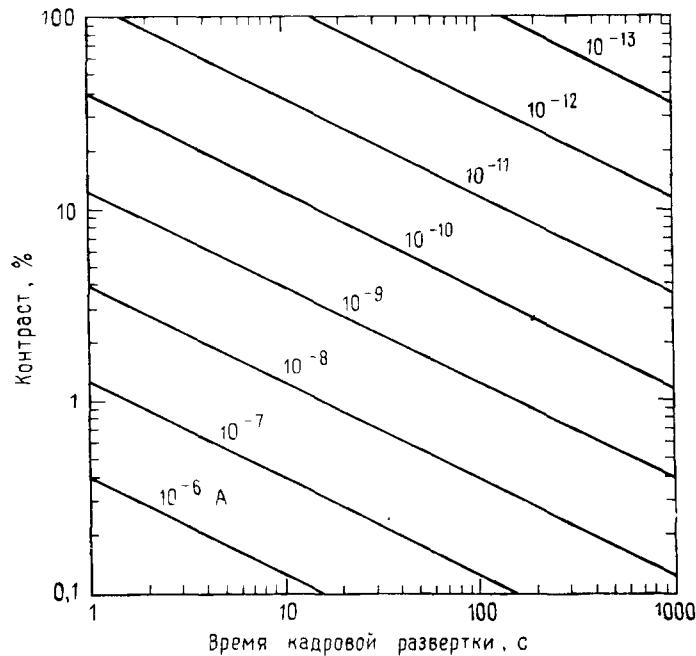


Рис. 4.35. График, представляющий взаимосвязь между параметрами контраста, кадровой развертки и тока пучка в пороговом уравнении.

чен в предположении, что эффективность сбора β равна 0,25, т. е. из каждого бомбардирующих образец четырех электронов один носитель сигнала, электрон (отраженный или вторичный), попадает на коллектор. Такая эффективность сбора является разумной для мишени с большими коэффициентами отражения и вторичной электронной эмиссии, таких, как золото, при детектировании электронов с помощью детектора Э—Т или твердотельного детектора большого размера. Из графика можно сразу видеть, что, для того чтобы отобразить уровень контраста порядка 0,10 (10%) при времени кадровой развертки 100 с, ток пучка должен превышать 10^{-11} А. Для наблюдения контраста величиной в 0,005 (0,5%) должен быть использован уже ток пучка в 10^{-8} А.

Другими словами, если используется ток пучка порядка 10^{-10} А, все объекты с контрастом менее 0,05 (5%) на уровне фона теряются в шуме.

4.6.2. Стратегия получения изображений в РЭМ

Пороговое уравнение (4.32) и уравнение яркости $\beta = 4i_3/\pi^2 d^2 a^2 A/(\text{см}^2 \cdot \text{ср})$ образуют основу стратегии получения оптимального изображения в РЭМ. Пороговое уравнение связывает основные свойства детекторной системы образца (пучка), т. е. контраст и эффективность сбора, с параметрами микроскопа, т. е. током пучка и временем кадровой развертки. Уравнение яркости связывает этот ток пучка с минимальным размером зонда и расходимостью, которые могут быть получены.

Для иллюстрации стратегии планирования эксперимента по получению изображения в РЭМ рассмотрим следующую ситуацию. Мы хотим получить изображение плоского, полированного образца, который наблюдается с торца. Образец состоит из чередующихся слоев алюминия и железа различной толщины. Мы хотим знать минимальный ток пучка, необходимый для получения фотографического снимка этой структуры, и наиболее тонкие детали, которые могут быть получены на изображении. Из обсуждавшегося ранее контраста от атомного номера мы знаем, что в режиме отраженных электронов контраст между алюминием и железом составляет приблизительно 0,45 (45%) (табл. 4.4). Если предположить, что эффективность сбора равна 0,25, то пороговый ток пучка для получения изображения с уровнем контраста 0,45 будет равен $7,9 \cdot 10^{-13}$ А. Если мы предположим далее, что тончайшие детали, которые могут быть получены на изображении, соизмеримы с размером зонда, то для расчета размера электронного зонда, несущего данный ток, может быть использовано уравнение яркости. Для яркости $5 \cdot 10^4$ А/(\text{см}^2 \cdot \text{ср}) и расходимости 10^{-2} рад (диафрагма разме-

ром 200 мкм, рабочее расстояние 10 мм) минимальный размер зонда d равен 2,5 нм (25 Å). Этот размер зонда в действительности существенно уширяется за счет aberrаций линзы, и область генерации сигнала значительно увеличивает эффективный размер зонда. Теперь рассмотрим такую же структуру со слоями платины и золота. Для такой структуры контраст равен лишь 0,0041 (0,41%) (табл. 4.4). Пороговый ток пучка теперь возрастает до $9,5 \cdot 10^{-9}$ А. Минимальный размер зонда, несущего такой ток, возрастает до 280 нм (2800 Å). Таким образом, для того чтобы отобразить низкий уровень контраста, мы вынуждены существенно увеличить ток пучка, для того чтобы удовлетворить пороговому уравнению, и платой за это является необходимость работать при больших размерах пучка с последующей потерей в тонкой структуре изображения.

4.6.3. Ограничения разрешения

Предельное разрешение, получаемое на изображении в РЭМ, может ограничиваться любым из следующих факторов: 1) работой электронно-оптической системы в приборе, 2) контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой, и 3) областью генерации сигнала в образце. Рассмотрим примеры для каждого случая.

4.6.3.1. Ограничения, накладываемые электронной оптикой

Рассмотрим образец, который создает контраст величиной 1,0 (100%) (например, частицы тяжелого металла, такого, как золото, на подложке из легкого элемента, такого, как бор), или край объекта, расположенного поперек цилиндра Фарадея. Положим, что эффективность сбора сигнала составляет 0,25 (25%). Пороговый ток пучка для фотографирования при кадровой развертке в 100 с составил бы $1,6 \cdot 10^{-13}$ А [уравнение (4.32)]. Если яркость пучка составляет $5 \cdot 10^4$ А/(см²·ср) (типичный вольфрамовый V-образный источник при ускоряющем напряжении в 20 кэВ), а расходимость равна $5 \cdot 10^{-3}$ рад (диафрагма размером 100 мкм при рабочем расстоянии 1 см), то минимальный размер зонда, даваемый уравнением яркости, составит 2,3 нм. Аберрации линзы приводят к существенному расширению зонда:

дифракция: $d_d = 1,22 \lambda/a$. Для пучка с энергией 20 кэВ и $a = 5 \cdot 10^{-3}$ $d_d = 2,1$ нм;

хроматическая aberrация: $d_{xp} = (\Delta E/E_0) C_{xp} a$. Для $\Delta E = 2$ эВ и $C_{xp} = 0,8$ см $d_{xp} = 4$ нм;

сферическая aberrация: $d_{sf} = 1/2 C_{sf} a^3$. Для $C_{sf} = 2$ см $d_{sf} = 1,3$ нм.

Добавляя эти вклады в квадратуре, мы получили бы реальный диаметр зонда, равный 5,2 нм (52 Å). Таким образом, даже с образцом, который создает максимальный контраст, и с детектором, имеющим достаточную эффективность сбора, наименьший размер зонда и наилучшее разрешение, которое можно было бы получить, составляет приблизительно 5 нм. Разрешение можно улучшить лишь при использовании лучших линз (с меньшими C_{xp} и C_{sf}) и электронной пушки большей яркости. Исследование разрешения по краю объекта, демонстрируемого в действительности коммерческими приборами, дает типичные значения в диапазоне 3—10 нм.

4.6.3.2. Ограничения из-за контраста

Более сильное влияние на пространственное разрешение оказывает формирование контраста, генерируемого в действительности типичными образцами. В табл. 4.5 содержатся значения величин минимального размера зонда, предсказанные на основе порогового уравнения и уравнения яркости для значений контраста от 1,0 до 0,001. Многие образцы, представляющие практический интерес, дают контраст от 0,01 до 0,10. Для таких образцов пространственная неоднородность находится в области 230—23 нм (2300—230 Å). Такой недостаток контраста с образца часто ограничивает устройство РЭМ. Таким образом, несмотря на то что мы способны различать тонкие пространственные детали на некоторых сильноконтрастных образцах или на краях образца, где имеется сильный контраст, пространственное разрешение может быть значительно хуже для типичных образцов. Оператор электронного микроскопа может предполагать, что микроскоп не в порядке, если имеется плохое пространственное разрешение, но чаще сам образец ограничивает возможности прибора.

Таблица 4.5. Минимальный размер зонда для различных значений контраста

Контраст	$d^*_{\text{мин.}}$, нм	Контраст	$d_{\text{мин.}}$, нм
1,0	2,3	0,025	91
0,5	4,6	0,01	230
0,25	9,1	0,005	460
0,10	23	0,0025	911
0,05	46	0,001	2,3

* Без учета aberrаций.

4.6.3.3. Ограничения, обусловленные областью зондирования

Часто может возникнуть ситуация, при которой ток пучка, необходимый для наблюдения данного уровня контраста, может быть получен с пучком малого диаметра, но тем не менее предельное, пространственное разрешение, наблюдаемое на образце, существенно выше размера пучка. Причина такой потери разрешения обычно объясняется областью выхода сигнала, используемого для формирования изображения. Как обсуждалось в гл. 3, как отраженные, так и вторичные электроны образуются в области взаимодействия, эффективный размер которой в образце значительно больше, чем сфокусированный зонд.

Рассмотрим межфазную границу между двумя материалами с большой разностью в среднем атомном номере. Хотя граница автоматически является резкой, коэффициент отражения будет плавно изменяться при переходе поперек границы за счет конечных размеров области взаимодействия, как показано на рис. 4.36. Таким образом, изображение границы, сформированное в отраженных электронах, не дает такого резкого перехода, как реальная граница. То есть наша способность определения положения границы ограничивается природой взаимодействия электронного пучка с образцом.

Более часто встречающееся ограничение разрешения, которое возникает за счет уширения электронного пучка, — это от-

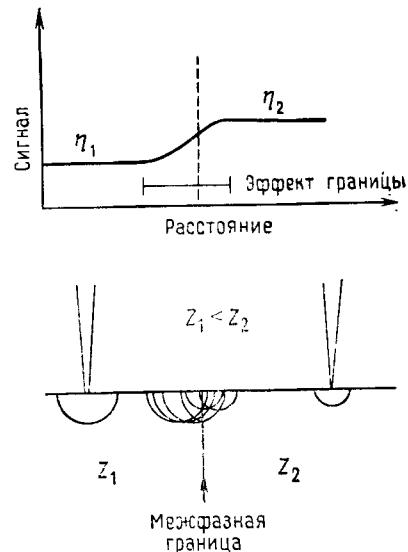


Рис. 4.36. Схематическая иллюстрация влияния области взаимодействия пучка на измеряемый сигнал при сканировании пучка поперек межфазной границы. На границе сигнал меняется плавно.

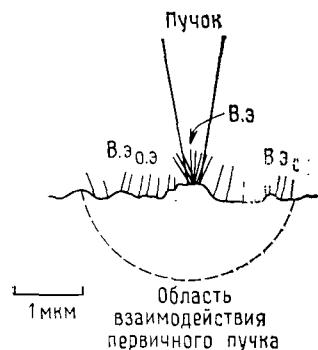


Рис. 4.37. Схематическая иллюстрация образования вторичных электронов под действием электронов падающего пучка и под действием отраженных электронов по мере их вылета из образца.

существие деталей на изображениях, получаемых при больших увеличениях в режиме вторичной электронной эмиссии. В табл. 3.3 гл. 3 показано, что вторичные электроны, создаваемые отраженными электронами, могут составлять значительную часть регистрируемого полного сигнала вторичных электронов, достигая 50% или более для элементов с высоким атомным номером. Эти вторичные электроны, образующиеся в точках, удаленных от области входа пучка, не существенно влияют на отображение мелких неоднородностей образца, которые имеют тот же размер, что и пучок (рис. 4.37). Вторичные электроны, генерируемые первичными электронами внутри области падения пучка, должны отвечать за мелкомасштабные детали, но используемый сигнал накладывается на сильный фон, вызванный удаленными вторичными электронами. С точки зрения порогового уравнения эффективность сбора сигнала уменьшается, так как не весь действительно собираемый сигнал несет необходимую информацию. С точки зрения образца сигнал, используемый для получения изображения, не весь заключается в области входа пучка.

Когда мы изучаем изображения, полученные при большом увеличении во вторичных электронах детектором Э—Т (рис. 4.38, а), то часто единственными мелкомасштабными деталями, которые можно наблюдать, являются края структур. Тонкие детали вдали от края не обнаруживаются, что может создать впечатление того, что внутренняя часть почти «атомарно гладкая». Эта кажущаяся гладкость обманчива. В действительности образуется ситуация, схематически иллюстрируемая на рис. 4.38, б. На краю область взаимодействия и область генерации малы. Кроме того, из-за возрастания отношения площади поверхности к объему вторичные электроны могут создаваться, во-первых, электронами пучка при входе в образец, во-вторых, отраженными электронами, вылетающими из образца через поверхность входа и боковые стороны, и, в-третьих,

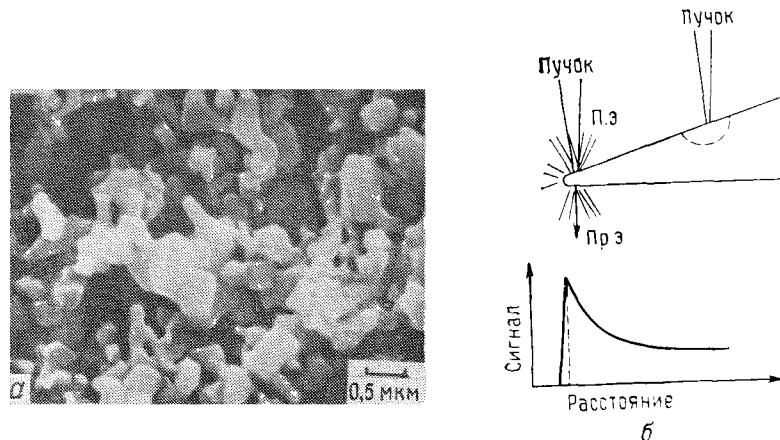


Рис. 4.38. Изображение копировальной бумаги, полученное при большом увеличении, на котором видны резкие края, но отсутствует внутренняя структура. Энергия пучка 25 кэВ (а). Схематическая иллюстрация генерации сигнала, которая имеет место при получении такого изображения, как показано на рис. а (б).

электронами, прошедшими сквозь образец. Хороший сбор вторичных электронов детектором Э—Т, находящимся под положительным потенциалом, обусловливает большой сигнал вторичных электронов, когда пучок находится на краю или вблизи края по сравнению с положением внутри на структуре. Поэтому наблюдается контраст на краях по сравнению с их окружением. Следуя пороговому уравнению, это позволяет нам работать с малым током пучка, а следовательно, с малым размером пучка. Высокое пространственное разрешение, получаемое на тонких структурах, не является гарантией того, что подобные мелкомасштабные детали могут наблюдаться внутри массивного образца. Контраст мелких деталей внутри массивного объекта на общем фоне сильно уменьшается из-за больших областей взаимодействия и выхода сигнала. Контраст от таких деталей будет ниже порогового контраста для значений тока пучка, которые могут быть с успехом использованы для наблюдения общих контуров объекта. Это демонстрирует то, что всегда имеется некоторый пороговый уровень контраста, ниже которого детали нельзя различить. Для условий, при которых реализуется высокое пространственное разрешение пучка, пороговый контраст будет весьма существен и информация о многих объектах может быть утеряна. Таким образом, отсутствие деталей на сфокусированном изображении, к сожалению, не гарантирует того, что объект является гладким.

Для того чтобы преодолеть эти ограничения, накладываемые на сигнал, и получать изображения с высоким разрешением, которые дают представление о действительной природе поверхности, необходимо разработать средства для исключения носителей сигнала, которые возникают вне области падения пучка. Из рассмотрения возможных сигналов становится ясным, что такой дискриминации очень трудно достичь в режиме вторичной эмиссии. Наблюдаемого различия между физическими свойствами вторичных электронов, создаваемых входящими электронами пучка и выходящими отраженными электронами, не существует, и, следовательно, нет пути для разделения этих двух компонент сигнала.

4.6.3.4. Отображение в режиме отраженных электронов с «малыми потерями»

Использование сигнала отраженных электронов открывает некоторые интересные возможности улучшения пространственного разрешения. Подробное изучение [37] свойств отраженных электронов с целью улучшения пространственного разрешения позволило разработать эффективный метод, в котором используются электроны с «малыми потерями энергии». Этот метод основан на наблюдении того факта, что чем дальше электрон проходит в образец от точки падения первичного пучка, тем больше будет у него потеря энергии. Отраженные электроны, которые испытали потерю лишь $\sim 1\%$ своей начальной энергии, так называемые «электроны с малой потерей энергии», могут пройти лишь несколько нанометров до их отражения от образца. Предполагается, что такие электроны с малой потерей энергии выходят из образца главным образом за счет акта однократного упругого рассеяния на большой угол. Для того чтобы сделать максимальной генерацию электронов с малыми потерями энергии и направить их траектории в малый телесный угол выхода, образец сильно наклоняют, в результате чего возникает угловое распределение с резким пиком в направлении прямого рассеяния. Детектор электронов помещается в направлении прямого рассеяния, для того чтобы сделать максимальным собираемую часть сигнала. Для отсечки всех электронов с энергией ниже некоторого значения KE_0 , где K обычно устанавливается равным 0,95—0,99, используется система с сеткой с регулируемым потенциалом. Высокоэнергетические электроны с энергией $E/E_0 > K$ затем после сетки ускоряются высоким напряжением и регистрируются системой типа сцинтиллятор — фотоумножитель. На изображениях, получаемых с помощью этой детекторной системы в сочетании с электронной пушкой высокой яркости, обнаруживаются самые тонкие струк-



Рис. 4.39. Изображения в отраженных электронах с малыми потерями энергии.

a — растровая электронная микрофотография в отраженных электронах с малыми потерями энергии колифага T4 [96]; *б* — растровая электронная микрофотография в отраженных электронах с малыми потерями энергии травленой ступеньки SiO_2 на кремниевой пластине, демонстрирующая мелкомасштабную структуру поверхности. Образец покрыт пленкой из Au—Pd толщиной 20 нм. Энергия пучка 40 кэВ [6]. (С разрешения А. Broers, IBM.)

турные детали твердотельных объектов, когда-либо получаемых с помощью РЭМ. Примеры изображений в электронах с малыми потерями энергии протравленной поверхности SiO_2 и бактериофага показаны на рис. 4.39 [6]. Подробное изучение изображений в режиме отраженных электронов с малыми потерями энергии по сравнению с изображениями, получаемыми с этого же участка с помощью детектора Э—Т, совершенно очевидно свидетельствует, что многие мелкомасштабные детали просто пропадают на стандартных изображениях. Дополнительно к высокой локальности в поперечном направлении электроны с малыми потерями энергии в основном возникают вблизи поверхности образца. Так, в работе [37а] была продемонстрирована возможность получения изображения тонких пленок (толщиной 3—5 нм) окиси алюминия, которая осталась над полостями в алюминиевой металлизации, поврежденной за счет электромиграции. На стандартном изображении можно было наблюдать подповерхностные полости, но не саму пленку.

Характеристики твердотельного детектора отраженных электронов являются также привлекательными при получении изображений с высоким разрешением. Поскольку такой детектор создает сигнал, пропорциональный энергии электрона, и может не реагировать на электроны с энергией ниже пороговой, он подчеркивает высокоэнергетическую часть сигнала, которая желательна для получения изображений с высоким разрешением. Малое усиление твердотельного детектора (10^3) по сравнению с фотоумножителем (10^6) ведет к ограничению скорости развертки при получении изображений с высоким разрешением и к возрастанию трудностей при работе с очень малым током.

4.7. ОБРАБОТКА СИГНАЛА ДЛЯ ОТОБРАЖЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙСЯ В КОНТРАСТЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ

4.7.1. Проблема зрительного восприятия

Точная последовательность событий при работе РЭМ состоит из следующих ступеней: 1) рассмотрения механизмов формирования контраста, которые может дать объект; 2) оценки влияния характеристик и расположения детекторов на контраст; 3) выбора регулируемых параметров прибора, включая ток и энергию пучка, для того чтобы быть уверенным, что искомый контраст действительно содержится в сигнале; 4) осознания ограничений, налагаемых на параметры пучка уравнением яркости и действием aberrаций линз. При условии что используется подходящий объект и выполняются указанные выше ре-

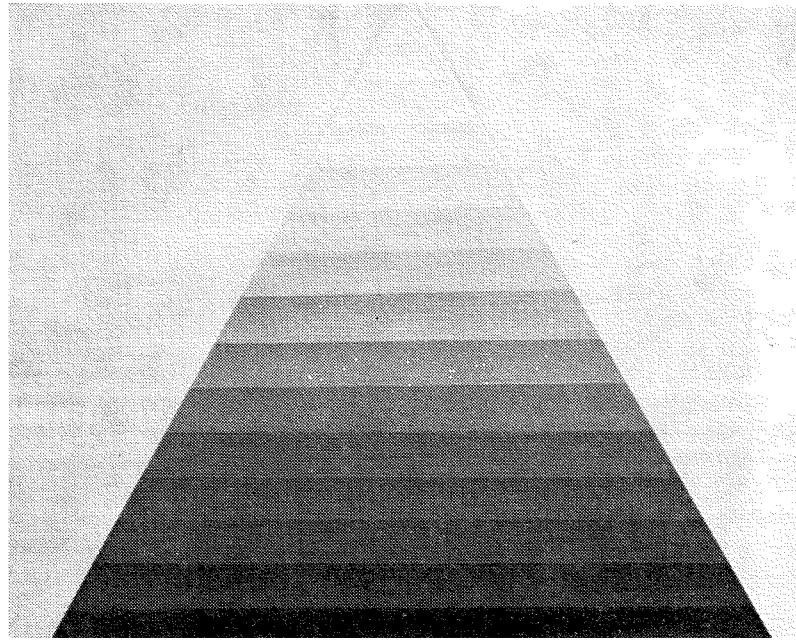


Рис. 4.40. Различные уровни интенсивности, которые может различить человеческий глаз на экране ЭЛТ (уровни серого).

комендации, в сигнале с детектора может находиться представляющая интерес информация о контрасте. Этот сигнал слишком мал по величине для непосредственной модуляции яркости электронно-лучевых трубок экрана для наблюдения или для фотографирования. Сигнал с детектора должен быть линейно усилен до соответствующего уровня одним или более усилителями, которые образуют интегральную часть РЭМ. Однако даже после такого усиления контраст в сигнале может быть неразличим на экране ЭЛТ, который рассматривает оператор. Причина отсутствия зрительного восприятия лежит в основных ограничениях, связанных с невозможностью человеческого глаза различать слабые изменения интенсивности на экране ЭЛТ с модуляцией яркости. Хотя сигнал может быть разделен на много дискретных уровней яркости, средний наблюдатель на обычной ЭЛТ может различать лишь приблизительно 12 четких градаций яркости от абсолютно черного до абсолютно белого (уровни серого). Такая «шкала серого» соответствует диапазону входного напряжения с усилительной системы (рис. 4.40). На таком экране минимальный уровень контраста во входном

сигнале, который может почувствовать глаз, составляет примерно 0,05 (5%).

Если для усиления сигнала с детектора до уровня, пригодного для отображающего устройства, используется линейное усиление, то исходный контраст, содержащийся в сигнале от системы образец — детектор, будет равен контрасту изображения на конечном экране. То есть если сигнал S линейно усиливается в K раз для получения на экране интенсивности I , то

$$I = KS, \quad (4.33)$$

$$C_{\text{исх}} = \frac{S_{\text{макс}} - S_{\text{мин}}}{S_{\text{макс}}} = \frac{KS_{\text{макс}} - KS_{\text{мин}}}{KS_{\text{макс}}} = \frac{I_{\text{макс}} - I_{\text{мин}}}{I_{\text{макс}}} = C_{\text{изобр.}} \quad (4.34)$$

Если исходный контраст велик, как это обычно бывает в случае топографического контраста, тогда линейное усиление будет создавать удовлетворительное конечное изображение, на котором исходный контраст укладывается в диапазоне изменения серого цвета и хорошо различается, как показано на рис. 4.41. Значения исходного контраста, лежащие ниже 5%, не будут видны наблюдателю на таком изображении, а реальный контраст в диапазоне 5—10% будет с трудом различим. В общем

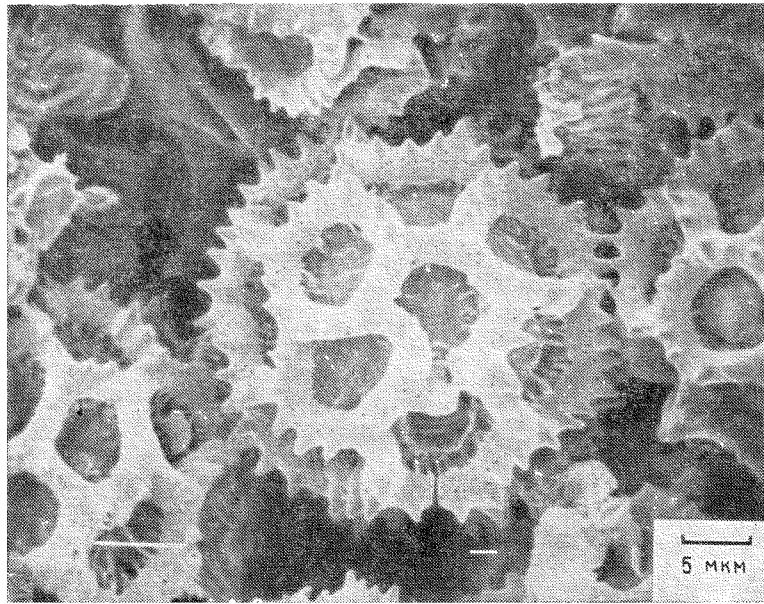


Рис. 4.41. Пример применения линейного усиления к объекту, создающему по своей природе сильный топографический контраст.
(Образец: пыльца). Энергия пучка 15 кэВ. (С разрешения J. Geller, JEOL.)



Рис. 4.42. Схематическое представление сигнала, который создавал бы «хорошее» для наблюдателя изображение: сигнал перекрывает полный динамический диапазон экрана для наблюдения.

изображения легче всего трактуются, когда информация о контрасте захватывает как можно больший динамический диапазон отображающего устройства или фотоматериала. В благоприятной ситуации развертка вдоль линии дала бы сигнал, напоминающий картину на рис. 4.42, на которой присутствуют все уровни серого. Назначением методов обработки сигналов является преобразование исходного контраста в сигнале в удобный для наблюдателя контраст изображения.

В последующем изложении мы будем отличать контраст, содержащийся в выходящем из системы образец — детектор сигнале, — исходный контраст, от контраста на экране ЭЛТ для визуального наблюдения или при фотографировании — «контраст изображения». Это различие является важным, так как контраст, который нужно использовать в граничном уравнении для определения необходимого тока, — это исходный контраст. Мы увидим, что обработка сигнала дает возможности многочисленных модификаций контраста изображения, делая более удобным его для наблюдения глазом. Такие манипуляции с контрастом изображения не могут, однако, создать никакого увеличения информации, которая не присутствует в сигнале на выходе из детектора.

Видеосигнал в РЭМ представляет собой идеальную форму для привлечения методов обработки сигнала, так как он разделен по времени и позволяет нам эффективно обрабатывать в каждый момент времени сигнал с единственного элемента изображения. Обработку реально можно проводить в аналоговой форме, т. е. с помощью специализированных усилителей, установленных последовательно с линейным усилителем и конечным экраном для наблюдения, или в цифровой форме. При цифровой обработке сканируемое изображение преобразуется в цифровую форму, при которой каждый элемент изображения представляется в виде адресного $X - Y$ -кода, а третьим значением является интенсивность в этой точке: (X, Y, I) . Цифровое представление может быть обработано с помощью ЭВМ, в результа-

те чего получается новый модифицированный сигнал (X' , Y' , I'), где любой или все параметры могут быть измененными. Этот модифицированный сигнал можно затем преобразовывать цифро-аналоговым преобразователем для получения сигнала, который может быть отображен на экране ЭЛТ РЭМ. Цифровая обработка изображения в РЭМ пока еще находится на начальном этапе работы. Подавляющее большинство методов обработки сигнала в РЭМ выполняется с помощью аналоговых устройств, и мы здесь будем концентрировать свое внимание на этих методах. Читателя, интересующегося методами цифровой обработки сигнала, мы адресуем к последнему обзору по данному вопросу [98].

4.7.2. Методы обработки сигнала

При исследовании большого многообразия образцов исходный контраст, предназначенный для непосредственной регистрации с помощью линейного усилителя, может в ряде случаев оказаться слишком слабым или слишком сильным, а некоторые представляющие интерес детали будут превалировать над другими, уменьшая их зрительное восприятие. Для того чтобы преодолеть каждое из этих ограничений, было разработано много различных методов обработки сигнала. В этом разделе мы рассмотрим методы обработки сигнала, обычно использующиеся в РЭМ, включая 1) обращение контраста; 2) дифференциальное усиление; 3) нелинейное усиление; 4) дифференцирование сигнала; 5) смешение сигналов; 6) Y -модуляцию и 7) оконтуривание по интенсивности.

4.7.2.1. Обращение контраста

Во многих РЭМ имеется устройство обращения контраста. Обращение контраста достигается вычитанием сигнала от фиксированного значения, соответствующего максимально достижимому сигналу:

$$S_{\text{вых}} = S_{\text{макс}} - S_{\text{вх}}. \quad (4.35)$$

Обращение контраста полезно в тех случаях, когда природа сигнала детектора такова, что контраст имеет противоположный знак по сравнению с ожидаемым наблюдателем, как это имеет место в сигнале поглощенного тока. Обращение топографического контраста, наблюдаемого в поглощенных электронах, проиллюстрировано на рис. 4.43. Отметим, что обращение контраста в эмиссионном режиме создает нежелательный контраст, который может ввести наблюдателя в заблуждение относительно истинного смысла топографии, как показано на рис. 4.43.

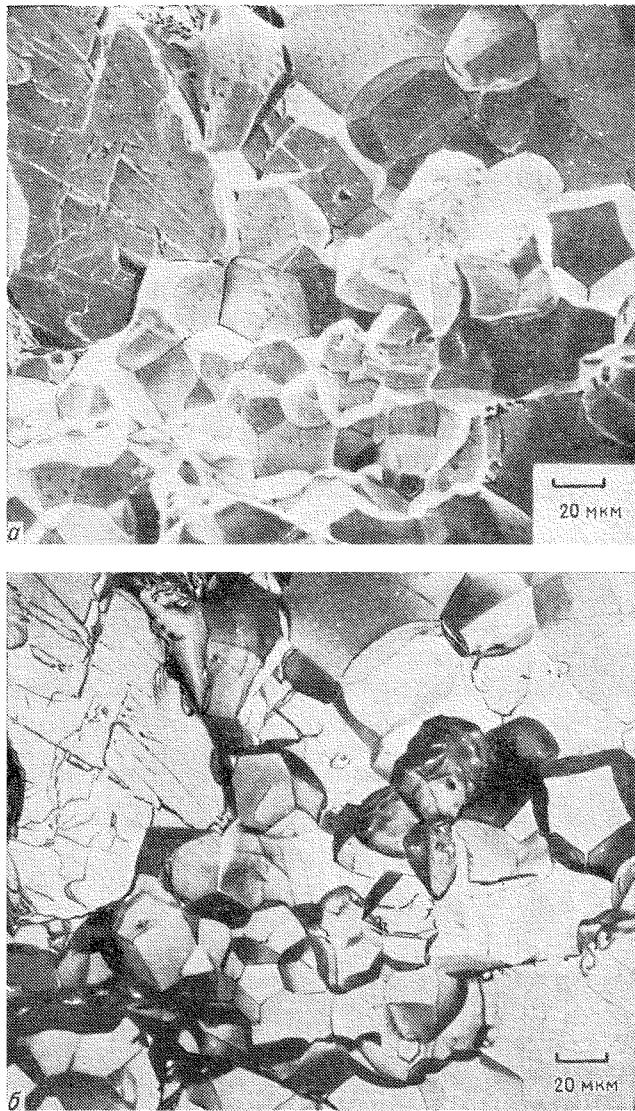


Рис. 4.43. Обращение контраста, приводящее к ошибочному восприятию топографии.

а — стандартное изображение, получаемое с помощью детектора Эверхарта — Торнли;
б — тот же участок после обращения контраста. Энергия пучка 15 кэВ.

4.7.2.2. Дифференциальное усиление

Одной из наиболее часто встречающихся проблем контраста при получении изображений в РЭМ является случай, когда образец дает слабый исходный контраст. Контраст от атомного номера и топографический контраст могут часто падать ниже 0,10 (10%). Кроме этого, представляющие интерес для материаловедения специальные механизмы контраста, включая контраст за счет канализации электронов, магнитный контраст типа I и II и вольтовый контраст, могут иметь уровень в диапазоне от 0,001 (0,1%) до 0,05 (5%). Весьма эффективным методом усиления слабого контраста является метод дифференциального усиления (известный в РЭМ так же, как расширение диапазона контраста или подавление уровня черного, уровня темного или постоянной составляющей). При изучении применимости методов обработки сигнала полезно наблюдать изменения осциллограммы сигнала в режиме линейного сканирования на осциллографе при развертке по горизонтали и отображении интенсивности сигнала по вертикали. Реально регистратор формы сигнала, т. е. осциллограф, дающий непрерывное изображение строчной развертки с Y-модуляцией, является практически обязательным прибором для проведения эффективных исследований в микроскопии.

Если мы исследуем изображение с низким контрастом с последующим линейным усилением, например спай алюминий — кремний (контраст от атомного номера 0,067 (6,7%)), то изменения сигнала при переходе пучка от алюминия к кремнию едва достаточно, чтобы вызвать изменение уровня серого на

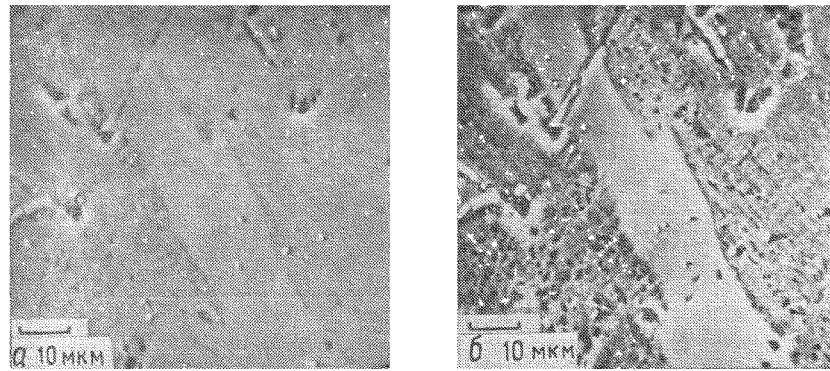


Рис. 4.44. Изображение эвтектики алюминий — кремний (исходный контраст составляет приблизительно 7%), получение лишь с помощью линейного усиления (а). То же изображение, как и на а, но полученное методом дифференциального усиления (б). Энергия пучка 20 кэВ.

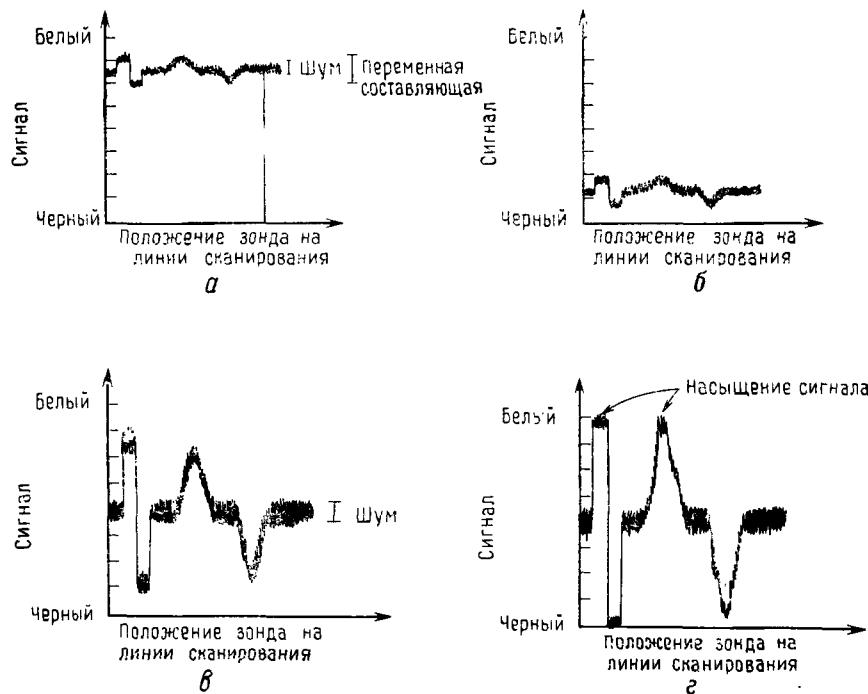


Рис. 4.45. Сигнал при сканировании вдоль линии от образца, который создает слабый исходный контраст (а). Первая ступень дифференциального усиления: вычитание фиксированной постоянной составляющей (б). Вторая ступень дифференциального усиления, при которой разностный сигнал подвергается линейному усилению, за счет чего происходит расширение диапазона уровней серого, в котором отображается информация, содержащаяся в контрасте (в). Избыточное применение дифференциального усиления, при котором происходит насыщение сигнала (г).

одну ступень при регистрации на пленку. Изображение (рис. 4.44) оказывается без деталей с очень слабым различием между областями Al и Si. Можно считать, что сигнал имеет пространственный спектр частот, состоящий из представляющей для нас интерес высокочастотной компоненты деталей изображения, наложенной на постоянную составляющую сигнала, которая соответствует среднему сигналу (рис. 4.45, а). При обработке сигнала методом дифференциального усиления сначала из сигнала вычитается фиксированный постоянный уровень, в результате чего получается сигнал, осциллограмма которого показана на рис. 4.45, б. Оставшийся, разностный сигнал затем линейно усиливается, в результате чего получается осциллограмма, показанная на рис. 4.45, в. Вы-

сокочастотные компоненты изображения, которые прежде занимали один или два уровня серого, теперь охватывают значительную часть динамического диапазона пленки, за счет чего на изображении (рис. 4.44, б) области алюминия и кремния различимы значительно легче.

Используемая часть динамического диапазона экрана для наблюдения или пленки зависит от коэффициента усиления линейного усилителя. Коэффициент усиления можно увеличивать до тех пор, пока области изображения не станут черными и белыми, что является нежелательным. Когда сигнал попадает на края динамического диапазона, будет происходить потеря информации за счет насыщения. То есть на экране не могут отображаться сигналы, большие, чем уже отраженный сигнал, соответствующий уровню белого, или меньше сигнала, соответствующего уровню черного. Иллюстрирующая данную ситуацию осциллограмма сигнала приведена на рис. 4.45, г. Насыщение на белом краю динамического диапазона может также привести к явлению засвечивания, когда пучок ЭЛТ настолько интенсивен, что возбуждаются соседние элементы изображения вокруг того, к которому он адресован. Кроме того, на изображении может наблюдаться рябь, «зернистая» текстура. Эта рябь представляет собой шум в сигнале, который является также высокочастотной компонентой спектра изображения и которая, следовательно, усиливается одновременно с искомой информацией. Шум становится явным, когда он начинает занимать более одного уровня серого выше или ниже среднего сигнала. Проявление шума на изображении после дифференциального усиления дает наглядное подтверждение невозможности с помощью методов обработки сигнала восстановить не содержащуюся в сигнале информацию. Шум можно уменьшить лишь за счет увеличения времени пребывания пучка на каждом элементе, для того чтобы накопить больше носителей сигнала и, таким образом, больше информации в сигнале на выходе детектора. Дифференциальное усиление не может сделать видимым контраст до тех пор, пока не будет превышен пороговый ток для этого контраста. Однако, когда ток превышает пороговое значение, схемы дифференциального усиления, обычно имеющиеся в РЭМ, могут давать удовлетворительное изображение при таких малых уровнях исходного контраста, как 0,001 (0,1%).

4.7.2.3. Нелинейное усиление (гамма)

Второй часто возникающий с контрастом тип проблем — это ситуация, в которой образец создает контраст, занимающий весь динамический диапазон, а интересующие нас детали лежат лишь в ограниченной области уровней серого, сосредоточенной

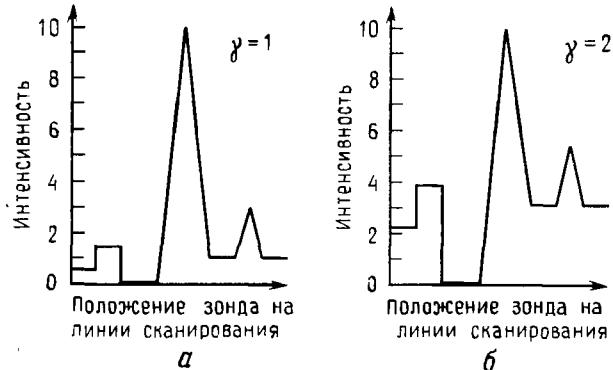


Рис. 4.46. Схематическая иллюстрация сигнала при сканировании вдоль линии, когда сигнал охватывает весь динамический диапазон, но интересующая нас информация находится в узкой области диапазона (*a*). Тот же сигнал, но с применением нелинейного усиления, когда $\gamma=2$ (*b*).

в динамическом диапазоне вблизи уровней черного или белого, что приводит к плохому зрительному восприятию, как показано на осциллограмме рис. 4.46, *a*. Нелинейное усиление (гамма-обработка) может обеспечить селективное расширение диапазона контраста либо вблизи уровня черного, либо вблизи уровня белого динамического диапазона, в то же время предотвращая насыщение или засветку на экране ЭЛТ. Это достигается использованием нелинейного преобразования сигнала:

$$S_{\text{вых}} = S_{\text{вх}}^{1/\gamma}, \quad (4.36)$$

где показатель γ обычно имеет целочисленные 2, 3, 4 или дробные $1/2$, $1/3$, $1/4$ значения. Проходя через нелинейный усилитель, сигнал нелинейно усиливается во всем динамическом диапазоне (передаточные функции усилителя для $\gamma=2$ и $\gamma=0,5$ приведены на рис. 4.47). Для $\gamma=2$ небольшой диапазон малых входных сигналов распределяется по большему, чем в линейном случае, диапазону выходных сигналов серого, что приводит к видоизменению сигнала, показанному на рис. 4.46, *b*. Сигналы вблизи уровня белого динамического диапазона сжаты на выходе в меньшее число уровней серого. Отметим, однако, что сигнал не должен вызывать насыщения, за исключением максимального входного сигнала, как и в линейном случае. Для $\gamma < 1$ расширение получается вблизи уровня белого за счет сжатия вблизи уровня черного. Применение нелинейного усиления к реальной ситуации отображения проиллюстрировано на рис. 4.48, на котором детали в отверстиях трудно различаются при линейном усилении (рис. 4.48), но могут наблюдаться с улучшенной видимостью на изображении, полученном с $\gamma=2$

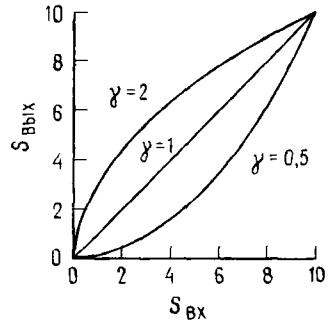


Рис. 4.47. Передаточные характеристики нелинейного усиления (гамма).

При $\gamma=2$ происходит расширение масштаба контраста вблизи уровня черного и сужение масштаба вблизи уровня белого, при $\gamma=1/2$ обратная ситуация.

(рис. 4.48, б). Если такое повышение контраста достигалось бы с помощью дифференциального усиления (подавление уровня черного), то многие области на изображении выглядели бы размытыми из-за насыщения.

4.7.2.4. Дифференцирование сигнала

Полезно рассмотреть свойства изображения, используя понятие пространственных частот. Так, края таких объектов, как фасетки на поверхности излома, показанные на рис. 4.49, а, по-перек которых происходит быстрое изменение сигнала, содержат высокочастотные компоненты. Внутри фасетки сигнал изменяется медленно, поэтому такие детали являются низкочастотными компонентами. При определении положения, размера и формы объекта его края в общем случае представляют для нас наибольший интерес. Дифференцирование сигнала является методом обработки сигнала, который подчеркивает высокочастотную компоненту изображения и сглаживает низкочастотные компоненты:

$$S_{\text{вых}} = dS_{\text{вх}}/dt, \quad (4.37)$$

где t — время. В этом случае выходной сигнал имеет большое абсолютное значение, когда входной сигнал меняется быстро, как это имеет место на краю. Отметим, что знак $S_{\text{вых}}$ зависит от направления изменения $S_{\text{вх}}$. В обычном режиме $S_{\text{вых}}$ из областей низких пространственных частот устанавливается в середине шкалы серого, а нарастающим сигналам соответствует область вблизи уровня белого динамического диапазона. Спадающие сигналы располагаются вблизи уровня черного динамического диапазона.

Только дифференцированное изображение шероховатого объекта имеет необычный вид (рис. 4.49, б). Хотя края фасеток на поверхности излома хорошо видны, восприятие топографии

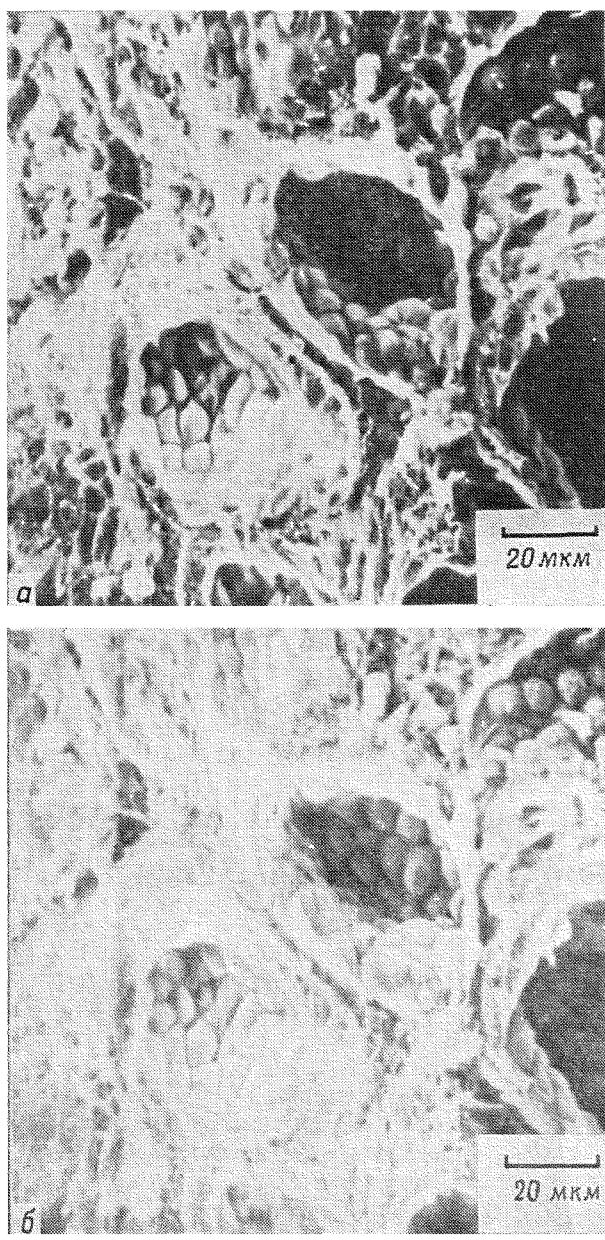


Рис. 4.48. Применение гамма-обработки для улучшения видимости деталей в отверстии.

Образец: щитовидная железа мыши; а — линейное усиление; б — применение γ -обработки, $\gamma=2$. Энергия пучка 20 кэВ.

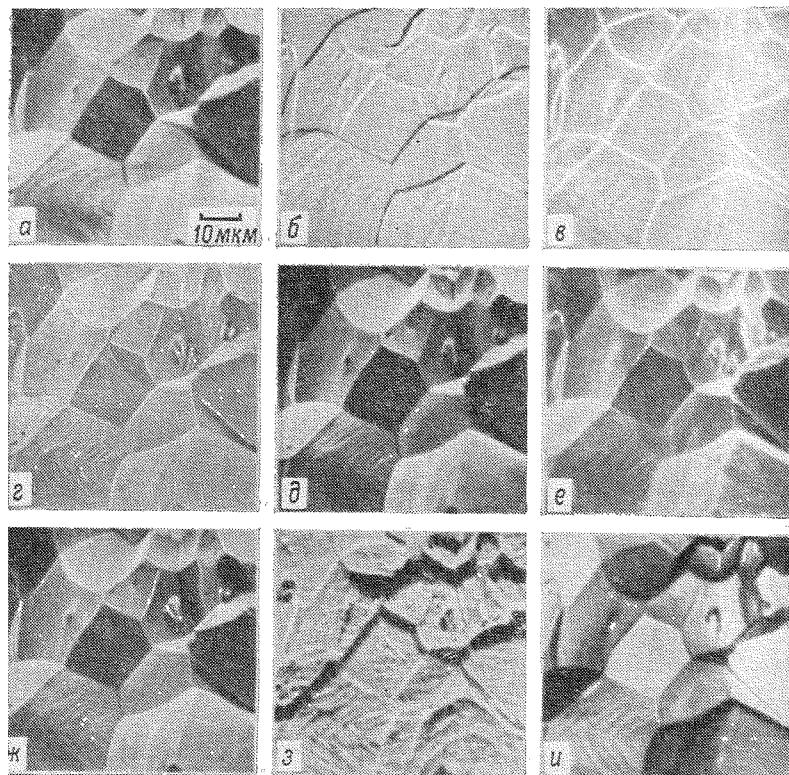


Рис. 4.49. Изображения поверхности излома, полученные при применении различных типов обработки сигнала.

a — исходное изображение; *б* — изображение в сигнале первой производной по времени; *в* — изображение в сигнале абсолютного значения первой производной по времени; *г* — изображение в сигнале второй производной по времени; *д* — смесь 50% исходного изображения плюс 50% изображения в сигнале первой производной по времени; *е* — смесь 50% исходного изображения плюс 50% изображения в сигнале абсолютного значения первой производной; *ж* — смесь 50% исходного изображения плюс 50% изображения в сигнале второй производной по времени; *з* — изображение в режиме Y-модуляции; *и* — обращенный контраст. Энергия пучка 20 кэВ.

затруднено. Ощущение топографии передается наблюдателю именно полутонами за счет низких пространственных частот.

Второй недостаток метода использования первой производной по времени возникает из-за принципиальной анизотропии при обработке сигналов дифференцированием. Величина производной зависит от скорости изменения сигнала при сканировании поперек неоднородности. На стандартном растровом изображении строчная развертка происходит быстро во времени, обычно за 1—10 мс. Развертка по вертикали происходит со скоростью кадровой развертки, обычно за время 1—100 с, что на

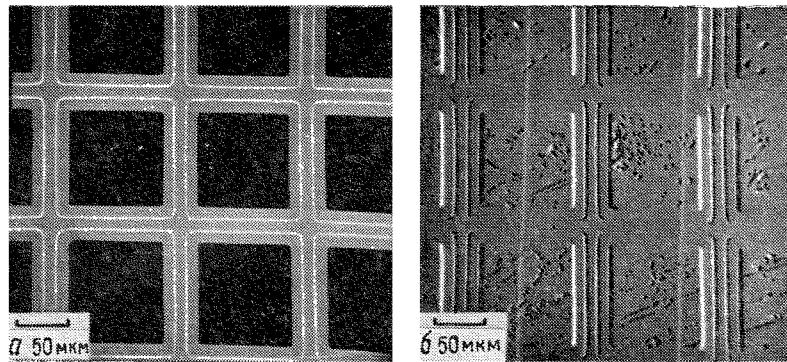


Рис. 4.50. Изображения сетки, иллюстрирующие анизотропию процесса обработки методом дифференцирования по времени.

a — инвертированное изображение в режиме поглощенного тока; *б* — изображение в сигнале первой производной при горизонтальном сканировании. Отмечается исчезновение на изображении горизонтальных полосок сетки и сильное подчеркивание контраста вертикальных перемычек. Отмечается также одновременное отображение тонкой структуры на подложке и перемычках сетки на изображении в сигнале первой производной, в то время как на исходном изображении можно видеть лишь сетку. Энергия пучка 20 кэВ.

три порядка медленнее, чем по горизонтали. Таким образом, скорость изменения сигнала при прохождении через неоднородность будет зависеть от ее ориентации относительно линии сканирования. Если объект расположен перпендикулярно линии сканирования, то получается большое значение производной и объект выделяется на уровне фона, как это видно на изображении сетки на рис. 4.50. Если объект расположен параллельно линии сканирования, то получается малое значение производной и видимость его ухудшается, как показано на рис. 4.50, б, где развертка параллельна перемычкам сетки.

Эффект такой анизотропии в некотором смысле можно преодолеть за счет использования ортогональных разверток, когда поле зрения сканируется дважды во взаимно перпендикулярных направлениях и оба изображения складываются [89]. Более того, могут быть использованы дополнительные функции от производной, такие, как абсолютное значение первой производной (ds/dt), когда происходит обращение знака для спадающих сигналов, и вторая производная по времени d^2S/dt^2 [89]. Примеры формы сигналов, возникающих при такой обработке, схематически приведены на рис. 4.51. Эффекты дифференцирования и ортогонального сканирования на примере изображения края отверстия показаны на рис. 4.52. При сканировании в одном направлении на изображении, полученном в сигнале первой производной по времени (рис. 4.52, в), край отверстия выглядит светлым с одной стороны и темнее фона с другой. В месте, где

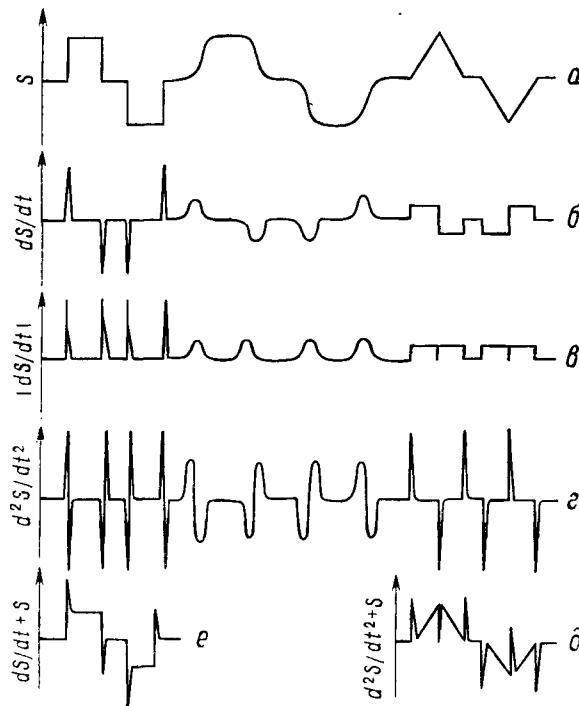


Рис. 4.51. Форма сигнала при обработке дифференцированием.
 а — исходный сигнал; б — первая производная по времени; в — абсолютное значение первой производной по времени; г — вторая производная; д — смещение сигнала, исходный плюс первая производная; е — смещение сигнала, исходный плюс вторая производная.

линия сканирования идет по касательной к отверстию, изображение края исчезает на уровне фона. При ортогональном сканировании на изображении, полученном в сигнале первой производной (рис. 4.52, г), имеется лишь один темный квадрант. Все еще имеется линия, на которой отсутствует информация, но она повернута на 45° относительно рис. 4.52, в. На изображении, полученном в сигнале абсолютного значения первой производной, при сканировании в одном направлении видна линия с потерей информации (рис. 4.52, д), в то время как при сканировании в двух взаимно перпендикулярных направлениях на изображении, полученном в сигнале абсолютного значения второй производной, виден почти однородно выделенный край без какой-либо потери информации (рис. 4.52, е). При использовании сигнала второй производной по времени видно, что сканирование в одном направлении снова дает линию, на которой происходит потеря информации (рис. 4.52, ж), в то время как

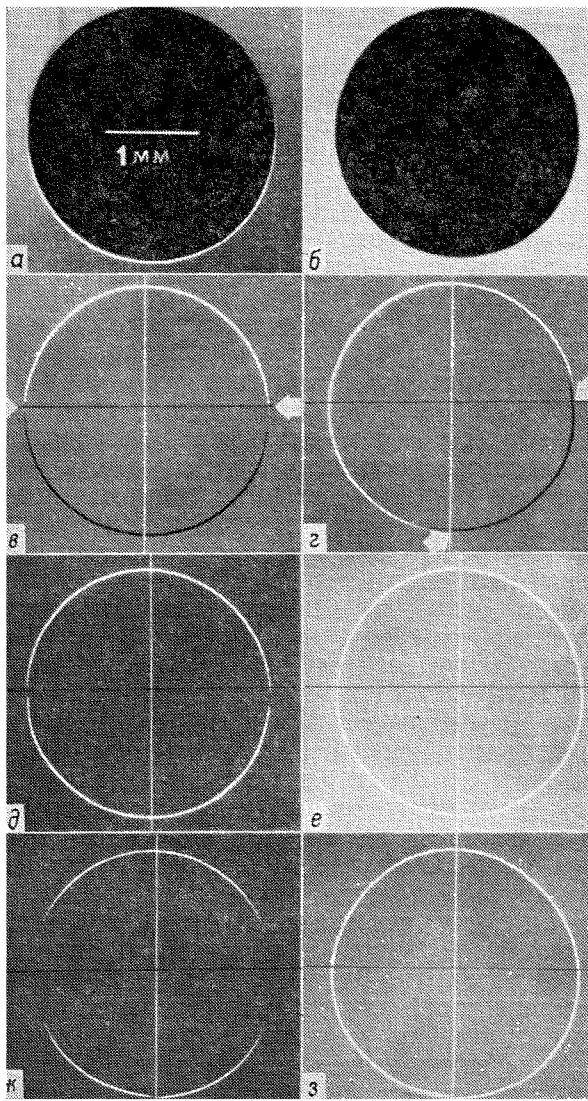


Рис. 4.52. Изображения отверстия при применении различных способов дифференцирования по времени.

а — исходное изображение в эмиссионном режиме; б — инвертированное изображение в режиме поглощенного тока, используемое для обработки; в — изображение в сигнале первой производной, строки вертикальны и идут снизу вверх; г — изображение в сигнале первой производной по времени, сканирование производится в двух взаимно перпендикулярных направлениях; д — изображение в сигнале абсолютного значения первой производной; е — изображение в сигнале абсолютного значения первой производной, сканирование производится в двух взаимно перпендикулярных направлениях; ж — изображение в сигнале второй производной по времени; з — изображение в сигнале второй производной по времени, сканирование производится в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

сканирование в двух взаимно перпендикулярных направлениях дает однородный край круга (рис. 4.52, з). Можно продемонстрировать математически, что преобразование в виде двойного дифференцирования при сканировании в двух взаимно перпендикулярных направлениях является изотропным преобразованием и не имеет предпочтительного подчеркивания какой-либо ориентации [89]. В системе аналоговой растровой развертки трудно выполнить взаимосвязанное сканирование во взаимно перпендикулярных направлениях. Обработка дифференцированием высшего порядка лучше осуществляется с цифровой разверткой. В работе [99] была продемонстрирована возможность проведения градиентной обработки изображения для повышения контраста изображения, основанная на дифференцировании в цифровой области. Кроме влияния на изображения рассчитанный градиент изображения обладает математическими свойствами, которые могут быть использованы для получения данных о текстуре поверхности. Другое слабое место обработки изображения методом дифференцирования возникает в связи с чувствительностью этого метода к шуму, присутствующему в сигнале. Операторы дифференцирования соответствуют фильтрам с существенным пропусканием высоких частот, разработанным для подавления низкочастотного фона. Шум, однако, присутствует на высокочастотном конце спектра изображения и, таким образом, усиливается при операции дифференцирования. Операция дифференцирования эффективна лишь в том случае, когда отношение сигнал/шум велико.

Последний недостаток обработки дифференцированием возникает из-за наличия возможности неточной интерпретации продифференцированного изображения [89]. Так как при дифференцировании края выглядят более яркими, получается «оконтуривание» или обострение краев [100]. Поскольку обычно мы распознаем объекты по их контурам, такое оконтуривание является полезным. Однако при увеличениях выше некоторого определенного увеличения оконтуривание может привести к ошибочному пониманию разрешения на изображении. Хотя обработка дифференцированием может дать более резкие края изображения, однако это необязательно соответствует точно истинному положению края объекта. Дифференцирование только выделяет положение самого быстрого изменения сигнала, которое является функцией профиля тока в пучке, профиля образца и области взаимодействия электронов пучка с образцом. Таким образом, использование обработки дифференцированием при больших увеличениях должно применяться с предосторожностями, в особенности если на изображениях проводятся изменения.

4.7.2.5. Смешение сигналов

Одним из ответов на дилемму, связанную с плоскостностью изображения в чистом дифференцированном сигнале, является смешение сигналов [101]. Конечный сигнал на экране может представлять собой сумму сигналов от различных точек в цепи обработки сигнала, как показано схематически на рис. 4.51, *д* и *е*. Так можно скомбинировать исходный и продифференцированный сигналы

$$S_{\text{вых}} = aS_{\text{вых}} + b(dS_{\text{вых}}/dt), \quad (4.38)$$

где *a* и *b* подбираются в диапазоне $0 \leq a, b \leq 1$. Пример такого изображения, полученного при смешении сигналов, показан на рис. 4.49, *д*. Конtrаст на краях усилен, в то время как исходный сигнал частично использован для сохранения общих полутонов, так что ощущение объемности топографии не утрачивается.

Смешение сигналов может быть с успехом использовано, если комбинировать сигналы, получаемые с выходов различных детекторов. Часто информация, связанная с рентгеновским излучением (карты распределения), комбинируется с отображающим структуру сигналом, чтобы качественно показать локализацию составляющих элементов в структуре.

4.7.2.6. Y-модуляция

При формировании изображения в режиме Y-модуляции для получения почти непрерывного изображения друг на друга накладывается серия последовательных осциллограмм. Преобразование в режиме Y-модуляции представляет собой наиболее радикальное отклонение от основных концепций сканирования, продемонстрированных на рис. 4.3—4.5. При формировании

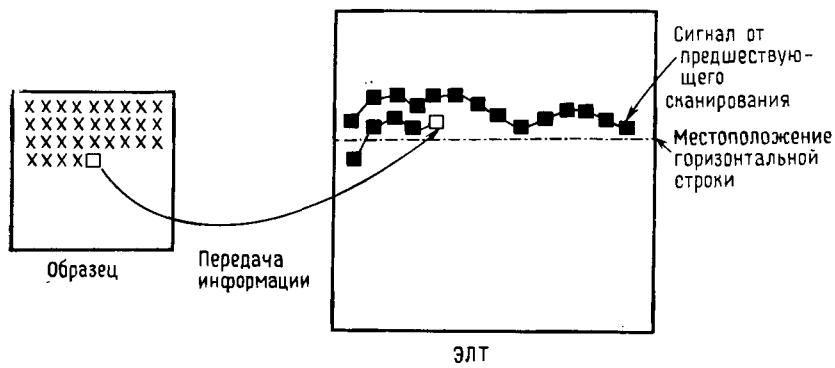


Рис. 4.53. Схема, иллюстрирующая образование изображения в режиме Y-модуляции.

изображения в режиме Y -модуляции на образце формируется стандартный растр. Однако на экране ЭЛТ положение соответствующей точки по горизонтали определяется горизонтальным положением при сканировании вдоль линии, а положение по вертикали определяется величиной сигнала, измеряемого в этой точке (рис. 4.53). Интенсивность во всех точках, вычерчиваемых на экране ЭЛТ, поддерживается постоянной. Результатирующее изображение может быть существенно деформированным из-за отсутствия однозначного соответствия между сетками на образце и на экране ЭЛТ. Вследствие этого изображения в режиме Y -модуляции не следует использовать для проведения пространственных измерений.

Ценность изображения в режиме Y -модуляции состоит в тенденции усиления мелкомасштабной структуры, которая может улучшить видимость текстуры поверхности, например рис. 4.49, *а* и *з*. Относительно малые изменения сигнала, которые возникают за счет такой тонкой структуры, могут остаться невидимыми в стандартном режиме при модуляции по интенсивности, несмотря на применение экстенсивного дифференциального усиления [102].

4.7.2.7. Оконтуривание по интенсивности (уровни серого)

Обычно сигнал, используемый для модуляции изображения на конечной ЭЛТ по интенсивности, по своей природе непрерывен, т. е. он может принимать любое значение внутри определенных пределов. Природа отображения на экране ЭЛТ такова, что может быть различным лишь ограниченное число (порядка 12) определенных изменений интенсивности, или уровней серого. Если отношение сигнал/шум мало, то число действующих уровней серого, на которые возможно разделить сигнал, может быть даже меньше 12. Случайные флуктуации сигнала вызывают неизбежные изменения отображаемого уровня серого, и шум на изображении в результате проявляется в виде зернистости. Эту зернистость можно регулировать в некотором пределе, если ограничить число дискретных уровней в применении к сигналу. Аналоговый сигнал сначала преобразуется в цифровой сигнал с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) с разрешением 4 бит ($2^4 = 16$ дискретных уровней). Как только сигнал записывается в цифровой форме, можно определить число разрешенных уровней. Цифровой сигнал снова преобразуется в аналоговый для отображения на экране ЭЛТ с помощью цифро-аналогового преобразователя, но теперь аналоговый сигнал содержит только дискретные значения (рис. 4.54). Иллюстрация обработки изображения таким способом приведена на рис. 4.55.

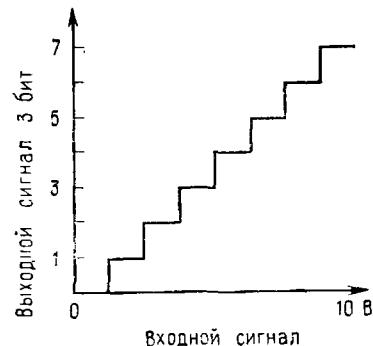


Рис. 4.54. Ступенчатая функция отклика, полученная при преобразовании аналогового сигнала в цифровую форму с помощью дискретных уровней.

Изображение с дискретными уровнями серого может быть использовано для создания эффекта оконтуривания по интенсивности, который может быть полезным при идентификации черт общего типа, таких, как определенные частицы в смешанных объектах, при условии, что интересующий нас объект создает сигнал с характерным уровнем. Изображения с дискретными уровнями серого обычно используются в качестве

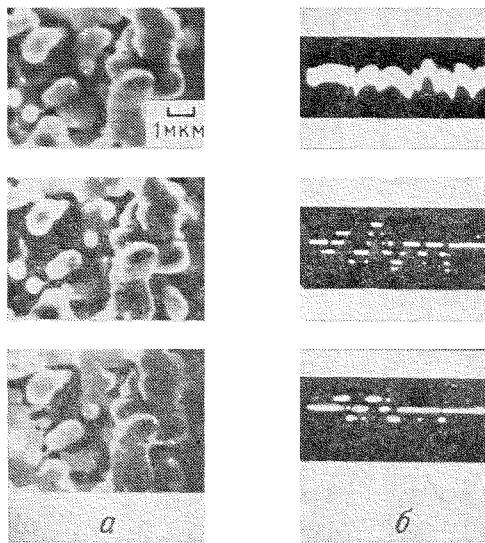


Рис. 4.55. Пример изображения с дискретными уровнями серого, полученный преобразованием аналогового сигнала в цифровой.

а — исходное изображение; *б* — изображение с дискретным уровнем серого: вверху — аналоговый сигнал, отношение сигнал/шум = 6; в середине — оцифрованный сигнал, 3 бита; внизу — оцифрованный сигнал, 2 бита.

входного сигнала для системы цифровой обработки изображения, используемой в количественной металлографии или для получения характеристик частиц.

4.7.3. Комбинации детекторов

Выбор детектора (детекторов) сигнала может также оказывать сильное влияние на вид получаемого изображения. Как было продемонстрировано ранее, вид структуры излома, отображенной с помощью детектора Эверхарта — Торнли, изменяется в зависимости от того, присутствовали или нет в сигнале вторичные электроны (рис. 4.29, 4.30). То же самое поле зрения, отображаемое с помощью детектора поглощенного тока или широкоугольного твердотельного детектора отраженных электронов, существенно отличается от изображения, полученного с помощью детектора Э — Т (рис. 4.32, 4.33).

Особые характеристики определенных детекторов сигнала могут быть иногда использованы для разделения отдельных компонент контраста, когда действуют конкурирующие механизмы контраста. Например, если образец с шероховатой поверхностью имеет области с различным химическим составом, то на одном и том же изображении можно получить топографический контраст и контраст, зависящий от атомного номера. Как говорилось при описании детектора Эверхарта — Торнли, топографический контраст имеет сильную траекторную компоненту и несколько более слабую обусловленную количеством вылетающих частиц компоненту, в то время как контраст в зависимости от атомного номера имеет главным образом числовую компоненту, обусловленную количеством вылетающих частиц, и более слабую траекторную компоненту. Так, выбирая детектор, являющийся чувствительным лишь к числовым компонентам, обусловленным количеством вылетающих частиц, можно визуализировать раздельно контраст от атомного номера и топографический контраст. В схеме с двумя детекторами можно достичь такого разделения: 1) детектор поглощенного тока и 2) пара детекторов отраженных электронов, расположенных под большими углами выхода.

1. *Детектирование поглощенного тока.* Сигнал поглощенного тока зависит лишь от выхода электронов из образца и нечувствителен к траекториям, по которым они движутся. На рис. 4.56, а и б сравниваются изображения образца, представляющего собой слегка протравленный двухфазный сплав олово — свинец, в котором имеются как области с различным атомным номером, так и поверхностная геометрия. Топография видна на изображении, полученном с помощью детектора Эверхарта — Торнли (рис. 4.56, а), но фактически частично отсутствует

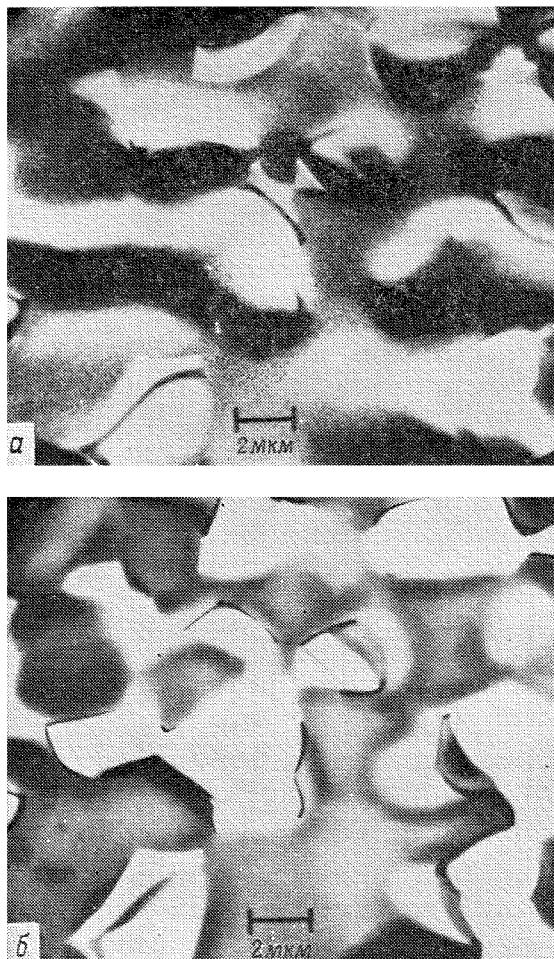


Рис. 4.56. Сверхпластичный эвтектический сплав свинец — олово, полированный и слегка протравленный.

a — изображение, полученное с помощью детектора Эверхарта — Торнли при подаче положительного напряжения смещения; *б* — изображение, полученное в режиме поглощенного тока, сигнал инвертирован. Энергия пучка 20 кэВ.

на изображении в режиме поглощенных электронов, инвертированном для получения обычного восприятия контраста от атомного номера (рис. 4.56, *б*).

2. *Парный твердотельный детектор*. При использовании парных твердотельных детекторов (рис. 4.31) мы можем использовать сумму сигналов с выхода двух (или более) раздельных

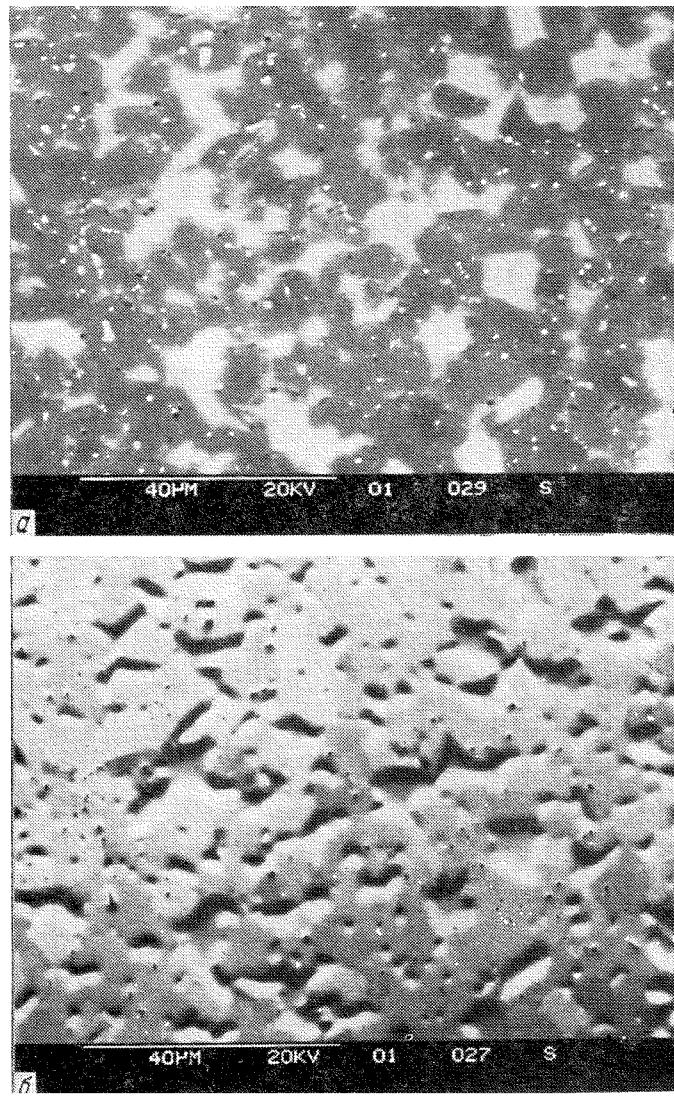


Рис. 4.57. Разделение компонент контраста с помощью парного твердотельного детектора отраженных электронов.

Образец: карбид кремния, выращенный на связке; *а* — изображение в суммарном сигнале, на котором виден контраст между кремнием (светлые участки) и карбида кремния (темные участки), обусловленный различием в атомном номере; *б* — изображение в разностном сигнале, на котором видно ослабление контраста за счет различия в атомном номере и сильное подчеркивание поверхностной топографии. Энергия пучка 20 кэВ.

детекторов, расположенных симметрично над образцом [85]. Так, сигналы, испускаемые с поверхностей с различной ориентацией, вероятно, будут зарегистрированы в одном из детекторов, что уменьшает чувствительность к траекторным воздействиям. Суммарное изображение содержит в основном контраст, зависящий от атомного номера (рис. 4.57, а). Разностный сигнал с детекторов может также использоваться для формирования изображения (рис. 4.57, б). На изображении в разностном сигнале подчеркиваются траекторные эффекты, так как сигналы, при данном расположении достигающие детекторов, существенно различны. Топография сильно подчеркивается на изображении в разностном сигнале.

4.7.4. Влияние энергии пучка

Выбор энергии пучка, используемого для облучения образца, может также иметь большое влияние на вид изображения, в особенности если в состав сигнала изображения входит сигнал вторичных электронов. Энергия пучка может влиять на изображение через посредство: 1) глубины проникновения электронов пучка, которая влияет на глубину выхода отраженных электронов; 2) изменений в коэффициенте вторично-электронной эмиссии, в частности при энергии пучка менее 5 кэВ, и 3) эффектов заряда и вольтового контраста поверхностных пленок загрязнений. Подробное изучение возникновения этих эффектов находится за пределами настоящего рассмотрения. Приведенный ниже пример позволяет микроскописту убедиться в существовании этих эффектов.

На рис. 4.58, а — г показан вид исцарапанной поверхности платины, покрытой углеводородной пленкой, при различных энергиях пучка с регистрацией сигнала изображения детектором Эверхарта — Торнли. На изображениях видно значительное изменение контраста при уменьшении энергии пучка. Максимальный контраст наблюдается при энергии пучка 5 кэВ. При 1 кэВ контраст мал.

4.7.5. Заключение

Вид изображения может значительно изменяться при использовании различных, имеющихся в наличии методов обработки сигнала. На рис. 4.49 представлены различные методы обработки сигнала, примененные к одному и тому же объекту исследования, поверхности излома железа. Наблюданная топография изображения изменяется в зависимости от способа обработки, начиная с изображений в чистом дифференцированном сигнале, создающем видимость плоскости объекта, по сравнению с

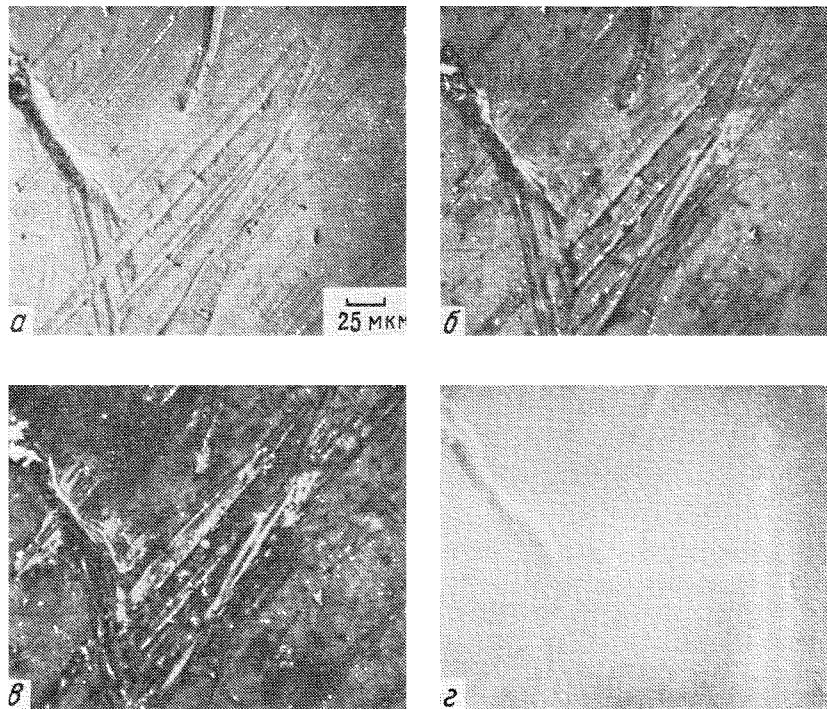


Рис. 4.58. Изображения поверхности пластины с тонким слоем углеводородного загрязнения, детектор Эверхарта — Торнли, суммарный сигнал вторичных и отраженных электронов.
а — 20 кэВ; б — 10 кэВ; в — 5 кэВ; г — 1 кэВ.

исходным сигналом, который дает впечатление поверхности, наклоненной под различными углами. Продифференцированные изображения дают, однако, усиленное впечатление от краев фасеток и поверхностей текстуры. Абсолютное значение первой производной обеспечивает сильный эффект очерчивания, который полезен при определении протяженности фасетки.

Изображения в смешанных сигналах являются весьма эффективными для сочетания информации исходного изображения с подчеркнутой текстурой поверхности и краев изображения в дифференциированном сигнале.

Обычно исследователь, работающий на электронном микроскопе, не располагает возможностью делать снимки заданного участка поверхности, используя многочисленные методы обработки сигнала. Более того, применимость различных методик в некотором смысле зависит от природы исследуемого образца.

Однако хорошей мыслью является съемка по крайней мере некоторых выборочных образцов с помощью всех имеющихся методов обработки сигнала для исследования гибкости и возможностей его РЭМ. Искусство получения наиболее полезных изображений в РЭМ требует того, чтобы пользователь расширял узкий диапазон «оптимальных» условий работы, обычно описанных в руководстве по работе с прибором. Что удивительно, даже весьма небольшие РЭМ могут работать во множестве рабочих режимов, выбираемых исследователем.

Глава 5

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ: СПЕКТРОМЕТРЫ С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ДЛИНАМ ВОЛН И ПО ЭНЕРГИИ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

Химический анализ в растровом электронном микроскопе и рентгеновском микроанализаторе осуществляется путем измерения энергии и интенсивности рентгеновского излучения, генерируемого при бомбардировке образца сфокусированным электронным пучком. Вопросы генерирования рентгеновского излучения обсуждались в гл. 3, посвященной взаимодействию электронного пучка с образцом, где рассматривались механизмы образования характеристического и непрерывного рентгеновского излучения. В данной главе обсуждаются методы регистрации и измерения рентгеновского излучения, а также преобразования их в форму, пригодную для проведения качественного и количественного анализа.

5.2. СПЕКТРОМЕТР С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ДЛИНАМ ВОЛН (КРИСТАЛЛ-ДИФРАКЦИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР)

5.2.1. Основы конструкции

До 1968 г., когда в микроанализаторах впервые были применены полупроводниковые детекторы, рентгеноспектральные измерения проводились лишь с помощью спектрометра с дисперсией по длинам волн, основные элементы которого приведены на рис. 5.1. Небольшая часть рентгеновского излучения, генерируемого образцом, выходит из электронно-оптической камеры, падает на поверхность кристалла-анализатора, дифрагирует в соответствии с законом Брэгга

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (5.1)$$

(где n — целое число (1, 2, 3...), λ — длина волн рентгеновского излучения, d — межплоскостное расстояние в кристалле, θ — угол падения рентгеновского излучения на кристалл) и регистрируется пропорциональным счетчиком. Сигнал с детектора усиливается, преобразуется в одноканальном анализаторе в стандартный импульс, а затем либо регистрируется счетчиком импульсов, либо подается с выхода интенсиметра на самописец. Обычный качественный анализ заключается в непрерывной записи на ленте самописца распределения интенсивности рент-

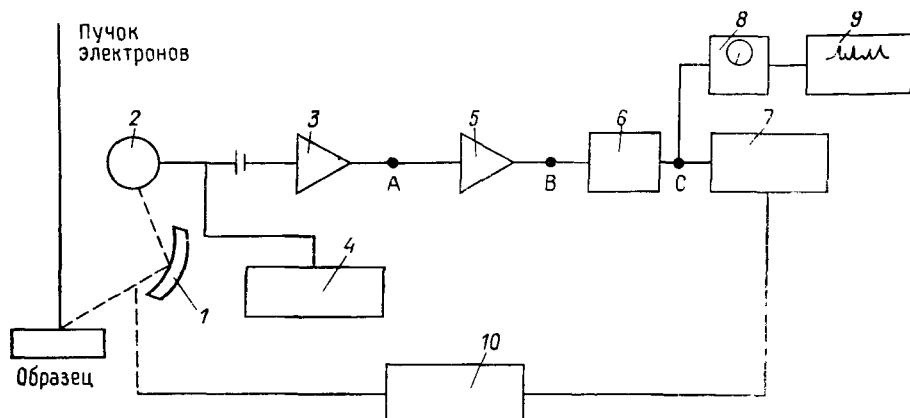


Рис. 5.1. Блок-схема системы с кристалл-дифракционным спектрометром.
1 — кристалл; 2 — пропорциональный счетчик; 3 — предусилитель; 4 — источник питания (0—3 кВ); 5 — усилитель; 6 — одноканальный анализатор; 7 — пересчетное устройство; 8 — интенсиметр; 9 — самописец; 10 — мини-ЭВМ.

геновского излучения в зависимости от угла поворота кристалла-анализатора с последующим преобразованием положений пиков в длины волн в соответствии с законом Брэгга и использованием закона Мозли [гл. 3, выражение (3.28)] для связи длин волн максимумов рентгеновского излучения с наличием определенных элементов в образце. На практике шкала кристалл-дифракционного спектрометра проградуирована либо в величинах, пропорциональных длине волн, либо непосредственно в длинах волн. Для идентификации элементов затем можно использовать стандартные таблицы.

Закон Брэгга можно легко получить с помощью схемы, представленной на рис. 5.2. Пусть когерентный пучок рентгеновских лучей зеркально отражается от параллельных кристаллических плоскостей, расположенных на расстоянии d друг от друга. Из двух лучей, ход которых показан на рис. 5.2, нижний на пути выхода из образца проходит дополнительное расстояние $ABC = 2d \sin \theta$. Если это расстояние равно целому числу длин волн $n\lambda$, то отраженные лучи будут совпадать по фазе и пропорциональный счетчик зарегистрирует максимум интенсивности. Если используется высококачественный кристалл-анализатор, дифрагированный пучок получается довольно узким. Например, измеренная полуширина линии MnK_{α} составляет приблизительно 10 эВ при собственной полуширине 2 эВ. Рентгеновское излучение, длины волн которого не удовлетворяют закону Брэгга, поглощается в кристалле или проходит сквозь него в его держатель.

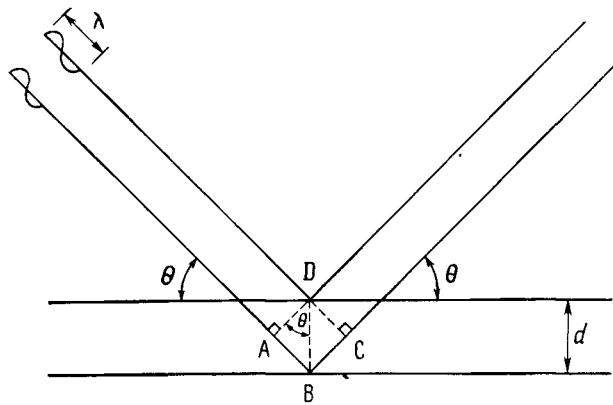


Рис. 5.2. Схема дифракции рентгеновского излучения по закону Брэгга.

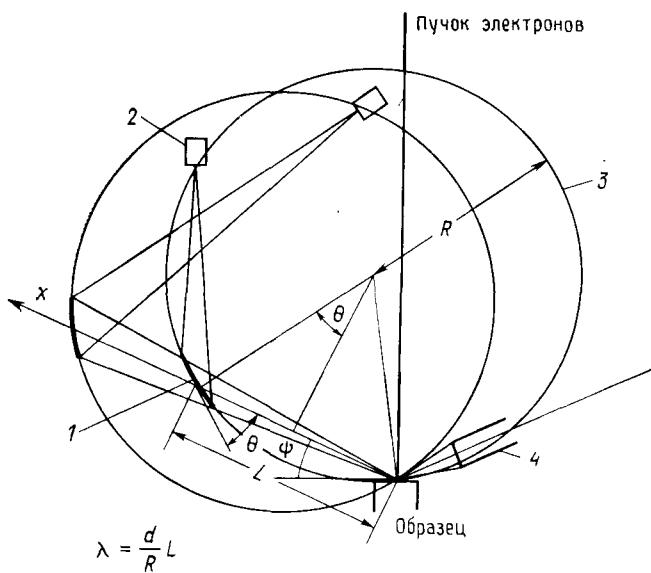


Рис. 5.3. Геометрия кристалл-дифракционного спектрометра с полной фокусировкой.

1 — кристалл-анализатор; 2 — пропорциональный счетчик; 3 — круг фокусировки; 4 — полупроводниковый детектор рентгеновского излучения.

В приборах со сфокусированным пучком электронов сигнал рентгеновского излучения довольно слабый, и можно полагать, что он исходит из точечного источника. Поэтому рентгеновские спектрометры с полной фокусировкой, работающие с изогнутым кристаллом, более широко используются по сравнению с спектрометрами, имеющими плоский кристалл. Спектрометры последнего типа обычно используются в рентгеновском эмиссионном анализе при возбуждении с помощью рентгеновской трубы. В спектрометре с полной фокусировкой типа Иоганссона, схема которого приведена на рис. 5.3, точечный источник рентгеновского излучения, образец, кристалл-анализатор и детектор перемещаются по одному и тому же кругу радиуса R , называемому кругом фокусировки. Более того, кристалл изгибаются так, чтобы кристаллические плоскости имели радиус кривизны $2R$, а сама поверхность кристалла шлифуется до кривизны радиуса R . При такой геометрии все рентгеновские лучи, выходящие из точечного источника, будут падать на поверхность кристалла под одним и тем же углом θ и фокусироваться в одной и той же точке на детекторе. Этим обеспечивается максимальная эффективность сбора рентгеновского излучения в спектрометре без потери высокого разрешения по длинам волн. Очевидно, что в случае плоского кристалла угол падения рентгеновских лучей будет изменяться по длине кристалла, что приводит к уширению и возможному наложению пиков, вследствие чего уменьшаются максимальная интенсивность пика и отношение сигнал/фон. Хотя применение щелей Соллера дает возможность получить более параллельный пучок лучей, падающих на кристалл, однако и в этом случае не удается избежать потери интенсивности сигнала.

Рис. 5.3 иллюстрирует также дополнительное геометрическое требование постоянства угла выхода рентгеновского излучения ψ , которое вызвано малыми размерами входного окна спектрометра для рентгеновского сигнала, выходящего из электронно-оптической камеры. Требование полной фокусировки обеспечивается перемещением кристалла-анализатора по прямой линии от образца с одновременным поворотом кристалла и перемещением детектора по довольно сложной траектории, в результате чего круг фокусировки поворачивается вокруг точечного источника. Интересная особенность такого устройства заключается в том, что расстояние L от кристалла до источника прямо пропорционально длине волны. Это можно показать с помощью рис. 5.3. Запишем

$$L/2 = R \sin \theta, \quad \text{или} \quad L/2R = \sin \theta. \quad (5.2a)$$

Комбинируя это выражение с законом Брэгга (5.1), получаем

$$n\lambda = 2d \sin \theta = 2dL/2R \quad (5.2b)$$

или для отражений первого порядка

$$\lambda = (d/R) L. \quad (5.2b)$$

Отражения более высоких порядков имеют место при значениях L , кратных его значению для отражений первого порядка. Обычно в спектрометрах выдаются показания непосредственно в значениях L . Реально в большинстве спектрометров с полной фокусировкой используются кристаллы, лишь изогнутые по радиусу кривизны $2R$, без шлифовки их поверхности до полного совпадения с кругом фокусировки, так как шлифовка кристалла приводит к потере разрешающей способности из-за увеличения количества дефектов и зон с мозаичной структурой. Такой компромиссный вариант, известный как оптика Иоганна, приводит к некоторой расфокусировке изображения на детекторе, но не вызывает заметного ухудшения разрешающей способности. В другом типе спектрометра с оптикой Иоганна поддерживается постоянным расстояние от источника до кристалла и кристалл изгибается так, чтобы λ менялась с изменением R в соответствии с (5.2). Несмотря на то что механическое устройство спектрометра такого типа несколько проще, чем линейного спектрометра, лишь только некоторые кристаллы, такие, как слюда и LiF, допускают повторный изгиб без значительных повреждений. По этой причине спектрометры с изгибающим кристаллом практически не используются в микроанализе. Оптика Иоганна была реализована в другом приборе — в «спектромете с полуфокусировкой», в котором также остается постоянным расстояние от источника до кристалла. Но в этом приборе в карусельном устройстве монтируются несколько изогнутых кристаллов с различными радиусами кривизны, каждый из которых можно устанавливать в рабочее положение, вместо одного изгибающего кристалла. Однако условие фокусировки для каждого кристалла строго выполняется только для одной длины волны, и поэтому для других длин волн будут иметь место некоторая расфокусировка и потеря разрешающей способности и максимальной интенсивности. Достоинство этого устройства заключается в том, что положение источника рентгеновского излучения на круге фокусировки менее критично, в связи с тем что рентгеновское изображение, получаемое при сканировании электронного луча по поверхности образца, менее подвержено влиянию эффектов расфокусировки, поскольку изображение уже расфокусировано в целом.

В приборах со спектрометрами с полной фокусировкой лишь конечный объем в образце может рассматриваться как находящийся в фокусе. Форма и размеры этой области зависят от ряда факторов: конструкции спектрометра, материала и размеров кристалла, измеряемой длины волны, а также от вы-

бора критерия для определения границ этой области (по уровню 99% или 95% максимальной интенсивности). Последний критерий важен при сравнении требований для проведения количественного и качественного микроанализа. Для количественного анализа область объекта, которую можно считать как находящуюся в фокусе рентгеновского спектрометра, можно аппроксимировать сплющенным эллипсоидом с размерами осей около 1 мм × 100 мкм × 2 мкм. При качественном анализе и получении изображения в рентгеновском излучении эти значения могут быть в 2—3 раза больше. Область анализа ориентирована таким образом, что большая ось эллипса перпендикулярна кругу фокусировки, промежуточная совпадает с направлением выхода рентгеновского излучения, а малая ось перпендикулярна обеим. Для «вертикальных» спектрометров — типичного расположения их в рентгеновских микроанализаторах — чувствительность к расфокусировке максимальна в направлении Z в образце (т. е. вдоль оси электронно-оптической системы). Обычно в спектрометрах с коаксиальной световой оптикой световая и рентгеновская оптика предварительно отьюстированы.

Так при установке образца в плоскости фокусировки оптического микроскопа ручками регулировки положения столика образца происходит его установка в фокус рентгеновского спектрометра. Направление малой оси эллипса является наиболее критичным. Для приборов с малыми углами выхода рентгеновского излучения это направление почти параллельно оси Z , и установка образца по оси Z является самой критичной юстировкой. При больших углах выхода за счет наклона области фокуса Z -компонента увеличивается в $1/\cos\theta$ раз, что в свою очередь немного уменьшает чувствительность к изменению положения образца по высоте. Другим подходом к решению проблемы является поворот плоскости круга фокусировки вокруг направления выхода рентгеновского излучения. Такой принцип лежит в основе конструкции «горизонтального» спектрометра. В этом спектрометре большая ось эллипса почти параллельна направлению оси Z , и положение образца по вертикали наименее критично. Вместо этого более вероятной становится расфокусировка в плоскости X — Y . Следует отметить, что в РЭМ, снабженном кристалл-дифракционным спектрометром, отсутствие оптического микроскопа с малой глубиной фокуса для нахождения фокуса спектрометра может вызвать серьезные проблемы при проведении количественного анализа. В этом случае большая глубина фокуса РЭМ является помехой, поскольку трудно наблюдать изменение рабочего расстояния на несколько микрометров, которые критичны для рентгеновских измерений.

Большинство рентгеноспектральных микроанализаторов и растровых электронных микроскопов могут быть снажены не-

Таблица 5.1. Кристаллы-анализаторы

Название	$2d$, Å	Нижний предел анализируемого диапазона	Разрешение	Отражатель- ная способ- ность
α -кварц (1011)	6,687	$K_{\alpha 1}$ 15=P $L_{\alpha 1}$ 40=Zr	Высокое	Высокая
KAP(1010)	26,632	$K_{\alpha 1}$ 8=O $L_{\alpha 1}$ 23=V	Среднее	Средняя
LiF(200)	4,028	$K_{\alpha 1}$ 19=K $L_{\alpha 1}$ 49=In	Высокое	Высокая
PbSt	100,4	$K_{\alpha 1}$ 5=B	Среднее	Средняя
PET	8,742	$K_{\alpha 1}$ 13=Al $L_{\alpha 1}$ 36=Kr	Низкое	Высокая
RAP	26,121	$K_{\alpha 1}$ 8=O $L_{\alpha 1}$ 33=As	Среднее	Средняя

сколькими кристалл-дифракционными спектрометрами. Наличие нескольких спектрометров, каждый из которых имеет несколько кристаллов, необходимо не только для проведения анализа одновременно по нескольким элементам, но также позволяет оптимизировать условия анализа в различных диапазонах длин волн, используя имеющийся набор кристаллов. В табл. 5.1 приведены параметры наиболее распространенных кристаллов-анализаторов: сравнительное разрешение, отражательная способность и величина межплоскостного расстояния. Так как $\sin \theta$ не может быть больше единицы, то, согласно закону Брэгга, верхний предел максимальной длины волны, дифрагировавшей на любом данном кристалле, составляет $2d$. Практические пределы зависят от конструкции спектрометра, поскольку из рис. 5.3 очевидно, что при $\sin \theta = 1$, т. е. при $\theta = 90^\circ$, детектор должен был бы находиться в точке источника рентгеновского излучения внутри электронно-оптической колонны. Нижний предел анализируемой длины волны следует из уравнения (5.2), поскольку становится физически невозможным придвигать кристалл-анализатор слишком близко к образцу.

5.2.2. Детекторы рентгеновского излучения

Наиболее часто в качестве детектора в кристалл-дифракционных спектрометрах рентгеновских микроанализаторов используется газовый пропорциональный счетчик, схема которого приведена на рис. 5.4. Он состоит из газонаполненной трубки с натянутой посередине тонкой проволокой, обычно из вольфрама,

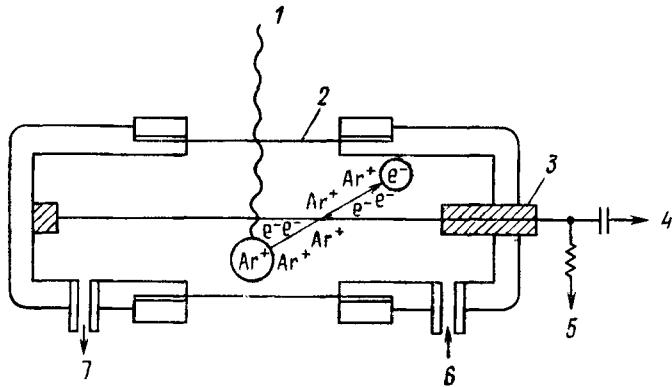


Рис. 5.4. Газовый проточный пропорциональный счетчик.
1 — рентгеновское излучение; 2 — тонкое окно; 3 — изолятор; 4 — к предусилителю; 5 — высокое напряжение; 6 — вход газа; 7 — выход газа.

на которую подается потенциал 1—3 кВ. Когда фотон рентгеновского излучения попадает в трубку через тонкое окно на боковой стороне и поглощается атомом газа, происходит испускание фотоэлектрона, который затем теряет свою энергию на ионизацию других атомов. Освободившиеся в этом процессе электроны притягиваются к центральной проволоке и создают импульс тока. Если в качестве газового наполнителя используется смесь Р10 (90% Ar и 10% метана), на образование пары электрон — ион расходуется около 28 эВ. При поглощении одного фотона излучения $C_{K\alpha}$, энергия которого чуть выше 8 кэВ, образуется около 300 электронов. Эта величина заряда слишком мала, и обнаружить ее можно с помощью специального криогенного предусилителя (низкотемпературного, малошумящего). Однако, если положительный потенциал проволоки анода достаточно высок, происходит процесс вторичной ионизации, благодаря которому полный собираемый заряд может увеличиться на несколько порядков. На рис. 5.5 схематически показана зависимость коэффициента газового усиления от напряжения смещения, приложенного к трубке. Начальный подъем соответствует увеличению начального сбора заряда, пока он не будет собран полностью (коэффициент газового усиления равен 1). При дальнейшем повышении потенциала начинается процесс вторичной ионизации, приводящий к резкому увеличению полного собираемого заряда, и счетчик работает в так называемой пропорциональной области, где собираемый заряд пропорционален энергии падающего фотона. Дальнейшее повышение напряжения приводит к тому, что счетчик начинает работать в режиме Гейгера, в котором каждый фотон вы-

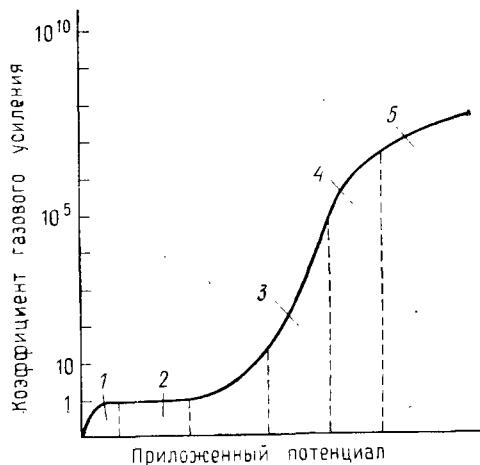


Рис. 5.5. Влияние приложенного к трубке счетчика напряжения смещения на коэффициент газового усиления.

1 — область ионизации; 2 — область работы в пропорциональном режиме; 3 — область ограниченной пропорциональности; 4 — область работы в режиме Гейгера.

зывает разряд, приводящий к появлению импульса фиксированной величины, не зависящей от начальной энергии фотона, в результате чего теряется информация, необходимая для анализа импульсов по амплитуде. Другой недостаток в этом режиме связан с тем, что мертвое время счетчика — время, необходимое для восстановления счетчика, для того чтобы он мог принять следующий импульс, — возрастает от нескольких микросекунд до нескольких сотен микросекунд. Любое увеличение приложенного к счетчику напряжения выше области Гейгера будет приводить к его повреждению. На практике рабочий режим выбирают таким образом, что он соответствует нижней части пропорционального участка для снижения до минимума изменения величины усиления с изменением скорости счета.

Показанный на рис. 5.4 пропорциональный счетчик проточного типа обычно используется для регистрации мягкого рентгеновского излучения ($\lambda > 3 \text{ \AA}$). Использование проточного газа (обычно Р10) обусловлено трудностями достижения постоянной герметичности тонких входных окон, необходимых для снижения потерь на поглощение. Показано [103], что для $\text{Al}_K\alpha$ коэффициент пропускания окна из бериллиевой фольги толщиной 34 мкм равен 1,2%, а при толщине ее 7,5 мкм — 55%. Для майларовой пленки толщиной 1,5 мкм этот коэффициент составляет 30%, а для пленки формвара достаточно малой толщины, при которой не образуются интерференционные полосы, — 84%. Обычно кристаллические спектрометры работают в условиях вакуума для исключения возможности поглощения рентгеновских лучей в воздухе. Для того чтобы сверхтонкие окна из формвара или нитрата целлюлозы выдержали перепад давления в 1 атм,

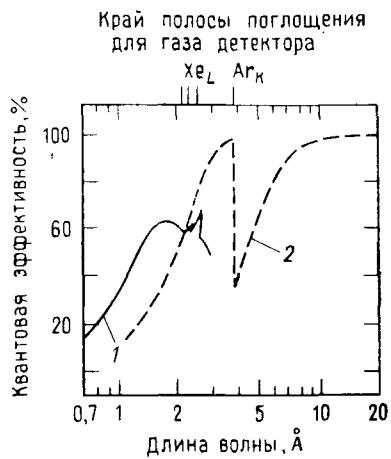


Рис. 5.6. Эффективность работы пропорционального счетчика с различными газовыми наполнителями.
1 — пропорциональный счетчик с ксеноновым наполнителем; 2 — проточный пропорциональный счетчик с Ag—CH₄-наполнителем (окно из формвара толщиной 250 Å).

их укрепляют тонкой проволочной сеткой. Однако это приводит к дополнительному снижению эффективности детектора. В последнее время успешно применяются растянутые полипропиленовые пленки без поддерживающих сеток. Для регистрации коротковолнового рентгеновского излучения используются отпаянные счетчики, наполненные криptonом или ксеноном, поскольку, как показано на рис. 5.6, они обладают более высоким квантовым выходом (доля зарегистрированных входных импульсов ×100%) по сравнению с детекторами с аргоновым наполнителем при давлении 1 атм. Однако эффективность детектора с аргоновым наполнителем можно увеличить путем повышения давления газа до 2—3 атм.

5.2.3. Детекторная электроника

Задача детекторной электроники заключается в том, чтобы собрать полный заряд, создаваемый каждым рентгеновским фотоном, и преобразовать его в импульс напряжения, который далее подвергается обработке либо для последующего счета, либо отображения. Среднее число электронов, генерируемое рентгеновским фотоном, попадающим в детектор, равно

$$n = (E/\epsilon) A, \quad (5.3a)$$

где E — энергия рентгеновского фотона, ϵ — средняя энергия, поглощаемая при образовании пары электрон — ион (28 эВ для Ar), A — коэффициент газового усиления (рис. 5.5), зависящий от потенциала смещения на трубке. Заряд, поступающий на вход предусилителя,

$$q = en = (E/\epsilon) eA, \quad (5.3b)$$

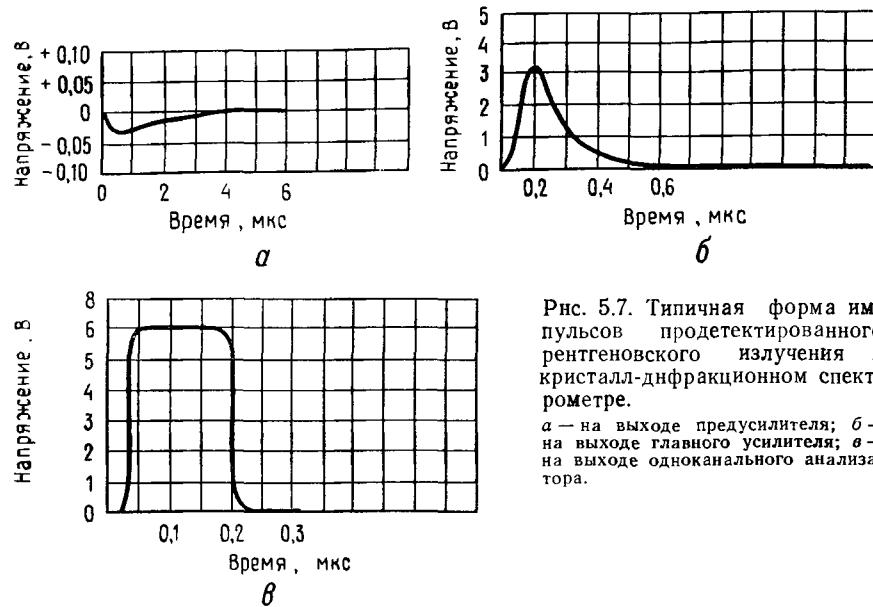


Рис. 5.7. Типичная форма импульсов продетектированного рентгеновского излучения в кристалл-дифракционном спектрометре.

a — на выходе предусилителя; *б* — на выходе главного усилителя; *в* — на выходе одноканального анализатора.

где e — заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Поскольку эта величина чрезвычайно мала, предусилитель во избежание наведенных помех размещается как можно ближе к детектору. Амплитуда импульса V_p на выходе предусилителя равна

$$V_p = q/C = (G_p e A / e C) E, \quad (5.3\text{в})$$

где C — эффективная емкость предусилителя, G_p — коэффициент усиления, обычно равный 1. Типичная форма импульса на выходе предусилителя (точка *A* на рис. 5.1) приведена на рис. 5.7, *a*. Это — импульс отрицательного напряжения с малым временем нарастания и временем спада в несколько микросекунд. Сигнал от предусилителя в таком виде может быть подан по коаксиальному кабелю длиной около 1 м на вход главного усилителя, где он обычно инвертируется, а затем подвергается формированию и усилению, в результате чего на выходе усилителя получают импульс гауссовой формы (рис. 5.7, *б*) с амплитудой

$$V_A = G_A V_p = (G_A G_p A e / e C) E, \quad (5.3\text{г})$$

где G_A — коэффициент усиления главного усилителя. Амплитуда импульса V_A для данной энергии рентгеновского фотона обычно устанавливается в диапазоне 2—10 В путем изменения G_A либо напряжения смещения на детекторе. Поскольку в процессе ана-

лиза величины, стоящие в скобках в выражении (5.3), поддерживаются неизменными, то

$$V_A = kE, \quad (5.4)$$

где $k = G_A G_p A e / \epsilon C$ — константа.

Другими словами, средняя амплитуда импульсов на выходе усилителя для последовательности импульсов рентгеновского излучения с фиксированной энергией прямо пропорциональна энергии рентгеновских фотонов при условии, что счетчик работает в пропорциональном режиме и главный усилитель — в линейной области.

Форму импульсов, приведенных на рис. 5.7, можно легко наблюдать с помощью обычного лабораторного осциллографа со скоростью развертки не ниже 0,1 мкс/см. Рекомендуется проводить периодический контроль импульсов на выходе усилителя, поскольку это удобный способ наблюдать, как происходит обработка сигнала в детекторной электронике. Таким образом, несложно обнаружить и скорректировать такие нежелательные эффекты, как, например, ограничение пика, нестабильности базовой линии, шумы и выбросы сигнала, характерные дефекты электроники или неправильную установку регулирующих ручек. Более того, наблюдение импульсов с выхода усилителя на экране осциллографа является наилучшим способом правильной установки коэффициента усиления и напряжения смещения на трубке счетчика. Информацию об истинном распределении амплитуд импульсов в выбранные периоды времени легко получить с помощью одноканального и многоканального анализаторов. Одноканальный анализатор в основном выполняет две функции. Во-первых, он используется как дискриминатор, выбирающий и пропускающий для последующей обработки импульсы, амплитуда которых находится в пределах заданного напряжения, во-вторых, как выходное задающее устройство, преобразующее любой прошедший импульс в прямоугольный импульс с фиксированной амплитудой и длительностью в соответствии с требованиями к входным сигналам счетчика или интенсиметра. На рис. 5.7, в показан типичный импульс на выходе одноканального анализатора (точка С на рис. 5.1). Амплитуда и длительность импульса составляют 6 В и 0,2 мкс соответственно.

Процесс анализа импульсов по амплитуде в одноканальном анализаторе поясняется схематически рис. 5.8. Оператор потенциометрами устанавливает напряжение базовой линии E_h и либо напряжение, соответствующее ширине окна ΔE , либо напряжение, соответствующее верхней границе окна E_b . В приведенном примере через анализатор проходят только импульсы с амплитудой от 5 до 7 В (импульс II, 6 В). Импульсы с боль-

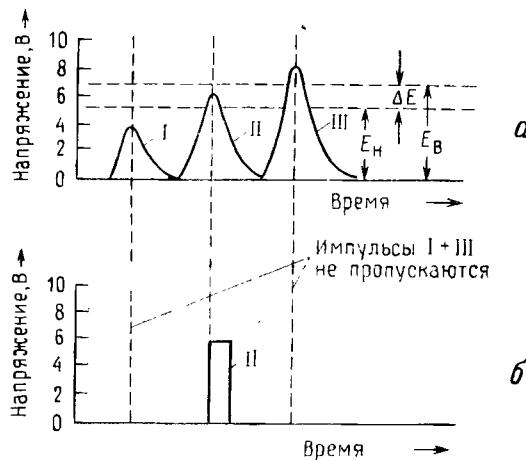


Рис. 5.8. Схема, иллюстрирующая работу анализатора импульсов по амплитуде.

a — сигнал на выходе главного усилителя; *б* — сигнал на выходе одноканального анализатора. $E_h=5$ В; $\Delta E=2$ В; $E_b=7$ В.

шей (III, 8 В) или меньшей (I, 4 В) амплитудой отсекаются. На практике кривая распределения импульсов по амплитуде может быть получена с помощью одноканального анализатора следующим образом. Кристалл-дифракционный спектрометр настраивают на выбранную характеристическую линию, значение ширины «энергетического» окна анализатора устанавливается в несколько десятых вольта и регистрируется интенсивность импульсов в зависимости от напряжения базовой линии E_h . Это делается либо сканированием базовой линии с постоянной скоростью в интервале от 0 до 10 В и последующей регистрацией сигнала на выходе одноканального анализатора интенсиметром (рис. 5.9), либо ступенчатым изменением напряжения базовой линии в выбранном диапазоне с последующей регистрацией числа импульсов с помощью счетчика и записью на ленте самописца.

Подробно принцип действия многоканального анализатора будет рассмотрен ниже в разделе, посвященном рентгеновской спектроскопии с дисперсией по энергиям. Здесь достаточно сказать, что при помощи многоканального анализатора можно определить амплитуду каждого импульса от главного усилителя и адресовать его для накопления в одну из набора ячеек запоминающего устройства, которая соответствует заданному интервалу амплитуд импульса. Например, если на 10 В отводится 100 каналов, то импульсы с амплитудой от 0 до 0,1 В направля-

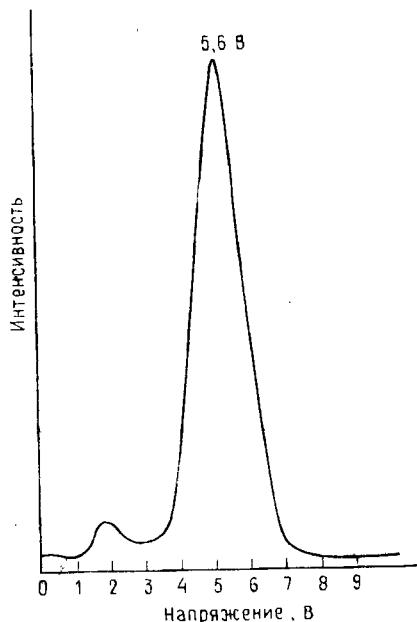


Рис. 5.9. Распределение импульсов, полученного с помощью одноканального анализатора.

Трубка наполнена Хе; напряжение смещения 1859 В; коэффициент усиления 4..6,4; ширина окна одноканального анализатора 0,2 В.

ются в ячейку памяти с адресом 1, от 0,1 до 0,2 В — в ячейку с адресом 2 и т. д. Содержимое ячеек запоминающего устройства обычно выводится на экран ЭЛТ в виде гистограммы распределения импульсов либо в реальном времени во время накопления данных, либо после окончания процесса накопления, как это показано для линии Сg_{α} на рис. 5.10. Необходимо отметить в качестве принципиальной особенности то, что на гистограмме имеются два относительно широких пика: основной, характеризующий распределение импульсов, соответствующих излучению Сg_{α} , и меньший, так называемый пик потерь. Центр этого пика находится при амплитуде импульса, соответствующей рентгеновскому излучению с энергией, равной разности энергий фотона Сg_{α} и энергии фотона характеристической линии используемого в трубке счетчика газа, который на представленном на рис. 5.10 примере является аргоном ($\text{Аg}_{\alpha} = 2,3 \text{ кэВ}$).

Пик потерь появляется, когда входящий фотон рентгеновского излучения или первичный фотоэлектрон ионизирует электроны внутренних оболочек атомов газа-наполнителя, что приводит к испусканию фотона характеристического рентгеновского излучения, вероятность выхода которого из счетчика высока. Если это имеет место, расходуемая на генерирование пары электрон — ион энергия существенно уменьшается. Для пика потерь

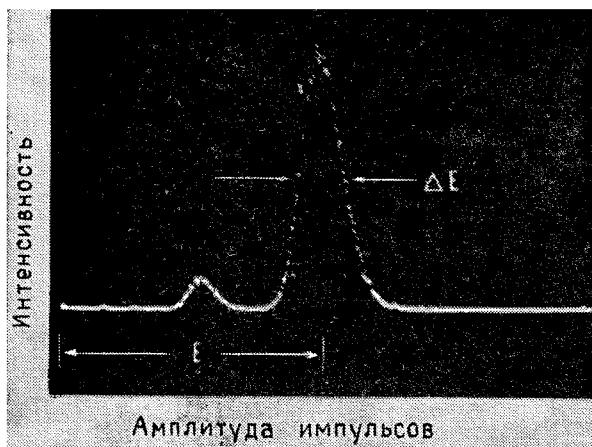


Рис. 5.10. Полученное на экране многоканального анализатора распределение амплитуды импульсов $\text{Сгк}\alpha$ от проточного пропорционального счетчика кристалл-дифракционного спектрометра.

уравнение (5.4) следует переписать в виде

$$V_A(\text{потерь}) = k(E - E_{\text{св}}), \quad (5.5)$$

где $E_{\text{св}}$ — энергия возбуждения характеристической линии газа в счетчике.

Естественное расширение обоих пиков обусловлено тем, что каждый моноэнергетический фотон, входящий в детектор, приводит к образованию неодинакового количества пар электрон — ион, так как имеется несколько конкурирующих механизмов рассеяния энергии первичного фотона. Разрешение детектора в процентах определяется как умноженное на 100 отношение ширины кривой распределения импульсов на полувысоте и средней амплитуды пика. Разрешение нормально работающего счетчика составляет 15—20%. Распределение импульсов должно иметь приблизительно гауссову форму и не содержать больших асимметричных хвостов. Желательно время от времени проверять это распределение, так как неисправности электроники и деградация трубы счетчика могут приводить к изменению положения пика, его ширины и/или симметрии, делая тем самым неверной предварительную установку одноканального анализатора.

В вопросе, касающемся способности одноканального анализатора к энергетической дискриминации, всегда имела место некая путаница. Прежде всего одноканальный анализатор не

может улучшить отбор по энергии спектрометрической системы на длинах волн, близких к длине волны характеристической измеряемой линии, так как это уже делает сам кристалл-анализатор, обладающий значительно более высоким разрешением по энергии, чем проточный счетчик. Однако одноканальный анализатор может исключить как низко, так и высокоэнергетические шумы, а также отражения более высоких порядков ($n > 1$ в законе Брэгга), которые являются следствием дифракции более высокоэнергетического характеристического или непрерывного рентгеновского излучения с тем же значением $n\lambda$, поскольку это будет иметь место при установке спектрометра в положение, соответствующее измеряемой линии. Попытка уравновесить преимущества в сравнении с проблемами, возникающими при исключении этих эффектов, часто приводит к простому решению: ограничить установку регулирующих ручек дискриминатора достаточно высоким значением напряжения базовой линии, чтобы удалить низкоэнергетические шумы и отрегулировать ширину окна или его верхнюю границу так, чтобы пропустить все остальные импульсы. Причина именно такой установки понятна из рис. 5.11, на котором представлена серия распределений импульсов на выходе многоканального анализатора при установках кристалл-дифракционного спектрометра на линии различных элементов, что легко осуществляется с помощью кристалла LiF при обычном сканировании. Как видно из рис. 5.11, при переходе от Ti к Си положение главного максимума распределения смещается в соответствии с уравнением (5.3) от 4,5 до 8,0 В. При этом коэффициент усиления изменялся таким образом, чтобы значение постоянной k равнялось 1000 эВ/В и масштаб по энергии и напряжению оставался бы неизменным. Очевидно, если ширину окна одноканального анализатора для главного распределения импульсов установить в пределах от 3 до 6 В, все импульсы были бы исключены, когда спектрометр достигнет установки на линию меди. Следовательно, использование такого окна приводит к ошибкам при качественном анализе линейным сканированием по длинам волн и может применяться только при количественном анализе, когда спектрометр настроен на фиксированную длину волны. Следует, однако, отметить, что даже в том случае, когда узкая полоса пропускания в одноканальном анализаторе используется для фиксированного положения спектрометра, как в случае количественного анализа, оператор сталкивается с рядом проблем. Было показано, что при определенных условиях распределение импульсов в целом с увеличением скорости счета может сдвигаться к более низким значениям напряжения. Причина этого явления пока непонятна, но, вероятно, она связана с нестабильностью базовой линии главного усилителя или с уменьшением

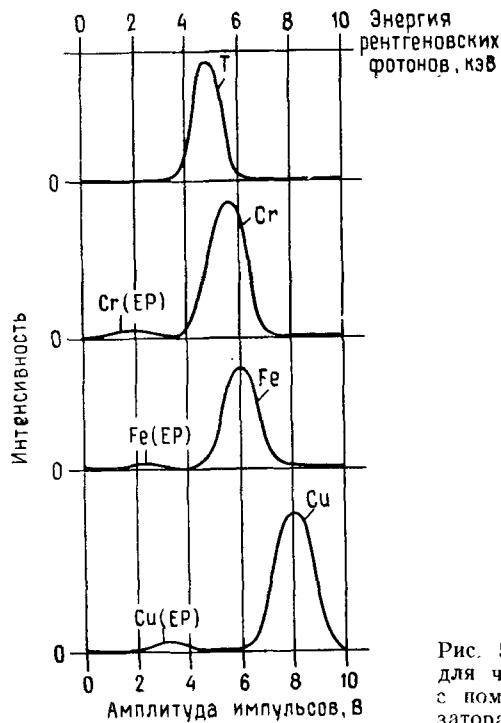


Рис. 5.11. Распределение импульсов для четырех элементов, полученное с помощью многоканального анализатора.

эффективного потенциала поперек трубы, вызванным скоплением положительных ионов вокруг стенок трубы счетчика.

Типичные спектрограммы, показывающие зависимость интенсивности рентгеновского излучения от длины волны, полученные при анализе сплава на основе никеля с помощью кристаллов LiF и RAP, приведены на рис. 5.12. Разделение пиков $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ на рис. 5.12 (для ванадия 6 эВ) демонстрирует для основных элементов высокое разрешение по энергии, которое можно ожидать для кристалл-дифракционного спектрометра. Две другие возможности, а именно обнаружение легких элементов и измерение сдвига пика, иллюстрируются на рис. 5.13, где приведены наложенные друг на друга K_{α} -линии бора в чистом боре, кубическом и гексагональном нитриде бора, полученные в режиме управления от ЭВМ. Сдвиги линий и сателлитные пики обусловлены сдвигами в энергетических состояниях внешних электронов, связанными с различиями в химической связи. Такого рода измерения могут также использоваться для определения различных состояний окисления катионов в окислах металлов [104]. Более подробно этот вопрос обсуждается в гл. 8.

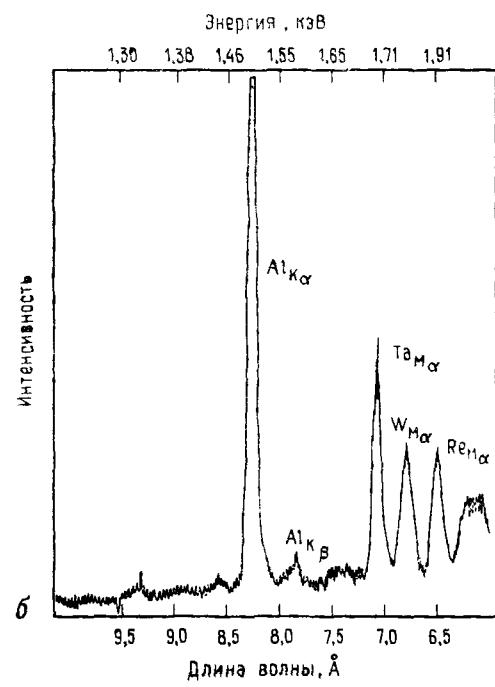
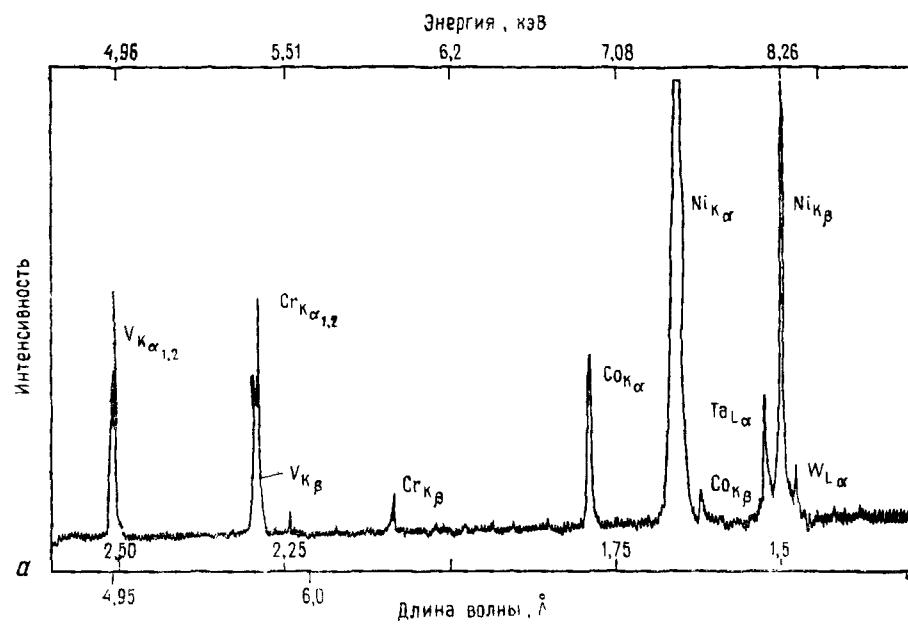


Рис. 5.12. Спектр рентгеновского излучения специального сплава на основе никеля, полученный при сканировании по длинам волн с помощью кристаллодифракционного спектрометра.

a — кристалл LiF; *б* — кристалл ZAP

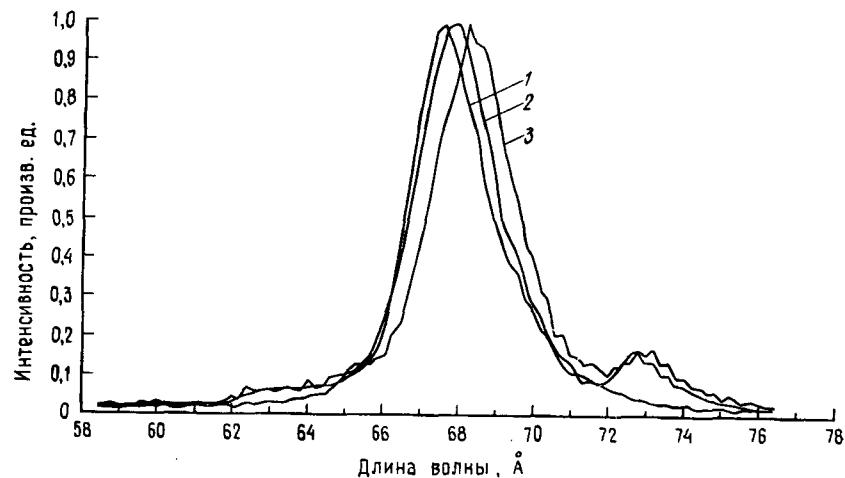


Рис. 5.13. Форма спектра рентгеновской линии $B_{K\alpha}$, полученной от чистого бора (1), кубического нитрида бора (2) и гексагонального нитрида бора (3).

Кроме химического анализа в выбранной точке часто желательно проанализировать распределение интенсивностей рентгеновских линий одного или более элементов вдоль линии на образце или даже по двумерному полю зрения. В режиме линейного сканирования сигнал с интенсивометра, соответствующий определенной установке спектрометра, подается на пластины вертикального отклонения электронно-лучевой трубы при сканировании электронного пучка по образцу (рис. 5.14). Для облегчения интерпретации производят наложение распределения рентгеновской интенсивности на вторично-эмиссионное изображение. Полученные таким способом результаты дают полукачественную информацию о химическом составе образца. Для получения полной количественной информации требуется преобразовать интенсивности линий различных элементов в их концентрации с помощью одного из математических методов, описанных в гл. 7. Более того, поскольку отклонение электронного луча может приводить к расфокусировке спектрометра, количественные данные о распределении элементов вдоль линии лучше получать пошаговым перемещением образца при неподвижном электронном пучке.

При двумерном сканировании, известном как изображение в рентгеновских лучах при сканировании по площади, сигнал выхода одноканального анализатора используется для модуляции яркости электронно-лучевой трубы. Каждый детектированный

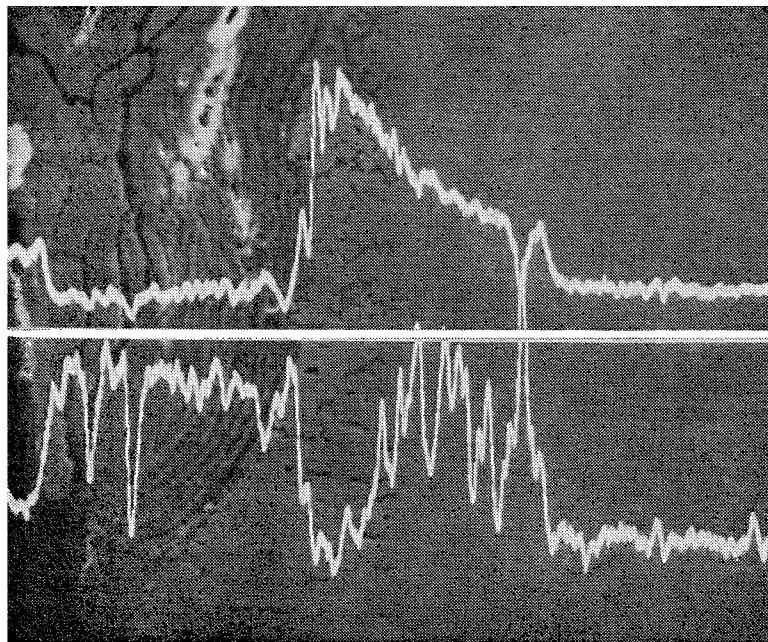


Рис. 5.14. Распределение интенсивности рентгеновского излучения Со и Сг при линейном сканировании по поверхности окисленного высокотемпературного сплава.

Прямая линия отмечает положение линии сканирования на вторично-эмиссионном изображении (верхняя кривая соответствует кобальту, нижняя — хрому).

фотон рентгеновского излучения изображается в виде точки на экране электронно-лучевой трубки, причем областям с высокой концентрацией элемента соответствуют области с высокой плотностью точек на экране. В этом состоит различие между рентгеновским и вторично-эмиссионным изображениями, поскольку в последнем случае для модуляции интенсивности электронно-лучевой трубы используется сигнал в аналоговом, а не цифровом виде. Использование аналогового сигнала, который позволяет иметь набор градаций серого в каждой точке изображения, доступно только при достаточно высокой интенсивности сигнала. Интенсивность же рентгеновского сигнала даже от образца, состоящего из одного элемента, на несколько порядков величины меньше интенсивности вторично-эмиссионного сигнала. Следовательно, редко удается зарегистрировать более одного фотона на элемент изображения. Например, для того чтобы зарегистрировать в среднем один фотон на элемент изображения при ска-

нировании кадра, содержащего 1000 строк и 1000 элементов на строке в течение 100 с, потребовалась бы скорость счета порядка 10^4 имп./с.

Хотя качество изображения можно улучшить, уменьшая число элементов изображения, увеличивая время счета импульсов и ток электронного зонда, однако с учетом статистического характера генерации рентгеновского излучения все еще трудно получить сигнал, адекватный для передачи градаций серого на изображении. Иными словами, при фиксированном времени набора данных оператор должен иметь в виду расхождение между требованиями высокой точности регистрации сигнала и желанием иметь информацию о его пространственном распределении, получаемую при сканировании по линии или по площади. Еще одна особенность, которая характерна для всех режимов анализа, заключается в том, что поскольку объем области возбуждения рентгеновского излучения значительно превышает размеры источника вторичных электронов, бессмысленно пытаться локализовать и получать количественную информацию о химическом составе субмикронных структурных деталей в массивном образце. Некоторые примеры использования метода получения изображений в рентгеновских лучах приведены в гл. 6.

5.3. РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ЭНЕРГИИ

5.3.1. Принцип действия

В 1968 г. была опубликована важная работа [105], в которой впервые было описано использование твердотельного детектора рентгеновских лучей в электронно-зондовом микроанализаторе. Хотя эта система едва могла разрешать соседние элементы, она все же продемонстрировала возможность совместного использования двух приборов. В течение нескольких последующих лет разрешение детектора было значительно улучшено — от 500 эВ до менее чем 150 эВ, в результате чего эта методика стала существенно более пригодной к требованиям микроанализа. В настоящее время идея использования твердотельных детекторов в рентгеновской спектроскопии средних энергий (1—12 кэВ) не является новшеством и их можно найти в большом числе растровых и просвечивающих микроскопов, а также в рентгеновских микроанализаторах.

Принцип действия твердотельных детекторов иллюстрируется рис. 5.15. Рентгеновское излучение от образца проходит сквозь тонкое бериллиевое окно в криостат, где находится охлаждаемый, смешенный в обратном направлении кремниевый $p - i - n$ -(p -тип, собственный, n -тип) детектор, легированный

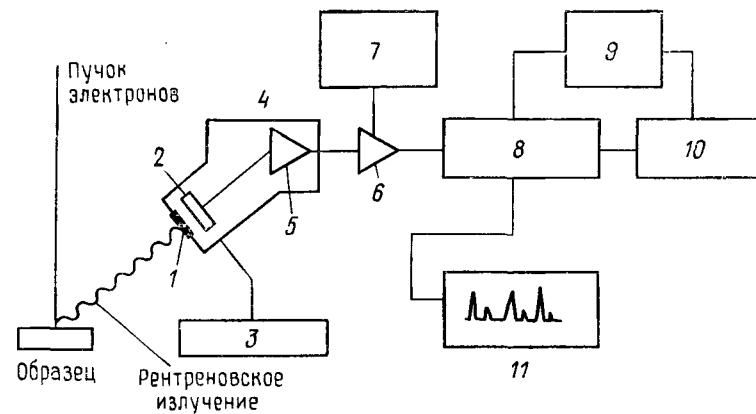


Рис. 5.15. Схема системы спектрометра с дисперсией по энергии.

1 — бериллиевое окно; 2 — Si(Li)-детектор; 3 — источник смещения; 4 — криостат; 5 — предустановка на полевом транзисторе; 6 — усилитель; 7 — схема подавления наложения импульсов; 8 — многоканальный анализатор; 9 — устройство вывода данных; 10 — мини-ЭВМ; 11 — устройство визуальной индикации.

литием. При поглощении каждого фотона рентгеновского излучения образуется фотоэлектрон, который большую часть своей энергии расходует на образование электронно-дырочных пар. Они в свою очередь разделяются приложенным напряжением и формируют импульс заряда, который затем в предустановлении, чувствительном к заряду, преобразуется в импульс напряжения. Далее сигнал усиливается и формируется в главном усилителе и, наконец, поступает в многоканальный анализатор, где происходит разделение импульсов по амплитуде. Распределение импульсов по амплитуде может быть воспроизведено на экране электронно-лучевой трубки или на ленте двухкоординатного самописца. В большинстве современных приборов содержимое ячеек памяти многоканального анализатора либо поступает непосредственно в компьютер, либо передается в компьютер для дальнейшей обработки, например для идентификации пиков или для их измерения.

Типичное устройство детектора в деталях приведено на рис. 5.16. Легированый литием кристалл кремния монтируется на конце хладопровода, подсоединенного к резервуару с жидким азотом, являющимся обычным сосудом Дьюара. Готовая камера светонепроницаема, что препятствует генерации нежелательных электронно-дырочных пар в кристалле детектора фотонами нерентгеновского излучения. Она к тому же вакуумирована как для предотвращения загрязнения, так и для того, чтобы было легче поддерживать низкую температуру, необходимую для уменьшения шума. Низкая температура необходима также

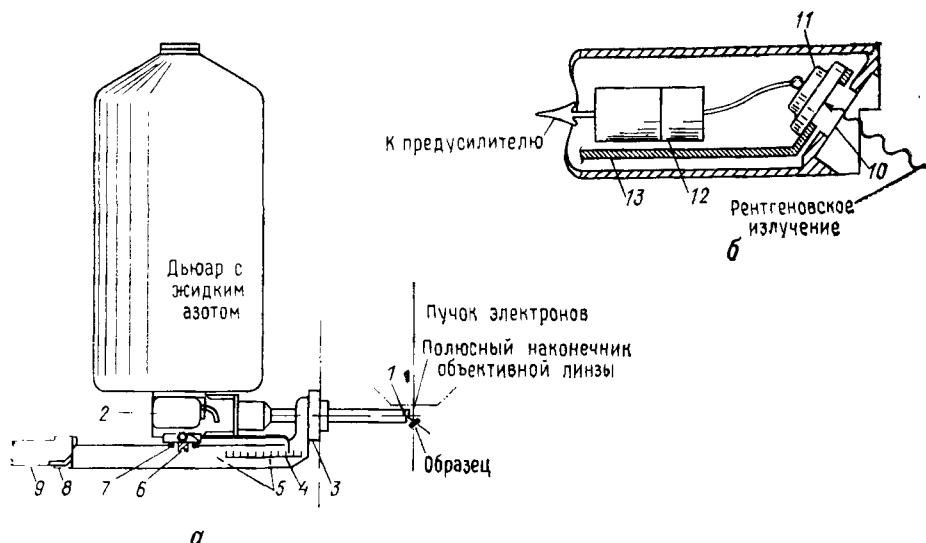


Рис. 5.16. Внешний вид перемещаемого детектора и электронной схемы предусилителя (а). Детали узла Si(Li)-детектора (б).

1 — Si(Li)-детектор; 2 — предусилитель; 3 — переходной фланец; 4 — указатель положения; 5 — регулируемый ограничитель предельного хода (скрыт); 6 — регулировка по вертикали; 7 — регулировка по горизонтали; 8 — рукоятка; 9 — мотор; 10 — бериллиевое окно; 11 — Si(Li)-детектор; 12 — полевой транзистор; 13 — хладопровод.

для ограничения подвижности ионов лития, предварительно введенных в кристалл кремния для нейтрализации центров рекомбинации, что дает возможность создавать большую область собственной проводимости желаемого размера. На неохлажденный кристалл ни в коем случае нельзя подавать смещение. Во многих системах в действительности предусмотрены устройства блокировки, отключающие смещение при нагреве кристалла или нарушении вакуума. Доступные в настоящее время сосуды Дьюара способны поддерживать низкотемпературные условия в течение нескольких дней, не требуя повторного наполнения. Заметим также, что кристалл и поддерживающий его хладопровод хорошо изолированы от корпуса, что предотвращает конденсацию на последнем и обеспечивает удовлетворительную электрическую изоляцию. Очень полезна возможность механического перемещения кристалла детектора относительно образца без нарушения вакуума. Как будет обсуждаться ниже, может возникнуть ситуация, когда при фиксированном токе луча необходимо либо увеличить рентгеновский сигнал для получения лучшей статистики счета, либо уменьшить его для улучшения энергетического разрешения. Во многих случаях желаемую скорость счета можно получить простым варьированием расстоя-

ния между кристаллом и образцом, которое приводит к изменению телесного угла сбора излучения детектором.

Усовершенствование рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергии привело к тому, что рентгеновская спектрометрия стала доступна практически всем типам электронно-зондовых приборов. Следует, однако, отметить, что из-за особенностей метода спектрометрии с дисперсией по энергии искажения в идеальный рентгеновский спектр («спектральные артефакты») вводятся в процессе самого измерения, с чем приходится иметь дело в практической аналитической спектрометрии. В последующем обсуждении мы рассмотрим эти артефакты на каждой стадии процесса детектирования и усиления.

5.3.2. Процесс детектирования

Ключом к пониманию работы спектрометра с дисперсией по энергии служит то, что амплитуды импульсов, производимых детектором, в среднем пропорциональны энергии входящего рентгеновского кванта. Основной процесс детектирования, с помощью которого происходит пропорциональное преобразование энергии фотона в электрический сигнал, иллюстрируется на рис. 5.17. Невозмущенный Si(Li)-кристалл обладает зонной структурой (описание зонной структуры дано в обсуждении катодолюминесценции в гл. 3), в которой состояния в зоне проводимости свободны, а состояния в валентной зоне заполнены. При захвате высокоэнергетического фотона электроны перебрасываются в зону проводимости, оставляя дырки в валентной зоне. При наличии напряжения смещения электроны и дырки разделяются и собираются электродами, расположенными на поверхностях кристалла. Захват фотонов осуществляется путем фотоэлектрического поглощения. Падающий рентгеновский фотон вначале поглощается атомом кремния и испускается высокоэнергетический электрон. Затем этот фотоэлектрон по мере того, как он движется в кремниевом детекторе и испытывает неупругое рассеяние, генерирует электронно-дырочные пары. Атом кремния остается в состоянии с высокой энергией, поскольку на испускание фотоэлектрона потребовалась не вся энергия рентгеновского кванта. Эта энергия впоследствии выделяется либо в виде оже-электрона, либо в виде кванта рентгеновского характеристического излучения кремния. Оже-электрон испытывает неупругое рассеяние и также создает электронно-дырочные пары. Кванты рентгеновского излучения кремния могут повторно поглощаться, инициируя процесс снова, или неупруго рассеяться. Таким образом, имеет место последовательность событий, в результате чего вся энергия первичного фотона остается в детекторе, если только излучение, генерируемое в одном из актов

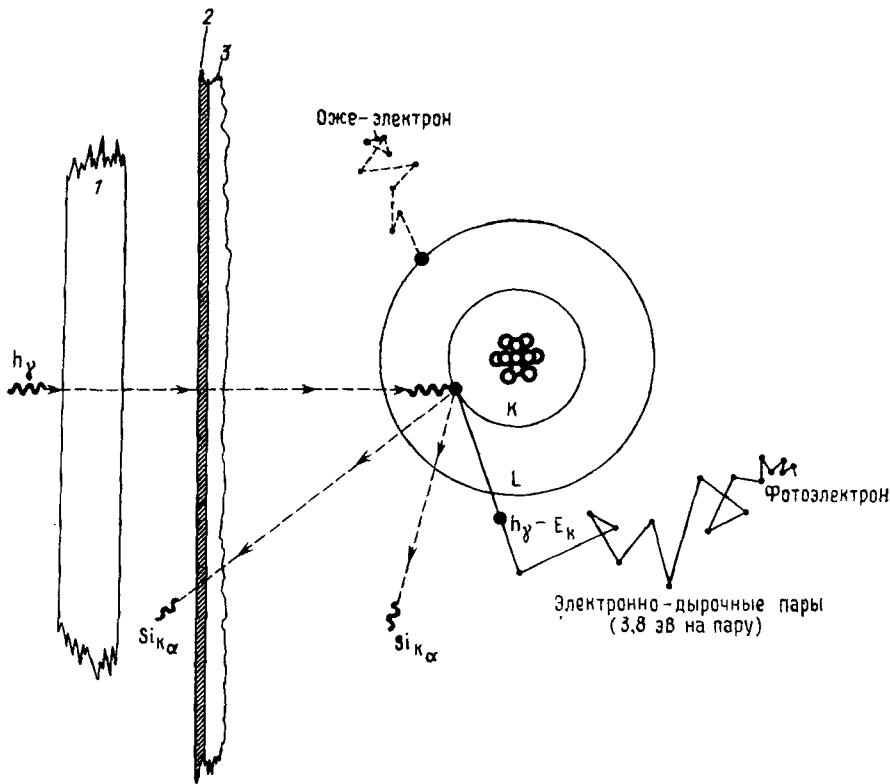


Рис. 5.17. Процесс преобразования рентгеновского излучения в детекторе.
1 — бериллиевое окно; 2 — золотой контакт; 3 — мерговый слой.

этой последовательности, например фотон K_{α} -излучения кремния, не выходит из детектора (рис. 5.17). Детектор чувствителен также к попадающим в него высокоэнергетическим электронам; такие электроны могут непосредственно создавать носители заряда.

В идеальном случае количество носителей заряда, созданное падающей частицей с энергией E (эВ), равно

$$n = E/\epsilon, \quad (5.6)$$

где $\epsilon = 3,8$ эВ для кремния. Например, если в детекторе происходит захват одного фотона с энергией 5 кэВ, то, как следует из (5.6), общее количество электронов, собираемых детектором, приблизительно равно 1300, что соответствует заряду $2 \cdot 10^{-16}$ Кл. Это — исключительно малый заряд. Последующая электрическая цепь должна усилить этот сигнал примерно в 10^{10} раз.

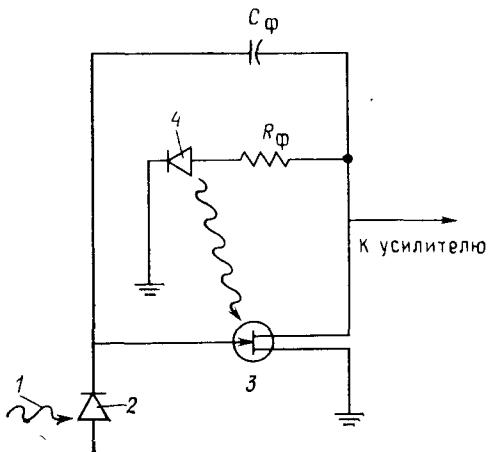


Рис. 5.18. Схема импульсной оптической обратной связи в системе предусилителя Si(Li)-детектора.
1 — рентгеновское излучение; 2 — детектор; 3 — полевой транзистор; 4 — светодиод.

Из-за малости собираемого заряда важным является снижение шумов. Об охлаждении кристалла детектора и первого каскада предусилителя на полевом транзисторе упоминалось выше. Дополнительной мерой является использование импульсной оптической обратной связи (ИОС), как показано на рис. 5.18. С помощью этого метода шумы, обычно связанные с резистивной обратной связью в предусилителях, исключаются за счет простого отказа от использования какой-либо обратной связи для отвода из детектора накопленного заряда. Такое состояние не может существовать неопределенно долго, поэтому, когда напряжение на выходе предусилителя достигнет заданного значения, включается светодиод, вызывающий появление тока утечки в полевом транзисторе, в результате чего он возвращается в начальное рабочее состояние. При включении цепи оптической обратной связи возникают значительные шумы, поэтому на этот промежуток главный усилитель необходимо запирать. В настоящее время предусилители с оптической импульсной обратной связью применяются большинством фирм-изготовителей, за исключением фирмы ORTEC, которая достигает того же эффекта с помощью так называемого метода «динамического восстановления заряда», не требующего специального запирания усилителя.

5.3.3. Артефакты процесса детектирования

Отклонения процесса детектирования от идеального приводят к появлению артефактов, главным образом уширению пика, искажению пика, появлению пиков потерь рентгеновского фотона в кремнии, краев поглощения кремния и золота и пика внутренней флуоресценции кремния.

5.3.3.1. Уширение пика

Собственная полуширина рентгеновской линии составляет около 2 эВ. Например, для K_{α} -излучения марганца (5,898 кэВ) полуширина равна приблизительно 2,3 эВ, что составляет около 0,039 % от энергии максимума. Полуширина линии $M_{K_{\alpha}}$, полученная в Si(Li)-спектрометре, увеличивается обычно до 150 эВ или до 2,5 % от энергии максимума. Такое увеличение ширины линии является следствием, во-первых, статистического разброса числа носителей заряда, создаваемых захваченными моноэнергетическими фотонами из-за дискретной природы процесса; во-вторых, неопределенности, вводимой термическими шумами в процессе усиления. Распределение числа носителей заряда для моноэнергетического фотона хорошо описывается гауссовой кривой (рис. 5.19). Полуширину этого распределения можно рассчитать геометрическим квадратурным сложением при учете двух источников шума (объяснение этого приводится в гл. 2) по уравнению

$$\text{Полуширина} = (C^2 E + N^2)^{1/2}, \quad (5.7)$$

где C — мера неопределенности в образовании носителей заряда и N — составляющая, обусловленная электрическими шумами усилителя. C определяется выражением

$$C = 2,35 (F_e)^{1/2}, \quad (5.8)$$

где F — коэффициент Фано. На рис. 5.20, а приводятся значения полуширины линии в зависимости от энергии, рассчитанные для различных величин электрических шумов [54]. Нетрудно заметить, что даже в том случае, когда полностью исключен вклад, обусловленный шумами, теоретический предел разрешения по энергии для линии $Fe_{K_{\alpha}}$ с энергией 6,4 кэВ хуже, чем 100 эВ.

Поскольку член, описывающий шум, есть константа для данного детектора, работающего при фиксированных условиях,

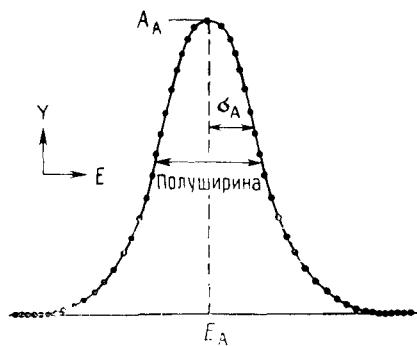


Рис. 5.19. Теоретическое гауссово распределение, которое описывает пик, полученный с помощью полупроводникового детектора. σ_A — среднеквадратичное отклонение распределения, A_A — амплитуда пика и Y — амплитуда при любой энергии E .

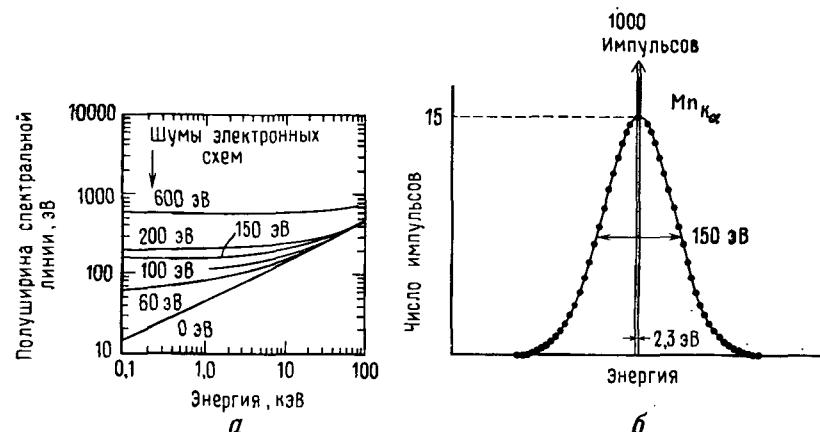


Рис. 5.20. Разрешение по энергии Si(Li)-детектора с учетом собственных шумов и шумов электронных схем в зависимости от энергии [54] (а). Пере-распределение импульсов пика для линии $Mn_{K\alpha}$ при разрешении 150 эВ (б).

уравнение (5.7) можно переписать в форме, удобной для сравнения ширины пика при данной энергии с шириной пика, расположенного в любом другом месте спектра:

$$\text{Полуширина} = [2,5(E - E_{\text{отн}}) + \text{Полуширина}_{\text{отн}}^2]^{1/2}. \quad (5.9)$$

Все члены в (5.9) выражены в электронвольтах.

Прямыми следствием расширения пика является понижение его высоты (количество импульсов на интервал энергии) по сравнению с собственным пиком и сопутствующее уменьшение отношения пик/фон. Рис. 5.20, б демонстрирует эффект уширения линии $Mn_{K\alpha}$ за счет детектора. В этом примере собственный пик шириной 2,3 эВ и высотой в максимуме, соответствующей 1000 импульсам, расширяется в пик шириной 150 эВ, а количество импульсов в максимуме снижается до 15. Поскольку энергетическое разрешение, согласно уравнению (5.6), является функцией энергии, для фиксированного количества импульсов по мере уширения пика с увеличением энергии амплитуда должна уменьшаться (рис. 5.21).

Значение полуширины удобно использовать при оценке степени перекрытия пиков, имеющих близкие энергии. Оценка степени перекрытия пиков очень важна при рассмотрении взаимного влияния пиков при качественном анализе, когда может быть трудно идентифицировать малоинтенсивные пики около пиков с большой интенсивностью, и при количественном анализе, где устранение взаимного влияния пиков необходимо для точного определения состава. Перекры-

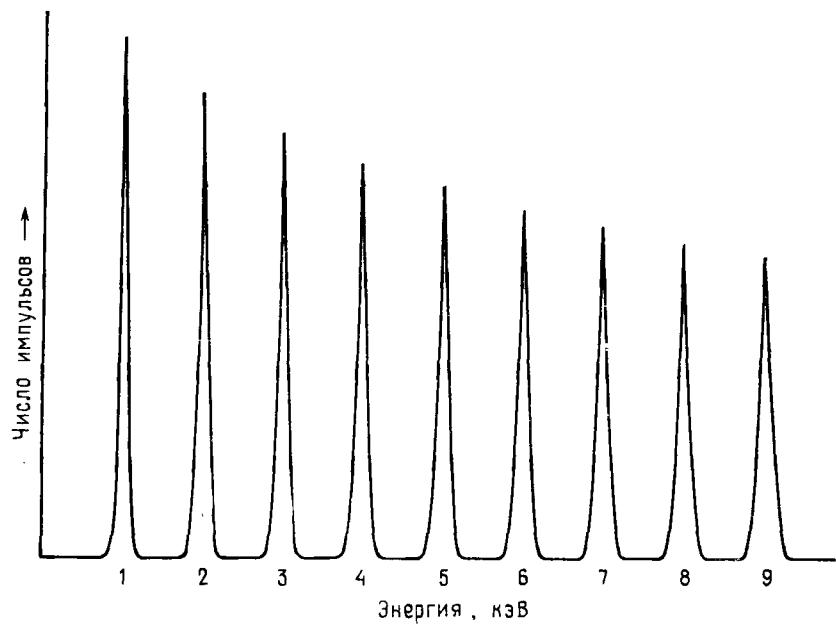


Рис. 5.21. Разрешение и интенсивность пика в зависимости от энергии.
Разрешение $Mn_{K\alpha}$ -пика составляло 150 эВ.

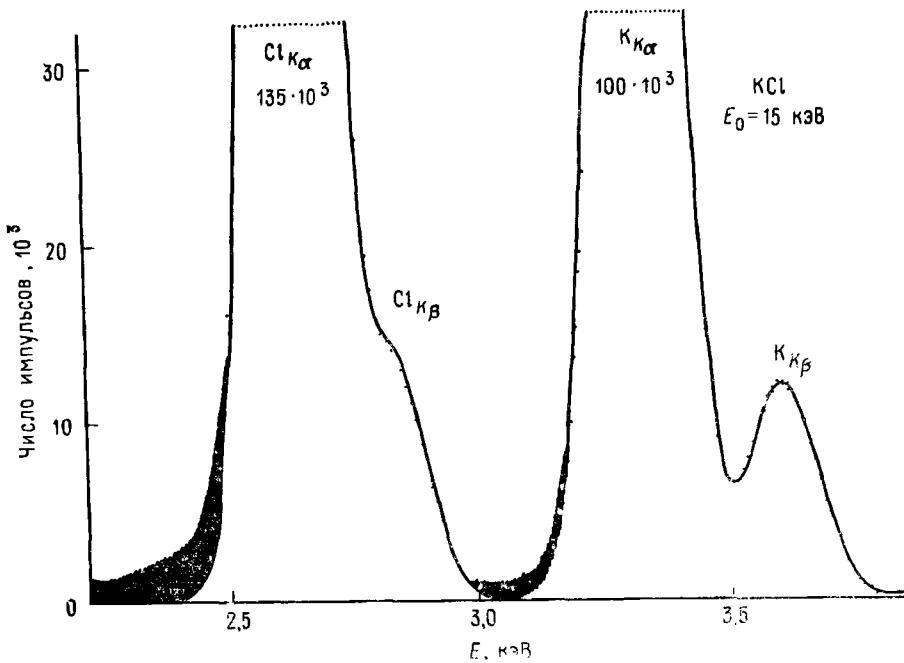


Рис. 5.22. Полученный с помощью спектрометра с дисперсией по энергии спектр KCl, демонстрирующий перекрытие пиков.
Сплошная кривая получена подгонкой гауссовой кривой к экспериментальным точкам.
Темные области представляют собой отклонение, обусловленное неполным сбором заряда.

тие пиков иллюстрируется на рис. 5.22 на примере спектра KCl. При разрешении детектора, равном 170 эВ, ($M_{K\alpha}$), пики калия K_α и K_β еще разрешаются, а K_α - и K_β -пики хлора нет.

5.3.3.2. Искажение пика

К искажению, т. е. отклонению формы низкоэнергетической стороны пика от гауссовой, приводят два различных артефакта. Во-первых, сбор носителей заряда, созданных в некоторых областях детектора вблизи поверхностей и боковых стенок, происходит не полностью из-за захвата на ловушки и рекомбинации электронно-дырочных пар, что приводит к уменьшению величины n , предсказываемой уравнением (5.6). Полученное в результате искажение низкоэнергетической стороны пика известно как явление неполного сбора заряда [106, 107], и этот эффект иллюстрируется на рис. 5.22 для K_α -пиков хлора и калия. Отклонение от гауссова распределения (показанного сплошной линией) является функцией энергии. Величина эффекта заметно раз-

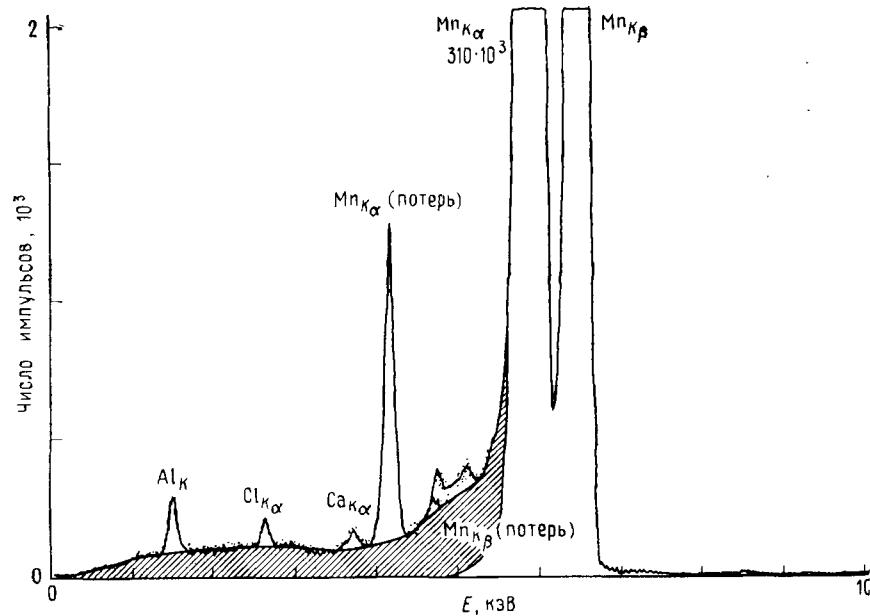


Рис. 5.23. Спектр, полученный с помощью полупроводникового детектора при возбуждении радиоактивным источником ^{55}Fe (испускает $M_{K\alpha}$ -излучение). Пьедестал фона наблюдается при энергиях ниже $M_{K\alpha}$ и простирается до пороговой энергии 300 эВ. Заметны пики потерь кремния для линий $M_{K\alpha}$ и $M_{K\beta}$ и дополнительные характеристические пики от держателя образца.

личается для хлора и калия, разница в атомных номерах которых всего лишь 2. Во-вторых, пьедестал фона (рис. 5.23) — явление, при котором присутствие пика увеличивает фон для всех энергий ниже энергии пика. Добавочное сверх ожидаемого фона количество импульсов получается как в результате неполного сбора заряда, что простирается в сторону низких энергий, так и из-за того, что часть непрерывного рентгеновского излучения, генерируемого фотоэлектронами при неупругом рассеянии в кремнии, выходит из детектора. Любая потеря излучения из детектора приводит к переносу импульсов с пика на всю область энергии до нуля. Обычно относительная интенсивность пьедестала фона на половине энергии пика составляет примерно 0,1% от основного пика. Общее количество импульсов, теряемых за счет этого эффекта пиком, равняется примерно 1%.

5.3.3.3. Пики потерь рентгеновского излучения кремния

После генерации фотоэлектрона атом кремния остается в возбужденном состоянии. Если фотоэлектрон эмиттируется из K-оболочки, то в атоме может последовать электронный переход

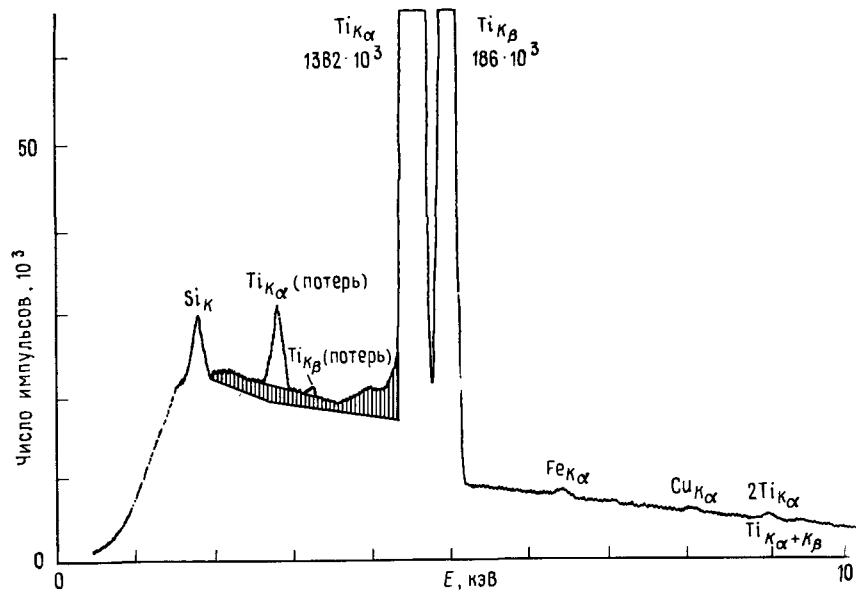


Рис. 5.24. Спектр титана, полученный с помощью полупроводникового детектора при электронном возбуждении.

Наблюдаются линии $Ti_{K\alpha}$ и $Ti_{K\beta}$ пики потерь рентгеновского излучения кремния и суммарные пики $2K_{\alpha}$ и $(K_{\alpha}+K_{\beta})$ и, кроме того, дополнительные пики от камеры образца.

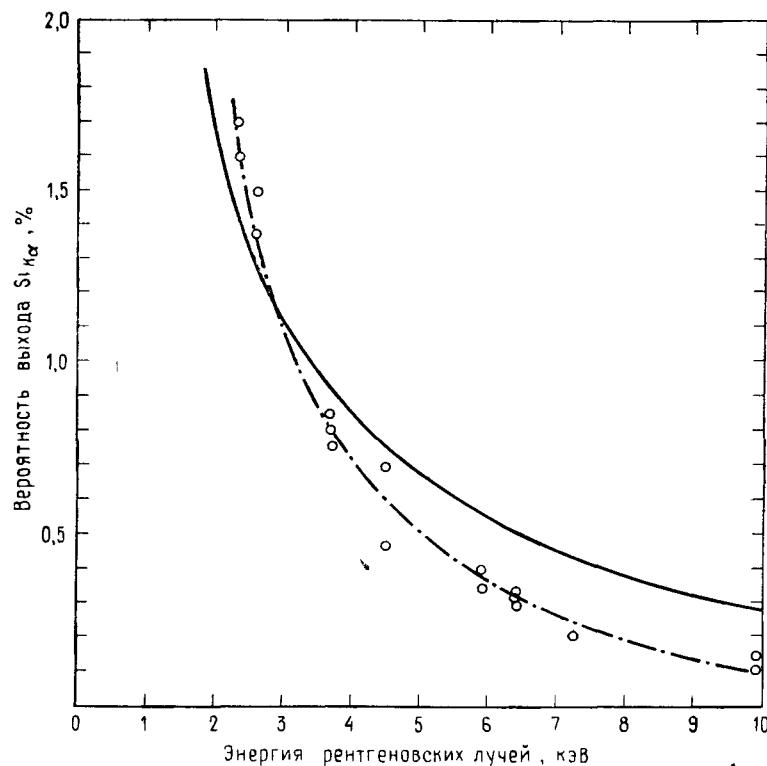


Рис. 5.25. Вероятность выхода излучения $Si K\alpha$ в зависимости от энергии падающих фотонов [54].
Сплошная линия — теория, штрихпунктирная — эксперимент.

для заполнения вакансии в K -оболочке с эмиссией рентгеновского K -излучения кремния или оже-электрона (рис. 5.17). Глубина выхода оже-электрона составляет лишь доли микрометров, и, следовательно, имеется очень большая вероятность того, что этот электрон вновь поглощается в детекторе. В этом случае энергия электрона пойдет на образование носителей заряда, общее число которых будет соответствовать точному значению энергии, поглощенной детектором.

Для рентгеновского K -излучения Si , с другой стороны, имеется конечная вероятность выхода из детектора (после прохождения расстояния в 30 мкм в кремни остался 10% от начальной интенсивности $Si K$ -излучения). Если происходит такой выход рентгеновского излучения из детектора, теряется каскад носителей, соответствующий энергии, уносимой рентгеновским излу-

чением: 1,740 кэВ для $\text{Si}_{K\alpha}$ и 1,832 кэВ для $\text{Si}_{K\beta}$. Таким образом, при энергии, равной разности энергии основной линии и рентгеновского излучения кремния, появляется ложный пик или «пик потерь» [108]. В принципе образуются пики как $\text{Si}_{L\alpha}$ так и $\text{Si}_{K\beta}$, но вероятность образования $K\beta$ -пика составляет около 2% вероятности образования $K\alpha$, следовательно, у основного пика наблюдается только один пик потерь. Пики потерь показаны на рис. 5.23 и 5.24. На рис. 5.24 основные пики $\text{Ti}_{K\alpha}$ (4,51 кэВ) и $\text{Ti}_{K\beta}$ (4,93 кэВ), а пики потерь расположены при энергиях 2,77 кэВ ($\text{Ti}_{K\alpha} - \text{Si}_{K\alpha}$) и 3,19 кэВ ($\text{Ti}_{K\beta} - \text{Si}_{K\alpha}$). Величина пика потерь по отношению к основному пiku изменяется от 1,8% для фосфора до 0,01% для K -излучения цинка (рис. 5.25). Пики потерь рентгеновского излучения кремния наблюдаются для излучения с энергией ниже K -края поглощения кремния (1,838 кэВ).

5.3.3.4. Края поглощения

Обычный $\text{Si}(\text{Li})$ -спектрометр имеет защитное окно из бериллия (толщиной около 7,6 мкм), электрод из золота (толщиной приблизительно 20 нм) на передней поверхности и неактивный слой кремния (толщиной 20—200 нм). Рентгеновское излучение, прежде чем оно достигнет активной области кремния и будет обнаружено, должно пройти через каждый из этих слоев. При прохождении рентгеновского излучения сквозь эти слои происходит его поглощение. В бериллиевом окне поглощается практически все рентгеновское излучение с энергией ниже 600 эВ. Все рентгеновское излучение, энергия которого выше 2 кэВ, фактически проходит сквозь окно. В интервале между этими пределами поглощение растет с уменьшением энергии, так что при энергии 1,5 кэВ пропускается около 70% рентгеновского излучения, а при энергии 1 кэВ — 45%. Погло-

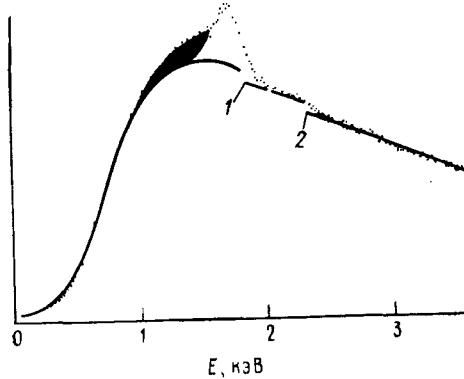


Рис. 5.26. Спектр углерода, полученный с помощью $\text{Si}(\text{Li})$ -детектора при электронном возбуждении. Видны края поглощения кремния (1) и золота (2). Сплошная линия получена теоретической подгонкой к непрерывному спектру. $E_0 = 10$ кэВ.

щение в слоях золота и кремния менее существенно из-за малой массовой толщины этих слоев. Однако заметные изменения непрерывного рентгеновского излучения наблюдаются при энергии, соответствующей краю поглощения кремния и в меньшей степени золота (рис. 5.26). Как только энергия превысит значение, соответствующее краю поглощения, массовый коэффициент поглощения резко возрастает, что приводит к уменьшению измеряемой интенсивности непрерывного рентгеновского излучения. Высота результирующей ступеньки является мерой толщины слоя. Отметим, что влияние эффекта уширения в процессе детектирования приводит к тому, что край поглощения, который реально представляет собой резкое изменение поглощения на интервале около 1 эВ, размывается на больший интервал — типичное значение для края поглощения Si составляет 100 эВ.

5.3.3.5. Пик внутренней флуоресценции кремния

Фотоэлектрическое поглощение рентгеновского излучения мертвым слоем кремния приводит к эмиссии Si K-рентгеновского излучения из этого слоя в активный объем детектора. Это рентгеновское излучение кремния, которое не идет от образца, появляется в спектре в виде небольшого пика кремния, так называемого пика внутренней флуоресценции кремния. Пример такого эффекта показан на спектре чистого углерода (рис. 5.26), в котором имеется также заметный край поглощения кремния. Для различных случаев количественного анализа интенсивность этого флуоресцентного типа соответствует кажущейся концентрации в 0,2 вес. % или меньше Si в образце.

5.3.4. Главный усилитель и устранение наложения импульсов

Проблема получения оптимального энергетического разрешения зависит не только от качества кристалла-детектора, окружающей его среды и связанной с предусилителем электроникой, но также и от рабочих характеристик главного усилителя. Для системы Si(Li)-детектора это имеет в особенности критическое значение, поскольку в отличие от кристалл-дифракционного спектрометра вся спектральная дисперсия осуществляется в электронной системе. Для обеспечения максимальной линейности, низкого уровня шумов, быстрого восстановления при перегрузке и стабильности при высоких скоростях счета должны использоваться специальные схемы. Большинство промышленных усилителей снабжено схемами гашения для компенсации выброса импульса, когда используется внутренняя связь по переменному току, и схемой восстановления постоянной составляющей для привязки базовой линии импульсов к постоянному

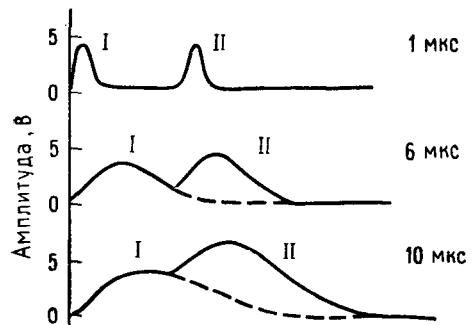


Рис. 5.27. Форма импульсов главного усилителя спектрометра с дисперсией по энергии для различных постоянных времени.

опорному напряжению. Ясно, что любые потери линейности приведут к невыполнению уравнения (5.5) и некорректному определению энергии рентгеновского импульса.

Для достижения максимально возможного энергетического разрешения для системы с дисперсией по энергии необходимо, чтобы главный усилитель имел достаточное время обработки каждого импульса с тем, чтобы получить максимальное отношение сигнал/шум. Это на практике означает, что оператор должен выбирать большую постоянную времени (τ), обычно 6—10 мкс. Форма импульсов на выходе главного усилителя для $\tau=1$, 6 и 10 мкс приведена на рис. 5.27. Важно отметить, что время, требуемое для возврата к базовой линии выходных импульсов при $\tau=10$ мкс, больше 35 мкс, в то время как при $\tau=1$ мкс требуется менее 5 мкс. Следовательно, использование больших постоянных времени, необходимых для достижения максимального разрешения, одновременно увеличивает вероятность того, что второй импульс поступит в главный усилитель прежде, чем пройдет первый. Этот момент также показан на рис. 5.27. Видно, что амплитуда импульса II, следующего через 20 мкс после импульса I, будет правильно оценена в 4 В при $\tau=1$ мкс, но составит 4,5 В при $\tau=6$ мкс и 6,5 В при $\tau=10$ мкс. Если в реальной экспериментальной ситуации принимались бы такие импульсы, то соответствующие большим τ были бы неверно определены в памяти многоканального анализатора и, следовательно, появились бы в неверных каналах электронно-лучевой трубы. Исключение таких случаев осуществляется в электронике системы при помощи схемы подавления наложения импульсов, блок-схема которой приведена на рис. 5.28 [109]. На рис. 5.29 даны эпюры напряжений на выходе соответствующих блоков в отмеченных точках. Сбор заряда в детекторе происходит очень быстро по сравнению с другими процессами, обычно за время порядка 100 нс (точка 1). В результате интегрирования этого заряда предусилителем получается ступенча-

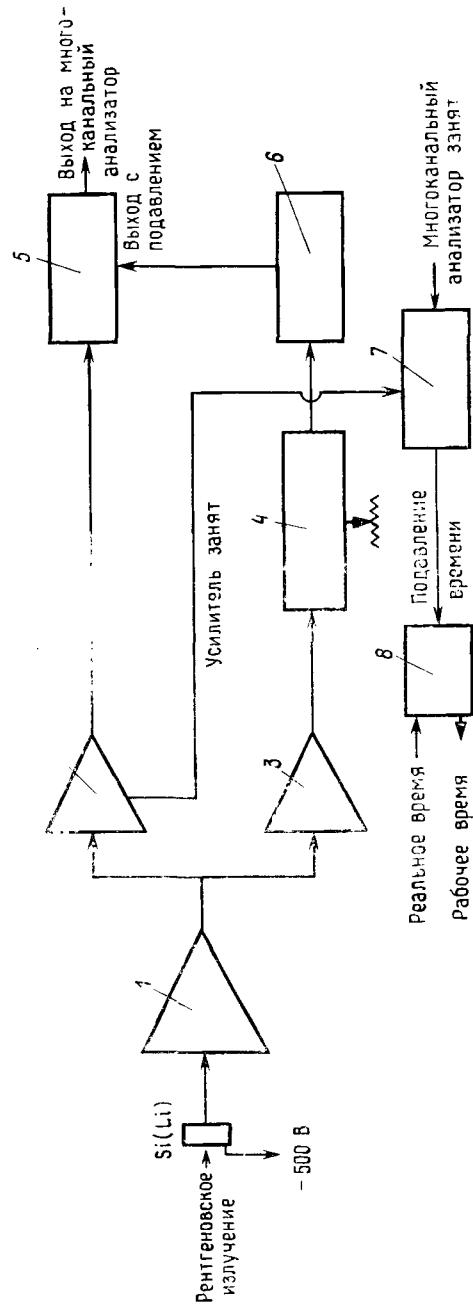


Рис. 5.28. Блок-схема основных устройств, используемых совместно со схемой подавления наложения импульсов.
 1 — предусилитель на полевом транзисторе; 2 — линейный усилитель и формирователь импульсов; 3 — широкополосный усилитель; 4 — формирователь импульсов; 5 — дискриминатор; 6 — режектор импульсов; 7 — проверка наложения импульсов; 8 — схема совпадений импульсов времени.

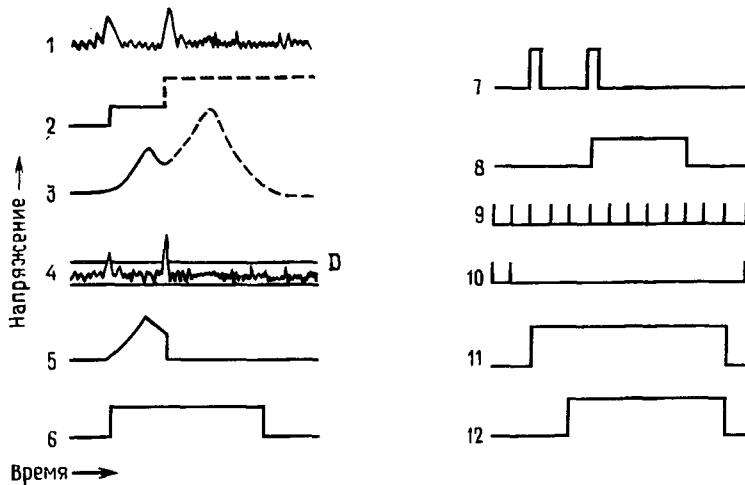


Рис. 5.29. Форма импульсов в схеме рис. 5.28.

На выходах: 1 — детектора, 2 — блока 1, 3 — блока 2, 4 — блока 3, 5 — блока 5, 7 — блока 4, 8 — блока 6, 11 — блока 7; 6, 12 — на входе блока 7 от усилителя и анализатора; 9, 10 — импульсы реального и рабочего времени.

тый импульс (точка 2), который поступает как в главный, так и в параллельно-подсоединеный широкополосный усилитель. Этот широкополосный канал накладывает значительно менее строгие ограничения на форму импульсов и отношение сигнал/шум с тем, чтобы он мог принимать каждый импульс, поступающий в главный усилитель, даже если предыдущий импульс еще не прошел через главный усилитель.

Если амплитуда импульса широкополосного усилителя выше уровня ограничения дискриминатора (точка 4), сигнал (точка 7) направляется в устройство контроля наложения импульсов, которое может не пропустить сигнал с выхода главного усилителя к многоканальному анализатору (точка 6). Можно блокировать либо оба импульса, если второй импульс приходит прежде, чем первый достигнет своего максимального значения, либо только второй, если первый импульс прошел максимальное значение и обработался многоканальным анализатором, но уровень сигнала не достиг базовой линии. Правильная установка дискриминатора весьма критична, так как, если уровень слишком низкий, шум будет восприниматься как рабочие импульсы, вызывая их ненужное подавление; однако если уровень слишком высок, то низкоэнергетические импульсы пройти не смогут. Поэтому подавление импульсов труднее осуществить для низкоэнергетического рентгеновского излучения, которое трудно отделить от шума. На рис. 5.30 сравниваются два спектра железа, полученные при использовании схемы подавления наложения импульсов

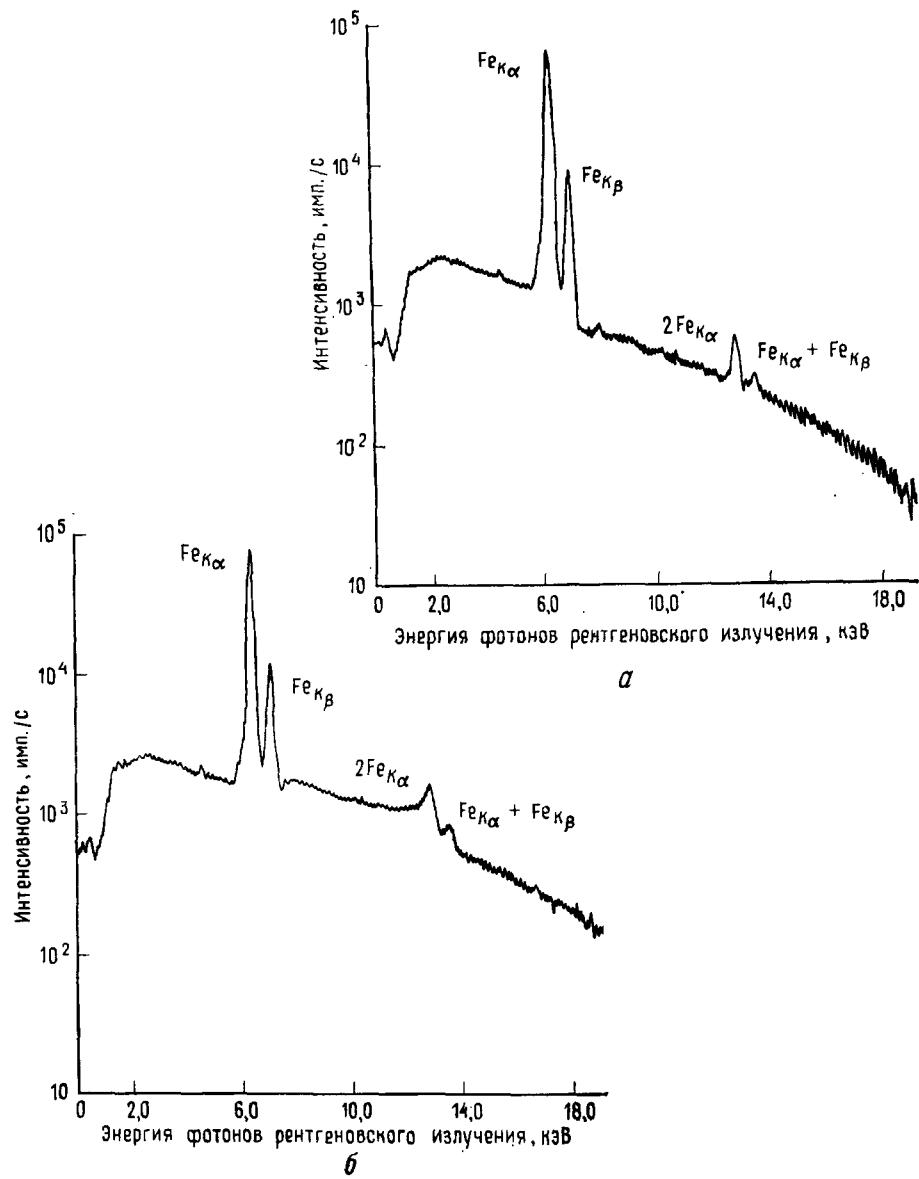


Рис. 5.30. Использование схемы подавления наложения импульсов для улучшения спектрограммы железа [110].

a — с использованием схемы подавления наложения импульсов; *b* — без схемы подавления наложения импульсов.

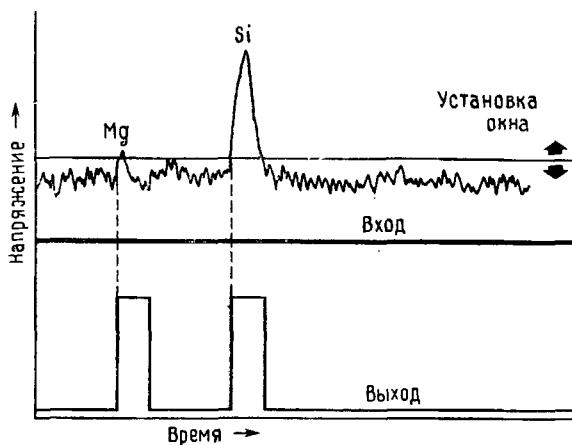


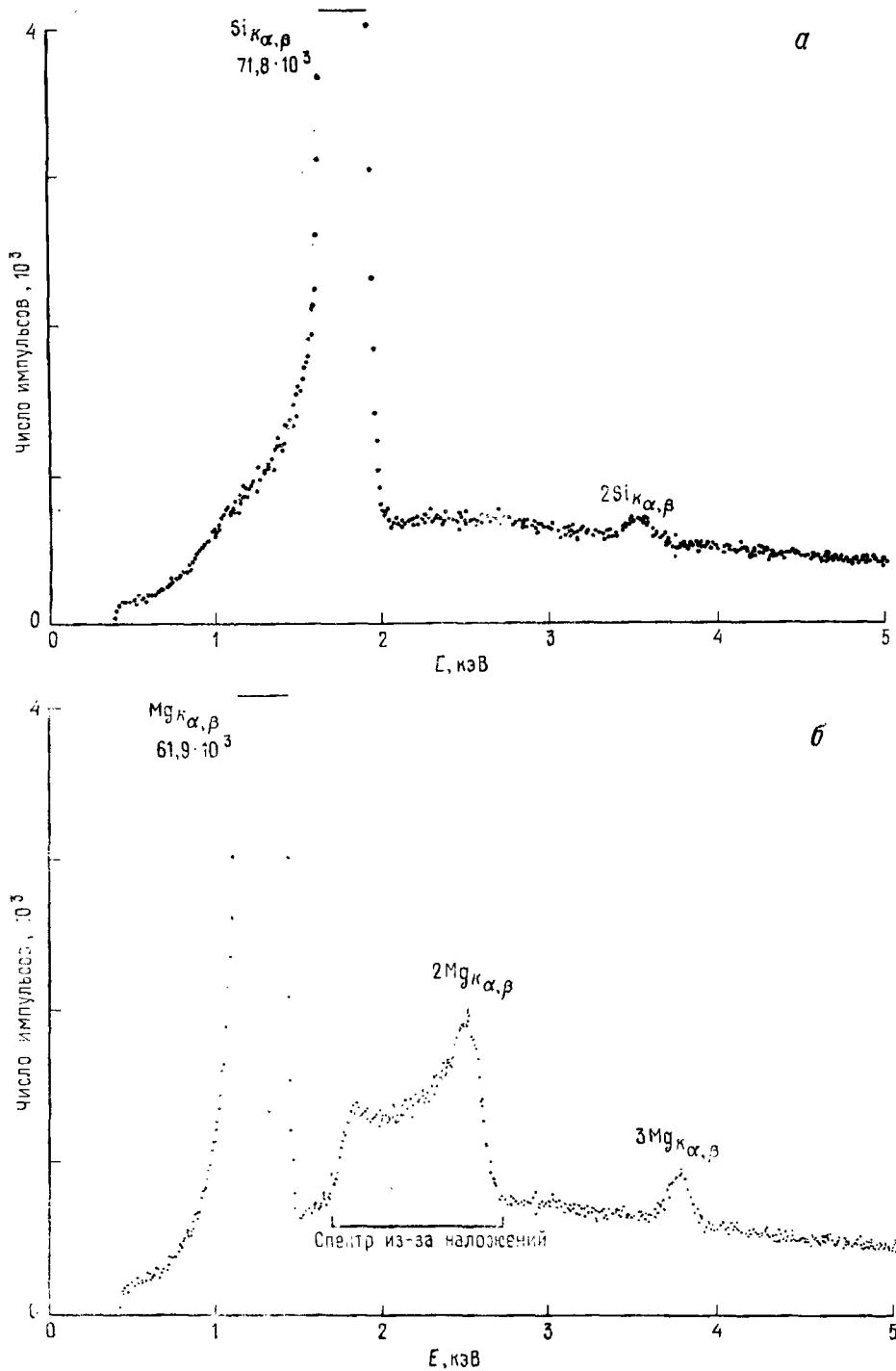
Рис. 5.31. Влияние установки ширины окна на дискриминацию характеристических пиков Mg и Si.

и без нее. Первая особенность, которую нужно отметить — присутствие в обоих спектрах пиков $2\text{Fe}_{K\alpha}$ и $\text{Fe}_{K\alpha} + \text{Fe}_{K\beta}$. Эти пики обусловлены одновременным поступлением на кристалл детектора двух $\text{Fe}_{K\alpha}$ или $\text{Fe}_{K\alpha}$ и $\text{Fe}_{K\beta}$ фотонов, создающих такое же количество электронно-дырочных пар, как и один фотон с суммарной энергией. Они не могут исключаться схемой подавления наложения импульсов, но долю таких пиков по отношению к главному характеристическому пику можно уменьшить до очень низкого уровня, поддерживая низкую скорость счета. В любом случае при проведении количественного анализа для получения точной интенсивности пика K_{α} следует добавлять к интенсивности K_{α} -пика интенсивность пика $K_{\alpha} + K_{\beta}$ и удвоенную интенсивность пика $2K_{\alpha}$.

Даже при оптимальной юстировке дискриминатора есть энергия, ниже которой полезные импульсы настолько близки к уровню шума, что дискриминация становится бесполезной. Такая ситуация для магния и кремния схематически иллюстрируется на рис. 5.31. Импульсы магния почти не разрешаются на фоне шума, и, следовательно, для магния трудно осуществитьнюю настройку дискриминатора. Более того, из-за дрейфа в электронных схемах, обусловленного изменениями температуры, влажности, временными нестабильностями и т. д., уровень ограничения дискриминатора может изменяться. Таким образом, если для кремния можно достичь адекватной дискриминации по совпадению импульсов (рис. 5.32, а), дискриминации для магния практически достичь нельзя (рис. 5.32, б), где

наблюдается наложение непрерывного излучения, удвоенных и утроенных энергетических пиков.

Смысъ различия между реальным и «живым» временами иллюстрирует рис. 5.28. Расположенные через равномерные интервалы тактовые импульсы в точке 9 (рис. 5.29) соответствуют фактически истекшему времени (реальное время). По величине оно, однако, может отличаться от «живого» действующего времени, которое фактически представляет собой период, в течение которого система не занята обработкой импульсов. На рис. 5.29 видно, что в показанном временному интервале укладывается 14 импульсов реального времени (точка 9). В течение этого периода импульс задержки цепи контроля мертвого времени (точка 11), вырабатываемый комбинацией сигналов от работающих усилителя (точка 6) и многоканального анализатора, ограничивает число импульсов «живого» времени (точка 10) для того же интервала реального времени только до трех. Влияние такой потери импульсов иллюстрируется на рис. 5.33, где показано, что только при низких скоростях счета (меньше 2000 имп./с) скорости счета на входе многоканального анализатора и главном усилителе равны. По причине, описанной выше, по мере увеличения скорости счета на входе усилителя влияние наложения импульсов становится все более ощутимым, особенно при больших постоянных времени усилителя. Поэтому при качественном анализе для достижения желаемого уровня точности, основанного на статистике счета, может возникнуть необходимость производить счет в течение большего периода, чем предполагаемый на основе реального времени. При количественном анализе во всех случаях должно использоваться «живое» время, поскольку отношения интенсивностей рентгеновского излучения с образцом и эталоном при одинаковых условиях измерения служат исходными данными для всех моделей количественных поправок. Рис. 5.33 демонстрирует также, что увеличение скорости счета на входе усилителя при изменении тока зонда или при перемещении детектора ближе к образцу будет приводить сначала к линейному увеличению скорости счета на входе многоканального анализатора, за которым следует нелинейная область, в которой скорость счета на входе многоканального анализатора растет медленнее, чем на входе главного усилителя. В конечном счете достигается ситуация, когда увеличение скорости счета на входе главного усилителя в действительности приводит к уменьшению скорости счета многоканального анализатора. Дальнейшее увеличение скорости счета приводит по существу к 100%-ному мертвому времени и, следовательно, к общей блокировке системы. Рис. 5.33 иллюстрирует также, что начало различных отмеченных областей определяется выбором рабочих кривых на основе критерия приемлемого разрешения.



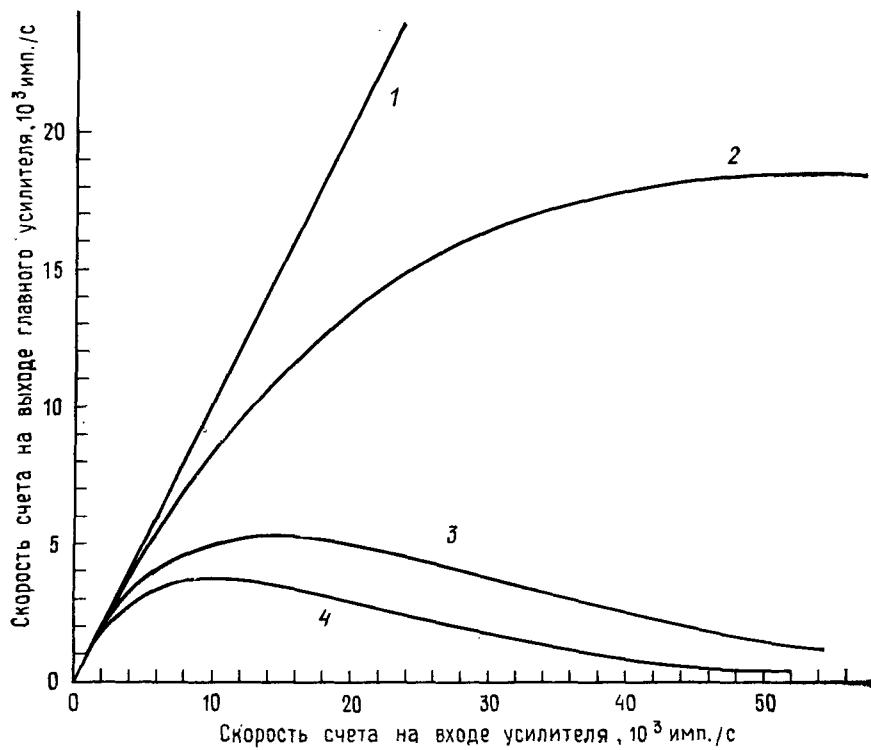


Рис. 5.33. Взаимосвязь скорости счета на выходе и входе главного усилителя для различных значений длительности импульса (мкс) и разрешения (эВ).
1 — идеальная система; 2 — 20 мкс (190 эВ); 3 — 60 мкс (165 эВ); 4 — 100 мкс (142 эВ).

Важно отметить, что кривые рис. 5.33 не являются универсальными и подобные кривые должны строиться для каждой системы. Более того, максимальная скорость счета на входе является не просто скоростью счета элемента, представляющего интерес, а скоростью счета общего количества всех импульсов, измеренных при любой энергии. Поэтому характеристика системы скорости счета определяется основными элементами, а не специфическими примесями, которые могут исследоваться.

↔ Рис. 5.32. Спектры, полученные с помощью Si(Li)-детектора при электронном возбуждении.
а — спектр кремния, содержит удвоенный пик; б — спектр магния, содержит эффект наложения непрерывного спектра и двойного и тройного пиков. $E_0 = 15$ кэВ.

5.3.5. Артефакты, связанные с окружающей детектор средой

Пользователь системы спектрометра с дисперсией по энергии обычно отвечает за установку спектрометра и связанной с ним электроники в электронно-зондовом приборе. Для получения оптимального спектра пользователь должен устранять артефакты, которые появляются в результате взаимодействия спектрометра с дисперсией по энергии с окружающей его средой. Они включают в себя микрофонные эффекты, наводки с земли, накопление загрязнений и попадание паразитного излучения, в том числе и электронов в детектор. Предлагаемый способ установки детектора, позволяющий избежать указанных ниже эффектов, описывается в приложении к этой главе.

5.3.5.1. Микрофонный эффект

Si(Li)-спектрометр состоит из детектора и исключительно чувствительной электронной схемы, которая может реагировать на излучение с энергией, отличающейся от энергии рентгеновского излучения. В частности, на регистрируемый рентгеновский спектр может оказывать влияние рассеянное электромагнитное или звуковое излучение. Коаксиальный кабель, соединяющий детектор-предусилитель с главным усилителем, необходимо прокладывать по определенному направлению, чтобы он не превратился в антенну. Детектор следует экранировать от механических и акустических вибраций, для которых детектор служит чувствительным микрофоном. Оператор может передвинуть плохо лежащий кабель для исключения влияния электромагнитного поля, но он не в состоянии сделать что-либо для механической изоляции детектора. Так, при оценке нового детектора важно перед его приемкой проверить микрофонный и антенный эффекты. Спектр, полученный в отсутствие микрофонного эффекта (рис. 5.34, а), содержит характеристические пики и непрерывный спектр типичной формы с порогом при низких энергиях из-за поглощения в бериллиевом окне. На рис. 5.34, б тот же самый спектр регистрировался в присутствии нескольких источников механических и акустических вибраций вблизи детектора: работа мотора спектрометра с дисперсией по длинам волн, разговор и т. д. Детектор, реагируя на эти источники, дает в результате исключительно высокий сигнал фона в области энергий от 2 кэВ до 0. Из-за увеличения шума характеристические пики на рис. 5.34, б уширены по сравнению с пиками, приведенными на рис. 5.34, а. Поскольку фактически каждый детектор реагирует на сильный шум микрофонным эффектом, для снижения его чувствительности к нормальному лабораторному

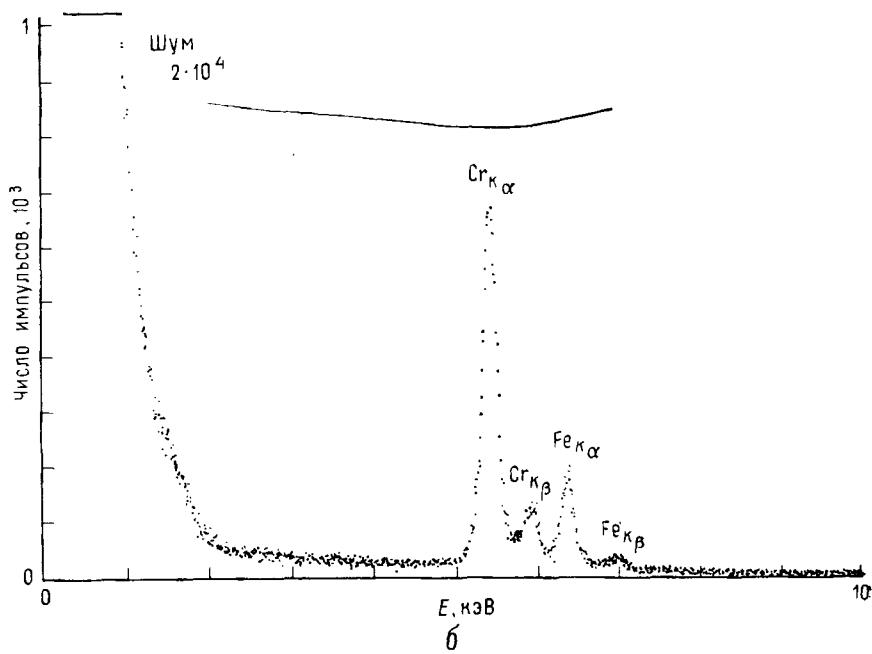
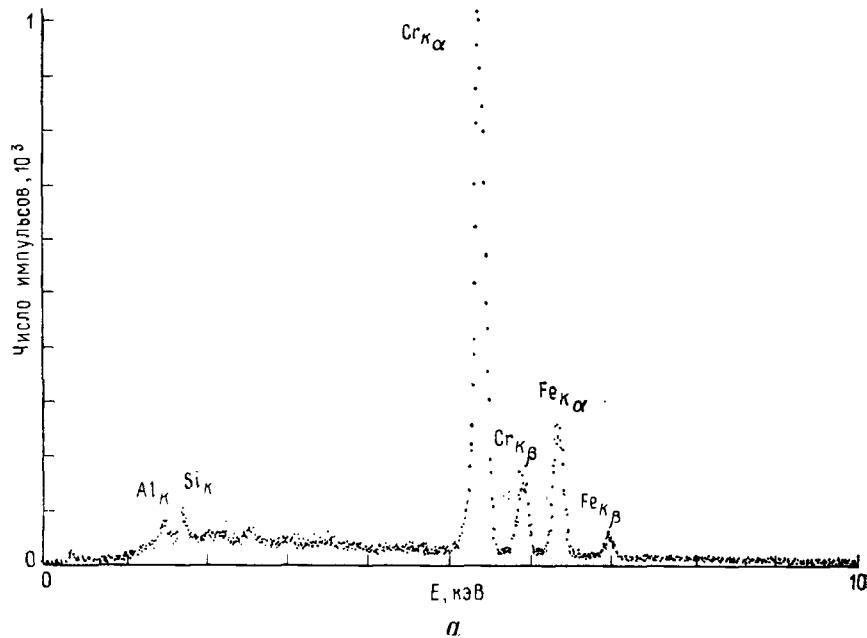


Рис. 5.34. Возбуждаемый электронами спектр сплава хром — железо при отсутствии акустических помех (а) и с акустическими помехами (б). $E_0 = 15 \text{ кэВ}$.

шуму и вибрациям его следует достаточно хорошо изолировать. Реакция, показанная на рис. 5.34, б, совершенно неприемлема.

Главный усилитель следует также тщательно устанавливать. В общем его необходимо удалять от трансформаторов и таких устройств, как компьютеры и счетчики импульсов, содержащих большие логические схемы.

5.3.5.2. Наводки заземления

Одним из наиболее коварных артефактов, связанных с установкой детектора в электронно-зондовом приборе, является появление одной или более наводок заземления. Обычно мы предполагаем, что металлические детали системы микроскоп — спектрометр находятся под потенциалом земли и ток между ними отсутствует. В действительности, между деталями могут иметься небольшие различия в потенциале, от милливольт до вольт по порядку величины. Такие различия в потенциале могут приводить к появлению токов, изменяющихся от микроампер до нескольких ампер. Эти избыточные токи называются наводками заземления или токами заземления, так как они текут в деталях системы, которые名义ально заземлены, например шасси или внешние экраны коаксиальных кабелей. Так как наводки заземления переменного тока связаны с электромагнитным излучением, такие токи, текущие в экранированном коаксиальном кабеле, могут модулировать слабые сигналы, идущие по центральному проводнику. В системах спектрометров с дисперсией по энергии обрабатываемые сигналы очень малы, особенно в детекторе и предусилителе, следовательно, для сохранения сигнала следует всячески избегать наводок заземления. Влияние наводок заземления может проявляться в потере разрешения спектрометра, в искажении формы пика, искажении формы фона и/или в неправильной работе цепи коррекции мертвого времени. Пример влияния наводки заземления на измеренный спектр показан на рис. 5.35. Обычный K_{α} — K_{β} -спектр Mn (рис. 5.35, а) может превратиться в спектр с кажущимся набором пиков (рис. 5.35, б), в котором каждый из основных пиков имеет дополнительный. На рис. 5.35, в можно наблюдать и промежуточную ситуацию, в которой ухудшается разрешение главного пика без появления второго отчетливого пика. Объяснение этого частного, вызванного наводкой заземления артефакта иллюстрирует рис. 5.36. Если посмотреть форму сигнала наводки заземления, проходящего через медленный канал цепи обработки, то можно установить, что он является периодическим, но не обязательно синусоидальным, с большим разнообразием возможных форм, как показано на рис. 5.36. Когда импульсы случайного сигнала, соответствующего характеристическому рентгеновскому излуче-

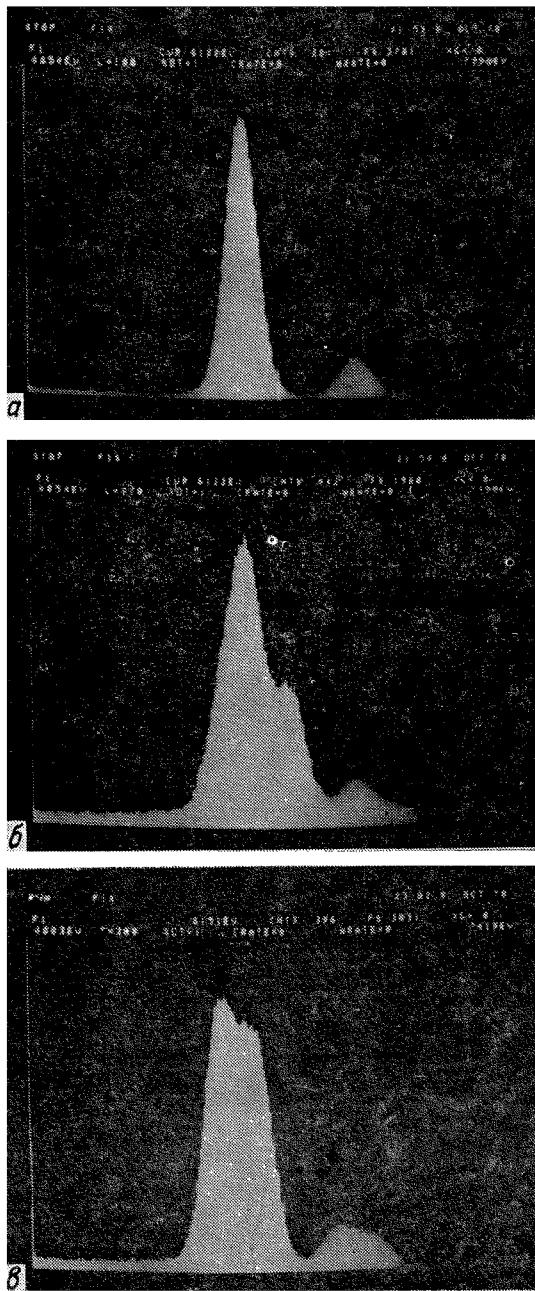


Рис. 5.35. Влияние наводок заземления на спектр $Mn_{K\alpha}$, $Mn_{K\beta}$,
помощью $Si(Li)$ -детектора при электронном возбуждении.
а - нормальный; б, в - с подключением земли

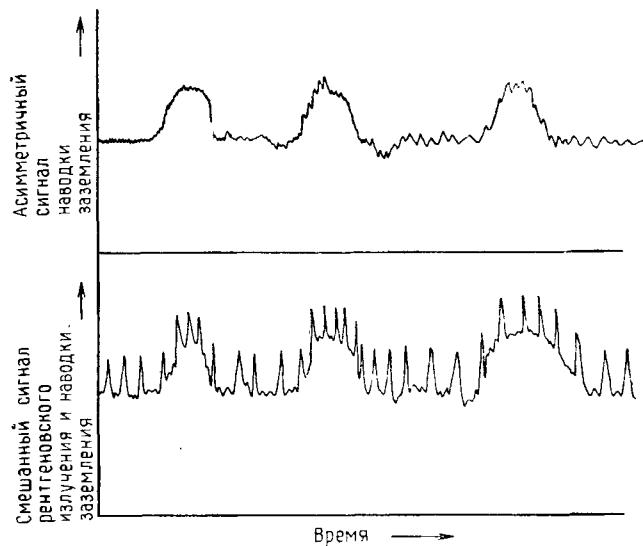


Рис. 5.36. Схематическое представление пакета импульсов сигнала от Si(Li)-детектора в присутствии асимметричного сигнала наводки заземления.

нию с определенной энергией, проходят через медленный канал (рис. 5.36), некоторая их часть накладывается на сигнал наводки заземления. Следовательно, эти импульсы имеют кажущуюся более высокую амплитуду на выходе, что приводит к ошибочному помещению характеристического рентгеновского импульса в канал многоканального анализатора, соответствующий большой энергии.

Необходимо отметить, что прямое влияние наводки заземления может и не проявляться в спектре с многоканальным анализатором, но оно может все равно оказывать вредное влияние на другие важные аналитические функции, особенно на коррекцию мертвого времени. Оператор спектрометра с дисперсией по энергии не должен полагаться на то, что схема коррекции мертвого времени должна всегда работать правильно. После начальной установки необходима периодическая проверка точности коррекции мертвого времени.

Наводки заземления особенно коварны, так как существует множество разнообразных способов их воздействия на цепь сигнала. Наводки заземления могут попадать в цепь сигнала в любом месте между детектором и многоканальным анализатором. Более того, наводка заземления может воздействовать периодически. Из-за сложности невозможно описать все проявления наводок заземления или достаточно общие процедуры их локализации и устранения.

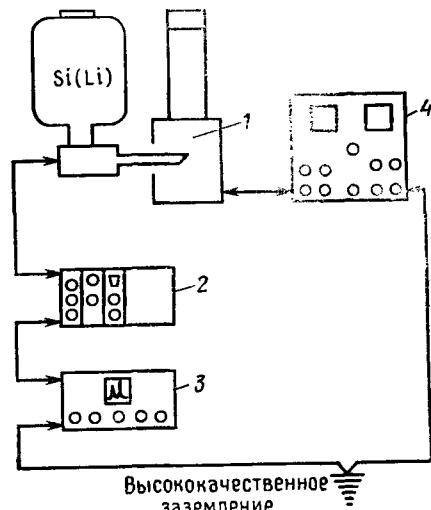


Рис. 5.37. Схема идеального заземления в системе РЭМ — Si(Li)-спектрометр.

Отдельные шины заземления РЭМ и Si(Li)-спектрометра могут соединяться лишь на высококачественном заземлении. 1 — РЭМ; 2 — электроника Si(Li)-детектора; 3 — многоканальный анализатор; 4 — электроника РЭМ.

Предотвращение наводок заземления — лучшее средство их устранения. Все трудности будут сведены к минимуму, если при установке системы уделить должное внимание исключению возможных путей наводок заземления. На рис. 5.37 показаны основные части системы спектрометра с дисперсией по энергии и электронно-зондового прибора. Кабель заземления, соединяющий части каждой системы, должен быть по логике вещей таким, чтобы избежать прямых соединений частей микроскопа и частей спектрометра. Важный путь наводок заземления, который необходимо устраниТЬ, — путь между корпусом криостата и микроскопом. Сопротивление между корпусом криостата (отсоединенного от совокупности его кабелей) и колонной микроскопа обычно превышает $5 \cdot 10^6$ Ом. Прямое соединение может быть введено непреднамеренно, если блоки главного усилителя и/или многоканального анализатора спектрометра с дисперсией по энергии расположены на обычных стойках вместе с частями микроскопа, например генераторами развертки, видеоусилителями, источниками питания и т. д. В идеале, самое лучшее — электрически изолировать две системы, размещая их в различных стойках. Кабель заземления должен прокладываться раздельно в каждой системе, заканчиваясь надежным заземлением (рис. 5.38). Заметим, что надежное заземление обычно недоступно при использовании штепсельной силовой вилки. Надежное заземление может состоять из медной проволоки диаметром 1 см или больше, проходящей по возможно кратчайшему расстоянию к внешнему узлу, состоящему из трех отдельных медных стержней длиной 3 м или больше, установленных верти-

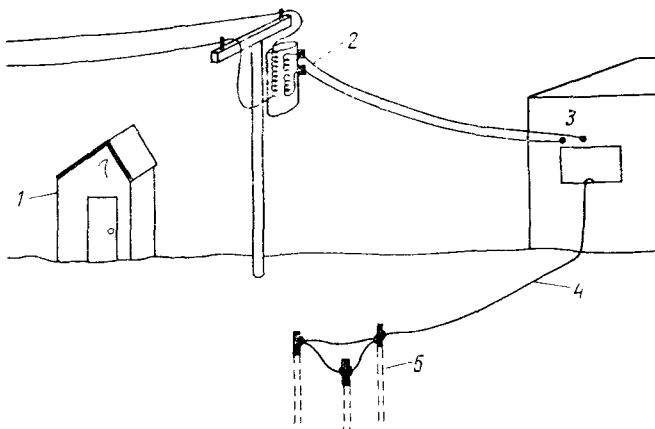


Рис. 5.38. Схема установки высококачественного заземления.

1 — библиотека; 2 — разделительный трансформатор с высоким импедансом; 3 — лаборатория; 4 — медная проволока толщиной 1 см; 5 — медные стержни диаметром 0,25 м.

кально в земле и достигающих водяного горизонта. Пользователю спектрометра с дисперсией по энергии следует знать, что изменения в установке надежного заземления неизбежно приводят к изменению распределения электричества в цепях системы микроскоп — спектрометр с дисперсией по энергии, откуда следует, что такие изменения должны производиться под наблюдением квалифицированного электрика.

5.3.5.3. Накопление льда — масла

Накопление загрязнений в детекторе спектрометра с дисперсией по энергии в процессе продолжительной работы может приводить к ухудшению работы. Лед может накапливаться в двух местах. Во-первых, при конденсации влаги в криостате с жидким азотом могут образовываться маленькие кусочки льда, которые «пляшут» в криостате при кипении жидкого азота (рис. 5.39). Эти вибрации могут передаваться детектору и чувствительному полевому транзистору. Из-за этих вибраций разрешение может ухудшаться на 30 эВ. В результате скопления льда внизу криостата может также ухудшаться теплопроводность между резервуаром с жидким азотом и узлом детектора, приводя к повышению температуры детектора выше требуемого рабочего значения за большой период времени. Небольшое накопление льда в криостате неизбежно, но скорость его накопления можно свести к минимуму, используя простые меры предосторожности. Жидкий азот для криостата поставляется обычно от главного танка в переносных дьюарах. Важно, чтобы

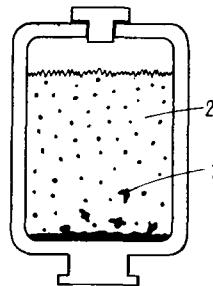


Рис. 5.39. Накопление льда внутри дьюара с жидким азотом в системе Si(Li)-спектрометра.
1 — кусочки «пляшущего» льда; 2 — жидкий азот.

жидкий азот в переносных дьюарах не находился во влажной атмосфере, так как в нем будут быстро скапливаться ледяные кристаллы и непреднамеренно попадать в криостат при заливке. Если же накопление льда происходит в криостате, пользователь спектрометра с дисперсией по энергии должен выяснить у изготовителя процедуру удаления льда. Во-вторых, лед и масло могут накапливаться на поверхностях детектора, если целостность вакуума в узле нарушается за счет утечки через крохотные отверстия, которые могут находиться в бериллиевом окне. В детекторной системе же без окна детектор будет действовать как охлаждаемый стержень, на котором конденсируются остаточная влага и масло из камеры образца. Вследствие накопления льда и/или масла на детекторе уменьшается поверхностное сопротивление, что приводит к появлению резисторных шумов и потере разрешения. Исправить такое положение может только фирма-изготовитель и пользователь не должен пытаться это делать.

Из-за близости бериллиевого окна к охлаждаемому детектору температура его обычно на несколько градусов ниже температуры окружающей среды. В результате остаточные пары масла и влаги в камере образца могут конденсироваться на окне (рис. 5.40), что приводит к повышенному поглощению рентгеновского излучения и потере чувствительности к низкоэнергетическому рентгеновскому излучению. Удалять масло с окна можно, но с исключительной осторожностью. Кроме того, детали следует обсудить с изготовителем.

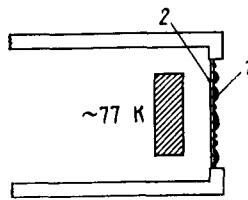


Рис. 5.40. Накопление масла из вакуумной системы на окне спектрометра.
1 — сконденсированное масло обратного потока из формвакумного и диффузионного насосов; 2 — Ве-окно.

5.3.5.4. Чувствительность к рассеянному излучению

а. Источник. Одной из особенностей Si(Li)-детектора, которая обычно считается большим преимуществом, является относительно большой по сравнению с фокусирующими кристалл-дифракционным спектрометром телесный угол сбора излучения. Угол сбора обычно рассматривается с точки зрения возбужденного электронами источника в образце с вершиной конуса, расположенной в точке падения пучка (рис. 5.41). Для оценки полного сбора излучения мы должны также рассмотреть телесный угол сбора с точки зрения детектора (рис. 5.41). Из рис. 5.41 видно, что истинный телесный угол сбора на самом деле очень большой и включает не только весь образец, но часто большую часть держателя образца и стеки камеры. Различие в углах сбора для этих двух случаев, показанных на рис. 5.41, было бы несущественным, если возбуждение было бы сосредоточено непосредственно в возбуждаемом сфокусированным электронным лучом объеме. К сожалению, возбуждение может происходить на значительном расстоянии от области падения сфокусированного пучка. Некоторые типичные источники такого дополнительного возбуждения схематически показаны на рис. 5.42. Причинами появления дополнительных источников при электронном облучении служат рассеяние от диафрагм, отражение от образца, вторичное отражение от полюсного наконечника линзы. В связи с этим следует отметить, что значительная доля отраженных тяжелыми элементами электронов несет более 50% энергии падающих электронов и, таким образом, они способны возбуждать рентгеновское излучение из окружающих объект предметов, стенок, столика, полюсного наконечника. До полной остановки электрона возможно его взаимодействие с различными поверхностями. В принципе дополнительные источники рентгеновского возбуждения возникают от характеристического и непрерывного рентгеновского излучения, которое генерируют электроны, бомбардирующие верхнюю поверхность последней ограничительной диафрагмы. Такое рентгеновское излучение может распространяться через диафрагму и облучать большую часть камеры образца, вызывая рентгеновскую флуоресценцию. Вклад этого источника дополнительного возбуждения зависит от материала диафрагмы, ее толщины и энергии электронов. Тонкие, «самоочищающиеся» диафрагмы из фольги молибдена являются интенсивными источниками дополнительного возбуждения, поскольку край поглощения $Mo_K\alpha$ -излучения (критическая энергия возбуждения 20 кэВ) низок и тонкая фольга (12,5 мкм) пропускает около 78% излучения. С учетом того, что последняя диафрагма может отсекать 80% всех электронов пучка, очевидно, что рентгеновская флуоресценция может стать су-

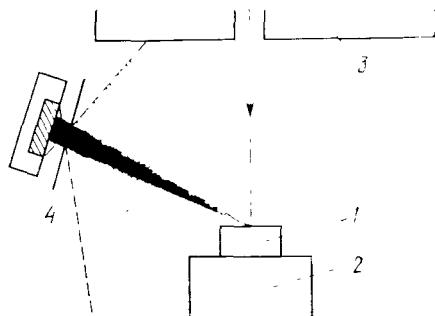


Рис. 5.41. Телесный угол сбора рентгеновского излучения при отсчете от образца (темная область) и детектора (область, отмеченная точками).
1 — образец; 2 — столик; 3 — полусферический накопичник линзы; 4 — коллиматор детектора.

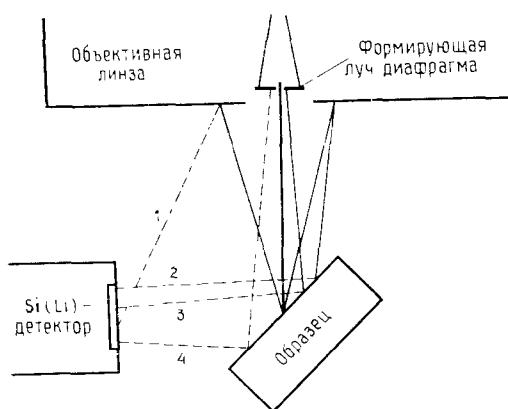


Рис. 5.42. Возможные источники дополнительного рентгеновского возбуждения в системе электронный пучок — Si (Li)-детектор.
Сплошными линиями отмечены траектории электронов, пунктиром — рентгеновское излучение. 1 — возбуждение полусферического накопичника; 2 — дополнительное возбуждение образца отраженными электронами; 3 — дополнительное возбуждение образца электронами, рассеянными от диафрагмы; 4 — дополнительное возбуждение образца рентгеновским излучением, генерируемым в диафрагме.

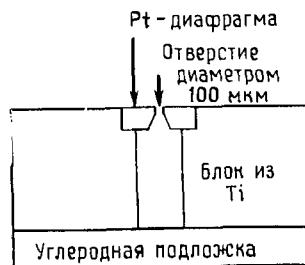


Рис. 5.43. Схематический разрез цилиндра Фарадея, удобного для обнаружения дополнительных источников рентгеновского возбуждения в электронно-лучевом приборе.

щественным препятствием для проведения точного анализа [111].

б. Распознавание. Существование дополнительного источника возбуждения не всегда очевидно, но влияние его легко установить с помощью следующей операции. Из металлического блока (железа, латуни, титана) изготавливается цилиндр Фарадея, например, просверливанием отверстия диаметром 3 мм и глубиной несколько миллиметров с последующей впрессовкой диафрагмы микроскопа (диаметром от 20 до 100 мкм) в это отверстие (рис. 5.43). Материал диафрагмы должен отличаться от материала блока. Затем поочередно регистрируются спектры при установке сфокусированного пучка на отверстие, на материал диафрагмы и материал блока. Результаты такой проверки системы приведены на рис. 5.44. В случае отсутствия дополнительного источника при попадании луча в отверстие спектр не должен регистрироваться. Если так называемый спектр из отверстия содержит рентгеновские линии материалов цилиндра Фарадея, то отношение интенсивностей характеристических линий к интенсивностям, полученным из спектров с диафрагмы и блока, является показателем величины эффекта. Например, появление сильного излучения от материала диафрагмы в спектре из отверстия означает, что источник излучения находится в окрестности примерно 1 мм от пучка, большой же сигнал от материала блока указывает на существование более отдаленного источника. Наблюдалось [111], что это побочное излучение может достигать 20%, обычно оно составляет от 0,01 до 1% излучения, когда пучок падает прямо на диафрагму. Исследование отношения пик/фон для характеристических ликов, наблюдавшихся в спектре из отверстия, также может указать на источник дополнительного возбуждения — электронами или рентгеновское излучение. При возбуждении рентгеновским излучением фон непрерывного излучения более низкий. Если отношение пик/фон в спектре из отверстия выше, чем в спектрах при непосредственном возбуждении диафрагмы или блока, содержащих этот элемент, то наиболее вероятным источником дополнительного возбуждения являются рентгеновские лучи.

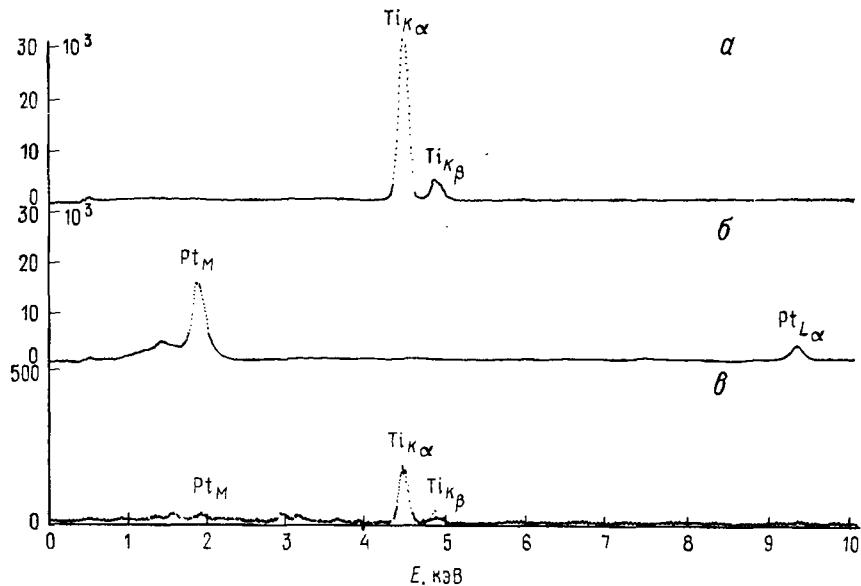


Рис. 5.44. Спектры, полученные в рентгеновском микроанализаторе ($E_0 = 20$ кэВ), от частей цилиндра Фарадея.
а — от титанового блока, прямо возбуждаемого электронами; б — от платиновой диафрагмы; в — спектр из отверстия.

Наблюдение в спектре характеристических линий от материала стенки камеры или столика указывает на то, что возбуждение имеет место на значительных расстояниях от точки попадания пучка на образец. Относительно этого следует отметить, что образцы с плоской горизонтальной поверхностью и с грубой поверхностью могут вести себя различно. Образец с грубой поверхностью рассеивает электроны во всех направлениях, в то время как отраженные от плоского расположенного нормально к пучку образца электроны распределены по закону косинуса с максимумом вдоль нормали и небольшим рассеянием в горизонтальной плоскости.

в. Коррекция эффекта паразитного излучения. Исключение паразитного излучения после его распознавания сильно зависит от конкретных конструктивных особенностей в приборе. Здесь можно дать лишь общие рекомендации.

Эффекты рентгеновской флуоресценции, исходящей от конечной диафрагмы, можно свести к минимуму, во-первых, используя толстые диафрагмы и, во-вторых, выбирая материал диафрагмы из элементов с высокими атомными номерами, например платины или tantalа. Обычно используемые энергии электронов (30 кэВ или ниже) недостаточны для генерации K -излуче-

ния, а энергии L -излучений обоих материалов меньше 10 кэВ. Диафрагмы толщиной 12,5 мкм пропускают менее 3% L_{α} -излучения для Pt и 4% для Ta. Пропускная способность непрерывного излучения с энергией 20 кэВ составляет 6% для Pt и 15% для Ta.

Проблема рассеяния электронов значительно сложнее. Диафрагмы должны быть чистыми, так как наличие частиц на отверстии может вызывать нежелательное рассеяние. Электроны часто рассеиваются в колонне и проходят сбоку диафрагм, если это возможно. Установка диафрагм по оси должна быть оптимальной. Можно успешно использовать двойные диафрагмы, хотя их установка трудна.

Рассеяние от образца трудно контролировать, особенно если образец имеет грубый рельеф, например поверхность излома. Чтобы избежать генерации характеристического рентгеновского излучения в диапазоне энергий, характерных для рассеянных электронов, поверхности, прилегающие к столику, полюсному наконечнику и стенкам камеры, можно покрыть угольным аквадагом или листами бериллия. После того как все очевидные источники дополнительного возбуждения сведены к минимуму, все еще может существовать остаточный спектр из отверстия. Этот спектр из отверстия можно вычесть из неизвестного спектра, но процедура сопряжена с риском, поскольку спектр фона может зависеть от рассеяния, от образца и от окружения образца и эталона.

г. **Прямое попадание электронов в детектор.** Si(Li)-детектор способен реагировать на высокоэнергетические электроны, которые попадают в активную область детектора. В результате появляется импульс, амплитуда которого является мерой энергии электрона. Когда пучок электронов бомбардирует образец, значительная их часть (для меди около 30%) при нормальном падении луча отражается с большим диапазоном по энергиям. Многие из отраженных электронов сохраняют значительную часть первичной энергии. Часть этих электронов неизбежно будет рассеиваться в направлении детектора. Окно из бериллия толщиной обычно 7,6 мкм задерживает электроны с энергией ниже 25 кэВ. Электроны с энергией выше 25 кэВ будут проникать сквозь окно и активировать детектор, несмотря на потери энергии, обусловленные неупругим рассеянием в бериллии. При использовании высокоэнергетических (>25 кэВ) пучков попадающие в детектор электроны могут заметно изменять сигнал фона. В качестве примера на рис. 5.45 приведен спектр мышьяка при энергии первичных электронов 40 кэВ. Форма фона ниже 20 кэВ сильно искажена за счет вклада электронов, добавляемого к ожидаемому рентгеновскому непрерывному излучению, показанному сплошной линией. Выше 25 кэВ фон обусловлен

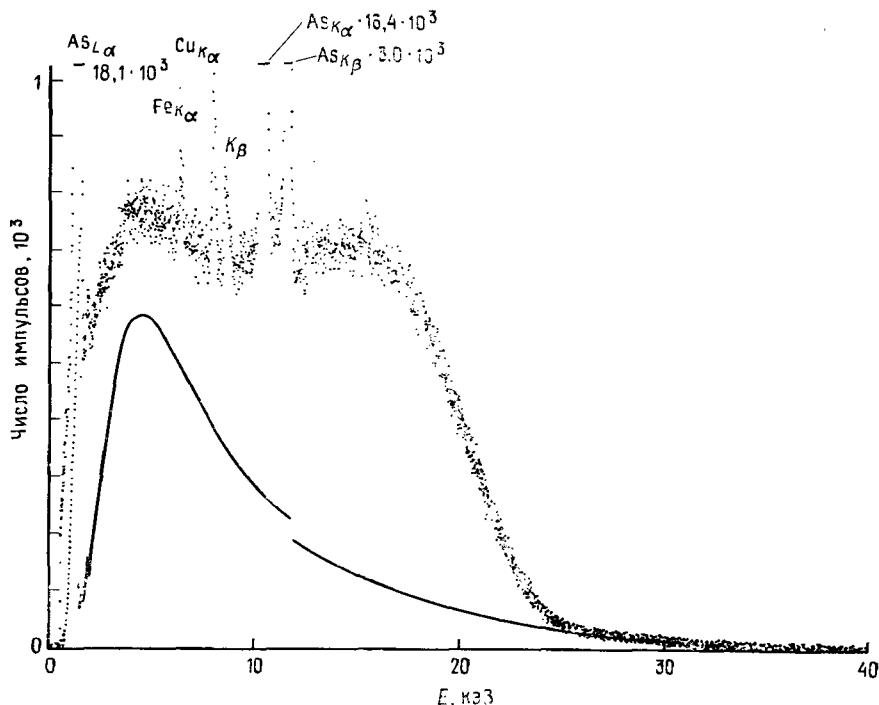


Рис. 5.45. Спектр мышьяка, полученный с помощью Si(Li)-детектора, при возбуждении электронным пучком с энергией 40 кэВ.

Демонстрирует аномальный сигнал фона при энергиях ниже 25 кэВ, обусловленный прямым попаданием в детектор электронов, рассеянных от образца. Непрерывное рентгеновское излучение аппроксимировалось от высокознегретической части спектра (сплошная линия).

главным образом обычным рентгеновским непрерывным излучением; фактически электроны не могут пройти через бериллиевое окно и сохранить энергию в этом диапазоне. Заметим, что исследователя обычно интересует диапазон от 0 до 10 кэВ или от 0 до 20 кэВ. Пример на рис. 5.45 показывает, что до тех пор пока не получен весь спектр, аномальность формы (фона) может быть неочевидной.

Артефакты, возникающие от попадания в детектор рассеянных электронов, можно исключить, помещая перед детектором магнитный экран. В Si(Li)-спектрометре с открытым окном такое экранирование абсолютно необходимо. Артефакт может стать более заметным на образцах с большими атомными номерами или с поверхностями, сильно наклоненными относительно пучка. В этих двух случаях будет появляться большое количество высокоэнергетических отраженных электронов. На плоских

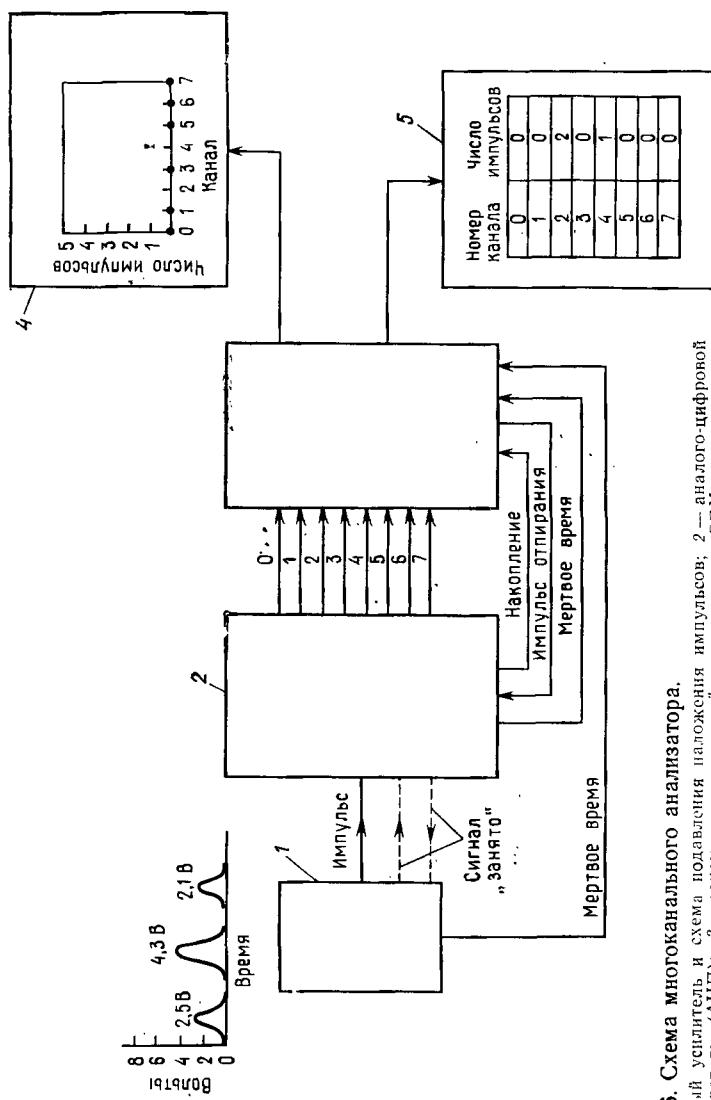


Рис. 5.46. Схема многоканального анализатора.
 1 — главный усилитель и схема подавления наложения импульсов; 2 — аналогово-цифровой преобразователь (АЦП); 3 — запоминающее устройство или мини-ЭВМ с переходным Г-тактом; 4 — индикатор с электронно-лучевой трубкой; 5 — печатающее устройство.

мишениях из легких элементов эффект сравнительно слабый. Работа с ускоряющими напряжениями ниже 20 кэВ также уменьшает этот эффект.

5.3.6. Многоканальный анализатор

Основные компоненты многоканального анализатора приведены на рис. 5.46. Они включают в себя аналого-цифровой преобразователь (АЦП), запоминающее устройство и различные выходные устройства. Аналого-цифровой преобразователь преобразует импульс напряжения от главного усилителя в цифровой сигнал. Выходной сигнал с АЦП служит затем адресом канала запоминающего устройства, где выполняется операция прибавления единицы. В действительности, запоминающее устройство работает как система независимых счетчиков, подсчитывающих количество импульсов в заданном интервале амплитуд. В приведенном примере канал с номером 0 соответствует импульсам с амплитудой от 0 до 1 В, канал 1 — импульсам с амплитудой от 1 до 2 В и т. д. до канала с номером 7, который считает импульсы с амплитудой от 7 до 8 В. При работе вначале все записанное в памяти стирается, затем первый импульс (2,5 В) считается в канале 2, второй (4,3 В) — в канале 4 и третий (2,1 В) также в канале 2. По истечении предварительно заданного времени сбора данных (тактового или действующего) содержимое памяти многоканального анализатора может быть выдано на печать, воспроизведено на экране электронно-лучевой трубки или записано на самописце (не показан).

При регистрации с помощью электронно-лучевой трубы электронный луч трубы развертывается по оси X , создавая с помощью селективной схемы серию точек. Число точек соответствует числу выбранных каналов и положение по горизонтали каждой из них пропорционально номеру канала. Вертикальное отклонение используется для указания количества импульсов на канал. Это выполняется преобразованием цифрового сигнала, содержащегося в блоке памяти, в пропорциональное аналоговое напряжение. Константа пропорциональности и, следовательно, количество импульсов на полную шкалу устанавливает оператор с помощью многопозиционного переключателя диапазонов на панели прибора. Поскольку во многих приборах используется блок памяти с емкостью 16 бит, максимальное количество импульсов на канал обычно составляет 65 535, хотя часто дополнительно могут быть установлены программы и устройства, расширяющие емкость памяти.

Обычно возможно изменение масштаба аналоговой горизонтальной и вертикальной шкалы, а также работа в логарифмическом масштабе.

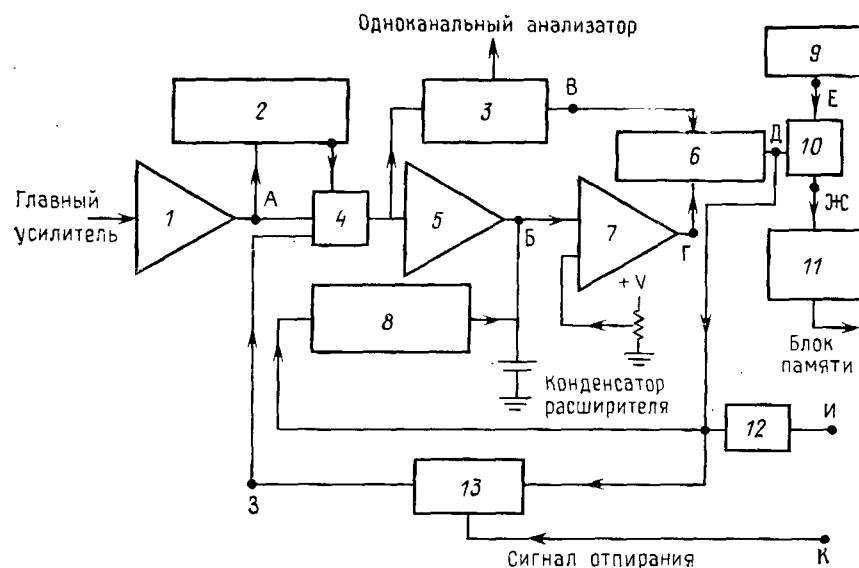


Рис. 5.47. Блок-схема аналого-цифрового преобразователя.
 1 — повторитель; 2 — дискриминатор по верхнему и нижнему уровню; 3 — пиковый детектор; 4 — схема совпадений; 5 — расширитель импульсов; 6 — устройство контроля занятости расширителя импульсов; 7 — нулевой уровень; 8 — источник постоянного тока; 9 — часы; 10 — схема совпадений; 11 — счетчик импульсов (адрес канала); 12 — логическое накопление; 13 — устройство для контроля занятости АЦП.

Блок-схема обычного АЦП представлена на рис. 5.47, а эпюры напряжений в соответствующих точках даны на рис. 5.48. Импульсы от главного усилителя проходят в начале через повторитель, требуемый для обеспечения возможности подключения к последующим каскадам электронной схемы. Выход (точка А) контролируется дискриминаторами верхнего и нижнего уровней, устанавливаемых оператором. Импульсы, не удовлетворяющие заданным уровням, задерживаются схемой совпадения. Каждый пропущенный импульс, одновременно вызывающий появление импульса на выходе одноканального анализатора, поступает на пиковый детектор и, кроме того, заряжает конденсатор расширителя пика до максимального напряжения импульса (точка Б). Если амплитуда импульса превышает аналоговый нулевой уровень НУ (также устанавливаемый оператором), соответствующий логический сигнал (точка Г) в комбинации с импульсом пикового детектора (точка В) запускает схемы «расширитель импульсов занят» (РИЗ) и «АЦП занят».

Сигнал РИЗ (точка Д) открывает схему совпадений, в результате чего тактовые импульсы поступают на счетчик. Кроме того, он вызывает линейный разряд конденсатора расширителя

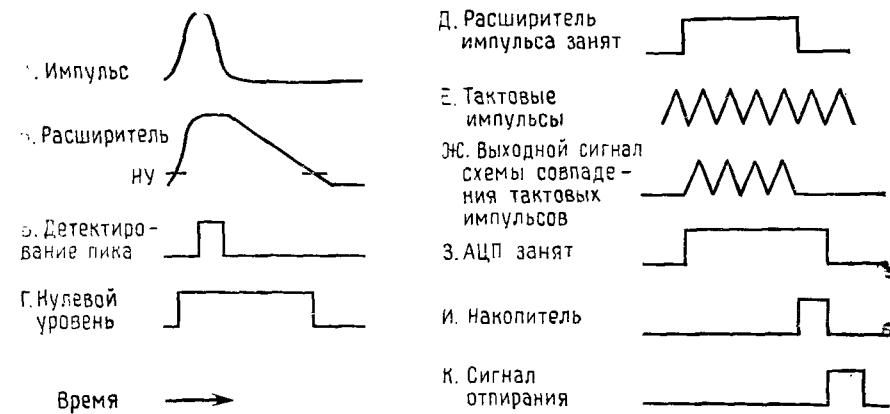


Рис. 5.48. Форма импульсов в соответствующих точках, отмеченных на рис. 5.47.

от источника постоянного тока. При достижении вновь нулевого уровня сигнал РИЗ снимается, закрывая тем самым схему совпадения, пропускающую тактовые импульсы (точки Е и Ж), тем самым оставляя в счетчике адреса определенное количество тактовых импульсов, прямо пропорциональное амплитуде исходного импульса. Ликвидация сигнала РИЗ в сочетании с другими условиями, не показанными на рис. 5.47, приводит к появлению импульса записи (точка Л), который позволяет адресу попасть в запоминающее устройство (рис. 5.46). Сигнал «АЦП занят» (точка К), который заблокировал все поступающие импульсы, снимается отпирающим импульсом (точка М) от запоминающего устройства, и это дает возможность АЦП принимать новые импульсы. Полный процесс повторяется до тех пор, пока не истечет предварительно заданное время накопления данных.

Анализ рис. 5.47 и 5.48 дает теперь возможность понять ряд терминов, используемых в сочетании с многоканальными анализаторами. Коэффициент преобразования сигнала в АЦП относится к общему количеству приращений (адресов), используемых для характеристики распределения измеренных импульсов. Выбираемые с помощью переключателя значения обычно лежат в диапазоне от 32 до 8192 с множителем 2. В действительности коэффициент преобразования определяет разрешение АЦ-преобразователя путем контроля скорости разряда конденсатора расширителя. Это определяет количество тактовых импульсов, которое должно быть подсчитано для импульса от главного усилителя данной амплитуды. В обозначениях рис. 5.48 форма сигнала в точке Б, наклон и, следовательно, время, требуемое

для достижения нулевого уровня, определяются установкой переключателя. При максимальной амплитуде импульса, принимаемого от главного усилителя (в 8 В), коэффициент преобразования 1024 означает, что должно быть подсчитано по крайней мере 1024 импульса, для того чтобы разрешение АЦП достигло величины $8/1024=0,0078$ В. Использование 100 МГц-АЦП означает, что тактовая частота составляет 100 млн. Гц. Следовательно, для приведенного примера время, требуемое для преобразования импульса с амплитудой 8 В в цифровой сигнал, равно $1024 \cdot 10^{-8}$ с = 10 мкс. Возвращаясь к рис. 5.27, можно увидеть, что для больших постоянных времени (10 мкс), при которых реализуется максимальное разрешение по энергии, требуется по крайней мере 20 мкс, чтобы вернуть амплитуду импульса к базовой линии. В течение этого времени устройство подавления наложения импульсов будет задерживать любые входящие импульсы и, следовательно, преобразование даже самого большого принятого импульса будет завершено прежде, чем главный усилитель будет готов принять следующий импульс. Таким образом, в приведенном примере процесс преобразования не будет давать вклад в общее мертвое время системы. Совершенно другой случай, когда используется 25 МГц-АЦП или малая постоянная времени (1 мкс), и для оператора важно иметь в виду этот момент при выборе АЦП. Объем группы памяти показывает, какая часть памяти используется в действительности для накопления спектральных данных. В простом примере, приведенном на рис. 5.46, показано, как восемь линий, каждая из которых соответствует одному адресу, соединяются, одна за другой, с восьмиканальным запоминающим устройством. В действительности нет необходимости использовать раздельную линию для каждого канала, так как адрес может быть представлен в виде двоичного кода. Шестнадцати линий достаточно для передачи любого адреса от 0 до 65 535 ($2^{16}-1$). В более ранних многоканальных анализаторах, объединенных со спектрометром с дисперсией по энергии, использовалось подключаемое извне запоминающее устройство, которое оператор мог подразделить на специальные группы. Рассмотрим, например, систему с общим числом каналов 2048.

Устанавливаемые с помощью переключателя группы памяти составляют

1/1 полной памяти	2048 каналов
1/2, 2/2 первая и вторая половина	1024 канала каждая
1/4, 2/4, 3/4, 4/4 четверти	512 каналов каждая

Если коэффициент усиления преобразователя выбирается равным объему памяти, в запоминающем устройстве могут быть наколены один, два или четыре полных спектра в зависимости

от требуемого разрешения. Однако пользователя в действительности интересуют не номера каналов, а энергии рентгеновского излучения. Согласно уравнению (5.6), амплитуда импульса главного усилителя прямо пропорциональна энергии измеряемого фотона рентгеновского излучения. Поскольку выход АЦП изменяется линейно с амплитудой импульса, энергия рентгеновского излучения может быть связана с номером канала N_e следующим выражением:

$$E = Z_0 + SN_e, \quad (5.10)$$

где S — константа, равная числу электронвольт на канал, и Z_0 — константа, равная смещению нуля, которое будет описано позже. Отметим, что калибровка многоканального анализатора требует такой установки Z_0 , чтобы положение рентгеновских импульсов известной энергии от эталона находилось бы в соответствии с уравнением (5.10).

Количество электронвoltage на канал может варьироваться оператором обычно в диапазоне от 5 до 40. Если, например, Z_0 устанавливается равной нулю, значение S равно $S=20$ эВ/канал и для объема группы памяти и коэффициента усиления преобразователя выбирается значение 512, то регистрируемый спектр будет находиться в диапазоне энергий рентгеновского излучения от 0 до 10,240 кэВ. При этих условиях K -линия меди (8,048 кэВ) будет давать распределение импульсов с центром в канале 402. Почти весь пик будет находиться в пределах полосы, равной удвоенной полуширине пика. Следовательно, для детектора с разрешением 160 эВ, измеренным на линии Си_{α} , полный пик будет содержать около 16 каналов, что является разумным числом в большинстве случаев. Излишне говорить о том, что, если желательно точно измерить разрешение детектора лучше с точностью выше 20 эВ, необходимо использовать несколько электронвoltage на канал.

Смещением аналогового нуля контролируют значение НУ на эпюре B рис. 5.48. Это дает возможность добавлять или вычитать постоянное число тактовых импульсов ко всем обрабатываемым импульсам главного усилителя и, следовательно, может использоваться для установки Z_0 в уравнении (5.10). С точки зрения воспроизведения данных многоканального анализатора на электронно-лучевой трубке изменение НУ приводит к линейному смещению спектра на экране. В нашем примере значение $\text{НУ}=2$ В привело бы к смещению спектра на 25%. При воспроизведении на трубке отображалась бы область от 2,56 до 12,80 кэВ и K_{α} -линия меди имела бы ту же самую ширину, но с центром в канале $402-256=146$. На практике регулировка аналогового нуля для удобства калибровки ограничивается установкой $Z_0=0$. Сдвиги только что описанного типа обычно произво-

дятся с помощью переключателей цифрового смещения, которые добавляют фиксированные числа к адресам счетчика АЦП. Они позволяют использовать размер группы памяти, меньший, чем коэффициент преобразования. Высокое разрешение АЦ-преобразователя в сочетании с ограниченной емкостью памяти можно использовать для исследования выбранной области спектра. Эта особенность полезна, в частности, при точном (до нескольких электронвольт) измерении разрешения детектора, например, выбором коэффициента преобразования 8192 и 512 каналов памяти и последующим использованием цифрового смещения для точного определения положения пика.

Развитие многоканальных анализаторов шло по пути перехода от приборов, подключаемых к внешней ЭВМ, к устройствам на основе встроенной мини-ЭВМ, причем самые последние системы соединяют лучшие достоинства обоих. В первых многоканальных анализаторах пользователь должен был буквально считать точки для определения номеров каналов, которые затем вручную преобразовывались в значения энергии. Для идентификации элементов сравнивались рассчитанные положения пиков с таблицами энергий известных рентгеновских линий. Следующее поколение имело индикатор, называемый «указателем канала», который позволял выставить точку, соответствующую любому конкретному каналу на электронно-лучевой трубке. Одновременно информацию о его положении либо как номер канала, либо как энергию, а также соответствующее количество импульсов можно было прочесть прямо на числовой панели на экране. С появлением недорогих буквенных генераторов информация о счете и метки также могли воспроизводиться прямо на экране электронно-лучевой трубы. Позже появилась серия специальных особенностей, включая воспроизведение интересующих областей спектра, линейные маркеры и доступ к множеству вспомогательных устройств для хранения и восстановления спектральной информации. В режиме воспроизведения интересующих областей спектра пользователь часто с помощью указателя канала определяет серию энергетических интервалов, в которых регистрируется счет, соответствующий площади пиков. В этом режиме площади пиков можно использовать как предварительные данные для количественного анализа либо импульсы, соответствующие определенным элементам, можно передать на воспроизводящее устройство РЭМ для распределений элементов вдоль линии или карт распределения элементов. Линейные маркеры представляют собой серию вертикальных линий, положение которых соответствует энергиям основных линий любого выбранного элемента.

Введя их для одного элемента и манипулируя контролем положения канала или клавиатурой, можно их наложить на не-

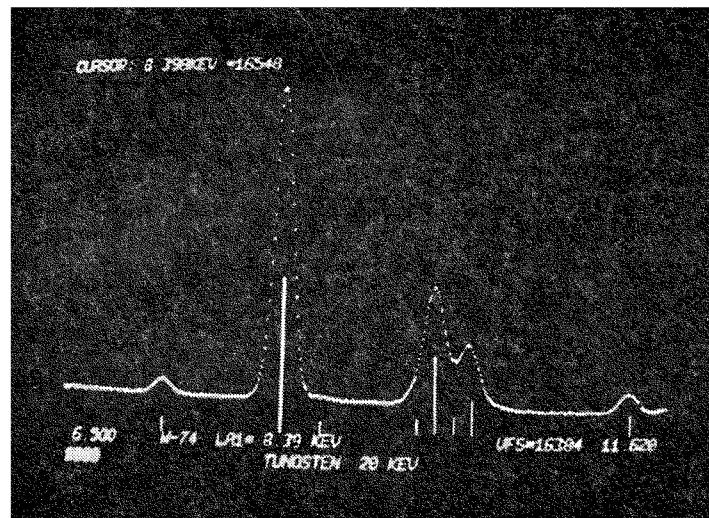


Рис. 5.49. Изображение на экране электронно-лучевой трубы спектра вольфрама, полученного с помощью Si(Li)-детектора, демонстрирующее использование линейных маркеров.

известный спектр, что позволяет провести быстрый качественный анализ (рис. 5.49).

Система считывания данных в первых приборах состояла из двухкоординатных самописцев, которые не ставили обозначений, распечатанных таблиц и фотографий с экрана электронно-лучевой трубы. Каналы связи как с большими централизованными вычислительными системами, так и с прилагаемыми мини-компьютерами были в основном медленными и неудобными. Несмотря на некоторые достижения в сопряжении внешних ЭВМ с вспомогательными печатающими устройствами, для накопления и восстановления спектров этот путь также оказался ограниченным. В многоканальном анализаторе на основе мини-ЭВМ информация из АЦП передается прямо в блок центрального процессора специализированной мини-ЭВМ, который благодаря сочетанию конструкции и программ следит за тем, чтобы информация о распределении импульсов направлялась в определенные места памяти. Оператор обычно взаимодействует с системой при помощи буквенно-цифровой клавиатуры и различных кнопочных переключателей. Под контролем мини-ЭВМ можно приступать затем к выполнению желаемых операций. Они включают в себя набор данных, накопление спектров и их восстановление на вспомогательных устройствах, обработку

спектров различными способами. Главным для систем этого типа является существование исполнительной программы, которая управляется специфическими мнемоническими командами, подаваемыми пользователем. К сожалению, в отличие от более понятного управления в ранних моделях многоканальных анализаторов с внешней универсальной ЭВМ структура команд программ в системе на основе мини-ЭВМ уникальна и различна у каждого изготовителя. Преимуществами, однако, являются значительно большая гибкость и большая скорость интерпретации данных.

При работе с многоканальным анализатором на основе мини-ЭВМ оператор обычно имеет возможность под контролем программы менять параметры, такие, как объем группы памяти, коэффициент преобразования, цифровое смещение, число электронвольт на канал, количество обозначений, выводимых на экран электронно-лучевой трубки. Более того, так как запоминающее устройство мини-ЭВМ используется и для многоканального анализатора, применение программ, написанных на языках высокого уровня, открывает доступ к количественной обработке накопленных данных. Хранение и восстановление как спектральных данных, так и управляющих или контролирующих программ осуществляется просто, так как устройства памяти на магнитной ленте и флоппи-дисках легко подключить почти ко всем мини-ЭВМ. Основной недостаток таких систем заключается в том, что одновременное накопление данных и их обработка во внутреннем разделенном по времени режиме стремятся замедлить их действие, так как сортировка импульсов и накопление могут занимать почти все время. Решением этой проблемы является использование комбинации мини-ЭВМ и микропроцессоров, которые предназначены для решения конкретных задач. Например, специализированную микропроцессорную систему с собственным запоминающим устройством можно использовать для быстрого набора, сортировки и хранения импульсов. Его запоминающее устройство можно прямо подсоединить к мини-ЭВМ, которая управляет обработкой данных. Используя общую входную шину, можно осуществить трансляцию с настольного пульта с помощью любого подходящего устройства.

5.3.7. Обсуждение работы спектрометра с дисперсией по энергии и артефактам

Процессы, в результате которых распределение характеристических линий и непрерывного излучения модифицируется при переходе от спектра, генерируемого в образце Mn, до спектра, наблюдавшегося в спектрометре с дисперсией по энергии,

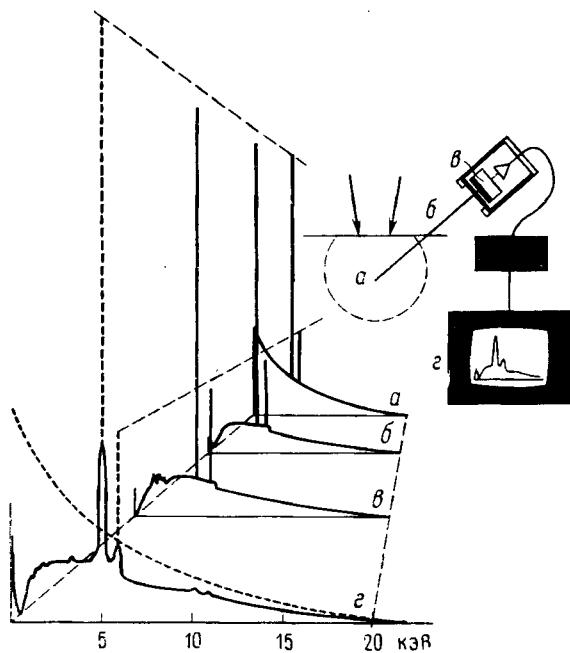


Рис. 5.50. Схематическое изображение генерируемого и измеряемых спектральных распределений рентгеновского излучения марганица (данные Р. Болона). Детали указаны в тексте.

обобщены на рис. 5.50. Точка *a* и связанный с ней спектр соответствуют тому распределению характеристических линий и непрерывного излучения, которое могло бы быть, если бы можно было измерить его идеальным детектором, помещенным внутри образца. В точке *b* показано спектральное распределение, которое было бы в испускаемом образцом рентгеновском излучении. Отметим, что принципиальное изменение обусловлено поглощением, которое резко обрезает низкоэнергетичную часть непрерывного спектра, приводя к скачку при энергии, соответствующей $Mn\ K$ -краю поглощения, а также слегка, уменьшает интенсивности характеристических линий. В точке *c* сигнал прошел сквозь окно из бериллия, контакт из золота на поверхности и мертвый слой в кремнии, что привело к дальнейшему уменьшению интенсивности при низких энергиях, а также к появлению тонкой структуры, обусловленной эффектами поглощения и флуоресценции. Наконец, в точке *d* показан сигнал, прошедший обработку в $Si(Li)$ -детекторе и в связанных с ним электронных схемах. Обработка приводит к размазыва-

нию спектра, в результате которого большая часть информации, соответствующей какому-то точно определенному значению энергии, распределяется в пределах нескольких каналов много-канального анализатора, охватывающих удвоенную полуширину. Этот эффект проявляется в значительном уширении пиков и краев поглощения по сравнению с собственной их шириной, что приводит к уменьшению отношения пик/фон и повышению вероятности перекрытия пиков. Кроме того, именно в этой точке появляются артефакты электроники в виде пиков потерь и наложения пиков.

Несмотря на большое число изменений, вносимых спектрометром с дисперсией по энергии в генерируемый спектр, результирующий сигнал несет чрезвычайно полезную информацию и успешно выдерживает сравнение с результатами измерений с кристалл-дифракционным спектрометром. Оба типа спектрометров сравниваются в следующем разделе.

5.4. СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕКТРОМЕТРОВ С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ДЛИНАМ ВОЛН И ДИСПЕРСИЕЙ ПО ЭНЕРГИИ

Идеальный детектор рентгеновского излучения должен быть небольшим, недорогим, простым в эксплуатации, он должен сбирать большую часть рентгеновского излучения, испускаемого из образца, иметь разрешение лучше, чем собственная ширина измеряемой линии (несколько электронвольт), и обеспечивать быструю скорость набора спектральных данных без потерь информации. Ни кристалл-дифракционные спектрометры, ни Si(Li)-детекторы в отдельности не обладают всеми этими свойствами, но при совместном использовании эти два устройства фактически взаимно дополняют друг друга. В табл. 5.2 содержится краткое сравнение основных характеристик обоих способов регистрации. Анализ табл. 5.2 по пунктам следует ниже.

5.4.1. Геометрическая эффективность сбора

Геометрическая эффективность сбора представляет собой телесный угол приема спектрометра $(\Omega/4\pi) \cdot 100\%$. Как видно на рис. 5.3, угол, отмеченный дугой в плоскости круга фокусировки кристалл-дифракционного спектрометра, не меняется с изменением λ . Однако расходимость в плоскости, перпендикулярной рисунку, понижает эффективность сбора с ростом λ для данного кристалла. В случае спектрометра с дисперсией по энергии более высокая эффективность сбора является следствием большей свободы в размещении детектора ближе к образцу

Таблица 5.2. Сравнительные характеристики рентгеновских спектрометров

Рабочие характеристики	Спектрометры	
	кристалл-дифракционные	с дисперсией по энергии
1. Геометрическая эффективность сбора	Изменяющаяся <0,2%	<2%
2. Общая квантовая эффективность	Изменяющаяся <30%, обнаружение с $Z \geq 4$	~100% для энергий 2–16 кэВ, обнаружение с $Z \geq 11$ (с окном из бериллия), обнаружение с $Z \geq 6$ (без окна)
3. Разрешение	~5 эВ, зависит от кристалла	Зависит от энергии (150 эВ при 5,9 кэВ)
4. Диапазон одновременного приема излучения	~разрешение спектрометра	Полный полезный диапазон энергии
5. Максимальная скорость счета	~50 000 имп./с на характеристической линии	Зависит от разрешения <2000 имп./с на полный спектр при оптимальном разрешении ~50 Å
6. Минимально допустимый диаметр зонда	~2000 Å	
7. Типовое время набора данных	Десятки минут	Минуты
8. Спектральные артефакты	Отсутствуют	Главные: пики потерь, наложение пиков, рассеяние электронного зонда, перекрытие пиков и эффекты поглощения в окне

(часто ближе одного сантиметра). Более того, хотя телесный угол может изменяться при отведении назад детектора (рис. 5.16, *a*), по природе процесса регистрации не требуется перемещать детектор, чтобы перекрыть весь энергетический диапазон, как в случае кристалл-дифракционного спектрометра.

5.4.2. Квантовая эффективность

Общая квантовая эффективность есть выраженная в процентах часть всего входящего в спектрометр рентгеновского излучения, которая подсчитывается. При низких токах пучка системы, содержащие спектрометры с дисперсией по энергии, имеют обычно большую скорость счета на единицу тока, что обусловлено частично более высокой геометрической эффективностью сбора и частично более высокой собственной квантовой эффективностью детектора. Графики рис. 5.51, рассчитанные в [54], демонстрируют, что детектор толщиной 3 мм в соединении с 8-микронным окном из Ве будет регистрировать почти 100% падающего на детектор рентгеновского излучения с энергией в

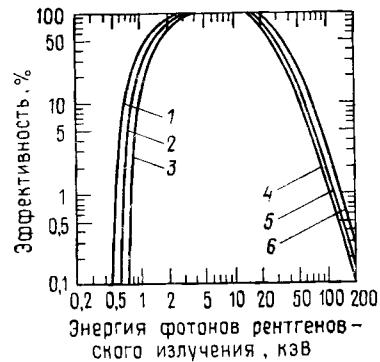


Рис. 5.51. Рассчитанная эффективность Si(Li)-детектора в зависимости от энергии рентгеновского излучения [54] для различной толщины бериллиевого окна: 8 мкм (1), 13 мкм (2) и 25 мкм (3), и различной толщины детектора: 2 мм (4), 3 мм (5) и 5 мм (6).

диапазоне 2,5—15 кэВ. При больших энергиях определенный процент рентгеновских фотонов пройдет сквозь кристалл кремния, в то время как при низких энергиях определенная часть фотонов будет поглощаться в окне из берилля. Значительное поглощение мягкого рентгеновского излучения может происходить также в поверхностном «мертвом» слое или золотом контакте на кристалле детектора. Поглощение и собственный шум детектора в общем ограничивают анализ легких элементов атомными номерами $Z \geqslant 9$, хотя имеются данные о регистрации излучения углерода с помощью детекторов без окон. Для сравнения, квантовая эффективность счета кристалл-дифракционных спектрометров обычно меньше 30 %, что обусловлено частично потерями при прохождении в трубке пропорционального счетчика (рис. 5.6) и частично потерями в кристалле-анализаторе. Используя кристаллы с большими межплоскостными расстояниями d и пропорциональные счетчики с тонкими окнами, можно обнаруживать элементы вплоть до берилля. Рассмотрение общей квантовой эффективности счета приводит к заключению, что полезный энергетический диапазон для кристалл-дифракционных спектрометров лежит в пределах 0,1—15 кэВ, а для полупроводниковых спектрометров он обычно перекрывает область от 1,0 до 20 кэВ.

5.4.3. Разрешение

Разрешение обоих спектрометров кристалл-дифракционных и с дисперсией по энергии измеряется обычно полушириной линии (ширина на половине высоты). Как было уже описано в уравнении (5.6) и показано на рис. 5.20, *a*, разрешение спектрометра с дисперсией по энергии определенным образом зависит от энергии, причем его значения обычно определяются для $M_{K\alpha}$ -линий, измеренной источником ^{55}Fe . Даже при разреше-

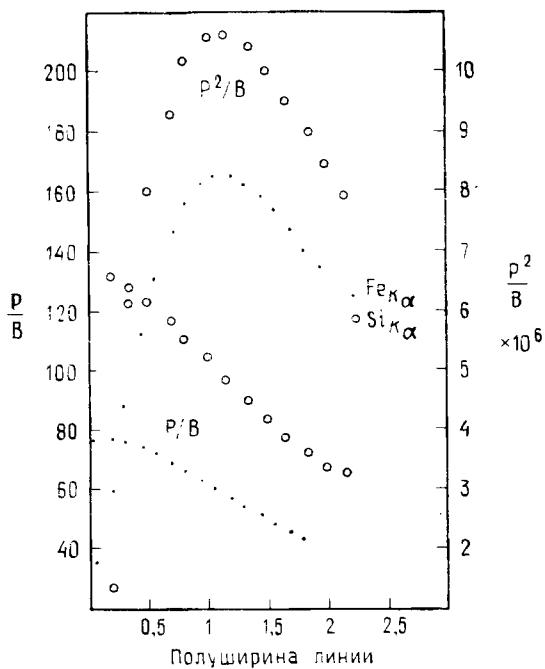


Рис. 5.52. Изменение пределов интегрирования и его влияние на отношения Р/В и Р²/В для Fe и Si, полученные с помощью Si(Li)-детектора [113].

нии 150 эВ оно все еще почти в 30 раз хуже разрешения, получаемого с хорошим кварцем или кристаллом фторида лития. Принципиально влияние ухудшения разрешения проявляется в понижении отношения пик/фон (Р/В) для данной энергии и, следовательно, понижении чувствительности или минимального предела обнаружения для данного элемента (см. гл. 7, обсуждение обнаружения следов элементов). Уменьшение Р/В происходит из-за того, что для получения основной части интенсивности пика Р необходимо выбирать более широкий энергетический интервал, дающий больший счет интенсивности фона. На рис. 5.52, взятом из [112], это показано для детектора с разрешением 160 эВ, используемого для получения Р и Р/В для линий Fe_{Kα} и Si_{Kα} на чистом железе и кремнии соответственно. Величина Р²/В часто используется для сравнения чувствительности к обнаружению следов определенного элемента. Значение Р²/В достигает максимума, когда ширина энергетического интервала, выбранного для интегрирования пика, приблизительно равна его полуширине. Заметим, что при расчете

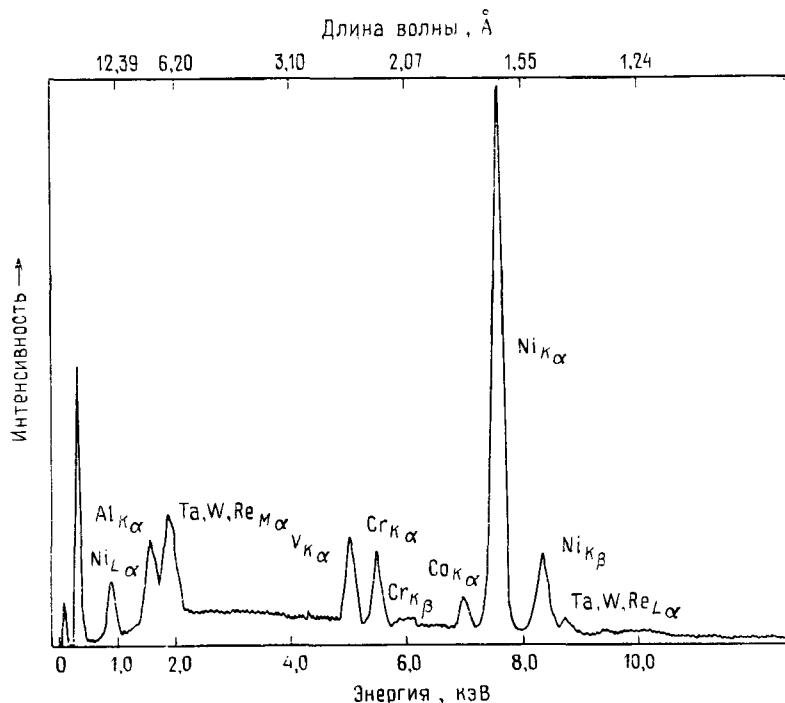


Рис. 5.53. Полученный с помощью Si(Li)-детектора спектр рентгеновского излучения того же самого специального сплава на основе никеля, спектры которого, полученные при помощи кристалл-дифракционного спектрометра, приведены на рис. 5.12, а и б.

отношения пик/фон следует интегрировать как интенсивность пика, так и интенсивность фона в выбранной области и брать отношение суммарного числа импульсов. Эта величина известна как интегральное отношение пик/фон. При расчете характеристик кристалл-дифракционного спектрометра ситуация несколько иная, так как оптимальный режим достигается при настройке спектрометра на угол дифракции, соответствующий максимальной интенсивности пика, а затем для измерения сигнала фона он расстраивается.

Интегрирование пиков в кристалл-дифракционном спектрометре сканированием через них является удобным способом увидеть отклик системы на изменение эффективности спектрометра. Такое сканирование окрестности пика может использоваться, однако, и как средство определения положения максимума для таких количественных измерений, в которых спектрометр расстраивается между снятием показаний с образца и эта-

лона. Этот процесс не добавляет точности, но он является средством, позволяющим избежать систематических ошибок.

Превосходное энергетическое разрешение кристалл-дифракционного спектрометра приводит в результате к значительно более высокому отношению пик/фон и лучшей спектральной дисперсии, сводя тем самым к минимуму возможность перекрытия пиков. Это легко увидеть, сравнивая спектры одного и того же эталона из специального сплава, полученные с помощью кристалл-дифракционного спектрометра (рис. 5.12, *a* и *b*) и Si(Li)-детектора (рис. 5.53). На рис. 5.12, *a* отчетливо различаются пики $Ta_{L\alpha}$, $Ni_{K\beta}$ и $W_{L\alpha}$, в то время как на рис. 5.53 эти линии едва разрешимы. Подобным образом, линии M_α , Ta, W и Re легко разделяются с помощью кристалла RAP, но остаются неразрешенными для Si(Li)-детектора. Из-за плохого разрешения твердотельного детектора часто возникает необходимость установить наличие серии спектральных линий данного элемента, когда идентификация отдельного пика неоднозначна, или пик ожидаемой линии скрыт другим элементом. В таких случаях обычно используются линейные маркеры или набираются спектры одного или более чистых элементов и воспроизводятся одновременно со спектром неизвестного образца для прямого их сравнения.

5.4.4. Диапазон спектрального приема

Термином «диапазон одновременного приема» обозначается часть спектра, которую можно измерить в любой момент времени. Для кристалл-дифракционного спектрометра будет измерено только то излучение, углы дифракции которого близки к выбранному углу Брэгга. Спектрометр с дисперсией по энергии, с другой стороны, имеет большой диапазон приема и, следовательно, будет обрабатывать все принятые импульсы. Однако термина «одновременное обнаружение» следует избегать, поскольку ранее было описано, что два фотона, входящие в детектор одновременно, фиксируются многоканальным анализатором ошибочно как один с суммарной энергией.

5.4.5. Максимальная скорость счета

Как уже показано на рис. 5.33, максимальная полезная скорость счета систем, работающих при оптимальном разрешении, составляет около 2000—3000 имп./с на полный диапазон энергий возбуждаемого рентгеновского излучения ($0-E_0$). Если имеется в виду состав второстепенных компонентов, то для элементов, представляющих интерес, это число следует уменьшить до сотни импульсов в секунду и, следовательно, для достиже-

ния необходимого уровня точности нужны большие времена счета. В случае кристалл-дифракционного спектрометра, настроенного на выбранный элемент, возможно получить скорость счета выше 50 000 имп./с без потери энергетического разрешения.

5.4.6. Минимальный размер зонда

Предыдущий пункт приводит прямо к обсуждению минимально возможного размера зонда для рентгеновского анализа. Для каждого типа источника и напряжения, как детально показано в гл. 2 (рис. 2.16), для любого заданного размера зонда существует максимальное значение тока. Для обычных источников из вольфрама ток зонда изменяется пропорционально диаметру луча в степени 8/3 и имеет при 20 кВ типичные значения 10^{-10} А для зонда диаметром 20 нм (200 Å), 10^{-8} А — для 100 нм (1000 Å) и 10^{-6} А — для 1000 нм (10 000 Å). В спектрометре с дисперсией по энергии при помощи детектора диаметром 4 мм, находящегося на расстоянии 1 см от образца из чистого никеля, можно получить скорость счета около 10^4 имп./с для угла выхода 35° при диаметре зонда 20 нм (10^{-10} А) и 100 %-ной квантовой эффективности. Как следует из рис. 5.33, скорость счета 10^4 имп./с является слишком высокой для реализации максимального энергетического разрешения, так что оператор должен либо отодвинуть детектор, уменьшить постоянную времени спектрометра с дисперсией по энергии, либо уменьшить ток зонда, перейдя к пятну меньшего размера. С другой стороны, соответствующая скорость счета для спектрометра с дисперсией по длинам волн составляла бы около 100 имп./с, что слишком мало для практического использования. Для массивных образцов (толщиной более нескольких микрометров) пространственное разрешение при химическом анализе не улучшается при использовании зондов с диаметром значительно меньше 1 мкм, поскольку объем области генерации рентгеновского излучения определяется рассеянием и глубиной проникновения электронов луча, а не размером зонда. Это демонстрируется на рис. 5.54, где показана серия расчетов рассеяния электронов и распределения генерации рентгеновского излучения, выполненных по методу Монте-Карло для зонда диаметром 0,2 мкм и гипотетического включения TaC размером 1 мкм в матрицу из Ni—Cr. Легко видеть, что траектории электронов и, следовательно, область генерации рентгеновского излучения, особенно при высоком напряжении, заметно превышают 1 мкм или 5-кратный диаметр зонда. Предельное значение диаметра зонда при исследовании таких образцов ниже нескольких сотен нанометров, поэтому полный анализ можно выполнить при форсировании тока зонда до 10 нА и использова-

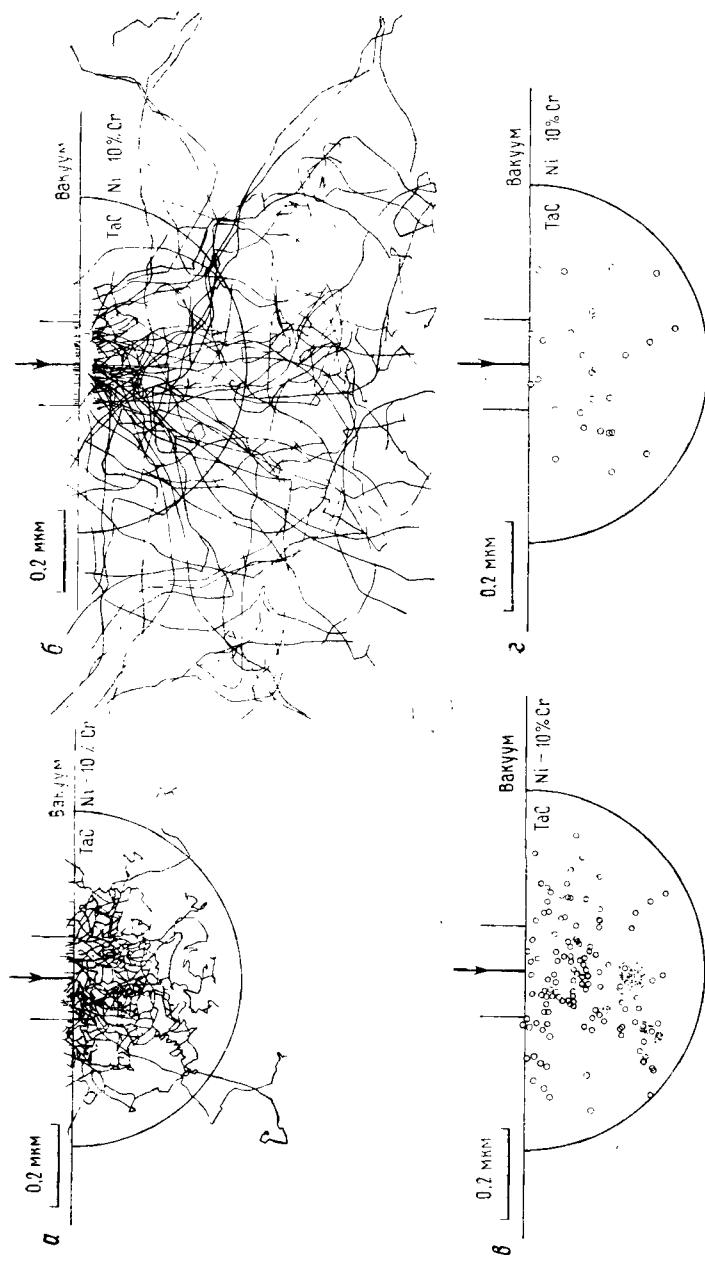


Рис. 5.54. Рассчитанное методом Монте-Карло взаимодействие пучка электронов диаметром 0,2 мкм с гипотетическим полусферическим (диаметр 1 мкм) включением TaC в матрице NiCr. Траектории электропроводности при $E_0=15$ кэВ (a), $E_0=30$ кэВ (b); распределение генерации рентгеновского излучения $T_{\text{ам},\alpha}$ при $E_0=15$ кэВ (a) и $E_0=30$ кэВ (b).

нии кристалл-дифракционного спектрометра, где можно реализовать преимущества высокой скорости счета в сочетании с высоким разрешением по энергии. Ситуация, однако, отлична при исследовании тонких пленок и биологических средств, где возможно пространственное разрешение, равное или даже меньше толщины пленки. В этом случае низкий выход рентгеновского излучения влечет за собой необходимость иметь детектор с высокой как геометрической, так и общей квантовой эффективностью, характерной для полупроводниковых детекторов. Именно по этой причине они успешно применяются как в растровых, так и в аналитических электронных микроскопах.

5.4.7. Скорость анализа

С практической точки зрения одним из основных достоинств спектрометра с дисперсией по энергии является скорость, с которой можно набирать и интерпретировать данные. Непрерывный набор в широком диапазоне энергий является основным преимуществом при проведении качественного анализа, которое компенсирует некоторые вышеуказанные недостатки. Кристалл-дифракционный спектрометр при механическом сканировании находится на каждой регистрируемой длине волны лишь в течение короткого промежутка времени от полного сканирования. Следовательно, при наблюдении за одним элементом или даже за частью фона информация обо всех остальных элементах отбрасывается. Так или иначе на измерение каждого отдельного пика приходится только от 1/100 до 1/1000 общего времени сбора данных, если только кристалл-дифракционный спектрометр специально не запрограммирован на переход в положение пика. В случае спектрометра с дисперсией по энергии при времени счета 100 с и скорости счета 2000 имп./с получаемый спектр содержит 200 000 импульсов. Даже если половина этого количества импульсов принадлежит фону, большинство измеряемых примесей, присутствующих в количестве, большем нескольких десятых процента, по всей видимости, будут обнаружены. Более того, при использовании линий-маркеров и других вспомогательных средств для интерпретации можно за несколько минут провести качественный анализ. В случае кристалл-дифракционного спектрометра необходимо использовать несколько кристаллов, охватывающих различные диапазоны длин волн, при этом типичное время набора и интерпретации данных 10—30 мин.

5.4.8. Спектральные артефакты

Система с кристалл-дифракционным спектрометром относительно свободна от такого типа спектральных артефактов, которые приводят к смещению положения максимума или неверному определению элемента. В спектрометре с дисперсией по энер-

гии, с другой стороны, имеется ряд осложнений, которые могут привести ничего не подозревающего оператора к затруднениям. Артефакты появляются на каждой стадии процесса спектральных измерений. Артефакты процесса обнаружения представляют собой уширение и искажение формы пика, пики потерь кремния, поглощение и пик внутренней флуоресценции кремния. Артефакты, возникающие при обработке импульсов, включают в себя наложение импульсов, суммарные пики и чувствительность к ошибкам при коррекции мертвого времени. Дополнительные артефакты появляются из-за окружения системы полупроводниковый детектор — микроскоп и включают микрофонные эффекты, наводки с земли и загрязнение маслом и льдом деталей детектора. Как в кристалл-дифракционном, так и в спектрометре с дисперсией по энергии может регистрироваться паразитное излучение (рентгеновское и электроны) от окружающих образец предметов, но из-за большего телесного угла сбора спектрометр с дисперсией по энергии более подвержен влиянию паразитного облучения. Однако из-за большого угла сбора такой спектрометр менее чувствителен к эффектам дефокусировки спектрометра при изменении положения образца.

В итоге это сравнение наводит на мысль, что достоинства спектрометров с дисперсией по энергии и кристалл-дифракционных компенсируют слабые стороны каждой из систем. Таким образом, видно, что два типа спектрометров скорее дополняют, а не конкурируют друг с другом. Ясно, что на современной стадии развития рентгеновского микроанализа оптимальной спектрометрической системой для анализа с максимальными возможностями является комбинация спектрометров с дисперсией по энергии и с дисперсией по длинам волн. В результате революции, произшедшей в развитии лабораторных мини-ЭВМ, стали доступными автоматические системы нескольких фирм-изготовителей, которые эффективно сопрягаются с кристалл-дифракционным спектрометром и с полупроводниковым детектором.

Приложение. Начальная установка детектора и проверка.

Большое разнообразие систем Si(Li)-спектрометр — многоканальный анализатор исключает необходимость специальных инструкций для надлежащей их установки и проверки, которые были бы применимы ко всем приборам. Фирма-изготовитель поставляет специальные инструкции по надлежащей установке и регулировке прибора. Действительную установку приходится выполнять самому исследователю. В этом разделе приводятся некоторые общие принципы и соображения, дополняющие инструкции фирм-изготовителей, которые освещают критические моменты в работе таких систем.

1. Прежде чем устанавливать Si(Li)-детектор в прибор, очень полезно проверить систему, отдельно возбуждая детектор

радиоактивным источником, предпочтительно ^{55}Fe . Источник ^{55}Fe испускает линии $\text{Mn}_{K\alpha}$ и $\text{Mn}_{K\beta}$ с пренебрежимо малым непрерывным спектром. Для регистрации рентгеновского спектра такого источника детектор должен помещаться на свободной от вибраций поверхности, например пенопласте, по крайней мере в 5 см от источника. Усилитель должен быть электрически изолирован от другой электроники. Следует выполнить рекомендуемые фирмой-изготовителем инструкции для получения оптимального разрешения. Полная скорость счета спектра должна быть 1000 Гц или меньше. Общее количество импульсов нужно набирать 100 000 или более. Лучше всего, если спектр можно сохранить в цифровой форме, записав на магнитной или бумажной ленте. В случае когда цифровая регистрация недоступна, спектр следует записать на ленте самописца в нескольких масштабах шкалы с центром в области $\text{Mn}_{K\alpha}$. Достижения спектра этого источника заключаются в следующем:

а. Спектр источника служит постоянным эталоном для раз принятых условий в системе. В случае вопросов о качестве системы, которые могут возникнуть в будущем, можно будет отметить уровень изменений.

б. Можно измерить разрешение при раз установленных условиях по полуширине $\text{Mn}_{K\alpha}$ -пика.

в. По отношению интенсивности пика к хвосту и асимметрии $\text{Mn}_{K\alpha}$ -пика можно измерить степень неполного сбора заряда. Отношение пик/хвостовая часть спектра измеряется как отношение количества импульсов в канале, соответствующем пику $\text{Mn}_{K\alpha}$ к количеству импульсов в канале фона при энергии, равной половине энергии $\text{Mn}_{K\alpha}$. Из-за малого количества импульсов фона их следует усреднять по крайней мере по 10 каналам. Для обычного детектора это отношение должно составлять 1000 : 1. Асимметрия $\text{Mn}_{K\alpha}$ -пика обычно определяется путем измерения полной ширины пика на уровне 0,1 от максимальной амплитуды, которая должна быть не хуже чем 1,9 полуширины.

2. После установки спектрометра в РЭМ или РМА необходимо получить спектр мишени из марганца, возбуждаемый электронным пучком с энергией 15—20 кэВ при тех же скорости счета и общем количестве импульсов на $\text{Mn}_{K\alpha}$, что и в эталонном спектре. Разрешение, получаемое в этом спектре, должно быть хуже разрешения эталонного спектра, но не более чем на несколько электронвольт. Если же разрешение ухудшается значительно и/или появляется большее число импульсов со стороны низких энергий, например рис. 5.34, б, может быть несколько возможных причин осложнений: микрофонный эффект, нарушение заземления между компонентами цепи (наводки с

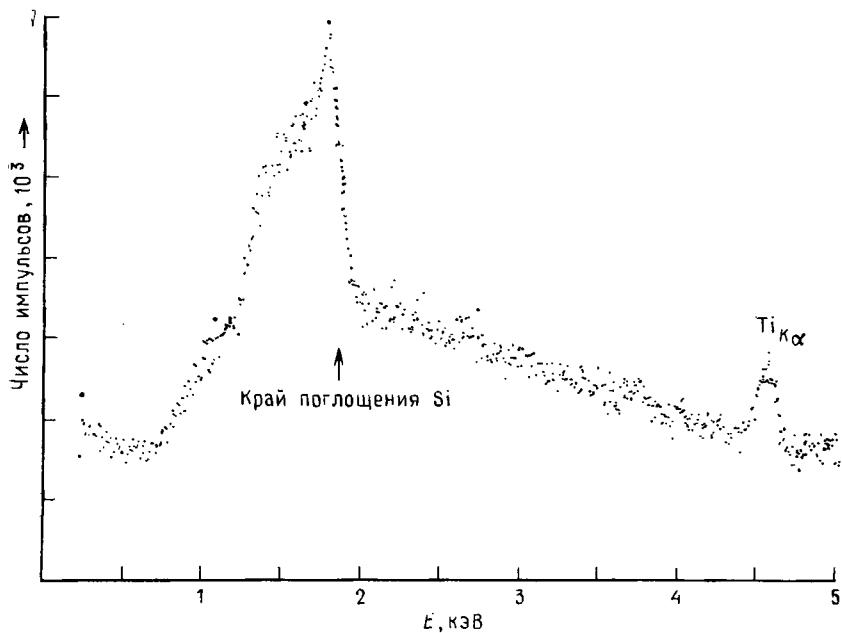


Рис. 5.55. Воздействуемый электронами спектр углерода, полученный с помощью Si(Li)-детектора с очень толстым «мертвым» слоем на поверхности кремния, что приводит к появлению пика края поглощения кремния с необычно высокой интенсивностью.

земли) и паразитное поле рассеяния от трансформаторов, компьютеров и т. д. Способ устранения этих помех зависит от конкретной ситуации. Наводки с земли обычно устраняются подсоединением всех частей системы к одному высококачественному заземлению и устраниением соединения их между собой.

3. При возбуждении сканирующим электронным лучом для уменьшения возможного загрязнения необходимо получить спектр со спектрографически чистого углерода.

Такой образец дает непрерывный спектр, не содержащий характеристических линий. Спектр, полученный с помощью обычного детектора (рис. 5.26), имеет следующие характеристики:

а. Интенсивность каналов с самой низкой энергией должна быть почти на уровне базовой линии, в пределах 3% от максимальной интенсивности горба непрерывного спектра. Если это не так, то возможными причинами являются недостаточно регулированный медленный канал дискриминатора, микрофонный эффект, наличие паразитного излучения или наводки с земли.

б. Как показано на примере спектра, полученного с помощью нормального детектора (рис. 5.26), в спектре всегда наблюдаются K -край поглощения кремния и пик внутренней флуо-

ресценции кремния. В случае аномального детектора край поглощения и пик флуоресценции кремния выражены значительно сильнее (рис. 5.55), и величина края поглощения может быть функцией напряжения смещения на кремниевом детекторе.

4. После этого исследователь должен проанализировать весь непрерывный спектр углерода вплоть до энергии электронов пучка для выявления других артефактов. В частности, присутствие любых характеристических пиков (рис. 5.55) указывает на паразитное излучение и на возможный его источник.

5. Для проверки линейности системы по энергии следует получить спектры элементов, которые дают характеристические линии в заданном энергетическом интервале.

6. Отсутствие наложения импульсов следует проверять в зависимости от энергии рентгеновского излучения и скорости счета. Схема должна хорошо работать для изучения с энергией, равной энергии $Si_{K\alpha}$ и выше. При энергиях ниже $Si_{K\alpha}$ схема часто работает менее удовлетворительно. Спектры на рис. 5.32, а и б, иллюстрирующие оптимальную регулировку системы (максимальное разрешение и максимально возможная скорость счета), демонстрируют удовлетворительное устранение наложения импульсов для кремния и почти полное несрабатывание для магния. В спектре магния наблюдается непрерывный спектр за счет наложения ниже пика удвоенной и даже утроенной энергии. В спектре кремния наблюдается только пик с удвоенной энергией, соответствующий совпадению в пределах временного разрешения схемы устранения наложения импульсов. Оценкой качества работы служит область вблизи пика удвоенной энергии $K\alpha$ кремния, который должен быть меньше 1/200 основного пика при допустимых скоростях счета в системе.

7. Для проведения точного количественного анализа следует проверить работу цепи коррекции мертвого времени. Образование рентгеновского излучения в образце при любой энергии пучка пропорционально току пучка, бомбардирующего образец. Этот факт дает контролируемый способ изменения скорости счета на входе спектрометрической системы. Плоская мишень, состоящая из чистого элемента, например железа, сканируется пучком с энергией 15—20 кэВ. Ток вначале выбирается таким, чтобы скорость счета всего спектра составляла примерно 500 имп./с. Ток пучка измеряется цилиндром Фарадея. Затем строится зависимость интегрального количества импульсов в пике (пик плюс фон) от тока пучка для фиксированного рабочего времени (например, 100 с). График зависимости количества импульсов от тока будет иметь линейный характер в пределах тех скоростей счета, где механизм коррекции мертвого времени работает надлежащим образом.

Глава 6

КАЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Первой стадией анализа неизвестного образца является идентификация присутствующих в нем элементов, т. е. качественный анализ. Качественный анализ часто считают простым, не заслуживающим внимания методом. Читатель найдет значительно больше ссылок на работы, посвященные количественному анализу, чем качественному, которым, за небольшими исключениями в литературе, пренебрегали [109]. Если элементный состав образца определен неверно, то очевидно, что бесмысленно говорить о точности окончательного количественного анализа. В качестве общего замечания следует отметить, что идентификацию основных элементов, входящих в состав образца, обычно можно проводить с высокой степенью достоверности, но при рассмотрении малых добавок или следов элементов могут возникнуть ошибки, если не уделить должного внимания проблемам наложения спектров, артефактам и мультиплетности спектральных линий. Из-за различий в подходе к качественному анализу с помощью кристалл-дифракционного спектрометра и спектрометра с дисперсией по энергии эти устройства будут рассматриваться отдельно.

Термины «основные элементы», малые добавки и «следы» в применении к компонентам образца в данном разделе не определяются, и, следовательно, их использование несколько субъективно. Мы будем пользоваться следующим произвольным критерием: основные элементы при содержании 10 вес. % или выше, малые добавки при содержании 0,5—10 вес. % и следы менее 0,5 вес. %.

При проведении качественного анализа мы должны пользоваться информацией различного типа. Прежде всего это знание точных энергий характеристических рентгеновских пиков для каждого элемента. Такая информация имеется в виде табличных данных, которые могут быть представлены в удобной форме «энергетической линейки» (United Scientific, 1978; Ortec, 1977) или графиков, или в случае сложных многоканальных анализаторов на основе мини-ЭВМ энергия рентгеновского пика задается маркером на экране («KLM-маркер»). Исследователь, использующий эти средства, должен представлять себе их неко-

торые возможные недостатки. На энергетических линейках и даже с помощью «*KLM*-маркеров» некоторых мини-ЭВМ могут быть перечислены не все наблюдаемые на практике пики рентгеновского излучения. Зачастую линии $L\text{I}$, $L\eta$, $M\xi$ и $M_{\text{II}}N_{\text{IV}}$ опускаются на практике, а очень часто эти линии регистрируются. Не зная об их существовании, можно ошибочно приписать эти линии другим элементам, которые на самом деле отсутствуют. Исчерпывающая таблица рентгеновских линий (например, справочник Бердена [113]) является наиболее полным вариантом справочника, но он часто излишне подробен. Например, этот справочник содержит 25 линий L -серии. Даже если интегральное число импульсов спектра достигнет величины 5 000 000, только девять из них будут обычно наблюдаваться в спектре, полученном с помощью полупроводникового детектора высокого качества. Остальные (6 линий) будут иметь низкую относительную интенсивность или совпадут с другими линиями этой серии. Следует отметить, однако, что с помощью кристалл-дифракционного спектрометра, обладающего более высоким разрешением, можно увеличить число обнаруживаемых линий, что потребует обращения к подробному справочнику рентгеновского излучения.

В качестве вспомогательного средства для качественного анализа с использованием полупроводникового спектрометра в работе представлены графически рентгеновские линии, наблюдаемые в спектрах, полученных с помощью высококачественного спектрометра с дисперсией по энергии (интегральная интенсивность 5 000 000 импульсов) в диапазоне 0,70–10 кэВ (рис. 6.1). С помощью такого графика удобно определять энергию рентгеновских линий и, кроме того, быстро оценивать возможные эффекты их взаимного влияния. Показано также влияние спектрального уширения для полупроводникового спектрометра с разрешением 155 эВ, что позволяет оценить перекрытие пиков. Рис. 6.1 в сочетании с таблицей (или «*KLM*-маркерами») энергий рентгеновских линий является вспомогательным для качественного анализа средством. Для правильной идентификации пики необходимо знать точные (до 10 эВ) значения энергий рентгеновских линий.

Второй важной частью информации, с которой исследователь должен быть хорошо знаком, является понятие о серии рентгеновских пиков для данного элемента. Если энергия пучка выше критической энергии возбуждения оболочки или подоболочки, они ионизируются и будут иметь место все возможные с участием этих оболочек переходы, приводя к появлению целой серии пиков данного элемента, которая будет усложняться по мере усложнения электронной структуры его атома. При энергии пучка 15 кэВ или выше будут возбуждаться все возможные

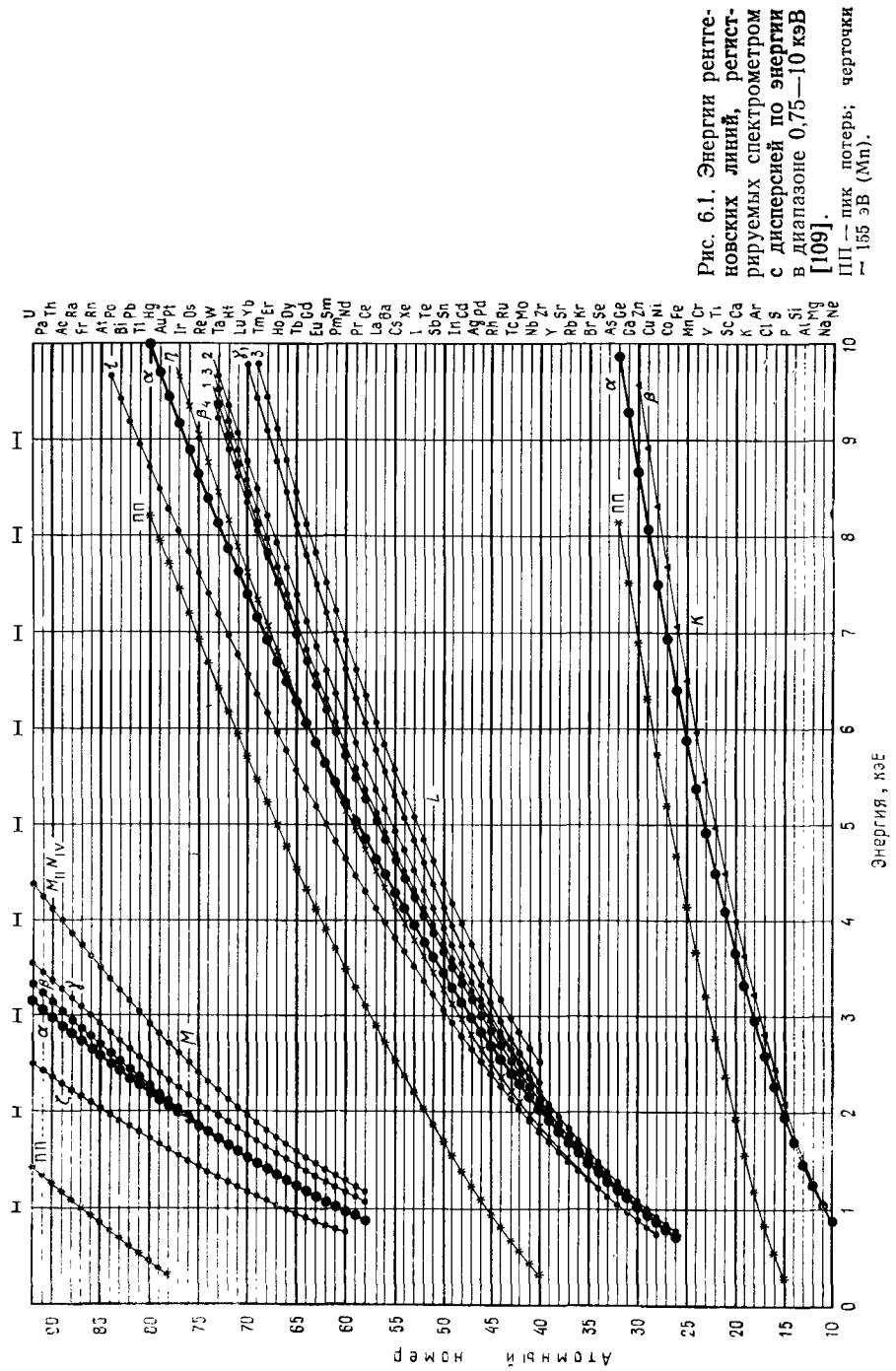


Рис. 6.1. Энергии рентгеновских линий, регистрируемых спектрометром с дисперсией по энергии в диапазоне 0,75—10 кэВ [109].

III — пик потерь; черточки
— 155 эВ (Мп).

линии элемента в диапазоне энергий 0,75—10 кэВ. Присутствие в спектре всех возможных линий элемента повышает достоверность идентификаций этого элемента. Линии элемента должны появляться все вместе, поэтому отсутствие какой-либо линии должно немедленно наводить на мысль о том, что идентификация проведена неверно и что в данном энергетическом диапазоне следует искать другие возможные элементы.

6.2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРОМЕТРА С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ЭНЕРГИИ

6.2.1 Рентгеновские линии

Рентгеновский спектрометр с дисперсией по энергии является удобным средством для качественного рентгеновского микролитерального анализа. Тот факт, что весь спектр, представляющий интерес (область от 0,75 до 20 кэВ (или до энергии пучка)), может быть получен одновременно, обеспечивает возможность быстрой оценки состава образца. Так как эффективность Si(Li)-детектора фактически постоянна (около 100%) в диапазоне энергий 3—10 кэВ, относительные интенсивности пиков для серий рентгеновских линий элементов близки к значениям, генерируемым в образце. В качестве негативной стороны следует отметить сравнительно низкое по сравнению с кристалл-дифракционным спектрометром энергетическое разрешение спектрометра с дисперсией по энергии, что часто приводит к проблемам, связанным с взаимодействием спектров, таких, как невозможность разделения линий рентгеновских серий разных элементов при низких энергиях (<3 кэВ). Кроме того, наличие спектральных артефактов, таких, как пики потерь или суммарные пики, усложняет спектр, особенно когда рассматриваются пики с низкой относительной интенсивностью.

Чтобы облегчить идентификацию неизвестных элементов, полезно рассмотреть вид *K*-, *L*- и *M*-серий в спектрах, полученных с помощью Si(Li)-детектора, в зависимости от их положения в энергетическом диапазоне 0,7—10 кэВ. Для рентгеновского излучения с энергией выше приблизительно 3 кэВ разделение по энергии отдельных линий рентгеновских серий достаточно велико, и, несмотря на уширение, вводимое Si(Li)-детектором с обычным разрешением 150 эВ ($M_{p_{K\alpha}}$), можно установить наличие более чем одной линии. Вид обычных *K*-, *L*- и *M*-серий линий в диапазоне энергий 3—10 кэВ показан на рис. 6.2—6.3.

Важной информацией при идентификации элементов является ориентировочная высота линий в серии. *K*-серия состоит из

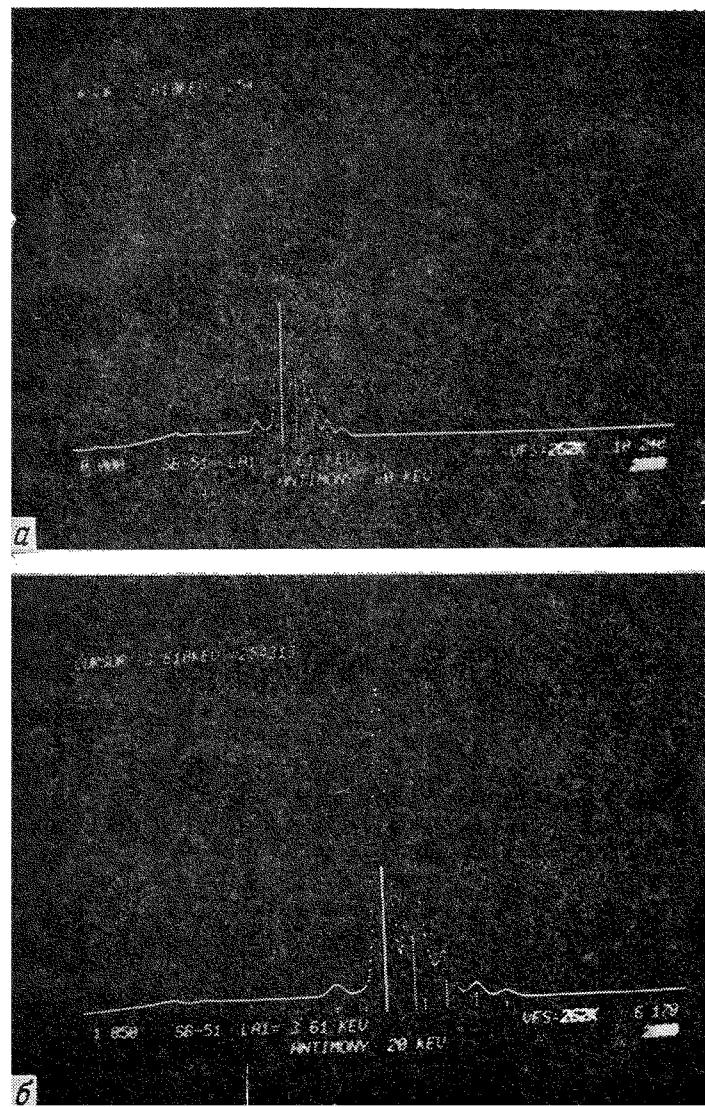


Рис. 6.2. Спектр сурьмы, 20 кэВ (0—10,24 кэВ) (а); растянутый спектр $L\alpha$ серни Sb (б).

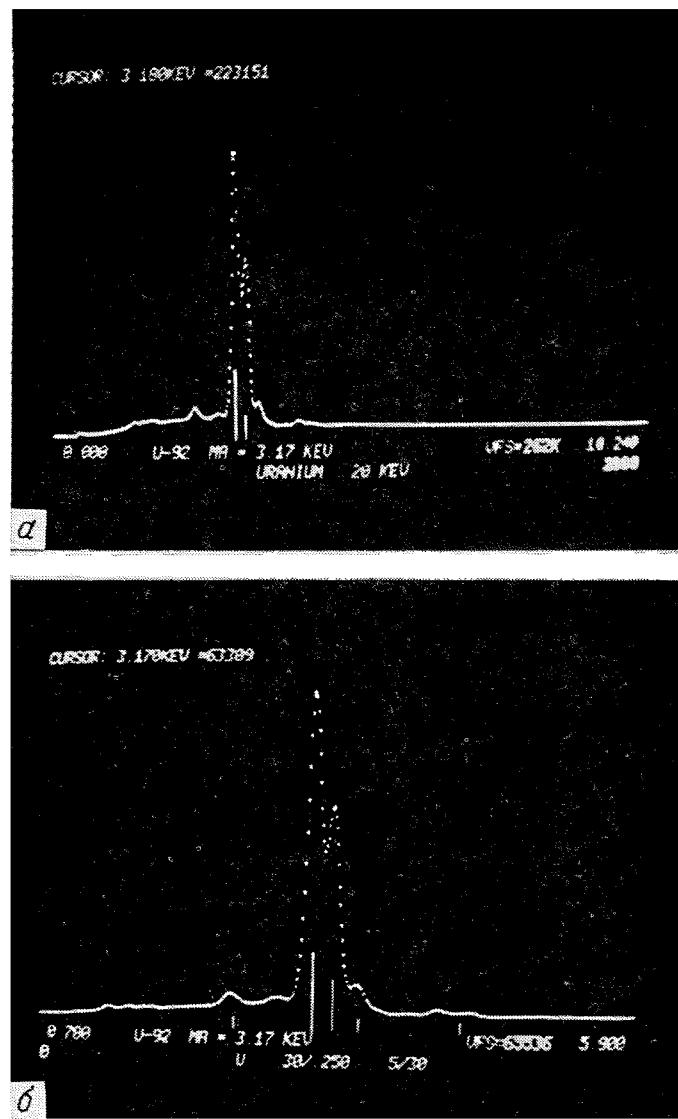


Рис. 6.3. Спектр урана, 20 кэВ (0—10,24 кэВ) (a); растянутый спектр *M*-серии У (б).

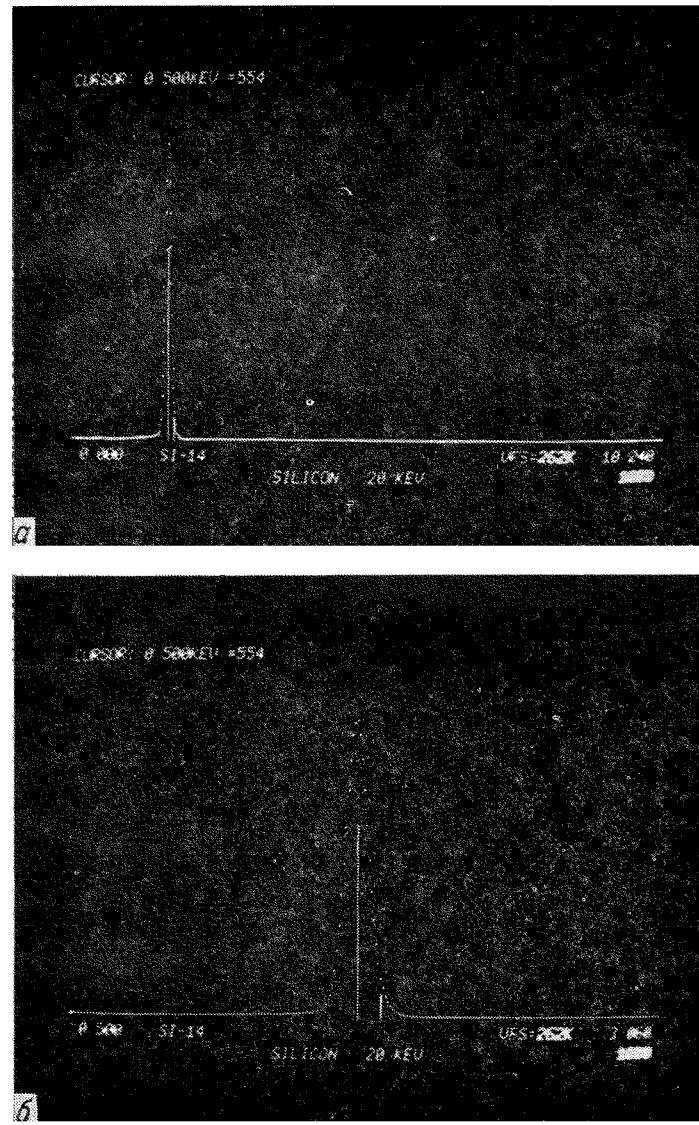


Рис. 6.4. Спектр кремния, 20 кэВ (0–10,24 кэВ) (а); растянутый спектр Si_K.

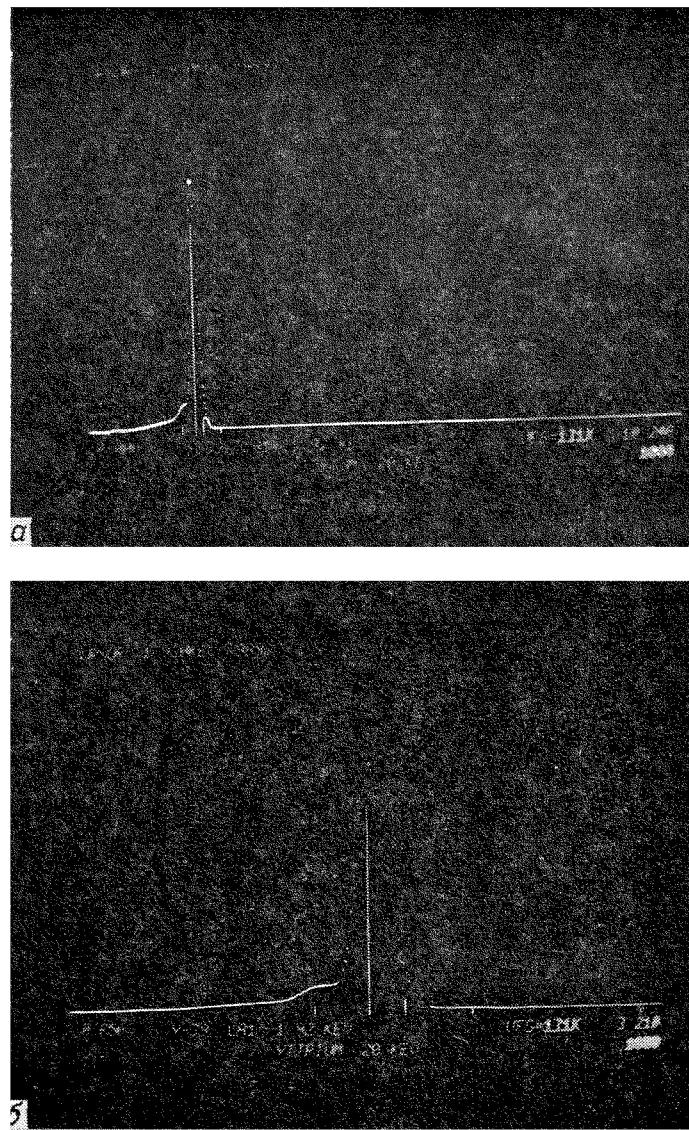


Рис. 6.5. Спектр иттрия, 20 кэВ (0—10,24 кэВ) (а); растянутый спектр L рии Y (б).

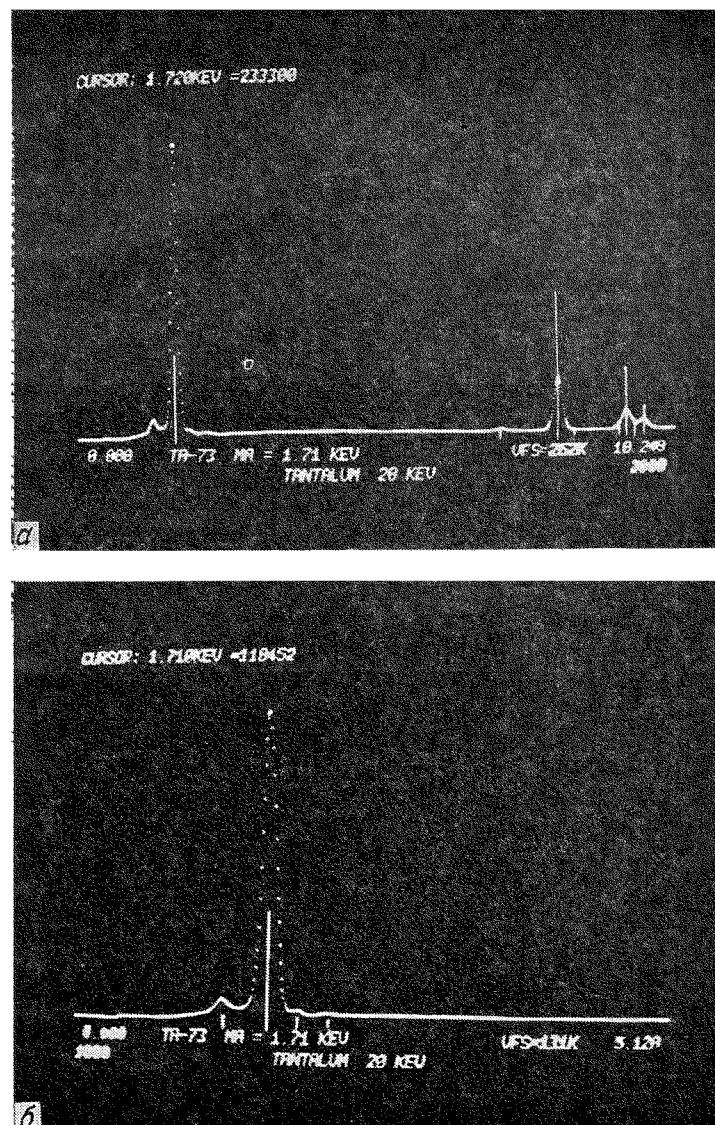


Рис. 6.6. Спектр tantalа, 20 кэВ (0—10,24 кэВ) (а); растянутый спектр Та_M (б).

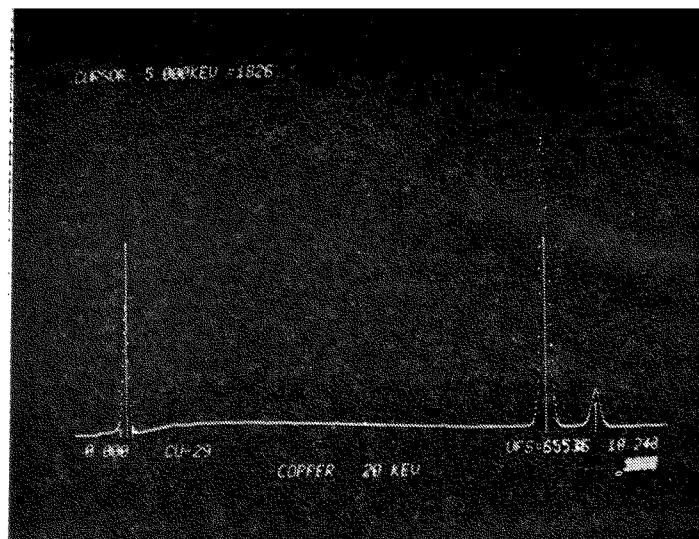


Рис. 6.7. Спектр меди, 20 кэВ (0—10,24 кэВ), демонстрирующий *K*- и *L*-серии.

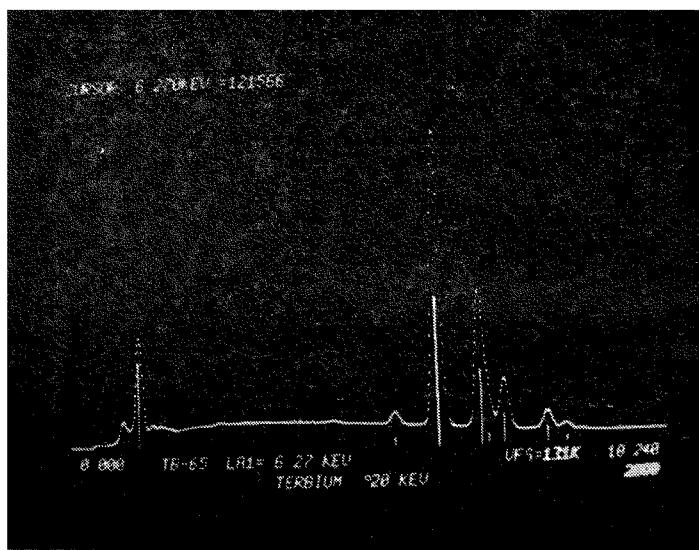


Рис. 6.8. Спектр тербия, 20 кэВ (0—10,24 кэВ), демонстрирующий *L*- и *M*-серии.

двух отдельных линий K_{α} (1) и K_{β} (0,1). Когда эти пики разрешены, отношение интенсивностей K_{α} к K_{β} равно приблизительно 10:1, и это отношение должно сохраняться при идентификации элемента. Любое заметное отклонение от этой величины должно навести на мысль о неверной идентификации или о присутствии второго элемента. L -серии состоят из следующих линий: L_{α} (1), L_{β_1} (0,7), L_{β_2} (0,2), L_{β_3} (0,08), L_{β_4} (0,05), L_{γ_1} (0,08), L_{γ_3} (0,03), L_I (0,04) и L_{II} (0,01), а M -серии—из M_{α} (1), M_{β} (0,6), M_{γ} (0,05), M_{ϕ} (0,06) и $M_{II}N_{IV}$ (0,01)-линий. Числа в скобках дают лишь приблизительные значения относительных интенсивностей, так как они меняются в зависимости от рассматриваемого элемента.

Ниже 3 кэВ линий K -, L - и M -серий разнятся по энергии настолько незначительно, что пики не разрешаются Si(Li)-спектрометром. Как выглядят эти серии при энергии ниже 2 кэВ, иллюстрируется на рис. 6.4 (Si_K , 1,74 эВ), рис. 6.5 (Y_L , 1,92 кэВ) и рис. 6.6 (Ta_M , 1,71 кэВ). Следует отметить, что K -пики имеют почти гауссову форму (из-за уменьшения относительной высоты K_{β} -пика примерно до 0,01 высоты пика K_{α}), в то время как L - и M -линии асимметричны из-за наличия в окрестности главного пика нескольких неразрешенных пиков значительной высоты. Поскольку в спектре будут наблюдаться все рентгеновские линии, для которых энергия пучка выше критической энергии возбуждения, то нужно локализовывать все линии данного элемента. Рассматривая диапазон энергий 0,7—10 кэВ, можно заменить, что если в спектре появляется высокоэнергетическая K -линия [6,4 кэВ (железо) и выше], то в спектре также будет и низкоэнергетическая L -линия элемента. На рис. 6.7 такая ситуация показана для K - и L -линий меди. Аналогично, если наблюдается высокоэнергетическая L -линия [4,8 кэВ (церий) или выше], то низкоэнергетическая M -линия также будет присутствовать. На рис. 6.8 такая ситуация показана для L - и M -линий тербия. Из-за существенных различий в характере генерации и поглощения низко- и высокоэнергетического рентгеновского излучения в качественном анализе невозможно использовать относительные высоты пиков между K -, L - или M -сериями.

6.2.2. Основные указания для проведения качественного анализа при помощи спектрометра с дисперсией по энергии

Основываясь на предыдущем обсуждении, мы можем предложить ряд указаний для проведения качественного анализа:

Общие указания. а. Для идентификации следует использовать только статистически достоверные пики. Минимальная величина пика P должна превышать устроенное значение среднеквад-

ратичного отклонения фона в месте, соответствующем положению пика, т. е. $P > 3(\bar{N}_B)^{1/2}$. Высоту пика можно приблизительно оценить непосредственно на экране визуального наблюдения спектрометра, измеряя статистический разброс фона на каждой стороне пика. «Ширина» линии фона, обусловленная статистическими флуктуациями счета в каналах многоканального анализатора, служит мерой $(\bar{N}_B)^{1/2}$. Высота пика, следовательно, должна быть по крайней мере в 3 раза больше этой ширины. Если из-за статистических флуктуаций счета трудно решить, имеется ли пик на фоне непрерывного излучения, то для его разрешения следует накопить большее число импульсов в спектре. (Более подробная информация о пределе обнаружения приведена в гл. 8.)

б. Для удовлетворения требований п. а и для получения соответствующего числа импульсов в спектре соблазнительно использовать высокую скорость счета. Однако с увеличением скорости счета системы с дисперсией по энергии все более подвержены действию артефактов, например появлению суммарных пиков. Для спектрометров с дисперсией по энергии при наилучшем их энергетическом разрешении максимальная общая скорость счета спектра на входе должна быть ниже 3000 имп./с. То, что мертвое время должно быть ниже 30%, является ограничительным фактором с другой стороны.

в. Si(Li)-спектрометр следует калибровать таким образом, чтобы положение пиков находилось в пределах 10 эВ от табулированных значений. Следует помнить, что из-за дрейфа усилителя калибровку нужно часто проверять.

г. Для обеспечения соответствующего перенапряжения, необходимого для возбуждения рентгеновских линий в диапазоне 1—10 кэВ, следует использовать электронный пучок с энергией 15—30 кэВ. Использование электронного луча с энергией 20 кэВ является разумным компромиссом между требованиями получения соответствующего перенапряжения и уменьшения поглощения в образце, которое растет с ростом энергии и глубины проникновения пучка в образец.

д. При проведении точного качественного анализа нужно следовать добросовестному «бухгалтерскому методу». При идентификации элемента следует отметить все рентгеновские линии в возможных возбуждаемых сериях, особенно линии с низкой относительной интенсивностью. Таким образом можно избежать последующей неверной идентификации этих слабо интенсивных линий в сериях, приписывая их другим элементам с малой концентрацией или следам элементов. По мере определения каждого элемента следует отмечать такие артефакты, как пики потерь и суммарные пики, связанные с высокоинтенсивными пика-

ми. Следует отметить пики, обусловленные паразитным возбуждением в камере образца («систематические пики»), описанные в гл. 5.

Специальные указания. а. Отрегулировать вертикальное усиление многоканального анализатора так, чтобы все пики находились в поле экрана. Начинать работу следует с высокоэнергетической части спектра и спускаться по энергии вниз, так как линии K -, L - и M -серий лучше разделяются при высоких энергиях и вероятность того, что они будут разрешены, больше.

б. Определить энергию большого пика. Если она близка к энергии K_{α} -линии элемента, немедленно найти K_{β} -линию, высота которой составляет примерно 10% высоты K_{α} -пика. K_{α} - и K_{β} -линии элементов, начиная с серы (2,31 кэВ), будут разрешаться обычным Si(Li)-спектрометром.

в. Если пара K_{α} и K_{β} не соответствует неизвестному элементу, следует проверить L -серию, учитывая мультиплетность высокointенсивных L -линий: L_{α} (1), $L_{\beta 1}$ (0,7), $L_{\beta 2}$ (0,2), $L_{\gamma 1}$ (0,08), $L_{\gamma 2}$ (0,03), L_{δ} (0,04) и L_{ζ} (0,01), которые следует отыскать для подтверждения идентификации.

г. Линии M -серии можно наблюдать для элементов, начиная с церия. Хотя линии M_{α} (1) и M_{β} (0,6) плохо разрешаемы, линии с меньшей интенсивностью M_{ζ} (0,06), M_{γ} (0,05) и $M_{\mu}N_{\nu}$ (0,01) отделены от главного пика и обычно их можно наблюдать. Следует помнить, что даже у урана M -линии имеют энергию 3,5 кэВ или меньше.

д. При низкой энергии рентгеновского излучения (меньше 3 кэВ) разделение пиков и предельное разрешение Si(Li)-спектрометра будут, по-видимому, ограничивать идентификацию элементов только одним пиком. Помните, что низкоэнергетическим L - или M -линиям будут сопутствовать высокоэнергетические K - или L -линии в диапазоне энергий 4—20 кэВ, которые могут помочь при идентификации.

е. Когда элемент идентифицирован, прежде чем обрабатывать спектр, следует отметить все линии всех серий (K , L или M) этого элемента. Далее, должны быть установлены и отмечены пики потерь и суммарные пики, связанные с главными пиками элемента. Величина пика потерь составляет постоянную часть основного пика, изменяясь от примерно 1% для $P_{K_{\alpha}}$ до 0,01% для $Zn_{K_{\alpha}}$. Величина суммарного пика зависит от скорости счета.

ж. Когда все высокointенсивные пики в спектре идентифицированы и установлены все линии серий и спектральные артефакты, исследователь может переходить к расшифровке пиков малой интенсивности. Любые пики малой интенсивности, которые остались не идентифицированными после применения выше-

описанной процедуры, следует отнести к элементам с низкими концентрациями. Помните, что для малых добавок или следов элементов в серии можно видеть только α -линии. Линии серий с более низкими относительными интенсивностями будут, по всей вероятности, теряться в статистических флюктуациях фона. В результате степень достоверности, с которой можно идентифицировать малые добавки или следы элементов, значительно хуже, чем для основных элементов. Если важно идентифицировать наличие малых добавок или следов элементов, необходимо набирать спектр, содержащий большее число импульсов. Во многих случаях для большей надежности в идентификации малых добавок или следов элементов может возникнуть необходимость провести качественный анализ с помощью кристалл-дифракционного спектрометра.

к. И, наконец, используя рис. 6.1, исследователь должен выяснить, какие пики могут быть скрыты за счет взаимного влияния пиков. Если же важно знать, присутствуют ли эти элементы, необходимо обратиться к анализу с помощью кристалл-дифракционного спектрометра.

6.2.3. Характерные перекрытия пиков при качественном анализе с помощью спектрометра с дисперсией по энергии

Ограниченнное энергетическое разрешение спектрометра с дисперсией по энергии часто сталкивает исследователя с серьезной проблемой перекрытия пиков. Во многих случаях перекрытие пиков настолько велико, что с помощью Si(Li)-спектрометра невозможно провести анализ для представляющего интерес элемента. Проблемы, связанные с перекрытием, делятся на два класса: 1) неверная идентификация пиков и 2) невозможность разделения двух перекрывающихся пиков, даже если исследователю известно, что они оба присутствуют. Вывести строгий критерий перекрытия на основе рассмотрения статистики трудно. В большинстве случаев, однако, почти невозможно разглядеть два пика, разделенных менее чем на 50 эВ, независимо от используемого метода разделения пиков. Исследователь должен проверять возможность перекрытий в пределах 100 эВ от пика, представляющего для него интерес. Если проблема заключается в идентификации и измерении пика малых добавок в окрестности главного пика основного элемента, она еще больше усложняется, так как перекрытие может быть значительным даже при разделении пиков на 200 эВ для объектов, содержащих наряду с основными элементами малые добавки. Если пики разрешаются только частично за счет перекрытия, то энергии каналов обоих пиков будут смещаться на 10–20 эВ от ожи-

Таблица 6.1. Распространенное взаимное влияние в рентгеноовском микроанализе биологических объектов

Элемент для окрашивания или фиксации	Взаимодействующая рентгеноовская линия	Элемент, спектр которого может искажаться	Подверженная искажению рентгеноовская линия
U	M	K, Cu, Ti	K_{α}
		Cd, In, Sn, Sb, Ba	L_{α}
Os	M	Al, P, S, Cl	K_{α}
		Sr	L_{α}
Pb	M	S, Cl	K_{α}
		Mo	L_{α}
Ru	L	As, Se	K_{α}
		S, Cl, K	K_{α}
Ag	L	Cl, K	K_{α}
As	L	Na, Mg, Al	K_{α}
Cu (сетка)	L	Na	K_{α}
Биологические элементы			
K	K_{β}	Ca	K_{α}
Zn	L_{α}	Na	K_{α}

даемого значения. Такое явление наблюдается в спектре в серии меди (рис. 6.7), где неразрешаемые $\text{Cu}_{L_{\alpha}}$ и $\text{Cu}_{L_{\beta}}$ пики образуют одиничный пик, причем пик попадает в канал, энергия которого на 10 эВ выше энергии $\text{Cu}_{K_{\alpha}}$. Поскольку K - и L -линии меди часто используются в качестве калибровочных линий в спектрометре с дисперсией по энергии, наложение пиков в серии может привести к ошибкам при калибровке до 10 эВ на низкоэнергетическом конце спектра непосредственно, если использовать энергию излучения $\text{Cu}_{L_{\alpha}}$. Лучше калибровать систему по низко- и высокоэнергетической K -линии, например, чистых Mg или Zn.

Из-за мультиплетности рентгеновских линий и большого количества элементов невозможно учесть все значительные помехи. График на рис. 6.1 удобно использовать для оценки возможных взаимных влияний при любой представляющей энергии, проводя вертикальную линию и замечая все линии, находящиеся в пределах выбранного энергетического окна с каждой стороны.

Важно учесть взаимное влияние элементов, которое является следствием перекрытия пиков в часто встречающихся сложных системах. Это сделано ниже для биологических образцов, подготовленных обычным способом, и некоторых систем, используемых в материаловедении.

Таблица 6.2. Распространенное взаимное влияние при исследовании материалов в рентгеновском микроанализе

Элемент	Взаимодействующая рентгеновская линия	Элемент, спектр которого может искажаться	Подверженная искажению рентгеновская линия
Ti	K_{β}	V	K_{α}
V	K_{β}	Cr	K_{α}
Cr	K_{β}	Mn	K_{α}
Mn	K_{β}	Fe	K_{α}
Fe	K_{β}	Co	K_{α}
Pb	M_{α}	S	K_{α}
		Mo	L_{α}
Si	K_{α}	Ta	M_{α}
Ba	L_{α}	Ti	K_{α}

1. *Анализ биологических образцов с помощью спектрометра с дисперсией по энергии.* Множество помех из-за взаимного влияния встречающихся в рентгеновском микроанализе биологических объектов возникает из-за использования тяжелых металлов для фиксации и окрашивания образцов в процессе приготовления. Тяжелые металлы имеют L - и M -серии рентгеновских линий в диапазоне энергий 1—5 кэВ, которые могут взаимодействовать с K -линами материалов с низким атомным номером, от Na до Ca, важных для биологии. В табл. 6.1 указаны основные красители из тяжелых металлов и элементы, для которых имеет место значительное перекрытие пиков.

2. *Анализ с помощью спектрометра с дисперсией по энергии в материаловедении.* Из-за большого числа элементов, по которым проводят анализ в материаловедении, число возможных взаимных влияний значительно больше, чем при анализе биологических образцов, и исследователь во избежание ошибок должен постоянно контролировать себя. Особенно коварно взаимное влияние в первых сериях переходных металлов, где K_{β} -линия элемента взаимодействует с K_{α} -линией следующего элемента с более высоким атомным номером, как показано в табл. 6.2. В аналитических системах для количественного анализа с помощью Si(Li)-спектрометра можно проводить коррекцию этих помех. При качественном анализе, однако, когда рентгеновские линии малых добавок искажаются из-за влияния линий основных элементов, часто бывает невозможно обнаружить присутствие малой добавки.

Примером часто встречающейся ситуации является взаимное влияние S_{K^-} , Mo_L - и Pb_M -линий, которые расположены в энерге-

тическом интервале величиной всего в 50 эВ. Спектральное наложение такого типа не может быть разрешено.

6.2.4. Примеры качественного анализа с помощью спектрометра с дисперсией по энергии

1. *Зуб крысы.* Спектр, показанный на рис. 6.9, а, был получен с области, образующей минерализованную ткань зуба крысы. Следуя вышеописанной процедуре, мы вначале установили, что пики с энергией 3,69 и 4,01 кэВ соответствуют $\text{Ca}_{K\alpha}$ и $\text{Ca}_{K\beta}$ (рис. 6.9, б). В области более низких энергий пики с энергиями 2,015 кэВ и 2,310 кэВ, по-видимому, также являются $K_{\alpha}-K_{\beta}$ -парой, но если $P_{K\alpha}$, как установлено, соответствует энергии пика 2,015 кэВ, то пик $P_{K\beta}$ не разрешается (рис. 6.9, в). Дальнейшее исследование показало, что пик с энергией 2,310 кэВ является $S_{K\alpha}$ (рис. 6.9, г). Представляет интерес разрыв непрерывности фона точно ниже $\text{Ca}_{K\alpha}$, который может быть пиком, но с амплитудой, близкой к пределу $3(\bar{N}_B)^{1/2}$. Ни пик потерь $\text{Ca}_{K\alpha}$, ни суммарный пик $P_{K\alpha}$ не лежат в этой области энергий. При дальнейшем накоплении спектра (рис. 6.9, д) подтвердилось, что это — пик $K_{K\alpha}$, а пик $K_{K\beta}$ находится под пиком $\text{Ca}_{K\alpha}$. Возможное взаимодействие главных пиков ($\text{Ca}_{K\alpha}:\text{Sb}, \text{Te}; P_{K\alpha}:\text{Y}, \text{Zr}$) не соответствует элементам, имеющимся в данной системе.

2. *Многокомпонентное стекло.* Спектр сложного, многокомпонентного стекла, полученный с помощью спектрометра с дисперсией по энергии, показан на рис. 6.10, а. Найдено, что на высокоэнергетическом конце пики с энергией 6,40 и 7,06 кэВ соответствуют $\text{Fe}_{K\alpha}$ и $\text{Fe}_{K\beta}$ (рис. 6.10, б). Следует отметить, что пик $\text{Fe}_{L\alpha}$ с энергией 0,704 кэВ не наблюдается из-за сильного поглощения. Следующую серию из четырех пиков вблизи 4,5 кэВ можно было бы приписать $\text{Ti}_{K\alpha}, K_{\beta}$ и $\text{V}_{K\alpha}, K_{\beta}$. Однако ни положения пиков, ни их относительные высоты не соответствуют им. Эта серия представляет собой *L*-серию Ba : L_{α} (4,47), $L_{\beta 1}$ (4,83), $L_{\beta 2}$ (5,16), $L_{\gamma 1}$ (5,53), а остальные линии серии не разрешаются (рис. 6.10, в). Пики с энергией 3,69 и 4,01 кэВ являются $\text{Ca}_{K\alpha}$ и $\text{Ca}_{K\beta}$ (рис. 6.10, г). В области низких энергий пик с энергией 1,74 кэВ идентифицирован как $\text{Si}_{K\alpha}$ (рис. 6.10, д) и с энергией 1,49 кэВ — как $\text{Al}_{K\alpha}$ (рис. 6.10, е). При увеличении вертикального усиления пиков с низкой интенсивностью, за исключением тех, которые связаны с артефактами, не обнаружено. Заметим, что в этом примере влияние *L*-серии бария настолько значительно, что если было бы важным обнаружить присутст-

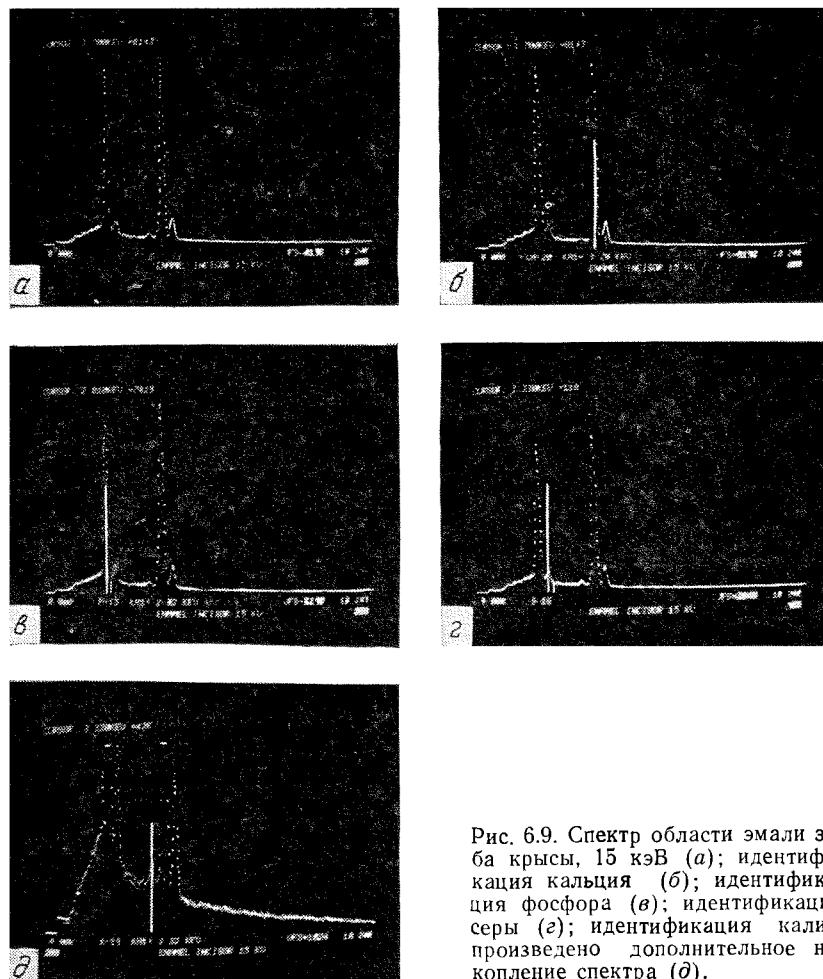


Рис. 6.9. Спектр области эмали зуба крысы, 15 кэВ (а); идентификация кальция (б); идентификация фосфора (в); идентификация серы (г); идентификация калия, произведено дополнительное накопление спектра (д).

вие Ti или V, необходимо провести анализ с помощью кристалл-дифракционного спектрометра.

6.3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ КРИСТАЛЛ-ДИФРАКЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА

6.3.1. Измерение рентгеновских линий

При качественном анализе с помощью кристалл-дифракционных спектрометров идентификация элементов в образце производится путем определения углов, при которых удовлетво-

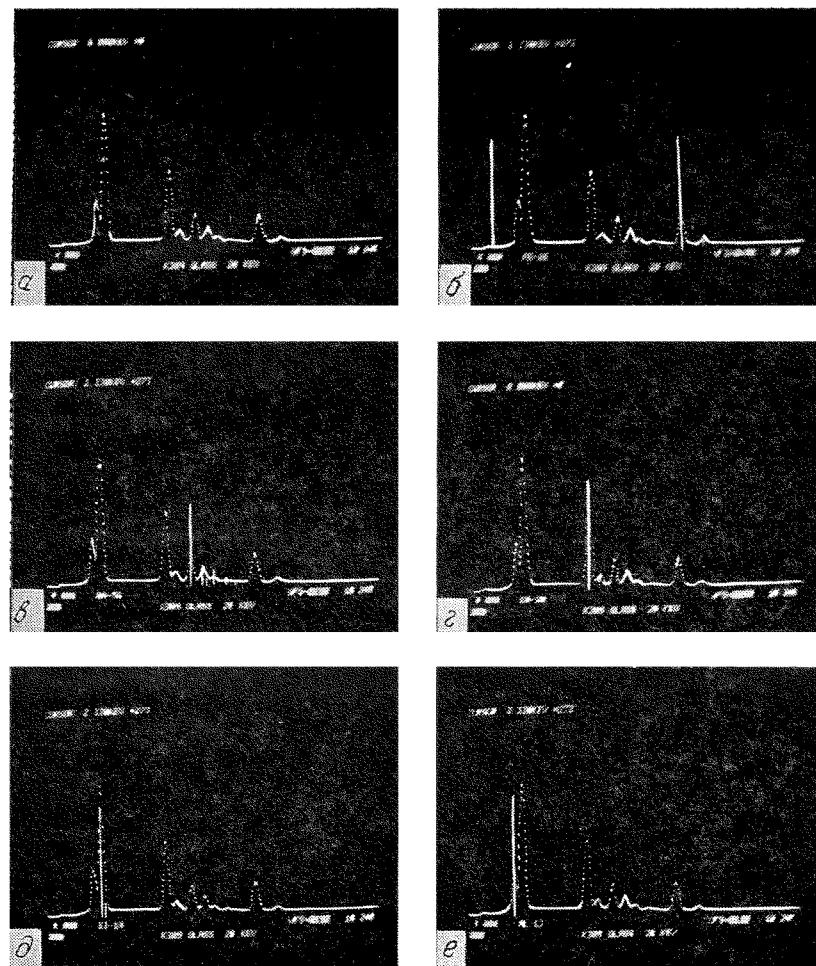


Рис. 6.10. Спектр многокомпонентного стекла, 20 кэВ (а); идентификация *K*-серии железа (б); идентификация *L*-серии бария (в); идентификация *K*-серии кальция (г); идентификация *K*-серии кремния (д); идентификация *K*-серии алюминия (е).

ряется закон Брэгга, по мере того как спектрометр сканирует по интервалу углов. Пики наблюдаются при таких углах θ_B , для которых выполняется соотношение

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B. \quad (6.1)$$

Стратегия качественного анализа с помощью кристалл-дифракционного спектрометра совершенно отлична от стратегии каче-

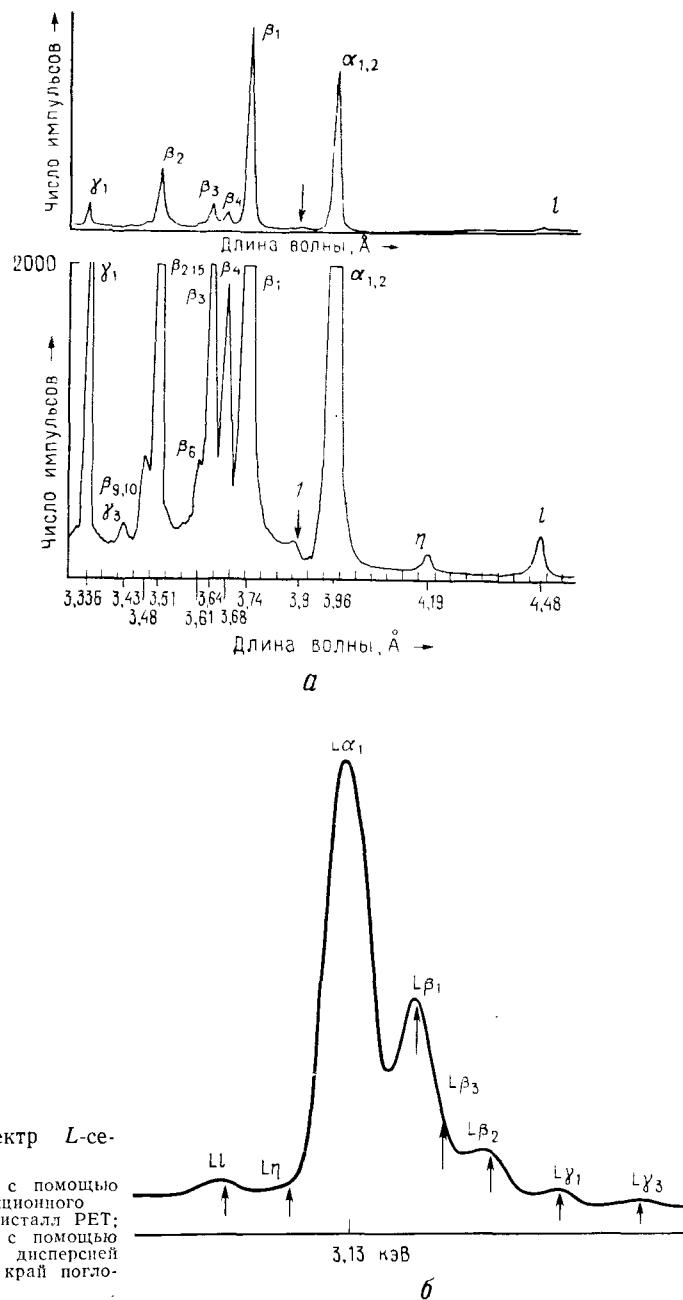


Рис. 6.11. Спектр L -серии кадмия.
а — полученный с помощью кристалл-дифракционного спектрометра кристалл PET;
б — полученный с помощью спектрометра с дисперсией по энергии. l — край поглощения Ag.

ственного анализа с помощью спектрометра с дисперсией по энергии. Разрешение кристалл-дифракционного спектрометра обычно <10 эВ, что значительно лучше, чем разрешение спектрометра с дисперсией по энергии (150 эВ). Это приводит к тому, что отношение пик/фон для кристалл-дифракционного спектрометра по крайней мере в 10 раз выше. Вследствие лучшего разрешения и отношения пик/фон можно обнаружить больше рентгеновских линий в серии для данного элемента, которые должны быть логически объяснены, чтобы и впоследствии избежать ошибок неверной идентификации слабых пиков. Это показано на рис. 6.11, где сравниваются спектры L -серии кадмия, полученные при помощи кристалл-дифракционного и Si(Li)-спектрометров. Многие пики, наблюдаемые в спектре, зарегистрированном кристалл-дифракционным спектрометром, не обнаруживаются Si(Li)-детектором.

Исследователь должен представлять следствия изменения всех параметров закона Брэгга [уравнение (6.1)]. Для определенного значения λ по мере изменения $n=1, 2, 3\dots$, т. е. изменения порядка дифракции, значение θ меняется. Если на данном кристалле регистрируется основная линия ($n=1$), может быть несколько других значений θ , соответствующих одному и тому же значению λ , при которых находятся пики с $n=2, 3, \dots$. На других кристаллах, с другим значением d , можно обнаружить дополнительные отражения, например соответствующие $n=4, 5, \dots$. Таким образом, полный набор линий рассматриваемого элемента, который необходимо иметь в виду, включает в себя не только всю серию рентгеновских линий, но и отражения более высоких порядков, связанные с каждой основной линией.

Второе следствие заключается в том, что при данной установке θ на конкретном кристалле с межплоскостным расстоянием d будет дифрагировать рентгеновское излучение с различной энергией, которое удовлетворяет одному и тому же значению произведения. Так, если дифракция происходит при $n=1$ и $\lambda=\lambda_1$, она также будет иметь место при $n=2$ и $\lambda=(\lambda_1/2)$ и т. д. В качестве примера рассмотрим серу в железо-cobальтовом сплаве. Длина волны линии $S_{K\alpha}$ ($n=1$) равна 5,372 Å, а линии $Co_{K\alpha}$ ($n=1$) равна 1,789 Å. Линия $Co_{K\alpha}$ в третьем порядке отражения приходится на длину волны $3 \times 1,789 = 5,367$ Å. Длины волн этих линий настолько близки, что они не разделяются обычным кристалл-дифракционным спектрометром. Такие помехи встречаются редко, но исследователь должен знать об их существовании. Хотя взаимное наложение пиков невозможно разделить спектроскопически, рентгеновские линии $S_{K\alpha}$ и $Co_{K\alpha}$ имеют различные энергии и их можно разделить с помощью электронных схем. Принцип этого метода заключается в том, что

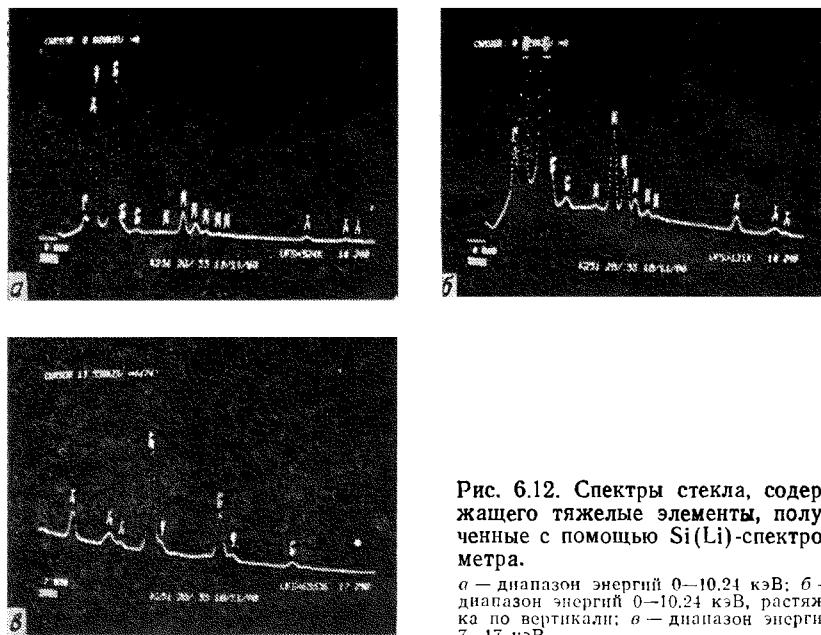


Рис. 6.12. Спектры стекла, содержащего тяжелые элементы, полученные с помощью Si(Li)-спектрометра.

a — диапазон энергий 0—10,24 кэВ; *б* — диапазон энергий 0—10,24 кэВ, растяжка по вертикали; *в* — диапазон энергий 7—17 кэВ.

рентгеновское излучение с различной энергией создает импульс напряжения с различной амплитудой. В примере сера — кобальт импульс напряжения, производимый квантом $\text{Co}_{K\alpha}$, примерно в 3 раза больше импульса $S_{K\alpha}$. При использовании дискриминатора импульсов по амплитуде, описанной ранее (гл. 5), можно установить окно так, чтобы оно пропускало распределение импульсов $S_{K\alpha}$, исключая при этом распределение импульсов $\text{Co}_{K\alpha}$. Следовало бы заметить, что если ширина окна дискриминатора установлена, спектрометр можно перестраивать на другой пик после того, как окно дискриминатора выводится или вновь устанавливается на значение, соответствующее другому пику.

Таблица 6.3. Состав стекла NBS K-251

Элемент	Вес. %	Элемент	Вес. %
O	23,0	Ta	4,1
Al	1,3	Pb	44,1
Si	14,0	Bi	4,5
Ba	9,0		

Из этих рассуждений очевидно, что качественный анализ с помощью кристалл-дифракционного спектрометра не так прост, как анализ при помощи спектрометра с дисперсией по энергии. Тем не менее качественный анализ с помощью кристалл-дифракционного спектрометра обладает рядом ценных преимуществ, которых нет у спектрометра с дисперсией по энергии. Это показано на рис. 6.12 и 6.13, где сравниваются спектры стекла марки NBS K-251, содержащего тяжелые элементы, зарегистрированные кристалл-дифракционным и Si(Li)-спектрометрами (состав стекла приведен в табл. 6.3).

1. Высокое разрешение кристалл-дифракционного спектрометра позволяет разделить почти все перекрытия пиков, от которых страдает спектр, зарегистрированный Si(Li)-спектрометром. Так, в спектре, зарегистрированном Si(Li)-спектрометром (рис. 6.12), очень трудно обнаружить висмут в присутствии свинца (рис. 6.12, в), но он легко проявляется в спектре, полученном с помощью кристалл-дифракционного спектрометра (рис. 6.13, а). Далее, наблюдаемая мультиплетность линий помогает при идентификации каждого элемента. Однако эта мультиплетность требует значительно более трудной и сложной интерпретации для того, чтобы избежать неверного обозначения пиков малой интенсивности.

2. Лучшее отношение пик/фон кристалл-дифракционного спектрометра повышает его способность обнаружения и идентификации элементов с концентрацией, которая примерно в 10 раз ниже, чем со спектрометром с дисперсией по энергии (приблизительно 0,01 % для кристалл-дифракционного спектрометра по сравнению с 0,1 % для спектрометра с дисперсией по энергии). (Дальнейшее объяснение см. в гл. 8.)

3. С помощью кристалл-дифракционного спектрометра можно обнаружить элементы с атомными номерами $4 \leq Z \leq 11$. Хотя спектрометры без входного окна могут обнаруживать элементы вплоть до $Z=5$, однако их использование ограничено высоковакуумными системами и предел обнаружения у них низкий.

Принципиальные недостатки качественного анализа с помощью кристалл-дифракционного спектрометра, кроме уже указанной мультиплетности линий и наличия отражений более высоких порядков, заключаются в следующем.

1. Качественный анализ проводится значительно более медленно, чем с помощью Si(Li)-детектора. Обычно требуются времена сканирования от 10 мин до 1 ч на кристалл. Для полного качественного анализа требуются четыре кристалла. Если имеется несколько спектрометров, их кристаллы можно сканировать одновременно. Мультиплетность линий требует от исследователя значительно больших затрат времени на полную расшифровку спектра. Более того, расшифровка должна выпол-

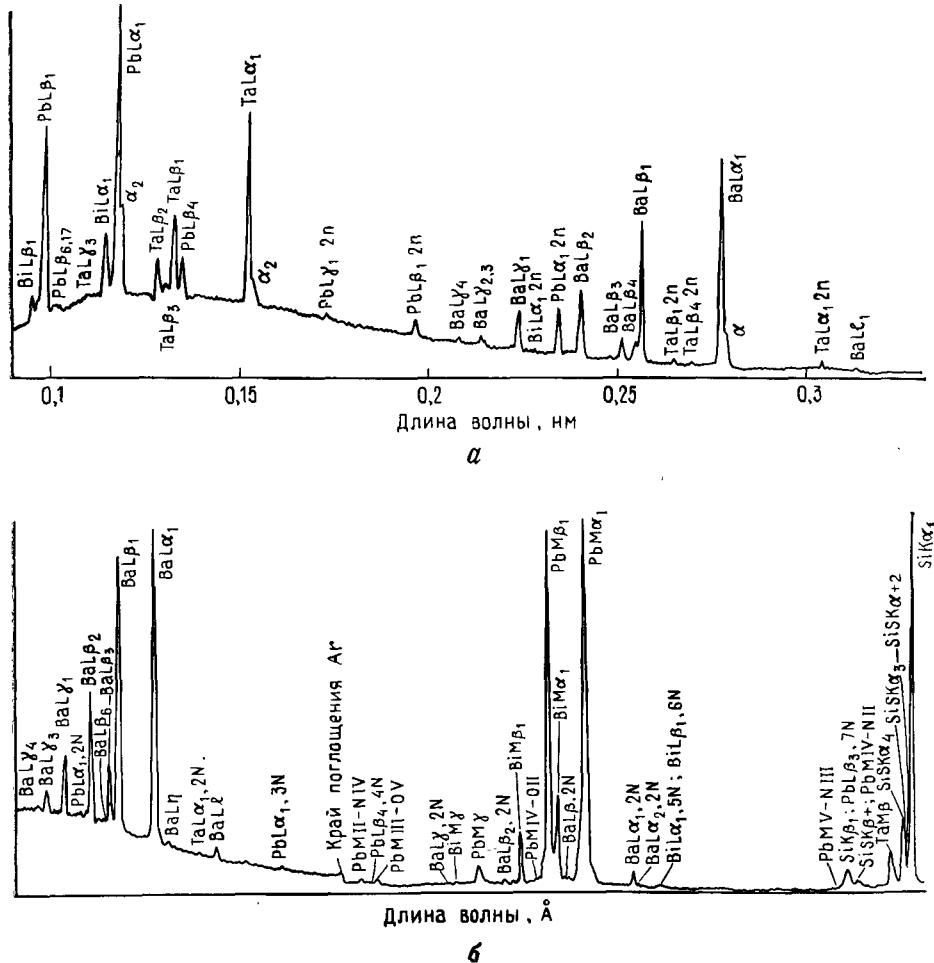


Рис. 6.13. Спектры стекла, содержащего тяжелые элементы, полученные с помощью кристалл-дифракционного спектрометра с кристаллами: LiF (а); PET (б); TAP[®] (в); ODPB (г).

няться вручную с использованием полных таблиц рентгеновского излучения [113].

2. Использование кристалл-дифракционного спектрометра требует значительно больших токов пучка, чем при использовании Si(Li)-спектрометра, вследствие более низкой геометрической и квантовой эффективности кристалл-дифракционного спектрометра. Для легкоповреждаемых образцов, например биологических, такие большие токи нежелательны.

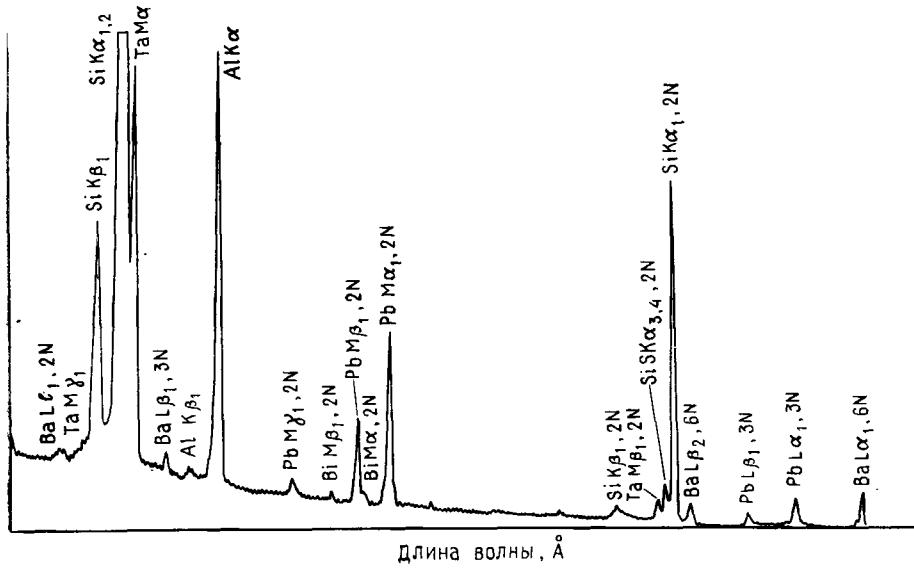


Рис. 6.13 (б).

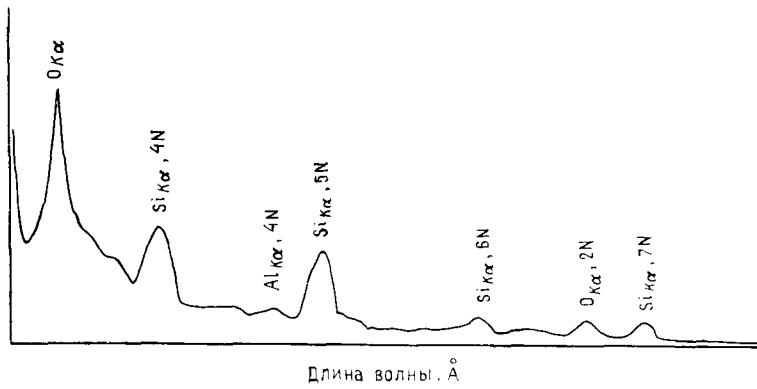


Рис. 6.13 (г).

6.3.2. Указания к проведению качественного анализа кристалл-дифракционным спектрометром

Если имеется образец такой сложности, как показано на рис. 6.13, а — г, следует выполнить следующее.

1. Поскольку существует возможность появления пика за

счет отражения более высокого порядка, начинать анализ спектра для каждого кристалла лучше всего с самых больших энергий, т. е. с коротковолнового конца спектра, где вероятность нахождения собственных пиков максимальна (первый порядок, $n=1$).

2. Следует выбрать самые интенсивные пики в коротковолновой области сканирования кристалла LiF и найти их длины волн. Используя полный справочник рентгеновских лучей, например [113], определить возможные элементы, которые могут давать рассматриваемые пики в излучении $K_{\alpha 1,2}$ или $L_{\alpha 1,2}$. В параллель, используя данные о серии линий, полученные при качественном анализе с помощью спектрометра с дисперсией по энергии, если какой-либо элемент уже предварительно связан с пиком $K_{\alpha 1,2}$ ($n=1$), исследователь должен сразу же отыскать сопутствующий им пик $K_{\beta 1}$. И снова отношение интенсивностей K_{α} и K_{β} должно равняться приблизительно 10 : 1. Однако из-за изменений в эффективности кристалла и детектора ожидаемое отношение может выполняться не всегда. Например, в спектре Cd (рис. 6.12) эффективность детектора с коротковолновой стороны K -края поглощения аргона приблизительно в 2 раза выше. Следовательно, пик $L_{\beta 1}$, интенсивность которого должна составлять примерно 60% от интенсивности $L_{\alpha 1}$, на самом деле больше. Удвоение эффективности до K -края поглощения аргона обусловлено тем, что в проточном пропорциональном детекторе рентгеновского излучения этого спектрометра используется газ Р-10 (90% Ar — 10% метана). При заданных размерах детектора и давлении газа Р-10 некоторая часть рентгеновского излучения с длиной волны, большей, чем длина волны края поглощения, проходит через газ, не взаимодействуя с ним. Для рентгеновского излучения с длинами волн короче длины волны края поглощения большая часть (приблизительно в 2 раза) будет взаимодействовать с газом и, следовательно, будет обнаружена. Следует также отметить, что разрешения кристалл-дифракционного спектрометра с некоторыми кристаллами, например LiF и кварцем, достаточно, чтобы продемонстрировать по крайней мере некоторое разделение пика K_{α} на $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ с отношением интенсивностей $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} = 2 : 1$. Если подобно этому рассматривать пик L_{α} , то следует искать полную L -серию. Необходимо отметить, что кроме тех L -линий, которые указаны на рис. 6.1 (т. е. $L_{\alpha 1,2}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$, $L_{\beta 3}$, $L_{\gamma 1}$, $L_{\gamma 2}$, L_{η}), благодаря прекрасному разрешению и отношению пик/фон можно обнаружить их больше. При идентификации серии линий возможна ситуация, когда из-за ограничений использования кристаллов по длине волны может быть обнаружен только главный пик (например, $Ge_{K_{\alpha}}$ с LiF, а $Ge_{K_{\beta}}$ лежит за пределами диапазона кристалла). С учетом этого факта в спектре, полученном с по-

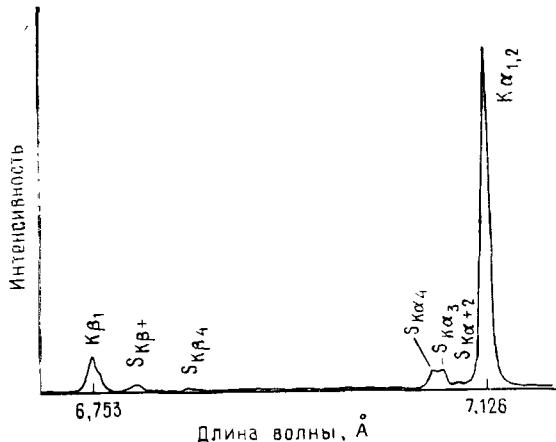


Рис. 6.14. Спектр чистого кремния, полученный в кристалл-дифракционном спектрометре с кристаллом PET при энергии пучка 20 кэВ. Видно присутствие сателлитных линий, помеченных буквой S.

мощью LiF (рис. 6.13, а), главный пик при 0,118 нМ можно было бы приписать либо $As_{K\alpha_1}$, либо $Pb_{L\alpha_1}$. Наблюдение за остальными линиями серии указывает на присутствие L-серии Pb, а не $As_{K\beta}$. Таким образом, Pb идентифицируется однозначно, а As исключается.

3. Как только элемент идентифицирован и установлено наличие всех возможных линий рентгеновских серий в первом порядке отражения, на что может потребоваться исследование спектров, полученных с помощью более чем одного кристалла (например, $Zn_{K\alpha, K\beta}$ с LiF, Zn L-серия — с PET), исследователь должен обнаружить все возможные пики более высокого порядка, связанные с каждым пиком первого порядка, по всему набору кристаллов. На примере стекла, содержащего тяжелые элементы, видно, что отражения более высоких порядков в L-серии Pb наблюдаются в конце спектра, полученного с помощью LiF, а также в спектрах, полученных с помощью кристаллов PET и TAP (рис. 6.13, б и в). Не обнаружено отражений более высоких порядков Pb L-серии в спектре, полученном с помощью кристалла стеарата свинца (рис. 6.13, г). Следует отметить, что порядок отражений может принимать значения вплоть до 7, как это показано для кремния на рис. 6.13, г.

4. Только после того как установлены все возможные линии серии элемента и все отражения более высоких порядков каждой линии, исследователь должен перейти к анализу неидентифицированных высокointенсивных пиков в коротковолновой области. Процедура затем повторяется.

5. Спектрометрия с дисперсией по длинам волн является достаточно сложной и обладает целым рядом тонкостей. а. Для некоторых элементов основной K_{α} -пик ($n=1$) может находиться вне коротковолнового диапазона кристалла (обычно LiF), в то время как могут быть найдены отражения более высоких порядков этого K_{α} -пика. Пример: цирконий K_{α} при 0,078 нм (0,785 Å). б. Линии сателлита также будут обнаруживаться как пики слабой интенсивности на высокоэнергетическом плече интенсивного пика. Сателлитные линии появляются от дважды ионизованных атомов и показаны на рис. 6.14. Следует отметить, что различные сателлитные линии $Si K_{\alpha}$ -пика близки по интенсивности $Si K_{\beta}$ -пiku.

6.4. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В РЕНТГЕНОВСКОМ ИЗЛУЧЕНИИ ПРИ СКАНИРОВАНИИ

Метод получения изображения в рентгеновском излучении при сканировании по площади представляет по существу растровый рентгеновский микроскоп. Усиленный сигнал от детекторной системы — спектрометра с дисперсией по энергии или кристалл-дифракционного спектрометра — используется для модуляции яркости электронно-лучевой трубки (ЭЛТ), которая сканируется синхронно с электронным пучком. Таким образом, изображение на экране ЭЛТ получают за счет изменения интенсивности рентгеновского излучения с поверхности образца. Здесь используется такая же система развертки с регулировкой увеличения и такой же усилитель, что и в растровом электронном микроскопе (гл. 4). Электронный пучок может сканировать по линии в направлениях X или Y и давать распределение рентгеновского излучения по линии. Пример типичного сканирования по линии для Со и Сг по поверхности окисленного высокотемпературного сплава приведен на рис. 5.14 (гл. 5). Электронный пучок можно, конечно, развертывать и по площади и получать изображение в рентгеновских лучах. Изображение в рентгеновских лучах при сканировании по площади может содержать тона от черного до белого в зависимости от условий эксперимента. Места с высокой концентрацией исследуемого элемента в пределах области сканирования будут на изображении почти белыми, серыми, когда концентрация элемента ниже, и черными всюду, где элемент отсутствует. Пример, иллюстрирующий результаты исследования руды, приведен на рис. 6.15.

Когда для получения изображения в рентгеновском излучении используется система с дисперсией по энергии, следует принять меры предосторожности для исключения влияния пиков других элементов на сигнал исследуемого элемента. Если же происходит перекрытие пиков, то для удовлетворительного их

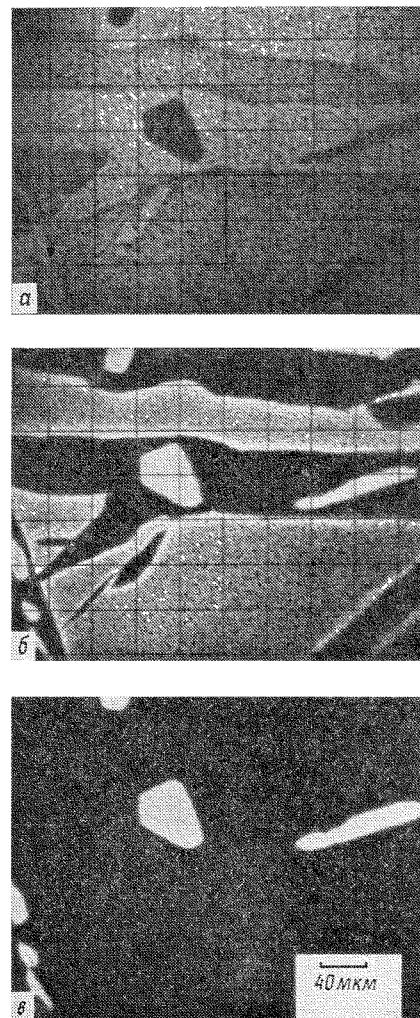


Рис. 6.15. Изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности галенита, показывающие распределение трех элементов: $S_{k\alpha}$ (а); $Si_{k\alpha}$ (б); $Ag_{k\alpha}$ (в).

разделения следует использовать кристалл-дифракционный спектрометр. Пик исследуемого элемента должен быть тщательно выделен с помощью одноканального анализатора, который часто является составной частью многоканальных анализаторов. Аналогично можно выделить исследуемый пик в системе, управляемой по программе. Усиленный сигнал с выхода одноканального анализатора воспроизводится на экране ЭЛТ, обеспечивая требуемую информацию о распределении элемента. Увеличение



Рис. 6.16. Изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца из композиционного материала Al—W, полученные в РЭМ с помощью спектрометра с дисперсией по энергии.

Вверху — $W_{L\alpha}$; посередине — $Al_{K\alpha}$; внизу — снимок поверхности образца во вторичных электронах.

можно менять обычным образом. Отдельные микроснимки всех представляющих интерес элементов в пределах области сканирования могут быть совмещены для получения полной картины распределения элементов. Подробное обсуждение метода получения изображения в рентгеновском излучении при сканировании по площади содержится в [114].

При использовании детектора с дисперсией по энергии время, требуемое для получения удовлетворительного изображения в

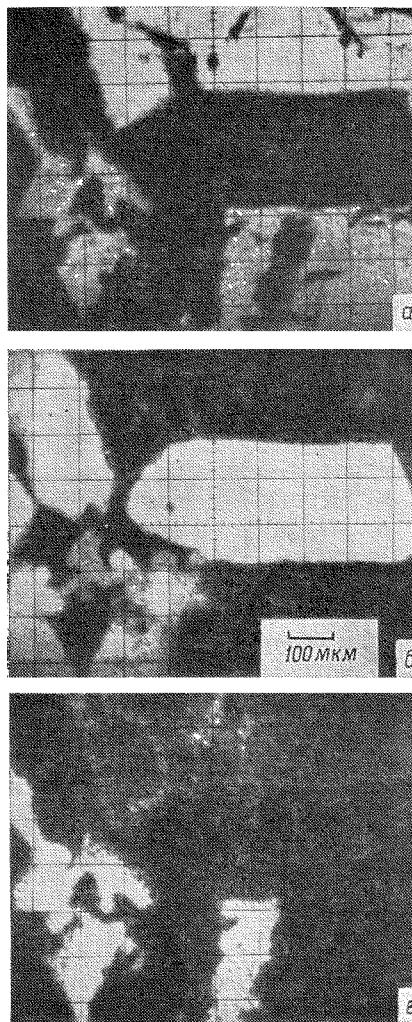


Рис. 6.17. Изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца, показывающие распределение элементов в железном метеорите Тэйзузэлл (Теннеси).

a — Fe_{Kα}; б — Ni_{Kα}; в — P_{Kα}. Обращает на себя внимание обогащение никелем границ фаз. Содержание железа составляет приблизительно 93% в камасите (темные участки на рис. б) и 50—85% в тэните (светлые участки на рис. б). Различие в содержании железа этих фаз демонстрируется на картике распределения Fe.

рентгеновском излучении может быть очень большим. Этот недостаток обусловлен тем, что, согласно статистике Пуассона, требуемое число фотонов на микроснимок должно быть не ниже 20 000; часто необходимо иметь 200 000, а иногда даже 500 000 фотонов. Так как РЭМ часто работает с токами пучка величиной 10^{-10} — 10^{-11} А, полное число генерируемых фотонов довольно низкое. Поскольку из всего спектра представляет интерес лишь один пик, время, требуемое для получения удовлетворительного микроснимка, оказывается соответственно большим.

При получении изображения в рентгеновском излучении с помощью системы с дисперсией по энергии длительность съемки свыше 15 мин не является необычной.

Пример информации, получаемой в рентгеновском излучении с помощью системы с дисперсией по энергии, приведен на рис. 6.16. Образец представлял собой композиционный материал, состоящий из вольфрамовой проволоки, погруженной в расплав алюминия при температуре 1100 °C в вакууме 10^{-4} торр. Изображения в рентгеновском излучении при сканировании по площади демонстрируют отсутствие Al в W или W в Al. Микроснимки были получены с помощью РЭМ при ускоряющем напряжении 20 кВ и величине тока образца 10^{-10} А; время экспозиции каждого снимка составляло 12 мин. Изображение, приведенное на рис. 6.16, можно было бы успешно сравнивать с подобными результатами, полученными с помощью системы с дисперсией по длинам волн, однако время и усилия, затрачиваемые на получение микроснимков (рис. 6.16), в случае системы с дисперсией по длинам волн были бы значительно меньше.

Если образец не повреждается пучком, целесообразно использовать более высокие токи электронного пучка не только для определения распределения элементов, но и на всех стадиях рентгеновского анализа. Ухудшение пространственного разрешения, вызванное увеличением тока пучка, не имеет большого значения, так как размер области генерации рентгеновского излучения определяется преимущественно диффузией электронов, а не диаметром пучка электронов (гл. 3). Поскольку уменьшить размер области генерации рентгеновского излучения ниже 1 мкм трудно, допустимое увеличение изображений в рентгеновском излучении составляет 3000×.

Из-за требования, согласно которому в системе с дисперсией по длинам волн источник рентгеновского излучения должен находиться точно на круге фокусировки Роуланда, сканирование по большой площади может приводить к падению интенсивности излучения на краях области сканирования. Это явление проявляется заметнее с повышением разрешения кристалл-дифракционного спектрометра. Одним из способов контроля, насколько серьезно падение интенсивности рентгеновского излучения, является получение изображений в рентгеновских лучах образца из чистого элемента для различных размеров растра. Это может быть выполнено в каждом спектрометре для каждого кристалла. К счастью, такие связанные с фокусировкой трудности отсутствуют в системе с дисперсией по энергии, которая позволяет рассматривать большую площадь образца даже при коллимации (рис. 5.41, гл. 5).

Минимальная разница в контрасте, которую различает человеческий глаз, составляет около 5%. Следовательно, важно

знать разницу в составе, приводящую к 5%-ному изменению контраста на изображении в рентгеновских лучах. На рис. 6.17 приведены изображения камасита, содержащего 93 вес. % Fe, и тэнита, содержащего 50—85% Fe, в метеорите Тэйзуэлл (Тенесси). Хорошо видна граница раздела фаз камасита и тэнита. В этом случае отношение концентраций составляет приблизительно 1,5 Fe (камасит): 1,0 Fe (тэнит). При отношении концентраций примерно 1,2 : 1,0 будет, вероятно, очень трудно на обычном изображении в рентгеновских лучах однозначно разделить фазы. В работе [114] положительный результат был достигнут при использовании методов электронного усиления контраста.

Для демонстрации распределения сигнала от одного элемента обычно используются черно-белые фотоснимки. Однако зачастую бывает трудно показать корреляцию сигналов от двух или более линий рентгеновского излучения, не прибегая к цветному изображению. С помощью изображений в рентгеновских лучах, полученных в рентгеновском микронализаторе, были получены составные цветные фотографии. В одном из таких методов из черно-белых изображений получают цветоделенные позитивы. Цветные отпечатки можно получать с помощью соответствующих светофильтров, комбинируя три различных сигнала [115]. В настоящее время разработаны методы, в которых используется цветное видеоконтрольное устройство для одновременного воспроизведения трех сигналов [116].

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7
Глава 1. ВВЕДЕНИЕ	9
1.1. Содержание книги	10
Глава 2. ЭЛЕКТРОННАЯ ОПТИКА	12
2.1. Зависимость диаметра электронного зонда от тока электронного зонда	12
2.2. Измерение параметров микроскопа	15
2.3. Растворная электронная микроскопия высокого разрешения	18
Глава 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА С ОБРАЗЦОМ	21
3.1. Введение	21
3.2. Рассеяние	21
3.3. Область взаимодействия	28
3.4. Отраженные электроны	44
3.5. Процессы, обусловленные неупругим рассеянием	57
3.6. Заключение	95
Глава 4. ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В РАСТРОВОМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ	98
4.1. Введение	98
4.2. Основы процесса формирования изображения в РЭМ	98
4.3. Стереомикроскопия	118
4.4. Детекторы	123
4.5. Роли образца и детектора в формировании контраста изображения	134
4.6. Качество изображения	152
4.7. Обработка сигнала для отображения информации, содержащейся в контрасте изображения	164
Глава 5. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ: СПЕКТРОМЕТРЫ С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ДЛИНАМ ВОЛН И ПО ЭНЕРГИИ	190
5.1. Введение	190
5.2. Спектрометр с дисперсией по длинам волн (кристалл-дифракционный спектрометр)	190
5.3. Рентгеновский спектрометр с дисперсией по энергии	210
5.4. Сравнение характеристик спектрометров с дисперсией по длинам волн и дисперсией по энергии	256

<i>Оглавление</i>	303
<hr/>	
6. КАЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ	269
6.1. Введение	269
6.2. Качественный анализ при помощи спектрометра с дисперсией по энергии	272
6.3. Качественный анализ с помощью кристалл-дифракционного спектрометра	286
6.4. Получение изображения в рентгеновском излучении при сканировании	296

Джозеф Гоулдстейн, Дейл Ньюбери, Патрик Эчлин,
Дэвид Джой, Чарлз Фиори, Эрик Лифшиц

**РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
И РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ**

Книга 1

Старший научный редактор Н. В. Серегина

Младший научный редактор Е. П. Орлова

Художник Н. И. Василевская

Художественный редактор В. Б. Прищепа

Технический редактор А. Г. Резоухова

Корректор Н. А. Гиря

ИБ № 3821

Сдано в набор 08.12.83.

Подписано к печати 21.05.84.

Формат 60×90 $\frac{1}{16}$. Бумага типографская № 1.

Гарнитура литературная. Печать высокая.

Объем бум. л. 9,50. Усл. печ. л. 19,00. Усл. кр.-отт. 19,00.

Уч.-изд. л. 18,05. Изд. № 20/3034.

Тираж 3400 экз. Зак. 1839. Цена 3 р.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательства,
полиграфии и книжной торговли, Москва, 113105,
Нагатинская ул., д. 1.

